

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

**KASTAMONU-KÜRE' DEN TEMİN EDİLEN BAKIR CÜRUFLLARININ  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Uyan YÜKSEL**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİYARBAKIR**

**Eylül 2011**

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

**KASTAMONU-KÜRE' DEN TEMİN EDİLEN BAKIR CÜRUFLLARININ  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Uyan YÜKSEL**

**DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DIYARBAKIR**

**Eylül 2011**

T.C  
DİCLE UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DIYARBAKIR

Uyan YÜKSEL tarafından yapılan “Kastamonu - Küre’den Temin Edilen Bakır Cüruflarının Değerlendirilmesi” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyeleri

Başkan: Prof.Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI (Danışman)

Üye : Prof.Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Üye : Prof.Dr. Ömer YAVUZ

Üye : Doç.Dr. Fırat AYDIN

Üye :Yrd.Doç.Dr. İbrahim TEĞİN

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 20/09/2011

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../.../.....

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamı önererek sanayi uygulaması olabilecek bu özgün çalışmayı yapmama olanak sağlayan ve tezimin her safhasında karamsarlığa kapıldığım anlarda bile engin bilgi ve tecrübeleri sayesinde önerdiği alternatif metot ve yöntemlerle sürekli motivasyonumu üst düzeyde tutmamı sağlayan, bana her türlü desteği sunan ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum Siirt Üniversitesi Rektörü, Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na müteşekkürüm.

Doktora çalışmalarım süresince bana laboratuvar ve çalışma olanağı sunan, manevi desteğini esirgemeyen Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Değerli Hocam Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na şükranlarımı sunarım.

Doktora çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen Siirt Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Müdürü Yrd. Doç. Dr. İbrahim TEĞİN' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın belirli bölümlerinde laboratuvar ve cihaz olanaklarından yararlandığım Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimyasal Analiz laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Doktora tezimin yazılım aşamasında yardımını esirgemeyen dostum, Siirt Üniversitesi M.Y.O Öğr.Gör. Cüneyt ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sevgilerimle sunarım.

Doktora çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Analik Kimya kürsüsünde çalışan Prof.Dr. Ömer YAVUZ, Doç.Dr. Fırat AYDIN, Doç.Dr. Işıl AYDIN ve Dr.İbrahim DOLAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve her türlü desteklerini esirgemeyen annem, kardeşlerime teşekkür'ü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
ÖZET .....	VI
ABSTRACT .....	VIII
ÇİZELGE LİSTESİ .....	IX
ŞEKİL LİSTESİ .....	X
EK LİSTESİ .....	XII
KISALTMALAR VE SİMGELER .....	XII
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. KOBALT .....	1
1.1.1. Tarihçe .....	1
1.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	1
1.1.3. Kobalt Mineralleri .....	2
1.1.4. Oluşum ve Yatak Şekilleri .....	4
1.1.4.1. Hipojen-Magmatik Yataklar .....	4
1.1.4.2. Metamorfik Yataklar: .....	5
1.1.4.3. Lateritik Yataklar: .....	5
1.1.4.4. Masif Sülfür Yatakları: .....	5
1.1.4.5. Hidrotermal Yataklar: .....	6
1.1.4.6. Tabakalar Arası Oluşmuş Yataklar: .....	6
1.1.4.7. Kimyasal Çökelti Yatakları: .....	7
1.1.5. Teknolojisi .....	7
1.1.6. Oksitli Kobalt Yataklarının Değerlendirilmesi .....	7
1.1.6.1. Pirometalurjik Yöntemle .....	7
1.1.6.3. Sülfürlü Kobalt Yataklarının Değerlendirilmesi .....	8
1.1.6.4. Pirit Küllerindeki Kobaltın Değerlendirmesi .....	9
1.1.7. Kullanım Alanları ve İkame Maddeleri .....	9
1.1.7.1. Uçaklarda ve Diğer Motorlu Araçlarda .....	9
1.1.7.2. Elektrikli Ekipmanlarda .....	10
1.1.7.3. Aletlerde .....	10
1.1.7.4. İnşaat ve Madencilikte .....	10
1.1.7.5. Boya Endüstrisinde .....	10
1.1.7.6. Çeşitli Kimyasal Ürünler .....	11

1.1.7.7. Diğer Kullanım Alanları .....	11
1.1.8. İkame Maddeleri.....	11
1.1.9. Dünyada Kobalt.....	12
1.1.9.1. Rezerv .....	12
1.1.9.2. Üretim.....	12
1.2. BAKIR .....	14
1.2.1. Bakır Hakkında Genel Bilgiler.....	14
1.2.1.1. Bakırın Hidrometalurjisi .....	14
1.2.1.2. Doğal Bakır (Elementel Bakır) .....	15
1.2.1.3. Oksitli Bakır Mineralleri.....	15
1.2.1.4. Sülfür Mineralleri.....	17
1.2.1.5. Özütleme Yöntemleri .....	18
1.2.1.6. Çözeltiden Bakır Kazanılması.....	19
1.2.1.7. Kimyasal Çöktürme .....	19
1.2.1.8. Amonyak ile Çöktürme .....	20
1.2.1.9. Elektrolitik Çöktürme.....	20
1.2.1.10. Elektroliz.....	20
1.2.2. Türkiye’de Bakır .....	21
1.2.3. Dünya’da Bakır.....	21
1.2.4. Türkiye’de Bakır Üretimi.....	22
1.2.5. Dünya ve Türkiye’de Bakır Tüketimi .....	23
1.2.6. Bakır Cürufları.....	23
1.3. HİDROMETALURJİ.....	24
1.4. LİÇİNG .....	26
1.4.1. Liçing’den İstenenler .....	26
1.4.1.1. Seçici Çözünme .....	26
1.4.1.2. Çabuk Çözünme .....	26
1.4.1.3. Toplam Çözünme .....	27
1.4.2. Liçingi Etkileyen Faktörler .....	27
1.4.3. Liçing Uygulamaları .....	27
1.4.4. Liçing Öncesi İşlemler.....	27
1.4.4.1. Kırma-Öğütme.....	27
1.4.4.2. Zenginleştirme.....	28
1.4.4.3. Kavurma .....	28
1.5. SELENYUM ve TELLÜR .....	28

1.5.1. Selenyumun Tarihi .....	29
1.5.2. Ticari Sınıfları, Şekilleri ve Özellikleri .....	31
1.5.3. Selenyumun Kaynakları .....	31
1.5.3.1. Birincil Selenyum, Jeokimyası .....	31
1.5.3.2. Birincil Selenyum Jeolojisi .....	32
1.5.4. İkincil Selenyum .....	32
1.5.5. Üretim Teknolojileri .....	32
1.5.5.1. Birincil Selenyum .....	32
1.5.5.2. Saflaştırma .....	34
1.5.5.3. İkincil Selenyum .....	34
1.5.6. Kullanım Alanları .....	34
1.5.6.1. Cam .....	35
1.5.6.2. Kimyasal Maddeler .....	35
1.5.6.3. Pigmentler .....	36
1.5.6.4. Selenyum sülfür ve Kullanım Alanları .....	36
1.5.7. Toprakta Bulunan Selenyum Formları .....	37
1.5.7.1. Selenyumun Bitkilerde Bulunuşu .....	39
1.5.8. Mevcut Durum ve Sorunlar .....	41
1.5.8.1. Dünyadaki Durum .....	41
1.5.8.2. Türkiye’de Durum .....	48
1.5.9. Selenyum ve Tellür Reaksiyonları .....	49
1.5.9.1. Sülfatlayıcı Kavurma .....	49
1.5.9.2. Yükseltgeyici Kavurma .....	51
1.5.9.3. NH <sub>3</sub> ile Özütleme .....	53
1.5.9.4. Soda Kavurması .....	55
1.5.9.5. Oksijen Varlığında H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile Özütleme .....	57
1.5.9.6. Basınç Altında NaOH ile Özütleme .....	58
1.5.9.7. Diğer Yöntemler .....	58
1.5.10. Sorunlar .....	59
1.6. ANTİMON .....	59
1.6.1. Antimon Mineralleri .....	60
1.6.2. Antimon Cevherleri .....	62
1.6.3. Antimon Konsantrelerinde Aranılan Özellikler .....	64
1.6.4. Antimon Kullanım Alanları .....	66
1.6.5. Antimon Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri .....	67

1.6.5. Antimon Cevherleri Zenginleştirme Uygulamaları.....	69
1.6.6.1. Hillgrove-New Sout Waller/Avustralya Antimon Zenginleştirme Tesisi .....	70
1.6.6.2. İdaho/A.B.D. Antimon-Altınlı Pirit Zenginleştirme Tesisi.....	71
1.6.6.3. Etibank-Halıköy/Ödemiş/Türkiye Antimon Zenginleştirme Tesisi.....	71
1.7. ARSENİK.....	74
1.7.1. Arsenik Cevherleri ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	74
1.7.2. Arsenik Mineralleri .....	74
1.7.3. Arsenik Cevherleri .....	74
1.7.4. Arsenik Konsantrlerinde Aranan Özellikler .....	75
1.7.5. Arsenik Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri.....	75
1.7.6. Yan Ürün Olarak Arsenik tri Oksit Üretimi Uygulamaları.....	75
1.7.6.1. New Consort/Güney Afrika Altınlı Arsenopirit Kavurma Tesisi.....	76
1.7.6.2. El İndio/Şili Arsenikli Bakır Konsantresi Kavurma Ünitesi.....	77
1.8. KÜKÜRT.....	80
1.8.1. Sülfürik asit ve Kibrit .....	81
1.8.2. Kükürt üretimi.....	81
<b>2. KAYNAK ÖZETLER.....</b>	<b>85</b>
<b>3. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>97</b>
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	97
3.2. Standartların Hazırlanması .....	98
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>103</b>
4.1. Bakır cüruflarından Cu ve Co kazanılması .....	103
4.2. Cevherden Se, Te, Sb ve As Uzaklaştırılması .....	110
4.3. Se, Te, Sb ve As'nin Ayrılması .....	111
4.4. II. Fazda Toplanan Örnekten Selenyum ve Kükürt Ayrılması.....	113
4.5. Sülfürik Asitte Çözünerek III. Faza Geçen Çözülden Tellürün Kazanılması.....	115
<b>5.SONUÇ ve TARTIŞMA .....</b>	<b>117</b>
<b>6.KAYNAKLAR.....</b>	<b>121</b>
<b>EK LİSTESİ.....</b>	<b>129</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>135</b>



## ÖZET

### KASTAMONU - KÜRE'DEN TEMİN EDİLEN BAKIR CÜRUFLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Uyan YÜKSEL

DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2011

Bu çalışma; Kastamonu küreden temin edilen bakır cürufundan bakır ve kobalt kazanılması ve cevher bünyesinde bulunan Se, Te, Sb ve As uzaklaştırılması amacıyla yapılmıştır.

Bu çalışmada; cüruf numunesi, pirit ve bakır konsantresi numuneleri kullanılmıştır. Çalışmanın birinci aşamasında temin edilen cüruf numunesi belirli miktarlarda, pirit ve bakır konsantresi ile karıştırılarak elde edilen karışım numuneler -100 mesh'in altına kadar öğütülmüştür. Numunelerin analizi sonucunda; cüruf numunesinin, %  $1,00 \pm 0,05$   $Cu^{2+}$ , %  $0,30 \pm 0,02$   $Co^{2+}$ , %  $26,65 \pm 0,50$  Fe ve %  $1,10 \pm 0,10$  S içerdiği Pirit numunesinin; %  $0,25 \pm 0,01$   $Cu^{2+}$ , %  $0,23 \pm 0,01$   $Co^{2+}$ , %  $43,00 \pm 0,50$  Fe ve %  $50,10 \pm 0,50$  S içerdiği ve konsantre bakır numunesinin ise %  $18,25 \pm 0,25$   $Cu^{2+}$ , %  $0,106 \pm 0,001$   $Co^{2+}$ , %  $30,00 \pm 0,40$  Fe ve %  $42,50 \pm 0,50$  S içerdiği tespit edilmiştir.

Bakır cürufunda bulunan bakır ve kobalt kazanılması için, cüruf/pirit/bakır konsantresinden belirli oranla alınarak elde edilen homojen karışımlar, önce yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Bu numunelerden alınan 10'ar gramlık örnekler alınarak 600 °C'de hava atmosferinde kavurma işlemine tabi tutulmuş ve bu sayede bakır ve kobalt çözeltiye alınmıştır. Sadece cüruf ve pirit kullanılarak oluşturulan ikili karışımlar yüksek sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulmuş ve devamında elde edilen numune, 600 °C'de açık hava atmosferinde kavurma işlemine tabi tutulmuş ve sonuç olarak bakır ve kobalt istenilen düzeyde çözelti ortamına alınmamıştır. Bu nedenle cüruf ve pirit karışımına belirli oranlarda bakır konsantresi ilave edilerek homojen bir üçlü karışım elde edilmiştir. Oluşturulan bu üçlü homojen karışımlardan bakır içeriği %8,1 olan karışım gerekli ön işlemler ve kavurmalar yapıldıktan sonra % 99,6 Cu ve % 98,4 Co verimle çözelti ortamına alındığı tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, elde edilen üçlü homojen karışımın bünyesinde bulunan Se, Te, Sb ve As'in uzaklaştırılması amacıyla çalışılmıştır. Yapılan deneyler yapılmıştır. cüruf; 12,82 ppm Te, 5,92 ppm Sb, 41,33 ppm As ve % 1,1 S pirit; 25,76 ppm Se, 26,26 ppm Te, 12,87 ppm Sb, % 0,086 As ve % 50,10 S bakır konsantresi; 50,2 ppm Se, 20,60 ppm Te, 13,27 ppm Sb, % 0,079 As ve % 42,50 S içerdiği tespit edilmiştir.

Yapılan deneylerde, oluşturulan üçlü homojen karışımın kapalı ortamda kavurma işlemine tabi tutulması sonucu karışım bünyesindeki Se, Te, Sb ve As yüksek verimle ayrılmadığı tespit edilmiştir. Karışımdan yüksek verimle Se, Te, Sb ve As ayrılmasını sağlamak amacıyla üçlü homojen karışım içerisine belirli miktarlarda Fe tozu ilave edilmiştir. Sonuç olarak 2,2 g Fe tozu ilavesi ile karışımdan Se, Te, Sb ve As'in yüksek verimle uzaklaştırıldığı tespit

edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda cevherden uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As içerikli numunenin 1865 ppm Se, 670 ppm Te, 302 ppm Sb ve % 7,1 As içerdiği tespit edilmiştir. Bu koşullarda bakır ve kobaltında daha yüksek verimlerle çözelti ortamına alındığı tespit edilmiştir.

Son aşamada cevherden uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As içerikli numuneden bu elementlerin birbirinden ayrılmasına çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Cu ve Co Kazanımı, Curuf, Kavurma, Se,Te, Sb, As, Pirit

## ABSTRACT

### EVALUATION OF COPPER SLAGS FROM KASTAMONU- KÜRE

PhD THESIS

Uyan YÜKSEL

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF DICLE

2011

This study was carried out to evaluate copper slags and to remove Se, Te, Sb and As from Copper ores.

In the first part of the study, the slag, Pyrite and concentrated Copper obtained from Kastamonu-Küre were used. These samples sieved until they became less than -100 mesh. After analysis the samples, it was found that the slag sample contained %  $1,00 \pm 0,05$  Cu<sup>2+</sup>, %  $0,30 \pm 0,02$  Co<sup>2+</sup>, %  $26,65 \pm 0,50$  Fe and %  $1,10 \pm 0,10$  S; The pyrite sample contained %  $0,25 \pm 0,01$  Cu<sup>2+</sup>, %  $0,23 \pm 0,01$  Co<sup>2+</sup>, %  $43,00 \pm 0,50$  Fe and %  $50,10 \pm 0,50$  S and concentrated copper contained %  $18,25 \pm 0,25$  Cu<sup>2+</sup>, %  $0,106 \pm 0,001$  Co<sup>2+</sup>, %  $30,00 \pm 0,40$  Fe and %  $42,50 \pm 0,50$  S.

In order to recover copper and cobalt from the copper slags, a homogeneous mixture obtained by taking certain ratios from the slags/pyrite/concentrated copper was first roasted in a closed system. Samples of on grounds taken from these roasted samples were roasted at 600 °C in open air and than copper and cobalt were taken in to a solution. A duple mixture composed of only slag and pyrite was first roasted in a closed medium and than roasted at 600 °C in open air, but copper and cobalt were not taken in to the solution at a satisfactory level. Thus a homogeneous triple mixture was obtained by adding concentrated copper in to the slag and pyrite mixture in certain ratios. From this triple homogeneous mixtures, the one whose copper content was 8,1 % was taken in to the solution in 99,6 % and 98,4 % yields for Cu and Co respectively, after making necessary process and roastings.

In the second part of the study, it was tried to remove Se, Te, Sb and As present in the triple mixture, analysis has shown that the slag contained ; 12,82 ppm Te, 5,92 ppm Sb, 41,33 ppm As and % 1,1 S the pyrite concentrated; 25,76 ppm Se, 26,26 ppm Te, 12,87 ppm Sb, % 0,086 As and % 50,10 S; copper concentrated 50,2 ppm Se, 20,60 ppm Te, 13,27 ppm Sb, % 0,079 As ve % 42,50 S. It was seen that Se, Te, Sb and As were not separated from the sample at a satisfactory level by roasting the triple of mixture by roasting the triple mixture in closed medium. In order to achieve the satisfactory level, Fe powder was added in to the triple mixture in certain ratios and it was observed that Se, Te, Sb and As removed from the ores in high levels by adding 2,2 g of Fe powder. Under these circumstances, it was found that copper and cobalt were also taken in to the solution in higher yields.

In the final part Se, Te, Sb and As were try to separated from each other in the sample removed from the ore and containing this element analysis has showed the sample contains 1865 ppm Se, 670 ppm Te, 302 ppm Sb and 7,1 % As

**Key Words:** Recovery of Cu and Co, Slag, roasting, Se, Te, Sb, As and Pyrite

## ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No:</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1. 1 Kobalt mineralleri	3
Çizelge 1. 2 Dünya kobalt kaynakları (Milyon Paund)	13
Çizelge 1. 3 Türkiye'deki bakır rezervleri	21
Çizelge 1. 4 Dünya'da bakır üretimi	22
Çizelge 1. 5 Dünya ve Türkiye'de bakır tüketimi	23
Çizelge 1. 6 Dünya selenyum ve tellür rezervleri (bin ton)	43
Çizelge 1. 7 Başlıca selenyum mineralleri ve kimyasal formülleri	44
Çizelge 1. 8 Başlıca tellür mineralleri ve kimyasal formülleri	45
Çizelge 1. 9 Selenyum: Ükelere göre dünya rafineri üretimi (ton Selenyum)	47
Çizelge 1. 10 Tellür: Ükelere göre dünya rafineri üretimleri (ton Tellür)	47
Çizelge 1. 11 Başlıca antimon mineralleri, kimyasal formülleri	61
Çizelge 1. 12 Antimonun piyasada tanımlama ve pazarlama şekilleri	61
Çizelge 1. 13 Antimonun kullanım alanları	67
Çizelge 3. 1 ICP-OES için Analiz Şartları	97
Çizelge 3. 2 Mikrodalga çözünleştirme Koşulları	98
Çizelge 4. 1 Cüruf ve piritten 1:1 oranında alınarak olusturulan karışımın kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 °C'de kavrulmasıyla çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri	103
Çizelge 4. 2 Cüruf, pirit ve bakır konsantresiden 5:6:4 oranında oluşan üçlü karışımın kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 °C'de kavrulmasıyla çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri	104
Çizelge 4. 3 Cüruf, pirit ve bakır konsantresiden 4:6:5 oranında oluşan üçlü karışımın kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 °C'de kavrulmasıyla çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri	105
Çizelge 4. 4 Cüruf, pirit ve bakır konsantresiden 3:6:6 oranında oluşan üçlü karışımın kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 °C'de kavrulmasıyla çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri	105
Çizelge 4. 5 İkili ve üçlü değişik oranlardaki karışımlarının kapalı ortam ve 600 °C de açık ortamda kavrulmaları sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri	107
Çizelge 4. 6 Üçlü karışıma 1 ile 3 gram arasında değişen miktarlarda Fe tozu ilavesi ile çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri	108
Çizelge 4. 7 Üçlü karışıma 2 ile 2,50 gram arasında değişen miktarlarda Fe tozu ilave edilerek çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri	109
Çizelge 4. 8 Karışıma ilave edilen Fe tozu miktarının karışımdan ayrılan Se, Te, As ve Sb'nin verimleri üzerine etkileri	110
Çizelge 4. 9 Ana numune ve konsantreden ayrılarak elde edilen örneğin analiz sonuçları	111
Çizelge 4. 10 Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı oranlarda önce H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ardından H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilave edildikten sonra işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler	112
Çizelge 4. 11 II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının 300 °C'de kapalı ortamda sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler	114
Çizelge 4. 12 II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının 300 °C'de kapalı ortamda sülfürik asit ve hidrojen peroksit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler	115
Çizelge 4. 13 II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının mikrodalga fırınında 220 °C'de sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler	115

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. 1 Hidrometalurjik Uygulama Akım Şeması	25
Şekil 1. 2 Anot çamurları için yükseltgeyici kavurma akım şeması	54
Şekil 1. 3 Antimon Cevherlerine Uygulanan Metalurjik Yöntemler	65
Şekil 1. 5 İdaho/ABD antimon-altınlı pirit zenginleştirme tesisi akım şeması	73
Şekil 1. 6 New Consort/Güney Afrika Altınlı Arsenopirit Kavurma Ünitesi Akım Şeması	78
Şekil 1. 7 El İndio /Şili Arsenikli bakır konsantresi kısmi kavurma ünitesi akım şeması	79
Şekil 1. 8 Frasch Prosesinin şematik gösterilişi	83
Şekil 4. 1 Açık ortam kavurma sürelerinin çözelti ortamına geçen bakır değeri üzerine etkisi	106
Şekil 4. 2 Açık ortam kavurma sürelerinin çözelti ortamına geçen kobalt değeri üzerine etkisi	106
Şekil 4. 3 Açık ortam kavurma sürelerinin çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri üzerine etkisi	106
Şekil 4. 4 Karısındaki % bakır miktarının çözelti ortamına geçen bakır değeri üzerine etkisi	107
Şekil 4. 5 Numunedeki % bakır miktarının çözelti ortamına geçen kobalt değeri üzerine etkisi	107
Şekil 4. 6 Karısındaki % bakır miktarının çözeltiye geçen bakır ve kobalt değerleri üzerine etkisi	108
Şekil 4. 7 Fe tozu miktarının çözeltiye geçen bakır değeri üzerine etkisi	109
Şekil 4. 8 Fe tozu miktarının çözeltiye geçen kobalt değeri üzerine etkisi	109
Şekil 4. 9 Fe tozu miktarının çözeltiye geçen bakır ve kobalt değerleri üzerine etkisi	109
Şekil 4. 10 Asit miktarının 2. faza geçen Se miktarı üzerine etkisi	113
Şekil 4. 11 Asit miktarının 2. faza geçen Se miktarı üzerine etkisi	113
Şekil 4. 12 Asit miktarının 3. faza geçen Elementlerin miktarları üzerine etkisi	113
Şekil 4. 13 Asit miktarının 4. faza geçen elementlerin miktarları miktarı üzerine etki	113
Şekil 4. 14 II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu oluşan elementel Se	114

## EK LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>EK-1</b> :Resimli Madencilik Terimleri Sözlüğü.....	129

## **KISALTMALAR VE SİMGELER**

ICP-OES	: Inductive Coupled Plasma- Optical Emission Spectrophotometer
ppm	: Pert Part Million ( Milyonda Bir)
ppb	: Pert Part Billion ( Milyarda Bir)

## **1. GİRİŞ**

### **1.1. Kobalt**

Kobalt, sert, işlenebilen, tel haline gelebilen, güçlü mıknatıslık özelliği olan, açık mavimsi beyaz renkli bir metaldir. Metalürjik uygulamalarda büyük ticari önemi vardır. Kobalt, savunmaya yönelik kullanım alanlarından dolayı ve A.B.D.'nin yüksek ithalat güvencesi dolayısıyla stratejik ve kritik bir metal olarak görülmektedir.

#### **1.1.1. Tarihçe**

Kobalt ismi, Almanca'daki 'Kobold' kelimesinden türetilmiştir ve bu isim zamanla kobalt mineralleri için kullanılmaya başlanmıştır. Orta çağlardaki ilkel izabe yöntemleriyle kobalt minerallerinden metal elde edilememiş ve kobalt bileşikleri halinde kullanılmıştır. Milattan önce, kobalt mineralleri, çömlekçilikte ve cam eşya yapımında boya maddesi olarak kullanılmıştır. Mısır mezarlarında ve Truva harabelerinde, eski Yunanlılar ve Romalılar tarafından kullanılan birçok renk verici madde kobalt içermekteydi. Ancak eski insanlar, kullandıkları maddelerin verdiği renklerin kobalttan kaynaklandığını bilmiyorlardı. Kobalt metali, 18. yüzyılın ortalarında, 1735 tarihinde Brandt tarafından bulununcaya kadar minerallerinden ayıramamıştır ve dolayısıyla metal olarak tanınmamıştır. Kobalt bileşikleri ise, Almanya'daki Schneeberg'deki gümüş-kobalt yataklarının 1470 tarihinde işletilmeye başlamasıyla ufak çapta üretilmiştir. 19. yüzyıl ortalarında İngiltere'de bazı firmalar, kobalt ürünlerinin rafinasyonu ile ilgilenmişler ve 1866 yılından itibaren kobalt oksit İngiltere'de seramik endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır.

#### **1.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

Kobalt metali, renk olarak nikel benzer, ancak hafif mavi tondadır. Özgül ağırlığı  $8,9 \text{ g/cm}^3$ , sertliği Brinell ölçeğine göre 124'tür. Erime noktası  $1495 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ve kaynama noktası  $2900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Atom numarası 27, atomik ağırlığı 58,94'tür. Kobalt,  $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan ısılarda manyetik özelliğe sahiptir.

Kobaltın yer kabuğundaki dağılımı 20 ppm olarak tahmin edilmektedir. Doğal olarak oluşmuş beş tane kobalt izotopu bulunmaktadır ( $\text{Co}^{54}$ ,  $\text{Co}^{55}$ ,  $\text{Co}^{56}$ ,  $\text{Co}^{57}$ ,  $\text{Co}^{58}$ ).  $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Co}^{61}$ ,  $\text{Co}^{62}$ ,  $\text{Co}^{64}$  ise kobaltın suni olarak elde edilen izotoplarıdır. Bunlardan  $\text{Co}^{60}$ , kobaltın çok önemli bir radyo aktif izotopudur.



### **1.1.3. Kobalt Mineralleri**

Doğada, kobaltın esas olarak veya önemli miktarlarda bulunduğu yaklaşık 70 kadar minerali bulunmaktadır. Ayrıca 100 kadar mineral içinde de az miktarda veya eser miktarda bulunmaktadır. Kobalt doğada,  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  ve  $Mn^{+4}$  ile birlikte bulunmaktadır. Kobalt yönünden zengin, işlenebilen veya konsantre edilebilen mineraller Çizelge 1.1'de gösterilmiştir (Donalt 1973).

Çizelge 1. 1 Kobalt mineralleri (Donalt 1973)

Mineral	Kobalt %
Linneit, $\text{Co}_3\text{S}_4$ .	58,0 (Teorik)
Siejenit, $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4$	20,4-26,0
Karolit, $(\text{Co}_2,\text{Cu})\text{S}_4$	35,2-36,0
Kobaltit, $(\text{Co},\text{Fe})\text{AsS}$	26,0-32,4
Saflorit, $(\text{Co},\text{Fe})\text{As}_2$	13,0-18,6
Glaucodot, $(\text{Co},\text{Fe})\text{AsS}$	12,0-31,6
Scutterudit, $(\text{Co},\text{Fe})\text{As}_3$	10,9-20,9
Heterojenit, $\text{CoO}(\text{OH})$	64,1 (Teorik)
Asbolit, (Manganez oksitler + Co)	0,5-5,0
Eritrit, $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2,8\text{H}_2\text{O}$	18,7-26,3
Gersdorfit, $(\text{Ni},\text{Co})\text{AsS}$	(Düşük)
Pirotin, $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})\text{n}-1\text{Sn}$	1,00 (Maksimum)
Pentlandit, $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})_8\text{S}_8$	1,50 (Maksimum)
Pirit, $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})\text{S}_2$	13,00 (Maksimum)
Sfalerit, $\text{Zn}(\text{Co})\text{S}$	0,30 (Maksimum)
Arsenopirit, $\text{Fe}(\text{Co})\text{AsS}$	0,38 (Maksimum)
Mangan Oksit Mineralleri	0,10-1,00 (Veya daha fazla)

Ayrıca kobalt sülfür, selenürler, sülfat tuzları, hidro sülfatlar ve arsenatlar nispeten büyük miktarlarda kobalt içerirler, ancak bu mineraller çok seyrek buldukları için ticari önemleri bulunmamaktadır.

### **1.1.4. Oluşum ve Yatak Şekilleri**

Kobalt, yerkabuğunda en çok mafik ve ultramafik kayalarda bulunur. Ayrıca bir miktar sedimanter ve metamorfik kayalarda da bulunabilir.

Kobalt, mineral yataklarından esas ürün ve yan ürün olarak elde edilebilir. Ancak dünya piyasalarına sunulan kobaltın çoğu; bakır, nikel ve gümüş cevherlerinden, bir miktar da demir, krom, kurşun, çinko, uranyum ve manganez yataklarından yan ürün olarak elde edilmektedir.

Okyanus diplerinde de nodül ve tabaka halinde potansiyel kobalt oluşumları bulunmaktadır. Manganez, nikel, bakır ve kobalt içeren deniz dibi nodülleri okyanuslarda oldukça yaygın alanlarda bulunur.

Ekonomik değeri muhtemel olan yataklar, numune alma, fotoğraf çekme ve favori sahaların televizyon kameralarıyla taranması yoluyla belirlenir. Nodüllerin bileşimi bölgelere ve yörelere göre değişir. Toplam dünya nodül kobalt kaynakları yaklaşık olarak 80 milyar ton kadardır. Pasifik Okyanusunun kuzey-batısındaki kazanılabilir ihtimali olan potansiyel kaynaklar 2,3 milyar ton olarak tahmin edilmektedir. Pasifik Okyanusundan alınan nodüllerin analizinde % 21,6 manganez, % 0,9 nikel, % 0,66 bakır ve % 0,26 kobalt bulunmuştur. Kobalt yatakları jenez ve oluşumlarına göre yedi grupta toplanabilir;

#### **1.1.4.1. Hipojen-Magmatik Yataklar**

Kobalt içeren masif ve disemine demir-nikel-bakır sülfür yatakları önemli hipojen yataklar olup, mafik magmatik yataklarla birlikte bulunurlar. Bu tip yataklarda kobalt, izomorf olarak pentlanditin ve piritin kristal yapısına girmekte, bazen de sukuterüdit ve kobaltit şeklinde görülmektedir.

Magmatik sülfür yatakları, sülfür içeren bazik ve ultrabazik magmaların kristalleşmesi sonucunda oluşurlar. Bu yatakların kobalt konsantrasyonları % 0,01-0,2 arasında değişir. Dünya'da önemli nikel-bakır-kobalt sülfür yatakları, Kanada'da

Sudbury, Lynnlake, Abitibi ve Thompson yörelerinde, Bağımsız Devletler Topluluğunda Norilsk sahasında, Güney Afrika'da Bushveld kompleksinde ve Batı Avustralya'da bulunmaktadır. Ayrıca Minnesota'daki Duluth kompleksleri ve Alaska'daki Brady Glacier yatakları da önemli magmatik sülfür yataklarıdır.

Kanada'daki Sudbury yatakları bakır ve nikel açısından zengindir. % 0,07 kadar da kobalt içermektedir. Bu yataklardaki diğer cevher mineralleri pirotin, pentlandit, pirit, markazit, manyetit ve kobaltitdir. Mineraller küme, merccek, damar ve disemine tanecikler halinde; norit, kuvars diorit, mikropegmatit tabakaları içinde oluşmuşlardır.

#### **1.1.4.2. Metamorfik Yataklar:**

Karbonatlı kayaçların sil ve dayklar tarafından kontak metamorfizmaya uğratılmasıyla oluşmuş, kobalt içeren manyetit, kalkopirit, kobaltlı demirli pirit yataklarıdır. Bu tip yataklarda kobalt, piritin yapısına izomer olarak girmektedir. Dünya'daki en iyi örnek A.B.D.'deki Cornwall manyetit yatağıdır.

#### **1.1.4.3. Lateritik Yataklar:**

Lateritik yataklar, volkanik kayaçların tropik iklimlerdeki aşırı yağışların etkisiyle bozunmaya uğramaları sonucunda oluşurlar. Bozunma sürecinde, magnezyum ve silisyum selektif olarak liç olurlar ve nispeten aşağı seviyelerde toplanırlar veya tamamen ortamdan uzaklaşırlar. Nikel ise liç olarak kobalt oluşumunun alt seviyelerinde toplanır. Bu tip yataklardaki kobalt tenörü % 0,1 civarındadır. Dünya'da yüksek kobalt içeriği olan lateritik kobalt yatakları, Avustralya, Küba, Yeni Kaledonya, Endonezya, Filipinler, Brezilya ve B.D.T.'da bulunmaktadır.

Türkiye'de ise bu tip yataklar, Çaldağ ve Yunus Emre yörelerinde bulunmaktadır.

#### **1.1.4.4. Masif Sülfür Yatakları:**

Bu tip yataklar metamorfik kayaçlar içinde oluşmuşlardır. Masif sülfür yataklarında kobalt; bravoit, linneit, karolit, kobalt-nikel pentlandit, glaukodit gibi minerallere bağlı olarak bulunmaktadır. En tipik örnekler Finlandiya'da Outo-Kumpu, Türkiye'de Kastamonu-Küre ve Ergani-Maden yataklarıdır.

Bu yataklar genellikle sülfür, demir, bakır, bir miktar da çinko, nikel ve kobalt içerdikleri için işletilirler.

### 1.1.4.5. Hidrotermal Yataklar:

Kobalt içeren hidro termal solüsyonların etkisiyle oluşmuş olup, damar, raplasman ve disemine tipte oluşumlar halinde görülürler.

A.B.D.'deki Blackbird yöresinde, Idaho damar tipi yatakları, % 1,6 Cu, % 0,6 Co ve bir miktar da nikel ve kıymetli metalleri içerirler. Nevada'da Goodspring yöresinde, heterojenit, bakır minerallerinin etrafını zarf şeklinde sarmış durumdadır. Bir çok küçük yatakta, geniş kaya kütleleri % 0,3-0,5 kadar kobalt içerirler. Idaho'da Coerd'Alene yöresinde de bazı metal damarlarında kobalt görülür. New Mexico'da Blackhawk yöresinde, uranyum, çinko, gümüş, nikel ve kobaltdan (% 0,09 Co) oluşan damarlar vardır.

New Mexico'da Luis Lopez'de kobaltlı (% 0,01-0,5 Co) manganez cevheri bulunmaktadır. Kanada'da Ontario'da Cobalt-Gowganda yöresindeki büyük gümüş-arsenik yataklarında tenörü % 10'a varan kobalt oluşumları vardır. Fas'ta Azzer bölgesinde, ortalama % 1,2 Co tenörlü nikel, demir ve gümüş damarları bulunmaktadır. Türkiye'de ise Sivas-Divriği-Güneş yöresindeki nikel-kobalt yatakları damar tipi yataklardır.

Burma'daki Bawdwin yatağı ise kobalt mineralleri içeren raplasman bir yatak tipidir. Cevher yatağı, gümüş, kurşun, çinko mineralleri içermektedir. Cevherin kobalt içeriği ortalama % 0,5'tir, fakat izabe sırasında % 3-4 değerine kadar yükselir. Finlandiya'da Outokumpu'daki bakırca zengin sülfür yatakları % 0,2 Co içermektedir. Mississippi vadisindeki yataklardaki kurşun, çinko, demir ve bakır sülfürler arasında bazı yörelerde kobalt ve nikel oluşumları bulunmaktadır.

### 1.1.4.6. Tabakalar Arası Oluşmuş Yataklar:

Bu tip yataklar, çeşitli yaşlardaki kayaçlarda, stratigrafik bir yerleşme gösterirler. Genellikle bakır, kurşun, gümüş, kadmiyum ve diğer elementler görülür. Bu tip yatakların en önemli örnekleri Zaire ve Zambiya'da bulunur. Kıvrımlanmış şev ve dolomit tabakaları arasında kalkopirit, bornit, kalkozit ve linneit, karrolit ile kobalt içeren diğer bazı mineraller bulunmaktadır. Yatak bazı yerlerde % 3,5 Cu, bazı yerlerde ise % 2 Cu, % 2 Co içermektedir. Zaire ve Zambiya'daki yataklar halen dünyanın en büyük kobalt kaynaklarıdır, dünya kobalt ihtiyacının yarısına yakın miktarı bu yataklardan elde edilmektedir.

#### **1.1.4.7. Kimyasal Çökelti Yatakları:**

Kimyasal yolla oluşmuş kobalt yatakları, deniz altındaki manganez nodülleriyle birlikte bulunur. Pasifik Okyanusundaki nodüllerde % 0,35 tenörlü 5,8 milyar tonluk kobalt kaynağı bulunmaktadır. Bakır, nikel ve kobalt oranı 3:4:1 dir. Bu kaynaklardan kobalt yan ürün olarak elde edilebilir.

#### **1.1.5. Teknolojisi**

Kobalt, genellikle bakır ve nikel yataklarından yan ürün olarak elde edilmektedir. Kobalt üretiminde, eldeki cevherin kimyasal ve minerolojik yapısına bağlı olarak değişik teknolojiler uygulanmaktadır. Cevhere; arsenikli, oksitli veya sülfürlü oluşuna göre ve minerolojik yapısına göre, gravimetrik, manyetik ayırma veya flotasyon yöntemleri uygulanır. Cu-Co, Ni-Co veya Cu-Zn-Co konsantreleri elde edilir.

Türkiye’de kobalt üretimi yapılmamaktadır. Bu yüzden ülkemiz için herhangi bir teknolojiye bahsetmek olanaklı değildir. Dünya kobalt teknolojisi ise şu şekilde özetlenebilir:

#### **1.1.6. Oksitli Kobalt Yataklarının Değerlendirilmesi**

##### **1.1.6.1. Pirometalurjik Yöntemle**

##### **1.1.6.1.1. Yüksek Fırında İzabe Yöntemi**

Kompleks arsenitli-oksitli kobalt cevherleri zenginleştirildikten sonra kok, hurda, demir ve limestone ile birlikte yüksek fırına beslenir. Arsenitlerin bir kısmı buharlaştırılarak ortamdan uzaklaştırılır. Yüksek fırında, en üstte cüruf olmak üzere, cüruf, mat, arsenikli kobalt ve ham gümüş tabakaları oluşur. Elde edilen % 20 Co, % 12 Ni, % 23 As, % 18 Fe, % 2 Cu, % 1 Sb ve % 2.7 Ag içeren karışım reverbere gönderilerek arsenik ve sülfürlerden arındırılır. Reverberden alınan üründen siyanürleme ile Au ve Ag ayrılır. Geride kalan karışım, klorlama veya sülfatlama yöntemleri ile liç edilir ve çözeltiye alınan kobalt kazanılır.

##### **1.1.6.1.2. Elektrikli Fırında İzabe Yöntemi:**

Oksitli kobalt cevherleri (% 5 Cu ve % 7-8 Co ) elektrikli fırınlara verilir. İki ayrı mat ve cüruf elde edilir. Üstte oluşan % 15 Cu, % 42 Co, % 35 Fe, % 1.6-2 Si içeren beyaz mat, kok ile birlikte elektrik fırınlarına verilerek Fe-Co-Cu alaşım elde

edilir (Zaire, Jadetville). Altta oluşan kırmızı mat % 89 Cu, % 4.5 Co ve % 4 Fe içerir, reverber ve konverterlerden geçirilerek bakır ve kobalt elde edilir.

### **1.1.6.2. Hidrometalurjik Yöntemler**

#### **1.1.6.2.1. İndirgeyici Liç Yöntemi:**

Oksitli bakır-kobalt cevherleri (% 5 Cu, % 0,2-0,3 Co) flotasyonla zenginleştirildikten sonra açık havada  $H_2SO_4 + FeSO_4$  çözeltisi ile liç edilir, bakır ve kobalt sülfat şeklinde çözeltiliye alınır. Çözeltiden elektroliz yoluyla bakır ve kobalt üretilir (Zaire, Kelwezi).

#### **1.1.6.2.2. Asit Liçi Yöntemi**

Lateritik nikel cevherleri otoklavda  $H_2SO_4$  ile liç edilerek Ni ve Co üretilir (Küba, Meabay).

#### **1.1.6.2.3. Amonyak Liçi Yöntemi**

Lateritik nikel cevherleri, indirgeyici kavurmadan sonra amonyak ile liç edilir, Ni ve Co birlikte üretilir (Küba, Nicaro).

### **1.1.6.3. Sülfürlü Kobalt Yataklarının Değerlendirilmesi**

#### **1.1.6.3.1. Pirometalurjik Yöntemler:**

Flotasyonla elde edilen Cu-Co konsantreleri, reverber konverter süreciyle değerlendirilir. % 5-10 Co içeren konverter cürufları öğütülüp kokla karıştırılarak ark fırınlarına verilir. % 12-15 Cu, % 37-43 Co, % 40-50 Fe içeren Cu-Co-Fe alaşımı elde edilir (Kuzey Rodezya).

#### **1.1.6.3.2. Hidrometalurjik Yöntemler**

##### **1.1.6.3.2.1. Sülfatlayıcı Kavurma**

Sülfürlü Cu-Co cevherleri flotasyonla zenginleştirildikten sonra elde edilen % 45 Cu, % 1-3 Co, % 12 Fe, % 12 S içeren konsantre, 650-700 °C'de sülfatlayıcı kavurmaya tabi tutulur. Kavrulan malzeme liç edilerek çözeltiliye alınan Cu ve Co elektroliz yoluyla kazanılır (Zaire, Kelweyzi, Luilo). Cu, Co, Ni, Zn cevherleri de benzer yöntemle değerlendirilmektedir (Finlandiya, Outokumpu-Oy).

#### **1.1.6.3.2.2. Amonyak Liçi**

Sülfürlü Cu-Ni-Co konsantreleri, otoklavda  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  ile basınç altında liç edilerek, Cu, Ni ve Co amin kompleksleri şeklinde çözeltilmeye alınır. Çözeltiden Cu, Ni ve Co kazanılır (Kanada, Sherit-Gordon Mine Ltd. Lyna Lake ).

#### **1.1.6.4. Pirit Küllerindeki Kobaltın Değerlendirmesi**

Pirit küllerindeki kobalt, hidrometalurjik yöntemlerle kazanılmaktadır. Bu yöntemler aşağıda verilmiştir.

##### **1.1.6.4.1. Klorlayıcı Kavurma**

Pirit külü, 700-800 °C'de klor gazı ile kavruarak demir-dışı metallerin buharlaştırılması sağlanır. Elde edilen kalsine, asitle liç edilerek kobalt kazanılır.

Diğer bir uygulamada ise, pirit külü, NaCl ile karıştırılarak 550-600 °C'de kavrulur ve  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HCl}$  ile liç edilir. Çözeltiyeye alınan Co, Cu, Ni, Mo ve Cd kazanılır (Duisburger, Kubperhutte).

##### **1.1.6.4.2. Sülfatlayıcı Kavurma**

Pirit külü,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile karıştırılarak kavrulur, daha sonra suda liç edilir. Cu, Zn, Co çözeltilmeye geçer ve kazanılır (Kowa Seiko Co Ltd.).

Dünyada uygulanan kobalt üretim teknolojileri incelendiğinde, Türkiye'deki kobaltlı cevherler için hidrometalurjik yöntemlerin uygun olabileceği görülmektedir.

#### **1.1.7. Kullanım Alanları ve İkame Maddeleri**

Kobalt, öncelikle ısıya ve korozyona dayanıklı alaşımlarda, kesme ve aşınmaya dayanıklı alaşımlarda ve manyetik alaşımlarda kullanılır. Önemli miktarlarda kobalt, boyalarda kurutucu olarak, katalizör olarak ve bazı kimyasal uygulamalarda kullanılır. Kobaltın kullanım alanları aşağıdaki gibi sınıflanabilir.

##### **1.1.7.1. Uçaklarda ve Diğer Motorlu Araçlarda**

Süper alaşımlarda kullanılan kobaltın çoğu, yüksek ısıda basınca tabi olan jet uçak parçalarının yapımında kullanılır. Süper alaşımlar % 1,65 arasında değişen oranlarda kobalt içerirler, 1600 °F derecede 10.000 p.s.i.'lik düşük sayılan bir basınca, 1800 °F de ise orta şiddetli sayılan 20.000 p.s.i.'lik bir basınca dayanıklıdır. Bu özelliklerinden dolayı türbinlerde kullanılırlar. Kobalt ayrıca nikelli süper alaşımlarda



da kullanılır. Son zamanlarda endüstride kullanılan türbinlerde, uçak türbinlerinde, doğal gaz boru hatlarında ve deniz ekipmanlarında kullanımı yaygınlaşmıştır. Süper alaşım olarak kullanılan kobaltın % 20'si uçak endüstrisi dışındaki türbinlerde kullanılır.

### **1.1.7.2. Elektrikli Ekipmanlarda**

Elektrikli ekipman yapımında sabit mıknatısların kullanımı çok yaygındır. Mıknatlara kobalt ilavesi, manyetik özelliğin ve Curie ısısının diğer ferromanyetik malzemelerden daha yüksek olmasını sağlar. Kobalt içeren mıknatıslar, telekomünikasyonda, manyetik kaplıngelerde, metrelerde, hoparlörlerde, sabit mıknatıslı motorlarda ve geri tepmeli aygıtlarda kullanılır. Kobaltlı mıknatısların % 25'i mekanik aletlerde, % 20'si metrelerde, % 11'i motorlarda, % 10'u radar ve komünikasyonda, % 5'i hoparlör yapımında, % 29'u da diğer alanlarda kullanılır.

### **1.1.7.3. Aletlerde**

Çok fazla kuvvet ve yüksek aşınma direnci gerektiren yerlerde, kobalt çok önemli bir bileşendir. Kesici aletlerde matris olarak veya tungsten karbid, titanyum karbid ve tantalyum, titanyum ve vanadyum ile alaşım yapılmış tungsten karbidlerde bağlayıcı olarak kullanılır. Bu alanlarda kullanılan kobalt % 10-15 oranındadır. Kobalt, ayrıca karbid çekme (hadde) lokmasında (% 30'a kadar Co), testere, zımba ve silindirlerde kullanılır. Demir, çelik ve demir dışı metallerin işlenmesinde kullanılan yüksek devirli çeliklerde de kobalt kullanılır.

### **1.1.7.4. İnşaat ve Madencilikte**

Madencilikte sondaj çalışmalarında; matkap uçlarında, logging ekipmanlarında kuyu başlarındaki vana sistemlerinde % 35,3 Co içeren bir alaşım kullanılır. Kobalt alaşım ile kaplama, aşınmaya, ısıya, darbeye ve korozyona dayanıklılık sağlar. Örneğin otomobil ve petro kimya endüstrisinde, zincirli testerelelerde, ekskavatörlerde kepçe dişlerinde, kömür rendelerinin yüzeyinde kaplama olarak kullanılır. İnşaat sektöründe ise inşaat makinalarının tamirinde kobalt alaşımları toz halinde termal sprey uygulamalı kullanılır.

#### **1.1.7.5. Boya Endüstrisinde**

Kobalt oksitler ve organik bileşikleri; boya endüstrisinde, renk gidericilerde, boya, pigment, oksitleyici olarak kullanılır. Kobalt, kaplama olarak kullanıldığında emayenin çeliğe girişimini engeller. Lastik endüstrisinde kullanılan organik kobalt bileşikleri, çeliğin lastiğe yapışmasını önler. Bu alanlarda kullanılan kobalt içeriği % 12-18 arasında değişmektedir.

#### **1.1.7.6. Çeşitli Kimyasal Ürünler**

Kimyasal proseslerde (hidrojenasyon) kobalt, katalizör olarak kullanılır. Kimyasal alanda diğer kullanım yerleri; hidrasyon, desülfürleme, oksitleme, redükleme ve hidrokarbonların sentezinde kullanılır. Kobalt-Molibden-Alümina bileşiği bilinen bir petrol desülfürleme katalistidir.

#### **1.1.7.7. Diğer Kullanım Alanları**

Hayvan yemi olarak kullanılan bitkilerin toprağına kobalt ilave edilirse besleyici değeri artar. Eser miktarlarda bile olsa kobalt eksikliği, koyun ve sığırlarda hastalığa yol açar. Kobalt, insanlar için de B 12 vitamininin bir bileşeni olarak gereklidir (etten ve sütü besinlerden üretilir) ve tehlikeli bir çeşit kansızlık hastalığını önleyici etkisi vardır. Kobalt 60 izotopu, Gamma radyasyonunun nispeten ucuz bir kaynağıdır; fiziksel, kimyasal ve biyolojik araştırmalarda, endüstriyel radyografide metallerin fiziksel yapılarını ve bozukluklarını saptamada kullanılır. Ayrıca kobalt, önemli miktarlarda korrozyona dayanıklı protez cinsi aletlerde (kalça ve dirseklerde) ve dişçilik alanında alaşımlarda kullanılır.

#### **1.1.8. İkame Maddeleri**

Bazı kullanım alanlarında kobalt yerine nikel kullanılabilir. Ancak elde edilen son ürünün özelliklerinde, kobalt kullanımına göre farklı değişiklikler olduğundan, daha ucuz olsa bile genellikle tercih edilmez. Son zamanlardaki eğilim, alaşımlarda kobaltın kaldırılmasından çok, daha az miktarlarda kullanılmasına doğrudur. Bu uygulama, aşınmaya dayanıklı kullanımlarda, süper alaşımlarda görülür. Türbinlerde, bazı demirli ısıya dayanıklı alaşımlar kobalt yerine kullanılabilir. Katalizör ve boyalarda kurutucu olarak kobalt yerine kullanılan ikame maddeleri, genellikle etkili değildir. Kurutma uygulamalarında, manganez ve kurşun ya ikame maddesi olarak yada tamamlayıcı

olarak kullanılabilirler. Katalizör olarak kullanıldığında, molibden ve alüminyum tamamlayıcı olarak, nikel ve tungsten ise birlikte kobalt ikame maddesi olarak kullanılabilirler. Matkap uçlarındaki kullanımda ise kobaltın yerine kullanılacak iyi bir ikame maddesi bulunamamıştır.

### **1.1.9. Dünyada Kobalt**

#### **1.1.9.1. Rezerv**

Dünyada en çok kobalt rezervi olan ülkelerin başında Zaire gelmektedir, bunu Küba, Zambiya, Yeni Kaledonya ve Endonezya takip etmektedir. Dünya rezervlerinin % 38'i Zaire'ye, % 29'u Küba'ya ve % 10'u Zambiya'ya ait bulunmaktadır.

Deniz dibi çamur ve nodülleri de potansiyel kobalt kaynaklarıdır. Deniz diplerindeki nodül kaynakları yaklaşık 80 Milyar ton civarındadır. En ümitli bölge olan Kuzey Batı Pasifik'te bulunan kazanılabilecek potansiyel kaynak olan 2.3 Milyar ton nodül, 9 Milyar Pound kobalt ihtiva etmektedir. Dünya kobalt kaynakları Çizelge 1.2'de görülmektedir (Anonim 1985).

#### **1.1.9.2. Üretim**

Kobalt, esas olarak bakır ve nikel madenciliğinde yan ürün olarak elde edildiğinden, üretilen miktar, bu metallerin üretim hızına bağlıdır. Dünya kobalt üretiminin yaklaşık % 80'i gelişmekte olan ülkeler tarafından sağlanmaktadır.

1990 yılı itibarı ile, en çok kobalt cevheri üreten ülkeler 10,033 ton ile Zaire (% 40,5), 4844 ton ile Zambiya (% 19,5), 2400 ton ile SSCB (% 9,7), 2291 ton ile Kanada (% 9,2), 1600 ton ile Küba (% 6,45) ve 1100 ton ile Avustralya (% 4,4)'dır.

Dünyada en çok kobalt metali üreten ülkeler ise 10,033 ton ile Zaire (% 38,6), 4844 ton ile Zambiya (% 18,6), 4500 ton ile SSCB (% 17,3), 2062 ton ile Kanada (% 7,9), 1830 ton ile Norveç, 1220 ton ile Finlandiya (% 4,5)'dir (MTA 1992).

Çizelge 1. 2Dünya kobalt kaynakları (Milyon Paund) (Anonin 1985)

Ülke	Rezerv	Potansiyel
<b>Kuzey Amerika :</b>	---	
ABD	---	1,900
Kanada	100	570
Küba	2,300	4,000
<b>Toplam</b>	<b>2,400</b>	<b>6,470</b>
<b>Güney Amerika :</b>		
Brezilya	10	60
Guatemala	---	100
Peru	---	200
<b>Toplam</b>	<b>10</b>	<b>360</b>
<b>Avrupa :</b>		
Finlandiya	50	75
Yunanistan	30	275
B.D.T.	300	500
Yugoslavya	20	100
<b>Toplam</b>	<b>400</b>	<b>950</b>
<b>Afrika :</b>		
Botswana	20	60
Fas	---	10
G.Afrika Cumhuriyeti	40	150
Uganda	---	40
Zaire	3,000	4,600
Zambiya	800	1,200
Zimbabve	5	10
<b>Toplam</b>	<b>3,865</b>	<b>6,070</b>
<b>Asya</b>		
Hindistan	40	90
Endonezya	400	1,200
Filipinler	300	880
<b>Toplam</b>	<b>740</b>	<b>2,170</b>
<b>Okyanusya</b>		
Avustralya	50	200
Yeni kaledonya	500	1,900
Papua New Guinea	---	300
<b>Toplam</b>	<b>550</b>	<b>2,400</b>
<b>Dünya Toplam ( deniz dibi kaynakları hariç)</b>	<b>8,000</b>	<b>18,400</b>

### 1.2. Bakır

#### 1.2.1. Bakır Hakkında Genel Bilgiler

Bakır; insanın tanıdığı ilk metallere biridir. İlk insanlar doğada saf olarak buldukları bakırı dövme suretiyle sertleşmesini sağlayarak silah ve kap yapımında kullanmışlardır. İleri sürülen teorilere göre taş devrinin sonundaki neolitik devir bakırın bulunduğu zamandır.

Bakır ve öteki madenler Kıbrıs ve Anadolu'da çıkarılmış ve Mısır, Girit ve Mezopotamya'daki maden işçileri tarafından işlenmiştir. Bakırın yabancı dillerdeki adı da "Kıbrıs"tan gelmektedir (Yunanca Kyprious, Fransızca Cuivre, Latince Cuprum, İngilizce Copper, Almanca Kupfer) (Ziyadanoğulları 1990).

#### 1.2.1.1. Bakırın Hidrometalurjisi

Bakırın hidrometalurjisi, bakır ihtiva eden numunelerin çözünürleştirilmesiyle birlikte sulu çözücülerin kullanılmasıyla başarılmaktadır. Sonuç olarak metalik bakır veya zenginleştirilmiş bakır bileşiği, artık maddelerden bakırın elektrolitik veya kimyasal çöktürülmesinden sonra kazanılır. Bu işlemler tenör yada bileşiminden dolayı ekonomik konsantrasyon yöntemleri ve pirometalurjik işleme uygun olmayan bakır ihtiva eden materyaller için genellikle sınırlandırılmıştır.

Genellikle hidrometalurjik yöntemler, düşük tenörlü doğal bakırlar, oksitli yada karışık mineraller olarak adlandırılan oksit-sülfür cevherlerine uygulanmaktadır. Bu materyaller işlem maliyetlerinin çok yüksek olmasından yada bakırın kazanılma veriminin düşük olmasından dolayı diğer konsantrasyon yöntemlerine göre uygun değildir. Oksitli minerallerin kazanılması için hidrometalurjik yöntemlerin birleştirilmesine, sülfürlü kısımların kazanılması için de flotasyon yöntemleri ile birleştirme eğilimi vardır.

Bakır 15. Yüzyılda Macaristan'da küçük ölçüde hidrometalurjik yöntemlerle özütlenmiş, bazı sahalarda da yaş yöntemlerle kazanılmıştır. Bu yöntemlerin uygulama alanı bulamaması metalurjik problemlerin karmaşıklığından değil, büyük hacimli çözümler ve düşük tenörlü büyük tonajlı bakır cevherlerinin işleme zorluklarındandır.

Bakır ve değerli metallerin özütlenmesinde tatmin edici bir çözücü bulunmamıştır. Bir işlem olarak kıymetli metallerin yeterince yüksek tenörlü olması halinde ikili bir özütleme işleminin yapılması uygun olabilir. Bu durumda bakır bir

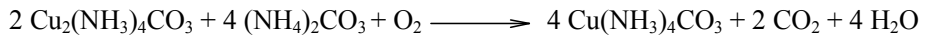
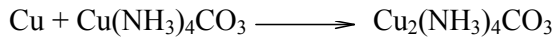
çözücü ile ekstrakte edilir, sonra altın ve gümüşün ekstraksiyonu için bir özütleme işlemi gerekir. Böyle bir işlemin karmaşıklığı ve maliyeti, kıymetli metallerin kazanılmasını garanti etmeyecek kadar yüksek olursa genellikle pirometalurjik yöntemler uygulanır.

Genelde gang mineralleri ya silisli yada çoğu kez daha az dolomit veya kireç taşı halindedir. Dolomit veya kireç taşı gangi doğrudan doğruya asidik çözücülerle ayrılmaktadır. Bu çözücülerin bakır üzerinde selektif bir etkisi yoktur. Uygulamada ticari önemi olan üç çözücü bulunmuştur. Bunlar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'dır. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CuCl, HNO<sub>3</sub> ve bunların çeşitli kombinasyonları da ticari olarak önerilmiş fakat bunların kullanımı genellikle pilot tesis ve laboratuvar koşullarında sınırlandırılmıştır.

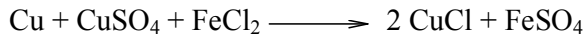
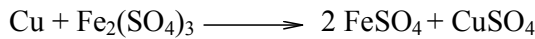
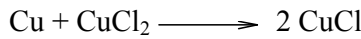
Özütlemeyen önce kavurmayı içeren diğer işlemlerde, az çözünen CuS mineralleri oksitlerine dönüştürülür.

#### **1.2.1.2. Doğal Bakır (Elementel Bakır)**

Amonyaklı (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, doğal bakır için temel bir çözücüdür. Çözünme sonucu Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi oluşur. Kompleksin hidrolizini önlemek için NH<sub>4</sub><sup>+</sup>'un aşırısı gereklidir. Bunun için amonyaklı (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılır. Reaksiyonun tamamlanması için çözeltiden hava geçirilir. Reaksiyon aşağıda verilmiştir.



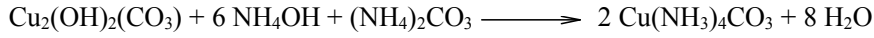
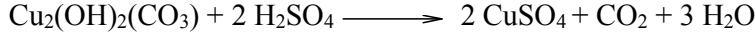
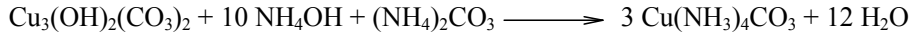
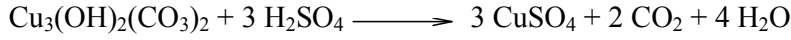
Bakır benzer şekilde diğer bileşikleriyle yükseltgenme indirgenme reaksiyonu verir. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



#### **1.2.1.3. Oksitli Bakır Mineralleri :**

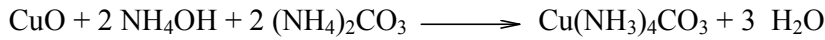
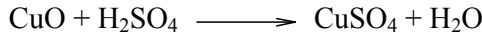
Azurit [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ve malahit [Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], karbonatların bozulmasıyla oluşan CO<sub>2</sub>'in uzaklaştırılmasıyla geriye kalan bakır bileşiği seyreltik asitlerde kolaylıkla çözülür. Amonyaklı çözeltelerde Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> tuzu oluşturmak üzere

çözünür. Amonyak sadece reaksiyon için değil aynı zamanda hidrolizi önlemek için gereklidir. Tipik reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



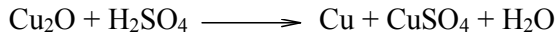
### 1.2.1.3.1. Tenorit

Tenorit seyreltik asitlerde kolaylıkla çözünür. Ayrıca  $\text{NH}_3$ 'lü çözeltilerde sınırlı bir miktarda çözünür. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



### 1.2.1.3.2. Kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

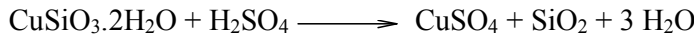
Kuprit tenorit gibi seyreltik asitlerde çözünmez. Aşağıdaki reaksiyona göre; bakırın 1/2 kadarı çözünür geriye elementel bakır olarak kalır.



$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  gibi yükseltgen maddeler elementel bakırın çözünmesini kolaylaştırır. Yükseltgeyici maddeler bakırın çözünürlüğünü ve çözünme hızını arttırmak için kullanılır.

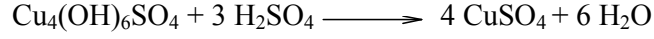
### 1.2.1.3.3.Krisokolla ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Saf krisokolla seyreltik asitlerde kolayca çözünür. Krisokolla terimi çoğu kez tüm bakır silikatlar için de kullanılır. Çalışma için saf örnekler elde etmek güç olduğundan dolayı bir çok bakır silikatın çözünürlük kimyası saptanamamıştır. Tipik bir reaksiyon aşağıda verilmiştir.



### 1.2.1.3.4. Broşantit [ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ]

Broşantit aşağıdaki reaksiyona göre seyreltik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'te çözünebilen bazik bir sülfat tuzudur.



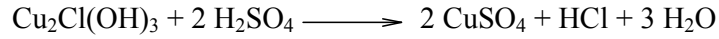
Oksitli cevherlerdeki bakır, hidrometalurjik yöntemle % 98 oranında kazanılabilir. Oksit cevherleri ile birlikte bulunan bazı sülfürler,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün liç maddesi olarak kullanılmasıyla ekstrakte edilebilirler. Bu çözücü, sülfür mineralleri bölümünde ayrıntılı olarak incelenecektir.

#### **1.2.1.3.5. Kalkantit ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )**

Kalkantit suda çözünebilir bir bakır mineralidir. Bu suda çözünen bakır minerali, maden sularındaki mevcut bakırın çoğunu oluşturur. Bu mineral bakır sülfür minerallerinin hava, su ve demir tuzları ile yükseltgenmesi sonucu oluşabilir.

#### **1.2.1.3.6. Atasamit [ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ]**

Atasamit, bazı oksitlenmiş bakır minerallerinin küçük bir kısmıdır. Asitte çözünebilir. Asitte çözüldüğü zaman  $\text{Cl}^-$  iyonları çözeltilmeye geçer. Reaksiyon aşağıda verilmiştir.

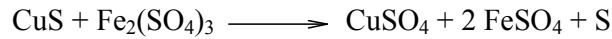


#### **1.2.1.4. Sülfür Mineralleri**

Temel metal sülfürler, seyreltik asitlerde çözünmezler. Bu sülfürlerin bozunmalarını sağlamak için kuvvetli yükseltgen maddeler kullanmak gerekir. Derişik  $\text{HNO}_3$  gibi yükseltgeyici asitler liç maddeleri olarak uygulamada pek kullanılmaz. Bu maksatla  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımı kullanılır.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile  $\text{HNO}_3$  bozulmasından oluşan  $\text{NO}_2$  yükseltgeyici olarak sülfürleri yükseltir. Bu işlemler analitik amaçlar için laboratuarda kullanılmakta fakat ticari olarak pek kullanılmamaktadır. Bazı bakır sülfürleri aşağıda verilmiştir.

##### **1.2.1.4.1. Kovellit ( $\text{CuS}$ )**

Kovellit aşağıdaki reaksiyona göre demir (III) sülfatta çözünür.

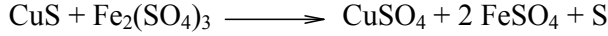
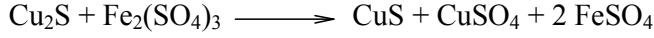


Reaksiyon oda sıcaklığında yavaş yürür.



### 1.2.1.4.2. Kalkosit (Cu<sub>2</sub>S)

Kalkosit Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>'de iki basamakta çözünür. İlk basamak oldukça hızlıdır. İkinci basamak daha yavaş yürür. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



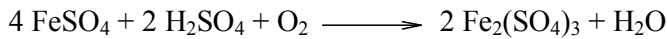
Kovellit liç yöntemleriyle ekstraksiyona pek uygun değildir. Başlıca sülfür minerali olarak kalkosit içeren cevher bu yöntemlerle işlenebilir.

### 1.2.1.4.3. Bornit (Cu<sub>6</sub>FeS<sub>4</sub>)

Bornit kalkosit ile aynı davranışı gösterir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-hava karışımının kalkosit üzerine çok az tesiri vardır. Kovellit üzerine çok az tesiri vardır. Böylece kalkosit ve kovellit demir tuzları ile yükseltgenme işlemi uygun bir liç işlemi olarak görünür.

Enerjit (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>), tennantit (Cu<sub>6</sub>As<sub>2</sub>S<sub>7</sub>) ve tetrahedrit (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) de az miktarda bulunan sülfür minerallerinin demir tuzlarındaki çözünürlüğü sınırlı olarak görünüyor.

Düşük tenörlü sülfür mineralleri oksitli minerallerle birlikte bulunmadıkça, konsantrasyonu ekonomik yöntemlere ve pirometalurjik yöntemlere uygun olduğundan hidrometalurjik yöntemler göz önüne alınmazlar. Bununla beraber sülfür mineralleri oksitli mineraller ile birlikte buldukları zaman demir tuzları ile liç edilmeleri mümkün olmaktadır. Bu tür çözücülerde, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oksitli bakır kısmını, demir sülfat ise sülfür kısmını çözer. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde belirli miktarda demir sülfat tuzları daima mevcuttur ve bu da bakır minerallerinin çözünmesini kolaylaştırır. FeSO<sub>4</sub>'ün yükseltgeyici özelliği yoktur. Fakat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lı ortamda havayla Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>'a yükseltgenir. Reaksiyon aşağıda verilmiştir.



### 1.2.1.5. Özütleme Yöntemleri

Özütleme işleminde kullanılan yöntemler dört guba ayrılır.

1-Yerinde liç

2-Yıgın liçi

3-Süzmeyle liç veya kum liçi

4-Çalkalamayla liç veya çamur liçi

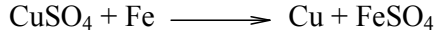
Her biri minimum maliyetle maksimum ekstraksiyon verimi elde etmek için mineral ve lixivale arasında uygun ilişkiyi göz önüne almak gerekir.

#### **1.2.1.6. Çözeltilerden Bakır Kazanılması**

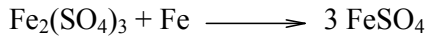
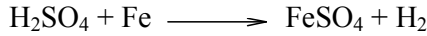
Doymuş çözeltilerden bakır kazanılması için yöntemler, kimyasal çöktürme ve elektrolit çöktürme içinde sınıflandırılabilir. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları vardır.

#### **1.2.1.7. Kimyasal Çöktürme**

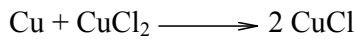
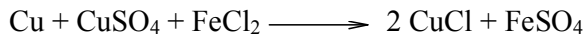
Teorik olarak indirgenme elektrot potansiyeli bakırın altında olan her metal bakır tuzunu içeren çözeltilerden bakırı çöktürmek için kullanılabilir. Çöktürme işleminde ticari önemi olan tek metal hurda demirdir. Ayrıca doğal gaz, kömür, kok kömürü, demir oksitlerinin indirgenmesiyle üretilen demir süngeri gibi indirgeyici maddeler kullanılmaktadır. Kaliteyi arttırmak için magnetik ayırma kullanılabilir. Çünkü hem demir süngerinin, hem de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretimi için kaynak SO<sub>2</sub> gazıdır. Çöktürme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



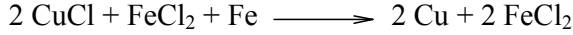
Böylece % 50-90 arasında değişen toz bakır elde edilebilir. Çözeltideki serbest asit ve Fe<sup>3+</sup> tuzları aşağıdaki reaksiyona göre demirin harcanmasına neden olabilir.



Çöktürme işlemleri, yerinde liç, yığın liç ve maden sularından elde edilen çözeltilerden bakırı çöktürmek için başarılı bir şekilde kullanılır. Çözeltideki bakır, bakır (I) tuzları olarak bulunursa, demirin bir eşdeğer gramı bakırın iki eşdeğer gramını çöktürebilir. Klorür iyonları ortamında toz bakır, CuSO<sub>4</sub> veya CuCl<sub>2</sub>'yi çözünürlüğü az CuCl'ye indirger.

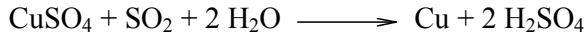


CuCl aşağıdaki reaksiyona göre çökebilir.



Çözeltiden bakırı çöktürmek için H<sub>2</sub>S de kullanılabilir. Fakat H<sub>2</sub>S'in zararlarından ve kabarcık oluşturmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaz.

Çöktürücü olarak SO<sub>2</sub> de kullanılabilir. Basınç altında aşağıdaki reaksiyona göre CuSO<sub>4</sub>'ı metalik bakıra indirger.



### 1.2.1.8. Amonyak ile Çöktürme

Amonyak çözeltisinde çözünen bakır, bakır (II) amonyum tuzları kompleksini oluşturur ve ortamda serbest amonyağın aşırısı olmazsa hidrolizlenir. Amonyanın aşırısı ısıtılarak ayrılırsa kompleks bakır tuzlarına dönüşebilir. Karbonat anyon olarak kullanılırsa Cu, CuCO<sub>3</sub>'ün bozunması ile CuO'ya dönüşür. Karbonat kullanmanın avantajı hem amonyak hem de CO<sub>2</sub>'in geri kazanılabilmesidir.

### 1.2.1.9. Elektrolitik Çöktürme

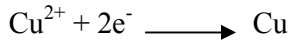
Çözünmeyen anotlar kullanılarak yapılan elektrolizde, sülfat çözeltilerinden bakırın çöktürülmesi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Elde edilen bakırın saflığı çok yüksektir.

### 1.2.1.10. Elektroliz

Elektroliz işleminde anotta yükseltgenme, katotda indirgenme meydana gelir. Bakır sülfat çözeltisinden elektrolitik bakır kazanmak için CuSO<sub>4</sub> yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına uğrar.

CuSO<sub>4</sub>'deki Cu<sup>2+</sup> iyonu ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları;

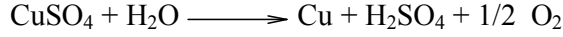
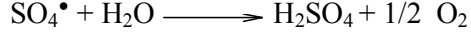
*Katotta*



*Anotta*



Oluşan sülfat radikali kararlı değildir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşturmak üzere H<sub>2</sub>O ile reaksiyona girer ve aşağıdaki reaksiyona göre O<sub>2</sub> meydana gelir.



Termodinamik verilere göre reaksiyon endotermiktir (Aydın 2002).

### 1.2.2. Türkiye’de Bakır

Türkiye 2.8 milyon tonluk rezerv ile dünya rezervinin ancak % 0,55’ine sahiptir. Dünyada yılda 8 milyon ton bakır üretilirken Türkiye’de yılda 30.000 ton civarında üretim yapılmaktadır.

Türkiye’de en önemli bakır ve bakırlı pirit yatakları Murgul-Antakya, Çakmakkaya, Ergani-Maden, Sürmene-Kutlular, Küre-Aşıköy, Küre-Balibaba ve Siirt Madenköy’de bulunmaktadır. Artvin bölgesi en büyük rezerv ile birinci sırayı almaktadır. Ancak Ergani-Maden bilinen en eski yatak olması ve en büyük zenginleştirme tesislerinden biri olması nedeniyle ayrı bir öneme sahiptir. Bilinen metal içeriğine göre bakır rezervleri Çizelge 1.3’te verilmiştir (Kuvvetli 1993).

**Çizelge 1. 3** Türkiye’deki bakır rezervleri

Metalin Adı	Rezerv (Ton)	
	Görünür	Toplam
Bakır	788.624	1.379.553

### 1.2.3. Dünya’da Bakır

Avrupa topluluğu ve ABD başta olmak üzere Japonya, Avustralya, Kanada şirketleri dünya cevher üretiminde söz sahibidir.

**Çizelge 1. 4** Dünya’da bakır üretimi

Ülke Adı	Miktar (Ton)
	Bakır
ABD	1.275.000
Kanada	754.000
Meksika	240.000
Peru	371.000
Avustralya	220.000
Belçika	-
Fransa	-
Almanya	-
İtalya	-
Hollanda	-
İngiltere	-
Finlandiya	-
İspanya	-
Norveç	-

#### 1.2.4. Türkiye’de Bakır Üretimi

Türkiye’de 516.000 ton/yıl sülfürlü, 153.000 ton/yıl karbonatlı cevher tüvenan olarak üretilmektedir. Toplam 40 kuruluşun çalıştığı sektörde 17’si sülfürlü, 5 adedi karbonatlı cevherlere ait olmak üzere 22 adet zenginleştirme tesisi vardır. Türkiye’de metal olarak 19.113 ton/yıl bakır üretimi yapılmaktadır.

### 1.2.5. Dünya ve Türkiye’de Bakır Tüketimi

Elektrik endüstrisi, yapı endüstrisi, nakil vasıtaları, endüstriyel makinalar, silah ve harp sanayi, boya sanayi, madeni para, pirinç alaşımları, motor sanayi, bakır tuzları (Tarımsal ilaçlar) ve bronz alaşımları yapımında kullanım alanına sahiptir.(Kuvvetli 1993)

**Çizelge 1. 5** Dünya ve Türkiye’de bakır tüketimi

Metal	Miktar (Ton)	
	Dünya	Türkiye
Bakır	7.886.000	31.000

### 1.2.6. Bakır Cürüfları

Katı yakıtların yanması sonucu artakalan, eriyip katılaşmış maddelere cüruf denilir. Metallerin izabesinde fırında en üst kısımda toplanan ve yerine göre atılan veya özel işleme tabi tutularak inşaat kumu, kaldırımtaşı, cüruf çimentosu vb. imalatta kullanılabilen artıklardır.

Bakırın pirometalurjik olarak eldesinde genel olarak iki tane bakır cürufu oluşur. Bunlar konverter ve reverber bakır cüruflarıdır. Pirometalurjik işlemler sırasında yüksek verimle bakır elde etmek için uygun bir cüruf oluşturulmalıdır. Oluşturulan cürufun uygun olmasının, ayrılan metallin verimi ve izabe hızı üzerine önemli bir etkisi vardır. Uygun bir cürufun yoğunluğunun düşük olması gerekir, genellikle bu değer 2,8 – 3,8 g/cm<sup>3</sup> aralığında olmalıdır. Cüruftan ayrılacak metalle cüruf arasındaki yoğunluk farkı ne kadar büyük olursa, metal okadar yüksek bir verimle cüruftan ayrılır. Bununla birlikte cürufun fırından kolay bir şekilde akması için, ergime sıcaklığının ve vizkozitesinin de düşük olması gerekir. (Tulgar, 1987)

Konverterlerde brinci aşamada oluşan cüruf reverberlere aktarılır. İkinci aşamada oluşan cüruf az olmasına rağmen bakır içeriği % 20-40 arasındadır. Gerek konverter gerekse Reverber fırınlarda oluşan cüruflarının oluşumun etkileyen en önemli parametreler arasında, fırın sıcaklığı ve eritici malzeme yer almaktadır. Cüruf oluşumu için gerekli olan sıcaklık en az 1250 °C olmalıdır. Bu sıcaklığın altındaki durumlarda

FeO' nun dışında başka oksitlerin oluşumuna neden olur, bu durumda istenilen bir şey değildir. Örneğin bu sıcaklığın altında ki bir sıcaklıkta Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oluşabilir. Bu oksit fırın cidarları için tehlike arz etmesinin yanı sıra cürufa geçen baskır oranının artmasına neden olur. Reverber fırınlarında elde edilen cüruf % 45-52 FeO, % 5-8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 30-38 SiO<sub>2</sub> ve %0,2-0,8 Cu içeriğini sahiptir(Aydoğan, 2000).

Konverter fırınlarda cüruflarda önemli ölçüde bakır içeriğine sahiptir. Bundan dolayı dolayı konverter cürufu reverbere geri gönderilir. Cürufun içerdiği mineraller, cevherin tipine, işlemin türüne ve büyük oranda sıcaklığa bağlıdır. Küre konverter cürufunun yapsındaki mineraller şı şekilde sıralanabilir. Fayalit, Leusit, manyetit, bornit, kalkopirit ve çok az miktarda metalikt bakırdan olutuğu tesbit edilmiştir(Kayadeniz ve Sağdık, 1977)

### 1.3. HİDROMETALURJİ

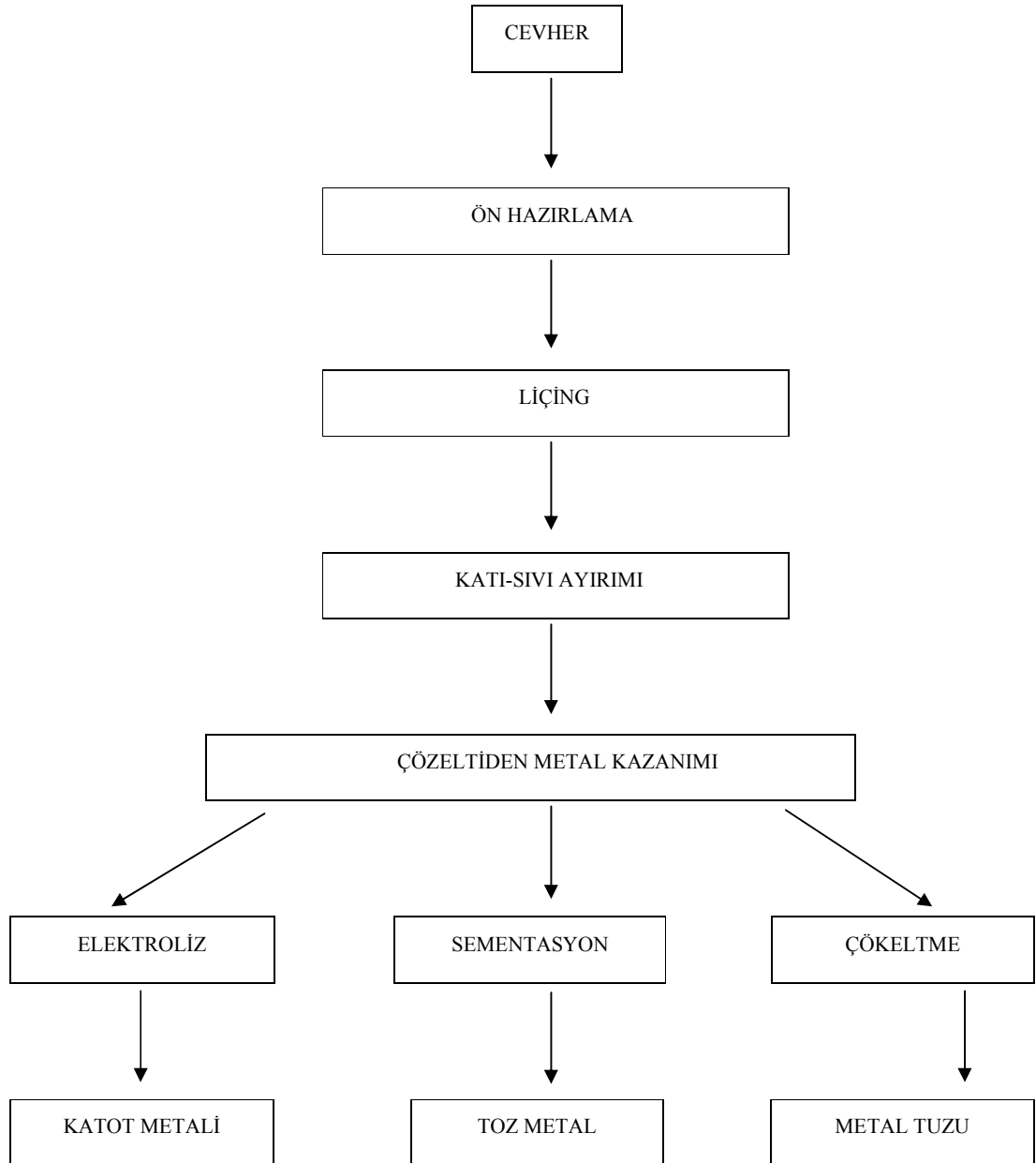
Sıvı ortamlarda yapılan çeşitli metalürjik işlemlerle metal değerlerinin kazanılmasına "Hidrometalurji" denir.

Hidrometalurji genel olarak iki önemli aşamadan oluşmaktadır: Cevherdeki metalik değerlerin su, sulu bir çözelti yada organik çözücüler ile seçmeli olarak çözüldürüldüğü liçing ve çözeltiye alınan metalik değerlerin seçmeli olarak kazanılmaları aşamalarıdır. Bu iki aşama arasında liç çözeltisi sık sık temizlenmek ve konsantre edilmek zorundadır. Bu uygulamalara ait akım şeması Şekil 1.1'de verilmiştir

Hidrometalurjik metal üretiminde, eski bir yöntem olan pirometalurjiye oranla yeni gelişmektedir. Hidrometalurjik yöntemler, cevher tenörlerinin yüksek olması, hammadde olanaklarının geniş olması, uygun kimyasal reaktiflerin bulunmaması ve bu tür yöntemlerin ekonomikliği konusunda kesin bir düşüncenin yerleşmemiş olması gibi nedenlerle son yıllara kadar ileri düzeyde uygulanamamıştır. Günümüzde hammadde kaynaklarının gittikçe azalması sonucu kompleks düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Hidrometalurji, bazı durumlarda kırma, öğütme ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemleri gerektirmeden metallerin kazanımını sağlayan tek yöntemdir. Bakır, hidrometalurjinin uygulandığı ilk metaldir. Hidrometalurji, oksitli bakır cevheri için eskiden beri uygulanmakla birlikte kompleks cevherlere uygulanması, Arbiter, Cymet ve Clear yöntemleri ile yaygınlaşmıştır. Oksitli bakır cevherlerine düşük tenörlü oksitlere ve sülfürlü maden artıklarına bakır kazanımı

için uygulanan hidrometalurjik yöntemler bazı durumlarda kavrulmuş sülfürlü cevherlerin karıştırılmalı liçinde de kullanılmaktadır.

En iyi Hidrometalurjik yöntemin seçimi, cevherin özelliklerine, tesisin kurulacağı yere ve elde edilip satılabilecek olan yan ürünlere bağlıdır (Bingöl 1993).



Şekil 1. 1Hidrometalurjik Uygulama Akım Şeması



### 1.4. LIÇING

Cevherdeki minerallerin çözücü bir sıvı ile karşılıklı etkileşmesi sonucunda metal değerlerinin seçimli olarak çözülmesi işlemine "LIÇING" denir. Liçing işleminde kullanılan çözücü; su, asit, baz, tuz vb, liç edilen madde ise cevher, konsantre, serbest metal, sülfür, karbonat, silikat, oksit ve sülfat gibi çeşitli bileşimdeki hammaddeler veya baca tozu, ara ürün ve metal içeren her türlü artık olabilir.

Liçing için gerekli işlem basamakları sırası ile şöyledir;

- 1-Liç etkenlerinin (yükseltgenme yada indirgenme etkenleri, kompleksleşen ligantlar, hidroksil yada hidrojen iyonları) mineral yüzeyine difüzyonu,
- 2-Liç etkenlerinin, yüzeye adsorbsiyonu,
- 3-Kimyasal tepkimenin, yüzey üzerinde gerçekleşmesi,
- 4-Tepkime ürünlerinin, yüzeyden desorbsiyonu,
- 5-Tepkime ürünlerinin, yüzeyden çözeltiye difüzyonu.

Liçing anında, çözünür minerallerin açık yüzey alanı ister istemez küçülür, daha küçük serbest parçacıklar meydana gelir ve daha küçük parçacıklar da yok olurlar.

#### 1.4.1. Liçing'den İstenenler

Liçing'de amaç, seçici çözünme, çabuk çözünme ve toplam çözünme verimini arttırmaktır.

##### 1.4.1.1. Seçici Çözünme

Faydalı mineralleri, gang minerallerine oranla seçici olarak çözündürmektir. Seçici çözündürmenin amacı:

- Reaktif harcamalarını sınırlamak,
- Liç çözeltisine sonraki zenginleştirme işlemleri için avantaj sağlamaktır.

##### 1.4.1.2. Çabuk Çözünme

Liçing işlemi, tesis hacminin ve cevherin bekletilme süresinin sınırlandırılabilmesi için hızlı bir şekilde olmalıdır. Çabuk çözünme, yöntemin masraflarını azaltır.

### **1.4.1.3. Toplam Çözünme**

Tüvenan cevherin genellikle düşük tenörlü olması nedeniyle faydalı minerallerin tamamen çözündürülmesi gerekir.

### **1.4.2. Liçingi Etkileyen Faktörler**

Cevherin sulu ortamda liçinde etkin parametreler,

- Cevher tane iriliği
- Çözücü türü ve değişimi
- Çözücü ve cevherin temas süresi
- Liç sıcaklığı
- Katı-sıvı oranıdır.

Bu parametreler, her cevher örneği için uygun bir şekilde belirlenmelidir.

### **1.4.3. Liçing Uygulamaları**

Liçing uygulamaları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir;

- Yerinde (In-situ) liçing,
- Yığma yada yığın (Heap) liçing,
- Tank (Reaktör) liçing.

### **1.4.4. Liçing Öncesi İşlemler**

Liçing öncesi yapılan işlemler, kırma-öğütme, zenginleştirme ve kavurmadır.

#### **1.4.4.1. Kırma-Öğütme**

Cevherler tane iriliği ve mineral içeriği yönünden heterojen bir yapı gösterirler. Bu nedenle cevher, liçing işleminden önce serbestleşme sağlanıncaya kadar kırılıp öğütülmeli ve bazen de sınıflandırılmalıdır. Böylece daha hızlı bir çözünme ve daha az çözücü kullanımı sağlanmış olur.

Liçing, flotasyon ve diğer zenginleştirme işlemlerinden farklıdır ve minerallerin tamamen serbestleşmesine gerek duyulmaz. Bu durum öğütmenin ekonomik limiti kavramı ile açıklanabilir. Öğütmenin ekonomik limiti, daha fazla verim için ilave öğütme maliyetinin karşılanamadığı yada verimdeki artışın yan tepkimelerdeki çözücü kaybının artması ile dengelendiği noktadır. Bu nokta çözücülerin temas edebileceği bir

yüzeğin açığa çıktığı daha iri bir tane boyutu kullanılır. Daha ince öğütme ile artan tepkime hızı, daha ince gang parçacıklarının mineral yüzeyini kaplaması nedeniyle azalır ve daha ince öğütme ayrıca katı-sıvı ayrımı aşamasında da zorluk çıkarır. Minerolojik çalışmalar çoğunlukla öğütme gereksinimlerinin değerlendirilmesinde iyi bir yol göstericidir. Örneğin gözenekli oksitli cevherlerin liçi için yeterince ince olan ikinci bir kırma yeterli iken altın cevherleri gibi bazı cevherlerin çözücü ile etkileşmeden önce çok ince öğütülmesi gerekmektedir.

### **1.4.4.2. Zenginleştirme**

Zenginleştirme yöntemleri, hammaddeyi yonteme uydurmak, hacim tonajını azaltmak yada zararlı kirlilikleri uzaklaştırmak için kullanılır. Uygulanacak ön-zenginleştirme yöntemi, cevherin yapısına göre fiziksel yada fiziko-kimyasal zenginleştirme yöntemlerinden biri olabilir. Böylece daha az miktarda cevhere liçing işlemi uygulanacağından daha az çözücü tüketimi olacak ve istenmeyen mineraller artıktaki kalarak uzaklaştırılmış olacağından daha iyi liçing koşulları sağlanacaktır.

### **1.4.4.3. Kavurma**

Cevherin elde edilecek ürüne göre belli bir ortamda (oksitlenme, indirgenme, sülfatlama ve klorlama vb.) ve belli bir sıcaklıkta işlenmesine "Kavurma" denir. Kavurma işleminde amaç, metali daha çözünür bir duruma getirmek, bazı safsızlıkları buharlaştırarak bundan sonraki liçing işlemi için zararsız hale gelmelerini sağlamak ve metal bileşiklerini gözenekli hale getirip çözünmeyi kolaylaştırmaktır. Örneğin, kalkopirit minerali ve sfalerit minerali suda ve asitte çözünmez iken, bir sülfatlaştırıcı kavurmadan geçirilerek bakır ve çinko sülfatları haline dönüştürülerek her ikisi de kolaylıkla ve yüksek bir verimle çözeltilmeye alınabilir. Kavurma işlemi daha çok sülfürlü mineralleri oksitli hale dönüştürmede kullanılır. Böylece cevherdeki sülfür içeriği % 33'ten % 8'e indirilir ve bakır ile demir sülfürler oksitlerine dönüşür (Bingöl 1993).

## **1.5. Selenyum ve Tellür**

Selenyum periyodik Çizelgede VI. grupta kükürdün altında bulunmakta olup atom ağırlığı 78,96 g'dır. 1817 yılında Berzelius tarafından kurşun odalar çamurundan elde edilmiştir. Eser miktarda hemen hemen bütün sülfürlerde bulunmaktadır. Selenyumun üç kırmızı ve iki siyah modifikasyonu vardır. Kırmızılardan ikisi [alfa ( $\alpha$ ) ve beta ( $\beta$ )] kristal yapılı biri amorfudur. Kırmızı modifikasyonların hepsi CS<sub>2</sub>'de

çözünür ve elektriği iletmezler. Siyah modifikasyonlardanbiri cam olup 60 °C dolayında kauçuk özelliği gösterir. Cam şeklinde olan selenyum 72 °C'nin üstünde hegzagonal kristal şekline döner ki buna lamda veya metalik selenyum denir (Ergime Noktası 144 °C, Kaynama noktası 688 °C dir).

Tellür elementini F. Müller Von Reichenstein 1782 yılında keşfetmiştir. Yedi dağlar'daki (Transilvanya) Altın-Tellür cevherindeki metalik problemi çözerek, Tellür'ün özel bir element olduğunu ispatlamıştır. Tellür (Te) elementlerin periyodik sisteminde VI-A grubunda Kükürt ve Selenyum'un altında bulunur. Her iki element tabiatta bulunuş ve kimyasal özellikler yönünden benzerlik göstermektedir.

Tellür'ün atom ağırlığı 127,6 g olup hegzagonal kristal yapısında veya nadir olarak amorf halde bulunur. Düşük sıcaklıklarda kristal dönüşümü yavaştır. Kolayca tek kristalli metal olarak teşkil ettirilebilir. Sertliği az fakat gevrekli. Kolayca toz haline getirilebilir. Tellür kimyasal yönden Selenyum'un benzeridir. Katı halde yavaş, ergimiş halde hızlı oksitlenme göstererek, uçucu oksit oluşturarak yanar. Nitrik asit, kral suyu, derişik sülfürik asit ve alkali solüsyonlarda kolayca çözüldüğü halde, hidroklorik asit ve karbon sülfürde (CS<sub>2</sub>) çözünmemektedir. Sodyum sülfid çözeltisinde çözünmemesi ise, selenyumdan ayırma olanağı sağlamaktadır. Tellür, selenyum ve kükürt gibi 2-, 2+, 4+, 6+ değerlerini almakta ve selenyum gibi amfoter bir özellik göstermektedir. Tellür dioksit (TeO<sub>2</sub>), kimyasal bağ yönünden zayıftır. SeO<sub>2</sub>'den daha az buharlaşmaktadır. Ancak 700 °C'nin üzerinde kayda değer buhar basıncına sahiptir. Hidrojen ve karbonla TeO<sub>2</sub> kolayca elementel hale indirgenebilmektedir (MTA 2011).

### **1.5.1. Selenyumun Tarihi**

Selenyum İsveç, Fahlun'dan çıkarılan piritten yapılmış olan sülfürik asitteki kırmızı bir artıktan izole edilen J. J. Berzelius ve J. G. Gahn tarafından keşfedilmiştir. Adını birkaç yıl önce keşfedilen ve Latince'deki tellus'tan (Dünya) alantellüre olan kimyasal özelliğinden dolayı Yunanca'daki selene (ay) kelimesinden almıştır.

Her ne kadar Willaughby Smith 1873'de selenyum metalinde fotoiletken etkiyi ve potansiyel kullanım alanlarını gösteren diğer özelliklerini gösterdiyse de selenyum için önemli ticari kullanım alanları bulunmadan önce bir yüzyıl geçti. İlk olarak 1915'te ABD'de mangan dioksit yerine camın rengini giderici olarak kullanıldı. I. Dünya

Savaşı'ndan dolayı manganın en büyük üreticisi olan Rusya'dan manganı elde etmek zorlaşmıştı. Yine de ABD'deki ticari selenyum üretimi 1910'da bakır rafinerisi anot çamurlarından 5 ton selenyum ekstraksiyonuyla bir kaç yıl önce başlamıştı. Bu selenyumun çoğu, kırmızı cam ve seramik sırlar için pigment olarak kullanılmaktaydı. 1918 itibarıyla boya giderici olarak yeni kullanım ihtiyacını karşılamak üzere yıllık iç üretim 50 tona çıkmıştı. Her ne kadar barışın sağlanmasından sonraki yıllarda camın rengini giderme, selenyum ana iç kullanım alanını oluşturmaya devam etse de, cam endüstrisi, bakır elektrorafinasyonundan elde edilen selenyumun tümünü harcayamıyordu. Bu rafine hücrelerinden elde edilen ve selenyum içeren anot çamurlarının bir kısmı savaş yılları boyunca depolandı. 1940'larda selenyum pazarı daha çok genişlediğinde depolanan anot çamurları yavaş yavaş işlendi.

Kadmiyum sülfoselenür (CdSSe) pigmentleri, 20. yüzyılın ilk on yılında ressamların resim pazarına girdi. Bu pigmentler pahalı olduğundan daha büyük bir pazara genişlemesi, daha ekonomik kadmiyum litopon pigmentleri (ZnS-CdSSe-BaSO<sub>4</sub>) üretmek amacıyla 1920'lerin sonunda baryum sülfat ile çinko sülfürün birlikte çöktürülmesi yönteminin geliştirilmesini beklemiştir. 2. Dünya Savaşı'nın son yıllarında hızla gelişen plastik endüstrisi ışığa dayanıklı kadmiyum sülfoselenür pigmentleri için ana pazarı oluşturdu. Bununla birlikte 1990'larda kamuoyunun çevrede bulunan toksik kadmiyum hakkındaki endişelerini karşılamak amacıyla bu pigmentlerin bazı kullanım alanları sınırlandı.

1933'te icat edilen selenyum regülatörü, 1940'lardan 1960'lara kadar yaygın olarak kullanıldı. Bu regülatörün kullanılması radyo ve televizyon setlerinin güç kaynaklarında yaygın olarak kullanıldığı 1950'lerde (en azından birim sayısına göre) zirve yaptı ve aynı zamanda doğru akım ark kaynağı gibi yüksek akım kullanım alanlarında kullanıldı. Günümüzdeki kullanımı azalmış olmakla beraber önemli sayıdadır.

Çalışması için selenyum fotoiletken özelliğine bağlı olan ilk ticari fotokopi makinesi 1959'da piyasaya sürüldü. Bu düz kağıt fotokopi makinaları kullanımı işyerlerinde hızla yayıldı ve selenyumun en büyük kullanım alanı oldu. 1990'larda selenyum fotoreseptörleri büyük oranda yeni kopyalayıcılara yenildi ve organik

bileşikler ve amorf silikon ile yer değiştirdiler. Bu nedenle şimdiki fotokopi piyasası yer değiştirme piyasasıdır.

### **1.5.2. Ticari Sınıfları, Şekilleri ve Özellikleri**

Selenyum 4 sınıfta satılır. Rafine edilmiş ticari selenyum ağırlıkça minimum % 99.5 Selenyum içerir ve granül ve yığın şeklinde var olmasına rağmen, temelde toz olarak pazarlanır. Pigment derecesi ağırlıkça en az % 99.7 Selenyum içerir. Saflık derecesi ağırlıkça % 99.999'dur ve safsızlık olarak milyonda bir-iki civarında arsenik, demir, civa ve tellür içerir. Ultra yüksek safsızlık derecesi % 99.999'dan % 99.9999'a kadar selenyum içerir.

### **1.5.3. Selenyumun Kaynakları**

#### **1.5.3.1. Birincil Selenyum, Jeokimyası**

Selenyum, doğada yaygın olarak sülfürle birlikte bulunur.  $Se^{2-}$  anyonunun yarıçapı  $S^{2-}$  anyonun yarıçapından biraz büyük (% 8) olduğundan, selenyum sülfür minerallerinin yapısında bulunan sülfürün yerine kolaylıkla geçer. Sülfür minerallerinin geniş bir dizilişinin bir bileşeni olduğu volkanik patlamalar yoluyla gaz  $SeO_2$  ve  $H_2Se$  şeklindeki volkanizmayla ve bir kaç yüz ppm'lik derişimlere kadar volkanik camlar yoluyla yerkabuğuna çıkar. Sülfür minerallerindeki ortalama 0.05 ppm'lik derişimi yerkabuğunda bulunma oranının bir temsilcisi olarak kabul edilir. Yerkabuğunda bulunma oranına ilişkin diğer tahminleri 0.03 ppm'den 0.08 ppm'e kadar değişir.

Yerkabuğu maddelerinde bulunan selenyum içeriğinin bazı temsili örnekleri ppm olarak şöyledir: Volkanik kayalar 0,05; kum taneleri 0-0,5; kireçtaşı 0,08; toprak 0,2. Bununla birlikte selenyum içeriği bir kayadan diğerine ya da bir toprak türünden diğerine önemli oranda değişebilir. Sulu ortamlarda kükürt, selenyumdan çok daha çözünür olduğundan tortul kayaların oluşumunda öncül bir işlem olan kurutma işlemi sırasında bu iki element ayrılmaya eğilimlidir. Bu nedenle selenyum, sülfat tortularında ve bazı kükürt tortu türlerinde bulunmaz. Selenyum, bitki beslenmesinde bir rol oynamasada, bazı bitkiler tarafından alınır ve bu nedenle organik maddelerin yoğunlaştığı yerlerde birikir. Örneğin kömürlerde ve koyu kayalarda birikir. Koyu kayalar bölgesel olarak 20 ppm selenyum içerebilir ve bazen 1500 ppm'e kadar çıkabilir. Ev kömürleri ortalama olarak 1,5 ppm selenyum içerir ve kömürler genellikle 0.5 ile 12 ppm selenyum içerir. Ham petrol genellikle 0,5 ppm'den az selenyum içerir.

Deniz suyunun sadece 0,5 ppb selenyum içerdiği tahmin edilmektedir ve içme suyu genellikle 1 ppb'den az selenyum içerir.

### **1.5.3.2. Birincil Selenyum Jeolojisi**

Birincil selenyum metal çıkarılma ve işleminin yan ürünü olarak üretilir. % 90'dan fazlası bakır cevherleri ve diğer % 10'nunun çoğu kurşun cevherlerinden elde edilir. Selenyum cevherleri ya da tortuları yoktur, ancak çoğunlukla sülfür olmak üzere minerallerin alt bileşimi olarak bulunur. Ticari olarak selenyum dağınık bir element olsa da temel bileşeni olduğu birçok mineral oluşturabilir. Bu nedenle jeolojik olarak hem dağınık hem de mineral oluşturan bir elementtir.

### **1.5.4. İkincil Selenyum**

Tüketilen selenyumun yaklaşık % 90'ı çevreye verilmektedir ve bu yüzden geri kazanılmamaktadır. Cam ve serbest makine alaşımlarının selenyum içeriği bu maddelerin geri dönüşümü sırasında hesaba katılmaz ve muhtemelen eritme işlemi sırasında uçmaktadır. Elektronik kullanımı selenyum atığının muhtemel bir kaynağıdır ve aslında fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda kullanılan selenyumun büyük bir yüzdesi geri kazanılıp ikincil selenyum olarak işlenmektedir. Şimdiki tüketim hızıyla bu demektir ki yıllık iç tüketimin yüzde ondan daha azı yani 50 ton selenyum, ikincil selenyum olarak geri kazanılmaktadır.

### **1.5.5. Üretim Teknolojileri**

#### **1.5.5.1. Birincil Selenyum**

Üretilen selenyumun % 90'dan daha fazla kaynağı olan bakır rafineri anot çamurları genellikle, gümüş ( $Ag_2Se$ ), bakır ( $x$  1'den daha az olmak üzere) ( $Cu_{2-x}Se_x$ ) ve bakır- gümüş ( $CuAgSe$ ) selenürler olarak ağırlıkça % 5'den % 25'e kadar selenyum içerir. Kurşun rafineri tortulları genellikle az miktarlarda selenyum içerir ve bazen bakır çamurlarıyla birlikte işlem görür. Çamurların işlenmesindeki birincil ticari amaç değerli metalleri geri kazanmaktır. Bu işlem sülfürik asit liç yöntemiyle bakırın çoğunun uzaklaştırılmasıyla başlar, sonra selenyum, tellür ve değerli metaller bakır uzaklaştırılmış çamurlardan ekstrakte edilirler.

Aşağıdaki tasvir yalnızca selenyum ve tellürün ekstraksiyonundan bahseder;

Bu işlem özet olarak şunlardan oluşmaktadır;

-Selenyum bakırı uzaklaştırılmış anot çamurlarından karışık formda ekstrakte edilir ve tellür ve katışıklarından aynı zamanda ayrılır.

-Selenyum elementel selenyuma indirgenir.

-Elementel selenyum saflaştırılır.

1. basamak genellikle şu metotlardan biriyle yapılır. (Soda külü kavrulması, klorlama ya da bakır -kurşun çamurlarının etkileştirilmesi)

#### **1.5.5.1.1. Soda Külü Kavrulması**

Bakırı uzaklaştırılmış çamurlar bir hamur oluşturmak amacıyla sodyum karbonat, bağ yapıcı bir kil ve su ile karıştırılır. Sonra bu hamur peletleştirilir, kurutulur ve selenyum ve tellürün tamamını çözünebilen ve altı değerlikli bir hale dönüştürmek için düşük bir sıcaklıkta (530-650 °C) kavrulur.

Kavrulan peletler öğütülür ve su ile liç edilir. Selenyum (Sodyum selenat  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  olarak) çözeltiye geçerken; tellür alkali çözeltide çözünmez bu nedenle iki element bu basamakta ayrılır. Sonra sodyum selenat çözeltiden çökertilir, mangal kömürü ile karıştırılır ve selenüre ( $\text{Na}_2\text{Se}$ ) dönüştürmek için ısıtılır. Selenür su ile liç edilir ve sonra elementel selenyumu çöktürmek için çözeltiye hava gönderilerek yükseltgenir.

#### **1.5.5.1.2. Sülfatlaştırıcı Kavurma**

Kurutulmuş ve bakırı alınmış çamur, selenyumu  $\text{SeO}_2$  ve tellürü  $\text{TeO}_2$ 'e dönüştürmek için 500-600 °C arasında  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile kavrulur.  $\text{SeO}_2$  bu sıcaklıkta uçucu hale gelip gaz halinde toplanırken,  $\text{TeO}_2$  çamurda kalır. Çıkan gaz sıcaklığın düşük olduğu su tutucuya gönderilerek yükseltgenme reaksiyonu tersine döndürülür, yani  $\text{SeO}_2$  su ve  $\text{SO}_2$  ile reaksiyona girerek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve elementel selenyuma dönüşür.

#### **1.5.5.1.3. Islak Klorlama**

Bakırı alınmış çamurlar yaklaşık 100 °C sıcaklıktaki hidroklorik asit yada su içinde bulamaç haline getirilir. Klor ve asitten klor açığa çıkaran sodyum klorat yada hidrojen peroksit gibi yükseltgeyiciler bulamaçlardan geçirilir. Selenyum, tellür ve değerli metaller ve diğer safsızlıklar klorür olarak çözeltiye geçerler. Selenyum ve



değerli metaller  $SO_2$  ile çözeltiden seçici olarak çöktürülürler. Selenyum geri kazanılır ve eş zamanlı olarak vakum destilasyonu ile değerli metallere ayrılır.

### **1.5.5.1.4. Bakır-Kurşun Çamurlarının Etkileştirilmesi**

Bakır çamurları ve kurşun çamurları bazen birlikte etkileştirilirler. Bu çamurlar düşük bir erime sıcaklığı sağlayan kurşunlu maddelerle karıştırılırlar; Selenyum, erimiş kurşun karışımına hava gönderilerek uçucu hale getirilir ve sonra baca gazlarından geri kazanılır.

### **1.5.5.2. Saflaştırma**

Selenyumu ana safsızlıktan (tellür) ve daha az olan bazı diğer safsızlıklardan ayırmak için en azından üç metot kullanılmaktadır. 1. metot, tellür ile karşılaştırıldığında selenyum uçuculuğunun daha büyük olmasına dayanır. Bu nedenle selenyum 300-400 °C'lik bir sıcaklık aralığında vakumla destillenebilir ya da daha yüksek sıcaklıkta atmosferik basınçta destillenir. 2. metot, selenyumu sodyum ve potasyum nitrat karışımında bir eritişle yaklaşık 300 °C'de ısıtmaktır. Selenyum ve değerli metal safsızlıkları eritişle reaksiyon vermez, oysa tellür ve diğer safsızlıkların bazıları eritiş yapılan maddeye absorplanır. Eğer değerli metal safsızlıkları sorun oluyorsa, bu safsızlıkları saflaştırılmış selenyumdan ayırmak için bir basamak daha gerekli olur. 3. metot, selenyum, sodyum selenosülfür oluşturmak üzere sıcak sodyum sülfür çözeltisi içinde çözülürken, tellür çözünmez. Sıcak çözelti süzülür ve soğurken reaksiyon, sodyum sülfür ve saflaştırılmış elementel selenyumu vermek üzere tersine döner.

### **1.5.5.3. İkincil Selenyum**

İkincil selenyum neredeyse tamamı yani 100 metrik ton kadar az bir kısmı fotokopi kartuşlarından geri kazanılmaktadır. Selenyum tabakası ya mekanik olarak parçalanıp yıkanır ve yeniden eritilir yada sodyum sülfür veya diğer çözücülerde çözüldükten sonra çöktürülür.

### **1.5.6. Selenyumun Kullanım Alanları**

Selenyum duruma göre iletken yada yalıtkan, yükseltgeyici yada indirgeyici, renklendirici yada renk giderici, kristal yada amorfür. Bu değişik özellikleri selenyumun geniş bir kullanım alanı bulmasına yol açmıştır.

### 1.5.6.1. Cam

Selenyum bazı camların rengini gidermek, diğer bazı camları renklendirmek bazı seramik ürünleri kaplamak için kullanılan camsı sırları renklendirmek için kullanılmaktadır.

Karışık halde Fe(II) ve Fe(III), yükseltgenme halindeki demirin yüzde birkaçı silika camı için kullanılan yüksek derecedeki kumda bile safsızlık olarak bulunur ve ham camlara çamurlu bir renk verir. Fe(II) iyonlarının yoğunluğunu azaltmak için arseniktrioksit gibi oksitler eriyiğe eklenir. Oluşan ürün mat sarısı yeşil renkli bir camdır. Sonra elementel selenyum, baryumselenit ( $BaSeO_3$ ) ya da Sodyumselenit ( $Na_2SeO_3$ ) olarak selenyum, artık rengi gidermek için eriyiğe eklenir ve böylelikle çoğu kap olarak kullanılan açık renksiz bir cam elde edilir. Camın diğer içeriğine bağlı olarak her metrik ton cam için 10-30 gram selenyum eklenir. Bunun yaklaşık yüzde 20'si camın içinde kalır. Geriye kalanı eriyikten uçarak uzaklaşır. Kobaltoksit, Fe(III) oksit ve kadmiyumsülfür ile birlikte kullanılan selenyum yaklaşık 1 kg/t'luk derişimde otomobil camlarında ve modern ofis camlarında kullanılan nötral gri ısı absorplayıcı düz camın rengini giderir. Selenyumun kobalt oksit ya da demir oksit ile birlikte eklenmesi siyah ya da bronz renkli mimari camları üretmek için kullanılır. Camlar yükseltgenme koşulları altında eriyiğe % 0,05-1 selenyum eklenerek pembe renkli yapılır. Selenyum oksitin antimon, arsenik, bizmut, kobalt ya da demir oksitler ile değişik bileşimleri siyah mor ya da sarı camı oluşturur. Selenyum, silisyum ve başka bir üçüncü katkı maddesi kehribar, yakut, zümrüt gibi diğer renkleri verir. Turuncu-sarıdan yakut kırmızısına kadar değişik renklerdeki camları üretmek için selenyum, kadmiyum sülfür ile birlikte kullanılır.

### 1.5.6.2. Kimyasal Maddeler

Selenyum, selenyumdioksit ve diğer selenyum bileşikleri yükseltgenme hidrojenlenme, izomerleşme ve polimerleşme gibi birçok organik kimyasal reaksiyonda katalizör ya da yükseltgeyici madde olarak kullanılır. Bunların bazı örnekleri şunlardır:

Olefinlerin olefin oksitlere ve doymamış aldehitlere yükseltgenmesi; alkil aromaların aromatik asitlere yükseltgenmesi; ketonların dallı ya da halkalı ketonlara yükseltgenmesi ve asetaldehidin asetik aside yükseltgenmesi; naftanın yeniden oluşması reaksiyonunda selenyumun teşvik edici olarak kullanılması. Bu ve diğer birçok

spesifikuygulaması, kimyasal madde ve pigment kategorisinde kullanılan selenyumun yaklaşık üçte ikisini meydana getirir.

Selenyum'un kimyasal madde olarak; kauçuk katkısı, silah boyası, katalistler, kepek oluşumunu engelleyen şampuanları, hayvansal besin katkıları ve insanlar için vitamin katkıları, eczacılık, ziraat gibi alanlarda kullanılmaktadır. Metalurji sanayiinde ise, makinada-işlenebilirlik, döküm ve şekil oluşturma özelliklerini geliştirmek amacıyla bakır, kurşun ve çelik alaşımları yapısında kullanılmaktadır.

### **1.5.6.3. Pigmentler**

Selenyumun kullanıldığı pigmentlerin nerdeyse hepsi kadmiyum sülfoselenür pigmentleridir. Bu pigmentler, içerilen kükürt ve selenyumun göreceli oranına göre renk olarak sarıdan kestane rengine kadar değişir. Bu pigmentler parlaktır, ışık ve kimyasal etkiye karşı oldukça dayanıklıdır, yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ve oldukça opaktır. Bu pigmentlerin şimdiye kadar en yaygın kullanım alanı plastikleri özellikle yüksek yoğunluklu polietilen, akrilonitril-bütadien-stiren ve propilen gibi göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda işlenen ve kullanılan plastikleri renklendirmektir. Bunlar pahalı pigmentler olduklarından özellikle rengin bozulmasını önlemenin önemli olduğu kablo plastiği, buhar hattı plastiği ve diğer ürünler gibi rengin görsel bir emniyet kodunun parçası olduğu yüksek sıcaklık şartlarında (500 °C'ye kadar) kullanılan plastik ürünler ve 400 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılan plastikler için ayrılır (Buterman ve Brawn 2004).

### **1.5.6.4. Selenyum sülfür ve Kullanım Alanları**

Selenyum sülfür pratik olarak suda ve organik çözücülerde çözünmeyen, kokusuz, turuncu sarı bir toz ya da tablet olarak bulunur. Alkolde ve 118 °C'den yüksek sıcaklıklarda bozunur. Gümüş oksitle öğütüldüğü zaman tutuşabilir. Sıcakta bozduğunda kükürt oksitlerinin zehirli gazlarını ve selenyum yayar. Selenyum sülfür mantara karşı kullanılır. Kepeğe karşı şampuanlarda bir deterjan ile birlikte yada gözkapağı ve derinin mantar enfeksiyonlarında merhem olarak kullanılır. Reçeteye dayalı olan ve reçeteye dayanmayan ilaçla tedavi maddeleri sırasıyla % 2.5 ve % 1 Selenyum sülfür içerir. Ek olarak selenyum sülfür egzama ve dermatolojik veteriner ilaçlarında kullanılır (Anonim 1999).

### 1.5.7. Toprakta Bulunan Selenyum Formları

Volkanik püskürmelerin ve maden yataklarının yakınlarında oluşan topraklarda selenyum fazla miktarda bulunur. Ana materyalin parçalanmasıyla selenyum toprağa geçer ve bitkiler tarafından alınır. Hayvanlar tarafından da bitkiler aracılığı ile alınır. Bazı bitkiler selenyumu bünyelerinde biriktirirler. Bunlara konsantratör bitkiler denir. Bu bitkiler diğer bitkilere göre topraktan daha fazla selenyum alırlar ve daha sonra tekrar toprağa verirler. Hayvanlar bu bitkilerden de selenyumu alır. Bu bitkilerle selenyum atmosfere de ulaşır. Atmosferden konsantratör bitkiler selenyumu alır, daha sonra da selenyum toprağa geri döner.

Toprakların selenyumca toksik etkide olması selenyum miktarından çok toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Selenyumlu topraklar için özel terimler kullanılır; Pedokals-toksik selenyumlu topraklar, Pedofers-toksik etkisi olmayan selenyumlu topraklar. Anderson'un (1961), belirttiğine göre topraklarda selenyumun toksisitesi birkaç faktöre bağlıdır. Birincisi selenyumun topraktaki hareketinin ve bitkiler tarafından alınmasının pH'ya bağlı olmasıdır. Selenyumlu toksik topraklara hafif alkali ve alkali özellikte olan, Kanada, Güney Amerika ve İsrail'de bulunan bazı topraklar örnek olarak gösterilebilir. Bu topraklarda pH 7.8-8.2 arasındadır. Bu tip topraklarda selenyum selenit ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) iyonu şeklinde bulunur. Bu form sadece alkali pH'da yararlı durumdadır. Nötral veya asidik topraklarda selenyum elementel halde bulunur. Bu form bitkilere yararlı değildir. Selenyum ya atmosfere uçar yada derinlere iner. Selenyumun topraktaki hareketi toprak nemiyile yakından ilişkilidir. Yalnız nemli ve alkali topraklarda selenyum selenata oksitlenir. Asidik topraklarda selenyumun selenat formunda bulunması mümkün değildir. Az yağış alan bölgelerdeki alkali selenyumlu topraklarda selenyum  $\text{CaSeO}_3$  (Ca-selenit) şeklinde bulunur. Ca-selenit suda çok iyi çözünür ve bitkiler bunu kolaylıkla kullanabilir. Yağışı bol olan, asitli toprak tarafından topraktan selenyumun alınması esas olarak iklim ve ana materyale bağlıdır.

Anderson (1961), iyi kurutulmamış göl topraklarında organik madde miktarı ile birlikte selenyum miktarının da fazla olduğunu, fakat bunların yakınlarında iyi drene edilmiş topraklar varsa bunlarda selenyum miktarının az olduğunu belirtmişlerdir. Selenyumca toksik topraklarda selenyum organik maddelerle bağlı bulunmaktadır. Üst horizona organik maddenin fazla olduğu topraklarla, düşük pH'lı topraklarda

selenyumun suda çözünen miktarı çok azdır. Suda çözünen selenyumun miktarı profilden aşağıya inildikçe (organik madde azaldıkça) artar, bu durum da alkali pH ile ilişkilidir. Buna göre asitli topraklara organik gübreleme, kireçleme yapılması selenyumun toprakta hareket etmesine ve kalsiyum selenatın oluşarak, bitkiler tarafından kullanılabilir hale gelmesine neden olur. Asidik topraklarda selenyumun hareket etmesi toprağın pH'sına ve toprakta Al ve Fe'in bulunmasına bağlıdır. Bu tip topraklarda selenyum, demir ve alüminyumla  $[Fe(OH)_4Se_3]$ ,  $[Al(OH)_4Se_3]$  gibi çözünmeyen bileşikler oluşturur. Toprakta bulunan selenyum üzerine çok fazla çalışma yoktur. Bu tür çalışmalar daha çok Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılmıştır. Amerika Birleşik Devletleri topraklarında yapılan analizlerde selenyum miktarı genelde 0.01-0.011 mg/kg olarak bulunmuştur.

Selenyumlu topraklarda toprak pH'sı alkali,  $CaCO_3$  içeriği fazla olur. Selenyum organik maddelerle bağlı, selenat formunda bulunur. Az miktarda selenit iyonu şeklinde olabilir. Azerbaycan yaz ve kış otlaklarının toprak, bitki ve sularında yapılan bir araştırmada topraklarda selenyum miktarlarının farklı bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Bu dağılım yaz otlakları (dağ bölgesi) topraklarının üst katmanlarında %  $6 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-5}$ , kış otlaklarında ise (çöl bölgesi) üst katmanlarında %  $9.7 \times 10^{-6}$ - $1.7 \times 10^{-5}$  şeklindedir. Halilova (1973)'e göre Yermekov'unda (1966), belirttiği gibi selenyum üst katmanda organik madde ile akümüle olmaktadır. Karbonatlı topraklarda ise  $CaCO_3$  esas rolü oynamaktadır. Çünkü bu topraklarda kalsiyum selenit oluşur. Kalsiyum selenit çabuk çözünebilirliği dolayısıyla hareketli olduğu için üst katlardan aşağıya doğru yıkanır ve aşağıda toplanır.

Toprak kolloidleri selenyumu adsorbe eder ve bitki bundan yararlanamaz. Watkinson (1962)'un, yaptığı araştırmalara göre Yeni Zelanda topraklarında selenyum miktarı 0,1-2 mg/kg'dır. Diğer araştırmacılar Wells (1967), Yeni Zelanda topraklarında üst horizonlarda her zaman selenyum miktarının ana materyalden fazla olduğunu belirlemiştir. Selenyumun üst katmanda fazla olması ana materyale bağlıdır. Killi ana materyale sahip oldukça alkali topraklardaki selenyum asidik topraklara göre daha fazladır. Wells (1967), illuviyal horizontda selenyumun konsantre olduğunu belirtmiştir. Bağımsız Devletler Topluluğu (Eski Rusya) topraklarında selenyum miktarı Yermakov (1966) tarafından araştırılmış, Zvenigorot'un çayır topraklarında selenyum miktarı 0.012 mg/kg olarak bulunmuştur. Üst katmanı zayıf podzol topraklarda

selenyum miktarı nispeten fazladır (10.02 mg/kg gibi). Özbekistan'ın koyu sieroze topraklarında selenyum miktarı 0.16 mg/kg'dır. Killi çernozyem topraklarında selenyum miktarı 0.37 mg/kg'dır. Selenyumun yüksek konsantrasyonda olduğu koyu kestane renkli topraklarda, selenyum miktarı %  $8.8 \times 10^{-5}$ - $1.1 \times 10^{-4}$ 'tür. Açık kestane ve kestane renkli topraklarda selenyum miktarı %  $9.0 \times 10^{-6}$ - $8.0 \times 10^{-5}$ 'tir. Yermakov yaptığı çalışmalarda selenyumun toprak profilinde toprağın en alt horizonunda (100-120 cm) toplandığını belirtmiştir. Bu durum aslında karbonat içeren topraklarda görülür. Yani karbonatlı horizonunda selenyumun miktarı fazladır. Çeşitli peat topraklarda selenyum miktarı 0.59-1.01 mg/kg arasındadır (Anonim 1998).

#### **1.5.7.1. Selenyumun Bitkilerde Bulunuşu**

İlk defa selenyum bitkilerde Fransız kimyacı Teybori (1932), tarafından bulunmuştur ve ilk defa bitkilerdeki selenyum miktarı Robinson (1935), tarafından belirlenmiştir. Eski Sovyetler Birliği'nde ise ilk defa bitkide selenyum tayini Bobko (1940; 1941), tarafından yapılmıştır. Bobko otsu bitkilerde ve astragalyusta ilk kez analiz yapmıştır. Kovalskiy (1968), tarafından yapılan analiz sonucu bitkilerde selenyumun ortalama miktarının %  $nx10^{-6}$  olduğu ortaya konmuştur. Beath (1934), bitkileri topraktan selenyum alımlarına göre üç gruba ayırmıştır. Birinci gruptaki bitkiler selenyumu pek sevmeyen bitkilerdir. Örnek olarak soya bitkisi verilebilir. Bu bitkilerde bulunan selenyum miktarı topraktaki selenyum miktarına göre daha azdır. İkinci gruptaki bitkiler normal tüketimde bulunan yani biyolojik tüketim sabiti (bts)<sup>1</sup>'e yakın bitkilerdir. Bu gruba örnek olarak buğdaygiller, ayçiçeği ve bazı astralar verilebilir. Üçüncü grup bitkilere selenyumu konsantr edici (konsantratör) bitkiler denir. Bu gruba cruciferae, baklagiller ve compositae bitkileri örnek verilebilir. Bitkiler selenyumu organik ve mineral formda alır. Bazı bitkiler inorganik formu organik forma veya organik formu inorganik forma çevirirler. Örneğin arpa, buğday, şalgam, ayçiçeği vb. Çoğunlukla bitkiler selenyumu bu iki formda alır. Bazı buğdaygillerde de selenyum yalnız organik formda alınır.

Selenyum floralarının keşfedilmesi için büyük araştırmalar yapılmıştır. Aşağıdaki bitkiler selenyumun indikatörleridir. Astragalus, Pectinatus, Astragalus thoposonae, Alpipappus temonzi, kırmızı mantar (amonita misearie). Selenyum miktarı kırmızı mantarda %  $1.68 \times 10^{-3}$ 'tür. Beyaz mantarda selenyum miktarı 4,2 mg/kg'dır.

Çalı bitkilerinde örneğin böğürtlende selenyum miktarı 0.05-0.09 mg/kg'dır. Akasya'da 0.16 mg/kg'dır. Rusya'nın Tuva eyaletinde mantarlarda selenyum miktarı daha fazladır. Yermakov'a göre (1996), selenyum sadece zehirli mantarlarda değil, yenen mantarlarda da fazla miktarlarda bulunur, %  $5 \times 10^{-4}$ 'dür. Selenyum miktarı samanda çok az 0.50-0.058 mg/kg'dır. Beyaz Rusya'da yem bitkilerinde selenyum miktarı %  $1 \times 10^{-6}$ - $7 \times 10^{-6}$ 'dır. Yonca samanında %  $2 \times 10^{-3}$ - $5 \times 10^{-4}$ 'dür. Artemisia Glause Pall bitkisinde de %  $5.8 \times 10^{-4}$ 'tür. Selenyum miktarı fazla olan topraklarda yetişen bitkilerde selenyum miktarı fazla olur. Bitkide yapraklarda kloroz ve nekroz görülür. Örneğin, Caragona Bungi bitkisinde yaprakta kloroz ve nekroz görülür. Bu selenyumun yaprakta fazla olduğunu gösterir (%  $7.1 \times 10^{-4}$ ). Bu bitkinin yetiştiği topraklarda ise selenyum miktarı bitkiden azdır ve %  $9.6 \times 10^{-5}$ 'tir. Anderson (1961), Yermakov'a (1996), göre böyle bitkilerde selenyumun miktarı bitkinin yaşına bağlıdır. Bitki ne kadar yaşlı ise selenyum miktarı fazlalaşır. Selenyumun bitkilerce alınmasında pH, organik madde miktarı, sülfat ve demirin miktarı önemlidir. Bitkiler için bütün elementler açısından toprağın üst katı önemlidir. Selenyum miktarı bitkinin çeşidine bağlıdır. Yapılan bir araştırmada selenyumun en az sazlık ve bataklık bitkilerinde, sonra otsu bitkilerde ve en çok selenyum ise ceviz ve pelit ağaçlarında bulunduğu ortaya konmuştur. Yukarıda bahsedilen birinci grup bitkiler için bitki tüketim katsayısı 0.013-0.08, ikinci grup bitkiler için 0.82-0.95'tir. Ceviz, pelit ağaçlarının ise 1'den fazladır. Bu değerler bu bitkilerde selenyum tüketiminin topraktaki selenyuma nazaran daha fazla olduğunu göstermektedir.

Azerbeycan'da yapılan araştırmalarda Halilova (1974, 1976) ve Dilbazi (1969), tarafından büyükbaş hayvanlarda adale ağarması hastalığı belirlenmiştir. Selenyumun hayvanların gıda rasyonunda az olması, hayvanlarda adale ağarması hastalığını ortaya çıkarır. Hasta hayvanlarda protein, mineral ve vitaminlerindeğişimi gözlenir. Genel protein, karotin miktarı azalır, idrarda protein miktarı fazlalaşır. Şeker ve aseton bileşikleri çoğalır. İdrar tortusunda triple fosfat, epitik, lökosit, eritrosit ve silis olur. Hayvanlarda adale ağarması hastalığı görülen yerlerdeki bitkilerle, sağlıklı hayvanların bulunduğu yerlerdeki bitkilerin selenyum analizleri yapılmıştır. Buğday, arpa, saman, pamuk, çığıt kabuğu ve diğer otlar incelenmiştir. Yapılan analizler selenyum miktarının her iki yerde de çok fazla olmadığını göstermiştir. Ancak sağlıklı hayvanların bulunduğu yerdeki bitkilerde, diğer yerden alınan bitkilerden nispeten fazla olduğu

(0.96-1.90 mg/kg'dır), hastalığın görüldüğü yerdeki bitkilerde ise 0.03-0.80 mg/kg olduğu saptanmıştır. Aynı bitkilerin farklı yetiştirme ortamlarında selenyum içerikleri farklıdır. Mandalarda adale ağarma hastalığı olan ve olmayan yerlerde yetişen bitkilerdeki selenyum miktarı aşağıdaki şekildedir: Yapılan analizler sonucunda adale ağarması hastalığı olmayan yerde selenyum miktarı 0.06-1.19 mg/kg bulunmuştur. En çok pamuk çiğiti, yonca ve yonca samanındadır. Ancak yonca camızlar tarafından gıda olarak yenmez, yalnız sudayetişen sazları yerler, bu da hastalığa neden olur. Ancak koyunlar tarafından yonca ilk kar düştükten sonra yenir. Bu nedenle Azerbaycan'da koyunlarda adale ağarması hastalığı görülmez. Bu yerlerdeki bataklık bölgelerde selenyum miktarı 0.03'tür. Buna göre de bu yerlerde adale ağarması hastalığı görülür. Ancak bitkilerde selenyum miktarı bataklıkta yetişen bitkilerin toplanma mevsimine bağlıdır. Bu yem bitkilerinde normal selenyum miktarı olması için bitkilerin zamanında toplanması gerekir. Geç toplanan (yağış alan ya da güneş altında kalan) bitkilerde selenyum miktarı azalır.

Doğal renkli bitkilerde (kırmızı elma, kırmızı turp, kırmızı havuç, kırmızı lahanada) selenyum kabuktur. Havuçta, üstteki renkli kısımda, yumuşak katında, sert kısımda; kırmızı lahanada, yaprağın iç ve dış kısımda; elmada, kırmızı kabukta, iç kısımda ve yaprağında; turpta, üst ve iç yumuşak kısımda selenyum analizleri yapılmıştır. Kırmızı turpta kabukta selenyum miktarı  $2.7 \times 10^{-5}$ 'dir. Kırmızı Havuçta, kırmızı renkli kabukta  $3.5 \times 10^{-6}$ , sert kısımda  $2.5 \times 10^{-6}$ , yumuşak kısımda  $3.3 \times 10^{-6}$ 'dir. Yine kırmızı turpta beyaz kısımda  $8.0 \times 10^{-6}$ , yaprakta ise  $2.7 \times 10^{-5}$ 'dir. Elmada beyazkısımda kabuğa göre azdır, kabukta  $9 \times 10^{-6}$ 'dir. Araştırmalara göre kırmızı renkli bitkilerde selenyumun miktarı, kırmızı kısımda, iç katına (renksiz) göre daha fazladır. Sonuç olarak neredeyse kırmızı bitkilerde selenyum kırmızı renk oluşumunda rol oynamaktadır (Anonim 1998).

### **1.5.8. Mevcut Durum ve Sorunlar.**

#### **1.5.8.1. Dünyadaki Durum**

**Rezervler:** Selenyum ve tellür, sırası ile yer kabuğunda milyonda 0.05 ve milyarda 0,5-10 oranında bulunan nadir elementlerdir. Selenyum sık sık metal sülfür mineralleri içinde bulunur. Burada benzer kristal-kimyası izomorfoz olarak kristal çatısındaki sülfürün yerini almasını sağlar. Bunun yanı sıra selenyumun aksine tellür,



sülfürün yerini kolaylıkla almaz, fakat sülfürlü mineral topluluğu içinde dikkate değer mineraller veya mikrosegasyonlar (mikro bölünmeler) olarak bulunur. Elementel tellürün yer yer gözlenilmesine karşın, tellürün oluşumu ve daha çok altın veya gümüş tellürür bileşiği şeklindedir.

Selenyum ve tellürün dünya rezervlerinin hesabı birlikte buldukları bakır rezervlerine bağlı olarak yapılmaktadır. Altın, çinko ve kurşun yataklarında bulunan selenyum ve tellür, bu rezervler içinde hesaba katılmaktadır. Selenyum ve tellürün toplam rezervleri sırasıyla 71 000 ton ve 19 900 tondur. Dünya selenyum ve tellür rezervleri Çizelge 1.6'da, verilmiştir (MTA 2011).

**Çizelge 1. 6**Dünya selenyum ve tellür rezervleri (bin ton) (MTA 2011)

Ülke	Selenyum	Tellür
<b>Afrika</b>		
Kongo	3	-
Güney Afrika	1	-
Zaire	-	1.7
Zambia	3	2
Diğer	1	0.3
<b>Asya</b>		
Cin	1	-
Hindistan	1	-
Endonezya	2	-
İran	1	-
Kazakistan	2	-
Mongolya	1	-
Filipinler	2	0.7
Diğer	2	1.9
<b>Avrupa</b>		
Polonya	2	-
Rusya	2	0.8
Diğer	2	1.6
<b>Kuzey Amerika</b>		
Kanada	7	0.7
A.B.D.	10	3
<b>Orta ve Güney</b>		
Sili	19	5.5
Meksika	3	-
Peru	2	0.5
Diğer	1	0.3
<b>Okyanusya</b>		
Avustralya	2	0.5
Diğer	1	0.4
TOPLAM	71	19.9

Selenyumun önemli mineralleri ve kimyasal formülleri Çizelge 1.7’de (Somer ve Aydın 1995), tellürün önemli mineralleri ve formülleri Çizelge 1.8’de (Chizikov ve Shchastliviyi 1970) verilmiştir.

Çizelge 1. 7Başlıca selenyum mineralleri ve kimyasal formülleri (Ishihara 1961)

Se Mineralleri	Formülleri
Achavalite	FeSe
Aguilarite	Ag <sub>2</sub> SeS
Ahlfeldite	NiSeO <sub>3</sub> . 2H <sub>2</sub> O
Berzelianite	Cu <sub>2</sub> Se
Blockite	NiSe <sub>2</sub>
Bohdanowiczite	AgBiSe <sub>2</sub>
Bornhardite	Co <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>
Cadmoselite	CdSe
Chalcomenite	CuSeO <sub>3</sub> . 2H <sub>2</sub> O
Clausthalite	PbSe
Cobaltomenite	CoSeO <sub>3</sub> . nH <sub>2</sub> O
Crookesite	(Cu,Tl,Ag) <sub>2</sub> Se
Eskebornite	Fe <sub>3</sub> CuSe <sub>4</sub>
Eucairite	CuAgSe
Ferroselite	FeSe <sub>2</sub>
Freboldite	CoSe
Guanajuatite	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
Hastite	CoSe <sub>2</sub>
Hydrogenselenide	H <sub>2</sub> Se
Jermoite	As(S,Se) <sub>2</sub>
Kerstenite	PbSeO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O
Klockmannite	CuSe
Kullerudite	NiSe <sub>2</sub>
Laitakariite	Bi <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> S
Makinenite	7-NiSe
Molybdomenite	PbSeO <sub>3</sub> . nH <sub>2</sub> O
Naumannite	Ag <sub>2</sub> Se
Onofrite	Hg(S,Se)
Palladiumselenite	PdSe
Paraguanajuatite	Bi <sub>2</sub> SeS
Platinite	PbBi <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub>
Selenolite	SeO <sub>2</sub>
Selenotellurium	TeSe
Stillete	ZnSe
Tiemannite	HgSe
Trogtalite	CoSe <sub>2</sub>
Tyrellite	(Cu,Co,Ni) <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>
Umangite	Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>
Weibullite	PbBi <sub>2</sub> (S,Se) <sub>4</sub>
Wittite	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>6</sub> (S,Se) <sub>4</sub>

**Çizelge 1. 8**Başlıca tellür mineralleri ve kimyasal formülleri  
(Chizikov ve Shchastlivyi 1970)

<b>Te Mineralleri</b>	<b>Formülleri</b>
Stutzite	Ag <sub>4</sub> Te
Empressite	Ag <sub>2</sub> Te
Sylvanite	(Au,Ag)Te <sub>4</sub>
Antamokite	(Au,Ag)Te
Goldschmidtite	(Au,Ag) <sub>2</sub> Te
Speculite	(Au,Ag)Te
Nagyagite	Au <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub> Te <sub>6</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>15</sub>
Vandiestite	(Au,Ag) <sub>5</sub> BiTe <sub>4</sub>
Hessite	Ag <sub>2</sub> Te
Petzite	(Au,Ag) <sub>2</sub> Te
Muthmannite	(Au,Ag)Te
Krennerite	(Au,Ag)Te <sub>2</sub>
Calaverite	AuTe <sub>2</sub>
Niggliite	PtTe <sub>3</sub>
Telluriumsilver	Ag <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S
Tetradymite	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S
Wehrlite	Bi <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>
Grunlingite	Bi <sub>4</sub> S <sub>3</sub> Te
Oruetite	Bi <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Te
Tellurobismuthite	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Joseite	Bi <sub>3</sub> Te(S,Se)
Weissite	Cu <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>
Altaite	PbTe
Coloradoite	HgTe
Colusite	(Cu,Fe,Mo,Sn) <sub>4</sub> (S,As,Te) <sub>3-4</sub>
Piccardite	Cu <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>
Melonite	NiTe <sub>2</sub>
Goldfieldite	5Cu <sub>2</sub> S(Sb,Bi,As) <sub>2</sub> (S,Te) <sub>3</sub>
Arsenotellurite	As <sub>2</sub> S <sub>7</sub> Te <sub>2</sub>
Selenotellurium	Se <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Tellurite	TeO <sub>2</sub>
Emmonsite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . TeO <sub>2</sub>
Magnolite	Hg <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>
Ferrotellurite	FeTeO <sub>4</sub>
Durdenite	Fe <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 4H <sub>2</sub> O
Montanite	BiTeO <sub>6</sub> . 2H <sub>2</sub> O

**Üretim Yöntemi ve Teknoloji:** İlk Selenyum, ABD’de elektrolitik bakır rafinasyonundan elde edilmiştir: (Amarillo’daki ASARCO İncorp., El Paso’daki Phelps Dodge Refinig Corp., Magna, UT’daki TX ve Rio Tinto Zinc. Corp. Ltd. ve Kennecott rafinerisi) Ticari olarak tellür ve tellurdioksit Asarco tarafından üretilmiştir. ABD’deki diğer bakır rafinerilerinde üretilen selenyum ve tellürü içeren anot çamurları veya artıkları proses amacıyla ihraç edilmiştir. Selenyum ve tellür üretim rakamları Çizelge 1.9 ve Çizelge 1.10’da verilmiştir. 1999 yılı toplam Se ve Te üretimi sırasıyla 3000 ton ve 500-600 ton civarındadır.

Tellür’ün önemli konsantrasyonlarda bulunduğu Altın yataklarından kazanılması, günümüzde uygulanmamaktadır. Çünkü, altın telluritler kullanılan siyanür çözeltilerinden ve amalgamasyon metotlarından hiç etkilenmezler.

Selenyum ve tellür esas olarak, bakır elektrolizi sırasında elde edilen anot çamurundan üretilmektedir. Elektroliz yapılan blister bakırlar % 0.1’e kadar tellür ve selenyum içerirler. Anot çamurunda Tellür içeriği % 3’ün üzerine çıkmaktadır. Selenyum, bakır izabesi sırasında üretilmektedir.

**Sektörde Üretim Yapan Önemli Kuruluşlar:** Tellür üreticilerini bakır üreten firmalarteskil etmektedir. Tellür üreten ülkeleri ve şirketleri şöylece sıralayabiliriz.

**Belçika:** Metalurgie Hoboken-Hoboken

**Kanada:** Canadian Copper Refiners, Montreal east(Quebec), International Nickel Co.Of Canada, Copper dift (Ontario)

**Almanya:** Norddeutsche Affinerie, Hamburg Wacker Chemie GmbH. (Saf Tellur üretimi)

**Japonya:** Mitsubishi Metal Mining Co., Osaka Mitsui Mining and Smelting Co., TakeharaNippon Mining Co., Hitachi, Ogoy, Saganoseki

**Peru:** Cerro de Pasco Corp., Oroya

**B.D.T.:** Kamenogorsk (Türkistan), Kyschtim (Urallar) ve Moskova’da üretilmektedir.

**A.B.D.:** American Metal Climax Inc. Carteret (New jersey), American Smelting and RefiningCo. Baltimore, International Smelting and Refining Co. Pert Amboy (New

Jersey), KennecottCopper Corp. Garfield (Utah), Phelps Dodge Refining Corp. Laurel Hill (Newyork),UnitedStates Smelting, Refining and Mining Co., East Chikago (İndiana)

Penn Rare Metals Inc. Revere (Pensilvanya)

**İngiltere:** Consolidated Mining and Smelting Co.,Johnson, Matthey and Co.

**Kolombiya:**Consolidated Mining And Smelting Co. (MTA 2011)

**Çizelge 1. 9**Selenyum:Ülkelere göre dünya rafineri üretimi (ton Selenyum) (MTA 2011)

ÜLKELER	1986	1987	1988	1989	1990	1995	1996
Belçika	250	230	250	250	250	200	200
Kanada	345	300	321	270	389	561	670
Şili	47	59	47	47	50	19	19,5
Finlandiya	5,7	10	29	25	25	30	30
Almanya	100	100	100	100	101	100	100
Hindistan	4,8	4	5,1	4,3	4,3	4,3	4,3
Japonya	427	481	471	470	495	548	587
Meksika	23	29	13	20	18	-	-
Peru	12	11	5	5	5	54,4	44
Filipinler	82	72	58	55	70	-	-
İsveç	24	31	30	30	30	30	30
ABD	-	-	286	254	287	373	379
Yugoslavya	54,4	66,4	60,8	60	60	-	-
Zambia	22,2	26,8	24,1	25	25	17,7	19,6
TOPLAM	1397,1	1420,2	1700	1613,3	1818,3	1937,4	2083,4

**Çizelge 1. 10**Tellür: Ülkelere göre dünya rafineri üretimleri (ton Tellür) (MTA 2011)

ÜLKELE	1986	1987	1988	1989	1990	1995	1996
Kanada	20	13	19	8	3	102	62
Japonya	55,6	53,3	55,2	51	49,7	43	38
Peru	9,8	7,5	4,1	5	4,3	22	11
ABD	-	-	-	-	-	50	50

### **Tellür Tüketimi**

Tellür prensip olarak, % 0.1 kadar tellürün ilave edildiği düşük-karbonlu çeliklerin üretiminde bir alaşım elementi olarak kullanılmıştır. Genellikle kurşunla bileşiminde mekanik kabiliyeti (makina ile işlenirliği) büyük ölçüde geliştirir. Aynı şekilde, bakır ve diğer demirsiz alaşımlara tellürün ilavesi bunların mekanik gücünü, dayanıklılığını ve korozyon mukavemetini artırır. Tellür, hidrojenasyon, halojenasyon ve klorinasyon reaksiyonlarında, tellür kimyasalları, kauçuk terkiminde iyileştirici ve hızlandırıcı maddeler olarak kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki tellür için elektronik yarı kondüktör uygulamaları, düz kağıt kopye makinalarında fotokondüktör olarak, civa-kadmiyum-tellür (MCT) termal görüş cihazları ile termoelektrik ve fotoelektrik cihazlarında kızılötesi ışına hassas malzeme olarak selenyum ile birlikte kullanılmaktadır (MTA 2011)

### **Çevre:**

Çevre koruma acentası (EPA), kaynakları koruma ve iyileştirme kanununun (RCRA) yetkisi altında tehlikeli atıkların araziye salınması konusunda, ABD kongesi kararıyla çıkartılan yasakları kapsayan son beş kanun 8 Mayıs 1990 itibarıyla yönetmelik şeklinde yayımlanmıştır. Selenyum bu kanunla belirtilen toksik (zehirli) elementlerden birisidir. İnsanların ve hayvanların diyetlerinde kullanılmasına rağmen selenyumun yüksek dozlarda zehirli olduğu düşünülmüştür. Mayıs 1992 de tamamen işlerlik kazanan yeni yönetmelik ile, selenyum ve bileşiklerinin atılması standartları belirlenmiştir. EPA, artık suların içerdiği selenyum için 1,0 mg/L selenyumlu artık suyunun atımı için standart tesbiti yapmıştır (MTA 2011).

### **1.5.8.2. Türkiye’de Durum**

Selenyum, selenür şeklinde pirit, bakır, kurşun, altın ve gümüş cevherlerinde bulunmasına rağmen, ana kaynak bakır rafinasyonunda yan ürün olarak elde edilen anot çamurlarıdır. Anot çamurlarında Se oranı hammaddeye bağlı olarak % 10’a kadar çıkabilmektedir. Türkiye’de anot çamurlarında Se oranı % 2-4 mertbesinde seyretmektedir. Ülkemizde toplam kurulu rafinasyon kapasitesi 190 000 t/y olmakla birlikte özellikle ham bakır teminindeki güçlükler nedeniyle bu kapasite tam kullanılmamakta ve ancak 120 000 t/y mertbesinde bakır katod üretimi

yapılabilmektedir. Ülkemizdeki toplam anot çamuru miktarının yılda 1000 ton civarında olduğu kabul edilebilir.

Tellür bakır rafinasyonunda yan ürün olarak çıkan anot çamurlarında diğer metallere yanında selen ile birlikte bulunur. Ülkemizde anot çamurlarında % 1-2 mertebesinde Te bulunmaktadır, ancak bu oran esas itibari ile kullanılan blister bakırın kimyasal bileşimi ile doğrudan ilgili olup önemli farklılıklar gösterebilmektedir. Örneğin KBİ (Karadeniz Bakır İşletmeleri) blisterlerinde tellür 250-500 g/t civarında değişmektedir. İthal edilen blister bakır değerlendirme dışı bırakıldığında yaklaşık 35 000 t/y'lık yerli blister üretimine göre bakır içinde 3.5-7.0 ton Te ve 8.75-17.5 ton Se yerli bakır cevherlerinden kaynaklanmaktadır. Anot çamurları yurt içinde değerlendirilemediğinden bu elementler değerlendirmeyi gerçekleştiren yabancı izabe tesislerinde kalmaktadır. Ülkemizdeki bakır rafinasyon sektöründe yıllık 1000 ton kadar anot çamuru elde edildiği tahminine göre 10 ila 20 t/y Te milli ekonomiye kazandırılmamaktadır (MTA 2011).

#### **1.5.9. Selenyum ve Tellür Reaksiyonları**

Selenyum ve tellür genellikle anot çamurlarından kazanılır. Anot çamurları Ag, Au, Se ve Te kazanılması için genellikle işlenir. Anot çamurlarının işlenmesi için literatürlerde belirlenen yöntemler, bu yöntemlerin endüstriyel önemi ve uygulanması temeline göre seçilmiştir. Anot çamurlarının işlenmesi için literatürlerde belirlenen yöntemler başlıca şunlardır:

1. Sülfatlayıcı kavurma
2. Yükseltgeyici kavurma
3. Soda kavurması
4. O<sub>2</sub> varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile özütleme
5. Bazik ortamda yapılan özütleme
6. Diğer yöntemler

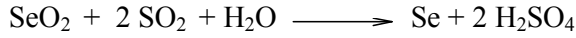
##### **1.5.9.1. Sülfatlayıcı Kavurma**

Sülfatlayıcı kavurmada yükseltgen olarak hava varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılır, temel metaller sülfatlanırken selenyum ve tellür SeO<sub>2</sub> ve TeO<sub>2</sub>'e yükseltgenir.



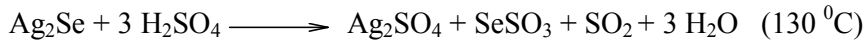
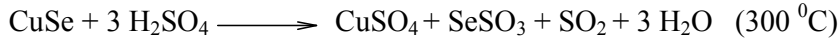
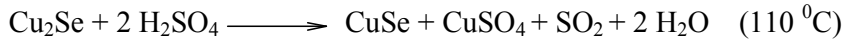
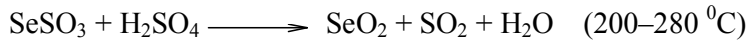
Selenyum,  $\text{SeO}_2$  halinde uçurulur ve  $\text{SeO}_2$ 'i  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 'e dönüştüren tuzaklardan geçirilir. Bu işlemin avantajı kavurma esnasında meydana gelen  $\text{SO}_2$ 'nin tuzak çözeltisindeki selenöz asidi elementel selenyuma indirilmesi ve kavurma esnasında harcanan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'ün tekrar rejenere edilmesidir.

Outo-Kumpu, selenyumun etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını ve kazanılmasını mümkün kılan değişik sülfatlayıcı bir kavurma yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde yaş pasta haline getirilmiş bakırsız anot çamuru,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sirkülasyonu sağlayan gaz atmosferinde kavrulur.  $\text{SO}_2$  ile birlikte  $\text{O}_2$  gazı kavurucuya gönderilir ve kavurma sonucu oluşan gazlar sirkülasyon çözeltisine gönderilir. Burada aşağıdaki reaksiyon sonucu,  $\text{SeO}_2$  elementel selenyuma dönüşür.

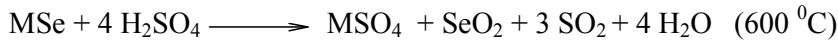


$\text{SO}_2$  miktarı sirkülasyon çözeltisinde indirgenen selenyum miktarına bağlıdır. Bu yöntem, düşük miktarda selenyum ihtiva eden çamurlar için uygun değildir. Outo-Kumpu Fabrikası'nda yüksek miktarda selenyum içeren çamurlar işlenir.

Anot çamurlarının sülfatlayıcı kavurması Ishihara tarafından çalışılmıştır. Ishihara, çamurları derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile muameleye tabi tutmuş ve daha sonra hava veya azot atmosferi altında  $110\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$  arasında ısıtılmıştır. İşlem sonucu oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

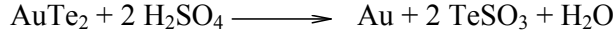
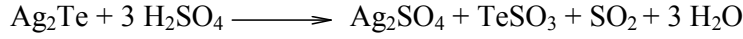
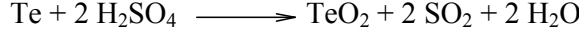
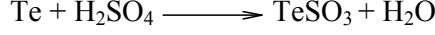


Ayrıca sülfatlayıcı kavurmada, aşağıdaki reaksiyona göre selenürlerin sülfatlara dönüştüğü belirtilmiştir.

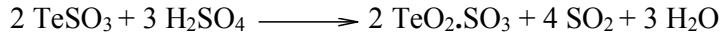


M: Metal

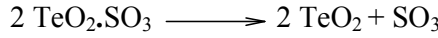
Tellür ve tellürürlerin sülfatlaştırılma işlemi sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki aşamalardan birisi ile meydana gelir. Elementel tellür yaklaşık olarak 30 °C, Cu<sub>2</sub>Te, Ag<sub>2</sub>Te ve AuTe<sub>2</sub> ise 150-200 °C arasında aşağıdaki denklemlere göre sülfatlanır.



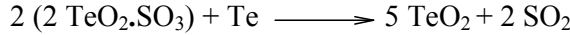
Sülfatlaştırma 200 °C'nin altında yavaştır ve tellür sülfid (TeSO<sub>3</sub>) bazik tellür sülfata dönüşür.



400 °C'ye kadar ısıtma bazik tellür sülfat üzerine çok etki etmez. 430 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bazik tellür sülfat bozunur.



Elementel tellür, tellür sülfat ile reaksiyona girdiği zaman



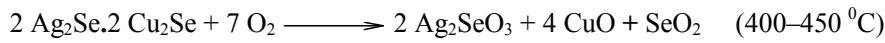
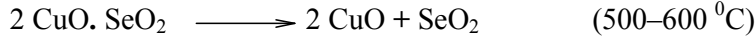
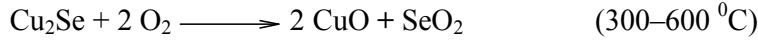
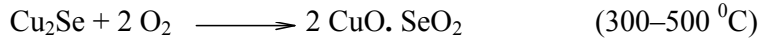
Reaksiyonu gerçekleşir. Bazik tellür sülfatın bozunması ve Cu<sub>2</sub>Te'ün sülfatlaştırılması esnasında CuTeO<sub>3</sub> meydana gelir. CuTeO<sub>3</sub> suda çözünmez (Yavuz 1991).

### 1.5.9.2. Yükseltgeyici Kavurma

Yükseltgeyici kavurmada, anot çamurunda Cu, Ni ve Te asitte çözünebilen bileşiklerine dönüştürülür. Ayrıca yükseltgeyici kavurma, anot çamurlarının H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> özütlenmesinden elde edilen bakırı alınmış anot çamurundaki seleniyumu uzaklaştırmak için kullanılır (Copper 1990).

Ag<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>Se ve Ag<sub>2</sub>Se.Cu<sub>2</sub>Se değişik sıcaklıklarda yükseltgeyici kavurmaya tabi tutulmuştur. Yükseltgenme esnasında hem SeO<sub>2</sub> hem de selenit meydana geldiği ve 555 °C'nin üzerinde selenitlerin bozunarak SeO<sub>2</sub> halinde ortamdan uzaklaşarak geriye CuO ve Ag kaldığı belirtilmiştir (Ishihara 1961).

Aşağıda belirtildiği gibi, Ishihara (1961) tarafından gözlenen reaksiyonlar sıcaklığa bağlı olarak aşağıda verilmiştir.



Her ne kadar Ishihara'nın belirttiği gibi  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  oluşumu istenmeyen bir durum ise de bundan ancak  $550 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kavurma yapmaktan sakınılır. Bu sıcaklık kritik bir sıcaklık olarak görülür, çünkü  $550 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda çamurlar eriyerek bir yumru ve kabuk meydana getirebilir bu da selenyumun  $\text{SeO}_2$  olarak uçması için gerekli gözenekli yapının kaybolmasına neden olur (Copper 1990).

Loeschau (18),  $400 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ 'ün hemen hemen yarısının Ag katalizör kullanılarak  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ 'e dönüştüğünü, selenat ve uçucu  $\text{SeO}_2$ 'in meydana gelmediğini bulmuştur. Ayrıca bakır ve bakır oksitleri  $\text{Ag}_2\text{Se}$ 'ün  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ 'e dönüşümünü katalizler. Gümüş ilave edilmesi halinde katalitik etki daha da büyür.

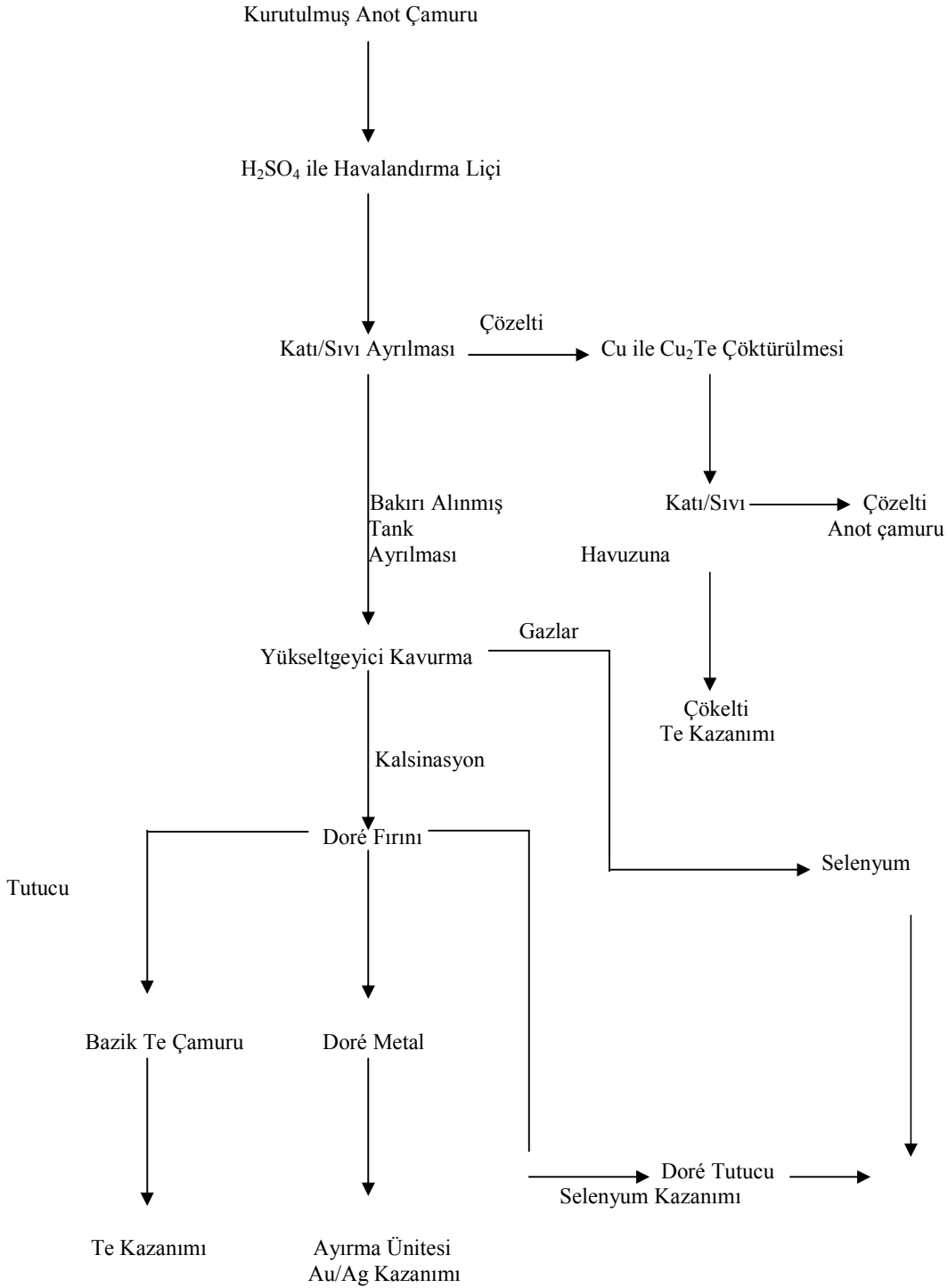
Akışkan bir yataktaki yükseltgeyici kavurma, işlemin sürekliliğini ve sıcaklık kontrolünün daha kolay olmasını sağlar. Fakat kıymetli metallerin tozunun kaybına neden olur. En iyi sonuçlar briketleme veya pelet haline getirilmiş çamurlarla sağlanır.  $700-800 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'e aralığındaki döner bir fırında granüler çamurların kavrulması sonucu selenyumun % 95'ten fazlası  $\text{SeO}_2$  halinde uzaklaştırılmıştır. Selenyumu kazanmak için  $\text{SeO}_2$  buharı NaOH veya  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisinde tutulur (Grevier 1974).

Mitsubishi's Osaka Fabrikası  $600-800 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'de kısa ve dönen bir fırında çamurların yükseltgen kavrulmasından iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Maksimum selenyum uçuculuğunun  $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştiği belirtilmiştir (Fujimura ve Katai 1982).

Anot çamurları için kullanılan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  özütlemesi ve yükseltgeyici kavurma içeren akım şeması Şekil 1.2'de verilmiştir (Copper 1990).

### 1.5.9.3. NH<sub>3</sub> ile Özütleme

Hidrometalürjik olarak, anot çamurunda bulunan değerli metalleri safsızlıklardan ayırmak için NH<sub>3</sub> özütlemesi kullanılabilir. Yüksek miktarlarda kurşun içeren anot çamurları için Tan ve Bedard basınç altında NH<sub>3</sub> özütlemesini geliştirmişlerdir (Fujimura ve Katai 1982). % 14 Ag, % 20 Cu, % 22 Pb ve % 27 Se ihtiva eden çamurun NH<sub>3</sub>'lı (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile 3.5 atm oksijen basıncı altında 75 °C'de özütlenmesi sonucu, bakırın % 99.5'i, selenyumun % 65 ve gümüşün % 1 oranında çözüldüğü belirtilmiştir. Gümüşün daha yüksek oranlarda özütlenmesi, ancak daha yüksek sıcaklık, basınç ve daha uzun sürelerde özütlenmesi ile gerçekleştirilebilir. Özütlenmeyen selenyum, Ag<sub>2</sub>Se ve PbSeO<sub>3</sub> olarak bulunur.



Şekil 1. 2 Anot çamurları için kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile özütleme ve yükseltgeyici kavurmayı içeren akım şeması (Copper 1990)

#### 1.5.9.4. Soda Kavurması

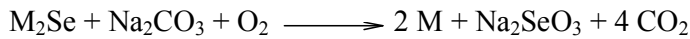
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile kavurma, başlangıçta H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile özütlenerek bakır ve tellürü uzaklaştırılmış anot çamurlarındaki seleniyumu uzaklaştırmak için kullanılır (Buketov 1965).

Inco soda yöntemi, kavurmadan önce çamuru peletleştirmeyi öngörür. Sülfatlaştırma reaktöründen elde edilen çamur Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> ile nötralleştirilir ve yatak sıcaklığı 80–120 °C olan bir peletleştiriciye gönderilir. Peletleşme esnasında % 10–25 nem içeren bir ürün meydana gelir. Bu elde edilen yüksek gözeneğe sahip peletler soda ile karıştırılarak 350–500 °C’de kavrulur. Selenyum tamamen selenata yükseltgenir. Bu esnada SeO<sub>2</sub> uçuculuğu yoktur (Copper 1990).

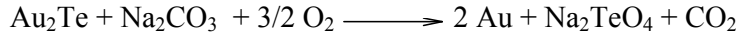
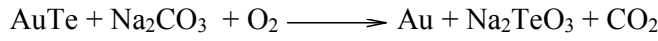
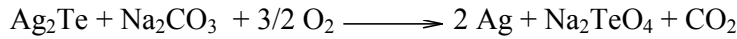
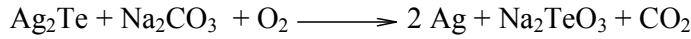
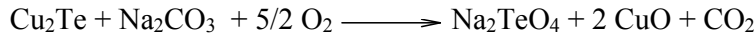
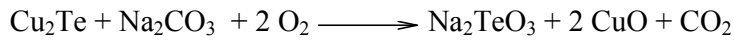
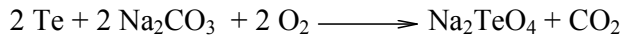
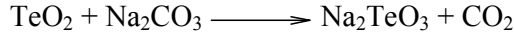
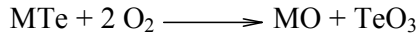
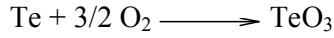
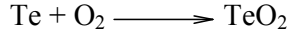
Anot çamurlarının soda ile kavrulması sonucu selenyum, suda çözünebilen Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>’a dönüşür. Her ne kadar bu yöntem gaz tutucularını gerektirmez ise de seleniyumu kazanmak için selenatı indirgemek gibi bir dezavantaja sahiptir. Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> oluşumu ile sonuçlanan soda kavrulmasına özgü koşullar Tishchenko ve Smirnov tarafından çalışılmıştır (1963).

Ag<sub>2</sub>Se’ün 650 °C’de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile sinterleşmesi sonucu selenyumun % 73’ü selenit, % 3’ü selenat ve % 24’ün SeO<sub>2</sub>’i oluşturduğu belirtilmiştir. Bu sıcaklıkta Ag<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ve Ag<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> oluşmaz.

Aşağıdaki reaksiyona göre, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miktarı % 150-175’i geçmemelidir.



Daha fazla Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alınırsa, metal selenit ( MSeO<sub>3</sub> ) ve selenat ( MSeO<sub>4</sub> ) oluşmaz. Fakat Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>’a yükseltgenir. Bundan dolayı soda kavurmasında selenürlerin davranışı sıcaklığa ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miktarına bağlıdır. Tishchenko ve Smirnov’a göre gümüş ve bakır selenürlerin soda kavurması için en uygun sıcaklık 650–700 °C’dir. Soda kavurması yöntemi, tellür ve metal tellürlerin atmosferik oksijen varlığında ısıtılması sonucu şartlara bağlı olarak Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> oluşumuna dayanır. Bu yöntemde karşılaşılan reaksiyonlar şunlardır (Tishchenko ve Smirov 1963).



$\text{TeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  ve  $\text{CuTeO}_4$  suda çözünmez. Fakat  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  suda kolaylıkla çözünür.  $\text{TeO}_3$  kararsızdır ve  $350^\circ\text{C}$ 'de bozunmaya başlar (Chizikov ve Shchastliviyi 1970).

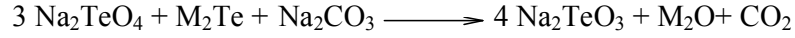
Altın ve gümüş tellürürleri  $400-450^\circ\text{C}$ 'de soda ile sinterleştirildiği zaman tellürün tümü  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ 'e yükseltgenir. Sıcaklığın daha fazla artması  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  ile birlikte  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$ 'ün meydana gelmesine neden olur. Çamurlarda genellikle bakır bulunduğundan dolayı basit tellüritler yanında kompleks sodyum ve bakır tellüritler de oluşabilir. Bu yöntem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  üreten fabrikalardan elde edilen çamurların işlenmesi için daha uygundur. Çünkü bu çamurlar bakır ihtiva etmezler ve tellür elementel halde bulunur. Kavurma,  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ 'ün  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$ 'a yükseltgenmesini önlemek için nispeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir (Chizikov ve Shchastliviyi 1970).

Tellürün soda sinterleşmesinden çözeltiliye geçme derecesi soda kavurması esnasında oluşan Te (IV) ve Te (VI) oranına bağlıdır. Serbest oksijen varlığında tellürün hemen hemen tümü Te (VI)'a dönüşür. CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> atmosferinde 750 °C'de tellürün yaklaşık % 85'i Te (IV) halindedir. İnert atmosferdeki kavurma sonucu tellürün Te (IV)'e dönüşmesi aşağıdaki denklemin

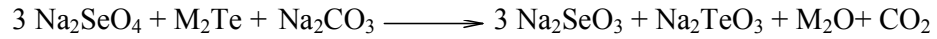


Sağa kayması ile açıklanabilir.

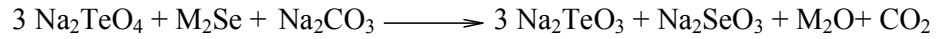
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> metal tellürürlerle reaksiyona girerek Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> oluşturur.



Benzer şekilde Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>'da Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'lü ortamda metal tellürürlerle reaksiyona girer.



Aynı şekilde, Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>'da Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'lü ortamda metal selenürler tarafından indirgenir.



Bu reaksiyonlar tellür ihtiva eden çamurların kavrulmasında önemlidir (Chizikov ve Shchastlivyi 1970).

#### **1.5.9.5. Oksijen Varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Özütleme**

Oksijen varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> özütlemesi, anot çamurlarından bakırı uzaklaştırmak için sıcak seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile süspansiyon haline getirilmiş çamurlara hava veya oksijen gönderilmesinden ibarettir (Yıldırım ve Bor 1985), (Rao ve Gokhale 1976). De Decker ve arkadaşları, seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile havalandırmanın yüksek miktarlarda selenyum ve nikel ihtiva eden çamurlar hariç, çoğu çamurlardan bakırı uzaklaştırmak için yararlı bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Başlangıç aşamasında çamurların derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile direkt olarak özütlenmesinde bakır ve nikel bileşiklerinin çözünmesi sağlanır (Copper 1990).



(Morrison 1976), oksijen basıncı altında  $H_2SO_4$  özütlemesi ile tellürün % 85'ten fazlasının çözeltilmeye alındığını ve çözeltilmeye geçen tellürün bakır plakalar kullanılarak  $Cu_2Te$  halinde çöktürülebileceğini belirtmiştir.

Yüksek miktarlarda nikel ihtiva eden çamurları işlemek için Inco, çamurların derişik  $H_2SO_4$  ile temasını sağlayan bir sülfatlayıcı reaktör tasarlamıştır. Bakır ve nikelin sırayla % 98 ve % 95 oranında, selenyum ve tellürün ise az bir miktarının çözüldüğünü bulmuşlardır. Artığın su ile özütlenmesinden sonra selenyum ve tellür çözeltiden bakır ile çöktürülerek ayrılır. Arta kalan selenyum daha sonra kavurma veya Doré fırını işleminden geçirilir (Copper 1990).

### 1.5.9.6. Basınç Altında NaOH ile Özütleme

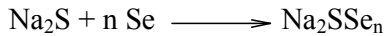
Çamurların ilk aşamada basınç altında NaOH ile özütlenmesi selenyumun çözümlenmesini sağlar. Bakır ve tellür ikinci bir özütleme aşamasında uzaklaştırılır. Basınç altında NaOH özütlemesi, Canadian Copper Refineries (CCR) tarafından selenyum ve tellürce zengin çamurlar için pilot tesislerde gerçekleştirilmiştir (Fujimora ve Katai 1982). Ayrıca basınç altında NaOH özütlemesi başka araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Bu yöntemin dezavantajı işlem esnasında selenyumun bir kısmının  $Na_2SeO_4$ 'a yükseltgenmesidir. Bu da ikinci bir selenyum indirgenmesine ihtiyaç gösterir. Selenyumun basınç altında NaOH özütlemesi ile kazanılmasının en büyük dezavantajı bu yöntemin endüstriyel ölçüde kullanılmamasıdır (Subramanian ve ark. 1978), (Morrison 1976)

### 1.5.9.7. Diğer Yöntemler

#### Sülfür Yöntemi

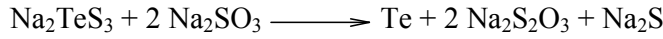
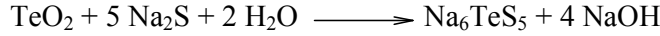
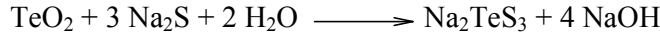
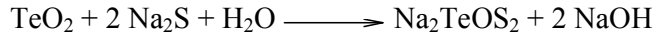
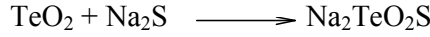
Sülfür yöntemi, elementel tellürün,  $TeO_2$  ve  $Te(OH)_4$  halinde bulunan materyallerin işlenmesinde kullanılır. Elementel tellür ihtiva eden materyaller  $Na_2S$  çözeltisi ile muamele edilir. Tellür, sodyum tellürosülfür ( $Na_2STe_4$ ) şeklinde özütlenir. Eğer ortamda elementel kükürt varsa sodyumpolisülfür ( $Na_2S_x$ ) oluşabilir.

Tellür ve selenyumun  $Na_2S$  ile reaksiyon mekanizması,



denklemleri ile ifade edilebilir. Tellür ve selenyumun  $\text{Na}_2\text{S}$ 'de çözünmesinden sonra çözeltinin saflaştırılması, çözeltiliye hava püskürtülmesi ile yapılır. Selenyum ve kükürdün bir kısmı çöker. Bu esnada tellür çözeltide kalır. Çözeltide bulunan tellürün reaksiyon mekanizması belirgin değildir.  $\text{Te(IV)}$ ,  $\text{Na}_2\text{TeO}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{TeOS}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  tipinde bileşikler oluşturarak yükseltgenir (Chizikov ve Shchastlivyi 1970)..

Sülfür yöntemi,  $\text{TeO}_2$  ihtiva eden materyallerin işlenmesinde bile kullanılabilir.  $\text{Na}_2\text{S}$  yükseltgenmiş tellür bileşikleri [ $\text{Te(IV)}$ ] için iyi bir çözücüdür ve  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ilave edilmesi ile tellür elementel halde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılabilir. Bu esnada selenyum çözeltide kalır.



Tellür ihtiva eden materyalin 175–310 g/L  $\text{Na}_2\text{S}$  çözeltisi ile özütlenmesi sonucu tellürün % 93'ü çözeltiliye alınabilir.  $\text{Na}_2\text{S}$  sarfiyatı 5–6 kg  $\text{Na}_2\text{S}/\text{kg}$  tellürdür. Daha yüksek  $\text{Na}_2\text{S}$  konsantrasyonlarında polisülfürlerin oluşması nedeniyle bir sonraki işlemde tellürün çökmesinde güçlükler neden olur (Chizikov ve Shchastlivyi 1970).

#### 1.5.10. Sorunlar

Bakır anot çamurları henüz ülkemizde değerlendirilememektedir, oysa günümüz teknolojisinde anot çamurundaki Cu, Ni, Se, Te, Au, Ag, Pt ve Pd ekonomik olarak elde edilebilmektedir. Genelde yurtdışına işlenmek üzere ihraç edilen anot çamurlarından döviz kazancı sağlanmakla birlikte içindeki elementler de o ülkeye transfer edilmiş olmaktadır (MTA 2001).

#### 1.6. Antimon

Antimon yerküresinde yüz milyonda 65 oranında bulunur. Antimon minerallerinden stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) ilk ve orta çağda kaş ve kirpik boyası olarak kullanılmıştır. M.Ö 3000 yıllarından beri tanınan Mısırlılar ve Çinliler tarafından antimon metali ve antimon bronzu üretiminde kullanılan antimon cevherlerinden M.S 1870 yılında ilk defa saf antimon metali üretilebilmiştir. Gümüş renginde metalik

parlaklık gösteren antimon metalinin yoğunluğu  $6.69 \text{ g/cm}^3$ , ergime sıcaklığı  $631 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Elektrik ve ısı iletkenliği az olan antimon, kırılımandır ve kolayca toz haline gelebilir. Soğuk hidroklorik asit ve seyreltik sülfürik asit antimonu etkilemezler. Antimon metali yüksek ısıda oksitlenir. Bu arada oluşan oksitlerden  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $350\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkların üzerinde buharlaşır.

Orta çağda, bileşikleri bazı hastalıkların tedavisinde kullanılan antimonun, kurşunla alaşım yaptığı ve onu sertleştirdiği saptanmıştır. Antimonun kurşun ve çinko gibi yumuşak metallere sert alaşımlar yapması, hem kendisine hem de alaşım yaptığı metallere ve bilhassa kurşuna yeni tüketim olanakları kazandırmıştır. Antimonla sertleştirilmiş kurşun harp sanayiinin, akümülatör üretiminin vazgeçilmez hammaddesidir. Bu nedenle harp yıllarında antimon ve kurşun talepleri hızla yükselmiştir. Cephane yapımında kullanılan kurşunda % 8-10, akümülatörlerin kurşun plakalarında % 4-6 antimon bulunmaktadır. Ayrıca antimon; kalay, bakır, çinko ile sertlikleri yüksek önemli alaşımlar yapar. Antimon alaşımları sertlikleri nedeniyle, matbaa harfleri yapımında ve makine endüstrisinde yatak imalinde kullanılır.

Antimon oksit ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) klor ve brom gibi halojenlerle bileşikler yaparak yanmayı geciktiren özellik kazandığından tekstil ve kablo üretiminde de tüketilmektedir. Antimon trioksit; beyazlığı, az yağ emme ve iyi havalandırma özelliklerinden dolayı aranan bir pigmenttir. Ayrıca deniz altı kabloların dış kaplamaları sertleştirilmiş Pb-Sb alaşımıdır. Kibrit ve iz mermilerinin yapımında yüksek tenörlü stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) kullanıldığı da göz önüne alınarak antimonun; antimon sülfür, antimon oksit ve metalik antimon olarak üç farklı şekilde kullanıldığı söylenebilir. Antimon üretiminin büyük bir kısmı antimon içeren hurdalardan sağlanmaktadır. Antimon tüketiminin yaklaşık % 55'i boya, lastik, plastik, kağıt, tekstil sanayiinde ateşe dayanıklılığı sağlayıcı madde olarak, %15'i boya sanayiinde pigment, cam ve seramik sanayiinde katkı maddesi olarak (sırlama, boyama) antimon trioksit şeklinde, % 15'i akümülatör üretiminde ve % 15'i de alaşım yapımında kullanılır (Gakkai-Shi 1961).

### **1.6.1. Antimon Mineralleri**

Doğada 150 kadar Sb içeren mineral bilinmesine karşın, metal üretiminde ve hammadde olarak kullanımda başta antimonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), senarmontit ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), valentinit ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), servantit ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) ve kermesit ( $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ ) mineralleri önem taşımaktadır.

En çok bulunan minerali antimonittir ( $Sb_2S_3$ ). Bünyede bulunan istenmeyen elementler ise As, Pb, Hg ve Fe'dir.

Antimon, kükürde olan afinitesi ve bakır, kurşun ve gümüş gibi metalik elementlerle bileşik oluşturma yeteneği nedeniyle doğada ender olarak nabit halde bulunur.

Başlıca antimon mineralleri, kimyasal formülleri ile birlikte aşağıda verilmiştir (MTA 2001).

**Çizelge 1. 11**Başlıca antimon mineralleri, kimyasal formülleri

Antimonit (Stibnit)	: $Sb_2S_3$
Servantit	: $Sb_2O_4$
Senarmontit	: $Sb_2O_3$
Valentinit	: $Sb_2O_3$
Tetrahedrit	: $4Cu_2S.Sb_2S_3$
Jamesonit	: $Pb_2Sb_2S_5$
Burnonit	: $PbCuSbS_3$
Gudmundit	: $MoSb_5$
Livingstonit	: $HgSb_4S_7$
Metastibnit	: $Sb_2S_3$
Kermezit	: $Sb_2S_2O$
Bertiyerit	: $FeS.Sb_2S_3$
Ailemontit	:AsSb
Stibikonit	: $Sb_2O_4.H_2O$

**Çizelge 1. 12**Antimonun piyasada tanımlama ve pazarlama şekilleri

% Sb tenörü	Verilen Ticari İsim
1-8	Tüvenan cevher
50-65	Konsantre
70	Ham antimon
99-99.8	Regülüs
99.8 den yukarı Rafin	Rafine antimon

### 1.6.2. Antimon Cevherleri

Antimon cevherleri sülfürlü, oksitli ve (sülfürlü-oksitli) karışık antimon cevherleri olarak faydalı antimon minerallerine göre gruplandırıldığı gibi, sade antimon cevherleri ve kompleks antimon cevherleri olarak iki gruba ayrılabilir. Kompleks antimon cevherlerinde antimon minerallerinin yanı sıra, altın, gümüş, bakır, civa, volfram, nikel mineralleri de bulunur. Bunlar bazı hallerde ekonomik olarak değerlendirilirler.

Ekonomik olarak değerlendirilen sade antimon cevherlerinde antimonit, antimonitin oksidasyon ürünleri ile pirit ve bazen arsenopirit bulunur. Bu cevherler 2 farklı şekilde oluşmuşlardır. Geçirgen-geçirgen olmayan, tabaka bağımlı 2 farklı kayacın temas yüzeyleri boyunca (şist-kireçtaşı kontağı), hidrotermal etkilenme ile, önce kireç taşları tahrip olur, silisleşir. Bu metazomatik değişime uğramış bölgelerde antimon mineralizasyonu oluşur. Bu oluşumda tabaka bağımlı bazen emprengnasyon, bazen ağ ve merccekler şeklinde antimon mineralleri gözlenir. Bu tip antimonla cevherleşmiş zon 3-4 metre kalınlığında geniş alanlar kaplar. % 10-12 antimon içeren kısımlara rastlanırsa da genelde antimon tenörleri % 2-5'tir. Bu tip yataklarda büyük antimon rezervlerine rastlanır. San Jose/Meksika, Hsi Kuang/Çin Zajatscha/Yoğuslavya'daki antimon yatakları bu tipin belirgin örnekleridir.

Yalnızca, antimon mineralleri yönünden değerlendirilen diğer antimon oluşumları gang tipi antimon yataklarında görülür. Bu tip yataklanmalarda bir veya daha fazla fayın bulunduğu bölgede çatlak ve yarıklarda, sütunlar, merccekler şeklinde antimonit oluşmuştur. Çok yoğun antimon cevherleşmesinin bulunduğu bu sütunlarda % 10'un üzerinde Sb-tenörlerine rastlanır. Bu yataklarda yapılan işletmelerde tavuklama ile % 45- 55 Sb-tenörlü parça cevherler üretilebilir. Bolivya'daki antimon yatakları bu tipin en belirgin örnekleridir. Ödemiş-Emirli antimon yatağı da, Emirli fayının çatlak ve yarıklarında oluşmuş antimonitleri içerir. Bu yatakta % 10-20 Sb-tenörlü kısımlara rastlanır. Genelde % 3-5 Sb-tenörlüdür.

Kompleks antimon cevherleri; antimon harici değerlendirilecek mineral türlerine göre çeşitli antimon cevherleri olarak düşünülür ve aşağıdaki gibi gruplandırılır (Çilingir 1990).

#### **a-Altın içerikli antimon yatakları**

Bu tip yataklar altın-antimon-kuars gangları olarak oluşmuşlardır. Nabit ve arsenoprite bağlı olarak altın içerirler. Ayrıca ekonomik olabilecek oranda antimonit bulunur. Örneğin Kuzey Transvall'daki bu tip bir yatakta yıllarca altın-kuars gangından altın üretilmiş ve antimonit artıkta bırakılmıştır. 1940'lı yıllarda antimon talebinin artmasıyla, işletmeye kapatılmış, altını alınmış yatağın artıkları zenginleştirilerek antimon konsantreleri üretilmiştir. Bu tip yataklara, Bolivya, Fransa ve Yugoslavya'da rastlanır.

#### **b-Gümüş-kurşun –antimon yatakları**

Gang tipindeki bu yataklar bulanjerit, jamesonit gibi kompleks sülfür mineralleri içerirler. Gümüş içerikleri yönünden entresandır. Üretilen kollektif konsantrelerden izabehanelerde gümüş kazanıldığı gibi, antimon ve kurşunu da değerlendirilerek antimonlu sert kurşun üretilebilir.

#### **c-Antimon-civa yatakları**

Bu yataklarda antimonitten başka zinaber, realger, orpiment, pirit, florit, minerallerine rastlanır. Nadiren değerlendirilir.

#### **d-Antimon-nikel yatakları**

Bu yataklarda antimonitin yanında nikel minerallerine de rastlanır. Nikel yönünden önemsizdir. Antimon üretiminde değerlendirilebilirler. Nadir rastlanan yataklardandır.

#### **e-Antimon-bakır yatakları**

Bu bakır yataklarında antimon mineralleri de bulunur. Nadiren % 20'lere varan antimon tenörlerine de rastlanır. Cezayir, Çekoslovakya ve Bolivya'da örnekleri bulunan bu tip yataklarda barit de bulunmaktadır.

#### **f-Antimon-wolfram yatakları**

Bolivya, Rusya, Yugoslavya'da küçük rezervli örnekleri bulunan bu tip yataklar, antimonitle birlikte ferberit ( $FeWO_4$ ) bazen altın içerirler.

### **g-Antimonit-Realger yatakları**

Antimonitle beraber realger içeren, küçük boyutlu bu tip yataklara çok nadiren rastlanır(Alschar ve Lojene/Yugoslavya) (Çilingir 1990).

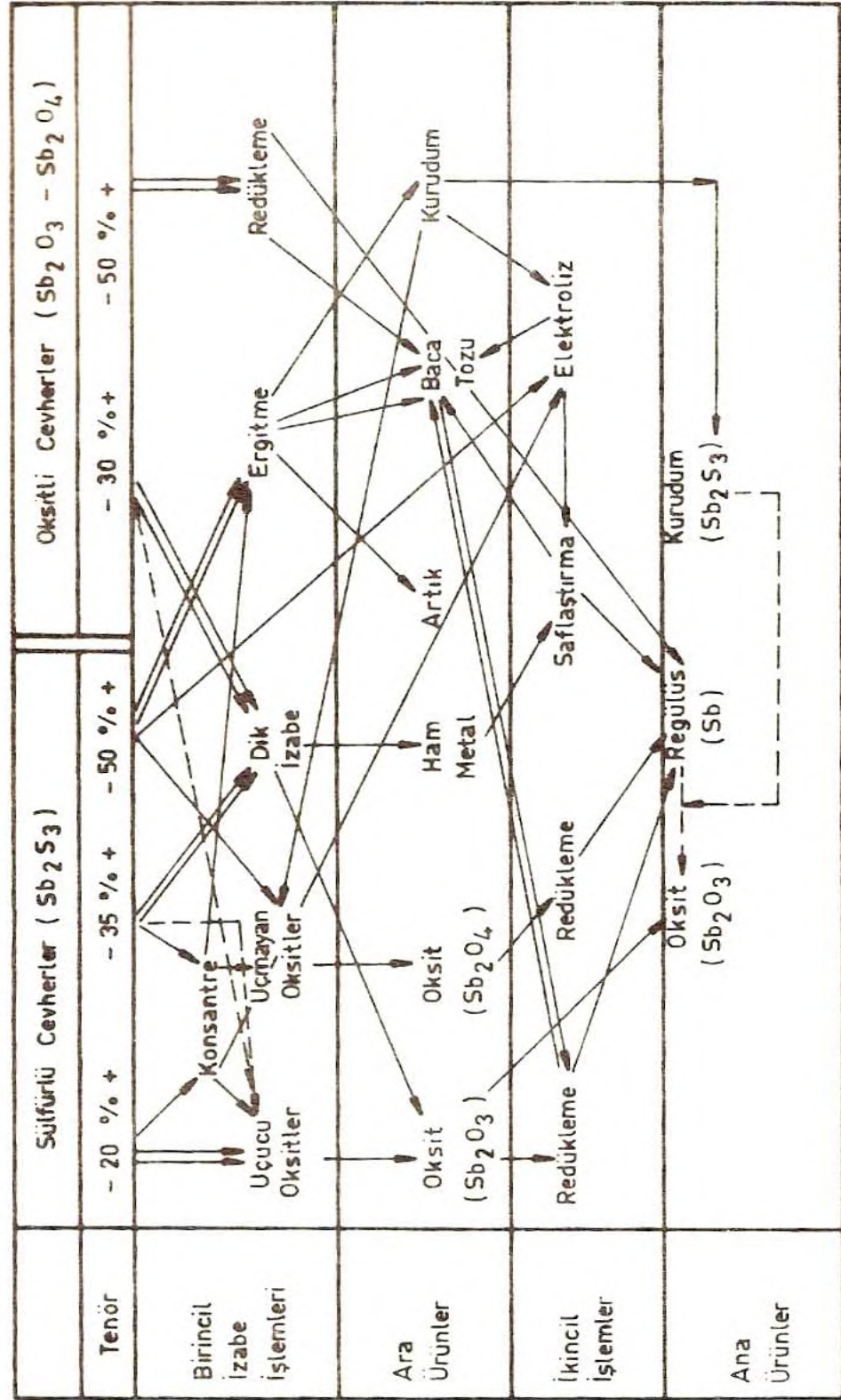
#### **1.6.3. Antimon Konsantrelerinde Aranan Özellikler**

Antimon cevherlerinden; demirle indirgeme, liç-elektroliz, oksidasyon kavurması-redüksiyon işlemleriyle metalik antimon üretilir. Liç-elektroliz yöntemiyle metal üretimi gümüş içeren tetrahedritli-kompleks sülfür konsantrelerine uygulanırsa da yaygın değildir.

Demirin kükürtle olan afinitesi antimonun kükürte olan afinitesinden çok yüksektir. Bu özellikten yararlanılarak, yüksek Sb-tenörlü antimon sülfür cevherleri veya konsantreleri, demir talaşı ve katkı maddeleri ile karıştırılarak reverberlerde ergitilir. Bu işlemde oluşan metalik antimon ile demir- kükürt esaslı cürufun fırından ayrı fazlar halinde alınmasıyla antimon matı elde edilir. Daha sonra antimon matından rafinasyon izabesiyle % 99,5 Sb-tenörlü antimon metali üretilir. İzabe masraflarının fazlalığı (demir hurdası tüketimi) ve yalnızca % 45-60 Sb-tenörlü stibnit konsantrelerinin kullanılması nedeniyle bu yöntem yaygın olarak kullanılmamaktadır (Şekil 1.3).

Oksidasyon kavurması-redüksiyon işleminde; % 15-20 Sb-tenörlü parça cevherler (oksitli, sülfürlü) veya yüksek Sb-tenörlü konsantreler, döner fırınlarda, akışkan yataklı fırınlarda, çok katlı fırınlarda kavruarak  $Sb_2O_3$  ve  $Sb_2O_5$ 'e dönüştürülür. Daha sonra antimon oksitler karbon ilavesiyle indirgenip rafine edilerek % 99.5 - % 99.9 Sb-tenörlü metale dönüştürülür (Şekil 1.3).

İzabesinde uygulanabilecek yöntemlere göre; parça antimon cevherleri ve konsantreler farklı tenörlerde alınır satılırlar. Genelde % 17-20'den fazla antimon içeren parça cevherler izabehanelerde işlenir. % 15-17'den düşük tenörlü cevherler zenginleştirilir. Zenginleştirilen antimon konsantrelerinin % 45-50'den fazla antimon içermesi istenir. % 60'tan fazla antimon içeren konsantreler tercih edilir. Kibrit üretiminde kullanılan yüksek antimon tenörlü stibnit konsantrelerinin % 90'nın 150 mikrometreden, % 50'sinin 63 mikrometreden ince olması istenir. % 45-60 Sb-tenörlü konsantrelerde, arsenik % 0.2'den, kurşun % 0.3'den, bakır % 0.3'den az olmalıdır.  $Sb_2O_3$  olarak satışa sunulan antimon oksit % 81-83 Sb-tenörlü olmalı ve % 0.2'den az arsenik içermelidir (Çilingir 1990).



Şekil 1. 3Antimon Cevherlerine Uygulanan Metalurjik Yöntemler (Anonim 2011).



### 1.6.4. Antimon Kullanım Alanları

Antimon, endüstride metalik olarak ya da türevleri şeklinde kullanılmaktadır. Ancak türevleri şeklinde kullanımı çoğunluktadır.

#### a) Metalik Antimon Kullanımı:

Metalik antimon, sağladığı avantajlar nedeniyle kurşun ve diğer metallerle alaşım oluşturarak akümülatör imali, lehimcilik, matbaa harfi imali, askeri amaçlı malzemeler ve metal yatak imalinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Akümülatör sanayiinde kullanımı son zamanlarda azalmıştır. Antimon Şarapnel mermileri, zırhlı yüzeye nüfuz etme yönünden en iyi cephanedir. Antimonun sağlamış olduğu sertlik kurşun-antimon alaşımlarının sürtünmesiz yataklarda daha uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır. Dökümcülükte ise sertliği arttırdığı, kayıpları azalttığı ve alaşımın ergime noktasını düşürdüğü için kullanım alanı bulmaktadır.Yüksek saflıktaki antimon, yarı iletken olarak elektronik ve termoelektrik alt üreticileri tarafından metaller arası alaşım imalatında kullanılmaktadır.

#### b) Metal Dışı (Ürünleri Şeklinde) Kullanımı:

Türevleri arasında sülfürleri ve oksitleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Antimonlu pentasülfür lastik endüstrisinde volkanizasyon aracı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca izli merminin dip kısmında ışık saçan bir antimon karışımı bulunur, bu da merminin fırlatma sonrası çizdiği rotanın izlenmesini sağlar. Antimon sülfür yandığında kesif beyaz bir duman çıkardığından deniz işaretleri, görülebilir sinyaller ve yangın kontrollerinde kullanılır. Ayrıca cephane imalatında da kullanımı mevcuttur.

Ticari olarak çeşitli antimon oksitler mevcuttur. Bunlardan antimon trioksit plastikle, metal kaplamada, seramik ve emayede, boya sanayiinde beyaz boya maddesi olarak kullanılmaktadır.  $Sb_2O_3$  silika gibi cama şekil vermede sağladığı yarar ve ışığı geçirme özelliğinden dolayı tercih edilmektedir. Değişik kimyasal bileşimlerdeki oksitler değişik renklerin eldesinde de kullanılmaktadır. Tekstil, plastik ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanımı mevcuttur.

Antimonun 2/3'ünden fazlası türevleri şeklinde, özellikle de oksitleri olarak kullanıldığından, antimon oksitlerin çeşitli kullanım alanları aşağıda verilmiştir (MTA 2001).

- Yangın geciktirici olarak,
- Tekstil sanayiinde
- Pigmentlerde,
- Seramik ve cam yapımında

ABD’de kullanılan antimon alanları itibariyle dökümü Çizelge 1.13’de verilmiştir.

**Çizelge 1. 13**Antimonun kullanım alanları ( Anonim 1998)

Alan	%
Alev geciktirici	55
Ulaşım	18
Kimyasal	10
Seramik ve Cam	7
Diğer	10

#### **1.6.5. Antimon Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri**

Antimon cevherlerinin oluşum şekilleri nedeniyle cevherleşmenin bazı kısımları, yüksek tenörlü olduğundan, gerek sülfürlü gerekse oksitli cevherler tavuklama veya jig ile zenginleştirilerek parça cevher üretilebilmektedir. Üretilen iri taneli ve % 15-20’den fazla antimon tenörlü parça cevherler oksidasyon kavurması-redüksiyon işlemiyle değerlendirilirler. Zengin Stibnit cevherleri 540-600 °C’de oksijensiz ortamda ısıtılırsa  $Sb_2S_3$  eriyerek ergime kabının altında % 85-90  $Sb_2S_3$  tenörleriyle toplanır. Bu zengin konsantreye kurudum denir. Eskiden zengin cevherlere uygulanan bu yöntem günümüzde terk edilmiştir.

Tavuklama ve jig artıkları, ufalanarak sallantılı masalarda zenginleştirilebilirse de zenginleştirme verimleri oldukça düşüktür. Zira aşırı kırılğan olan antimon sülfür ve antimon oksit mineralleri hızla şlam inceliğine ufalandıklarından gravite zenginleştirilmesinde fazla miktarda artığa geçerler.

% 15-20’den az antimon içeren konsantre ve cevherler metalurjik olarak değerlendirilemediğinden, genelde % 8’den az antimon tenörlü cevherler basit bir tavuklama veya jig zenginleştirilmesinden sonra, zenginleştirme artıklarındaki antimonit flotasyonla yüzdürülerek konsantre edilir.

Çin, Meksika ve Bolivya’da oksitli veya sülfürlü cevherlerin tavuklama ve jig ile zenginleştirildikten sonra artıklarındaki antimon minerallerinin sallantılı masalarla kısmen kazanıldığı işletmeler vardır. Hatta ülkemizde selektif madencilik ve tavuklama yöntemiyle değerlendirilen birkaç ufak zuhur bulunmaktadır. Bu tarz işletilebilecek yataklarda zararlı elementlerin katlanılabilir sınırlar altında olması gerekir. Büyük boyutlu antimon zenginleştirilmesi flotasyon yöntemiyle veya gravite-flotasyon kombinasyonu ile yapılmaktadır.

Antimon cevherlerinin zenginleştirilmesini, cevherin strüktürü, tekstürü, minerolojik ve kimyasal yapısı etkiler. Sülfürlü cevherler, yoğunluğa göre veya flotasyonla zenginleştirilirler. Flotasyon işlemiyle, istenmeyen elementler büyük oranda konsantreden uzaklaştırılabilirler.

Oksitli cevherler iri taneli serbestleşiyorlarsa, ancak tavuklama ve yoğunluğa göre (yüksek olmayan kazanma verimleriyle) zenginleştirilebilirler. Karma antimon cevherlerinin ( $Sb_2S_3 + Sb_2O_3$ ) ekonomik zenginleştirilebilirlikleri cevherin  $Sb_2S_3$  tenörlerine, kolektif serbestleşme tane iriliklerine ve ufalanma dayanımlarına bağlıdır. Biraz zor ufalanan, iri tanede serbestleşebilen antimon mineralleri ( $Sb_2S_3 + Sb_2O_3$ ) tavuklama ve yoğunluk zenginleştirilmesi ile ön zenginleştirilir. Bu işlemlerin artıklarındaki  $Sb_2S_3$  flotasyonla kazanılır,  $Sb_2O_3$  flotasyon artığına kaçar. Karma antimon cevherleri biraz önceki şartlara sahip değilse ve  $Sb_2S_3$ -tenörü uygunsa yalnızca antimonit flotasyonla konsantreye alınabilir. Ayrıca antimonit ile birleşik tane halinde kalabilen antimon oksitler de konsantreye geçer.

Kompleks antimonit cevherlerinin (realgerli, tetrahedritli, zinaberli) değerlendirilmeleri oldukça güçtür. Arsenopiritli olanlar altın da içeriyorlarsa bazen ekonomik olarak değerlendirilebilirler. (Şekil 1.4) Yüksek oranda zararlı element içeren antimon cevherlerinin değerlendirilmeleri de olanaksız denilecek düzeyde çok zordur.

Flotasyon yöntemiyle stibnit cevherlerinin zenginleştirilmesi, Bolivya, Avustralya, A.B.D, Güney Afrika Cumhuriyeti ve Türkiye de yaygın olarak yapılmaktadır. Flotasyonla zenginleştirilecek cevher, serbestlik tane iriliğine (genelde – 0.200 mm) öğütüldükten sonra, stibnit kurşun nitrata (zararlı element mineralleri yoksa  $CuSO_4$  ile) canlandırıldıktan sonra, toplayıcı olarak K-etilksantant, ditiyofosfatlar ve köpürtücü olarak çamyağı veya MBIK kullanılarak yüzdürülür. Gang mineralleri

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve kil mineralleri dekstrin ile bastırılır. Pirit ve arsenoprit  $\text{NaCN}$  ile bastırılabilirse de, stibnit oluşumlarının çoğu ancak pH 5-6.5 arasında yüzdüklerinden genelde tehlikelidir.  $\text{NaCN}$ 'ün bu pH'da etkisi de görülmez. Uygulamalar bölümünde Idaho Tesisinde olduğu gibi antimon konsantresine karışan pirit, arsenopirit, antimonit bastırılarak temizlenebilir (Şekil 1.5). Pirit ve arsenoprite karşı aktif olmayan toplayıcılar kullanılarak veya kondüsyonere basınçlı hava verip arsenopirit yüzeylerini oksitleyerek arsenopiritin, antimonit konsantresine yüzmesi önlenebilir. Akar, A. ile Halıköy-Ödemiş Flotasyon tesisinde yapılan uygulamalarda Aeroprometer 3477 reaktifinin arsenoprite karşı fazla aktif olmadığı saptanmıştır. Konsantrenin As-tenörü % 0.25'e kadar düşmüştür. Kondüsyonere basınçlı hava verilmesi veya temizleme kademelerinin fazlalığı konsantrenin arsenik tenörlerini azaltmaktadır. Antimonit yüzdürme işlemlerinde % 60-65 Sb-tenörlü konsantreler % 90-95 Sb-kazanma verimleriyle üretilebilmektedir.

Batı Avusturya'daki altınlı pirit, arsenopirit, antimonit cevherinin flotasyonunda hiçbir pirit arsenopirit bastırıcısı kullanmadan 30 g/t okalıptus yağı ile  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 'ün başarı ile yüzdürüldüğünü Petersen açıklamaktadır. Daha sonra kısmen oksitlenmiş arsenopiritler de az miktarda  $\text{Na}_2\text{S}$  ilavesiyle süflürlendikten sonra etil ksantant ve köpürtücü ilavesi ile arsenopirit yüzdürülüp, altınlı arsenopirit konsantresi üretilmiştir. Litaretürde kolay oksitlenen arsenopiritleri bastırmak için  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{FeCO}_3$  kullanıldığından veya kondüsyonlamada elektrik akımı uygulanabileceğinden bahsedilmektedir (Çilingir 1990).

#### **1.6.6. Antimon Cevherlerinin Zenginleştirilmesi Uygulamaları**

Antimon üretiminde kullanılan parça cevherler küçük boyutlu işletmelerde, selektif işletmecilik, tavuklama, jig zenginleştirilmesi ile üretilir. Bolivya, Çin, Meksika'daki bu uygulamalar cevher zenginleştirme yönünden çok önemli değildir. Büyük boyutlu antimon madenciliğinde, zenginleştirme işlemi olarak daha ziyade flotasyon tercih edilmektedir. Öğütülmeye dayanıklı karma cevherlerde antimon oksit ve sülfür mineralleri yoğunluğuna göre zenginleştirildikten sonra, gravite zenginleştirilmesi artıklarındaki stibnitler, flotasyonla yüzdürülerek ince taneli yüksek tenörlü antimonit konsantresi üretilmektedir.

Büyük boyutlu antimon madenciliği yapan bazı tesislerin zenginleştirme uygulamaları aşağıda verilmektedir. Bu tesisler genelde flotasyon tesisleridir. Ülkemizde Amasya/Turhal'daki ve Balıkesir/İvrindi'deki arseniksiz antimonit cevherleri flotasyonla zenginleştirilerek değerlendirilmiştir. Bunların flotasyonunda  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ , KEX ve çamyağı veya flotanol kullanılarak % 60-65 Sb-tenörlü % 80-90 Sb-kazanma verimleriyle antimonit konsantreleri üretilmiştir (Çilingir 1990).

### 1.6.6.1. Hillogrove /Avustralya Antimon Zenginleştirme Tesisi

Avustralya'da Armidale kasabasının 30 km batısındaki Hillogrove Antimon zenginleştirme tesisinde % 4-4.5 Sb ve 9 g/t Au içeren cevher zenginleştirilir. 30-40 cm kalınlığındaki hidrotermal gangta stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), arsenopirit, pirit, nabit altın, kuars, az miktarda şelit, klorit, kalsit bulunur. 1750 t/ay kapasiteli tesiste, gravite zenginleştirilmesi, flotasyon ve liç işlemleri uygulanır (Şekil 4). 3 mm'nin altına öğütülen cevher sınıflandırılarak  $-3 +0.100$  mm tane sınıfı reichert konları, spiral konsantratörlerde işlenerek cevherden 2000 g/t altın tenörlü gravite konsantresi üretilir. Gravite zenginleştirilmesi artıkları değirmen-siklon devresinde öğütülür. % 60'ı  $-0.074$  mm olan siklon üst çıkışı antimonit flotasyonuna beslenir. Antimonit flotasyonun da canlandırıcı olarak  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , toplayıcı olarak Na-etil ksantat ve köpürtücü olarak MBIK kullanılır. Antimonit flotasyonunda, üretilen konsantreye karışan bir miktar klorit mineralinin; liç işleminde altın iyonlarını adsorpladığı saptandığından, antimonit flotasyonunda kloriti bastırmak için Aero Depresant 633 kullanılır. Flotasyonla yüzdürülen antimon konsantresindeki ince taneli nabit altınlar ve bir kısım arsenopirit iki aşamalı sallantılı masa temizlemesiyle kazanılarak gravite konsantresine karıştırılır (Şekil 1.4). İki aşamalı antimonit zenginleştirmesinin antimon kazanma verimi % 95'tir. % 68 Sb-tenörlü bu konsantre 30-40 g/t altın içerdiğinden liç ünitesinde thiourea liçi-karbon yöntemiyle altın liç edilir (Şekil 4).

Cevherdeki altın içeriğinin % 30'u antimonit konsantresinin liçinde kazanılır. Altın adsorplanmış karbon 6-8 kg/t altın içerir. Thiourea liçinde  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile pH 1.4'e ayarlanır. Thiourea tüketimini minimize etmek için  $\text{FeCl}_3$ , kloriti etkisiz hale getirmek için az miktarda fuel oil ilave edilir. Antimonit konsantresinin liçinde % 1'lik thiourea konsantrasyonu ile çalışılır. 15 dakika süren liç işleminde 2 kg/t kons. thiourea tüketilir. Karbonla altını alınmış thiourea çözeltisi hidrojen peroksit ile rejenere edilir.

Antimonit flotasyonu artığı arsenopirit kazanımı için flote edilir. Flotasyonla üretilen arsenopirit konsantresi % 15-20 As, % 5 Sb, % 15-20 Au-tenörlüdür. Antimonit flotasyonu artığındaki altının % 70'i bu konsantreye alınabilmektedir. Bu konsantre Fransa'da metalurjik yöntemlerle değerlendirilir. Arsenopirit flotasyonu artığı, artık kontrol ünitesindeki klasifikatör-siklon-spiral konsantratör sallantılı masalarda işlenip fakir bir konsantre daha kazanıldıktan sonra atılır. Tesisin genel altın kazanma verimi % 85'tir.

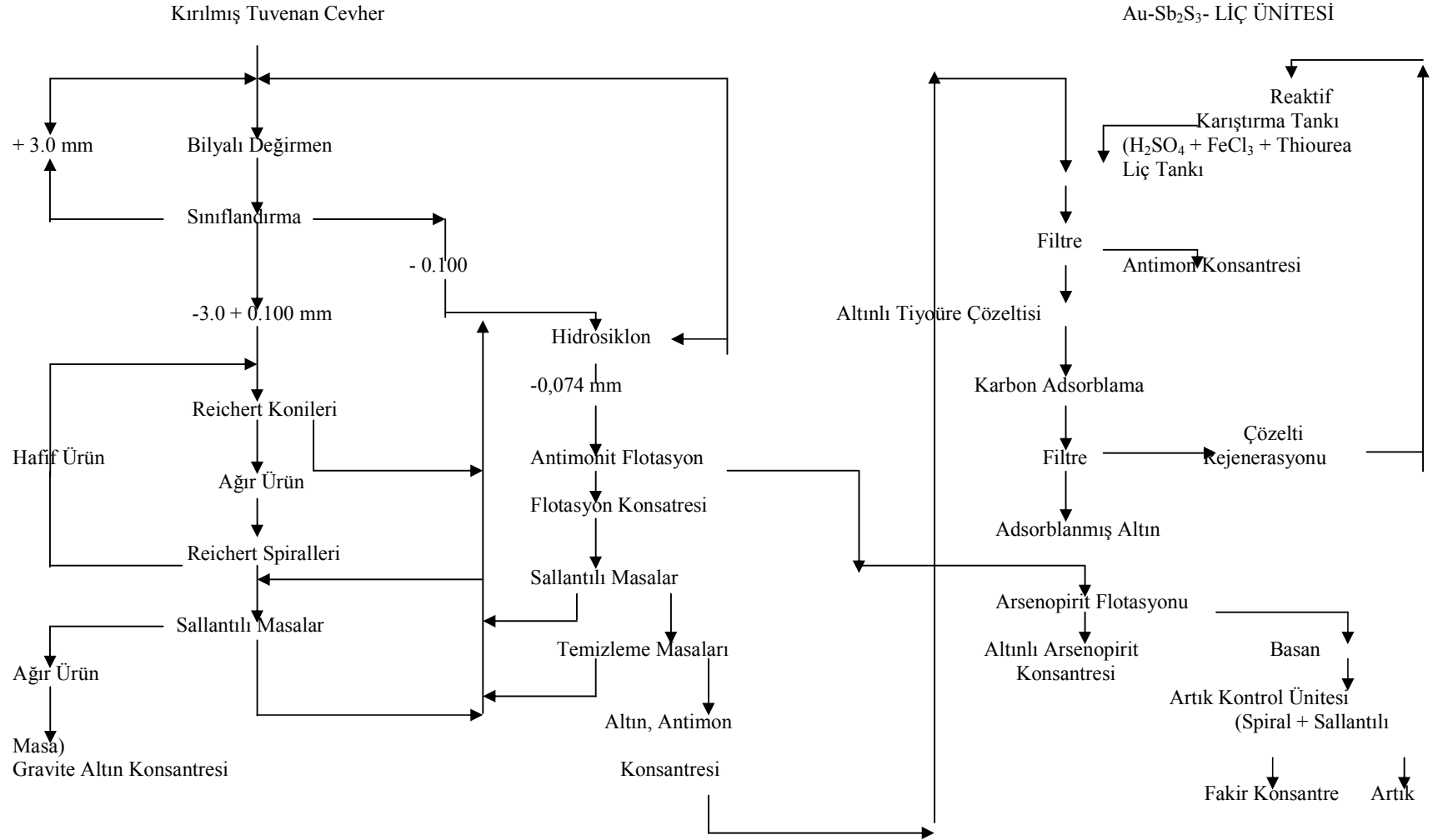
#### **1.6.6.2. İdaho/A.B.D. Antimon-Altınlı Pirit Zenginleştirme Tesisi**

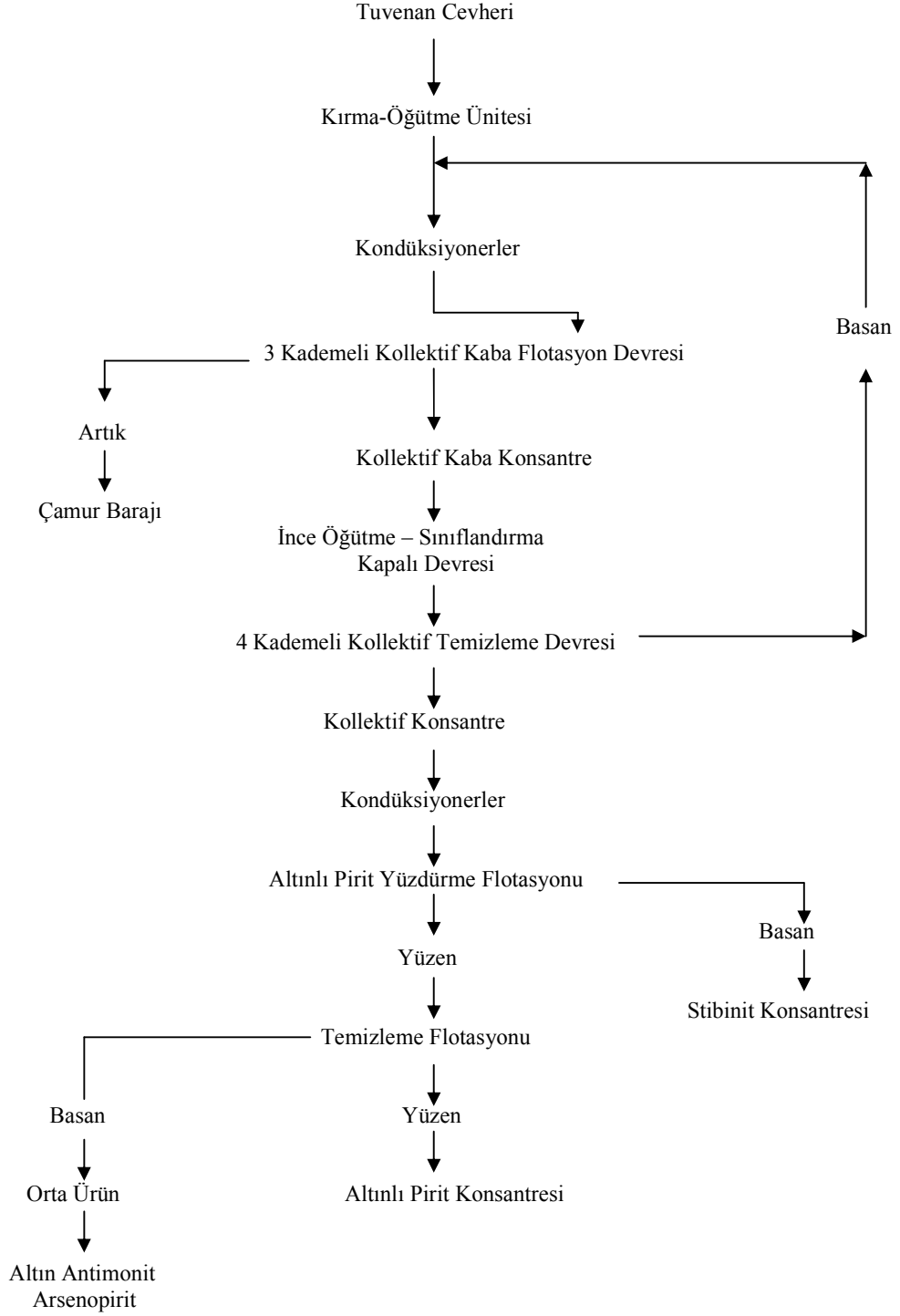
% 1.3 antimon tenörlü, antimonit ve altınlı pirit, arsenopirit içeren cevher kollektif serbestlik iriliğine kadar öğütülür. Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ile pH'ı 9.8'e ayarlanan pülp  $\text{CuSO}_4$ , kurşun asetat, ksantat, çamyağı reaktif B23 ilave edilerek kondüsyonlanır. 4 kademeli kollektif flotasyon devresinde antimonit ve piritli altın yüzdürülüp kaba artık atılır. Kaba kollektif konsantre ince öğütme ünitesinde selektif serbestlik iriliğine öğütülür. İnce kollektif kaba konsantre kollektif flotasyon şartlarında kondüsyonlanır ve temizleme flotasyonu ile temizlenir (Şekil 1.5).

Temizlenmiş antimonit-altınlı pirit konsantresinin pH'sı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile 11.5'e ayarlanıp,  $\text{Na}_2\text{S}$  ilave edilerek  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  hidrofıl hale getirilir. Antimoniti bastırmak için kondüsyonere ayrıca basınçlı hava basılır.  $\text{CuSO}_4$  ile canlandırılan pirit, arsenopirit ksantat ilavesi ile yüzdürülür (Şekil 5). Arsenopirit-pirit kaba konsantresi temizlenerek; temiz antimonit, altınlı antimonit, altınlı pirit-arsenopirit konsantreleri üretilir. Antimonit konsantresi % 51 Sb-tenörlüdür.

#### **1.6.6.3. Etibank-Halıköy/Ödemiş/Türkiye Antimon Zenginleştirme Tesisi**

% 4-8 Sb, % 0,6-0,9 As-tenörlü Ödemiş/Emirli cevheri antimonit, pirit, arsenopirit, kuars, şist, mika ve kil içermektedir. Bazı zonlarda cüzi miktarda altına rastlanmıştır. Sülfürlü cevher bazen tavuklanarak parça cevher üretildikten sonra, genelde tavuklama yapılmadan Ödemiş-Halıköy'deki flotasyon tesisine beslenmektedir (Çilingir 1990).





Şekil 1. 5İdaho/ABD antimon-altınlı pirit zenginleştirme tesisi akım şeması (Çilingir 1990)



### 1.7. Arsenik

#### 1.7.1. Arsenik Cevherleri ve Zenginleştirme Yöntemleri

Yoğunluğu  $5.72 \text{ g/cm}^3$ , atom ağırlığı 74.91 olan arseniğin metalik cevher madenciliğine fazla önemi yoktur. Civa, antimon cevherleri gibi oluşması, altın-gümüş madenciliğindeki altınlı arsenopirit üretimi nedeniyle; birlikteliği sağlamak ve arsenik madenciliğinin kayda değer bir önemi olmadığını vurgulamak için arsenik zenginleştirilmesinden kısaca bahsedilecektir.

Arsenik az miktarda çeşitli alaşımların yapımında, kırmızı-sarı pigmentler olarak boya ve seramik sanayiinde, ayrıca bilhassa haşere öldürücü olarak, ziraatte kullanılır. Gerek üretimde çevreyi kirletmesi ve gerekse kullanıldıktan sonra ortaya çıkan çevre kirlenmesi nedeniyle arsenik ürünlerinin kullanımından çekinilmektedir.

Arsenik genelde metal madenciliğinde istenmeyen bir elementtir. Hatta denilebilir ki metal madenciliğinin öncüsüdür. Diğer yönden arsenik tarihimizin inert metalleri altın ve gümüşle yakın arkadaş gibi sıkıca beraber bulunan bir metaldir. Bu nedenle altın-gümüş cevherleri değerlendirilmesinde yan ürün olarak ortaya çıkar. Üreten kuruluş bu yan ürünü pazarlayabilirse değerlendirilir. Değerlendirmenin olanaksız olduğu durumlarda, yan ürün olarak ortaya çıkan arsenikli malzemelerin doğal şartlarda çözünmeyecek, çevreye zarar vermeyecek şekilde, ocaklarda veya diğer yerlerde stoklanması gerekir.

#### 1.7.2. Arsenik Mineralleri

Metalik cevher madenciliğinde en sık karşılaşılan arsenik minerali arsenopirittir ( $\text{FeAsS}$ ). Daha az bulunan mineraller olarak enargiti ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), tennantite [ $(\text{CuFe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ], colusiti ( $\text{Cu}_3\text{SnFe,V,AsS}_4$ ), proustiti ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) sayabiliriz.

#### 1.7.3. Arsenik Cevherleri

Arsenik cevherleri, sülfürlü arsenik cevherleri ve sülfürlü-oksitli arsenik cevherleri olarak görülür. Arsenik cevherleşmesinde, pirit ve bazen demir oksit, antimon, civa minerallerine rastlanır. Arsenik cevherlerinin en büyük özelliği içerisinde az veya çok altının bulunmasıdır. Arsenik cevherleşmeleri civa ve antimon cevherleşmelerine benzer daha ziyade hidrotermal ganglarda ve kontakt zonlarında bulunurlar. Diğer metalik sülfür mineralleri ile beraber oluşmuş arsenik minerallerine de rastlanır (örneğin demir, bakır, antimon, nikel mineralleri).

#### **1.7.4. Arsenik Konsantrlerinde Aranan Özellikler**

Hiçbir maden yatağı arsenik cevheri olarak işletilemez. Zira altın üretiminde ve El Indio bakır madenciliğinde olduğu gibi ortaya çıkan yan ürün,  $As_2O_3$  konsantresi olarak satılabilir. Alıcı bulabilecek arsenik oksit konsantrlerinin % 95-99'dan fazla  $As_2O_3$  içermesi istenir.

#### **1.7.5. Arsenik Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri**

Yukarıda da vurgulandığı üzere arsenikli cevherler yalnızca arsenik oksit üretimi için değerlendirilemezler. Ekonomik oranda altın içeren arsenopirit cevherleri ve nadiren El Indio'daki gibi arsenikli-altınlı-gümüşlü bakır cevherleri değerlendirilirler. El Indio bakır konsantrisinin kavru olarak yan üründe  $As_2O_3$  eldesi detaylı olarak uygulamalarda açıklanmıştır.

30-50 g/t Au içeren arsenopirit cevherlerinin iri tanede serbestleşen masif kısımları ve bu masif kısımların oksidasyon ürünleri tavuklama, gravite yöntemleriyle zenginleştirilerek 150-250 g/t'dan fazla altın içeren iri taneli, parça arsenopirit konsantreleri elde edilir. İnce tanede serbestleşen 30-50 g/t'dan fazla altın içeren arsenopirit cevherleri flotasyonla zenginleştirilerek 150-300 g/t altın içeren arsenopirit konsantreleri haline dönüştürülürler.

Altınlı arsenopirit konsantreleri piro metalurjik yöntemle veya NaCN-liçi yöntemi ile zenginleştirilecekse her iki işlemde de arsenik zararlı olduğu için; konsantre kavru olarak arsenik  $As_2O_3$ , şeklinde uçurular. Akışkan yataklı fırınlarda ve çok katlı fırınlarda 450-600 °C arasında kavru olan konsantrelerden gaz olarak çıkan  $As_2O_3$ , soğutucu ve filtreler yardımıyla tutulur.  $As_2O_3$  yan ürününü satma olanağı varsa % 95-99'dan fazla  $As_2O_3$  içermesi sağlanacak şekilde proses dizayn edilir. Aksi halde açığa çıkan  $As_2O_3$  ürünü çevreye zarar vermeyecek şekilde uygun stok sahalarında imha edilir.

#### **1.7.6. Yan Ürün Olarak Arsenik tri Oksit Üretimi Uygulamaları**

Genelde altınlı arsenopirit ve pirit konsantrelerinden altın üretiminde ve nadiren diğer metal sülfür konsantrelerinin saflaştırılmalarında arsenik tri oksit yan ürün olarak kazanılmaktadır. Güney Afrika'daki New Consort Tesislerinde, altınlı arsenopirit konsantrelerinin değerlendirilmesinde ve Şili'deki El Indio Tesisinde altınlı-gümüşlü

bakır konsantresinin arsenikten arındırılmasında yan ürün olarak arsenik tri oksit üretilir. Akışkan yatakta kavurma işlemlerinin uygulandığı bu iki tesis uygulamaları aşağıda örnek olarak verilmektedir.

### **1.7.6.1. New Consort/Güney Afrika Altınlı Arsenopirit Kavurma Tesisi**

New Consort tesisinde; Güney Afrika Cumhuriyetinin Barberton bölgesindeki Agnes, Sheba, New Consort altın işletmelerinin gravite orta ürünleri ile flotasyon konsantreleri değerlendirilir. Bu bölgedeki cevherler serbest altın, arsenopiritlere, piritlere ve az miktarda pirotine bağlı altın içerirler. Cevherde değişken oranlarda altın mineralleri ile kenetlenmiş organik karbon bulunur. Agnes, Sheba, New Consort işletmelerinin üretimleri önce gravite zenginleştirilmesiyle konsantre orta ürün ve artığa ayrılır. Gravite artıklarındaki sülfürler, sülfür flotasyonu ile yüzdürülür. Flotasyon artıklarında oldukça elementel altın kaldığından siyanür liçi uygulanır.

Bu işletmelerde ortaya çıkan gravite konsantrelerinden pirometalurjik yöntemle altın üretilir. Gravite orta ürünleri ve flotasyon konsantreleri, önce akışkan yataklı fırınlarda kavrulduktan sonra siyanür liçi uygulanır. Siyanür liçi çözeltisinden CIP yöntemiyle altın elde edilir.

Şekil 1.6'da verilen akım şemasına göre yapılan kavurma işleminin amacı, siyanürlemede zararlı olan arsenik ile organik karbonu liç edilecek malzemeden uzaklaştırmak ve konsantredeki kükürtü sülfürik asit üretiminde değerlendirmektir. Kavurma işlemi, iki adet akışkan yataklı fırında yapılır.

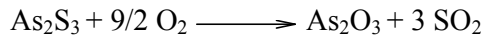
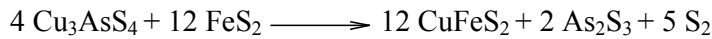
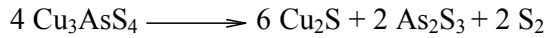
Birinci kavurma fırınına 2 mm'den ince olarak hazırlanmış orta ürün ve flotasyon konsantresi beslenir. Birinci fırındaki kavurma sıcaklığı 600 °C'nin biraz altındadır. Arsenik penta oksitlerin ( $As_2O_5$ ) ve ferro arsenatların ( $FeAsO_4$ ) oluşmasını önlemek için fırın ısı otomatik kontrol edilir, gerekirse su ile soğutulur. Zira işlemde tutuşma sağlandıktan sonra fazla ek ısı gerekmez. İstenmediği halde oluşacak  $As_2O_5$  ve  $FeAsO_4$  liç işlemini olumsuz etkiler. İkinci akışkan yataklı kavurmada; birinci işlemde kavrulmayan (bilhassa organik karbonları) malzemeyi kavurmak için 700 °C kavurma sıcaklığı uygulanır. Kalsine ürün ve hidrosiklonlarda, duşlu kondenselerde tutulan altınlı kavrulmuş ince ürünler çamur havuzlarında toplanıp siyanür liçi tesisine pompalanır ( Şekil 1.6). 120 °C de katı tanelerden arındırılmış gazda gaz halinde  $As_2O_3$  ve  $SO_2$  bulunur. Bu gaz hava ile soğutulur arsenik oksitleri katılaştırılıp, toz halinde

toz filtrelerinde tutularak, arsenik tri oksit konsantresi üretilir. Arseniksiz SO<sub>2</sub> gazı asit fabrikasına pompalanır (Şekil 1.6). 100 t/gün kapasiteli New Consort kavurma tesisinde % 97 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tenörlü arsenik tri oksit konsantresi üretilir.

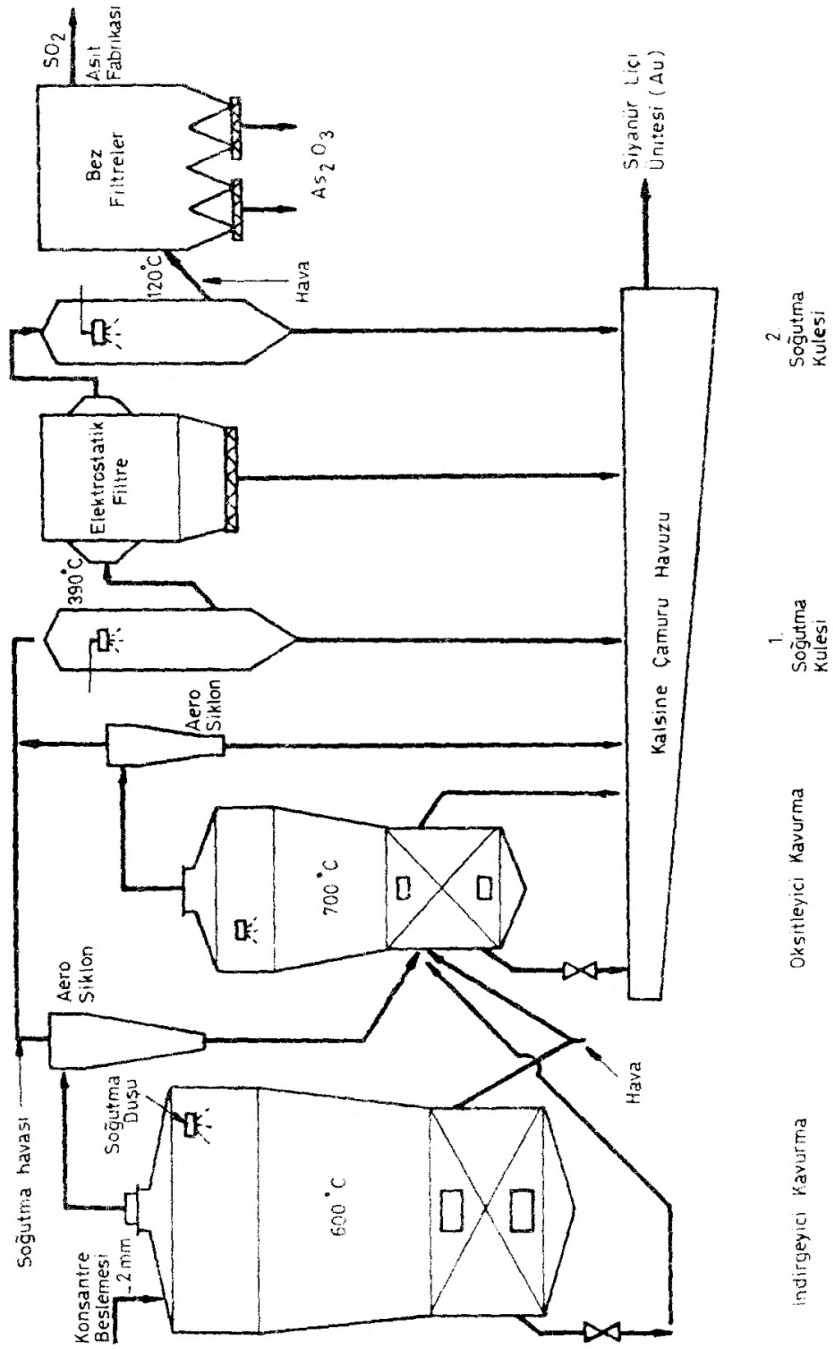
### 1.7.6.2. El İndio/Şili Arsenikli Bakır Konsantresi Kavurma Ünitesi

Bu ünite, Şili'deki El İndio bakır cevherleri zenginleştirme tesisinin bakır konsantresi aşırı arsenikten arındırılır. El İndio tesisinde flotasyonla üretilen bakır konsantresinde % 8.5 arsenik bulunur. Bakır konsantrelerinde istenmeyen yüksek oranda arseniği konsantreden uzaklaştırmak için, konsantre (Şekil 1.7) de akım şeması verilen kavurma ünitesinden geçirilir. Kavurma ünitesi çok katlı fırın, toz tutucu havalı siklonlar, soğutucular ve filtrelerden oluşur. Kavurma sıcaklığı 600 °C civarında tutularak katı arsenik penta oksit (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve ferro arsenatların (FeAsO<sub>4</sub>) oluşumu önlenir. Fırına beslenen gazda maksimal % 2 oksijen olmasına dikkat edilir. Zira bu kavurma işleminde yalnızca konsantredeki arsenik elementinin As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak uçurulması amaçlanır. Gaz halinde As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beraberindeki tozlar, siklonlar ve toz tutucularla tutulurken bu arada fırın çıkışı 125-115 °C'ye soğutulur. Daha sonra bez filtre girişinde hava ile biraz daha soğutulan gaz halindeki As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sublime olarak, bez filtrelerde toplanır ( Şekil 1.7).

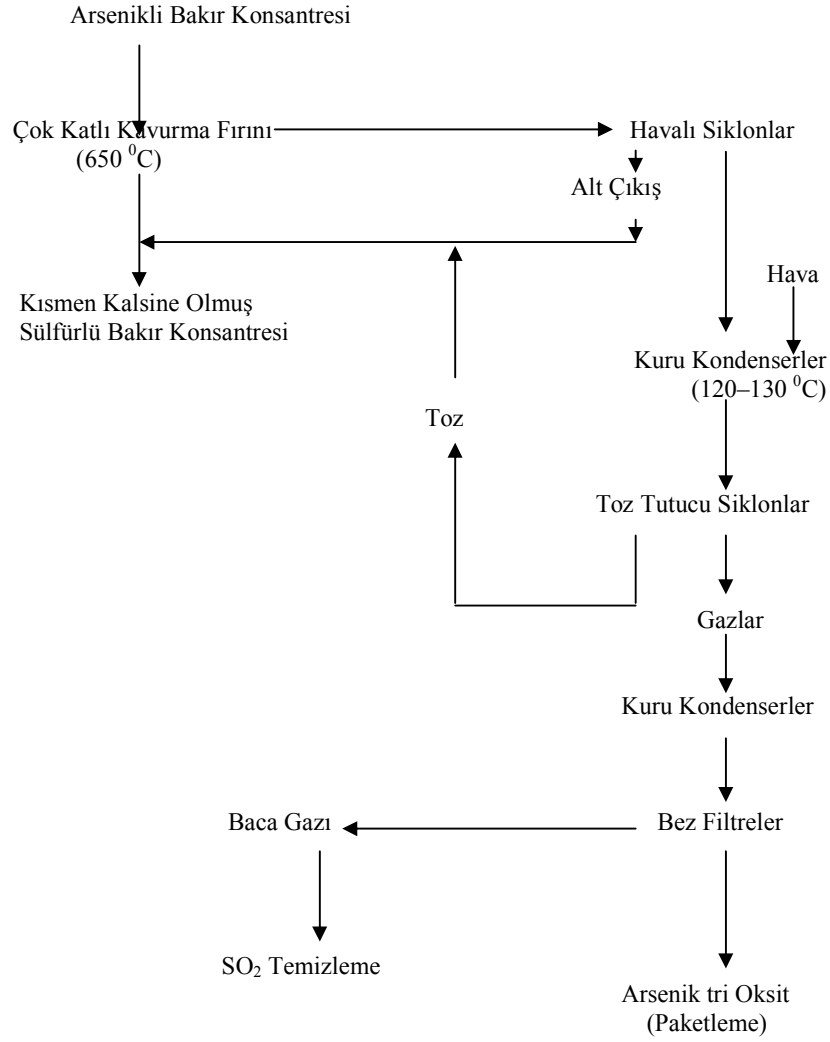
Çok katlı kavurma fırınında; 600 °C civarında kontrolü az miktarda oksijenle, konsantredeki minerallerin reaksiyona girmesi sonucu aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar oluşur.



Bu işlemler sonunda % 8.5 arsenik içerikli bakır konsantere kısmen kalsine edilerek arsenik tenörü % 0.3 e indirilir. Paketlemeye gönderilen arsenik oksit konsantresi % 95 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tenörlüdür (Çilingir 1990).



Şekil 1. 6New Consort/Güney Afrika Altınlı Arsenopirit Kavurma Ünitesi Akım Şeması (Çilingir 1990).



Şekil 1. 7El İndio /Şili Arsenikli bakır konsantresi kısmi kavurma ünitesi akım şeması (Çilingir 1990).

### 1.8. Kükürt

Kükürt, antikçağda bilinen dokuz yalın cisimden biriydi. Kükürdün kimyasal bir element olduğunu 1777'de Lavoisier ortaya attı. 1810'a doğru Gay Lussac ile Thenard tarafından deneysel olarak doğrulandı. Kükürt, limon sarısında ametal, yalın katı cisimdir (simgesi S olan bir elementtir). Kükürt doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir (yerkürenin % 0.06'sını oluşturur). Özellikle en önemli kükürt yataklarının yer aldığı Sicilya, Louisiana ve Japonya'da eski volkanların yakınında, alçı taşı ya da kireç taşı katmanları arasında doğal halde bulunur. Çoğunlukla metallere birleşmiş olarak görülür; demir, bakır, kurşun ve çinko sülfürler, bu metallere en önemli cevherleridir, kalsiyum sülfatı yada başka deyişle alçıtaşını da saymak gerekir.

Kükürt tatsız kokusuz bir katıdır, ısı ve elektriği iyi iletmez. Sıcak suya bir parça kükürt atıldığında hafif çatırtılar çıkar, ısıtıldığında 113 °C'ye doğru eriyerek açık sarı bir sıvı verir, bu sıvı daha yüksek sıcaklıkta ağdalı bir kıvama erişerek esmerleşir. 220 °C'ye doğru kararır ve akışkanlığını yitirir. Daha sonra akışkanlığını yeniden kazanmasına karşın rengini korur ve 446.6°C'de kaynar. Buharının yoğunluğu sıcaklığa göre değişir. Kükürt molekülündeki atom sayısının değiştiğini de gösterir. Suda çözünmemesine karşın benzende hafifçe çözünür ama en önemli çözücüsü karbon sülfürdür.

Kükürt kimyasal olarak oksijenle birçok benzerlik gösterir ve bileşiklerde oksijenin yerine geçer. Ama daha az elektronegatifdir. Metaller, oksijenle olduğu gibi kükürt buharında yanarak sülfürleri meydana getirir. Nitekim demir talaşı ve kükürt çiçeği hafifçe ısıtıldığında akkor hale gelerek yapay demir sülfürüne dönüşür. Kükürt oksijen ve halojenlere karşı elektropozitifdir. Kükürt kolay alev alır ve kısa mavi bir alevle yanarken kükürtlü bir duman verir. Çok zehirli olan bu gazlar boğucu ve aşındırıcıdır; fabrika bacalarından savrulurken atmosferi kirletir ve çinko damları aşındırır

Doğada çeşitli bileşikler halinde bulunan kükürt haricen hafif laksatif olarak kullanılır. Dıştan sürüldüğü zaman (losyonlar, merhemler) asalakları öldürücü seboreyi giderici ve keratin eritici nitelikler gösterir. Pek çok maddelerin moleküllerinde bir ya da birden çok kükürt atomu bulunur. Kükürdün varlığı bu maddelere sülfamit örneğinde olduğu gibi bakteri öldürücü özellikler kazandırır (Anonim 2011).

### **1.8.1. Sülfürik asit ve Kibrit**

Doğada çok yaygın olan kükürt, madenlerle karışık olarak sülfür (pirit, galen) veya sülfat halinde (jips), bazı doğal gazlarda ise kükürtlü hidrojen halinde bulunur. Taşkömüründen ve petrolden de kükürt çıkartılır. Doğal haliyle kükürt ancak volkanik bölgelerde bulunur; en önemli doğal yataklar Louisiana (A.B.D), Sicilya, Japonya ve Türkiye'dedir (Keçiborlu ve Sarayköy). Ham kükürttten kimya sanayinde çok kullanılan sülfürik asit elde edilir. Elementel kükürt, kibrit ve barut yapımında kullanılır; çeşitli ilaçların bileşimine de girer (Anonim 2004).

### **1.8.2. Kükürt üretimi**

Elementel saf kükürt, en düşük kalitelisi % 15-20 S olmak üzere, kükürt cevherlerinden elde edilir.

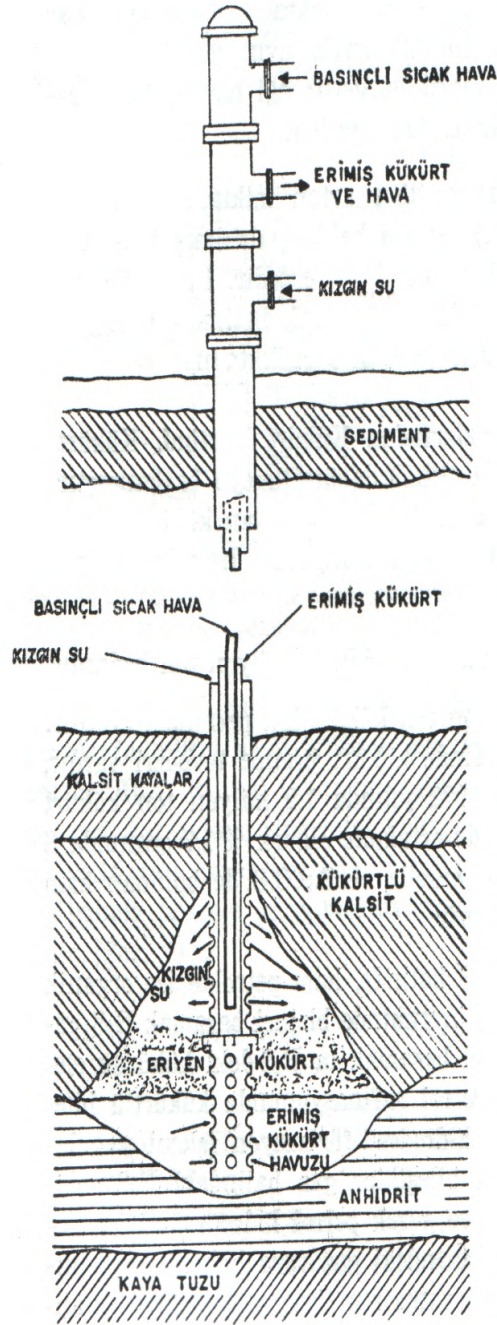
#### **Frasch Prosesi:**

Dünyadaki elementel kükürdün büyük bir kısmı (gittikçe azalan miktarlarda olarak) Texas, Louisiana ve Meksika'daki kükürt yataklarından Frasch prosesi ile elde edilmektedir. A.B.D'deki yataklar, 600 metreye kadar olabilen derinliklerde ve ortalama 40 m kalınlığındadır. İlk olarak yapılan geleneksel madencilik girişimleri başarısızlıkla sonuçlanmış ve 1894'de Frasch prosesinin gelişmesiyle işletilmeye başlanmıştır. Frasch, kükürdü yeraltında veya denizin altında eritip sonra erimiş kükürdü yüzeye pompalama metodunu icad etmiştir. Yeraltında 150-750 m derinliklere kadar olan kükürt yataklarının dibine erişmek için kuyular açmak üzere normal petrol kuyuları donatımları kullanılır. İç içe geçmiş üç borudan (çapları 20 cm'den 3.75 cm'ye kadar değişen) ibaret olan Frasch tulumbası kuyudan aşağıya indirilir. Bu tulumbanın 20 cm çapındaki dış borusu, Şekil 1.8'de gösterildiği gibi, kükürtlü tabakanın içinden geçer ve anhidrit tabakasının üst kısmına kadar dayanır. 20 cm'lik dış borunun içinden 10 cm'lik bir boru, ikisi arasında halka şeklinde bir boşluk meydana getirerek, hemen hemen kükürtlü yatağın dibine kadar uzatılır ve iki boru arasındaki boşluğu kapatan bir halkaya kadar iner, 3.75 cm çapındaki bir hava borusu en içte olarak, yukarıda sözü edilen halkanın bir miktar daha yukarısındaki bir derinliğe kadar uzatılmıştır. 20 cm'lik boruda iki farklı bölümde delikler açılmıştır. Deliklerden bir kısmı, iki dış boru arasındaki boşluğu kapatan halkanın üst bölümünde, diğer delikler ise halkanın alt bölümlerinde



bulunur. Üst kısımdaki delikler, sıcak su buharının dış borudan çıkarak kükürdü eritmesine yarar. Erimiş olan kükürt ise alt bölümdeki deliklerden boru sistemine girer

Çalışma şu şekilde yapılır: Dış ve orta boru arasındaki boşluktan yaklaşık 160-170 °C de kızgın su gönderilir. Bu, deliklerin içinden kuyunun tabanına yakın yerden poröz kükürt tabakasına yayılır ve sıcaklığı, kükürdün erime sıcaklığı olan 119 °C'nin üzerine çıkartarak kükürdü eritir ve erimiş kükürt sudan daha ağır olarak kuyunun taban kısmında bir havuz meydana getirir ve buradan alt bölümdeki deliklerden içeri girerek 10 cm ve 3.75 cm lik boruların arasındaki boşluktan yukarı yükselir ve kızgın suyun basıncı yardımıyla yaklaşık yarı yüksekliğe kadar çıkar. En içteki boru vasıtasıyla gönderilen 35-40 atm basıncındaki hava, erimiş kükürtle bir emülsiyon oluşturup 10 cm' lik orta borudan erimiş kükürdü de yükselterek tekrar yukarıya gelir. Erimiş kükürt, içerisindeki çözülmüş havadan kurtarılmak için, su buharı ile ısıtılan borulardan geçirilir ve yüzlerce, binlerce tonluk çok büyük depolama havuzlarına alınarak solidleşmesi sağlanır ve sonradan mekaniksel olarak kırılıp gönderilir. Basıncı hava miktarı, kükürt erime oranına göre ayarlanır ve böylece havuzdaki kükürdün tükenmemesine dikkat edilir. Eğer havuzdaki kükürt tükenirse, yukarıya su gelmeye başlar ve böyle durumlarda hava verilmesi durdurulur ve kızgın su verilir. Bu işleme havuzun tekrar dolmasına kadar devam edilir. Pompalanan kızgın su miktarıyla aynı debide su geri çekilmelidir. Aksi takdirde, suyun meydana getireceği basınç daha fazla kızgın su verilmesini imkansız hale getirir. Frasch prosesiyle elde edilen kükürt, %99-99.9 saflıktadır (Sanıgök 1992).



Şekil 1. 8Frasch Prosesinin şematik gösterilişi (Tumen ve Bailey 1990).



## 2. KAYNAK ÖZETLER

Kayadeniz ve Sağdık yaptıkları çalışmada, Küreden temin edilen bakır cürufunu önce kavurma işlemine tabi tutmuşlar akabinde elde edilen numuneye basınç altında amonyak liçi uygulamışlardır. Bu işlemler sonucunda bakır ve kobaltın % 65'i ve %26'si çözelti ortamına geçmiştir.(Kayadeniz ve Sağdık, 1993)

Pirit, kontakt yataklarda bulunan ve doğada en çok dağılmış bir demir filizi olmakla birlikte, bakır cevherinin flotasyonundan elde edilen ve flotasyon sonrası geriye kalan atık bir kütle olup bünyesinde belli oranda bakır ve kobalt bulunmaktadır (Aydın 2002).

Selenyum sık sık metal sülfür mineralleri içinde bulunur. Benzer kristal kimyası izomorfoz olarak çatısındaki sülfürün yerini almasını sağlar. Selenyumun aksine tellür, sülfürün yerini kolaylıkla almaz, fakat sülfürlü mineral topluluğu içinde dikkate değer mineraller veya mikrosegregasyonlar olarak bulunur. Selenyum ve tellürün dünya rezervlerinin hesabı, birlikte buldukları bakır rezervlerine bağlı olarak yapılmaktadır (MTA 2001)

Y. Topkaya ve O. Çokgör (1990) ; Küre yöresinde üretilen Aşıköy pirit konsantresinden sülfatlayıcı kavurma ve liç çözeltisinden bakır ve kobaltın Solvent ekstraksiyonu (SX) ile kazanılma ve ayırma işlemlerini yapmışlardır. Yaptıkları çalışma ile en iyi yolun öncelikle bakırın % 7.5'lik LIX 84 organik reaktifile pH 1.7 civarında alınması, daha sonra pH 3.5 civarında % 2'lik DEHPA reaktifile çözeltinin Fe, Zn ve Al gibi safsızlıklardan arındırılması ve son olarak kobaltın yüksek pH'da (5.5-6.0) % 2.5'lik DEHPA kullanılarak zenginleştirilmesi olduğunu tespit etmişlerdir. Böylece elektrolitik kobalt ve bakır üretimine uygun çözeltiler elde edebilmişlerdir (Topkaya ve Çokgör 1990).

Anand ve çalışma arkadaşları konverter bakırın cürüfundan bakır, nikel ve kobalt kazanımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada, konverter bakır cürufuna basınç altında sülfürik asit liçi uygulanmıştır. Bu şartlarda oksidasyon ve hidroliz ile demir içeriğinin azaltılabildiği tespit edilmiştir. Optimum koşullarda bakır, nikel ve kobaltın % 90 oranında çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir(Anand ve ark, 1983).

% 6.0 Cu, % 0.41 Co ve % 51.1 Fe içeren Etibank Ergani Bakır Tesisi konverter cürufundan seyreltik asitte çözünebilen metal sülfatları elde edebilmek için, cürufun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te pişirilerek kobalt ve bakırın sülfatlaşması araştırılmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarının optimum koşulları olarak 200 °C sıcaklık, 80 dakika kavurma süresi ve stokiyometrik asit miktarının 1.5 katında elde edilen kazanımlar bakır ve kobalt için sırasıyla % 83.3 ve % 79.5 olarak bulunmuştur. Demirin ise % 98.5'i çözeltiye geçmektedir. Daha sonra, asitte kavrulmuş ve termik olarak parçalanan cürufun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki liç özellikleri (sıcaklık, zaman, asit konsantrasyonunun bakır ve kobalt liçi üzerindeki etkileri) incelenmiş ve optimum koşullar altında bakırın % 98.0'i kobaltın ise % 82.0'si konverter cüruftan çözeltiye alınmıştır (Apaydın 1993).

Antoni ve ark. (1997) yaptıkları çalışmalar ile; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında piritin liçing kinetiğini araştırmışlar, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve karıştırma hızının artırılmasıyla liçing oranının azaldığını tespit etmişlerdir ve buna uygun bir reaksiyon mekanizması geliştirmişlerdir (Antoni ve ark. 1997).

F.Tümen ve N.T.Bailey( 1990) ; dört farklı cüruf ve pirit numunesinden Cu, Co, Ni, Zn ve Fe metalleri çözelti ortamına almak için kavurma yapmışlar. Liç işlemi ile Cu'nun yüksek ve Fe'in ise düşük verimle çözelti ortamına alınabildiğini tespit etmişlerdir. Kavurmanın optimum koşulları; cürufun 550 °C'de 60 dk. ön kavrulması ve cüruf - pirit karışımının (pirit/cüruf oranı: 0,25) 550 °C'de 60 dakika kavrulması olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda Cu % 95 oranında Co, Ni, Zn düşük miktarda çözelti ortamına alınabilmiştir (Tümen ve Bailey 1990).

Mordoğan (1989), Küre-Bakıba piritli bakır cevherindeki kobaltın dağılımını incelemiş, flotasyon yöntemiyle cevher zenginleştirilip kalkopirit ve pirit konsantreleri elde edilerek kobaltın kazanılma olanakları araştırılmıştır. Cevher % 11.27 kalkopirit ve % 67.37 pirit, % 3.90 Cu, % 0.182 Co, % 40.05 S ve % 38.75 Fe içermektedir. Yapılan flotasyon deneyleri sonunda, kobaltın % 75'inin pirit konsantrisinde, % 18-20'sinin kalkopirit konsantrisinde toplandığı görülmüş ve pirit konsantrisindeki kobalt tenörü % 0.22 Co, bakır konsantrisinde % 0.14 Co değerinde olduğu tespit edilmiştir (Mordoğan 1989).

Özer (1991), Etibank Ergani Bakır İşletmelerinin pirit konsantrisinin kimyasal analizini yaparak, içerdiği kobaltın kazanılmasını incelemiştir. % 42.9 Fe, % 0.230 Co

(2300 mg/kg) % 0.048 Cu ( 480 mg/kg ), % 0.044 Ni ( 440 mg/kg ) ve % 43.60 S içeren pirit numunesi, optimum koşul olarak belirlenen (120 dk kavurma süresi ve oda sıcaklığında 30 dk liç işlemi) 500 °C'de yapılan kavurma sonucu Co, Cu, Ni ve Fe'in % 75.4, % 67.3, % 12.2 ve % 3.4'ünün çözeltiye alındığı tespit edilmiştir (Özer 1991).

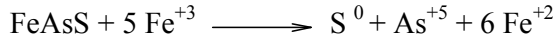
Sukla ve ark yaptıkları bir çalışmada konverter cüruftan bakır, nikel ve kobalt kazanımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada öncelikler bakır cürufuna amonyum sülfat ve sülfürik asit ile ayrı ayrı sülfatlaştırıcı kavurma işlemine tabi tutulmuştur ve devamında numune su ile liç edilmiştir. İşlem sonucunda amonyum sülfat ile yapılan kavurma sonucu, bakır, nikel ve kobaltın % 80'ninden fazlasının çözelti ortamına geçtiği, Sülfürik asit ile yapılan kavurma sonucu da metallerin %90'dan fazlasının çözelti ortamına alındığı belirtilmiştir(Sukla ve ark, 1986).

Aboutalebi ve ark.(2004); çelik eriyiklerine mangan ilavesinin yaygın olduğunu, özel durumlarda elektrolitik derecede metal kullanıldığını ve Çin'in mangan kaynaklarının belli örneklerinde hemen hemen 1000 ppm'e varan düzeyde selenyum kirliliğinin mevcut olduğunu belirlemişlerdir. Selenyumun toksik özelliğinden dolayı çelik eriyiklere selenyum bulaşmış mangan eklenmesi sırasında selenyumun davranışlarını değerlendirmek için bir çalışma yapmışlardır. Selenyum kazanımını araştırmak için; Mangan, alüminyum ve selenyum tozlarının yoğun karışımlarından imal edilen (ağırlıkça % 0.05'den % 25'e varan oranda Se içeren) briketlerin 1600 °C'deki çelik eriyiklerinde tutulması sağlanmıştır. Çelik oluşum sıcaklığında selenyumun yüksek buhar basıncı yüzünden, eriyiğe ilave edilen Selenyumun kayda değer miktarı atmosfere salıverilmiştir. Bu buhar, Selenyum dioksit oluşturmak üzere hava oksijeniyle etkileştirilmiştir. Çelik numunelerinin SEM analizleri çelikte bulunan selenyumun temel olarak mangan selenür (MnSe) şeklinde olduğunu göstermiştir. Bu çelik eriyiklerinde oluşma ihtimali en yüksek olan selenyum bileşiklerinin termodinamik bir değerlendirmesi, deneysel sonuçlara uygun olarak MnSe'nin en kararlı bileşik olduğunu göstermişlerdir (Aboutalebi ve Ark. 2004)

Twidwell ve ark. (1999) yaptıkları çalışmalar ile; maden sularından selenyumun uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Bazı teknolojiler selenyumu düşük µg/L aralığına, örneğin 10 µg/L'den daha düşük bir miktara kadar uzaklaştırmak için maden sularına uygulama yönünden umut vaat ettiğini ve selenyumu etkili bir şekilde

uzaklaştırmadaki başarının, işlenecek atık suyun bölgenin özel niteliklerine bağlı olacağını ifade etmişlerdir. Şu anda uygulanmakta olan ve umut vaat eden teknolojilerin sırasıyla; Ferrihidrit adsorpsiyonu, emülsiyon sıvı zarlari, nanofiltrasyon, iyon değişimi, indirgeyici dönüşüm ve biyolojik indirgenme olduğunu vurgulamışlardır (Twidwell ve Ark. 1999).

Breed ve ark. (1997); Fe(III) kullanılarak piritin liç edilmesi üzerindeki çalışmaların literatürde çok bulunmasına rağmen, Fe(III) kullanılarak arsenopiritin kimyasal liç edilmesi ile ilgili çok az çalışma mevcut olduğunu belirtmişlerdir. Demir liçi deneylerinde; her biri 48 saat süren yığın liçi, kapalı çalkalanan kaplar içerisinde yapılmıştır. 0'dan 0.54 M'a kadar değişik miktarlardaki Fe(III) 10 g/L konsantre içeren bir çamura ilave edilmiştir. Redox potansiyeli sürekli olarak izlenmiştir. Örnekler belli aralıklarla alınmıştır ve toplam Fe ve As konsantrasyonları belirlenmiştir. Sonuçlar Fe(III)'ün yokluğunda liçin meydana gelmediğini göstermiştir. Bununla birlikte Fe(III)'ün eklendiği reaktörlerde önemli oranda arsenik liçi sağlanmıştır. Buna ilaveten sonuçlar kimyasal liç hızının mutlak Fe(III) konsantrasyonunun değil, redoks potansiyelinin bir fonksiyonu olabileceğini göstermiştir. Arsenopiritin demir liçi için belirlenen stokiyometri, önceki araştırmacılar tarafından önerilen stokiyometri ile uyumludur.



Ayrıca elde edilen sonuçların arsenopiritin liçi, As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesi, pirit liçi ve demir arsenatın çöktürülmesinin var olan Fe (III) için yarıştığı hipoteziyle uyum içinde olduğunu belirlemişlerdir (Breed ve Ark. 1997).

Arslan ve ark. (1999) ; Türkiye'deki bazı bor cevherlerinin yüksek bor içermelerine rağmen, önemli miktarda arsenik içerdiğini, bor minerallerinde arsenik bulunmasının piyasada olumsuz karşılık gördüğünü ve bu nedenle uzaklaşmasının gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmanın amacının kolemanitin bozunma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ayrışmaya uğradığından, uzaklaşan arseniğin miktarını belirlemek olduğunu ifade etmişlerdir. Sıcaklığın etkisi, tutulma zamanının ve parçacık boyutunun etkisi araştırılmış ve arseniğin uzaklaşma derecesi ve kolemanit konsantresinin kalitesi belirlenmiştir. Sonuçlar, arseniğin % 95-98 oranında

uzaklaştığını ve kolemanit konsantresinde yalnızca % 0.02 kadar As kaldığını ortaya çıkarmıştır (Arslan ve Ark. 1999).

Elektrolitik bakır rafinerisinin çamurları ilk olarak çamur içinde bulunan bakır ve tellürün çoğu çözünene kadar 50 psi'lik kısmi oksijen basıncı ve yüksek sıcaklık altında seyreltik sülfürik asitle liç edilmiş ve liç sıvısını liç çamurundan ayırmak amacıyla bu şekilde üretilen liç çamurunun sıvı-katı şeklinde ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra tellürü, Bakır tellürite dönüştürmek için liç sıvısı metalik bakır ile muamele edilmiş ve bakır tellürit, bakır sülfatın üretimi için kullanılan çözeltiden ayrılmıştır. Liç çamurlarını başlıca selenyum, kurşun, gümüş, altın ve diğer safsızlıklar oluşturmaktadır. Liç çamurları kurutulmuş, bir karıştırıcı ile karıştırılmış, peletleştirilmiş ve sonra selenyumu, selenyum dioksit olarak uzaklaştırılmak için peletler kavrulmuştur. Son olarak, kavrulmuş peletler kalan safsızlıkları uzaklaştırmak için temelde altın ve gümüşten oluşan metalleri geriye bırakarak eritilmiştir (Anonim 1997).

Ziyadanoğulları ve Hamamcı yaptıkları çalışmada, Erganiden temin edilen konverter bakır cürufunu öncelikle amonyum sülfat ve sülfürik asitle kavurma işlemine tabi tutmuşlar ve akabinde su ile liç edilerek metaller çözelti ortamına alınmıştır. Optimum koşullarda amonyum sülfatla yapılan kavurma işlemi sonucunda bakırın % 88'i kobaltın ise % 67'si çözelti ortamına alınmış, Sülfürik asit ile yapılan kavurma işlemi sonucunda ise bakırın % 88'i ve kobaltında % 96' si çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir (Ziyadanoğulları ve Hamacı, 1991).

Ziyadanoğulları, Ergani bakır cürufundan bakır ve kobalt kazanımı üzerine bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, öncelikle, cürufun sülfürik asit çözeltisi içindeki karışımdan hidrojen sülfür gazı geçirilip akabinde metaller liç edilmiş işlem sonunda metallerin çok sınırlı sayıda çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir. Elde edilen liç artığının 600-700 °C' de kavurma işlemine tabi tutulması sonucunda ise bakırın tamamına yakını kobaltın ise %70,7'nin çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir (Ziyadanoğulları, 1992).

Ziyadanoğulları ve Yavuz (1990) yaptıkları çalışmalar ile anot çamurundan elementel selenyum ve tellür kazanılmasını amaçlamışlardır. Bunun için anot çamurunun 280 °C, 300 °C ve 350 °C sıcaklıklarda altı atmosfer azot basıncı altında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'li ortamda reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bu koşullardaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Anot çamuru



oranları değiştirilmiştir. Ham anot çamuru ile ham çamur içinde bulunan seleniyuma eşdeğer miktarda kavrulmuş anot çamuru ve eşdeğer miktarının beş katı  $H_2SO_4$  karışımının otoklavda altı atmosfer azot basıncı altında  $350\ ^\circ C$ 'de bir saat tutulmasıyla seleniyumun % 80, tellürün ise % 97 kadarının elementel hale dönüştürüldüğü saptanmıştır. İşlem sonunda oluşan elementel seleniyumu  $Na_2SO_3$ , tellürü ise  $Na_2S$  çözültisi ile özütleyerek kazanmışlardır (Ziyadanoğulları ve Yavuz 1990).

Mandal ve ark. (2004); hidroklorik asit içindeki seleniyum ve ksilen içindeki tri-izo-oktilaminin (TIOA) klorür tuzlarının denge dağılımını çalışmışlardır. Ekstraksiyon maddelerinin stokiometrisini belirlemek için deneysel verileri grafiksel ve sayısal olarak incelemişlerdir. Ekstraksiyon reaksiyonunun endotermik ( $\Delta H = +17,060$  kJ/mol) olduğunu bulmuşlardır. Seleniyum ekstraksiyonu üzerine; ekstraktant konsantrasyonu, denge süresi, çözücüler, farklı iyon ve sıyırma maddelerinin etkisini çalışmışlardır. Denge sabiti ve termodinamik parametreler Entalpi ( $\Delta H$ ), Entropi ( $\Delta S$ ) ve serbest enerji ( $\Delta G$ ) hesaplanmıştır (Mandal ve Ark. 2004).

Ziyadanoğulları ve Yavuz (1989) yaptıkları çalışmalar ile;  $Ag_2Se$ ,  $Cu_2Se$ ,  $NiSe$ ,  $CoSe$ ,  $PbSe$  gibi ağır metal selenürlerinden elementel seleniyum elde etmek için bir metot geliştirmişlerdir. Bunu yapmak için, ilk önce selenür bileşiklerini hazırlamışlar, daha sonra üç reaksiyon tipi denemişlerdir. (i) Selenür bileşiklerini  $300\ ^\circ C$  sıcaklıkta bir otoklavda sekiz atmosfer oksijen basıncı altında sülfürik asit içinde bir saat kadar tutmuşlardır. (ii) Benzer reaksiyonları, reaksiyon karışımına seleniyum dioksit ilave ederek de yapmışlardır. (iii) Selenür bileşiklerini 3. kez  $300\ ^\circ C$  sıcaklıkta sekiz atmosfer azot basıncı altında bir saat kadar tutmuşlardır. Özellikle  $Cu_2Se$ ,  $NiSe$ ,  $CoSe$  ve  $ZnSe$ 'den kantitatif ölçüde elementel seleniyum elde etmişlerdir (Ziyadanoğulları ve Yavuz 1989).

Sargar ve Ark. (2004); hidroklorik asit ortamından  $Sb(III)$ 'ün ayrılmasında ekstraksiyon için ksilen içindeki *N-n*-oktil-anilini kullanmışlardır.  $Sb(III)$ 'ü ksilen içindeki 10 mL % 4'lük *N-n*-oktil-anilin ile kantitatif olarak ekstrakte etmişlerdir.  $Sb(III)$  0,5 M  $NH_3$  ile organik fazdan sıyrılmış ve iyodür metoduyla fotometrik olarak belirlenmiştir. Ayrıca, metal iyonu, asit konsantrasyonu ve çeşitli yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Bu metodla,  $Te(IV)$ ,  $Se(IV)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Bi(III)$ ,  $Sn(IV)$ ,  $Ge(IV)$ ,  $Co(II)$ ,  $Au(III)$ ,  $Fe(III)$  ve  $Zn(II)$ 'den  $Sb(III)$ 'ün ikili ve üçlü olarak ayrılmasını sağlamışlardır.

Metot, ayrıca sentetik karışımların, alaşımların ve yarı iletken ince filmlerin analizine uygulanabilmiştir. Metodun bunun yanında hızlı, doğru ve kesin olduğunu belirtmişlerdir (Sargar ve Ark. 2004).

S. Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar ile; bakır rafinerisinde elde edilen anot çamurlarının basınç etkisiyle yapılan yükseltgenme liçinde, bakırın uzaklaştırılması esnasında tellürün % 65'den fazlasını ekstrakte etmişlerdir. Selenyumun da yaklaşık % 10-15'i aynı liç koşullarında eşzamanlı olarak çözülmüştür. Liç için yapılan bu işlemde, bir bakır dönüşüm yatağı vasıtasıyla liç çözeltisi devamlı olarak sirkülasyon yapılmıştır. Tellür ve selenyum, bakirtellürür ve bakirselenür olarak liç çözeltisinde çöktürülmüş ve süzülerek çözeltiden ayrılmıştır. Reaksiyon verimini arttırmak ve bakır ilavesini minimuma indirmek, alıkoyma zamanını azaltmak ve enerji tüketimini düşürmek gibi işlem maliyetlerini azaltmak için bir kimyasal indirgeyici madde kullanılmış ve güçlendirme işlemi laboratuarda test edilmiştir. Bu çalışmada test sonuçları sunulmuş ve işlem kimyası anlatılmıştır (Wang ve Ark. 2003).

Mihaljevic ve Ark. (2004);Çek Cumhuriyetinde bulunan Makrosko-west bölgesindeki Au içerikli sülfür cevherlerinde As' nin uzaklaştırılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Öğütülmüş ve homojenleştirilmiş cevher numunesi sabit kimyasal ve mineralojik bileşim gösteren tane boyutlu dört parçaya ayrılarak kolon ve yığın liç deneylerine tabi tutulmuşlardır. Liçi kontrol eden en önemli reaksiyonlar arasında şunlar vardır.

i) Sülfürlerin yükseltgenmesi, ii) Karbonat dengesi iii) Hidratlı demir oksitlerin çöktürülmesi.

Hidratlı demir oksitlerin mobilize arseniğin sorbentleri olduğu bulunmuştur. Liçteki As'nin en yüksek konsantrasyonu 64-100 µm fraksiyonundan elde edilmiştir. Çalkalanan yığın deneyinin sülfat konsantrasyonuna dayalı olarak hesaplanan yükseltgenme hızı statik kolon deneyinin hızından  $89.6 \times 10^{-10} - 7.4 \times 10^{-9} \text{ mol SO}_4^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  daha yüksektir. ( $3.8 \times 10^{-9} - 4.4 \times 10^{-8}$ ) Yığın deneylerini yükseltgenme hızının yüksek olması yükseltgenme ürünlerinin temel olarak hidratlı ferrik oksitler aşınmasıyla ve sülfür tanelerinin reaksiyon yüzeylerinin daha fazla olmasıyla açıklanmıştır (Mihaljevic ve Ark. 2004).

Obaldini ve Ark. (2000) yaptıkları çalışma ile; Güney Amerika'dan temin ettikleri altın içerikli  $Sb_2S_3$  (% 13,25  $Sb_2S_3$ ; 30 g t(-1)Au)'nin alkali liçi için laboratuvar ölçeğinde en iyi koşulları belirlemeye çalışmışlardır. Çözücüleri sodyum sülfür ( $Na_2S$ ) ve sodyum hidroksit ( $NaOH$ )'ten oluşmuştur. Çalışılan temel parametreler şunlardır:  $Na_2S$  konsantrasyonu, pülp yoğunluğu ve sıcaklık. Liçten sonra altın ekstraksiyonunun ekonomik değerini artırmak için antimon elektrolizle kazanılmıştır. Uygun liç koşulları ve elektrolitik kazanımda yaklaşık % 70 Sb kazanılmıştır. Metalik antimon yüksek saflıkta elde edilmiştir (Obaldini ve Ark. 2000).

Vin ve Khopkar (2005) yaptıkları çalışmalar ile; Antimonun Kromatografik yöntemle ayrılması için yeni bir metot önermişlerdir. Antimon, bis(2-etilhekzil) fosforik asitle tutturulmuş silika jel kolondan 0,001-0,5 M HCl ile ekstrakte edilmiş; 2-8 M HCl, nitrik ya da sülfürik asitle sıyrılmış ve spektrofotometrik olarak 555 nm'de fenilflorür ile kompleks oluşturularak belirlenmiştir. Antimon bu yolla demir, mangan, bakır ve talyumu içeren çok sayıda elementten ayrılabilmiştir. Arsenik, antimon, bizmut ve kalay aynı anda ayrılabilmiştir (Vin ve Khopkar 2005).

Chatterjee ve Irgolic (1998) yaptıkları çalışmalar ile; Borhidrür ile uçucu aktif bileşik oluşturabilme potansiyeline sahip olan 12 selenyum bileşiğinin [selenöz asit, selenik asit, selenosistin, selenohomosistin, selenometiyonin, selenoetiyonin, trimetilselenyum iyodür, selenosistayonin, selenosistamin, selenoüre, selenokolin ve dimetil(3-amino 3-karboksi 1-propil)selenyumiyodür] bir FI-HG sistemi ile farklı sodyum-borhidrür konsantrasyonunda 3 M HCl asit varlığında spesifik dedektör olarak Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanarak selenyumunu araştırmışlardır. % 0,1 Sodyumhidroksit ile kararlı hale getirilen % 0,3'lük borhidrür varlığında selenik asit, Secys, Sehcys, Semet, Seet, TmSe, Secysta, Seur, Sech ve DmpSe'nin selenöz asite göre kazanma yüzdeleri sırasıyla % 0, 10.3, 19.7, 23.5, 32.4, 13.7, 16.5, 11.3, 5.6 ve 7.7'dir. Borhidrür derişimleri artırıldığında TmSe, Dmpse, Sech, Sehcys ve Secysta'nın kazanma yüzdeleri düşmüştür. Ancak Secys ve Secysta'nın kazanma yüzdeleri; tüm borhidrür aralığında neredeyse sabit kalmıştır (Chatterjee ve Irgolic 1998).

Peker (2007); Elektrolitik yollarla yüksek saflıkta bakırın üretilmesi sırasında bir yan ürün olarak oluşan anot çamurundan değerli metalleri kazanmak için kullanılan metotları incelemiş ve elde edilen ürünleri araştırmıştır. Elektroliz edilen bakırın

özellikleri çamurda bulunan Cu, Se, Te, Zn, Pb, Fe, Ni, Ag, Au, ve Pt metal grubunun türünü ve miktarlarını belirler. Bir anot çamurunda bulunan Zn, Sb ve Se'nin çözünürlükleri, çözücünün derişimleri, sıcaklık ve sürenin etkisi için sülfürik asit kullanılarak incelenmiştir. Sıcaklığın ve sürenin artırılması selenyumun çözünürlüğünü artırmış ve selenyumun % 80'i çözeltiliye geçmiştir (Peker 2007).

Fernandez ve Ark. (1996) yaptıkları çalışmalar ile selenyum, tellür, gümüş ve altın elektro arıtımının anot çamurlarından kazanıldığını ve seçici liç edilebilir bileşikler elde etmek için, gümüş-bakır ile selenür-tellür fazlarının önceden yükseltgenmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Anot çamurlarından As ve Sb'nun yükseltgenmiş bileşikler olarak bulunan arsenik ve antimon 80 °C'de 0,4 M KOH içinde seçici olarak ve neredeyse tamamen çözülmüştür. Bu ekstraksiyondan sonra 600 °C'de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında anot çamurlarının alkali kavrulması selenyumun % 99'nu çözerken arseniğin % 2'den azını ve antimon % 0,1'ni çözebilmiştir. Selenyum liçinden sonra bakır ve tellür 25 °C'de 1,2 M HCl içinde ve CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisinde çözünebilmiştir. Artık BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Au, Ag ve az miktarda Se, Te ve Cu içerir ve klasik elektro arıtım işlemi ile Ag ve Au kazanılması için bir külçe elde etmek amacıyla eritilmiştir (Fernandez ve Ark. 1996).

Rudnik ve Ark. (2009) ve çalışma arkadaşları, endüstriyel konverter cüruftan basit bir hidrometalurjik yöntem ile bakır ve kobaltın seçici olarak kazanılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada ilk önce indirgenme koşullarında kavurma yapmışlardır, bu kavurma sonucunda Cu-Co-Fe-Pb dan oluşan bir alaşım elde edilmiştir. Elde edilen alaşım 5 ayrı fazdan oluşmaktadır ve her fazdaki metal değerleri farklıdır. Bakırın büyük bir kısmı 1. fazda toplanmıştır. Alaşım amonyak-amonyum klorür içinde elektrolitik çözünürleştirilmiştir. Ortama derişik amonyak ilave edilerek demirlerin çöktürülmesi sağlanılmıştır. Çözelti süzöldükten sonra elektroliz yöntemi ile bakır ve kobalt yüksek saflıkta kazanılmıştır. (Rudnik ve Ark. 2009).

Arslan ve Arslan (2002), Konverter ve smelter Cürüflardan Cu, Co ve Zn kazanılması üzerine yaptıkları çalışmada, Smelter ve Konverter Cüruf örnekleri ilk önce Sülfürik asit ile kavurma işlemi yapılmış sonra da sıcak su liçi yapılarak Cu, Co ve Zn çözelti ortamına alınmıştır. Yapılan çalışmada iki saat 150 °C ve 3:1 asit/ cüruf oranı ile yapılan kavurma işleminden sonra yapılan sıcak su liçi sonucunda Cürufta bulunan

toplam bakırın %88'i kobaltın %87'i Çinkonun %93'ü ve demirin %83'ü çözeltili ortamına alınmıştır (Arslan ve Arslan 2002).

Banza ve ark. (2002), Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nin Lubumbashi bölgesinden aldıkları 1.4% Cu, 0.7% Co, 8.9% Zn içerikli smelter cüruf numunelerinden Cu, Co, ve Zn' in oksidasyon liçi ve çözücü ekstraksiyonu ile çözeltiye alma metotlarını çalışmışlardır. Amorf yapılarından dolayı smelter cürufların direkt sülfürik asit ile liçlerinin zor olmasından dolayı liç işlemleri hidrojen peroksit varlığında yapılmıştır. Bunun nedeni de cürufun yapısında bulunan silikatların liç işlemi sırasında viskoziteyi artırması olarak öngürmüşlerdir. Liç deneyleri normal basınç altında uygulandıktan sonra elde edilen çözeltiden metallerin ekstraksiyonu için diluent olarak Shellsol D70 kullanılmıştır. Bakırın seçici olarak ekstraksiyonu LIX 984 ve sülfürik asit kullanılmıştır, geriye kalan çözeltiden kobalt ve çinkoyu ekstrakte etmek için de D2HPA kullanılmıştır. Çinko ve kobaltı ayırmak için de farklı oranlarda sülfürik asit çözeltileri kullanılmış ve sonuç olarak, 80% Cu, 90% Co ve 90% Zn ayrı ayrı çözeltilere alınmıştır. Bunlar da sonradan elektroliz yapıda tuzları şeklinde çöktürülerek elde edilebilmektedir (Banza ve ark. 2002).

Beşe (2007), Ultrasound'un konverter cüruftan asit liçi ile Cu, Co ve Zn kazanılması üzerine etkilerini çalışmıştır. Optimum koşulları belirlemek için Taguchi metodu kullanılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmalarında, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, asit konsantrasyonu ve demir sülfat konsantrasyonu parametreleri çalışılmış ve Cu'nın kazanılması için en iyi koşulların şöyle olduğu tespit edilmiştir; Reaksiyon sıcaklığı 65 °C, asit konsantrasyonu: 0,2 M, demir sülfat konsantrasyonu: 0,15 M ve reaksiyon süresi: 180 dak. olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum koşullarda yapılan deneylerden sonra ultrasound varlığında Cu 89.28%, Zn 51.32%, Co 69.87 oranında çözeltiye alınmış ultrasound olmadan da Cu 80.41%, Zn 48.28%, Co 64.52%, oranında çözeltiye alınmıştır (Beşe 2007).

Bakhalha ve ark.(2007), smelter metal bazlı cüruflardan Ni/Co/Cu/Zn yükseltgen asit liçi yöntemi ile ekstraksiyonu için yeni bir yöntem araştırmışlardır. Geliştirilen bu yöntem hem konverter hem de smelter cüruflara uygulanabilmektedir. Bununla birlikte metodun ekonomik avantajları da mevcut. Ekstraksiyon sonucu kalan atıkta çevreye zarar verecek herhangi bir kalıntı yoktur. Bu yöntemle metallerin yüksek

verimle ekstraksiyonunu sağlamak için cürufun kristal yapıda olması gerekmektedir. Bu yüzden eritilmiş olan cürufun soğutmaya bırakıldığında katılaşma sürecinin çok yavaş olması gerekmektedir. Eğer eritilmiş olan cüruf direk suyun içine atılarak soğutulursa elde edilen katı amorf yapıdan istenilen metallerin ekstraksiyon veriminin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Oksijenin liçing reaksiyonları üzerine etkileri çalışıldı. İstenilen düzeyde metallerin çözeltiye alınması için liç işlemi sırasında oksijenin varlığı gereklidir. Liçing işlemi 250 °C de 520 kPa oksijen basıncı ile gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi için kullanılan sülfürik asit / cüruf oranı 0,3 tür. Bu işlemler sonucu %90'ın üzerinde bir verimle Ni/Co/Cu/Zn çözelti ortamına alınmıştır (Bakhalha ve Ark. 2007).

Carranza ve ark. (2009) % 9 Bakır içeriğine sahip olan bir konverter cüruftan, demir sülfat ile bakır liçi çalışmışlardır. Bu çalışmada liç ajanı regeneresi için bakteri kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, pulp yoğunluğu, demir sülfat konsantrasyonu, tane büyüklüğü ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Sadece 4 saat süresince bakırın % 93'ü liç edilmiştir. Liçing koşulları; demir sülfat konsantrasyonu: 11 g/L, D80=47.03, pulp yoğunluğu: %2, sıcaklık: 60 °C (Carranza ve Ark. 2009).

Burzyniska ve ark. (2008) endüstriyel konverter bakır cüruflarından bakır ve kobalt kazanımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yapılan bu çalışmada konverter bakır cürufundan, indirgenme koşullarında kavurma sonucu Cu–Co–Fe–Pb karışımından oluşan bir alaşım elde etmişlerdir. Bu alaşım (Cu70–Co4–Fe14–Pb7) amonyak – amonyum klorür çözeltisi içerisinde anodik olarak çözülmüştür. Çözünme sonucu metallerin bir kısmı amonyak komplekslerini vererek çözeltiye geçmiştir. Bir kısmı indirgenerek metalik halde katot'ta toplanmış. Bir kısmı da anot çamurunda kalmıştır. Anot çamurunda kalan metallerin (bakır ve kobalt) kazanılması için ortama derişik amonyak ilave edilmiştir. Bu işlem 3 defa tekrar edilmiştir, 3 tekrar sonucu anot çamurunda bulunan bakır ve kobalt amin kompleksleri şeklinde çözelti ortamına alınmış, demir ise çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılmıştır. İşlem sonunda elde edilen çözeltiler birleştirilmiş ve elektroliz ile bakır ve kobalt ayrı ayrı yüksek saflıkta elde edilmiştir. (Burzyniska ve Ark. 2008).

Yang ve ark (2010) bakır, kobalt ve çinko gibi metallerin smelter bakır cüruflarından kazanılması ile ilgili yeni bir hidrometalurjik metod çalışmışlardır. Bu yeni metod şu kısımları içermektedir; sülfürik asit ve sodyum klorat ile liçing, kalsiyum

hidroksit ile yükseltgenme ve nötralizasyon. Çalışma kapsamında sülfürik asit miktarı, sodyum klorat miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanı çalışılmıştır. Kalsiyum hidroksit, silikatların ve demir (III) oksit'in çöktürülmesinde çok önemli bir faktördür. Bu da süzme işlemini daha rahat ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Smelter bakır cüruflarından kobalt, bakır ve çinkonun kazanılması işleminde Bütün bu parametreler kobalt, bakır ve çinko'nun kazanılması işleminde yukarda adı geçen parametreler için optimizasyon işlemleri yapılmıştır. Optimize edilen koşullarda kobaltın %98'i çinkonun %97'si ve bakırın %89'u çözelti ortamına alınmıştır. Demir ve silikatların ise sadece %0,02 ve %3,2 oranında çözeltiye geçmiştir. Bu yeni hidrometalurjik yöntem ile smelter bakır cüruflarındaki bakır, kobalt ve çinko çok yüksek verimle kavurma yapılmaksızın çözelti ortamına alınması sağlanmıştır. Liçing işleminin basit olması uygulanan işlemin ekonomik olmasından dolayı bu metot endüstride kolayca uygulanabilir(Yang ve Ark. 2010).

### 3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada; Kastamonu-Küre'den temin edilen bakır cürufunun, pirit ve bakır konsantresi numuneleri ile oluşturduğu karışımların, kavrulma işlemlerine tabi tutulması ve devamında sıcak su ile işleme sokularak cevher bünyesindeki bakır, kobalt kazanımı ve cevherden elde edilen bu üçlü karışımda selenyum, tellür, antimon, arseniğin uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

Temin edilen cevher numunelerinin kırılıp, öğütülüp deneysel işlem için uygun tanecik boyutuna getirilmesi ve uygun tanecik boyutuna getirilmiş cevher numunelerinin homojenleştirilmesi: cevher numunelerinin öğütülmesinde Baysan Marka çeneli kırıcı ve pülverizatör kullanılmıştır.

Belirli tanecik boyutuna getirilmiş ve homojenleştirilmiş cevher numunelerinin kapalı ve açık ortam kavurma işlemleri: Carbolite firması yapımı tünel fırınla yapılmıştır.

Belirli tanecik boyutuna getirilmiş ve homojenleştirilmiş cevher numunelerinin bileşim analizleri: çözünürleştirme işlemleri Berghof Speedwave MWS-3 marka ve model mikrodalga fırını ile yapılmıştır. Mikrodalga çözünürleştirme işlemlerinin çalışma koşulları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Belirli tanecik boyutuna getirilmiş ve homojenleştirilmiş cevher numunelerinin bileşim analizleri: her bir cevherde bulunan bakır, kobalt, selenyum, tellür, antimon, arsenik ve kükürt analizleri PerkinElmer marka ICP-OES optima 7000 DV cihazı ile yapılmıştır. ICP-OES çalışma koşulları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1** Mikrodalga çözünürleştirme Koşulları

Basamak	1	2	3	4
Sıcaklık (°C)	10 0	160	180	100
Zaman (min)	10	10	10	10
Ta <sup>a</sup> (min)	5	3	3	3



**Çizelge 3. 2** ICP-OES için Analiz Şartları

Görünüm	Axial –Radial
Optik Sistem	Echelle
Güç	1450 W
Plazma Gaz Akışı	15 L min <sup>-1</sup>
Auxiliary Gaz Akışı	0.2 L min <sup>-1</sup>
Detektör	Liquid State Detector
Numune Akış Hızı	1.5 mL min <sup>-1</sup>
Nebulizer Yuvası	Siklonik
Nebulizer	Concentric Glass (Meinhard) Type A
Entegrasyon Zamanı	1.0 saniye
<b>Element</b>	<b>Dalga Boyu</b>
Cu	327,393 nm
Co	228,616 nm
As	193,696nm
S	181,975 nm
Sb	206,836 nm
Se	196,026 nm
Te	214,281 nm

#### **3.2. Standartların Hazırlanması**

##### **Bakır analizi:**

Bakır analizi için ICP-OES analiz koşulları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

##### **Cu standartları:**

Bakır standartları 1000 ppm’lik (mg/L) Merck, Darmstadt stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu standart çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak amaca uygun seri standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bakır için tayin sınırı 0,4 ppb (µg/L).

**Kobalt analizi:**

Kobalt analizi için ICP-OES analiz koşulları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

**Co standartları:**

Kobalt standartları 1000 ppm'lik (mg/L) Merck, Darmstadt stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu standart çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak amaca uygun seri standart çözeltiler hazırlanmıştır. Kobalt için tayin sınırı 0,5 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).

**Selenyum analizi:**

Selenyum analizi için ICP-OES analiz koşulları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

**Se standartları:**

Selenyum standartları 1000 ppm'lik (mg/L) Merck, Darmstadt stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu standart çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak amaca uygun seri standart çözeltiler hazırlanmıştır. Selenyum için tayin sınırı 10,4 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).

**Tellür analizi:**

Tellür analizi için ICP-OES analiz Çizelge 3.2' de verilmiştir.

**Te standartları:**

Tellür standartları 1000 ppm'lik (mg/L) Merck, Darmstadt stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu standart çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak amaca uygun seri standart çözeltiler hazırlanmıştır. Tellür için tayin sınırı 9,5 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).

**Antimon analizi:**

Antimon analizi için ICP-OES analiz koşulları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

**Sb standartları:**

Antimon standartları 1000 ppm'lik (mg/L) Merck, Darmstadt stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu standart çözeltiden uygun seyreltmeler

yapılarak amaca uygun seri standart çözeltiler hazırlanmıştır. Antimon için tayin sınırı 4,0 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).

#### **Arsenik analizi:**

Arsenik analizi için ICP-OES analiz koşulları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

#### **As standartları:**

Arsenik standartları 1000 ppm'lik (mg/L) Merck, Darmstadt stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu standart çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak amaca uygun seri standart çözeltiler hazırlanmıştır. Arsenik için tayin sınırı 3,0 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).

#### **Kükürt analizi:**

Kükürt analizi için ICP-OES analiz koşulları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

#### **S standartları:**

Kükürt standartları 1000 ppm'lik (mg/L) Merck, Darmstadt stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu standart çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak amaca uygun seri standart çözeltiler hazırlanmıştır. Kükürt için tayin sınırı 2,5 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).

#### **Kullanılan kimyasallar**

Yapılan deneylerde, Merck marka % 98'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , % 37'lik  $\text{HCl}$ , % 65'lik  $\text{HNO}_3$ , %30'luk  $\text{H}_2\text{O}_2$ , %25'lik  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ , Fe tozu kullanılmıştır.

Çalışmanın 1. kısmı; Kastamonu-Küre'den temin edilen bakır cürufu ve aynı bölgeden temin edilen pirit ve konsantre bakır numuneleri -100 mesh'in altına kadar öğütüldükten sonra cüruf, pirit ve bakır konsantresi numuneleri ayrı ayrı analiz edilmiştir. Cürufun, %  $1,0 \pm 0,05 \text{ Cu}^{2+}$ , %  $0,30 \pm 0,02 \text{ Co}^{2+}$ , %  $26,65 \pm 0,50 \text{ Fe}$  ve %  $1,10 \pm 0,1 \text{ S}$  içerdiği Pirit numunesinin; %  $0,25 \pm 0,01 \text{ Cu}^{2+}$ , %  $0,235 \pm 0,01 \text{ Co}^{2+}$ , %  $43,0 \pm 0,50 \text{ Fe}$  ve %  $50,1 \pm 0,5 \text{ S}$  içerdiği ve konsantre bakır numunesinin ise %  $18,25 \pm 0,25 \text{ Cu}^{2+}$ , %  $0,106 \pm 0,001 \text{ Co}^{2+}$ , %  $30,0 \pm 0,4 \text{ Fe}$  ve %  $42,5 \pm 0,5 \text{ S}$  içerdiği saptanmıştır. Bütün analizler ICP-OES ile yapılmış çözünürleştirme işlemleri de Mikrodalgada fırınında yapılmıştır. Mikro dalgada çözünürleştirme işlemlerinde yaklaşık 0,2 gramlık numuneler alınıp teflon kaplara bırakıldıktan sonra üzerlerine

sırası ile 7,5 mL % 37' lik HCl ve 2,5 mL % 65 ' lik HNO<sub>3</sub> ilave edilip 20 dakika bekledikten sonra Çizelge. 3.2' de belirtilen çalışma koşullarında deneyler yapılmıştır.

Çalışmanın devamında, cüruf, pirit ve bakır konsantresinden belirli miktarlar alınıp karıştırılmış ve bu karışım iyice homojenize edilerek üçlü karışım elde edilmiştir. Bu üçlü karışımdan yaklaşık 220 gram alınmış kapalı ortamda kavurma işlemine tabi tutulmuş, bu işlem sonucunda elde edilen karışım numuneden 10'ar gramlık örnekler alınarak optimum koşullarda açık hava atmosferinde kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonucunda elde edilen numuneler sıcak su ile işleme sokularak Cu ve Co çözelti ortamına alınmıştır.

Cüruf, pirit ve bakır konsantresi numunelerinin bünyelerinde mevcut olan ve her biri farklı oranlarda olan As, Se, Sb Te ve S içeriklerini tespit etmek için her bir cevher ayrı ayrı analiz edilmiş, yapılan analiz sonucu cürufun; 12,82 ppm Te, 5,92 ppm Sb, 41,33 ppm As ve % 1,1 S içerdiği piritin; 25,76 ppm Se, 26,26 ppm Te, 12,87 ppm Sb, % 0,086 As ve % 50,10 S içerdiği ve bakır konsantresinin; 50,2 ppm Se, 20,60 ppm Te, 13,27 ppm Sb, % 0,079 As ve % 42,50 S içerdiği tespit edilmiştir.



## 4. BULGULAR

### 4.1. Bakır cüruflarından Cu ve Co kazanılması

Kastamonu-Küre'den temin edilen bakır cürufunun, pirit ve konsantre bakır numuneleri ile oluşturduğu karışımlardan bakır ve kobalt kazanımı için aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

Öncelikle cüruf ve piritten 1:1 oranında oluşan ikili karışımdan yaklaşık 220'gr alınmış kapalı ortamda yüksek sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulmuş, bu işlem sonunda elde edilen numuneden 10'ar gramlık örnekler alınarak açık ortamda 600 °C'de 3, 4, 5, 6 ve 7 saat süreler ile kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma işlemi sonucu elde edilen numuneler sıcak su ile işleme sokularak çözelti ortamına alınmıştır. Geriye kalan çökelek ise Çizelge 3.1'de verilen koşullar altında mikrodalga fırınında çözünürleştirilmiştir. ICP-OES ile yapılan analizler sonucu, cüruf ve piritten oluşan ikili karışımın % 0,627 Cu ve % 0,268 Co içerdiği tespit edilmiştir. Sıcak su ile işleme sokularak çözelti ortamına alınan bakır ve kobaltın değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1** Cüruf ve piritten 1:1 oranında alınarak oluşturulan karışımın kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 °C'de kavrulmasıyla çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri

Numune	Element %	3 saat kavurma		4 saat kavurma		5 saat kavurma		6 saat kavurma		7 saat kavurma	
		A	b	a	b	a	b	a	b	a	b
C/P 1:1	Cu <sup>2+</sup>	27,25	71,25	58,40	41,60	84,50	15,50	82,25	17,75	80,10	19,90
	Co <sup>2+</sup>	36,50	63,50	51,30	48,70	78,40	21,60	76,30	23,70	74,15	25,85

a = Saf su ile çözeltilmeye alınan kısım

b = Artıkta kalan kısım

C = Cüruf

P = Pirit

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi cüruf ve piritten 1:1 oranında alınarak elde edilen karışımının kapalı ortamda kavurma işlemine tabi tutulmasından sonra 5 saat süre ile hava atmosferinde kavurma işlemine tabi tutulması sonucu, numune içindeki bakırın %84,50'si kobaltın ise %78,40'ı sıcak su ile işleme sokularak çözelti ortamına geçtiği tespit edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda cüruf ve piritten oluşturulan karışımdan yüksek verim ile bakır ve kobaltın çözelti ortamına alınmadığı sonucuna varılmış,

bunun üzerine cüruf ve pirit karışımına belirli oranlarda bakır konsantresi ilave edilerek çözeltiye geçen bakır ve kobalt verimi artırılmaya çalışılmıştır. Bu şekilde oluşturulan üçlü karışım sıra ile kapalı ortam ve açık ortam kavurma işlemlerine tabi tutulmuş ve deneyler sonucunda çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2** Cüruf, pirit ve bakır konsantresinden 5:6:4 oranında oluşan üçlü karışımın kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 °C’de kavrulmasıyla çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri

Numune	Element %	3 saat kavurma		4 saat kavurma		5 saat kavurma		6 saat kavurma		7 saat kavurma	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
C/P/B.K 6:5:4	Cu <sup>2+</sup>	25,40	74,60	59,10	40,90	86,20	13,80	89,28	10,72	83,20	16,80
	Co <sup>2+</sup>	34,00	66,00	47,20	52,80	70,10	29,90	80,25	19,75	68,15	31,85

a = Saf su ile çözeltiye alınan kısım

b = Artıkta kalan kısım

C = Cüruf

P = Pirit

B.K = Bakır Konsantresi

Cüruf, pirit ve bakır konsantresinden 5:6:4 oranında alınarak oluşturulan üçlü homojen karışımın yapılan analizi sonucu üçlü homojen karışımın, %5,25 Cu ve %0,215 Co içerdiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi bu üçlü karışımın sırası ile kapalı ortam ve 600 °C’de 6 saat süre ile açık ortamda kavurma işlemlerine tabi tutulmasından sonra elde edilen numuneler sıcak su ile işleme sokularak, bakırın %89,28 ve kobaltın ise %80,25’i çözelti ortamına alındığı tespit edilmiştir.

Oluşturulan üçlü karışımındaki bakır oranının belli bir seviyeye çıkması ile çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt oranlarının arttığı tespit edilmesi üzerine üçlü karışım içindeki bakır konsantresinin oranı artırılarak deneyler yapıldı. Yapılan deneyler sonucu elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

**Çizelge 4.3** Cüruf, pirit ve bakır konsantresiden 4:6:5 oranında oluşan üçlü karışımın kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 °C'de kavrulmasıyla çözeltilmeye alınan bakır ve kobalt değerleri

Numune	Element %	3 saat kavurma		4 saat kavurma		5 saat kavurma		6 saat kavurma		7 saat kavurma	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
C/P/B.K 4:6:5	Cu <sup>2+</sup>	33,40	66,60	62,20	37,80	93,10	6,90	89,60	10,40	89,20	10,80
	Co <sup>2+</sup>	37,50	62,5	52,50	47,50	85,60	14,40	84,50	15,50	83,50	16,50

a = Saf su ile çözeltilmeye alınan kısım

b = Artıkta kalan kısım

C = Cüruf

P = Pirit

B.K = Bakır Konsantresi

Cüruf, pirit ve bakır konsantresinden 4:6:5 oranında alınarak oluşturulan üçlü homojen karışımın yapılan analizi sonucu üçlü homojen karışımın %6,40 Cu ve %0,213 Co içerdiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi bu üçlü karışımın sırası ile kapalı ortam ve 600 °C'de 5 saat süre ile açık ortamda kavurma işlemlerine tabi tutulmasından sonra elde edilen numuneler sıcak su ile işleme sokularak, bakırın %93,10 ve kobaltın ise %85,60'ı çözeltilme ortamına alındığı tespit edilmiştir. Oluşturulan üçlü karışımındaki bakır oranının belli bir seviyeye çıkması ile çözeltilme ortamına geçen bakır ve kobalt miktarlarının artmaya devam ettiğinin tespit edilmesi üzerine, oluşturulan üçlü homojen karışım içindeki bakır konsantresinin oranı artırılarak aynı işlemler bir daha yapılmış ve analiz sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

**Çizelge 4.4** Cüruf, pirit ve bakır konsantresiden 3:6:6 oranında oluşan üçlü karışımın kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 °C'de kavrulmasıyla çözeltilmeye alınan bakır ve kobalt değerleri

Numune	Element %	3 saat kavurma		4 saat kavurma		5 saat kavurma		6 saat kavurma		7 saat kavurma	
		a	b	A	b	a	b	a	b	a	b
C/P/B.K 3:6:6	Cu <sup>2+</sup>	40,50	59,50	71,50	28,50	99,10	0,90	98,10	1,90	96,50	3,50
	Co <sup>2+</sup>	42,60	57,40	68,20	31,80	87,50	12,50	86,50	13,50	84,50	15,50

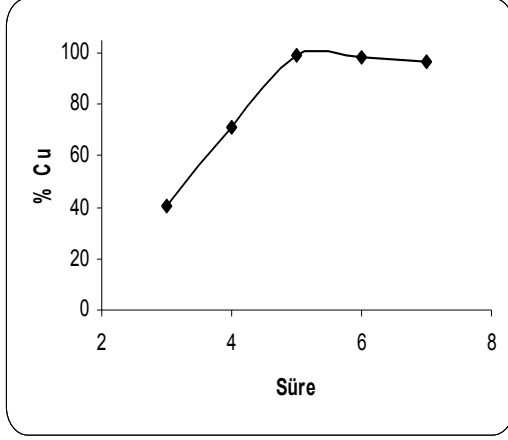
C = Cüruf

P = Pirit

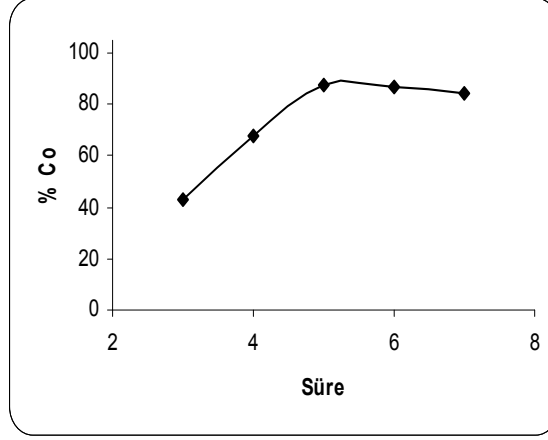
B.K = Bakır Konsantresi



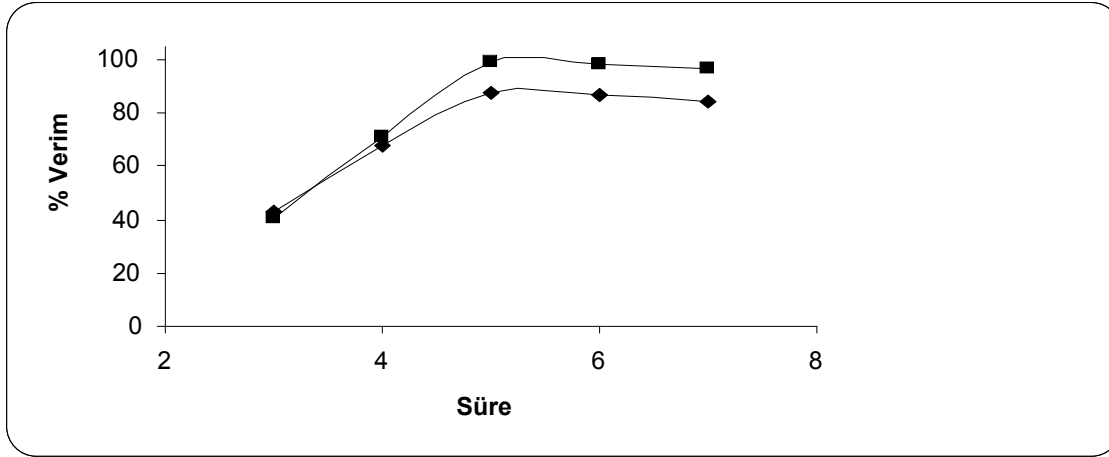
Açık ortam kavurma sürelerinin çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir



Şekil 4. 1 Açık ortam kavurma sürelerinin çözelti ortamına geçen bakır değeri üzerine etkisi



Şekil 4. 2 Açık ortam kavurma sürelerinin çözelti ortamına geçen kobalt değeri üzerine etkisi



Şekil 4. 3 Açık ortam kavurma sürelerinin çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri üzerine etkisi

(Cu: ●, Co: ■)

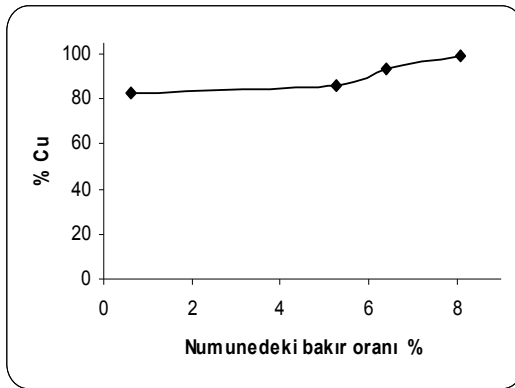
Cüruf, pirit ve bakır konsantresinden 3:6:6 oranında oluşturulan üçlü homojen karışımın yapılan analizi sonucu üçlü homojen karışımın %8,10 Cu ve %0,20 Co içerdiği tespit edilmiştir Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi bu üçlü karışımın sırası ile kapalı ortam ve 600 °C'de 5 saat süre ile açık ortamda kavurma işlemlerine tabi tutulmasından sonra elde edilen numuneler sıcak su ile işleme sokularak, bakırın %99,10'u ve kobaltın ise %87,50'si çözelti ortamına alındığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak cüruf-pirit

karişimindeki bakır ve kobaltın kapalı ve açık ortamda kavurma işlemlerine tabi tutulduktan sonra sıcak su ile işleme sokularak çözelti ortamına alma verimlerini artırma amacı ile karişımına belli oranlarda bakır konsantresi ilavesi yapılmış ve ilave sonucu bakır ve kobaltın çözeltiye geçme verimlerini arttığı gözlemlenmiştir.

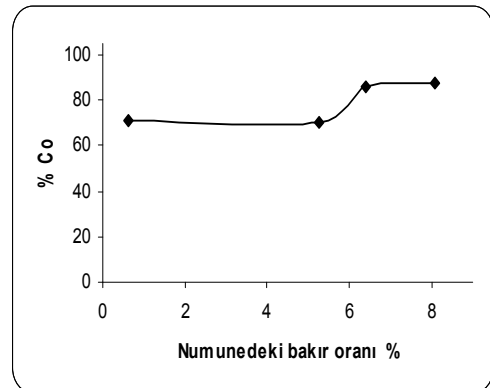
Cüruf ve piritten oluşan karişımına ilave edilen bakır konsantresi oranının çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri üzerindeki etkisi Çizelge 4.5 ve Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6' da verilmiştir.

**Çizelge 4.5** İkili ve üçlü değişik oranlardaki karişımının kapalı ortam ve 600 °C de açık ortamda kavrulmaları sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri

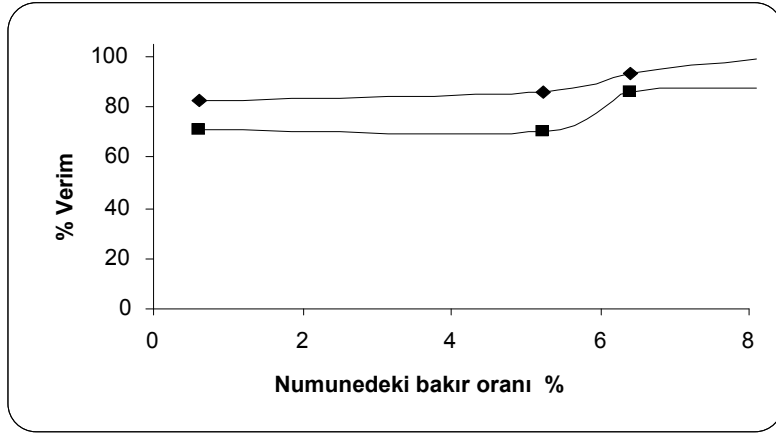
Numune	Üçlü homojen karişımındaki bakır oranı %	Element %	
		Cu	Co
1:1 Cüruf / Pirit	0,627	82,90	71,10
5:6:4 Cüruf / Pirit / Bakır konsantresi	5,250	86,00	70,00
4:6:5 Cüruf / Pirit / Bakır konsantresi	6,40	93,10	85,60
3:6:6 Cüruf / Pirit / Bakır konsantresi	8,10	99,10	87,50



**Şekil 4.4** Karişimdeki % bakır miktarının çözelti ortamına geçen bakır değeri üzerine etkisi



**Şekil 4.5** Numunedeki % bakır miktarının çözelti ortamına geçen kobalt değeri üzerine etkisi



Şekil 4.6 Karışımdaki % bakır miktarının çözeltiye geçen bakır ve kobalt değerleri üzerine etkisi  
(Co: ●, Cu: ■)

Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi üçlü homojen karışımdaki bakır oranı %8,1 olduğunda çözeltiye geçen bakır oranı %99,1 kobalt oranı ise %87,5 olarak tespit edilmiştir. Çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt oranını bir miktar daha artırmak amacıyla üçlü homojen karışım üzerine belirli miktarlarda demir tozu ilave edilerek oluşturulan yeni karışımdan yaklaşık 220 gram alınıp gerekli ön işlemler uygulandıktan sonra sıcak su ile işleme sokulmuş, işlemler sonucunda çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Üçlü karışıma 1 ile 3 gram arasında değişen miktarlarda Fe tozu ilavesi ile çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri

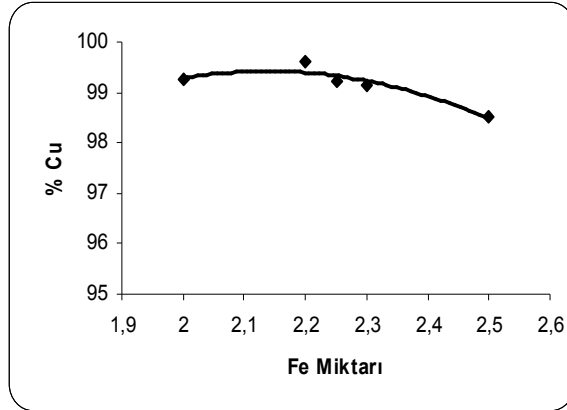
Üçlü homojen numune miktarı(g)	İlave edilen Fe tozu miktarı (g)	Element %			
		Cu <sup>2+</sup>		Co <sup>2+</sup>	
		a	b	a	b
220	1	94,25	5,75	85,60	14,40
220	1,5	96,35	3,65	86,75	13,75
220	2	99,25	0,75	96,35	3,65
220	2,5	98,50	1,50	96,40	3,60
220	3	89,60	10,40	81,20	18,80

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi karışıma ilave edilen Fe miktarı 2 grama kadar artırıldığında, çözeltiye geçen bakır ve kobalt verimlerini artırmış, 2,50 gram Fe ilavesi ile verimlerin düştüğü tespit edilmiştir. Bu tespitler üzerine karışıma 2 ile 2,50 gram

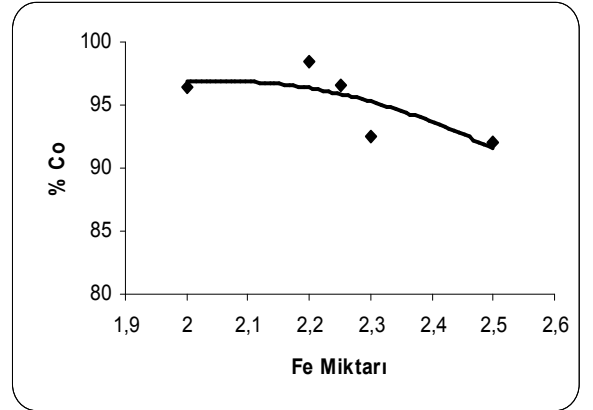
arasında değişen miktarlarda Fe tozu ilave edilerek deneyler tekrar yapılmış ve deneyler sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

**Çizelge 4.7** Üçlü karışıma 2 ile 2,50 gram arasında değişen miktarlarda Fe tozu ilave edilerek çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri

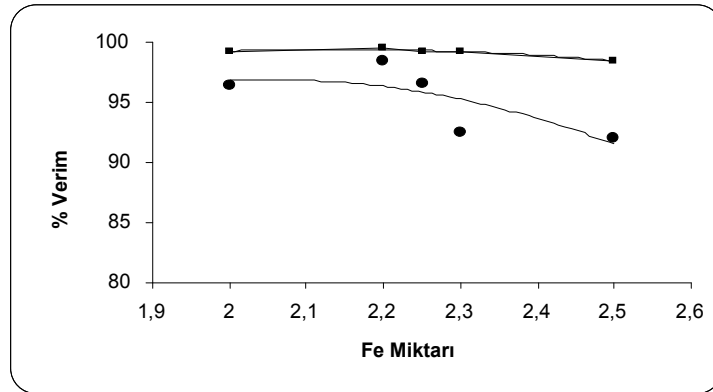
Üçlü homojen numune miktarı(g)	İlave edilen Fe tozu miktarı (g)	Element %			
		Cu <sup>2+</sup>		Co <sup>2+</sup>	
		a	b	a	b
220	2,00	99,25	0,75	96,35	3,65
220	2,20	99,60	0,40	98,40	1,60
220	2,25	99,20	0,80	96,50	3,50
220	2,30	99,15	0,85	92,55	7,45
220	2,50	98,50	1,50	96,40	3,60



**Şekil 4.7** Fe tozu miktarının çözeltiye geçen bakır değeri üzerine etkisi



**Şekil 4.8** Fe tozu miktarının çözeltiye geçen kobalt değeri üzerine etkisi



**Şekil 4.9:** Fe tozu miktarının çözeltiye geçen bakır ve kobalt değerleri üzerine etkisi

(Co: ●, Cu: ■)

#### 4.2. Cevherden Se, Te, Sb ve As Uzaklaştırılması

Cüruf, pirit ve bakır konsantresi numunelerinden oluşturulan karışımın bünyesindeki Se, Te, As ve Sb'nin karışımdan uzaklaştırılması amacı ile çalışmalar yapılmıştır. Cüruf/pirit/bakır konsantresi numunelerinden 3:6:6 oranında alınarak oluşturulan karışımdan yaklaşık 220 gramlık örnek alınarak yüksek sıcaklıkta 2 saat süre ile kapalı ortam kavurma işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucu karışımdan ayrılarak uzaklaşan Se, Te, As ve Sb cam boru yardımı ile ayrı bir kaptan toplanmıştır (Güzel R,2008). Ayrılan madde miktarının 16,24 g olduğu tespit edilmiştir. Karışımdan ayrılan Se, Te, As ve Sb'nin verimlerini hesaplamak amacı ile karışımdan ve karışımdan ayrılan numunelerden 0,2 gramlık örnekler alınarak üzerlerine yaklaşık 5 mL %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek kaynatılmış akabinde numuneler teflon kaplara alınarak üzerlerine 7,5 mL %65'lik HNO<sub>3</sub> ilave edilip yaklaşık 20 dakika bekletildikten sonra mikrodalga fırınında Çizelge 3.1'de belirtilen çalışma koşullarında çözünürleştirilmiştir. Deney sonucunda yapılan analiz sonuçları karışımdan Se, Te, Sb ve As'nin sırasıyla % 84.01 % 76.15 % 75.40 ve % 95.17'lik verimlerle ayrıldıklarını tespit edilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde karışım bünyesinde bulunan Se, Te, As ve Sb'nin ön görülen verimlerle ayrılmadığı tespit edilmesi üzerine, karışıma belirli miktarlarda Fe tozu ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucu elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4. 8 Karışıma ilave edilen Fe tozu miktarının karışımdan ayrılan Se, Te, As ve Sb'nin verimleri üzerine etkileri

Konsantre miktarı (g)	İlave Edilen Fe miktarı (g)	İşlem Sonunda Konsantreden Ayrılan Madde Miktarı (g)	VERİM %			
			Se	Te	Sb	As
220	1	17,74	92,15	85,25	86,20	95,17
220	1,5	19,26	94,30	87,45	90,40	99,9
220	2,00	24,74	98,65	93,20	96,40	99,9
220	2,20	23,74	99,45	98,70	99,20	99,9
220	2,50	20,24	97,30	96,40	99,10	99,3
220	2,75	22,74	97,20	96,50	98,40	99,9
220	3,00	24,76	86,4	97,40	88,0	98,0

Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi 220 gramlık karışım üzerine 2,2 gram Fe tozu ilavesi ile karışım bünyesinde bulunan Se, Te, As ve Sb’nin yüksek verim ile ayrıldığı tespit edilmiştir.

Karışımından ayrılarak elde edilen numuneler birleştirilip analiz edilmiştir. Karışım bünyesinde bulunan ve karışımından ayrılarak elde edilen numunelerin analiz sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir.

**Çizelge 4. 9** Ana numune ve konsantreden ayrılarak elde edilen örneğin analiz sonuçları

ELEMENT	Ana Numune	Konsantre
Se (ppm)	31,01	1865
Te (ppm)	20,77	670
Sb (ppm)	10,75	302
As (%)	0,068	7,143
S (%)	37,26	75,60

### 4.3. Se, Te, Sb ve As’nin Ayrılması

Çalışmanın bu bölümünde, karışımından ayrılarak elde edilen numunenin içindeki Se, Te, As, Sb ve S birbirinden ayrılması amacı ile çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda Ziyadanoğulları ve Güzel tarafından geliştirilen metod, karışımdaki elementlerin oranları göz önüne alınarak bu çalışma için yeniden düzenlenerek uygulanmıştır. Bu metoda göre Se, Te, As, Sb ve S’den oluşan karışımdan 2 şer gramlık numuneler alınarak 50 mL’lik bir balona aktarılmış ve üzerlerine sırası ile değişik miktarlarda 14,72 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve %30’ luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiş, ardından balona yarıçapı 0,5 cm ve uzunluğu 70 cm olan bir cam boru monte edilmiştir. Bu şekilde oluşturulan düzenek 350 °C’de gaz çıkışı bitinceye kadar işleme tabi tutulmuş, işlem sonunda 4 fazlı bir sistem oluşmuştur.

1. Faz: Çıkan SO<sub>2</sub> gazıyla saf suya taşınanlar
2. Faz: Elementel kükürdün ayrılması ve elementel kükürtle taşınanlar
3. Faz: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>’ te çözünenler
4. Faz: Katı fazda geriye kalanlar

#### 4. BULGULAR

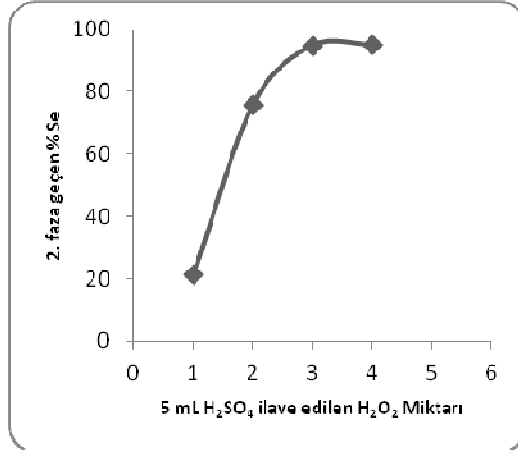
Se, Te, Sb ve As' nin birbirinden ayrılması amacı ile yapılan deneylerde farklı miktarlarda 14,72 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve %30' luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları kullanılmıştır. Deneyler sonucunda yukarıda belirtilen 4 fazlı sistemde ayrılan kısımlar ayrı ayrı analiz edilmiş ve her bir faza geçen element değerleri Çizelge 4.10' da verilmiştir.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Miktarı (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarı (mL)
5	3
5	4
5	5
5	6
6	5
7	5

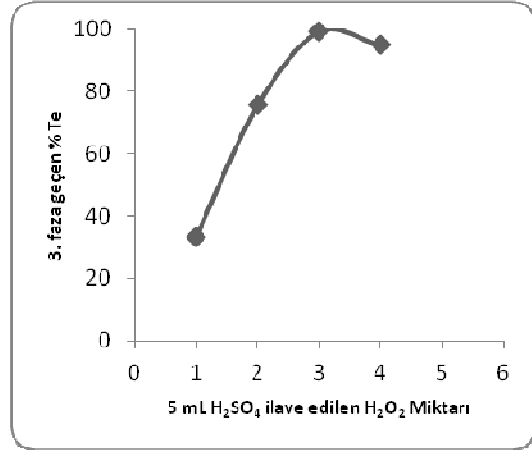
1. Faz: Çıkan SO<sub>2</sub> gazıyla saf suya taşınanlar
2. Faz: Elementel kükürdün ayrılması ve elementel kükürtle taşınanlar
3. Faz: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te çözünenler
4. Faz: Katı fazda geriye kalanlar

**Çizelge 4. 40** Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı oranlarda önce H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ardından H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edildikten sonra işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

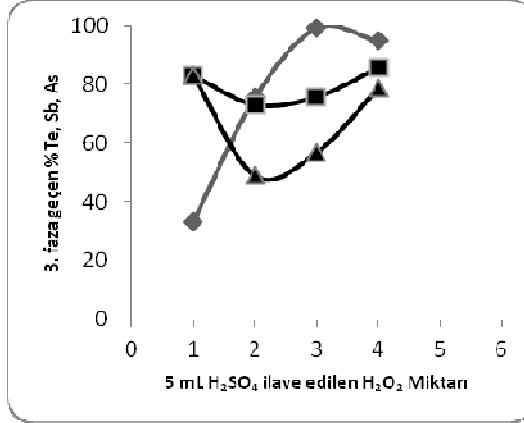
İlave edilen asit miktarları H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1. Faza Geçen %				2. Faza Geçen %				3. Faza Geçen %				4. Fazda Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
5/3	-	-	-	-	21,2	1,6	-	7,0	-	33,2	83,1	83,0	79,0	63,4	17,1	10,1
5/4	-	-	-	-	69,7	0,8	-	0,1	0,02	75,6	73,1	48,9	30,2	23,4	26,9	49,4
5/5	-	-	-	-	98,2	0,4	-	-	-	99,3	75,8	56,9	1,7	0,3	24,2	43,0
5/6	-	-	-	-	95,1	-	-	-	-	94,9	85,8	78,8	4,9	5,1	14,2	21,1
6/5	-	-	-	-	98,5	-	-	-	-	99,5	77,2	58,4	1,5	0,5	22,8	41,6
7/5	-	-	-	-	99,5	-	-	-	-	99,5	78,3	54,2	0,5	0,5	21,7	45,8



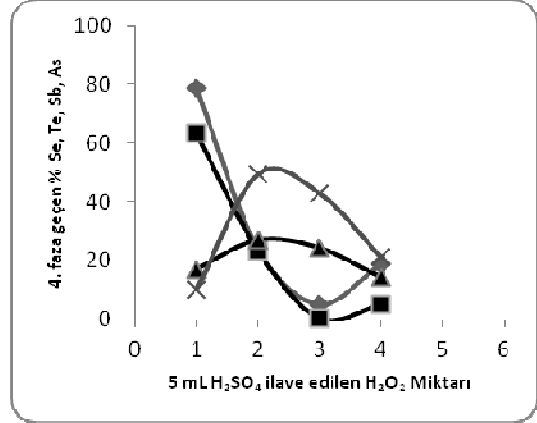
Şekil 4. 10 Asit miktarının 2. faza geçen Se miktarı üzerine etkisi



Şekil 4. 11 Asit miktarının 3. faza geçen Se miktarı üzerine etkisi



Şekil 4. 12 Asit miktarının 3. faza geçen Elementlerin miktarları üzerine etkisi (■ Sb, ► Te, ◆ Sb)



Şekil 4. 13 Asit miktarının 4. faza geçen elementlerin miktarları üzerine etkisi (■ Te, ► Sb, ◆ Se)

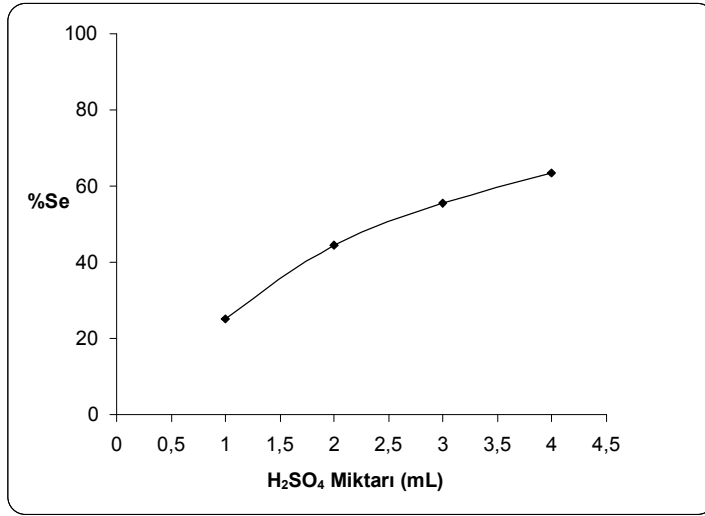
#### 4.4. II. Fazda Toplanan Örnekten Selenyum ve Kükürt Ayrılması

% 1,86 selenyum ve % 98,14 kükürt karışımından oluşan 0,1 g'lık örnekler çapı 2 cm, uzunluğu 5 cm olan deney tüplerine alınarak her birine farklı miktarlarda 18,4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilmiştir (Güzel, R. 2008). Bu tüpler kapatılarak otoklav içerisine yerleştirilip otoklav kapatıldıktan sonra 300 °C'de işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda selenyum-kükürt karışımından oluşan numuneler kısmen çözünmüştür. Sülfürik asitte çözünen ve artıktaki kalan selenyum değerleri Çizelge 4.11 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.



**Çizelge 4.11:** II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının 300 °C’de kapalı ortamda sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Hacmi (mL)	Asitte çözünen % Se	Çökelekte kalan % Se
0,5	25,30	74,70
1,0	44,50	61,50
2,0	55,60	44,40
3,0	63,50	36,50



**Şekil 4. 14** II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu oluşan elementel Se

Çizelge 4.11’de görüldüğü üzere selenyum-kükürt karışımından oluşan numunenin 300 °C’de sülfürik asit içerisinde tamamen çözünmediği ve selenyumun bir kısmının selenyum-kükürt karışımından oluşan katıda kaldığı tespit edilmesi üzerine karışıma sülfürik asit ilavesinden sonra değişik miktarlarda derişik hidrojen peroksit ilave edilerek deneyler tekrarlanmıştır. Deneyler sonucu elde edilen veriler çizelge 4.12’de verilmiştir.

**Çizelge 4.12:** II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının 300 °C'de kapalı ortamda sülfürik asit ve hidrojen peroksit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarları (mL)	Asitte çözünen % Se	Çökelekte kalan % Se
2 / 0,5	12	88
2 / 1	10	90
3 / 1	9	91
3 / 1,5	-	100

Çizelge 4.12'de görüldüğü üzere selenyum-kükürt karışımından oluşan numunenin 300 °C'de sülfürik asit ve hidrojen peroksit ortamında çözünmediği ve çözeltiye geçen selenyum miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmanın bundan sonraki kısmında selenyum-kükürt'ten oluşan karışım sülfürik asit içinde mikrodalga fırında çözünürleştirilmeye çalışılmıştır. Karışımından alınan 0,1 gramlık numunelere değişik miktarlarda derişik sülfürik asit ilave edilip 220 °C'de işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonucunda elde edilen veriler çizelge 4.13'te verilmiştir.

**Çizelge 4.13:** II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının mikrodalga fırınında 220 °C'de sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Hacmi (mL)	Asitte çözünen % Se	Çökelekte kalan % Se
3	65	35
4	72	28
5	73	27
6	70	30

#### 4.5. Sülfürik Asitte Çözünerek III. Faza Geçen Çözeltiden Tellürün Kazanılması

1865 ppm Se, 670 ppm Te, 302 ppm Sb ve % 7,13 As içeren numuneden 2 gram numune alınarak üzerine 7 mL 14,72 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek 350 °C'de işleme tabi tutulması sonucu çözeltiye geçen tellür, antimon ve arseniğin birbirinden ayrılmasına çalışılmıştır. III. faza geçen çözelti su ile seyreltikten sonra çözeltinin

üzerine çökme oluncaya kadar  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ilave edilip ısıtılmıştır. Isıtma sonucu oluşan siyah çökelek süzülerek çözeltilerden ayrılmıştır. Yapılan analiz sonucu süzüntüde tellürün kalmadığı ve çöktürülerek elde edilen çökeleğin içinde de Arsenik ve Antimon tespit edilmemiştir.

## 5.SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu araştırmada Kastamonu Küre'den temin edilen bakır cürufundan bakır ve kobalt kazanılmasına çalışılmıştır. Bunun için yine aynı bölgeden temin edilen pirit ve bakır konsantresi ile bakır cürufundan elde edilen belli oranlardaki karışımdan yapıda bulunan tüm bakır ve kobalt kazanılması sağlanırken her bir yapıda farklı oranlarda bulunan Se, Te, Sb ve As'nin ortamdan uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalar sonucu elde edilen verilerin değerlendirilmesi şu şekilde sıralanabilir.

Bakır cürufundan bakır ve kobalt kazanımı için yapılan çalışmalarda öncelikle 1:1 oranında cüruf ve pirit alınarak bir ikili karışım oluşturulmuştur. Bu ikili karışımdaki bakır ve kobalt yüzde değerleri sırası ile 0,627 ve 0,268 olarak tespit edilmiştir. Karışım önce kapalı ortamda devamında ise açık ortamda kavurma işlemlerine tabi tutulmuş ve bu işlemler sonucu elde edilen numune sıcak su ile işleme sokularak bakır ve kobalt çözelti ortamına alınmaya çalışılmıştır. Yapılan işlemler sonucunda bakırın %84,50'si kobaltın ise %78,40'nın çözelti ortamına alındığı tespit edilmiştir. Oluşturulan ikili karışımdan istenilen düzeyde bakır ve kobalt çözelti ortamına geçmediğinden dolayı çalışmanın devamında cüruf ve piritten oluşan karışım üzerine belirli oranlarda bakır konsantresi ilave edilerek üçlü karışımlar hazırlanmıştır.

Cüruf ve piritten oluşan karışıma bakır konsantresi ilave edilerek elde edilen üçlü karışım içindeki bakır ve kobalt oranları sırası ile %5,25 ve %0,22 olduğu tespit edilmiştir. Karışımdaki cüruf, pirit ve bakır konsantresi oranları sırası ile 5:6:4 tür. Karışımın kapalı ve açık ortam kavurma işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen numune sıcak su ile işleme sokularak bakır ve kobalt çözelti ortamına alınmıştır. Yapılan analizler sonucu bakırın %89,28'i kobaltın ise %80,25'i çözelti ortamına alınmıştır. Cüruf ve piritten oluşan karışım üzerine bakır konsantresi ilavesi ile çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt verimlerinin artışı tespit edilmiştir. Yapılan bu tespit üzerine üçlü karışımdaki bakır konsantresi oranı artırılarak deneyler yapılmıştır.

Üçlü karışımdaki bakır konsantresi oranı artırılarak elde edilen üçlü karışımın bakır ve kobalt oranları sırası ile %6,40 ve %0,21 olduğu tespit edilmiştir. Karışımdaki cüruf, pirit ve bakır konsantresi oranları sırası ile 4:6:5'tir. Karışıma gerekli görülen ön işlemler uygulandıktan sonra elde edilen numunenin sıcak su ile işleme sokularak bakır

ve kobalt çözelti ortamına alınmıştır. Deneyler sonucunda bakırın %93,10'u kobaltın ise %85,60'ı çözelti ortamına geçtiği tespit edilmiştir.

Karışıma ilave edilen bakır oranındaki artışın çözeltiliye geçen bakır ve kobalt verimlerini de artmaya devam ettirdiği tespit edilmesi üzerine karışımdaki bakır konsantresi oranı bir miktar daha artırılmıştır. Oluşturulan yeni üçlü karışımdaki bakır oranı %8,10 kobalt oranı ise %0,20 olarak tespit edilmiştir. Bu karışımdaki cüruf, pirit ve bakır konsantresi oranları sırası ile 6:6:3'tür. Karışım gerekli görülen ön işlemlere tabi tutulduktan sonra sıcak su ile işleme sokularak karışım bünyesindeki bakır ve kobalt çözelti ortamına alınmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen numunelerin analiz sonuçları bakırın %99,10'u kobaltın ise %87,50'sinin çözelti ortamına alındığını göstermiştir.

Karışım bünyesinde bulunan kobaltın daha yüksek bir verimde çözelti ortamına alınmasını sağlamak amacı ile oluşturulan üçlü karışım üzerine 1-3 gram arasında değişen miktarlarda Fe tozu ilavesi yapılmıştır. Fe tozu ilavesi ile elde edilen karışım numuneleri kapalı ve açık ortam kavurma işlemlerine tabi tutulmuş ardından sıcak su ile işleme sokularak bakır ve kobalt çözelti ortamına alınmaya çalışılmıştır. Yapılan analizler sonucunda karışıma ilave edilen Fe tozu miktarının 2 gram olduğu zaman çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt verimlerinin arttığı, Fe tozu miktarının 2,5 gram olduğu zaman ise çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt verimlerinin 2 gram Fe tozuna göre daha düşük olduğu tespit edilmesi üzerine karışıma ilave edilen Fe tozu miktarı 2 ile 2,5 gram arasında olacak şekilde belirli miktarlarda ilave edilmiştir. Elde edilen karışım numunelerinin gerekli görülen ön işlemlere tabi tutulmasından sonra sıcak su ile işleme sokularak karışım bünyesindeki bakır ve kobalt çözelti ortamına alınmıştır. Yapılan analizler sonucu karışıma ilave edilen Fe tozu miktarının 2,2 gram olduğu durumda bakır ve kobalt yüksek verimlerle çözelti ortamına alınmıştır. Bu koşullarda yapılan işlemler sonucunda çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri sırası ile %99,60 ve %98,40 olduğu tespit edilmiştir. Fe tozu ilavesiyle, çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt verimlerinin artmasını, Fe tozunun, karışımın yapısında bulunan spinel yapıyı bozarak karışımın bünyesinde bulunan bakır ve kobaltın tamamına yakınının kapalı ve açık ortam kavurma işlemleri sonucunda sülfatlarına dönüşmesini saylayarak çözelti ortamına geçmesine olanak sağlaması şeklinde öngörülmektedir. Çalışmanın

bundan sonraki kısmında karışım bünyesinde bulunan Se, Te, As ve Sb'nin ayrılmasına çalışılmıştır.

Oluşturulan üçlü karışımın bünyesinde mevcut olan Se, Te, As ve Sb'nin yapıdan hangi oranlarda uzaklaştığını tespit etmek amacı ile, kapalı ortam kavurma işlemine tabi tutulan numuneden ayrılan kısım bir cam boru yardımı ile ayrı bir kaptan toplanmıştır. Cüruf, pirit ve bakır konsantresi numunelerinin 3:6:6 oranlarında karıştırılarak elde edilen karışımdan, kapalı ortam kavurma işlemi sonucunda karışımdan ayrılarak elde edilen madde 16,24 g olduğu tespit edilmiştir. Karışımdan ayrılan Se, Te, As ve Sb'nin verimlerini hesaplamak amacı ile karışımdan ve karışımdan ayrılan numunelerden 0,2 g'lık örnekler alınarak üzerlerine yaklaşık 5 mL %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek kaynatılmış akabinde numuneler teflon kaplara alınarak üzerlerine 7,5 mL %65'lik HNO<sub>3</sub> ilave edilip yaklaşık 20 dakika bekletildikten sonra mikrodalga fırınında Çizelge 3.1'de belirtilen çalışma koşullarında çözünürleştirilmiştir. Deney sonucunda yapılan analiz sonuçları karışımdan Se, Te, Sb ve As'nin sırasıyla % 84.01 % 76.15 % 75.40 ve % 95.17'lik verimlerle ayrıldıklarını tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına karışımın bünyesinde bulunan Se, Te, As ve Sb'nin tamamının yapıdan uzaklaşmadığı ve karışım bünyesinde farklı oranlarda Se, Te, As ve Sb' nin kaldığı tesbit edilmiştir. Karışımın bünyesinde bulunan Se, Te, As ve Sb'nin tamamının yapıdan ayrılarak uzaklaşması için yapının serbest hale gelmesi yani spinel yapının bozunması gerektiği öngörülmüştür. Spinel yapının bozunmasına yardımcı olacağı düşünülen Fe tozunun farklı miktarlarda karışım üzerine ilavesi sonucu kapalı ortam kavurma işlemine tabi tutulan numuneden ayrılan maddenin yapılan analizleri sonucunda, karışma 2,2 gram Fe tozu ilavesi karışımın bünyesinde bulunan Se, Te, As ve Sb' nin sırası ile % 99,45 % 98,70 % 99,20 %99,9 verimlerle spinel yapının bozunması sonucu karışımdan uzaklaştırıldığı tesbit edilmiştir.

Karışımdan ayrılarak elde edilen numuneler birleştirilip analiz edilmiştir. Analiz neticesinde örneğin 1865 ppm Se, 670 ppm Te, 302 ppm Sb ve % 7,13 As içerdiği saptanmıştır.

Bir sonraki aşamada Selenyum, tellür, antimon, arsenik ve kükürdün birbirinden ayrılmasına çalışılmıştır. Se, Te, Sb ve As içeren numuneden 2 gram tartım alıp 50 mL'lik bir balona konularak üzerine 7 mL 14,72 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 5 mL % 30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

ilave edildikten sonra balon çapı 0,5 cm olan 70 cm uzunluğunda cam boru kaynaklanarak monte edilip 350 °C'de gaz çıkışı bitinceye kadar işlem görmüştür. İşlem neticesinde selenyumun tamamen ayrıldığı görülmüştür.

Çalışmanın devamında II. fazda toplanan selenyum-kükürten oluşan karışımdan selenyum ve kükürtün birbirinden ayrılması için çalışmalar yapılmıştır. % 1,86 selenyum ve % 98,14 kükürt karışımından oluşan 0,1 g'lık örnekler çapı 2 cm, uzunluğu 5 cm olan deney tüplerine alınarak her birine farklı miktarlarda 18,4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilmiştir. Bu tüpler kapatılarak otoklav içerisine yerleştirilip otoklav kapatıldıktan sonra 300 °C'de işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda selenyum-kükürt karışımından oluşan numunelerin kısmen çözüldüğü tespit edilmiştir. Selenyum-kükürt karışımından oluşan numunenin 300 °C'de sülfürik asit içerisinde tamamen çözünmediği ve selenyumun bir kısmının selenyum-kükürt karışımından oluşan katıda kaldığı tespit edilmesi üzerine karışıma sülfürik asit ilavesinden sonra değişik miktarlarda derişik hidrojen peroksit ilave edilerek deneyler tekrarlanmıştır. Deneyler sonucunda Hidrojen peroksit ilavesi ile çözünen selenyum miktarının azaldığı tespit edilmiştir.

III. faza geçen çözelti su ile seyreltildikten sonra çözeltinin üzerine çökme oluncaya kadar Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ilave edilip ısıtılmıştır. Isıtma sonucu oluşan siyah çökelek süzülerek çözeltiden ayrılmıştır. Yapılan analiz sonucu süzüntüde tellürün kalmadığı ve çöktürülerek elde edilen çökeleğin içinde de Arsenik ve Antimon tespit edilmemiştir.

## 6.KAYNAKLAR

Aboutalebi, M.R., Isac, M., Guthrie, R.I.L., 2004, The Department of Selenium during The Addition of Selenium-Containing Manganese Briquettes to Steel Melts, *Steel Research International & Engineering*, 4 (2), 67-73. 75, 366-372.

Anand, S., Sarveswara, Rao K., Jena, P.K., 1983, Pressure Leaching Copper Converter Slag Using Dilute Sulfuric Acid for the Extraction of Cobalt, Nickel and Copper, *Hydrometallurgy*, 10, 305-312.

Antimon, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Metal Madenler Alt Komisyonu Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2001, Ankara.

Antoni Jevik, M.M., Dimitrijevic M., Jankovic Z., 1997, Leaching of Pyrite with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Hydrometallurgy*, 46 (1-2), 71-83.

Apaydın, Z., 1993, Recovery of Copper and Cobalt from Ergani Copper Converter Slag, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ.

Arslan, C., Arslan, F., 2002, Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags, *Hydrometallurgy*, 67, 1-7.

Arslan, F., Arslan, C., Çelik, M.S., 1999, Arsenic Removal Through The Decrepitation of Colemanite Ores, *Powder Technology*, 103, 260-264.

Aydın, F., 2002, Oksitli Bakır Cevheri ve Piritin Değerlendirme Yollarının Araştırılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.

Aydoğan, S., 2000, Hafik Madentepe Bakır Cürufklarının Sülfürik Asit, Asidik Ferik Sülfat ve Amonyak Liçi Koşullarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi.

Banza, A.N., Gock, E., Kongolo, K., 2002, Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 67, 63-69.



Beşe, A.V., 2007, Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slag by acid leaching, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 790-769

Bingöl, D., 1993, Oksitli Bakır Cevherinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi.

Breed, A.W., Harrison, S.T.L., Hansford, G.S., 1997, Technical Note A Preliminary Investigation of The Ferric Leachinf of A Pyrite/Arsenopyrite Flotation Concentrate, *Minerals Engineering*, 10 (9), 1023-1030.

Buketov, E. A., 1965, Shaft Furnace Sintering of Electrolytic Copper Slimes, *Tsvent, Met.*, 38 (4), 28-31, *Chem., Abs.*, 63:12722.

Burzynńska, L., Gumowska, W., Rudnik, E., Partyka, j., 2008, Mechanismof the anodic dissolution of Cu<sub>70</sub>-Co<sub>4</sub>-Fe<sub>14</sub>-Pb<sub>7</sub> alloy originated from reduced copper converter slag in an ammoniacal solution Recovery of copper and cobalt, *Hydrometallurgy*, 92, 34-41

Butterman, W.C., Brown, R.D., 2004, Mineral Commodity Profiles, U.S. Department of The Interior U.S. Geological Survey, Report 03-018.

Carranza, F., Romero, R., Mazuelos, A., Iglesias, N., Forcat, O., 2009, Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests, *Hydrometallurgy*, 97, 39-45

Chatterjee, A., Irgolic, K.J., 1998, Behaviour of Selenium Compunds in FI-HG-AAS, *Anal. Communication*, 35, 337-340.

Chizikov, D. M., Shchastlivyi, V.P., 1970, Tellurium and Tellurides, Traslated by E. M. Elkin, Collet's Publishers Ltd., London and Wellington, 57-61.

Contained in The Anode Slimes from Copper Refining, *Hydrometalurgy*, 41 (2-3), 255-267.

Cooper, W. C., 1990, The Treatment of Copper Refinery Anode Slimes, *J. of Metals*, 45-49.

Çilingir, Y., 1990, Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, D.E.Ü. Yayınları, İzmir and Copper Selenides, Kyushu Kozan Gakkai-Shi, 28, 519-533, Chem. Abs. 55:13783, 1961.

Çilingir, Y., 1990, Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, D.E.Ü. Yayınları, İzmir.

Donalt, A. Brobst & Walden, P. Praft, 1973, United States Mineral Resources, Geogical Survay Professional Paper 820.

Dünyada ve Türkiye’de Kobalt, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 1992, Ankara.

Fernandez, M.A., Segarra, M., Espiell, F., 1996, Selective Leaching of Arsenic and Antimony

Fujimura, I., Katai, A., 1982, Selenium Recovery from Copper Electrolysis Slime at Mitsubishi Osaka Refinery, TMS Paper A, 82-12.

Grevier, T.N., 1974, Optimum Temperature Conditions for The Roasting of Copper Electrolyte Slurries, Tsvetn, Met., 6, 16-18, Chem. Abs., 18:17925, 1975.

Güngör, G., Öcal, M., Gök, M. Ş., Resimli Madencilik Terimleri Sözlüğü

Güzel, R., 2008, Çeşitli Flotasyon Atıklarının Değerlendirilmesi ve Cevherden Çıkılarak Se, Te, Sb, As Uzaklaştırılması Ve Selenyum ile Tellür’ün Saflaştırılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.

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

Ishihara, T., 1961, The Fundamentals of Selenium Metallurgy, I. Oxidizing Roasting of Silver and Copper Selenides, Kyushu Kozan Gakkai-Shi, 28, 519-533, Chem. Abs., 55:13783..

Kuvvetli, A., 1997, Koyulhisar Cu-Pb-Zn Kompleks Cevherinin Selektif Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi.

Kayadeniz, İ., Sağdık, U., 1977, Recovery of Copper and Cobalt by Ammonia Leaching From Küre Converter Slag, *Chimica Acta Turcica*, 5, 183-188.

Kükürt, Vikipedi-Özgür Ansiklopedi. Erişim Tarihi: 2011

Erişim: <http://tr.wikipedia.org/wiki/K%C3%BCk%C3%BCrt>,

Loeschau, L., 1961, Beitrage Zur Gewinnug Von Selen aus Anodenschlammen, *Freiberger Forschungshefte*, 60, 7-30.

M. Baghalha, M., Papangelakis, V.G., Curlook, W., 2007, Factors affecting the leachability of Ni/Co/Cu slags at high temperature, *Hydrometallurgy*, 85, 42-52

Mandal, D.K., Bhattacharya, B., Das, R.D., 2004, Thermodynamics of Exraction of Seleniumby Tri-iso-octyl Amine (TIOA) from Chloride Medium, *Separation Science and Technology*, 39, 2207-2221.

Mihaljevic, M., Sisr, L., Etlar, V., Sebek, O., Prusa, J., 2004, Oxidation of As-bearing Gold Ore-a Comparison of Batch and Column Experiments, *Journal of Geochemical Exploration*, 81, 59-70.

Mordoğan, H., 1989, Kastamonu-Küre-Bakibaba Piritli Bakır Cevherindeki Kobalt Dağılımı ve Kazanılma Olanığı, *Doğa T.U. Kim. D.* 13, 1.

Morrison, B. H., 1976, Recovering and Seperration of Selenium and Tellurium by Pressure Leaching of Copper Refinery Slime, *Met. Soc. Conf.*, 14, 227-249.

Özer, A., 1991, Bakır İşletmeleri Flotasyon Artığı Piritten Kobalt Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.

Peker, I., 2007, The Solubilities of Zn, Sb and Se Found in Anode Slime, *Asian Journal of Chemistry*, 11 (3), 979-986

Rao, G. S., Gokhale, Y. W., 1976, Gupta, S. S., Recovery of Selenium and Tellurium from Anode Slime, Indian Journal Technology, 14, 201-203.

Rudnik, E., Burzynska, L., Gumowska, W., 2009, Hydrometallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag, Minerals Engineering, 22, 88-95.

Sanıgök, Ü., Anorganik Endüstriyel Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 263-266.

Sargar, B.M., Rajmane, M.M., Anuse, M.A., 2004, Selective Liquid-liquid Extraction of Antimony (III) from Hydrochloric Acid Media by *N-n*-octylaniline in Xylene, J. Serb. Chem. Soc., 69 (4), 283-298.

Selenyum sülfür ve Kullanım Alanları, First Listed in The Third Annual Report on Carcinogens, CAS No: 7446–34–6.

Selenyum ve Tellür, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Metal Madenler Alt Komisyonu İleri Teknoloji Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2001, Ankara.

Selenyumun Bitkilerde Bulunuşu, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü.

Slimes Treatment Process, Document Type and Number: United States Patent 4047939, Erişim Tarihi :2011 Erişim ; <http://www.freepatentsonline.com/4047939.html>.

Somer, G., Aydın, H., 1995, Encyclopedia of Analytical Science, 4568, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.

Subramanian, K. N., Nissen, N. C., Illis, A., Thomas, J. A., 1978, Recovery of Selenium from Copper Anode Slimes, 107 th AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, Feb. 26-March 2.

Sukla, L.P., 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, 42, 21-26.

Sülfürik asit ve Kibrit,Erişim Tarihi :2008 Erişim:  
<http://bilim.ansiklopedisi.net>.

Teğın, İ., 2007, Hatay Yöresinde Bulunan Altın İçerikli Bakır Cevherinin Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi

Tishchenko, A. A., Smirnov, V. I., 1963, Study Conditions for The Formation of Sodium Selenite and Selenates by Sintering Silver and Copper Selenides with Sodium Carbonate, Zh. Prikl. Chim., 36 (11), 2363-2367, Chem., Abs., 60:6511.

Tishchenko, A. A., Smirnov, V. I., Thermodynamics and Experimental Investigation of The Formation of Sodium Selenites and Selenates by Sintering Copper Selenide with Soda Ash, Dok. Akad. Nau., SSR Chem., Abs. 58.2171.

Topkaya, Y.A., Çokgör, O., 1990, Bakır ve Kobalt'ın Sülfatlı Liç Çözeltisinden Solvent Ekstraksiyonu Yöntemi ile Kazanılması, Doğa-Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 14, 442-463.

Toprakta Bulunan Selenyum Formları, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü.

Tulgar, H.E., 1987, Demirden Gayrı Metaller Metallurjisi, Baskı, İTÜ Kütüphanesi, 842, 26-141 İstanbul.

Tümen, F., Bailey, N.T., 1990, Recovery of Metal Values from Copper Smelter Slags by Roasting with Pyrite, Hydrometallurgy, 25, 317-28.

Twidwell, L.G., McCloskey, J., Miranda, P., Gale, M., 1999, Technologies and Potential Technologies for Removing Selenium from Process and Mine Wastewater, Montana Tech of The University of Montana Butte, Montana.

Ubaladini, S., Veglio, F., Fornari, P., Abbruzzese, C., 2000, Process Flow-Sheet for Gold and Antimony Recovery from Stibnite, *Hydrometallurgy*, 57 (3), 187-199.

Vin, Y.Y., Khopkar, S.M., 2005, Reversed Phase Partition Chromatographic Separation of Antimony (III) with bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, *Journal Microchimica Acta*, 107,49-54.

Wang, S., Wesstrom, B., Fernandez, J., 2003, Novel Process for Recovery of Te and Se from Copper Slimes Autoclave Leach Solution, *Journal of Mineral & Materials Characterization & Engineering*, 2 (1), 53-64.

Yang, Z., Rui-lin, M., Wang-dong, N., Wang Hui, W., 2010, Selective leaching of base metals from copper smelter slag, *Hydrometallurgy*, 103, 25-29

Yavuz, Ö., 1991, Anot Çamurundan Değerli Elementlerin Kazanılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.

Yıldırım, G., Bor, F.Y., 1985, Hydrometallurgical Treatment of a Copper Refinery Slime Rich in Selenium and Tellurium, *Erzmetall*, 38 (4), 196-199.

Ziyadanoğulları, B., 1990, Konverter Curuftan Bakır ve Kobalt Kazanılması Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi.

Ziyadanoğulları, R., 1992, A New Method for Recovering Copper and Cobalt from Copper Converter Slag, 389-398.

Ziyadanoğulları, R., Aydın, F., 2005, A New Application For Flotation of Oxidized Copper

Ziyadanoğulları, R., Yavuz, Ö., 1989, Bazı Metal Selenürlerin Otoklav Koşullarındaki Reaksiyonları, *Doğa TU. Kim. D.* 13, 1.

Ziyadanoğulları, R., Yavuz, Ö., 1990, Anot Çamurundan Selenyum ve Tellür Kazanılması, *Doğa-Tr. J. of Chemistry*, 14, 165-172, TÜBİTAK.



## EK-1

### Resimli Madencilik Terimleri Sözlüğü

**AMALGAMASYON:** Altın ve gümüş ihtiva eden öğütülmüş cevherlerden civa yardımı ile altın ve gümüşün civa içerisine alınması işlemidir. Bu işlemden sonra bir yandan civa tekrar kazanılır; diğer yandan kıymetli metaller elde edilir.

**BRİNEL SERTLİĞİ:** Sertleştirilmiş çelik bir bilyenin muayyen bir yükü (P) sertliği ölçülecek cismin yüzeyine bastırılarak bilyenin cisim yüzeyine meydana getirdiği küçük daire şeklindeki çukurun

$HB = [2P/\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})]$  formülü ile bulunmuş  $kg/mm^2$  cinsinden değeri .  
D = Bilyenin, d = Daire şeklindeki çukurun çaplarıdır.

**CÜRUF:** 1) Katı yakıtların yanması sonucu artakalan, eriyip katılaşmış maddeler. 2) Metallerin izabesinde fırında en üst kısımda toplanan ve yerine göre atılan veya özel işleme tabi tutularak inşaat kumu, kaldırırtaşı, cüruf çimentosu vb. imalatta kullanılabilen artık.

**DAYK:** 1) Kayaç çatlaklarına yerleşmiş genellikle tabla şeklindeki dolgu. 2) Gang.

**DİSEMİNE:** Genellikle sülfürlü minerallerin gang içine veya yantaşa ince taneler halinde serpilmiş hali.

**FLOTASYON:** Farklı yüzey özelliklerine sahip minerallerinden bir kısmını sulu bir bulamaç içerisinde yüzdürmek, diğerlerini çöktürmek yoluyla yapılan bir ayırma ve zenginleştirme işlemi.

**GANG:** 1) Bir cevher yatağında cevherle birlikte bulunabilen ve ekonomik değeri olmayan madde. 2) Damartaşı.

**GRAVİMETRİ METODU:** Yerkabuğu içinde bulunan yoğunluğu çevresine göre az veya yüksek bir kütle o yörenin yerçekimi ölçümlerinde farklılıklara sebep olması esasına dayanılarak yeryüzünün muhtelif noktalarında yerçekimi ölçülüp farklılıkların saptanmasıyla kabuk içinde mevcut olabilecek bir kütlenin tespitine dayanan jeofizik maden arama metodu.

**HİDROJENASYON:** Kömürün termik olarak reaktif parçalara ayrılması. Son denemelerde % 86,5 karbon içeren 100 g kömür üzerine 325 °C sıcaklıkta 400 atmosfer basınç altında tetralin ve kalay klorür tipi katalizörlerin varlığında 40 g hekzan, 18 g etan, 45 g kalıntı; kalıntının tekrar hirojenasyonunda 14 g hekzan, 5.5 g eter, 11 g benzen ve 18 g kalıntı elde edilmiştir. Hidrojenasyon petrole karşı bir alternatiftir.



**HİDROTERMAL MADEN YATAKLARI:** Arz kabuğu içine sokulmuş bir magma parçası olan intruzif kütlelerin soğuyup normal kristalleşerek katılaşması sırasında (pegmatitik fazdan sonra) hidrotermal fazda su ve uçucu madde bakımından zenginleşmiş bakiye eriyiklerin; (intrüf kütleden) çeşitli uzaklıklarda ve daha düşük sıcaklıklarda (400 °C'nin altında) oluşturduğu maden yatakları. Hidrotermal maden yatakları teşekkül sıcaklıklarına göre katatermal - (300-400 °C), mesotermal - (200-300 °C), epitermal - (100-200 °C) ve teletermal - (-100 °C) isimlendirilir. Hidrotermal cevher yatakları, cevher cinslerine görece: altın ve gümüş oluşumu, bakır ve pirit oluşumu, kurşun-gümüş-çinko oluşumu, gümüş-kobalt-nikel-bizmut-uranyum oluşumu, antimon-civa-arsenik-selenyum oluşumu, oksidik demir-magnezyum-mangan oluşumu, cevhersiz oluşum diye tanımlanır.

**İZABE:** Eritme, Eritilme, Ergitme.Yüksek tenörlü veya zenginleştirilmiş cevherden metallerin elde edilmesi ile ilgili yapılan işlemler. Metalurji.

**İZABE FIRINLARI:** Cevherlerin izabesinde kullanılan fırınlar. Bunlar;

1) Tekneli Fırınlar

a) Vater Jacket Fırını

b) Yüksek Fırın

c) Kupol Fırını

2) Alev Fırınları

a) Reverler Fırını

b) Siemens-Martin Fırını

3) Potalı Fırınlar

4) Elektrik Fırınları

a) Arklı

b) Dirençli

c) Endüksiyonlu (yüksek veya alçak frekanslı) fırınlar olmak üzere çeşitli sistem ve tiplerde kurulur.

**JİG:** Yoğunlukları farklı karışık maddelerin darbeli su veya hava akımları ile yoğunluklarına göre, tabakalar haline getirilerek ayrılmasını sağlayan düzen.

**KONSANTRE:** Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemine tabi tutulan ham cevherden ayrılması amaçlanan minerallerin zenginleştirilmesi suretiyle elde edilen ürün veya ürünler.

**KONVERTER:** 1) Uzun eksenine üzerine asılı, iç yüzü refrakter malzeme ile kaplı, oval veya silindirik şekilde olan ve yatay bir eksen etrafında dönerek boşaltma pozisyonuna getirilebilen özel pota. Potada metaller veya diğer malzemenin bir şekilden veya durumdan başka bir duruma dönüştürülmesi sağlanır. Kavurma konverteri ve eritme konverteri olmak üzere iki tipte yapılır. Kavurma konverterinde hava üflenerek, sülfürlü cevherin kükürt oranı düşürülür. Eritme, yani tasfiye konverterinde cihaz ısıtılmaz. Cihazın içinde bulunan erimiş maddeye hava üflenerek oksitlenme sağlanır ve bu suretle teşekkül eden ısı, maddeyi erimiş halde tutar. Konverter içinde pik demir Bessemer prosesi ile çeliğe, bakır matı blister bakıra dönüştürülür. 2) Dönüştürücü.

**LATERİT:** 1) İyi drene edilmiş rutubetli, tropik, subtropik bölgelerde teşekkül eden ayrıışmış kırmızı toprak. Lateritin silisyumu ayrıışmış ve özellikle demir ve aliminyum hidrositle konsantre olmuş bir muhtevası bulunduğundan uygun bir ortamda laterit demir, aliminyum, manganez veya nikel cevheri haline gelebilir. 2) Hindistan'da altere olmuş bazaltik kayaç.

**MAGMATİK KAYAÇLAR:** Magmanın yer kabuğu içinde (derinlik kayaçları) veya yeryüzünde (volkanik kayaçlar) soğuyup katılaşması ile meydana gelen kayaçlar. Magmatik kayaçlar dokularına, ihtiva ettikleri minerallere ve menşelerine göre isimlendirilirler. Bünyelerinde bulunan silis miktarına göre asit, bazik ve nötr diye bünyelerinde bulunan taş yapıcı minerallere göre dokusu büyük taneli olanlar granit, siyenit, diorit, gabro ve peridotit; dokusu küçük taneli olanlar riyolit (granit ve siyenit karşılığı), andezit (diorit karşılığı), bazalt (gastro karşılığı); dokusu camsı olanlarda sünger taşı, obsidiyan ve takilit diye isim alırlar.

**MANYETİK AYIRMA:** Farklı manyetik özellikteki mineral tanelerinin kuvvetli veya zayıf bir manyetik alandan geçirilirken, ayrılmalarını ve zenginleştirilmelerini sağlama işlemi.

**METAMORF MADEN YATAKLARI:** Magma ile ilgili veya sedimanter (tortul) maden yataklarının; sıcaklık, basınç değişimi, mekanik ve kimyasal etkiler sonucu bünyesinin değişmesi ile meydana gelen maden yatağı.

**METAZOMATİK:** Yüksek sıcaklıkta minerallerin kayaçlara kimyasal nüfuzu, yani mineraller ile yan kayaçlar arasında madde alışverişi sonunda kayaçların değişmesi olayı. Bu olay sonucu teşekkül eden maden yataklarına da metazomatik maden yatakları denir.

**MİNERAL:** Muayyen bir kimyasal formülle ifade edilebilen, kendine mahsus fiziki özellikler gösteren, yerkabuğunun tabii unsurlarından biri olan ve organik menşeli olmayan

madde. Mineraller genellikle kristal yapısında yani kendisini teşkil eden atomlar ve iyonlar, mineraloji ilminin kanunlarına uygun belirli kafes yapısı nizamında dizilmişlerdir.

**NABİT:** Tabiatıta saf olarak bulunan metalleri nitelendirmek için kullanılan sıfat. (nabit altın, nabit bakır gibi).

**ÖĞÜTME:** Boyutu düşürölmek istenen parçacıkların, en büyük boyutunun yaklaşık 5 mm'den daha az olduğu durumlardaki yüzey büyültme işlemleri. Her ne kadar teknik uygulamada her durum için geçerli olan kabullere varılmışsa da ilk yaklaşım olarak, öğütme aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

Kaba Öğütme	:5-0,5 mm arası
İnce Öğütme	:500-50 mikron arası
Çok ince Öğütme	:50-5 mikron arası
Kolloid Öğütme	:<5 mikron

**PELETLEME:** Tanelerin diğeri küçük taneler üzerinde yuvarlanarak büyüyüp bir araya getirilmesi şeklinde bir aglomerasyon işlemleri.

**PIROMETALURJİ:** Yüksek sıcaklıkta ergitme ve redükleme yoluyla metal veya alaşımlarının üretim tekniğı.

**PULP:** İnce taneli bir katı maddenin su içine dağılmasıyla ortaya çıkan karışım. Her pulpte bir kısım katı ve bir kısım su bulunur. Toplam pulp ağırlığı ve hacmi, su ve katı maddenin ağırlık ve hacimleri toplamına eşittir.

**REVERBER:** Yatay konumda çalışan, değışik boyutta imal edilebilen ve farklı metalurjik işlemlerde kullanılan fırın tipi. Reverber fırın bir eritme fırınıdır. Derin bir taban kısmı, yan duvarları, ön ve arka duvarı ve tavandan meydana gelmektedir. Fırın dikdörtgen bir prizma şeklindedir. Ön duvara yerleştirilmiş brölörler vasıtası ile ısıtırlar. Uzun alevli yakıtlar (gaz, akaryakıt veya pulvarize kömür) kullanılıp alevlerin şarjedilmiş olan malzemeyi yalaması arzu edilir. Tavan, alevlerin sağladığı ısı ile ısınmakta ve radyasyon yoluyla şarjı ısıtmaktadır. Yakıt veya yanma ürünleri ile fırın içindeki şarj arasında yok denecek kadar az reaksiyon olur. Yakıt, fırına gerekli ısıyı sağlamak amacıyla kullanılır ve temin ettiği ısı daha çok radyasyon yoluyla şarja geçer. Reverber fırından çıkan gazların sıcaklığı çok yüksektir. Bu yüzden reverber fırınların termik randımanları düşüktür.

**REZERV:** Bir maden yatağında ya da havzasında henüz işletilmemiş maden miktarının kısa vadede ekonomik olan ve belirlilik gösteren kısmı. Rezerv hem ekonomik açıdan, hem de varlığının belirliliğı açısından sınırlandırılmış olup, kaynağın ancak belirli bir bölümünü temsil

eder. Genel bir ifade ile rezerv, varlığı arama çalışmaları ile belirlenmiş ve işletilebilirliği değerlendirme etütleriyle saptanmış olan tüm kaynağın bir bölümüdür. Rezerv; görünür, muhtemel ve mümkün olmak üzere üçe ayrılmak suretiyle sınıflandırılır. Bu sınıflandırmanın dayandığı kriter, rezervin varlığının belirlilik derecesi, yani varlığı hakkında elde edilen bilgilerin yeterliliği ve duyarlılığıdır. Diğer bir ifadeyle rezerv faydalı, topuk ve faydasız olmak üzere 3 grupta toplanır. Jeolojik yapının verdiği imkan nispetinde yeryüzünden itibaren maden işletmecilik tekniğiyle işletilebilecek azami derinliğe kadar bulunan rezerve faydalı rezerv, çeşitli zorluklar nedeniyle üst katlarda bırakılmış rezerve faydasız rezerv denir.

**SEDİMANTER MADEN YATAKLARI:** Gerek fiziksel ve gerekse kimyasal olaylar nedeniyle çökelme sonucu meydana gelen maden yatakları (kömür, kayatozu, demir vb.)

**SELEKTİF FLOTASYON:** Çok sayıda mineral ihtiva eden cevherin flotasyonu sırasında bir tanesinin yüzdürülerek veya çöktürülerek elde edilmesi işlemi.

**SELEKTİF MADENCİLİK:** Maden yatağından zengin cevher kısımlarının dışarıya çıkarılıp fakir cevher kısımlarının yerinde bırakılması veya bunların ayrı ayrı üretilmesi suretiyle yapılan madencilik.

**SERTLİK:** 1) Mineralojide, minerallerin çizilmeye karşı gösterdiği direnç. Bunlar için ‘Mohs Cetveli’ kullanılır. 2) Teknikte sertlik denildiği zaman genellikle bir cismin içine diğer bir cismin gömülmesine karşı gösterdiği direnç anlaşılır. Böyle bir sertlik muayenesi hiçbir fiziksel özellik ifade etmez, fakat teknolojik bir değeri vardır.

**STRÜKTÜR:** 1) Jeolojide, bölgenin jeolojik yapısını oluşturan kayaçların durumları, özellikleri ve varsa deformasyonlarını ifade eden kavram. 2) Petrografide kayaç kitlesinin yataklanma, sürüklenme, birleşme, kırılma, kaynaşma gibi belirginliklerini açıklayan kavram.

**ŞİST:** İnce, paralel, tabakamsı yapısından dolayı yaprak şeklinde kolayca birbirinden ayrılabilen plakalardan oluşan kristalin kayaç. Şistler, genellikle makaslama kuvveti ve basınç altında yeniden kristalize olmuş sekonder kayaçlardır.

**ŞLAM:** 1) Toz halindeki cevher veya kömürün su ile karışmış şekli. 2) Bulamaç 3) Çamur.

**ŞEV:** Açık işletmede, iki basamak arasındaki eğik yüzey.

**TAVUKLAMA:** Cevher veya kömürün dış görünüşüne göre elle seçilerek veya küçük çekiçler kullanılarak ayrılması işlemi.

**TENÖR:** Cevherde bulunan veya cevherin zenginleştirilmesi veya işlenmesi sonucunda elde edilen ürün içerisindeki kıymetli elementin yüzdesel bir oran olarak ifadesi.

**TEKSTÜR:** 1) Bir kayacı teşkil eden parçalar veya kristallerin kompozisyonu, fiziksel yapısı ve görünüşü. 2) Betonda agregayı teşkil eden (çakıllı kum, taş kırığı vb.) parçacıkların karakteri, düzeni ve dokusu. 3) Doku. Tekstür (doku) ve strüktür (yapı) kelimeleri az veya çok değişik anlamda kullanılmakla beraber, esas olarak ‘Strüktür’ kelimesi yeryüzünde bir kayaç kitlesini nitelendirmek, ‘Tekstür’ kelimesi de bir parça kayaç numunesini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Bir kayacın strüktürü onun tabakalaşmış, kayganlaşmış, şistleşmiş veya breşleşmiş olduğunu, tekstürü ise onun kırıntılı, tortul veya kristalli veya camsı olduğunu ifade eder.

**TÜVENAN:** Maden ocağından çıkarılan ve herhangi bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmamış cevher veya kömür. Ham cevher.

**YÜKSEK FIRIN:** Pik demir üretiminde en çok kullanılan, üstten şarj edilen ve alttan boşaltılan dikey bir eritme fırını. Hava (veya diğer gazlar) fırın tabanına yakın yerden, alttan fırına üflenip, şarj kitlesi arasından yukarı doğru yükselir. Yukarıdan inen katı şarj maddesi ile yukarıya yükselen gazlar arasında kimyasal reaksiyonlar olur. Fırına yakıt verildiğinde, o da şarj ile birlikte üstten doldurulur. Yüksek fırınlarda yakıt olarak kok kullanılır. Fırındaki şarjın eriyip, taban kısmındaki haznede toplanması ve alttan alınması arzu edilir. Genellikle fırının en sıcak kısmı, hava borularının bulunduğu düzeyin biraz yukarisına rastlar. Bu bölgeye ergitme zonu denir. Yüksek fırınların termik randımanları yüksektir. Yüksek fırınların en iyi örneğini demir ve çelik ergitme tesislerinde kullanılan düşey fırın teşkil eder ve ortalama 28-30 metre yüksekliktedir. Bakır, kurşun, nikel ve çinko cevherlerinin ergitmesinde 5-6 metre yükseklikteki yüksek fırınlar kullanılır.

**ZPC (Zero Point of Charge):** Yüzey şarjını sıfır yapan pH derecesine ZPC denilir. ZPC değeri altındaki pH’larda katını yüzeyi pozitif, bunun üstündeki pH’larda ise yüzey negatif işaretlidir. Bu noktada ne çözüldüden katıya, ne de katıdan çözültüye iyon transferi olmaz. Ama yüzeydeki bu duruma şarjın sıfır noktası denilir.

**ZUHUR:** Yer kabuğundaki ve/veya bölgesel olarak sınırlanmış jeolojik yapıdaki belirli bir maden oluşumu. (Güngör ve Ark. 2005)

## **ÖZGEÇMİŞ**

### **Kişisel Bilgiler**

*Adı Soyadı:* Uyan YÜKSEL  
*Doğum Yeri ve Tarihi:* Cizre-01.01.1980  
*Mesleği ve Ünvanı:* Kimyager-Uzman  
*Adres:* Siirt Üniversitesi  
Meslek Yüksekokulu  
*Telefon:* 05076599140  
*Mail Adresi:* uyanyuksel@siirt.edu.tr

### **Eğitim ve Akademik Kariyer**

1992-1995 Mardin lisesi  
1998-2002 Dicle Üniversitesi Lisans (Kimya Bölümü)  
2002-2004 Dicle Üniversitesi Yüksek Lisans (Organik Kimya)  
2004- Dicle Üniversitesi Doktora (Analitik Kimya)

### **İş Deneyimi**

2007-2009 Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Kimyasal  
Analiz Lab. (Kimyager)  
2009- Siirt Üniversitesi Meslek Yüksekokulu (Uzman)