

149943

KONVERTER CURUF FLOTASYON ARTIKLARINDAN BAKIR KAZANIMI  
ARAŞTIRMALARI



Mehmet İbrahim KULAKSIZ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
2004

Danışman : Prof.Dr.Mehmet CANBAZOĞLU

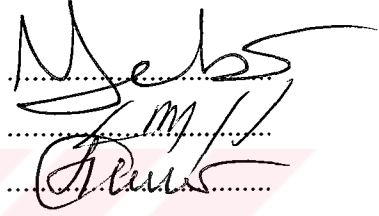
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Yakup CEBECİ

Üye : Prof.Dr.Mehmet CANBAZOĞLU

Üye : Yrd.Doç.Dr.Elçin EKBEROV



ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.


15/10/2004

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof.Dr.Rauf EMİROV



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05. 01. 1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30. 12. 1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.



Bu Tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu  
Tarafından M – 262 Numaralı Yüksek Lisans Tez Projesi Olarak Desteklenmiştir.

SİVAS - 2004

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vi
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Bakır İzabesi .....	1
1.1.1. Kavurma .....	3
1.1.2. Reverber Fırında Ergitme .....	4
1.1.3. Flash İzabe Yöntemi .....	5
1.1.4. Konvertisaj .....	7
1.2. Curuf Çeşitleri .....	8
1.2.1. Demir İçeren Curuflar .....	8
1.2.2. Demir İçermeyen Curuflar .....	9
1.2.3. Bakır Curufları .....	9
1.2.4. Diğer Curuflar (Inccineration slug) .....	11
1.3. Bakır Curuflarının Değerlendirilme Yöntemleri .....	12
1.3.1. Flotasyon .....	12
1.3.2. Liçing .....	13
1.3.3. Kavurma + Liçing .....	14
1.4. Bakır Curufları Üzerinde Yapılan Çalışmalar .....	16
1.4.1. Doğrudan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Liçi .....	16
1.4.2. Kavurma + Liçing .....	17
1.4.3. Asitli Ortamda Yükseltgen Kullanılarak Liçing .....	17
1.4.3.1. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Kullanımı .....	18

1.4.3.2. Cl <sub>2</sub> Gazı Kullanımı .....	18
1.4.3.3. K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Kullanımı .....	19
1.5. Karadeniz Bakır İşletmeleri (K.B.İ) Curuf Flotasyon Akım Şeması .....	20
2. MATERYAL METOT .....	23
2.1. Materyal .....	23
2.1.1. Mineralojik Bileşimi .....	23
2.1.2. Kimyasal Bileşimi .....	24
2.1.4. Deneylere Malzemenin Hazırlanması .....	24
2.2. Metot .....	25
2.2.1. Deneylerin Yapılışı .....	25
2.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması ve Standartlaştırılması .....	26
3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ .....	27
3.1. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Liçi .....	27
3.1.1. Asit Derişiminin Etkisi .....	27
3.1.2. Karıştırma Hızının Etkisi .....	29
3.1.3. Sıvı/Katı Oranının Etkisi .....	31
3.1.4. Sıcaklığın Etkisi .....	32
3.1.5. Tane Boyunun Etkisi .....	35
3.2. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> li Ortamda H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçi .....	37
3.2.1. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişiminin Etkisi .....	37
3.2.2. Karıştırma Hızının Etkisi .....	38
3.2.3. Sıvı/Katı Oranının Etkisi .....	41
3.2.4. Sıcaklığın Etkisi .....	42
3.2.5. Tane Boyunun Etkisi .....	45
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	47
5. KAYNAKLAR .....	50
EK – 1. XRD Analiz Sonuçları .....	52
EK – 2. Çözeltilerin Hazırlanması ve Analiz Yöntemleri .....	53
ÖZGEÇMİŞ .....	55

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Konverter Curuf Flotasyonu Artıklarından Bakır Kazanımı Araştırmaları

Mehmet İbrahim KULAKSIZ

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Mehmet CANBAZOĞLU

Bu çalışmada, Konverter curuf flotasyonu artıklarının liçi incelenmiştir. Numuneler, Samsun Karadeniz Bakır İşletmelerinden sağlanmıştır.

KBİ de yılda yaklaşık 35.000 ton blister bakır üretilmekte ve yaklaşık 100.000 ton curuf, artık alanlarına dökülmektedir. Daha sonra bu curuflar, flotasyon uygulanmak üzere kırılıp öğütülmektedir. Flotasyon konsantresi, flush ergitme fırınlarına beslenerek Cu, Co ve Zn gibi önemli metaller sürekli bir döngüyle konsantreye alınmakta bir kısım kıymetli metaller ise artıktadır.

Bu araştırmanın amacı; artıklarda mevcut olan Cu nun kazanılabileceğini göstermektir. Bu amaçla, liçing çalışmaları iki adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci adımda, doğrudan  $H_2SO_4$  liçi uygulanmış; zamanın, katı/sıvı oranının, sıcaklığın, asit derişiminin, karıştırma hızının ve tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Silika jel oluşumu nedeniyle liç çözeltilisinin viskozitesi artmış ve süzmede zorluk yaşanmıştır. İkinci adımda, bu problem  $H_2SO_4$  varlığında  $H_2O_2$  liçi uygulanarak çözülmüştür.  $H_2O_2$  ilavesi, devamlı bir demir oksidasyonu sağlıyarak demirin çözeltiliye geçmesini önlemiştir. Sonuç olarak; %1,69 Cu ve % 47,33 Fe içeren artıklara, doğrudan  $H_2SO_4$  liçi uygulanmasıyla Cu kazanma verimi % 57,78; Fe kazanma verimi ise % 89,97 olarak belirlenmiştir.  $H_2O_2$  li ortamda % Cu kazanma veriminde bir miktar azalma söz konusuysen (53,97), Fe kazanma verimi yaklaşık % 1 olarak gerçekleşmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER : bakır, konverter atık, reverber atık, liçing

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

Investigation of copper recovery from tailing of the converter slugs flotation.

Mehmet İbrahim KULAKSIZ

Cumhuriyet University – Graduate School of Natural And Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor : Prof.Dr.Mehmet CANBAZOĞLU

In this study, leaching of converter slags was investigated. Samples were taken Samsun Black Sea Copper Works.

In the Black Sea Copper Works about 35.000 tons of blister copper is produced annually along with, approximately 100.000 tons of slag, which is disposed to a slag area. Then, slag is treated by flotation after being crushed and ground. The flotation concentrate is fed to the flash smelting furnace. However, important metals such as Cu, Co and Zn are recycled continuously from slag to concentrate and some of them are lost in tailing.

The aim of this study is to investigate the possibility of recovering Cu present in the tailing by leaching. For this purpose the leaching tests have been carried out at two steps. In the first one, only  $H_2SO_4$  is used and the effect of time, solid/liquid ratio, temperature, acid concentration, stirring speed were investigated.

Viscosity of leach liquor increased due to silica gel formation and this results in difficult filtration. In the second step this problem was solved by applying  $H_2O_2$  leach in the presence of  $H_2SO_4$ .  $H_2O_2$  addition prevented iron dissolution by providing continuous iron oxidation. As a result; Cu and Fe recoveries of up to % 57,78 and % 90, respectively were obtained from leaching of residue containing % 1,69 Cu and % 47,33 Fe by direct  $H_2SO_4$  leaching; whereas Cu recovery wasn't changed significantly and Fe recovery was almost % 1 in for leaching by  $H_2O_2$  medium.

KEY WORDS : copper, converter slag, reverber slag, leaching



## TEŞEKKÜR

Maden mühendisliği alanında yüksek lisans tezi yapmam sürecinde desteğini, bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen, yönlendirmeleriyle ufkumu açan değerli hocam ve danışmanım Prof.Dr.Mehmet CANBAZOĞLU'na; Önerileriyle katkı sağlayan değerli hocam Prof.Dr.Yakup CEBECİ'ye; Düzenlemelerde emeği geçen değerli hocam Doç.Dr.Ünal AKDEMİR'e; Yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Yrd.Doç.Dr İbrahim SÖNMEZ'e , Yrd.Doç.Dr. Salih YÜKSEK'e ve Dr.Arş.Gör.Hülya KURŞUN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca numunelerin XRD analizlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof.Dr.Hüseyin Yalçın ve Sayın Fatma YALÇIN'a teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1. Bakır Üretimi Akım Şeması .....	2
Şekil 2. Flash İzabe Fırını Akım Şeması .....	6
Şekil 3. K.B.İ Samsun Curuf Flotasyon Devresi .....	21
Şekil 4. K.B.İ Samsun Yataklık Curuf İşleyen Küre Flotasyon Devresi .....	22
Şekil 5. Liçing Deney Düzeneği .....	25
Şekil 6. Asit Derişiminin Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	28
Şekil 7. Karıştırma Hızının Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	30
Şekil 8. Sıvı/Katı Oranının Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	31
Şekil 9. Liç Sıcaklığının Bakır Çözünme Verimine Etkisi .....	33
Şekil 10. Liç Sıcaklığının Demir Çözünme Verimine Etkisi .....	34
Şekil 11. Tane Boyunun Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	36
Şekil 12. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişiminin Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	38
Şekil 13. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Karıştırma Hızının Cu Kazanma Verimine Etkisi ...	40
Şekil 14. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Karıştırma Hızının Fe Kazanma Verimine Etkisi ....	40
Şekil 15. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Sıvı/Katı Oranının Cu Kazanma Verimine Etkisi ...	42
Şekil 16. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Sıcaklığın Cu Kazanma Verimine Etkisi .....	44
Şekil 17. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Tane Boyunun Cu Kazanma Verimine Etkisi .....	46

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1. Bakır Curuflarının Kimyasal Bileşenleri .....	11
Çizelge 2. Elek Analizi Sonuçları .....	24
Çizelge 3. Asit Derişiminin Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	27
Çizelge 4. Karıştırma Hızının Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	29
Çizelge 5. Sıvı/Katı Oranının Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	31
Çizelge 6. Liç Sıcaklığının Cu ve Fe Çözünme Verimlerine Etkisi .....	33
Çizelge 7. Tane Boyunun Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	35
Çizelge 8. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişiminin Bakır Kazanma Verimine Etkisi .....	37
Çizelge 9. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Karıştırma Hızının Cu ve Fe Kazanma Verimlerine Etkisi .....	39
Çizelge 10. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Sıvı/Katı Oranının Cu Kazanma Verimine Etkisi ..	41
Çizelge 11. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Sıcaklığın (25 °C) Cu ve Fe Kazanma Verimlerine Etkisi .....	42
Çizelge 12. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Sıcaklığın (50 °C) Cu ve Fe Kazanma Verimlerine Etkisi .....	43
Çizelge 13. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Sıcaklığın (75 °C) Cu ve Fe Kazanma Verimlerine Etkisi .....	43
Çizelge 14. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Liçinde Sıcaklığın (75 °C) Cu ve Fe Kazanma Verimlerine Etkisi .....	43
Çizelge 15. Tane Boyunun (Orijinal) Cu ve Fe Kazanma Verimlerine Etkisi..	45
Çizelge 16. Tane Boyunun (-75µm) Cu ve Fe Kazanma Verimlerine Etkisi ..	45
Çizelge 17. Tane Boyunun (-45µm) Cu ve Fe Kazanma Verimlerine Etkisi...	46

## 1. GİRİŞ

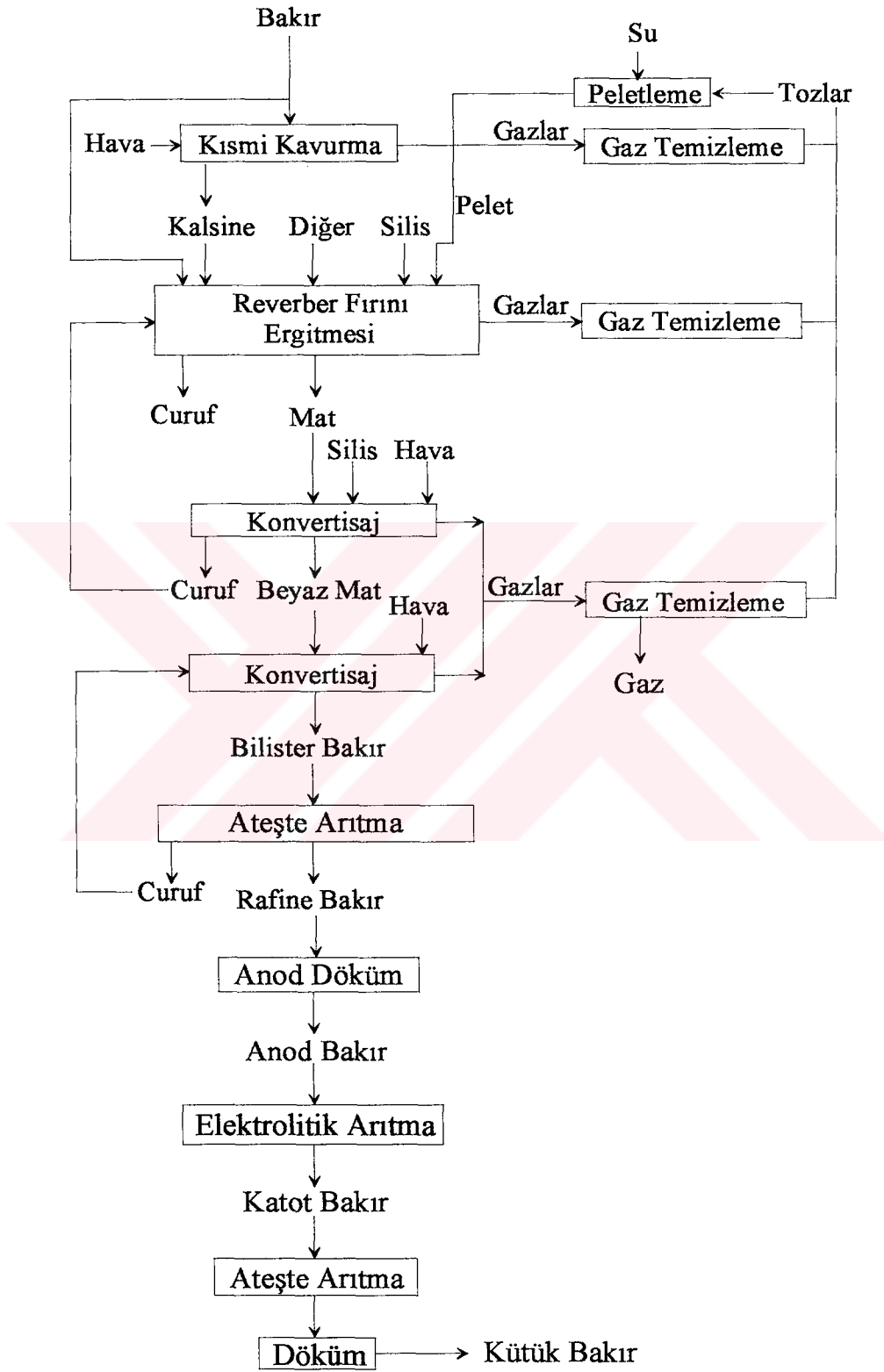
### 1.1. Bakır İzabesi

20. Yüzyılda bakır üretiminin çoğunluğu pirometalurjik yöntemlerle yapılmıştır. Pirometalurjik yöntemlerle üretim (ateşte ergitme) çok çeşitlidir. Ancak; temel olan, cevheri fırında curuf yapıcılarla birlikte ergitip, önce bakırca zengin bir mat fazı üretip curufu dışarı almak, sonra bu mat fazından bakır havanın oksijeni ile yükseltgeyerek %98-%99 saflıkta blister bakır üretmektir (Canbazoğlu, 2003).

Bakır üretiminde kullanılan bakır mineralleri aşağıda verilmiştir. Bunlar;

1. Cu (nabit bakır) 2. Sülfürler: kalkozin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Bornit ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_5$ ), Kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) 3. Oksitler: Kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Tenorit ( $\text{CuO}$ ), Malakit [ $\text{CuCO}_2.\text{Cu}(\text{OH})_2$ ] Azurit [ $2\text{CuCO}_2.\text{Cu}(\text{OH})_2$ ], Krizokol ( $\text{CuSrO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ ), Kalkantit ( $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ ) Brokontit [ $\text{CuSO}_4.3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ], Atakamit [ $\text{CuCl}_2.3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ], Kronkit [ $\text{CuSO}_4.\text{Na}_2\text{SO}_4.3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ] 4. Diğer Mineraller; Enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), Famatinit ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ), Tetrahedrit ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ), Tenantit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ) dir.

Ergitme işlemlerine geçmeden önce, cevher veya konsantre ya önce fazla kükürdünün atılması için kavrulmakta ya da sinterlenmektedir. (Bu kapsamda bakır üretiminde kullanılan yöntemler, bakır mineralleriyle beraber bulunan kurşun ve çinko minerallerinin bulunuş oranına göre, değişiklik göstermektedir. Bakır konsantrelerine reverber + konverter fırında izabe, flush izabe + kavurma yöntemi; Cu + Zn + Pb içeren konsantreler ise kivcet ve imperial smelting yöntemi kullanılmaktadır) (Sağdık,1976). Kavrulan malzeme ile birlikte flotasyon konsantresi, reverber fırında ergitilmektedir. Ergitme işleminde bakır mat fazında toplanmaktadır. Reverberden ergimiş olarak gelen mat, konverterlerde yükseltgeyici bir işlemlerle blister bakır haline dönüştürülmekte, blister bakır ise önce ateşte arıtma ve daha sonra elektrolitik saflaştırma işlemlerine tabi tutularak rafine bakır elde edilmektedir (Canbazoğlu,2003).

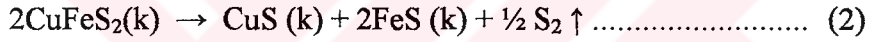
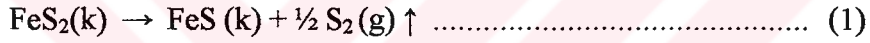


Şekil 1. Bakır üretimi akım şeması ( Canbazoğlu, 2003)

### 1.1.1. Kavurma

Sülfürlü bakır konsantrelerinin kavurulmasında amaç; matın konverterlerde verimli ve ekonomik bir şekilde ergitilebilmesi için, konverterdeki kükürt miktarını ayarlamaktır. Kavurma, ergitme (izabe) işleminden önce bir hazırlık aşamasıdır. Kavurma için yeterli yüzey, yeterli oksijen, yeterli karıştırma ve yeterli sıcaklık gerekmektedir. Bu sıcaklık, tanelerin tutuşmaya başlamaları için gerekli olup minerallerin cinsine ve tane iriliğine bağlı olarak değişmektedir.

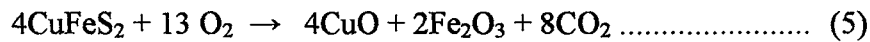
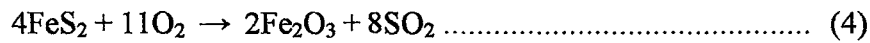
Kavurma, esas olarak katı sülfür minerallerinin yükseltgeyici ortamda yükseltgenmeleridir. Prit ve kalkoprit, sıcaklığın etkisiyle bir kısım kükürdünü kaybederek kararlı sülfür bileşiklerine dönüşürler (Canbazoğlu, 2003).



Serbest kalan kükürt yükseltgenerek ( $\text{SO}_2$ ) ye dönüşür.



Kavurma yapılırken yanan kükürdün büyük kısmı demir sülfürlere aittir. Prit ile kalkopritin tam yükseltgenme reaksiyonları



şeklindedir.

Kavurma işlemi ile, kükürdünün bir kısmı uçurulmuş ve bir kısım demiri yükseltgenmiş ürüne kalsin (calcine) denir. Bu üründeki bakırın kükürde oranı matın ( $x\text{Cu}_2\text{S.yFeS}$ ) tenörünü belirler. Bilindiği üzere, ergimiş haldeki bakır sülfür ve demir sülfürler birleşerek matı oluştururlar.

Demir sülfür miktarı fazla olan şarjlar kavrulduğu zaman fazla miktarda demir oksitleri ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oluşur. Bu oksitlerin silis ( $\text{SiO}_2$ ) ile birleşip demir silikat curufu yapabilmeleri için, onların önce ( $\text{FeO}$ ) e indirgenmeleri gerekir. Bu oksitler  $\text{FeS}$  tarafından aşağıdaki tepkimeye göre indirgenirler.



İndirgenme işlemi için gerekli olan  $\text{FeS}$  i elde etmek için kavrmanın  $\text{FeS}$  aşamasında bırakılması gerekmektedir. İşlemler sırasında oluşan gazlar önemli oranda ince parçacıkları da (toz) beraberinde sürüklemektedirler. Bu parçacıklar gazdan ayrıldığında hem gaz temizlenmekte, hem de malzeme kaybı en aza indirilmektedir. Malzeme ayrımı, önce malzemenin özgül ağırlığına göre ayrımın yapıldığı toz odaları ve siklonlarda, sonra ise elektriksel özelliklere göre ayrımın yapıldığı elektro filtrelerde gerçekleştirilmektedir. Bu tozların geri verilmesinden önce ise peletleme işlemine gereksinim duyulmaktadır (Canbazoğlu, 2003).

#### 1.1.2 Reverber Fırında Ergitme

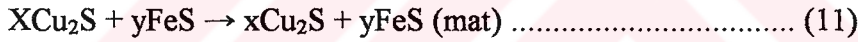
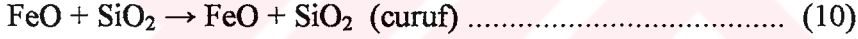
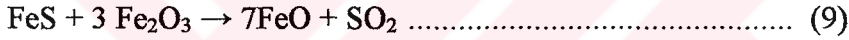
Bakır üretiminde eskiden yüksek tenörlü ve parça cevherler kullanılmış ve ergitme işlemi water-jacket denilen su soğutmalı yüksek fırınlarda gerçekleştirilmiştir. İzabe, kok ve flux ilavesi ile yapılırken, kavrma işlemi de izabe ile birlikte yapılmaktaydı. Günümüzde izabe, Reverber fırını ve Flash fırınında, sürekli ergitme ve konvertisaj yöntemleri de elektrikli fırınlarda yapılmaktadır (Canbazoğlu, 2003).

Reverber fırınları katı, sıvı ve gaz yakıtlarla ısıtılabilen dikdörtgen kesitli tamamen ateşe dayanıklı uygun tip tuğlalardan örülmüş fırınlardır. Brülörler fırının bir kısa kenarı üzerindedir. Yanma gazları, fırının içini boydan boya kat ederek ve fırındaki şarjın yüzeyine temas ederek geçerler. Alev sıcaklıkları 1400 – 1500 °C civarındadırlar ve fırın çıkışında yine 1200°C yi korurlar (Bor, 1989)

% 10-30 Cu içeren sülfürlü toz konsantreler kısmi oksitleyici kavurmadan sonra veya doğrudan yaş olarak reverber fırına curuf yapıcı maddelerle, yakıt gazlarının ve fırın açıklarından sızan kaçak havanın etkisiyle az veya çok oksitleyici şartlarda işlenirler (Bor, 1989).

Flux (Katık madde) , bakır dışı bileşikleri (Demir oksitler) curufta toplamak ve akışkanlığı sağlamak için kullanılır. Katık madde olarak genellikle silis ( $\text{SiO}_2$ ) ve kireçtaşı ( $\text{CaCO}_3$ ) kullanılmaktadır.

Beslenen konsantre ve kalsin ergidikçe sülfürler ergimiş mat halinde toplanırlar ve curuf yapan oksitler de curufu oluştururlar. Kükürdün bakıra olan afinitesinin demirden fazla olması nedeniyle, kükürdün bir kısmı bakırın tamamını  $\text{Cu}_2\text{S}$  olarak, geri kalan kısmı ise demiri FeS olarak bağlar. FeS ve  $\text{Cu}_2\text{S}$  matı oluştururken matın bünyesine girmeyen demir ise FeO halinde curufa geçer.



Reverber fırında en önemli problem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oluşumudur.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ne curuf fazına ne de mat fazına geçer. Önce mat fazında çözünür. Sonra matta doymuş hale gelerek ayrışıp dibe çöker. Reverber ürünleri mat ve curuftur. Bu ürünlerden Mat ;  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve FeS den meydana gelmektedir. Cu, Fe ve S toplamı %95 dir, ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{CuO.Fe}_2\text{O}_3$  ; Pb ; Zn ve soy metalleri de bünyesinde bulundurur. Curuf ise ; %30 – 38  $\text{SiO}_2$ ; %5 – 8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; % 45– 52 FeO ve 2 – 3.8 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğunda yağ içerir (Canbazoğlu, 2003).

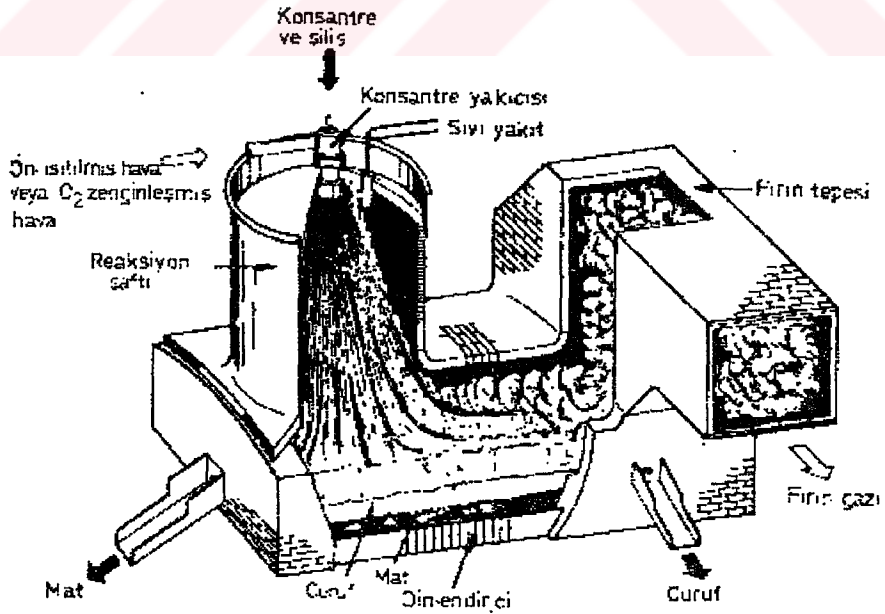
### 1.1.3. Flash İzabe Yöntemi

1949 yılından beri, bakır matı üretiminde başarılı bir şekilde kullanılmakta olan flush fırını, dizayn, çalışma prensibi ve yan ürünler yönünden diğerlerine göre farklılıklar göstermektedir.



Şekil 2. de görüldüğü gibi fırın, reaksiyon bölgesi, çökeltme bölgesi ve gaz kulesi olmak üzere üç kısımdan ibarettir. Reverberde yaş konsantre ergitildiği halde, flush izabede şarj maddeleri önce kurutulmakta ve sonra 300- 400 °C ye ısıtılmış hava ile reaksiyon kulesinden içeriye püskürtülmektedir. Reaksiyon zonunda şarj hem kavrulmakta, hem de kısmen ergimektedir.(Oksidasyon reaksiyonlarında açığa çıkan fazla ısı ergime işleminde gereken ısı ihtiyacı için kullanılmaktadır). Çökeltme zonunda ise şarj tamamen ergiyerek mat ve curuf fazlarına ayrılmaktadır. Flash fırınından alınan mat, kavurma reaksiyonlarının da aynı fırın içerisinde meydana gelmesi dolayısıyla oldukça yüksek bakır tenörlüdür (%35 – %50 Cu). Buna karşılık curuf , %1-2 bakır içermektedir. Curuftaki bakır tekrar kazanmak için flotasyon, elektrik fırını veya fuel oil ısıtmalı dinlendirme fırınlarında işlenmelidir. Bu takdirde atılan curuftaki bakır oranı %0,3 - 0,6 olmaktadır.

Artık fırın gazları 1350 °C de elde edilir. Elektron filtrelerden geçerek toz alınır ve geri kalan 1,1 gr / cm<sup>3</sup> toz içeren % 6-8 lik SO<sub>2</sub> gazından H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretilir (Akdağ, 1992).



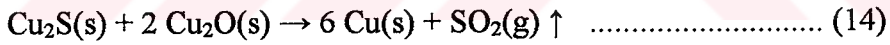
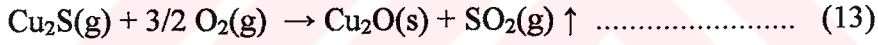
Şekil 2. Flash İzabe Fırını Akım Şeması

#### 1.1.4. Konvertisaj :

Bu işlemde sıvı mat içerisine hava üflenir, silis ilave edilir ve bir curuf oluşturulur. Bu arada sülfürler de buharlaştırılır. Burada yükseltgenme, oluşturma reaksiyonları ve sıvı-gaz dönüşümü olan buharlaşma gibi fiziksel olaylar yan yana olur.



Bu reaksiyon konverterde olur ve bir yer değiştirme reaksiyonudur. Konvertere üflenen basınçlı hava ile sıvı-katı ve gazın karışımını sağlar. Konverterde oluşan curuf ve kalan oldukça saf olan  $\text{Cu}_2\text{S}(s)$  bileşimindeki beyaz mat, hava kesildikten sonra özgül ağırlığına göre ayrılır (Fiziksel bir olaydır). Daha sonra beyaz mat. (13) nolu reaksiyonuna göre okside olur, (14) numaralı indirgenme reaksiyonuna göre de bakır elde edilir.



Yine anot döküm ve kütük döküm, basit birer sıvı-katı dönüşümdür. Ancak, ateşte rafinasyon, oluşturma, yükseltgenme, indirgenme (kimyasal), buharlaşma, sıvı fazların ayırımı (fiziksel) kompleks işlemler gruplarından oluşur (Canbazoğlu, 2003).

## 1.2. Curuf Çeşitleri

Curuflar, çeşitli metallerin üretiminde ve termik santrallerde kömürün yakılması prosesleri sırasında oluşurlar. Genel olarak curuflar, orjinlerine ve karakteristiklerine göre dört kategoriye ayrılabilirler. Bunlar demir içeren curuflar, demir içermeyen curuflar, bakır curufları ve diğer curuflardır (Forssberg, 2002). Curuflar genellikle belli oranlarda kıymetli metaller içermektedirler ve bu curuflar günümüzde metal üretiminde kullanılan yaygın ikincil metal kaynaklarıdır (Shen ve ark, 2002).

### 1.2.1. Demir İçeren Curuflar

Bunlar temelde demir curufu, çelik curufu, çelik alaşım curufu ve demir alaşım curuflarını içerirler.

**Demir Curufu :** Bunlar demir üretimi sırasında kavurma fırınlarından elde edilen curuflarda bulunurlar. Yaklaşık 1 ton demir üretimine karşın 220–370 kg arasında demir curufu üretilir (Proctor ve arkadaşları,2000). U.S.A ve Japonya'da her yıl 13 ila 24,3 milyon ton yüksek fırın curufu üretilir (Proctor ve ark..2000, Okumura, 1993), Günümüzde çimento üretimi, yol yapımı, inşaat mühendisliği çalışmalarında, gübre yapımında, vb. birçok alanda yüksek fırın curufu kullanılmaktadır. Yüksek fırın curufları %2 civarında Fe içermekte, bunlardan metal kazanımı önem içermemektedir.

**Çelik Curufu :** Bunlar Pota Fırınları ve Elektrikli Ark Fırınlarında, çelik yapımı sırasında oluşurlar. Temel bileşenleri CaO, Fe, SiO<sub>2</sub>, MgO ve MnO dur. Bazı çelik curufları demir derişiminden çok yüksek oranda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve S içerirler.

**Çelik Alaşım Curufu :** Önemli orandaki çelik alaşım curufları, çelik alaşımı yapım proseslerinden üretilir. Yüksek fırın ve çelik curuflarıyla karşılaştırıldığında küçük bir oran teşkil ederler fakat büyük oranda Cr, Ni, Mn, V, Ti, Mo içermektedirler.

Demir Alaşım Curufları : Bunlar ferro mangan (FeMn), silika mangan (SiMn) curuflarını ve ferro krom (CrFe) vb.curufları içermektedir (Shen ve ark, 2002).

### 1.2.2. Demir İçermeyen Curuflar

Tuz Curufları : Tuz curufları, ikincil alüminyum endüstrisinde elde edilirler.Alüminyum artıklarının reverber veya döner fırınlarındaki geri döngü ergitilmesi esnasında NaCl ve KCl, flux olarak döküme ilave edilir, bu arada tuz curufları oluşur. Yaklaşık bir ton ikincil alüminyum oluşumunda 0.5 ton tuz curufu ortaya çıkar. Tuz curufları % 24.08 oranında Al içerirken bunun sadece %7,25 i metalik formdadır. Diğerleri alüminyum bileşikleri MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> küçük oranda Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tür (Motz ve Geiesler, 2003; Okumura, 1993; Lin, 1999; Fregeou-Wu ve arkadaşları, 1993).

### 1.2.3. Bakır Curufları

Farklı orjinlerden bakır curuflarının kimyasal bileşenleri çizelge 1. de gösterilmektedir. Genel olarak, bakır curuflarındaki ana bileşenler % 25-50 oranlarında Fe ve SiO<sub>2</sub> dir. Hemen bütün bakır curuflarında cevherin tenörüne bağılı olarak % 0,5-3,7 arasında bakır bulunmaktadır. Orjinlerine bağılı olmak üzere bazı curuflar, Co ve/veya Ni içerirlerken, bazı bakır curufları da toksik elementlerden As ve ağır metallerden Pb içermektedir. (çizelge.1,curuf 3 ve curuf 6). Curuf 6, yüksek fırın curufu olup, geleneksel reverber ve flush curuflarından oldukça farklılık gösterir. Bunlar, yüksek oranda bakır ve çinko bir miktar da Pb içermektedirler (Shen ve ark., 2002).

Bakır curuflarının mineralojik yapı ve faz durumları, birçok faktöre bağlı olarak, farklı orjinlerde oldukça farklılık göstermektedir. Bu faktörler; cevherin işlenme türü, fırın çeşitliliği ve soğutma yöntemleridir (Gbor ve arkadaşları, 2000). Yavaş soğutma, curuf bileşenlerinde önemli kristalizasyona yol açarken, büyük oranda farklı mineral fazlarının oluşumuna neden olurlar. Soğutma oranının düşmesi mineral fazlarının büyümesini beraberinde getirmektedir (Rao ve ark, 1992). Hızlı soğutma, amorf yapıda curuf oluşumuna yol açarken curuf, metal dağılımı açısından homojen hale gelmektedir. Bakır curufu kristal yapıdayken en büyük fazlar, genellikle diğer silikatlarla birlikte fayalittir. Çoğu kez Ni ve Co oksit formundadırlar (Gbor ve arkadaşları, 2000).

Bazı çalışmalar, kobaltın curuflar içerisindeki dağılımının homojen olduğunu gösterirken, bakır mineralleri dağılımı açısından farklı bakır curuflarında farklılık göstermektedir. Bunlar genellikle oksit veya sülfür formunda ya da bunların karışımı şeklinde bulunmaktadır. Bakır sülfürler de yine farklı bakır curuflarında farklı yapıdadırlar. Örneğin curuf 1, (Çizelge1) de bakır, kovalit ( $CuS$ ) yapıdayken, curuf 3 de kalkosit ( $Cu_2S$ ) ve metalik bakır, curuf 4 de kalkosit, bornit ( $Cu_5FeS_4$ ), metalik bakır, stromeyrit ve kompleks sülfür, curuf 5 de, bornit ve metalik bakır şeklindedir (Shen ve ark, 2002).

Çizelge 1. Bakır curuflarının kimyasal bileşenleri (Forssberg ve ark, 2002)

% Element	Curuf 1	Curuf 2	Curuf 3	Curuf 4	Curuf 5	Curuf 6	Curuf 7
Cu	2,60	0,58	3,70	1,22	2,75-3,30	20,7	0,6-3,2
Co	0,36	0,21	0,25	Kayıt yok	0,5-07	Kayıt yok	Kayıt yok
Ni	0,045	0,57	Kayıt yok	Kayıt yok	0,9-1,2	Kayıt yok	Kayıt yok
Ag	Kayıt yok	Kayıt yok	2	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok
Pb	Kayıt yok	Kayıt yok	0,18	Kayıt yok	Kayıt yok	1,33	Kayıt yok
Zn	0,425	Kayıt yok	0,44	Kayıt yok	Kayıt yok	11,35	Kayıt yok
Fe	52,00	38,6	49,99	32,24	45-48	Kayıt yok	32,7-37,3
SiO <sub>2</sub>	Kayıt yok	Si: 17,40	22,45	Kayıt yok	24-26	Kayıt yok	32,5-37,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kayıt yok	Al:2,51	1,14	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	2,4-4,0
CaO	Kayıt yok	Ca:1,11	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	1,8-7,5
MgO	Kayıt yok	Mg:1,65	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	1,6-4,0
Mn	Kayıt yok	0,03	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok
Ti	Kayıt yok	0,15	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok
S	4,90	0,93	1,56	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	0,5-1,0
As	Kayıt yok	Kayıt yok	0,05	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok	Kayıt yok

Curuf 1 :Konverter curuflar Ergani Bakır İşl.Türkiye(Altınoğan ve Tümen,1997)

Curuf 2 :Sudbury'de INCO flush fırın yavaş soğutmalı curufu, Ontario, Canada (Gbor ve ark,2000)

Curuf 3 :Mount Isa konverter bakır curufları, Avustralya, (Barnes ve ark, 1993

Curuf 4 :Refimet Division reverber curufları, Chile (Herrerros ve ark, 1998)

Curuf 5 :Ghatsila bakır bölgesi konverter curufu,Hindistan (Rao ve Nayak, 1992)

Curuf 6 :El Maady İşl.yüksek fırın curufu, Cairo, Mısır (Basir ve ark, 1999)

Curuf 7 :Çekoslovakya bakır curufları (Vircikova ve Molnar, 1992)

#### 1.2.4. Diğer Curuflar (Inccineration slug)

Bu grup curuflar, yakma curufları (Inccineration slug) olarak da adlandırılmaktadır. Miktar olarak giderek artış göstermektedirler. Kömürün yakılması sırasında, oluşan baca gazlarında bulunan, kıymetli elementler içeren küller, bu sınıflandırmada yer almaktadır. (Forssberg, 2002)

### 1.3. Bakır Curuflarının Değerlendirilme Yöntemleri

Reverber veya flush ergitme fırınlarında, izabede mat ve curuf oluşumu sırasında bakır kaybı kaçınılmazdır. Curuf soğuduğunda, bünyesindeki tüm bakır, bakır- demir sülfatları şeklindedir. Konverterlerde curufa geçen bakır, reverber fırınlardakine oranla daha fazladır. Bununla beraber, konverter curuflarının sülfür içeriği düşüktür ve neredeyse tüm bakır, metal parçacıkları şeklindedir (Rosenqvist, 1983).

Konverter curuflar, bünyesindeki bakırın kazanımını sağlamak amacıyla bir döngü şeklinde reverber fırınlara gönderilirler. Bakırın curuflardan en iyi kazanımı özel elektrik fırınlarında tekrar ergitilmesiyle veya öğütme sonrası flotasyonla sağlanır. Her iki yöntem de günümüzde curuf temizlenmesinde kullanılmaktadır (Gordon, 2000).

Günümüzde, bakır curuflarından metal kazanımı yöntemleri, temelde flotasyon, liçing ve kavurma olmak üzere üç çalışma grubunda ele alınabilir.

#### 1.3.1. Flotasyon

Flotasyon, özellikle köpük flotasyonu, çok ince öğütülmüş cevherin zenginleştirilmesine uygulanan bir fiziko-kimyasal yöntemdir. Flotasyonun ana mekanizması mineral tanelerinin hava kabarcıklarına bağlanması şeklinde olur ki, cevher taneleri katı/sıvı karışımının yüzeyine taşınmakta ve sistemden alınmaktadır.

Flotasyon işleminde ana amaç, istenilen minerali ayırmak için, cevherin tane iriliği (mineralin serbestleşme derecesi) reaktiflerin miktarı, ortamın pH ı ve flotasyon koşullandırma süresi gibi etkenlerin saptanmasıdır (Sağdık, 1976).

Bu kapsamda, Barnes ve arkadaşları (1993), Mount Isa Mines Limitet'de bakır curuflarının endüstriyel flotasyonu üzerinde çalışmışlardır. Flotasyon öncesi, curuf, %80 i -74 µm olacak şekilde öğütmeye tabi tutulmuştur. Kollektör olarak sodyum sec-butyl ksantat, köpürtücü olarak metil izo bütül klorür (MIBC)

ve manyetiti bastırmak için de hidroksil etil selüloz kullanılmıştır. Flotasyon artıklarında büyük oranda Co saptanmıştır.

Benzer sonuçlar Rao ve Noyak (1992) tarafından da tesbit edilmiştir. Konverter curufların flotasyon uygulamalarında (% 3,7 Cu tenörlü), potasyum amil ksantat kollektör olarak, pine oil pH 8-9 da köpürtücü olarak kullanılmış, konsantredeki Cu % 96 lık verimle %44 Cu olarak belirlenmiştir. Artıklarda Co ve Ni ye rastlanmıştır.

Türkiye Karadeniz Bakır İşletmeleri'nin (K.B.İ) flash izabe blister bakır üretimi sırasında oluşan curufların flotasyon uygulamaları uzun yıllardır yapılmaktadır. Detaylı bilgi bölüm 5.1 de verilmiştir (Aytekin, 1984).

Prensip olarak bakır curufu flotasyonu sülfür cevher flotasyonu ile benzerdir. Yani, sadece metalik Cu ve sülfür mineralleri etkin olarak flote edilebilirler. Buradan, Cu, bazı curuflarda oksit formunda ve Co, Ni yine genellikle oksit formunda bulunmaktadır. Flotasyon metodu, Co, Ni ve oksit formundaki Cu kazanımında etkin olamamaktadır. Dolayısıyla, bakır curuflarının flotasyon uygulamaları sınırlanılmıştır (Shen, ve Forssberg, 2002).

### 1.3.2. Liçing

Bakır curuflarından metallerin kazanılmasında alternatif bir yöntem olan Liçing; çeşiti hammaddelerden, metalik değerlerin uygun bir kimyasal reaktifle (çözücü) çözündürülerek çözeltiye alma işlemidir.

Liçing işleminde, reaksiyon hızı (kinetiği), işlemin seçiciliği ve verimi önemlidir. Birim zamandaki maksimum mineral çözünürlüğü, her bir cevher için aşağıdaki değişkenlerin incelenerek optimum koşulların belirlenmesine bağlıdır.



- Cevherin tane iriliği
- Çözücü seçimi ve mineral ya da ton cevher başına harcanan çözücünün miktarı.
- Sıcaklık
- Liçing süresi
- Katı / Sıvı oranı
- Karıştırma hızı ve geçirgenlik
- Yükseltgen etkisi

Curufların liçing işlemleriyle değerlendirilmesinde asidik ortam olarak HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bazik ortam olarak amonyak kullanılmaktadır. Bu ortamlarda ya doğrudan asidik ve/veya bazik çözüldürme yapılmaktadır.Çözüldürmede Fe<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup>, O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi yükseltgenler kullanılmaktadır (Canbazoğlu, 2003).

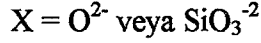
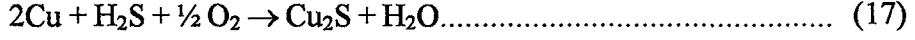
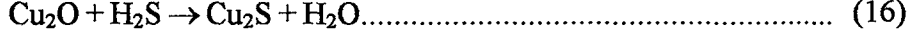
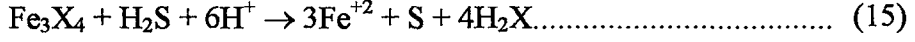
### 1.3.3. Kavurma + Liçing

Kavurmanın amacı, bakır curufları içerisindeki metalleri sahip oldukları kristal yapıdan farklı formlara dönüştürerek curuftan ayrılabilmesini sağlamaktır.

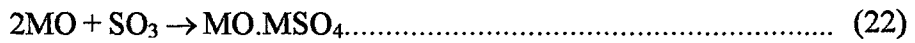
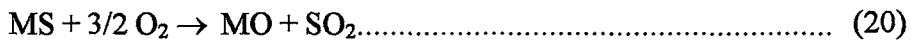
Birinci yol indirgeyici kavurmadır. Curuf içerisinde çeşitli formlardaki metallerin, serbest metallere indirgenmesini sağlayarak flotasyon veya liçing işlemleriyle metallerin curuftan kazanılmasını kolaylaştırmaktır (Virçikova and Molnar. 1992).

Oldukça kolay ve etkili bir metot olan sülfatlayıcı kavurma, çeşitli formlardaki Cu, Co ve Ni in 200 – 600 °C de doğrudan veya sülfür ve sülfat reaktifleri eklenerek bir dizi kimyasal reaksiyon sonucunda çözülebilir sülfatlara dönüştürülmesi işlemidir (Tümen ve ark.1990). Buradan elde edilen sülfatlar, su veya seyreltik asit çözeltilerinde çözüldürülerek curftan kazanılırlar. Kavurma işleminde kullanılan sülfür ve sülfat reaktifleri H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>x H<sub>2</sub>O ve pirittir.

H<sub>2</sub>S ile sülfürizasyon reaksiyonları şu şekildedir (Ziyadanoğulları, 1992).



Sülfürlerden Cu<sub>2</sub>S ve CoS, 600-700 °C deki kavurma esnasında çözünebilir CuSO<sub>4</sub> ve CoS<sub>4</sub> e dönüştürülür (Ziyadanoğulları, 2000). Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X.H<sub>2</sub>O veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesiyle yapılan kavurma proseslerindeki kimyasal reaksiyonlar yukarıdakinden farklıdır. Bu proste sülfürizasyon reaksiyonları mevcut değildir. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>XH<sub>2</sub>O nun fonksiyonu 480 °C de bozularak SO<sub>3</sub> üretip, bunun metal oksitlerle reaksiyona girmesi sonucu sülfatları oluşturmasıdır. Bir seri kimyasal reaksiyonlar Altundoğan ve arkadaşları (1997) tarafından açıklanmış ve aşağıda verilmiştir.

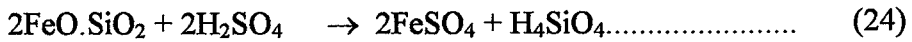


## 1.4. Bakır Curufları Üzerinde Yapılan Çalışmalar

### 1.4.1. Doğrudan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi

Bu kapsamda, iki önemli çalışma; Banza ve arkadaşları (2002), ve Altundoğan ve arkadaşları (2003) tarafından yapılmıştır.

Banza ve arkadaşları (2002), Lubumbashi, Katanga, Demokratik Kongo Cumhuriyeti'ndeki farklı seviyelerden alınmış bakır curufu karışımı üzerinde doğrudan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi uygulamışlardır. Curufun mineorolojik yapısında bakırın %80 i nin sülfat bileşiminde olduğu saptanmıştır. Liç koşulları şöyledir: pH 2,5, tane boyutu -100µm, liç sıcaklığı 24-80 °C dir. Cu, Co, Zn ve Fe nin çözündürme verimleri incelemiştir. Buradan; Liç sıcaklığın 24 °C den 60 °C ye çıkarılmasıyla metal kazanımında özellikle bakır olmak üzere büyük bir artış gözlenmiştir. Sıcaklığın 60 °C den 80 °C ye çıkarılması verimde belirgin bir artış sağlamamıştır. Metal kazanımı açısından en iyi liçing sonuçları 80°C de 2 saatlik süre sonunda Cu %60, Co %90, Zn %90 ve Fe %90 olarak belirlemiştir. Liçing sonrası çözeltinin süzülmesinde, silika jel oluşumuna dikkat çekilmiştir. Bu nedenle katı/sıvı ayırımında büyük zorluk yaşandığı vurgulanmıştır. Tepkime aşağıdaki gibi verilmiştir.



Benzer çalışma Altundoğan ve arkadaşları (2003) tarafından Ergani Bakır İşletmeleri'nden alınan konverter bakır curufları üzerinde yapılmıştır. -74µm tane boyuna öğütülmüş numuneler, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminde, 120 dakika sürede 10g/L curuf-çözelti oranında, 25°C de yapılan liçing işlemi sonrası % 20,5 Cu, % 66,6 Co, % 62,1 Fe ve % 65,7 Zn kazanılmıştır.

#### 1.4.2. Kavurma + Liçing

Curuflardan bakır kazanımında, sülfürlü yapıyı kavurma işlemi ile parçalayarak oluşan kavrulmuş üründen liçing araştırmaları yoğun bir şekilde yapılmıştır. Bu kapsamda aşağıdaki çalışmalar dikkate alınabilir.

(Ziyadanoğulları,2000) sülfatlayıcı kavurma + su liçi yöntemini kullanmıştır. Bu kapsamda % 2,4 Cu, % 0,38 Co, % 50,3 Fe ve % 2,92 S içeren konverter curuflarına oldukça düşük bir sıcaklıkta; 130°C de kapalı bir sistemde 1 saat süreyle sülfürizasyon uygulamıştır. [(6,1 g H<sub>2</sub>S + 25 g H<sub>2</sub>O) / 100 g curuf)]. Daha sonra 600 °C de 6 saat süreyle kavurmaya tabi tutarak bakiyeyi suda çözülmüştür. Liç verimleri % 99,2 Cu ve % 98,8 Co olarak belirlenmiştir.

Arslan ve arkadaşları (2002) tarafından Karadeniz Bakır İşletmeleri flotasyon ünitesine beslenen % 2,64 Cu tenörlü konverter ve smelter bakır curufu karışımı üzerinde kavurma + liçing çalışmaları yapılmıştır (Curuf içerisindeki bakır, bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), ferrit ve metalik formda bulunmaktadır). %80 i 0,1mm altına geçecek şekilde öğütülen numune değişik oranlarda asitle etkileştirilerek, farklı sıcaklıklarda asidik kavurmaya tabi tutulmuş ve su ile liç edilmişlerdir. En yüksek metal kazanımı 150 °C deki kavurma sıcaklığında sağlanmış 2 saatlik kavurma süresi sonunda Cu %88, Co % 87, Zn % 936 ve Fe %83 olarak bulunmuştur. Sürenin artırılması Co, Zn, Fe nin çözünürlüğünü düşürürken, 4 saatlik kavurma süresi sonunda bakır çözünürlüğü % 95 e çıkmıştır.

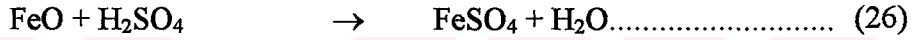
#### 1.4.3. Asitli Ortamda Yükseltgen Kullanılarak Liçing

Bu kapsamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Doğal olarak curuflardan asitli ortamda bakır kazanımında yoğun asit tüketimi söz konusu olmaktadır. Yine asidik ortamda bir yükseltgen kullanılarak probleme çözüm getirilmek istenmiştir.

#### 1.4.3.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Kullanımı

Banza ve arkadaşları (2002) Lubumbashi, Katanga, Demokratik Kongo Cumhuriyeti'ndeki farklı seviyelerden alınmış curuf karışımları üzerinde yaptığı doğrudan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonuçlarıyla karşılaştırmak üzere aynı şartlarda yani, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ü pH ayarlayıcı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yi yükseltgen olarak kullanmıştır.

Doğrudan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde 70 °C de pH 2,5 da 120 dakikalık süre sonunda Fe kazanımı % 90 iken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> li ortamda aynı şartlarda bu oran % 5 e düşmüş . Cu için bu verim % 60 dan % 85 e çıkmıştır. Reaksiyonlar aşağıda verildiği gibidir.



#### 1.4.3.2. Cl<sub>2</sub> Gazı Kullanımı

Bir diğer çalışma, Herros ve arkadaşları (1998) tarafından Rafinet ve Codelco Chile Chuquicamata Divison' dan sağlanan reverber ve flaş ergitme (smelter) curufları üzerinde, klor gazı ile liçing yapmıştır. Numuneler, deney öncesi 100 meş in altına öğütülmüştür.

Curuf tane boyunun bakır ve demir çözünürlüğüne ekisi (20°C, 600 rpm, pH 1,2 [Cl<sub>2</sub>] = 3,0x10<sup>-2</sup> M) incelendiğinde, tane boyu < 20 µm için sülfat fazlarının serbest kalması sonucu, bakır kazanımı %80 - %90 a çıkmış (Chuquicamata curufları için) demir çözünürlüğü %4 - %8 arasında gerçekleşmiştir. Tane boyunun > 40 µm olması bakır kazanımını Rafimet curufları için biraz azaltmış (%70 Cu), Chuquicamata curufları için ise belirgin şekilde azaltmıştır. (%60 Cu)

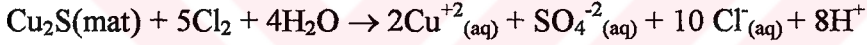
Deneylerde (20°C, 600 rpm, pH 1,2 ) Cl<sub>2</sub> nin 10<sup>-3</sup>- 10<sup>-2</sup> M olduğu derişimlerde 5. ve 6. dakika için bakır çözünürlüğü hızlı bir şekilde artış göstermiş, 5. dakikadan sonra kazanım durmuştur. Sonuç olarak, yaklaşık 5 dakikalık zaman, liç prosesinin seçiciliği için optimum olmaktadır. Optimum asit drişimi ise 0,65x10<sup>-2</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak belirlenmiştir

7°C – 20°C ve 45°C de (600 rpm,  $[Cl_2] = 2,8 \times 10^{-2}$  M, pH 1,13) sıcaklığın bakır kazanımına etkisi çok düşük oranda olmuştur. Buna karşın demirin çözünmesinde belirgin bir etki gözlenmiştir. 7°C – 20°C için demir kazanımı %5 iken 45°C de bu değer % 17 ye çıkmıştır.

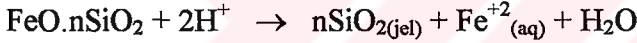
Sonuç olarak; reverber (Rafimet) ve flaş (Chuquicamata) fırın curuflarında bakır, genel olarak matta, % 0,3 Cu fayalit ve silikat formunda yer almaktadır. Bakır kazanımı klorlayıcı liç uygulamasıyla %80 - %90 a çıkabilmekte (tane boyu < 20 µm), demir çözünürlüğü %4 – %8 arasında olmaktadır.

Curufların, klor gazı ile yapılan liçi sırasında 3 farklı proses meydana gelmektedir

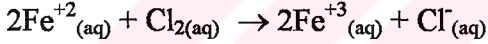
1) mat taneciklerinin atağı



2) asidik ortama doğru demir çözünümü



3) tepkime sonucu oluşan  $Fe^{+2}$  nin, çözültideki  $Cl_2$  etkisiyle yükseltilmesi.



#### 1.4.3.3. $K_2Cr_2O_7$ Kullanımı

Altundoğan ve arkadaşları (2003) yine Ergani Bakır İşletmeleri'nden (Elazığ/Türkiye) alınan konverter bakır curufları üzerinde  $K_2Cr_2O_7$  varlığında  $H_2SO_4$  liçi çalışmaları yaparak bu çalışmanın sonuçlarını  $K_2Cr_2O_7$  siz ortamda elde edilen verilerle karşılaştırmıştır.

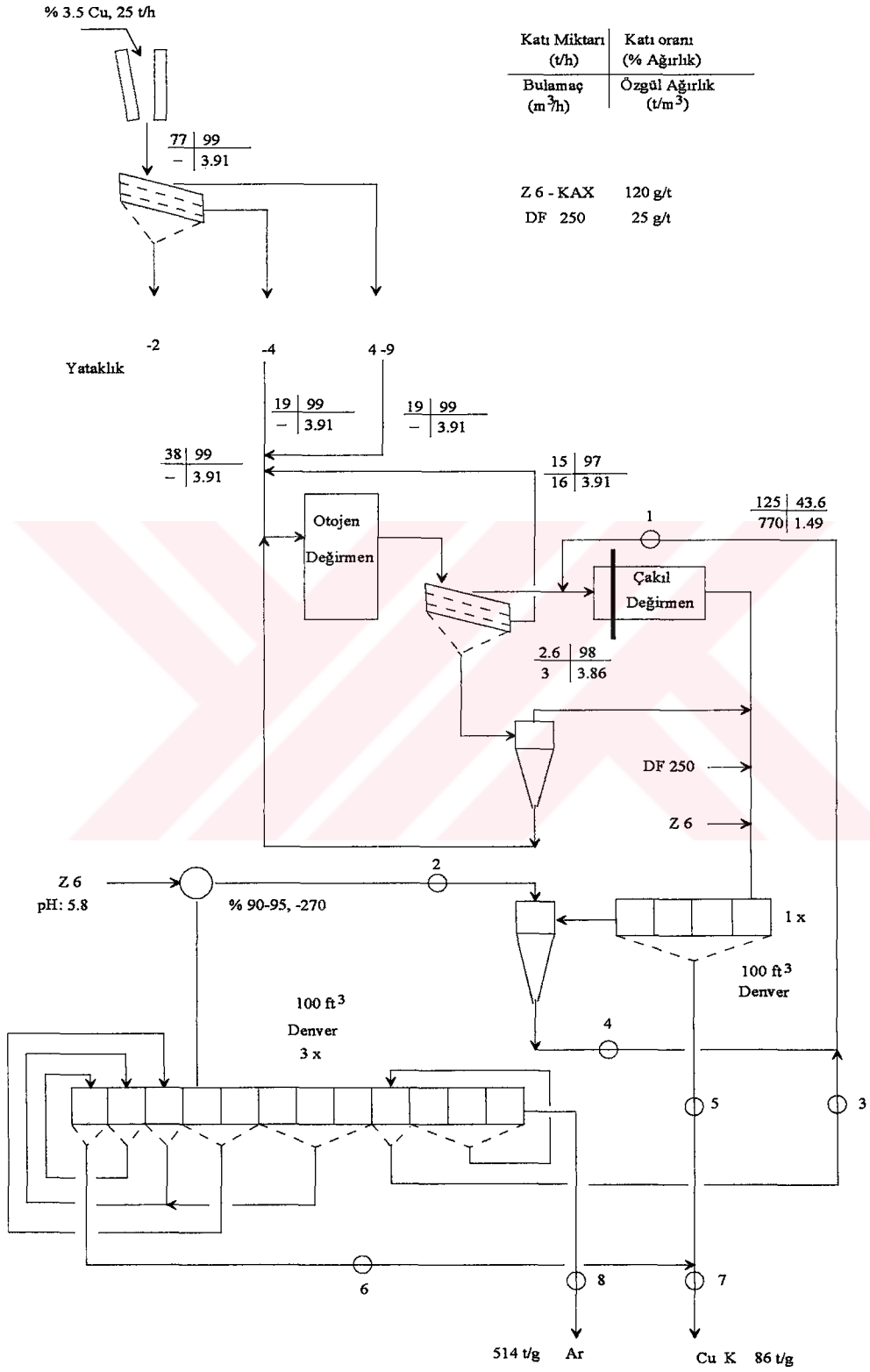
Çalışmada, artan  $H_2SO_4$  derişimi, genelde kazanım verimlerini artırırken,  $K_2Cr_2O_7$  siz ortamda, Cu veriminde azalmaya neden olmuştur. 1 M  $H_2SO_4$  derişiminde, 120 dakika sürede, 10 g/L curuf – çözelti oranında, 25 °C de yapılan çalışma sonrası % Cu 20,5, %66,6 Co, %62,1 Fe ve %65,7 Zn kazanılmıştır. Aynı şartlardaki liçing işlemi 0,3 M  $K_2Cr_2O_7$  varlığında yapılmış; %81,15 Cu, %12 Co, %3,15 Fe ve %10,27 Zn elde edilmiştir.

### 1.5. Karadeniz Bakır İşletmeleri (K.B.İ) Curuf Flotasyon Akım Şeması

Flotasyon tesisine beslenen curuf % 3,5 Cu tenörlüdür. Çeneli kırıcıda kırılan ürün çift katlı eleğe verilmekte, yaklaşık 2 inç 4 inç ve 4-9 inçlik gruplara ayrılmaktadır. Yataklık olarak tabir edilen 2 inç lik ürün kademeli olarak bilyalı değirmende öğütülmekte ve flotasyona tabi tutulmaktadır. Flotasyonda köpürtücü olarak Dam froth 250 ve kollektör olarak zet 6 tabir edilen kax kullanılmaktadır.3 kademeli flotasyon işlemi sonucunda %18 Cu içeren Cu konsantresi üretilmektedir. Üretim kapasitesi 45 ton/gün dür (Aytakin, 1984).

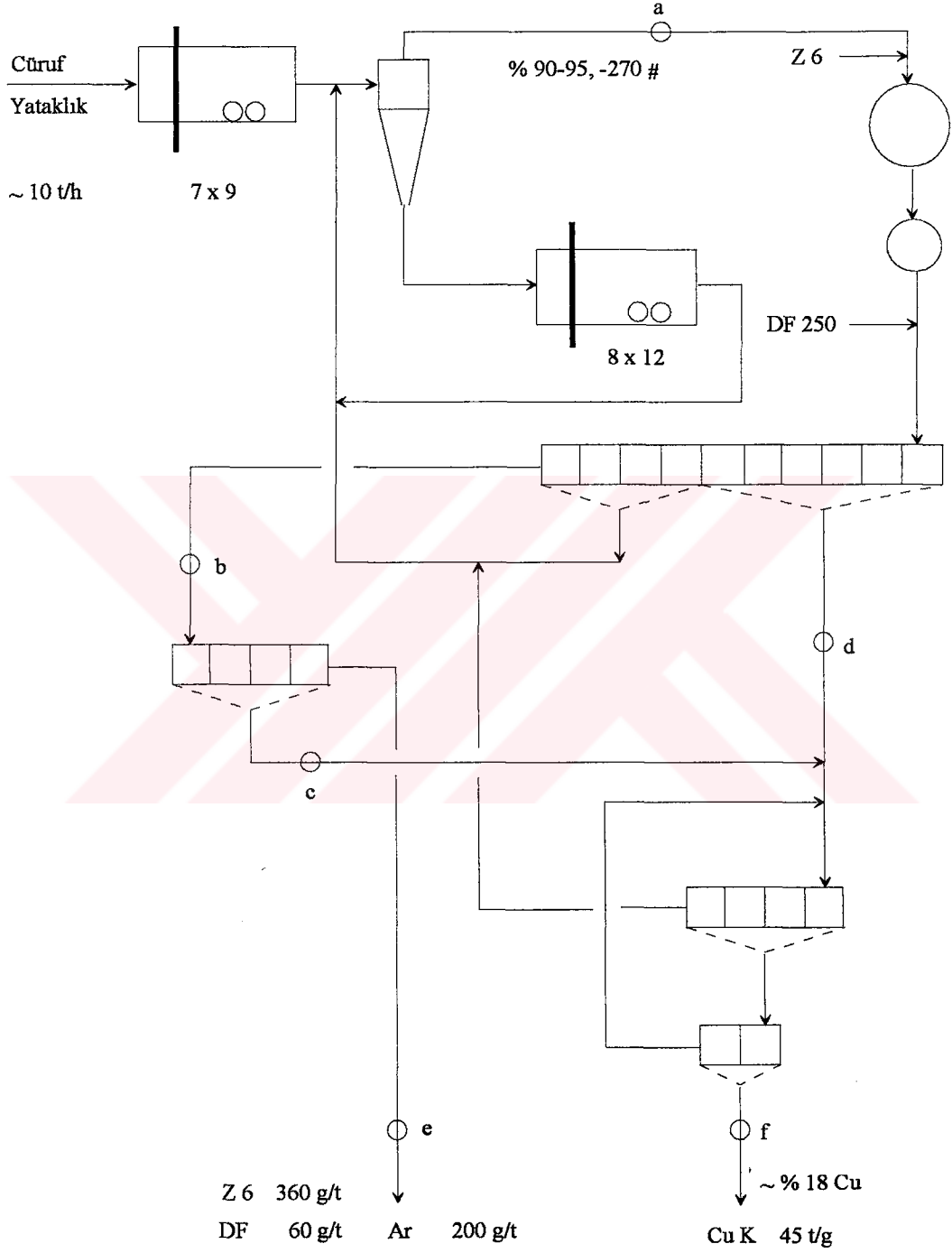
Şekil 3. ve şekil 4. de görüldüğü üzere yataklık dışı iki ürün birleştirilerek otojen değirmene beslenmektedir. Otojenden çıkan ürün 3 katlı eleğe beslenmekte, en iri kısım ise çakıllı değirmene beslenmektedir.Çakıllı değirmen ürünü ayrı bir flotasyon selülünde zenginleştirilerek, Cu konsantresi üretilmektedir. Flotasyondaki artık kısım bir siklonlama işlemine tabi tutularak, iri kısım öğütme devresine, ince kısım ayrı bir flotasyon devresine verilmektedir. Değişik flotasyon aşamalarından sonra nihai bakır konsantresi üretilmektedir. Hem yataklık curufu hem de iri kısımlar beslendiği flotasyon ünitelerinde cevherin %90-95 i-270 meşe üretilmektedir ve bu flotasyon devrelerinde pH 5,8 civarındadır.

İşlemler sonucu, günde 89 ton %18 tenörlü bakır konsantresi, 514 ton artık üretilmektedir. Flotasyon sellülerinin kapasitesi 100 ft<sup>3</sup> tür. Tesis kapasitesi 25 Ton/saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. KBI-Samsun Curuf Flotasyon Devresi ( Aytekin, 1984 )





Şekil 4. K.B.İ-Samsun Yataklık Curuf İşleyen Küre Flotasyon Devresi (Aytekin, 1984)

## 2. MATERYAL METOT

### 2.1. Materyal

Deneyleerde kullanılmak üzere, Karadeniz Bakır İşletmeleri tarafından sağlanan yaklaşık 40 kg curuf flotasyon tesisi artığı malzeme, Cumhuriyet Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarı'na getirilmiştir. Gelen malzeme ile ilgili mineralojik ve kimyasal analiz sonuçları ile bu malzemenin deneyleere hazırlanma yöntemi aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

#### 2.1.1. Mineralojik Bileşimi

Daha önce yapılmış olan bir çalışmada, Karadeniz Bakır İşletmeleri (K.B.İ) konverter ve flush curuf örneklerinin, optik mikroskop ve X-ray diffraction analizleri (XRD); bakırın, nabit ve bornit mineralinden ibaret olduğu, demir minerallerinin fayalit tipi formda olduğu, diğer minerallerden çinko, kobalt ve nikelin ise silikatlar formunda olduğunu göstermiştir (Arlan ve ark, 2002).

Üzerinde çalışılan KBİ flotasyon tesisi artığının da benzer mineralojik özellikler taşıdığı, bu artığın XRD analizlerinde görülmektedir. Başlıca mineraller fayalit, manyetit ve silisyum olarak belirlenmiştir. XRD sonuçları Ek 1 de verilmiştir.

Yine 1988 yılında İ.T.Ü Maden Fakültesi' nde yapılan flotasyon tesisi artıklarının mineorolojik analizinde oran verilmemekle birlikte aşağıdaki minerallerin varlığı vurgulanmaktadır. Bu mineraller: Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ), manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), digenit ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), kovalit ( $\text{CuS}$ ), kalkozin( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), pirit( $\text{FeS}_2$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), florit ( $\text{CaF}_2$ ); Kaolen [ $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ], kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), apatit [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})(\text{OH})$ ], andezin ( $\text{Na,Ca)Al(Al,Si)Si}_2\text{O}_8$ , nabit bakır (Cu) dur.

### 2.1.2. Kimyasal Bileşimi

Flotasyon Tesisi Artığının belirlenen demir ve bakır içerikleri, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile belirlenmiş; bakır tenörü % 1,69, demir tenörü % 47,33 olarak bulunmuştur. Benzer bir çalışma; Arslan, (2002), tarafından K.B.İ. flotasyon ünitesine beslenen curuflarda yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur. % 2,64Cu, % 47,2 Fe, % 0,095 Co, % 0,67 Zn, % 0,13 Pb, % 0,004 Cd, % 0,065 Ni, % 8,5 Si ve % 1,3 S.

### 2.1.3. Deneylere Malzemenin Hazırlanması

Numune, laboratuvar ortamında kaba nemi uzaklaştırıldıktan sonra, kareleme- dörtleme metoduyla 3,5 – 4 kg a indirilmiştir. Karelaj yöntemiyle 200 g numune alınmış ve elek analizi yapılmıştır. Elek analizinde, 200 , 150, 125, 106, 75, 45  $\mu\text{m}$  lik elekler kullanılarak kuru eleme yöntemi uygulanmıştır. Elek analizi sonuçları çizelge 2. de verilmiştir. Bir diğer 200 g lık numune kimyasal analiz ve XRD analizleri için halkalı öğütücüye verilmiş, - 45  $\mu\text{m}$  ye kadar öğütülmüştür. Ana numune, orijinal boyutuyla şişeli bölücü tarafından 25 er gramlık kısımlara ayrılarak poşetlenmiştir.

Çizelge 2. Elek Analizi Sonuçları

Tane Boyu ( $\mu\text{m}$ )	Ağırlık (%)	% Kümülatif Elek Altı	% Kümülatif Elek Üstü
+200	0,84	99,16	0,84
-200 + 150	3,14	96,02	3,98
-150 + 125	5,33	90,69	9,31
-125 + 106	9,98	80,71	19,29
-106 + 75	38,19	42,52	57,48
-75 + 45	32,57	9,95	90,05
-45	9,95	-	-
	100		

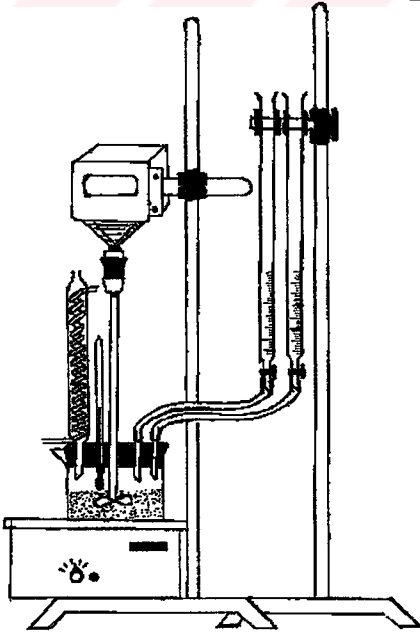
Elek analizi sonuçları, söz konusu flotasyon artığı numunesinin % 80 nin 106  $\mu\text{m}$  nin altında olduğunu göstermektedir.

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Deneylerin Yapılışı

K.B.İ. curuf flotasyonu tesis atıklarında liçing yöntemiyle bakırın kazanılmasına yönelik yapılan bu çalışmada; numunenin elek analizi sonuçlarına göre, tane boyunun %80' i nin 106  $\mu\text{m}$  nin altında olmasından dolayı, liçing parametrelerinin incelendiği deneylerde daha ince tane iriliğine öğütme düşünülmemiş, orijinal tane boyutunda çalışma uygun görülmüştür. Sadece optimum koşullarda tane boyunun etkileri çalışılmıştır.

Liçing işlemi 500 ml ve 1000 ml lik beherlerde yapılmıştır. Beher üzerine bir kauçuk kapak yerleştirilerek, termometre, pH elektrodu ve geri soğutucunun girişi için uygun delikler açılmıştır. Karıştırıcı olarak IKA-WERK (RW 20 DZM) tipi dijital göstergeli mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırıcının, reaksiyon kabına girişi kapağın ortasında açılan delik sayesinde sağlanmıştır. Reaksiyonun gerçekleştiği kabının ısıtılması , kaynama noktası dışındaki sıcaklıklarda, Nüve marka sıcaklığı ayarlanabilir su banyosu , kaynama noktasının incelendiği deneylerde ise balon ısıtıcı kullanılarak sağlanmıştır. Deney düzeneği Şekil 5. de verilmiştir.



Şekil 5. Liçing Deney Düzeneği

Çalışma iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci grup deneylerde liç reaktifi olarak sadece  $H_2SO_4$  kullanılmış, ikinci grup deneylerde ise  $H_2SO_4$  lü ortamda  $H_2O_2$  liçi yapılmıştır.

#### 1) $H_2SO_4$ Liçi

Bu kapsamda incelenen parametreler şunlardır; Asit derişimi, liç süresi, karıştırma hızı, sıvı/katı oranı, tane boyu ve sıcaklık.

Liç işlemleri sonucunda karışım süzölmüş , süzöntüden alınan örneklere AAS ile bakır ve demir tayini, titrasyon yöntemiyle de serbest asit tayini yapılmıştır. Ayrıca, süzme işlemi sonucunda elde edilen artık, kurutulup tartıldıktan sonra liçing işleminde meydana gelen ağırlık kaybı da belirlenmiştir.

#### 2) $H_2SO_4$ li ortamda $H_2O_2$ Liçi

Bu gurup çalışmada incelenen parametreler ise;  $H_2O_2$  derişimi, liç süresi, karıştırma hızı, sıvı/katı oranı, tane boyu ve sıcaklık etkisidir. Ayrıca, pH ın 2,5 da tutulması için asit ilavesi, yükseltgenme işleminin devamını sağlamak için de gerektiğinde  $H_2O_2$  ilavesi kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir.  $H_2SO_4$  lü ortamda gerçekleştirilen  $H_2O_2$  liçinde, zamana bağılı olarak liç kabından, 5 er ml numune alınarak, % Cu ve % Fe değerleri AAS de belirlenmiştir.

### 2.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması ve Standartlaştırılması

$H_2SO_4$  Çözeltisinin hazırlanması ve standartlaştırılması, NaOH Çözeltisinin hazırlanması ve standartlaştırılması, Liç Çözeltisinde Serbest Asit Tayini ve AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre) Analizi Öncesi Numunenin Çözeltiye Alınması (Perkin – Elmer 2380 tip), işlemleri ayrıntılarıyla Ek 2. de verilmiştir.

### 3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

KBİ Curuf Flotasyon Artıklarından bakır kazanımı amacıyla,  $H_2SO_4$  liçi ve seyreltik asitli ortamda  $H_2O_2$  liçi yapılmış olup elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

#### 3.1. $H_2SO_4$ Liçi

$H_2SO_4$  liçi kapsamında; asit derişimi, karıştırma hızı, sıvı/katı oranı, sıcaklık, tane boyu parametreleri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir.

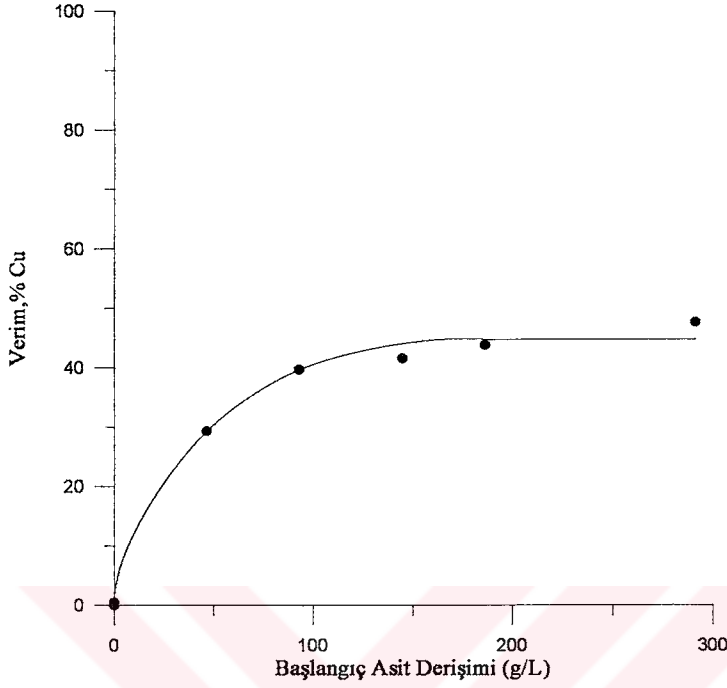
Her deneyde liç çözeltilisine geçen Cu ve Fe, AAS ile belirlenmiş, liç artığından ise toplam çözümlene miktarı hesaplanmıştır. Ayrıca, serbest asit tayini yapılarak tüketilen asit miktarları belirlenmiştir.

##### 3.1.1. Asit Derişiminin Etkisi

Asit derişimi, 0,5; 1; 1,5; 2; 3 mol/L  $H_2SO_4$  derişimlerinde 120 dakika süre ile incelenmiş olup sonuçlar çizelge 3. ve şekil 6. da verilmiştir.

Çizelge 3. Asit derişiminin bakır kazanma verimine ve toplam ağırlık kaybına etkisi (Sıcaklık, 22°C; liçing süresi, 120 dak; karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 20g; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g)

Asit Derişimi (g/L)	Verim, (% Cu)	Ağ.Kayı (%)	Serbest Asit.Der. (g/L)	Tüket. Asit Der (g/L)
Su	0,44	1	-----	-----
46,55 g/L (0,5mol/L)	29,29	19,15	22,58	23,97
93,10 g/L (1 mol/L)	39,64	28,90	56,45	36,65
144,84 g/L (1,5 mol/L)	41,54	29,07	102,55	42,30
186,20 g/L (2 mol/L)	43,77	36,45	143,47	42,73
291,06 g/L (3 mol/L)	47,63	44,40	225,79	65,27



Şekil 6. Asit derişiminin bakır kazanma verimine etkisi (Sıcaklık, 22°C; Liçing süresi, 120 dak; karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı 20g ; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g)

Asit derişimi arttıkça çözünen bakır veriminde bir artış gözlenmektedir (Şekil 6). Bu artış,  $H_2SO_4$  derişiminin 291,06 g/L (3mol/L) olduğu noktada % 47,63 le maksimum olmakla birlikte, eğrinin dönüm noktası çerçevesinde 1,5 mol/L ve 2 mol/L lık derişimlerde verim, birbirine yakın gözükmektedir. Bu noktadaki serbest asit miktarlarına bakıldığında, ortamda henüz tepkimeye girmeyen oldukça yüksek oranda asit bulunduğu gözlenmektedir. Bu nedenle optimum asit derişimini belirlerken eğrinin dönüm noktası civarındaki 1,5 mol/L lik derişim seçilmiştir. Bu noktanın seçilmesindeki bir diğer etken ise; diğer liç parametrelerinin incelenmesi sırasında etki eden faktörlerin daha belirgin gözlenebilmesidir.

Asit derişimi arttıkça, özellikle 3 mol/L asit derişiminde, asit tüketimi % 65,27 g/L ile büyük artış göstermiş bakiyedeki ağırlık kaybı da % 44,40 la maksimuma ulaşmıştır. Ortamda büyük oranda tepkimeye girmeyen asit bulunması ve ağırlık kaybındaki artışın bakır verimindeki artışa göre büyük kalması bu derişimin optimum olarak alınmasına engel teşkil etmiştir.

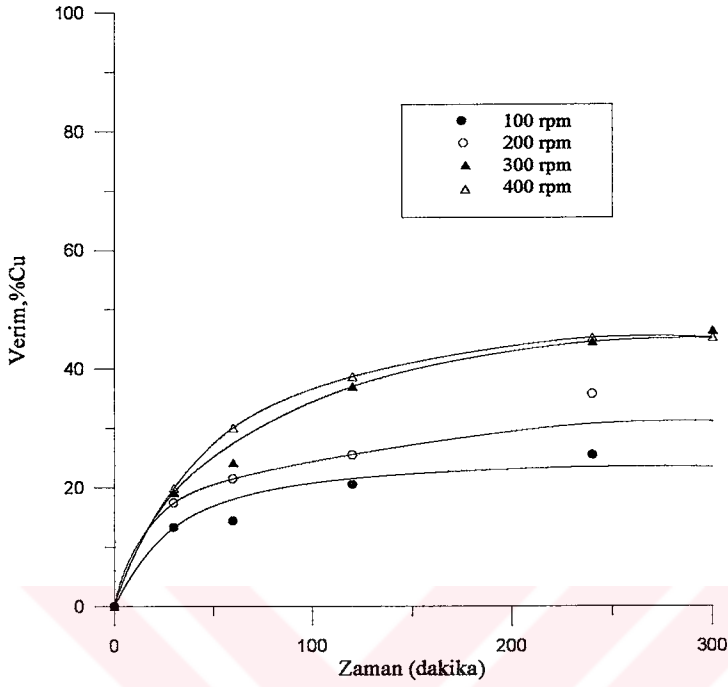
### 3.1.2. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının, 100; 200; 300; 400 rpm de 30; 60; 120; 240 dakikalık sürelerde incelenmesiyle elde edilen sonuçlar çizelge 4. de ve şekil 7 da verilmiştir.

Çizelge 4. Karıştırma hızının bakır kazanma verimine etkisi (Sıcaklık, 22°C; asit derişimi, 1,478 (144 g/L); numune miktarı, 20g; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g)

Karıştırma hızı (rpm)	Zaman (dak.)	Verim (% Cu)
100	30	13,25
	60	14,32
	120	20,47
	240	25,44
200	30	17,40
	60	21,42
	120	25,44
	240	40,71
300	30	19,17
	60	24,16
	120	36,98
	240	44,49
	300	46,39
400	30	19,88
	60	30,06
	120	38,66
	240	45,21





Şekil 7. Karıştırma hızının bakır kazanma verimine etkisi ( sıcaklık, 22°C; asit derişimi, 1,478M (144 g/L); numune miktarı, 20g ; katı-sıvı oranı, 10/1 ml/g)

Optimum karıştırma hızını belirlemek amacıyla, 100, 200, 300, 400 rpm de aynı deney koşullarında gerçekleştirilen çözdürme işlemlerinde; ilk 30 dakika içerisinde 200, 300 ve 400 rpm de %19 civarında bir Cu kazanımı söz konusuken, 100 rpm de bu değer %13 civarında kalmış, 60. dakikada bile %14,32 ile aynı seviyelerde devam etmiştir. Liç süresinin artırılmasıyla 240. dakikada 300 ve 400 rpm de Cu kazanımında belirgin bir artış sağlanmış her iki karıştırma hızında da % 45 civarında Cu verimine ulaşılmıştır.

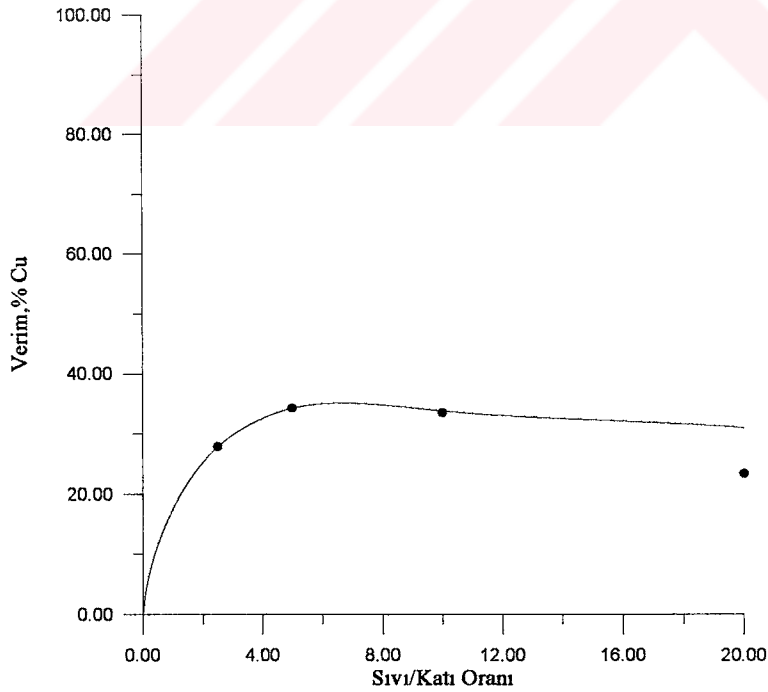
Düşük karıştırma hızı, cevher taneciklerine çözeltilerin difüzyonunu azaltırken daha yüksek karıştırma hızları ise, ortamda türbülans oluşturarak taneciklerin çözeltili içerisindeki hareket yeteneğini düşürmekte, dolayısıyla metal kazanımında verim düşüşüne neden olmaktadır.

### 3.1.3. Sıvı/Katı Oranının Etkisi

22 °C de 144 g/L (1,5M) asit derişiminde, 300 rpm karıştırma hızında, 120 dakika süreyle yapılan 2,5; 5; 10; 20 sıvı/katı oranındaki deneylerde sıvı miktarı sabit tutulurken (200 ml), katı miktarı sırasıyla 40, 20, 10 ve 5 g alınmıştır. Deney sonuçları çizelge 5. ve şekil 8. de verilmiştir

Çizelge 5. Sıvı/Katı oranının bakır kazanma verimine etkisi (Sıcaklık, 22°C; asit derişimi, 1,478 (144 g/L); süre, 120 dakika; karıştırma hızı, 300 rpm)

S/K Oranı	Verim, % Cu	Ser.Asit Der. g/L	Tük.Asit.Der. g/L	Ağırlık.Kayı %
20	27,83	115,7	28,3	51,60
10	34,25	102,55	42,30	52,30
5	33,47	33,47	110,53	57,71
2,5	23,35	7,99	136,01	71,06



Şekil 8. Sıvı/katı oranının bakır kazanma verimine etkisi ( sıcaklık, 22°C; asit derişimi, 1,478M (144 g/L); karıştırma hızı, 300rpm)

Aynı miktar asit çözeltisi içerisinde katı oranı arttıkça (2,5:1 ml/g) Asit tüketiminin ve ağırlık kaybının artmasına karşın (şekil 8), Cu veriminde %23,35 le en düşük değer gözlenmiştir. Katı miktarının en düşük olduğu 20:1 ml/g sıvı/katı oranında asit tüketimi en düşük olmasına karşın Cu veriminde ( % 27,83) artış gözlenmiştir. Sıvı/katı oranının 5:1 ml/g olduğu deneyde verim artarken (% 33.47), asit tüketimi artmış; 10:1 sıvı/katı oranında verim %34 olurken asit tüketimi 5:1 ml/g oranına göre azalmıştır.

Ortamda aynı miktar asit çözeltisi olmasına karşın katı miktarının artırılması, dolayısıyla silis oranının yüksek olması

$\text{FeO.SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_4\text{SiO}_4$  tepkimesi gereğince silika jel oluşumunu artıracaktır (Banza ve ark..2002). Bakıra göre daha yüksek afiniteye sahip olan Fe, öncelikli olarak çözünerek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tüketecek ve silika jelin oluşumu sonucu Cu nun çözeltiliye geçmesi için yeterli asit ve koşul kalmayacaktır. Diğer bir ifadeyle; sülfürlü bakır minerallerinin çözülmesine uygun asidik ve yükseltgen ortam oluşamayacaktır.

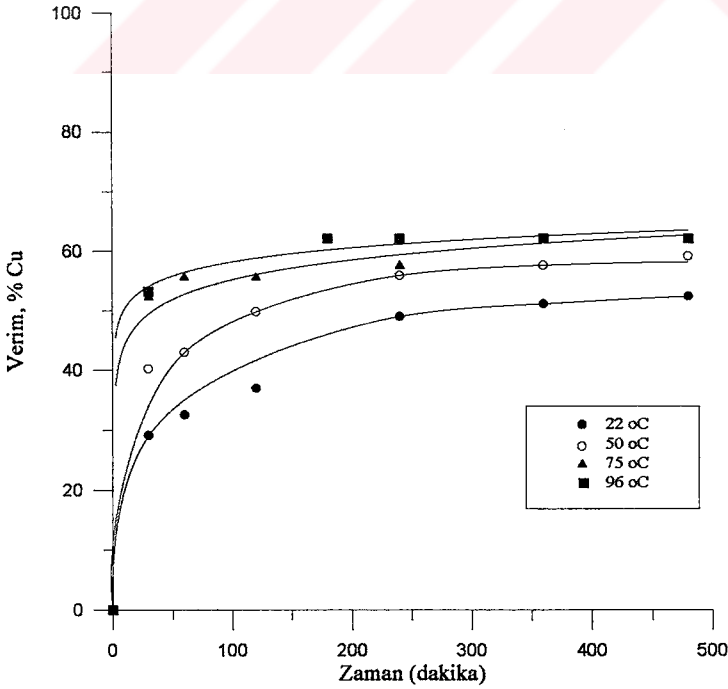
Deney sonuçları ışığında, diğer çalışmalar için optimum sıvı/katı oranı olarak 10/1 uygun bulunmuştur.

#### 3.1.4. Sıcaklığın Etkisi

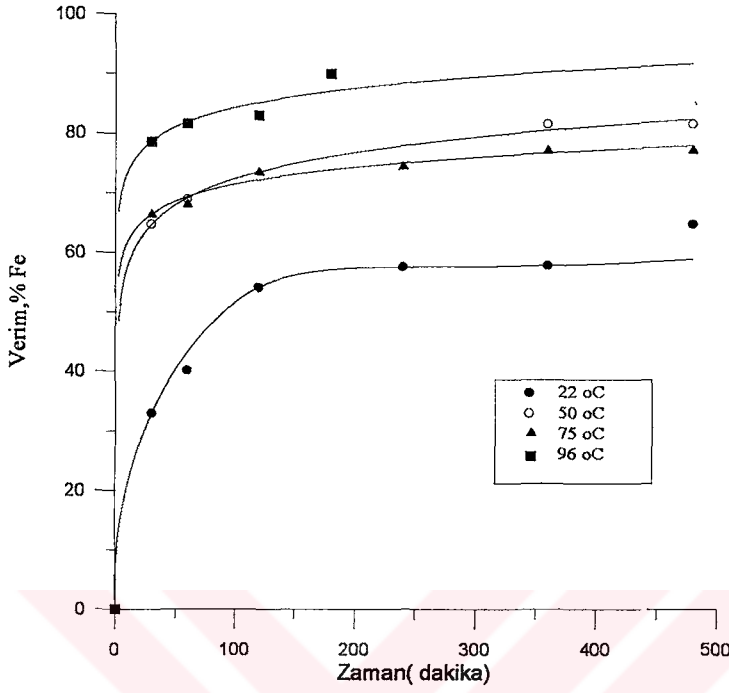
Bu parametrenin incelenmesinde, 22, 50, 75 ve 96 °C lerde 30, 60, 120, 240, 360, 480 dakikalarda liç işlemi uygulanmış, Cu ve Fe nin çözeltiliye geçme verimleri belirlenerek çizelge 6. da gösterilmiştir.

Çizelge 6. Liç sıcaklığının çözünme verimine etkisi (Asit derişimi, 1,478 M (144 g/L); karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 20g; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g )

Sıcaklık (°C)	Zaman (dak )	Verim, (% Cu)	Verim (% Fe)	Ser.Asit Der. (g/L)	Tük.Asit.Der. (g/L)	Ağır..Kaybı (%)
22	30	29.08	32.99	115	28.75	30.85
	60	32.54	40.12	103.02	40.98	36.80
	120	36.98	54.12	93.60	50.39	45.15
	240	49.05	57.55	87.49	56.51	53.35
	360	51.18	57.81	84.20	59.79	59.50
	480	52.45	64.68	79.97	64.03	60.85
50	30	40,25	64,68	80,44	61,56	51,45
	60	43,00	68,85	71,97	70,03	63,10
	120	49,82	70,39	71,50	70,05	65,80
	240	55,92	74,55	71,50	70,50	66,50
	360	57,63	81,52	67,26	74,74	68,10
	480	59,17	81,52	66,79	75,21	68,30
75	30	52,51	66,53	68,21	73,79	59,85
	60	55,77	68,11	64,91	77,09	61,30
	120	55,77	73,65	64,91	77,09	61,50
	240	57,78	74,55	62,75	79,25	65,80
96	30	53,25	78,56	68,21	73,79	59,85
	60	54,19	81,52	64,91	77,09	61,30
	120	55,22	82,99	64,91	77,09	61,40
	180	55,71	89,97	62,75	79,25	63,10



Şekil 9. Liç sıcaklığının Cu çözünme verimine etkisi. (Asit derişimi, 1,478 M (144 g/L); karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 20g; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g )



Şekil 10. Liç sıcaklığının Fe çözünme verimine etkisi. (Asit derişimi, 1,478 M (144 g/L); karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 20g; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g )

Sıcaklığın 22°C den 50°C ye çıkarılmasıyla Cu ve Fe kazanımında önemli ölçüde artış sağlanmıştır. İlk 120 dakikalık periyotta 22°C de Cu verimi %30 larda iken, 50°C de %50 lere çıkmıştır. Fe kazanımında, aynı sıcaklıklarda daha fazla bir artış gözlenerek bu oran % 50 lerden %70 lere ulaşmıştır. 75 °C ve kaynama noktası olan 96 °C de bakır kazanımında kayda değer bir artış sağlanamamıştır. 50 °C de 240 dakikalık periyot sonrası ulaşılan Cu verimine ( %55,96), 75°C ve 96°C de daha düşük zaman diliminde ulaşılmıştır. İlerleyen zaman süresince bu sıcaklıklarda kayda değer bir artış sağlanmamıştır.

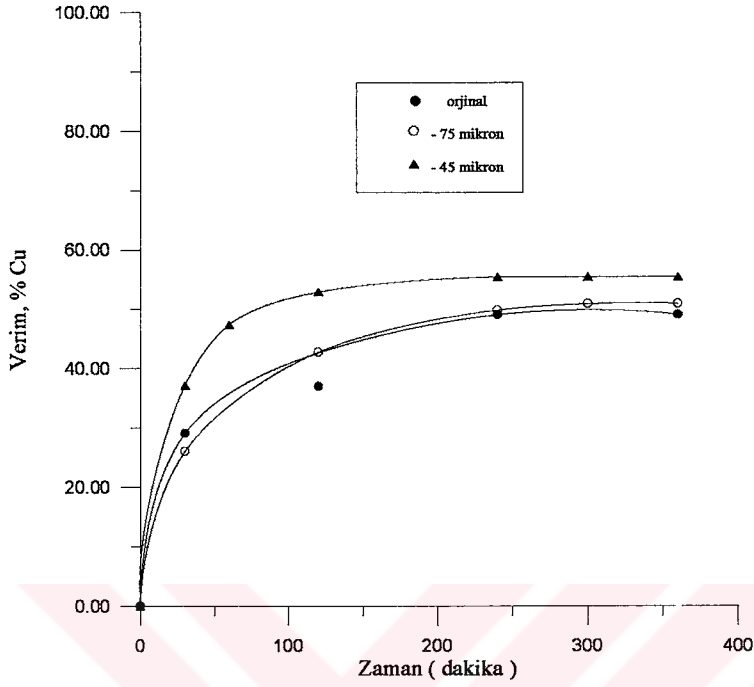
% 80 lik Fe verimine 50°C de 360. dakikada ulaşılırken, 96 °C de bu değere 60.dakikada ulaşılmıştır.Maksimum Fe verimi %90 olarak 180. dakikada elde edilmiştir. 50, 75 ve 96°C lerde liç çözeltilerinin süzülmesinde büyük zorluklar ortaya çıkmış, ilerleyen zaman aralıklarında süzme mümkün olmamıştır.

### 3.1.5. Tane Boyunun Etkisi

Elek analizi sonuçları (çizelge 2) çalışılan malzemenin %80'i nin 106 $\mu$ m nin altında olduğunu göstermiştir. Bu nedenle tane boyunun etkisi incelenirken üç tane boyu esas alınmıştır. Bunlar; -45 $\mu$ m , -75  $\mu$ m ve orijinal boyuttur. Liçing deneyleri, 22 °C de, 30, 60,120, 240 ve 300 dakikalarda yapılmış, sonuçlar çizelge 7 ve şekil 11 da verilmiştir.

Çizelge 7. Tane boyunun Cu kazanma verimine etkisi (Asit derişimi 1,478 M (144 g/L); karıştırma hızı, 300 rpm; sıcaklık, 22 °C; numune miktarı, 20g; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g )

Tane Boyu ( $\mu$ m)	Zaman (dak.)	Verim (% Cu)
Orijinal tane iriliği	30	29,08
	60	32,54
	120	36,98
	240	49,05
	360	51,18
- 75	30	26,04
	60	30,06
	120	42,72
	240	49,82
	300	50,89
- 45	30	37,16
	60	47,34
	120	52,89
	240	55,40
	300	54,20



Şekil 11. Tane boyunun Cu kazanma verimine etkisi (Asit derişimi, 1,478M (144 g/L); karıştırma hızı, 300 rpm; sıcaklık, 22 °C ; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g).

Liç süresine bağı olarak belirlenen çözünme verimleri artmaktadır. Liçing başlangıcında hızlı çözünmeyi takiben, tepkime giderek azalmakta ve daha uzun liçing süresine bağı olarak çözünme durmaktadır.

Tane boyunun  $-75 \mu\text{m}$  ye indirilmesinin, Cu verimine etkisi gözlenmemiştir. Bakır kazanma verimleri  $-45\mu\text{m}$  tane boyutunda yapılan deneyler, % Cu veriminde belirlenen çok az bir artıştan ziyade, bu artışın daha düşük zaman diliminde gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir.

Bu sonuç, bakır minerallerinin artık içerisinde büyük oranda  $-75\mu\text{m}$  boyutunda ve çok az bir kısmının ise  $-45 \mu\text{m}$  boyutunda yer aldığını ortaya koymaktadır.

### 3.2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> li Ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Liçi

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> li ortamda yapılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liçi kapsamında; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, karıştırma hızı, sıvı-katı oranı, sıcaklık ve tane boyu parametreleri incelenmiştir.

#### 3.2.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Derişiminin Etkisi

Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarını belirlemek amacıyla 22 °C de 9,88 – 250 g/L derişimlerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle, pH 2,5 da liçing denemeleri yapılmış ve 120 dakikalık süre sonunda Cu kazanma verimleri belirlenmiştir( Çizelge 8). pH ayarlaması 1,5 mol/L lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 8. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin Cu kazanma verimine etkisi (pH 2,5; sıcaklık, 22°C; liçing süresi, 120 dak; karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 40g ; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g)

Verim (%Cu)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişimi (g/L)
19,05	9,88
26,58	19,77
30,69	39,55
36,54	79,10
39,07	118,60
42,80	175
40,87	250

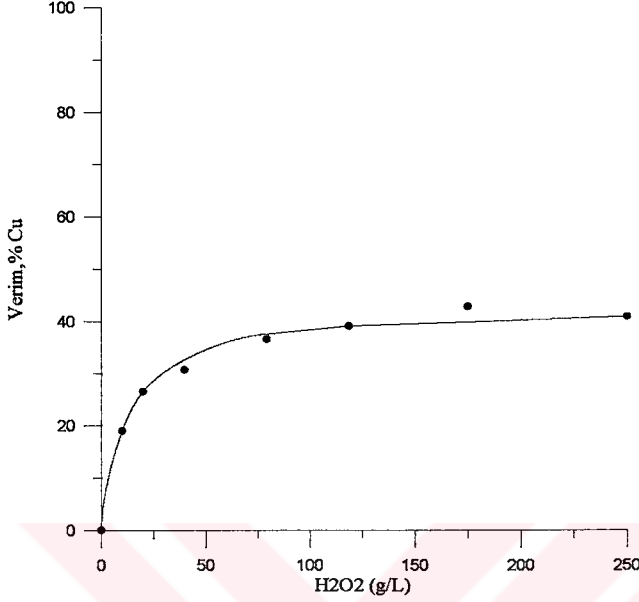
Deney bulguları, aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine bağlı olarak, bakır kazanımı artmaktadır. 9,88 g/L derişiminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında % 19,05 Cu; 250 g/L derişiminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında ise % 40,87 Cu kazanılmaktadır.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin çözünmeye etkisi 39,55 g/L değerinden itibaren yavaşlayarak devam etmektedir.

Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ilerde denenecek liçing parametreleri için 175 g/L olarak uygun görülmüştür. Zira bu derişim olası reaksiyonlar için yeterlidir





Şekil 12. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin Cu kazanma verimine etkisi (pH 2,5; sıcaklık, 22°C; liçing süresi, 120 dak; karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 40g ; sıvı/katı oranı, 1:10 g/ml)

### 3.2.2. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının, Cu ve Fe çözünme verimlerine etkisini incelemek amacıyla; 100, 200, 300 ve 400 rpm de 5 ila 180 dakikalık sürelerde liçing deneyleri yapılmış sonuçlar çizelge 9 ve şekil 13 –14 de verilmiştir.

Süreye bağlı olarak her karıştırma hızında Cu kazanımı artmaktadır. Bakır çözünürlüğündeki artış önce hızlı olarak, daha sonra azalarak kendini göstermektedir. Bu artış ayrıca karıştırma hızına bağlı olarak da devam etmektedir. İlk 5 dakikalık sürede 100 rpm de Cu kazanımı %3,68 iken 15.dakikada 5,60 a; 200 rpm de aynı zaman dilimlerinde % 6,49 dan 11,87 ye; 300 rpm de 13,01 den 19,83 e ve 400 rpm de 14,77 den 23,34 e çıkmıştır. 60. dakikada 300 ve 400 rpm de % 40 civarında bir Cu kazanımı sağlanmış, aynı kazanım oranına 100 rpm de 180. dakikada 200 rpm de ise ancak 180. dakikanın sonunda ulaşılabilmiştir.

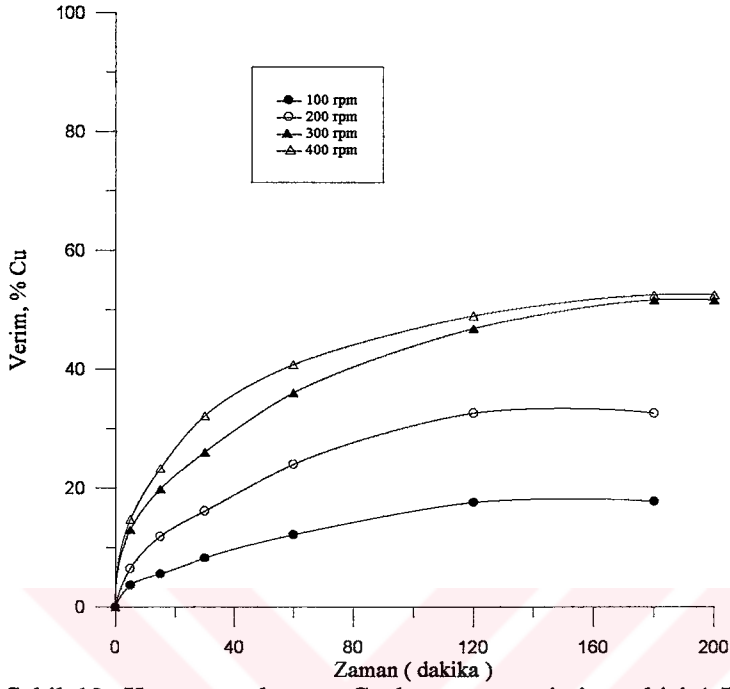
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lü ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liçi sonucu çözeltiye alınan demirin minimum düzeyde kaldığı, en fazla % 0,3 e ulaştığı görülmektedir. Diğer bir ifadeyle

numunedeki demir mineralleri, çalışılan pH da ya çözünmemektedir ya da çözünse bile liç artığında kalmaktadır.

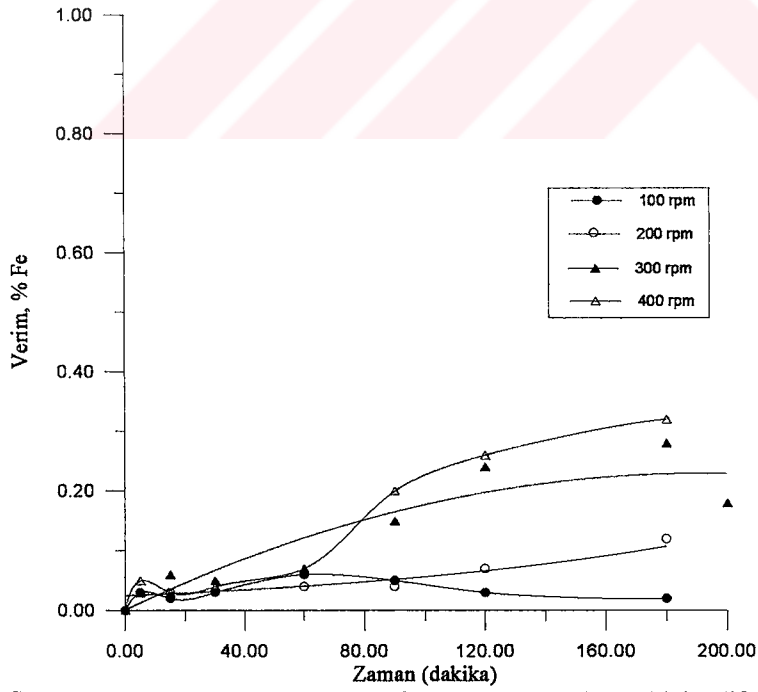
$H_2SO_4$  lü ortamda  $H_2O_2$  ile söz konusu artıklardan bakır kazanımında karıştırma hızı önemli bir parametre olup; deney sonuçlarına göre maksimum Cu verimi; 400 rpm de 180. dakika sonunda % 52,52 olarak kaydedilirken, yakın değere sahip (%51,64) 300 rpm lik karıştırma hızı optimum olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 9. Karıştırma hızının süreye bağlı olarak Cu ve Fe kazanımına etkisi ( pH 2,5; sıcaklık, 22 °C;  $H_2O_2$  derişimi, 175 g/L; numune miktarı, 40g ; sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g)

Karıştırma hızı (rpm)	Zaman (dak.)	Verim (% Cu)	Verim (% Fe)
100	5	3,68	0,03
	15	5,60	0,02
	30	8,25	0,03
	60	12,18	0,06
	90	14,47	0,05
	120	17,61	0,03
	180	21,47	0,02
200	5	6,49	0,03
	15	11,87	0,03
	30	16,14	0,03
	60	24,03	0,04
	90	28,37	0,04
	120	32,61	0,07
	180	41,25	0,12
300	5	13,01	0,03
	15	19,83	0,06
	30	26,09	0,05
	60	36,02	0,07
	90	44,45	0,15
	120	46,85	0,24
	180	51,64	0,28
	200	47,30	0,18
400	5	14,77	0,05
	15	23,34	0,03
	30	32,17	0,04
	60	40,78	0,07
	90	46,20	0,20
	120	49,00	0,26
	180	52,52	0,32



Şekil 13. Karıştırma hızının Cu kazanma verimine etkisi (pH 2,5; sıcaklık, 22 °C; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, 175 g/L; numune miktarı, 40g; sıvı/katı oranı, 10/1 .ml/g )



Şekil 14. Karıştırma hızının Fe kazanma verimine etkisi (pH 2,5; sıcaklık, 22 °C; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, 175 g/L; numune miktarı, 40g; sıvı/katı oranı, 10/1 .ml/g )

### 3.2.3. Sıvı/Katı oranının Etkisi

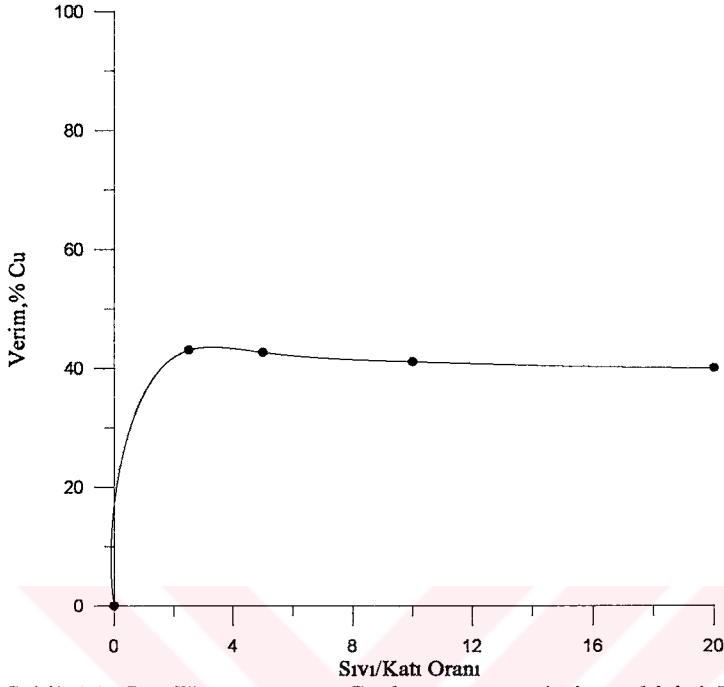
Sıvı/katı oranının Cu çözümlenme verimine etkisini incelemek üzere 2,5/1; 5/1; 10/1; 20/1 ml/g olacak şekilde alınan numunenin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> li ortamda 120 dakikalık sürelerde yapılan liçing deney sonuçları çizelge 10. ve şekil 15. de verilmiştir.

Çizelge 10. Sıvı/katı oranının Cu kazanma verimine etkisi (pH 2,5; sıcaklık, 22 °C; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, 175 g/L; karıştırma hızı 300 rpm.)

Sıvı / Katı Oranı	Verim, % Cu
2,5	43,08
5	42,69
10	41,11
20	40,07

Sıvı/katı oranı arttıkça Cu çözümlenme veriminde kısmen bir azalma gözlenmiştir. Sıvı/katı oranı 2,5/1 iken Cu, % 43,08 verimle çözeltilmeye alınırken sıvı/katı oranı 20/1 de verim, % 40,07 ; sıvı/katı oranı 10/1 de ise verim, % 40,11 olarak bulunmuştur. Bu verilerden de görüldüğü üzere, sıvı/katı oranının Cu kazanımında önemli bir değişiklik sağlamadığı ortaya çıkmıştır.

Diğer parametrelerin incelenmesinde optimum sıvı/katı oranı, 10/1 ml/g olarak alınırken minimum malzeme tüketimi amaçlanmıştır.



Şekil 15. Sıvı/Katı oranının Cu kazanma verimine etkisi (pH 2,5; sıcaklık, 22 °C; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, 175 g/L; karıştırma hızı 300 rpm).

### 3.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın % Cu ve % Fe verimine olan etkisi incelenmek üzere, 25, 50, 75 ve 96 °C llerde pH 2,5 da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> li ortamda liçing işlemleri yapılmış, sonuçlar çizelge 11, 12, 13, 14 de ve şekil 16. da verilmiştir.

Çizelge 11. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> li ortamda, sıcaklığın (25°C) Cu ve Fe kazanma verimine etkisi (pH 2.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, 175 g/L; karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 40g; sıvı/katı oranı, 10/1 g/ml ).

(Başlangıç; 40 g cevher + 250 ml su + 100 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Eh = 230 mV

Sıcaklık °C	Zaman (dakika)	Verim, %Cu	Verim, % Fe	İlave H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	Vtoplam (ml)
25	5	13	-	-	1,7	351,7
	15	20,34	-	-	0,5	347,2
	30	27,72	-	20	0,5	362,7
	60	37,48	-	20	0,5	378,2
	90	44,04	-	20	0,3	393,5
	120	46,58	0,05	10	0,1	398,6
	180	50,82	0,14	10	0,6	404,2
	240	51,00	0,16	10	0,2	409,3

Çizelge 12. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> li ortamda, sıcaklığın (50°C) Cu ve Fe kazanma verimine etkisi (pH 2.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, 175 g/L; karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 40g; sıvı/katı oranı, 10/1 g/ml ).

(Başlangıç; 40 g cevher + 250 ml su + 100 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Eh = 280 mV

Sıcaklık °C	Zaman (dakika)	Verim, %Cu	Verim, % Fe	İlave H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	Vtoplam (ml)
50	5	18,76	-	-	2,3	352,3
	15	29,09	0,06	-	0,4	347,7
	30	38,04	0,10	20	0,5	363,2
	60	44,75	0,12	20	0,6	378,8
	90	45,34	0,10	20	0,2	394
	120	48,35	0,06	10	-	399
	180	48,58	0,10	10	0,3	404,3
	240	50,79	0,16	-	-	399,3

Çizelge 13. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> li ortamda, sıcaklığın (75°C) Cu ve Fe kazanma verimine etkisi (pH 2.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, 175 g/L; karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 40g; sıvı/katı oranı, 10/1 g/ml ).

(Başlangıç; 40 g cevher + 250 ml su + 100 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Eh = 280 mV

Sıcaklık °C	Zaman (dakika)	Verim, %Cu	Verim, % Fe	İlave H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	Vtoplam (ml)
75	5	25,50	0,16	-	3,2	353,2
	15	32,15	0,22	-	1,2	349,4
	30	39,10	0,24	20	0,7	365,1
	60	43,52	0,39	20	0,9	381,1
	90	46,90	0,42	20	0,3	396,3
	120	48,35	0,47	10	0,2	401,5
	180	50,75	0,52	10	-	406,5
	240	51	0,59	-	-	401,5

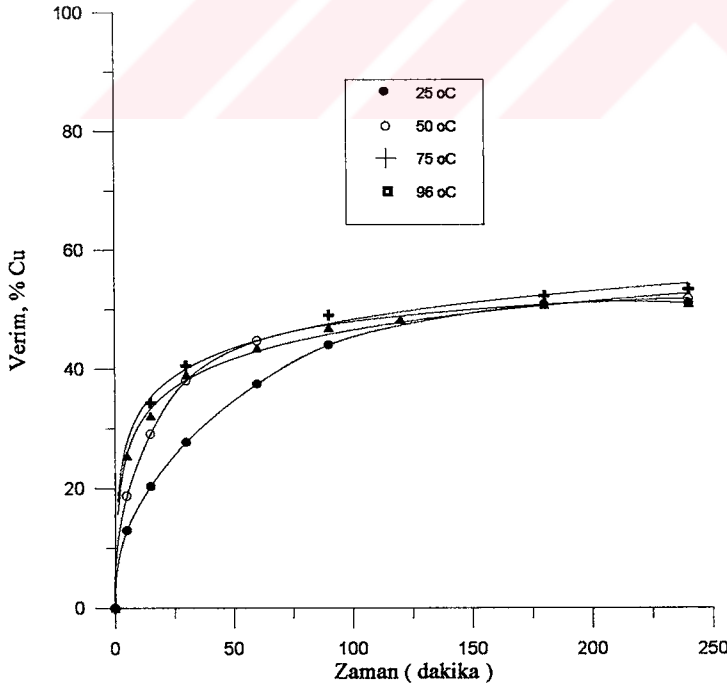
Çizelge 14. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> li ortamda, sıcaklığın (96°C) Cu ve Fe kazanma verimine etkisi (pH 2.5 , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, 175 g/L; karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 40g; sıvı/katı oranı, 10/1 g/ml ).

(Başlangıç; 40 g cevher + 250 ml su + 100 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Eh = 300 mV

Sıcaklık °C	Zaman (dakika)	Verim, %Cu	Verim, % Fe	İlave H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	Vtoplam (ml)
96	5	28,50	-	-	2,9	352,9
	15	34,35	0,08	10	0,4	358,3
	30	40,59	0,02	20	0,6	373,9
	60	44,89	0,15	20	0,2	389,1
	90	49,05	0,02	20	0,3	404,4
	120	49,30	0,16	10	-	409,4
	180	52,32	0,10	25	0,6	430
	240	53,40	-	20	-	445

5 ila 240 dakikalık sürelerde elde edilen verilere bakıldığında sıcaklığın artırılmasıyla aynı süreler içerisindeki Cu verimleri belirgin bir şekilde artış göstermektedir. İlk 15 dakika için, 25, 50, 75, 96 °C lere kazanılan Cu değerleri sırasıyla % 20,34; % 29,09; % 32,15; %34,35 olarak bulunmuştur. Buna karşın, 120. dakikanın sonunda tüm sıcaklıklardaki % Cu değerleri % 50 ye yaklaşmış ve sürenin 240 dakikaya çıkarılmasıyla bu değerlerde belirgin bir artış gözlenmemiştir. Demir kazanımı ise, % 0,05 – % 0,5 arasında çok küçük değerlerde kalarak doğrudan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinde elde edilen % 70 – 80 Fe verimleri yanında ihmal edilebilecek seviyelere inmiştir.

Sıcaklığa bağlı olarak çeşitli Eh değerleri 25°C de 230 mV, 50°C de 270 mV, 75 oC de 280 mV ve 96 °C de 300 mV olmak üzere deneyler sırasında gözlenmiştir. Eh değerleri de, sıcaklığa bağlı olarak ortamın yükseltgenliğinin kısmen arttığını göstermektedir. Bu durum liçingün başlangıç bölümünde daha fazla bakır çözünmesi sonucunu da doğrulamaktadır.



Şekil 16. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> li ortamında, sıcaklığın Cu kazanma verimine etkisi (pH 2.5 , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, 175 g/L; karıştırma hızı, 300 rpm; numune miktarı, 40g; sıvı/katı oranı, 10/1 g/ml ).

### 3.2.5. Tane Boyunun Etkisi

Tane boyu incelemesi, orijinal ,  $-45\mu\text{m}$  ve  $-75\mu\text{m}$  boyutlarında,  $22\text{ }^\circ\text{C}$  de, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180 ve 240. dakikalarda yapılarak sonuçlar çizelge 15,16,17 ve şekil 17. de verilmiştir.

Çizelge 15. Tane boyunun (orijinal) Cu ve Fe kazanma verimlerine etkisi ( pH 2.5;  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi, 175 g/L ; karıştırma hızı, 300 rpm; sıcaklık,  $22\text{ }^\circ\text{C}$ ; numune miktarı,40g; sıvı/katı oranı, 10/1 .ml/g )

(Başlangıç; 40 g cevher + 250 ml su + 100 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Eh = 230 mV

Zaman (dakika)	Verim, %Cu	Verim, % Fe	İlave $\text{H}_2\text{O}_2$ (ml)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (ml)	Vtoplam (ml)
5	13	-	-	1,7	351,7
15	20,34	-	10	0,5	347,2
30	27,72	-	20	0,5	362,7
60	37,48	-	20	0,5	378,2
90	44,04	-	20	0,3	393,5
120	46,58	0,05	10	0,1	398,6
180	50,82	0,14	10	0,6	404,2
240	51,00	0,16	10	0,2	409,3

Çizelge 16. Tane boyunun ( $-75\mu\text{m}$  ) Cu ve Fe kazanma verimlerine etkisi ( pH 2.5;  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi, 175 g/L ; karıştırma hızı, 300 rpm; sıcaklık,  $22\text{ }^\circ\text{C}$ ; numune miktarı,40g; sıvı/katı oranı, 10/1 .ml/g )

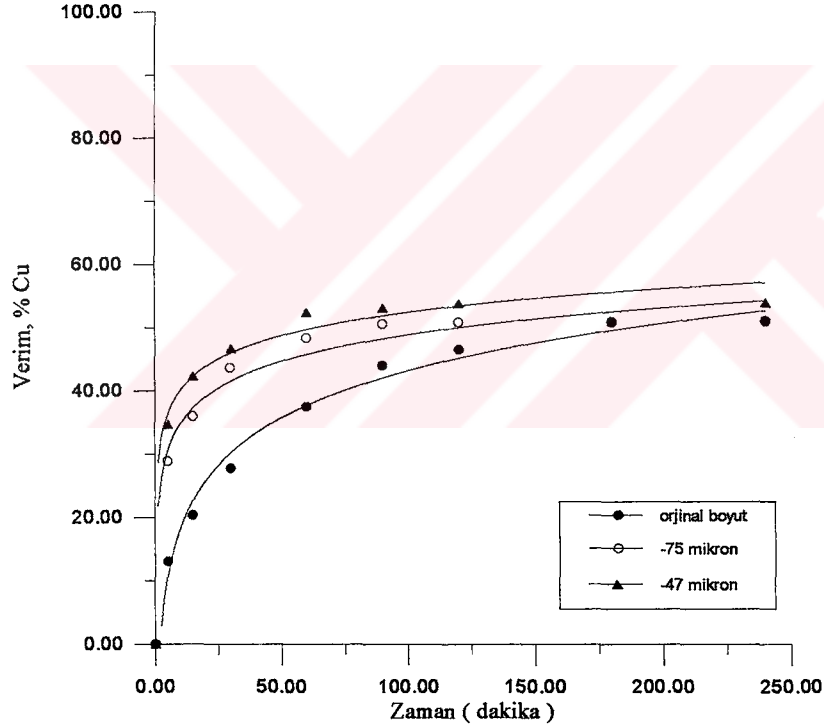
(Başlangıç; 40 g cevher + 250 ml su + 100 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Eh = 230 mV

Zaman (dakika)	Verim, %Cu	Verim, % Fe	İlave $\text{H}_2\text{O}_2$ (ml)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (ml)	Vtoplam (ml)
5	28,86	-	-	3,4	353,4
15	35,92	-	10	0,5	348,9
30	43,65	-	20	0,7	364,6
60	48,38	-	20	0,7	380,3
90	50,63	-	20	0,2	395,5
120	50,88	-	10	0,1	400,6
180	50,96	-	10	0,2	405,8
240	51,15	-	-	0,1	400,9



Çizelge 17. Tane boyunun ( $-45 \mu\text{m}$ ) Cu ve Fe kazanma verimlerine etkisi ( pH 2.5;  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi, 175 g/L ; karıştırma hızı, 300 rpm; sıcaklık, 22 °C; numune miktarı,40g; sıvı/katı oranı, 10/1 .ml/g )  
(Başlangıç; 40 g cevher + 250 ml su + 100 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Eh = 230 mV

Zaman (dakika)	Verim, %Cu	Verim, %Fe	İlave $\text{H}_2\text{O}_2$ (ml)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (ml)	Vtoplam (ml)
5	34,66	-	-	4	354
15	42,33	-	10	0,8	349,8
30	46,70	-	20	0,6	365,4
60	52,42	-	20	0,6	381
90	53,16	-	20	0,2	396,2
120	53,85	-	10	0,3	401,5
180	-	-	10	-	-
240	53,97	-	-	0,1	406,6



Şekil 17. Tane boyu değişiminin Cu kazanma verimine etkisi ( pH 2.5;  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi, 175 g/L ; karıştırma hızı, 300 rpm; sıcaklık, 22 °C; numune miktarı,40g; sıvı/katı oranı, 10/1 .ml/g )

Liç işleminin ilk 5.dakikasında % Cu kazanımı, orjinal tane boyu için, % 13 bulunurken,  $-75 \mu\text{m}$  ve  $-45 \mu\text{m}$  için sırasıyla % 28,86 ve 34,66 olarak bulunmuştur. 120. dakikanın sonunda, tüm tane boyları için Cu verimi, yaklaşık aynı değerde ( % 50 ) kalarak tane boyunun etkisi gözlenmemiştir.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hammadde kaynaklarının giderek azaldığı günümüzde bakır izabe tesisleri curufları, flotasyonla değerlendirilerek, izabede görülen metal kaybının azaltılması sağlanmaktadır. Ancak, yine de flotasyon artıklarında önemli oranda bakır kayıpları söz konusu olmaktadır. Bu kapsamda ülkemizin bakır ihtiyacı dikkate alındığında Karadeniz Bakır İşletmeleri Samsun İzabe Tesisi'nde ortaya çıkan ve/veya çıkmış olan curufun, flotasyon tesisinde değerlendirildikten sonraki artıkları da değerlendirilmek durumundadır. Bu artıkların değerlendirilmesinde de hidrometalurjik yöntemler çözüm olarak ön plana çıkmaktadırlar. Söz konusu artıkların değerlendirilmesi amacıyla, tez kapsamında  $H_2SO_4$  ile doğrudan liçing ve asidik ortamda  $H_2O_2$  liçi çalışmaları yapılmıştır. Araştırmada elde edilen sonuçları üç başlık altında toplamak mümkündür.

##### 4.1. Teknolojik Sonuçlar

###### 4.1.1. $H_2SO_4$ Liçi

Optimum liç koşulları aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Liç asit derişimi	: 144,84 g/L
Liç karıştırma hızı	: 300 rpm
Liç Sıvı/Katı oranı	: 10/1 ml/g
Liç sıcaklığı	: 50 °C
Liç tane boyu	: orijinal
Liç süresi	: 240 dak.

Optimum liç koşullarında % 55,92 Cu, % 74,55 Fe çözeltiliye alınırken 705 kg/ton cevher asit tüketilmiştir.

#### 4.1.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Liçi

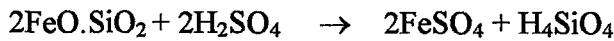
Optimum liç koşulları aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi	: 175 g/L
Liç karıştırma hızı	: 300 rpm
Liç Sıvı/Katı oranı	: 10/1 ml/g
Liç sıcaklığı	: 50 °C
Liç tane boyu	: orjinal
Liç süresi	: 240 dak.
Ortam pH ı	: 2,5

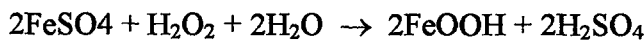
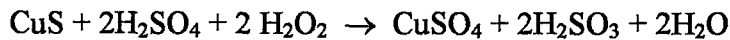
Optimum liç koşullarında % 50,79 Cu, % 0,16 Fe çözeltiliye alınırken 18 kg/ton cevher asit ve tamamının tüketildiği varsayılarak 875 kg/ton.cevher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tüketilmiştir.

#### 4.1.3. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Liçinin Karşılaştırılması

Verilere bakıldığında; asit liçinde, hidrojen peroksit liçine göre çözeltiliye geçen bakır veriminde bir miktar artış gözlenmesine karşın, tüketilen asit miktarının ve çözeltiliye geçen demir miktarının fazlalığı önemli bir dezavantaj olarak gözükmektedir. Ayrıca, aşağıdaki tepkime gereği oluşan silika jel de filtrasyonda problemlere yol açmaktadır.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nin yükseltgen olarak kullanılmasıyla aşağıdaki tepkimeler gereği hem silika jel oluşumu hem de demirin çözeltiliye geçmesi önlenmektedir. Bu durum, liç çözeltilerinin ekstraksiyonla değerlendirilmesinde önemli bir avantaj sağlamaktadır



#### 4.2. Teorik Sonuçlar

Asidik ortamda tüm demir mineralleri değişik hızlarda çözünmekte ve bu oran % 90 lara kadar ulaşmaktadır. Bu mineraller izabe işleminde meydana gelen ve flotasyon artığında da bulunan fayalit, manyetit, pirit (kısmen) vb demir mineralleridir.

Artıkta bakır mineralleri olarak ; bornit, kovalit, kalkozin, digenit ve nabit bakır bulunmaktadır. Asidik ortamda bunlardaki sülfürler ve nabit bakır, çözeltiyeye geçen  $Fe^{+2}$  iyonlarının ortamda yükseltgenerek  $Fe^{+3}$  e dönüşmesi sonucu ortam yükseltgen olmaktadır. Söz konusu bu bakır minerallerinin, ferrik iyonları tarafından oluşturulan yükseltgen ortamda özündürüldükleri varsayılmak durumundadır. Artıkta bulunan diğer gang mineralleri ise; kalsit, apatit, andezin vb. asidik tepkime sonucu kısmen veya tamamen özündürülmektedir.

Asidik ortamda  $H_2O_2$  liçinde, yükseltgen  $H_2O_2$  olup, ortamda çözünen demir, demir hidroksitler şeklinde pH ın da etkisiyle çökerken, bakır mineralleri,  $H_2O_2$  tarafından yükseltgenmektedir.

Her iki çözünmede de bakır minerallerinin yüksek verimlerde çözeltiyeye alınamamasının nedeni, incelenen tane boylarında yeterli yüzey alanının oluşmaması ve/veya bakır minerallerinin örneğin  $CuS$ ,  $Cu_9S_5$  vb. zor yükseltgenmelerine bağlamak mümkündür.

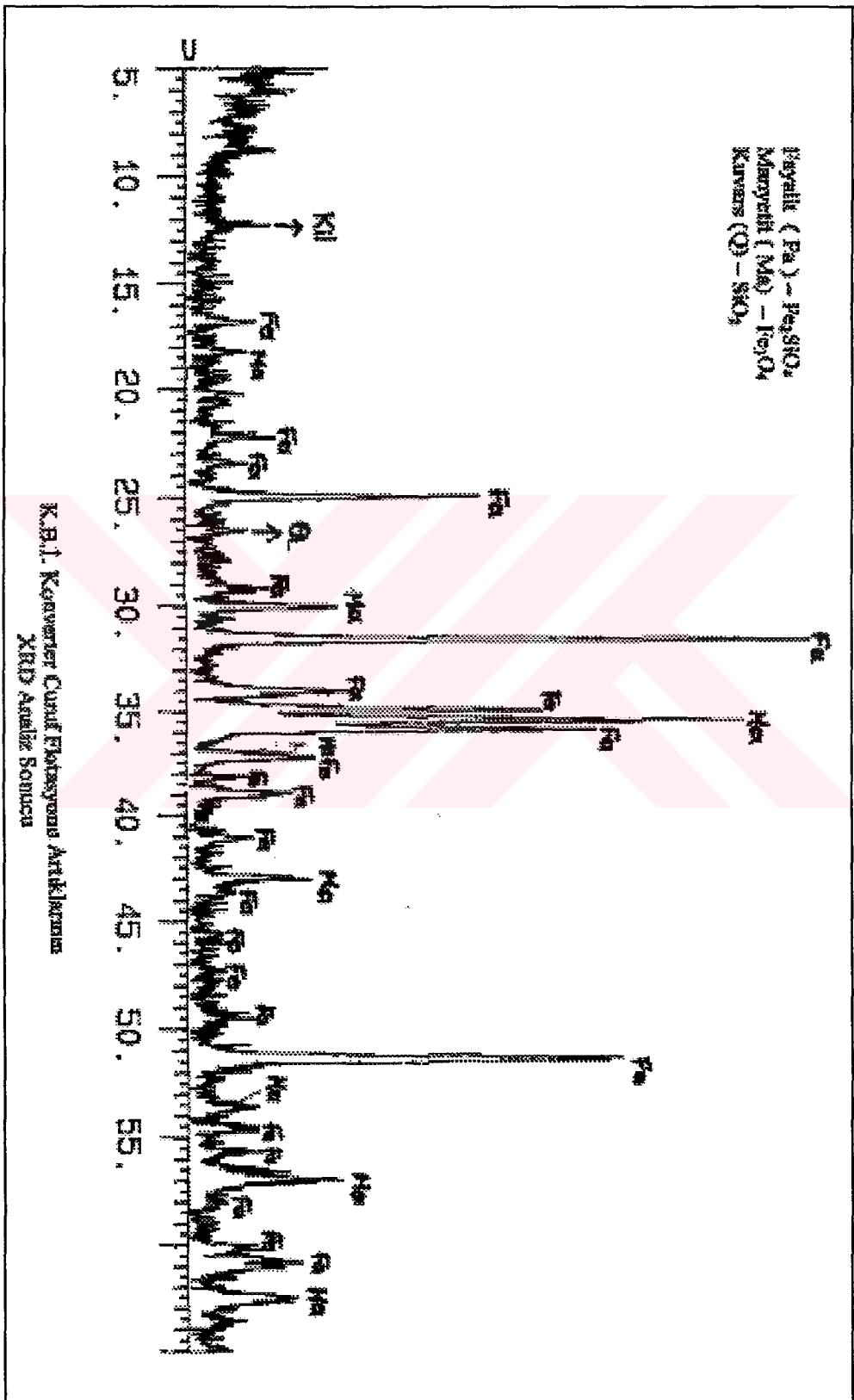
#### 4.3 Öneriler

K.B.İ konverter curuf flotasyon artıklarının doğrudan veya asitli ortamda  $H_2O_2$  liçing denemeleri sonucunda, kazanılabilen maksimum Cu verimi % 57,78 civarında olmuştur. Artığın mineralojik yapısı dolayısıyla bir kısım Cu minerallerinin asitle etkileşimi sağlanamamakta, dolayısıyla Cu verimi oldukça düşük kalmaktadır. Liç veriminin yukarılara çıkarılması için, liç öncesi doğrudan kavurmanın veya yükseltgen bir ortamda kavurmanın etkili olabileceği düşünölmektedir.

## KAYNAKLAR

- Akdağ, M.,1992. "Üretim Metalurjisi temel Prensiplerive Uygulamaları"9 Eylül Üniv. Müh.Fak.Yayınları.2.Cilt.
- Aytekin, Y., "Samsun İşletmesi Curuf Flotasyon Tesisleri incelemeraporu". 1984.
- Arslan, C., Arslan, F., "Recovery of copper, cobalt and zinc from copper smelter and converter slags". *Hydrometallurgy* 67 (2002) 1-7.
- Altundoğan, H.S, Tumen, F., 1997" Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate." *Hydrometallurgy* 44 (1-2) 261-267
- Banza, A.N, Gock, E., Konolo, K. 2002 "Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising." *Hydrometallurgy* 67 (2002) 63-69.
- Barnes, C.D., Lumsdaine, J., O'Hare, S.M.,1993."Copper converter slag treatment at Mount Isa, Qld.Aus IMM Proceedings 298 (1),31.
- Basir, S.M.A., Rabah, M.A., 1999." Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag." *Hydrometallurgy* 53 (1), 31-44..
- Canbazoğlu, M.,2003 "Metalurji ders notları"C.Ü.Maden Müh.Böl.Sivas.Sayfa 14-16, 116-119.
- Fregeau-Wu, E., Pignolet-Brandom,S.,Iwaski,I.,1993."Liberation analysis of slow cooled steelmaking slags" implications for phosphorus removal.Proceedings of the 1st International Conference on Processing Materials for Properties, Sponsored by: TMS;MMIJ Publ by Minerals , Metals & Materials So (TMS) pp.153-156
- Gbor, Philip.K.,Mokri, Valentina.,Jia,Charles.Q.,2000."Charecterization of smelter slag." *Journal of Environmental Science and Health, Part A:Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering* 35 (2),147-167
- Herreros, O.,Quiroz, R., Manzano, E., Bou, C. Vinals, J."Copper extraction from reverbaratory and flash furnace slags by chlorine leaching. *Hydrometallurgy* 49 (1998), 87-101.

- Okumura, Hiroaki. (1993).” Recycling of iron and steelmaking slags in Japan.”  
In: Proceedings of the 1st International Conference on Processing Material  
for Properties, Sponsored by: TMS;MMIJ Publ by Minerals, Metals &  
Materials Soc (TMS), pp.803-806.
- Procter, D.M., Fehling, K.A., Shay, E.C., et all., 2000.”Phsical and charecteristics  
of blast furnace, basic oxygen furnace and electric arc furnace steel industry  
slags”. Environmental Science and Technology 34(8), 1576-1582
- Robert B. Gordon .”Production residues in copper technological cycles”  
Resources, conservation and recycling 36(2002) 87-106.
- Roo, G.V., Nayak, B.D., 1992. ”Flotation of copper from converter slags.”  
Journal of Mines Metal & Fuels 40 (3-4) 131.
- Shen, H., Forssberg, E. ”An overview of recovery of metals from slags.”2002  
Waste management.
- Sağdı́k, U.”Curuflardaki bakır ve kobaltın kimyasal bileşimlerinin saptanması ve  
ekstraksiyonları hakkında araştırma.” MTA Enstitüsü Teknoloji Dairesi.  
Ankara. 1976. sayfa.13, 20-22.
- Ziyadanoğulları, Recep., 1992. “Anew method for recovering Fe(II) sulfate,  
copper and cobalt from converter slag. Seperation Science and Technology.”  
27 (3), 389-398.
- Ziyadanoğulları, Berrin., 2000. “Recovery of copper and cobalt from  
concantrade.and converter slag. Seperation Science and Technology”.35  
(12),1963-1971.



## EK - 2

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisinin Hazırlanması**

Depo çözeltisi olarak kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck marka olup  $d = 1,7 \text{ g/cm}^3$ ,  $MK = 98 \text{ g/mol}$ , %98 lik değerlere sahiptir.

Depo çözeltisinin molar derişimi  $M = (dxy / MK) \times 1000$  formülüyle hesaplanmıştır.

M : Molar derişim (mol/L)

d : Yoğunluk (  $\text{g/cm}^3$  )

y : Çözelti yüzdesi

MK : Molekül kütlesi ( g/mol)

İstenilen derişim ve hacim e seyreltme hesapları :  $M_1V_1 = M_2V_2$  formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

$M_1$  ve  $M_2$  : İlk ve son çözeltinin Molar derişim (mol/L)

$V_1$  ve  $V_2$  : İlk ve son çözeltinin hacmi ( ml)

**NaOH Çözeltisinin hazırlanması (0,5 N)**

2200 ml damıtık su alınmış ve içerisindeki çözülmüş CO<sub>2</sub> gazının uzaklaştırılması için 10-15 dakika kaynatılmış, soğutma suyu ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Analiz saflığındaki NaOH dan yaklaşık 40 g alınarak 300-400 ml damıtık suda çözümlenerek 2 L lik balon jöjeye alınıp suyla tamamlanmıştır.

**NaOH Çözeltisinin Standartlaştırılması**

250 ml lik erlene 2,55 g potasyum hidrojen ftalat tartılmış, 30-40 ml damıtık suda çözülmüştür. 1-2 damla fenol ftalein belirteci ilave edilerek kalıcı pembe rengin başlangıcına dek NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir.

$$[\text{NaOH}] = 0,5 \times [ 25 / \text{Titration hacmi (ml)} ]$$



### Sodyum Tiyo Sülfat Çözeltisinin Hazırlanması

Analiz Safliğindeki 36 g sodyum tiyo sülfat kristalleri damıtık suda çözülmüş ve 1 L ye suyla tamamlanmıştır.

### H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisinin Standartlaştırılması

10 ml derişimi belirlenecek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi, bir erlene alınarak 50 ml oluncaya dek damıtık su ilave edilmiştir. Metil oranj belirtecinden 1-2 damla damlatılarak standart NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir.

$$[H_2SO_4] = [0,5 \text{ M(NaOH)} \times \text{Titrasyon hacmi ml}] \times 2 / 10$$

### Liç Çözeltisinde Serbest Asit Tayini

Süzülmüş liç çözeltisinden 5 ml alikot alınarak 250 ml lik erlene konulmuş, üzerine 0,5 g potasyum iyodür eklenerek iyotun açığa çıkıp çözelti sarımsı renk alana dek güneş ışığında tutulmuştur. Sarı renk kaybolana kadar, büretle damla damla sodyum tiyo sülfat ilave edilerek ( a ) ml standart NaOH çözeltisi çözeltisi ile kalıcı yeşil renkli dönüm noktasına kadar titre edilmiştir.

$$\text{Serbest asit miktarı (g/L H}_2\text{SO}_4) = [ \text{Molarite NaOH} \times a \times 49 ] / 5$$

### AAS ( Atomik Absorpsiyon Spektrometresi) Analizi Öncesi Numunenin Çözeltiye Alınması

0,2 g cevher numunesi teflon behere alınarak ısıtıcı levha üzerinde 100 °C de HF asidi ile SiO<sub>2</sub> si uzaklaştırıldıktan sonra, kral suyu ve ters kral suyu ile kuruluğa gidilmiş, bu işlemler numunenin tümünün çözülmesine denk tekrarlanmıştır. Son işlem olarak bakiye %1 lik HCl ile işlem gördürülmüş ve su ile 50 ml lik balon jojeye alınmıştır.

## ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Kars'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sivas'ta tamamladı. Yüksek öğrenimine 1981 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nde başladı. Üç yıl burada öğrenim gördükten sonra ayrılarak, 1985 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü'ne kayıt yaptırdı. 1990 yılında buradan mezun oldu. Askerliğini yaptıktan sonra özel dershanede bir yıl süreyle kimya öğretmenliği yaptı. 1993 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde Uzman olarak göreve başladı. Halen bu birimde akademik personel olarak çalışmasını sürdürmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.