

T. C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü

29467

# KONVERTER CÜRUF ve OKSİTLİ BAKIR CEVHERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Berrin ZİYADANOĞULLARI

DOKTORA TEZİ

(KİMYA ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR

HAZİRAN - 1993

T.C.

DICLE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

DIYARBAKIR

Bu çalışma, jürimiz tarafından.....KİMYA.....

Anabilim Dalı'nda DOKTORA Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri üyesinin Ünvanı, Adı Soyadı

Başkan

: Prof. Dr. Mustafa Özcan Nusbekyan

üye


: Doç. Dr. Alzaddin Çulaklı O. Çulaklı

üye

: Doç. Dr. Recep Ziyadanogulları Bayındır

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

..16.1.07.1 1993



Ünvanı, Adı Soyadı

Prof. Dr. Zeki TEZ

Enstitü Müdürü

**TESSEKKÜR**

Doktora öğrenimim esnasında, tez konusu önererek yardım ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım sayın hocam Doç.Dr.Recep ZİYADANOĞULLARI'na teşekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Deneysel çalışmalarında analizlerimi yaparak yardımcı olmaya çalışan Yrd.Doç.Dr.Ömer YAVUZ'a, yardımlarını gördüğüm tüm arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Berrin ZİYADANOĞULLARI

Haziran 1993

## AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, bakır ve kobalt bakımından önemli bir kaynak olan konverter cüruf ve oksitli bakır cevherinden bu elementleri kazanmaktır.

işlemin esasını sülfürleme ve sülfürleme sonucu elde edilen örneklerin kavrulmasıyla bu elementleri sülfat bileşiklerine dönüştürme oluşturmaktadır. Kavrulan bu örnekler su ile işleme sokularak bakır ve kobalt  $\text{CuSO}_4$  ve  $\text{CoSO}_4$  şeklinde çözelti ortamına alınmışlardır. Çözeltiye bakır ve kobalt yanında bir miktar da demir geçmektedir.

Sülfürlemenin yüksek verimle yapılabilmesi için işlem otoklav ortamında yapılmıştır. Uygun sülfürleme koşulları belirlenerek kavurma sonucu elde edilen örneğin su ile işleme sokulmasıyla bakırın %96,7 ve kobaltın da %86,1 kadarının çözelti ortamına alınabildiği saptanmıştır.

Uygun koşullar belirlenerek bakır, kobalt ve demirin çözelti ortamına alınmasından sonra bu çözelti buharlaştırılarak bakır bakımından doymuş çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti 2,95 volt ve yaklaşık 0,4 amperlik akımla elektroliz edilmiştir. Elektroliz sonucu bakır çözülden ayrılarak Pt elektrot üzerinde toplanmıştır. Elektroliz bitiminde çözelti ortamında kalan kobalt ve demir çözücünün buharlaştırılarak uzaklaştırılması ile katı halde  $\text{CoSO}_4$  ve  $\text{FeSO}_4$  içeren örnek elde edilmiştir.

Bu örneklerin değişik sıcaklıklarda kavruarak demirin  $Fe_2O_3$  'e dönüştürülmesine çalışılmıştır. Demir  $Fe_2O_3$  'e dönüştürülürken, kobaltın da  $CoSO_4$  halinde bozunmadan kalabildiği sıcaklık değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu şekilde bir çalışmayla demirin  $Fe_2O_3$  'e dönüştüğü ve kobaltın  $CoSO_4$  halinde kalabildiği sıcaklık belirlenmiştir. Bu örnekler su ile işleme sokulduğunda kobalt çözelti ortamına geçerek demirden ayrılmıştır.

Böylece cevherden çıkılarak yüksek verimle bakır elementel halde, kobalt da  $CoSO_4$  şeklinde saf olarak elde edilmişlerdir.

**ÖZET**

Bu çalışmada kullanılan konverter cüruf ve oksitli bakır cevheri, "Ergani Bakır işletmelerin" den temin edilmiştir.

Ülkemizde henüz değerlendirilmeyen bu kütleler milyonlarca ton miktarlarda çeşitli bölgelerimizde atıl durumda bulunmaktadır. Bu cevherler içinde bulunan bakır ve kobalt miktarları küçümsenmeyecek düzeyde olup büyük bir ekonomik kayıp olarak değerlendirilmesi gerekir. Bu nedenle bu elementlerin ekonomik bir yöntemle kazanılmaları amaçlanmıştır.

Laboratuvar çalışmalarında kullanılmak üzere temin edilen konverter cüruf içindeki bakır %2,14, kobalt % 0,376 kadar, oksitli bakır cevherindeki bakır %1,98, kobalt ise % 0,142 kadar olduğu belirlenmiştir.

Daha önce yapılan araştırmalar sonucu oksitli bakır cevherinden flotasyonla bakır ve kobaltın zenginleştirilemediği ve konverter cüruftan flotasyonla ekonomik bir zenginleştirme işleminin yapılamadığı saptanmıştır. Bunun için bu çalışmada, konverter cüruf ve oksitli bakır cevherinde bulunan bakır ve kobalt, sülfat bileşiklerine dönüştürülüp çözünen tuzları halinde çözelti ortamına alınarak diğer safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır.

Bundan böyle daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiş optimum sıcaklık olan 600°C ve çeşitli sürelerde örnekler kavurma işlemine tabi tutularak sülfatlaşma oranları incelenmiştir. Bunun için önce oksitli bakır cevheri tabii haliyle-90 mesh'e kadar öğütülüp kavurma işlemine tabi tutulmuş, deney sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobaltın sırasıyla

%84 ve %70 oldukları saptanmıştır.

Bundan sonra değişik oranlarda konverter cüruf ve oksitli bakır cevherlerinin karışımından oluşan örneklerin kavru-  
maları incelenmiş ve uygun karışımın kavru-  
lması sonucu çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt miktarlarının %81 ve %52 oldukları belirlenmiştir.

Bu deneylerde çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt yüzdeleri düşük olduğundan, bundan sonra yapılan deneylerde otoklav ortamında yapılan sülfürleme işlemlerinden sonra elde edilen örnekler kavru-  
lması sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri incelenmiştir.

Bu düşüncelerin ışığı altında, önce oksitli bakır cevheri değişik oranlarda  $FeS$  ve  $H_2SO_4$  ile otoklav ortamında sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sülfürlenmiş örneklerin kavru-  
lması sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt oranlarının %91,5 ve %76,3 oldukları saptanmıştır. Bu deneyler sonucunda bakır ve kobalt veriminde belirgin bir artış olduğu da görülmüştür.

Daha sonra çeşitli oranlarda konverter cüruf ve oksitli bakır cevherleri karışımı aynı şekilde sülfürleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen örnekler kavru-  
lması sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt oranlarının %96,7 ve %86,1 oldukları saptanmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarla konverter cürufun aynı koşullar altında yapılan sülfürleme işlemlerinden elde edilen örneklerin kavru-  
lması sonucu çözeltiye alınan bakır ve ko-

balt oranlarının aynı düzeylere ulaştığı saptanmıştır. Ayrıca konverter cürufun hava atmosferinde yapılan sülfürleme işlemleri sonucu elde edilen örneklerin kavrulmasıyla çözeltiliye alınan kobalt oranının %57 seviyesinde olması, sülfürleme işleminin, otoklav ortamında yapılmasını gerektirmektedir.

Bu şekilde çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt içeren çözelti bakırca doymuş çözelti elde edilinceye kadar buharlaştırılmıştır. Bu çözeltide kobalt konsantrasyonuna yakın oranda demir de bulunduğu saptanmıştır. Bu çözelti 2,95 voltluk sabit bir potansiyel de yaklaşık 0,4 Amperlik akım şiddeti altında elektroliz yapılmıştır. Elektrolizde Pt elektrotlar kullanılmıştır. Elektrolize çözeltinin mavi rengi pembe oluncaya kadar devam edilmiştir. Bu işlem sonucu katotta bakır saf bir şekilde toplanırken kobalt ve demirin tümü çözelti ortamında kalmıştır. Bu çözelti buharlaştırılarak, bir miktar sülfürik asit ile birlikte  $CoSO_4$  ve  $FeSO_4$  katı örneği elde edilmiştir.

Bu örnekler 600°C, 625°C, 650°C, 675°C ve 700°C'de kavurma işlemine tabi tutulmuştur. 650°C civarındaki kavurma sonucu pratik olarak kobaltın tümü  $CoSO_4$  halinde kalırken demir  $Fe_2O_3$ 'e dönüşmüş, kobalt çözelti ortamına alınarak demirden ayrılmıştır.

Böylece cevherden çıkararak bakır saf bir şekilde elementel olarak ve kobalt da  $CoSO_4$  halinde elde edilmiştir.



## SUMMARY

The converter slag and oxidized copper ore used in this study were provided from "Ergani Copper Works".

Great quantity of this mass which hasn't been used yet, exists in various regions in our country. The quantity of copper and cobalt contained in these ores can not be underestimated and this can be considered as a big economical loss from the point of the country. Due to this, it was aimed to recover these elements by an economical method.

The quantity of copper in converter slag used in laboratory studies was % 2,14, cobalt % 0,376 and copper found in oxidized copper ore was % 1,98, cobalt % 0,142.

The enrichment of oxidized copper ore carried out by the flotation technique in the previous studies was unsuccessful and for converter slag used by the same technique was not economical. Because of this reason, in this study copper and cobalt in the converter slag and oxidized copper ore were converted to  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{CoSO}_4$  and passed into the solution thus, was removed from the other impurities.

Since the most appropriate roasting temperature was found to be  $600^\circ\text{C}$ , subsequent experiments were carried out at that temperature but at various period of time.

To do these experiments, oxidized copper ore was roasted after being ground under 90 mesh and at the end of the

experiment, the copper and cobalt which were put into solution were found to be %84. and %70. respectively.

After these experiments, various quantity of converter slag and oxidized copper ores were mixed and roasted and put into solution. The amount of the copper and cobalt were found to be %81. and %52 respectively.

Since the percentage of copper and cobalt put into solution was low the other experiments were carried out in a autoclave for sulfidized process and then the samples were roasted and carried out into solution and the results were examined. Taking these into consideration, first of all oxidized copper ore were sulfidized in a autoclave by taking various quantity of FeS and  $H_2SO_4$ . These samples was roasted and the percentage of copper passed into solution was found to be %91,5 and cobalt %76,3 At the end of these experiments, it was seen that there was a significant increase in copper and cobalt.

After that, the combination of converter slag and oxidized copper ores was sulfidized in the same way and the samples obtained were roasted and put into solution. The quantities of copper and cobalt obtained were %96,7 and %86,1 respectively.

It was found out that the amount of copper and cobalt reached to the level which was the same of the one done with converter slag previously. In addition to this converter slag was sulfidized in air condition and then roasted and put into

solution and the quantity of cobalt put into solution was found to be %57. Due to this, sulfidization process must be carried out in the autoclave.

The solution contained copper and cobalt was vaporized until the saturated copper solution obtained. In this solution as well as cobalt concentration nearly the same ratio of iron concentration was also found. This solution was electrolyzed under 0,4 A. current at 2,95 V constant potential. During the electrolysis process Pt electrodes were used. The electrolysis process continued until the blue colour of the solution turned into pink.

At the end of the process, pure copper collected in cathode and all cobalt with iron stayed in the solution. This solution was evaporated and in the residue, some  $H_2SO_4$ ,  $CoSO_4$ ,  $FeSO_4$  were found. This sample was roasted at 600°C, 625°C, 650°C, 675°C and 700°C.

When it was roasted at 650°C all the cobalt remained as  $CoSO_4$ , whereas iron converted into  $Fe_2O_3$ . The cobalt was put into solution and separation of iron was provided.

In this way, pure elemental copper was obtained from the ore whereas cobalt was obtained as  $CoSO_4$ .

## İ Ç İ N D E K İ L E R

## Sayfa

1. GİRİŞ .....	1
1.1. Kavurma işlemi .....	3
1.1.1 Seçici Sülfatlama .....	7
1.1.2. Ferrit Oluşumu .....	8
1.1.3. Klor ile Sülfürlü Cevherlerin Klorlanması .....	9
1.1.4. Kavurma işleminin Kinetiği .....	11
1.1.5. Bakır Sülfürün Kavrulması .....	12
1.1.6. Magnetik Kavurma işlemi .....	15
1.1.7. Bakır ve Kobalt Sülfür Konsantrelerinin Kavurma Reaksiyonu .....	15
1.1.8. Sıcaklığın Etkisi .....	19
1.1.8.a. Bakır Bileşikleri .....	20
1.1.8.b. Kobalt Bileşikleri .....	20
1.1.8.c. Demir Bileşikleri .....	20
1.1.9. Hava Miktarının Etkisi .....	21
1.1.10. Alıkonma Süresinin Etkisi .....	22
1.2. Bakır Hakkında Genel Bilgiler .....	24
1.2.1. Bakırın Hidrometalürjisi .....	24
1.2.1.a. Doğal Bakır (Elementel Bakır) .....	26
1.2.1.b. Oksitli Bakır Mineralleri .....	26
1.2.1.c. Sülfür Mineralleri .....	29
1.2.2. Çözeltiden Bakır Kazanılması .....	31
1.2.2.a. Kimyasal Çöktürme .....	31
1.2.2.b. Elektrolitik Çöktürme .....	33

1.3. Kobalt Hakkında Genel Bilgiler .....	35
1.3.1. Kobalt Yataklarının Oluşumu .....	35
1.3.2. Kobalt Kazanma Yöntemleri .....	36
1.3.2.a. Kobaltın Ana ürün Olarak Kazanıldığı Yöntemler.	36
1.3.2.b. Kobaltın Yan ürün Olarak Kazanıldığı Yöntemler.	38
1.3.3. Kobaltın Zenginleştirilmesi .....	39
1.3.4. Çözeltiden Kobalt Saflaştırılması .....	39
+3	
1.3.4.a. Fe <sup>+3</sup> iyonunun Çöktürülmesi .....	40
1.3.4.b. Kobalt Hidroksit Çöktürülmesi .....	41
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	42
3. MATERYAL ve METOT .....	44
4. BULGULAR .....	49
4.1. Direk Kavurma işlemi .....	49
4.2. Otoklavda Sülfürlemeyle Elde Edilen Örneklerin Kavrulması .....	54
4.3. Çözeltiden Bakır, Kobalt ve Demir Ayrılması.....	66
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....	76
ŞEKİLLER .....	79
KAYNAKLAR .....	95
ÇİZELGE LİSTESİ.....	96
ŞEKİL LİSTESİ .....	
ÖZGEÇMİŞ .....	

## 1. GİRİŞ

Bu çalışma, ülkemiz ekonomisine katkısı olması açısından atıl halde bulunan konverter cüruf ve flotasyon yöntemi ile zenginleştirme işleminin yapılamadığı oksitli bakır cevherinden bakır ve kobalt kazanılması amacıyla yapılmıştır.

Ülkemizin çeşitli bölgelerinde bulunup henüz değerlendirilmeyen milyonlarca ton konverter cüruf ve oksitli bakır cevherleri bulunmaktadır. Konverter cüruf içeriğinde % 2-8 bakır, % 0,2-0,8 kobalt, % 2-3 kükürt, %45-55 demir, %20-30 silis ve % 6-10 kadar da kalsiyum ve magnezyum bulunmaktadır. Deneylerde kullanılan oksitli bakır cevherinde de % 1,98 bakır ve % 0,14 kadar da kobalt saptanmıştır. Analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi konverter cüruf ve oksitli bakır cevherleri içeriğinde bulunan bakır ve kobalt değerleri bakımından önemli kaynak olduğunu göstermektedir. Günümüzde binde mertebesinsinde bulunan bakır cevherleri ekonomik bir şekilde üretime açık tutulmaktadır. Bu çalışmada değerlendirilmesi düşünülen örnekler çok daha fazla bakır içermektedirler. Bu nedenle atıl halde bulunan bu kütlelerin ekonomik bir şekilde kazanılarak değerlendirilmeleri büyük bir önem arz etmektedir. Bu düşüncelerin ışığı altında bakır ve kobalt kazanılması için ekonomik ve endüstride uygulanabilir bir yöntem geliştirilmesi düşünülmüştür.

Ayrıca bakır ve kobaltın endüstrideki önemi ve ülkemizde sınırlı miktarlarda bulunan bakır ve kobalt içerikli cevherlerin değerlendirilmesi gözönüne alınırsa konunun önemi daha

iyi anlaşılır.

Bu çalışmada uygulanan yöntemin diğer yöntemlere nazaran önemli bir avantajı, işlemin ara basamağında yan ürün olarak üretilen  $\text{FeSO}_4$  bileşiğinin elde edilmesidir. "GAP" 'ın devreye girmesiyle birlikte artan  $\text{FeSO}_4$  ihtiyacı da karşılanabilir. Ayrıca bakır ve kobaltın çözelti fazına alınmasında çözeltiliye yabancı iyonların çok az geçmesi yani saf denilecek ölçüde bakır ve kobalt çözeltilisinin elde edilmesi sonraki saflaştırma işlemleri açısından da bir başka önemli avantaj oluşturur. Şöyle ki cevher içeriğinde çok fazla miktarda bulunan demirin işlem sonucu bakır ve kobalt çözeltilisine ne kadar az geçerse bakır ve kobalt ayırmasını o ölçüde avantajlı hale getirir. İleride daha geniş bir biçimde değinileceği gibi demirin çözeltili ortamında fazla oranda bulunması bakırın elektrolitik verimini düşürmekte ve elektroliz sonucu geriye kalan çözeltiliden kobalt ve demirin ayrılmasını oldukça zorlaştırmaktadır.

Konuya açıklık getirmek açısından kavurma işlemi, bakır ve kobalt hakkında genel bilgiler üzerinde de durulacaktır.

### 1.1. Kavurma işlemi

Cevherlerden metallerin kazanılmasındaki işlemlerde kavurma önemli bir yer tutar. Kavurma; özellikle cevher hazırlama veya zenginleştirme ile genel metal kazanılmasını kapsayan metalürjik bir işlem olarak tanımlanabilir. Bu yöntem sıcaklığa ve koşullara bağlı olarak yapılan bir ısıtmadır. Kavurmadan sonra cevherin metal bileşimi bir sonraki işlem için kimyasal olarak uygun hale gelir. Kavurma işlemleri genellikle yükseltgeme, sülfatlaştırma veya klorlaştırma şeklindedir. Yükseltgeme çoğunlukla sülfür halinde bulunan bakır, kurşun ve çinko gibi metallerin ekstraktif metalürjisinde çok yaygın bir şekilde kullanılır. Kavurma; konsantrelerin veya cevherlerin sülfür miktarının bir kısmının yükseltgenmesi ve metal sülfürün bir kısmının metal oksitlere ve sülfür oksitlerine dönüşümü ile karakterize edilir.

Kavurma istenilen işleme uygun olarak belirlenen herhangi bir yönteme uygulanabilir.

Yükseltgeyici kavurma, sülfürlerin oksijenin bir kısmı ile yanması veya yer değiştirmesidir.

Sülfatlayıcı kavurma, mangan ve uranyum cevherlerinde olduğu gibi metal sülfürlerini veya metal oksitlerini metal sülfatlarına dönüştürmek suretiyle genellikle liç için ön bir hazırlıktır.

Klorlaştırma işlemi, yükseltgen ya da indirgen koşullar altında bazı metalleri uçucu klorür bileşiklerine dönüştürmek için yapılır.



Seçimli kavurma, cevher içerisinde istenilen metalleri uçucu metal klorürlerine dönüştürmek suretiyle yapılan ayırmadır. İşlem sonunda bu uçucu metal klorürleri karbon üzerinde metalik halde toplanırlar. Bu işlem özellikle oksitlenmiş bakır ve bakır-nikel cevherleri için ve Sb, Bi, Co, Au, Pb, Pd, Ag ve Sn gibi metal cevherlerine uygulanır.

Magnetikleştirme işlemi, magnetik ayırma için hematiti magnetite indirgeme ile gerçekleştirilir.

Karbürleme işleme, titanyum ve zirkonyum cevherlerinin klorlaştırılmasıyla kömür ve hava ile karbürlerine dönüştürmek için yapılır.

İndirgeyici kavurma, liç veya eritme işleminden önce oksitleri metale indirger.

Karbonat kavrulması, krom gibi sert metalleri cevherlerinden suda çözünen bileşikleri oluşturmak suretiyle ekstrakte etmek içindir.

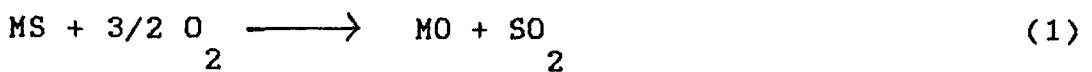
Buharlaştırarak kavurma, bizmut cevherlerinde kullanıldığı gibi  $As_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$  ve  $ZnO$  gibi uçucu oksitleri diğer metallere ayırmada kullanılır.

### Sülfürlü Cevherlere Uygulanan Kavurma İşleminin Termodinamiği

#### Temel Reaksiyonlar

Sülfürlü cevherlerin kavrulmasında yer alan çok önemli reaksiyonlar şunlardır.

i) Metal sülfürlerin okside yükseltgenmesi



ii) Metal sülfat ve  $SO_3$ 'in oluşması ve ayrışması



Burada M: Cu, Zn, Pb, Ni veya Co olabilir. (1) nolu reaksiyon genellikle 500-1000°C arasında gerçekleşir. Reaksiyonlar Tablo 1'de verilen reaksiyon ısılarından görüldüğü gibi çok ekzotermiktir.

Çizelge 1. Çeşitli Kavurma Reaksiyonları için Reaksiyon Isıları

$FeS$	$+$	$2 \frac{3}{4} O_2$	$=$	$1/2 Fe_2O_3$	$+$	$2 SO_2$	$\Delta H_{298}$	$= - 250$ kcal
$ZnS$	$+$	$3/2 O_2$	$=$	$ZnO$	$+$	$SO_2$	$\Delta H_{298}$	$= - 110$ kcal
$Cu_2S$	$+$	$3/2 O_2$	$=$	$Cu_2O$	$+$	$SO_2$	$\Delta H_{298}$	$= - 95$ kcal

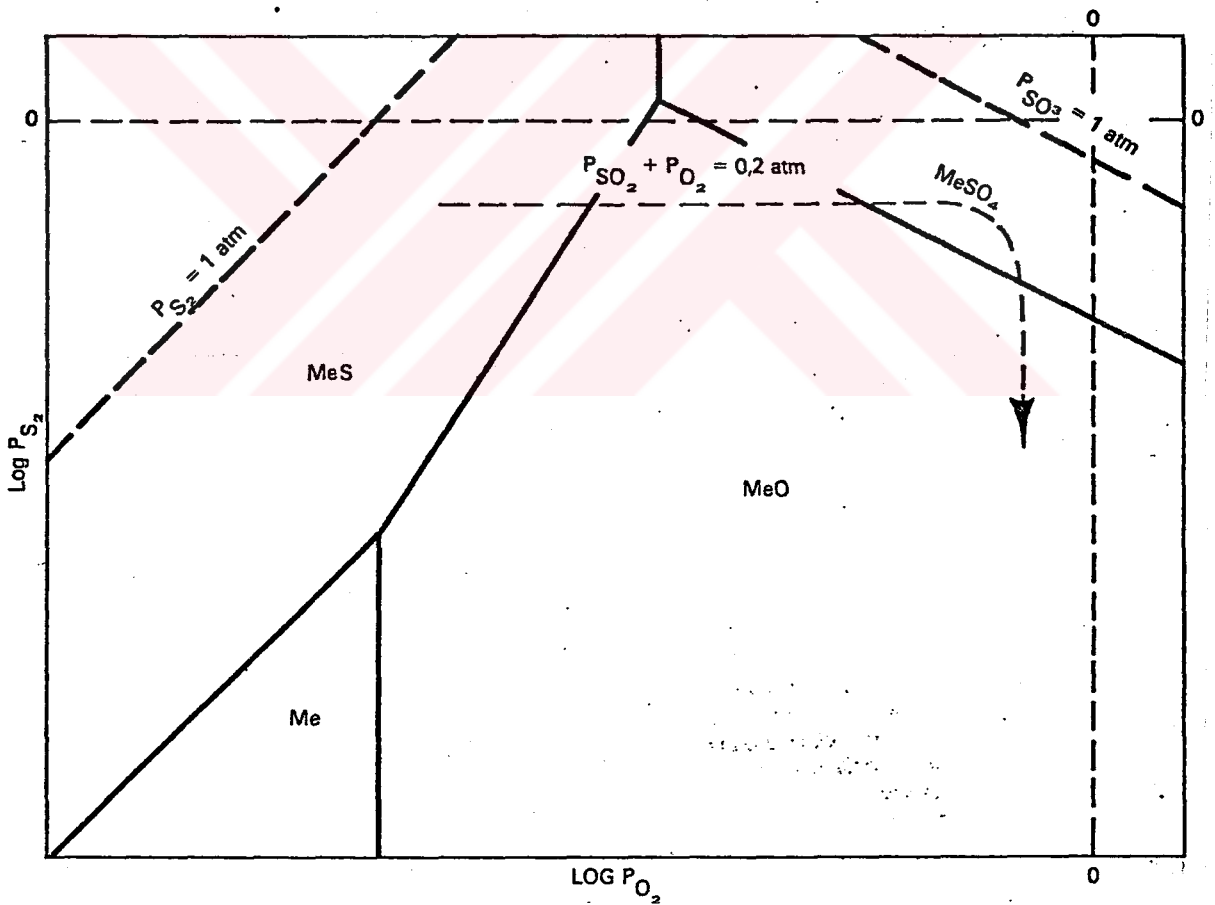
(3) nolu reaksiyon tersinirdir ve termodinamik olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Reaksiyon metal oksit yüzeyi tarafından katalizlenir. (2) nolu reaksiyona ilaveten sülfat oluşması aşağıdaki gibi  $SO_3$ 'li reaksiyonla da gerçekleşebilir



Kavurma için gerekli şartlar M-S-O üçlü sistemindeki denge ilişkileri ile anlatılabilir.

Fazlar kuralına göre sabit sıcaklıkta, minimum üç kondense faz ve bir gaz fazına sahip olunması gerekir.

Fazlar kuralına göre sabit sıcaklıktaki bir üçlü sistem için bir gaz fazı ile dengede bulunan bir kondense faz iki serbestlik derecesi verir. Böylece faz ilişkileri herhangi iki fazın kısmi basıncı kullanılarak iki boyutlu bir diyagramda gösterilebilir (Şekil 1).



Şekil 1. M-S-O Sistemi için Sabit Sıcaklıktaki Faz Diagramları

### 1.1.1 Seçici Sülfatlama

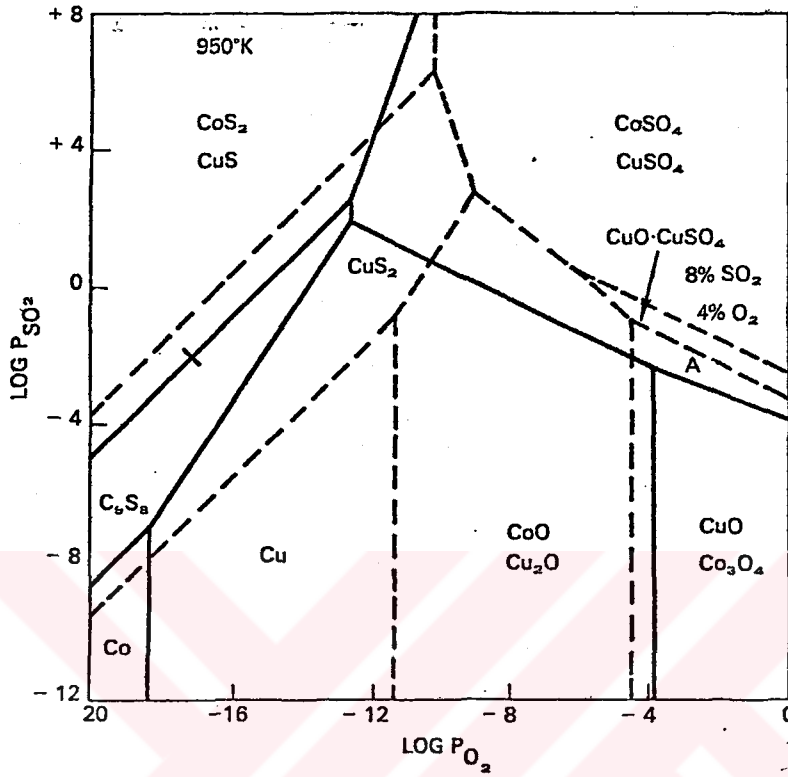
Bazı sülfür mineralleri uygun koşullar sağlanarak havada kavrulduğu zaman metal sülfürlerin bir kısmı suda çözünebilir sülfatları halinde diğerleri ise suda çözünmeyen oksitlerine dönüştürülerek seçici bir ayırma yapmak mümkündür. Bu,  $\text{CuSO}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in birbirinden ayrılması için çok iyi bir yöntemdir. Sülfatların oluşumu genellikle düşük sıcaklıklarda olur.

950°K'da CO-S-O sistemleri için faz diyagramlarından bakır ve kobalt sülfürlerin % 8  $\text{SO}_2$  ve % 4  $\text{O}_2$  bileşimli kavuru-  
cu gaz ile bakır ve kobaltın suda çözünebilir sülfatlarını oluşturduğu görülüyor (Şekil 2).

Böylece bakır ve kobaltın ayrılması için "A" alanındaki kavurma işlemi yapılarak suda çözünmeyen  $\text{CuO}$  ve suda çözünebilir  $\text{CoSO}_4$  oluşturulur.

$\text{CaSO}_4$  -  $\text{CuO}$  (veya  $\text{NiO}$ ) ve  $\text{MnSO}_4$  -  $\text{Cu}$  (veya  $\text{NiO}$ )'ün karışımları için sülfatlama işleminde nikel ve bakır sülfatlarının  $\text{CaSO}_4$  ile katı çözelti oluşturmadığı görülüyor. Böylece 800-900°C arasındaki sıcaklıklarda  $\text{MnSO}_4$  'daki nikel ve bakır sülfatlarının katı çözeltisinin fazla olduğu;  $\text{MnSO}_4$  olmadığı durumlarda  $\text{CuO}$  uygun koşullar altında kavrulduğu zaman oksisülfatlarına dönüştüğü gözlenmiştir.

$\text{MnSO}_4$  ortamında katı sülfat çözeltisinin oluşması  $\text{CuSO}_4$  'ın aktivitesini düşürür, bundan dolayı da oksisülfat oluşmaz.



Şekil 2. 950<sup>0</sup>C'de Co-S-O ve Cu-S-O Sistemleri İçin Faz Diagramları

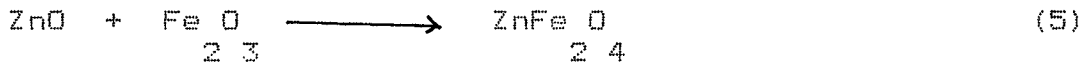
Mangan, bakır ve nikelin oksitlerini içeren cevherlerin sülfatlayarak kavrulmasında manganın seçici olarak sülfatlanması ancak mangan sülfat çözeltisinde bakır ve nikelin suda çözünebilen sülfatlarının oluşturulmasıyla mümkün olur. Bu metallerin sülfürlü cevherlerinin sülfatlanması da bu yöntemle yapılır.

### 1.1.2. Ferrit Oluşması

Sülfürlü konsantrelerin kavrulmasındaki amaç seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liçe uygun kalsin oluşturmaktır. Kavurma işleminde

metal ile birlikte bulunan demir gözünmeyen ferrit oluşturarak metal miktarlarının verimini düşürür.

Çinko sülfürün kavrulmasında;

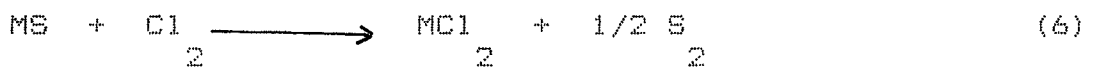


Fe<sup>+3</sup> lerin oluşması orijinal cevherin fiziksel yapısına büyük oranda bağlıdır. Cevher FeS ve ZnS ayrı fazlarından oluşuyorsa, bunlar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZnO ayrı fazları oluşturmak üzere yükseltgenecektir ve ferrit oluşumu yavaşlayacaktır.

Cevher ZnS'deki FeS'ün katı gözeltisi ise oluşan oksitler karışarak ferrit oluşumunu arttırır. Ferrit oluşmasını önlemek için uygun kavurma koşullarının tespit edilmesi ve M-S-O, Fe-S-O, M-FeO ve Fe-M-S-O sistemlerinin gizilmesi gereklidir.

### 1.1.3. Klor ile Sülfürlü Cevherlerin Klorlanması

Sülfürlü cevherler için uygulanan kavurma işlemlerinde SO<sub>2</sub> yayılması ile meydana gelen gevre sorunları sülfürlü cevherlerin işlenmesi için alternatif yöntemlere yöneltilir. Bu yöntemlerden ilginç olan biri elementel kükürt ve uçucu olmayan metal klorürlerinin oluşturulmasıyla metal sülfürlerin doğrudan klorlamasıdır.

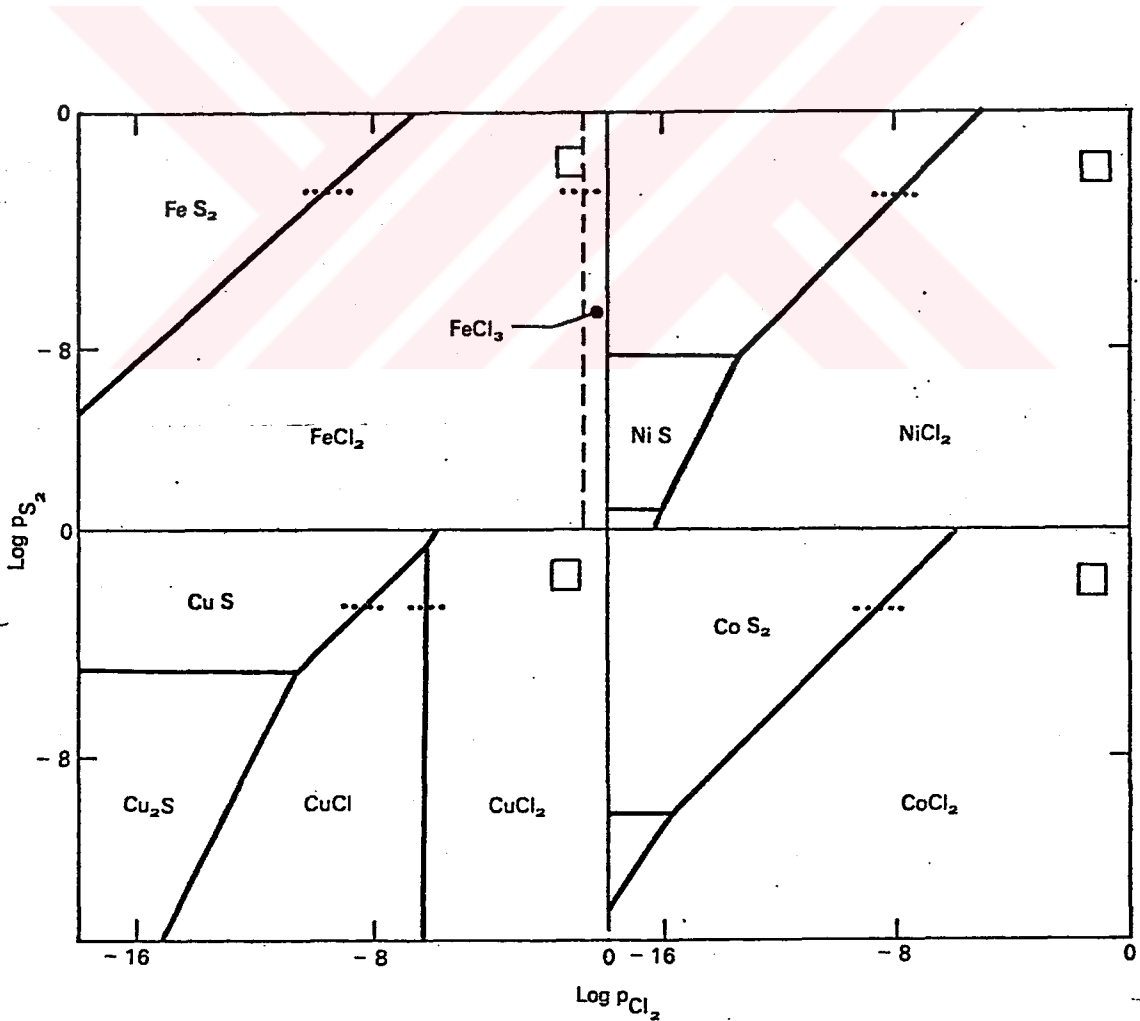


Böylece kükürt elde edilebilir.

Pilgrim ve Ingraham tarafından yapılan araştırmada; konsantredeki demir, kobalt, bakır ve nikel sülfürlerinin

aktivitelerini birim kabul ederek termodinamik olarak demirin tümünün hematite ve sülfürün de saf olarak elementel kükürde dönüştürülmesinin mümkün olduğunu göstermişlerdir. Geriye kalan metallerin pirometalorjik işlemlerden daha çok hidrometalorjik ayırmaya uygun olan klorürleri karışımıdır. Demir ile birleşmiş olan klorün demir, kobalt, nikel ve bakır sülfürleri için tekrar kullanılabilirliğini belirtmişlerdir.

600°C de Fe-S-Cl, Co-S-Cl ve Cu-S-Cl sistemleri için faz diyagramları Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 3. 600 C'de Fe-S-Cl, Co-S-Cl, Ni-S-Cl ve Cu-S-Cl Sistemleri için Faz Diyagramları

#### 1.1.4. Kavurma işleminin Kinetiği

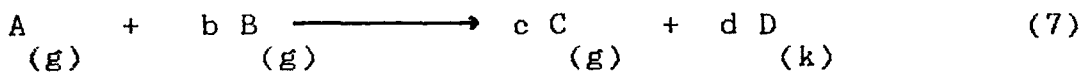
Kavurma işleminin mekanizması bir kaç aşamayı kapsar. Önce, oksijen sülfür yüzeyi üzerinde adsorplanır. İkinci olarak oksijen sülfür iyonu üzerinde bulunan elektronları yakalar ve mineralin örgü birimine yerleşir. Nötralleştirilmiş kükürt birimleri diğer oksijen molekülü ile birlikte adsorplanır. Oluşan  $SO_2$  desorplanır ve mineral yüzeyindeki sülfürü terk ederek difüze lenir ve reaksiyon devam eder. Adsorpsiyonun rolü kimyasal aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonu hızlandırmaktır.

Sülfat oluşması genellikle dış reaksiyon bölgesinde ve oksit tabakasının soğuk kısmında yan bir reaksiyon olarak meydana gelir.

Bir reaksiyonun mümkün olup olmadığını önceden anlamak için termodinamik serbest enerji ve entalpi verisi kullanılabilir, ısı değişimi hesaplanabilir ve maksimum verimin ne olacağı tahmin edilebilir. Termodinamik veri bir gereklilik sağlar fakat yeterli değildir. Ancak reaksiyonun olup olmadığını önceden belirleyen bir koşuldur. Reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması için; aktivasyon enerjisi, hız sabiti gibi parametrelerin bilinmesi faydalı olabilir.

#### Temel Basamaklar

Kavurma işlemi gaz - katı tipindeki bir reaksiyondur.



Oksitleyici kavurmada reaktan gaz A oksijendir ve gaz ürünü (g)



C ise  $SO_2$  dir. B metal sülfür, D ise metal oksittir. Sülfatlayıcı kavurmada A gazı  $SO_3$  dür veya  $SO_2$  ve O<sub>2</sub> karışımıdır. C yoktur. B ve D ise sırasıyla metal oksit ve metal sülfattır.

Bu işlemler bir kaç ara basamak gerektirebilir. Ara basamaklar şunlardır;

Bulk fazı ve reaksiyona giren katı parçacığının yüzeyi arasında gaz reaktanların ve ürünlerin kütle transferi,

Reaksiyona giren gaz ürünlerinin, katı bir reaksiyon ürününün gözeneginden geçmesi veya kısmi olarak reaksiyona girmiş bir katının gözeneginden geçmesi.

Gaz reaktanların katı yüzeyine adsorpsiyonu ve katı yüzeyinden gaz ürünlerinin desorpsiyonu.

**Adsorbe edilmiş gaz ve katı arasındaki gerçek kimyasal reaksiyon**

Kavurma işleminde kinetik veri olarak; dış kütle transferi, gözenek difüzyonu, adsorpsiyon - desorpsiyon ve kimyasal reaksiyon dikkate alınmalıdır. Reaktanın gözenek boyutu dağılımı, özgül yüzey alanı ve gözenekliliği parametrelerinin reaksiyon hızına etkisi olduğu gözlenmiştir.

#### 1.1.5. Bakır Sülfürün Kavrulması

$CuS$ 'ün  $500-700^{\circ}C$  arasında kavrulmasıyla  $Cu_2S$  ile  $Cu_2O$ 'e dönüşür.  $Cu_2O$ ,  $Cu_2O$ 'in oksidasyonunda ara ürün olarak meydana gelir. Burada sülfürün sülfata direk dönüşmesinin mümkün olmadığı görülmüştür.





Ortama metalik toz demir veya piritin küçük miktarlarda ilave edilmesi CuS'ün oksidatif kavurma hızını arttırır. Demirin hızlandırma etkisi, düşük sıcaklıklarda daha fazla belirginleşir ve sülfat oluşumu ön plana çıkar. Bir araştırmaya göre Kalkolitin oksidasyonunda ürünün gaz veya katı halde difüzyonu hız kontrollü olduğu, başka bir araştırma sonucuna göre kimyasal reaksiyonun  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{O}$  arayüzeyinde hız kontrollü olduğu belirtilmiştir.

Cu<sub>2</sub>S'ün 750-950°C'de yapılan oksidasyon kinetiği çalışmalarında; oksidasyon reaksiyonlarının, oluşan ürünle sınır tabakaları arasında ısı ve kütle transferi ile kontrollü olduğu gözlenmiş ve detaylı bir model geliştirilmiştir. Sülfürün çoğunu CuSO<sub>4</sub>'a dönüştürmek için kalkopirit stokiyometrik oranda kireç ile karıştırılarak yuvarlatılmış bir pellet haline getirilmiştir. Pellet 500-600°C'de kavrulmuştur. Kavurma esnasında sülfür minerallerinin oksidasyonunda reaksiyona girmeyen pellet çekirdeğinin ara yüzeyden ayrılması önemlidir. Sıcaklığın kontrol edilmesi ferrit oluşumunu önlemek için çok önemlidir (aynı zamanda kükürt elde etmek için). Başlangıçta pelleti çevreleyen gaz tabakası arasında oksijen transferi hız kontrolüdür. Pirit küllerinden bakırı kazanmak için yapılan kavurma işleminde 680-700°C'de akışkan yatak koşulları altında bakırın selektif sülfatlanmasında; reaksiyon oldukça yavaş yürüdüğü buna karşın alkali sülfatların ilavesi ile hızlandığı görülmüştür.

Kirlilik problemlerinden sakınmak için konvansiyonel eritme saflaştırma yöntemlerine alternatif olarak liç işlemi uygulanır. Kalkopiritin akışkan yatakta  $SO_2$  atmosferi altında kavrulmasıyla; bakırın çoğu çözünen sülfat bileşiğine dönüştüğü ve ferrit oluşumunun azaldığı görülmüştür.

### 1.1.6. Magnetik Kavurma işlemi

Magnetik kavurma işlemi düşük tenörlü demir cevherlerine uygulanmalıdır. Magnetik olmayan demir cevherleri magnetik oluşturmak üzere ya indirgeyici ya da hematit oluşturmak üzere yükseltgeyici kavurma ile magnetit hale dönüştürülebilir

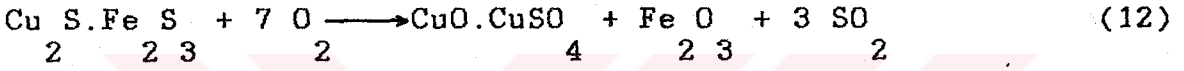
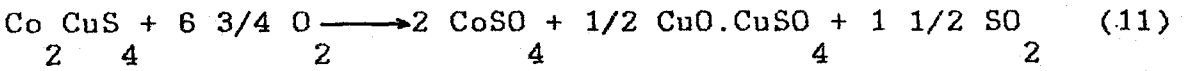
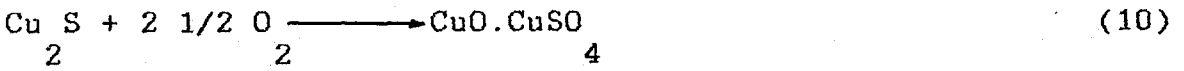
Magnetik kavurma hızı üzerine gaz bileşimi, sıcaklık ve pellet yoğunluğunun etkisi incelenmiş ve  $500^{\circ}C$ 'nin altında çekirdeklenme etkisi görülmüştür.  $500-900^{\circ}C$  arasındaki sıcaklıklarda hematitin kontrollü indirgenmesi için  $CO/CO_2$  karışımları kullanılarak ve hematite silika ilave edilince reaksiyon hızının arttığı görülmüştür. Silika ilavesi hematitin sinterleşmesini önler (1).

### 1.1.7. Bakır ve Kobalt Sülfür Konsantrelerinin Kavurma Reaksiyonları

Esas sülfür kalkosit ( $Cu_2S$ ) dir. Karolit ( $Co_2CuS_4$ ), bornit ( $3Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ ) ve kalkoprit ( $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ ) de çeşitli miktarlarda bulunmaktadır, fakat prit yoktur. Konsantrelerde biraz da malahit [ $Cu_3CO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ] bulunmaktadır.

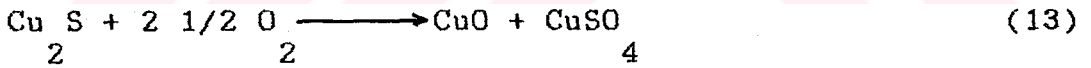
bu konsantrelerin işlenmesinde esas metalürjik problem kalsinden  $H_2SO_4$  elde etmek, liç çözeltilerine kirlilik buluşmasını önlemek ve demiri çözünmeyen oksit bileşiklerine

dönüştürerek bakır ve kobaltın çözeltilmeye alınmasıdır. Kalkosit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )'nin optimum koşullarında kavrulmasından elde edilen ürünlerin ( $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) kararlı olduğu gözlenmiştir.

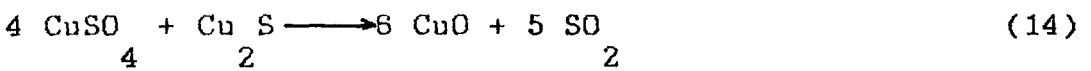


#### Kalkositin Kavurma Reaksiyonları

675-680°C sıcaklıklarda  $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$  bileşiği kararlıdır, fakat 350-450°C sıcaklıklarda aşağıdaki reaksiyona göre sülfat oluşması olabilir.

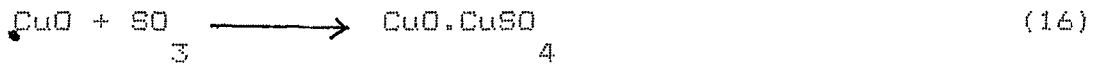


Kavurma kalkositin yüzeyinde oksijen adsorpsiyonuyla meydana geldiği varsayılabilir. Merkeze doğru difüzyonla yayılır. Konsantrasyonun parçacık büyüklüğü uygun olduğundan difüzyon reaksiyonu engellemez. Sülfat oluşma reaksiyon hızı; sıcaklık artmasıyla artar, fakat aşağı yukarı 420°C'de başlayan diğer reaksiyon tarafından yavaşlatılır.

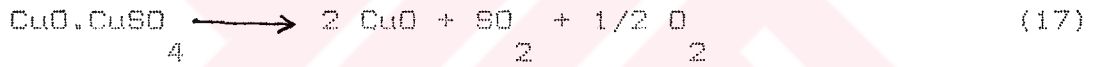


Bu reaksiyon 420°C ile 540°C arasında oluşur. 500°C'de reaksiyon maksimum hıza ulaşır. (13) nolu reaksiyona göre

oksijen adsorpsiyonuna engel olan  $\text{CuSO}_4$  tabakası oluşur. (14) nolu reaksiyonda açığa çıkan  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  tabakasına nüfus eder ve sıcaklığın yükselmesiyle aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.



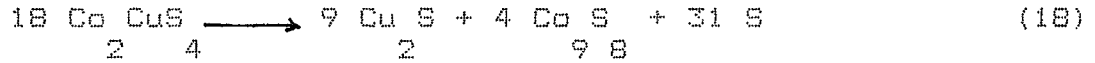
(15) nolu reaksiyon  $500^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde meydana gelir ve  $650^\circ\text{C}$ 'de maksimuma ulaşır.  $\text{SO}_3$ 'ün oluşması malahitin bozunmasıyla (13), (14) nolu reaksiyonlarda oluşan  $\text{CuO}$  tarafından katalizlenir.  $725^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde  $\text{CuSO}_4$  aşağıdaki gibi bozunur.



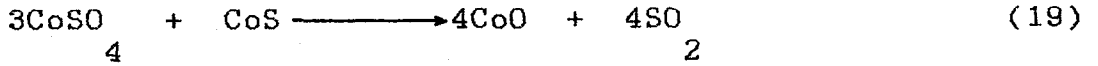
$800^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde  $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün oluşması, sıcaklık ve oksit miktarındaki artmadan meydana gelir.

### Karolitin Kavurma Reaksiyonları

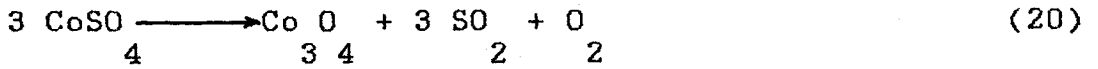
Karolit önce aşağıdaki reaksiyona göre bozunur.



$\text{Cu}_2\text{S}_3$  kalkosit gibi davranır. Önce  $300^\circ\text{C}$ 'de sülfat oluşması direkt meydana gelir,  $450^\circ\text{C}$ 'de maksimuma ulaşır. Oksijen kobalt-sülfüre bağlanır  $\text{Co}_3\text{S}_8$  bileşiği arada oluşur. Sıcaklık  $470^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında  $\text{CoS}$  ve  $\text{CoSO}_4$  arasında aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



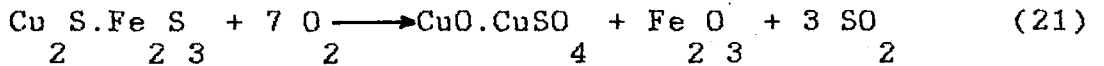
indirek sülfat oluşması 15 nolu reaksiyonda oluşan  $\text{SO}_3$  ile  $550^\circ\text{C}$ 'de başlar.  $650^\circ\text{C}$ 'de maksimum olur.  $\text{SO}_3$  ile  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoSO}_4$  ü oluşturur.  $\text{CoSO}_4$  'ın bozunması  $725^\circ\text{C}$ 'de başlar fakat  $825^\circ\text{C}$ 'de reaksiyon henüz tamamlanmamıştır.



Teorik olarak  $950^\circ\text{C}$ 'nin altında  $\text{Co}_3\text{O}_4$   $\text{CoO}$ 'e dönüşmez. Optimum kavurma koşullarında elde edilen kalsinlerde  $\text{CoO}$  gözlenmemiştir.

#### Kalkoprit ve Bornit'in Kavurma Reaksiyonları

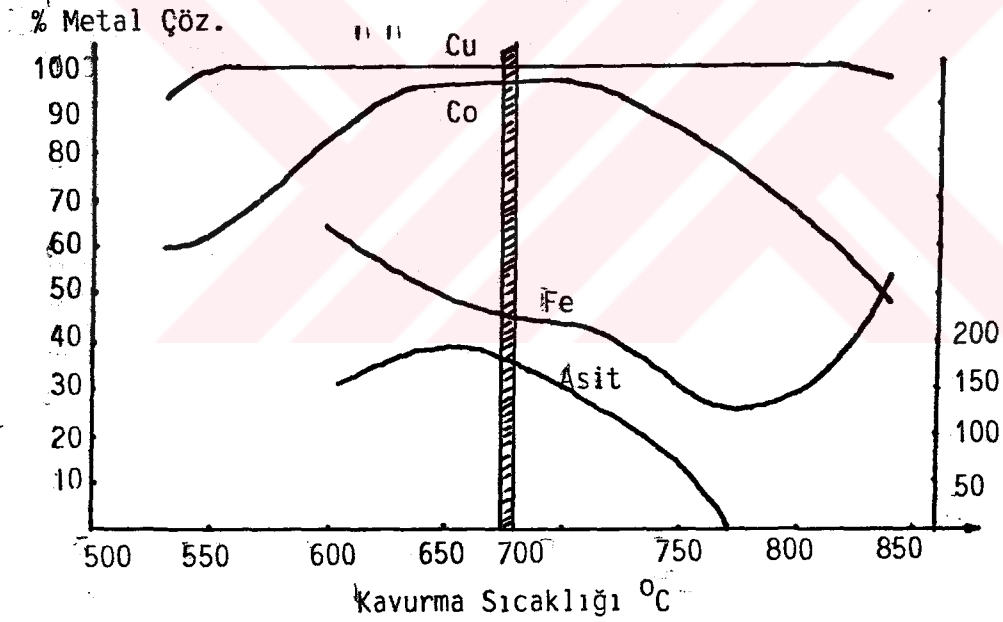
Bu sülfürler ikinci derece önemli bileşiklerdir. Kalsinde çok fazla demir vardır ve reaksiyonlar demir bileşiklerinin çözünürlüğünden dolayı önemlidir. Kalkoprit ve Bornit aşğıdaki sülfatlama reaksiyonlarına göre  $500^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde bozunur ve  $625^\circ\text{C}$ 'de maksimuma ulaşır.



Kavurma işlemi kalkosite nazaran daha zordur ve (21)nolu reaksiyon daha karmaşık görünmektedir.  $\text{FeSO}_4$  oluşabilir, oluşan  $\text{FeSO}_4$   $720^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kararlıdır. Çok yükseltgen koşullar olmazsa hava ile  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yerine  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oluşur, hatta indirgen koşullarda  $\text{FeO}$  oluşur. Kalkoprit ve Bornitteki bakır kolayca  $700^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde çözünmeyen bakır ferritlerini oluşturur.

### 1.1.8. Sıcaklığın Etkisi

Deneyler 540°C ile 850°C arasındaki sıcaklıklarda yapılmıştır ve endüstriyel işlemler için 675-680°C seçilmiştir. Bu sıcaklıkların seçilmesinin nedeni 14 nolu reaksiyona göre 540°C'nin altında akışkanlık olmadığı, 850°C'nin üzerinde elde edilen kalsinde Cu O oluşmasından dolayı yapışkanlık artmaktadır.



Şekil 4. Farklı Sıcaklıklarda Kavrulmuş Kalsindeki Cu, Co ve Fe'in Asidik çözeltilerdeki Yüzde Çözünürlüğü

Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda kavrulmuş kalsindeki Cu, Co ve Fe'in asidik çözeltilerdeki yüzde çözünürlüğünü gösteriyor. Nispeten düşük demir çözünürlüğü ve yüksek bakır,



kobalt çözünürlüğü elde etmek için konsantrelerin optimum kavurma sıcaklığını ve kalsinden net asit üretimini de göstermektedir.

#### 1.1.8.a. Bakır Bileşikleri

Cu S'den yüksek sıcaklıklardaki kararlılıklarına göre sınıflandırılan  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ ,  $2 \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$  ve  $\text{CuO}$  bileşik-leri elde edilir. Tümü asit çözeltilerinde çözünebilir.  $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$  bileşiği  $600^\circ\text{C}$  ile  $700^\circ\text{C}$  arasında oluşur.  $820^\circ\text{C}$ 'ye kadar sıcaklıkta kavrulmuş kalsinlerde bakırın çözünürlüğü %97-98 arasındadır. Yalnız bu sıcaklıkta çözünmeyen ferritler oluşmaktadır.  $540^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan kavurmada sülfürler tamamen kavrulmadığından bakırın çözünürlüğü azalmaktadır.

#### 1.1.8.b. Kobalt Bileşikleri

$640^\circ\text{C}$ 'nin altında  $\text{CoS}$ 'ün kavrulması tam değildir. Kalsin-deki kobaltın çözünürlüğü çok düşüktür.  $640^\circ\text{C}$  ile  $740^\circ\text{C}$  ara-sında  $\text{CoSO}_4$  oluşur ve oluşan kalsinde kobaltın çözünürlüğü %93-95 arasındadır.  $720^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde sülfat (20) nolu reak-siyona göre  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün oluşmasıyla kısmi olarak bozunur.

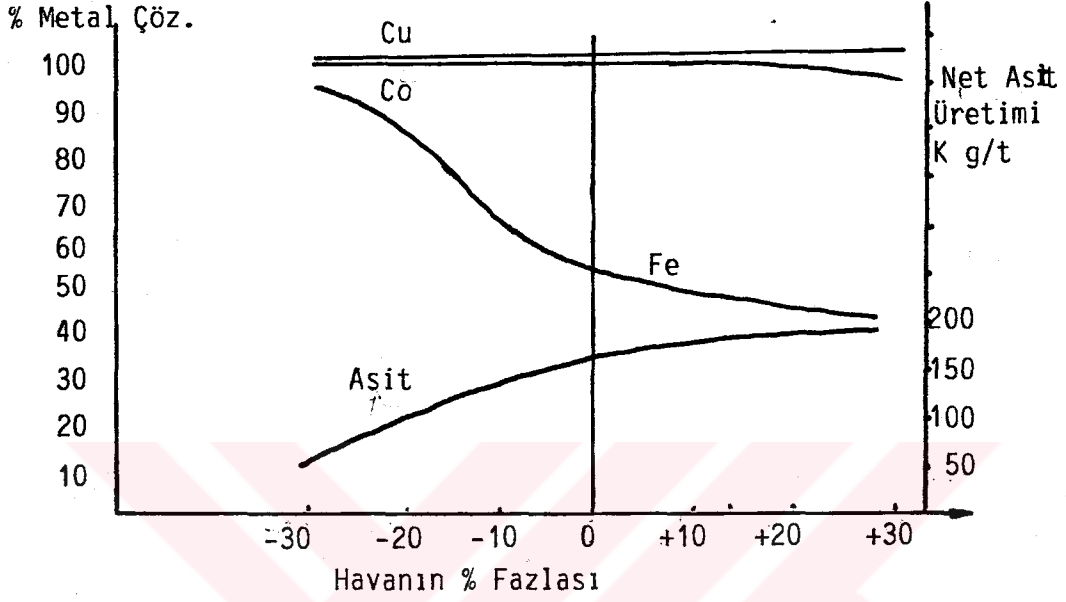
#### 1.1.8.c. Demir Bileşikleri

Demir bileşikleri oldukça fazla miktardadır. Gangda bu-lunan oksit bileşikleri ve kavrulmuş sülfürlerden elde edilen çözünen veya çözünmeyen bileşikleri arasında sınır çizilemez. X-ray yöntemiyle % 1-2 demiri belirlemede çok fazla etkili değildir. Şekil 4' de gösterilen egride demirin çözünürlüğü gösterilmektedir. Kavurma  $600^\circ\text{C}$ 'de yapıldığı zaman özütlemeyen

sonra kalsinde çözünen demir Fe (II) şeklindedir ve  $Fe(SO)_2$  'ün oluşmasının nedeni olabilir. 600°C'nin üzerinde kavurma yapıldığı zaman, 680°C'de demir çözünürlüğü az, 720°C'de ise çözünürlük sabit kalır. Belirlenen sıcaklıkta,  $FeSO_4$  'den  $Fe(SO)_2$  'ün oluşması mümkündür. Taneciğin merkezinde indirgen koşullar baskındır ve  $Fe_2O_3$  yerine FeO olur. Bu yüzden demir hala çözünebilir. 720°C'de ise FeO,  $Fe_2O_3$  'e yükseltgenir. 770°C'nin üzerinde kavurma yapıldığı zaman, asit özetlemesinde demir bileşiklerinin çözünürlüğü kalsinde FeO oluşmasından dolayı artar.

#### 1.1.9. Hava Miktarının Etkisi

Konsantrelerin sülfatlayıcı kavurma işlemlerinde Fe'in  $Fe_2O_3$  'e dönüşmesi için hava gereklidir. Kavurma işlemlerinde hava miktarının etkisi incelenmiştir. Şekil 5 ve 6'da bu araştırmaların sonuçlarını göstermektedir. Fluo katıların sülfatlayıcı kavurmalarında havanın %30 fazlası gerekmektedir. Şekil 5'de kalsindeki sülfatın azalmasını ve Şekil 6  $SO_2$  gazının artmasını göstermektedir. Uygun koşul olmayınca  $SO_2$  'den  $SO_3$  oluşamaz ve sülfat oluşması yavaşlar. Şekil 5 kalsinde net asit üretimi ve bakırın çözünürlüğündeki değişmeyi de göstermektedir. Hava miktarı azalınca bakırın çözünürlüğü çok fazla değişmez, kobalt çözünürlüğü biraz artar. Havanın % 5-30 eksikliğinde ise aynı nedenden kobalt gibi demirin çözünürlüğü artmaktadır. Havanın eksikliği % 5'den daha büyük olursa, demirin çözünürlüğü  $Fe_2O_3$  'ün FeO'ye dönüşmesiyle artar.



Şekil 5. Havanın Etkisi ve Kalsindeki Cu, Co ve Fe'in Yüzde Çözünürlüğü

#### 1.1.10. Alıkonma Süresinin Etkisi

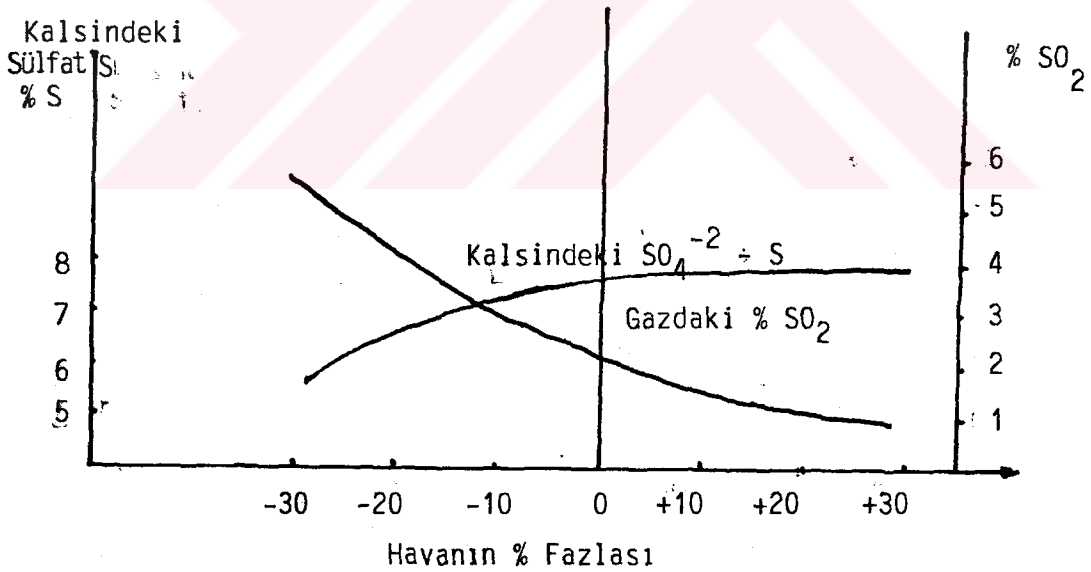
Alıkonma süresinde artma sülfatların bozunmasında artma meydana getirir. Bozunmadaki bu artış bakır ve kobalt sülfatlar için azdır, fakat  $FeSO_4$  için fazladır. Optimum kavurma süresi 3 saattir.

## SONUÇ

Optimum kavurma koşullarında; bakır ve kobaltın çözünürlüğü en fazla demirin çözünürlüğü en az olmalıdır ve kalsinden  $H_2SO_4$  kazanımı uygun olmalıdır.

Kalsinde bakır, kobalt ve demir bileşiklerinin belirlenmesi kavurma koşullarının karmaşıklığını gösterir.  $CuO \cdot CuSO_4$  bileşiği  $650^\circ C$ 'de kararlı ve  $CuO$ 'e bozunması  $675^\circ C$ 'de başlar.  $CuSO_4$   $735^\circ C - 780^\circ C$ 'lerde kararlıdır,  $785^\circ C$ 'de bozunmaya başlar.

Alıkoyma süresinin artmasıyla kobalt ve demir sülfatların bozunması parçacığın içinde yaygın olan indirgen koşullara bağlanabilir (2).



Şekil 6. Kalsindeki Sülfat Miktarının Havaya Bağlı Olarak Değişmesi

## 1.2. Bakır Hakkında Genel Bilgiler

Bakır; insanın ilk 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 devrimin sonundaki neolitik devir bakırın bulunduğu zamandır.

Bakır ve öteki madenler Kıbrıs ve Anadolu'da çıkarılmış ve Mısır Girit ve Mezopotamya'daki maden işçilerine sunulmuştur. Bakırın yabancı dillerdeki adı da "Kıbrıs" tan gelmektedir. (Yunanca Kyprious, Fransızca Cuiure, Latince Cuprum, İngilizce Copper, Almanca Kupfer) (3,4).

### 1.2.1. Bakırın Hidrometalürjisi

Bakırın hidrometalürjisi, 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 ya da bileşiminden dolayı ekonomik konsantrasyon yöntemleri ve pirometalürjik ekstraksiyona uygun olmayan bakır ihtiva eden materyaller için genellikle sınırlandırılmıştır.

Genellikle hidrometalürjik yöntemler, düşük tenörlü doğal bakırlar, oksitli ya da karışık mineraller olarak adlandırılan oksit-sülfür cevherlerine uygulanmaktadır. Bu materyaller işlem maliyetlerinin çok yüksek olmasından ya da bakırın

kazanılma veriminin düşük olmasından dolayı diğer konsantrasyon yöntemlerine göre uygun değildir. Oksitli minerallerin kazanılması için hidrometalürjik yöntemlerin birleştirilmesine, sülfürlü kısımların kazanılması içinde flotasyon yöntemleriyle birleştirme eğilimi vardır.

Bakır 15. yüzyılda Macaristan'da küçük ölçüde hidrometalürjik yöntemlerle özütlenmiş, bazı sahalarda da yaş yöntemlerle kazanılmıştır. Bu yöntemlerin uygulama alanı bulamaması metalürjik problemlerin karmaşıklığından değil, büyük hacimli çözeltiler 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 çözücüyle ekstrakte edilir, sonra altın ve gümüşün ekstraksiyonu için bir özütleme işlemi gerekir. Böyle bir işlemin karmaşıklığı ve maliyeti, kıymetli metallerin kazanmasını garanti etmeyecek kadar yüksek olursa genellikle pirometalürjik yöntemler uygulanır.

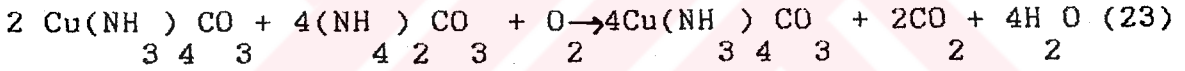
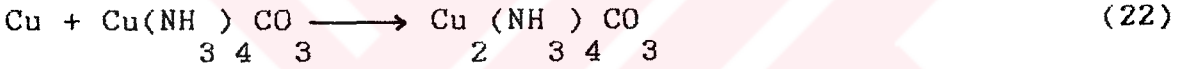
Genelde gang mineralleri ya silisli ya da çoğu kez daha az dolomit veya kireç taşı halindedir. Dolomit veya kireç taşı gangı doğrudan doğruya asidik çözücülerle ayrılmaktadır. Bu çözücüler bakır üzerinde selektif bir etkisi yoktur. Uygulamada ticari önemi olan üç çözücü bulunmuştur. Bunlar  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$  -  $Fe(SO_4)_3$ ,  $NH_3$  -  $(NH_4)_2CO_3$  dir.  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$  ve  $HNO_3$

ve bunların çeşitli kombinasyonları da ticari olarak önerilmiş fakat bunların kullanımı genellikle pilot tesis ve laboratuvar koşullarında sınırlandırılmıştır.

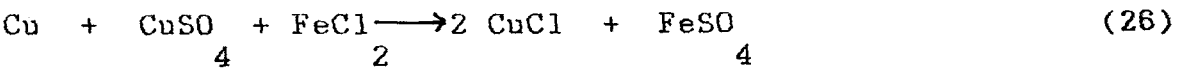
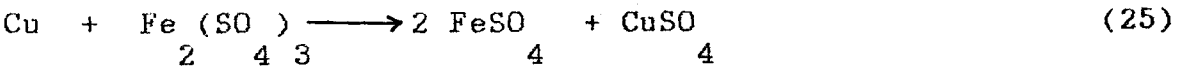
Ozütlemeyden önce kavurmayı içeren diğer işlemlerde az çözülen CuS mineralleri oksitlerine dönüştürülür.

### 1.2.1.a. Doğal Bakır (Elementel Bakır)

Amonyaklı  $(\text{NH})_4$   $\text{CO}_3$ , doğal bakır için temel bir çözücüdür. Çözünme sonucu  $\text{Cu}(\text{NH})_3$   $\text{CO}_3$  çözeltisi oluşur. Kompleksin hidrolizini önlemek için  $\text{NH}_4^+$ 'un aşırısı gereklidir. Bunun için amonyaklı  $(\text{NH})_4$   $\text{CO}_3$  kullanılır. Reaksiyonun tamamlanması için çözeltiden hava geçirilir. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



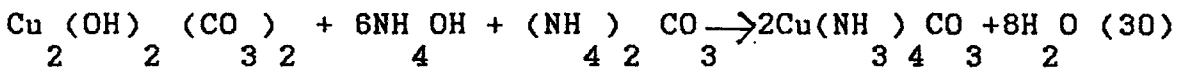
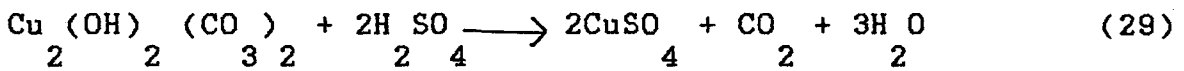
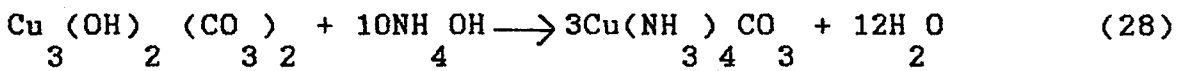
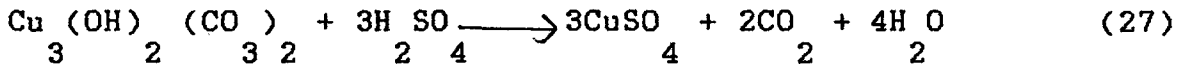
Bakır benzer şekilde diğer bileşikleriyle yükseltgenme indirgenme reaksiyonu verir. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



### 1.2.b. Oksitli Bakır Mineralleri

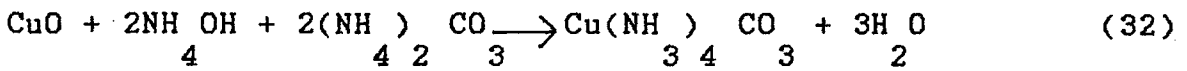
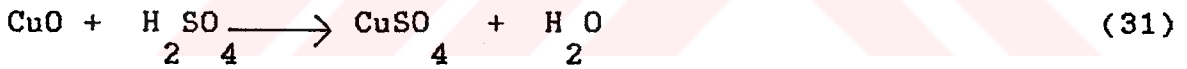
Azurit  $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$  ve melahit  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ , karbonatların bozulmasıyla oluşan  $\text{CO}_2$ 'in uzaklaştırılmasıyla geriye kalan bakır bileşiği seyreltik asitlerde kolaylıkla

çözünür. Amonyaklı çözeltilerde  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  tuzu oluşturmak üzere çözünür. Amonyak sadece reaksiyon için değil aynı zamanda hidrolizi önlemek için gereklidir. Tipik reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



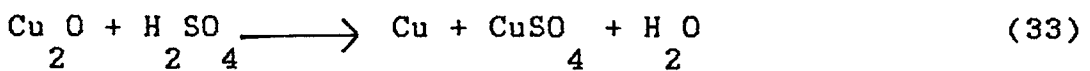
### Tenorit (CuO)

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



### Kuprit (Cu<sub>2</sub>O)

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



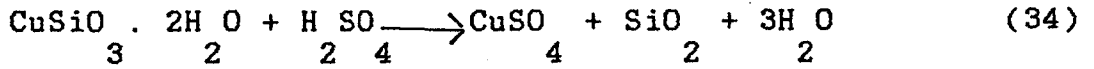
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  gibi yükseltgen maddeler elementel bakırın çözünmesini kolaylaştırır. Reaksiyon denklem(25)'te verilmiştir.



Yükseltgeyici maddeler bakırın çözünürlüğü ve çözünme hızını arttırmak için kullanılır.

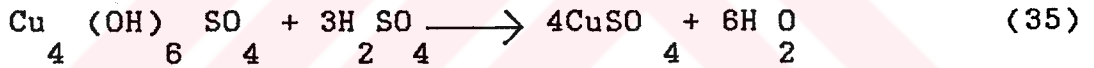
### Krisokolla ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

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 birçok bakır silikatin çözünürlük kimyası saptanmamıştır. Tipik bir reaksiyon aşağıda verilmiştir.



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

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



Oksitli cevherlerdeki bakır, hidrometalürjik yöntemle %98 oranında kazanılabilir.

Oksit cevherleri ile birlikte bulunan bazı sülfürler  $\text{FeSO}_4$  'ın liç maddesi olarak kullanılmasıyla ekstrakte edilirler. Bu çözücü sülfür mineralleri bölümünde ayrıntılı olarak incelenecektir.

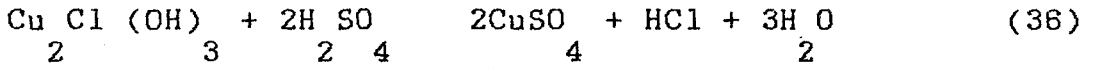
### Kalkantit ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

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.

### Atasamit [ $\text{Cu Cl (OH)}$ ]

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

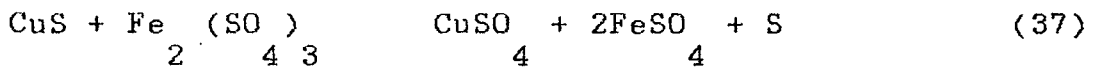


#### 1.2.1.c. Sülfür Mineralleri

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  $\text{HNO}_3 - \text{H SO}$  karışımı kullanılır.  $\text{H SO}$  ile  $\text{HNO}_3$  bozunmasından oluşan  $\text{NO}_2$  yükseltgeyici olarak sülfürleri yükseltger. Bu işlemler analitik amaçlar için laboratuvarında kullanılmakta fakat ticari olarak pek kullanılmamaktadır. Bazı bakır sülfürleri aşağıda verilmiştir.

#### Kovellit ( $\text{CuS}$ )

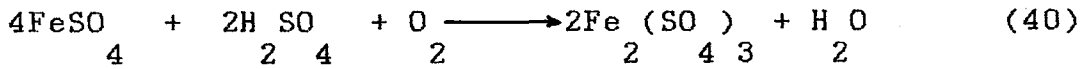
Kovellit aşağıdaki reaksiyona göre demir sülfatta çözünür.



Reaksiyon oda sıcaklığında yavaş yürür.



lerde,  $H_2SO_4$  oksitli bakır kısmını, demir sülfat ise sülfür kısmını çözer.  $H_2SO_4$  içinde belirli miktarda demir sülfat tuzları daima mevcuttur ve bu da bakır minerallerinin çözünmesini kolaylaştırır.  $FeSO_4$ 'ün yükseltgeyici özelliği yoktur. Fakat  $H_2SO_4$  li ortamda havayla  $Fe_2(SO_4)_3$ 'a yükseltgenir. Reaksiyon aşağıda verilmiştir.



### Özütleme Yöntemleri

Özütleme işleminde kullanılan yöntemler dört gruba ayrılır.

- 1- Yerinde liç
- 2- Yığın 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 gözönüne almak gerekir.

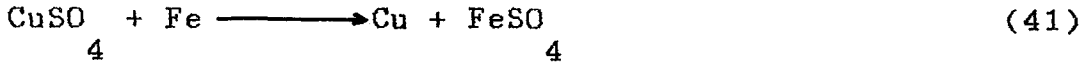
#### 1.2.2. Çözeltiden Bakır Kazanılması

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

##### 1.2.2.a. 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. Çeşitli indirgeyici maddelerle doğal gaz, kömür, kok kömürü gibi demir oksitlerinin indirgenmesiyle demir süngeri üretilmiştir. Kaliteyi artırmak için magnetik ayırma kullanılabilir. Pritler önemli ilgiye uğramaktadır. Çünkü hem demir süngerinin kaynağı hem de  $H_2SO_4$  üretimi için  $SO_2$  gazının kaynağıdır. Çöktürme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

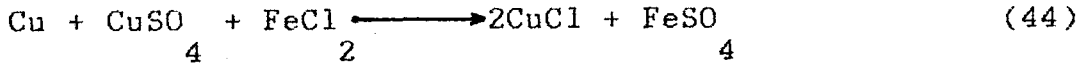


Böylece % 50 - 90 arasında değişen toz bakır elde edilebilir.

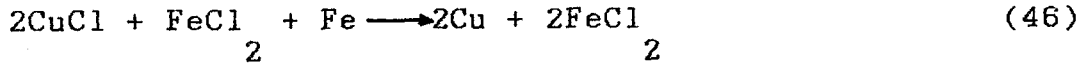
Çözeltideki serbest asit ve  $Fe^{+3}$  tuzları aşağıdaki reaksiyona göre demirin harcanması neden olabilir.



Çöktürme işlemleri, yerinde liç, yığın liç ve madensularından elde edilen çözeltilerden bakırı çöktürmek için başarılı bir şekilde kullanılır. Çözeltideki bakır, bakır (1) tuzları olarak bulunursa, demirin bir eşdeğergramı bakırın iki eşdeğergramının çöktürebilir. Klorür iyonları ortamında toz bakır,  $CuSO_4$  veya  $CuCl_2$ 'yi çözünürlüğü az  $CuCl$ 'e indirger.

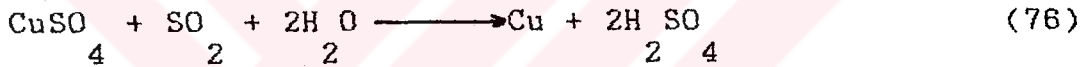


CuCl aşağıdaki reaksiyona göre çökebilir.



Çözeltiden bakır çöktürmek için H<sub>2</sub>S'de kullanılabilir. Fakat H<sub>2</sub>S'ün 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>'ü metalik bakıra indirger.



### Amonyak ile Çöktürme

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

#### 1.2.2.b. Elektrolitik Çöktürme

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

## Elektroliz

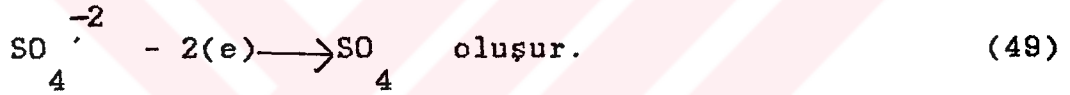
Elektroliz işleminde anotta yükseltgenme, katotta indirgenme meydana gelir. Bakır sülfat çözeltisinden elektrolitik bakır kazanmak için  $\text{CuSO}_4$  yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına uğrar

$\text{CuSO}_4$  'deki  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları;

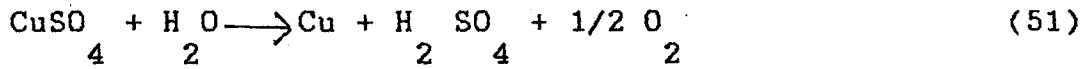
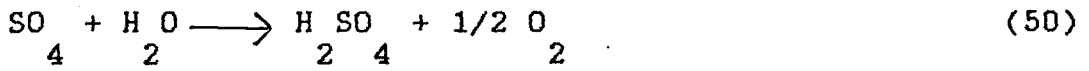
Katotta



Anotta



Sülfat radikali kararlı değildir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oluşturmak üzere  $\text{H}_2\text{O}$  ile reaksiyona girer ve aşağıdaki reaksiyona göre  $\text{O}_2$  meydana gelir.



Reaksiyonuna göre reaksiyon endotermiktir (5).

### 1.3. Kobalt Hakkında Genel Bilgiler

Kobalt'ın ilk bulunuşunun, Milattan önce 2250 yıllarına rastladığı ve Perslerin renkli canları kobalt ile boyadıkları daha sonra M.Ö.1500 yıllarında Mısırlıların kobalt kullandıkları bilinmektedir. Bundan sonra Bizans ve Rönesans sanat eserlerinde kobalt mavisi olarak ortaya çıkana dek kobalt'ın kullanıldığını gösteren bir kanıta rastlanılmamaktadır.

ilk kez 1735 yılında İsveçli araştırmacı G.Brend tarafından belirlenen kobalt 1780'de Bergman tarafından yeni bir element olarak tanımlanmıştır. Bunu izleyen yıllarda, kobalt kimyası hızla ilerlemiş ve 1900'lerde kobalt-krom-tugsten gibi yüksek sıcaklıklara dayanıklı alaşımların üretilmesiyle kobalt metalürjisinde önemli gelişmeler başlamıştır.

Kobalt, yüksek sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklı alaşımların yapımında vaz geçilmez bir metaldir. Bu özelliği nedeniyle, savaş araç ve gereçleri, uzay araçları ve elektronik endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bunun dışında yüksek alan şiddetli mıknatıs, boya ve seramik endüstrisinde de önemli miktarda kullanılan bir metaldir.

#### 1.3.1. Kobalt Yataklarının Oluşumu

Oluşum itibariyle kobalt yatakları, primer ve sekonder olmak üzere iki ana grupta toplanabilir. Bunlara ek olarak metal veya oksit halde kobalt içeren göktaşları da ayrı bir oluşum olarak zikredilebilir.



Primer kobalt cevherleri, Magnetik differansiyasyon ve hidrotermal oluşum sonucu meydana gelmişlerdir. Sekonder kobalt yatakları olarak da kimyasal ayrışma sonucu oluşan yataklar ile suların taşıdığı kobalt söylenmektedir.

Kobalt yatakları, cevher yatağının içerdiği minerallerin cinsine göre dört grupta toplanabilir.

Kobalt sülfürlü yataklar

Kobalt arsenitli yataklar

Kobalt sülfö-arsenitli

Kobalt oksitli yataklar

kobalt sülfürlü yataklar, ekseriyetle corrolite, linnaeite ve sregenite gibi kobalt sülfür minerallerini içermektedir Kobalt arsenitli yataklar, smoltite, safflorite ve skutterucite gibi kobalt arsenit minerallerini içermektedirler. Sülfö arsenitli kobalt yatakları, kobaltite, gersclorffite ve ferrokobaltite gibi sülföarsenitli minerallerden oluşmaktadırlar Kobalt oksitli yataklarda ise çoğunlukla asbolite, heterojenite, sphaerokobaltite, stainierite ve erythrite gibi oksit kobalt mineralleri bulunmaktadır.

### 1.3.2. Kobalt Kazanma Yöntemleri

#### 1.3.2.a. Kobaltın Ara ürün olarak kazanıldığı yöntemler.

##### Belçika Kangosu Yöntemi

Bu bölgede görünen yüksek dereceli oksit kobalt cevherleri ile düşük dereceli sülfür kobalt cevherlerinden, kobaltın kazanılması, kobalt olaşımı şeklinde üretim ve elektrolitik üretim olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Her iki üretim

halinde ise doğrudan doğruya elektrik fırınlarına gönderilmektedir. Elektrik redüksiyon fırınlarından beyaz ve kırmızı alaşım elde edilmektedir. Kırmızı alaşım, elektrik fırınlarına geri gönderilmekte, beyaz alaşım ise sülfürik asit ile alınmakta ve gözeltiye geçen bakırlı kısım, demir tozu ile göktürülerek bakır alınmaktadır. Geriye kalan kısım içindeki demir bazik sülfat şeklinde kireç ile göktürülmektedir. Sıcak sodyum karbonat ilavesiyle de bazik kobalt karbonat göktürülerek dönül fırınlarda, kobalt, oksit halinde kalsine edilmektedir.

Elektrolitik kobalt üretiminde ortam PH'sı 5,8'de amonyum sülfat ile geçirgenlik sağlanmaktadır. Katot elektrik fırında hafif oksitleyici ortamda eritilir. Böylece Zn uçurulur. Kükürt, kireç ve kalsiyum karbür ile giderilir. Saf kobalt elde edilir.

Düşük tenörlü kobalt cevherlerinde ise önce sülfür konsantresi flotasyon ile alınmaktadır. Bu toplu sülfür konsantresinde kobalt tenörü % 1-3'e yükselmektedir. Sülfatlaştırma kavurması yapılarak kobalt sülfat haline dönüşen konsantre  $H_2SO_4$  ile liç edilmekte ve gözelti bakır elektroliz devresine gönderilmektedir.

### **Kuzey Rodezya Yöntemi**

Kobalt taşıyıcı mineral olan karrolit bakıra bağlı olduğu ve cevherde kobalt tenörü oluşuk olduğu için, iki yol izlenmektedir.

1- Ksantat flotasyonu ile yüksek tenörlü bir bakır konsantresi elde edilmektedir,

2- Reaktif miktarını artırıp demir ve kobalt minerallerini canlandırmak suretiyle ikinci bir konsantre elde edilmektedir. Bu konsantreler 680 - 710°C sıcaklıkta oksit halde sülfat haline dönüştürülür. Bu sırada bakır sülfat küprük okside dönüşür, demir ise  $Fe_2O_3$  halinde kalır. Kalsine sıcak su ile özütlenerek süzüntüdeki demir ile bakır, kireç ilavesi ile pH 5.2-5,5'da ayrılmaktadır.

### 1.3.2.b. Kobaltın Yan Ürün Olarak Kazanıldığı Yöntemler

Nikel Üretiminde Yan Ürün Olarak Kobaltın Eldesi.

1- Sudburg nikel sülfür cevherlerinde az miktardaki kobalt, Falconbridge elektroliz tesislerinde yan ürün olarak elde edilmektedir.

2- Oksit nikelin, karbonil prosesi ile eldesinde, artıktan kobalt kazanılmaktadır.

3- Basıncılı amonyak liğinden elde edilen nikel-bakır ve kobaltlı gözeltiden kobalt, basıncılı hidrojen redüksiyonu ile elde edilmektedir.

4- Nikel ve kobalt, sülfür konsantrasi halinde göktürülmekte ve bunların sülfatlı gözeltisinden hidrojen redüksiyonu ile kobalt kazanılmaktadır.

5- Nikelli lateritler, amonyak liği ile gözeltiye alınıp gözeltiden kobalt kazanılmaktadır.

### Kurşun Üretiminde Yan Ürün Olarak Kobalt'ın Eldesi

Missouri ve Burma'da kurşun, nikel ve bakır matı içindeki kobalt, hidrometalürjik proseslerle yan ürün olarak elde

edilmektedir.

### **Sülfürik Asit Üretiminde Kavru lan Piritlerden Yan Ürün Olarak Kobalt'ın Eldesi**

Çok az kobalt içeren piritler sülfürik asit üretimi için kavru lmakta, kavru lmuş kalsin içindeki kobalt ise hidrometa- lürjik yöntemlerle kazanılmaktadır.

#### **1.3.3. Kobaltın Zenginleştirilmesi**

Kobalt cevherlerinin zenginleştirilmesi, o cevheri mey- dana getiren minerallerin cinsine, iç yapısına, tane şekline, serbestleşme derecesine, tenörüne ve beraber bulunduğ u diğer minerallerin cinsine bağlı olarak değişmektedir. Kobalt mine- rallerinin zenginleştirilmesinde gravite konsantrasyonu, man- yetik ayırma, flotasyon ve lig en çok kullanılan zenginleştir- me metodlarıdır (6).

#### **1.3.4. Çözeltiden Kobalt Saflaştırılması**

Bakır havuzlarından alınan çözeltiler oldukça asidiktir ve kobalt sülfat çözeltileri saf değildir. Çözeltilerden kobaltı elek- trolitik kazanma işlemlerinin gerekliliğ i daha konsantre ko- balt, bakır, demir, çinko gibi metallerin birarada bulunduğ u nötral çözeltiler içindir. Saflaştırma kimyası nötralleştirici maddenin dikkatli ilavesi ile (kireç veya sönmemiş kireç) gö- zünürlüğ ü az metal hidroksitlerinin oluşması temeline dayanır. Bu işlem üç basamakta yapılır. Sürekli olarak safsızlıklar çöktürülerek ayrılır ve daha sonra kobalt hidroksit halinde

çöktürülür. Kobalt hidroksit  $H_2SO_4$  ile yeniden çözünerek katı atıktaki safsızlıklar ayrılmış olur.

#### 1.3.4.a. $Fe^{+3}$ iyonunun Çöktürülmesi

Kobaltın kazanılması için işletmede elde edilen katı (özellikle kireçtaşı ve metal hidroksitleri)  $Fe^{+3}$  ayrılması için işleme sokulur. Bakır, demir ve aliminyumun büyük kısmı ile öncelikle çinko ve diğer safsızlıkların küçük kısmı çöktürülür. Laboratuvar deneylerinden atıkta kaydedilir, kobalt kaybı olduğunu bunun için de atığı tekrar özütlemek gerektiğini belirtmişlerdir. Bu işlemin ekonomik problem olduğu da belirtilmiştir. Kobaltın Cu, Al ve  $Fe^{+3}$  den ayrılması pH, 3,5-4,5 arasında kireç ile yapılmıştır. Burada kobaltın büyük kısmı da çökeleğe geçmektedir. Çöktürme işlemleri kireç taşı kullanılarak da yapılmıştır ve kobalt kaybının daha az olduğu görülmüştür. Kireç ile yapılan çöktürmede kobalt kaybının % 5 ile %10 olduğu, kireç taşı kullanılarak yapılan çöktürmede ise % 1 ile 2 arasında olduğu görülmüştür. Kireç taşının ilavesi kontrollü olarak yapılmış. Başlangıç pH'sı 1,8 en son pH 4,3 olmuştur. Böylece kireç taşı kullanmanın daha ekonomik olduğu belirtilmiştir.

ikinci kez, pH 6,9 ile 7,1 arasında çöktürme işlemi yapılır. Sönmüş kireç kullanılır. Kireç taşı çok yavaş reaksiyona girer. Çözeltideki bakır, demir ve çinkonun konsantrasyonları 1-2 ppm'e düşer. Kobaltın %30'u çöker.

#### 1.3.4.b. Kobalt Hidroksit Çöktürülmesi

+3

Fe çöktürülmesinden elde edilen çözelti 7g/l Co,0,3g/l Mn ve 3,0g/l Mg içermektedir. Kobaltı elektrolitik kazanmak için çözelti 30-40 g/l kobalt içerinceye kadar buharlaştırılır PH 8,5'da sönmüş kireç ile kobalt hidroksit çöktürülür. Bu basamakta Mangan ve Magnezyumun önemli kısmı atılır.

Kobalt Hidroksit çökeleği derişik sülfürik asit ile çözülür. Metal hidroksitlerinin çözünmeye başlaması pH 5,8-6'da meydana gelir. En son pH 6,2-6,4 olur. Bu koşullar altında kobaltın %87'si çözünür fakat safsızlıkların küçük bir kısmı da çözeltiliye geçer. Sıcaklık kobaltın çözünürlüğüne az çinkonun- kine önemli derecede etki eder. Deney sonuçlarından çinkonun 25°C'de 3,6 ppm' 60°C'de ise 0,9 ppm olduğunu göstermiştir. Bu işlemden sonra kobalt elektrolitik olarak kazanılmaktadır(7).

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Konverter cüruf ve oksitli bakır cevherlerinden bakır ve kobalt kazanılmasıyla ilgili günümüze kadar yapılagelen çalışmalar; flotasyon, elektromagnetik ayırma ve hidrometalürjik yöntemler olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir.

Bunlardan flotasyon ve elektromagnetik ayırma işlemlerinde amaç, düşük miktarlarda bulunan bakır ve kobalt değerlerini yüksek oranlara çıkarıp zenginleştirmektir. Bakır ve kobalt bakımından zenginleştirilmiş nünunelerden bu elementlerin kazanılması ya pirometalürjik ya da hidrometalürjik yöntemlerle sağlanmaktadır.

Flotasyon yöntemiyle yapılan zenginleştirme işlemlerinde konverter cürufta bulunan bakırın maksimum %85 kadari, yüzdürülerek bakır oranı % 5'lerden % 20 düzeyine getirilmiş fakat kobalt yüzdürülememiştir. Bunun da nedeni; örneklerin yapı tayınlerinde kobaltın, bakır ve demirin örgü birimlerinde homojen bir şekilde dağılmasına bağlı olduğunu göstermektedir(8).

Konverter cüruf üzerinde yapılan elektromagnetik ayırma işleminde, kobaltın yüksek verimle fakat bakırın düşük verimle konsantre fazda toplandığı saptanmıştır (9). Bu yöntemlerin dışında hidrometalürjik ve pirometalürjik olarak bakır ve kobalt kazanılmasında; Atmosfer basıncında  $H_2SO_4$  çözeltisi ile liç (10), oksijen basıncında  $H_2SO_4$  ile liç (11),  $(NH_4)_2SO_4$  veya derişik  $H_2SO_4$  ile yüksek sıcaklıkta kavurma işlemi ve elde edilen örneklerin suda çözülmesi (12,13). Konverter cüruf ve pirit karışımının kavrulması ve elde edilen örneklerin  $H_2SO_4$

çözeltisiyle liç işlemi (14,15). Konverter cürufun kömür bütünlüşistler ve fueloil gibi indirgen maddelerle kavrulması ve elde edilen örneklerin  $Fe^{+3}$  ve  $H_2SO_4$  çözeltisi ile işleme sokulmasıyla yapılan liç (16), klorlaştırıcı kavurmayla bakır ve çinko kazanılması (17), Siyanür çözeltisi ile liç (18), gibi yöntemler vardır.

Siyanür çözeltisi ile yapılan liç işleminde belli bir oranda bakır kazanılmakta fakat kobalt kazanılmamaktadır. Ayrıca erimiş konverter cüruf içinden havayla birlikte toz kömür gibi indirgen madde püskürtülmesiyle bakır ve bu ortamda indirgenebilen elementlerin bakırla birlikte cüruftan ayrılarak kazanılmasına dayanan pirometalürjik yöntemler de vardır (19). Bir de konverter cürufun atmosfer ortamında  $H_2S$  ile sülfürlenmesi ve elde edilen örneklerin kavrulması sonucu bakır ve kobaltın çözelti ortamına alınması (20), konverter cüruf ve selektif flotasyon artığı örneklerinden aynı yöntemle bakır ve kobalt kazanılmasıdır (21).

Son iki çalışmada bakır yüksek verimlerle kazanılırken kobalt %57 ve %69 seviyesinde kazanılabilmektedir. Bunların dışında oksitli bakır cevheri üzerinde yığın liç çalışmaları yapılarak asit liçi ile pH 2'de 240 günde bakırın %20'sinin organik çözücü ile %95'inin özütlendiği görülmüştür (22).

Sülfürlü örneklerin hiç bir işlem yapılmadan kavurma işlemleri sonucu çözelti ortamına alınan kobalt oranlarının %60 seviyelerinde kaldığı farklı araştırmacıların çalışmalarında da belirtilmiştir (14,15).



### 3. MATERYAL ve METOT

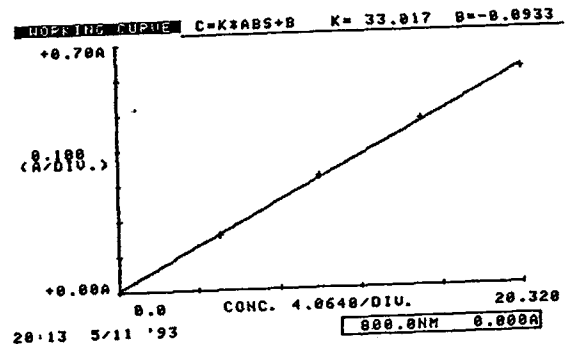
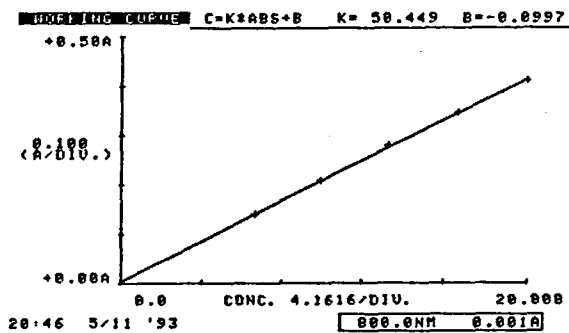
Bu çalışmada kullanılan konverter cüruf ve oksitli bakır cevheri "Ergani-Maden Bakır işletmesi" nden temin edilmiştir. Bu örnekler 90 mesh'in altına kadar öğütülüp 110°C'de bir gün bekletilerek kurutulmuştur. Örneklerin yapılan analizleri sonucu konverter cürufta % 2,14 bakır, % 0,376 kobalt, % 50,3 demir ve % 2,92 kükürt bulunduğu oksitli bakır cevherinde %1,98 Cu, % 0,142 kobalt ve % 21,33 kükürt bulunduğu saptanmıştır. Bakır, kobalt ve demir analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile (Varian Techtron 1200 Model) yapılmıştır. Bu elementlere ait çalışma koşullarını gösteren değerler Çizelge 3.1'de çalışma grafikleri de Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bakır, Kobalt ve Demir için Çalışılan Deney Koşulları

Element	Silit(nm)	Akım (mA)	Alev
Bakır	0,2	3	Hava-Asetilen
Kobalt	0,2	5	Hava-Asetilen
Demir	0,2	5	Hava-Asetilen

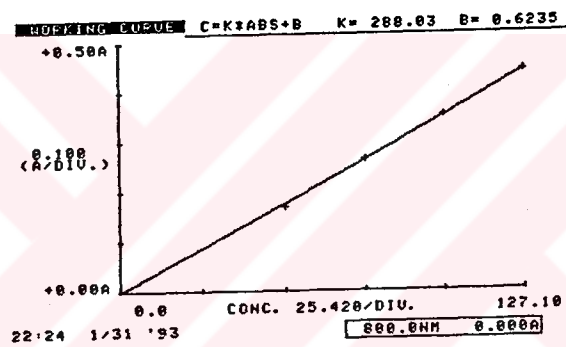
Bu çalışmalarda bakır için 6-24 ppm, kobalt için 3-12 ppm, demir için de 25-100 ppm arasındaki konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerle analizler yapılmıştır. Kükürt tayininde, örneklerde çeşitli şekillerde bulunan kükürtler sülfat kükürdüne yükseltgenmiş ve BaSO şeklinde çöktürülüp sabit

tartıma getirilerek yapılmıştır (23).



Şekil 1. Bakır için Çalışma Eğrisi

Şekil 2. Kobalt için Çalışma Eğrisi



Şekil 3. Demir için Çalışma Eğrisi

Deneylerde %96'lık  $H_2SO_4$ , %37'lik  $HCl$ , %65'lik  $HNO_3$ ,  $KClO_3$  ve  $FeS$  gibi Merck marka kimyasal maddeler kullanılmıştır. Kullanılan su da distile edilmiştir. pH ölçümleri NEL marka 891 model pH-metre ile yapılmıştır.

Bu çalışmada, konverter cüruf ve oksitli bakır cevherinden bakır ve kobalt kazanılmasında değişik metotlar uygulanmıştır. Bunlar, oksitli cevherin kavrulması, değişik oranlarda konverter cüruf ve oksitli cevher karışımının kavrulması, otoklav ortamında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen katı

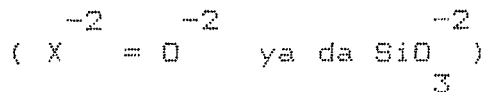
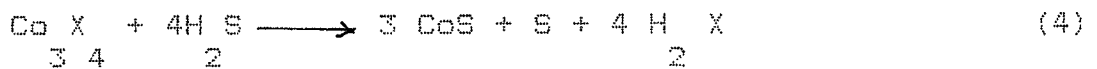
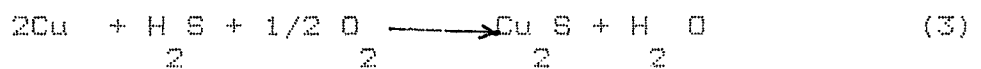
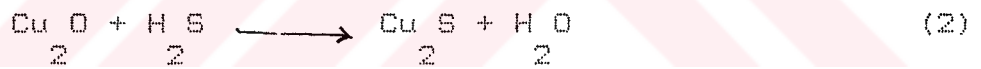
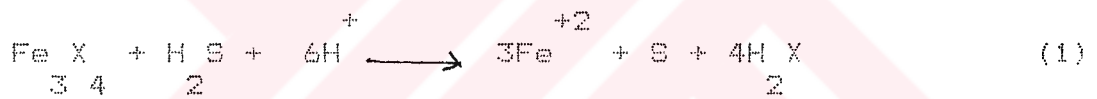
atığın kavrulması, kavurma sonucu elde edilen örneklerin su ile işleme sokulması ile bakır ve kobaltın çözelti ortamına alınması ve çözelti ortamında bulunan bakır, kobalt ve demir ayırması işlemleri şeklinde sıralayabiliriz.

Sülfürleme işlemi Şekil 4.28'de gösterilen otoklav ortamında yapılmıştır. Otoklavın iç hacmi 1,3 litre olup deneyler, otoklava yerleştirilen 1 litre hacmındaki teflon beherde yapılmıştır. Teflon beher ile otoklav arasındaki boşluğa su konulmuştur. Teflon behere çeşitli oranlarda yerleştirilen konverter cüruf, oksitli bakır cevheri, FeS ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> arasında meydana gelen reaksiyonlarda, reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu oluşan maddelerin otoklav cidarı ile teması önlenerek deneyler yapılmıştır.

Bütün deneyler de sıcaklık 100°C'ye getirilip bu sıcaklıkta bir saat bekletilmiş ve otoklav soğuduktan sonra kapağı açılarak teflon beherde bulunan katı-sıvı karışımı iki litrelik bir cam behere aktarılmıştır. Cam beher ısıtılarak çözelti ortamında kalabilen H<sub>2</sub>S'in tamamen ortamdaki uzaklaşması için ısıtılmış ve kurşun asetat kağıdı ile kontrol edilmiştir. Bu işleme kurşun asetat kağıdı gri-siyah olmayıncaya kadar devam edilmiştir. Bu işlem tamamlandıktan sonra çözelti su trombundan yararlanılarak süzülüş ve katı atık saf su ile yıkanarak suda çözünebilen tuzlardan uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Elde edilen çözeltiler bir litreye tamamlanarak çözelti ortamına geçen FeSO<sub>4</sub> yanında bakır ve kobalt değerleri saptanmıştır. Geriye kalan katı atık 110°C'de bir gece bek-

letilerek kurutulmuş ve 90 mesh'in altına kadar öğütülerek sabit tartıma getirilmiştir. Bütün deneylerde bu şekilde elde edilen örneklerden onar gramlık tartımlar alınarak 600°C'de kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma işleminin 600°C'nin altında ya da üstündeki sıcaklıklarda yapılmamasının nedeni, daha önce yapılan çalışmalarla bakır ve kobaltın gözelti ortamına alınmasında en uygun sıcaklığın 600°C olduğu belirlendiğinden özellikle bu sıcaklık seçilmiştir.

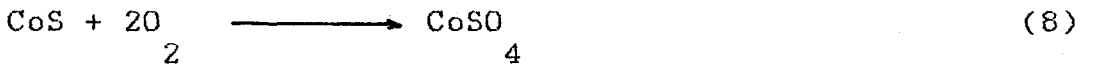
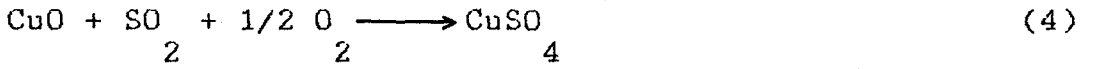
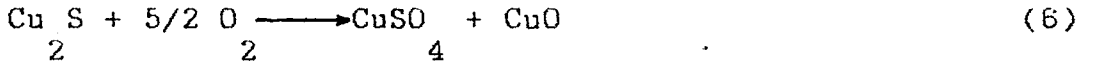
Otoklav ortamında yapılan sülfürleştirme işleminde H<sub>2</sub>S kağıdını önlemek için kapakla gövde arasında kullanılan teflon çanta ile sağlanmıştır. Bu sülfürleme basamağında gerçekleşen reaksiyonları aşağıda yazıldığı şekilde özetleyebiliriz (20).



Sülfürleme işlemi sonucunda gözeltiye Fe<sup>+2</sup> iyonlarının geçişi, (1) nolu reaksiyon ile konverter cürufta ve oksitli bakır cevherinde bulunan fayalit ve asitte gözünebilen demir bileşiklerinden ileri geldiği için de açıklanabilir.

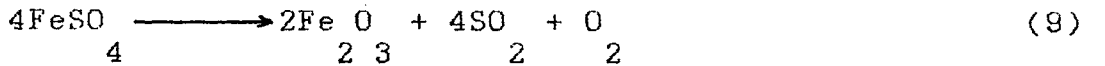
Kavurma işlemi sonucu gözelti ortamına geçen bakır ve

kobalt aşağıdaki reaksiyonlar sonucu,



Sülfat bileşiklerine dönüşmektedir. Sülfatlaşma veriminin yüksek oluşu kavurma sıcaklığı ve sülfür bileşiklerinin oranına bağlıdır. Bundan dolayı sülfürleme işleminin koşullarını iyi belirlemek gerekir.

Kavurma sonucu bakır, kobalt ve bir miktar da demir içeren çözelti, bakırca doymuş çözelti elde edinceye kadar buharlaştırılmıştır. Bu çözelti 2,95 voltluk bir potansiyel ve yaklaşık 0,4 amperlik bir akım şiddeti ile elektrolize tabi tutulduğunda bakır katotta toplanmıştır. Kobalt ve demirin tümü çözeltilde kalmıştır. Bu çözelti buharlaştırılarak bir miktar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içeren katı bir örnek elde edilmiştir. Bu örnekten alınan birer gramlık tartımlar  $640^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ,  $675^\circ\text{C}$  ve  $700^\circ\text{C}$  sıcaklık ve değişik sürelerle kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Bundan amaç  $\text{CoSO}_4$ 'ün bozunmadan kaldığı ve demirin de aşağıdaki reaksiyona göre,



bozunduğu bir sıcaklığı tespit etmektir. Yaklaşık  $650^\circ\text{C}$  sıcaklık ve üç saatlik kavurma süresi optimum koşul olarak belirlenmiştir.

#### 4. BULGULAR

##### 4.1. Direk Kavurma işlemi

Bu çalışmada oksitli bakır cevheri ve oksitli bakır cevheri ile değişik oranlarda konverter cüruftan oluşan karışımın 600°C'de kavrulması sonucu çözelti ortamına alınabilen bakır ve kobalt verimleri incelenmiştir. Bunun için onar gramlık alınan tartımlar, 600°C'de değişik sürelerle Herauss marka kül fırında bekletilmiş deney sonucu alınan örnekler soğutularak suda çözülmüştür. Katı içinde suda çözünen bakır ve kobalt kalmayıncaya kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Bu çözeltinin hacmi 250 ml'ye tamamlanmıştır. Geriye kalan katı kısım ikinci kez yaklaşık 85 ml 0,18 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde kaynatılarak soğunmaya bırakılmış ve süzülerek su ile 250 ml'ye tamamlanıncaya kadar çökelek yıkanmıştır. Çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri analizle saptanmışlardır.

Oksitli bakır cevherinin kavrulması sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelgeler incelendiğinde süre artıka beş saate kadar bakır ve kobalt veriminde bir artış, beş saatten sonra belirgin bir değişiklik görülmemektedir. Böylece su ile çözeltiye alınan en yüksek bakır ve kobalt değerleri sırası ile % 84 ve %70 civarında oldukları saptanmıştır.

#### 4. BULGULAR

##### 4.1. Direk Kavurma işlemi

Bu çalışmada oksitli bakır cevheri ve oksitli bakır cevheri ile değişik oranlarda konverter cüruftan oluşan karışımın 600°C' de kavrulması sonucu çözelti ortamına alınabilen bakır ve kobalt verimleri incelenmiştir. Bunun için onar gramlık alınan tartımlar, 600°C'de değişik sürelerle Herauss marka kül fırında bekletilmiş deney sonucu alınan örnekler soğutulularak suda çözülmüştür. Katı içinde suda çözünen bakır ve kobalt kalmayınca kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Bu çözeltinin hacmi 250 ml'ye tamamlanmıştır. Geriye kalan katı kısım ikinci kez yaklaşık 85 ml 0.18 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde kaynatılarak soğunmaya bırakılmış ve süzülerek su ile 250 ml'ye tamamlanınca kadar çökelek yıkanmıştır. Çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri analizle saptanmışlardır.

Oksitli bakır cevherinin kavrulması sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelgeler incelendiğinde süre artıka beş saate kadar bakır ve kobalt veriminde bir artış, beş saatten sonra belirgin bir değişiklik görülmemektedir. Böylece su ile çözeltiye alınan en yüksek bakır ve kobalt değerleri sırası ile % 84 ve %70 civarında oldukları saptanmıştır.

Çizelge 4.1. Oksitli Bakır Cevherinin 600°C'de kavrulması  
Sonucu Çözeltiye Geçen Cu Miktarı

Kavurma süresi (saat)	Su ile Çözel. Alınan %Cu	0,18M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözl. Alın.% Cu	Toplam % Cu
1	-	6,6	6,6
2	-	11,9	11,9
3	22,4	22,2	44,6
4	82,7	5,9	88,6
5	84,1	5,2	89,3
6	83,8	5,2	89,0

Çizelge 4.2. Oksitli Bakır Cevherinin 600°C'de Kavrulması  
Sonucu Çözeltiye Geçen Co Miktarı

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan % Co	0,18M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. Alın.% Co	Toplam % Co
1	14,1	3,3	17,4
2	19,1	3,8	22,9
3	32,8	3,2	36,0
4	63,7	1,5	64,7
5	68,8	1,3	70,2
6	70,1	1,3	71,4



Bundan sonra direk kavurma ile yapılan çalışmalarda değişik oranlarda oksitli bakır cevheri ile konverter cüruf karışımından 10'ar gramlık tartımlar alınıp kavurma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu karışımla yapılan ilk deneyde, 40 gram konverter cüruf ve 40 gram da oksitli bakır cevheri (1/1 oranında) iç hacmi 100 ml olan kapaklı bir cam kap içinde homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Bu işlem 15 dakika sürdürülmüştür. Diğer deneylerde alınan karışımlar da aynı titizlikle sürdürülmüştür. 1/1 oranında alınan karışımın analizinde bakır % 2,11, kobalt % 0,257 ve kükürt %12,17 bulunmuştur. Bu karışımın kavrulması sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Oksitli Bakır Cevheri ve Konverter Cüruf Karışımının (1/1 oranında) 600°C de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu ve Co Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,22M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. Alın.		Toplam	
	% Cu	% Co	%Cu	%Co	% Cu	%Co
3	79,3	28,8	5,4	1,1	84,7	29,9
4	94,1	32,7	3,2	0,8	97,3	33,5
5	86,7	33,0	5,2	0,8	91,9	33,8
6	84,7	34,2	5,8	0,7	90,5	34,9

İkinci deneyde, 30 gram konverter cüruf ve 60 gram oksitli bakır cevheri (1/2 oranında) karışımının analizinde bakır

% 2,06, kobalt % 0,217 ve kükürt %14,96 bulunmuştur. Bu karışımın kavrulması sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Konverter Cüruf ve Oksitli Bakır Cevheri (1/2 oranında) Karışımının 600°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,22M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. Alın.		Toplam	
	% Cu	% Co	%Cu	%Co	% Cu	%Co
3	68,9	37,1	7,2	2,7	76,1	39,8
4	92,2	43,2	3,7	1,1	95,9	44,3
5	84,7	43,2	5,4	0,9	90,1	44,1
6	78,5	42,1	6,3	1,4	84,8	43,5

Üçüncü deneyde 20 gram konverter cüruf ve 50 gram oksitli bakır cevheri (2/5 oranında) karışımının analizinde bakır %2,02, kobalt % 0,208 ve kükürt %16,67; dördüncü deneyde, 20 gram konverter cüruf ve 60 gram oksitli bakır cevheri (1/3 oranında) karışımının analizinde bakır % 2,01, Co % 0,197 ve kükürt % 16,75 bulunmuştur. Bu karışımların 600°C'de kavruşmaları sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri Çizelge 5 ve Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.6 incelendiğinde, yalnız oksitli bakır cevherinin kavrulması sonucu çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt veriminin maksimum olduğu değeri 5 saat kavurma

Çizelge 4.5. Koverter Cüruf ve Oksitli Bakır cevheri(2/5 oranında) Karışımının 600°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,22M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. Alın.		Toplam	
	% Cu	% Co	%Cu	%Co	% Cu	%Co
3	63,3	36,4	7,2	1,4	70,5	37,8
4	85,0	43,5	3,8	1,2	88,8	44,7
5	80,8	45,1	5,3	0,8	86,1	45,9
6	79,4	45,1	6,2	1,0	85,6	46,1

Çizelge 4.6. Konverter cüruf ve Oksitli Bakır Cevheri (1/3 oranında) Karışımının 600°C' Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,22M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. Alın.		Toplam	
	% Cu	% Co	%Cu	%Co	% Cu	%Co
3	62,2	38,5	7,3	2,3	69,5	40,8
4	79,1	44,7	5,4	1,6	84,5	46,3
5	81,0	51,6	5,3	1,2	86,3	52,8
6	76,2	49,4	5,4	1,2	81,6	50,6

sonucu elde edilmiş, bakırın %84 ve kobaltın da %69 kadarı çözelti ortamına alınabilmektedir. konverter cüruf ve oksitli bakır cevheri karışımı halinde kavurma sonucu çözelti ortamına

alınan kobalt değerleri düşerken bakır değerlerinin arttığı görülmektedir. Bakır değerinin maksimum olduğu değer 1/2 oranındaki konverter cüruf ve oksitli bakır cevherinin 4 saatlik kavurma sonucu gözelti ortamına alınan değeri olup, bakırın %92,2 kadarı su ile gözelti ortamına alınmıştır. Bu karışımdaki kükürt oranı %14,96 bulunmuştur. Daha önce yapılmış ve bu çalışmanın otoklav ortamında yapılan sülfürleme işlemi bölümünde de görüleceği gibi örneklerdeki kükürt oranlarının %14-15 arasında olduğu zaman, kavurma sonrası gözelti ortamına alınan bakır verimlerinin maksimum oldukları görülmektedir. Bakır veriminin artırılması açısından kükürt değeri önemli bir ipucu olmaktadır.

#### 4.2. Otoklavda Sülfürlemeyle Elde Edilen Örneklerin Kavrulması

Daha önceki çalışmalarda konverter cürufun değişik oranlarda  $\text{FeS}$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile reaksiyonu sonucu elde edilen örneklerin kavrulmalarıyla gözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri incelenmiştir. Bu çalışmada değişik koşullarda 14 ayrı otoklav deneyi ile sülfürleme reaksiyonları yapılmıştır. Bunlardan en yüksek verimin, 300 gram konverter cüruf, 100 gram  $\text{FeS}$  ve 160 ml %96'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'ün 750 ml gözeltisi ile yapılan deney sonucu kavru lan örnekten sağlandığı belirlenmiştir. Bu deney sonucunda; bakırın tümü gözeltiye alınırken, kobaltın da %69 kadarı gözeltiye alınmıştır (21).

Değişik oranlarda konverter cüruf, oksitli bakır cevheri,  $\text{FeS}$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımı otoklav koşullarında reaksiyona sokulmuş deney sonucu elde edilen örnekler  $600^\circ\text{C}$ 'de kavrulurak

çözelti ortamına alınan bakır ve kobalt değerleri saptanmıştır. Bu çalışmaların ilkinde 300 gram oksitli bakır cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'in 425 ml çözeltisi otoklav koşullarında reaksiyona sokulmuştur. Çözelti ortamına geçen demir miktarınının 27 gram ( $134,4$  gram  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'a karşılık gelmektedir) olduğu, çözeltinin hacmi 1 litreye tamamlandığında pH'nının yaklaşık 0,48 ve bu çözeltiye geçen bakır ve kobalt miktarlarınının sırasıyla  $4,17 \cdot 10^{-5}$  gram,  $3,2 \cdot 10^{-5}$  gram oldukları bulunmuştur. Elde edilen çökelek  $600^\circ C$ 'de kavrulduktan sonra çözelti ortamına geçen bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4,7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. ilk Otoklav Deneyi Sonucu Elde Edilen Örneğin Kavrulmasıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M $H_2SO_4$ Çözel. Alınan		Toplam	
	% Cu	% Co	%Cu	%Co	%Cu	%Co
1	0,5	9,3	12,6	3,8	13,1	13,1
2	1,9	29,9	19,8	3,3	21,7	33,2
3	41,4	54,0	15,3	1,1	55,7	55,1
4	83,4	69,3	5,3	0,9	88,7	70,2
5	91,5	76,3	4,1	0,8	95,6	77,1
6	86,0	74,7	4,7	0,8	90,7	75,5

çizelge 4.1 ve 4.7 karşılaştırıldığında otoklav işlemi sonucu örneğin kavrulmasıyla çözeltiye alınan bakır ve kobalt

yüzdeleri, oksitli bakır cevherlerinin doğrudan kavrulması sonucu çözeltiliye alınan bakır ve kobalt yüzdelerinden yaklaşık % 10 kadar daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da sülfürleme işleminin verimi artırdığını göstermektedir.

Otoklav ortamında yapılan iki ayrı deneyde, oksitli bakır cevheri, FeS ve  $H_2SO_4$  miktarı sabit tutularak konverter cüruf miktarı değiştirilmiştir. Birinci deney 225 gram konverter cüruf, 175 gram oksitli bakır cevheri, 20 gram FeS ve 130 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'in 750 ml'lik çözeltisi ile, ikinci deney 200 gram konverter cüruf, 175 gram oksitli bakır cevheri 20 gram FeS ve 130 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'in 750 ml'lik çözeltisi ile yapılmıştır.

Her iki deney sonucu elde edilen çözeltinin pH'sı 1 civarında bulunmuştur. Birinci deney sonucu elde edilen çözeltiliye geçen demir miktarı 93 gram olup, bu çözeltiliye 20,3 mg bakır ve 32,8 mg kobalt geçmiştir. İkinci deney sonucu elde edilen çözeltiliye geçen demir miktarınının 89 gram olduğu ve bu çözeltiliye 25,3 mg bakır, 41,6 mg kobalt geçtiği belirlenmiştir. Bu deneyler sonucu elde edilen örneklerin kavrulması ile çözeltiliye geçen bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.8 ve 4.9 değerlerinden çıkarılan önemli sonuç, oksitli bakır cevherinin konverter cürufa oranınının daha büyük olduğu ikinci deney sonucunda çözeltiliye daha fazla bakır ve kobaltın geçmesidir.

Çizelge 4.8. I. Deney Sonucu Elde Edilen Örneklerin 600°C'de Kavrulmasıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M Geçen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel.		Toplam	
	% Cu	% Co		%Cu	%Co	%Cu	%Co
1	20,3	19,2		16,5	5,7	36,8	24,9
2	67,4	35,0		9,5	1,6	76,9	31,6
3	95,1	46,5		1,2	0,3	96,3	46,8
4	95,1	47,1		1,6	0,2	96,7	47,9
5	88,7	47,0		3,7	0,3	92,4	47,3
6	84,7	46,6		4,0	0,2	88,7	46,8

Çizelge 4.9.II. Deney Sonucu Elde Edilen Örneklerin 600°C'de Kavrulmasıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M Geçen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel.		Toplam	
	% Cu	% Co		%Cu	%Co	%Cu	%Co
1	7,3	27,4		16,8	9,2	24,1	36,6
2	54,0	47,3		22,1	4,9	76,1	52,2
3	98,0	62,9		1,9	1,1	99,9	64,0
4	98,5	64,8		1,4	1,1	99,9	65,9
5	97,2	64,8		2,6	1,1	99,8	65,9
6	94,7	64,8		4,3	1,1	99,0	65,9

Buna göre üç ayrı deney; konverter cüruf, FeS ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı sabit tutup oksitli bakır cevheri miktarı değiştirilerek yapılmıştır. Bu deneylerin birincisinde 100 gram konverter cüruf, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ın 400 ml çözeltisi için 100 gram oksitli bakır cevheri; ikincisinde 125 gram oksitli bakır cevheri; üçüncüsünde 150 gram oksitli bakır cevheri alınarak otoklav deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler sonucu elde edilen örneklerin kavrulmasıyla çözeltilmeye geçen bakır ve kobalt miktarları sırasıyla Çizelge 4.10, 4.11 ve 4.12 de verilmiştir.

Çizelge. 4.10. I. Deney Sonucu Elde Edilen Örneklerin Kavrulmalarıyla Çözeltilmeye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. Geçen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. 2 4		Toplam	
	% Cu	% Co		%Cu	%Co	%Cu	%Co
1	11,4	21,3		14,9	5,0	26,3	26,3
2	51,8	35,9		15,7	3,3	67,5	39,2
3	90,2	56,5		1,8	0,6	92,0	57,1
4	90,2	59,0		3,5	0,7	93,7	60,6
5	96,4	61,6		0,7	0,5	97,1	62,1
6	92,9	62,9		2,9	0,5	95,8	63,4
7	91,7	62,9		2,7	0,5	94,4	63,4



Çizelge 4.11.II. Deney Sonucu Elde Edilen Örneklerin Kavru-  
malarıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt  
Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M Geçen	H SO Çözel. 2 4		Toplam	
	% Cu	% Co		%Cu	%Co	%Cu	%Co
2	43,7	44,7		17,5	3,9	61,2	48,6
3	86,6	61,8		2,7	1,8	89,3	63,6
4	93,9	66,6		1,7	3,2	95,6	69,8
5	93,9	66,6		1,7	3,0	95,6	69,6
6	89,9	66,6		3,4	1,0	93,3	67,6
7	89,9	66,6		2,8	1,0	92,7	67,6

Çizelge 4.12.III. Deney Sonucu Elde Edilen Örneklerin Kavru-  
malarıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt  
Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M Geçen	H SO Çözel. 2 4		Toplam	
	% Cu	% Co		%Cu	%Co	%Cu	%Co
1	2,5	21,8		21,6	4,8	24,1	26,6
2	18,4	47,1		25,6	2,4	44,0	49,5
3	76,0	63,0		7,0	1,0	83,0	64,0
4	90,0	68,3		1,8	1,0	91,8	69,3
5	93,9	68,3		1,8	1,0	95,7	69,3
6	91,7	68,3		4,4	1,0	96,1	69,3

Çizelgeler incelendiğinde bakır veriminde önemli bir değişiklik görülmezken kobalt veriminde çizelge 4.12'de diğerlerinden daha büyük bir değere ulaştığı görülmektedir. Bundan sonraki deneylerde 100 gram konverter cüruf ve 150 gram oksitli bakır cevheri alınarak deneyler yapılmıştır. Konverter cüruf, oksitli bakır cevheri ve  $H_2SO_4$  miktarları sabit alınarak iki otoklav deneyi yapıldı. Birinci deneyde 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml'deki çözeltisi için 15 gram FeS, ikinci deneyde 20 gram FeS alınarak çalışma yapılmıştır. Deney sonuçları sırasıyla Çizelge 4.13 ve 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. I. Deney Sonucu Elde Edilen Örneğin Kavrulmasıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M Geçen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel.		Toplam	
	% Cu	% Co		%Cu	%Co	%Cu	%Co
1	7,9	20,2		13,7	3,2	21,6	23,4
2	34,7	42,6		16,6	2,9	50,8	45,5
3	68,3	60,6		12,2	2,2	80,5	62,8
4	93,4	75,6		2,3	1,0	95,7	76,6
5	87,0	77,2		2,4	1,1	89,4	78,3
6	85,6	78,0		2,4	1,1	88,0	79,1

Çizelge 4.14. II Deney Sonuğu Elde Edilen Örneğin Kavrulmasıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. Geçen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. %Cu %Co		Toplam %Cu %Co	
	% Cu	% Co		%Cu	%Co	%Cu	%Co
1	15	20		12,5	3,1	27,5	23,1
2	30	40		16,2	3,0	46,2	43,0
3	50	53		13,0	2,6	63,0	55,6
4	78	71		2,5	1,0	80,5	72,0
5	86	76		2,1	0,9	88,1	76,9
6	86	83		1,5	0,9	97,5	83,9

Çizelge 4.13 ve 4.14 deki değerler diğerleriyle karşılaştırıldığında bakır değerlerinde belirgin bir fark gözlemezken kobalt veriminde % 10 kadarlık bir verim artışı görülmektedir.

Bu çalışmalardan sonra karışım oranları sabit tutularak çözeltinin hacmi değiştirilmek suretiyle farklı katı/sıvı oranlarında deneyler yapılarak çalışma sürdürülmüştür.

Bunlardan 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 20 gram FeS ve 65 ml %96'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in 600 ml çözeltisindeki karışım otoklav reaksiyonuna tabi tutulmuş ve deney sonucu elde edilen örneğin kavrulması ile çözeltiye geçen bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Katı örneğin Kavrulmasıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (Saat)	Su ile Çözel.Alın.		250 ml Çözeltideki Fe Miktarı (gram)
	% Cu	% Co	
1	12	23	0,025
2	32	44	0,05
3	52	59	0,08
4	92	78	0,02
5	92	78	0,02
6	92	72	0,02

Çizelgelerden de görüldüğü gibi Çizelge 4.14 değerlerine oldukça yakın değerler bulunmuştur.önemli bir verim farkı görülmemektedir. Ayrıca çizelge de kavurma sonucu çözeltiye geçen toplam demirin gram miktarları da verilmiştir.Hemen hemen bütün deneylerde çözeltiye geçen demir miktarları bu çizelgede verilen değerlere yakın olduğu için diğer çizelgelerde ayrıca demir değerleri verilmemiştir.

Bundan sonra 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 15 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$  'ın birinci deneyde 500 ml çözeltisindeki karışımı, ikinci deneyde 600 ml çözeltisindeki karışımı otoklav reaksiyonuna sokulmuştur. Deneyler sonucu örneklerin kavrulmasıyla çözeltiye geçen bakır ve kobalt miktarları Çizelge 4.16 ve 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. I. Deney Sonucu Elde Edilen Örneğin Kavrulmasıyla  
Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M Geçen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel.		Toplam	
	% Cu	% Co		%Cu	%Co	%Cu	%Co
1	4,5	16		9,1	4,1	13,2	20,1
2	35,9	46		13,6	1,9	49,5	47,9
3	58,6	57,5		11,7	1,9	70,3	59,4
4	90,8	75,8		1,0	0,9	91,8	76,7
5	90,9	75,8		0,6	0,9	91,5	76,7
6	91,1	77,9		1,3	0,7	92,4	78,6

Çizelge 4.17.II. Deney Sonucu Elde Edilen Örneğin Kavrulmasıyla  
Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları

Kavurma Süresi (saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M Geçen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel.		Toplam	
	% Cu	% Co		%Cu	%Co	%Cu	%Co
1	2,1	21,5		9,9	5,4	12,0	26,9
2	27,6	52,7		11,1	2,9	38,7	55,6
3	41,9	54,8		16,4	2,9	58,3	57,7
4	75,7	72,0		3,9	1,9	79,6	73,9
5	95,0	83,2		1,7	0,8	96,7	84,0
6	95,0	83,2		1,7	0,8	96,7	84,0

Çizelge 13, Çizelge 16 ve Çizelge 17 karşılaştırıldığında sıvı / katı oranı artırıldığında deney sonucu elde edilen örneklerin kavrulması ile çözeltiye geçen bakır ve kobalt miktarlarında az bir artış görülmektedir. Bu da sülfürleme işleminin çözeltilerin hacminin artırılması ile daha verimli olduğunu göstermektedir.

En son iki otoklav deneyi de 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml % 96'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün 500 ml çözeltisinde ve 600 ml çözeltisindeki karışımlarıyla yapıldı. Deneylerden elde edilen örneklerin kavrulmaları sonucu çözeltiye geçen bakır ve kobalt değerleri Çizelge 4.18 ve 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.18. I. Deney Sonucu Elde Edilen Örneğin Kavrulmasıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları.

Kavurma Süresi (Saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. Geçen		Taplam	
	% Cu	% Co	%Cu	%Co	% Cu	% Co
1	15,1	20,7	17,4	4,9	32,5	25,6
2	30,2	35,3	16,6	6,0	46,8	41,3
3	63,6	53,6	10,5	5,7	74,1	59,3
4	81,3	66,7	3,3	3,7	84,6	70,4
5	92,2	74,9	2,1	2,3	94,3	77,2
6	92,2	74,9	1,6	2,2	93,7	77,1

Çizelge 4.19.II. Deney Sonucu Elde Edilen Örneğin Kavrulmasıyla Çözeltiye Geçen Bakır ve Kobalt Miktarları.

Kavurma Süresi (Saat)	Su ile Çözelti. Alınan		0,18M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözel. Geçen		Taplam	
	% Cu	% Co	%Cu	%Co	% Cu	% Co
1	10,1	22,3	9,8	11,7	19,9	34,0
2	31,3	44,5	14,5	10,6	45,8	55,1
3	63,2	65,7	11,0	10,6	74,2	76,3
4	88,4	79,2	2,2	1,9	90,6	81,1
5	96,7	86,1	2,1	1,6	98,8	88,2
6	96,6	86,1	1,4	2,7	98,0	87,5

Çizelge 4.12, 4.18 ve 4.19 karşılaştırıldığında bakır ve kobaltın her ikisi de çizelge 4.19'daki verilen değerlerle diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Kobalt verimi tüm diğer deneylerden daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Çizelge 4.19'da verilen değerlerin tekrarlanabilirliğini saptamak için aynı koşullarda otoklav deneyi iki kez ve kavurma deneyi de üç kez tekrarlanmıştır.

Bütün deneylerde birbirine çok yakın değerler bulunmuştur. Çizelge 4.19'daki sonuçlara göre alınan miktarlarla optimum değer olarak düşünülebilir. Ayrıca karıştırma işlemi de yapılarak deney yapılırsa indirgenme ve sülfürleşme reaksiyon verimi daha fazla artabilir. Bu şekilde kobalt veriminin daha fazla artması da mümkündür.

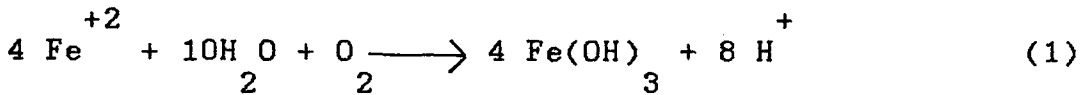
Son deneyde otoklav çalışması sonucu çözeltiliye geçen  $\text{Fe}^{+2}$  miktarı 42 gram civarında bulunmuştur. Bu çözeltinin pH'sı 1,61 ve çözeltinin toplam hacmi çökeleğin yıkanması sonucu 1 litreye tamamlanmıştır. Bu çözeltiliye geçen  $\text{Cu}^{+2}$   $3.57 \cdot 10^{-3}$  gram, kobalt  $2 \cdot 10^{-2}$  gram bulunmuştur. Bu da çökelekte bulunan bakırın % 0,05 kadarına ve kobaltın da %7,5'ine karşılık gelmektedir. Çökelekteki kükürt % 13,8 bulunmuştur.

Bundan sonra çözeltiliye alınan bakır ve kobalt yanında bir miktar da demir içeren çözeltiden bu iyonların ayrılması için çalışmalar sürdürülmüştür.

#### 4.3. Çözeltiden Bakır, Kobalt ve Demir Ayrılması

Otoklav deneyleri sonucu birikmiş olan örneklerden yaklaşık bir kilogram kadar alınan tartım 6 saat süreyle  $600^\circ\text{C}$ 'de kavrulmuştur. Kavurma sonucu su ile çözeltiliye alınan bakır kobalt ve demir analizleri yapıldığında bakır 30,6 gram, kobalt 1,86 gram ve demirin de 2,2 gram olduğu saptanmıştır.

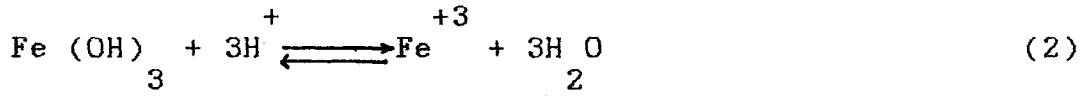
Bu şekilde elde edilen çözeltinin hacmi 2 litre olup pH'ı da 2,2 bulunmuştur. Bu çözelti buharlaştırılarak hacmi 600 ml'ye getirilmiştir. Bu çözeltinin pH'ı 1,4'e inmiştir. Buharlaştırmayla bir miktar demir çökerek ayrılmıştır. pH'ın düşmesi ve demir çökmesi aşağıdaki reaksiyon denklemine göre açıklanabilir.



Denkleme göre  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oluşurken çözeltinin pH'sı düşmektedir.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  te belli bir pH'ın altında fazlaca çözüneceğinden



başlangıçta çözeltide  $\text{Fe}^{+2}$  halinde bulunan demir iyonu,



denklemine göre  $\text{Fe}^{+3}$  şekline dönüşür. Böylece çözeltide bulunan  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin ancak belli bir kısmı  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  haline dönüşürken çözeltinin pH'sının düşmesi sonucu demirin büyük bir kısmı çözeltide kalır. Çöken demir süzülerek ayrıldıktan sonra çözücü buharlaştırılmış ve geriye kalan katı bir gece  $110^\circ\text{C}$ 'de tutularak kurutulmaya çalışılmıştır. Tabii olarak bu sıcaklıkta uzaklaşmayan su ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , maddenin bünyesinde kalarak kavurma deneyleri sürdürülmüştür. Bunun için beşer gramlık tartımlar alınıp  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  ve  $600^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda 1-5 saat arasında tutularak kavurma işlemi yapılmıştır. Önce 5 gram katı içinde bulunan bakır, kobalt ve demir miktarları saptanmıştır. 5 gram örnekte 1,273 gram bakır, 0,060 gram kobalt ve 0,065 gram demir bulunmuştur.  $500^\circ\text{C}$ 'de yapılan deney sonuçları Çizelge 4.20'de,  $550^\circ\text{C}$ 'de yapılan deney sonuçları Çizelge 4.21'de ve  $600^\circ\text{C}$ 'de yapılan deney sonuçları Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Bu 3 deney şu şekilde yapılmıştır. Örnekler kavrulduktan sonra 100 ml'ye alınan çözeltinin  $25^\circ\text{C}$ 'de pH'ı ölçülmüş, daha sonra bu çözelti kaynatılmış ve  $25^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmuş ve pH'ı ölçülmüştür. Çökelek çözeltiden süzülerek ayrılmıştır. Çözeltide kalan bakır, kobalt ve demir oranları ile çökeleğe geçen bakır, kobalt ve demir oranları belirlenmiştir. Bu deneylerin sonucunda bakır ve kobaltın tümünün çözeltide kaldığı,

çökeleğe bu elementlerin geçmediği yapılan analiz sonucu belirlenmiştir.

Çizelge 4.20. 500°C'de Yapılan Kavurma Sonucu Çözeltide Kalan Demir Miktarları ve Çözeltinin pH'ı

Kavurma Süresi (Saat)	Çözeltiye Geçen Fe(g/100ml) % Fe	25°C deki pH	Kaynatılıp 25°C de Ölçülen pH
1	0,046 70,77	3,08	2,20
2	0,046 70,77	3,15	2,20
3	0,045 69,2	3,15	2,20
4	0,045 69,2	3,12	2,24
5	0,045 69,2	3,12	2,24

Çizelge 4.21. 550°C'de Yapılan Kavurma Sonucu Çözeltide Kalan Demir Miktarları ve Çözeltinin pH'ı

Kavurma Süresi (Saat)	Çözeltiye Geçen Fe(g/100ml) % Fe	25°C deki pH	Kaynatılıp 25°C de Ölçülen pH
1	0,050 69	3,13	2,58
2	0,050 69	3,15	2,55
3	0,047 64	3,19	2,56
4	0,047 64	3,25	2,62
5	0,049 64	3,24	2,66

Çizelge 4.22. 600°C'de Yapılan Kavurma Sonucu Çözeltide Kalan Demir Miktarları ve Çözeltinin pH'ı

Kavurma Süresi (Saat)	Çözeltiye Geçen Fe(g/100ml) % Fe	25°C deki pH	Kaynatılıp 25°C de Ölçülen pH
1	0,046 70,77	3,30	2,28
2	0,047 70,77	3,32	2,34
3	0,042 64,61	3,37	2,43
4	0,035 53,85	3,65	2,50
5	0,034 53,85	3,65	2,53
6	0,050 70,92	3,10	2,14
7	0,047 70,77	3,15	2,18

Bu üç çizelgeden de görüldüğü gibi demirin en fazla çökerek ayrıldığı sıcaklık 600°C olup 4-5 saatlik kavurma sonucu demirin %46 kadarı ayrılmış %53,85'i çözeltide kalmıştır.

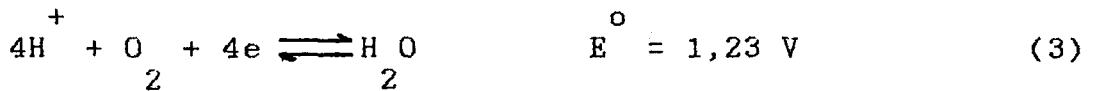
Bakır bulunduğu için 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kavurma işlemi yapılmamıştır. Çünkü bu sıcaklığın üzerinde CuSO<sub>4</sub> 'da bozunduğundan uygun koşul olmaktan uzaklaşır. 600°C'de elde edilen sonuçlardan yararlanarak 5 saatlik kavurma süresi optimum süre alındı. Bunun için 5'er gramlık 4 örnek 600°C'de 5 saat süreyle kavruıldı. Soğutulan örnekler 100 ml su ile çözeltiye alınıp çözeltinin değişik sıcaklıklarda (20°C, 40°C, 50°C ve 60°C) 30 dakika kalması ile çözeltiye geçen bakır, kobalt ve demir miktarları belirlendi.

Bu deneyler sonucu bütün sıcaklıklarda bakır ve kobaltın tümünün çözeltiye geçtiği, demirin bir kısmının  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  şeklinde çökerken bir kısmını da çözeltide kaldığı belirlendi. Deney sonuçları Çizelge 4.23'de verilmiştir.

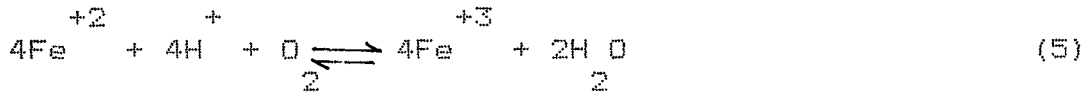
Çizelge 4.23. 600°C de 5 Saat Kavurma Sonucu Çözeltiye Geçen Demir Miktarları ve Çözeltinin pH'ı

Çözeltinin Sıcaklığı(°C)	Çözeltiye Geçen Fe(g/100ml)	% Fe	Çözeltinin pH
20	0,054	90,0	2,87
40	0,034	56,7	3,05
50	0,049	81,7	2,62
60	0,049	81,7	2,60
100	0,034	53,9	2,53

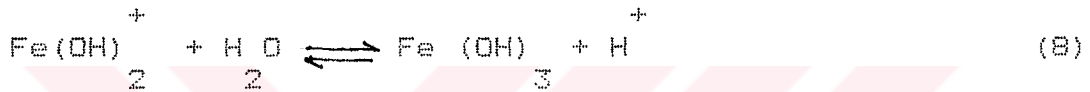
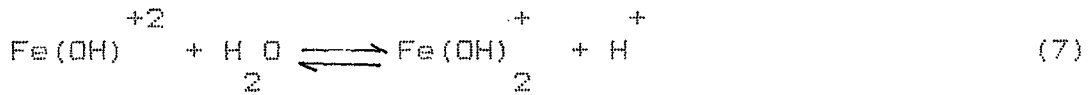
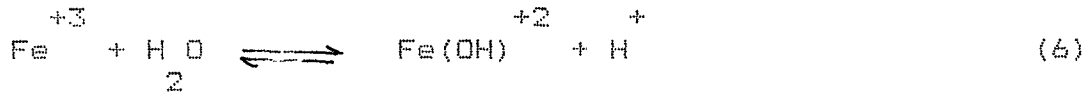
Çizelgeden görüldüğü gibi 40°C'de çözeltide kalan demir miktarında bir düşüş olmakta, sonra artmakta ve 100°C'de yine azalmaktadır. Bunun da nedenleri aşağıdaki reaksiyon denklemleriyle açıklanabilir.



Birinci yarı reaksiyon ikinci yarı reaksiyonu ters çevireceğinden



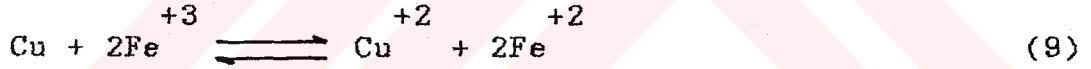
reaksiyonu sonucu  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları meydana gelir.  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları da ortamın pH'ına göre hidrolizlenebilir ve bu da aşağıdaki reaksiyonlara göre;



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün oluşumuna kadar ilerler.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün miktarı ortamın pH'sına bağlı olarak değişebilir. Sıcaklık yükseldikçe (5) reaksiyonu daha fazla sağa kayar, oluşan  $\text{Fe}^{+3}$  konsantrasyonu önemli ölçüde değişmez.  $50^\circ\text{C}$  ve  $60^\circ\text{C}$ 'deki çözeltinin pH'ı daha düşük olduğundan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün çözünürlüğü daha fazla olur. Bunun için  $40^\circ\text{C}$ 'de çözeltide kalan demir miktarında bir azalma görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklardaki duruma göre  $100^\circ\text{C}$ 'de (5) reaksiyonu daha fazla sağa kayarak  $\text{Fe}^{+3}$  konsantrasyonunun artmasına neden olur. Bu da, çözeltinin pH'ının daha düşük olmasına rağmen çözeltide kalan demirin hepsinden daha az bulunmasına neden olur. Ayrıca  $20^\circ\text{C}$ 'de demirin %90'ının çözeltide kalması  $600^\circ\text{C}$   $\text{FeSO}_4$ 'ün çok az oranda bozunduğunu da göstermektedir.

Bakır, kobalt ve demir içeren örneğin  $600^\circ\text{C}$ 'de kavrulmasıyla demirin bakır ve kobaltdan önemli ölçüde uzaklaştırıl-

mamasından bu çözelti doğrudan elektroliz yapılarak bakırın bu koşullar altında demir ve kobalttan ayrılıp ayrılamayacağı incelendi. Bunun için 2,95 voltluk sabit potansiyel ve yaklaşık 0,4 amperlik akımla elektroliz işlemi yapıldı. Çözeltinin pH'sı yaklaşık 1,6 civarına getirilip Pt elektrotlarla elektroliz yapılmıştır. Elektroliz işlemi, çözeltinin mavi rengi pembeleşinceye kadar sürdürülmüştür. Katotta toplanan bakır HNO<sub>3</sub> ile çözülüp analizi yapıldığında bakır yanında demir ve kobaltın bulunmadığı ve elektrolizden önce çözeltinin 250 ml'inde bulunan 0,620 gram kobalt ve 0,366 gram demirin olduğu gibi çözelti ortamında kaldığı saptanmıştır. Bu sonuç bir bakıma başlangıçta kavurmayla demirin bakır ve kobalttan ayrılmasına da gerek olmadığını göstermektedir. Bir de çözelti ortamında bulunan Fe<sup>+3</sup>'ün aşağıdaki reaksiyon sonucu



katotta toplanan bakır verimini düşürmektedir. Yapılan çalışma sonucu verimin yüksek bulunması bu ayırma işlemine de başlangıçta gerek kalmadığını göstermektedir. Elektroliz sonucu çözeltide kalan bakırın da 0,0087 gram olduğu ve bu değer bakırın başlangıç değerinin % 0,07'sine karşılık gelmektedir. Elektroliz tamamlandıktan sonra elde edilen pembe çözelti buharlaştırılarak katı örnek elde edilmiştir. Katı örnekte demir, kobalt, eser miktarda bakır yanında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve kristal suyu şeklinde uzaklaştırılamayan su kalmıştır. Bu katı örnek 110°C'de bir gece bekletilip 1'er gramlık numuneler alınarak 640°C, 650°C, 675°C ve 700°C'de herbir sıcaklıkta ikişer

kez tekrarlanmak üzere deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. 640°C'de Yapılan Kavurma Sonucu Çözeltiye Geçen Demir, Kobalt Miktarları ve Çözeltinin pH'ı

Kavurma süresi (Saat)	Çözeltiye Geçen % Co	Çözeltiye Geçen % Fe	Çözeltinin pH
1	97,0	35,3	2,11
2	96,3	36,2	2,14
3	95,4	14,5	3,42
4	96,2	2,8	3,53
5	95,8	2,4	3,89
6	97,0	2,7	3,51

Çizelge 4.25. 650°C'de Yapılan Kavurma Sonucu Çözeltiye Geçen Demir, Kobalt Miktarları ve Çözeltinin pH'ı

Kavurma süresi (Saat)	Çözeltiye Geçen % Co	Çözeltiye Geçen % Fe	Çözeltinin pH
2	98,6	21,0	1,95
3	96,3	9,5	3,13
4	96,0	2,6	3,26
5	96,0	2,8	3,27

Çizelge 4.26. 675°C'de Yapılan Kavurma Sonucu Çözeltiye Geçen Demir, Kobalt Miktarları ve Çözeltinin pH'ı

Kavurma süresi (Saat)	Çözeltiye Geçen % Co	Çözeltiye Geçen % Fe	Çözeltinin pH
1	98,1	22,6	3,14
2	97,3	8,6	3,34
3	96,5	7,7	3,40
4	92,1	-	4,03
5	92,0	-	4,59

Çizelge 4.27. 700°C'de Yapılan Kavurma Sonucu Çözeltiye Geçen Demir, Kobalt Miktarları ve Çözeltinin pH'ı

Kavurma süresi (Saat)	Çözeltiye Geçen % Co	Çözeltiye Geçen % Fe	Çözeltinin pH
1	96,5	14,8	2,86
2	96,4	5,0	2,95
3	93,5	-	3,38
4	91,6	-	5,00
5	91,5	-	5,78



Çizelgelerden de görüldüğü gibi kavurma sonucu çözeltiliye geçen demir miktarı azaldıkça kobalt veriminde de azalma olmaktadır. Demirin A.A.S. ile tayin sınırının altında kalacak şekilde saptanmayan değeri 675°C'de 4 saatten sonra çözeltiliye geçen kobalt %92, civarında bulunmuş ve 700°C'de üçüncü saatte kobaltın %93,5 kadarı çözelti de kalmıştır. 4 ayrı sıcaklıkta yapılan çalışma sonucu çözeltide bakır bulunmamıştır (A.A.S. ile).

Böylece kobaltın % 93,5 kadarının çözeltide kaldığı koşullarda demir tamamen ayrıldığından bu sıcaklık kobalt için uygun ortam olmaktadır. Ayrıca çökelekte kalan kobalt tekrar süfürleme devresine verilerek kobalt kaybı da olmaz.

## 5 SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada kullanılan oksitli bakır cevherinde bulunan bakır ve kobaltın flotasyon yöntemiyle zenginleştirilememesi bu cevherden ve bu durumda bulunan cevherlerden bakır ve kobaltı çeşitli hidrometalürjik yöntemlerle kazanmaya yönlendirmektedir. Ancak cevherde bulunan bakır ve kobaltın asitlerde çözünmeyen yapılarda olmaları nedeniyle asit özütlenmesine dayalı çalışmaların sağlıklı sonuç vermeleri beklenemez. Nitekim bu tür çalışmalar yapılmış, araştırmacıların buldukları sonuçlar da bu görüşü desteklemektedir. Oksitli bakır cevheri örneğinde % 1,98 bakır, % 0,142 kobalt ve % 21,33 kadar da kükürt bulunmaktadır. Böyle bir ortamda bakır, büyük bir oranda bakırsülfür bileşikleri şeklinde bulunur. Kobalt, pH'ı düşük olan asit çözeltilerinde çözünmemesi, flotasyonla zenginleştirilememesi muhtemelen spinel yapıda olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca bakırın da yalın halde sülfürlü bileşikleri şeklinde değil, çeşitli oksisülfürlü bileşikleri şeklinde olduğu daha kuvvetli ihtimaldir. Flotasyonla zenginleştirilememesi bir bakıma bu görüşü destekliyor.

Ayrıca konverter cürufta bulunan bakır ve kobaltın da sinterleşmiş örnek içinde çeşitli yapılarda bulunmaları ve bu şekilde bulunan bakır ve kobaltın su ile çözelti ortamına alınmasından sonra geriye kalan atık  $0,18M H_2SO_4$  çözeltisi ile kaynatıp çözeltiye geçen bakır ve kobalt değerlerinin önemsenecek miktarda olmadıkları da görülmüştür. Ayrıca asit çözeltisine fazla oranda demir iyonu da geçmektedir. Bu

nedenle bu çalışmayla elde edilen sonuçlar su ile çözeltiye geçen bakır ve kobalt miktarlarına göre değerlendirilmelidir.

ikinci deney serisinde konverter cüruf ve oksitli bakır cevherinin çeşitli oranlardaki karışımları aynı koşullar altında kavurma işlemlerine tabi tutulup deney sonuçları incelenmiştir. Bu karışımlarla yapılan çalışmaların sonuçları incelendiğinde uygun bir karışım oranı olmadığı da anlaşılmaktadır. Çünkü 1/3 oranında konverter cüruf ve oksitli bakır karışımının kavrulması sonucu kobalt için maksimum verim %51-52 olurken ve bu değer 5 saat yapılan kavurma sonucu elde edilir. Ayrıca bu sürede bakır için bu değer %81 olmaktadır. Bu defa bakır için verimin en yüksek olduğu, çalışma koşulu incelendiğinde, karışım oranı 1/1 olduğunda 4 saatlik kavurma sonucu %94 olarak bu değer elde edilirken kobalt verimi %32,7 olmaktadır. Bu sonuçlar da gösteriyor ki karışımların doğrudan kavrulması ile hem bakır hem de kobalt için maksimum kazanma koşulu tespit edilmemektedir. Daha sonra bakır ve kobalt verimlerinin maksimum olabileceği deney koşulları araştırıldığında, konverter cüruf ve oksitli bakır cevheri içindeki bakır ve kobalt sülfürlü bileşiklerine dönüştürülmeye çalışılmıştır. Bu deneyler, iç hacmi yaklaşık 1,3 litre olan bir otoklavda yapılmıştır. Deneyler üç parametre incelenerek yapılmıştır.

ilk otoklav deneyi 300 gram oksitli bakır cevheri 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 425 ml çözeltisini içeren karışımla yapılmıştır. Sülfürlenmiş kütlenin kavrulması

sonucu çözeltiliye geçen bakır %91,5 ve kobaltın da %76,3 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar sülfürleme işlemiyle yapılan kavurma sonuçlarının direk kavurmaya göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Sonraki otoklav deneyleri konverter cüruf, oksitli bakır cevheri, FeS ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımlarıyla yapılmıştır. Bu çalışmalarda konverter cüruf miktarının değiştirilmesiyle deneyler yapılmış ve 200 gram konverter cüruf, 175 gram oksitli bakır cevheri, 20 gram FeS ve 130 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 'ın 750 ml çözeltilisindeki karışımla yapılan deneyde çözeltiliye bakırın % 98,5 ve kobaltında % 64,8 geçtiği belirlenmiştir. Bu değerler 4 saatlik kavurmada elde edilmiştir.

Kobalt verimini daha fazla arttırabilmek için oksitli bakır cevheri ve FeS miktarları değiştirilerek deneyler sürdürülmüştür. Bu deneyler sonucunda bakır ve kobalt bakımından maksimum verim, 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 'ın 400 ml'lik çözeltilisini içeren karışımla elde edilmiştir. Maksimum bakır verimi %93,9 ve kobalt verimi %68,3 olarak bulunmuştur.

100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri ve 65 ml %96'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 'ın 400 ml çözeltilisi sabit tutularak, 10, 15 ve 20 gram FeS ile üç ayrı otoklav deneyi yapılmış ve sonuçta bakır veriminde pek değişiklik görülmezken kobalt veriminde % 10 civarında bir artış olmuştur.

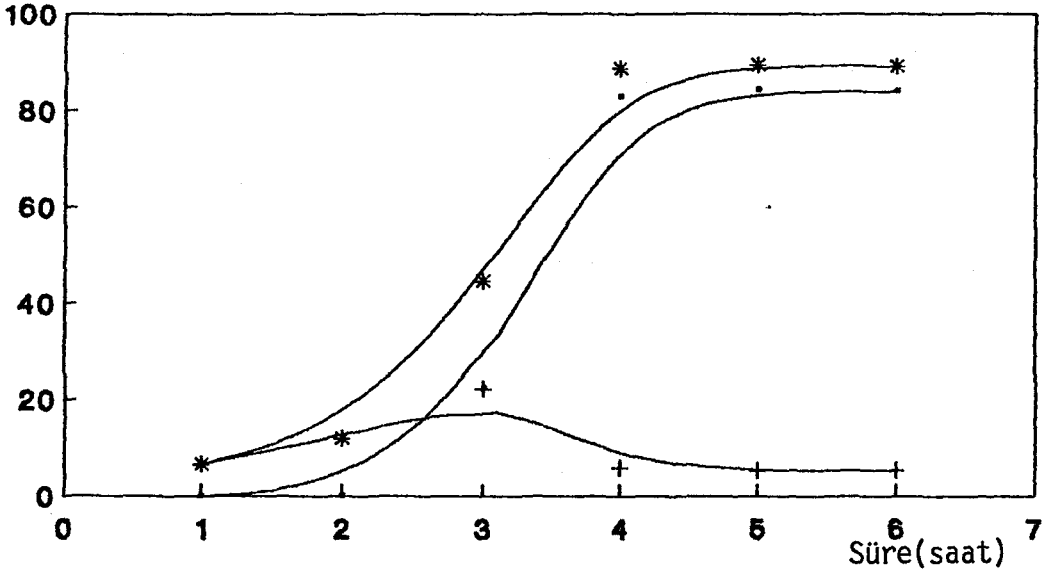
100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımı miktarı optimum değer kabul edilerek üç ayrı otoklav deneyi yapılmıştır. Bu

karişimla 400, 500 ve 600 ml çözeltilerde ayrı ayrı otoklav deneyi yapılmış ve deney sonucu çözeltiliye geçen bakır ve kobalt değerleri en fazla 600 ml çözeltiyle yapılan deney olmuştur. Bakır ve kobalt miktarları sırasıyla % 96,7 ve % 86,1 bulunmuştur. Çalışma koşullarında bu değerler optimum kabul edilmiştir.

Ayrıca otoklav işlemi sonucu çözeltiliye geçen Fe<sup>+2</sup> miktarı 42,04 gram, bakırın 3,57.10<sup>-3</sup> gram ve kobaltın da 0,02 gram olduğu belirlenmiştir. Bu çözelti hacmi 1000 ml olup pH'ı 1,61 dir. Çözeltiye geçen kobalt miktarı kütle içinde bulunan kobaltın % 7,5'ine karşılık gelmektedir. Çözeltideki demir FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O şeklinde kristallendirilerek ayrılırken geriye kalan demirce doymuş çözeltide kalan kobaltın daha derişmiş hale getirilerek uygun bir yöntemle kazanılması da sağlanabilir.

Çalışmanın üçüncü basamağını oluşturan çözeltiliden bakır, kobalt ve demir ayrılması işleminde, hiç bir ayırma işlemine gerek kalmaksızın elektrolizle bakır saf olarak elde edilebilmektedir. Elektroliz sonucu elde edilen çözelti buharlaştırılarak elde edilen kütlenin 700°C'de kavrulması sonucu kobaltın %93,5'u çözeltide kalırken demirin tümü ayrılmıştır. Demirle birlikte ayrılan bir miktar kobalt içeren örnek ya demir çözeltisiyle birleştirilerek ya da sülfürleme işlemine sokularak tekrar kazanılabilir.

%Verim



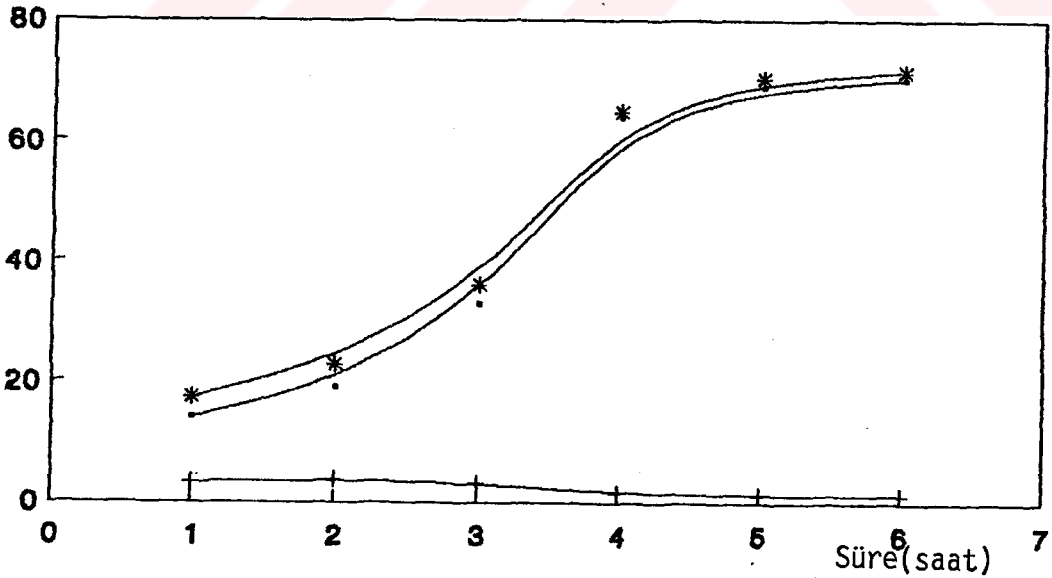
—•— Sulu Çöz. Geçen % Cu

—+— Asit Çöz. Geçen % Cu

—\*— Çöz. Geçen Top. % Cu

Şekil 4.1. Oksitli Bakır Cevherinin 600°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu Miktarı.

%Verim



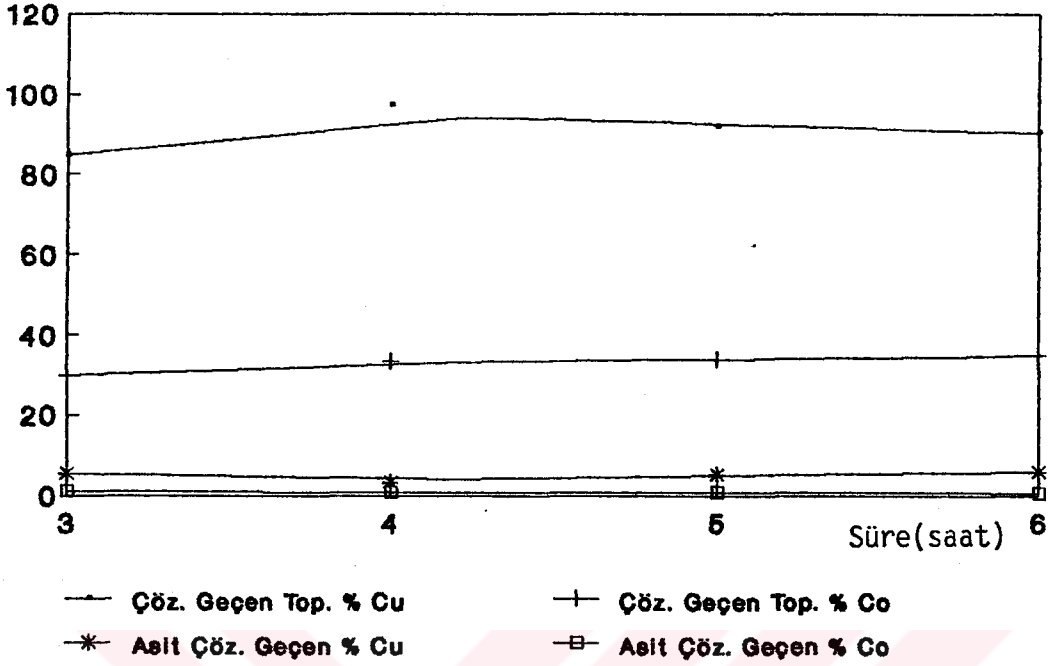
—•— Sulu Çöz. Geçen % Co

—+— Asit Çöz. Geçen % Co

—\*— Çöz. Geçen Top. % Co

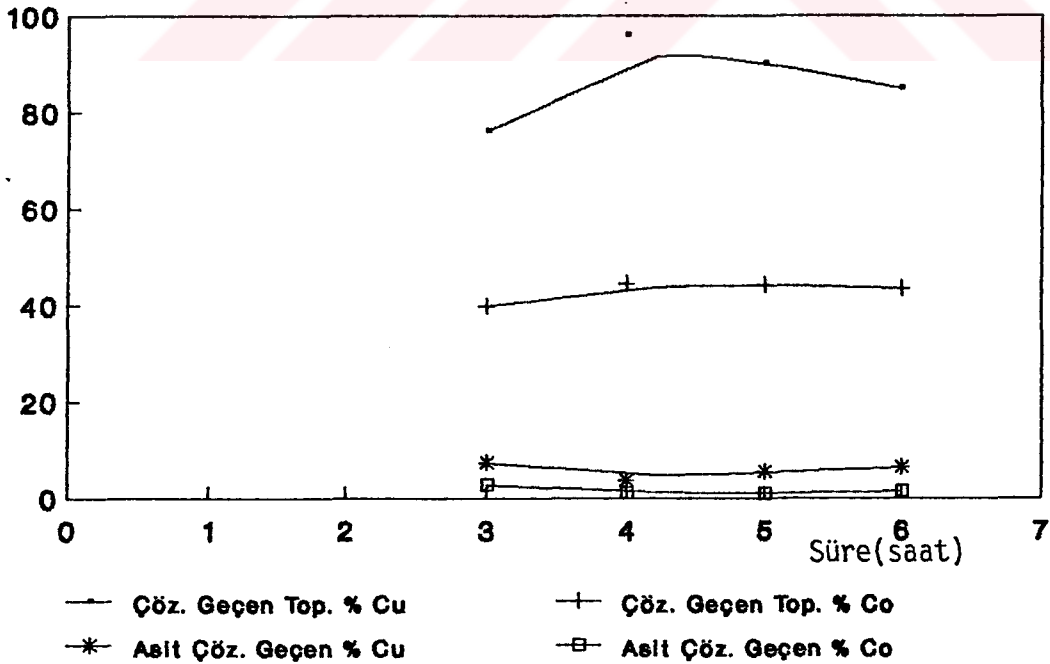
Şekil 4.2. Oksitli Bakır Cevherinin 600°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Co Miktarı.

%Verim



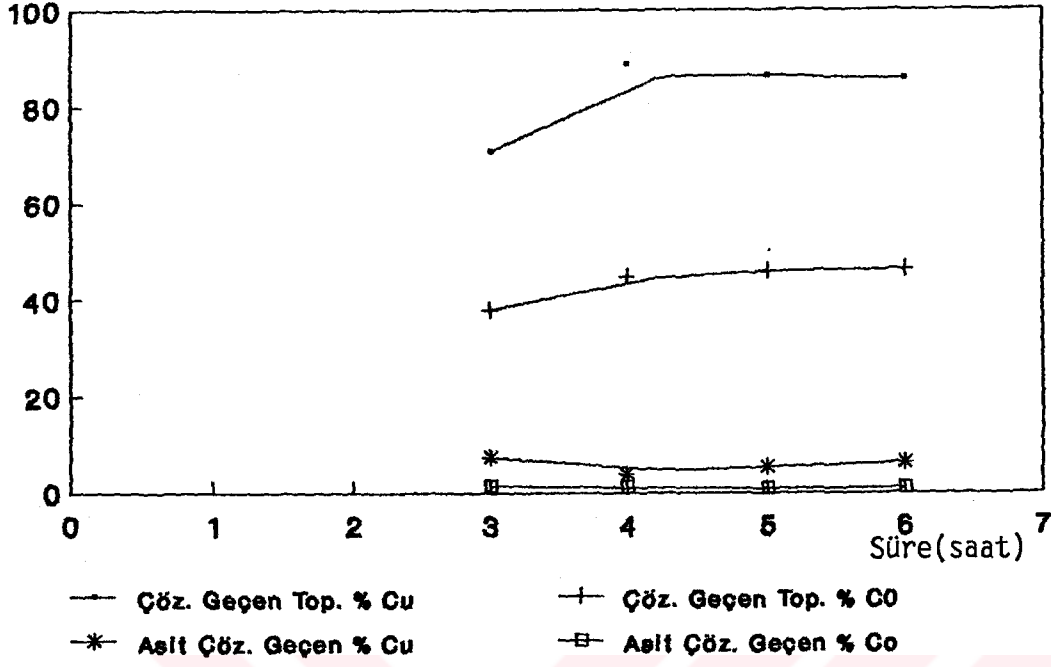
Şekil 4.3. 1/1 Oranında Oksitli Bakır Cevheri ve Konverter Cüruf Karışımının 600°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu ve Co Miktarları.

%Verim



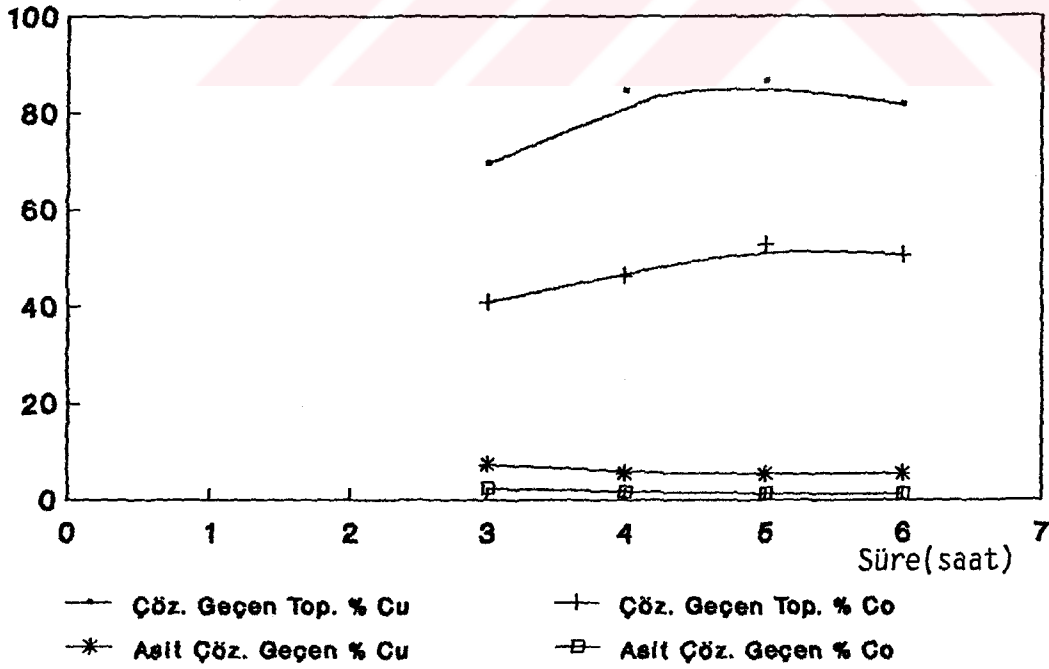
Şekil 4.4. 1/2 Oranında Konverter Cüruf ve Oksitli Bakır Cevheri Karışımının 600°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu ve Co Miktarları.

%Verim



Şekil 4.5. 2/5 Oranında Konverter Cüruf ve Oksitli Bakır Cevheri Karışımının 600°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu ve Co Miktarları.

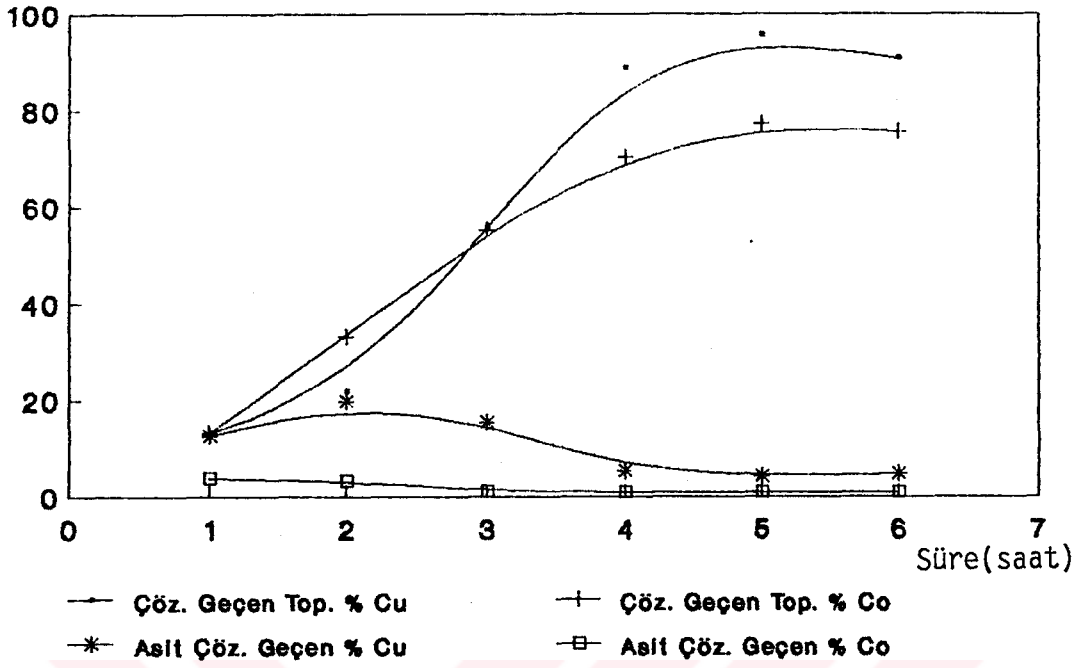
%Verim



Şekil 4.6. 1/3 Oranında Konverter Cüruf ve Oksitli Bakır Cevheri Karışımının 600°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu ve Co Miktarları.

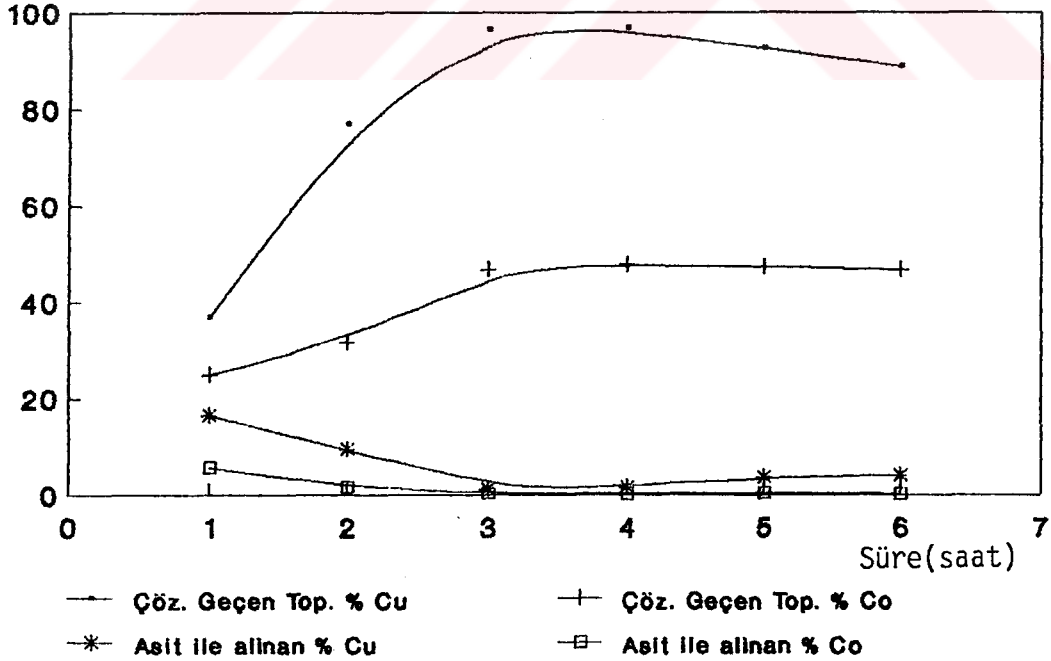


%Verim



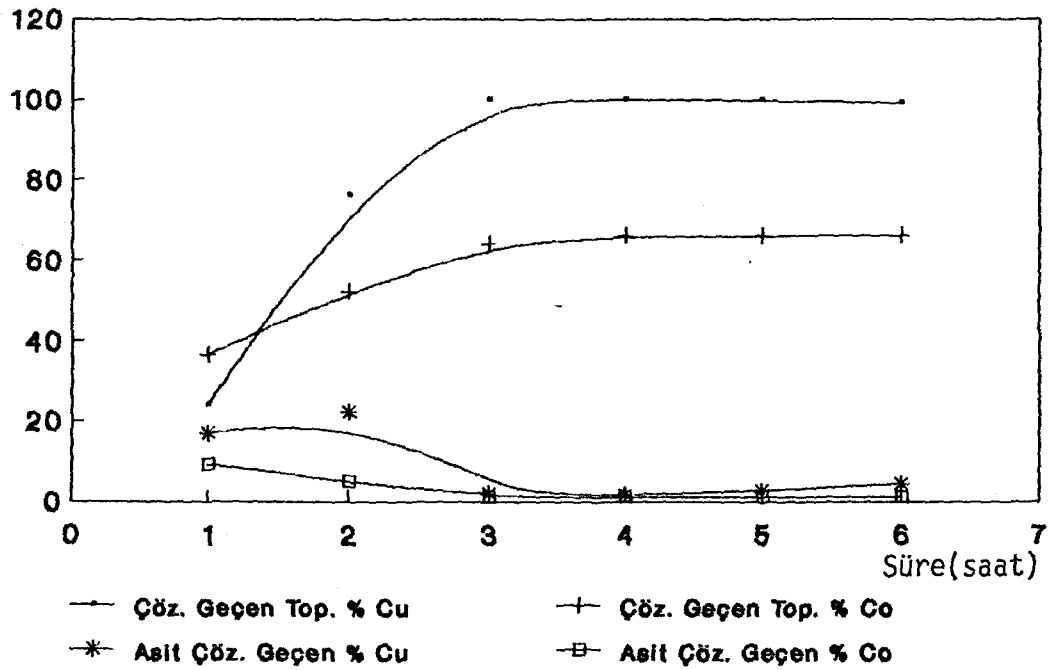
Şekil 4.7. 300 gram Oksitli Bakır Cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'in 425 ml Çözeltilisi ile Otoklavda Yapılan İşlem Sonucu Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulmasıyla Çözeltiliye Geçen Cu ve Co Miktarları.

%Verim



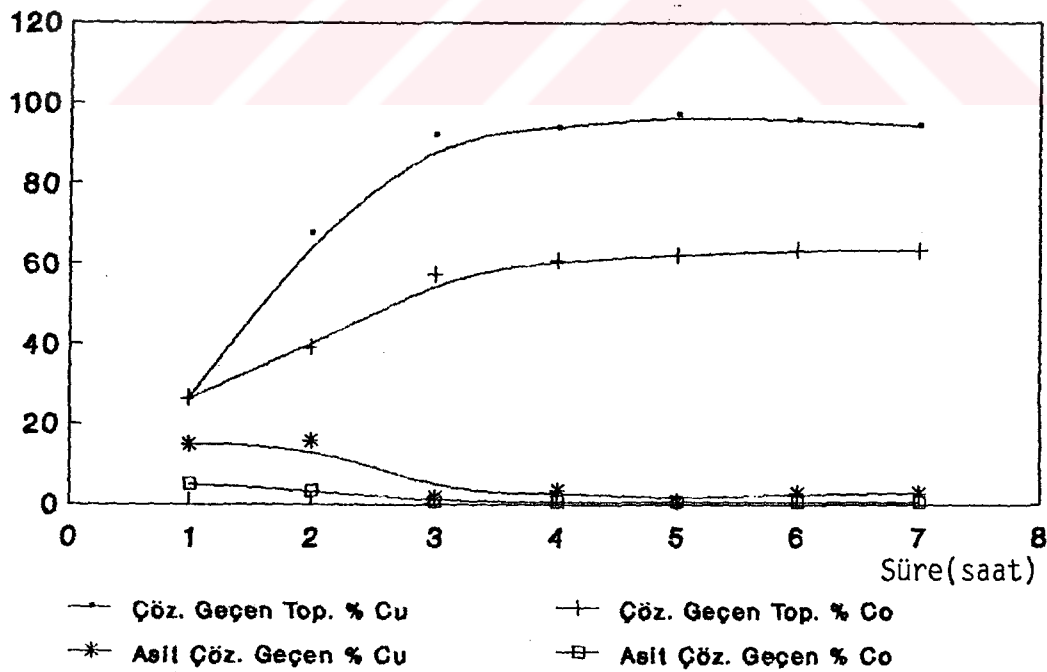
Şekil 4.8. 225 Gram Konverter Curuf, 175 gram Oksitli Bakır cevheri, 20 Gram FeS ve %96'lık  $H_2SO_4$ 'in 750 ml'lik çözeltilisi ile Otoklavda Yapılan İşlem Sonucu Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de kavrulması ile Çözeltiliye Geçen Cu ve Co Miktarları.

%Verim



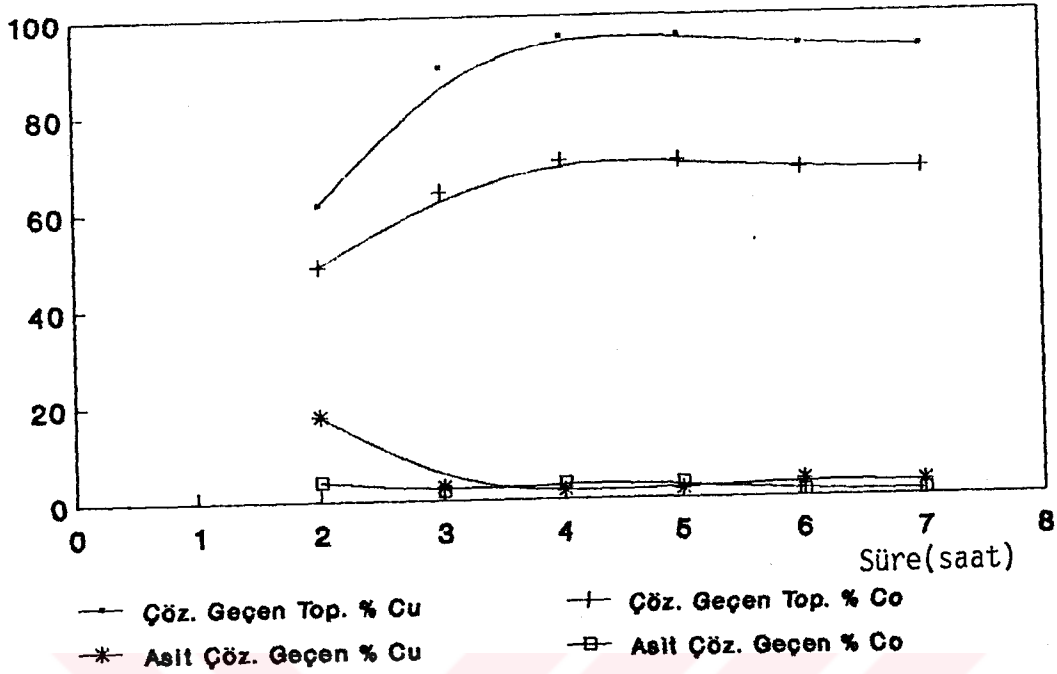
Şekil 4.9. 200 Gram Konverter Cüruf, 175 Gram Oksitli Bakır Cevheri, 20 Gram FeS ve 130 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 750ml çözeltisi ile Otoklavda Yapılan İşlem Sonucu Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulması ile Çözeltiye Geçen Cu ve Co Miktarları.

%Verim

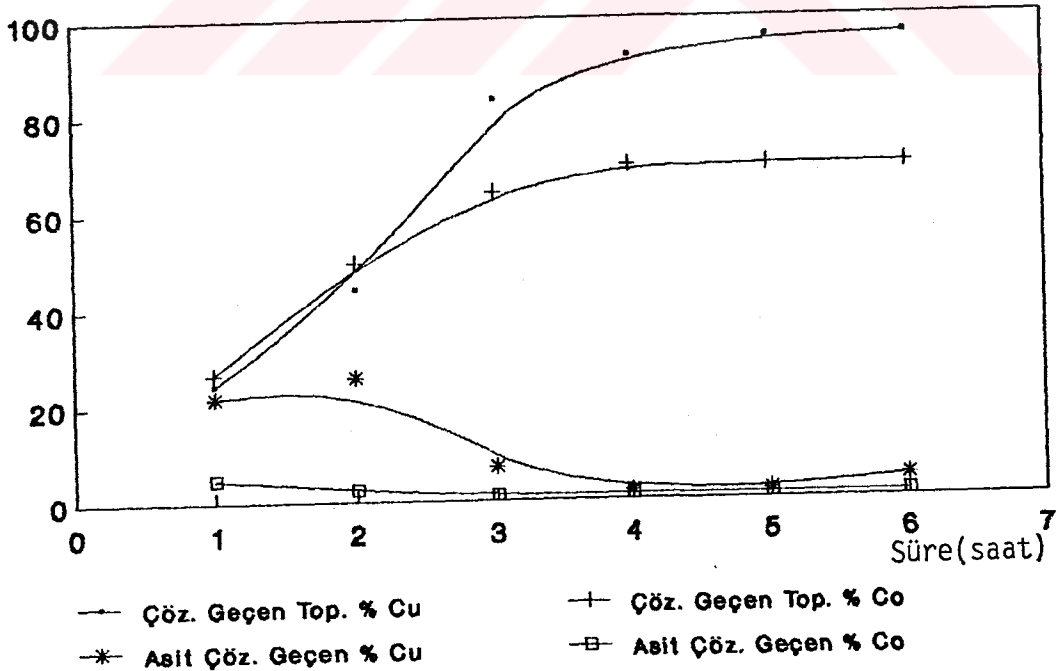


Şekil 4.10. 100 gram Konverter Cüruf, 100 gram Oksitli Bakır Cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml çözeltisiyle Otoklavda Yapılan İşlem Sonucu Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulması ile Çözeltiye Geçen Cu, Co Miktarları.

%Verim

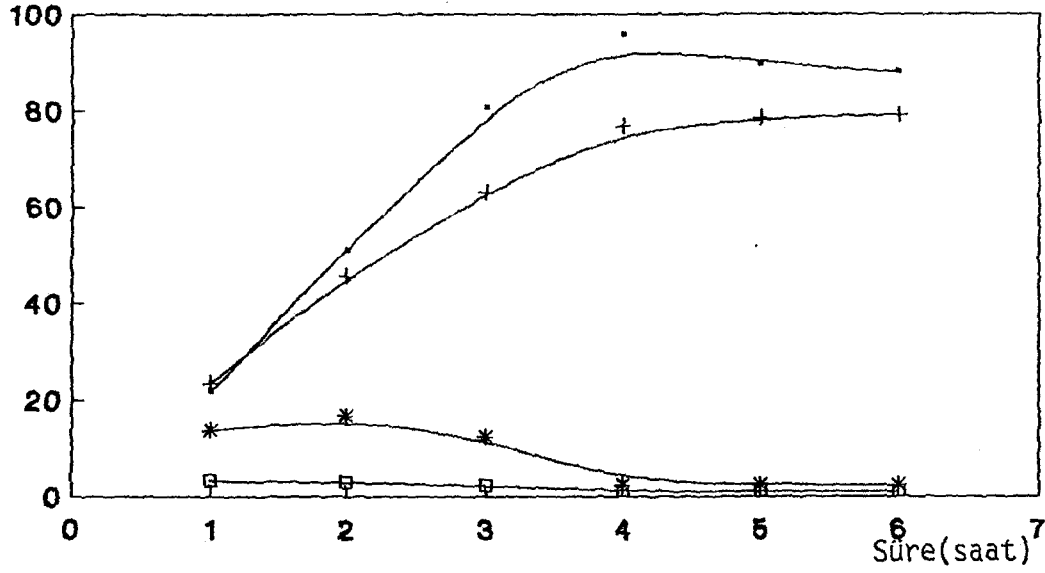


Şekil 4.11. 100 gram konverter Cüruf, 125 gram Oksitli Bakır Cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml Çözeltisi ile Otoklavda İşlem Görmüş Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu, Co Miktarları



Şekil 4.12. 100 gram Konverter Cüruf, 150 gram Oksitli Bakır Cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ ' 400 ml Çözeltisiyle Otoklavda İşlem Görmüş Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu, Co Miktarları

%Verim



—•— Çöz. Geçen Top. % Cu

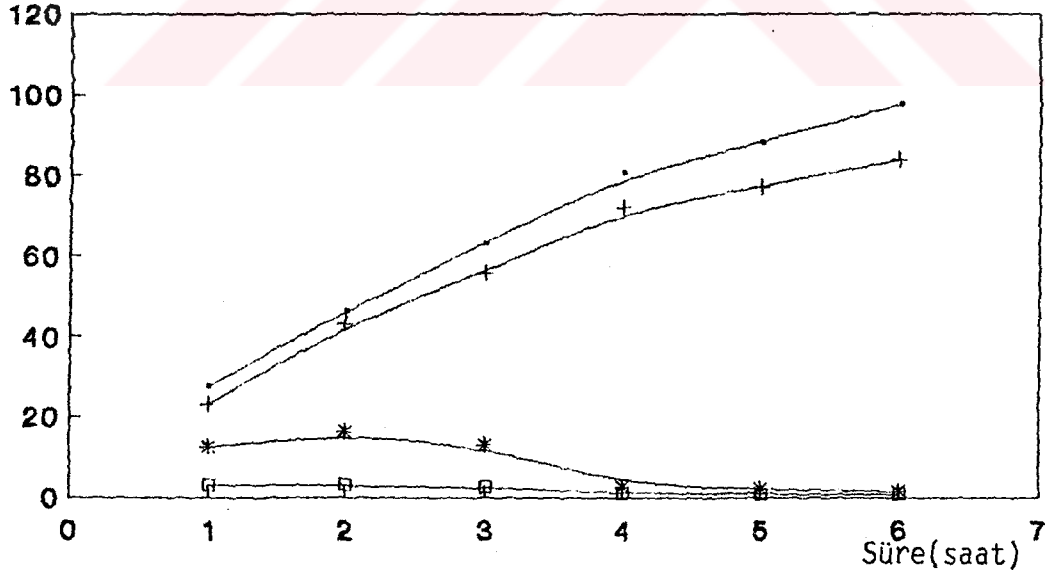
—+— Çöz. Geçen Top. % Co

-\*- Asit Çöz. Geçen % Cu

-□- Asit Çöz. Geçen % Co

Şekil 4.13.100 Gram Konverter Cüruf, 150 gram Oksitli Bakır

Cevheri, 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml'si ve 15 gram FeS ile Otoklavda İşlem Görmüş Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulması ile Çözeltiye Geçen Cu, Co Miktarları.

%Verim  
%Verim

—•— Çöz. Geçen Top. % Cu

—+— Çöz. Geçen Top. % Co

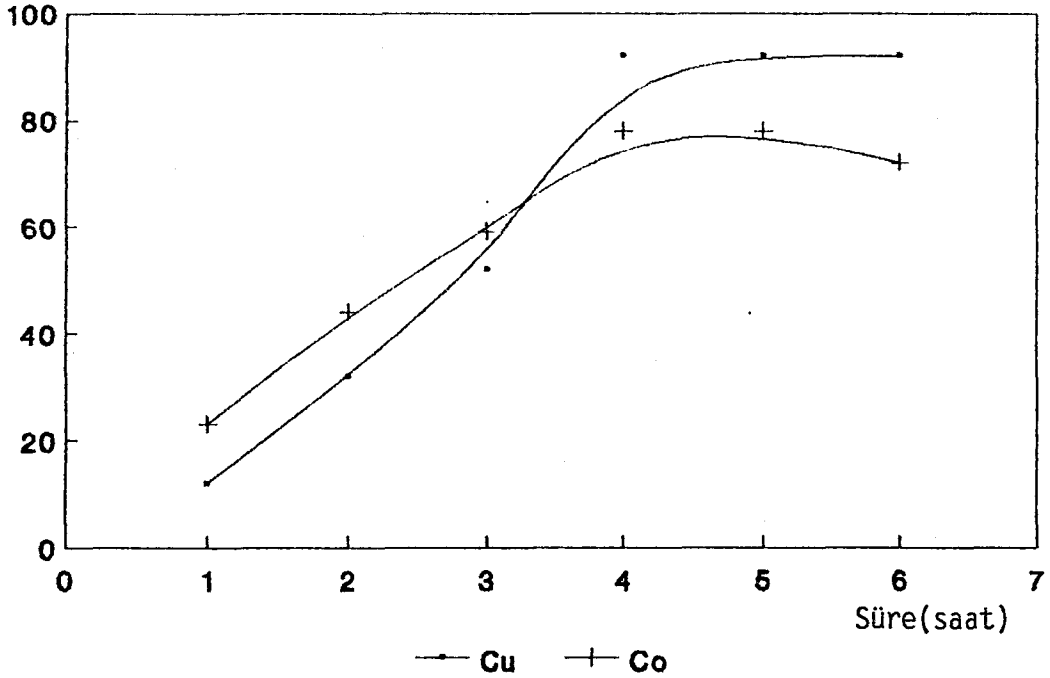
-\*- Asit Çöz. Geçen % Cu

-□- Asit Çöz. Geçen % Co

Şekil 4.14. 100 gram Konverter Cüruf, 150 gram Oksitli Bakır

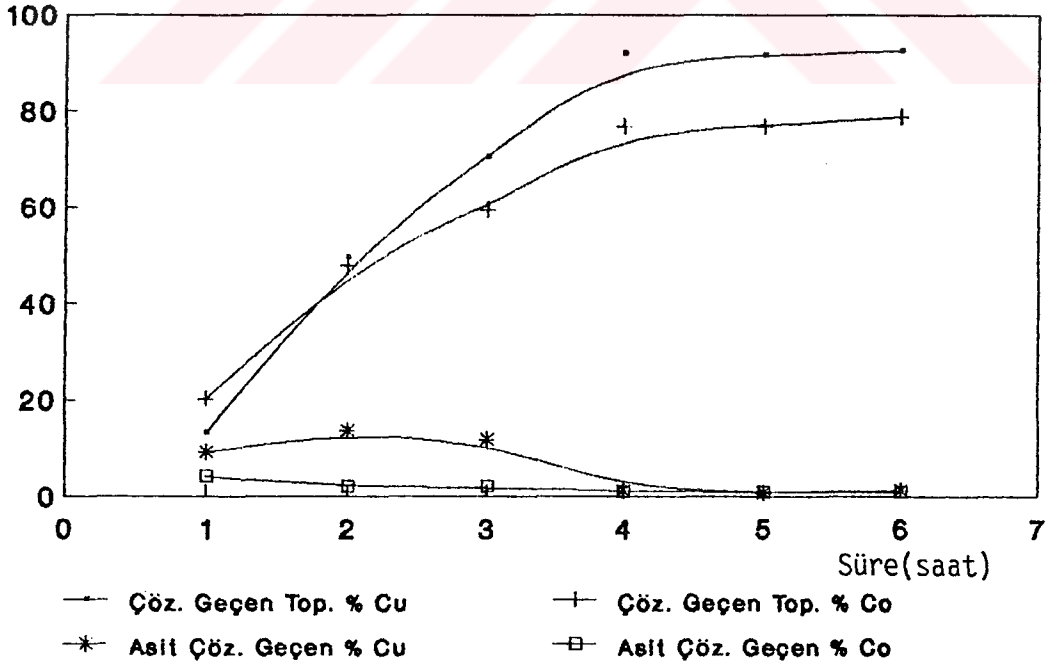
Cevheri, 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml'lik Çözeltisi ve 20 gram FeS ile Otoklavda İşlem Görmüş Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu, Co Miktarları.

%Verim



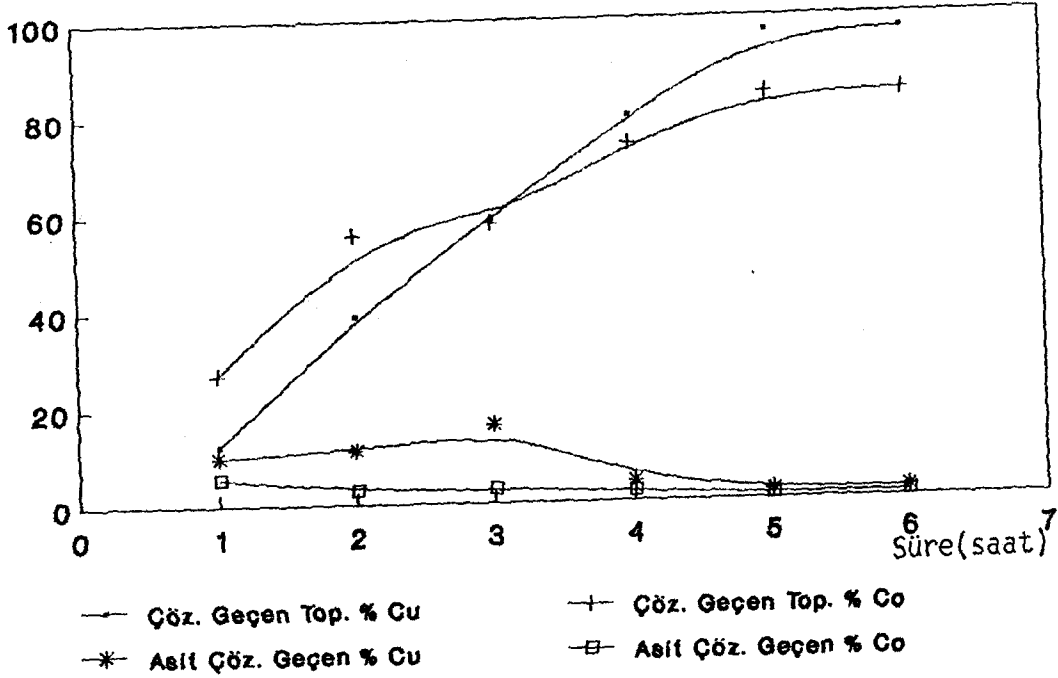
Şekil 4.15. 100 gram Konverter Cüruf, 150 gram Oksitli Bakır Cevheri, 20 gram FeS, 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 600 ml Çözeltisiyle Otoklavda İşlem Görmüş Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu, Co Miktarları.

%Verim

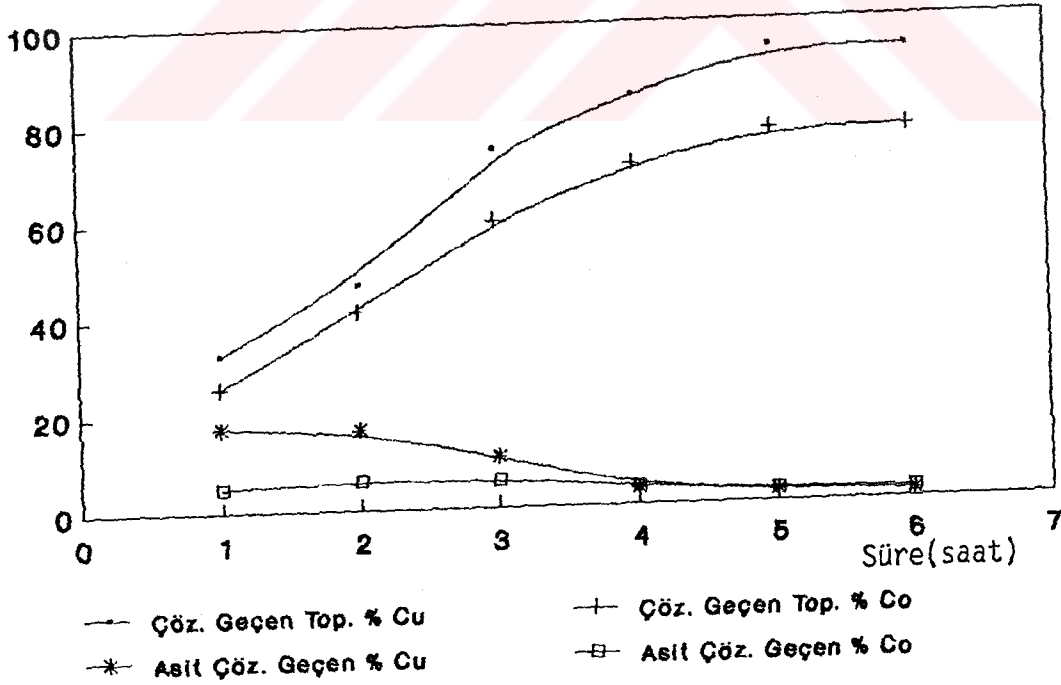


Şekil 4.16. 100 gram Konverter Cüruf, 150 gram Oksitli Bakır Cevheri, 15 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 500 ml Çözeltisiyle Otoklavda İşlem Görmüş Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu, Co Miktarları.

%Verim

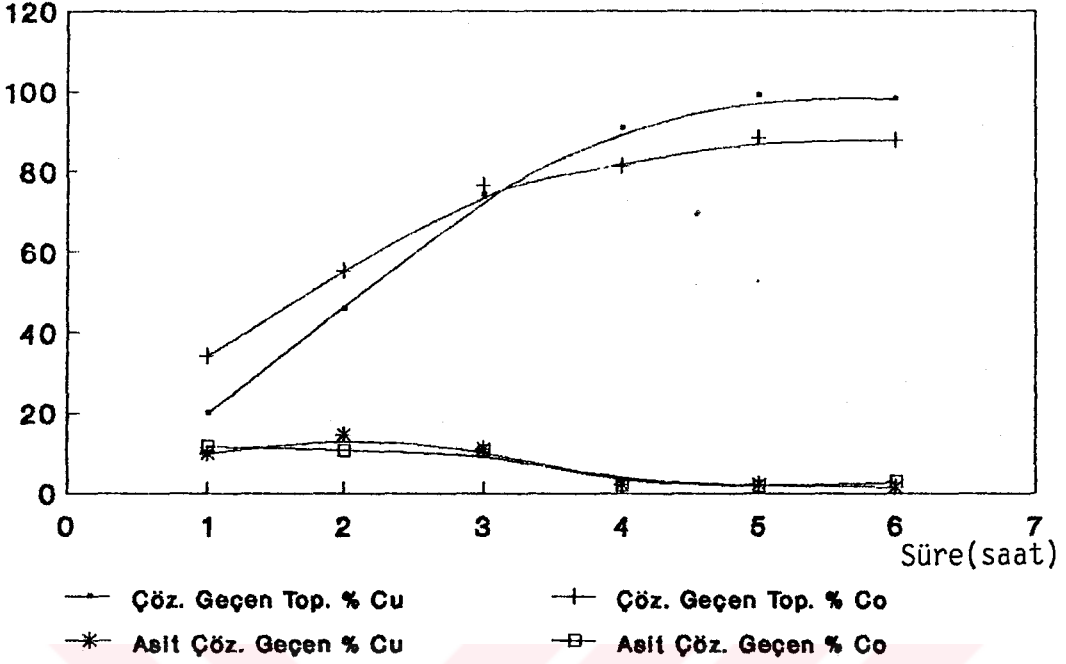


Şekil 4.17. 100 gram Konverter Cüruf, 150 gram Oksitli Bakır Cevheri, 15 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 600 ml Çözeltisi ile Otoklavda İşlem Görmüş Örneğin  $600^\circ C$ 'de Kavrulması Sonucu Çözeltiye Geçen Cu, Co Miktarları.



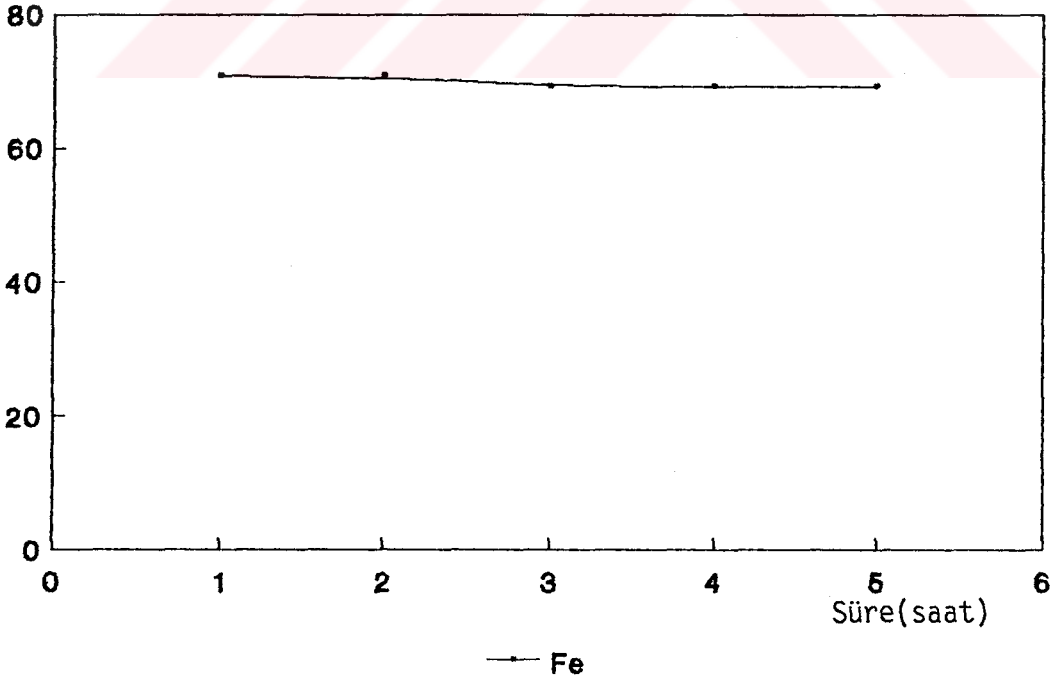
Şekil 4.18. 100 gram Konverter Cüruf, 150 gram Oksitli Bakır Cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 500 ml Çözeltisi ile Otoklavda Yapılan İşlem Sonucu Örneğin  $600^\circ C$ 'de Kavrulması ile Çözeltiye Geçen Cu, Co Miktarları.

%Verim



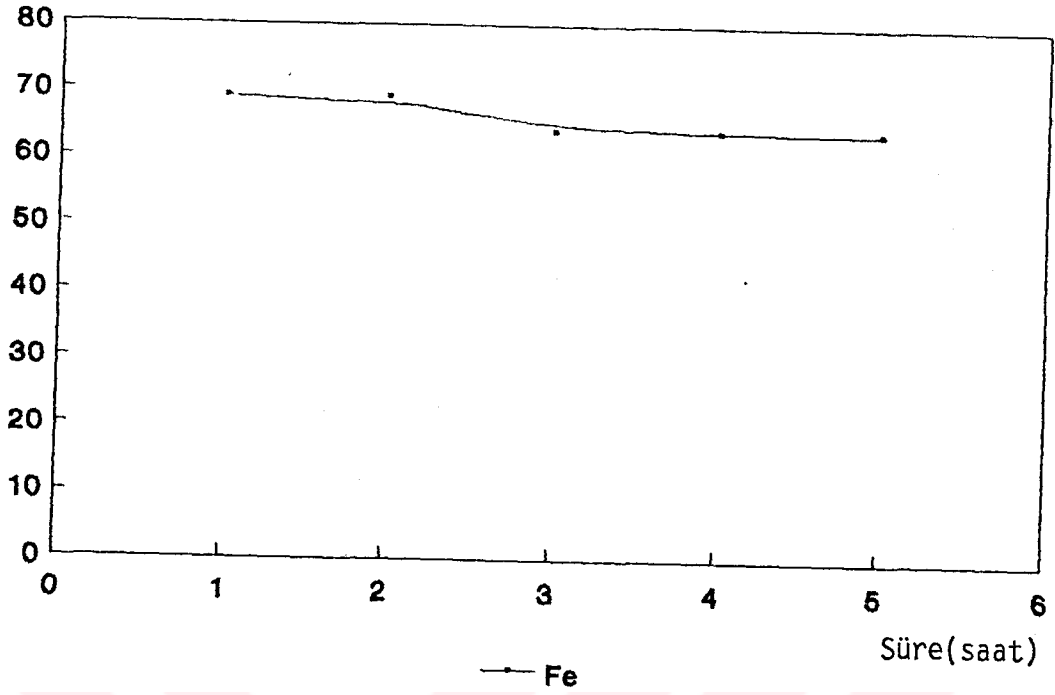
Şekil 4.19. 100 gram Konverter Cüruf, 150 gram Oksitli Bakır Cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 600 ml Çözeltisi ile Otoklavda Yapılan İşlem Sonucu Örneğin  $600^{\circ}C$ 'de Kavrulması ile çözeltiliye Geçen Cu,Co Miktarları.

%Verim



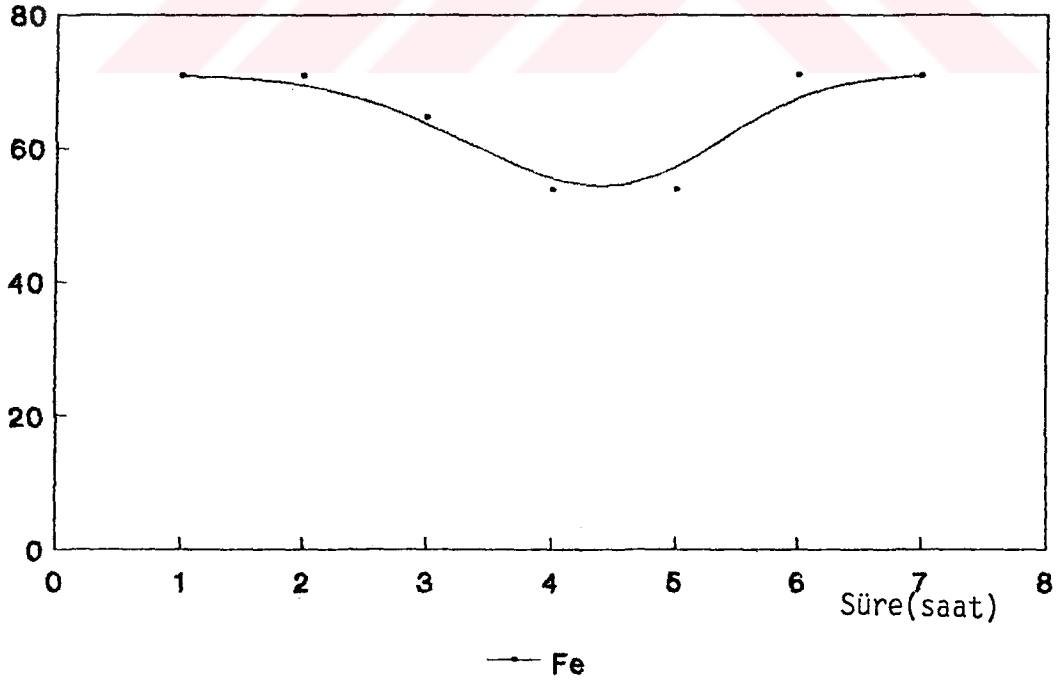
Şekil 4.20. 5 gramlık Örneklerin 1-5 Saat Süre ile  $500^{\circ}C$ 'de Kavrulması Sonucu Çözeltiliye Geçen Fe Miktarları.

%Verim



Şekil 4.21. 5 gramlık örneklerin 1-5 Saat Süre ile 550°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiliye Geçen Fe Miktarları.

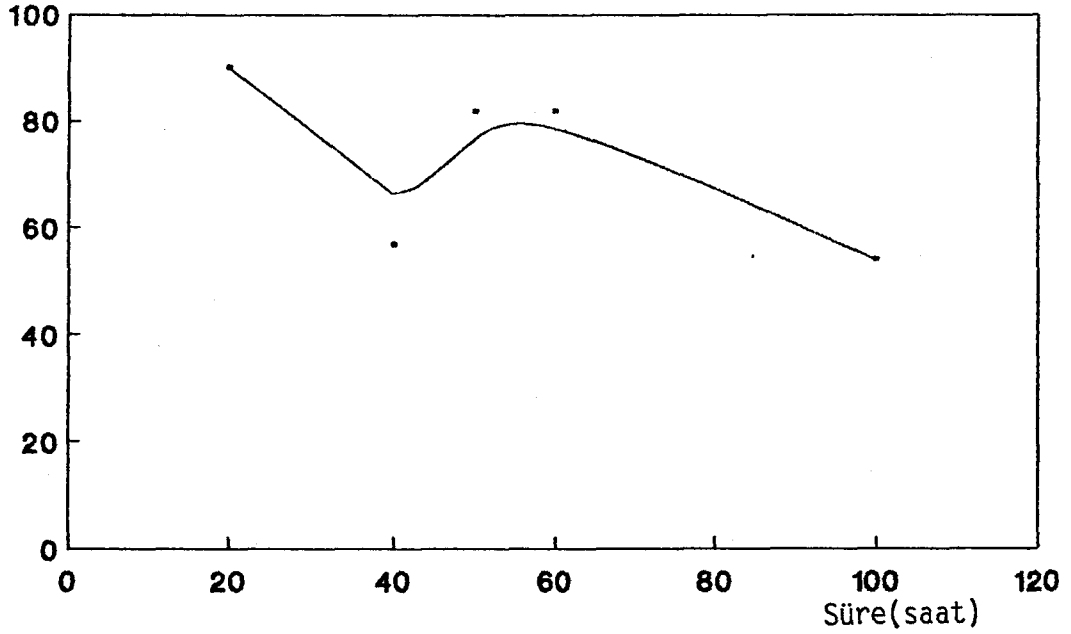
%Verim



Şekil 4.22. 5 gramlık örneklerin 1-5 Saat Süre ile 600°C'de Kavrulması Sonucu Çözeltiliye Geçen Fe Miktarları.



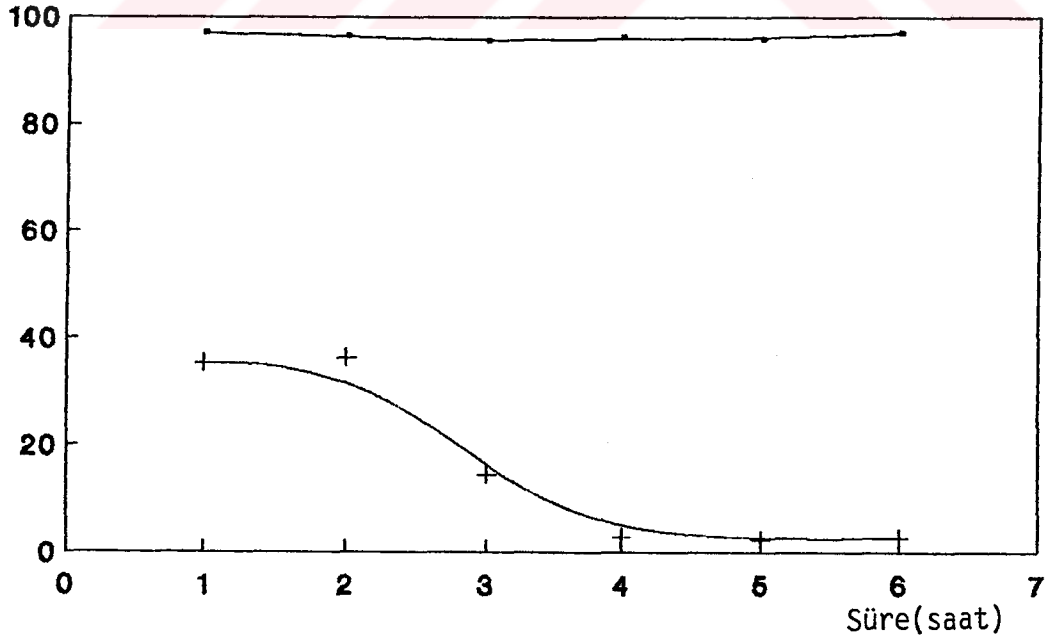
%Verim



— Fe

Şekil 4.23. 5 gramlık örneklerin  $600^{\circ}\text{C}$ 'de 5 Saat Süre ile Kavrulması Sonucu Elde Edilen Kütlelden, 20,40,50, 60,100 $^{\circ}\text{C}$  Sıcaklıklarda Çözeltiye Geçen Fe Miktarları.

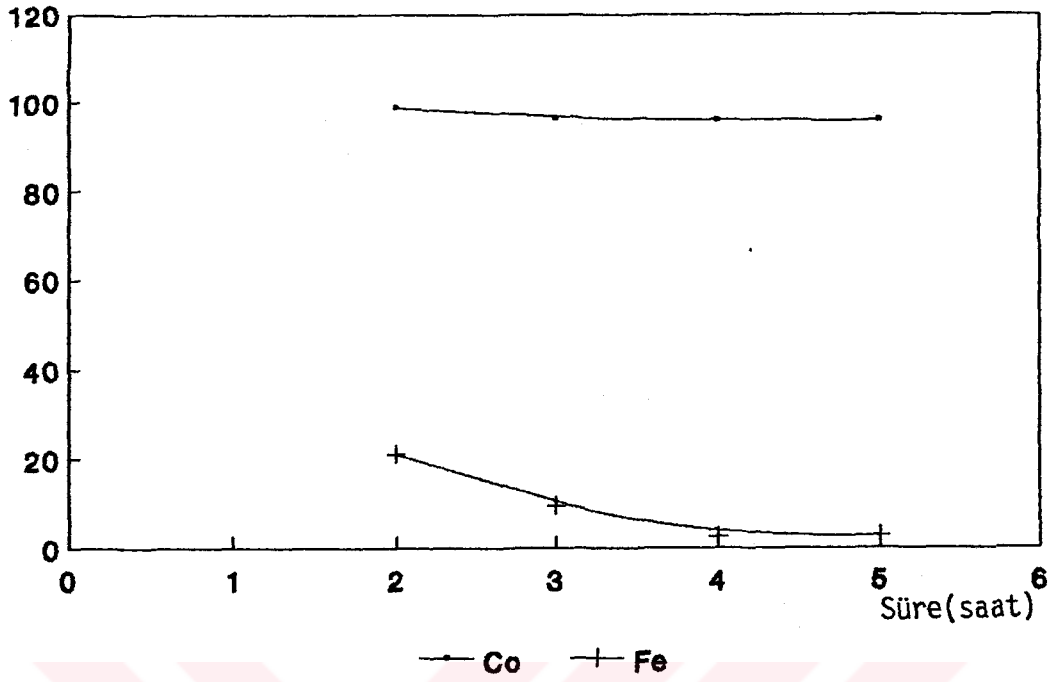
%Verim



— Co + Fe

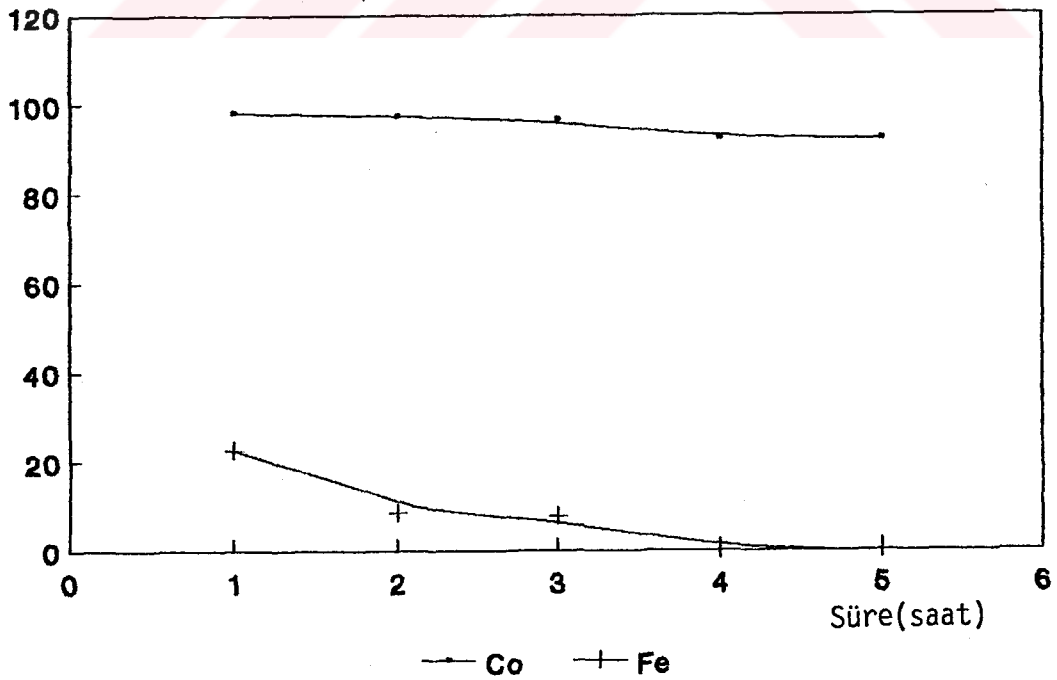
Şekil 4.24. Elektroliz Sonucu Elde Edilen Örneğin  $640^{\circ}\text{C}$ 'de 1-6 Saat Süre Kavrulması ile Çözeltiye Geçen Fe, Co Miktarları.

%Verim



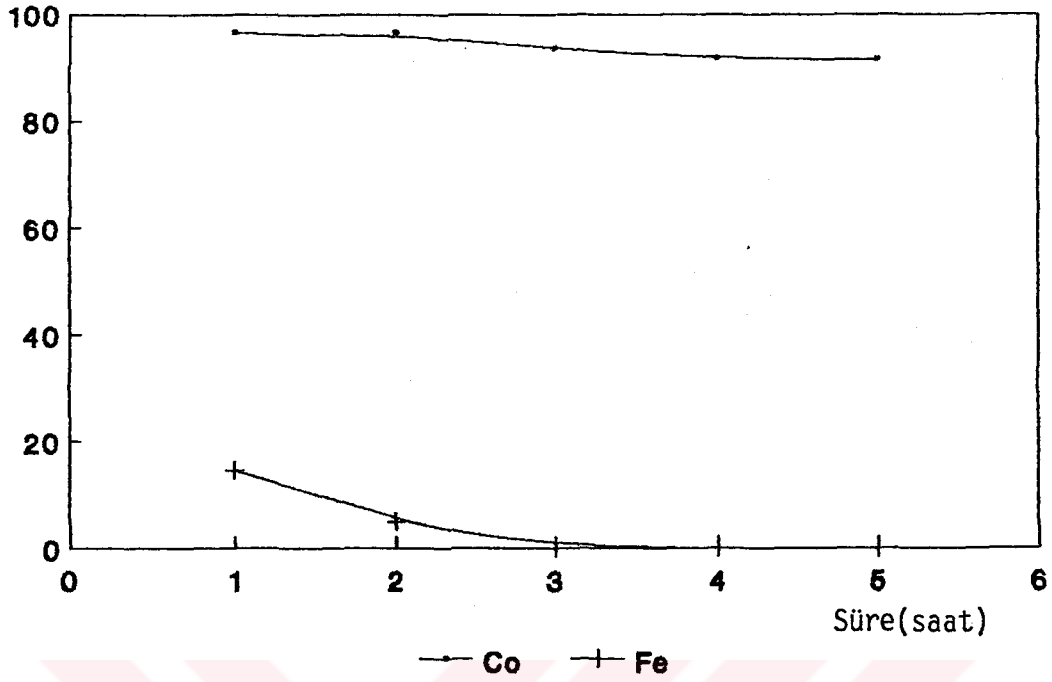
Şekil 4.25. Elektroliz Sonucu Elde Edilen Örneğin  $650^{\circ}\text{C}$ 'de 2-5 Saat Süre Kavrulması ile Çözeltiye Geçen Fe, Co Miktarları.

%Verim

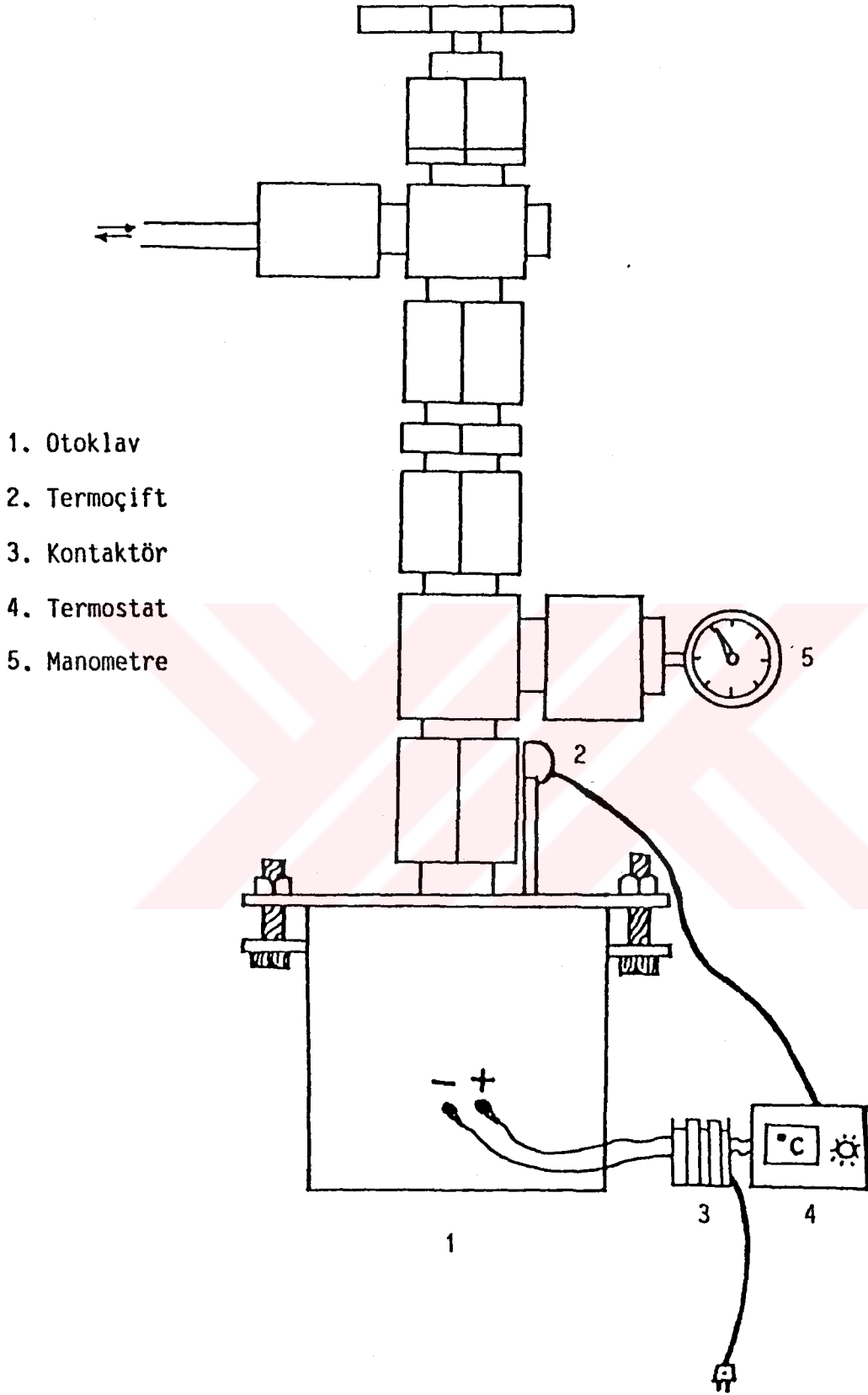


Şekil 4.26. Elektroliz Sonucu Elde Edilen Örneğin  $675^{\circ}\text{C}$ 'de 1-5 Saat Süre Kavrulması ile Çözeltiye Geçen Fe, Co Miktarları.

%Verim



Şekil 4.27. Elektroliz Sonucu Elde Edilen Örneğin  $700^{\circ}\text{C}$ 'de 1-5 Saat Süre Kavrulması ile Çözeltiyeye Geçen Fe, Co Miktarları.



Şekil 4.28. Basınç Altında Yapılan Deneilerin Gerçekleştirildiği Otoklav

**KAYNAKLAR**

1. Hang Yong S., Ph. D. and Rajendra P.Goel, Ph.D Principles of Roasting, Minerals Sci.Engng, Vol.11,No.3.July, Page 137-153, 1979.
2. Thoumsin, F.J., Coussement, R. "Fluid-Bed Roasting Reactions of Copper and Cobalt Sulfide Concentrates," J Met., PP.831-834, 1964.
3. Etibank Bülteni, 112-113, Temmuz-Ağustos 1988.
4. Tez,Z. Madencilik ve Metalürji Tarihi, istanbul, 1989.
5. Butts,A., The Science and Technology of the Metal Its Alloys and compounds, Printed in U.S.A., New York, 1960.
6. Kaytaç, Y., Ergani Bakır Cevherlerindeki Kobaltdan Yararlanma imkanlarının Araştırılması, i.T.Ü. Maden Fak. Doktora Tezi, istanbul, 1980.
7. Aird, J., Celmer R.S., May, A., New Cobalt Production from R.C.M.'s Chambishi Roast - Leach Electrowin Proses, Metallurgical Staff, Chambishi, Zambia, 1980.
8. Cöcen, I., Ergani - Maden Bakırlı Prit Cevheri ile Konverter Cürufun imal Flotasyon Şartlarının ve Kobalt Dağılımının Araştırılması, Doktora Tezi, izmir, 1986.
9. Sağdıç, U., Kayadeniz, i., Study On The Küre Slag Copper and cobalt Enrichment by Magnetik Separation Methods, Chimica Acta Turcica 6 (1), 87-94, 1978.

10. Anand, S. Rao, P., Kanta and Jena, P.K., Leaching Behavior of Copper Slag in Sulfuric Acid, *Trans Indian Ints. Met.* 33, (1), 70-73, Feb. 1980.
11. Sukla, L.B., Panda, S.C., Jena P.K., Pressure Leaching of Copper Converter Slag Using Dilute Sulphuric Acid for The Extraction of Cobalt, Nickel and Copper Values, *Hydrometallurgy* 10 (3), 305-312, 1983.
12. Sukla, L.B., Panda, S.C., Jean, P.K., Recovery of Cobalt, Nickel and Copper From Converter Slag Through Roasting With Ammonium Sulphate and Sulphuric Acid, *Hidrometallurgy*, 16 (2), 153-165, 1986.
13. Hamamcı C. and Ziyadanoğulları, B., Effect of Roasting with Ammonium Sulfate and Sulfuric Acid on the Extration of Copper and Cobalt from Converter Slag, *Separation Science and Technology*, 26(8), 1147-1154, 1991.
14. Kayadeniz, I., Sağdık, U., Effect of Roasting On The Extraction of Copper and Cobalt from The Slag - Pyrite Mixture, *Chimical Acta Turcica*, 9 (2), 341-352, 1981.
15. Tümen, F., and Baily, N.T., Recovery of Metal Values From Copper Smelter Slags By Roasting With Pyrite, Department of Chemical Engineering, University of Birmingham, P.O. Box 363, Edgbaston, Birmingham B15 2TT.
16. Anand. S, Das, R.P., Jean, P.K., Reduction - Roasting and Ferric Chloride Leaching of Copper Converter Slag for Extracting Copper, Nickel and Cobalt Values, *Hydrometallurgy*, 7 (3), 243-252, 1981.

17. Nagasue, H. Basic Research for Chlorination of Copper and Zinc in Copper Converter Slag, Trans. Inst. Met. 20 (9), 483-492, 1979.
18. Kayadeniz, I., Sađdik, U. The Cyanide Leaching of Copper In Kre and Ergani Slags, Chemical Acta Turcica, 8 (3), 299-310, 1980.
19. Okojma, Y., Et al., Recovery of Valuable Metals from Molten Converter Slag, Metall Rev. MMIJ V3,IV3, Nov,1986.
20. Ziyadanoğulları, R., A. New Method for Recovering Fe(II) Sulfate, Copper, and Cobalt From Converter Slag, Separation Science and Technology, 27 (3), 389-398, 1992.
21. Ziyadanoğulları, R., Yavuz, ., Ziyadanoğulları, B., Konverter Cruf ve Selektif Flotasyon Arttığından Bakır ve Kobalt Kazanılması, VIII. Kimya ve Kimya Mhendisliđi Sempozyumu, 351-356, 1992.
22. Cambazođlu, M., and Cebeci, Y., Aslan, N., Etibank Ergani Bakır işletmesinde Yığın Liç alışmaları, III. Cevher Hazırlama Sempozyumu, istanbul, 208-217, 1991.
23. Gündüz, T., Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Ankara Universitesi Fen Fak. Yayınları, Ankara, 1983.

**ŞEKİL LİSTESİ**

- Şekil 4.1. Oksitli bakır cevherinin 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu miktarı.
- Şekil 4.2. Oksitli bakır cevherinin 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Co miktarı.
- Şekil 4.3. 1/1 oranında oksitli bakır cevheri ve konverter cüruf karışımının 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Şekil 4.4. 1/2 oranında konverter cüruf ve oksitli bakır cevheri karışımının 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Şekil 4.5. 2/5 oranında konverter cüruf ve oksitli bakır cevheri karışımının 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Şekil 4.6. 1/3 oranında konverter cüruf ve oksitli bakır cevheri karışımının 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Şekil 4.7. 300 gram oksitli bakır cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ün 425 ml çözeltisi ile otoklavda yapılan işlem sonucu örneğin 600°C'de kavrulmasıyla çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Şekil 4.8. 225 gram konverter cüruf, 175 gram oksitli bakır cevheri, 20 gram FeS ve 130 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ün 750 ml lik çözeltisi ile otoklavda yapılan işlem sonucu örneğin 600°C'de kavrulması ile çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.



Şekil 4.9. 200 gram konverter cüruf, 175 gram oksitli bakır cevheri, 20 gram FeS ve 130 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 750 ml lik çözeltisi ile otoklavda yapılan işlem sonucu örneğin 600°C'de kavrulması ile çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.

Şekil 4.10. 100 gram konverter cüruf, 100 gram oksitli bakır cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml çözeltisiyle otoklavda yapılan işlem sonucu örneğin 600°C'de kavrulması ile çözeltiliye geçen Cu, Co miktarları.

Şekil 4.11. 100 gram konverter cüruf, 125 gram oksitli bakır cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml çözeltisiyle otoklavda işlem görmüş örneğin 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu, Co miktarları.

Şekil 4.12. 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml çözeltisiyle otoklavda işlem görmüş örneğin 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu, Co miktarları.

Şekil 4.13. 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml'si ve 15 gram FeS ile otoklavda işlem görmüş örneğin 600°C'de kavrulması ile çözeltiliye geçen Cu, Co miktarları.

Şekil 4.14 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 400 ml'lik çözeltisi ve 20 gram FeS ile otoklavda işlem görmüş örneğin 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu, Co miktarları.

Şekil 4.15. 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 20 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 600 ml çözeltisiyle otoklavda işlem görmüş örneğin 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu, Co miktarları.

Şekil 4.16. 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri 15 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 500 ml çözeltisi ile otoklavda işlem görmüş örneğin 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu, Co miktarı.

Şekil 4.17. 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 15 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 600 ml çözeltisi ile otoklavda işlem görmüş. Örneğin 600°C' kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu, Co miktarları

Şekil 4.18. 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 10 gram FeS ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 500 ml çözeltisi ile otoklavda yapılan işlem sonucu örneğin 600°C' kavrulması ile çözeltiliye geçen Cu, Co miktarları.

- Şekil 4.19. 100 gram konverter cüruf, 150 gram oksitli bakır cevheri, 10 gram  $FeS$  ve 65 ml %96'lık  $H_2SO_4$ 'ın 600 ml çözeltisi ile otoklavda yapılan işlem sonucu örneğin  $600^\circ C$ 'de kavrulması ile çözeltiliye geçen Cu, Co miktarları
- Şekil 4.20. 5 gramlık örneklerin 1-5 saat süre ile  $500^\circ C$ 'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen demir miktarları.
- Şekil 4.21. 5 gramlık örneklerin 1-5 saat süre ile  $550^\circ C$ 'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen demir miktarları
- Şekil 4.22. 5 gramlık örneklerin 1-5 saat süre ile  $600^\circ C$ 'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen demir miktarları.
- Şekil 4.23. 5 gramlık örneklerin  $600^\circ C$ 'de 5 saat süre ile kavrulması sonucu elde edilen kütleden 20,40,50, 60,100 $^\circ C$  sıcaklıklarda çözeltiliye geçen demir miktarları.
- Şekil 4.24. Elektroliz sonucu elde edilen örneğin  $640^\circ C$ 'de 1-6 saat süre kavrulması ile çözeltiliye geçen Fe, Co miktarları.
- Şekil 4.25. Elektroliz sonucu elde edilen örneğin  $650^\circ C$ 'de 2-5 saat süre kavrulması ile çözeltiliye geçen Fe, Co miktarları.
- Şekil 4.26. Elektroliz sonucu elde edilen örneğin  $675^\circ C$ 'de 1-5 saat süre kavrulması ile çözeltiliye geçen Fe, Co miktarları.

Şekil 4.27. Elektroliz Sonucu elde edilen örneğin 700°C'de 1-5 saat süre kavrulması ile çözeltiliye geçen Fe, Co miktarları

#### ÇİZELGE LİSTESİ

- Çizelge 4.1. Oksitli bakır cevherinin 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu miktarı.
- Çizelge 4.2. Oksitli bakır cevherinin 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Co miktarı.
- Çizelge 4.3. Oksitli bakır cevheri ve konverter cüruf karışımının (1/1 oranında) 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.4. Konverter cüruf ve oksitli bakır cevherinin (1/2 oranında) karışımının 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.5. Konverter cüruf ve oksitli bakır cevherinin(2/5 oranında) karışımının 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.6. Konverter cüruf ve oksitli bakır cevherinin(1/3 oranında) karışımının 600°C'de kavrulması sonucu çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.7. ilk otoklav deneyi sonucu elde edilen örneğin kavrulmasıyla çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.8. I.Deney sonucu elde edilen örneklerin 600°C'de kavrulmasıyla çözeltiliye geçen Cu ve Co miktarları.

- Çizelge 4.9. II.Deney sonucu elde edilen örneklerin 600°C'de kavrulmasıyla çözeltiye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.10. I.Deney sonucu elde edilen örneğin kavrulmasıyla çözelti ortamına alına Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.11. II.Deney sonucu elde edilen örneğin kavrulmasıyla çözeltiye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.12. III.Deney sonucu elde edilen örneğin kavrulmasıyla çözeltiye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.13. I.Deney sonucu elde edilen örneğin kavrularak çözeltiye geçen bakır ve kobalt miktarları.
- Çizelge 4.14. II.Deney sonucu elde edilen örneğin kavrularak çözeltiye geçen bakır ve kobalt miktarları.
- Çizelge 4.15. Katı örneğin kavrulması ile çözeltiye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.16. I.Deney sonucu elde edilen örneğin kavrulmasıyla çözeltiye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.17. II.Deney sonucu elde edilen örneğin kavrulmasıyla çözeltiye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.18. I.Deney sonucu elde edilen örneğin kavrulmasıyla çözeltiye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.19. II.Deney sonucu elde edilen örneğin kavrulmasıyla çözeltiye geçen Cu ve Co miktarları.
- Çizelge 4.20. 500°C'de yapılan kavurma sonucu çözeltiye geçen demir miktarları ve çözeltinin pH'ı

- Çizelge 4.21. 550°C'de yapılan kavurma sonucu çözeltiliye geçen demir miktarları ve çözeltilinin pH'ı
- Çizelge 4.22. 600°C'de yapılan kavurma sonucu çözeltiliye geçen demir miktarları ve çözeltilinin pH'ı
- Çizelge 4.23. 600°C'de 5 saat kavurma sonucu çözeltiliye geçen demir miktarları ve çözeltilinin pH'ı
- Çizelge 4.24. 640°C'de yapılan kavurma sonucu çözeltiliye geçen demir, kobalt miktarları ve çözeltilinin pH'ı
- Çizelge 4.25. 650°C'de yapılan kavurma sonucu çözeltiliye geçen demir, kobalt miktarları ve çözeltilinin pH'ı
- Çizelge 4.26. 675°C'de yapılan kavurma sonucu çözeltiliye geçen demir, kobalt miktarları ve çözeltilinin pH'ı
- Çizelge 4.27. 700°C'de yapılan deney sonucu çözeltiliye geçen demir, kobalt miktarları ve çözeltilinin pH'ı

## **ÖZGEÇMİŞ**

23.8.1961 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk, orta ve Üniversite öğrenimimi Diyarbakır'da tamamladım. D.Ü.Fen-Ed. Fak.Kimya Bölümünden 1985 yılında mezun oldum. 1.7.1987 tarihinde Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. "Konverter Cüruftan Bakır ve Kobalt Kazanılması" konulu Yüksek Lisans Tezimi 1990 yılında tamamladım. Aynı yıl başladığım doktora tezinde "Konverter Cüruf ve Oksitli Bakır Cevherinin Değerlendirilmesi" konusunda çalışmayı amaçladım.

Halen D.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

Evliyim, Mehmet Onur isminde bir çocuk annesiyim.