

T. C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

114396

**BAKIR KONVERTER CÜRUFUNUN DİKROMATLI
ORTAMDA LİÇİNİN İNCELENMESİ**

Mustafa BOYRAZLI

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN NO: 114396

114396

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN

ELAZIĞ

2001

T. C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR KONVERTER CÜRUFUNUN DİKROMATLI
ORTAMDA LİÇİNİN İNCELENMESİ

Mustafa BOYRAZLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 03/01/2002 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oy birliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Prof. Dr. Cihan ALKAN	Yrd.Doç. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN	Doç. Dr. Ahmet ÖZER
J. Üyesi	J. Üyesi (Danışman)	J. Üyesi

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****BAKIR KONVERTER CÜRUFUNUN DİKROMATLI ORTAMDA
LİÇİNİN İNCELENMESİ****Mustafa BOYRAZLI****Fırat Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı****2001, Sayfa: 97**

Sülfürlü minerallerden pirometalurjik olarak bakır üretimi sırasında genellikle atılan konverter cürufları bakır, kobalt ve çinko gibi değerli metalleri önemli miktarlarda içerirler. Bu metallerin geri kazanılması için konverter cürufunun değerlendirilmesi büyük önem arz eder ve bu amaç için genellikle hidrometalurjik ekstraksiyon işlemlerine başvurulur.

Bu çalışmanın amacı, dikromat liçi ile konverter cürufundan metallerin ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaçla öncelikle Ergani Bakır İşletmeleri (EBİ) ve Karadeniz Bakır İşletmeleri'nden (KBİ) temin edilen konverter cürufları kimyasal ve mineralojik açıdan karakterize edildi. Daha sonra bu cüruflardan metallerin ekstraksiyonu üzerine $K_2Cr_2O_7$ ve H_2SO_4 konsantrasyonu, sıcaklık, süre, partikül boyutu ve cüruf dozu gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelendi. Ayrıca cüruflardan bakırın ekstraksiyonu için elde edilen deneysel veriler liç mekanizmasının açıklanması için çeşitli kinetik modellere uygulandı.

Deney sonuçları $K_2Cr_2O_7$ ve H_2SO_4 konsantrasyonlarının metallerin ekstraksiyonları üzerine önemli etkilerinin olduğunu göstermiştir. H_2SO_4 konsantrasyonunun arttırılmasıyla metal ekstraksiyon verimlerinin arttığı gözlemlendi. Diğer taraftan $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonunun artmasıyla Cu ekstraksiyon verimleri

artarken Co, Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri, muhtemelen meydana gelen bazı hidroliz, çökme ve adsorpsiyon olayları nedeniyle kayda değer bir şekilde azalmaktadır. Ayrıca tüm metallerin ekstraksiyon verimleri artan sıcaklıkla ve süre ile ve azalan partikül boyutuyla artmaktadır.

Bu prosesinde yüksek oranda bir bakır ekstraksiyonunun elde edilebildiği söylenebilir. -200 mesh boyut fraksiyonuna sahip cüruf örneklerinin 10 g/l dozunda ve 70 °C'de 120 dk süreyle 0.1 M K₂Cr₂O₇ ve 0.25 M H₂SO₄ içeren çözeltilerle liçi sonrası EBİ cürufundan Cu, Co, Zn ve Fe'nin ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 99.66, % 42.09, % 49.86 ve % 27.59 olarak gerçekleşmiştir. Aynı şartlar altında KBİ cürufundan Cu, Zn ve Fe'nin ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 74.69, % 39.76 ve % 21.58 olarak gerçekleşmiştir.

Yapılan kinetik çalışmalar her iki konverter cürufundan bakırın ekstraksiyonunun, bağıntısı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$ şeklinde olan poröz bir tabaka boyunca difüzyon kontrolünün etkin olduğu bir küçülen çekirdek modeliyle iyi olarak temsil edildiğini göstermiştir. Bakırın ekstraksiyonu için Arrhenius eşitliği ve farklı sıcaklıklarda elde edilen görünür hız sabitleri kullanılarak aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. EBİ ve KBİ konverter cüruflarından bakırın ekstraksiyonu için aktivasyon enerjileri 25-70°C sıcaklık aralığı için sırasıyla 33.6 ve 28.28 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Son olarak, bakırın liç hızının K₂Cr₂O₇ başlangıç konsantrasyonuna bağlılığının EBİ ve KBİ konverter cürufları için sırasıyla birinci ve sıfırıncı mertebelerden olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bakır konverter cürufu; Dikromat liçi; Metal kazanımı; Liç kinetiği

ABSTRACT**MASTER THESIS****AN INVESTIGATION ON DICHROMATE LEACHING OF
COPPER CONVERTER SLAG****Mustafa BOYRAZLI****Firat University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Metallurgy and Material Engineering****2001, Page: 97**

The converter slags usually discarded during the pyrometallurgical copper production from sulphuric minerals contain significant amounts of some valuable metals such as copper, cobalt and zinc. The evaluation of converter slag for the recovery of these metals is important. The hydrometallurgical extraction processes are usually employed for this purpose.

The aim of this study is to investigate the extraction characteristics of metals from converter slag by dichromate leaching. For this purposes, first, converter slag samples obtained from Ergani (EBİ) and Karadeniz (KBİ) Copper Plants were characterized chemically and mineralogically. Then, the effects of various parameters such as $K_2Cr_2O_7$ and H_2SO_4 concentrations, temperature, time, particle size and slag dosage on the extraction of metals from these slags were investigated. Also, experimental data obtained for Cu extraction were applied to various kinetic models in order to explain the leaching mechanism.

The experimental results indicated that the $K_2Cr_2O_7$ ve H_2SO_4 concentrations have large influences on the extraction of metals. It was observed that the metal extraction yields increase by increasing of H_2SO_4 concentration. On the other hand, while the Cu extraction yield increases by increasing of $K_2Cr_2O_7$ concentration, Co, Zn

and Fe extraction yields decrease significantly probably due to some hydrolyzing, precipitation and adsorption phenomenon. Also, it is said that the extraction yields of all metals increase by increasing of temperature and time and by decreasing of particle size.

It was concluded that a high degree of copper extraction can be achieved in this process. The extraction yields of Cu, Co, Zn and Fe from EBI converter slag were 99.66 %, 42.09 %, 49.86 % and 27.59 %, respectively, under the conditions of –200 mesh of particle size fraction, 10 g/l of slag dosage, 70 °C of leaching temperature, 120 min of leaching time, 0.1 M of $K_2Cr_2O_7$ and 0.25 M of H_2SO_4 concentrations. Under the same conditions, extraction yields of Cu, Zn and Fe from KBI slag were 74.69 %, 39.76 % and 27.58 %, respectively.

The kinetic study showed that the extraction of copper from the both converter slags is well represented by a shrinking core model controlled by diffusion through a porous layer, $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$. The Arrhenius equation and observed rate constants obtained at various temperatures have been used to determine activation energies for extraction of copper. The activation energies for Cu extractions from EBI and KBI converter slags were calculated as 33.66 and 28.18 kJ/mol, respectively for the temperature range 25 to 70 °C. Finally, it was found that dependence of the leaching rate of Cu from EBI and KBI converter slags on the initial concentration of the $K_2Cr_2O_7$ are first and zero orders, respectively.

Key Words: Copper converter slag; Dichromate leaching; Metal recovery; Leaching kinetics

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçilmesinde, deneysel çalışmalarım için gerekli imkanın sağlanmasında ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasında büyük yardımını gördüğüm tez yöneticisi değerli hocam Yrd. Doç. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN'a teşekkür ederim.

Çalışma konumun belirlenmesi aşamasında yol göstericilik eden ve deneysel çalışmalarım sırasında bölüm imkanlarından faydalanmamı sağlayan, değerli hocam ve F. Ü. Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e şükranlarım sonsuzdur. Çalışmalarım boyunca desteklerini sürekli hissettiğim değerli hocam Yrd.Doç. Dr. Mustafa AKSOY'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu ve Devlet Planlama Teşkilatı tarafından desteklenen FÜNAF-454 ve 97K120990 nolu projeler kapsamında yürütülmüştür. Adı geçen projelerle sağlanan maddi destekten dolayı Fırat Üniversitesi Rektörlüğü'ne teşekkür ederim.

Ayrıca, her ihtiyaç duyduğumda benden yardımını esirgemeyen, Selçuk Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Salih AYDOĞAN'a, Karadeniz Bakır İşletmeleri'nden örneklerin temini konusunda büyük yardım gördüğüm İzabe Tesis Müdürü Metalurji Mühendisi M. Atilla YAZICI'ya, deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen F. Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü Arş. Görv. Mehmet ERDEM'e, bölüm uzmanları Ramazan ORHAN ve Faruk GÜR'e ve laborant Atilla ARSLAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	X
TABLoların LİSTESİ.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	4
2.1. Bakır.....	4
2.2. Bakırın Dünyadaki ve Türkiye’deki Durumu.....	6
2.3. Bakır Üretim Metotları.....	6
2.3.1. Pirometalurjik Bakır Üretimi.....	6
2.3.2. Hidrometalurjik Bakır üretimi.....	13
2.4. Liç Prosesleri.....	16
2.4.1. Katıştırmalı Liç.....	16
2.4.2. Perkolasyon veya Tank Liç.....	18
2.4.3. Yığın Liç.....	18
2.4.4. Yerinde Liç.....	20
2.4.5. Yükseltgen Olmayan Liç Prosesleri.....	21
2.4.6. Yükseltgen Liç Prosesleri.....	22
2.5. Liç Kinetiğinin Ortaya Konması.....	26
2.6. Pirometalurjik Bakır Üretimi Esnasında Elde Edilen Cürufırlar..	32
2.6.1. Cürufırların Özellikleri.....	32
2.6.2. Cürufırlardan Değerli Metallerin Kazanılması Çalışmaları..	35
2.7. Potasyum Dikromat Hakkında Bilgi.....	39
3. MATERYAL VE METOD.....	42
3.1. Cürufırların Temini, Hazırlanması ve Analizi.....	42
3.2. Potasyum Dikromat Çözeltilerinin Hazırlanması.....	44
3.3. Deneyisel Çalışma.....	44

3.4. Çözeltilerin Analizi.....	46
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	48
4.1. Cürufkların Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyonu.....	48
4.2. Liç Çalışmaları.....	49
4.3. Liç Kinetiği.....	68
4.4. Liç Artıklarının Mineralojik Analizi.....	74
5. SONUÇLAR.....	76
6.KAYNAKLAR.....	80
EKLER.....	88



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Sülfürlü cevherlerden bakır ekstraksiyonu için başlıca işlem kademeleri	10
Şekil 2.2. Hidrometalurjik Bakır Üretimi	15
Şekil 2.3. Denver ajitatörü, Pachuca tankı ve Dorr ajitatörü	17
Şekil 2.4. Perkolasyon liç tankı	18
Şekil 2.5. Bir tepe yamacındaki hazırlıksız yığın liçi ve çukur bir alandaki hazırlıksız yığın liçi.....	19
Şekil 2.6. İnce taneli malzemeler için hazırlanmış bir yığın	20
Şekil 2.7. Uranyum cevheri için yerinde liç.....	21
Şekil 2.8. Küçülen Çekirdek ve küçülen partikül modellerinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 4.1. EBİ ve KBİ konverter cüruflarının XRD difraktogramları ve belirlenen mineral fazları.....	50
Şekil 4.2. EBİ konverter cürufunun farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 ile liç sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri.....	52
Şekil 4.3. KBİ konverter cürufunun farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 ile liç sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri.....	53
Şekil 4.4. EBİ konverter cürufunun farklı konsantrasyonlarda $K_2Cr_2O_7$ ve H_2SO_4 içeren çözeltilerle liç sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri	55
Şekil 4.5. KBİ konverter cürufunun farklı konsantrasyonlarda $K_2Cr_2O_7$ ve H_2SO_4 içeren çözeltilerle liç sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri.....	56
Şekil 4.6. EBİ konverter cürufunun farklı sıcaklık ve sürelerde liç sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri.....	61
Şekil 4.7. KBİ konverter cürufunun farklı sıcaklık ve sürelerde liç sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri.....	62
Şekil 4.8. EBİ Konverter cürufundan farklı $K_2Cr_2O_7$ başlangıç konsantrasyonlarında metallerin ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi.....	63
Şekil 4.9. KBİ konverter cürufundan farklı $K_2Cr_2O_7$ başlangıç konsantrasyonlarında metallerin ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi.....	64

Şekil 4.10.	EBİ konverter cürufundan metallerin ekstraksiyonuna cüruf dozunun etkisi.....	66
Şekil 4.11.	KBİ konverter cürufundan metallerin ekstraksiyonuna cüruf dozunun etkisi.....	66
Şekil 4.12.	EBİ konverter cürufundan metallerin ekstraksiyonuna partikül boyut fraksiyonunun etkisi.....	67
Şekil 4.13.	KBİ konverter cürufundan metallerin ekstraksiyonuna partikül boyut fraksiyonunun etkisi.....	68
Şekil 4.14.	EBİ ve KBİ konverter cürufundan farklı sıcaklıklarda dikromat liçi ile Cu'nun ekstraksiyonu için elde edilen model grafikleri.....	70
Şekil 4.15.	EBİ ve KBİ konverter cürufundan dikromat liçi ile Cu'nun ekstraksiyonu için elde edilen Arhenius grafikleri.....	72
Şekil 4.16.	EBİ ve KBİ konverter cürufundan farklı konsantrasyonlarda dikromat liçi ile Cu'nun ekstraksiyonu için elde edilen model grafikleri.....	73
Şekil 4.17.	EBİ ve KBİ konverter cürufundan Cu'nun ekstraksiyonu için 0.025-0.10 M dikromat konsantrasyon aralığı için elde edilen $\ln C - \ln k$ grafikleri.	74
Şekil 4.18.	EBİ ve KBİ konverter cüruflarında dikromat liçi sonrası elde edilen artıkların XRD difraktogramları.	75

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Bakırın Bazı Fiziksel Özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Başlıca Bakır Mineralleri, Sertlikleri ve Bakır İçerikleri.....	5
Tablo 2.3. Dünya Bakır Rezervleri	7
Tablo 2.4. Türkiye Bakır Yatakları	8
Tablo 2.5. Hidrometalurjik Üretim Yöntemleri.	17
Tablo 2.6. Yükseltgeyici Ortam Gerektiren Liç Proseslerinde Kullanılan Yükseltgeyiciler ve Proseste Etkili Olan Katodik Tepkimeler.....	22
Tablo 2.7. Sülfürlü Konsantrelerden Bakır Üretimi Prosesleri ve Temel Tepkimeler.....	26
Tablo 2.8. Heterojen Faz Kinetik Modellerin Kullanıldığı Liç Çalışmaları.	31
Tablo 2.9. Potasyum Dikromatın Bazı Fiziksel Özellikleri.....	40
Tablo 4.1. Deneylerde Kullanılan Cürufların Bileşimi.....	48
Tablo 4.2. EBİ ve KBİ Konverter Cüruflarından Cu Ekstraksiyonu için Belirlenen Hız Sabitleri.....	71
Tablo 4.3. EBİ ve KBİ Konverter Cüruflarından Cu Ekstraksiyonu için Belirlenen Hız Sabitleri Üzerine Dikromat Konsantrasyonunun Etkisi.....	74

1.GİRİŞ

Dünyada, gelişen teknolojiye paralel olarak metal tüketimi artmıştır. Bazı metallerin, mutfak malzemeleri, süs eşyaları, savaş ve nakil araçlarının üretiminde kullanımı arttıkça yeraltı kaynaklarının işletilmesi hızlanmıştır. Benzer şekilde bakır metalinin kimyasal, fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı var olan geniş kullanım alanı her geçen gün yüksek tenörlü bakır cevherlerinin hızla tükenmesine neden olmuştur. Sanayileşmenin ilk dönemlerinde metal üretimi için kullanılan izabe tekniklerindeki yetersizlikler, üretim sırasında önemli miktarda metalin cüruflarla kaybına neden olmuştur. Diğer bir ifadeyle, ilkel koşullarda yapılmış olan izabe işlemlerinde, işlemler tam olarak kontrol edilememekte ve izabe verimleri düşük olmaktaydı. Günümüz teknoloji olanaklarıyla yapılan çalışmalarda her ne kadar bunun önüne geçilmeye çalışılmışsa da, izabede kullanılan yöntemle bağlı olarak bu metal kaçaklarının önlenemediği söylenemez (Önal, 1988).

Bakır Önceleri % 10' dan daha yüksek tenöre sahip bakır cevherlerinden üretilirken, günümüzde % 1-1.5 bakır içeren cevherlerden üretim yapılmaktadır. Bu cevherler ihtiyaca tam olarak cevap verememektedirler. Bu nedenle bakır ihtiyacının bir kısmı eski tesis artıklarının, hurda bakır ve bakır alaşımlı eşyaların değerlendirilmesi yoluyla karşılanılmaktadır. Aynı zamanda, bakır izabe cüruflarında bulunan bakır değişik yöntemlerle tekrar ekonomiye kazandırılabilir. Bu cüruflar bazı bakır cevherlerinden daha fazla bakır içermektedirler (Akdağ, 1984).

Bakır üretimi sırasında oluşan reverber cürufu ve zaman zaman atılan konverter cürufu önemli oranlarda bakırın yanı sıra, özellikle konverter cüruflarının değişen miktarlarda kobalt ve nikel gibi değerli metalleri de içermektedirler. Yapılan çalışmalarda Ergani cürufunun % 2-3 oranında bakırın yanında yaklaşık 4000 mg/kg civarında kobalt içerdiği belirtilmektedir (Altundoğan ve Tümen, 1997). Ülkemiz kobalt ihtiyacının hemen hemen tamamı dış alımla karşılanmaktadır. Bu nedenle bu cüruflar içindeki kobaltın kazanılması neredeyse zorunlu olmaktadır. Önemle üzerinde durulması gereken bir başka husus, bu cürufların üretildiği tesis sahasında biriktirilmesi nedeniyle ağır metal kirliliğine neden olan potansiyel birer kirleticidir. İzabe tesislerinden atılan ve yüksek sayılabilecek oranlarda kükürt dioksit (SO_2) ve kükürttrioksit (SO_3) içeren baca gazlarının da etkisiyle oluşan asit yağmurları sonucu bir

ağır metal kirliliği oluşması söz konusu olmaktadır (Altundoğan vd.,1992; Tümen vd., 1992). Bu cürufların içerdiği bakır ve kobalt gibi değerli metallerin geri kazanılması amacıyla değerlendirilmesi, ekonomik ve çevresel duyarlılık açısından çok büyük önem arz etmektedir.

Etibank Ergani Bakır İşletmesi Müessesesinde mevcut üretim tesisleri ekonomik çalışma ömrünü tamamlamışlardır. Mevcut cevher rezervinin yeterli olmaması ve yeni rezervlerinde bulunmaması nedeniyle yeni tesis yatırımları yapılmamış olup, özel bir kuruluşa devredilmiştir. Ancak müessesede klasik bakır teknolojisiyle değerlendirilemeyen yaklaşık % 1.5 bakır içeren 1.2 milyon ton kısmen değişime uğramış sülfürlü bakır cevheri ile en az % 0.3 bakır içerikli yaklaşık 30 milyon ton örtü tabakası malzemesi bulunmaktadır. Dekapaj malzemesinin yığın liç uygulamaları ile değerlendirilme olasılığı üzerinde çalışılmaktadır (Canbazoglu, vd.,1991).

Karadeniz Bakır İşletmeleri daha yeni bir tesis olup, yıllık üretim kapasitesi yaklaşık 40.000 ton civarındadır. Ancak kurulduğu günden bu güne kadar istenilen kapasiteye bir türlü ulaşamamıştır. İzabe yöntemi olarak, uygulaması çok duyarlı olan flash yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemle bağlı olarak da cüruf flotasyonu sorunu ortaya çıkmıştır. Flash izabeden elde edilen matın tenörü yaklaşık olarak % 50'nin üzerinde olup, önemli miktarda bakırın cürufla birlikte atılması söz konusudur (Uzkut ve Tunçer, 1981).

Bu bilgilerden anlaşılacağı üzere tüm dünyada olduğu gibi yurdumuzda da bakır kaynaklarının hızla tükenmesi söz konusuyken, pirometalurjik bakır üretimi sırasında atılan cüruflarla önemli miktarlarda bakırın yanında kobalt gibi stratejik öneme sahip olan metallerin de kayba uğraması söz konusudur. Bu nedenlerden ötürü son 25-30 yıllık dönem içerisinde bakır üretim artışı cürufların değerlendirilmesi için yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmaların amacı, hidrometalurjik liç yöntemleriyle bakır, kobalt, ve nikel gibi değerli metalleri mümkün mertebe yüksek oranlarda sulu faza alırken, liç çözeltileri için önemli bir kirlilik teşkil eden ve cürufların esas komponenti olan demirin çözeltiye alınan miktarını minimumda tutmaktır. Bu amaçla liç işleminde genellikle seçici çözücüler kullanılır veya liç şartları değerli metal ekstraksiyonunu maksimum, demir ekstraksiyonunu da minimum yapacak şekilde optimize edilir. Bu amaç için araştırılan liç vasıtalarının arasında sülfürik asit (Anand

vd.,1983), siyanür (Guy ve Bailey,1979; Kayadeniz ve Sağdık, 1980), amonyak (Kayadeniz ve Sağdık, 1977), amonyak- amonyum karbonat karışımı (Shelley, 1975) ve demir - III - klorür (Anand vd.,1980) sayılabilir.

Cüruflardan metallerin kazanılması amacıyla uygulanan hidrometalurjik prosesler arasında, cürufta bulunan değerli metallerin liç işlemi öncesi çözünebilir bileşiklerine dönüştürülmesinin amaçlandığı çalışmalarda mevcuttur. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan yöntem sülfatlaştırıcı kavurma işlemidir. Bu amaçla liç işlemi öncesi cürufların, sülfürik asit (Sukla vd., 1986; Hamamcı ve Ziyadanoğulları, 1991), amonyum sülfat (Sukla vd.,1986; Hamamcı ve Ziyadanoğulları, 1991), demir -III-sülfat (Altundoğan ve Tümen, 1997) ve sülfür kükürdü içeren pirit gibi materyallerle kavrulduğu (Kayadeniz ve Sağdık,1981; Tümen ve Bailey, 1990) çalışmalar sayılabilir.

Bu çalışmada da konverter cüruflarının yükseltgen ortamdaki liçinin araştırılması amaçlanmış olup bunun için liç vasıtası olarak potasyum dikromat seçilmiştir. Zira yapılan bazı çalışmalarda dikromatların piritin oksidasyonu (Antonišević vd., 1993) ve molibdenit konsantrelerinde sülfürlü mineralleri halinde bulunan bakırın okside edilerek giderilmesi (Ruiz ve Padilla,1998) amacıyla dikromatların liç vasıtası olarak kullanılabileceği belirtilmektedir. Konverter cüruflarında genellikle metalik veya sülfürlü bileşikleri halinde bulunan bakırın da dikromatlar yardımıyla yükseltgenebileceği düşüncesiyle konverter cüruflarının dikromatlı ortamda liçi sırasında elde edilen metal ekstraksiyon verimleri üzerine çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Bakır

Kimyasal simgesi Cu, atom numarası 29 olan bakır, kırmızı renkte olup doğal kimyasal etkilere dayanıklı bir metaldir. Periyodik cetvelin I B grubunda yer alan bakır paslanmaz, kolay kolay aşınmaz ve üstelik çeşitli biçimlerde işlenebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Kolayca dövülebilir, kazınabilir, oyulabilir ve kalınlığı milimetrenin yirmide birini bile bulmayan, ışığı geçirebilecek kadar ince levha haline getirilebilir (Anonim, 2000). Tablo 2.1’de bakırın bazı özellikleri verilmiştir.

M.Ö. 8000 yıllarından beri bilinen bakır, önceleri yalnız başına, sonra kalaylı alaşımı tunç veya bronz şeklinde kullanılmıştır. Anadolu’da ilk bakır üretimine M.Ö. 2000 yıllarında Asurlular tarafından Elazığ-Maden’deki yataklardan başlanılmıştır (Habashi, 1978).

Bakır cevherlerini cevher parajenizine ve parajenizlerin teknolojik özelliklerine bağlı olarak iki grupta toplamak mümkündür. Bunlar, sülfürlü bakır mineralleri ve bakır karbonatları, sülfatları ve silikatlarından oluşan oksitli bakır cevherleridir.

Tablo 2.1. Bakırın Bazı Fiziksel Özellikleri (Biswas ve Davenport, 1980)

Özellik	Değeri
Atom numarası	: 29
Atom ağırlığı	: 63.546
Kararlı izotopları	: 63, 65
Radyoaktif izotopları	: 58, 59, 60, 61, 62, 64, 66, 67, 68
Erime noktası	: 1083 °C
Kaynama noktası	: 2595 °C
Spesifik (özgül) ısısı (20°C de)	: 0.0919 cal/g/°C
Sertliği	: 3 mohs sertliği
Kristal yapısı	: Yüzey merkezli kübik
Erime ısısı	: 50.6 cal/g
20°C deki yoğunluğu	: 8.89x10 ³ kgxm ⁻³

Sülfürlü minerallerin bakır içeriği ekseri % 0.5 ile % 1-2 civarındadır. Bakır, porfiri bakır cevheri yataklarından genellikle açık maden işletmeciliği, damar tipi yataklardan ise kapalı maden işletmeciliği yoluyla çıkarılmaktadır (Biswas ve Davenport, 1980). Dünyada mevcut bakır ihtiyacının % 85'i sülfürlü bakır minerallerinden ki burada; % 50'si kalkozit (Cu_2S), % 25'i kalkopirit (CuFeS_2), % 3'ü enarjit ($\text{Cu}_3(\text{As, Sb})\text{S}_4$), % 1'i diğer bakır sülfürler, % 6-7'si nabit bakır (Cu°) ve geriye kalan % 15'i ise oksitli cevherlerden sağlanmaktadır (Bor, 1989).

Sülfürlü bakır cevherlerinden bakır üretimi genellikle izabe yöntemleriyle, oksitli bakır cevherlerinden ise hidrometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Ancak son 50 yıl içinde çeşitli sülfürlü Cu-Pb-Zn cevher konsantrelerinin sülfatlayıcı kavurma gibi ön işlemler uygulanarak ya da doğrudan liç edilebilmesine dayalı yöntemler konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır (Dutrizac ve MacDonald J.C, 1974; Canbazoğlu, 1978; Akdağ, 1984; Akdağ, 1992). Tablo 2.2'de başlıca bakır mineralleri, bileşimleri, ve bazı fiziksel özellikleri belirtilmiştir.

Tablo 2.2. Başlıca Bakır Mineralleri, Sertlikleri ve Bakır İçerikleri (Biswas ve Davenport, 1980; Cebeci, 1983):

Mineral Adı	Bileşim	Sertliği (Mohs)	% Cu
S ü l f ü r l ü M i n e r a l l e r			
Bornit	Cu_5FeS_4	3	63.3
Kalkopirit	CuFeS_2	3.5 – 4	34.6
Kalkozit	Cu_2S	2.5 – 3	79.9
Kovellit	CuS	1.5 – 2	66.4
Enarjit	$\text{Cu}_3(\text{As, Sb})\text{S}_4$	3	48.4
Tetraedrit	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	3 – 4.5	46.7
Tennantit	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	3 – 4.5	46.0
O k s i t l i M i n e r a l l e r			
Kuprit	Cu_2O	3.5 – 4	88.8
Tenörit	CuO	3.5	79.9
Malahit	$\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$	3.5 – 4	57.5
Azurit	$2\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$	3.5 – 4	55.3
Antlerit	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	3.5 – 4	53.7
Brokantit	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$		56.2
Atakamit	$\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$	3 – 3.5	59.5
Krisokol	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 – 4	36.2
Bornotit	PbCuSbS_3	2.5 – 3	
Famatinit	$\text{Cu}_3(\text{Sb, As})\text{S}_4$	3.5	73.3
Nabit Bakır	Cu	2.5 – 3	99.9

2.2. Bakırın Dünyadaki ve Türkiye'deki Durumu

Dünya metal üretiminde, çelik ve alüminyumdan sonra üçüncü sırayı alan bakır üretimi, 20. yüzyılın başında 500 bin ton civarındayken, bugün 12 milyon tondan fazladır (Altundoğan, 1993). Şili, ABD, Peru, Kanada, Zambiya ve Zaire dünyada bakır üretiminin liderliğini yapan ülkelerdir (Kaya, 1991). Dünyanın en geniş ve tanınmış maden yataklarını kuzey ve güney Amerika'daki porfiri bakır, Butte ve Montana'daki sülfür cevherleri, Kuzey Rodezya ve Kongo'daki oksit ve sülfür cevherleri teşkil ederler (Tulgar, 1987). Tablo 2.3'de dünya bakır rezervleri görülmektedir (Anonim, 2000).

Ülkemizde bilimsel ve prodiktif yöntemlerle arama ve işletme çalışmalarına MTA ve Etibank'ın 1935 yılında kurulması ile başlanılmıştır. Önemli bakır yataklarımız kuşaklara uyumlu uzanım gösteren Doğu Karadeniz Volkanik yayı ile Güneydoğu Anadolu ofiyolit kuşağında ve Batı Karadeniz bölgesindeki ofiyolitlerde bulunmaktadır.

Türkiye'de işletilen ve ekonomik olduğu saptanan yatakların hemen hemen hepsi Doğu Karadeniz Bölgesi, Güneydoğu ofiyolit kuşağı ve Batı Karadeniz Bölgesi içinde yer almaktadır. Tablo 2.4' de Türkiye bakır yatakları görülmektedir.

2.3. Bakır Üretim Metotları

Üretim metotları hammadde olarak kullanılan cevherin özelliklerine bağlı olarak değişir. Genellikle sülfürlü bakır cevherleri için pirometalurjik yöntemler, oksitli bakır cevherleri için ise yaş işlemlerin kombinasyonundan oluşan hidrometalurjik yöntemler kullanılır. Bazen bu iki yöntemi kapsayan bileşik yöntemler de uygulanabilir (Altundoğan, 1993). Şimdi bu yöntemleri kısaca inceleyelim.

2.3.1. Pirometalurjik Bakır Üretimi

Bu yöntem genellikle kükürtlü cevherlere uygulanan, ısı işlemlerden oluşmuş bir üretim biçimidir. Pirometalurjik işlemlerde uygulanan ana prosesler, kavurma, izabe ve konvertisaj işlemleridir. Bu işlemlerle elde edilen ham bakır, uygun rafinasyon işlemleriyle saflaştırılır ve amaca uygun olarak işlenir.

Tablo 2.3. Dünya Bakır Rezervleri (Anonim, 2000).

Ülkeler	Rezerv (Milyon Ton)	Baz Rezerv (Milyon Ton)
Güney Afrika Birliği	2	2
Namibya	1	1
Zaire	26	30
Zambiya	12	30
Diğer	1	1
Afrika Toplamı	42	64
Çin	3	8
Filipinler	10	16
Hindistan	3	6
Endonezya	3	8
Iran	3	5
Japonya	1	1
Moğolistan	3	3
Türkiye	1	2
Diğer	3	3
Asya Toplamı	30	52
BDT	37	54
Finlandiya	1	1
İspanya	1	1
İsveç	1	1
Norveç	1	1
Polonya	10	15
Portekiz	3	3
Yugoslavya	4	4
Diğer	2	2
Avrupa Toplamı	60	82
Arjantin	-	7
Brezilya	1	11
Peru	8	31
Sili	85	120
Diğer	-	3
Güney Amerika Toplamı	94	172
ABD	55	90
Kanada	12	23
Meksika	14	20
Panama	-	12
Porto Riko	-	2
Diğer Ülkeler	-	1
Kuzey-Orta Amerika Toplamı	81	148
Avustralya	7	21
Papua-Yeni Gine	7	13
Okyanusya	14	34
Dünya Toplamı	321	552

Tablo 2.4. Türkiye Bakır Yatakları (Kaya, 1991).

Yatak Yeri	Ortalama Tenör (%Cu)
<u>Piritli Bakır</u>	
Elazığ – Maden	1,67
Artvin – Murgul	0,50
Çakmakaya	1,26
Sürmene – Kutlular	2,49
Kastamonu – Küre	1,71
<u>Kompleks Bakır</u>	
Giresun – Lahanos	3,57
Giresun - Espiye	0,84

Doğada bulunan bakırlı cevherler gang mineralleri içerirler. Pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerle üretilebilmeleri için yapılacak ilk iş cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleriyle gang minerallerini uzaklaştırıp cevherin tenörünü yükseltmektir. Bakır üretimi için uygulanan pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin her ikisinde de ön zenginleştirme işlemleri birbirine benzerlik göstermektedir (Biswas ve Davenport, 1980).

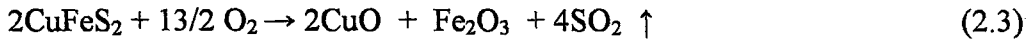
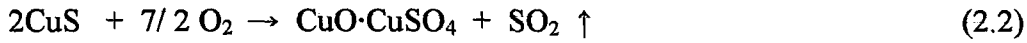
Düşük tenörlü bakır cevherleri önce gang ve bakır minerallerinin serbestleşebileceği tane boyutuna bir dizi kırma ve öğütme işlemleriyle getirilir. Daha sonra istenen tane boyutuna getirilmiş cevher köpük flotasyonuna tabi tutularak nispeten yüksek tenörlü bakır konsantresi elde edilir. Flotasyon yöntemi bugün bir çok alanda kullanılan ve büyük tonajlara uygulanan en önemli ve verimli cevher hazırlama tekniği olup, en çok sülfürlü bakır minerallerinin zenginleştirilmesinde kullanılır. Bu şekilde % 2'den daha az Cu içeren cevher zenginleştirilerek % 20-30 Cu içeren konsantre üretmek mümkündür (Tulgar, 1987) Pirometalurjik üretimin basitleştirilmiş akım şeması Şekil 2.1.'de verilmiştir (Biswas ve Davenport, 1980).

İzabe öncesi flotasyon konsantresindeki kükürdün oksitlenmesi ve istenilen seviyeye indirilmesi için kısmi kavurma işlemi uygulanır (Bor, 1989; Aydoğan, 2000). Kalkopiritin (CuFeS_2) kavrulması işlemi sırasında bir kısım kükürt SO_2 şeklinde uzaklaştırılır ve demirin bir kısmı da FeO haline dönüştürülerek izabe esnasında ortama

verilen SiO_2 ile cüruf oluşturur. Kavurma işlemi boyunca bakır ve demir sülfürler oksitlere ve sülfatlara dönüşürler.

Bakır ekstraksiyonunda kavurma işlemi 500 - 700 °C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelir. Kavurma işlemi esnasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Biswas ve Davenport, 1980).

600 °C nin üzerinde CuSO_4 ve 500 °C nin üzerinde FeSO_4 bozunur.

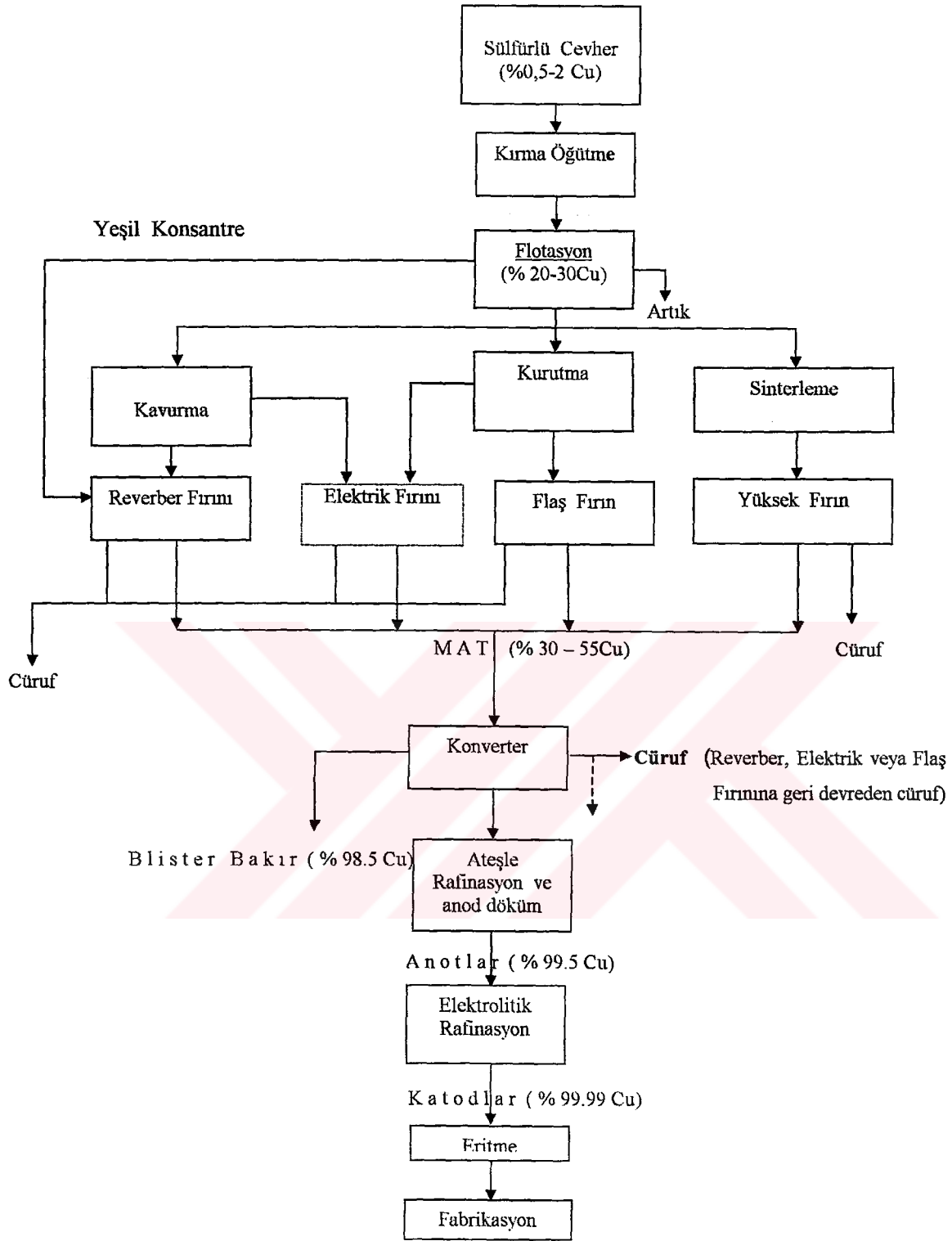


Kavurma işlemi bakır metalürjisinde uzun seneler önemli bir yer tutmuş, ancak flotasyon tekniğindeki gelişmeler sonucu yüksek tenörlü konsantrelerin elde edilmesiyle bu yöntem önemini yitirmiştir.

Flotasyonla zenginleştirilen bakır konsantrelerinden metalik bakırın üretimi konvansiyonel izabe yöntemleri kullanılarak, ya reverberde mat üretimini takiben konvertörlerde blister bakırın eldesi yada reverber fırını yerine flaş fırın kullanımıyla yapılmaktadır. Katı, sıvı ve gaz yakıtların bulunmadığı veya çok pahalı olduğu, fakat elektrik enerjisinin bol ve ucuz olduğu yerlerde ergitme işlemlerinde elektrik fırınları kullanılır (Bor,1989). Elektrik fırınlarının reverber fırınlarına göre iki çevresel avantajı vardır. Bunlardan biri, gaz yanma ürünlerinin olmamasından dolayı, atık gaz emisyonunun düşük olması, diğeri ise, fırın içinde hava miktarının ayarlanmasıyla atık gazlardaki SO_2 konsantrasyonunun kolaylıkla kontrol edilebilir olmasıdır (Biswas ve Davenport, 1980).

Reverber fırınlarında amaç, yüksek tenörlü bakır matı elde etmekten ziyade, tüm bakırı mat bünyesinde toplayabilmektir. Fırına flotasyondan direkt olarak gelen veya kavurmadan elde edilen bakır konsantresi ile birlikte cüruf yapıcılar (SiO_2 ve CaCO_3) verilir ve bakır matı oluşturulur (Aydoğan, 2000; Akdağ, 1984).

Reverber fırınlarında izabe için gerekli yüksek sıcaklık uygun bir yakıtın yakılmasıyla elde edilir. Bunun yanı sıra sülfürlü konsantrelerin kendi kendine izabe edilme işlemi flash izabe fırınlarında yapılır.



Şekil 2.1. Sülfürlü cevherlerden bakır ekstraksiyonu için başlıca işlem kademeleri (Biswas ve Davenport, 1980)

Reverber fırınlarında izabe esnasında aşağıdaki reaksiyonlar oluşmaktadır.

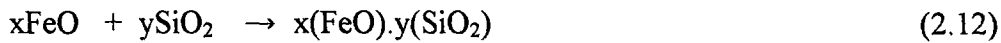
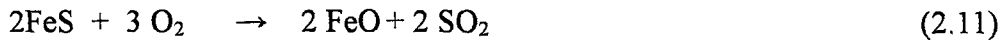


Bu tepkimelere göre Reverber fırınlarında mat, cüruf, ve gaz olmak üzere üç ayrı ürün elde edilir. Bakır oksitler sülfür haline geçmekte ve demirin bir kısmı da cürufa geçmektedir. Fırına verilen şarj malzemesinde bakır oksitler yoksa, bakır sülfürler cürufta fazla çözünmediğinden cürufa geçen bakır miktarı azalır. Şarj malzemesinin içerdiği kükürt miktarı, oluşacak matın tenörünü belirler. Elde edilen mat % 35 - 45 oranında bakır içermekte olup, matı oluşturan asıl madde Cu_2S ve FeS dir (Tulgar, 1987; Bor, 1989).

Bir başka izabe şekli ise, flash fırını izabesidir. Bu yöntemde kavurma ve izabe beraber yapılır. Kavurma sırasında meydana gelen ekzotermik reaksiyonların ısılarından ergitme işlemlerinde faydalanılmaktadır (Aydoğan, 2000). Flash fırını ergitmesinin enerji maliyeti reverber ve elektrik fırınlarından daha düşüktür. Oksidasyon reaksiyonlarının hepsi ekzotermiktir (Biswas ve Davenport, 1980).

Reverber ve flash fırınlarından elde edilen sıvı mat, konverter olarak adlandırılan fırınlara beslenir. Konverterde sıvı mat içerisine hava üflenir. Üfleme, cüruf yapılması ve blister bakırın elde edilmesi için iki aşamada yapılır.

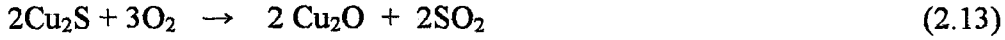
Birinci aşamada cüruf yapılması için ortama silis ilavesi yapılır. Mat bileşiminde bulunan FeS ilave edilen silis ile ortama verilen O_2 yardımıyla,



reaksiyonları oluşur.

Konverterde oluşan cüruf ilk ergitme fırınına geri döndürülerek cüruftaki bakırın geri kazanılması sağlanır. Cüruf alındıktan sonra konverterde kalan mat beyaz mat olarak adlandırılır ve % 72 ve üzerinde bakır içerir (Aydoğan, 2000; Bor, 1989).

İkinci aşamada beyaz mattan blister bakır üretimi için ortama yeniden hava verilir. Bu aşamada Cu_2S kısmen oksitlenerek Cu_2O oluştursa da, meydana gelen Cu_2O , Cu_2S ile tepkimeye girer.

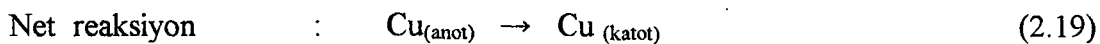
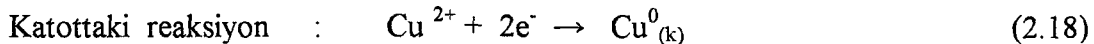
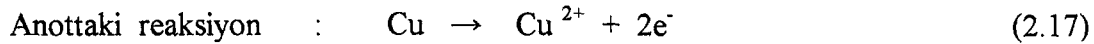


Konvertisaj işlemiyle % 35 - 45 bakır içeren mattan, içindeki safsızlıkların (As, Sb, Pb, Fe, Ni, Ag, Au vb.) olması nedeniyle elde edilen ürün % 98-99.5 bakır içermektedir.

Elde edilen blister bakır içindeki safsızlıklardan dolayı ticari amaçlar için kullanılamaz. Bu sebepten blister bakırın rafine edilmesi gerekir. Rafinasyon ise, iki şekilde gerçekleşmektedir. Bunlardan biri ateşle rafinasyon, diğeri ise elektroliz yoluyla rafinasyondur.

Ateşle rafinasyonda kullanılan fırınlar esas itibariyle reverber fırınlarıyla aynı yapıdadırlar. Ateşle rafinasyonda oksidasyon ve redüksiyon safhalarından sonra elde edilen bakır tenörü % 99 - 99.5 olmakla beraber ürünlerdeki oksijen oranı % 0.02 - 0.05 civarındadır.

Elektroliz yoluyla rafinasyon işlemi, sülfürik asit çözeltisinde bakır anotlarla saf bakırdan oluşan katoda doğru akım uygulanarak gerçekleştirilir. Oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Anotta çözünen bakır, katotta metalik duruma indirgenmektedir. Anotta oluşan bir kısım Cu^+ iyonu disproporsiyonlaşma yoluyla Cu^{2+} ve Cu^0 verir. Burada teşekkül eden bakır toz halinde anot yüzeyinde ve yüzeyden ayrılarak banyonun dibinde anot çamurunda birikmektedir. Katot bakır en az % 99.9 Cu saflığındadır (Bor, 1989).

2.3.2. Hidrometalurjik Bakır Üretimi

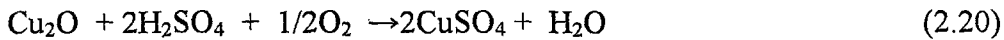
Hidrometalurjik bakır üretimi, kullanılan liç yöntemine ve reaktifine bağlı olarak çeşitlilik arz eder. Hidrometalurjik bakır üretimi için genel akım şeması Şekil 2.2’de görülmektedir. Burada bakırın hidrometalurjik üretiminde kullanılan reaktiflere değinilecektir. Kullanılan liç yöntemleri liç işlemi bölümünde ayrıca ele alınacaktır.

Bakır cevherlerinin liçinde yaygın olarak kullanılan liç etkeni sülfürik asittir. Aynı zamanda demir (III) iyonları ve amonyak çözeltileri de kullanılmaktadır (Cebeci, 1983).

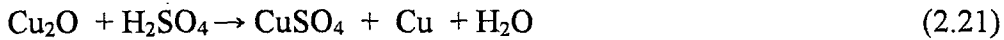
Sülfürik asit oldukça ucuz ve kolay bulunabilen bir asit olduğundan, bakır hidrometalurjisinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bakır sülfürik asit ile liç edildikten sonra elektroliz yoluyla kazanılır. Oksitli bakır cevherlerinin çözünmesi esnasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi oluşmaktadır (Karahan, 1983).

Kuprit durumunda,

Ortamda oksijen varsa,



Ortamda oksijen yoksa,



Azurit durumunda,



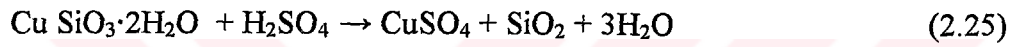
Malahit durumunda,



Tenorit durumunda,



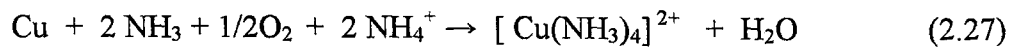
Krizokol durumunda,



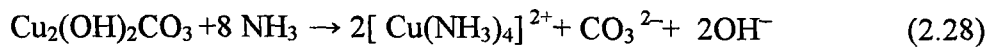
Amonyak liçi, cevherde gang mineralleri olarak karbonatlı mineraller veya asit tüketen bazik kayalar olduğu durumlarda uygulanabilir. $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminde oksijenin varlığında metalik bakırın çözünme reaksiyonu,



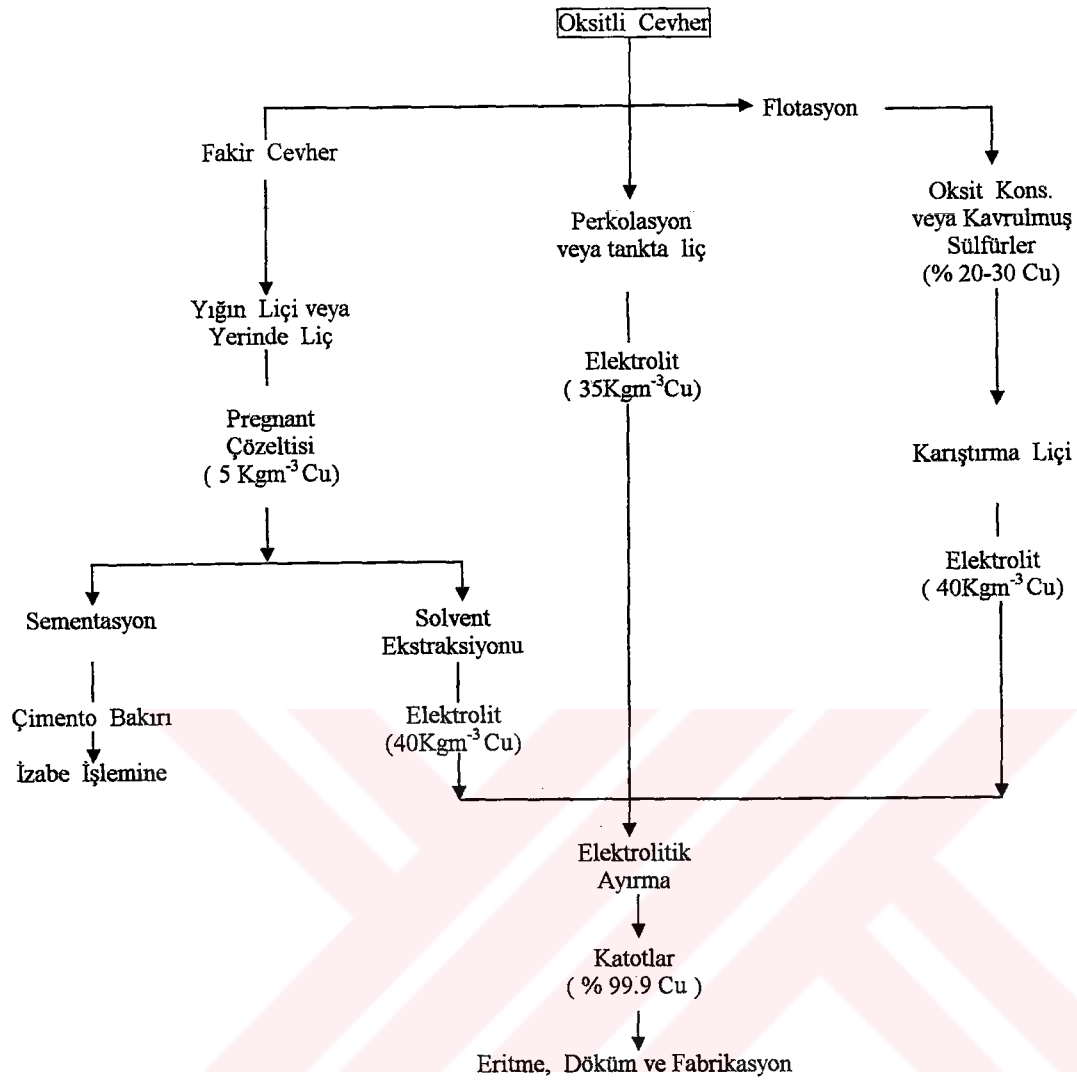
veya,



şeklinde oluşmaktadır (Aydoğan, 2000). Malahitin amonyak ile liçi ise,

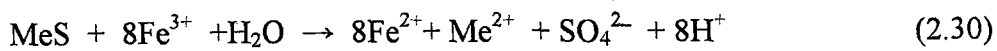
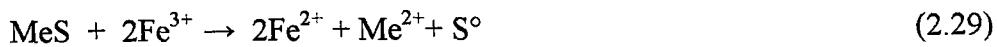


biçiminde gerçekleşmektedir.



Şekil 2. 2. Hidrometalurjik Bakır Üretimi (Biswas ve Davenport, 1980).

Metal sülfürlerin çözündürülmesi işlemlerinde demir (III) iyonları bilinen oksitleyiciler içerisinde en kuvvetlilerindendir. Sülfürlü minerallerin liçinde genellikle kükürdün elementel veya sülfat haline oksitlenmesi ve böylece metal iyonlarının serbest kalması şeklinde meydana gelir (Çakır, 1976).



Bahsedilen reaktiflerle gerçekleştirilen liç işlemi sonrası elde edilen bakır içeren çözeltinin işlenmesi için değişik yöntemler mevcuttur. Uygulanacak yöneme göre bir rafinasyon işleminin veya bir zenginleştirme işleminin uygulanmasını takiben çözeltideki bakır sementasyon veya elektroliz yöntemleriyle kazanılabilir (Canbazoglu, 1983).

Bu çalışmada konverter cürufundan dikromat liçi ile metallerin ekstraksiyonu incelendiğinden liç prosesleri hakkında bilgi verilmesi gerektiği düşünülmüştür. Liç prosesleriyle ilgili bilgiler aşağıdadır.

2.4. Liç Prosesleri

Cevherlerden veya yan ürün ve artıklardan metallerin hidrometalurjik proseslerle kazanılması için uygulanan liç prosesleri, işlemin uygulanış biçimine ve liç işlemi sırasında meydana gelen reaksiyonlara göre sınıflandırılabilirler.

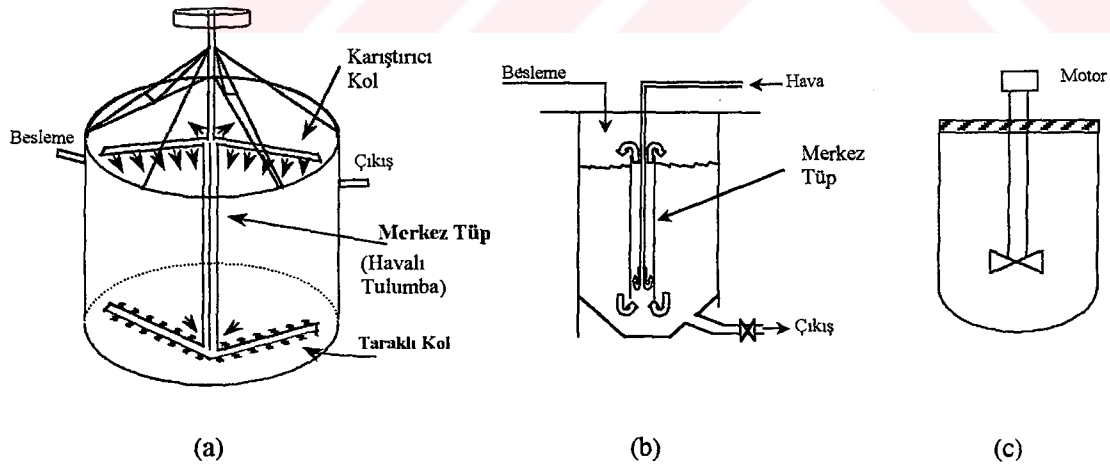
Liç proseslerinin uygulanış biçimlerine göre sınıflandırılması Tablo 2.5’de görülmektedir. Kullanılacak liç yönteminin seçimi, önemli ölçüde cevherin tenörüne bağlı olup, seçilen liç yöntemine göre işlem süresi de büyük farklılıklar arz etmektedir. Şimdi bu liç yöntemlerini kısaca inceleyelim.

2.4.1. Karıştırmalı Liç

Bu sistemde, besleme malzemesinin genellikle yaş öğütme yoluyla 0.5 mm tane büyüklüğüne indirilmesini takiben uygun bir çözücü ile % 40-70 katı içerecek şekilde hazırlanan karışımlar yeterince çözünme sağlanana kadar karıştırma işlemine tabi tutulurlar. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanik-pnömatik olmak üzere başlıca üç şekilde gerçekleştirilir ve bu amaçla kullanılmakta olan en yaygın liç sistemleri Şekil 2.3’de görüldüğü gibi, sırasıyla Denver ajitatörü, Pachuca tankı ve Dorr ajitatörüdür. Refrakter karakterli ve zor çözünen malzemelerin çözeltiye alınmasında ise genellikle basınç liçi uygulanmaktadır (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

Tablo 2.5. Hidrometalurjik Üretim Yöntemleri. (Canbazoglu ve Girgin , 2001).

Liç Yöntemi	Tane Büyüklüğü	Süre	İşlem Maliyeti
Karıştırmalı pülp liçi- basınç liçi	< 0.5 mm	Gün	Yüksek
Perkolasyon veya tank liçi	< 10 mm	Hafta	Yüksek
Hazırlıklı yığın liçi	Kırılmış cevher	Ay	Düşük
Hazırlıksız yığın liçi	İşlemden geçirilmemiş cevher	Yıl	Düşük
Yerinde liç	Gerektiğinde patlatma yoluyla gevşetilmiş yerinde cevher	Yıl (lar)	Düşük



Şekil 2.3. (a) Dorr ajitatörü, (b) Pachuca tankı, (c) Denver ajitatörü (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

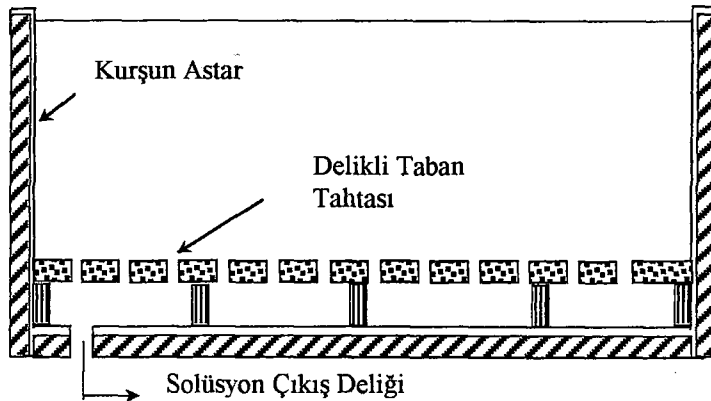
2.4.2. Perkolasyon veya Tank Liçi

Bu işlem genellikle düşük tenörlü, iri ve mümkün olduğunca homojen tane boyutunda gözenekli ve geçirgen malzemeler için uygun, bir araya geldiği zaman geçirimsiz bir kütle oluşturan malzemeler için ise uygun değildir. Bu uygulamada, Şekil 2.4’de görüldüğü gibi, malzeme alt kısmında delikli tabla bulunan bir tanka doldurulmakta ve sonra da üstten veya alttan çözücü beslemesi yapılmaktadır. (Canbazoglu ve Girgin , 2001).

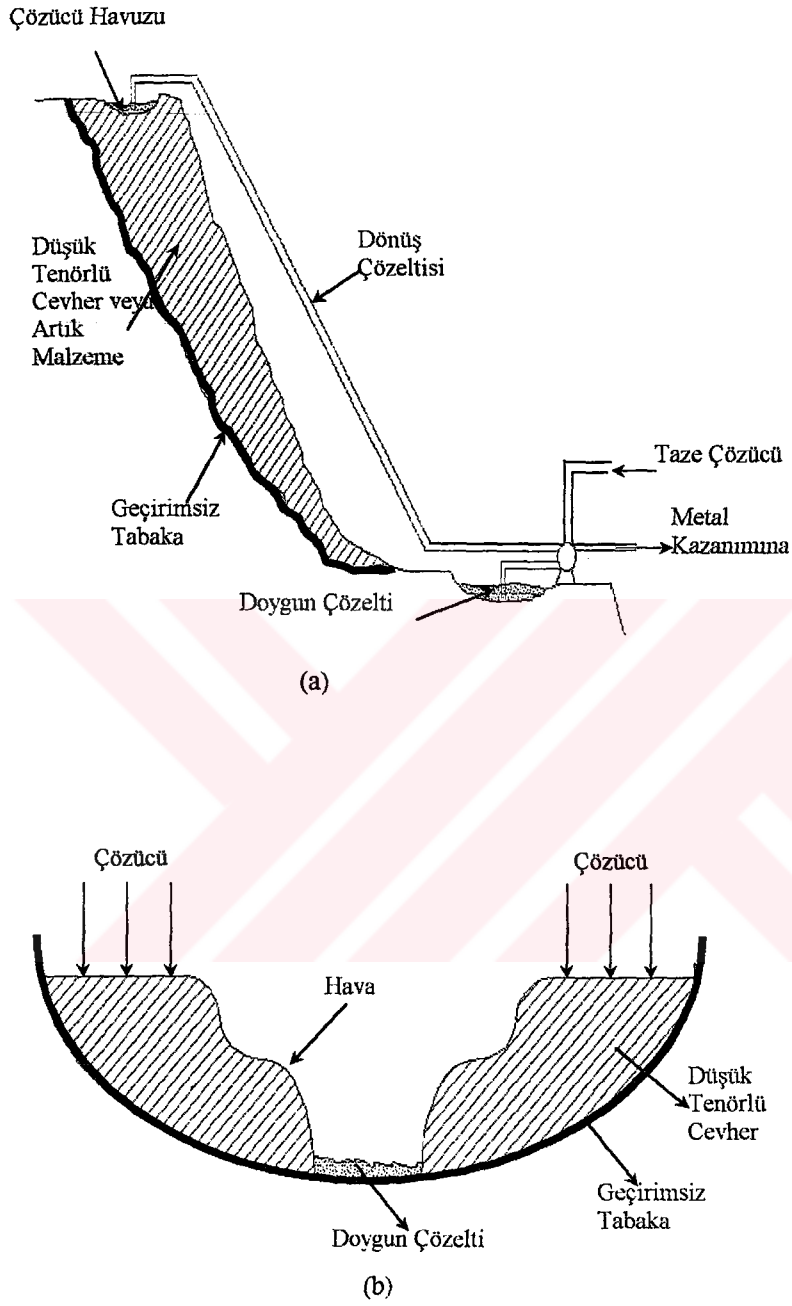
2.4.3. Yığın Liçi

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

Hazırlıksız yığın liçinde Şekil 2.5’ de görüldüğü gibi, 100.000 ton dolayında malzeme içeren yığınlar hazırlanabilmekte ve daha ziyade artık nitelikli malzemelere uygulanmaktadır. Bu yöntemde doymuş çözelti kazanma süresi yıl mertebesine çıkabilmekte ve tanelerin en uygun şekilde segregasyona uğraması açısından yığınlardaki eğimin 37^0 dolaylarında olması tercih edilmektedir (Canbazoglu ve Girgin, 2001). Hazırlıklı yığın liçi amacıyla Şekil 2.6’ da görüldüğü gibi, 5000 - 40.000 ton arasında cevher içeren yığınlar hazırlanabilmekte ve doymuş liç çözeltisini kazanma ay mertebesinde olmaktadır.



Şekil 2.4. Perkolasyon liç tankı (Karahan, 1983).

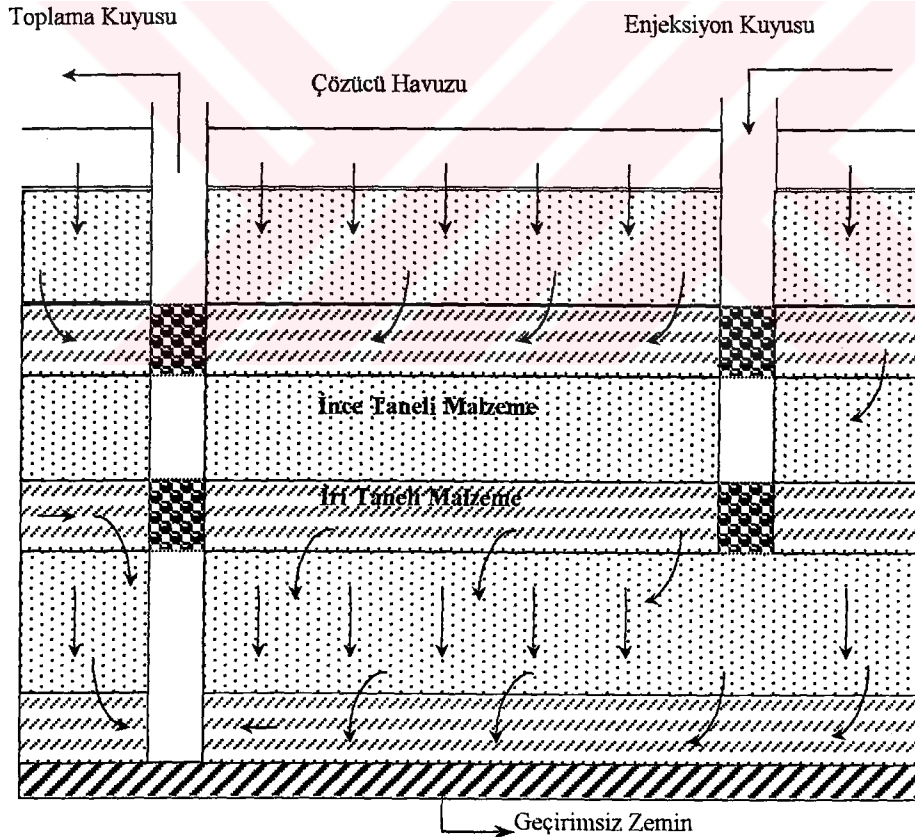


Şekil 2.5. (a) Bir tepe yamacındaki hazırlıksız yığın liçi, (b) Çukur bir alandaki hazırlıksız yığın liçi (Canbazoğlu ve Girgin , 2001).

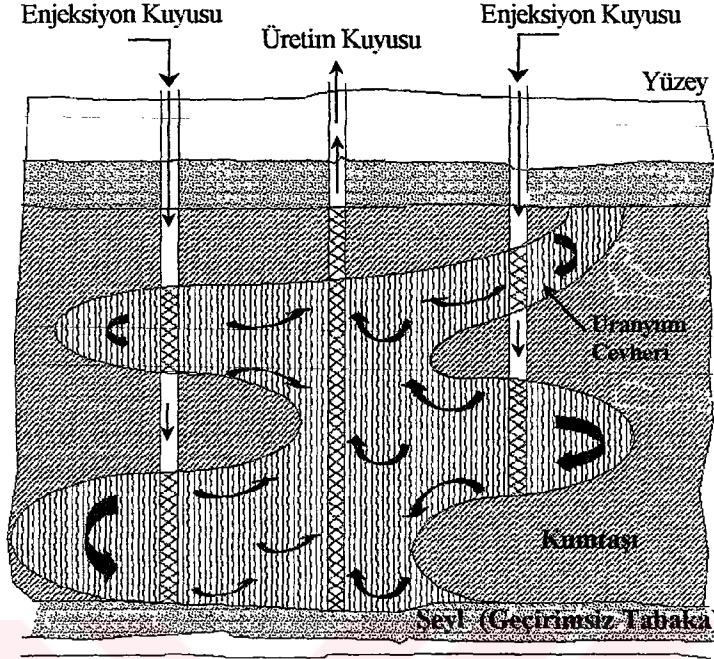
2.4.4. Yerinde Liç

Yerinde liç, doğrudan derinde ve yüzeyde oluşmuş düşük tenörlü cevher yataklarında veya terk edilmiş maden ocaklarında gerçekleştirilen bir işlemdir.

Yerinde liç uygulaması yapılan yataklarda cevher kütlesinin kil gibi geçirimsiz bir tabaka tarafından çevrelenmiş olması yanında, mineral taneciklerinin çözücü ile iyi ıslanabilmesi için kütlenin yeterince geçirgen olması gerekmektedir. Bu nedenle bir ön hazırlık işlemi olarak çoğu kez klasik, sıvı veya nükleer patlayıcılar kullanılarak yatakta bir patlatma işlemi yapılarak tane boyutunun küçültülmesi ve kütlenin gevşetilmesi yoluna gidilmektedir. Daha sonra da kütlenin büyüklüğüne göre yeterli sayıda üretim, toplama ve izleme kuyuları açılarak kuyudan kuyuya veya kuyudan madene üretim yöntemleri kullanılarak uygulamaya geçilmektedir. Bu sisteme tipik bir örnek teşkil eden uranyum için kuyudan kuyuya üretim yöntemi Şekil 2.7’de verilmektedir (Canbazoglu ve Girgin, 2001).



Şekil 2.6. İnce taneli malzemeler için hazırlanmış bir yığın (Canbazoglu ve Girgin , 2001).



Şekil 2.7. Uranyum cevheri için yerinde liç (Canbazoğlu ve Girgin , 2001).

Liç proseslerini, ayrıca yükseltgeyici ortam gerektiren (oksidatif liç prosesleri), ve gerektirmeyen prosesler, (non-oksidatif liç prosesleri) olarak iki kısımda incelemek mümkündür (Jackson, 1986). İki yöntem arasındaki fark, anlaşılabacağı üzere liç edilecek metalin yükseltgen bir reaksiyonla çözeltiye alınıp alınmadığı ile ilgilidir. Bu yöntemleri kısaca inceleyelim.

2.4.5. Yükseltgen Olmayan Liç Prosesleri

Bazı durumlarda malzemeyi çözeltiye alabilmek için yükseltgen koşullar gerekmez. Buna örnek olarak, oksitli bakır cevherlerinin sülfürik asit liçini, boksitin basınç liçini ve mangan dioksitin indirgen liçini verebiliriz (Jackson, 1986). Oksitli cevherlerde mangan genellikle +4 değerlikli halde bulunduğu için çözeltiye alınabilmesi için +2 değerlikli hale indirgenmesi gerekmektedir. Liç amacıyla genellikle sülfürik asit kullanımı

yoluna gidilmekte ve indirgeyici olarak da SO_2 ve Fe(II) tuzları kullanılmaktadır. Bundan başka, özellikle son yıllarda, mangan yanında Cu, Ni, Co, Mo gibi değerli metalleri de içeren derin deniz mangan nodüllerinin NH_3 , HCl ve H_2SO_4 kullanılarak değerlendirilmelerine yönelik çok sayıda araştırma yapılmış ve yeni prosesler geliştirilmiştir (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

2.4.6. Yükseltgen Liç Prosesleri

Oksitleme, çoğunlukla ekstraksiyona tabi tutulacak katının reaksiyona giren çözeltiliye oranla kararsız duruma getirilmesi için yapılır (Utine, 1988). Yükseltgenme reaksiyonlarında en fazla kullanılan etken oksijen ve demir(III) tuzlarıdır. Bunun yanı sıra, liç proseslerinde kolaylıkla bulunabilen ve pahalı olmayan hava, Cu(II) tuzları, MnO_2 , Cl_2 , ve bakteriler gibi maddeler kullanılmaktadır. Tablo 2.6'da yükseltgeyici ortam gerektiren liç proseslerinde kullanılan yükseltgeyiciler ve proseste etkili olan katodik tepkimeleri verilmektedir.

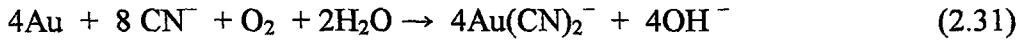
Tablo 2.6. Yükseltgeyici Ortam Gerektiren Liç Proseslerinde Kullanılan Yükseltgeyiciler ve Proseste Etkili Olan Katodik Tepkimeler (Jackson, 1986).

Sistem	Katodik Reaksiyon
Oksijenin Doğrudan Kullanıldığı Prosesler	
- Altının siyanür liçi - Bakır ve bakır alaşımlarının liçi - Uranyum cevherlerinin yerinde ve basınç liçi - Sülfürlü cevherlerin basınç liçi	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$
Fe(III) Tuzlarının Kullanıldığı Prosesler	
- Uranyum cevherlerinin $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ liçi FeCl_3 kullanılan prosesler - Bakteri liçi - Elektro-oksidatif liç	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
Doğrudan Anodik Çözünme Prosesleri	Genellikle metal birikimi
CuCl_2 Kullanılan Prosesler	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$
Klor Kullanılan Prosesler	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$

Oksijenin doğrudan kullanıldığı proseslerde, normal koşullarda, hava veya oksijen kullanılmaktadır. Bunlara alternatif olarak, çözünmeyi daha da hızlandırmak için, sıcaklık ve basıncın yükseltildiği koşullarda saf oksijen ve hava kullanılır (Jackson, 1986).

Altının siyanürle liçi, Altının çözünmesini sağlayan alkali siyanür çözeltileri ile atmosferdeki oksijenin kullanılmasıyla gerçekleştirilen en eski liç proseslerinden biridir.

Bu proste reaksiyon şu şekilde gerçekleşmektedir.



Gümüş için de benzer reaksiyon yazılabilir (Jackson, 1986).

İkincil bakır kaynaklarının oksijen varlığında sıcak sülfürik asit veya amonyak-amonyum karbonat/oksijen liçi, çoğu kez daha etkili olup, demirin çözünmemesi açısından da daha avantajlıdır. Hava, atmosferik basınçta genellikle 150 g.l^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve 20 g.l^{-1} NH_3 içeren tipik bir çözelti ile kullanılır. Bakır, daha sonra basıncın ve sıcaklığın yükseltildiği bir otoklavda hidrojenle indirgenerek, katı olarak çözeltilerden geri kazanılabilir (Jackson, 1986).

Demir(III) tuzlarının kullanıldığı proseslerde; $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ sisteminin standart redoks potansiyeli, +0.771 V olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte yükseltgenme potansiyeli kompleks olmayan şartlarda ve sıfır iyonik güç için elde edilen teorik bir değerdir (Jackson, 1986).

Bu 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 yanında kompleks oluşturuucu etkisi de bulunmakta ve pek çok mineral, metal ve alaşımlarının çözünmesinde etkili bir görev yapmaktadır. Ancak, ortam pH'sı 2-3 değerlerine yükseldiğinde Fe^{3+} kolaylıkla hidroliz olduğundan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çökmesini engellemek için pH'ın denetim altında tutulması gerekmektedir. Halen, asidik $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltileri, liç proseslerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Yükseltgeyici ortam oluşturmak amacıyla ototrofik aerobik, yani anorganik ve oksijenli ortamda metabolizma olaylarını sürdürebilen bakterilerden de yararlanılmaktadır. Thiobacillus ve ferrobacillus türü bakterilerin, +2 değerlikli demiri +3 değerlikli hale ve sülfürü de sülfata kadar yükseltgeyebilme özellikleri bulunmaktadır. Bu tür mikroorganizmalar metal sülfürlere doğrudan etki ederek çözünmelerini sağlayabildikleri

gibi, ortamda mevcut pirit vb. safsızlıklara etki ederek sülfürik asit ve demir(III) sülfat oluşumuna neden olmakta, dolayısı ile de asidik $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ liçi koşullarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bakterilerin üremesi, sıcaklık ve pH ile çok yakından ilişkilidir. Bakteriyel aktivite için en uygun sıcaklık aralığı $25 - 40^\circ\text{C}$ olduğu için bakteri liçinden, daha ziyade yığın ve yerinde liç gibi arazide yapılan uygulamalarda yararlanılmaktadır (Biswas ve Dawenport, 1980; Canbazoglu ve Girgin, 2001).

Liç olayının bir elektrolitik hücrede gerçekleştirilmesi durumunda, yükseltgeyici olarak görev yapan maddenin dışarıdan uygulanan bir potansiyel ile inert bir elektrotta rejenere edilerek tekrar kullanılabilir hale getirilmesine elektro-oksidatif liç denilmektedir. Örneğin, Fe(III) tuzları kullanılan liç proseslerinde, +2 değerlikli hale indirgenen demirin anotta tekrar +3 değerlikli hale yükseltgenmesi bu konuda tipik bir örnek oluşturmakta ve bazı proseslerde bu teknik kısmen uygulanmaktadır. Bu uygulamalarda sülfürlü konsantreler ve bakır artıklarından bakırın doğrudan kazanılabileceği ifade edilmekte ve aşağıda, (2.32) ve (2.33) reaksiyonlarında görüldüğü gibi, anodik proseste hem oksijen açığa çıkmakta hem de Fe^{2+} oksitlenmektedir. Klor ve hipoklorit gibi bazı yükseltgeyiciler de elektrolitik olarak elde edilerek bazı hidrometalurjik proseslerde kullanılmaktadırlar (Canbazoglu ve Girgin, 2001).



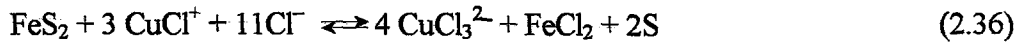
Klorür içeren çözeltilerde $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve Cu^+/Cu dengelerine ilişkin termodinamik veriler dikkate alındığında,



reaksiyonu uyarınca bakırın, bakır(II) klorür tarafından çözeltilmeye alınması mümkün görülmektedir. Böyle bir ortam özellikle bakır(I) komplekslerinin oluşumuna yatkın olduğu için çözünürlük de olumlu yönde etkilenmektedir. Örneğin; 5-6 M klorür derişiminde ve 25°C sıcaklıkta, bakırın CuCl_2 tarafından çözünmesi, ortamda en fazla miktarda oluşması mümkün kompleks dikkate alınarak,



reaksiyonu ile ifade edilmektedir. Klorür iyonu aktifliğinin ve $\text{CuCl}^+ / \text{CuCl}_3^{2-}$ aktiflik oranının artması da çözünmeyi olumlu yönde etkilemektedir. Bu ilişkiler kullanılarak, normal koşullarda termodinamik açıdan pek olumlu görünmemekle birlikte, kalkopirit, bakır(II) klorür kullanılarak yaklaşık 6 M klorür derişiminde ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ oranının da 0.53'ten büyük olması durumunda,



reaksiyonu sonucunda kolaylıkla çözeltiye alınabilmektedir.

Klor iyi bir yükseltgeyici olmasına karşın, liç işlemlerinde pek fazla kullanılmamaktadır. Eskiden altın liçinde kullanılan klor, son zamanlarda, değerli metalleri de içeren yüksek tenörlü Cu-Ni matlarının işlenmesinde kullanılmaktadır.

Yükseltgeyici ortam gerektiren liç proseslerinin en önemlileri; altın, gümüş, bakır ve uranyum kazanımına yönelik olarak yapılmakta olan uygulamalardır (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

Oksitli bakır mineralleri asidik ortamda kolaylıkla çözündükleri için yükseltgen olmayan bir ortamda bile kolaylıkla çözeltiye alınabilirken, sülfürlü ve metalik formdaki bakırın çözeltiye alınabilmesi için mutlaka yükseltgen bir ortama gereksinim duyulmaktadır. Bakır liçine yönelik uygulamalarda, oksijen, demir(III) tuzları, bakır(II) tuzları, bakteriler ve anodik oksidasyondan doğrudan ve/veya dolaylı olarak yararlanılmaktadır. Malzemenin özelliklerine bağlı olarak bakır üretiminde hazırlıklı ve hazırlıksız yığın liçi, yerinde liç, tank liçi ve karıştırmalı liç olmak üzere her türlü yöntemden yararlanılmaktadır.

Sülfürlü bakır cevher ve konsantrelerinden bakır üretiminde yaygın olarak pirometalurjik prosesler kullanılmakta ancak, pirometalurjik proseslerde SO_2 gazı çıkışına bağlı olarak karşılaşılan çevre sorunları, bu sorunun çözümüne yönelik olarak sülfürik asit üretimi tesisi için ilk yatırım giderlerinin maliyeti ve üretilen asidin depolanması ile pazarlanması konularında karşılaşılan zorluklar nedeniyle alternatif hidrometalurjik prosesler geliştirilmesi konusunda yoğun araştırmalar yapılmasını sağlamıştır. Bu araştırma sonuçlarına dayalı olarak geliştirilmiş proseslerin başlıcaları CYMET, CLEAR, Sherritt

Gordon Cominco, oksijen ortamında H_2SO_4 - basınç ve oksijen ortamında amonyak-basınç liçleri olarak sıralanabilir. Tablo 2.7'de bakır üretim prosesleri ve temel reaksiyonları verilmiştir (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

2.5. Liç Kinetiğinin Ortaya Konması

Liç olayı heterojen bir proses olup heterojen faz, sıvı bir liç reaktifi veya reaktif karışımından ve bir katıdan meydana gelir. Liç olayı sırasında katı madde bünyesinde bulunan reaktanların çözünerek sıvı faza taşınması söz konusudur. Bu nedenle, liç prosesleri kinetik açıdan değerlendirilirken, liç işleminde kullanılan katının özelliklerine

Tablo 2.7 Sülfürlü Konsantrelerden Bakır Üretimi Prosesleri ve Temel Tepkimeler (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

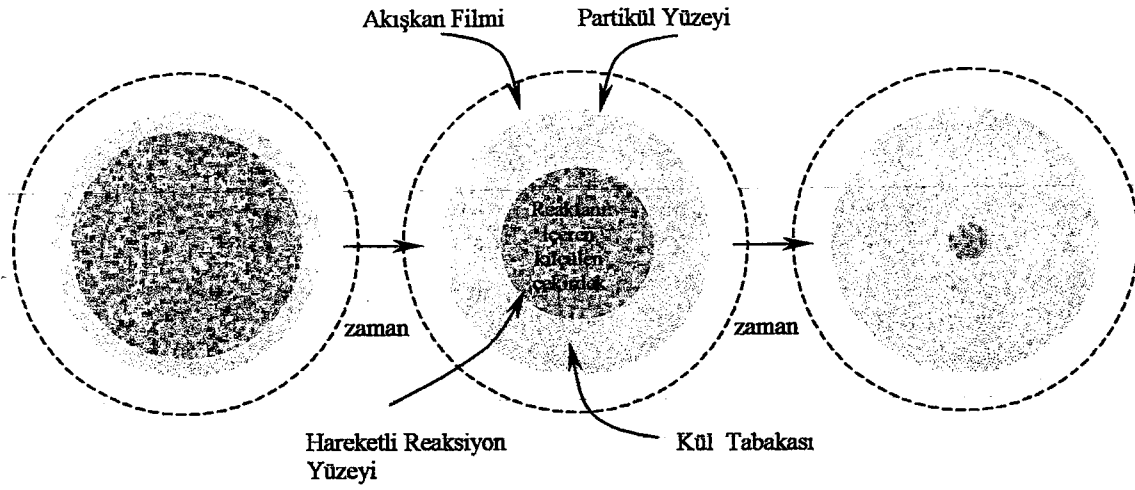
Proses Adı	Temel Tepkimeler
CYMET	$CuFeS_2 + 3 FeCl_3 \rightleftharpoons CuCl + 4 FeCl_2 + 2 S$ (İlk çözünme)
	$CuFeS_2 + 3 HCl \rightleftharpoons CuCl + FeCl_2 + 2 S + 3 H^+ + 3 e^-$ (Anodik çözünme)
	$CuCl + e^- \rightleftharpoons Cu + Cl^-$ (Katodda bakır kazanımı)
	$FeCl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons Fe + 2 Cl^-$ (Katodik reaksiyon)
	$FeCl_2 + Cl^- \rightleftharpoons FeCl_3 + e^-$ (Anodik rejenerasyon)
CLEAR	$CuFeS_2 + 3 CuCl^+ + 11 Cl^- \rightleftharpoons 4 CuCl_3^{2-} + FeCl_2 + 2 S$ (1.adım indirgeme)
	$Cu + CuCl^+ + 5 Cl^- \rightleftharpoons 2 CuCl_3^{2-}$ (2.adım indirgeme)
	$CuFeS_2 + FeCl_2 + 3/2 O_2 + 3 H_2O \rightleftharpoons CuCl_2 + 2 Fe(OH)_3 + 2 S$ (Basınç liçi)
	$CuCl_3^{2-} + e^- \rightleftharpoons Cu + 3 Cl^-$ (Katodda bakır kazanımı)
	$CuCl_3^{2-} \rightleftharpoons CuCl^+ + e^-$ (Anodik rejenerasyon)
Sherritt-Gordon Cominco	$5 CuFeS_2 + 2 O_2 \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + 4 FeS + 2 SO_2$ (Üst taraf kavurması)
	$5 CuFeS_2 + 2 H_2 \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + 4 FeS + 2 H_2S$ (Alt taraf kavurması)
	$FeS + H_2SO_4 \rightleftharpoons FeSO_4 + H_2S$ (1. adım liç)
	$Cu_5FeS_4 + CuSO_4 \rightleftharpoons 2 Cu_2S + 2 CuS + FeSO_4$ (2. adım liç)
	$Cu_2S + 2 H_2SO_4 + O_2 \rightleftharpoons 2 CuSO_4 + S + 2 H_2O$ (3. adım liç)
H_2SO_4 - O_2 Basınç Liçi	$Cu_2S + 2 H_2SO_4 + O_2 \rightleftharpoons 2 CuSO_4 + S + 2 H_2O$
	$2 FeS_2 + H_2O + 15/2 O_2 \rightleftharpoons Fe_2(SO_4)_3 + 2 H_2SO_4$
Amonyak- O_2 Basınç Liçi	$CuS + 4 NH_3 + 2 O_2 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4SO_4$
	$Cu_2S + 6 NH_3 + (NH_4)_2SO_4 + 5/2 O_2 \rightleftharpoons 2 Cu(NH_3)_4SO_4 + H_2O$
	$2 CuFeS_2 + 16 NH_3 + 17/2 O_2 + (n+2) H_2O \rightleftharpoons 2 Cu(NH_3)_4SO_4 + 2 (NH_4)_2SO_4 + Fe_2O_3 \cdot nH_2O$

ve liç şartlarına da bağlı olarak genellikle heterojen faz reaksiyonların değerlendirilmesinde kullanılan kinetik modellere baş vurulur. Burada söz konusu olan katı özelliklerinin başında partikül boyutu ve şekli gelmektedir. Örneğin, çok küçük partiküllerden oluşan bir katının düşük katı/sıvı oranlarında liçi için ortam tamamen homojen bir sıvı gibi kabul edilerek, homojen reaksiyon modellerinin uygulanması mümkündür. Ancak bu durum çoğu zaman aşırı bir basitleştirme olarak kabul edildiğinden, liç prosesleri genellikle heterojen faz reaksiyon modelleriyle açıklanırlar.

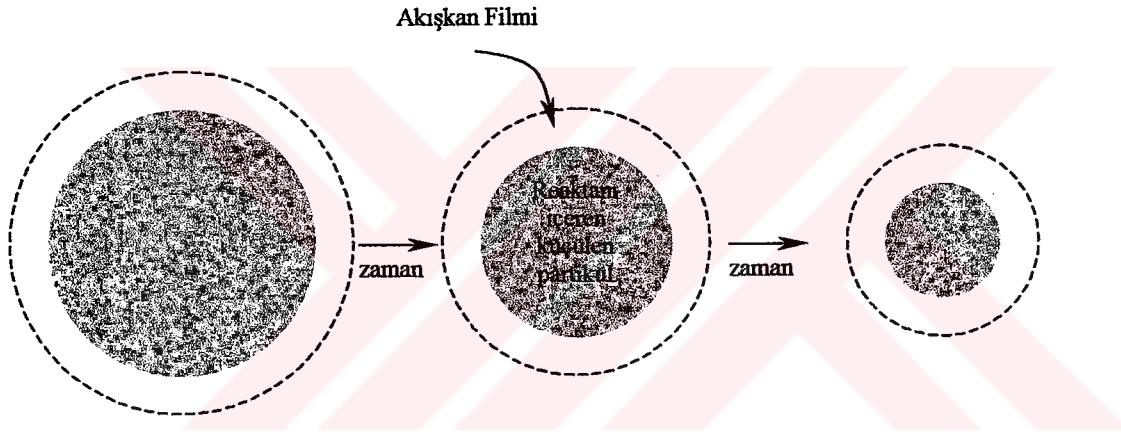
Heterojen faz reaksiyonların açıklanması için en yaygın olarak kullanılan iki temel model olup, özellikle liç proseslerinin değerlendirilmesinde bu modellerin kullanımı klasik bir işlem halini almıştır. Söz konusu bu modeller Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül Modelleridir. Bazı kaynaklarda bu heterojen faz kinetik modellerden deneysel datanın kolayca uygulanabileceği basit eşitlikler türetilmiştir (Levensiple, 1974). Akışkan bir reaktan ile katı bir reaktan arasındaki heterojen faz reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Böyle bir reaksiyon meydana gelirken her iki model için zamana bağlı olarak reaksiyonun ilerleme derecesi ve katı partikülün boyutundaki değişimler Şekil 2.8'de şematize edilmiştir. Şekilden görüldüğü küçülen çekirdek modeli için ilerleyen zamanla, dönüşen reaktan kesri artmakla beraber, partikülün boyutunda bir değişiklik söz konusu değildir. Bu reaksiyon modelinde reaksiyona iştirak eden katı madde bünyesindeki reaktanın yer aldığı çekirdeğin zamanla küçülmesi söz konusuyken, yine katı bünyesinde yer alan reaksiyona girmemiş veya reaksiyon ürünlerinin de yer aldığı bir poroz tabakanın ilerleyen süreyle gitgide kalınlaşarak oluşması söz konusudur. Dolayısıyla iki faz arasındaki kütle transferi için iki direncin varlığından söz edilmesi mümkündür. Bunlar dışta oluşan tabaka boyunca akışkan reaktanın difüzyonuna gösterilen direnç ve akışkan ile katı maddedeki reaktanın reaksiyonuna gösterilen dirençtir. Böylece bu iki kademedan en yavaş olarak yürüyen, reaksiyon kinetiğini belirleyen kademe olacaktır. Bu modelde liçin reaksiyon kontrollü olması durumunda geçerli olan eşitlik:



Küçülen Çekirdek Modeli



Küçülen Partikül Modeli

Şekil 2.8. Küçülen Çekirdek ve küçülen partikül modellerinin şematik gösterimi (Levensiple, 1974)

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2.38)$$

şeklinde olup, burada, t , liç süresi, X ise dönüşüm kesrini ($0 \leq X \leq 1$) veya reaksiyonun ilerleme derecesini gösterir. τ ise dönüşümün tamamlanması için gerekli zamanı temsil etmekte olup aşağıdaki eşitlikle tarif edilmektedir:

$$\tau = \frac{\rho_B R_o}{b k_s C_{Ag}} \quad (2.39)$$

Burada da, ρ_B katı reaktanın molar yoğunluğunu, R_o partikülün başlangıçtaki çapını, b liç reaksiyonu gereği stokiometrik katsayısı (Eşitlik 2.37), k_s reaksiyon hız sabitini ve C_{Ag} , akışkan reaktanın ara yüzey konsantrasyonunu göstermektedir.

Küçülen çekirdek modelindeki diffüzyon kontrollü durum için önerilen eşitlik ise

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (2.40)$$

şeklinde olup bu durumda τ 'nin değeri,

$$\tau = \frac{\rho_B R_o^2}{6b D_e C_{Ag}} \quad (2.41)$$

ile verilmektedir. Burada D_e , etkin diffüzyon katsayısını ifade etmektedir.

Şekil 2.8'den görüldüğü gibi küçülen partikül modelinde ise, ilerleyen reaksiyon zamanına bağlı olarak dönüşen reaktan kesrindeki bir artışın yanında, partikülün boyutunda sürekli olarak bir azalmanın meydana gelmesi söz konusudur. Dolayısıyla buradaki kütle transferi için direnç teşkil edecek iki husus, katı partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan filmi boyunca meydana gelecek diffüzyon ve yüzey reaksiyonudur. Burada da liç kinetiğini belirleyen, bu iki kademedен hangisinin daha yavaş olarak yürüdüğüdür. Bu modelde de reaksiyon kontrollü durum için aynı eşitlik geçerli olup, film diffüzyonu için geçerli olan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{2/3} \quad (2.42)$$

Burada da τ 'nın değeri,

$$\tau = \frac{\rho_B R_o^2}{2bDC_{Ag}} \quad (2.43)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Diğer parametrelerden farklı olarak burada D film diffüzyon katsayısını ifade etmektedir. Bu eşitlikleri daha basit hale getirmek için, eşitliklerde yer alan $1/\tau$ ifadeleri yerine, k ile temsil edilen görünür hız sabitleri kullanılmaktadır. Böylece elde edilen deneysel verilerden, liç süresiyle eşitliklerin sağ taraflarının lineer ilişkilerinden faydalanarak hangi modelin daha uygun olduğunun belirlenmesi ve en uygun model için görünür hız sabitlerinin belirlenmesi mümkün olmaktadır. Daha sonra eğer sistem için partikül büyüklüğü, reaksiyon stokiometrisi ve molar yoğunluk gibi parametreler kesin olarak ortaya konulabiliyorsa kullanılan modele göre gerçek hız sabitlerinin veya diffüzyon katsayılarının hesaplanması mümkün olabilmektedir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda yapılan liç çalışmalarının sonuçlarının birlikte değerlendirilmesiyle de, liç prosesi için aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi de imkan dahilindedir.

Yukarıda bahsedilen heterojen faz reaksiyon modelleri, hidrometalurjik yöntemlerle cevherlerden, konsantrelerden ve artıklardan metallerin ekstraksiyonu amacıyla uygulanan liç çalışmalarına sıklıkla uygulanmıştır. Heterojen faz reaksiyon modellerinin uygulandığı liç çalışmaları ve bu çalışmalardan elde edilen temel sonuçlar Tablo 2.8'de özetlenmiştir. Bu çalışmalar incelendiğinde dikkati çeken en önemli husus yapısında safsızlık içermeyen minerallerin liçi genellikle küçülen partikül modeline uyarken, kompleks yapıli bir cevher, konsantre veya artıktan seçimli olarak bir mineralin liçinin genellikle küçülen çekirdek modeline uyduğudur. Ayrıca saf minerallerin liçi genellikle yüzey reaksiyonu kontrollü olarak gerçekleşirken, küçülen çekirdek modelinin geçerli olduğu seçimli liç olaylarının ise diffüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 2.8. Heterojen Faz Kinetik Modellerin Kullanıldığı Liç Çalışmaları

Liç Çalışması	Belirtilen En Uygun Liç Modeli*	Referans
İyonik Cl_2 çözeltisinde FeS'in liçi	KPM-Reaksiyon kontrollü $1-(1-X)^{1/3}=kt$	Bayrakçeken vd., 1990 a
İyonik çözeltide Piritin Klorinasyonu	KPM-Belli bir sıcaklığa kadar film difüzyonu kontrollü: $1-(1-X)^{2/3}=kt$ Bu sıcaklıktan sonra reaksiyon kontrollü: $1-(1-X)^{1/3}=kt$	Bayrakçeken vd., 1990 b
Asidik oksijenli sülfat-klorür çözeltisinde kovellitin liçi	KPM-Reaksiyon kontrollü $1-(1-X)^{1/3}=kt$	Cheng ve Lavson, 1991a
Asidik oksijenli sülfat-klorür çözeltisinde kalkositin liçi	KPM-Reaksiyon kontrollü $1-(1-X)^{1/3}=kt$; $t=t^*-t_c$; t^* : toplam liç süresi, t_c : kalkositin kovellite dönüşüm süresi	Cheng ve Lavson, 1991b
Piritin basınç altında asidik liçi	KPM-reaksiyon kontrollü $1-(1-X)^{1/3}=kt$	Papangelakis ve Demopoulos, 1991
Piritin $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ile oksidasyonu	KPM-reaksiyon kontrollü $1-(1-X)^{1/3}=kt$	Antonijevic vd., 1993
Kolemanitin NH_4Cl ile liçi	Homojen Reaksiyon Modeli $t/t^*=-\ln(1-X)$; $t^*=1/k_L$	Kum vd., 1994
Piritin HNO_3 ile liçi	KPM-reaksiyon kontrollü $1-(1-X)^{1/3}=kt$	Kadioğlu vd., 1995
Piritin Cl_2 varlığında CCl_4 -su karışımıyla liçi	KPM-reaksiyon kontrollü $1-(1-X)^{1/3}=kt$	Kadioğlu vd., 1996
Piritin H_2SO_4 - H_2O_2 karışımıyla liçi	KPM-Reaksiyon kontrollü $1-(1-X)^{1/3}=kt$	Antonijevic vd., 1997
Linyitlerdeki piritin klorinasyonu	KÇM-difüzyon kontrollü $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$	Karaca vd., 1997
Kurşun sülfatın CaCl_2 ve MgCl_2 ile liçi	MgCl_2 durumunda reaksiyon kontrollü CaCl_2 durumunda difüzyon kontrollü modeller baskın olmakla beraber karışık kinetik	Sinadinovic vd., 1997

Devamı Var

Tablo 2.8.'den devam

Liç Çalışması	Belirtilen En Uygun Liç Modeli*	Referans
Pirotitin basınç altında asidik liçi	KÇM-Karışık kinetik kontrollü $g(x) \equiv 1-(1-X)^{1/3}=k_r t$ $p(x) \equiv 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=k_d t$ $f(x) \equiv g(x)\{1+(Y/6)p(x)\}=k_m t$	Filippou vd., 1997
Bakır konverter cürufunun asetik asitle basınç altında liçi	KÇM-Diffüzyon kontrollü $1-2/3X-(1-X)^{2/3}=kt$	Bodas ve Mathur, 1997
Molibdenit konsantrelerindeki Cu'nun dikromat liçiyle uzaklaştırılması	KÇM-Diffüzyon kontrollü $1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{1/3}]=kt$	Ruiz ve Padilla, 1998
Kırmızı çamurdaki titanyum dioksidin zenginleştirilmesi amacıyla Ca, Na ve Fe'nin asidik liçi	Reaksiyon derecesinin diffüz tabaka kalınlığına bağlı olduğunu ifade eden Jander Modeli: $[1-(1-X)^{1/3}]^2=k_j t/r_o^2$	Kasliwal ve Sai, 1999
Gibsitik boksitin HCl ile liçi	Homojen Reaksiyon Modeli $-\ln(1-X)=kt$	Reddy vd., 1999
Düşük tenörlü çinko silikatın H ₂ SO ₄ liçi	KÇM-Diffüzyon kontrollü $1-2/3X-(1-X)^{2/3}=kt$	Abdel-Aal, 1999
Nikel izabe cürufunun iyonik SO ₂ çözeltisiyle liçiyle Cu ve Ni ekstraksiyonu	Karışık Liç Modeli $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]+a[1-(1-X)^{1/3}]=kt$	Gbor vd., 2000
Bakır (I) sülfürün CaCl ₂ ile liçi	KÇM-Diffüzyon kontrollü $1-2/3X-(1-X)^{2/3}=kt$	Vracar vd., 2000
Bakır(I) sülfürün oksijen varlığında klorinasyonu	KÇM-karışık Kimetik Kontrollü $t=c_1 g_s(x)+c_2 p_g(x)$ $g_s=1-(1-X)^{1/3}$ $p_g=1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	Vracar ve Cerovic, 2000

*KPM: Küçülen Partikül Modeli; KÇM: Küçülen Çekirdek Modeli

2.6. Pirometalurjik Bakır Üretimi Esnasında Elde Edilen Cüruflar

2.6.1. Cürufların Özellikleri

Pirometalurjik bakır üretimi sırasında elde edilen cürufların en önemlileri reverber ve konverter cüruflarıdır. Eğer izabe prosesinde flaş fırını veya elektrik fırınları kullanılıyorsa, bu durumda cüruf flaş izabe cürufu veya elektrik fırını

cürufu adını alır. Bu cürufların dışında miktarının az olması nedeniyle pek önem arz etmeyen blister bakırın ateşle rafinasyonu sırasında elde edilen rafinasyon cürufu da vardır. Pirometalurjik işlemler esnasında yüksek verim elde etmek amacıyla uygun bir cüruf oluşturulmalıdır. Uygun bir cüruf izabe hızını ve metalin tatminkar bir şekilde ayrılmasını sağlar. Bu sonuca ulaşmak için cürufun belirli bazı fiziksel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Cüruf düşük yoğunluğa ($2.8 - 3.8 \text{ g/cm}^3$ veya daha düşük) sahip olmalıdır. Cüruf ile metal arasındaki yoğunluk farkı ne kadar büyük olursa metal ile cürufun ayrılma işlemleri o kadar kolay olur. Aynı zamanda cürufun fırından serbest bir şekilde akması için ergime sıcaklığının ve viskozitesinin düşük olması gerekmektedir (Tulgar, 1987).

Cüruflar genellikle çeşitli metal silikatların bir eriyik çözeltisidir. Geniş ölçüde demir silikat ve kükürt dioksit gazından oluşur. Reverber fırınlarından alınan cüruflar sürekli olarak $1200 - 1250^\circ \text{C}$ sıcaklığında alınarak, ya granüle edilir, veya hazırlanmış yataklara dökülerek belli boyutlarda katılaştırılır ve değerlendirilir veya atılır.

Reverber fırınlarında elde edilen cüruf $\% 30 - 38 \text{ SiO}_2$, $\% 45 - 52 \text{ FeO}$, $\% 5 - 8 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ve $\% 0.2 - 0.8 \text{ Cu}$ içermektedir. Mat ve cüruf arasındaki denge durumunda sıvı - sıvı ayırımının yetersizliği nedeniyle cüruflarla birlikte önemli ölçüde metal kayıpları olmaktadır. Cüruftaki toplam bakır, mat tenörünün $\% 1$ 'i kadardır (Bor, 1989; Aydoğan, 2000).

Konverterde birinci aşamada oluşan cüruf reverber fırınına sevk edilir, ikinci aşamada oluşan cüruf çok az olmasına rağmen bakır içeriği $\% 20 - 40 \text{ Cu}$ gibi yüksek değerdedir. Hem reverber hem de konverterdeki cürufun oluşumu sırasında en etkin iki parametre fırın sıcaklığı ve eritici (flux) malzemedir. Cüruf oluşumu için 1250°C gibi minimum bir sıcaklık gerekmektedir. Bundan daha düşük sıcaklıklarda FeO 'dan farklı oksitler oluşur. Bu oksitlerden biri olan manyetit (Fe_3O_4) konverter ve reverber fırınlarında, fırın cidarları için çok büyük bir tehlike oluşturur ve cürufa geçen bakır miktarını artırır (Tulgar, 1987; Aydoğan, 2000).

Şarja ilave edilen flux'ın rolü, matta mevcut demirin oksitlenmesi sonucu meydana gelen FeO ile birleşmesi için sisteme silis temin etmektir. Bu durumda

FeO' in cüruf halinde sistemden uzaklaştırılmasına imkan sağlanır. Oluşan cüruf bileşimi, şarja ilave edilen flux'ın miktar ve cinsine bağlıdır (Tulgar, 1987).

Konverter cürufu çeşitli kıymetli metallerin yanında farklı sebeplerden dolayı önemli miktarlarda bakır içerir. Manyetit bünyesinde bulunan mat, silikatlar içerisinde çözünmüş olan mat ve metalik bakır tanecikleri bu sebeplerdendir. Bundan dolayı konverter cürufu reverbere geri gönderilir. Eğer fırın rejimi bozursa konverter cürufu atılmaktadır. Atılan bu cürufa soğuk konverter cürufu denir. Cürufun mineralojik yapısı kullanılan cevherin tipine, işlemin türüne ve büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Yapılan çalışmalarda küre konverter cürufu mineralojik olarak başlıca fayalit (FeSiO_4), Leusit ($\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$), manyetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) gibi yan mineraller, pirotin ($\text{Fe}_x\text{S}_{x+1}$), bornit (Cu_3FeS_4), kalkopirit (CuFeS_2) ve çok az miktarda metalik bakırdan oluştuğu tespit edilmiştir (Kayadeniz ve Sağdık, 1977). Başka bir çalışmada Ergani Bakır İşletmesi konverter cürufunun fayalit ve manyetit yanında bir miktar kovellit (CuS) içerdiği belirlenmiştir (Altundoğan ve Tümen, 1997).

Ateşle rafinasyon işlemlerinde kullanılan fırınlar esas itibarıyla reverber fırınlarıyla aynı yapıdadır. Fırın içerisine ergimiş ve sıcak halde blister bakır doldurulur. Fırının yanındaki demir borulardan verilen hava bakır içindeki yabancı maddeleri oksitlediğinden bu oksitler yüzeye çıkar ve cüruf olarak alınır (Güresin ve Geveci, 1993).

Ateşle rafinasyon süreci esas olarak içinde mevcut kükürt ve oksijen dolayısıyla özgün bir yüzeyde ve içinde SO_2 gaz boşluğu olmadan anot dökümü yapılamayan blister bakırın bu safsızlıklardan arındırılması işlemidir. Bu süreç tek bir fırında ve iki kademedede gerçekleştirilir (Güresin ve Geveci, 1993).

İlk kademedede amaç, blister bakır içinde ağırlıkça mevcut % 0.02 ile % 0.1 arasındaki kükürdün hava ile oksitlenerek % 0.001- 0.003 S' e düşürülmesi, İkinci kademedede ise, konvertisaj sırasında, birinci kademedeki bakır içinde çözünen oksijenin giderilmesidir (Güresin ve Geveci, 1993).

Blister bakırın ateşle rafinasyonu sırasında fazla cüruf oluşmaz. Fakat fazla miktarda hurda bakır, metalik bakır içeren yolluk, ve döküm kaşığı artığı veya tuğla üzerine yapışmış, metal-tuğla karışımı artıklar rafinasyon şarjına katıldığında

oluşan cüruf miktarı artar. Bu cüruflarda % 13' e varan oranlarda bakır mevcuttur (Güresin ve Geveci,1993).

2.6.2. Cüruflardan Değerli Metallerin Kazanılması Çalışmaları

Bakır endüstrisinde 1 ton bakır için 2 - 4 ton cüruf açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu cüruflar önemli derecede çevre kirliliğine yol açmaktadır. Dünya bakır cevheri rezervlerinin azalması, veya tenörlerin düşmesi nedeniyle cürufların hammadde olarak işlenmeleri ve cüruf içindeki değerli minerallerin kazanılması işlemlerini zorunlu hale getirmiştir. Kıymetli metal içeriği % 1' den fazla olan cüruflardan metal kazanılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Fakat yapılan bu çalışmalar pilot düzeyde kalmış, ve henüz uygulamaya geçilememiştir. Bu çalışmalarda genellikle cüruf içindeki kıymetli metaller çeşitli liç işlemlerine tabi tutulmakta ve bazı reaktiflerle uygun reaksiyon ortamlarında çözünebilen bileşikler haline dönüştürülmesi amaçlanmaktadır.

Cüruf içerisinde bakır, oksitli, sülfürlü ve metalik bakır olarak bulunabilmektedir. Cüruflardan değerli metaller fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal zenginleştirme yöntemleriyle kazanılabilmektedir. Bu kapsamda yapılan araştırmalarda uygulanan yöntemler genellikle kendine özgü olup önemli ölçüde yöntemin ekonomisi göz önünde tutulur (Aydoğan, 2000).

Cüruflardan metallerin kazanılması amacıyla yapılan çalışmaları, klasik geri kazanma çalışmaları ve liç çalışmaları olarak iki ana başlık altında toplamak mümkündür. Esasen pirometalurjik işlemlerden oluşan klasik geri kazanma çalışmalarında, flotasyon içeren yöntemlerin dışındaki yöntemler genellikle başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Bu başarısızlığın nedeni olarak, ekonomik değer taşıyan fazlar ile diğer fazlar arasındaki yeterli yoğunluk farkının bulunmayışı gösterilmektedir. Liç yöntemlerinde ise, ekonomik değer taşıyan fazın yapısına göre H_2SO_4 , NH_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, KCN gibi reaktiflerle liç işlemleri uygulanmaktadır. Bununla birlikte özellikle tarihsel cürufların bünyesinde bulunabilen bazı bakteriler de liç etkeni olarak kullanılmaktadır (Aydoğan, 2000).

Klasik kazanma prosesleriyle metallerin ekstraksiyonunun araştırıldığı bir çalışmada Ergani konverter cürufunun bir ark fırınında redükleyici izabesi ile cüruftaki metallerin bir alaşım haline getirilebildiği ve kobaltın % 70'inin kazanılabildiği belirtilmektedir (Hensgen vd.,1990). Başka bir çalışmada flotasyon ile zenginleştirilmiş cürufun karbonlu materyal ve alkali klorürler varlığında ayırma kavurması ve su ile liçinin sonrası bakırın % 80 oranında ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Satapathy vd., 1985).

Ateşle rafinasyon cüruflarının değerlendirilmeleri üzerine yapılan bir çalışmada Sarkuysan cüruflarının sülfürik asitle liçinin araştırıldığı belirtilmektedir. % 11.72 Cu içeren Sarkuysan ateşle rafinasyon cürufunun % 20 Katı / sıvı oranında, 75 °C sıcaklıkta 6 saat süreyle sülfürik asitle liç işlemine tabi tutulduğu ve buradan elde edilen liç çözeltisinden Cu'nun sıvı - sıvı ekstraksiyonu ile kazanılmasının sağlandığı belirtilmektedir. Bu yöntemle bakırın bu şartlar altında % 97.8 verimle kazanılmasının mümkün olduğu belirtilmektedir (Güresin ve Geveci, 1993).

Cüruflardan metallerin geri kazanılması için araştırılan liç reaktiflerinin başında H_2SO_4 gelir. Metalurjik proseslerde bir yan ürün olarak elde edilmesi ve en ucuz liç reaktifi olması itibarıyla çalışmaların büyük çoğunluğu H_2SO_4 kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Sülfürik asit ile gerçekleştirilen liç işlemlerinde bakırın yanında kobalt ve nikelin de önemli oranlarda ekstraksiyonu gerçekleştirilmekle beraber, önemli oranda demirin de çözeltiye geçmesi, söz konusudur. Yapılan bir çalışmada konverter cürufunun sülfürik asit ile liçi basınç altında yapılarak oksidasyonla ve hidroliz sonucu demir içeriğinin azaltılmasının sağlanabildiği belirtilmektedir. Optimum şartlar altında bakır, nikel ve kobaltın % 90'dan fazlası ekstrakte edilirken demirin de % 0.8'inin çözeltiye geçtiği belirtilmektedir (Anand vd.,1983).

Amonyak kompleks oluşturmak suretiyle bakıra etki eden tek alkali maddedir. Bu özellikten faydalanarak yapılan bir çalışmada Küre konverter cürufuna, bir ön kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra basınç altında amonyak liçi uygulandığı ve böylece Cu'nun % 65 ve Co'nun % 26 oranında ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Kayadeniz ve Sağdık, 1977).

Cüruflardan özellikle Cu'nun ekstraksiyonu için araştırılan reaktiflerden biri siyanürdür. Bir çalışmada Ergani ve Küre konverter cüruflarından bakırın sırasıyla % 93 ve % 60 oranında ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Kayadeniz ve Sağdık, 1980).

Benzer bir çalışmada primer konverter cürufunun ve sekonder cürufun siyanürle liçi sonucu bakırın yaklaşık % 95 oranında ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Guy ve Bailey, 1979). Küre konverter cürufu üzerine yapılan başka bir çalışmada ise Cu'nun % 75 oranında ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Canbazoglu vd., 1985).

Cüruflardan metallerin geri kazanılması amacıyla araştırılan yöntemlerden biri de sülfatlaştırıcı kavurmadır. Bir çalışmada konverter cürufunun, amonyum sülfat ve sülfürik asitle sülfatlaştırıcı kavurma sonrası su liçine tabi tutulduğu ve amonyum sülfatla bakır, nikel ve kobaltın % 80'den fazlasının kazanıldığı belirtilmektedir. Sülfürik asitle bu metallerin % 90-100 oranında kazanılabildiği ve çözeltiye geçen demirin ekstraksiyon veriminin de % 60-80 civarında olduğu vurgulanmaktadır. Sülfürik asitle kavurma sonrası bir üst sıcaklıkta ikinci bir kavurmayla demir ekstraksiyonunun % 3'e kadar düşürülebildiği belirtilmektedir (Sukla vd., 1986).

Yapılan benzer bir çalışmada Ergani konverter cürufunun amonyum sülfat ve sülfürik asitle kavrulmasını takiben su liçi ile metallerin ekstraksiyonlarının incelendiği belirtilmektedir. Amonyum sülfat kavurmasıyla optimum şartlarda bakırın % 88'i ve kobaltın % 67'sinin ekstrakte edilebildiği, sülfürik asit durumunda ise Cu ve Co'nun sırasıyla % 88 ve % 96 arasında ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Hamamcı ve Ziyadanoğulları, 1991).

Bazı çalışmalarda sülfatlaştırma vasıtası olarak pirit gibi sülfür kükürdü içeren materyallerin kullanılma olanağı da araştırılmıştır. Bir çalışmada pirit-konverter cürufu karışımı kavruktan sonra elde edilen kalsinenin H_2SO_4 liçine tabi tutulduğu ve kalsinedeki bakırın % 95, kobaltın ise % 77 oranında ekstrakte edildiği belirtilmektedir (Kayadeniz ve Sağdık, 1981). Başka bir araştırmada aynı yöntemin primer reverber ve konverter cürufuna ve sekonder bakır üretimi cürufuna uygulandığı ve kobalt, nikel ve çinkonun sınırlı oranlarda kazanılmasına karşılık bakırın % 95'den fazlasının ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Tümen ve Bailey, 1990). Benzer bir çalışmada Küre cürufunda bakırın % 60, kobaltın % 70 oranında kazanılabildiği belirtilmektedir (Canbazoglu vd., 1985).

Sülfatlaştırma materyali olarak metal sülfatların da kullanılma imkanlarının araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Bir patent çalışmasında demir-II-sülfat kullanılarak reverber cürufunun kavrulması sonucu bakırın % 65-75'i, çinkonun % 30-50'sinin kazanılabildiği belirtilmektedir (Lindbland, 1977). Bir diğer çalışmada da sülfatlaştırma

materyali olarak bir demir-III-sülfat hidrat tuzunun kullanımıyla Ergani konverter cürufundan metallerin ekstraksiyonunun araştırıldığı ve optimum kavurma sıcaklığındaki bir kavurma işlemini takiben bir üst sıcaklıkta demir-III-sülfatın bozundurulmasıyla gerçekleştirilen kavurma sonrası elde edilen kalsinenin H_2SO_4 çözeltisi ile liçi sonrası Cu, Co, Ni ve Zn'nin sırasıyla % 98.3, % 69.09, % 57.3 ve % 92.64 oranında ekstrakte edildiği belirtilmektedir (Altundoğan ve Tümen, 1997).

Ziyadanoğulları (1992) Ergani konverter cürufu üzerine yaptığı bir çalışmada üç aşamalı bir işlemle metallerin ekstraksiyonunu incelemiştir. İlk aşamada H_2SO_4 çözeltisiyle karışım halindeki cüruftan H_2S gazı geçirilerek bir liç işlemiyle metallerin sınırlı liçini takiben, elde ettiği liç artığını 600-700 °C'de kavurmuş ve son aşamada kavurma ürününü su ile liç işlemine tabi tutarak bakırın tamamına yakını kobaltın ise % 70.7'sinin ekstrakte edebildiğini belirtmektedir.

Asetik asit gibi zayıf asitlerinde konverter cürufundan metallerin kazanılması amacıyla kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalardan birinde asetik asitle konverter cürufunun basınç altında liçi ile bakırın % 55 oranında ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir. Aynı çalışmada konverter cürufunun indirgeyici bir kavurmayı takiben asetik asitle liçi sonrası bakırın % 97, nikelinde % 20 oranında ekstraksiyonunun mümkün olduğu belirtilmektedir (Bodas ve Mathus, 1997).

Bakır izabe cüruflarından başta bakır olmak üzere değerli metallerin geri kazanılması için yapılan bir grup araştırmada yükseltgen ortamdaki liç çalışmalarından oluşmaktadır. Zira bakır izabe cüruflarındaki bakırın çoğu metalik veya sülfür bileşikleri yapısında olup, yükseltgenmeye müsaittir. Bu amaç için araştırılan liç reaktiflerinin başında demir (III) tuzları gelmektedir. Yapılan bir çalışmada reverber ve konverter cürufu demir -III- klorür ile liç edilmiş ve reverber cürufundan % 54 Cu, % 71 Ni, % 44 Co; konverter cürufundan % 92 Cu, % 28 Ni ve % 22 Co ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Anand vd., 1980). Konverter cürufunun önce indirgeyici kavurmaya tabi tutulup, daha sonra demir -III- klorür ile liçinin araştırıldığı başka bir çalışmada bakırın % 82, nikelin % 95 ve kobaltın % 80 oranında ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Anand vd., 1981).

Shelley (1975) yaptığı bir çalışmada cüruflardan bakırın ekstraksiyonunu demir-III-sülfat ve amonyak-amonyum karbonat karışımıyla ayrı ayrı mukayeseli liçini

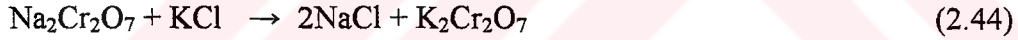
incelemiş ve sonuçta amonyak-amonyum karbonat karışımının daha iyi sonuç verdiğini belirtmiştir.

Bu çalışmada da çeşitli kimyasal proseslerde yükseltgen olarak kullanılan dikromatların liç vasıtası olarak kullanılmasıyla konverter cürufundan metallerin ekstraksiyon özellikleri araştırılmıştır.

2.7. Potasyum Dikromat Hakkında Bilgi

Krom (VI) bileşiklerinin tümü, en önemli krom bileşikleridir. Ticari olarak birincil öneme sahip olan ise sodyum dikromat bileşiğidir. Genellikle portakal renginde olup, granüle şekilde satılır. Formülü $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dir. Potasyum dikromat ise portakal kırmızısı renginde ve katı kristaller halinde elde edilmektedir. Tablo 2.9'da $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'ın bazı fiziksel özellikleri yer almaktadır (Snell-Etre, 1970).

Potasyum dikromat, sodyum tuzlarının üretimine benzer bir şekilde üretilir. Burada krom cevheri, sodyum karbonat yerine potasyum karbonatla kavrularak potasyum kromat veya dikromat elde edilir. Ancak sodyum dikromat ve potasyum klorürden, potasyum dikromat üretilmesi daha ekonomik olmaktadır. Reaksiyon şu şekilde oluşmaktadır.



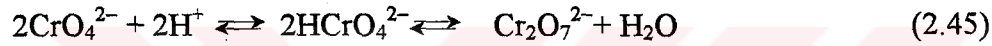
Bu tuzların sıcak çözeltilerinden potasyum dikromat soğutularak kristallenir. Sodyum klorür çözeltisi ise sonradan buharlaştırılır. Potasyum dikromat kristalleri alışılmış usullerle santrifüj edilir, yıkanır ve kurutulur. Sodyum klorür kristalleri ayrılır, yıkanır, ve ana çözeltiliye geri gönderilmek üzere bir sonraki hücrelere aktarılır.

Potasyum dikromat % 99.9 saflığa kadar üretilir. İçindeki klor oranı maksimum % 0.06, sülfat oranı ise % 0.01 dir (Kirk-Othmer, 1964).

Bu çalışmada potasyum dikromat liç reaktifi olarak kullanıldığından, Cr(VI) bileşiklerinin çözelti kimyası önem arz eder. Değişik türden kromat anyonunun ortamdaki konsantrasyonu pH ve Cr (VI) konsantrasyonuna bağlıdır. Örneğin $\text{pH} > 8$ de Cr(VI)'nın tamamına yakını CrO_4^{2-} halindeyken pH 2-8 aralığında HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ denge karışımı mevcuttur (Kirk-Othmer, 1993).

Tablo 2.9. Potasyum Dikromatın Bazı Fiziksel Özellikleri

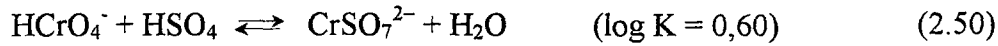
Ticari adı	Potasyum dikromat
Formülü	$K_2Cr_2O_7$
Rengi	Parlak portakal kırmızısı
Spesifik yoğunluğu (25/4 °C)	2,676
Kristal sistemi	Triklinik
Erime noktası (susuz)	398 °C
Faz dönüşümü (°C)	Monokliniğe dönüşür 241,6
Çözünürlüğü (su içinde gr/100 gr çözelti)	
20 °C ta	11,35
60 °C ta	30,75
100 °C ta	50,0
% 10 luk çözeltinin 25 °C deki pH' sı	3,57



Cr (VI) için yararlı denge bilgileri aşağıda verilmiştir (Kirk-Othmer, 1993).



Bu dengeler HNO_3 ve $HClO_4$ çözeltisinde geçerlidir. Diğer asitlerde aşağıdaki gibi kompleksler meydana gelir (Kirk-Othmer, 1993).



Dikromat iyonu bazik ortamda kromata dönüşür.



Ayrıca Cr (VI) bileşikleri sulu ortamda indirgenlerin varlığında kolayca indirgenerek Cr (III) bileşiklerini oluşturur. Bunun dışında kromun +2, +4 ve +5 oksidasyon basamağındaki bileşikleri de mevcut olup, bunlar kararsız yapılar olduğundan +3 ve +6 oksidasyon basamağındaki bileşiklere kolayca dönüşürler.

Cr (VI) bileşiklerinin bilinen en önemli özellikleri şüphesiz ki yükseltgen özellikleridir. Bu nedenle pek çok kimyasal proseste bir yükseltgeme vasıtası olarak kullanılırlar. Bu çalışmada da konverter curufundan metallerin ekstraksiyonu amacıyla kullanılma imkanları araştırılmıştır.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Curufların Temini, Hazırlanması ve Analizi

Deneylelerde iki farklı tesisten elde edilen konverter curufu örnekleri kullanıldı. Bunlardan ilki çalıştığı dönemlerde Etibank Ergani Bakır İşletmeleri'nden (EBİ) (Maden-Elazığ), ikincisi ise Karadeniz Bakır İşletmeleri'nden (KBİ) (Samsun) temin edilen konverter curuflarıdır. Tesislerdeki curuf sahalarından örnekleme usullerine uygun olarak yaklaşık 10'ar kg ağırlığında alınan curuflar iri parçalar halinde olduğu için önce bir çeneli kırıcı yardımıyla kırıldı. Daha sonra yine örnek alma usullerine uygun olarak içerisinden alınan yaklaşık 3 kg'lık curuf örnekleri, bir bilyalı değirmende tamamı 200 mesh'lik elekten geçecek şekilde öğütüldü. Bu ana curuf örneğinin yanında, bir miktar örnek de partikül boyutunun etkisinin inceleneceği deneylelerde kullanılmak üzere hazırlandı. Bunun için de yaklaşık 500'er gr'lık kırılmış curuf örnekleri, öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra 100, 140, 170, 200 ve 325 mesh'lik eleklerden oluşan bir seri elekten elenerek farklı boyut fraksiyonlarında örnekler hazırlandı. Öğütülüp elenmiş bu curuf örnekleri iyice homojenize edilip 100 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutulduktan sonra deneylelerde kullanılmak üzere, sıkı kapaklı kaplarda muhafaza edildi.

Curufların kızdırma kaybı analizleri için, sabit tartıma getirilmiş porselen kapsüllerde hassas bir şekilde tartılan 10.0 g'lık curuf örnekleri 1000 °C sıcaklığındaki fırında önce 2 saat süreyle ısıtıldı, bu ısıtma sırasında 30 dk'da bir fırından alınan kapsül muhtevaları karıştırıldı. Bu iki saatin sonunda fırından alınarak desikatörde soğutulan ve tartılan örnekler tekrar fırına kondu. Bu işlem 30 dk'da bir ve sabit tartıma ulaşınca kadar devam ettirildi. Sabit tartıma ulaşıldıktan sonra belirlenen son ağırlıklar başlangıç ağırlıklarıyla kıyaslanarak kızdırma kayıpları % olarak ifade edildi.

Curufların Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn gibi metaller yönünden kimyasal analizleri, alınan örneklerin LiBO_2 eritisi- HNO_3 çözünürleştirme tekniği ile tamamen sıvı faza alınmasını takiben atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirildi (Bailey ve Woods, 1974). Bunun için kuru ve temiz bir platin kroze içerisinde 0.1 ± 0.005 g ağırlığında hassas olarak tartılmış curuf örneklerine önce 0.5 g civarında LiBO_2 ilave edilerek bir spatül yardımıyla iyice karıştırıldı. Daha sonra bu karışımın

yüzeyi tamamen kaplanacak şekilde 0.5 g LiBO_2 tartılarak yüzeye yayıldı. Elde edilen eritişe hazır örnek, sıcaklığı 900-1000 °C civarında olan elektrik fırınına konuldu. Eritişin gerçekleştirilebilmesi için fırında 15-20 dk bekletildikten sonra fırından alınan kroze muhteviyatı bekletilmeden içerisinde 60 ml % 15'lik HNO_3 çözeltisi bulunan bir behere aktarıldı. Daha sonra kroze de beher içerisine atılarak, bir manyetik karıştırıcı-ısıtıcı yardımıyla liç işlemine tabi tutuldu. Liç işlemi boyunca karışım kaynamanın olmayacağı bir sıcaklığa kadar ısıtılırken bir yandan da bir manyetik balık yardımıyla karıştırıldı. Bu işleme çözünmemiş madde kalmayıncaya kadar devam edildi. İşlem bitiminde çözeltiyle temas halinde bulunan kroze, dikkatle ve saf su ile yıkanarak alındı ve çözelti soğumaya bırakıldı. Soğumuş olan çözelti bir balon jojeye aktarılarak 100 ml son hacmine destile su ile tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler, daha sonra AAS ile analiz edildi. Her bir curuf örneği için 10 paralel örnek ile analizler gerçekleştirildi ve sonuçların ortalamaları alındı.

Curufların kükürt içeriklerinin belirlenmesi gravimetrik olarak BaSO_4 yöntemiyle gerçekleştirildi (Erdem ve Baykut, 1968). Bunun için curuf örneklerinden 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 kağıdından süzüldü. Kalıntı önce soğuk, sonra sıcak su ile yıkandı. Oluşan süzüntüler ısıtıldı ve 50 ml % 10'luk NH_3 çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Çökeltiyi içeren karışım 70 °C'de 15-20 dk ısıtıldıktan sonra tekrar süzüldü. Alınan süzüntü HCl ile metil oranj indikatörlüğünde nötralize edildi. Nötralize edilmiş bu çözeltiye 100 ml kaynar suda 10 g BaCl_2 'ün çözülmesiyle hazırlanan çözelti yavaş yavaş ilave edilerek BaSO_4 'ün çökmesi sağlandı. Çökme olayının tamamlanması için bir süre bekletilen karışım kül içeriği çok düşük olan ve belli olan bir mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Çökeleği içeren süzgeç kağıdı önce kurutuldu. Sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroszeye alınan süzgeç kağıdı, önce bek alevinde sonra da kül fırınında 900 °C'de yakılarak elde edilen kalıntının tartılmasıyla BaSO_4 miktarı belirlendi. Buradan da kükürt miktarı hesaplanarak ve analizde kullanılan curuf miktarı göz önüne alınarak % kükürt içeriği hesaplandı.

Curufların Al ve Si içerikleri, Elazığ Altınova Çimento Fabrikası Laboratuvarları'nda yaptırılan gravimetrik analizler ile belirlendi.

Çalışmaya konu olan Ergani ve Karadeniz Bakır İşletmeleri curufları, mineralojik yapılarının ortaya konması amacıyla X-Işını Difraksiyon (XRD) analizlerine tabi tutuldu. Curufların XRD analizleri TÜBİTAK-MAM laboratuvarlarında bulunan Shimadzu XRD-6000 model XRD cihazı kullanılarak yapıldı. XRD analizlerinin yapılması sırasında uygulanan şartlar Ek. 1'de verilmiştir. Bu şartlarda alınan XRD patternlerini oluşturan piklere karşılık gelen “d” değerleri ve “2 θ ” değerleri, JCPDS-ICCD kartları yardımıyla değerlendirilerek örneklerde mevcut mineral fazları belirlendi.

3.2. Potasyum Dikromat Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan liç çözeltileri % 99.5 saflıktaki $K_2Cr_2O_7$ (Riedel De Haan,12255) tuzundan hazırlandı. Farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler, gerekli olan $K_2Cr_2O_7$ miktarları hesaplandıktan sonra dikkatli bir şekilde tartılıp bir balon joje içinde bir miktar deiyonize suda çözüldükten sonra yine deiyonize su kullanılarak son hacimlerine tamamlandı. Sülfürik asit içeren liç çözeltileri hazırlanırken son hacimlere tamamlama öncesi gerekli miktar ve konsantrasyondaki H_2SO_4 çözeltileri ilave edildi.

3.3. Deneysel Çalışma

Bu çalışma, konverter curufunun yapısında önemli oranlarda bulunması muhtemel olan bakır, kobalt, nikel ve çinko gibi metallerin, önemli bir yükseltgen reaktif olan potasyum dikromat yardımıyla liçinin incelenmesi amacını taşımaktadır. Partikül boyutunun etkisinin araştırıldığı deneyler dışındaki tüm liç deneyleri -200 mesh fraksiyonundaki curuf örnekleriyle gerçekleştirildi. Bütün liç deneyleri 250 ml hacmindeki kapaklı erlenlerde, belirli konsantrasyonlarda potasyum dikromat ve sülfürik asit içeren 100 ml hacmindeki liç çözeltileriyle belirli miktarlarda curuf örneklerinin temas ettirilmesi suretiyle gerçekleştirildi. Curuf örnekleriyle liç çözeltilerinin teması, sabit sıcaklığı temin edebilmek amacıyla bir su banyosu ile teçhiz edilmiş olan dikey salınlı bir çalkalayıcı (Stuart Scientific SF1 Model) kullanılarak

yaklaşık 400 ± 20 salınım/dk çalkalama hızında gerçekleştirildi. Deneyler için hazırlanan liç çözeltileri, curuf örnekleri ilave edilmeden önce su banyosu içerisine yerleştirilerek ön görülen sıcaklığa sahip olmaları temin edildi. Daha sonra curuf örnekleri ilave edilip erlenler sıkıca kapatılarak belirli sürelerde çalkalama işlemi gerçekleştirildi. Çalkalama süreleri sonunda alınan karışımların pH'ları ölçüldü ve bekletilmeden mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen süzüntüler analize kadar muhafaza edilmek üzere kapaklı kaplara alındı ve 1 ml derişik HNO_3 çözeltisi ile asitlendirildi. Daha sonra süzüntülerde Cu, Co, Fe, Ni ve Zn analizleri gerçekleştirildi.

İlk grup deneylerde Karadeniz ve Ergani Bakır işletmeleri'nden temin edilen konverter curufu örneklerinden metallerin ekstraksiyonu üzerine dikromat konsantrasyonunun ve ortamdaki asit konsantrasyonunun etkileri incelendi. Öncelikle dikromat liçinin sülfürik asit liçine göre avantajı olup olmadığının belirlenmesi için, potasyum dikromat içermeyen farklı konsantrasyonlardaki sülfürik asit çözeltileriyle curufların liçi araştırıldı. Bu amaçla 1.0 g konverter curufu örnekleri ve 100 ml hacmindeki 0.025-1.0 M arasında değişen konsantrasyonlara sahip H_2SO_4 çözeltileriyle 25°C 'de 120 dk süreyle liç deneyleri gerçekleştirildi. Daha sonra 0.025-1.0 M arasında değişen konsantrasyonlarda H_2SO_4 ve 0.01-0.25 M arasında değişen konsantrasyonlarda $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ içeren liç çözeltileriyle aynı şartlarda liç deneyleri gerçekleştirilerek metallerin ekstraksiyonu için en uygun liç karışımı belirlendi. Daha sonraki deneylerde, belirlenen bu bileşime sahip liç çözeltileri kullanıldı.

Curuflardan metallerin ekstraksiyonuna sıcaklık ve sürenin etkileri birlikte incelenmiştir. Bunun için en uygun H_2SO_4 ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ içeriğine sahip olan liç çözeltileri 10 g/l curuf dozunda, $25-70^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda 5-240 dk süreyle temas ettirildi. Bu şekilde gerçekleştirilen deneylerle sıcaklık ve sürenin etkisi ortaya konurken liç kinetiği hakkında bilgiler de elde edilmiş oldu.

Curuflardan metallerin ekstraksiyon kinetiği üzerine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla, en uygun miktarda H_2SO_4 yanında, 0.025, 0.050 ve 0.1 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ içeren çözeltilerle 25°C 'de ve 10 g/l curuf dozunda 5-240 dk arasında değişen sürelerde liç deneyleri yapıldı.

Metallerin ekstraksiyonuna curuf dozunun etkisini incelemek amacıyla 1 g curuf örnekleriyle ve 10 g/l curuf dozu için daha önceden belirlenen en uygun konsantrasyonlara eşdeğer miktarda H_2SO_4 ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ içeren 25-200 ml hacmindeki

çözeltilerle 70 °C'de 120 dk süreyle liç deneyleri gerçekleştirildi. Böylelikle curuf dozunun etkisi 5-40 g/l arasındaki değerler için incelenmiş oldu.

Son olarak, curuflardan metallerin ekstraksiyonu üzerine partikül boyutunun etkisi incelendi. Bunun için -100+140, -140+170, -170+200, -200+325 ve -325 mesh fraksiyonuna sahip curuf örnekleri 70 °C'de ve 10 g/l curuf dozunda 120 dk süreyle liç deneylerine tabi tutuldu.

Ayrıca deneysel sonuçların değerlendirilmesi sırasında açıklayıcı bilgiler elde etmek üzere, -200 mesh curuf örneklerinin, 10 g/l dozunda 70 °C'de ve en uygun H₂SO₄ ve K₂Cr₂O₇ konsantrasyonlarında 120 dk süreyle liç sonrası elde edilen liç artıkları 100 °C'de 4 st kurutulduktan sonra XRD analizlerine tabi tutuldu.

Bütün deneyler paralel iki örnekte yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar arasındaki farklar $\pm\% 5$ 'i aştığı durumlarda deneyler tekrar edilmiştir.

3.4. Çözeltilerin Analizi

Curufların metaller yönünden bileşimlerinin belirlenmesi için LiBO₂ eritisi-HNO₃ çözünürleştirme yöntemiyle hazırlanan çözeltilerde ve liç deneyleri sonrası elde edilen çözeltilerdeki metal analizleri Perkin-Elmer 370 model AAS ile gerçekleştirildi. Bunun için, öncelikle metallerin alevli AAS analizleri için ön görülen lineer tayin aralıklarındaki standartları, cihazın kataloğunda verilen yöntemler ve kullanılması istenen spektroskopik saflıktaki metal bileşikler kullanılarak hazırlandı (Perkin-Elmer, 1976). Ancak girişimleri önlemek için eritiş çözeltilerinin analizinde kullanılan standartlara analiz sırasındaki konsantrasyonlara eşdeğer oranlarda LiBO₂, liç çözeltilerinin analizi sırasında kullanılan standartlara da eşdeğer oranlarda K₂Cr₂O₇ ilave edildi. Metallerin AAS ile analizinde kullanılan şartlar Ek.1'de verilmiştir.

Çözeltiler, analizi sırasında gerektiğinde seyreltildi ve bunlar için okunan absorbans değerlerinden, standartlar için elde edilen lineer konsantrasyon-absorbans ilişkileri kullanılarak ve seyrelme oranları da göz önüne alınarak çözeltideki konsantrasyonlar hesaplandı. Gerek standartların hazırlanmasında gerekse analizler için yapılan bütün seyreltmelerde deiyonize su kullanıldı.

Bu şekilde çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesinden sonra, curufların bileşimi, eritişlerde kullanılan örnek miktarları ve eritiş çözeltisi hacmi göz önüne

alınarak bir geri hesap ile belirlendi. Elde edilen bileşimler, % bileşim veya mg/kg olarak ifade edildi. Böylece curufun çeşitli metaller yönünden bileşimleri ortaya konmuş oldu.

Benzer şekilde liç çözeltilerinin konsantrasyonları ve hacimleri dikkate alınarak çözeltiliye geçen her bir metalin miktarı hesaplandıktan sonra, liç işleminde kullanılan curufun bileşimi ve miktarı da göz önüne alınarak metal ekstraksiyon verimleri hesaplandı ve % olarak ifade edildi.



4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Curufların Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan Ergani ve Karadeniz Bakır işletmeleri'ne ait konverter curuflarının kimyasal bileşimleri Tablo 4.1'de görülmektedir. Curufların analiz sonuçlarından anlaşıldığı üzere her iki konverter curufu örneği, kimyasal bileşim açısından birbirine benzerdir. Sadece EBI curufunun bakır içeriği daha yüksek iken diğer taraftan KBI curufu da çinko açısından daha zengindir. Ayrıca EBI curufundaki kobalt miktarının kayda değer seviyede olduğu da açıktır. Diğer taraftan her iki curufun Cr, Mn ve Ni gibi değerli metalleri oldukça düşük oranlarda içerdiği görülmektedir. EBI konverter curufu % 4.36 Cu, % 0.65 Zn ve % 0.45'lik Co içeriği nedeniyle bu metaller için birer kaynak olarak düşünülebilir. Diğer taraftan KBI curufu da % 2.94'lük Cu ve % 2.29'lük Zn içeriği nedeniyle benzer şekilde bu metaller için önemli bir kaynak teşkil eder.

Tablo 4.1. Deneylerde Kullanılan Curufların Bileşimi

Bileşen	Curuf Bileşimleri	
	EBİ	KBI
Al	% 1.54	% 1.38
Co	% 0.45	370 mg/kg
Cr	180 mg/kg	140 mg/kg
Cu	% 4.36	% 2.94
Fe	% 52.18	% 51.68
Mn	190 mg/kg	200 mg/kg
Ni	910 mg/kg	500 mg/kg
Pb	920 mg/kg	% 0.41
S	% 1.92	% 0.77
Si	% 8.72	% 11.08
Zn	% 0.64	% 2.29
*K.K. (100-1000°C)	-% 5.39	-% 4.38

*K.K: Kızdırma Kaybı

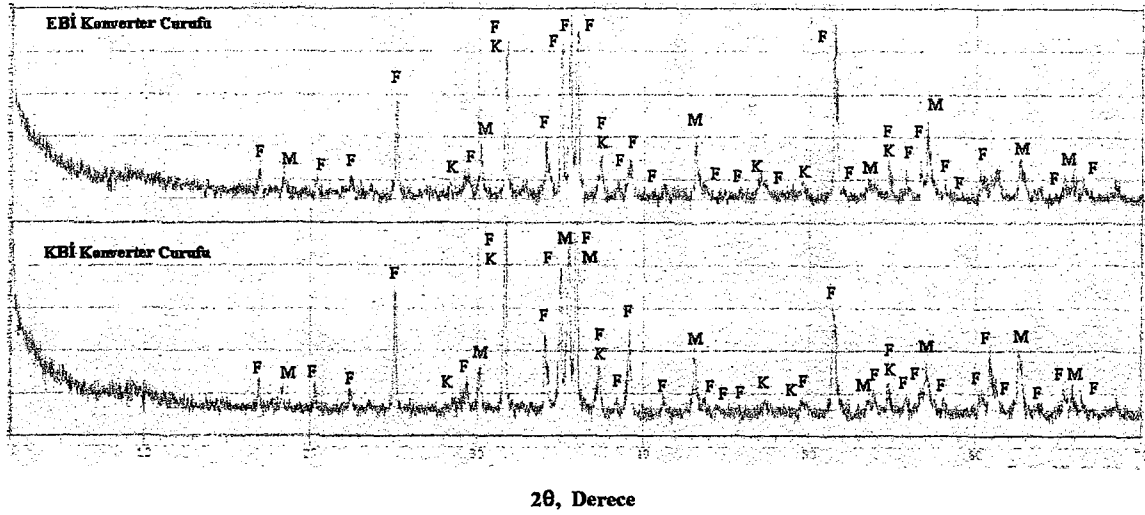
Şüphesiz ki curuf bileşimlerindeki farklılıklar, üretimde ham madde olarak kullanılan cevherlerin bileşimi ve karakterinin yanında önemli ölçüde üretim teknolojisi ve işletme şartlarıyla alakalıdır. Örneğin EBİ çalıştığı dönemlerde izabe işleminde reverber yöntemini kullanırken, KBİ ise flaş izabe fırını kullanmaktadır. KBİ curufunun kükürt içeriğinin EBİ curufuna göre düşük oluşu ve EBİ curufuyla kaybolan bakır miktarının daha yüksek oluşunun muhtemel nedenlerinden biri budur. Zira bakırın kükürde karşı ilgisinin diğer metallere göre oldukça yüksek olması, curuftaki kükürt miktarının yüksek olması durumunda konverter curufuyla birlikte sürüklenen bakır kaybını artıracaktır.

Curufların kızdırma kayıplarının negatif çıkması, kızdırma sonrası ağırlık artışı olduğuna işaret etmektedir. Bu durum fırın atmosferinin etkisiyle fayalit ve manyetit yapısındaki demir-II-oksidin havanın oksijenini alarak demir-III-okside dönüşmesi ve buna benzer oksidasyon olaylarının meydana gelmesi sonucu olabilir. Zira kızdırma kaybı çalışması sonunda curuf örneklerinin renklerindeki siyahtan koyu kahveye doğru olan değişim bu düşüncayı desteklemektedir.

Her iki curuf örneği ayrıca mineralojik yapılarının belirlenmesi amacıyla XRD analizlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen XRD difraktogramları ve belirlenen mineral fazları Şekil 4.1’de görülmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi EBİ ve KBİ curuflarında gözlenen ana mineral fazları manyetit (Fe_3O_4) ve fayalittir (Fe_2SiO_4). Ayrıca her iki curuf örneğinde minör bir mineral fazı olarak kalkositin (Cu_2S) varlığı tespit edilmiştir. Bilindiği üzere konverter curufunda bakırın, her ne kadar XRD analizlerinde gözlenemese de, sülfürlü mineral fazlarının yanında oksidik ve metalik formlarda da bulunması mümkündür. XRD analizler sonuçlarından Co ve Zn gibi önemli diğer minör komponentlerin curufta hangi mineral yapılarında bulunduğu hakkında bilgi edinilememiştir. Bu komponentlerin fayalit ve manyetit örgüsü içerisine hapsedilmiş vaziyette bulunduğu düşünülmektedir.

4.2. Liç Çalışmaları

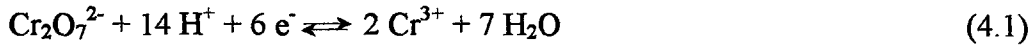
Bilindiği üzere dikromat veya kromat halindeki Cr(VI) bileşikler kuvvetli yükseltgen etkiye sahiptir. Daha önce de bahsedildiği gibi piritin potasyum dikromatla (Antonijevic vd., 1993) ve molibdenit konsantrelerinde, sülfürlü mineralleri



Şekil 4.1. EBİ ve KBİ konverter curuflarının XRD difraktogramları ve belirlenen mineral fazları (F: Fayalit, M: Manyetit, K: Kalkosit).

halinde bulunan bakırın sodyum dikromatla (Ruiz ve Padilla, 1998) yükseltgenmesi üzerine çalışmalar yapıldığı belirtilmektedir. Konverter curufundaki bakırın da kısmen metalik, kısmen de kalkosit (Cu_2S) ve kovellit (CuS) yapısında olma ihtimali göz önüne alındığında, sulu ortamda yükseltgenerek çözelti ortamına alınmasının muhtemel olduğu görülmektedir.

Dikromatların yükseltgeme vasıtası olarak kullanılabilmesi hususunda,



katodik reaksiyonunun standart redoks potansiyeli (E°) +1.33 V'dur. Bu değerin, yükseltgen liç uygulamalarında sıklıkla kullanılan Fe^{3+} ($E^\circ = +0.771 \text{ V}$) iyonununki ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir (Jackson, 1986).

Diğer taraftan curuftaki mevcut bakır fazlarının yükseltgenmesi için meydana gelen anodik reaksiyonlar, metalik bakır durumunda:



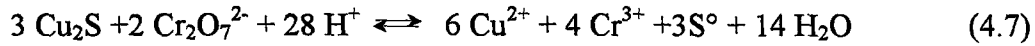
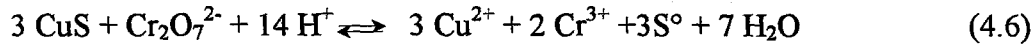
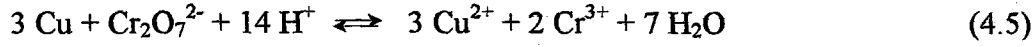
Kovellit durumunda:



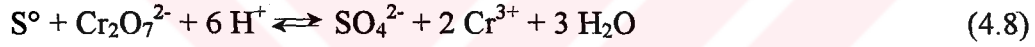
Kalkosit durumunda



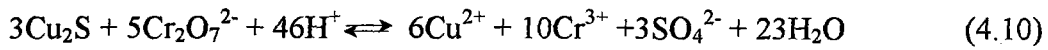
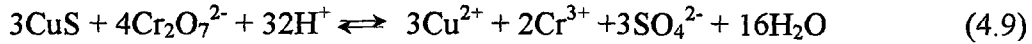
Şeklinde ifade edilebilir. Bu takdirde toplam reaksiyonlar olarak:



yazılabilir. Görüldüğü üzere elementel sülfürün oluşması söz konusudur. Elementel sülfürün de aşağıdaki reaksiyon gereği sülfata yükseltgenmesi mümkündür.

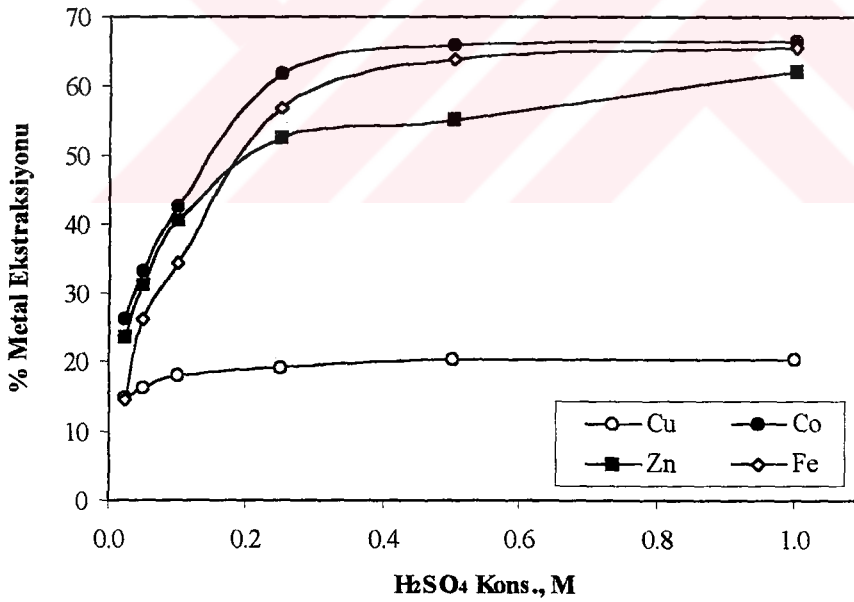


Böylece bakırın kalkosit ve kovellit gibi sülfürlü mineraller halinde bulunması durumunda konverter curufundan dikromat liçi ile çözünmesi için toplam reaksiyonlar:

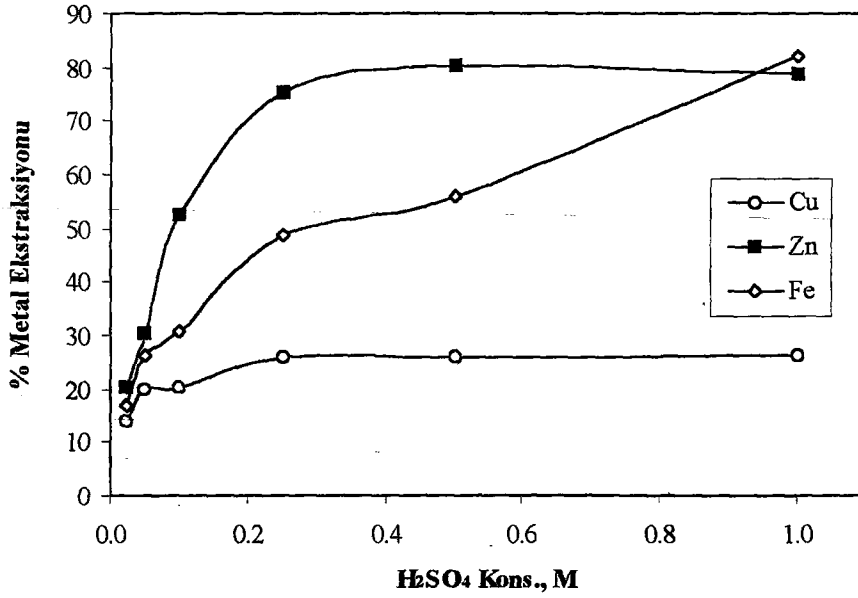


şeklinde yazılabilir. Görüldüğü gibi dikromatın yükseltgen olarak etki edebilmesi için ortamın asidik olması gerekmektedir. Şüphesiz yükseltgenmenin sağlanabilmesi için ortama eklenen asidin de, özellikle oksidik minerallerin liçine sebep olması söz konusudur. Bu nedenle dikromat çözeltileriyle liç çalışmalarına geçilmeden önce konverter curufu örnekleri sadece farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 içeren çözeltilerle liç deneylerine tabi tutuldu. EBİ ve KBİ konverter curuflarının farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 çözeltileriyle liçi sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri sırasıyla Şekil 4.2 ve 4.3'de görülmektedir.

Daha önce curufların analizi bölümünde belirtildiği gibi EBİ konverter curufu değerli metal olarak kayda değer oranlarda Cu, Co ve Zn içermesi nedeniyle liç çalışmalarında bu metallerin yanında ana komponent olarak Fe'nin ekstraksiyon sonuçları verilmiştir. Bu metallerin dışında Ni ve Mn gibi metallerde takip edilmekle beraber liç çözeltisinde çok düşük konsantrasyonlar oluşturduğundan bu metallere ait sonuçlar verilmemiştir. Benzer durum KBİ konverter curufu için de söz konusu olup, bu curuf için de sadece Cu, Zn ve Fe'nin ekstraksiyon sonuçları verilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi artan asit konsantrasyonuyla Cu dışındaki metallerin ekstraksiyon verimleri önemli oranlarda artmaktadır. EBİ konverter curufu için 0.025 M H_2SO_4 çözeltisiyle elde edilen Cu, Co, Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 14.87, % 26.74, % 23.76 ve % 14.7 iken bu değerler 1.0 M H_2SO_4 çözeltisi için sırasıyla % 20.5, % 66.57, % 62.14 ve % 65.77 olarak gerçekleşmiştir. KBİ Curufu için ise Cu, Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri 0.025 ve 1.0 M konsantrasyonundaki H_2SO_4 çözeltileri için sırasıyla % 13.89, % 20.20, % 16.69 ve % 26.14, % 78.61, % 82.31 olarak



Şekil 4.2. EBİ konverter curufunun farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 ile liçi sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri (-200 mesh curuf örneği; Sıcaklık 25 °C; Süre: 120 dk; Curuf Dozu: 10 g/l).



Şekil 4.3. KBİ konverter curufunun farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ ile liçi sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri (-200 mesh curuf örneği; Sıcaklık 25 °C; Süre: 120 dk; Curuf Dozu: 10 g/l).

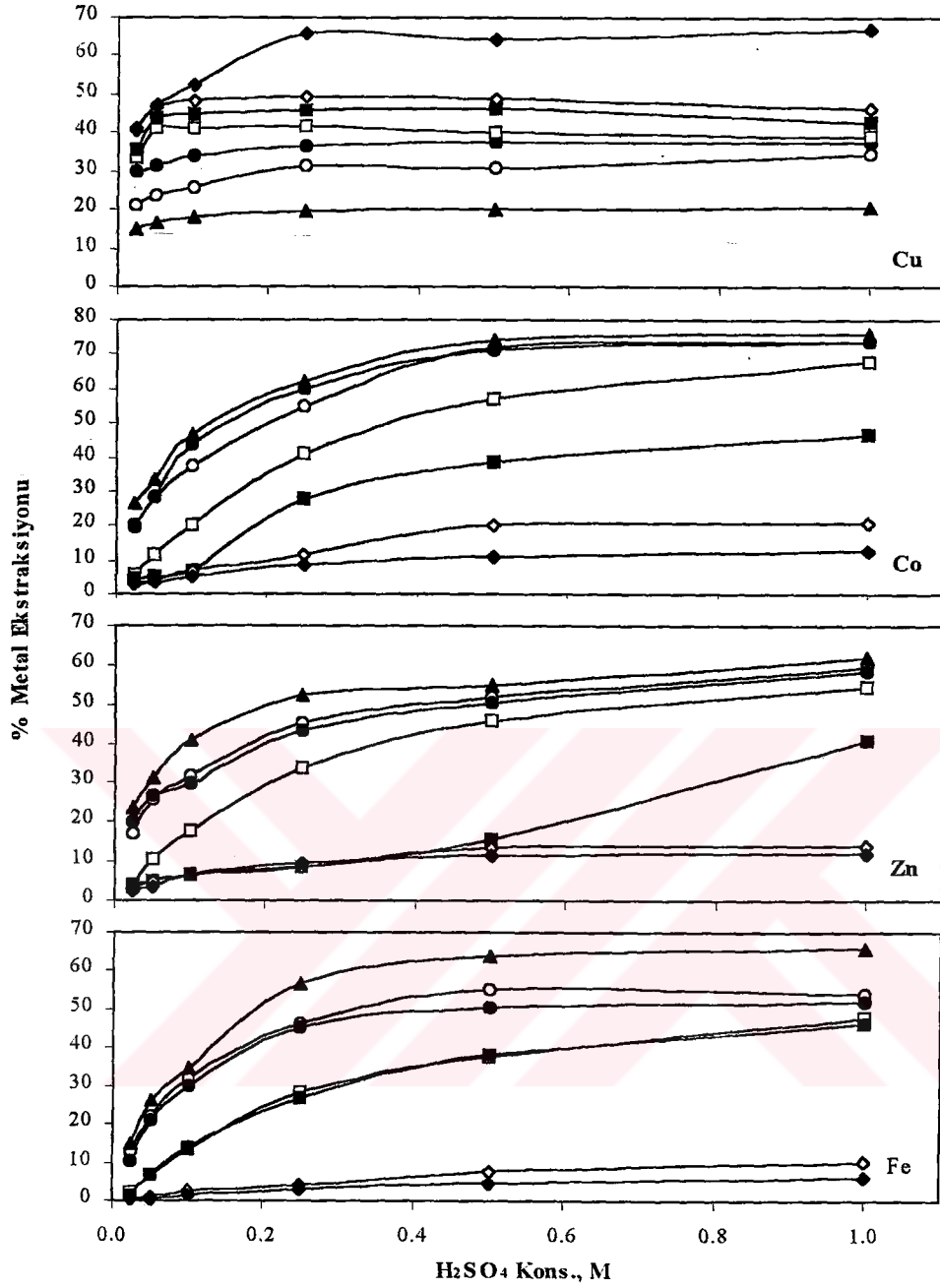
gerçekleşmiştir. Görüldüğü üzere H₂SO₄ konsantrasyonunun arttırılmasıyla Cu'nun ekstraksiyon veriminde önemli bir değişiklik gerçekleşmemektedir. Bu durum muhtemelen bakırın önemli bir kısmının sülfür yapısında olmasından dolayıdır. Diğer taraftan Fe'nin ekstraksiyon verimleriyle Co ve Zn ekstraksiyonu arasında bir paralellik olduğu gözlenmektedir. Bu da daha önce de değinildiği gibi muhtemelen söz konusu metallerin demirli mineral fazı örgüsü içerisinde dağılmış vaziyette bulunması ve demirin çözünmesiyle de serbestleşebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca asit liçi sonrası elde edilen çözeltilerin liç proseslerinde istenmeyen bir kirletici olan Fe bakımından oldukça zengin olduğu da açıktır. Örneğin 1.0 M H₂SO₄ çözeltisiyle yapılan liç işlemi sonunda EBİ ve KBİ curufları için elde edilen liç çözeltilerinin Fe içerikleri yaklaşık olarak sırasıyla 3.43 ve 4.25 g/l'dir.

Farklı konsantrasyonlarda dikromat ve sülfürik asit içeren çözeltilerle EBİ ve KBİ konverter curuflarının liçi sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5'de görülmektedir. Dikromatın metal ekstraksiyon verimleri üzerine etkisinin daha net görülebilmesi için sade sülfürik asit içeren çözeltilerle yapılan liç

deneylerinin sonuçları da şekillere dahil edilmiştir. Şekillerden açıkça görüldüğü gibi her iki curuf için de dikromat konsantrasyonunun ve asit konsantrasyonunun artışıyla Cu ekstraksiyon verimlerinde önemli artışlar gözlenmektedir. EBİ ve KBİ konverter curuflarından 1.0 M H_2SO_4 çözeltisi ile Cu'nun ekstraksiyon verimi sırasıyla % 20.50 ve % 26.54 iken aynı miktarda asidin yanında 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ içeren çözeltilerle yapılan liç deneyleri sonucu elde edilen Cu ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 66.80 ve % 57.04'dür. Burada dikkati çeken bir husus, asit liçi ile Cu ekstraksiyonunda KBİ curufundan Cu'un ekstraksiyon verimi daha yüksekken, dikromatlı ortamdaki liç sonrası EBİ curufundan ekstrakte edilen Cu miktarlarının daha fazla oluşudur. Bu durum muhtemelen curuflardaki Cu'nun metalik, oksit veya sülfür formundaki kesirlerinin farklı oluşuyla ilgilidir. Sonuçlardan edinilen izlenim, KBİ curufundaki oksidik bakır kesrinin EBİ curufundakine oranla daha yüksek olduğu şeklindedir. Benzer şekilde EBİ curufundaki metalik veya sülfür yapısındaki Cu kesrinin oksidik yapıda olana göre daha yüksek olduğu izlenimi doğmaktadır.

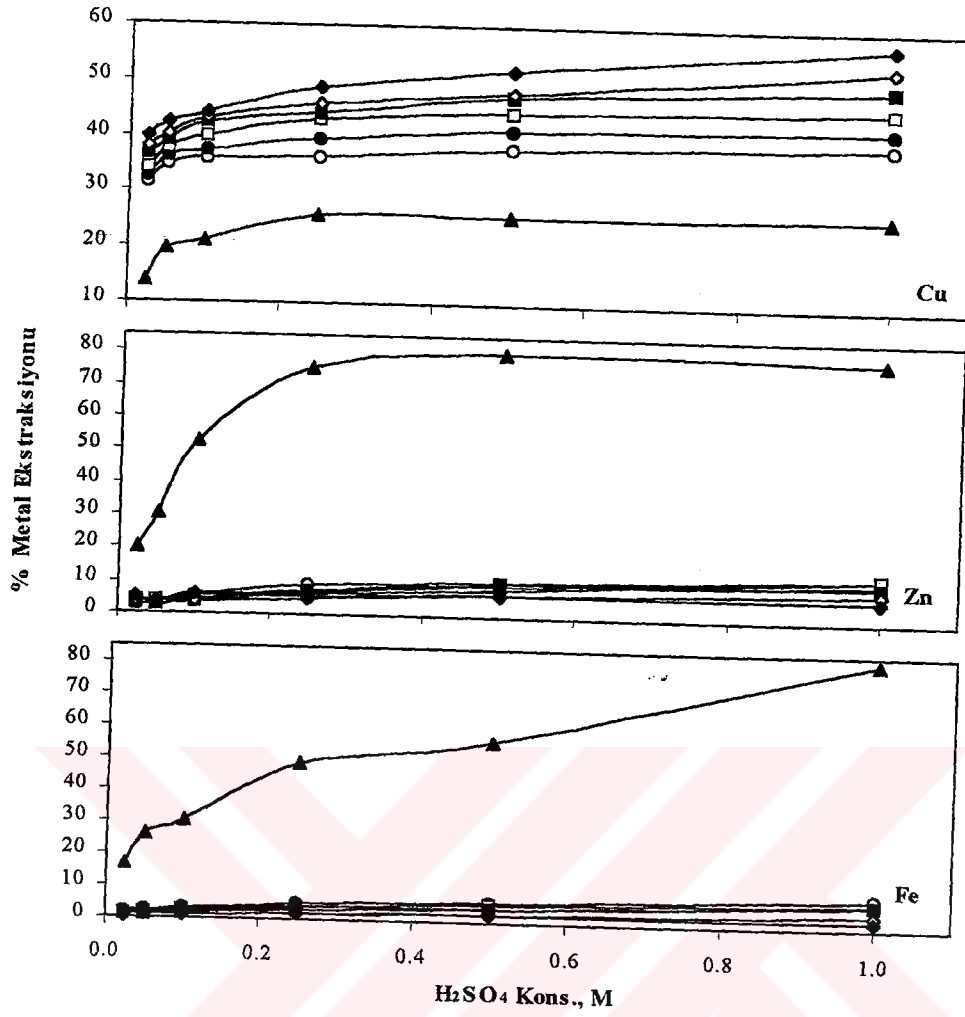
Dikromat içeren çözeltilerle yapılan liç deneylerinde dikkati çeken diğer önemli husus Cu dışındaki metallerin ekstraksiyon verimlerinin artan dikromat konsantrasyonu ile önemli oranda azalmasıdır. EBİ konverter curufu için 1.0 M H_2SO_4 içeren çözeltilerle elde edilen Co, Fe ve Zn ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 66.57, % 62.14 ve % 65.77 iken aynı miktarda asidin yanında 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ içeren çözeltiler için bu değerler sırasıyla % 12.74, % 6.10 ve % 12.09 olarak gerçekleşmiştir. KBİ curufu için ise aynı şartlarda Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri dikromatsız liç çözeltileri için sırasıyla % 78.61 ve % 82.31 iken 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ varlığında sırasıyla % 6.93 ve % 2.51'e kadar düşmektedir.

Yapısında demir bulunduran minerallerin asidik vasatta ve oksijen basıncı altında gerçekleştirilen oksidatif liçi sırasında, liç çözeltileri için önemli bir kirletici olan demirin çözeltiliye geçen miktarının azaltılabilme imkanının olduğu bilinmektedir. Uygulanan liç işlemi sırasında veya liç işlemini takip eden bir proses ile çözeltideki demirin konsantrasyonunun azaltılması için bilinen en yaygın prosesler jeotit, jarosit ve hematit prosesleridir (Davey ve Scott, 1976). Bu proseslerde genel amaç +3 oksidasyon basamağına yükseltgenmiş olan demirin yüksek hidroliz kabiliyetinden faydalanarak



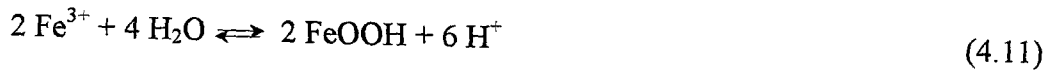
Şekil 4.4. EBİ konverter curufunun farklı konsantrasyonlarda K₂Cr₂O₇ ve H₂SO₄ içeren çözeltilerle liçi sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri (-200 mesh curuf örneği; Sıcaklık 25 °C; Süre: 120 dk; Curuf Dozu: 10 g/l; K₂Cr₂O₇ Kons. : ▲ 0 M, ○ 0.0025 M, ● 0.005 M, □ 0.01 M, ■ 0.025 M, ◇ 0.05 M, ◆ 0.1 M).

asidik vasatta çözünmeyen katı formlara dönüştürülmesidir. Söz konusu proseslerle demirin giderilmesi sırasında meydana gelen reaksiyonlar ve reaksiyon şartları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

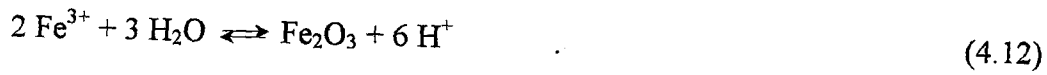


Şekil 4.5. KBİ konverter curufunun farklı konsantrasyonlarda K₂Cr₂O₇ ve H₂SO₄ içeren çözeltilerle liçi sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri (-200 mesh curuf örneği; Sıcaklık 25 °C; Süre: 120 dk; Curuf Dozu: 10 g/l; K₂Cr₂O₇ Kons. : ▲ 0 M, ○ 0.0025 M, ● 0.005 M, □ 0.01 M, ■ 0.025 M, ◇ 0.05 M, ◆ 0.1 M).

Jeotit oluşumu için,



ve hematit oluşumu için,

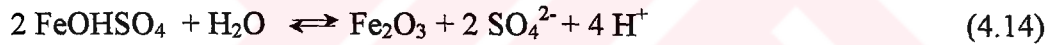


reaksiyonları yazılabilir. Aslında jeotit ve hematit oluşumunun birbirinden net olarak ayrılması güçtür. Zira oluşan jeotitin ortam şartlarına bağlı olarak asidik ortamda çözünerek hematitin çökmesi söz konusu olabilmektedir (Riveros ve Dutrizac, 1997). Hatta bazı araştırmacılar olayın daha kompleks olduğunu, ortamda şartlara bağlı olarak ara ürün olarak amorf ve kristal yapıları demir oksit ve hidroksitlerin oluşabileceği, ancak son ürünün hematit olduğunu belirtmektedirler (Filippou vd., 1997).

Diğer taraftan yapılan bir seri çalışmada yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen sülfürik asit liçi işlemi sırasında hematit oluşumunun kararsız bir bazik demir sülfat oluşumu üzerinden gerçekleştiği belirtilmektedir (Papangelakis vd., 1996; Rubisov ve Papangelakis, 1999; Rubisov ve Papangelakis, 2000). Buna göre ilk kademedeki,

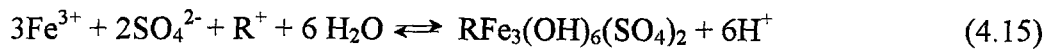


reaksiyonu ile oluşan FeOHSO_4 ikinci kademedeki hızlı bir şekilde hematite dönüşmektedir.



Böylece meydana gelen toplam reaksiyon 4.12 reaksiyonu olmaktadır. Başka bir çalışmada bu dönüşüm üzerinde asidin önemli katalitik etkisinin olduğu belirtilmektedir (Tindall ve Muir, 1998).

Son demir giderme prosesi olan jarosit prosesinde ise meydana gelen temel reaksiyon:



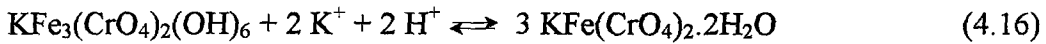
şeklinde gösterilebilir. Burada R, NH_4^+ , K^+ , Na^+ , H_3O^+ ve Rb^+ gibi tek değerlikli katyonlar olabilir (Jackson, 1986). Bu yöntem genellikle hidrometalurjik çinko üretimi sırasında demirin uzaklaştırılması amacıyla kullanılır (Swankar vd., 1996).

Her üç demir giderme yönteminin uygulanma şartları benzer olup, hidroksit çöktürmesinden farklı olarak asidik vasatta gerçekleştirilmenin yanında etkin bir

gidermenin sağlanması için 70 °C'nin üzerinde sıcaklıklarda yürütülürler. Jeotit prosesi pH 2-3.5 ve 70-100 °C'de, jarosit prosesi pH 1.5'in altında 90-100 °C'de ve hematit prosesi ise % 2 'ye kadar H₂SO₄ içeren çözeltilerle yaklaşık 200 °C civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (Davey ve Scott, 1976).

Bu demir giderme proseslerinin oluştuğu şartlar göz önüne alındığında demirin uzaklaşması için gerekli olan şartların konverter curufu örneklerinin asit içeren dikromat çözeltileriyle liçi sırasındaki şartlara benzerlik gösterdiği söylenebilir. Bu çalışmada kullanılan H₂SO₄'ün konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltilerin pH'ları 1.80 ile 0.2 arasında değişmektedir. Diğer taraftan ortamdaki dikromatın yükseltgen etkisi nedeniyle çözünen demirin tamamının +3 oksidasyon basamağında olması beklenir. Yukarıda bahsedilen giderme reaksiyonlarının hepsinin meydana gelmesi mümkün olmakla beraber sıcaklığın 25 °C olması nedeniyle etkin bir gidermenin oluşması mümkün görünmemektedir. Ancak dikromat konsantrasyonunun artışına bağlı olarak çözeltiye geçen demir miktarında azalmalara dikromatın hidroliz hızını arttırıcı etkisinin katkısı olduğu söylenebilir.

Baron vd. (1996) yaptıkları bir çalışmada yüksek asiditeye sahip ve yüksek Cr(VI) içeriğine sahip çözeltilerle kontamine olmuş topraklarda iki farklı demir kromat oluşumunu tespit ettiklerini belirtmişlerdir. Bu bileşiklerden ilki olan KFe₃(CrO₄)₂(OH)₆'nın potasyum jarositin kromat analogu olduğunu ve kromat ile doygunluk durumunda aşağıdaki reaksiyon gereği KFe(CrO₄)₂.2H₂O bileşiğini oluşturduğunu belirtmişlerdir:



Aynı araştırmacılar yaptıkları bir dizi çalışma ile bu bileşikleri sentetik olarak elde etmiş ve termodinamik özelliklerini incelemişlerdir (Baron ve Palmer, 1996; Baron ve Palmer, 1998). Bu çalışmalar sonucunda K-Fe(III)-Cr(VI)-H₂O sistemi için pH'ya ve log[K⁺]+2log[Cr(VI)] değerlerine bağlı olarak bir faz diyagramı ortaya koymuşlardır. Bizim deney şartlarımız bu diagrama uygulandığında düşük sıcaklıklarda bile KFe(CrO₄)₂.2H₂O bileşiğinin oluşumunun mümkün olduğu görülmektedir.

Yapılan benzer başka bir çalışmada Cr(VI)/Fe(III) sisteminin 1-9 arasındaki farklı pH'larda oluşturduğu çökeltiler spektroskopik olarak karakterize edilmiştir.

Çalışmada pH 1.5-2.5 arasında FeOHCrO_4 formülüne sahip bir bazik kromatın oluştuğunu, pH 2.5-3.5 arasında $\text{FeOHCrO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ yapısında karışık bir çökeleğin, daha yüksek pH'larda ise beklendiği üzere $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün teşekkül ettiği belirtilmektedir (Olazabal vd., 1997).

Yapılan bu çalışmalar ışığında artan dikromat konsantrasyonuyla demir ekstraksiyonlarındaki düşmenin oluşan demir kromat fazlarıyla da ilişkili olmasının muhtemel olduğu söylenebilir. Diğer taraftan EBI konverter curufunda demire paralel olarak kobalt ekstraksiyonundaki azalmaların da periyodik cetvelde aynı grup elementler olmaları itibarıyla özelliklerinin benzer olmasından dolayı olduğu söylenebilir.

İzaha ihtiyaç duyan durumlardan biri de EBI ve KBI konverter curuflarının liçi sırasında çözeltiye geçen Zn miktarlarının da artan dikromat konsantrasyonuyla azalma göstermesidir. Literatürde çinko kromatların sulu çözeltideki oluşumu ve davranışı ile ilgili sınırlı bilgi olmakla beraber, çinko kromatların suda çözünmediği konsantre asitlerde çözüldüğü bilinmektedir. Dolayısıyla çinko ekstraksiyon verimindeki azalmaların çinko kromatların oluşumuyla ilgili olması muhtemeldir. Bunun dışında sulu ortamda meydana gelebilecek adsorpsiyon olaylarının da göz önüne alınması gerekir. Asidik vasatın katı yüzeyini pozitif olarak yüklemesi, negatif yüklü kromat ve bikromat anyonlarının yüzeye adsorpsiyonuyla yüzeyi pasifleştirmesi mümkündür. Antonijevic vd. (1993) potasyum dikromat ile piritin sulu ortamda oksidasyonunu araştırdıkları çalışmada, oksidasyon hızının dikromat konsantrasyonunun artmasıyla değişmediğini ve bu durumunda dikromatın yüzeye kuvvetli bir şekilde adsorpsiyonunun bir sonucu olduğunu belirtmektedirler. Bizim çalışmamızda da yüksek konsantrasyonlardaki dikromat iyonunun yüzeye kuvvetli bir şekilde adsorbe olması nedeniyle yüzeyin pasifleşmesi durumunun meydana geldiği düşünülmektedir. Zira artan dikromat konsantrasyonuyla Fe, Co ve Zn ekstraksiyon verimlerindeki azalmalarında birbirine paralellik göstermesi, fayalit ve manyetit örgüsünün dikromatın adsorpsiyonu sonucu yüzeyin pasifleşmesi ve sonuçta ortamdaki asit ile olan temasının azalmasıyla ilişkili olduğu fikrini güçlendirmektedir. Curuftaki bakırın bu durumdan etkilenmemesi, söz konusu metaller nazarın mevcut bakır minerallerinin serbestisinin yüksek oluşundan dolayıdır. Sonuçta Fe, Co ve Zn ekstraksiyon verimlerinin artan dikromat konsantrasyonuyla düşmesinin önemli ölçüde dikromatın pasifleştirici

etkisiyle ilgisi olduğu düşünülmektedir. Zira dikromatların bu pasifleştirici etkilerinden faydalanarak korozyon inhibitörü olarak kullanıldıkları da bilinmektedir.

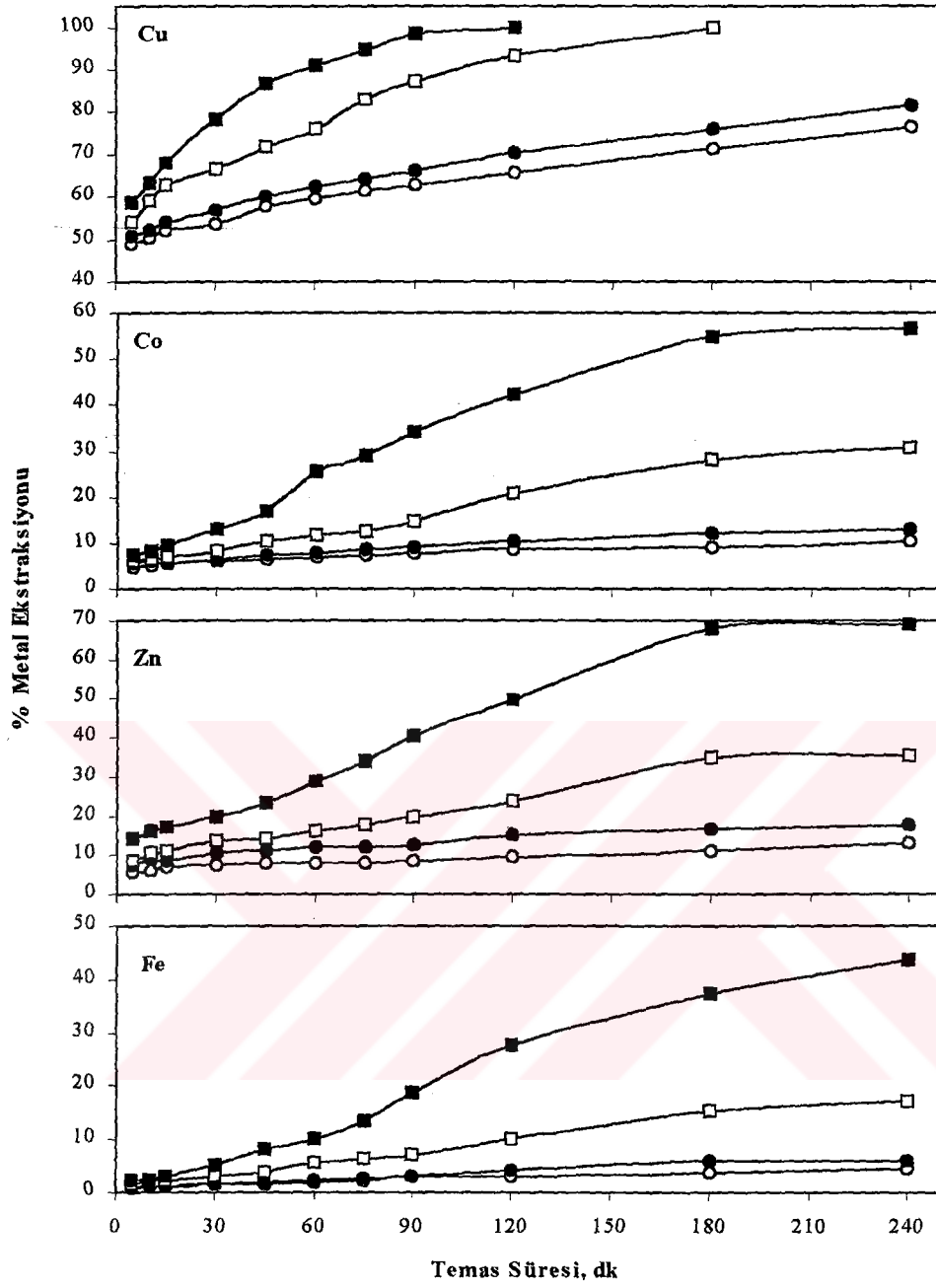
Bu tartışmalar ışığında nihai olarak artan dikromat konsantrasyonu ile Co, Zn ve Fe ekstraksiyon verimlerindeki azalmaların muhtemel nedenlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- (i) Dikromatın yükseltgen etkisinin başta Fe olmak üzere metallerin hidrolizini hızlandırıcı bir etki oluşturması,
- (ii) Potasyum dikromatın çözeltiye geçen metal iyonlarıyla çözünürlüğü düşük metal kromatları oluşturması,
- (iii) Dikromatın, curuf partiküllerinin yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorpsiyonu sonucu ana mineraller olan fayalit ve manyetit fazları ile asidin iyi bir şekilde temasının engelleyecek şekilde yüzeyin pasifleşmesi.

Şekil 4.4 ve 4.5’den görüldüğü gibi bizim için esas öneme sahip olan bakırın ekstraksiyonu için en uygun H_2SO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonları sırasıyla 0.25 M ve 0.1 M’dir. Zira $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonunun arttırılmasıyla Cu ekstraksiyon veriminde sürekli bir artış olmakla beraber özellikle EBİ konverter curufu için konsantrasyonun 0.05 M’den 0.1 M çıkarılmasıyla ekstraksiyon veriminde önemli bir artış gözlenmektedir. Diğer taraftan H_2SO_4 konsantrasyonunun 0.25 M’ın üzerine çıkarılmasıyla Cu ekstraksiyon veriminde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu nedenle bundan sonraki deneylerde liç işlemleri bu konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir.

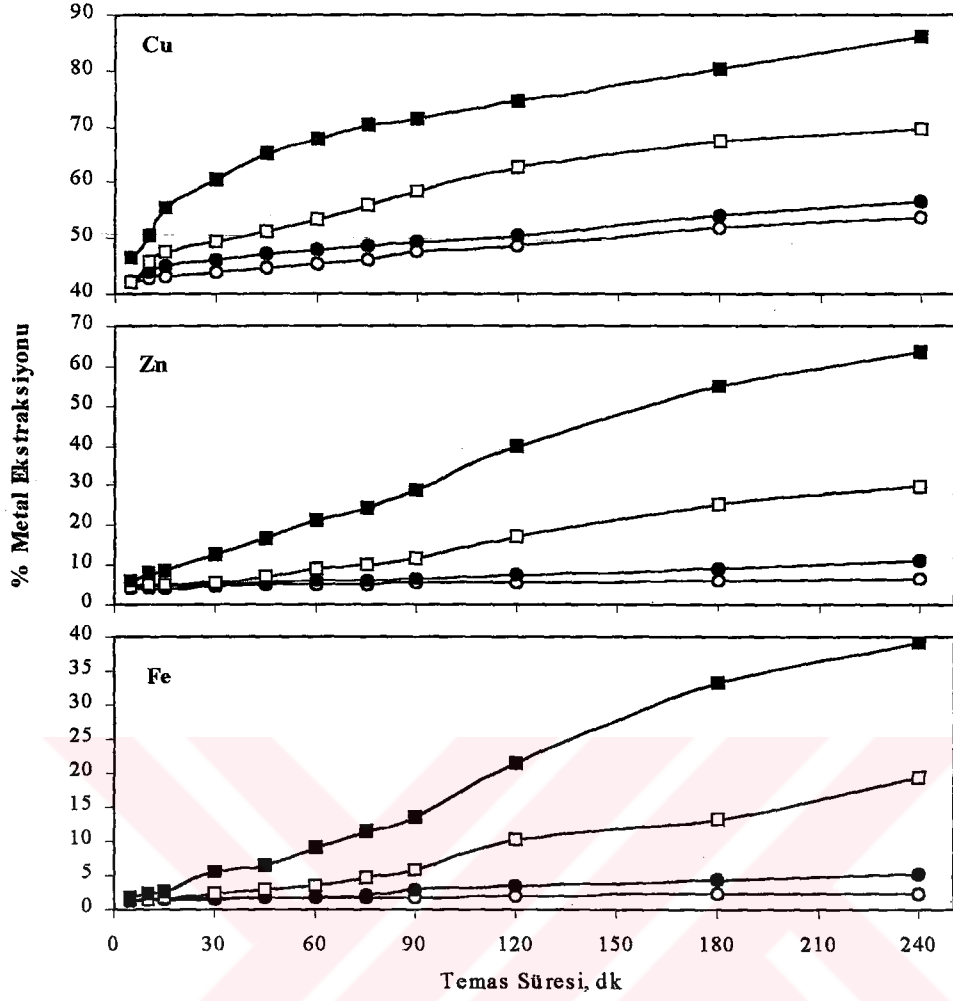
Konverter curufundan metallerin dikromat liçi ile ekstraksiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi birlikte incelenmiştir. EBİ ve KBİ konverter curufları için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.7’de görülmektedir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi artan süre ve sıcaklığa bağlı olarak metallerin ekstraksiyon verimleri de artmaktadır.

Dikkat çekici olan husus EBİ konverter curufunda bulunan bakır miktarı KBİ curufuna göre daha yüksek olmasına rağmen 70 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen liç işleminde yaklaşık 2 st’in sonunda EBİ curufundaki bakırın tamamına yakını ekstrakte olurken KBİ curufu durumunda ise 4 st’lik liç süresi sonunda bile ekstrakte olan bakır miktarı % 86 civarındadır. Bu durum daha önce de değinildiği gibi muhtemelen curuf bünyesinde bakırın hangi mineralojik yapılarda bulunduğu ile yakından alakalıdır.



Şekil 4.6. EBİ konverter curufunun farklı sıcaklık ve sürelerde liçi sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri (-200 mesh curuf örneği; Curuf Dozu: 10 g/l; $K_2Cr_2O_7$ Kons. : 0.1 M; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklıkları: ○ 25 °C, ● 40 °C, □ 55 °C, ■ 70 °C).

Dikkat çeken diğer bir husus da düşük sıcaklıkta oluşması muhtemel bir dizi hidroliz, çökme ve adsorpsiyon olayı nedeniyle ekstraksiyon verimleri oldukça düşük olarak gerçekleşen Co, Fe ve Zn'nin artan sıcaklık ve süre ile ekstraksiyon verimlerinde

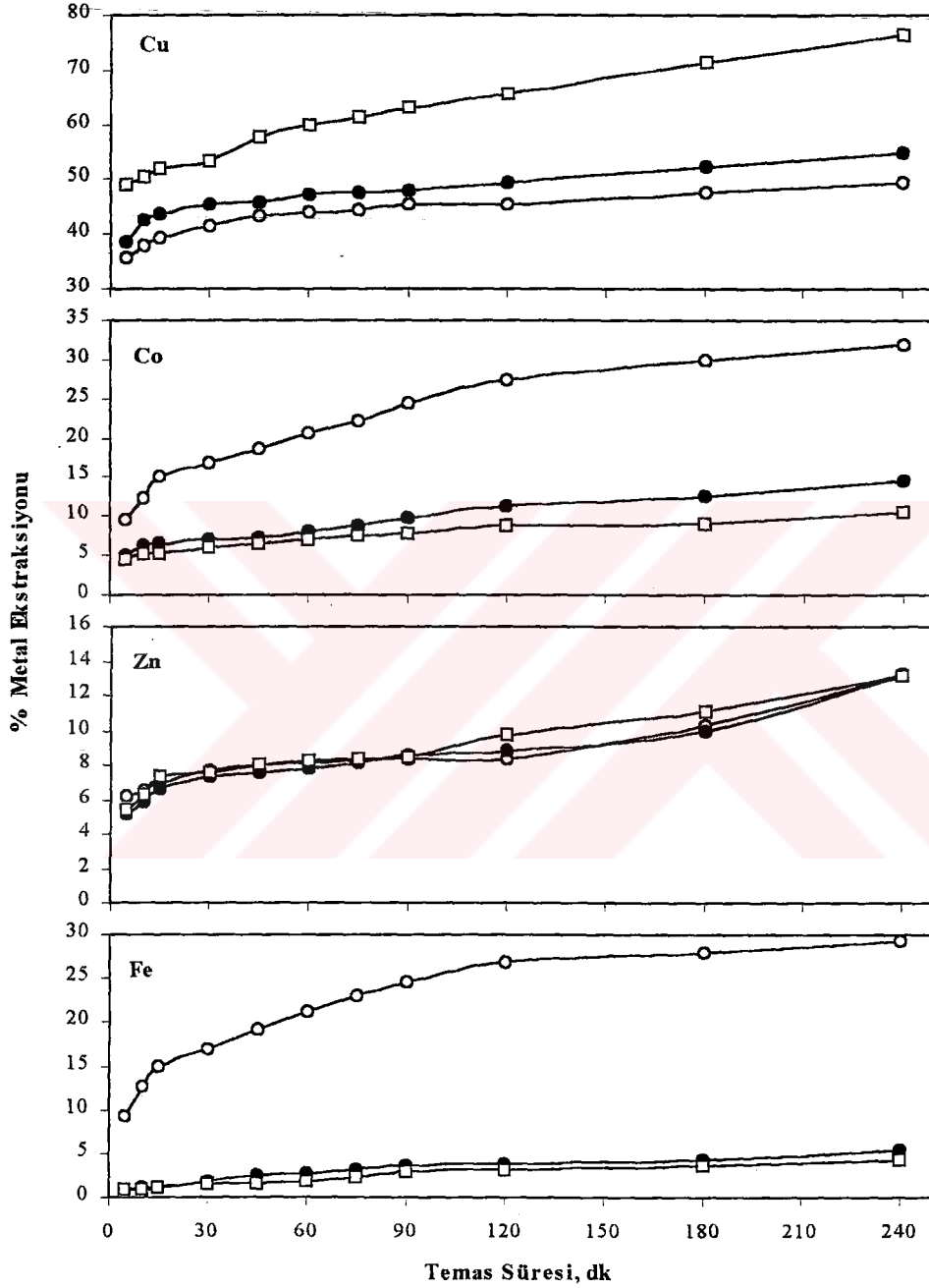


Şekil 4.7. KBİ konverter curufunun farklı sıcaklık ve sürelerde liçi sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri (-200 mesh curuf örneği; Curuf Dozu: 10 g/l; $K_2Cr_2O_7$ Kons. : 0.1 M; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklıkları: ○ 25 °C, ● 40 °C, □ 55 °C, ■ 70 °C).

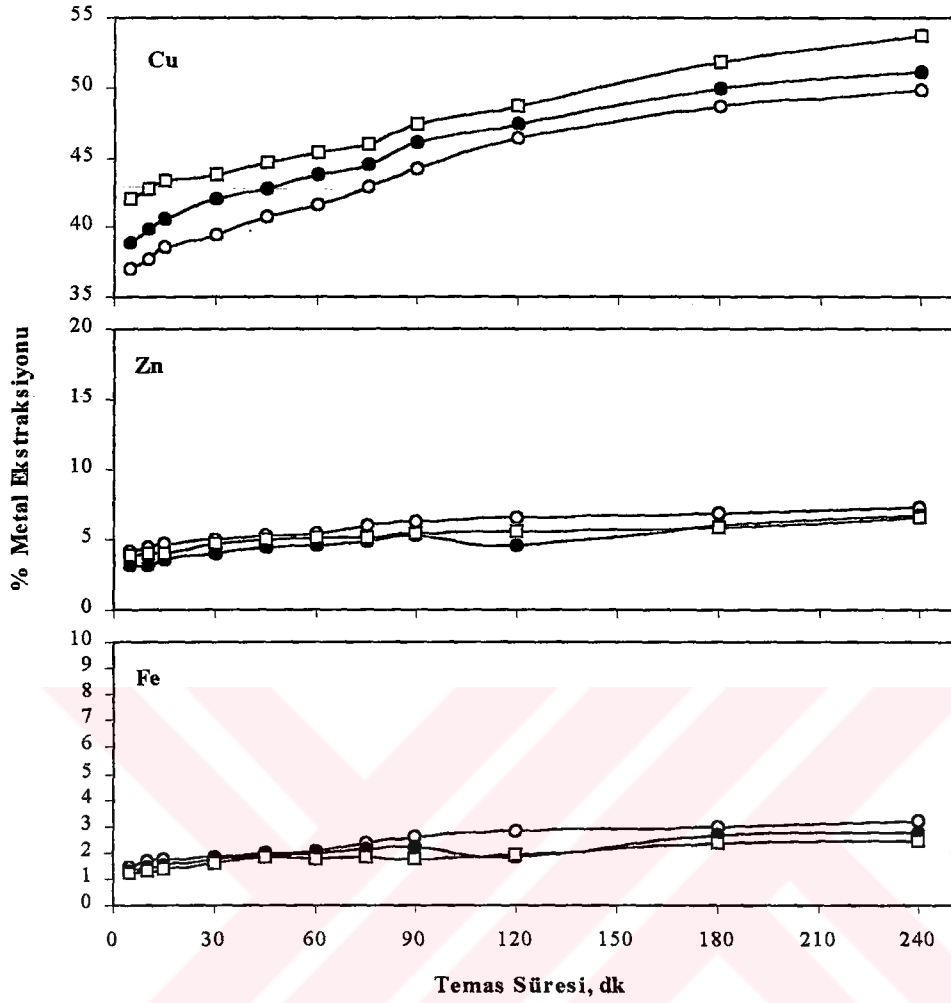
önemli oranlarda artışlar olmasıdır. EBİ curufundan 70°C’de ve 4 st’lik bir süre sonunda Co, Cu ve Fe’in sırasıyla % 56.50, % 69.14 ve % 43.77’si ekstrakte edilebilirken, aynı şartlarda KBİ curufundaki Zn ve Fe’nin sırasıyla % 63.32 ve % 39.04’ü ekstrakte edilebilmektedir. Bu durum liç sırasında oluşması muhtemel düşük çözünürlüğe sahip yapıların sıcaklık ve sürenin etkisiyle çözünen miktarlarının artmasıyla ve artan sıcaklıkla dikromatın, yüzeyi pasifleştirecek biçimde adsorbe olan miktarlarının önemli ölçüde azalmasıyla ilgilidir.

Farklı dikromat konsantrasyonlarında metallerin liçine sürenin etkisinin incelenmesi amacıyla 0.25 M H_2SO_4 ’ün yanında 0.025, 0.050 ve 0.10 M $K_2Cr_2O_7$ içeren çözeltilerle 5-240 dk arasında değişen sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. EBİ ve

KBİ konverter curufları için elde edilen metal ekstraksiyon verimleri sırasıyla Şekil 4.8 ve 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.8. EBİ konverter curufundan farklı $K_2Cr_2O_7$ başlangıç konsantrasyonlarında metallerin ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi (-200 mesh curuf örneği; Curuf Dozu: 10 g/l; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklığı: 25 °C $K_2Cr_2O_7$ başlangıç kons.: ○ 0.025 M, ● 0.050 M, □ 0.10 M).



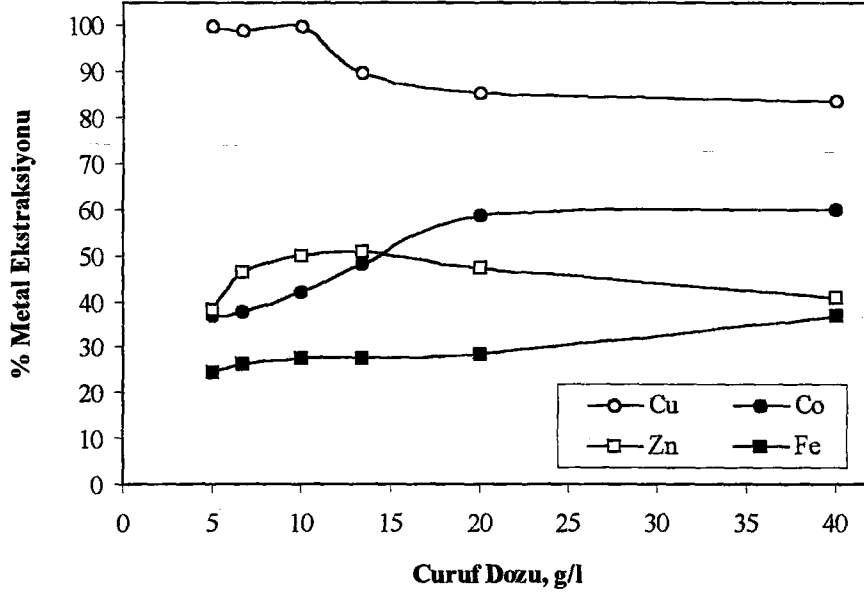
Şekil 4.9. KBİ konverter curufundan farklı $K_2Cr_2O_7$ başlangıç konsantrasyonlarında metallerin ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi (-200 mesh curuf örneği; Curuf Dozu: 10 g/l; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklığı: 25 °C $K_2Cr_2O_7$ başlangıç kons.: ○ 0.025 M, ● 0.050 M, □ 0.10 M).

Şekillerden görüldüğü gibi her iki konverter curufu örneği için de üç farklı dikromat konsantrasyonunda artan süre ile bakırın ekstraksiyonu artmaktadır. Ancak, dikromat konsantrasyonunun Cu ekstraksiyon verimi üzerine etkisi EBİ curufu için daha belirgin olmaktadır. Örneğin 240 dk'lık bir liç süresi sonunda 0.025, 0.050 ve 0.10 M $K_2Cr_2O_7$ içeren çözeltilerle elde edilen Cu ekstraksiyon verimleri EBİ curufu için sırasıyla % 49.32, % 54.78 ve % 76.41 iken bu değerler KBİ curufu için ise % 49.78, % 51.13 ve % 53.67'dir. Bu durum daha öncede belirtildiği gibi muhtemelen curuflarda bulunan bakırın metalik, oksidik veya sülfürlü yapılarda bulunan miktarlarının farklı oluşuyla alakalıdır.

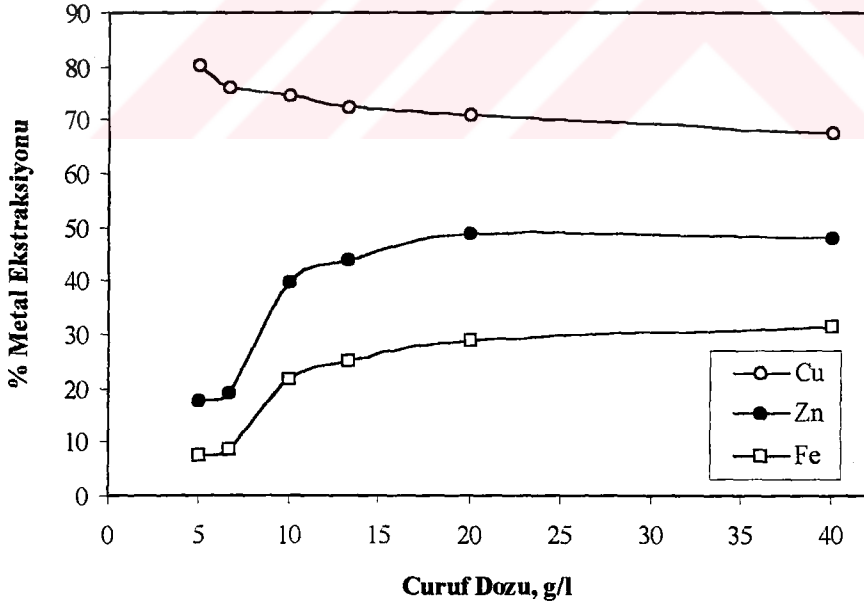
Diğer taraftan Cu dışında incelenen metallerin ekstraksiyon verimlerinin bu konsantrasyon aralığında, dikromat konsantrasyonunun artışıyla genellikle azaldığı gözlenmektedir. EBİ konverter curufu için özellikle Fe ve Co ekstraksiyon verimindeki azalmalar oldukça barizdir. EBİ konverter curufu için 240 dk'lık liç süresi sonunda Fe ve Co ekstraksiyon verimleri 0.025 M $K_2Cr_2O_7$ içeren çözelti için sırasıyla % 29.34 ve % 31.94 iken, bu değerler 0.10 M $K_2Cr_2O_7$ içeren çözeltiler için sırasıyla % 4.34 ve % 10.55 olarak gerçekleşmiştir. Diğer taraftan 0.025-0.10 M konsantrasyon aralığında dikromat konsantrasyonunun Zn ekstraksiyon verimi üzerine belirgin bir etkisi yoktur. Benzer şekilde bu konsantrasyon aralığında KBİ curufundan Zn ve Fe'nin ekstraksiyonu üzerine $K_2Cr_2O_7$ miktarının belirgin bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

EBİ ve KBİ konverter curuflarından dikromat liçi ile metallerin ekstraksiyonu üzerine curuf dozunun etkisi sırasıyla Şekil 4.10 ve 4.11'de görülmektedir. Curuf dozunun etkisinin incelendiği deneyler, 1 g curufun yanında 0.025 mol H_2SO_4 ve 0.01 mol $K_2Cr_2O_7$ içeren deiyonize su ile seyreltilmiş, farklı hacimlerdeki karışımlarla gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla tüm oranlar için 1 g curuf başına kullanılan asit ve dikromat miktarları daha önce 10 g/l dozu için belirlenen miktarlarla aynıdır. Şekil 4.10 ve 4.11'den de görüldüğü gibi curuf dozunun arttırılması, diğer bir deyişle sıvı/katı oranının azaltılmasının Cu'nun ekstraksiyon verimi üzerine olumsuz etkileri vardır. Bu etki EBİ konverter curufu için daha barizdir. Bu durum daha önce dikromat konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları ile uyum içerisindedir. Zira curuf miktarı sabit kalmak şartıyla, çözelti hacminin arttırılması, dikromat konsantrasyonunun azaltılması anlamındadır. Dolayısıyla azalan dikromat konsantrasyonu ile Cu ekstraksiyon veriminde de bir miktar azalmalar olması beklenebilir. Benzer şekilde KBİ konverter curufu için Cu ekstraksiyon verimlerinin artan doz ile azaldığı ancak azalmaların EBİ curufundaki kadar bariz olmadığı söylenebilir.

Her iki curuf için de artan doz ile Co, Fe ve Zn ekstraksiyon verimlerinin değişimi benzer olup, bu durumun asit konsantrasyonundaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin 10 g/l dozu için H_2SO_4 konsantrasyonu 0.25 M iken 40 g/l dozu için bu konsantrasyon değeri 1.0 M olacaktır. Bu konsantrasyon artışı söz konusu metallerin hidroliz kabiliyetini azaltıcı etki yapacak ve neticede ekstraksiyon verimlerinde artış olmasına neden olacaktır.

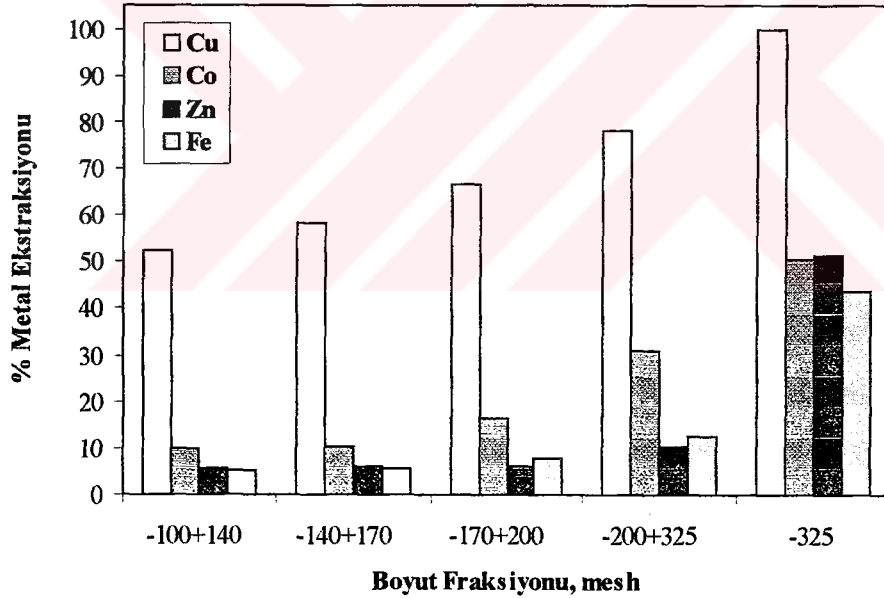


Şekil 4.10. EBI konverter curufundan metallerin ekstraksiyonuna curuf dozunun etkisi (-200 mesh curuf örneği; Curuf miktarı: 1 g; H_2SO_4 miktarı: 0.025 mol; $K_2Cr_2O_7$ miktarı: 0.01 mol; Liç Sıcaklığı: 70 °C; Liç süresi: 120 dk).

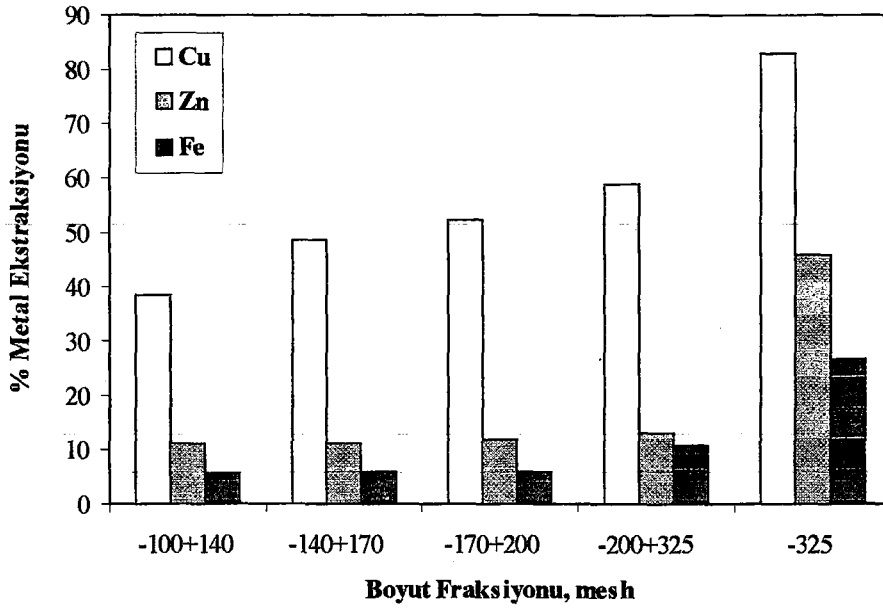


Şekil 4.11. KBI konverter curufundan metallerin ekstraksiyonuna curuf dozunun etkisi (-200 mesh curuf örneği; Curuf miktarı: 1 g; H_2SO_4 miktarı: 0.025 mol; $K_2Cr_2O_7$ miktarı: 0.01 mol; Liç Sıcaklığı: 70 °C; Liç süresi: 120 dk).

Çalışmada son olarak, EBİ ve KBİ konverter curuflarından metallerin ekstraksiyon verimleri üzerine partikül boyutunun etkisi incelenmiştir. Bunun için her iki curuftan hazırlanan -100+140, -140+170, -170+200, -200+325 ve -325 mesh boyut fraksiyonlarındaki curuf örnekleri 0.25 M H_2SO_4 ve 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ içeren çözeltilerle, 10 g/l dozunda ve 70 °C'de 120 dk liç deneylerine tabi tutulmuştur. EBİ ve KBİ konverter curufları için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.12 ve 4.13'de görülmektedir. Görüldüğü üzere partikül boyutunun büyümesiyle metallerin ekstraksiyon verimleri düşmektedir. EBİ ve KBİ konverter curuflarından hazırlanan -325 mesh fraksiyonuyla elde edilen bakır ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 99.8 ve % 82.91 olarak gerçekleşirken, bu değerler -100+140 mesh fraksiyonu için sırasıyla % 52.54 ve % 38.47 olmaktadır. Beklendiği gibi metallerin ekstraksiyon verimleri partikül boyutunun küçülmesiyle artmaktadır.



Şekil 4.12. EBİ konverter curufundan metallerin ekstraksiyonuna partikül boyut fraksiyonunun etkisi (Curuf dozu 10 g/l; $K_2Cr_2O_7$ kons.: 0.10 M; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklığı: 70 °C; Liç süresi: 120 dk).



Şekil 4.13. KBİ konverter curufundan metallerin ekstraksiyonuna partikül boyut fraksiyonunun etkisi (Curuf dozu 10 g/l; $K_2Cr_2O_7$ kons.: 0.10 M; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklığı: 70 °C; Liç süresi: 120 dk).

4.3. Liç Kinetiği

EBİ ve KBİ konverter curufunun dikromatlı ortamda liç kinetiğinin ortaya konması için, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen bakır ekstraksiyon verimlerinden oluşan deneysel veri daha önce 2.5 bölümünde bahsedilen liç modellerine uygulanmıştır. Daha öncede bahsedildiği gibi heterojen faz kimyasal reaksiyonlar için ortaya konmuş olan iki temel reaksiyon modeli mevcuttur. Bunlar Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül Modelleridir. Her iki modelde de heterojen prosesin difüzyon kontrollü veya reaksiyon kontrollü olarak meydana gelmesi mümkündür. Ancak Küçülen Çekirdek modelinde meydana gelen difüzyon olayı partikülün boyutu değişmeden ilerleyen reaksiyonla, dış yüzeyinde oluşan bir ürün tabakası boyunca difüzyon söz konusuysen, küçülen çekirdek modelinde ilerleyen reaksiyonla boyutu küçülen partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film tabakası boyunca difüzyon söz konusudur (Levensiple, 1974).

Çalışmaya konu olan konverter curuflarından dikromat liçi ile bakırın ekstraksiyonunun bu modellerden hangisine uyduğunu belirlemek için 0.25 M H_2SO_4 ve 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ ile sıcaklığa ve zamana bağlı olarak elde edilen ekstraksiyon

verimleri (Şekil 4.7 ve 4.8), Bölüm 2.5’de verilen model eşitliklerine uygulanmıştır. Bu amaçla küçülen çekirdek modeline uygunluğunun araştırıldığı ve oluşan ürün tabakası boyunca diffüzyonun etkili olduğu durum için,

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = kt \quad (4.17)$$

küçülen partikül modelinin ve oluşan akışkan filmi boyunca diffüzyonun etkili olduğu durum için,

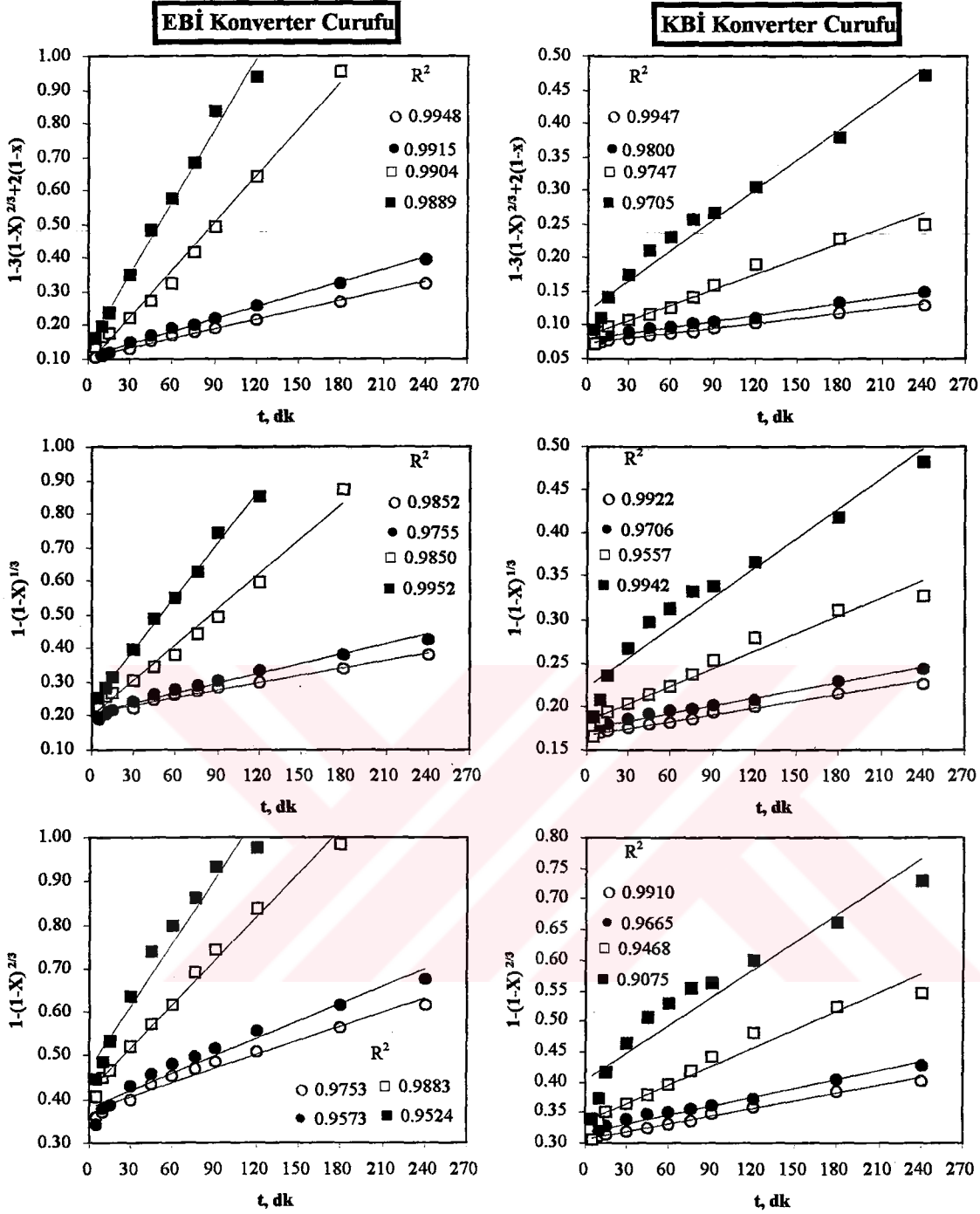
$$1 - (1 - X)^{2/3} = kt \quad (4.18)$$

ve son olarak da liç prosesinin reaksiyon kontrollü olduğu durum için ise geçerli olan,

$$1 - (1 - X)^{1/3} = kt \quad (4.19)$$

eşitliği kullanılmıştır. Eşitliklerde yer alan X, Cu’nun herhangi bir andaki dönüşüm kesri olup, ekstraksiyon verimlerinin 100’e bölünmesiyle elde edilebilir. t ve k sırasıyla dk olarak liç zamanını ve dk⁻¹ olarak görünür hız sabitini ifade etmektedir. t değerlerine karşı eşitliklerin sol tarafları grafiğe alındığında elde edilen doğrunun regrasyon katsayısına bakılarak en uygun model belirlenirken, doğrunun eğimi de görünür hız sabitine eşit olmaktadır. EBİ ve KBİ konverter curuflarından farklı sıcaklıklarda Cu’nun ekstraksiyonu için, ürün tabakası boyunca diffüzyon kontrollü, film diffüzyonu kontrollü ve reaksiyon kontrollü durumlar için elde edilen model grafikleri Şekil 4.14’de görülmektedir.

Şekilden görüldüğü gibi her iki curuftan da Cu’nun dikromat liçi ile ekstraksiyonunu temsil eden en iyi model diffüzyon kontrollü küçülen çekirdek modelidir. Bu sonuca şekilde verilen üç farklı liç modeli için hesaplanmış regrasyon katsayılarına bakılarak varılabilir. EBİ konverter curufu için 25, 40, 55 ve 70 °C sıcaklıkları için 4.17 eşitliğinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen regrasyon katsayılarının kareleri sırasıyla 0.9948, 0.9915, 0.9804 ve 0.9889’dur. KBİ curufu için ise bu değerler sırasıyla 0.9947, 0.9801, 0.9747 ve 0.9701 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14. EBİ ve KBİ konverter curufundan farklı sıcaklıklarda dikromat liçi ile Cu'nun ekstraksiyonu için elde edilen model grafikleri (-200 mesh curuf örneği; Curuf dozu 10 g/l; $K_2Cr_2O_7$ kons.: 0.10 M; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklıkları: ○ 25 °C, ● 40 °C, □ 55 °C, ■ 70 °C).

Dolayısıyla konverter curufundan Cu'nun ekstraksiyon olayının difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uyduğu söylenebilir. Daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemektedir. Ruiz ve Padilla (1998) molibdenit konsantrelerinde bulunan yaklaşık % 3.6 oranındaki bakırın dikromat liçi ile

uzaklaştırılmasını araştırdıkları çalışmalarında liç olayının bir poröz tabaka boyunca difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini belirtmektedirler. Benzer şekilde bir indirgeyici kavurma sonrası konverter curufundan Cu'nun asetik asit liçi ile ekstraksiyonunun araştırıldığı başka bir çalışmada liç olayının difüzyon kontrollü olduğu belirtilmektedir (Bodas ve Mathur, 1997). Gbor vd. (2000) nikel izabe curuflarından metallerin iyonik kükürt dioksit çözeltisiyle ekstraksiyonunu araştırdıkları çalışmada ise Co ve Ni'in liç mekanizmasının difüzyonun ağırlıklı olduğu karışık bir mekanizmadan oluştuğunu belirtmektedirler.

Ayrıca, çizilen model grafiklerinden en uygun liç mekanizması olan difüzyon kontrollü küçülen partikül modeli için farklı sıcaklıklardaki görünür hız sabitleri de belirlenmiştir. EBİ ve KBİ konverter curuflarından Cu'nun ekstraksiyonu için farklı sıcaklıklar için doğruların eğiminden hesaplanan hız sabitleri Tablo 4.2'de görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi Cu'nun EBİ konverter curufundan liçi, KBİ curufuna göre oldukça hızlı olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca artan sıcaklık ile hız sabitlerindeki artış da oldukça dikkat çekicidir. Sıcaklık ile hız sabiti değerleri arasındaki ilişki üstel bir ilişkiyi andırmaktadır. Bilindiği üzere reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde tarif eden eşitlik, ifadesi aşağıda verilen Arrhenius Eşitliğidir.

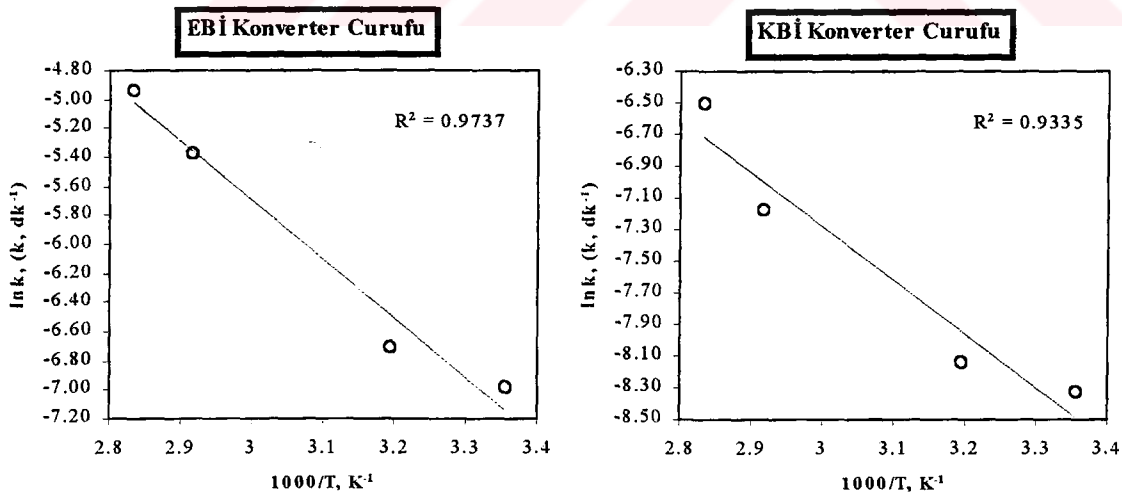
$$k = A e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (4.20)$$

Burada k, hız sabitini (dk^{-1}), A, frekans sabiti olarak da bilinen Arrhenius sabitini, E_A , aktivasyon enerjisini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8.314 J/mol K) ve T'de sıcaklığı (K)

Tablo 4.2. EBİ ve KBİ Konverter Curuflarından Cu Ekstraksiyonu için Belirlenen Hız Sabitleri

Sıcaklık, °C	$k \times 10^3, dk^{-1}$	
	EBİ Konv. Curufu	KBİ Konv. Curufu
25	0.923	0.242
40	1.220	0.293
55	4.631	0.761
70	7.129	1.507

göstermektedir. Bu eşitliğin her iki tarafının doğal logaritmasının alınarak $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ 'nın grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi $-E_A/R$ 'ye eşit olacağından, buradan liç prosesinin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. EBİ ve KBİ konverter curuflarından dikromat liçi ile bakırın ekstraksiyonu için elde edilen Arrhenius grafikleri Şekil 4.15'de görülmektedir. Elde edilen doğruların eğiminden EBİ ve KBİ curuflarından Cu'nun ekstraksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla 33.66 ve 28.18 kJ/mol'dur. Hesaplanan aktivasyon enerjileri daha önceki çalışmalarla kıyaslandığında oldukça mantıklı görünmektedir. Molibdenit konsantrelerinde bulunan ve tamamına yakınının sülfür mineralleri yapısında olduğu belirtilen bakırın dikromat liçi ile uzaklaştırılması için yapılan çalışmada aktivasyon enerjisinin benzer şartlarda 40 kJ/mol olarak hesaplandığı belirtilmektedir (Ruiz ve Padilla, 1998). İndirgenmiş konverter curufunda önemli ölçüde metalik halde bulunan bakırın asetik asit ile liçi için verilen aktivasyon enerjisinin 17 kJ/mol gibi küçük bir değer olduğu belirtilmektedir (Bodas ve Mathur, 1997). Bu durum curuflarda bulunan bakırın hangi mineral yapısında bulunduğunun aktivasyon enerjisi üzerine etkisi olduğu fikrini akla getirmektedir. Böylece KBİ curufundaki bakırın mineralojik dağılımının, EBİ curufundan farklılıklar arz ettiği, aktivasyon enerjileri arasındaki farktan da gözlenebilmektedir.

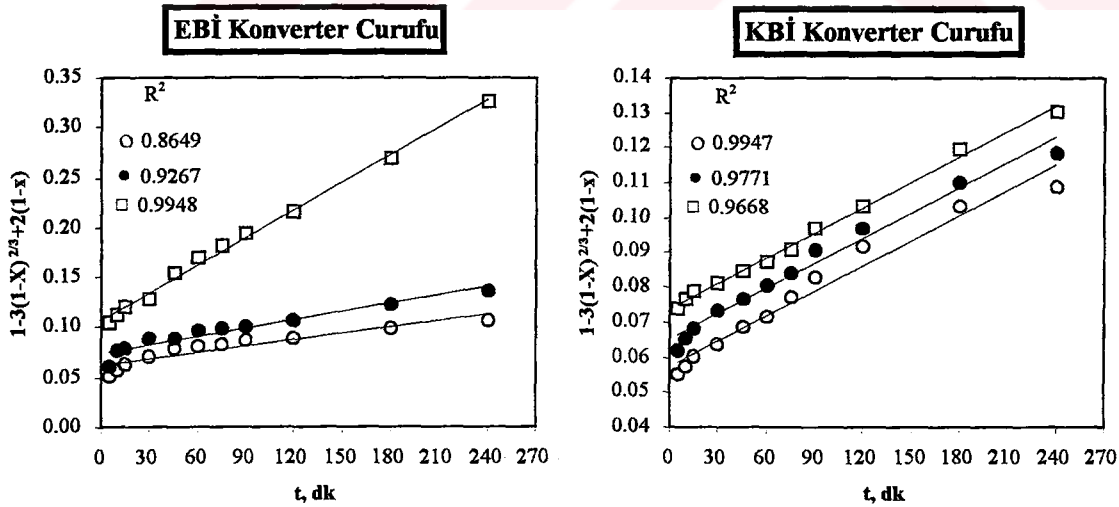


Şekil 4.15. EBİ ve KBİ konverter curufundan dikromat liçi ile Cu'nun ekstraksiyonu için elde edilen Arrhenius Grafikleri (-200 mesh curuf örneği; Curuf dozu 10 g/l; K₂Cr₂O₇ kons.: 0.10 M; H₂SO₄ kons.: 0.25 M.

Son olarak dikromat konsantrasyonunun liç kinetiği üzerine etkisinin araştırılması amacıyla, curuflardan Cu'nun ekstraksiyonuna dikromat konsantrasyonu ve sürenin etkilerinin incelendiği deneylerin sonuçları (Şekil 4.9 ve 4.10) model eşitliklerine uygulanarak her bir konsantrasyon için görünür hız sabitleri belirlenmiştir. EBİ ve KBİ curufları için farklı dikromat konsantrasyonları için çizilen model grafikleri Şekil 4.16'da görülmektedir. Farklı konsantrasyonlar için görünür hız sabitleri ise Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablodan anlaşılacağı üzere daha öncede tespit edildiği gibi bu konsantrasyon aralığında EBİ curufundan bakırın ekstraksiyon hızı üzerine dikromat konsantrasyonunun etkisi oldukça belirgin olmasına rağmen KBİ curufu durumunda gözlenen hız sabitleri birbirine oldukça yakındır. Pratik olarak dikromat konsantrasyonunun 0.025-0.10 M aralığında KBİ curufundan bakırın ekstraksiyon hızını etkilemediği söylenebilir.

Vracar vd. (2000) bakır sülfürün CaCl_2 ile liç kinetiğini araştırdıkları çalışmada başlangıç klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı hız sabitlerinin logaritmalarını grafiğe alarak elde ettikleri doğrunun eğiminden, liç reaksiyonunun klorür konsantrasyonuna göre kaçınıcı mertebeden olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada da aynı yöntem dikromata göre reaksiyon mertebesinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla her iki curuf için çizilen $\ln C - \ln k$ grafikleri Şekil 4.17'de görülmektedir.



Şekil 4.16. EBİ ve KBİ konverter curufundan farklı konsantrasyonlarda dikromat liçi ile Cu'nun ekstraksiyonu için elde edilen model grafikleri (-200 mesh curuf örneği; Curuf dozu 10 g/l; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklığı: 25 °C; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kons.: ○ 0.025 M, ● 0.050 M, □ 0.10 M).

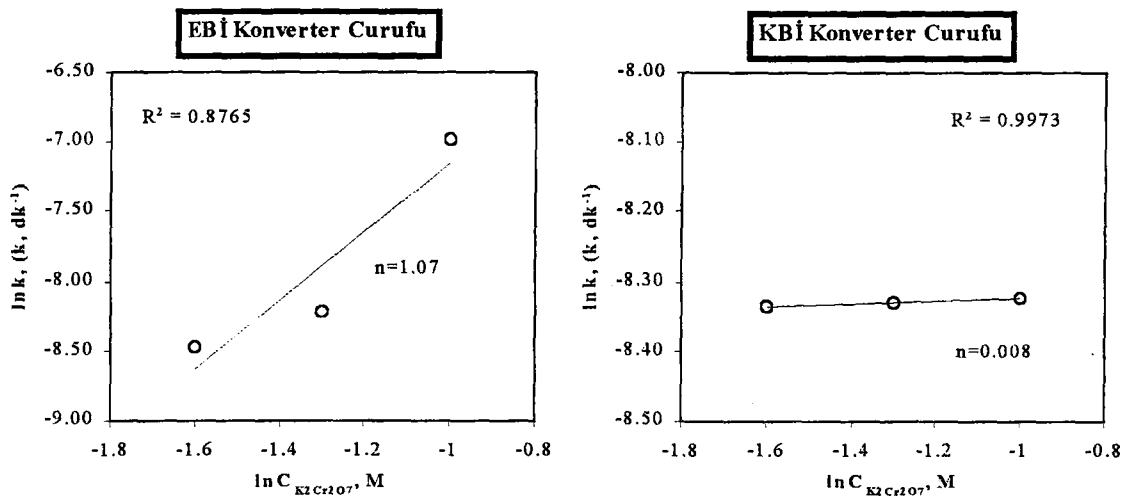
Tablo 4.3. EBİ ve KBİ Konverter Curuflarından Cu Ekstraksiyonu için Belirlenen Hız Sabitleri Üzerine Dikromat konsantrasyonunun etkisi

$K_2Cr_2O_7$ Kons., M	$k \times 10^4, dk^{-1}$	
	EBİ Konv. Curufu	KBİ Konv. Curufu
0.025	2.091	2.398
0.050	2.711	2.410
0.100	9.229	2.423

Doğruların eğiminden verilen konsantrasyon aralığında liç reaksiyonunun dikromat konsantrasyonuna göre mertebesi EBİ curufu için yaklaşık olarak 1 bulunurken KBİ curufu için bu değer sıfıra oldukça yakındır. Bu sonuç dikromat konsantrasyonunun bu aralıkta KBİ curufundan bakırın liç hızı üzerine etki etmediği yönündeki düşüncüyü desteklemektedir.

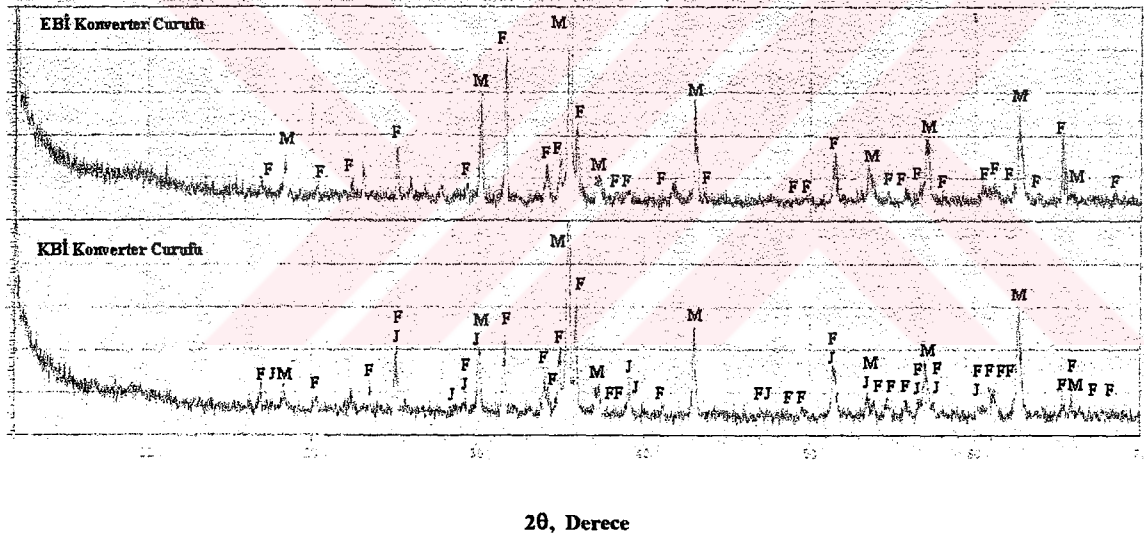
4.4. Liç Artıklarının Mineralojik Analizleri

Liç işlemi sırasında curufların yapısında meydana gelen değişiklikleri gözlemek amacıyla EBİ ve KBİ curuflarının etkin şartlar olan, 10 g/l curuf dozunda, 70 °C'de 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ ve 0.25 M H_2SO_4 içeren çözeltilerle 120 dk süreyle liç işlemi sonrası elde



Şekil 4.17. EBİ ve KBİ konverter curufundan Cu'nun ekstraksiyonu için 0.025-0.10 M dikromat konsantrasyon aralığı için elde edilen $\ln C$ - $\ln k$ grafikleri.

edilen ekstraksiyon artıkları XRD analizlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen XRD difraktogramları Şekil 4.18'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artıkların önemli oranlarda fayalit ve manyetit minerallerini içerdiği, ancak orijinal curuf örneklerinde gözlenen kalkosit yapısının kaybolduğu görülmektedir. Diğer taraftan KBİ konverter curufundan elde edilen liç artığında potasyum jarosit ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) yapısının oluştuğu gözlenmektedir. Liç sonrası elde edilen artıklardaki fayalit ve manyetitin varlığı, etkin şartlardaki liç işlemine rağmen artıktaki demirin önemli oranda +2 oksidasyon basamağında olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bu durum daha önce ileri sürülen dikromatın pasifleşmeye neden olduğu fikrini destekler mahiyettedir. Ayrıca jarositin varlığı da, daha önce öne sürülen demirin ve çözeltiye geçen diğer metal iyonlarının bu şartlarda düşük çözünürlüğe sahip yapılar oluşturabileceği şeklindeki düşüncüyü desteklemektedir.



Şekil 4.18. EBİ ve KBİ konverter curuflarında dikromat liç sonrası elde edilen artıkların XRD difraktogramları (F: Fayalit, M: Manyetit, J: Jarosit).

5. SONUÇLAR

Sülfürlü bakır cevherlerinin pirometalurjik tekniklerle işlenmesi sırasında açığa çıkan curuflar önemli orandaki bakır, kobalt ve diğer değerli metal içeriklerinden bu metaller için birer kaynak olarak düşünülebilirler. Zira hızlı bir şekilde tüketilen yüksek tenörlü cevherlerin azalması, bu artıklardan metallerin geri kazanılmasını önemli bir hale getirmektedir.

Etibank Karadeniz Bakır İşletmeleri'nden ve çalıştığı dönemlerde Ergani Bakır İşletmeleri'nden alınan konverter curufu örneklerinden dikromat liçi yöntemiyle başta bakır olmak üzere metallerin ekstraksiyonu üzerine çeşitli parametrelerin araştırıldığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Deneylerde kullanılan EBİ ve KBİ konverter curuflarının yapılan analizlerinde sırasıyla % 4.36 ve % 2.94'lük bakır içeriklerine sahip olduğu belirlenmiştir. EBİ konverter curufunun % 0.45 oranında Co yanında % 0.65 oranında Zn içerdiği belirlenirken, KBİ curufunun ise % 2.29 gibi yüksek bir oranda Zn içerdiği belirlenmiştir. Bu metal içerikleri nedeniyle bu curufların söz konusu metaller açısından birer kaynak olarak düşünülmesi mümkündür.

Ayrıca curufların yapılan XRD analizlerinde, curufları oluşturan ana mineral fazlarının fayalit (Fe_2SiO_4) ve manyetit (Fe_3O_4) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca curufların minör komponent olarak kalkosit içerdiği belirlenmiştir.

2. Konverter curuflarının dikromat çözeltileriyle liç deneylerine geçilmeden önce ortamdaki sülfürik asidin metal ekstraksiyon verimleri üzerine etkilerini görmek için EBİ ve KBİ konverter curufları 10 g/l curuf dozunda ve 25 °C'de 120 dk süreyle 0.025-1.0 M arasında değişen konsantrasyonlarda H_2SO_4 çözeltileriyle liç deneylerine tabi tutulmuştur. Deneyler sonunda EBİ ve KBİ konverter curuflarından Cu ekstraksiyonunun oldukça düşük oranlarda gerçekleştiği ve artan asit konsantrasyonu ile ekstraksiyon veriminde önemli bir artışın olmadığı belirlenmiştir. Bununla beraber incelenen diğer metallerin çözeltiliye geçen miktarlarının artan asit konsantrasyonu ile arttığı ve oldukça yüksek olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. EBİ konverter curufunun 1.0 M H_2SO_4 çözeltisiyle liçi sonrası elde edilen Cu, Co, Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 20.5,

% 66.57, % 62.14 ve % 65.77 olarak elde edilmiştir. Aynı konsantrasyonda H_2SO_4 çözeltisiyle KBİ curufundan elde edilen Cu, Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 26.14, % 78.61 ve % 82.31 olarak gerçekleşmiştir.

3. Dikromat liçi ile curuflardan metallerin ekstraksiyonunun incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde öncelikle metallerin ekstraksiyon verimleri üzerine dikromat ve sülfürik asit konsantrasyonlarının etkisi birlikte incelenerek en uygun liç karışımı belirlenmiştir. Bunun için EBİ ve KBİ konverter curufları 10 g/l curuf dozunda ve 25 °C'de 120 dk. süreyle 0.0025-0.1 M arasında değişen konsantrasyonlarda $K_2Cr_2O_7$ ve 0.025-1.0 M arasında değişen konsantrasyonlarda H_2SO_4 içeren liç çözeltileriyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin sonunda artan $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonuyla Cu ekstraksiyon veriminin arttığı, diğer taraftan her iki curuf için de Co, Zn ve Fe ekstraksiyon verimlerinin azaldığı gözlenmiştir. H_2SO_4 konsantrasyonunun da metallerin ekstraksiyonu üzerine arttırıcı etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu deneylerle 10 g/l curuf dozu için en uygun $K_2Cr_2O_7$ ve H_2SO_4 konsantrasyonları sırasıyla 0.1 M ve 0.25 M olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyonlarda EBİ curufundan Cu, Co, Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 65.72, % 8.73, % 9.76 ve % 3.08 olarak gerçekleşirken, KBİ curufundan Cu, Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 48.7, % 5.52 ve % 1.92 olarak gerçekleşmektedir. Görüldüğü üzere dikromat varlığıyla Cu ekstraksiyonunda önemli oranda artışlar gerçekleşirken, liç çözeltileri için önemli bir kirletici olan Fe ekstraksiyon verimlerinde kayda değer azalmalar gözlenmektedir. Fe, Co ve Zn ekstraksiyon verimlerindeki azalmaların bir dizi, hidroliz, çökme ve adsorpsiyon olayının sonucu olduğu düşünülmektedir. Özellikle dikromatin yüzeye adsorpsiyonu sonucu önemli bir pasifleştirme etkisi oluşturabileceği söylenebilir.
4. Konverter curuflarından metallerin dikromat liçi ile ekstraksiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkileri birlikte incelenmiştir. Bunun için 10 g/l curuf dozunda, 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ ve 0.25 M H_2SO_4 içeren çözeltilerle 25-70 °C arasında değişen sıcaklıklarda 5-240 dk. arasında değişen sürelerle liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her iki curuf için de artan sıcaklık ve süreyle metallerin konsantrasyonlarının arttığı gözlenmiştir. EBİ ve KBİ konverter curuflarından Cu'nun ekstraksiyon verimi 25 °C'de ve 240 dk. sonunda sırasıyla % 76.41 ve % 53.67 olarak gerçekleşirken

- 70 °C’de bu değerler sırasıyla % 99.8 ve % 86.03 olmuştur. Ayrıca artan liç sıcaklığı ile Co, Zn ve Fe ekstraksiyon verimlerinde de önemli artışlar gözlenmiştir.
5. Curuflardan metallerin ekstraksiyonuna dikromat konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla 25 °C’de 10 g/l curuf dozunda 0.25 M H₂SO₄ yanında 0.025, 0.050 ve 0.100 M K₂Cr₂O₇ içeren çözeltilerle süreye bağlı olarak yapılan deneyler sonucunda, dikromat konsantrasyonunun bu aralıkta EBİ curufundan metallerin ekstraksiyon verimleri üzerine önemli etkileri olduğu, ancak KBİ curufundan metallerin ekstraksiyonuna kayda değer bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. EBİ konverter curufu için 240 dk.’lık bir liç süresi sonunda K₂Cr₂O₇ konsantrasyonunun 0.025 M’den 0.1 M’a çıkarılmasıyla Cu ekstraksiyon verimi % 49.76’dan % 76.41’e kadar artarken, aynı şartlarda KBİ curufu için gözlenen artış % 49.78’den % 53.67’ye kadar olmaktadır.
 6. Curuflardan dikromat liçi ile metallerin ekstraksiyonuna curuf dozunun etkisinin incelenmesi amacıyla 1 g curuf yanında 0.01 mol K₂Cr₂O₇ ve 0.025 mol H₂SO₄ içeren farklı hacimdeki çözeltilerle 70°C’de 120 dk süreyle 5-40 g/l arasında değişen curuf dozlarında yapılan deneylerde curuf dozunun artmasıyla Cu ekstraksiyon verimlerinde bir miktar azalmalar gözlenirken, Co, Zn ve Fe ekstraksiyonlarında artışlar gözlenmiştir. EBİ ve KBİ curuflarıyla 5 g/l dozunda Cu ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 99.8 ve % 80.36 olurken, 40 g/l dozu için bu değerler sırasıyla % 83.56 ve % 67.67 olarak gerçekleşmiştir.
 7. Curuflardan dikromat liçi ile metallerin ekstraksiyonuna partikül boyut fraksiyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 M K₂Cr₂O₇ ve 0.25 H₂SO₄ içeren çözeltilerle 70°C’de 120 dk süreyle -100+140 mesh, -140+170 mesh, -170+200 mesh, -200+325 mesh ve -325 mesh fraksiyonlarına sahip curuf örnekleriyle liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her iki curuf için de küçülen partikül boyutuyla metallerin ekstraksiyon verimlerinin arttığı gözlenmiştir. EBİ ve KBİ curuflarından hazırlanan -100+140 mesh fraksiyonu için Cu ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 52.24 ve % 38.47 olarak elde edilirken, bu değerler -325 mesh fraksiyonu için sırasıyla % 99.8 ve % 82.91 olarak belirlenmiştir.
 8. Konverter curuflarından dikromat liçi ile Cu’nun ekstraksiyon kinetiğinin ortaya konması için bir dizi işlem gerçekleştirilmiştir. Süreye ve sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen liç deneylerinin sonuçları çeşitli heterojen faz reaksiyon modellerine

uygulanmış ve her iki curuftan da bakırın ekstraksiyonu için en uygun reaksiyon modelinin diffüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca liç prosesi için hesaplanan görünür hız sabitlerinden, sıcaklığın liç prosesini hızlandırdığı belirlenmiş ve bu hız sabitleri ve Arrhenius eşitliği yardımıyla Cu'nun ekstraksiyonu için 25-70 °C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjileri E_{Bİ} ve K_{Bİ} curufları için sırasıyla 33.66 ve 28.18 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Son olarak farklı dikromat konsantrasyonlarında süreye bağlı olarak yapılan deneylerin sonuçları, diffüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uygulanmış ve elde edilen hız sabitleri irdelenerek, E_{Bİ} curufundan Cu'nun ekstraksiyonu için liç reaksiyonunun K₂Cr₂O₇'ye göre 1. mertebeden olduğu, K_{Bİ} curufu için ise 0. mertebeden olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada elde edilen nihai bir sonuç olarak, bakır üretimi sırasında elde edilen önemli bir artık olan konverter curufundan dikromat liçi ile başta bakır olmak üzere metallerin ekstraksiyonunun mümkün olduğu söylenebilir. Dikromat liçi ile konverter curufunda bulunan bakırın önemli oranlarda ekstraksiyonu yanında, çözeltiye geçen demir miktarında da kayda değer oranlarda azalmaya neden olması sebebiyle, asit liçine göre avantajlı olduğu söylenebilir. Ayrıca liç sonrası elde edilen bakır içeriği yüksek çözelti, solvent ekstraksiyonu gibi yöntemlerle işlenerek yapısındaki bakırın kazanılmasını müteakip asit ve dikromat konsantrasyonu, yapılacak ilavelerle ayarlandıktan sonra tekrar tekrar liç amacıyla kullanılabilir. Dolayısıyla yöntemin bu yönüyle de ekonomik olduğu söylenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abdell-Aal, E. A., 2000, Kinetics of Sulfuric Acid Leaching of Low-grade Zinc Silicate Ore, **Hydrometallurgy**, 55: 247-254.
- Akdağ, M., 1984, **Ekstraktif Metalürji-Pirometalürji ve Uygulamalar**, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, MM/Mad-84 EY. 045, İzmir.
- Akdağ, M., 1992, **Hidrometalürji, Temel Esasları ve Uygulamalar**, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları No.88 İzmir.
- Altundoğan H.S., 1993, **Bakır Üretim Artığı Cüruflardan Değerli Metallerin Kazanılması**, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Müh. Anabilim Dalı, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- Altundoğan H.S., Tümen F., 1997, Metal Recovery from Copper Converter Slag by Roasting with Ferric Sulphate, **Hydrometallurgy** 44 : 261-267
- Altundoğan, H.S., Özer, A., Tümen, F., 1992, Bakır Cüruflarının Asidik Ortamlardaki Ağır Metal Çözünürlükleri, Kimya 92, VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Bildiriler Kitabı 4, 195-200, 7-11 Eylül 1992, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Anand, S., Sarveswara, Rao K., Jena, P.K., 1980, Recovery of Metal Values from Copper Converter and Smelter Slags by Ferric Chloride Leaching, **Hydrometallurgy** 5: 355 -365
- Anand, S., Sarveswara Rao, K., Jena, P.K. 1981, Reduction – Roasting and Ferric Chloride Leaching of Copper Converter Slags for Extracting Copper, Nickel and Cobalt Values, **Hydrometallurgy** 5: 355 – 365
- Anand, S, Sarveswara Rao K., Jena P.K., 1983, Pressure Leaching of Copper Converter Slag Using Dilute Sulphuric Acid for the Extraction of Cobalt, Nickel, Copper Values, **Hydrometallurgy** 10:305-312

- Anonim, 2000, **Bakır Üretimi**, <http://www.mining-eng.org.tr/www/7.BYKP/...../>
- Antonićević, M. M., Dimitrićević, M., Janković, Z., 1993, Investigation of Pyrite Oxidation by Potassium Dichromate, **Hydrometallurgy**, 32: 61-72.
- Antonićević, M. M., Dimitrićević, M., Janković, Z., 1997, Leaching of Pyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid, **Hydrometallurgy**, 46: 71-83.
- Aydoğān, S., 2000, **Hafık Madentepe Bakır Cürufllarının Sülfürik Asit, Asidik Ferrik Sülfat ve Amonyak Liçi Koşullarının Belirlenmesi**, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas
- Bailey, N. T., Woods, S. I., 1974, A Comparasion of Two Rapid Methods for The Analyses of Copper Smelting Slags by Atomic Absorption Spectrometry, **Anal. Chim. Acta.**, 69: 19-25.
- Baron, D., Palmer, C. D., 1996, Solubility of $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ at 4 to 35 °C, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 60: 3815-3824.
- Baron, D., Palmer, C. D., 1998, Solubility of $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ at 4 - 75 °C, **Applied Geochemistry**, 13: 961-973.
- Baron, D., Palmer, C. D., Stanley, J. T., 1996, Identification of Two Iron Chromate Precipitates in a Cr(VI)-Contaminated Soil, **Environ. Sci. Technol.**, 30: 964-968.
- Bayrakçeken, S., Yaşar, Y., Çolak, S., 1990, Leaching of FeS in Aqueous Chlorine Solution, **Hydrometallurgy**, 25; 357-365.(a)
- Bayrakçeken, S., Yaşar, Y., Çolak, S., 1990, Kinetics of Chlorination of Pyrite in Aqueous Suspension, **Hydrometallurgy**, 25: 27-36.(b)
- Biswas A.K., Davenport W.G., 1980, **Extractive Metallurgy of Copper**, 2nd. Edition, Pergamon Press, London.

- Bodas, M. G., Mathur, S. B., 1997, Studies in Reduction-Roast Leaching Ion Exchange of Copper Converter Slag from an Indian Copper Complex, Ghatshila, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36: 5419-5424.
- Bor, Y., 1989, **Ekstraktif Metalurji Prensipleri**, Kısım II. İTÜ yayınları No: 1389 Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul
- Canbazoğlu, M., 1978, **Oxydation Menagee De La Chalcopryrite En Solution Acide Chloruree Analyse Cinetique Des Reactions**, L'Institut National Polytechnique De Lorraine.
- Canbazoğlu, M., 1983, **Afyon Göcek Köyü Bakır Zuhuru Ön Teknolojik Değerlendirme Raporu**, Cumhuriyet Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Sivas
- Canbazoğlu, M., Cebeci, Y., Aslan, N. 1991, Etibank Ergani Bakır İşletmesinde Yığın Liç Çalışmaları – III, **Türkiye Madencilik Bilimsel ve 12. Teknik Kongresi**, 12: 305–314
- Canbazoğlu, M., Girgin, İ., 2001, **Cevher Hazırlama El Kitabı**, 1-18, İTÜ Yayınları İstanbul
- Cebeci, Y., 1983, **Küre Bakırbaba Bakırlı Pirit Cevherinin Zenginleştirilmesine Dönük Çalışma Raporu**, Cumhuriyet Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü s. 3-20, Sivas
- Canbazoğlu, M., Uzun, M., Çelik, Ö., Köse, M., 1985, Küre Piritli Bakır Cevherlerinden Kobalt, Bakır, Altın ve Gümüş'ün Hidrometalurjik Süreçlerle Kazanılma Olanakları **Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 9. Kongresi**, 9: 59–96
- Cheng, C. Y., Lawson, F., 1991a, The kinetics of leaching Chalcosite in Acidic Oxygenated Sulphate-Chloride Solutions, **Hydrometallurgy**, 27: 249-268.
- Cheng, C. Y., Lawson, F., 1991b, The kinetics of leaching Covellite in Acidic Oxygenated Sulphate-Chloride Solutions, **Hydrometallurgy**, 27: 269-284.

Çakır, A.F., 1976, **Harşit Köprübaşı Kompleks Cu-Pb-Zn-Sb-Ag-Cd Cevher Konsantresinin Ferrik Klorür Çözeltisinde Liçi**, İ.T.Ü. Maden Fakültesi.

Davey, P. T., Scott, T. R., 1976, Removal of Iron from Leach Liquors by The "Goethite" Process, **Hydrometallurgy**, 2: 25-35.

Dutrızac, J.E., MacDonald J.C., 1974, Ferric Ion as Leaching Medium, **Minerals Sci. Eng.**, Vol. 6, No 2., April.

Erdem, B., Baykut, F., 1968, **Analitik Kimya**, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 378-387.

Filippou, D., Konduru, R., Demopoulos, G. P., 1997, A kinetic Study on The Acid Pressure Leaching of Pyrrhotite, **Hydrometallurgy**, 47: 1-18.

Gbor, P. K., Ahmed, I. B., Jia, C. Q., 2000, Behaviour of Co and Ni during Aqueous Sulphur Dioxide Leaching of Nickel Smelter Slag, **Hydrometallurgy**, 57: 13-22.

Guy, S., Bailey, N.T., 1979, Cyanidation of Copper Slags, **Hydrometallurgy**,: 35-41.

Güresin, N., Geveci, A., 1993, Ateşle Rafinasyon Bakır Curuflarının Sulfirik Asit Liçi, **Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildirileri Cilt I** Ankara

Habashi, F., 1978, **Chalcopyrite, Its Chemistry and Metallurgy**, ISBN 0-07-025383-8.

Hamamcı, C., Ziyadanoğulları, B., 1991, Effect of Roasting With Ammonium Sulfate and Sulfuric Acid on the Extraction of Copper and Cobalt from Copper Converter Slag, **Seperation Science and Techonology**, 26(8), 1147-1154

Hengsen, H., Sanaidis, I., Yücel, O., Wei, G., Wuth, W., 1990, Recovery of Cobalt from Ergani-Turkey, Converter Slag by Reduction Smelting in a Laboratory-Scale Electric -Arc Furnace, Minerals Materials and Industry, **The 14th. Congress of Council of Min.and Met. İnst.**, Edinburgh, July 2-6, Sec.C., 111-116

Jackson, E., 1986, **Hydrometallurgicall Extraction and Reclamation**, Ellis Harwood Ltd., p.56-61, NewYork.

- Kadioğlu (Yaşar), Y., Bayrakçeken, S., Çolak, S., 1996, Dissolution kinetics of Natural FeS_2 in Carbon Tetrachloride and Water-Carbontetrachloride Media Saturated by Chlorine, **Int. J. Miner. Process.**, 47: 219-229.
- Kadioğlu (Yaşar), Y., Karaca, S., Bayrakçeken, S., 1995, Kinetics of Pyrite Oxidation in Aqueous Suspension by Nitric Acid, **Fuel Processing Technology**, 41: 273-287.
- Karaca, S., Kadioğlu (Yaşar), Y., Bayrakçeken, S., Gülaboğlu, M. Ş., 1997, Chlorination Kinetics of Pyrite Mineral in Two Turkish lignites, **Fuel Processing Technology**, 50: 225-234.
- Karahan, S., 1983, **Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu**, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Ankara.
- Kasliwal, P., Sai, P. S. T., 1999, Enrichment of Titanium Dioxide in Red Mud: a Kinetic Study, **Hydrometallurgy**, 53: 73-87.
- Kaya, M., 1991, **Flotasyon El Kitabı**, Anadolu Üniversitesi Maden M. Bölümü Eskişehir.
- Kayadeniz, İ., Sağdik, U. 1977, Recovery of Copper and Cobalt by Amonia Leaching from Küre Konverter Slag, **Chimicia Acta Turcica**, 5 : 183 – 188
- Kayadeniz, İ., Sağdik, U. 1980, The Cyanide of Copper in Küre and Ergani Slags, **Chimicia Acta Turcica**, 8 : 299 – 309
- Kayadeniz, İ., Sağdik, U. 1981, Effect of the Roasting on the Extraction of Copper and Cobalt from Slag-Pyrite Mixtures, **Chimica Acta Turcica**, 9:341-352
- Kirk Othmer, 1964, **Encyclopedia of Chemical Technology** 2 nd. Edition Vol.5 480-488 Interscience publisher, John Wiley , New York.
- Kirk Othmer, 1993, **Encyclopedia of Chemical Technology** 2 nd. Edition Vol.5 480-488 Interscience publisher, John Wiley , New York.

- Kum, C., Alkan, M., Kocakerim, M. M., 1994, Dissolution Kinetics of Calcined Colemanite in Ammonium Chloride Solution, **Hydrometallurgy**, 36: 259-268.
- Lindbland, K.O., 1977, Recovery of Metal Values from Copper Reverberatory Slag, u.s. 4043804 (C1.75-117; C 22 B 15/00) ,Vol.87
- Lindbland, O., 1974, Chemical Reaction Engineering, 2nd. Edition, John Willey and Sons Inc. pp: 357 – 374 New York.
- Olazabal, M. A., Nikolaidis, N. P., Suib, S. A., Madariaga, J. M., 1997, Precipitation Equilibria of The Chromium(VI)/Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of The Precipitates, **Environ. Sci. Technol.**, 31: 2898-2932.
- Önal, G., 1988, **Karadeniz Bakır İşletmeleri Samsun Curuf Tesisinin İyileştirilmesi ve Curuf Flotasyonu Artığındaki Bakırın Kazanılması Etüdü**, İTÜ
- Papangelakis, V. G., Demopoulos, G. P., 1991, Acid Pressure Oxidation of Pyrite: Reaction Kinetics, **Hydrometallurgy**, 25: 309-325.
- 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.
- Perkin-Elmer, 1976, **Atomic Absorption Instruction Manual**, Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Conn. 06856, USA.
- Reddy, B. R., Mishra, S. K., Banerjee, G. N., 1999, Kinetics of Leaching of a Gibbsite Bauxite with Hydrochloric Acid, **Hydrometallurgy**, 51: 131-138.
- Riveros, P. A., Dutrizac, J. E., The Precipitation of Hematite from Ferric Chloride Media, **Hydrometallurgy**, 46: 85-104.
- 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.

- 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.
- Ruiz, M. C., Padilla, R., 1998, Copper Removal From Molybdenite Concentrate by Sodium Dichromate Leaching, **Hydrometallurgy**, 48: 313-325.
- Satapathy, B.K., Dutta, P., Dey, D.N., Jena, P.K., 1985, Recovery of Copper from Converter Slag by Segregation Roasting, **Extraction Metallurgy** 85, Institution of Mining and Metallurgy, Section C, 79-82.
- Shelley, T.R., 1975, Possible Methods for Recovering Copper From Waste Copper Smelting Slags By Liçing, **Trans. Inst. Min. Metal.**, Vol. 4., Part C, 1-4.
- Sinadinovic, D., Kamberovic, z., Sutic, A., 1997, Leaching Kinetics of Lead from Lead(II) Sulphate in aqueous Calcium Chloride and Magnesium Chloride Solutions, **Hydrometallurgy**, 47: 137-147.
- Snell-Etre, 1970, **Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis** Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc. New York-London-Sydney-Toronto pp.651-685.
- Sukla, L.B., Panda, S.C., Jena, P.K., 1986, Recovery of Cobalt, Nickel and Copper from Converter Slag through Roasting with Ammonium Sulphate and Sulphuric Acid, **Hydrometallurgy**, 16: 153-165.
- Swankar, S. R., Gupta, B. L., Dhana Sekharan, R., 1996, Iron Control in Zinc Plant Residue Leach Solution, **Hydrometallurgy**, 42: 21-26.
- Tindall, G. P., Muir, D. M., 1998, Effect of E_h on The Rate and Mechanism of The Transformation of Goethite into Hematite in a High Temperature Acid Leach Process, **Hydrometallurgy**, 47: 377-381.
- Tulgar, H.E., 1987, **Demirden Gayrı Metaller Metallurjisi**, Kısım I, II. Baskı, İTÜ kütüphanesi sayı 842, s. 26 – 141, İstanbul.

- Tümen, F., Bailey, N.T., 1990, Recovery Of Metal Values From Copper Smelter Slags By Roasting With Pyrite, **Hydrometallurgy**, 25 :317 – 328
- Tümen, F., Bildik, M., Boybay, M., Cici, M., Solmaz, B., 1992, Ergani Bakır İşletmesi Katı Artıklarının Kirlilik Potansiyeli, **Doğa Tr. J. Eng., and Environ. Sci.**, 16(1): 43-53.
- Utine, T., 1988, **Hidrometalurjik Süreçlerin Kimyası**, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını.
- Uzkut, İ., Tunçer, F., 1981, KBİ Samsun İzabe Tesisi Curuf ve Flotasyon Artıklarının Metal İçeriği ve Değerlendirilmesi, **Türkiye Madencilik Bilimsel ve teknik Kongresi**, 7:295-318.
- Vracar, R. Z., Parezanovic, I. S., Cerovic, K. P., 2000, Leaching of Copper (I) Sulfide in Calcium Chloride Solution, **Hydrometallurgy**, 58: 261-267.
- Vracar, R., Cerovic, K., 2000, The Study of kinetics and Mechanism of Chlorination of Copper(I) Sulphide by Chlorine in The Presence of Oxygen, **Canadian Metallurgical Quarterly**, 39: 163-174.
- Ziyadanoğulları, R., 1992, A New Method for Recovering Fe(II) Sulfate Copper and Cobalt from Converter Slag, **Seperation Science and Technology**, pp. 389-398

EKLER

Ek. 1: Yapılan analizlere Ait Bilgiler

Tablo E1.1. AAS ile Tayin Edilen Elementlerin Analiz Şartları

Element	Lineer tayin aralığı (mg/l)	Dalga boyu (nm)	Silit aralığı (nm)	Kullanılan alev
Co	0.15-5.0	240.7	0.2	Hava-Asetilen
Cu	0.09-5.0	344.8	0.7	Hava-Asetilen
Cd	0.03-2.0	228.8	0.7	Hava-Asetilen
Mn	0.06-3.0	279.5	0.2	Hava-Asetilen
Ni	0.15-5.0	232.0	0.2	Hava-Asetilen
Fe	0.12-5.0	248.3	0.2	Hava-Asetilen
Pb	0.5-20.0	283.3	0.7	Hava-Asetilen
Zn	0.05-1.0	213.9	0.2	Hava-Asetilen

Tablo E1.2. XRD Analiz Şartları

Karakteristikler	Değerler
Radyasyon Kaynağı	Cu
Radyasyon	CuK α_1
Dalga Boyu	1.54056 Å
Filtre	Ni
Ölçme Aralığı	0°-70°

Ek. 2: Deneysel Çalışmalara Ait Sayısal Veriler

Tablo E2.1. EBI Konverter Curufunun Farklı Konsantrasyonlarda H_2SO_4 ile liçi Sonrası Elde Edilen Metal Ekstraksiyon Verimleri (-200 mesh curuf örneği; Sıcaklık 25 °C; Süre: 90 dk; Curuf Dozu: 10 g/l).

H_2SO_4 Kons., M	% Metal Ekstraksiyonu			
	Cu	Co	Zn	Fe
0.025	14.87	26.24	23.76	14.70
0.050	16.34	33.29	31.15	26.31
0.100	17.97	42.70	40.67	34.43
0.250	19.39	61.89	52.45	56.87
0.500	20.31	65.80	55.04	64.00
1.00	20.50	66.57	62.14	65.77

Tablo E2.2. KBI Konverter Curufunun Farklı Konsantrasyonlarda H_2SO_4 ile liçi Sonrası Elde Edilen Metal Ekstraksiyon Verimleri (-200 mesh curuf örneği; Sıcaklık 25 °C; Süre: 90 dk; Curuf Dozu: 10 g/l).

H_2SO_4 Kons., M	% Metal Ekstraksiyonu		
	Cu	Zn	Fe
0.025	13.89	20.20	16.69
0.050	19.74	30.46	26.29
0.100	20.11	52.40	30.86
0.250	25.96	75.30	48.58
0.500	25.78	80.24	56.01
1.000	26.14	78.61	82.31

Tablo E2.3. EBİ Konverter Curufunun Farklı Konsantrasyonlarda $K_2Cr_2O_7$ Ve H_2SO_4 İçeren Çözeltilerle Liçi Sonrası Elde Edilen Metal Ekstraksiyon Verimleri (-200 mesh curuf örneği; Sıcaklık 25 °C; Süre: 120 dk; Curuf Dozu: 10 g/l)

% Cu Ekstraksiyon Verimleri						
H_2SO_4 kons., M	$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonları, M					
	0.0025 M	0.0050 M	0.0100 M	0.0250 M	0.0500 M	0.1000 M
0.025	21.21	30.03	33.45	35.45	40.68	41.36
0.050	23.71	31.18	41.14	43.61	46.60	47.55
0.100	25.80	33.87	41.14	44.96	48.19	52.74
0.250	31.57	36.55	41.60	45.56	49.53	65.72
0.500	30.80	37.72	40.20	46.53	49.10	64.53
1.00	34.45	37.70	39.20	42.50	46.38	66.80
% Co Ekstraksiyon Verimleri						
H_2SO_4 kons., M	$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonları, M					
	0.0025 M	0.0050 M	0.0100 M	0.0250 M	0.0500 M	0.1000 M
0.025	19.68	20.40	5.69	4.58	3.06	2.64
0.050	28.03	28.39	11.38	5.18	3.99	3.31
0.100	37.30	43.64	20.37	6.88	6.79	5.35
0.250	54.89	59.69	40.75	27.56	11.37	8.73
0.500	72.03	71.32	56.88	38.32	20.38	10.95
1.00	73.48	73.49	67.92	46.70	20.80	12.74
% Zn Ekstraksiyon Verimleri						
H_2SO_4 kons., M	$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonları, M					
	0.0025 M	0.0050 M	0.0100 M	0.0250 M	0.0500 M	0.1000 M
0.025	17.25	19.99	3.91	3.71	3.21	2.40
0.050	25.92	26.84	10.51	5.14	5.13	3.74
0.100	31.50	29.60	17.81	6.54	6.34	6.33
0.250	45.40	43.11	33.65	8.37	8.80	9.76
0.500	51.81	50.31	45.67	15.37	13.55	11.53
1.00	59.31	58.51	54.31	41.00	14.04	12.09
% Fe Ekstraksiyon Verimleri						
H_2SO_4 kons., M	$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonları, M					
	0.0025 M	0.0050 M	0.0100 M	0.0250 M	0.0500 M	0.1000 M
0.025	12.85	10.36	1.99	1.77	0.56	0.57
0.050	22.00	21.10	6.48	6.66	1.13	0.52
0.100	31.80	29.74	13.59	13.68	2.73	1.42
0.250	46.51	45.25	28.48	26.90	3.88	3.08
0.500	55.32	50.55	37.54	37.91	7.95	4.53
1.00	54.12	51.84	47.62	46.23	10.35	6.10

Tablo E2.4. KBİ Konverter Curufunun Farklı Konsantrasyonlarda $K_2Cr_2O_7$ Ve H_2SO_4 İçeren Çözeltilerle Liçi Sonrası Elde Edilen Metal Ekstraksiyon Verimleri (-200 mesh curuf örneği; Sıcaklık 25 °C; Süre: 120 dk; Curuf Dozu: 10 g/l)

% Cu Ekstraksiyon Verimleri						
H_2SO_4 kons., M	$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonları, M					
	0.0025 M	0.0050 M	0.0100 M	0.0250 M	0.0500 M	0.1000 M
0.025	31.44	32.54	34.12	36.54	38.01	39.98
0.050	34.74	36.21	37.80	39.01	40.16	42.39
0.100	35.83	37.17	40.01	42.34	43.05	44.32
0.250	36.30	39.65	42.92	44.27	46.01	48.70
0.500	38.03	41.34	44.63	47.51	48.16	51.92
1.00	39.27	42.12	45.53	49.41	53.04	57.04
% Zn Ekstraksiyon Verimleri						
H_2SO_4 kons., M	$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonları, M					
	0.0025 M	0.0050 M	0.0100 M	0.0250 M	0.0500 M	0.1000 M
0.025	2.38	3.71	3.47	2.95	3.49	4.73
0.050	3.28	3.82	3.71	2.73	3.60	3.11
0.100	5.26	5.40	4.37	3.82	3.71	6.06
0.250	9.12	6.39	7.42	6.60	4.64	5.52
0.500	10.32	8.57	10.43	9.99	6.66	6.88
1.00	11.79	13.48	13.54	11.19	9.12	6.93
% Fe Ekstraksiyon Verimleri						
H_2SO_4 kons., M	$K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonları, M					
	0.0025 M	0.0050 M	0.0100 M	0.0250 M	0.0500 M	0.1000 M
0.025	1.83	1.77	1.54	1.20	1.03	0.91
0.050	2.29	1.83	1.71	1.14	0.97	1.20
0.100	3.09	2.69	2.46	1.60	1.54	1.26
0.250	4.91	4.23	3.94	2.86	1.83	1.92
0.500	6.29	4.51	5.43	4.57	2.34	2.40
1.00	9.37	7.54	7.20	7.32	4.57	2.51

Tablo E2.5. EBİ Konverter Curufunun Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Liçi Sonrası Elde Edilen Metal Ekstraksiyon Verimleri (-200 mesh curuf örneği; Curuf Dozu: 10 g/l; $K_2Cr_2O_7$ Kons. : 0.1 M; H_2SO_4 kons.: 0.25 M)

Liç Süresi, dk	% Cu Ekstraksiyon Verimleri				% Co Ekstraksiyon Verimleri			
	Sıcaklık, °C				Sıcaklık, °C			
	25°C	40°C	55°C	70°C	25°C	40°C	55°C	70°C
5	48.93	50.82	54.16	58.77	4.58	5.66	5.84	7.24
10	50.33	52.12	59.19	63.34	5.18	5.95	6.51	8.15
15	52.02	54.20	62.80	67.99	5.40	5.73	6.95	9.68
30	53.50	56.80	66.73	78.16	6.06	6.69	8.13	12.85
45	57.54	60.03	72.03	86.54	6.43	7.29	10.43	17.02
60	59.80	62.54	76.22	90.98	6.95	7.88	11.61	25.31
75	61.42	64.31	82.85	94.75	7.54	8.62	12.57	28.96
90	63.01	66.30	87.11	98.29	7.73	9.06	14.57	33.94
120	65.72	70.36	93.42	99.66	8.73	10.21	20.71	42.09
180	71.39	76.12	99.80	99.56	9.17	11.98	27.89	54.76
240	76.41	81.41	99.80	99.80	10.55	12.87	30.69	56.50
Liç Süresi, dk	% Zn Ekstraksiyon Verimleri				% Fe Ekstraksiyon Verimleri			
	Sıcaklık, °C				Sıcaklık, °C			
	25°C	40°C	55°C	70°C	25°C	40°C	55°C	70°C
5	5.40	7.69	8.81	14.30	0.93	0.95	1.56	2.06
10	6.32	8.88	10.73	16.06	0.97	1.17	2.08	2.28
15	7.28	8.43	10.95	17.22	1.10	1.02	2.21	2.82
30	7.50	10.51	13.47	19.80	1.60	1.39	2.90	5.07
45	8.01	11.02	14.21	23.13	1.56	1.82	3.90	8.37
60	8.25	12.13	16.01	28.66	1.86	2.38	5.65	10.20
75	8.35	12.28	17.98	33.80	2.23	2.53	6.30	13.32
90	8.48	12.80	19.80	40.81	2.88	2.93	7.13	18.52
120	9.76	15.17	23.90	49.86	3.08	4.05	10.18	27.59
180	11.05	16.65	34.77	68.11	3.65	5.80	15.40	37.42
240	13.12	17.61	35.74	69.14	4.34	6.09	17.09	43.77

Tablo E2.6. KBI Konverter Curufunun Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Liçi Sonrası Elde Edilen Metal Ekstraksiyon Verimleri (-200 mesh curuf örneği; Curuf Dozu: 10 g/l; $K_2Cr_2O_7$ Kons. : 0.1 M; H_2SO_4 kons.: 0.25 M)

Liç Süresi, dk	% Cu Ekstraksiyon Verimleri				% Zn Ekstraksiyon Verimleri			
	Sıcaklık, °C				Sıcaklık, °C			
	25°C	40°C	55°C	70°C	25°C	40°C	55°C	70°C
5	42.04	42.01	42.10	46.44	3.82	4.14	4.38	6.24
10	42.80	43.95	45.82	50.42	3.93	4.34	4.93	7.82
15	43.33	44.95	47.67	55.41	4.02	4.64	5.04	8.80
30	43.83	46.20	49.52	60.60	4.75	4.95	5.46	12.79
45	44.70	47.21	51.21	65.21	5.04	5.78	6.93	16.46
60	45.30	47.82	53.20	67.54	5.17	5.97	8.82	20.96
75	46.01	48.50	55.69	70.22	5.20	6.01	9.91	23.93
90	47.40	49.21	58.30	71.20	5.48	6.39	11.40	28.90
120	48.70	50.30	62.70	74.69	5.52	7.46	17.32	39.76
180	51.81	54.20	67.17	80.42	5.91	9.30	25.19	54.96
240	53.67	56.71	69.51	86.03	6.64	11.00	29.52	63.32

Liç Süresi, dk	% Fe Ekstraksiyon Verimleri			
	Sıcaklık, °C			
	25°C	40°C	55°C	70°C
5	1.23	1.27	1.38	1.83
10	1.33	1.33	1.48	2.22
15	1.35	1.39	1.62	2.79
30	1.60	1.71	2.27	5.58
45	1.83	1.79	2.99	6.49
60	1.73	1.89	3.52	9.24
75	1.83	2.13	4.85	11.34
90	1.78	2.82	5.91	13.53
120	1.92	3.52	10.41	21.58
180	2.33	4.48	13.22	33.38
240	2.44	5.31	19.41	39.04

Tablo E2.7. EBI Konverter Curufundan Farklı $K_2Cr_2O_7$ Başlangıç Konsantrasyonlarında Metallerin Ekstraksiyonuna Liç Süresinin Etkisi (-200 mesh curuf örneği; Curuf Dozu: 10 g/l; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklığı: 25 °C).

Liç Süresi, dk	% Cu Ekstraksiyonu			% Co Ekstraksiyonu		
	$K_2Cr_2O_7$ Kons., M			$K_2Cr_2O_7$ Kons., M		
	0.025	0.050	0.100	0.025	0.050	0.100
5	35.82	38.70	48.93	9.56	5.11	4.58
10	37.83	42.70	50.33	12.41	6.28	5.18
15	39.23	43.49	52.02	15.01	6.63	5.40
30	41.41	45.59	53.50	16.94	7.16	6.06
45	43.15	45.85	57.54	18.57	7.27	6.43
60	43.85	47.35	59.80	20.64	8.05	6.95
75	44.31	47.60	61.42	22.21	8.89	7.54
90	45.34	48.09	63.01	24.54	9.87	7.73
120	45.56	49.53	65.72	27.56	11.37	8.73
180	47.65	52.15	71.39	29.91	12.69	9.17
240	49.32	54.78	76.41	31.94	14.61	10.55
Liç Süresi, dk	% Zn Ekstraksiyonu			% Fe Ekstraksiyonu		
	$K_2Cr_2O_7$ Kons., M			$K_2Cr_2O_7$ Kons., M		
	0.025	0.050	0.100	0.025	0.050	0.100
5	6.19	5.11	5.40	9.16	0.98	0.93
10	6.51	5.88	6.32	12.54	1.05	0.97
15	6.94	6.63	7.28	14.78	1.17	1.10
30	7.71	7.26	7.50	17.01	1.72	1.60
45	8.01	7.54	8.01	19.26	2.50	1.56
60	8.16	7.76	8.25	21.12	2.71	1.86
75	8.24	8.16	8.35	23.01	3.07	2.23
90	8.31	8.52	8.48	24.57	3.51	2.88
120	8.37	8.80	9.76	26.90	3.88	3.08
180	10.29	9.91	11.05	27.86	4.26	3.65
240	13.24	13.19	13.12	29.34	5.32	4.34

Tablo E2.8. KBİ Konverter Curufundan Farklı $K_2Cr_2O_7$ Başlangıç Konsantrasyonlarında Metallerin Ekstraksiyonuna Liç Süresinin Etkisi (-200 mesh curuf örneği; Curuf Dozu: 10 g/l; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklığı: 25 °C).

Liç Süresi, dk	% Cu Ekstraksiyonu			% Zn Ekstraksiyonu		
	$K_2Cr_2O_7$ Kons., M			$K_2Cr_2O_7$ Kons., M		
	0.025	0.050	0.100	0.025	0.050	0.100
5	37.06	38.94	42.04	4.21	3.09	3.82
10	37.71	39.86	42.80	4.37	3.21	3.93
15	38.55	40.62	43.33	4.78	3.54	4.02
30	39.47	41.99	43.83	4.98	3.96	4.75
45	40.80	42.84	44.70	5.24	4.47	5.04
60	41.56	43.77	45.30	5.46	4.64	5.17
75	42.89	44.56	46.00	5.98	4.83	5.20
90	44.27	46.01	47.41	6.34	5.22	5.48
120	46.31	47.40	48.70	6.60	4.64	5.52
180	48.66	50.01	51.80	6.92	5.94	5.91
240	49.78	51.13	53.67	7.24	6.66	6.64

Liç Süresi, dk	% Zn Ekstraksiyonu		
	$K_2Cr_2O_7$ Kons., M		
	0.025	0.050	0.100
5	1.44	1.32	1.23
10	1.66	1.45	1.33
15	1.72	1.51	1.35
30	1.81	1.74	1.60
45	1.96	1.89	1.83
60	2.04	1.99	1.73
75	2.39	2.16	1.83
90	2.61	2.24	1.78
120	2.86	1.83	1.92
180	2.99	2.68	2.33
240	3.21	2.76	2.44

Tablo E2.9. EBI konverter curufundan metallerin ekstraksiyonuna curuf dozunun etkisi (-200 mesh curuf örneği; Curuf miktarı: 1 g; H₂SO₄ miktarı: 0.025 mol; K₂Cr₂O₇ miktarı: 0.01 mol; Liç Sıcaklığı: 70 °C; Liç süresi: 120 dk)

Curuf Dozu, g/l	% Metal Ekstraksiyonu			
	Cu	Co	Zn	Fe
5.00	99.80	36.64	37.87	24.41
6.67	98.88	37.79	46.42	26.12
10.00	99.66	42.09	49.86	27.59
13.34	89.79	48.11	50.84	27.74
20.00	85.46	58.71	47.23	28.57
40.00	83.56	59.90	40.73	36.66

Tablo E2.10. KBI konverter curufundan metallerin ekstraksiyonuna curuf dozunun etkisi (-200 mesh curuf örneği; Curuf miktarı: 1 g; H₂SO₄ miktarı: 0.025 mol; K₂Cr₂O₇ miktarı: 0.01 mol; Liç Sıcaklığı: 70 °C; Liç süresi: 120 dk)

Curuf Dozu, g/l	% Metal Ekstraksiyonu		
	Cu	Zn	Fe
5.00	80.36	17.61	7.41
6.67	76.14	18.94	8.67
10.00	74.69	39.76	21.58
13.34	72.29	44.01	25.04
20.00	70.89	48.57	28.89
40.00	67.67	47.94	31.48

Tablo E2.11. EBİ konverter curufundan metallerin ekstraksiyonuna partikül boyut fraksiyonunun etkisi (Curuf dozu 10 g/l; $K_2Cr_2O_7$ kons.: 0.10 M; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklığı: 70 °C; Liç süresi: 120 dk).

Boyut Fraksiyonu, mesh	% Metal Ekstraksiyonu			
	Cu	Co	Zn	Fe
-100+140	52.24	9.89	5.63	4.98
-140+170	58.16	10.21	6.07	5.53
-170+200	66.54	16.54	6.09	7.82
-200+325	78.42	31.16	10.56	12.46
-325	99.80	50.34	51.41	43.45

Tablo E2.12. KBİ konverter curufundan metallerin ekstraksiyonuna partikül boyut fraksiyonunun etkisi (Curuf dozu 10 g/l; $K_2Cr_2O_7$ kons.: 0.10 M; H_2SO_4 kons.: 0.25 M; Liç Sıcaklığı: 70 °C; Liç süresi: 120 dk).

Boyut Fraksiyonu, mesh	% Metal Ekstraksiyonu		
	Cu	Zn	Fe
-100+140	38.47	10.99	5.63
-140+170	48.55	11.20	6.07
-170+200	52.16	11.70	6.09
-200+325	58.90	13.06	10.56
-325	82.91	45.85	26.65

YATIRIM BANKASI
KURUMU
MANTARYON