

**HAFİK MADENTEPE BAKIR CURUFLARININ
SÜLFÜRİK ASİT, ASİDİK FERRİK SÜLFAT VE
AMONYAK LIÇİ KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

**Salih AYDOĞAN
DOKTORA TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
2000**

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMAN İZLENİM BİRİMİ**

**HAFİK MADENTEPE BAKIR CURUFLARININ
SÜLFÜRİK ASİT, ASİDİK FERRİK SÜLFAT VE
AMONYAK LIÇİ KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

**Salih AYDOĞAN
DOKTORATEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
2000**

98101

**Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı tarafından M-116
nolu Doktora Tez Projesi ile desteklenmiştir.**

Danışman: Prof.Dr. Mehmet CANBAZOĞLU

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

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

Başkan : Prof.Dr. İsmail GİRGİN 

Üye : Prof.Dr. Mehmet CANBAZOĞLU 

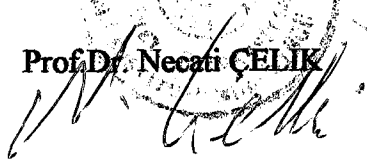
Üye : Doç.Dr. Yakup CEBECİ 


ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2000
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof.Dr. Necati ÇELİK





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 Klavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
1. GİRİŞ:	1
1.1. Bakır Hammaddeleri ve Bakır Üretimi	2
1.2. Bakır İzabesi	3
1.2.1. Bakır İzabesinin Tarihsel Gelişimi	3
1.2.2. Bakır Üretimi	4
1.2.2.1. Kısmi Kavurma	5
1.2.2.2. Reverber Fırını Ergitmesi	5
1.2.2.3. Flaş Fırını Ergitmesi	9
1.2.2.4. Konvertisaj	10
1.2.3. Hafik Madentepe İzabe Tesisi Hakkında Yaklaşımlar	11
1.3. Liçing Prosesleri	13
1.3.1. Asit Liçi	15
1.3.2. Ferrik İyonları Liçi	16
1.3.3. Amonyak Liçi	19
1.3.4. Uygulamalar	20
1.4. Çözünme Kinetikleri	24
1.4.1. Tane Boyutu Küçülmesi Modeli	24
1.4.2. Tepkime Hızının Difüzyonla Kontrol Edilmesi Durumu	26
1.4.3. Karışık Kinetikler.....	28
1.4.4. Çeşitli Bakır Minerallerinin Çözünme Kinetikleri.....	32
1.5. Bakır Curuflarının Zenginleştirilmesi Araştırmaları	34
2. MATERYAL VE METOT	36

2.1. Materyal Hakkında Bilgiler	36
2.2. Numune Hazırlama	38
2.3. Kimyasal ve Mineralojik Analiz	39
2.4. Öğütülebilirliğin Belirlenmesi Araştırmaları	41
2.5. Metot	43
2.5.1. Asit Liçi Araştırmaları	43
2.5.2. Asidik Demir (III) Sülfat ($Fe_2(SO_4)_3$) Liçi Araştırmaları ...	45
2.5.3. Amonyak Liçi Araştırmaları	45
2.6. Analizlerin Yapılışı	47
2.6.1. Bakır Analizlerinin Yapılışı	47
2.6.2. Demir Analizlerinin Yapılışı.....	48
2.6.3. Asit Tüketiminin Belirlenmesi	49
3. ZENGİNLEŞTİRME ARAŞTIRMALARI	50
3.1. H_2SO_4 Liçi Araştırmaları	50
3.1.1. Asit Liçine Asit Derişiminin Etkisi	50
3.1.2. Asit Liçine Liç Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi	52
3.1.3. Asit Liçine Tane Boyutunun Etkisi	57
3.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi Araştırmaları	62
3.2.1. Demir(III) Sülfat Derişiminin Etkisi	62
3.2.2. Demir(III) Sülfat Liçine Tane Boyutunun Etkisi	64
3.2.3. Demir(III) Sülfat Liçine Sıcaklık ve Süresinin Etkisi	69
3.2.4. Demir(III) Sülfat Liçine Katı/Sıvı Oranının Etkisi.....	73
3.3. Amonyak Liçi Araştırmaları	76
3.3.1. Amonyak Liçine O_2 Basıncının Etkisi	76
3.3.2. Amonyak Liçine $NH_3/(NH_4)_2CO_3$ Mol Oranının Etkisi.....	78
3.3.3. Amonyak Liçine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi Araştırmaları ..	81
4. TARTIŞMA	84
4.1. Bakır ve Demir Çözünmesi	84
4.1.1 Asit Liçi	85
4.1.1.1. Asit Derişiminin Etkisi	85

4.1.1.2. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi	86
4.1.1.3. Sonuç	88
4.1.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi	88
4.1.3. Amonyak Liçi	90
4.2. Çözünme Kinetikleri	90
4.2.1. Elde Edilen Sonuçlara Yüzey Alanı Küçülmesi Modelinin Uygulanması.....	91
4.2.1.1. Asit Liçi	91
4.2.1.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi	93
4.2.1.3. Amonyak Liçi	95
4.2.3. Difüzyon Modelinin Uygulanması.....	98
4.2.3.1. Asit Liçi	98
4.2.3.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi.....	100
4.2.3.3. Amonyak Liçi	102
4.2.4. Sonuç	104
4.3. Çözünme Mekanizmasına Yaklaşımlar	105
4.3.1. Çözünme Modeli	106
4.3.2. İlk Çözünme Hızının Hesaplanmasına Yaklaşımlar	108
4.3.2.1. Asit Liçi	109
4.3.2.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi.....	113
4.3.2.3. Amonyak Liçi	117
4.3.2.4. Sonuç	119
4.3.3. Yavaş Çözünen Fazlara Yaklaşımlar	120
4.3.3.1. Asit Liçi	120
4.3.3.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi.....	122
4.3.3.3. Amonyak Liçi	125
4.3.3.4. Sonuç	127
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	129
5.1. Sonuçlar	129
5.1.1. Teknolojik Olabilirlik	129

5.1.2. Liçing İşlemlerinde Çözünme Mekanizması.....	130
5.2. Öneriler	132
KAYNAKLAR	133
EK	137
ÖZGEÇMİŞ	142



ÖZET

Doktora Tezi

HAFİK MADENTEPE BAKIR CURUFLARININ SÜLFÜRİK ASİT, ASİDİK FERRİK SÜLFAT VE AMONYAK LIÇİ KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Salih AYDOĞAN

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Mehmet CANBAZOĞLU

Tez, Hafik Madentepe curufunun liçing yöntemleriyle zenginleştirilmesi araştırmalarını kapsamaktadır. Bu kapsamda; sülfürik asit liçi, ferrik iyonları liçi ve O₂ basıncı altında amonyak liçi araştırmaları gerçekleştirilmiştir.

Curuf yapısı XRD ve üstten aydınlatmalı polarizan mikroskopta incelenmiş ve curufta bakır mineralleri olarak kalkopirit, tenorit, bakır matı ($x\text{Cu}_2\text{S.yFeS}$ ve/veya nabit bakır) ve demir mineralleri olarak da fayalit, manyetit, ojit ve nabit demir bulunduğu ortaya konmuştur.

Liçing uygulamalarında yüksek verimle bakır çözeltili alınabilmiştir (asit liçi, %99.39; asidik demir(III) sülfat liçi, %92.89; amonyak liçi, %95.20). Liçing işlemleri bakır çözündülmesinin teknolojik olarak mümkün olabileceğini ortaya koymaktadır.

Ayrıca tez kapsamında çözünme kinetiklerinden yola çıkarak, curuftan bakır ve demir çözündürülmesinde curuftaki fazların davranışlarına yaklaşımlar getirerek çözünme mekanizmaları ortaya konmaya çalışılmıştır. Asit liçinde ortaya çıkan sonuç; curuftan tenorit ile manyetitin hızlı çözünmesi sunucunda ortamın yükseltgeyici karakter kazandığı ve diğer bakır minerallerinin çözünmesinin difüzyonla kontrol edildiğidir. Asidik demir(III) sülfat liçinde ise, hızlı çözünen tenoritten sonra çözünmeyi difüzyonun kontrol ettiği ortaya çıkmıştır. Amonyak liçinde ise bakır çözünmesinin difüzyonla kontrol edildiği sonucuna varılmaktadır.

ANAHTAR KELİMELER: Liçing, Asit Liçi, Asidik Demir(III) Sülfat Liçi, Amonyak Liçi, Difüzyon

SUMMARY

PhD Thesis

**DETERMINATION OF CONDITIONS FOR SULPHURIC ACID, ACIDIC
FERRIC SULPHATE AND AMMONIA LEACHING OF HAFIK MADENTEPE
COPPER SLAGS**

Salih AYDOĞAN

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Mehmet CANBAZOĞLU

This thesis work contains investigations on recovery of Hafik-Madentepe slags by leaching methods. Sulphuric acid leaching, leaching by ferric ions and ammonia leaching under O₂ pressure have been investigated in this respect.

The structure of slag has been examined by XRD and polarisation microscope and chalcopryrite, tenorite, copper matte ($x\text{Cu}_2\text{S}\cdot y\text{FeS}$ and/or native copper) as copper minerals and fayalite, magnetite augite and native iron as iron minerals have been determined.

Copper has been dissolved by various leaching applications (99.39%, in acid leaching; 92.89%, in acidic iron(III) sulphate leaching; 95.20%, in ammonia leaching). These applications have pointed out that copper dissolution is possible technologically.

In addition, dissolution mechanisms have been postulated by making approaches on behaviours of phases during copper and iron dissolution. The result of acid leaching show that is the acidic medium becomes oxidising with leaching time have as a consequence of fast dissolution of tenorite and magnetite. It has been determined that leaching is, after tenorite dissolution, controlled by diffusion in acidic ferric sulphate leaching. In ammonia leaching, the dissolution of copper has been found out as diffusion-controlled.

KEY WORDS: Leaching, Acid Leaching, Acidic Ferric Ion Leaching, Ammonia Leaching, Diffusion

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük ilgi ve desteğini gördüğüm, eleştirileri ile beni yönlendiren Danışmanım Sayın Prof.Dr. Mehmet CANBAZOĞLU'na teşekkür ederim.

Doktora çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen öğretim üyeleri Sayın Doç.Dr. Yakup CEBECİ'ye, Doç.Dr. Meftuni YEKELER'e, Yrd.Doç.Dr. Ünal AKDEMİR'e ve Maden Mühendisliği personeline; analizlerin yapımındaki yardımlarından dolayı Uzman M. İbrahim KULAKSIZ'a ve Uzman Deniz BİNGÖL'e; tezin yazım aşamasındaki yardımlarından dolayı Arş.Gör. İbrahim SÖNMEZ, Arş.Gör. Alper ÖZKAN ve Arş.Gör. Uğur ULUSOY'a teşekkür ederim.

ÇİZELGELER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1. Çözünme Modellerine Yaklaşımlar.....	31
Çizelge 2. Çeşitli Ortamlarda Bazı Bakır Minerallerinin Çözünmesinde Gözlenen Liç Kinetikleri	33
Çizelge 3. Çeşitli Curuflar Üzerinde Yapılan Zenginleştirme Araştırmaları Sonuçları	35
Çizelge 4. Hafik Madentepe Curufu Kimyasal Analiz Sonuçları	39
Çizelge 5. Hafik Madentepe Curufu Öğütülebilirlik Araştırmaları Sonuçları	41
Çizelge 6. Asit Derişiminin Etkisi	51
Çizelge 7. Asit Liçine Liç Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi	53
Çizelge 8. Fraksiyonlara Ayrılmış -250 µm Tane Boyut Dağılımı ve Her Bir Fraksiyona Ait Bakır ve Demir Tenörleri	57
Çizelge 9. Asit Liçine Tane Boyutunun Etkisi	58
Çizelge 10. Asidik Demir(III) Sülfat Derişiminin Etkisi	62
Çizelge 11. Demir(III) Sülfat Liçine Tane Boyutunun Etkisi	65
Çizelge 12. Demir(III) Sülfat Liçine Sıcak ve Süresinin Etkisi	70
Çizelge 13. Demir(III) Sülfat Liçine Katı/Sıvı Oranının Etkisi	74
Çizelge 14. Amonyak Liçine O ₂ Basıncının Etkisi.....	76
Çizelge 15. Amonyak Liçine NH ₃ /(NH ₄) ₂ CO ₃ Mol Oranlarının Etkisi ..	79
Çizelge 16. Amonyak Liçine (NH ₄) ₂ CO ₃ 'ın Etkisi.....	80
Çizelge 17. Amonyak Liçine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi	82
Çizelge 18. Asit Derişimine Bağlı Olarak Çözünen Cu/Fe Mol Oranı Değişimi	85
Çizelge 19. Liç Sıcaklığı ve Süresine Bağlı Olarak Çözünen Cu/Fe Mol Oranları.....	87
Çizelge 20. Asidik Demir(III) Sülfat Liç İşleminde Süreye Bağlı Olarak Ortalama Cu/Fe Mol Oranları.....	90

Çizelge 21. Hafik Madentepe Curufunda Bulunması Muhtemel Bakır Fazları Oranları	106
Çizelge 22. Asit Liçine Sürenin Etkisi.....	110
Çizelge 23. Asit Liçi Süreye Bağlı Olarak Sıcaklığın Etkisi.....	112
Çizelge 24. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi Süreye Bağlı Olarak Sıcaklığın Etkisi Bakır İlişkisi.....	114
Çizelge 25. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi Süreye Bağlı Olarak Sıcaklığın Etkisi Demir İlişkisi.....	116
Çizelge 26. Amonyak Liçine Süreye Bağlı Olarak Sıcaklığın Etkisi Bakır İlişkisi.....	118
Çizelge 27. Asit Liçinde Bakırın %50'sinin Çıkarıldıktan Sonra Çeşitli Fraksiyonlarda Difüzyon Modeli	120
Çizelge 28. Asidik Demir(III) Sülfat Liçine Bakırın %50'sinin Çıkarıldıktan Sonra Difüzyon Modeli.....	123
Çizelge 29. Amonyak Liçinde Bakırın %50'sinin Çıkarıldıktan Sonra Çeşitli Sıcaklıklarda Difüzyon Modeli.....	126

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Sıcaklığa bağlı olarak gram mol kükürt başına çeşitli sülfürlerin standart şartlarda serbest enerji (ΔG°) değerleri	7
Şekil 2. Cu_2S - FeS ikili denge diyagramı	8
Şekil 3. FeO - SiO_2 ikili denge diyagramı	9
Şekil 4. 25 °C 1 atm basınç altında su-bakır oksitler- bakır sülfürler sistemi denge diyagramı	16
Şekil 5. 25 °C ve 1 atm basınç altında Fe - H_2O - CO_2 sistemi için Eh-pH diyagramı	18
Şekil 6. Çözünme tepkimesi boyunca küre şeklindeki bir tanenin yarıçapında meydana gelen küçülme	25
Şekil 7. Küre olduğu varsayılan bir cevher tanesinin δ kalınlığındaki bir tepkime zonu	29
Şekil 8. Araştırmalarda kullanılmak üzere alınan curuf numunesinin yeri	37
Şekil 9. Hafik-Madentepe curufu numune hazırlama akım şeması	38
Şekil 10. Hafik-Madentepe curufu XRD sonuçları	40
Şekil 11. Hafik-Madentepe curufu öğütülebilirlik araştırmaları: Besleme malının ve son üç periyotta elde edilen birleştirilmiş $-\text{P}_1$ ürünlerinin kümülatif elek altı sonuçları	42
Şekil 12. Asit liçi deney düzeneğinin şematik görünüşü	44
Şekil 13. Amonyak liçi araştırmalarının gerçekleştirildiği deney düzeneği şematik görünüşü	46
Şekil 14. Asit derişiminin etkisi	51
Şekil 15. Asit liçine sıcaklık ve sürenin etkisi, bakır çözünmesi.....	54
Şekil 16. Asit liçine sıcaklık ve sürenin etkisi, demir çözünmesi.....	55
Şekil 17. Asit liçine sıcaklık ve sürenin etkisi, ağırlık kaybı	56
Şekil 18. Asit liçine tane boyutunun ve liç süresinin etkisi, bakır çözünmesi	59

Şekil 19. Asit liçine tane boyutunun ve liç süresinin etkisi, demir çözünmesi	60
Şekil 20. Asit liçine tane boyutunun ve liç süresinin etkisi, ağırlık kaybı.	61
Şekil 21. Demir(III) sülfat derişiminin etkisi	63
Şekil 22. Demir(III) sülfat liçinde tane boyutunun bakır çözünmesine etkisi.....	66
Şekil 23. Demir(III) sülfat liçinde tane boyutunun demir çözünmesine etkisi.....	67
Şekil 24. Demir(III) sülfat liçinde tane boyutunun ağırlık kaybı değişimi..	68
Şekil 25. Demir(III) sülfat liçinde sıcaklık ve süresinin bakır çözünmesine etkisi	71
Şekil 26. Demir(III) sülfat liçinde sıcaklık ve süresinin demir çözünmesine etkisi	72
Şekil 27. Demir(III) sülfat liçinde sıcaklık ve süresinin etkisi, ağırlık kayı değişimi.....	73
Şekil 28. Demir(III) sülfat liçine katı/sıvı oranının etkisi	75
Şekil 29. Amonyak liçine O ₂ basıncının etkisi	77
Şekil 30. Amonyak liçine NH ₃ /(NH ₄) ₂ CO ₃ mol oranının etkisi	80
Şekil 31. Amonyak liçine sıcaklık ve sürenin etkisi	83
Şekil 32. Asit derişiminine bağlı olarak Cu/Fe mol oranları.....	86
Şekil 33. Liç süresine bağlı olarak Cu/Fe mol oranları.....	87
Şekil 34. Çeşitli sıcaklıklarda yapılan liç işlemlerinde çözünen Cu/Fe mol oranları	89
Şekil 35. Asit liçinde yüzey alanı küçülmesi modeli $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ -liç süresi ilişkisi.....	92
Şekil 36. Asit liçi Arrhenius eğrisi.....	93

Şekil 37. Asidik demir(III) sülfat liçinde yüzey alanı küçülmesi modeli $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ - liç süresi ilişkisi	94
Şekil 38. Asidik demir(III) sülfat liçi Arrhenius eğrisi	95
Şekil 39. Amonyak liçinde yüzey alanı küçülmesi modeli $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ - liç süresi ilişkisi	96
Şekil 40. Amonyak liçi Arrhenius eğrisi	97
Şekil 41. Asit liçinde difüzyon modeli, $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ - liç süresi ilişkisi	99
Şekil 42. Asit liçi Arrhenius eğrisi	100
Şekil 43. Asidik demir(III) sülfat liçinde difüzyon modeli, $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ liç süresi ilişkisi	101
Şekil 44. Asidik demir(III) sülfat liçi Arrhenius eğrisi	102
Şekil 45. Amonyak liçinde difüzyon modeli: $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ - liç süresi ilişkisi	103
Şekil 46. Amonyak liçi Arrhenius eğrisi	104
Şekil 47. Bakır minerallerinin çözündürülmesi, hipotetik model.....	108
Şekil 48. Asit liçine sürenin etkisi.....	109
Şekil 49. Asit liçinde ilk andaki bakır çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi	110
Şekil 50. Asit liçine sürenin etkisi.....	111
Şekil 51. Asit liçinde ilk andaki demir çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi	112
Şekil 52. Asidik demir(III) sülfat liçine sürenin etkisi.....	114

Şekil 53. Asidik demir(III) sülfat liçinde ilk andaki demir çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi.....	115
Şekil 54. Asidik demir(III) sülfat liçine sürenin etkisi.....	116
Şekil 55. Asidik demir(III) sülfat liçinde ilk andaki demir çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi.....	117
Şekil 56. Amonyak liçine liç süresinin etkisi.....	118
Şekil 57. Amonyak liçinde ilk andaki bakır çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi	119
Şekil 58. Asit liçinde bakırın %50'sinin çıkarıldıktan sonra difüzyon modeli	121
Şekil 59. Asit liçinde bakırın %50'sinin çıkarıldıktan Sonra difüzyon modeli için Arrhenius eğrisi	122
Şekil 60. Asidik demir(III) sülfat liçinde bakırın %50'sinin çıkarıldıktan sonra çeşitli fraksiyonlarda difüzyon modeli	124
Şekil 61. Asidik demir(III) sülfat liçinde bakırın %50'sinin çıkarıldıktan sonra çeşitli sıcaklıklarda difüzyon modeli.....	125
Şekil 62. Amonyak liçinde bakırın %50'sinin çıkarıldıktan sonra çeşitli sıcaklıklarda difüzyon modeli.....	127

1. GİRİŞ

Dünyada yeraltı kaynaklarının tarih boyunca işletimi ve kullanımı insanların talepleri doğrultusunda artmıştır. Bazı metallerin; mutfak malzemeleri, süs eşyaları, savaş ve nakil araçlarının yapımındaki oynadığı rol arttıkça yeraltı kaynaklarının işletilmesi hızlanmıştır. Doğal olarak geçmiş dönemlerde kullanılan yöntem ve teknolojiler günümüz yöntem ve teknolojilerinden daha geridir. Bu nedenle geçmişte yapılan izabe çalışmalarında doğal olarak değerli elementlerin bir kısmının curufta kaybedildiği bilinmektedir. Diğer bir ifadeyle, ilkel koşullarda yapılmış olan izabe işlemlerinde tepkimeler tam olarak kontrol edilememekte ve izabe verimleri düşük olmaktadır. Ancak, curufta bakır kayıpları sadece geçmişe özgü bir olgu olmayıp izabede kullanılan yöntemle bağlı olarak günümüzde de meydana gelmektedir.

Günümüzde bakır ihtiyacı, mevcut bakır madenlerinin yanı sıra eski tesis artıklarının, bakır ve bakır alaşımli (hurda) eşyaların değerlendirilmesi ile karşılanmaktadır. Hızla artan bilister bakır ihtiyacına ülkemizde tek izabe tesisine sahip Karadeniz Bakır İşletmeleri cevap verememekte ve elektrolitik bakır üreten fabrikalar bilister bakır ihtiyaçlarının büyük bölümünü yurtdışından ithalat yoluyla sağlamaktadır. Halen ülkemizin hammadde teminindeki güçlükler devam etmekte olup, mevcut bakır aramaları yetersiz kalmaktadır.

Ülkemizin çeşitli yörelerinde geçmiş dönemlerde işlenmiş bakır madenlerine ve izabe tesisleri curuflarına rastlanmakta olup, bu güne kadar bu izabe curuflarının değerlendirilmesi konusu detaylı araştırılmamıştır. Sadece Kastamonu Küre'de Osmanlı döneminde işletildiği bilinen mevcut tarihsel bakır curufları üzerinde çok az sayıda araştırma yapıldığı dikkat çekmektedir. Bu kapsamda M.T.A. ve İ.T.Ü.'nin çalışmaları bulunmaktadır (Sağdık, 1976; Addemir 1987). Ayrıca, Gümüşhane ve Sivas yöresinde (Hafik, Zara) de geçmiş yıllarda izabe işlemlerinin yapıldığı ve burada ortaya çıkmış curufların üzerinde ise herhangi bir çalışmanın yapılmamış olduğu görülmektedir.

Bu tezde; Hafik-Madentepe curuflarında önemli miktarda bulunan bakırın liçing yöntemleriyle çözündürülmesi araştırmaları yer almaktadır. Liçing işlemleri değişik çözücü ortamlar kullanılarak gerçekleştirilmiş olup teknolojik olabilirlik yanında liçing işlemlerinde meydana gelen tepkimelerin kinetik irdemeleri de incelenmektedir .

1.1. Bakır Hammaddeleri ve Bakır Üretimi

Bakır, M.Ö. 8000 yılından beri bilinen en eski metallere biridir. Anadolu'da ilk bakır üretimi, M.Ö. 2000 yılında Asurlular tarafından Elazığ-Maden'deki yataklardan bakır üretimi ile başlamıştır (Habashi, 1978). Bakır yer kabuğunda 63 ppm gibi zengin bir oranda bulunmaktadır. Bugün 250'ye yakın bilinen bakır minerali olmasına rağmen hepsi metal üretimine elverişli değildir. Dünyada mevcut bakır ihtiyacının %85'i sülfürlü bakır minerallerinden ki burada; %50'sini kalkozin (Cu_2S), %25'ini kalkopirit ($CuFeS_2$), %3'ünü enarjit (Cu_3As_4), %1'ini diğer bakır sülfürler, %6-7'sini nabit bakır (Cu^0) ve geriye kalan %15'ini ise oksitli cevherlerden sağlanmaktadır (Bor, 1989).

Sülfürlü bakır cevherlerinden bakır üretimi genellikle izabe yöntemleriyle, oksitli bakır cevherlerinden ise hidrometalürjik yöntemlerle yapılmaktadır. Ancak son 50 yıl içinde çeşitli sülfürlü Cu-Pb-Zn cevher konsantrasyonlarının sülfatlayıcı kavurma vb. gibi ön işlemler uygulanarak ya da doğrudan liç edilebilmesine dayalı yöntemler konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır (Akdağ, 1984; Dutrizac, 1974; Akdağ, 1992; Canbazoğlu, 1978). Bu araştırmaların bir kısmı endüstriyel boyutta bakır üretimi yapılmasına olanak sağlamıştır (sayfa 14).

1.2. Bakır İzabesi

1.2.1. Bakır İzabesinin Tarihsel Gelişimi

Bilindiği gibi doğada bakır nabit, oksitli ve sülfürlü olarak bulunabilmektedir. İlk insanlar o dönemde kolay şekil verilebilmesi nedeniyle nabit bakır kullanmışlardır. Arkeolojik çalışmalar, nabit bakırın dövülüp ısıtılarak şekillendirildiği ve en son şeklinin ise çeşitli aşındırıcılarla sağlanarak çeşitli süs eşyaları ile yiyecek-içecek kaplarının yapıldığını ortaya koymuştur. Antik çağlarda bakırın, gang minerallerinden normal ocak (yemek pişirmek için kullanılan ocak) ateşinde ergitilmek suretiyle üretilmiş olacağı varsayılmaktadır. Bununla birlikte, bu işlemlerde nabit bakırla beraber bulunan çeşitli bakır minerallerinin doğrudan kullanılmadığı ancak daha sonraları diğer bakır minerallerinin de ateşte ergitilmek ve indirgenmek suretiyle bakır metali elde edildiği ileri sürülmektedir. Bu durum bazı bakır minerallerinin de keşfedilmesini sağlamış ve başlangıçta açık ocaklarda nabit bakırın ergitilmesi ile başlayan ilk bakır izabesi yerini sonraları daha büyük boyutlu bakır izabe işlemlerine bırakmıştır (Tulgar, 1987; Lugaski, 1997).

Bakır izabesinin başlangıçta, içi ateşe dayanıklı kille sıvanmış yere kazılan ocaklarda yapıldığı sanılmaktadır. İzabe işlemi; önce odun veya odun kömürü kille sıvanmış tabanın üzerine yerleştirilmiş ve sonra bakır cevheri ile üzeri örtülmüş olabileceği varsayılmaktadır. Odun kömürü, bakırın izabe sıcaklığına gelmesi için özellikle ısı kaynağı olarak kullanılmış olsa bile, aynı zamanda odun kömürünün yanması sırasında oluşan gazlar bakır minerali ile tepkimeye girip bakır metalik bakıra indirgemekteydi. Açık ocak adı verilen bu ocakların Sümerliler tarafından kullanıldığı, yapılan arkeolojik çalışmalarla ortaya konulduğu ileri sürülmektedir (Lugaski, 1997).

Daha sonra bakır izabesi daha büyük gelişmeler göstermiştir. Ocaktan üretilen bakır cevheri triyaj veya gravite yöntemleriyle zenginleştirildikten sonra kavurma fırınlarında kavurularak izabe işlemlerine hazırlanmıştır. Kavurma işlemi

odun veya odun kömürüyle ya kapalı ya da açık bir fırında yapılmaya başlanmıştır. Buradan alınan kavrulmuş ürünler kapalı bir fırına alınarak izabe işlemi gerçekleştirilmiştir. İzabe işlemlerinde genellikle odun kömürü ve nadiren de odun kullanıldığı, fırın havalandırılmasının büyük körüklerle sağlandığı Agricola tarafından belirtilmiştir. Buradan elde edilen bakırın daha saf hale getirilmesi için ya tekrar fırına beslenmek suretiyle bir çeşit konvertisaj işlemine tabi tutulduğu ya da doğrudan metal işleyicilere satıldığı anlaşılmaktadır (Agricola, 1977).

Günümüzde bakır izabesi önemli bir gelişme göstermiştir. Pirometalürjik yöntemlerle bakır üretim yöntemleri çeşitlidir. Burada temel prensip; cevheri fırında, curuf yapıcılarla birlikte ergitip önce bakırca zengin bir mat fazı üretilip curufun dışarı alınmasıdır. Daha sonra bu mat fazından kükürdü havanın oksijeni ile yükseltgeyerek ve bakır da indirgemek suretiyle %98 saflıkta bilister bakır elde edilmektedir (Akdağ, 1984).

Cevher veya konsantre reverber fırınına beslenmeden önce ya fazla kükürdünün atılması için kavrulmakta ya da sinterlenmektedir. Kavrulan malzeme ile birlikte flotasyon konsantresi reverber tipi fırında ergitilmektedir. Ergitme ısısı sıvı yakıt ile sağlanmaktadır. Ergitme işlemleri sırasında bakır, mat fazında toplanmaktadır. Reverberden ergimiş olarak alınan mat, konverterlerde oksitleyici bir işlemle bilister bakır haline dönüştürülür. Bilister bakır önce ateşte rafinasyona ve daha sonra elektrolitik saflaştırma işlemlerine tabi tutularak elektrolitik bakır elde edilmektedir. Yine yaygın olarak bakır üretiminde kullanılan Flaş fırın izabesinde ise, kavurma ve izabe beraber yapılmakta olup, fırın ısısı kükürdün ekzotermik tepkimesinden sağlanmakta ve reverber fırınındaki gibi burada da önce mat daha sonra bilister bakır üretimi yapılmaktadır (Bor, 1989; Canbazoglu, 1999).

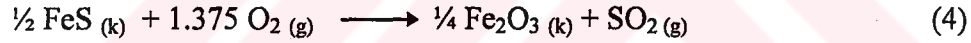
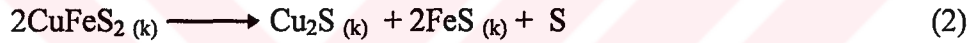
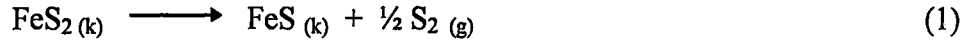
1.2.2. Bakır Üretimi

Ergitme işlemi yaygın olarak ya Reverber ergitmesi+konverter yada Flaş ergitmesi+konverter sistemi şeklinde yapılmaktadır. Reverber fırını ergitmesinde

konsantredeki kükürdün bir kısmı kavurma işlemleriyle uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra elde edilen mattan konvertisaj işlemleri sonunda bilister bakır üretilmektedir (Bor, 1989; Canbazoğlu, 1999).

1.2.2.1. Kısmi Kavurma

Kısmi kavurma, konsantredeki kükürdün bir kısmının yükseltgenmesi amacıyla yapılır. Pirit ve kalkopiritin parçalanması aşağıdaki tepkimelerle verilmiştir:

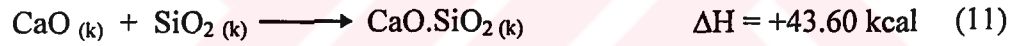
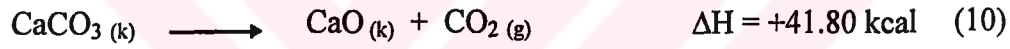
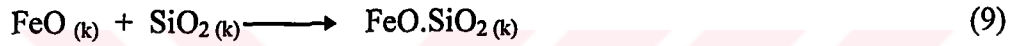
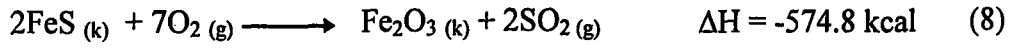
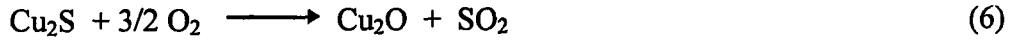
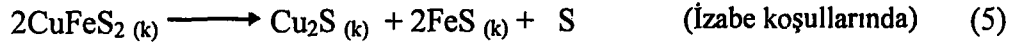


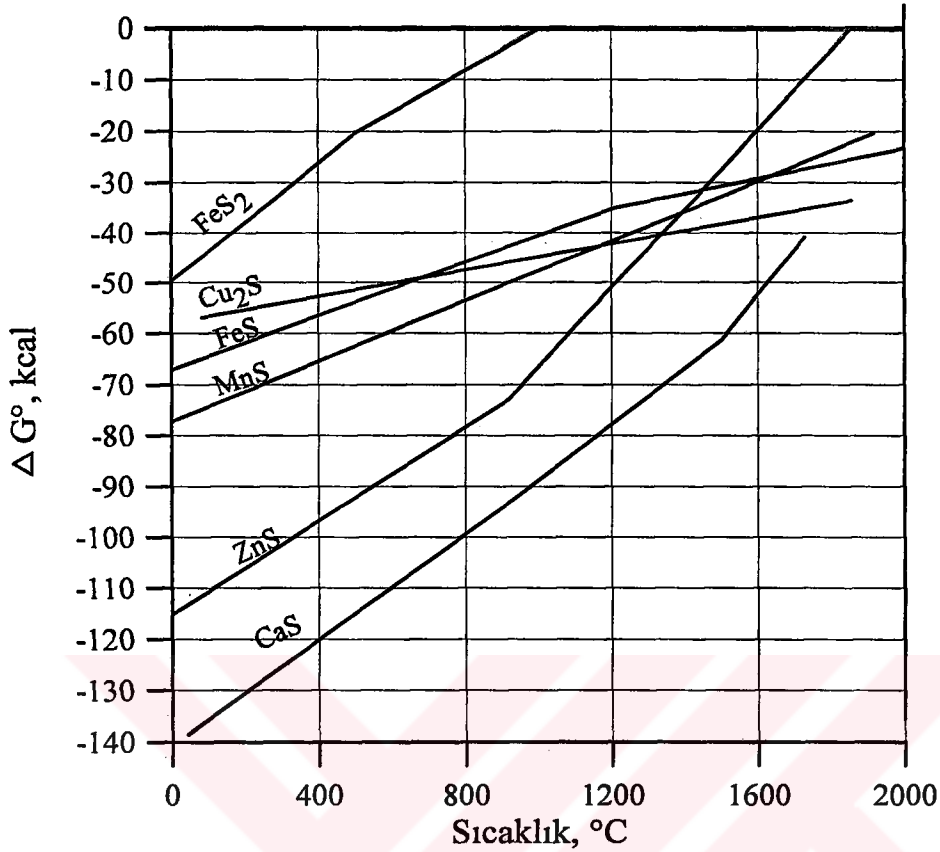
Buradan elde edilen kısmi kavurulmuş konsantre ya doğrudan ya da flotasyon konsantreleriyle karıştırılarak reverbere beslenmektedir.

1.2.2.2. Reverber Fırını Ergitmesi

Reverber fırınlarında amaç, yüksek tenörlü mat elde etmekten ziyade tüm bakırı mat bünyesinde toplayabilmektir. Fırına cevherle beraber curuf oluşturucular ilave edilerek bakır matı oluşturulur. Curuf oluşturucu olarak kireçtaşı (CaCO_3) ve silisyum dioksit (SiO_2) kullanılmaktadır. Mat ve curufun meydana gelmesi, kükürdün bakıra olan ilgisinin demire olan ilgisinden daha fazla olmasına dayanır. Şekil 1'de sıcaklığa bağlı olarak g mol kükürt başına çeşitli sülfürlerin standart şartlardaki serbest enerji (ΔG°) değerleri verilmektedir. Şekil

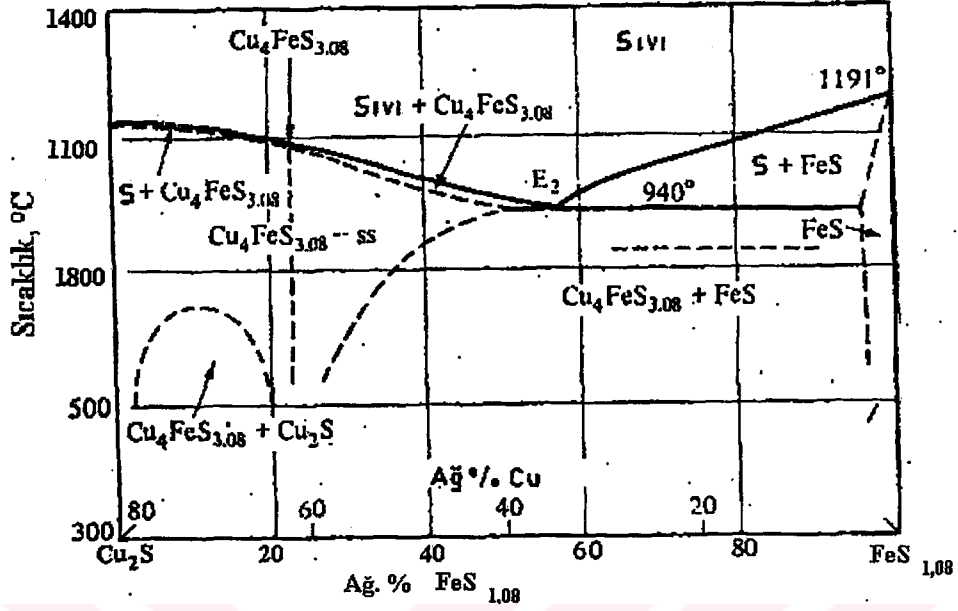
1'de görüleceği gibi gerek kavurma sırasında gerekse matın konvertisaj işleminde Cu_2S 'e göre FeS öncelikle oksitlenecektir. Mat ve curuf aşağıdaki tepkimelerle elde edilmektedir (Bor, 1989):





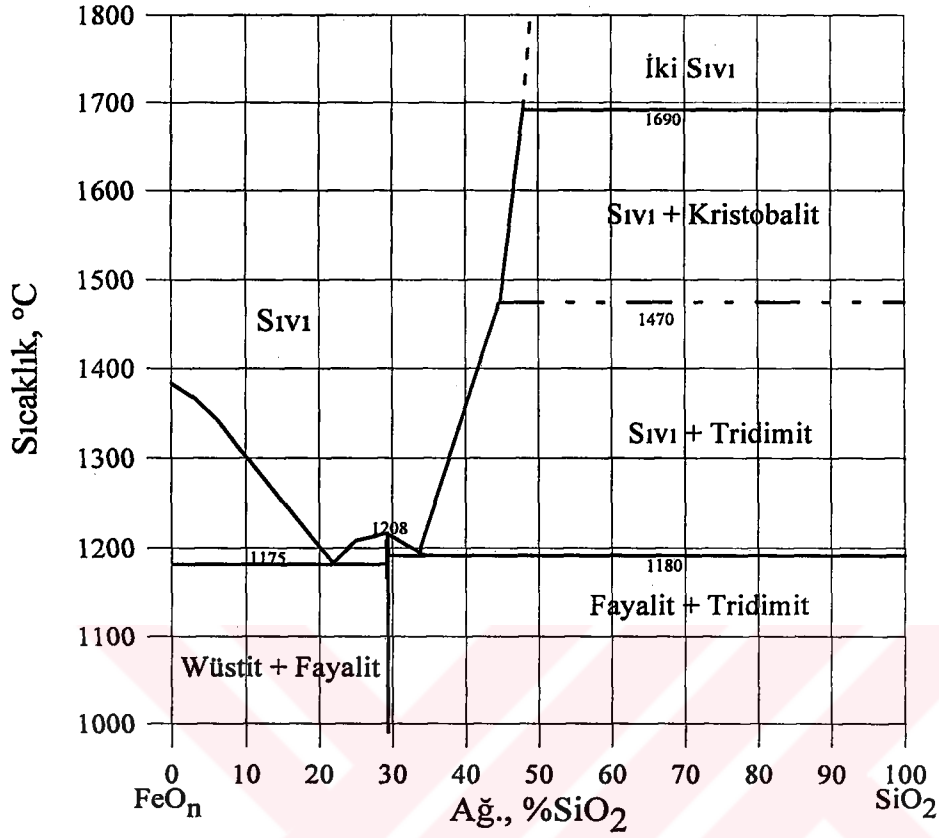
Şekil 1. Sıcaklığa bağlı olarak gram mol kükürt başına çeşitli sülfürlerin standart şartlarda serbest enerji (ΔG°) değerleri (Tulgar, 1987)

Reverber fırınlarında yukarıdaki tepkimelere göre; mat, curuf ve gaz olmak üzere üç ayrı ürün elde edilir. Matı oluşturan esas madde Cu_2S ve FeS 'dir. Şekil 2'de Cu_2S - FeS ikili denge diyagramı verilmiştir. Bu diyagram aslında Cu-Fe-S üçlü sisteminin bir parçasıdır. İkili sistem %32-33.5 Cu_2S bileşiminde 940 °C'de ötektik bir nokta ve FeS karışım kristallerinin mevcut oluşu ile belirlenebilmektedir. Cu_2S - FeS ikili denge diyagramına göre, bu iki bileşen birbirleri içinde her oranda katı veya sıvı olarak çözünebilirler. Ancak Cu_2S katı FeS içinde daha az çözünmektedir (Bor, 1989; Akdağ, 1984). Meydana gelen mat ve curuf sıvı fazları aralarındaki özgül ağırlık farkı nedeniyle iki ayrı tabaka halinde elde edilirler.



Şekil 2. Cu_2S - FeS ikili denge diyagramı

Elde edilen curuf % 30-38 SiO_2 , % 45-52 FeO ve % 5-8 Al_2O_3 içermektedir. Şekil 3'de FeO - SiO_2 ikili denge diyagramı verilmiştir. Bu diyagrama göre FeO ergime sıcaklığı SiO_2 ilavesi ile düşmekte ve % 23 SiO_2 konsantrasyonunda 1175 °C'de ötektik bir nokta meydana gelmektedir. Fayalit ve saf SiO_2 arasındaki ötektik nokta 1180 °C sıcaklığındadır ve bileşiminde % 38 SiO_2 bulunmaktadır. Bu değer üzerindeki SiO_2 oranlarında ergime sıcaklığı hızlı bir şekilde artmaktadır (Bor, 1989).



Şekil 3. FeO-SiO₂ ikili denge diyagramı

1.2.2.3. Flaş Fırını Ergitmesi

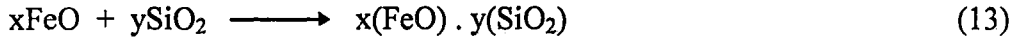
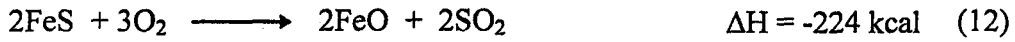
Bu yöntemde ise kavurma ve izabe beraber yapılır. 1949'da faaliyete geçen yöntemde kavurma sırasında meydana gelen ekzotermik tepkimelerin ısılarından ergitme işleminde yararlanılmaktadır.

Reverber fırınında yaş izabe yapılabilirken, flaş izabede bakır konsantresi flux ve diğer yardımcı materyal önce ısıtıcılarda kurutulmakta ve 300-400 °C'ye ısıtılmış hava ile birlikte tepkime kulesinden fırına püskürtülmektedir. Flaş izabeden elde edilen curuf %2 civarında bakır içermektedir. %50 civarında bakır içeren mat curuf yapıcı olarak kullanılan silis kumu ile birlikte konverterlere beslenmekte ve bilister bakıra ulaşılmaktadır (Akdağ, 1984).

1.2.2.4. Konvertisaj

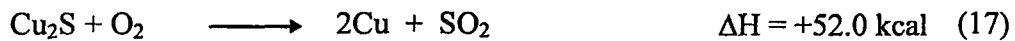
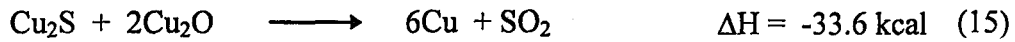
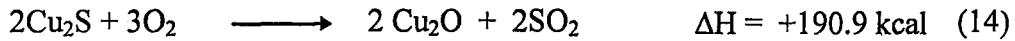
Reverber fırınından ve Flaş fırınından elde edilen sıvı mat konverterlere beslenir. Konverterlerde sıvı mat içerisine hava üflenir. Üfleme, curuf yapılması ve bilister bakırın elde edilmesi için iki aşamada yapılır (Bor, 1989).

Birinci aşamada curuf yapılması için ortama silis ilave edilir. Mat bileşiminde bulunan FeS, ilave edilen silis ile ortama verilen O₂ yardımıyla;



tepkimleri oluşur. Tepkime (12) ekzotermik bir tepkimedir. Bu sırada oluşan ısı işlemin devamı için gerekli ve yeterlidir. Meydana gelen x(FeO).y(SiO₂) curufu ortamdaki uzaklaştırılır. Konverterde sadece Cu₂S bileşiminden ibaret beyaz mat kalır.

İkinci aşamada beyaz mattan bilister bakır üretimi için ortama yeniden hava verilir. Bu kademedeki Cu₂S kısmen oksitlenerek Cu₂O oluştursa da meydana gelen Cu₂O, Cu₂S ile tepkimeye girerek Cu'ya dönüşür.

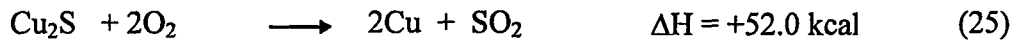
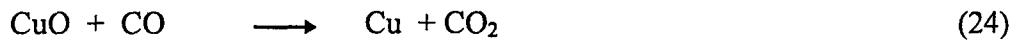
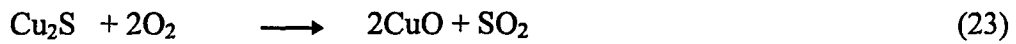


Bu tepkimeler endotermiktir ve işlemlerin gerçekleşebilmesi için gerekli ısı konverterlerde gerçekleştirilen 1. aşamadan elde edilmektedir. Daha sonra elde

edilen sıvı bakır kalıplara verilerek rafinasyon işlemleri için piyasaya arz edilir (Bor, 1989; Akdağ, 1984).

1.2.3. Hafik-Madentepe İzabe Tesisi Hakkında Yaklaşımlar

Hafik-Madentepe bakırlarının izabesinde yörede bol miktarda bulunan meşe ağacından faydalandığı yöre halkı tarafından anlatılmaktadır. İzabe işlemlerinde muhtemelen meşe odunu veya günlük yaşantımızda çok bilinen meşe kömürü (odun kömürü) kullanılmıştır. Bu durumda bakır izabesinde odun kömüründen çıkan gazların ve aynı zamanda mineral fazların kendi arasında meydana gelen tepkimelerin etkili olduğu anlaşılmaktadır. Olası tepkimeler aşağıda verilmiştir:



Reverber ve konvertisaj işlemlerinin beraber yapıldığı sanılmakta olup Hafik-Madentepe bakır cevherinin izabesi için yukarıda verilen tepkimelerden açığa çıkan enerjinin yeterli olabileceği görülmektedir. Metal oksitlerin karbon oksitler tarafından indirgenme özellikleri dikkate alındığında gazda bulunan %5 civarındaki CO, Cu₂O'ü metalik bakıra redükleyebilmek için yeterlidir. Ancak zamanın izabe koşullarının yukarıda belirtilen tepkimeleri ne derece gerçekleştirdiği konusunda yeterli bilgi bulunmamaktadır.

Hafik-Madentepe curuflarında bakır; oksitli, sülfürlü ve nabit olarak bulunmaktadır (Bölüm 2.3.). Mat ve curuf arasındaki denge durumları ve çözünürlükler ile sıvı-sıvı ayırımının yetersizliği nedeniyle curuflar içerisinde önemli ölçüde metal kayıpları olmaktadır. Yapılan araştırmalar elde edilen curuflarda bulunan bakırın izabe işlemleri sırasında tam ayırlamama nedenlerini üç başlıkta açıklamışlardır (Bor, 1989; Sağıdik, 1976; Kurcharski ve ark., 1989);

- i) Fiziksel kayıplar: Metal ve matın (FeS.Cu₂S) curufta çözünürlüğü ve kolloidal çözeltilerin meydana gelmesi nedeniyle meydana gelen kayıplar. Cu₂S'in curufta çözünürlüğü sıcaklığa göre değişmekte ve maksimum çözünürlük %0.2-0.3 civarında olmaktadır,
- ii) Kimyasal kayıplar: Matın bakır tenörünün yüksek olması, FeS tenörünün düşük olmasına neden olabilmektedir. Mat bünyesinde bulunan mevcut bakır oksitler yetersiz olan FeS nedeniyle Cu₂S'e indirgenememektedir (tepkime 7).
- iii) Mekanik kayıplar: Mat damlacıkları şeklinde curuf içerisinde asılı kalan parçacıklardan doğan kayıplar. Bu kayıplar curufun viskozitesinden meydana gelen kayıplardır.

Mekanik bakır kayıpları oldukça fazla olmaktadır. Curuf viskozitesinin yüksek olması sebebiyle metalin ya da metal içeren fazın curuf içinden süzülüp ayrılması mümkün olmayabilir. Bu nedenle bir miktar bakır curuf içerisinde kalabilmektedir (Bor, 1989). Curuf viskozitesi ortamdaki SiO₂ miktarı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. İzabe işlemi ne kadar iyi yapılırsa yapılsın günümüzde

de izabe işlemleri sonunda elde edilen curuflarda % 1-5 oranlarında bakır bulunmaktadır ((Biswas ve ark., 1995; Akdağ, 1984).

1.3. Liçing Prosesleri

Cevherdeki mineral veya minerallerin bir sıvı ile karşılıklı etkileşmesi sonucunda metal değerlerin seçimli olarak çözünmesi işlemine liçing denir. Liçing işlemlerinde çözücü olarak su, asit, baz, tuz vb. kullanılabilir. Liç edilen materyal ise cevher, konsantre (sülfür, karbonat, silikat, oksit ve sülfat gibi) veya metal içeren her türlü artıktır (Akdağ, 1984; Bingöl, 1993).

Liç işlemi, bir katı ile çözücü arasındaki tepkime sonucu katının çözünmesi olarak düşünülebilir. Ancak çoğu durumlarda tepkime ortamında çözünmüş gazlar bulunabilir. Bu durumda sistem; katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç ayrı fazdan oluşur. Üç ayrı faz içeren liç sisteminde katının çözünmesi;

- i) Gaz halindeki maddenin çözelti fazına transferi ve çözünmesi,
- ii) Tepkimeye girecek maddelerin çözelti içinde hareket ederek katı-sıvı ara yüzeyine taşınması,
- iii) Katı-sıvı ara yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler ve
- iv) Meydana gelen ürünlerin çözeltiye taşınması

adımlarını içermektedir (Girgin ve Canbazoglu, 2000; Cankut, 1972). Üçüncü (iii) adım kimyasal veya elektro-kimyasal karakterli olabilmekte ve adsorpsiyon-desorpsiyon olaylarını içerebilmektedir. Tepkimenin elektro-kimyasal karakterli olması durumunda ise elektronlar ve iyonlar söz konusu olacağı için elektriksel çift tabaka boyunca taşınması söz konusudur.

Elektron alışverişi olan tepkimeler için Nernst eşitliği;

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{yükseltgen}}}{a_{\text{indirgen}}} \right) \text{ şeklinde yazılabilir.}$$

Burada; E° : Standart potansiyel, R: Gaz sabiti, F: Faraday sabiti, z: Alınan veya verilen elektron sayısı ve a: Çözelti fazındaki iyonların aktifliğidir. Burada, herhangi bir kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi, tepkimeye giren maddelerin aktiflikleri yanında çözelti pH'ı ve yükseltgenme potansiyellerine bağlı olduğu görülmektedir. Çeşitli sulu sistemler için pH-potansiyel (Pourbaix) diyagramları olayın termodinamik açıdan değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır (Girgin ve Canbazoglu, 2000).

Liçing işlemlerinde çözünmenin seçimli, hızlı ve toplam çözünme olması amaçlanmaktadır. Seçimli çözünme, reaktif harcamalarını minimuma indirmek ve çözüldüğü metallerin kazanılması aşaması için avantaj sağlamak için istenen önemli bir parametredir. Liçing işlemlerinin hızlı olması, tesis hacminin seçilmesinde önemli olan bir diğer parametredir. Çünkü, hızlı çözünme cevherin tesiste kalma süresini doğrudan etkilemektedir. Üçüncü temel parametre ise; faydalı minerallerin yüksek verimle çözündürülmesidir. Bu da liçing işlemlerinin ekonomisini doğrudan etkilemeyen önemli bir parametredir (Canbazoglu, 1993).

Bakır cevherlerinin liçinde yaygın olarak kullanılan çözücü sülfürik asittir. Ayrıca ferrik iyonları ve amonyak çözeltileri de kullanılmaktadır.

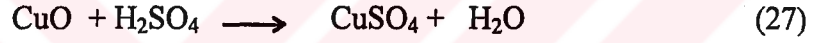
Oksitli bakır cevherlerine sülfürik asit ve amonyak liçi uygulamaları halen devam etmektedir. ABD ve Kanada'da bulunan Sherritt Gordon Mines, Freeport Nickel Corporation, Universal Metals Corporation ve Marinduque Iron Mines işletmelerinde amonyaklı ortamda bakır üretimi yapılmaktadır.

Sülfürlü bakır cevherlerinin ve sülfürlü bakır konsantrelerinin değerlendirilmesine yönelik yapılan araştırmaların bazıları kısmen pilot, kısmen de tesis boyutunda hayat bulmuştur. Bunlardan pilot ölçekli olarak kurulan CLEAR ve Cymet prosesleri 1982 yılında kapatılmıştır. Oksijen basıncı altında asit liçinin kullanıldığı proseslerden Sherritt Gordon-Cominco prosesi ile bakır üretimi halen devam etmektedir. Ferrik iyonlarının kullanıldığı MINTEX prosesi ile bakır üretimi yapılmaktadır.

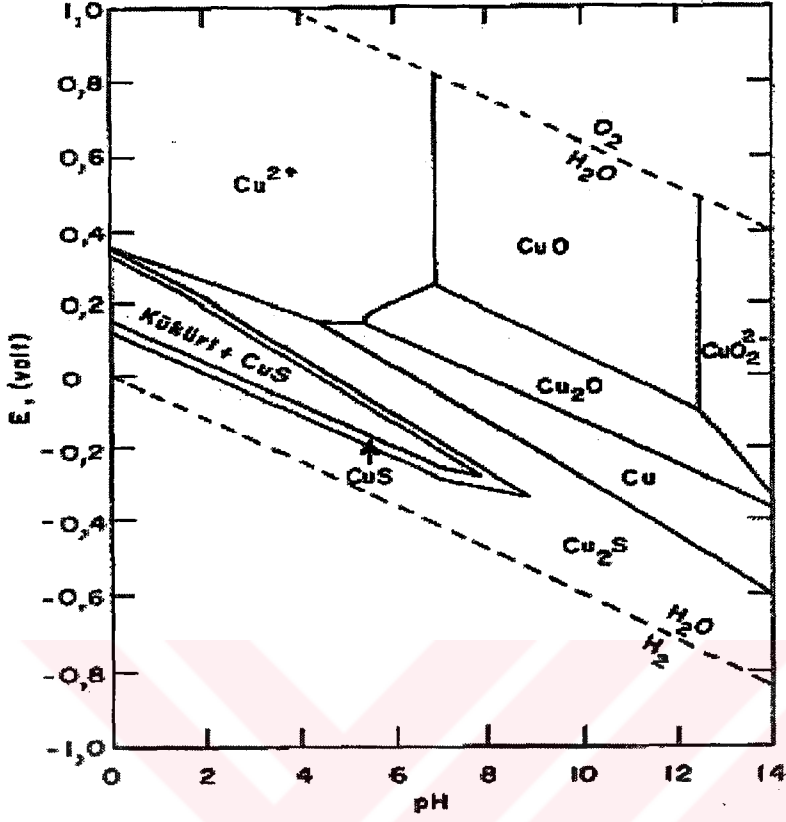
1.3.1. Asit Liçi

Asit, cevher ve konsantrelerin liçinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak kullanımı asit tüketmeyen gang mineralleri içeren cevherlerle sınırlandırılmıştır (Fletcher ve Ark, 1981). Sülfürik asit en çok kullanılan çözücüdür. Çözme özelliğinin uygun oluşu, her yerde her zaman temin edilmesi ve fiyatının ucuz olması nedeniyle tercih edilmektedir (Cankut, 1972).

Sülfürlü bakır mineralleri dışındaki bütün bakır mineralleri $H_2SO_4-H_2O$ çözeltileriyle liç edilebilmektedir. Sülfürlü bakır mineralleri ise bir kavurma ön işleminden sonra veya oksijen basıncı altında $H_2SO_4-H_2O$ çözeltileriyle liç edilebilmektedir.



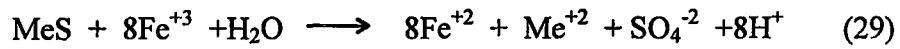
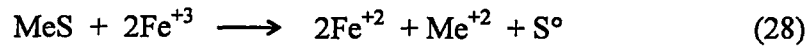
Şekil 4'de su-bakır oksitler-bakır sülfürler sisteminde potansiyel-pH diyagramı verilmiştir. Şekil 4'de de görüleceği gibi Cu^{+2} geniş bir pH aralığında kararlı kalabilmekte ve belirli bir pH değerinden sonra bakır, oksitler halinde çökelmektedir.



Şekil 4. 25 °C 1 atm basınç altında su-bakır oksitler- bakır sülfürler sistemi denge diyagramı (Burkin, 1965)

1.3.2. Ferrik İyonları Liçi

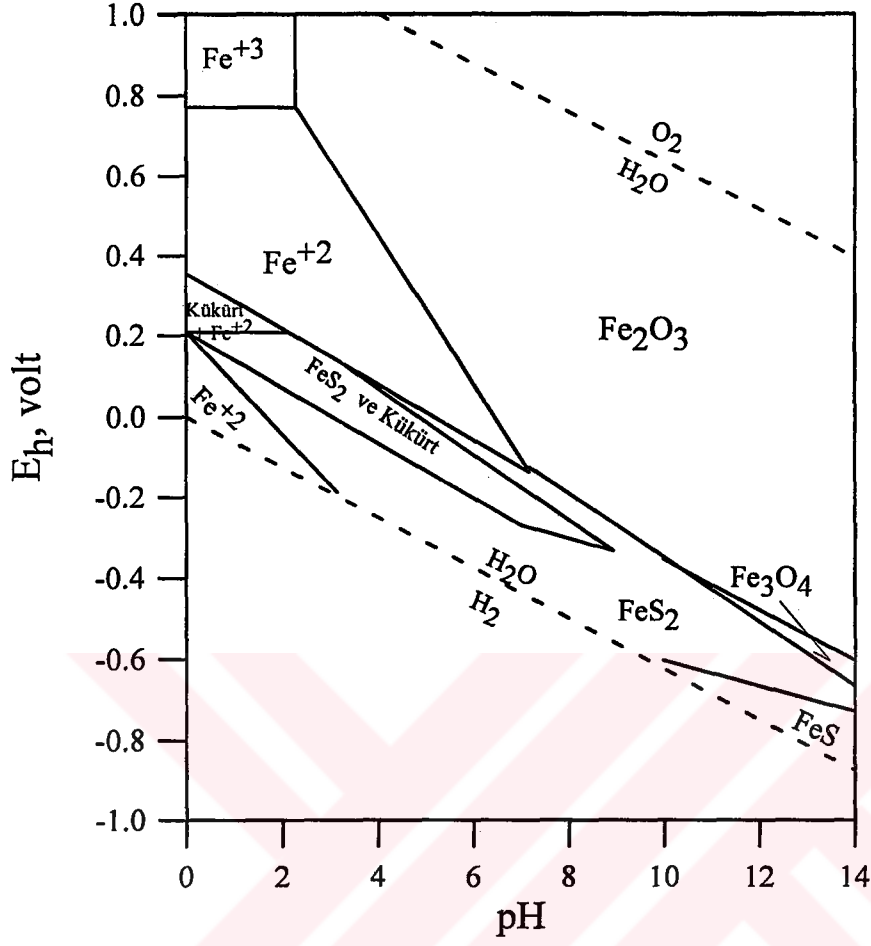
Metal sülfürlerin çözündürülmesi işlemlerinde ferrik iyonları (Fe^{+3}) bilinen oksitleyiciler içerisinde en kuvvetlilerindedir. Sülfürlü minerallerin liçinde genellikle kükürdün elementel veya sülfat haline oksitlenmesi ve böylece metal iyonlarının serbest kalması şeklinde meydana gelir (Çakır, 1976).



Fe^{+3}/Fe^{+2} çiftinin potansiyeli Nernst denklemi ile aşağıdaki şekilde gösterilebilir;

$$E = 0.771 - 0.0591 \log \frac{a_{Fe^{+2}}}{a_{Fe^{+3}}}$$

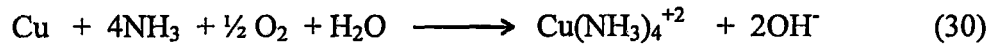
Bu eşitliğe göre, bir çözeltideki Fe^{+3} iyonları Fe^{+2} iyonlarının milyonda bir mertebesinde dahi olsa Fe^{+3}/Fe^{+2} çiftinin potansiyeli 0.416 V'dur. Bu potansiyel değeri bakır dahil bütün baz metalleri oksitleyebilir (Çakır, 1976). Ancak liçing ortamında çözelti içindeki demiri ferrik iyonları halinde tutmak normal şartlarda mümkün değildir. Bu durumu ortadan kaldırmak için çözelti kuvvetli bir şekilde asitlendirilmelidir. Şekil 5'de 25 °C'da Fe-H₂O-CO₂ sistemi için potansiyel-pH diyagramı görülmektedir. Bu diyagrama göre demir iyonlarının Fe^{+3} halinde olduğu pH aralığı sınırlıdır ve pH 3'ün üzerindeki pH değerlerinde ferrik iyonları hızlı bir şekilde hidroliz olmaktadır (Pourbaix, 1966).



Şekil 5. 25 °C ve 1 atm basınç altında Fe-H₂O-CO₂ sistemi için Eh-pH diyagramı (Pourbaix, 1966)

1.3.3. Amonyak Liçi

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



biçiminde yazılabilir (Burkin, 1965; Bor,1989). Tepkime oksijenin varlığında gerçekleşmektedir. Tepkime hızı oksijenin kısmi basıncı ve NH_3 derişimi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Aynı zamanda liç ortamına eklenen amonyum tuzları, çözünen metalle daha kararlı bileşikler oluşturmak suretiyle çözünme hızını arttırmakta olup belirli bir amonyum iyonu/amonyak oranına erişildikten sonra yapılan eklemelerin bir etkisi olmadığı saptanmıştır (Bingöl, 1993).

Diğer taraftan Burkin amonyum tuzlarının varlığında bakır çözünmesini aşağıdaki şekilde vermektedir (Burkin, 1965);

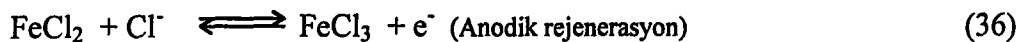
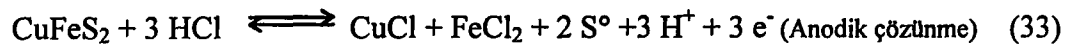
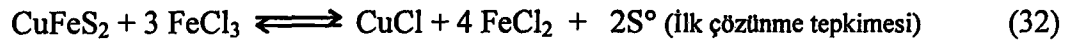


1.3.4. Uygulamalar

Sülfürlü bakır cevherleri ve konsantrelerinden bakır üretiminin büyük çoğunluğu pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Pirometalurjik proseslerde SO₂ gazı çıkışına bağlı olarak çevre sorunları meydana gelmektedir. Bu sorunun çözümüne yönelik olarak ya sülfürik asit üretim tesisi için ilk yatırım giderlerinin maliyeti yada üretilen asidin depolanması ile pazarlanması konularında karşılaşılan zorluklar alternatif hidrometalurjik prosesler geliştirilmesini sağlamıştır. Söz konusu proseslerin başlıcaları Cymet, CLEAR, Sherritt Gordon Cominco, oksijen ortamda H₂SO₄ - basınç ve oksijenin bulunduğu ortamda amonyak-basınç liçleri olarak sıralanabilir.

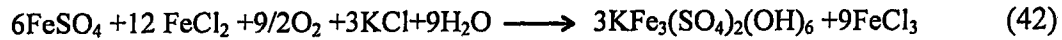
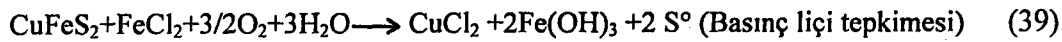
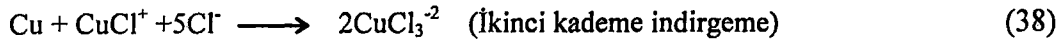
U.S.B.M. (U.S. Bureau of Mines) ve MINTEX prosesi; kalkopirit konsantrelerinin işlenmesi amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntemde kalkopirit konsantrelerinin oksidasyonu sadece ferrik klorür (FeCl₃) yardımı ile yapılmaktadır. -325 mesh (0.044 mm) tane boyutundaki kalkopirit konsantresi kaynama sıcaklığında (105 °C) 212 g/L Fe⁺³ içeren çözeltide 8 saat süreyle liç edilmektedir. Katı-sıvı ayırımı yapıldıktan sonra çözeltideki bakır elektroliz yöntemi ile kazanılmakta ve boş çözeltideki FeCl₃ rejenerasyonu çözeltiye hava üflenerek sağlanmaktadır (Akser ve diğ., 1977).

Cymet (Cyprus Metallurgical Corp.) prosesinde, kalkopirit konsantresi çok adımda asidik ferrik klorür (FeCl₃) liçine tabi tutulmaktadır. İşlem sırasında çözünmeyen sülfürler anodik tepkime ile çözeltiye alınmaktadır. Tüketilen FeCl₃'de elektrolitik olarak rejenere edilerek tekrar kazanılmaktadır. Aşağıda ferrik klorür liçi kapsamında oluşan tepkimeler verilmiştir (Akser ve diğ., 1977; Girgin ve Canbazoglu, 2000).



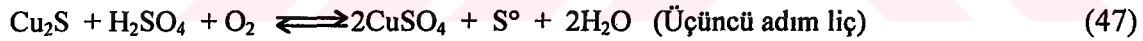
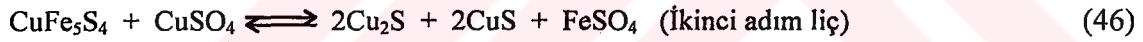
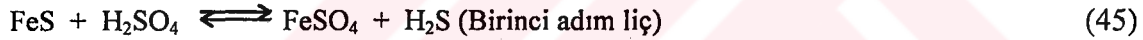
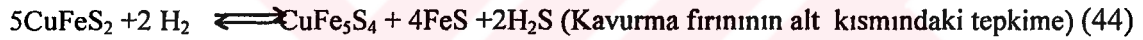
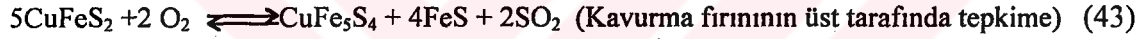
Cymet 1973'de yaklaşık kapasitesi 25 t/gün kalkopirit konsantresi işleyebilen ve sürekli çalışan bir pilot tesis kurmuştur. Cymet prosesi, pilot çapta klorürlü ortamda yüksek verimle (% 99) bakırın kazanılabileceğini ortaya koymuştur. 1982 yılında Cymet pilot tesisi kapatılmış ve bu proses o zamandan bu yana daha fazla geliştirilmemiştir (Girgin ve Canbazoglu, 2000; Dutrizac, 1992).

CLEAR (Copper Leaching Electrowinning and Recycle) prosesi, kalkopirit konsantrelerinin işlenmesinde klorür kullanılan hidrometalürjik proseslerden biridir. Bu proses Duval Corp. tarafından geliştirilmiş olup, yaklaşık 6 yıl 100 t Cu/gün kapasitesi ile üretim yapılmıştır (Dutrizac, 1992). Bu proses, 2 kademeli liç içermektedir. Birinci kademede kalkopirit; kaynama sıcaklığında (105 °C) 20 g/L asidik CuCl_2 , 4 g/L FeCl_3 çözeltisi kullanılarak çözeltiye alınmaktadır. İkinci kademede; birinci kademedeki gelen çözeltiye metalik bakır ilave edilerek +2 değerlikli bakır Cu^+ haline dönüştürülmektedir. Daha sonra katı-sıvı ayırımı yapılmaktadır. Elde edilen berrak çözeltiden bakır kazanımı ise elektroliz yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Birinci kademede çözeltiye alınamayan kalkopiritin çözündürülmesi amacıyla liç keki, 150 °C sıcaklık ve 50 psi O_2 kısmi basıncında 44 g/L KCl çözeltisinde liç edilmektedir. Yüksek sıcaklık ve oksijen basıncından dolayı kükürdün bir kısmı sülfata dönüşmekte ve potasyum jarosit ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) olarak çökelmektedir. Temel tepkimeler aşağıda verilmiştir (Akser ve diğ., 1977; Girgin ve Canbazoglu, 2000).

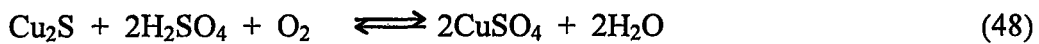


CLEAR ünitesi üretim maliyetlerinin yüksek oluşu dolayısıyla 1982'de kapatılmıştır (Uzunoğlu, 1996).

Sherritt Gordon-Cominco prosesi, oldukça zor çözünen kalkopiritin çözünürlüğünün artırılması yönünde yapılan çalışmalarla geliştirilmiştir. Bu uygulamada, kalkopirit konsantresi kavurma işlemi ile Cu_5FeS_4 ve FeS bileşiklerine dönüştürülmektedir. Kavurma işlemi sırasında fırının oksijence zengin üst kısmında SO_2 gazı, indirgen özellikteki alt kısmında da H_2S gazı çıkışı olmakta, üst akım gazları sülfürik asite ve alt akım gazları da elementel kükürde dönüştürülmektedir. Kavrulmuş malzeme 3 ayrı adımda sırasıyla; sülfürik asit, CuSO_4 çözeltileri ile aktivasyon ve oksijen ortamında sülfürik asit liçine tabi tutulmaktadır. Doygun liç çözeltilerindeki bakırda elektroliz yoluyla kazanılmaktadır. Temel tepkimeler aşağıda verilmiştir (Girgin ve Canbazoğlu, 2000).

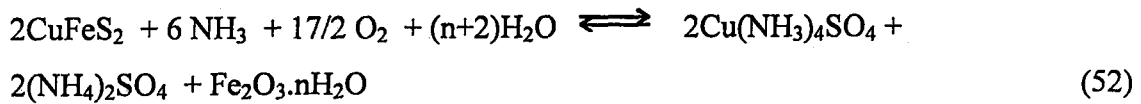
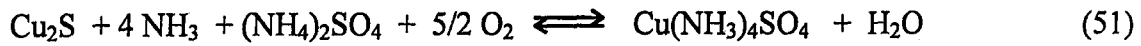
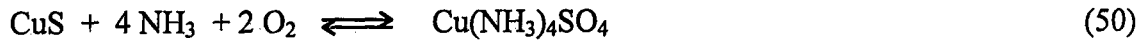


Kalkopirit ve kalkozin konsantrelerine oksijenli ortamda sülfürik asit kullanılarak doğrudan basınç liçi uygulamaları yapılmaktadır. Genellikle 105-110°C sıcaklık ve 138-172 kPa oksijen kısmi basıncında bu tür prosesler gerçekleştirilebilmektedir. Liç çözeltisinin pH'ı 2.8 civarına çıkarılarak, demir çöktürülmekte ve çözeltiden metal kazanımı da elektroliz veya hidrojenle indirgenerek yapılmaktadır. Meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir (Uzunoğlu, 1996; Girgin ve Canbazoğlu, 2000)



Sherritt Gordon yöntemi, sülfürlü bakır minerallerinin basınç altında amonyak ile liç edilmesinin endüstriyel uygulamasıdır. Bu proses, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ kompleksi oluşumuna dayanan bir prosestir. Kanada'nın Lynn Lake madeninden çıkarılan Ni, Cu, Co kompleks cevherini işlemek için geliştirilmiştir. Kurulan tesis 1954 yılından bu yana üretimine devam etmektedir. Bu yöntemde konsantre; amonyak+amonyum sülfat çözeltisi ile oksijen basıncı altında ve 85 °C sıcaklıkta karıştırılarak liç edilmektedir. Liç çözeltisinde bulunan serbest amonyağın bir kısmı damıtma ile ayrılmaktadır. Daha sonra, çözelti içinde bulunan bazı sülfür bileşikleri 250 °C sıcaklıkta ve 27 atm basınç altında sülfat bileşiklerine oksitlenir. Serbest amonyak sülfürik asitle nötrleştirildikten sonra 40 atm basınç altında 200 °C sıcaklıkta, bakır hidrojenle çöktürülüp kazanılmaktadır (Akser ve diğ., 1977; Uzunoğlu, 1996).

Arbiter yöntemi, Sherritt Gordon yöntemine çok benzemektedir. Arbiter yönteminde hava yerine oksijen kullanılmakta olup yüksek basınçlara ihtiyaç duyulmamaktadır. Sherritt Gordon yönteminden diğer bir farklılığı da, bakır çözeltiden iyon değiştiriciler yardımıyla sıyırılmasıdır. Aşağıda Arbiter yönteminde değişik bakır minerallerinin çözünmeleri verilmektedir (Akser ve diğ., 1977; Girgin ve Canbazoglu, 2000).



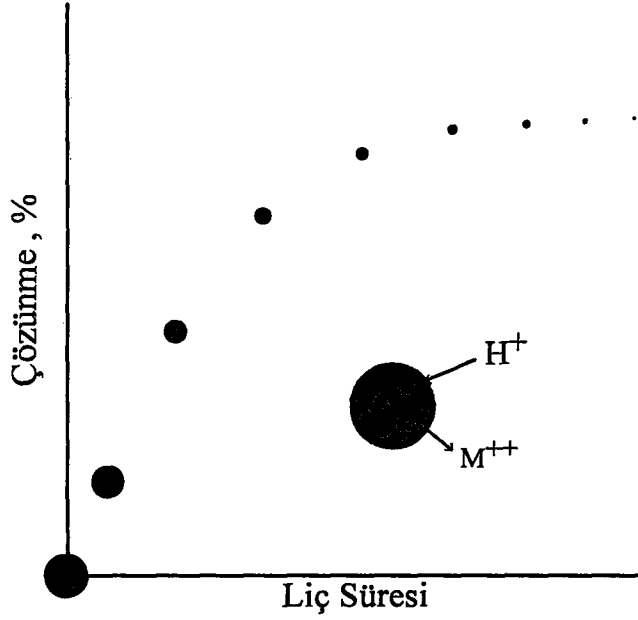
1.4. Çözünme Kinetikleri

Kimyasal kinetik, tepkimenin hangi hızla dengeye gittiğini ve tepkimeye giren maddelerin hangi yolu izleyerek ürünleri meydana getirdiğini inceler. Liçing işlemlerinde tepkime hızı; tepkimeye giren ya da tepkime ürünleri derişiminin zamana göre nasıl değiştirdiğini gösterir. Bilindiği gibi liçing işlemlerinde çözünme hızı genellikle zamanla azalmaktadır. Bu durum; tepkime süresi ilerledikçe tepkimenin meydana geldiği yüzey alanının küçülmesi, çözücü derişiminin azalması veya yüzeyde koruyucu bir tabakanın oluşması (pasivasyon) nedeniyle meydana gelmektedir. Çözünme hızı aynı zamanda doğrudan aktivasyon enerjisine bağlıdır. Liçing işlemlerinde aktivasyon enerjisinin büyüklüğü çözünme olayının zorluğunu gösterir. Yani zor çözünen mineral yüksek aktivasyon enerjisine sahip olmaktadır (Dutrizac ve MacDonald, 1974).

Sonuç olarak çözünme kinetikleri, çözünme sırasında meydana gelen karmaşık yapının analizi için geliştirilmiştir. Liçing işlemlerinde meydana gelen tepkimelerin oluşum mekanizmalarının aydınlatılmasında aşığıdaki yaklaşımlar dikkat çekmektedir.

1.4.1. Tane Boyutu Küçülmesi Modeli

Bu model, bir katı tanenin hacminin tepkime süresi boyunca küçülmesi esasına dayanan bir modeldir (Şekil 6) (Wadsworth, 1972).



Şekil 6. Çözünme tepkimesi boyunca küre şeklindeki bir tanenin yarıçapında meydana gelen küçülme.

Şekil 6'da görüldüğü gibi çözünme süresince küre yarıçapının küçülmesi, tepkimenin meydana geldiği yüzey alanının da zamanla küçülmesine neden olmaktadır. Herhangi bir geometrik şeklindeki tanenin yüzeyinde meydana gelen tepkime hız denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{A}{s} k_0' \quad (53)$$

Burada A, tepkimenin meydana geldiği yüzey alanı; k_0' , çeşitli faktörleri içine alan tepkime hız sabiti; n, tepkimeye uğramamış bölge içinde kalan mol sayısı ve s, bir molekülün ince kesit alanıdır. Ayrıca tepkimeye uğramış fraksiyon ifadesi için;

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0} \Rightarrow \alpha = 1 - \frac{W}{W_0} = 1 - \frac{r}{r_0} \quad (54)$$

yazılabilir. Burada α , tepkimeye uğramış fraksiyon; W_0 , katı tanenin ilk ağırlığı; W , katı tanenin t süre sonraki ağırlığı r ve v küre şeklindeki bir tanenin başlangıçtaki ve t süre sonraki yarıçapıdır. Eşitlik (53) ve (54)'den hareketle küresel ve silindirik şekildeki taneler için tane boyutu küçülmesi modeli,

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_0' t \quad (55)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = k_0' t \quad (56)$$

olarak ifade edilmektedir (Nunez ve Espiell, 1985).

Eşitlik (55) ve (56) dar boyut aralığında olan taneler için uygulanabilmektedir. Çünkü, geniş boyut dağılımında olan sistemlerde tepkimeye uğramış fraksiyon (α) her tane için ayrı ayrı hesaplanması mümkün olmamaktadır.

Çözünmenin sabit bir yüzey alanından meydana gelmesi halinde çözünen miktar zamanla lineer olarak artacaktır. Bu durumda; çözünen madde miktarından hareketle;

$$(n_0 - n) = A \frac{k}{s} t \Rightarrow \Delta n = A \cdot k_1 \cdot t \quad (57)$$

ifadesi elde edilir. Burada n_0 ve n tanenin başlangıç ve t süre sonraki mol sayıları ve k_1 ise lineer hız sabitidir (Wadsworth, 1972).

1.4.2. Tepkime Hızının Difüzyonla Kontrol Edilmesi Durumu

Çözünme sırasında meydana gelen katı tepkime ürünleri mineral yüzeyinde bir tabaka meydana getirebilir. Bu durumda tepkime hızını, meydana gelen bu tabaka içinden geçen yükseltgenin difüzyonu kontrol etmektedir. Yani çözünme hızı, çözücünün veya çözünen katyonun difüzyon tabakasından mineral yüzeyine

yayınması ile doğru orantılı olmaktadır. Çözeltideki difüzyon Fick kanununa tabidir. Fick kanununa göre toplam difüze eden madde miktarı;

$$J = \frac{dn}{dt} = -AD \frac{dC}{dr} \quad (58)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada A, difüzyonun gerçekleştiği alan; D, difüzyon katsayısı; C, reaktif derişimidir. Küresel taneler için eşitlik (58);

$$J = \frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 D \frac{dC}{dr} \quad (59)$$

şeklini alır. Eşitlik (59) ve (54) $t = 0$ için $\alpha = 0$ ($\alpha = 1 - \frac{r}{r_0}$) sınır koşullarında integrali alındığında;

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_d t \quad (60)$$

ifadesi elde edilir (Wadsworth, 1972).

Eşitlik (60) küresel taneler için difüzyon modeli ifade etmektedir. Bu model dar boyut aralığındaki taneler için uygulanabilir olup geniş boyut dağılımı içeren sistemler için direkt olarak uygulanamamaktadır.

Karıştırma etkisinin olmadığı veya az olduğu (yığın liçi vs.) durumlarda çözünme ilerledikçe tane yüzeyinde kalınlığı sürekli olarak artan bir tabaka oluşabilmektedir. Bu durumda, difüzyon tabakasının kalınlığı (Δx) ile çözünen madde miktarı arasında;

$$\Delta x = \frac{(n_0 - n)M}{A\rho} = \frac{\Delta n M}{A\rho} \quad (61)$$

ilişkisi söz konusudur. Burada Δx , difüzyon tabakası kalınlığı; ρ , mineral yoğunluğu ve M , çözünen maddenin mol ağırlığıdır. Δx 'e bağlı olarak Fick kanunu;

$$\frac{dn}{dt} = -A D \frac{C - C_s}{\Delta x} \quad (62)$$

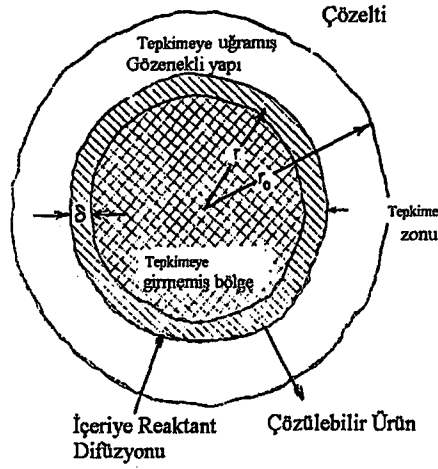
olarak ifade edilebilir. Eşitlik (61), eşitlik (62)'de yerine konularak $t=0$ iken $n=n_0$ şartlarında integrasyonu ile;

$$\left(\frac{\Delta n}{A}\right)^2 = k_p t \quad (63)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik (63) parabolik hız yasası olarak adlandırılmaktadır (Nuenz ve Espiel, 1985; Wadsworth, 1972).

1.4.3. Karışık Kinetikler

Karışık kinetikler, çözünme hızının hem kimyasal hem de difüzyonla kontrol edildiği kinetiklerdir. Genellikle düşük tenörlü cevherlerin liçinde ortaya çıkmaktadır. Düşük tenörlü cevher içinde ince olarak dağılmış metal sülfürler çözündükçe cevher yüzeyinde gözenekli bir tabaka oluşur. Tepkimeyi, oluşan bu tabakadan yükseltgeyicinin difüzyonu ve aynı zamanda tepkimeye girmemiş bölgenin dışındaki tepkime zonundan kütle transferi kontrol eder. Öyle bir an gelir ki gözeneklerden içeri doğru difüzyon, tepkime zonundaki tepkimeye eşit olur. Şekil 7, küre olduğu varsayılan bir cevher tanesinin δ kalınlığındaki bir tepkime zonunu göstermektedir.



Şekil 7. Küre olduğu varsayılan bir cevher tanesinin δ kalınlığındaki bir tepkime zonu (Wadsworth, 1972).

Tepkime zonuna difüzyon hızı, tepkime zonundaki tepkime hızına eşit olduğu kararlı hal koşulları altında kinetik model;

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} + \beta \left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right] = \gamma C t \quad (64)$$

olarak ifade edilebilir (Wadsworth, 1972). Burada;

$$\beta = \frac{2NDfK_h}{r_0 \sigma \delta n_p A_p k_0 k_s} \quad \text{ve} \quad \gamma = \frac{2v\rho_m DK_h}{r_0^2 \sigma w\rho_r}$$

n: Liç edilebilir mineralin molü

t: Zaman

n_p : Birim kayaç hacmi başına mineral tane sayısı

A_p : Tepkime zonundaki tane başına ortalama alan

k_0 : Mineral yüzeyi üzerindeki birim cm^2 başına tepkime yeri sayısı

k_s : Hız sabiti

C_s : Tepkime zonundaki derişim

N : Avagadro sayısı

D : Katsayı

f : Gözenek alanının yüzey alanına oranı (boyutsuz)

K_h : Henry sabiti

C : Çözelti konsantrasyonu

σ : Stökiyometrik faktör (çözünen metal molü başına gerekli reaktant molü sayısı)

w : Liç edilebilir mineralin kayaca ağırlıkça oranı

ρ_r : Orijinal gözenekleri ihtiva eden kayacın bulk yoğunluğu

ρ_m : Mineral yoğunluğu

v : Mineralin molar hacmi

Çizelge 1'de, değişik mantıklardan hareketle çözünme modellerine yaklaşımlar verilmektedir.

Çizelge 1. Çözünme Modellerine Yaklaşımlar

Modelin Adı	Eşitlik	Yaklaşım
Kimyasal Tepkime Modeli	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$	Küresel taneler için çözünme hızı kimyasal tepkime ile kontrol edilmekte ve tanenin hacmi tepkime süresi boyunca azalmaktadır.
	$\left(\frac{\Delta n}{A}\right)$	Sabit bir yüzey alanında meydana gelen çözünme.
	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$	Silindirik taneler için çözünme kimyasal tepkimeyle kontrol edilmekte ve tanenin hacmi tepkime süresi boyunca azalmaktadır.
Difüzyon Modeli	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	Küresel taneler için çözünme, tane yüzeyinde tepkime ürünlerinin oluşturduğu sabit kalınlıktaki bir tabaka içinden ferrik iyonlarının difüzyonu ile kontrol edilmektedir.
Parabolik Model	$\left(\frac{\Delta n}{A}\right)^2$	Çözünme sırasında tane yüzeyinde tepkime ürünlerinin oluşturduğu sürekli kalınlaşan bir tabaka içinden ferrik iyonlarının difüzyonu ile tepkime hızı kontrol edilmektedir.
Miks Kinetik (Tepkime Zonu Modeli)	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + \beta \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]$	Düşük tenörlü cevherlerin liçi sırasında oluşan poroz yapıdan reaktiflerin difüzyonu + tanenin iç tarafında tepkimeye uğramamış bölgenin yüzeyindeki tepkime zonunda meydana gelen kimyasal tepkimeyle, çözünme hızı kontrol edilmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalarda genellikle saf doğal kristaller ve laboratuvar ortamında üretilen sentetik mineraller kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan materyaller sabit boyutlu ve pürüzsüz materyallerdir. Ancak ufalanmış cevherler genellikle izometrik şekiller içermezler ve yüzeyleri pürüzlüdür. Şekil ve

pürüzlülük faktörleri, elde edilen sonuçlara her zaman 1'den büyük bir katsayı ile etki edeceğinden sonuçların değerlendirilmesinde uygun modelden sapmalar görülecektir.

Düşük tenörlü cevher tanelerinin içinde değerli mineraller her zaman üniform bir şekilde dağılım göstermezler. Cevher parçalarının bir kısmı tamamen gang minerallerinden oluşurken, bir kısmı da değişik oranlarda değerli mineraller içerebilir.

Bu koşullar altında liçing çalışmalarında kullanılan cevherin çok iyi tanımlanması gerekmektedir.

1.4.4. Çeşitli Bakır Minerallerinin Çözünme Kinetikleri

Bilindiği gibi Bakır mineralleri çeşitli ortamlarda çeşitli yükseltgeyiciler tarafından yükseltgenmek suretiyle çözündürülebilmektedir. Çeşitli araştırmacıların bazı sülfürlü bakır mineralleri üzerinde yaptığı çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'den de görüleceği gibi; elde edilen sonuçlar minerallerin çözünme zorluklarının sınıflandırılması ve çözünmenin kontrol edildiği liç mekanizması kinetik çözümlerle aydınlatılmak istenmiştir.

Çizelge 2. Çeşitli Ortamlarda Bazı Bakır Minerallerinin Çözünmesinde Gözlenen Liç Kinetikleri

Materyal	Yükseltgeyici	Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol)	Sıcaklık (°C)	Hızı Kontrol Eden Proses	Referans
Sentetik CuFeS_2	Fe^{+3}	17	50-94	Parabolik kinetikler,	Dutrizac ve diğ., 1969
Doğal CuFeS_2	Fe^{+3}	18	35-50	Lineer kinetik	Lowe, 1970
	O_2	7	125-175	Lineer kinetik	Dobrokhotov ve Maierova, 1962
	Fe^{+3}	Yüksek	30-106	Parabolik kinetik	Haver ve Wong, 1971
	Fe^{+3}			Parabolik kinetik	Canbazoğlu, 1978
	O_2	-	90	Lineer kinetik	Beckstead ve Miller, 1976
Cu_2S	Fe^{+3}	6.7	5-80	Diffüzyon	Dutrizac ve diğ., 1969
	O_2	6	30-67	Lineer kinetik	Fisher ve Roman, 1971
Doğal CuS	Fe^{+3}	22	T<60	Lineer kinetik	Thomas ve Ingraham, 1967
Sentetik CuS	Fe^{+3}	18	15-95	Lineer kinetik	Dutrizac, 1974

1.5. Bakır Curuflarının Zenginleştirilmesi Araştırmaları

Curuf içerisinde bakır; oksitli, sülfürlü ve nabit olarak bulunabilmektedir. Curuflardan değerli metaller fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal zenginleştirme yöntemleriyle kazanılabilmektedir. Bu kapsamda yapılan araştırmalarda genellikle uygulanan yöntemler kendi karakterine özgü ekonomik koşullarında çözüm bulmakta olup genel değerlendirme akım şeması verilmesi mümkün görünmemektedir. Çeşitli curuflar üzerinde yapılan zenginleştirme araştırmaları sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir.

Literatürde curufların zenginleştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarını iki ana başlık altında toplamak mümkündür:

1) Klasik zenginleştirme yöntemleri: Klasik zenginleştirme yöntemleriyle yapılan zenginleştirme çalışmalarında flotasyon dışındaki yöntemler genellikle başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Sarsıntılı masa, multi gravite separatör ve jig gibi yoğunluk farkına dayanan yöntemlerle yapılan zenginleştirme çalışmalarındaki başarısızlıklara sebep olarak, ekonomik değer taşıyan fazlar ile diğer fazlar arasındaki yeterli yoğunluk farkının bulunmayışı gösterilmektedir.

2) Liçing yöntemleri: Bu yöntemlerde ekonomik değer taşıyan fazın yapısına göre çözücü kullanılmaktadır. H_2SO_4 , NH_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, KCN en yaygın kullanılan çözücülerdir. Bununla birlikte özellikle tarihsel curufların bünyesinde bulunabilen sülfürlü minerallerin besi ortamı oluşturması nedeniyle bazı bakteriler de liç etkeni olarak kullanılmaktadır. Ayrıca cevher hazırlama yöntemlerinin dışında pirometalurjik yöntemlerin de kullanıldığı dikkat çekmektedir (Addemir 1987).

Çizelge 3. Çeşitli Curuflar Üzerinde Yapılan Zenginleştirme Araştırmaları Sonuçları

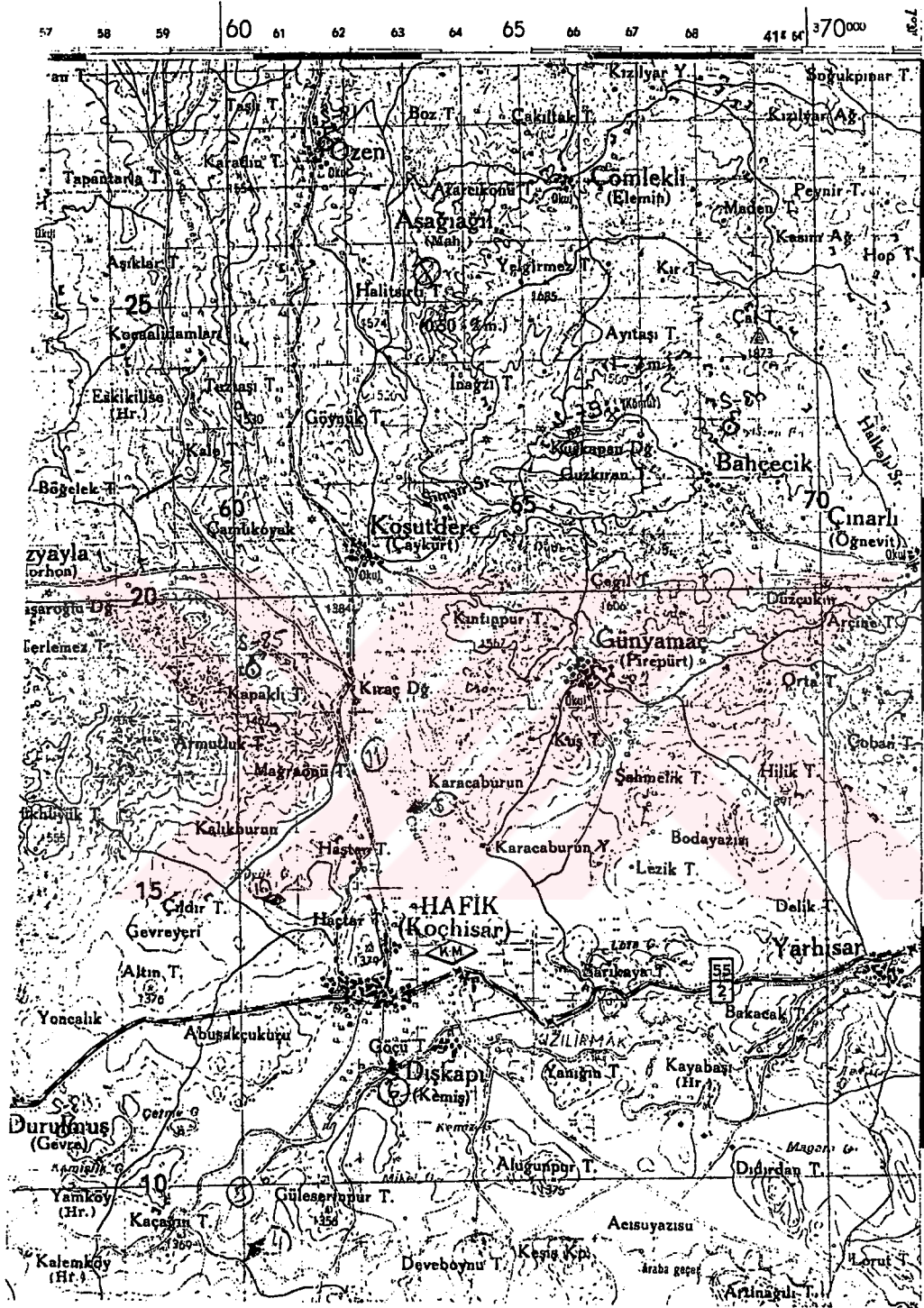
CURUF	TENÖR (%)	YÖNTEM	FERFORMANS	KAYNAK
İngiltere (West Chiverton Tarihsel Curufu)	0.38 Cu	Bakteriyel Liç (Kolon Liçi)	%90 Cu çözünmesi	Merrington; Alloway, 1993
Hindistan Curufları	3.4 Cu	Kavurma + CO ve H ₂ ile İndirgeme	%90 verimle bakır metali kazanımı	Satapathy ve diğ., 1986
Hindistan (Ghatsila Konverter Curufları)	3.7 Cu	O ₂ basıncı altında asit liçi	%9 bakır çözünmesi	Das ve diğ., 1987
Japonya (Saganoseki Konverter Curufu)	4.5 Cu	Flotasyon	%96 verimle %44 Cu	Wakamatsu, 1997
Balkesir-Balya Tarihsel Curufları	9.9 Zn	Flotasyon Manyetik ayırma Liçing	%90 verimle bakır kazanımı Tenör verilmemiş	Atak ve diğ., 1990
Sarkuysan Elektrolitik Bakır Fabrikası Curufu	22 Cu	Gravite Flotasyon Fe ₂ (SO ₄) Liçi HCl Liçi	Başarısız %71 verimle %46 Cu %100 Cu Çözünmesi %100 Cu Çözünmesi	Giray, 1996
Kastamonu-Küre Tarihsel Curufu	1 Cu	Flotasyon KCN Liçi NH ₃ Liçi Asit (H ₂ SO ₄) Liçi	%88 Verimle %7.2 Cu %93 Cu Çözünmesi %65 Cu Çözünmesi %97 Cu Çözünmesi	Ener, 1970 Sagdık, 1976

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal Hakkında Bilgiler

Sivas İ 38-b₂ paftasında görülen Sivas-Hafik-Bahçecik köyünün kuş uçuşu yaklaşık 4 km kuzeyinde ve Madentepe'nin 500 m güneybatısında eski bir bakır işletmesi izleri bulunmaktadır (Şekil 8). İşletme hakkında kesin bir bilgi olmamakla beraber 150-200 sene öncesine kadar bakır cevheri üretimi ve izabesi yapıldığı yöre halkı tarafından söylenmektedir. Ocak civarında yapılan tetkiklerde çeşitli nedenlerle işlenmemiş cevher pasaları yaygın olarak bulunmaktadır. Yine izabe işlemleri sırasında elde edilmiş curuf yığınları da yaygın olarak dağınık halde dikkat çekmektedir.

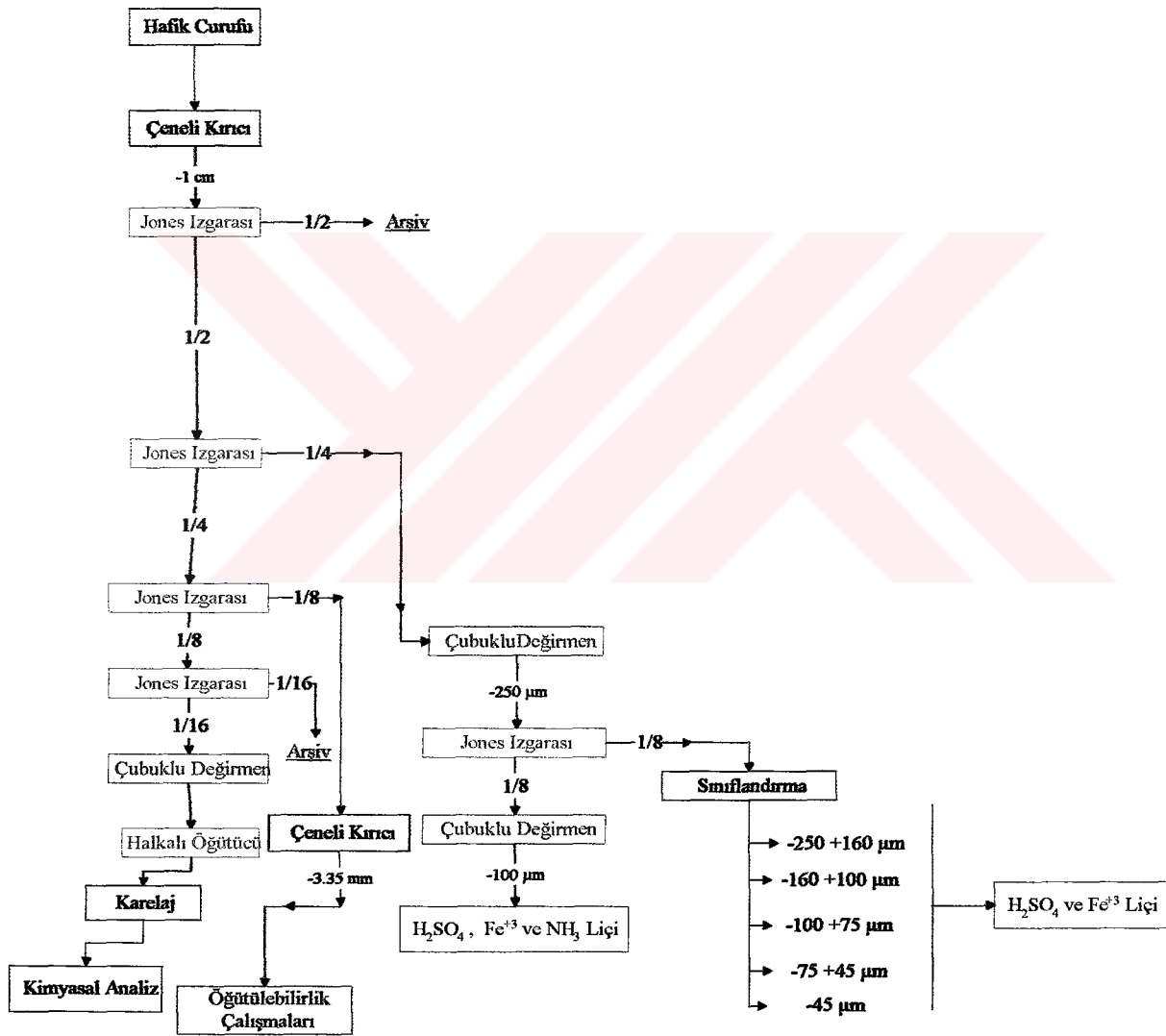
Çevrede, izabe işlemlerinin gerçekleştirildiği ocakların kalıntıları göze çarpmaktadır. İşletmeden çıkarılan bakır cevherinin bu ocaklarda izabe edildiği anlaşılmaktadır. Eski işletme yakınlarında, birbirlerine yaklaşık 50-60 m uzaklıkta 3 ayrı yerde curuf yığınları bulunmaktadır. Araştırmalarda kullanılmak üzere curuf yığınlarından alınan numunelerden hazırlanmış birkaç ton'luk harmandan yaklaşık 300 kg curuf örneği alınmıştır. Alınan numuneler blok parça halinde olduğundan alınan numunenin tane boyu dağılımı analizi yapılmamıştır.



Şekil 8. Araştırmalarda kullanılmak üzere alınan curuf numunesinin yeri

2.2. Numune Hazırlama

Curuf numunesinden parlatmaları yapılmak üzere rasgele parçalar alınmış ve geriye kalan örnek daha önce planlanan zenginleştirme ve öğütülebilirlik araştırmaları için bir dizi işleme tabi tutulmuştur. Numune hazırlama akım şeması Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Hafik-Madentepe curufu numune hazırlama akım şeması

2.3. Kimyasal ve Mineralojik Analiz

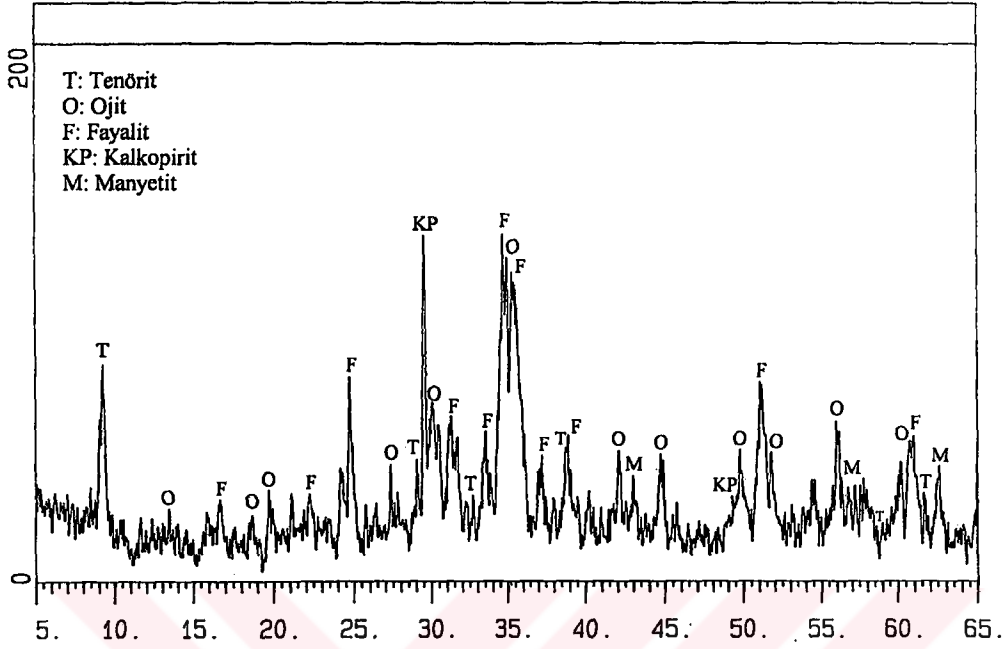
Hafik Bahçecik Köyü'nün kuzeyinde Madentepe mevkiinden getirilen curuf numunesi planlanan zenginleştirme araştırmaları, öğütülebilirlik testleri ve kimyasal analiz işlemleri için Şekil 9'daki akım şemasına uygun olarak hazırlanmıştır. Kimyasal analiz için numune alma işlemi halkalı öğütücüde uygun tane boyutuna getirilen curuftan karelej yöntemi ile yapılmıştır. Numune kurutulduktan sonra kimyasal analizleri; Bölüm 2.6.1.'de verilen yöntemle yapılmıştır. Kükürt analizi ise Kükürt-Karbon analiz cihazında yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Hafik Madentepe Curufu Kimyasal Analiz Sonuçları

Element					
Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	Fe (%)	Ni (%)	S (%)
2.62	0.0066	0.23	32.16	0.033	0.30

Curuf numunelerinin mineralojik incelemesi X Işınları Difraktometresi (XRD) ve aydınlatmalı mikroskopta yapılmıştır.

XRD ile yapılan incelemelere göre curuf örneklerinde bakır minerali olarak; kalkopirit (CuFeS_2) ve tenorit (CuO), bakır dışındaki mineraller olarak da fayalit (Fe_2SiO_4), manyetit (Fe_3O_4), nabit demir (Fe°) ve ojit ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$)'in curufta bulunduğu tespit edilmiştir. Nabit bakır X-Ray Difraktometre (XRD) analizlerinde gözlenmemiştir. XRD sonuçları Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Hafik-Madentepe curufu XRD sonuçları

Mikroskop analizleri için orijinal curuf numunesinden rasgele parçalar alınarak parlatmalar yapılmıştır. Parlatmalar Nikon AFX-2A model üstün aydınlatmalı polarizan mikroskopta incelenmiştir. İncelenen kesitlerden saptanan bulgular 500 kat büyütülerek resimlendirilmiştir. Elde edilen resimler EK 1'de verilmiştir. Parlatmalarda; manyetit, hematit, kalkopirit, tenorit ve nabit bakır (Cu^0) gözlemlenmiştir. Ayrıca, gözlemlenen metalik bakır fazın nabit bakır mı yoksa bakır matı mı olduğu saptanamamıştır. Gözlemler sonucunda bakır minerallerinin 5-200 μm gibi geniş bir boyut aralığına dağıldığı belirlenmiştir. Manyetit ve hematitin ise çok geniş bir boyut dağılımında (1 μm 'den birkaç cm'ye kadar) olduğu ve özellikle kalkopirit ile metalik bakır (veya bakır matı) etrafında yoğunlaştığı belirlenmiştir.

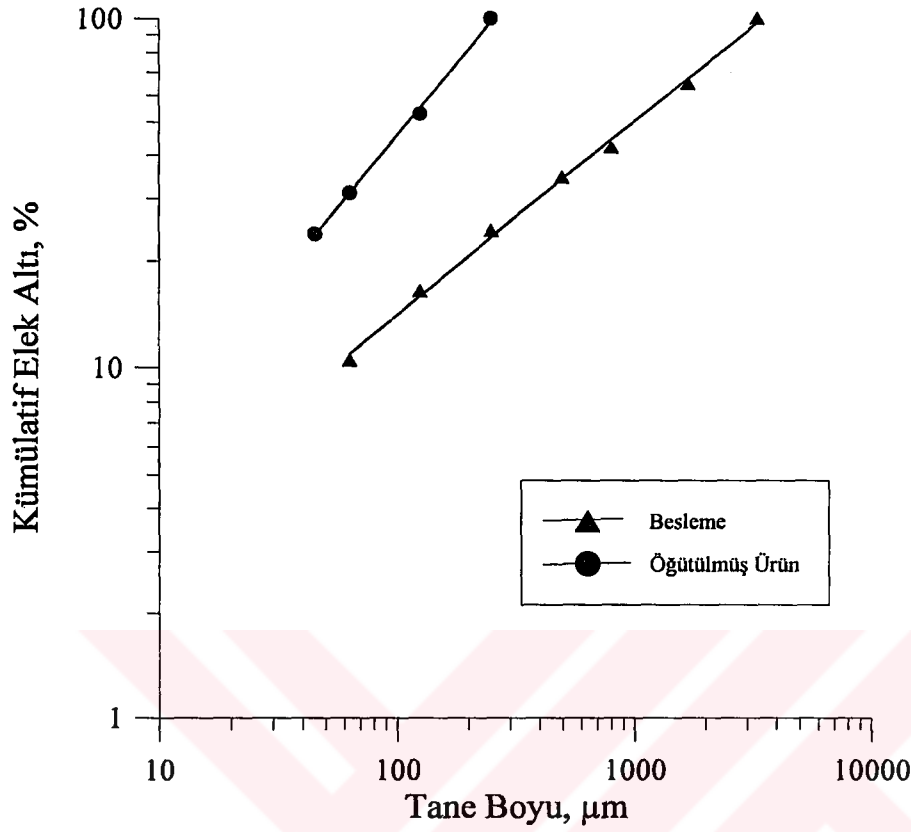
2.4. Öğütülebilirliğin Belirlenmesi Araştırmaları

Şekil 9'daki numune hazırlama akım şemasına uygun olarak hazırlanan -3.35 mm (-6 mesh) tane boyundaki curuf numunesin öğütülebilirlik testleri Standart Bond Değirmeninde yapılmıştır.

Test eleği (P_1) olarak 250 μm (ASTM) açıklığındaki elek seçilmiştir. Standart Bond Öğütülebilirlik test sonuçları Çizelge 5 ve Şekil 11'de verilmiştir.

Çizelge 5. Hafik Madentepe Curufu Öğütülebilirlik Araştırmaları Sonuçları

Beslemede -250 μm (-60 Mesh) malzeme miktarı = % 24.11					
Beslemenin 700 cm^3 hacminin = 1760 g					
İstenilen ürün ağırlığı (1760 x 0.286) = 503.36 g					
Periyot (n)	Devir (N)	- P_1 (g) (A)	Besleme (g) (B)	Net Öğütülen Miktar (g)	Öğütülebilirli k (A-B/N)
1	100	509.17	424.34	84.83	0.85
2	448	543.76	122.76	421.00	0.94
3	396	578.21	131.10	447.11	1.13
4	322	554.52	139.41	415.11	1.29
5	287	460.95	133.69	327.26	1.14
6	344	477.60	111.14	366.46	1.07
7	363	559.35	115.15	444.20	1.22
8	302	510.05	134.86	375.19	1.24
9	307	504.32	122.97	381.35	1.24



Şekil 11. Hafik-Madentepe curufu öğütülebilirlik araştırmaları: Besleme malının ve son üç periyotta elde edilen birleştirilmiş -P₁ ürünlerinin kümülatif elek altı sonuçları

İş endeksi aşağıdaki ifadeden hesaplanmıştır:

$$\text{İş Endeksi (W}_i\text{)} = \frac{44.5 \cdot 1.10}{(P_1)^{0.23} \cdot (G)^{0.82} \cdot 10 \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{X_2}} - \frac{1}{\sqrt{X_1}} \right]}$$

Burada;

P₁: Test eleği açıklığı (µm),

G: Öğütülebilirlik (g/devir),

X_1 : Besleme malının %80'inin geçtiği elek açıklığı (μm),

X_2 : Son üç periyotta elde edilen -P₁ ürünlerinin %80'inin geçtiği elek açıklığı (μm)

Araştırma sonunda elde edilen verilerden; G: 1.24 g/devir, X_1 : 196 μm
 X_2 : 2362 μm değerleri hesaplanmış ve yukarıda verilen ifadede yerine konarak
 W_i belirlenmiştir. Buna göre;

$$\text{İş Endeksi (}W_i\text{)} = \frac{44.5 \cdot 1.10}{(250)^{0.23} \cdot (1.24)^{0.82} \cdot 10 \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{196}} - \frac{1}{\sqrt{2362}} \right]}$$

$$= 22.66 \text{ kWh/ton}$$

olarak bulunmuştur. Doğal olarak bu sonuç Hafik Madentepe curufunun zor öğütülebilir özellik gösterdiğini ortaya koymuştur.

2.5. Metot

Hafik Madentepe curuflarından bakırın çözündürülmesi amacıyla sülfürik asit liçi, demir(III) sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ve oksijen basıncı altında amonyak liçi araştırmaları yapılmıştır.

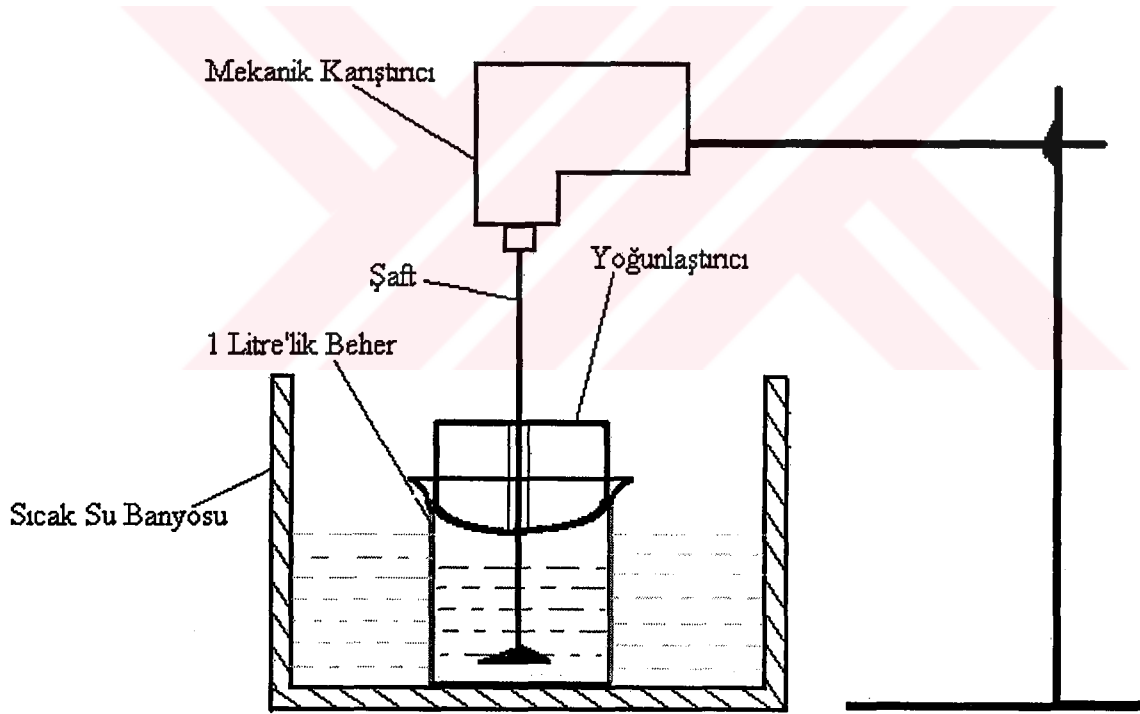
2.5.1. Asit Liçi Araştırmaları

Araştırmalarda 1 L hacimli beherler kullanılmıştır. Deneyler için önceden belirlenen asit derişiminde çözeltiler hazırlanmıştır. Her deney sonunda asit tüketimleri Bölüm 2.6.3.'de verilen yöntemle belirlenmiş ve çözünen bakır başına tüketilen asit miktarları hesaplanmıştır.

Araştırmalar, hassasiyeti ± 1.5 °C olan ve sıcaklığı 20-100 °C aralığında ayarlanabilen sıcak su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Liçing araştırmaları sırasında çözelti buharlaşmasından kaynaklanabilecek çözelti kayıplarını önlemek

için yoğunlaştırıcı bir dış bükey düzenek oluşturulmuştur. Karıştırma işlemi, mekanik karıştırıcıya monte edilen plastik kaplanmış bir milin ucuna sabitlenmiş pervane vasıtasıyla sağlanmıştır. Karıştırma hızı, çözelti içindeki katının tamamen hareket ettiği hız olan 400 devir/dakika olarak seçilmiştir.

Liç işlemi sonunda pülp vakum pompada süzölmüştür. Süzöntüleri 1 L hacme tamamlanmıştır. Çözeltilerin bakır ve demir analizleri AAS'de yapılmıştır. Liç kekleri ise 105 °C sıcaklığındaki etüvde kurutularak liç işlemleri sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Asit liçi deney düzenekleri Şekil 12'de verilmiştir.



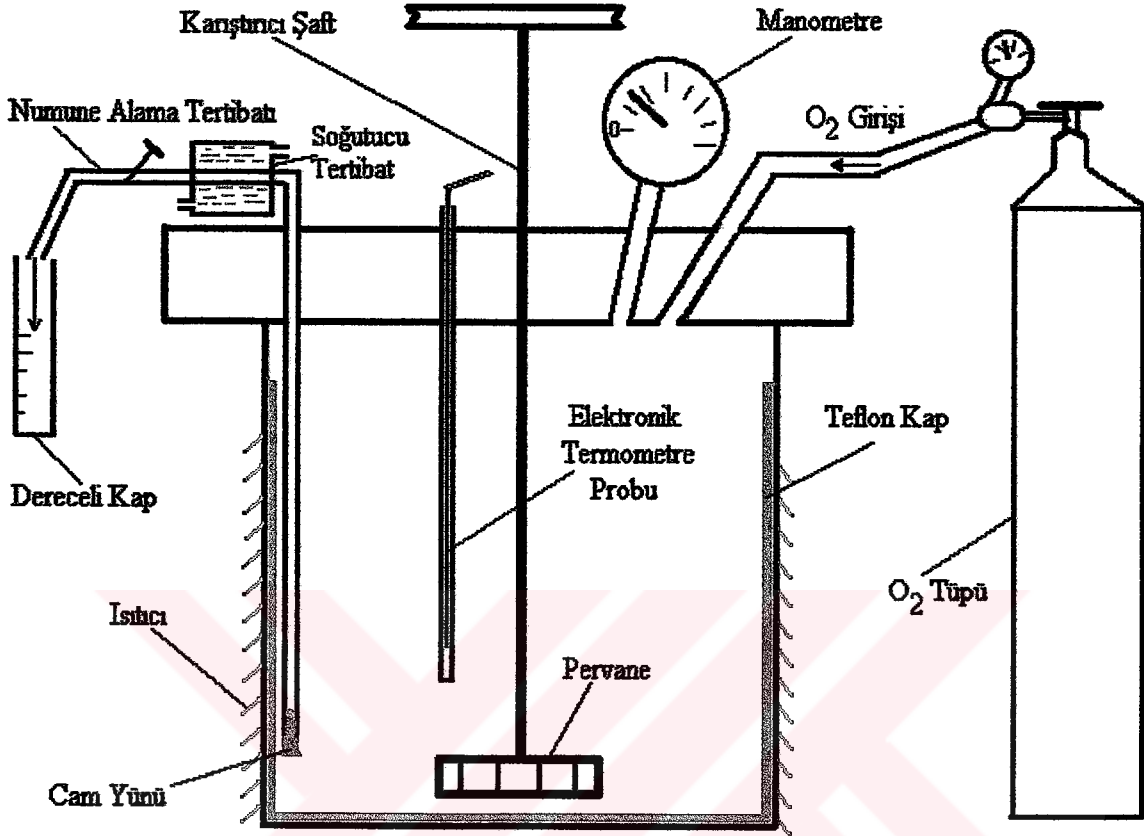
Şekil 12. Asit liçi deney düzenekinin şematik görünüşü

2.5.2. Asidik Demir (III) Sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) Liçi Araştırmaları

Araştırmalarda, asit liçi için kullanılan ve Şekil 12’de verilen aynı düzenek kullanılmıştır. Araştırmalar pH 1.5’de gerçekleştirilmiştir. pH H_2SO_4 kullanılarak ayarlanmıştır. Çözeltide bakır analizi Bölüm 2.6.1.’de verilen yöntemle, Fe^{+3} ve toplam Fe analizleri ise Bölüm 2.6.2.’de verilen yöntemlerle yapılmıştır. Ayrıca liç işlemleri sırasındaki ağırlık kaybı da belirlenmiştir.

2.5.3. Amonyak Liçi Araştırmaları

Amonyak liçi araştırmaları yerli yapım bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Araştırmalar çeşitli sıcaklık ve O_2 basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, otoklav çevresinde bulunan bir ısıtıcı vasıtasıyla sağlanmıştır. Sıcaklık kontrolü, otoklav içinde probu bulunan ve gerekli sıcaklığa ulaşıldıktan sonra ısıtıcının elektrik devresini otomatik olarak kesen bir elektronik termostat aracılığı ile sağlanmıştır. Karıştırma hızı 1500 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur. Liçing işlemi otoklav içine yerleştirilmiş teflon bir kap içerisinde yapılmıştır. Araştırmalarda her deneyde 400 mL hacminde çözelti kullanılmıştır. Deneyler kesintisiz yapılmıştır. Şekil 13’de amonyak liçi araştırmalarının gerçekleştirildiği deney düzeneği şematik görünüşü verilmiştir.



Şekil 13. Amonyak liç araştırmalarının gerçekleştirildiği deney düzeneği şematik görünüşü

Deneylere başlamadan önce liçing için kullanılan amonyak çözeltisinin pH'sı bir pH metre ile ölçülmüştür. Çeşitli zaman aralıklarında Şekil 13'de görülen, uç kısmına cam yünü yerleştirilmiş numune alma tertibatı vasıtasıyla liç çözeltisinden 15 mL liç çözeltisi alınarak bakır analizleri yapılmıştır. Liç sıcaklığının etkisi araştırmalarında, liç çözeltisi numune alma tertibatının üzerine yerleştirilmiş bir soğutucu düzeneğe soğutulmuş olarak alınmıştır. Ayrıca her deneyde liç işlemi sonunda meydana gelen ağırlık kaybı oranı belirlenmiştir. Bakır analizleri Bölüm 2.6.1.'de verilen yöntemle yapılmıştır.

2.6. Analizlerin Yapılışı

2.6.1. Bakır Analizleri Yapılışı

Asit liçi ile asidik demir (III) sülfat liçinde bakır analizleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır;

Vakum pompada süzülerek 1 L hacme tamamlanan liç çözeltilerinden 1 ve 10 mL alınmış ve 100 mL hacmindeki balon jodelere konularak seyreltilmiştir. Seyreltme çözeltisi olarak 0.3 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Daha sonra, AAS'de bakır analizleri yapılmıştır. Bakır çözünme verimleri aşağıdaki ifadeden hesaplanmıştır;

$$\text{Cu Çözünme Verimi \%} = \frac{K \times T \times L}{Z \times (M / 100)} \times 100$$

Burada;

K : AAS'de belirlenen Cu değeri (mg/L)

T : Balon jodenin hacmi (L)

L : Seyreltme faktörü $\left(\frac{\text{Ana çözelti miktarı (L, mL)}}{\text{Analizi için alınan çözelti miktarı (L, mL)}} \right)$

Z : Liçing araştırmalarında kullanılan numune miktarı (mg)

M : Liçing araştırmalarında kullanılan numunenin Cu tenörü (%)

Amonyak liçinde bakır analizleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır;

Çeşitli zaman aralıklarında, liç çözeltilerinde 15 mL alınan çözelti numunesi 100 mL hacmindeki balon jodelere boşaltılmıştır. Daha sonra, derişik HCl ile çözelti numunesinin pH'sı düşürülerek 100 mL hacme saf su ile tamamlanmıştır. Çözeltinin gerekli seyreltmeleri yapılarak AAS'de Cu analizleri yapılmıştır. Bakır çözünme verimleri aşağıdaki ifadeden hesaplanmıştır;

$$X_{M,i} = \frac{\left(V - \sum_{i=1}^{i-1} v_i \right) C_{M,i} + \sum_{i=1}^{i-1} v_i C_{M,i}}{m(c_M / 100)} \times 100$$

Burada;

$X_{M,i}$: Ortamdan alınan i. numune için Cu verimi (%)

V: Çözeltinin başlangıç hacmi (L)

v_i : Çözeltiden alınan i. numunenin miktarı (L)

$C_{M,i}$: Çözeltiden alınan i. numunedeki Cu derişimi (mg/L)

m : Liç deneyinde kullanılan curuf miktarı (mg)

C_M : Liç deneyinde kullanılan curuf içindeki Cu tenörü (%)

2.6.2. Demir Analizlerinin Yapılışı

Asit liç ve asidik demir(III) sülfat liç araştırmalarında çözeltideki Fe^{+3} analizi için; vakum pompada süzülerek 1 L hacme tamamlanan ana liç çözeltilerinden 250 mL hacmindeki bir erlene 10 mL alınmıştır. Alınan çözelti 50 mL saf su kullanılarak seyreltilmiştir. Daha sonra, çözeltinin pH'sı 2 M sodyum asetat çözeltisi ile pH 2-2.5 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Erlendeki çözelti içine indikatör olarak 1 mL sülfosalisilikasit ilave edilmiştir. Oluşan kırmızı renk kaybolana kadar 0.1 M EDTA çözeltisi ile titrasyonu yapılmıştır. 1 mL EDTA 5.585 mg Fe^{+3} ile kompleks oluşturmaktadır. Çözeltideki Fe^{+3} miktarı aşağıdaki ifade yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\text{Liç çözeltisindeki } Fe^{+3} \text{ miktarı (mg)} = 5.585 \times N \times L$$

Burada;

N : Tüketilen EDTA miktarı (mL)

L : Seyreltme faktörü

Toplam demir analizi için 1 L hacime tamamlanmış ana çözeltiden 250 mL hacmindeki bir erlene 5 mL alınmıştır. Alınan çözeltiye, 50 mL saf su ve çözelti

içinde bulunabilecek Fe^{+2} 'yi Fe^{+3} 'e yükseltgemesi için bir 5 mL HNO_3 ilave edilerek "hot plate" üzerinde ısıtılmıştır. Isıtma işlemi $100\text{ }^{\circ}C$ 'de 1 saat süreyle yapılmıştır. Çözelti soğutularak yukarıda belirtilen şekilde Fe^{+3} miktarı hesaplanmıştır. Hesaplanan değer, çözeltideki toplam demir miktarını vermektedir. Çözeltilerdeki Fe^{+2} miktarları ise toplam demir miktarından Fe^{+3} miktarının çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

2.6.3. Asit Tüketiminin Belirlenmesi

Ana çözeltilerden alınan 5 mL çözelti, 250 mL hacmindeki erlene konmuştur. Çözeltiye 0.5 g KI eklenerek kahverengi-sarı renk oluşana kadar beklenmiştir. Daha sonra, çözeltinin rengi pembemsi beyaz olana kadar sodyum tiyosülfat çözeltisinden eklenmiştir. Çözeltiye indikatör olarak metil oranj-metilen mavisi damlatılmıştır. Pembe renk alan çözeltinin rengi yeşil renk olana kadar 0.5 N NaOH çözeltisi ile titrasyonu yapılmıştır. Çözeltide bulunan serbest asit miktarı aşağıdaki ifadede hesaplanmıştır;

$$\text{Serbest asit miktarı (g } H_2SO_4 / L) = \frac{N_{NaOH} \times A \times 49}{Z}$$

Burada;

N_{NaOH} : NaOH çözeltisinin normalitesi

A : Tüketilen NaOH miktarı (mL)

Z : Ana çözeltilerden analiz için alınan numune miktarı alınan (mL)

3. ZENGİNLEŞTİRME ARAŞTIRMALARI

Hafik Madentepe curuflarından bakırın çözüldürülmesi araştırmaları kapsamında H_2SO_4 , asidik demir(III) sülfat liçi ve oksijen basıncı altında otoklavda NH_3 çalışmaları yapılmıştır.

3.1. H_2SO_4 Liçi Araştırmaları

H_2SO_4 liçi araştırmaları kapsamında; asit derişiminin, sıcaklığın ve tane boyutu dağılımının bakır çözüldürülmesine etkileri incelenmiştir. Araştırmalar sırasında curuftan çözüldürülen bakır ve demir ile birlikte, işlem sırasında tüketilen asit (çözüldürülen ton bakır başına) ve curuftan gerçekleşen toplam çözüldürme (% ağırlık kaybı) miktarları takip edilmiştir.

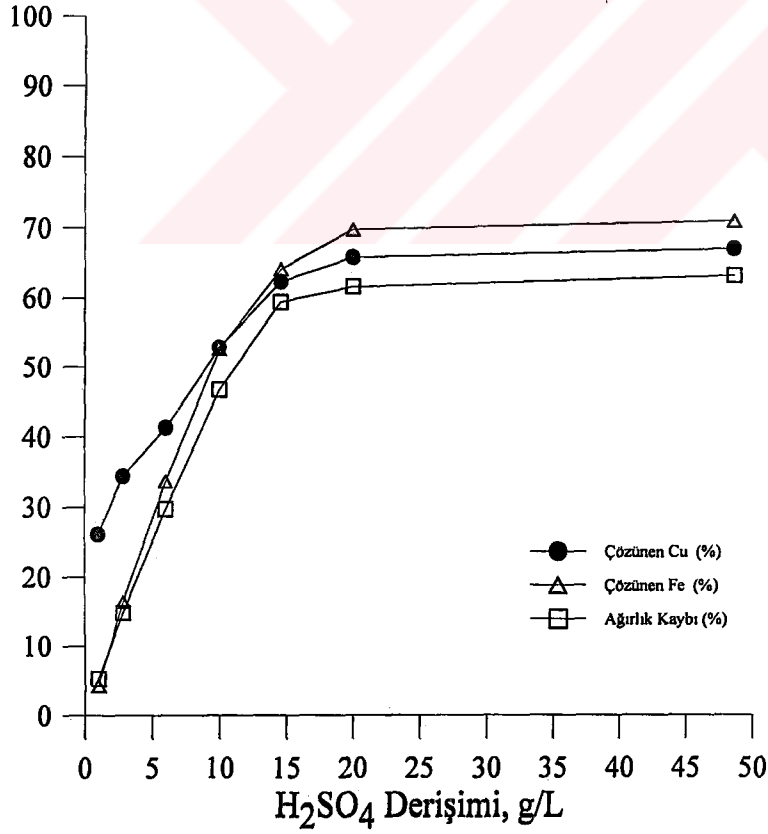
3.1.1. Asit Liçine Asit Derişiminin Etkisi

Asit derişiminin etkisi araştırmaları; 1, 2.82, 6, 10, 14.58, 20, 48.66 g H_2SO_4/L derişimlerinde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesintisiz olarak 8 saat süreyle yapılmıştır. Elde edilen bulgular Çizelge 6 ve Şekil 14'de verilmiştir.

Çizelge 6. Asit Derişiminin Etkisi (Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50,

Sıcaklık: 25 °C, Liç süresi: 8 saat)

Asit Derişimi (g H ₂ SO ₄ /L)	Ağırlık Kaybı (%)	Liçing Ortamında Asit Tüketimi (%)	Asit Tüketimi (ton H ₂ SO ₄ /ton Çözünen Bakır)	Çözünen (%)	
				Cu	Fe
1.0	5.30	100.0	7.31	26.15	4.27
2.82	14.80	65.96	10.33	34.40	16.37
6.0	29.70	52.00	14.47	41.22	33.66
10.0	46.70	42.40	15.36	52.77	52.53
14.58	59.40	48.42	21.66	62.31	64.09
20.0	61.60	38.90	22.61	65.77	69.71
48.66	63.20	26.88	26.02	66.99	70.95



Şekil 14. Asit derişiminin etkisi

(Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, Sıcaklık: 25 °C, Liç süresi: 8 saat)

8 saatlik bir liç işlemi sonunda elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür:

- i) Asit derişimi arttıkça; ağırlık kaybı, bakır ve demir çözünmesi de artmaktadır. 1 g H₂SO₄ /L derişiminde %26.15 bakır çözündürülürken 20 g H₂SO₄/L derişiminde ise çözündürme %65.77'ye ulaşmaktadır.
- ii) Belirli bir asit derişiminden sonra asit derişiminin bakır çözünmesine etkisinin giderek azaldığı görülmektedir (1 g H₂SO₄/L derişiminden 20 g H₂SO₄/L derişimine kadar bakır çözünmesi hızla artmakta, 20 g H₂SO₄/L derişiminden daha yüksek asit derişimlerinde bakır çözündürülmesi çok az etkilenmektedir).
- iii) Bulgular aşıit liçi araştırmalarında diğer incelenen parametrelerde 50 g H₂SO₄/L derişimindeki asit çözeltilerinin kullanılmasının uygun olacağını ortaya koymaktadır.

3.1.2. Asit Liçine Liç Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi

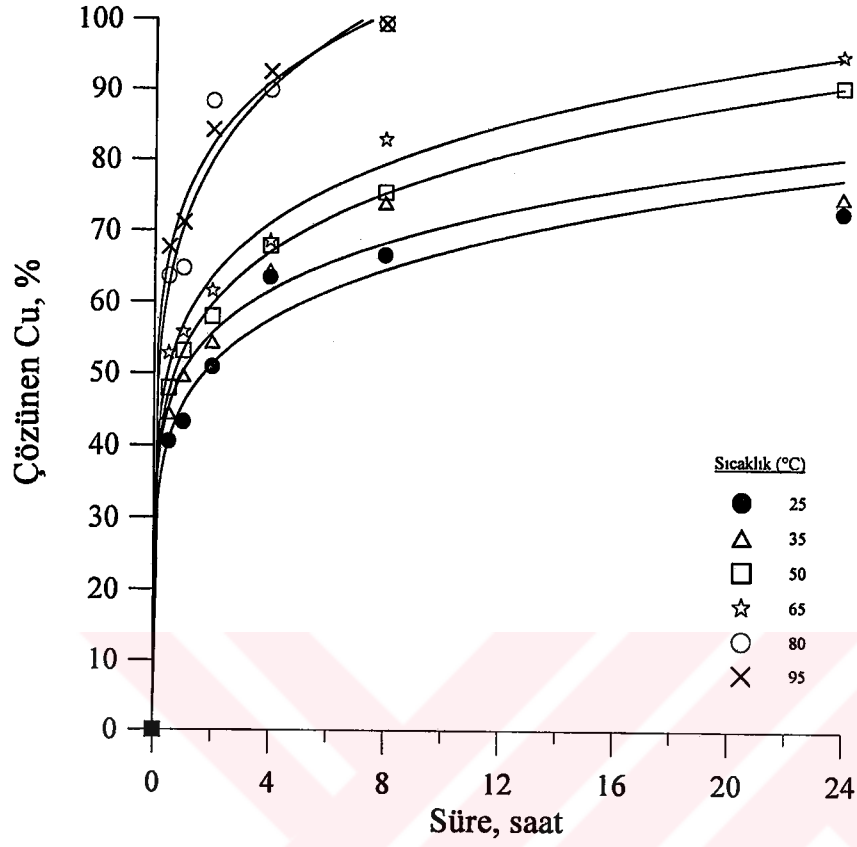
Araştırmalar, çeşitli sıcaklık ve sürelerde -100 µm tane boyutunda yapılmıştır. Liç sıcaklığı; 25, 35, 50, 65, 80 ve suyun kaynama sıcaklığı olan 95 °C'da gerçekleştirilmiştir. Liç süresi; 0.5, 1, 2, 4, 8, 24 saat olarak ayrı ayrı incelenmiştir (80 °C ve 95 °C da çözündürülen bakır miktarı yüksek olduğundan 24 saat liç süresi incelenmesine gerek duyulmamıştır). Deneyler kesintili olarak yapılmıştır. Her koşulda; ağırlık kaybı, asit tüketimi, çözünen bakır ve demir miktarları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7 ve Şekil 15, 16 ve 17'de verilmiştir.

Çizelge 7. Asit Liçine Liç Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi (Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50)

Süre (saat)	25				35				50			
	Ağırlık Kaybı (%)	Asit(*) Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)
0.5	49.60	21.51	40.52	58.67	59.30	26.52	44.37	69.08	62.60	31.61	47.85	72.60
1	54.70	23.36	43.20	62.90	60.50	28.65	49.59	70.18	65.00	29.37	53.07	72.67
2	58.70	24.29	50.84	67.39	60.81	26.79	54.32	71.50	65.20	27.3	57.93	72.76
4	61.30	25.42	63.46	70.85	62.70	26.52	64.378	74.03	68.00	26.06	67.86	75.13
8	63.20	26.18	66.58	70.96	66.60	27.04	73.90	74.42	68.70	23.76	75.39	74.32
24	65.70	28.11	72.63	72.42	68.10	27.56	74.82	77.62	70.70	24.25	90.56	76.56

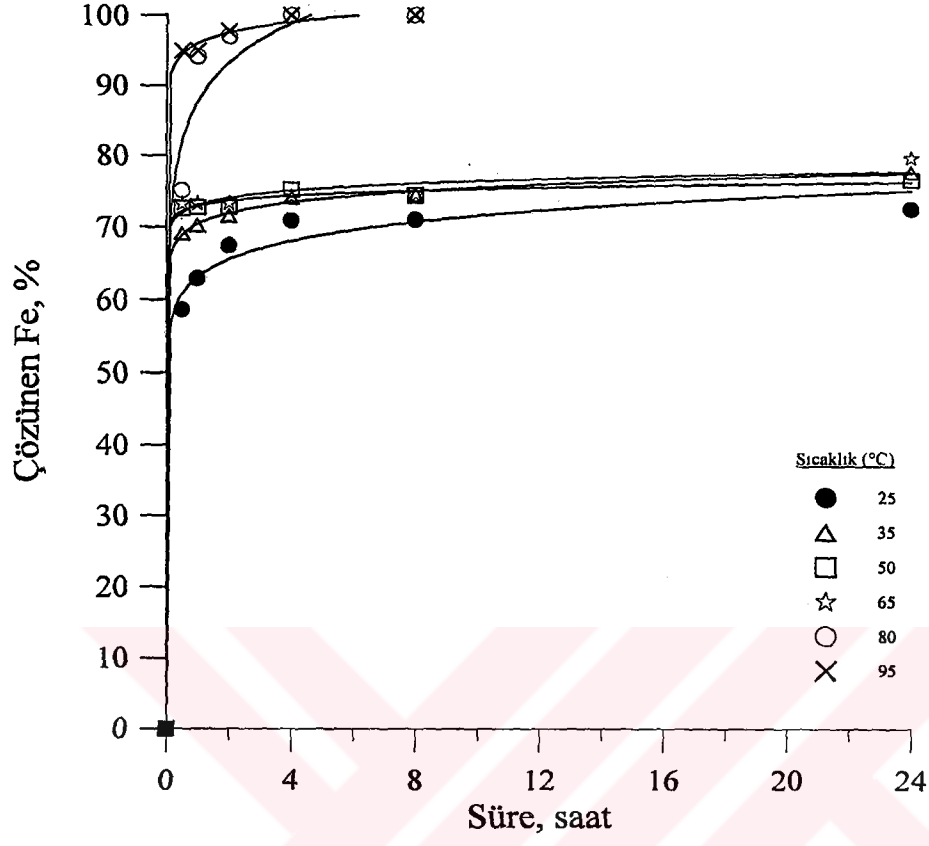
Süre (saat)	65				80				95			
	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)
0.5	65.1	30.90	52.73	73.13	67.20	22.69	63.57	75.08	68.70	21.45	67.66	94.92
1	66.4	30.91	55.76	73.16	68.50	24.61	64.70	94.07	70.00	22.70	71.10	94.92
2	68	28.84	61.55	73.17	69.10	20.53	88.22	96.94	70.50	21.98	84.10	97.71
4	69.3	26.65	68.50	74.16	70.40	23.00	89.83	100.00	71.60	22.33	92.53	100.00
8	70.2	22.22	82.85	74.45	71.90	23.68	99.39	100.00	73.10	23.86	99.39	100.00
24	72.9	26.20	95.05	79.61								

(*) Çözünen ton bakır başına tüketilen ton H₂SO₄ miktarı



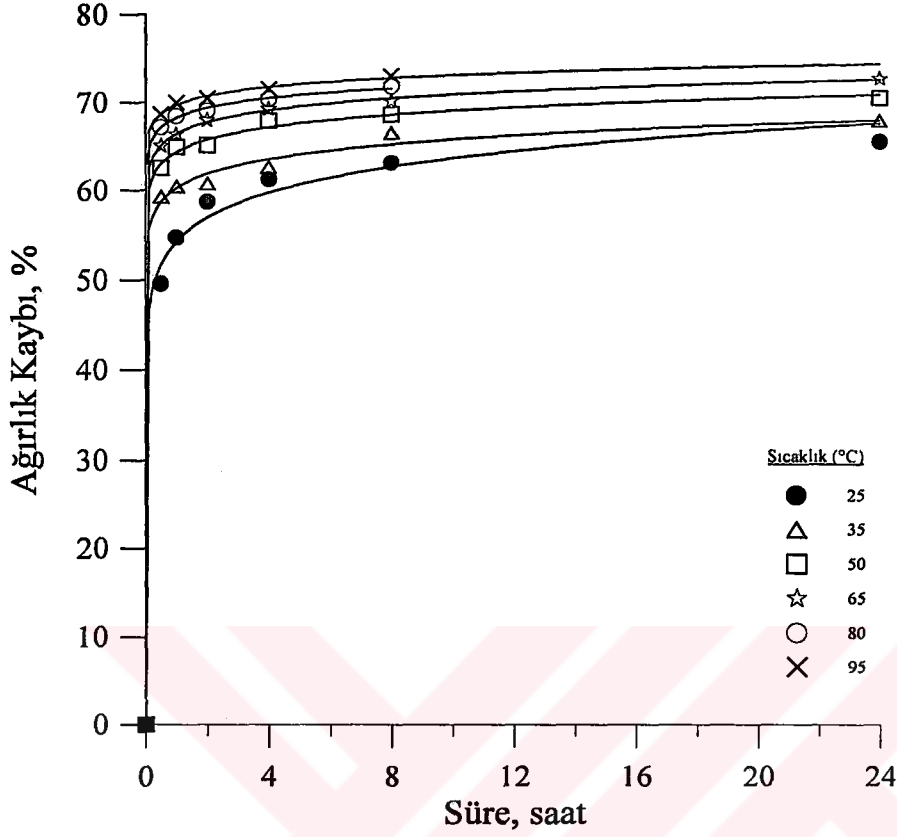
Şekil 15. Asit liçine sıcaklık ve sürenin etkisi, bakır çözünmesi

(Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/50)



Şekil 16. Asit liçine sıcaklık ve sürenin etkisi, demir çözünmesi

(Tane boyutu: $-100 \mu\text{m}$, Katı/sıvı oranı: 1/50)



Şekil 17. Asit liçine sıcaklık ve sürenin etkisi, ağırlık kaybı

(Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/50)

Bulgular aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- i) Liç sıcaklığı arttıkça; bakır ve demirin çözünme hızı ve ağırlık kaybı artmaktadır. 25 °C liç sıcaklığında 1 saatlik bir liç süresi sonunda bakırın %43.20'si, demirin de %62.90'ı çözünürken 95 °C'da ise bakırın %71.10'u demirinde %94.92'si çözünmektedir,
- ii) Liç başlangıcında hızlı bir bakır ve demir çözünmesi gözlenmekte ve liç süresi arttıkça, bakır ve demir çözünmesi azalan bir hızda devam ederek artmaktadır.

3.1.3. Asit Liçine Tane Boyutunun Etkisi.

Şekil 9'daki numune hazırlama akım şemasında görüldüğü üzere -250 µm tane boyutuna indirilen curuf numunesi; -250 +160, -160 +100, -100 +75, -75 +45 ve -45 µm fraksiyonlarına kuru eleme işlemleriyle ayrılmıştır. Elek analizi sonuçları ve her bir fraksiyona ait bakır ve demir tenörleri Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8. Fraksiyonlarına Ayrılmış -250 µm Tane Boyutu Dağılımı ve Her Bir Fraksiyona Ait Bakır ve Demir Tenörleri.

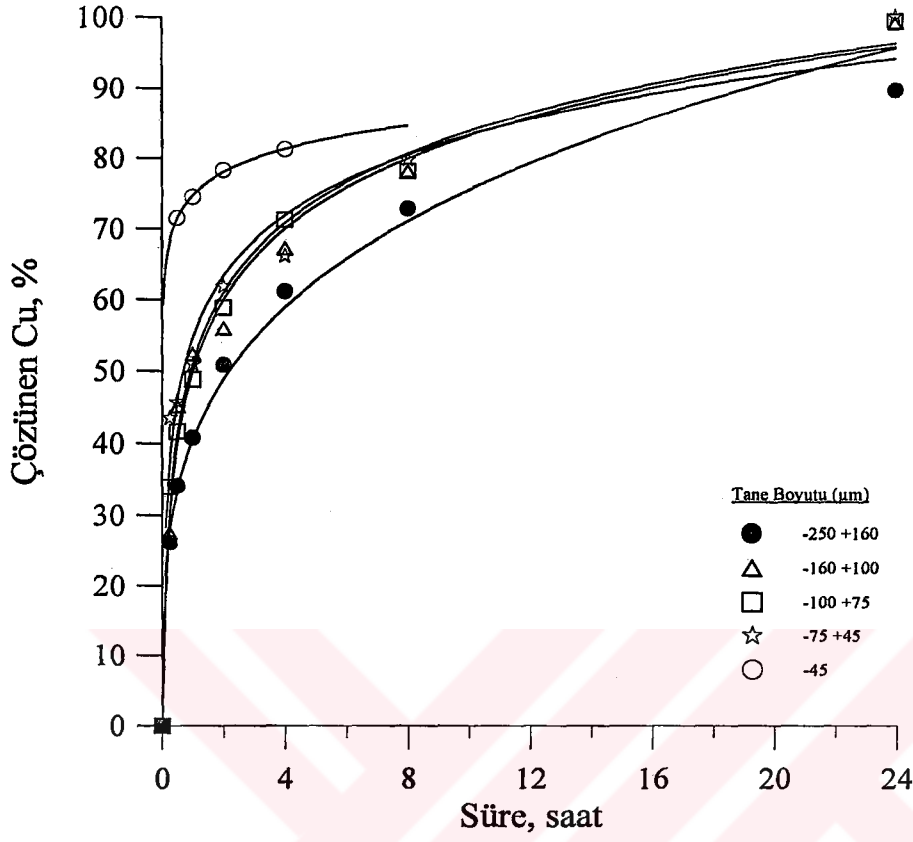
Tane Boyutu (µm)	Miktar (%)	(%) K.E.A	% Cu	% Fe
-250 +160	22.54	100	2.41	33.33
-160 +100	21.75	77.46	2.22	32.73
-100 +75	8.52	55.71	2.50	30.63
-75 +45	13.86	47.19	2.30	30.52
-45	33.33	33.33	2.66	32.15
Toplam	100.00		2.44	32.19

Değişik tane boyutu aralıklarında hazırlanmış numuneler üzerinde asit liçi araştırmaları yapılmıştır. Araştırmalar 95 °C'da çeşitli sürelerde (15 dak., 30 dak., 1, 2, 4, 8, 24 saat) gerçekleştirilmiştir. -45 µm fraksiyonuna 24 saatten önce tamamen çözünebileceği düşünüldüğünden 8 saate kadar olan sürelerde liç işlemi uygulanmıştır. Deneyle kesintili olarak yapılmıştır. Deneyle sonunda elde edilen ağırlık kaybı, asit tüketimi, çözünen bakır ve demir miktarları sonuçları Çizelge 9 ve Şekil 18, 19 ve 20'de verilmiştir.

Çizelge 9. Asit Liçine Tane Boyutunun Etkisi (Katı/sıvı oranı: 1/50, Liç sıcaklığı: 95 °C)

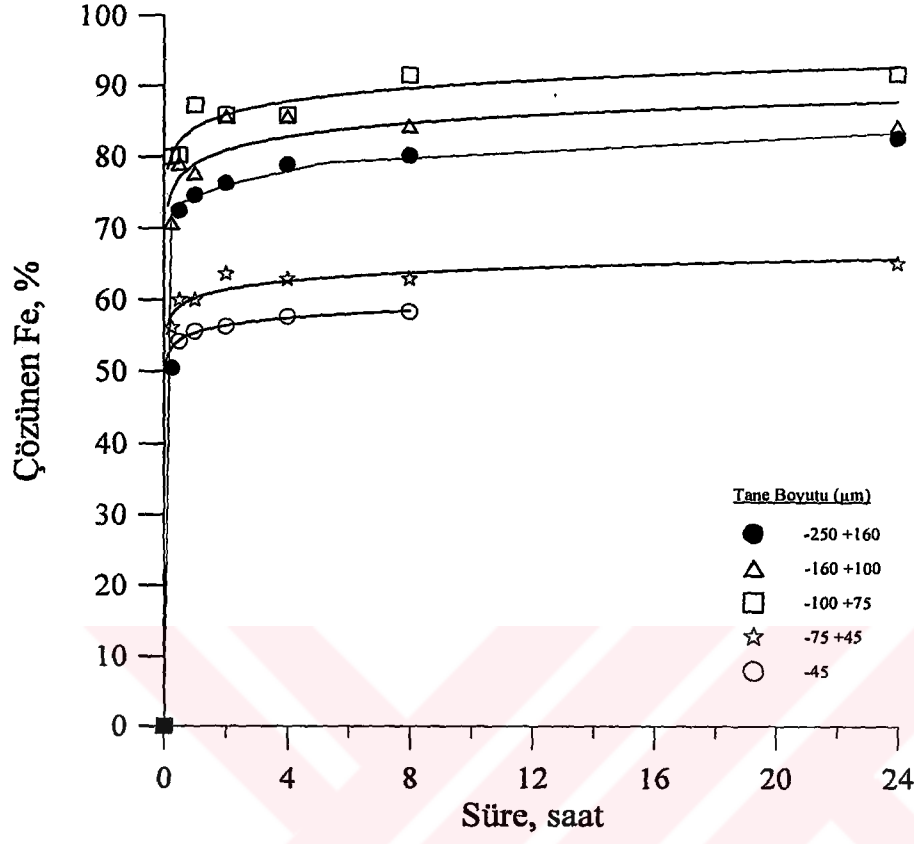
Tane Boyutu (μm)	-250 +160						-160 +100						-100 +75					
	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)		
Süre (saat)																		
0.25	61.00	12.576	26.14	50.41	56.90	13.54	27.48	70.75	64.40	17.35	34.00	80.00						
0.5	66.90	16.401	34.09	72.42	67.00	14.14	45.09	79.01	66.90	21.67	41.60	80.23						
1	67.70	19.600	40.74	74.61	68.60	22.50	52.30	77.70	68.60	25.42	48.80	87.25						
2	69.80	19.631	50.72	76.29	69.00	19.36	55.86	85.61	69.60	28.54	58.80	85.84						
4	71.40	21.000	61.11	78.87	71.20	20.11	67.18	85.61	71.10	34.56	71.20	85.84						
8	72.30	22.436	72.75	80.16	72.30	24.79	78.11	84.30	72.30	25.73	78.12	91.49						
24	74.30	27.642	89.63	82.58	74.30	31.45	99.10	84.20	74.40	32.69	99.39	91.66						

Tane Boyutu (μm)	-75 +45						-45					
	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Asit Tüketimi	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)
Süre (saat)												
0.25	64.80	22.73	43.48	56.06								
0.5	67.50	19.44	45.65	59.96	67.60	20.98	71.43	54.15				
1	68.70	23.40	50.87	59.96	68.80	16.78	74.44	55.55				
2	69.50	27.31	61.74	63.63	69.60	22.23	78.20	56.24				
4	70.05	22.06	66.09	62.91	70.50	24.81	81.20	57.64				
8	71.70	26.22	79.69	62.94	73.20	28.66	91.35	58.32				
24	74.70	30.67	100.00	65.07								



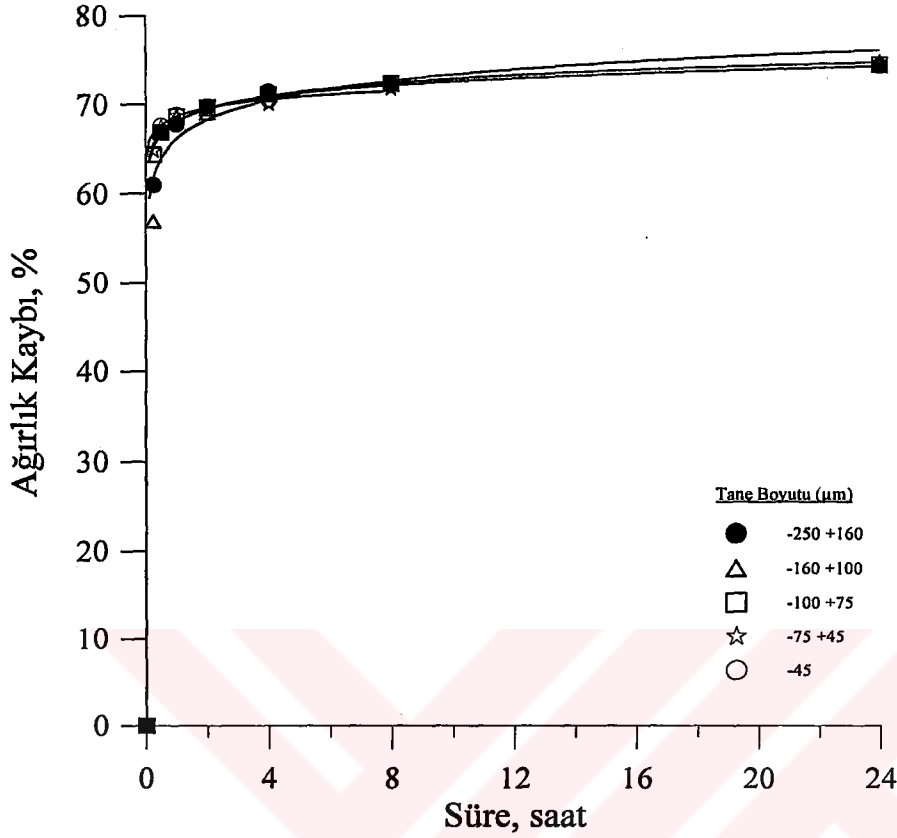
Şekil 18. Asit liçine tane boyutunun ve liç süresinin etkisi, bakır çözünmesi

(Kati/sıvı oranı: 1/50, Liç sıcaklığı: 95 C°)



Şekil 19. Asit liçine tane boyutu ve liç süresi etkisi, demir çözünmesi

(Kati/sıvı oranı: 1/50, liç sıcaklığı: 95 C°)



Şekil 20. Asit liçine tane boyutu ve liç süresinin etkisi, ağırlık kaybı

(Kati/sıvı oranı: 1/50, Liç sıcaklığı :95 C°)

Bulgular aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- i) Tane boyutu küçüldükçe bakır ve demir çözünme hızı artmaktadır. 8 saatlik bir liç süresinin sonunda -45 µm tane boyutunda bakır çözünme verimi %91.35 iken -250 +160 µm tane boyutunda %72.75 olarak gerçekleşmektedir,
- ii) Liç başlangıcında, hızlı bir bakır ve demir çözünmesi gözlenmekte ve liç süresi ilerledikçe, bakır ve demir çözünmesi azalan bir hızda devam etmektedir,
- iii) -45 µm tane boyutunda demir çözünmesi diğer tane boyutlarına göre düşük olarak gerçekleşmiştir. Bu durum mümkün olmamakla birlikte beklentilere terstir. Ancak yapılan tekrar deneylerinde de aynı sonuçlar bulunmuştur.

3.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi Araştırmaları

Asidik demir(III) sülfat liçi araştırmaları; $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltileri ile sülfürik asitli ortamda $pH=1.5$ 'da yapılmıştır. Demir(III) sülfat liçing araştırmalarında, curufun asitte çözünme etkisini kontrol etmek ve asitte çözüneni en aza indirmek ve ayrıca ferrik iyonlarının hidrolize olmasını önlemek için $pH 1.5$ seçilmiştir. Yine, pH 'ı sabit tutmak için her aşamada ilave edilen asit miktarından hareketle bu işlemler sırasında ne kadar asit tüketildiği de dikkate alınmıştır. Demir(III) sülfat liçi araştırmaları kapsamında; liç sıcaklığı, tane boyutu dağılımı, ferrik iyonları derişimi ve katı/sıvı oranının etkisi parametreleri incelenmiştir. Deneyle kesintisiz olarak yapılmıştır. Liç işlemleri sırasında curuftan çözüldürülen bakır ve demir miktarları ile toplam çözüldürme incelenmiştir.

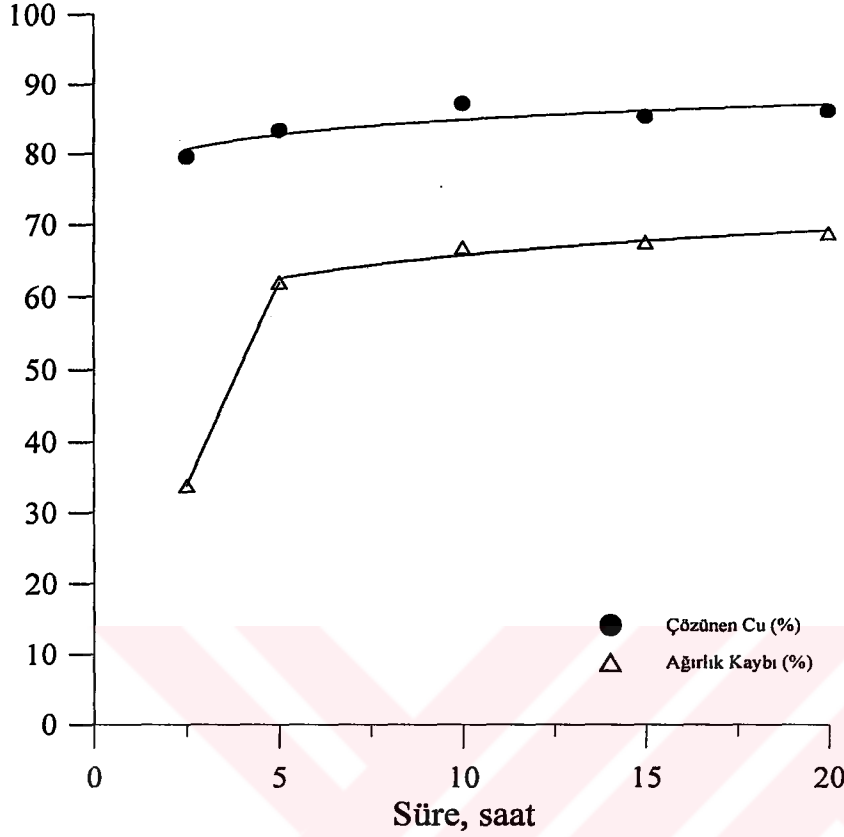
3.2.1. Demir(III) Sülfat Derişiminin Etkisi

Araştırmalarda, çeşitli derişimlerde $Fe_2(SO_4)_3$ kullanılmıştır. Demir(III) sülfat Merck olup ağırlıkça %22.76 Fe^{+3} içermektedir. Deneyle $95\text{ }^{\circ}C$ sıcaklığında 4 saat süre ile 1/50 katı/sıvı oranında gerçekleştirilmiştir. Deneyle kesintisiz yapılmıştır. Elde edilen bakır çözünmesi ve ağırlık kayıpları Çizelge 10' ve Şekil 21'de verilmiştir.

Çizelge 10. Demir(III) Sülfat Derişiminin Etkisi

(Katı/sıvı oranı: 1/50, Liç sıcaklığı: $95\text{ }^{\circ}C$, Liç süresi: 4 saat)

$Fe_2(SO_4)_3$ Derişimi (g/L)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)
2.5	79.51	33.80
5	83.33	62.00
10	87.16	66.80
15	85.24	67.50
20	86.01	68.70



Şekil 21. Demir(III) sülfat derişiminin etkisi

(Kati/sıvı oranı: 1/50, Liç sıcaklığı: 95 °C, Liç süresi: 4 saat)

Çizelge 10 ve Şekil 21'den görüleceği gibi; 2.5 g/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişiminden 10 g/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimine kadar bakır çözünme hızlıdır. 2.5 g/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişiminde bakır çözünmesi %79.51 iken, 10 g/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişiminde ise %87.16 olmuştur. Bu değerden sonra bakır çözünme hızında fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Ağırlık kaybı ile çözündürülen bakır arasında 5 g/L Demir(III) sülfat derişimine kadar ağırlık kaybında önemli bir artış görülmekte olup etkili bir demir çözünmesinin meydana geldiği görülmektedir. Daha yüksek demir(III) sülfat derişiminde ise çözündürülen bakır ile ağırlık kaybı arasında paralel bir ilişki gözlemlenmektedir.

3.2.2. Demir(III) Sulfat Liçine Tane Boyutunun Etkisi

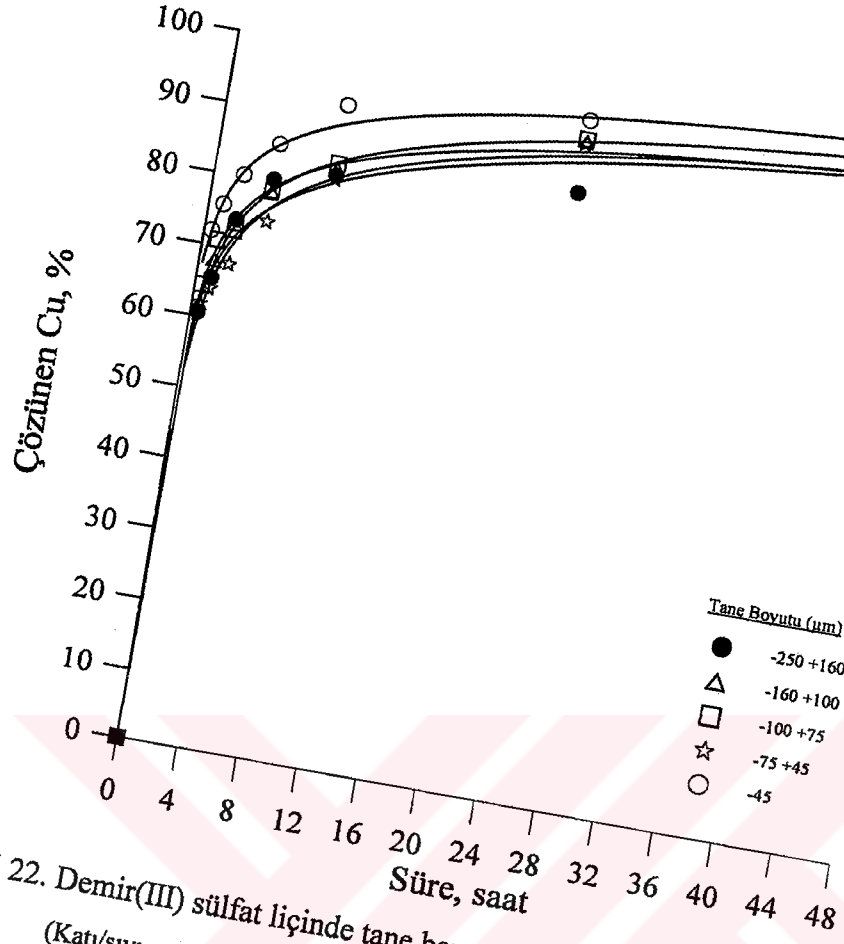
Araştırmalarda; -250 +160, -160 +100, -100 +75, -75 +45 ve -45 μm tane boyutları kullanılmıştır. Deneyler; 10 g/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişiminde, 65 $^\circ\text{C}$ sıcaklığında, 1/50 katı/sıvı oranında ve çeşitli sürelerde (0.5, 1, 2, 4, 8, 24, 48 saat) gerçekteştirilmiştir. Deneyler kesintili olarak yapılmıştır. Elde edilen ağırlık kaybı, çözünen bakır ve demir miktarları sonuçları Çizelge 11 ve Şekil 22, 23 ve 24'de verilmiştir.



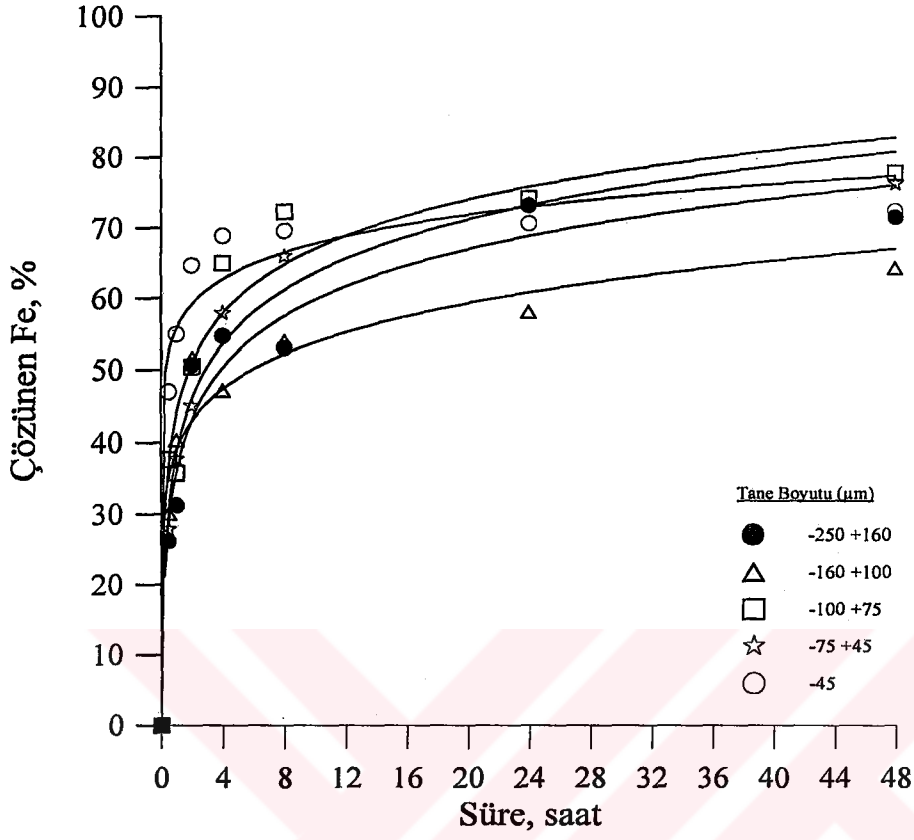
Çizelge 11.Demir(III) Sülfat Liçine Tane boyutunun Etkisi (Katı/sıvı oranı:1/50, Liç sıcaklığı: 65 °C)

Tane Boyutu (μm)	-250 +160			-160 +100			-100 +75			
	Süre (saat)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)
0.5		31.30	60.52	26.19	29.80	61.82	30.1	33.60	64.33	37.62
1		31.60	65.45	31.22	39.30	67.93	40.33	31.60	70.71	35.79
2		47.70	73.89	50.65	45.40	73.27	51.58	47.50	72.45	50.38
4		49.60	80.22	54.67	47.10	78.61	47.15	57.80	78.55	64.98
8		51.80	82.34	52.99	53.70	83.19	53.96	64.90	83.96	72.26
24		64.10	85.86	73.12	55.90	93.12	58.05	65.00	93.44	74.09
48		65.90	96.41	71.44	60.90	99.22	64.23	65.80	95.48	77.75

Tane Boyutu (μm)	-75 +45			-45			
	Süre (saat)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)
0.5		28.20	61.83	27.86	44.80	71.91	46.94
1		34.90	64.03	37.75	51.00	75.73	54.93
2		42.10	67.71	45.06	60.60	80.19	64.67
4		53.70	74.34	57.87	62.70	85.28	68.86
8		59.10	81.77	65.93	64.10	92.28	69.55
24		66.60	92.74	73.24	66.30	96.1	70.58
48		67.20	97.15	76.19	66.80	99.91	72.32



Şekil 22. Demir(III) sülfat liçinde tane boyutunun bakır çözünmesine etkisi
(Kati/sıvı oranı: 1/50, Liç sıcaklığı: 65 °C)



Şekil 23. Demir(III) sülfat liçinde tane boyutunun demir çözünmesine etkisi
(Kati/sıvı oranı: 1/50, Liç sıcaklığı: 65 °C)

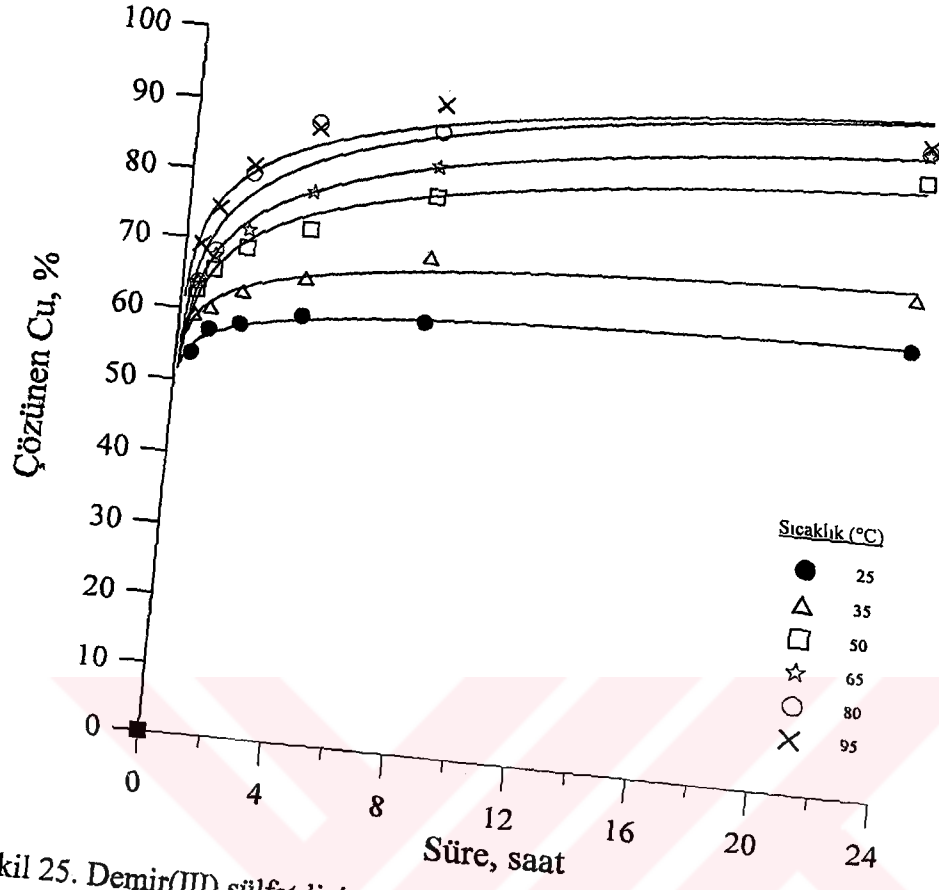
3.2.3. Demir(III) Sulfat Liçine Sıcaklık ve Süresinin Etkisi

Araştırmalar çeşitli sıcaklık ve sürelerde -100 µm tane boyutunda Şekil 12'de verilen düzenekte yapılmıştır. Liç sıcaklığı; 20, 35, 50, 65, 80 ve suyun kaynama sıcaklığı olan 95 °C'da gerçekleştirilmiştir. Liç süresi 0.5, 1, 2, 4, 8, 24 saat olarak ayrı ayrı incelenmiştir. Deneyler 35 °C ve 65 °C'dekiler dışında kesintili olarak yapılmıştır. 35 ve 65 °C'da sıcaklığın etkisinin daha iyi takip edilmesi amacıyla ara noktaları ortaya koymak için daha sonra kesintisiz yapılmıştır. Elde edilen ağırlık kaybı, çözünen bakır ve demir miktarları sonuçları Çizelge 12 ve Şekil 25, 26 ve 27'de verilmiştir.

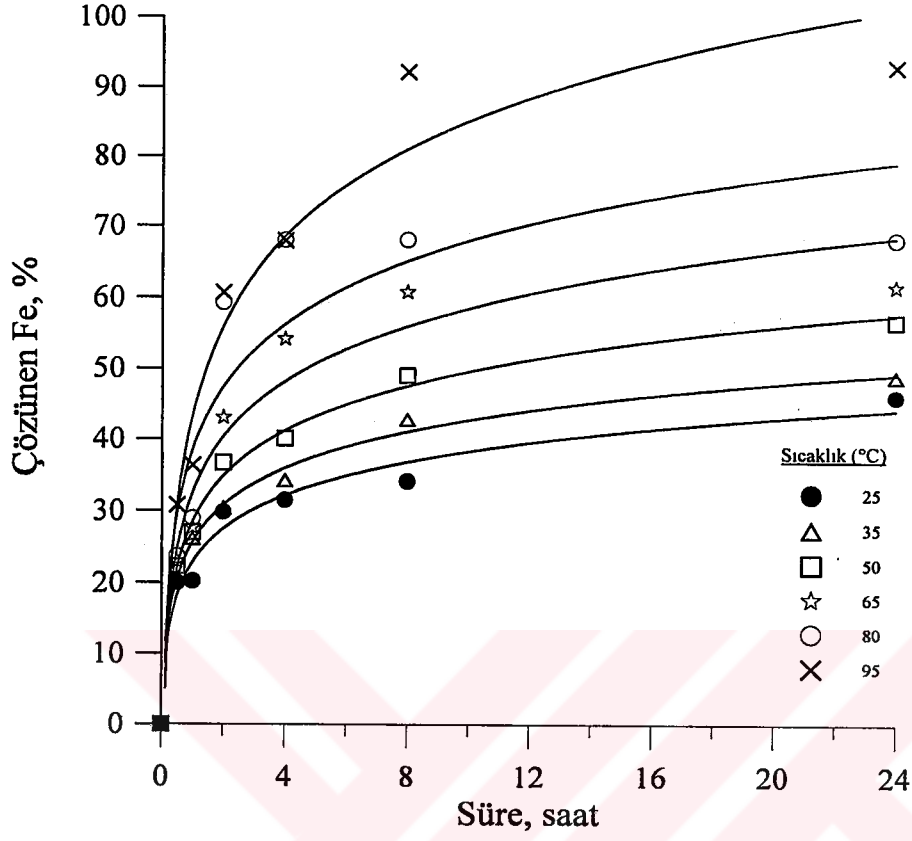


Çizelge 12. Demir(III) Sülfat Liçine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi (Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, Fe₂(SO₄)₃ derişimi: 10 g/L)

Sıcaklık °C	25						35						50					
	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Asit Tüketimi (g)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Asit Tüketimi (g)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Asit Tüketimi (g)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Asit Tüketimi (g)		
Süre (saat)																		
0.5	20.50	53.90	20.00	0.619		59.25	20.68	1.120	32.00	62.69	22.24	1.284						
1	26.00	57.34	20.21	0.805		60.4	26.13	1.312	31.70	65.75	26.98	1.538						
2	31.10	58.49	29.76	0.806		63.07	30.35	1.569	33.00	69.19	36.64	1.728						
4	35.00	60.40	31.47	1.136		65.75	34.20	1.660	38.30	72.63	40.06	2.250						
8	35.10	61.16	34.09	1.137		70.34	42.75	1.661	54.80	79.13	49.00	2.250						
24	46.10	63.84	46.00	1.137	56.10	71.10	48.84	1.661	63.70	87.92	56.62	2.250						
Sıcaklık °C	65						80						95					
	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Asit Tüketimi (g)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Asit Tüketimi (g)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Asit Tüketimi (g)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Çözünen Fe (%)	Asit Tüketimi (g)		
Süre (saat)																		
0.5		63.84	22.88	1.700	27.10	63.84	23.67	2.241	50.60	69.16	30.75	2.709						
1		67.75	27.59	2.250	30.30	68.43	28.89	2.320	63.90	74.54	36.26	2.788						
2		71.71	43.00	2.455	61.60	79.89	59.27	2.578	64.00	81.04	60.64	3.001						
4		78.03	54.12	2.510	65.90	87.90	67.94	2.843	66.80	87.16	67.88	3.160						
8		83.33	60.73	2.510	66.10	88.30	68.00	2.843	67.20	92.13	92.13	3.160						
24	68.00	91.74	61.55	2.510	68.40	92.13	68.05	2.843	68.50	92.89	92.89	3.160						

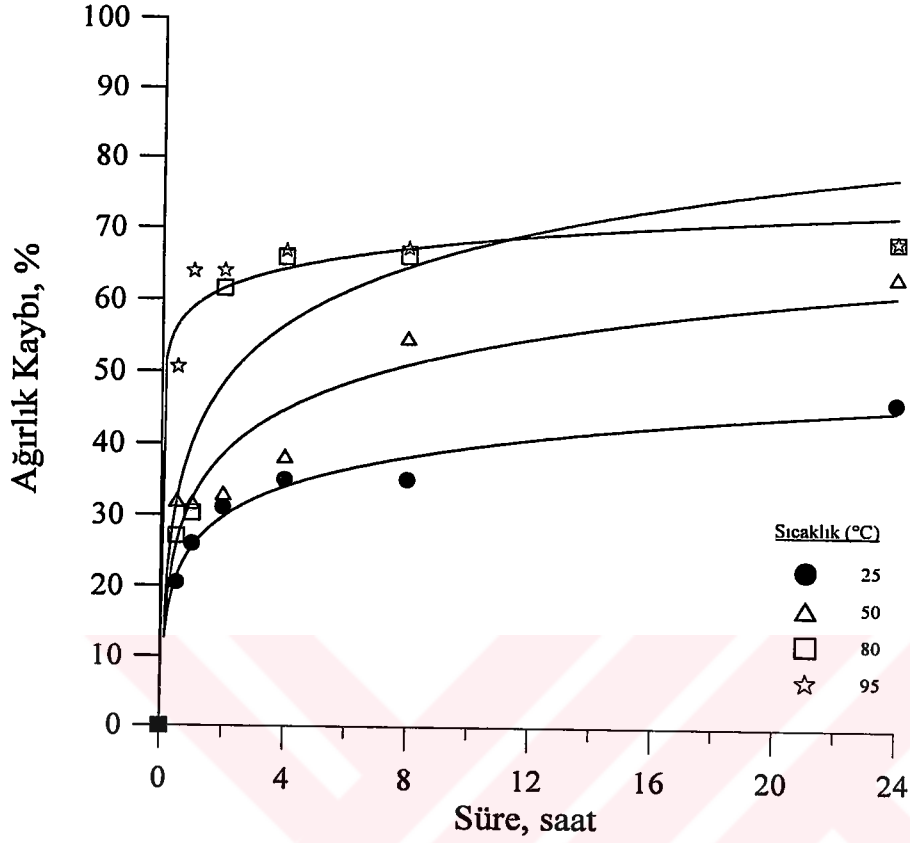


Şekil 25. Demir(III) sülfat liçinde sıcaklık ve sürenin bakır çözünmesine etkisi
(Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, $Fe_2(SO_4)_3$ derişimi: 10 g/L)



Şekil 26. Demir(III) sülfat liçinde sıcaklık ve sürenin demir çözünmesine etkisi

(Tane boyutu: $-100 \mu\text{m}$, Katı/sıvı oranı: 1/50, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimi: 10 g/L)



Şekil 27. Demir(III) sülfat liçinde sıcaklık ve sürenin etkisi, ağırlık kaybı değişimi
(Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, Fe₂(SO₄)₃ derişimi: 10 g/L)

Bulgular aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- i) Liç sıcaklığı arttıkça; bakır ve demirin çözünme hızı ve ağırlık kaybı artmaktadır,
- ii) Liç başlangıcında hızlı bir bakır ve demir çözünmesi gözlenmekte ve liç süresi arttıkça, bakır ve demir çözünmesi azalan bir hızda artmaktadır,
- iii) Liç süresi arttıkça ağırlık kaybı artmaktadır.

3.2.4. Demir(III) Sülfat Liçine Katı/Sıvı Oranının Etkisi

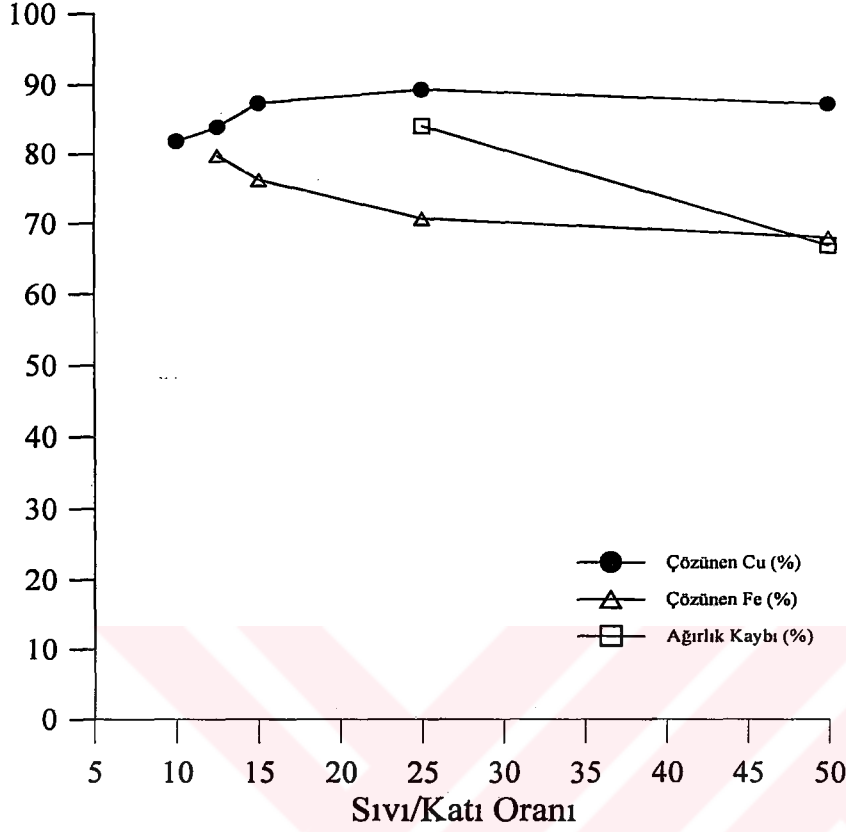
Araştırmalar; çeşitli katı/sıvı oranlarında (1/1, 1/12.5, 1/5, 1/10, 1/12.5, 1/15, 1/20, 1/25) 10 g/L Fe₂(SO₄)₃ derişiminde ve 95 °C sıcaklığında 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Büyük katı/sıvı oranlarında (1/1-1/15) katı-sıvı ayırımı

zorluğu gözlenmiştir. 1/10, 1/12.5, 1/15 katı/sıvı oranlarında Cu ve Fe analizleri, çökmeye bırakılan liç keklerinin üzerinden alınan çözeltilerle yapılmıştır. 1/25 ve 1/50 dışındaki katı/sıvı oranlarında ağırlık kaybı belirlenememiştir. Süzülme zorluğu, meydana gelen yapının su tutmasına vb reaksiyonlara bağlanmaktadır. Elde edilen bakır, demir çözünmesi ve ağırlık kaybı sonuçları Çizelge 13 ve Şekil 28'de verilmiştir.

Çizelge 13. Demir(III) sülfat Liçine Katı/Sıvı Oranının Etkisi

(Liç sıcaklığı: 95°C, Liç süresi: 4 saat, $Fe_2(SO_4)_3$ derişimi: 10 g/L)

Katı / Sıvı Oranı	Çözünen Cu (%)	Fe Çözünmesi (%)	Ağırlık Kaybı (%)
1/1	-	-	-
1/2.5	-	-	-
1/5	-	-	-
1/10	81.80	-	-
1/12.5	83.84	79.73	-
1/15	87.33	76.22	-
1 /25	89.27	70.61	84.00
1/50	87.16	67.88	66.80



Şekil 28. Demir(III) sülfat liğine katı/sıvı oranının etkisi

(Liç sıcaklığı: 95°C, Liç süresi: 4 saat, $Fe_2(SO_4)_3$ derişimi: 10 g/L)

Elde edilen bulgular aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- i) Katı/sıvı oranı 1/10'dan 1/15'e kadar bakır çözünme hızı artmakta ve bu değer altında ise önemli bir değişiklik olmamaktadır. 1/10 katı/sıvı oranında bakır çözünmesi %81.80 iken 1/15 katı/sıvı oranında ise bakır çözünmesi %87.33 olarak gerçekleşmiştir,
- ii) Katı/sıvı oranı arttıkça demir çözünme hızı azalmaktadır. Demir çözünmesi 1/12.5 katı/sıvı oranında %79.73 iken 1/50 katı/sıvı oranında ise %67.88 olmuştur,
- iii) Katı/sıvı oranı arttıkça, katı-sıvı ayırım zorluğu gözlenmiştir,
- iv) İncelenen parametreler ışığında demir(III) sülfat liçi optimum sonuçları aşağıdaki gibidir;

-Fe ₂ (SO ₄) ₃ derişimi	: 10 g/L
-Liç sıcaklığı	: 95 °C
-Liç süresi	: 24 saat
-Tane boyutu	: -100 µm
-Katı/sıvı oranı	: 1/50
-Beklenen bakır çözünme oranı	: %92.89

3. 3. Amonyak Liçi Araştırmaları

Çeşitli bakır-kurşun-çinko cevher. konsantrelerinin amonyakla değerlendirildiği bilinmektedir (Habashi, 1978). Bu nedenle, Hafik-Madentepe curuflarından bakırın kazanılmasının da mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Araştırmalarda, O₂ basıncı, NH₃/NH₄(CO₃)₂ oranı ve sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi incelenmiştir.

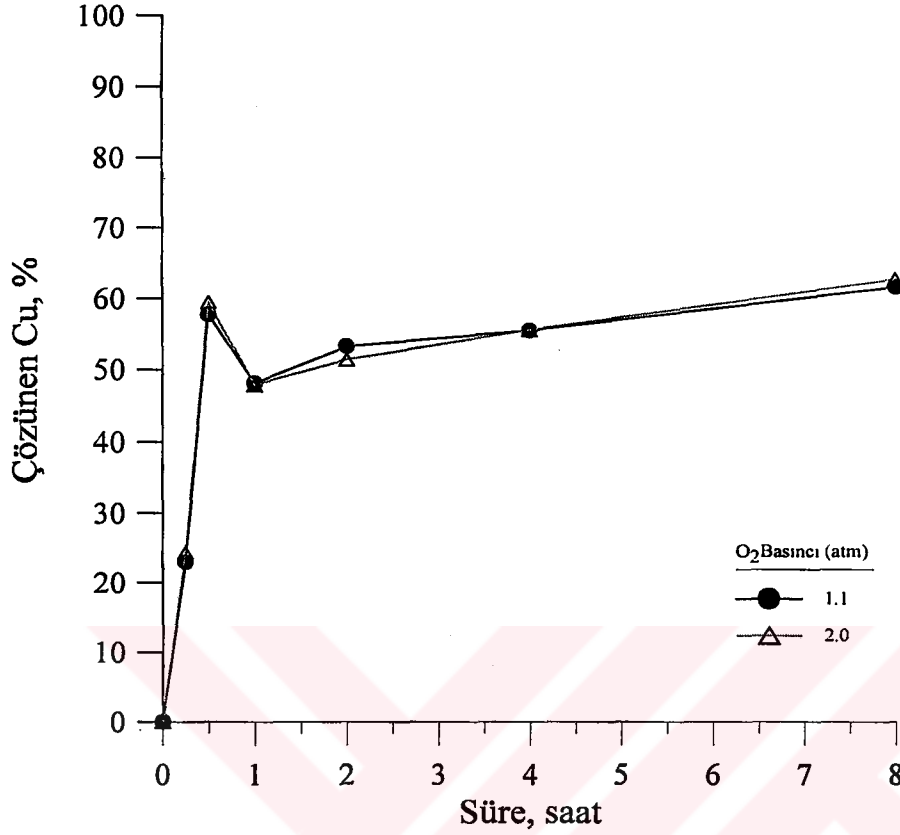
3.3.1. Amonyak Liçine O₂ Basıncının Etkisi

Araştırmalar; 1.1 ve 2.0 atm O₂ basınçlarında, 25°C liç sıcaklığında ve 25/1 NH₃/(NH₄)₂CO₃ mol oranlarında kesintisiz olarak yapılmıştır. Elde edilen bakır çözünmesi ve ağırlık kaybı bulguları Çizelge 14 ve Şekil 29'de verilmiştir. Amonyak ortamda demirin yükseltgenen bileşikleri hidroksitler oluşturarak çöktüğünden çözümlenmiş demir iyonları bulunmamaktadır.

Çizelge 14. Amonyak Liçine O₂ Basıncının Etkisi

(Liç sıcaklığı: 25°C, NH₃/(NH₄)₂CO₃ oranı= 25/1)

Süre (saat)	1.1 atm. O ₂		2.0 atm O ₂	
	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)
0.25	22.98		24.31	
0.5	57.72		59.44	
1	48.05		47.82	
2	53.19		51.38	
4	55.44		55.53	
8	61.58	3.00	62.66	3.00



Şekil 29. Amonyak liçine O₂ basıncının etkisi

(Liç sıcaklığı: 25°C, NH₃/(NH₄)₂CO₃ oranı= 25/1)

Elde edilen bulgular aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- i) 1.1 ve 2.0 atm O₂ basınçlarında bakır çözümlerinde fazla bir değişiklik olmamıştır. 8 saatlik bir liç süresi sonunda 1.1 atm O₂ basıncında %61.58 bakır çözünmesi görülürken, 2.0 atm O₂ basıncında ise %62.66 bakır çözünmesi görülmektedir,
- ii) Liç süresi arttıkça bakır çözünmesi artmaktadır,
- iii) İncelenen O₂ basıncı aralığında meydana gelen ağırlık kayıpları 8 saatlik bir liç süresi sonunda aynı değerde (%3.00) olmuştur,
- iv) Doğal olarak, çalışılan pH'da amonyaklı ortamda demir hidroksitler halinde çöktürüldüğünden bulunmamaktadır,
- v) 0.5 saat liç süresi sonunda çözüldürülen bakır değerlerinde sapmalar görülmüştür. Açıklanması mümkün değildir.

3.3.2. Amonyak Liçine $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Mol Oranının Etkisi

Araştırmalar; 25 °C sıcaklığında, 2 atm O_2 basıncında, çeşitli $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranlarında (1, 2.5, 5, 10, 20 ve 25) ve çeşitli sürelerde (15 dak., 30 dak, 1, 2, 4, 8 saat) yapılmıştır. Aynı zamanda çeşitli derişimlerde (1, 1.9 M) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltileri hazırlanarak, amonyaksız ortamda bakır çözünmesi incelenmiştir. Elde edilen bakır çözünmeleri ve ağırlık kayıpları sonuçları Çizelge 15, 16 ve Şekil 30'da verilmiştir.

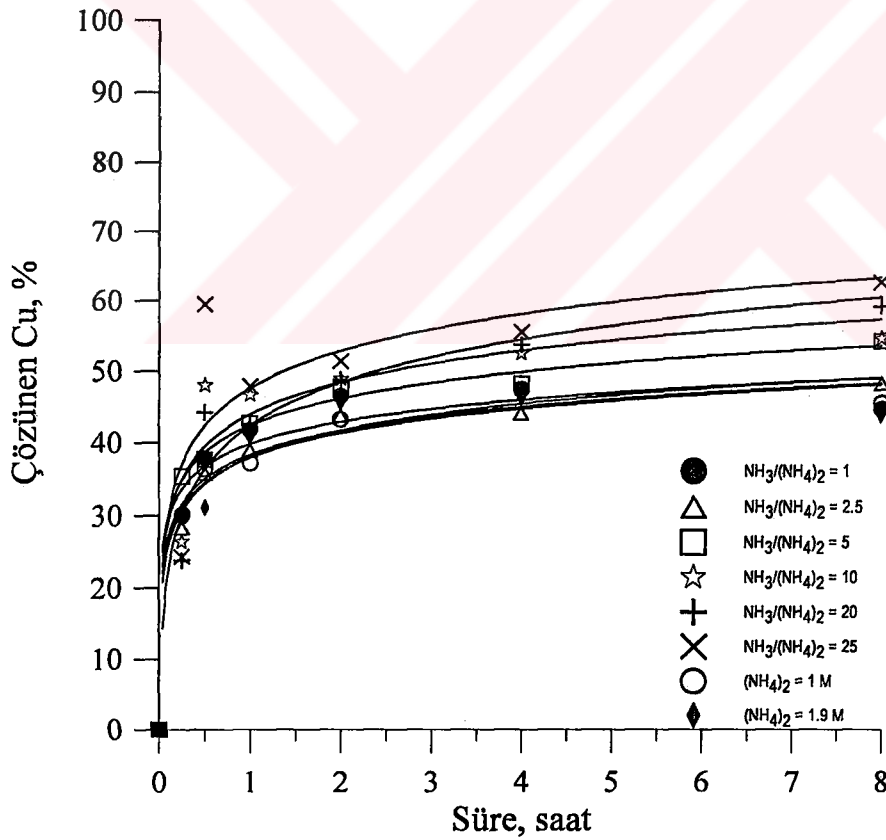
Çizelge 15. Amonyak Liçine $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Mol Oranlarının Etkisi (O_2 basıncı: 2 atm., Liç sıcaklığı: 25 °C)

$\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Mol Oranı	1			2.5			5			10		
	Liç Süresi (saat)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Ağırlık Kaybı (%)
0.25		29.9		28.29		35.34		26.39				
0.5		37.77		35.72		37.65		47.97				
1		41.73		38.96		42.66		46.64				
2		46.51		43.76		47.38		48.86				
4		47.35		44.11		48.23		52.49				
8		44.76	2.95	48.26	2.95	54.26	3.00	54.57	3.00			3.00

$\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Mol Oranı	20			25		
	Liç Süresi (saat)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Ağırlık Kaybı (%)
0.25		23.83		24.31		
0.5		44.17		59.44		
1		42.6		47.82		
2		48.72		51.38		
4		53.75		55.53		
8		59.17	3.00	62.66	3.00	3.00

Çizelge 16. Amonyak Liçine $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'ın Etkisi

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Derişimi	1 M		1.9 M	
	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Çözünen Cu (%)	Ağırlık Kaybı (%)
0.25	30.07		30.07	
0.5	36.37		31.07	
1	37.19		40.79	
2	43.22		45.52	
4	47.51		46.22	
8	45.58	2.80	43.90	2.80

Şekil 30. Amonyak liçine $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranının ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ derişiminin etkisi (O_2 basıncı: 2 atm., Liç sıcaklığı: 25 °C)

Bulgular aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- i) $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı arttıa bakır çözünmesi artmaktadır. 8 saat süre sonunda; $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1$ mol oranında bakırın %44.76'sı çözünürken, $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 25$ oranında ise bakırın %62.66'sı çözünmektedir,
- ii) Liç süresi arttıa bakır çözünmesi de artmaktadır. $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 25$ mol oranı için, 15 dakika sonunda bakırın %24.31'i çözünürken 8 saat sonunda ise %62.66'sı çözünmektedir,
- iii) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ liçinde, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ derişimi arttıa bakırın çözündürülmesinde fazla bir değişiklik olmamıştır. 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ derişiminde bakırın %45.58'i özündürülürken 1.9 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ derişiminde ise bakırın %43.90'ı özündürülmektedir,
- iv.) NH_3 'ün kullanıldığı liçing sonuçlarına göre, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ liçinde ilk 15 dakikada daha hızlı bir bakır çözünmesi gözlenmiştir. Hız liç süresi boyunca azalarak devam etmiştir.

3.3.3. Amonyak Liçine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

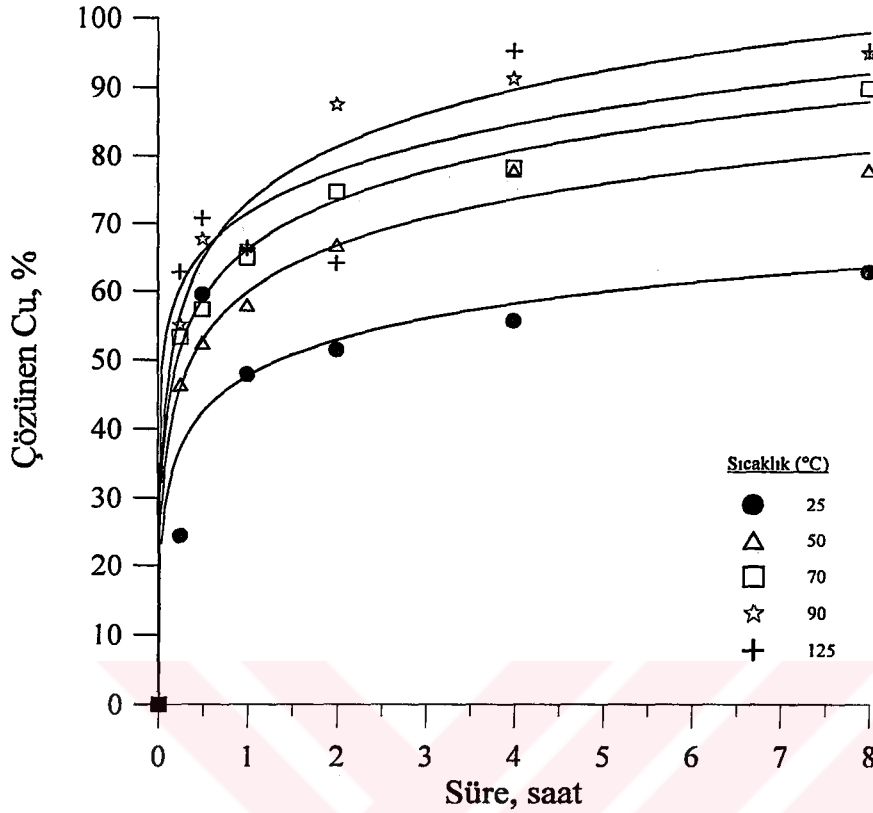
Araştırmalar; 25, 50, 70, 90 ve 125 °C sıcaklıklarında ve $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 25$ mol oranında de kesintisiz olarak yapılmıştır. Elde edilen bulgular izelge 17 ve şekil 31'de verilmiştir.

Bulgular aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- i) $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı arttıkça bakır çözünmesi artmaktadır. 8 saat süre sonunda; $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1$ mol oranında bakırın %44.76'sı çözünürken, $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 25$ oranında ise bakırın %62.66'sı çözünmektedir,
- ii) Liç süresi arttıkça bakır çözünmesi de artmaktadır. $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 25$ mol oranı için, 15 dakika sonunda bakırın %24.31'i çözünürken 8 saat sonunda ise %62.66'sı çözünmektedir,
- iii) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ liçinde, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ derişimi arttıkça bakırın çözündürülmesinde fazla bir değişiklik olmamıştır. 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ derişiminde bakırın %45.58'i özündürülürken 1.9 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ derişiminde ise bakırın %43.90'ı özündürülmektedir,
- iv.) NH_3 'ün kullanıldığı liçing sonuçlarına göre, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ liçinde ilk 15 dakikada daha hızlı bir bakır çözünmesi gözlenmiştir. Hız liç süresi boyunca azalarak devam etmiştir.

3.3.3. Amonyak Liçine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

Araştırmalar; 25, 50, 70, 90 ve 125 °C sıcaklıklarında ve $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 25$ mol oranında de kesintisiz olarak yapılmıştır. Elde edilen bulgular izelge 17 ve şekil 31'de verilmiştir.



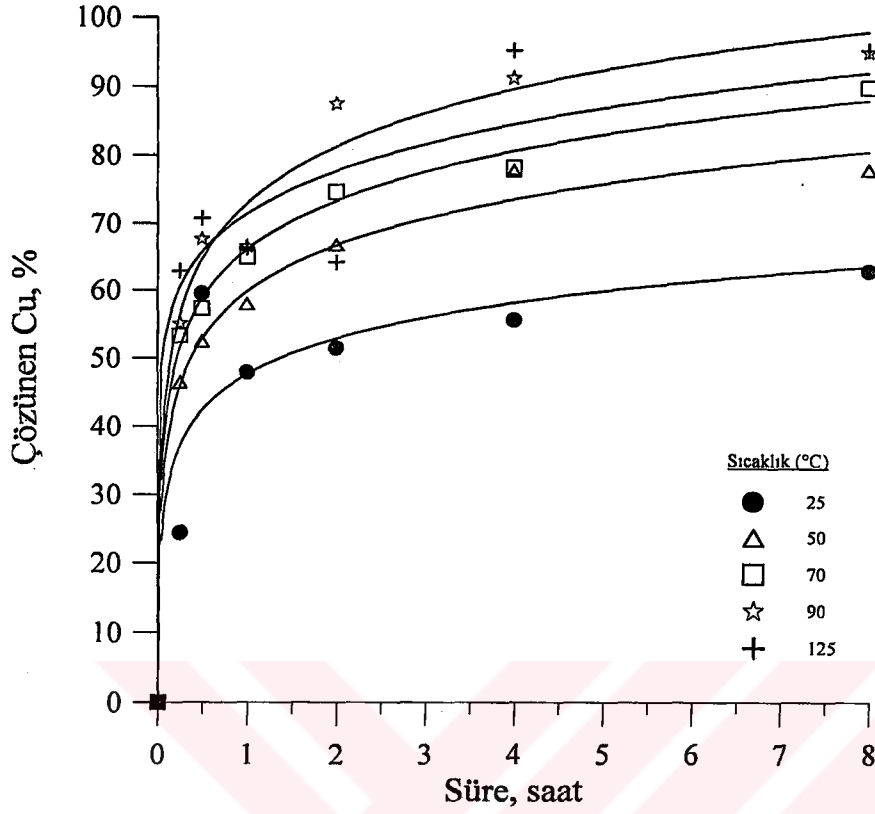
Şekil 31. Amonyak liçine sıcaklık ve sürenin etkisi

($\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı= 25/1)

Bulgulardan aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür:

- Bakır çözünme hızı zamanla azalarak devam etmektedir,
- Liç sıcaklığı arttıkça bakır çözünme hızı da artmaktadır. 25 °C sıcaklığında bakırın %66.22'si çözünürken 125 °C'de ise %95.20'si çözünmektedir,
- Ağırlık kaybı artan sıcaklıkla ters orantılı olup; 25 °C'da %3.00, 50 °C'da %2.95, 70 ve 90 °C'da %2.50, 125 °C'da %2.30 olarak gerçekleşmiştir,
- İncelenen parametreler ışığında amonyak liçi optimum sonuçları aşağıdaki gibi belirlenebilir;

- $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı : 25/1
 - O_2 basıncı : 1-2 atm
 -Liç sıcaklığı : Kaynama noktası civarı (>95 °C)
 -Liç süresi : 8 saat



Şekil 31. Amonyak liçine sıcaklık ve sürenin etkisi

($\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı= 25/1)

Bulgulardan aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür:

- i) Bakır çözünme hızı zamanla azalarak devam etmektedir,
- ii) Liç sıcaklığı arttıkça bakır çözünme hızı da artmaktadır. 25 °C sıcaklığında bakırın %66.22'si çözünürken 125 °C'de ise %95.20'si çözünmektedir,
- iii) Ağırlık kaybı artan sıcaklıkla ters orantılı olup; 25 °C'da %3.00, 50 °C'da %2.95, 70 ve 90 °C'da %2.50, 125 °C'da %2.30 olarak gerçekleşmiştir,
- iv) İncelenen parametreler ışığında amonyak liçi optimum sonuçları aşağıdaki gibi belirlenebilir;

- $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı : 25/1
 - O_2 basıncı : 1-2 atm
 -Liç sıcaklığı : Kaynama noktası civarı (>95 °C)
 -Liç süresi : 8 saat

4.1.1. Asit Liçi

Asit liçinde, bakır ve demirin çözeltilmeye alınan miktarlarından hareketle, bu elementlerin birbiri ile ilişkileri; asit derişimi, sıcaklık, süre ve tane boyutu parametreleri kapsamında aşağıda verilmektedir.

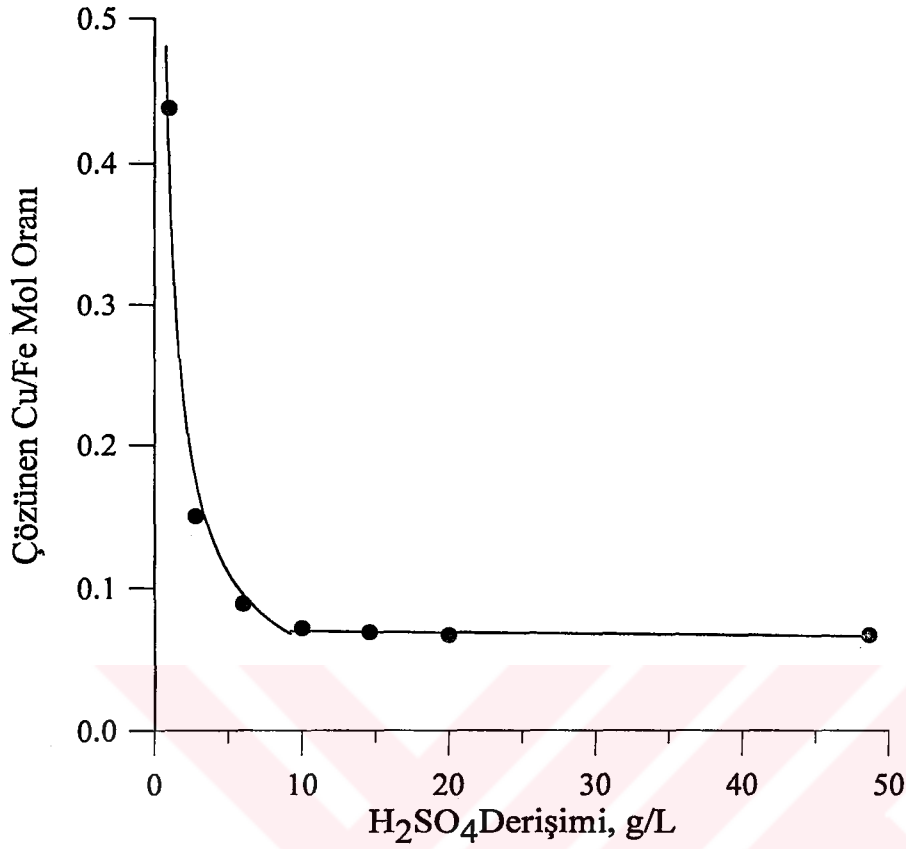
4.1.1.1. Asit Derişiminin Etkisi

Asit derişimin etkisi araştırmaları 25 °C'de, 1/50 katı/sıvı oranında 8 saat süreyle yapılmış olup, asit derişiminin artmasına bağlı olarak çözünen bakırın demire oranı sonuçları Çizelge 18 ve Şekil 32'de verilmiştir. Buna göre; çözünen Cu/Fe (mol/mol) oranında düşük asit derişiminde görülen 0.44 oranı giderek azalmakta ve yaklaşık 10 g H₂SO₄/L derişiminden itibaren 0.07 gibi sabit bir ortalama değere ulaşmaktadır. Burada, düşük asit derişimlerinde bakırla beraber bir miktar demirin çözündüğü ancak çözünen bakır minerallerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, asit derişimi arttıkça daha fazla demir çözünmekte ve doğal olarak Cu/Fe mol oranı azalmaktadır.

Çizelge 18. Asit Derişimine Bağlı Olarak Çözünen Cu/Fe Mol Oranı Değişimi

(Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, Sıcaklık: 25 °C)

Liçingde Kullanılan Asit Derişimi (g H ₂ SO ₄ /L)	Çözünen Cu/Fe Mol Oranları
1.00	0.438
2.82	0.150
6.00	0.089
10.00	0.072
14.58	0.069
20.00	0.067
48.66	0.067



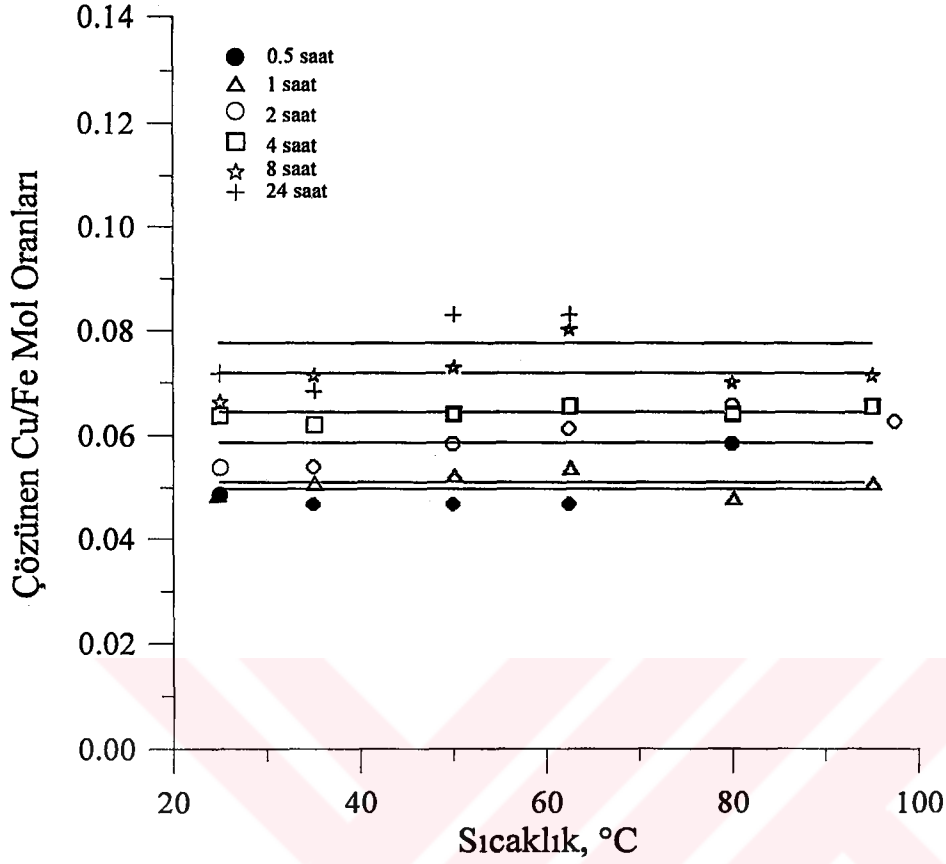
Şekil 32. Asit derişimine bağlı olarak Cu/Fe mol oranları

(Tane boyutu: -100 μ m, Katı/sıvı oranı: 1/50, Sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C)

4.1.1.2. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

1/50 katı/sıvı oranında, 50 g H₂SO₄/L asit derişiminde ve 25 - 95 $^{\circ}$ C aralığındaki sıcaklıklarda 24 saate kadar değişen sürelerde çözündürülen kümülatif bakır ve demir miktarlarının birbirine oranları, her sıcaklık için sabit olduğu ve liç süresi artışı ile bu oranın arttığı görülmektedir. 0.5 - 24 saate kadar sıcaklığın fonksiyonu olarak çözünen Cu/Fe oranları Şekil 33'da verilmiştir.

Buna göre; süre arttıkça çözünen Cu/Fe mol oranları 0.5 saat liç süresinde 0.05, 24 saat liç süresinde 0.07 değerine kadar artmaktadır. İncelen bütün liç sürelerinde bu artışın devam ettiği görülmektedir.



Şekil 33. Liç sıcaklığı ve süresine bağlı olarak Cu/Fe mol oranları

(Tane boyutu:-100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/50, Asit derişimi: 50 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$)

Çizelge 19. Liç Sıcaklığı ve Süresine Bağlı Olarak Ortalama Cu/Fe Mol Oranları

(Tane boyutu:-100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/50, Asit derişimi: 50 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$)

Süre (saat)	Ortalama Cu/Fe Oranları (mol/mol)
0.5	0.050
1	0.051
2	0.059
4	0.065
8	0.072
24	0.077

4.1.1.3. Sonuç

Çözündürülen bakır ve demir miktarlarından hareketle aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür. Bakır minerallerine oranla demir mineralleri daha fazla çözünmektedir. Curufta demir, bakırdan miktar olarak 12.274 defa, mol olarak ise 14.02 defa daha fazla bulunmaktadır. Buradan hareketle;

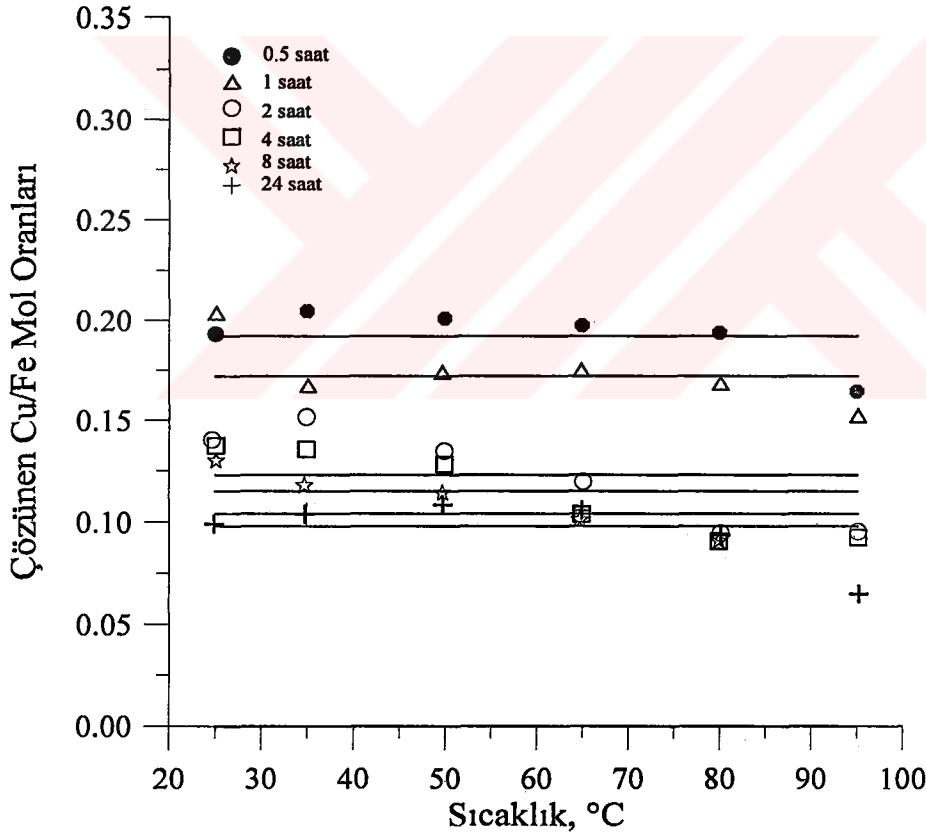
- i) Çözündürülen Cu/Fe mol oranının sıcaklıktan etkilenmediği ve 0.072 olduğu, bunun da Fe/Cu (mol/mol) olarak 13.91'e karşılık geldiği görülmektedir. Bu değer curuftaki bulunuş oranlarına çok yakındır. Öyleyse curuftan bu iki elementin bağlı olduğu fazlar aynı/veya yakın oranlarda çözünmektedir.
- ii) Bununla birlikte, çözünen demir miktarının ilk 0.5 saatte bakırın 20 katına ulaştığı, diğer bir ifadeyle, bakırdan fazla çözüldüğü görülmektedir. Liç süresince ise bu oran curuftaki kendi buldukları oran civarında olmaktadır.
- iii) Liç süresince çözeltilmeye geçen özellikle demir miktarı önemli olup giderek artmaktadır. Liç sonunda çözeltilde demir miktarı yaklaşık 5 g/L'ye kadar yükselmektedir ve liç ortamı liç işleminin ilerleyen süreye bağlı olarak yükseltgen bir karakter kazanmaktadır. Dolayısıyla, liçin ileri aşamasında asit ile yükseltgeme tepkimeleri beraber meydana gelmektedir. Bilindiği gibi liç başlangıcında yeterli demir derişimine ulaşamadığından yükseltgeyici potansiyele de sahip olunamamaktadır. Bu durum nedeniyle asit liçi ile asidik demir(III) sülfat birbirinden ayrı düşünölmelidir.

4.1.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi

Asidik demir(III) sülfat liçinde, sıcaklık ve süreye bağlı olarak çözündürülen bakır ve demirin oranları Şekil 34 ve Çizelge 20'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- i) Çözünen Cu/Fe mol oranları sıcaklıktan etkilenmemektedir.

ii) Tepkime başlangıcında (0.5 saat) 0.192 olan Cu/Fe mol oranı, tepkime ilerledikçe giderek azalmakta ve 24 saat liç süresi sonunda 0.098'e düşmektedir. Buradan; tepkimenin başlangıcında bakır oksit+sülfürlü fazlarının, demirin mevcut fazlarından daha hızlı çözündüğü varsayılabilir. Zira, ortamda hızlı bir asit tüketiminin olduğu deneyler sırasında ortaya konmuştur. Diğer bir ifadeyle, okside bakır fazı oluşturan tenorit asitle çözünmektedir. Yine, demir fazını oluşturan manyetit de aynı şekilde çözünmektedir. Burada, ferrik iyonları ile bakır sülfürlerin de tepkimenin başlangıcında hızla çözündüğü ve toplam çözünmede bakırın demire göre daha fazla çözültüye alındığı düşünülmektedir.



Şekil 34. Çeşitli sıcaklıklarda yapılan liç işlemlerinde çözündürülen Cu/Fe mol oranları (Tane boyutu: $-100\mu\text{m}$, Katı/sıvı oranı: 1/50, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimi: 10 g/L, pH:1.5)

Çizelge 20. Asidik Demir(III) Sülfat Liç İşlemlerinde Süreye Bağlı Olarak

Ortalama Cu/Fe Mol Oranları

(Tane boyutu: $-100\mu\text{m}$, Katı/sıvı oranı: 1/50, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimi: 10 g/L, pH:1.5)

Süre (saat)	Ortalama Cu/Fe Mol Oranları
0.5	0.192
1	0.172
2	0.123
4	0.115
8	0.104
24	0.098

4.1.3. Amonyak Liçi

Amonyak liçinin bazik ortamda O_2 basıncı altında gerçekleştirilmesi nedeniyle doğal olarak demir çözeltiliye alınamamaktadır. Bu durum Eh-pH demir diyagramında da (Şekil 5) görülmektedir. Ayrıca deneyler sırasında çözeltide demir mevcudiyetine rastlanılmamıştır. Bu nedenle amonyak liçinde, çözünen Cu/Fe mol oranları incelenmemiştir. Diğer bir ifade ile; amonyak liçinde manyetit çözünse bile çözeltide demir hidroksitler oluşturarak çökmekte ve bu nedenle çözeltide demir bulunmamaktadır.

4.2. Çözünme Kinetikleri

Hafik Madentepe curufundan toplam bakır çözünmesi zamana bağlı olarak, hızlı bir bakır çözünmesini takiben parabole yakın bir eğri boyunca azalarak devam etmektedir. Toplam bakır çözünmesi, curufta birden fazla bakır fazı bulunduğu için, bu bütün fazlardan bakırın değişik hızlarda çözeltiliye geçmesi şeklinde düşünülmektedir. Bu nedenle birden fazla bakır fazından bakır çözüldüğü için, kinetik yaklaşımlarla meydana gelen tepkimelerin sağlıklı

analizini yapmak ve de çözünme mekanizmaları hakkında bilgi sunmak mümkün görünmemektedir.

Çözünme hızı, birim alandan birim zamanda bir mineral fazdan çözünen element miktarıdır. Liçing işlemlerinde birim alan, tane yüzeyi ile mineralin o tanedeki oranı dikkate alınarak belirlenebilir. Liç süresince tane çapı küçüleceğinden, liçe tabii tutulan yüzey alanının azalması beklenmektedir ve dikkate alınmak¹ durumundadır. Bu kapsamda, curuftan çözüldürülen bakır minerali çözeltiliye geçen katyonları (Cu, Fe) dikkate alınmıştır.

Bu kapsamda çözünmenin tane boyutu küçülmesine bağlı olarak liç yüzeyinin küçülmesini dikkate alan kimyasal karakterli bir çözünme ile mi, yoksa herhangi bir metal veya iyonun bu çözünmede difüzyonu ile mi kontrol edildiğinin ortaya konması gerekir.

4.2.1. Elde Edilen Sonuçlara Yüzey Alanı Küçülmesi Modelinin Uygulanması

Liçing işlemlerinde sadece yüzey alanı küçülmesi modeli dikkate alındığında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.2.1.1. Asit Liçi

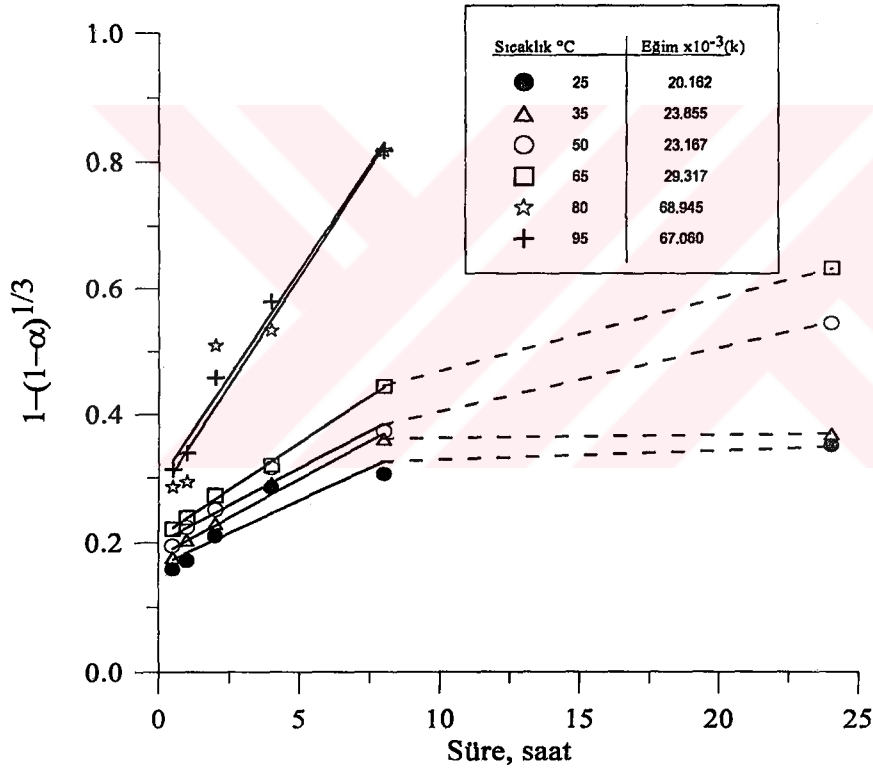
Bu modeli ifade eden eşitlik $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k \cdot t$ olup k tepkime hız sabitidir.

Liç süresine bağlı olarak $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ değerleri Şekil 35'de verilmiştir. Yüzey alanı küçülmesi modeli asit liçi deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır:

- i) İlk anda hızlı bir çözünme söz konusudur. İlk yarım saatlik liç işlemi sonunda çözünme sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle, başlangıçtaki çözünme modelde yer bulmamaktadır. Başlangıçta hızla çözünen bir bakır fazının varlığı dikkate alınabilir,
- ii) 0.5 saat ile 8 saat arasında model uyum göstermektedir. Bu aralıktaki tepkime hız sabitlerinden hareketle Arrhenius eğrisi çizilebilir, tepkime

için aktivasyon enerjisi hesaplanabilir (Şekil 36). Buradan aktivasyon enerjisi 4.076 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu değer asidik ortamda daha hızlı çözünen oksitli bakır minerallerinin çoğunlukla çözüldüğü kümü latif çözünmeye karşılık gelmektedir. Bu uyumsuzluk; asidik reaksiyonlara zor giren bakır minerallerinin bulunması ve ortamda giderek artmasıdır.

iii) 24 saatlik liç işlemi değerleri ise modelle uyumlu görünmemektedir. Ferrik iyonları derişiminin liç ortamında yükseltgeyici koşul oluşturmaya başlaması sonucu bakırın bu minerallerinden farklı çözünebilmesi ile açıklanabilir.

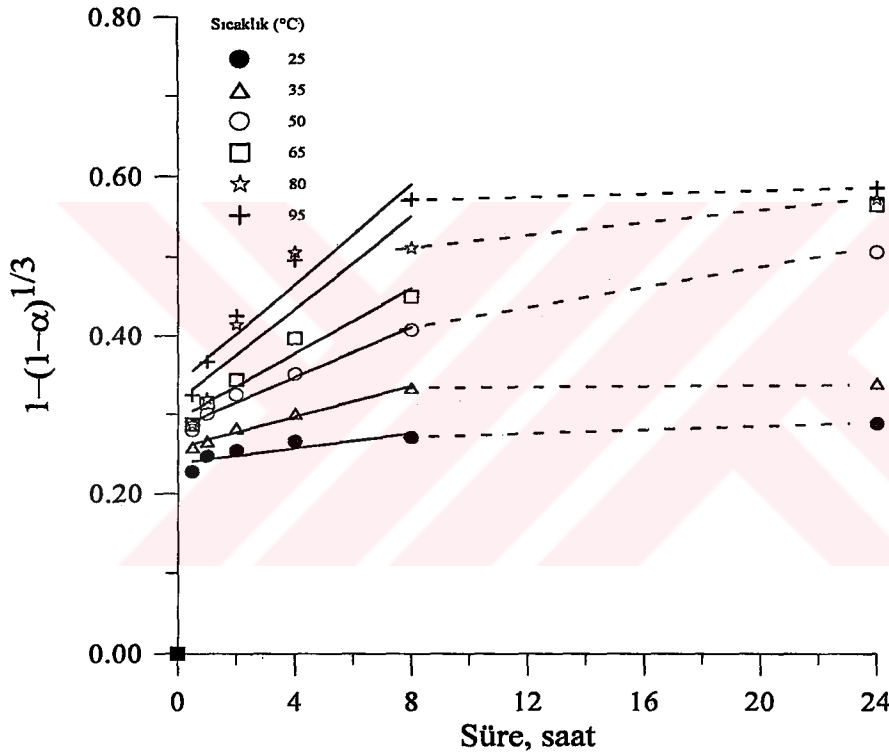


Şekil 35. Asit liçinde yüzey alanı küçülmesi modeli $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ - liç süresi ilişkisi

(Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/50, Asit derişimi: 50 g H₂SO₄/L)

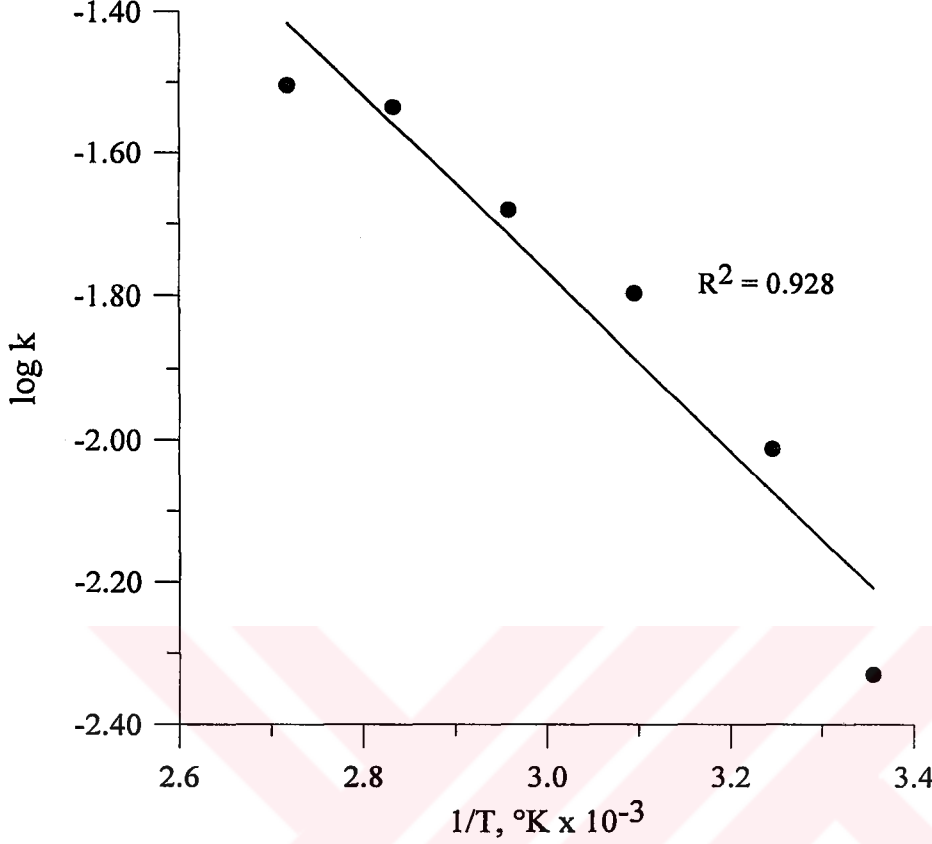
için aktivasyon enerjisi hesaplanabilir (Şekil 38). Buradan aktivasyon enerjisi 5.687 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu değerin, asit ve ferrik iyonlarının etkisi ile oksitli ve sülfürlü bakır fazlarının beraber çözünmesine karşılık geldiği düşünülebilir,

iii) 24 saatlik liç işlemi değerleri ise modelle uyumlu görünmemektedir. Liç süresi arttıkça ortamda oksitli bakır fazının azaldığı ve sülfürlü bakır fazının ferrik iyonları etkisinde daha yavaş çözündüğü varsayılabilir.



Şekil 37. Asidik demir(III) sülfat liçinde yüzey alanı küçülmesi

modeli $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ - liç süresi ilişkisi (Tane boyutu: $-100 \mu\text{m}$, Katı/sıvı oranı: 1/50, pH: 1.5, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimi: 10 g/L)



Şekil 38. Asidik demir(III) sülfat liçi Arrhenius eğrisi

(Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı:1/50, pH:1.5, Fe₂(SO₄)₃ derişimi:10 g/L)

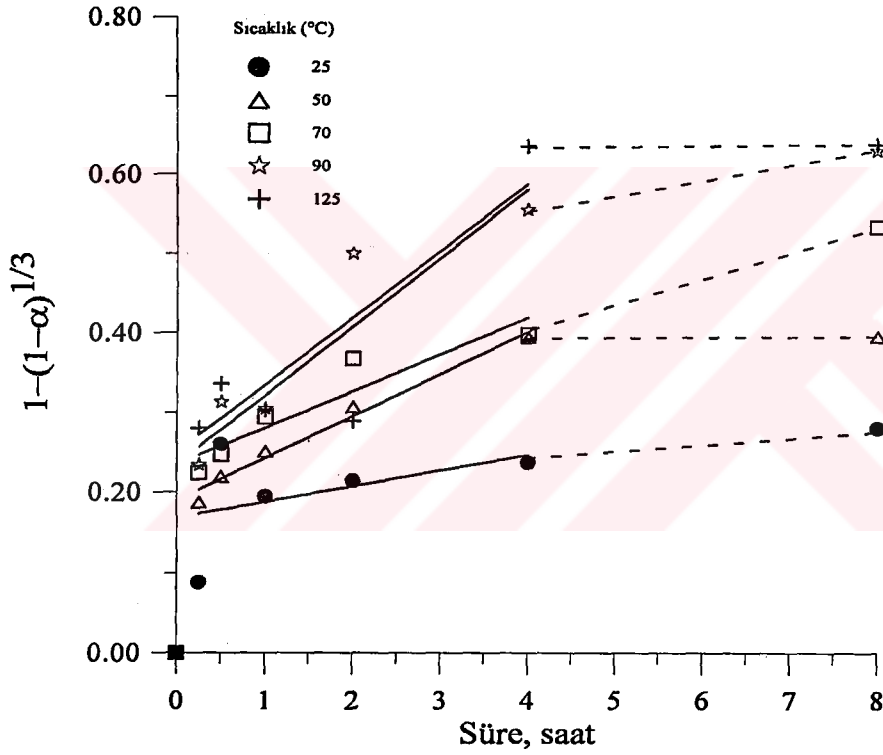
4.2.1.3. Amonyak Liçi

Liç süresine bağılı olarak $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ değerleri Şekil 39'de verilmiştir. Yüzey alanı küçülmesi modelinde amonyak liçi deney sonuçları ile karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır:

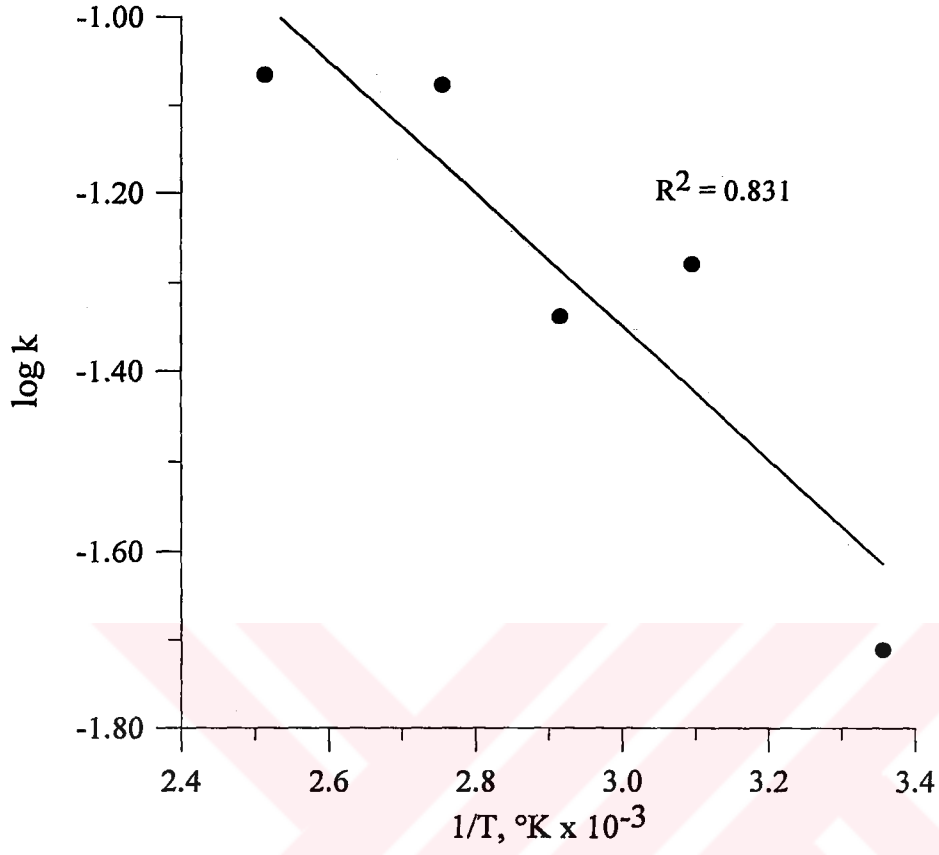
- i) İlk anda hızlı bir çözünme söz konusudur. İlk 15 dakikalık liç işlemi sonunda çözünme sıcaklığa bağılı olarak artmaktadır. Bu nedenle, başlangıçtaki çözünme modelde yer bulmamaktadır. Başlangıçta hızla çözünen bir bakır fazının varlığı dikkate alınabilir,
- ii) Düşük sıcaklıklarda (25 ve 50 °C) 15 dakika ile 4 saat arasında model uyum göstermektedir. Bu aralıktaki tepkime hız sabitlerinden hareketle Arrhenius eğrisi çizilebilir, tepkime için aktivasyon enerjisi hesaplanabilir

(Şekil 40). Buradan aktivasyon enerjisi 3.407 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu değerin O₂ basıncı altında amonyak liçi ile oksitli ve sülfürlü bakır fazlarının beraber çözünmesine karşılık geldiği düşünülebilir,

iii) 8 saatlik liç işlemi değerleri ise modelle uyumlu görünmemektedir. Liç süresi arttıkça ortamda oksitli bakır fazının azaldığı ve sülfürlü bakır fazının daha yavaş çözündüğü varsayılabilir.



Şekil 39 Amonyak liçinde yüzey alanı küçülmesi modeli $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ - liç süresi ilişkisi. (Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/20, $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı = 25)



Şekil 40. Amonyak liçi Arrhenius eğrisi

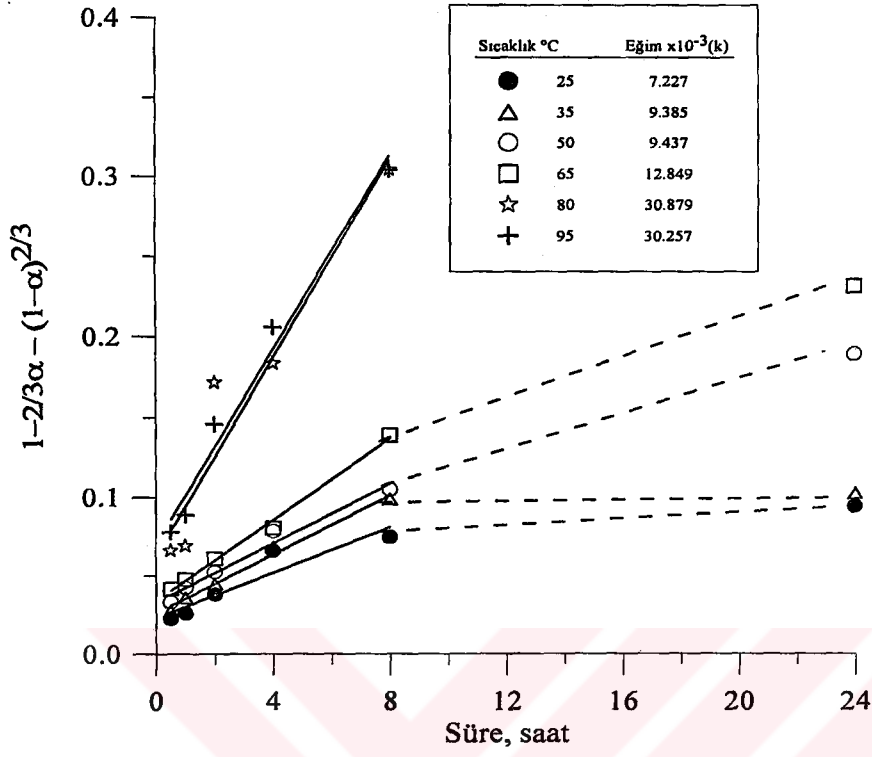
(Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/20, NH₃/(NH₄)₂CO₃ mol oranı = 25)

4.2.3. Difüzyon Modelinin Uygulanması

Liçing işlemlerinde yüzey alanı küçülmesi ve çözücü etkenin mineral yüzeyinde oluşan herhangi bir tabakadan yayınmaları sonucu çözünmenin meydana gelmiş olabileceğini varsayan bu modelde, elde edilen sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

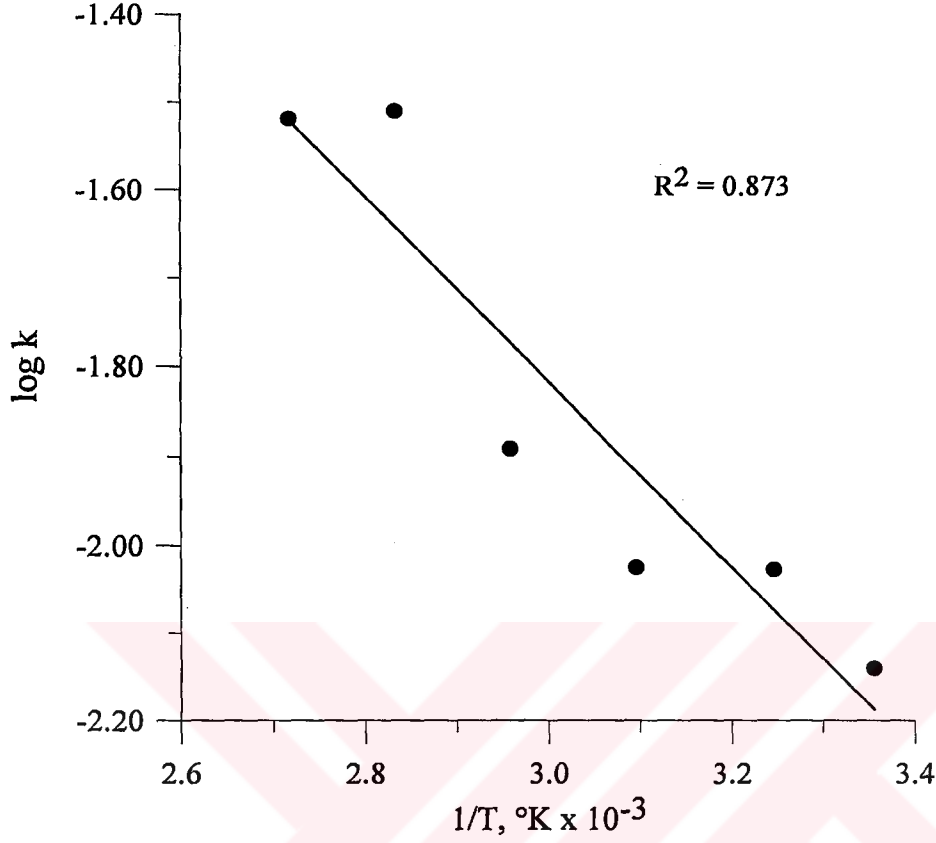
4.2.3.1. Asit Liçi

Liç süresine bağlı olarak $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$ eşitliği değerleri Şekil 41'de verilmiştir. Difüzyon modeli asit liçi deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında yüzey alanı küçülmesi modelinde ortaya çıkan sonuçlara benzer sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Yine model başlangıç (0-0.5 saat) ile 8-24 saat arasında uyumlu görünmemektedir. 0.5-8 saat arasında bulunan aktivasyon enerjisi 4.777 kcal/mol'dür (Şekil 42).



Şekil 41. Asit liçinde difüzyon modeli, $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ - liç süresi ilişkisi

(Tane boyutu: $-100 \mu\text{m}$, Katı/sıvı oranı: 1/50, Asit derişimi: 50 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$)

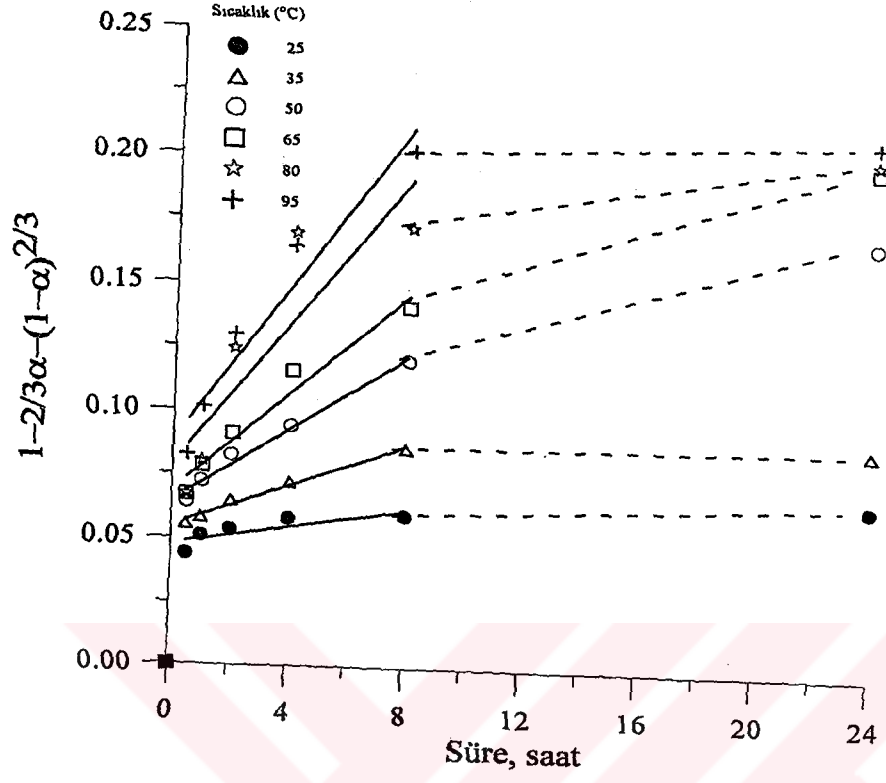


Şekil 42. Asit liçi Arrhenius eğrisi

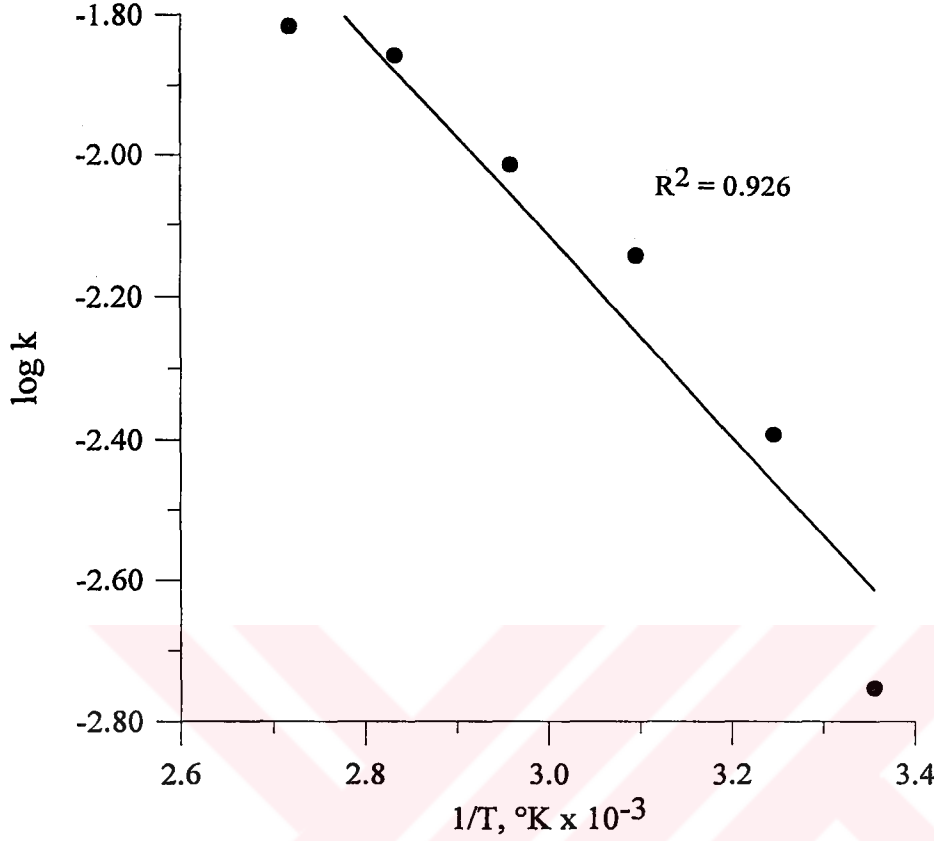
(Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, Asit derişimi: 50 g H₂SO₄/L)

4.2.3.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi

Liç süresine bağılı olarak $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$ eşitliğı değerleri Şekil 43'de verilmiştir. Difüzyon modeli demir(III) sülfat liçi deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında yüzey alanı küçülmesi modelinde ortaya çıkan sonuçlara benzer sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Yine model başlangıç (0-0.5 saat) ile 8-24 saat arasında uyumlu görünmemektedir. 0.5-8 saat arasında bulunan aktivasyon enerjisi 6.398 kcal/mol'dür (Şekil 44).



Şekil 43. Asidik demir(III) sülfat liçinde difüzyon modeli, $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$ - liç süresi ilişkisi (Tane boyutu: $-100\mu\text{m}$, Katı/sıvı oranı:1/50, pH:1.5, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimi:10 g/L)

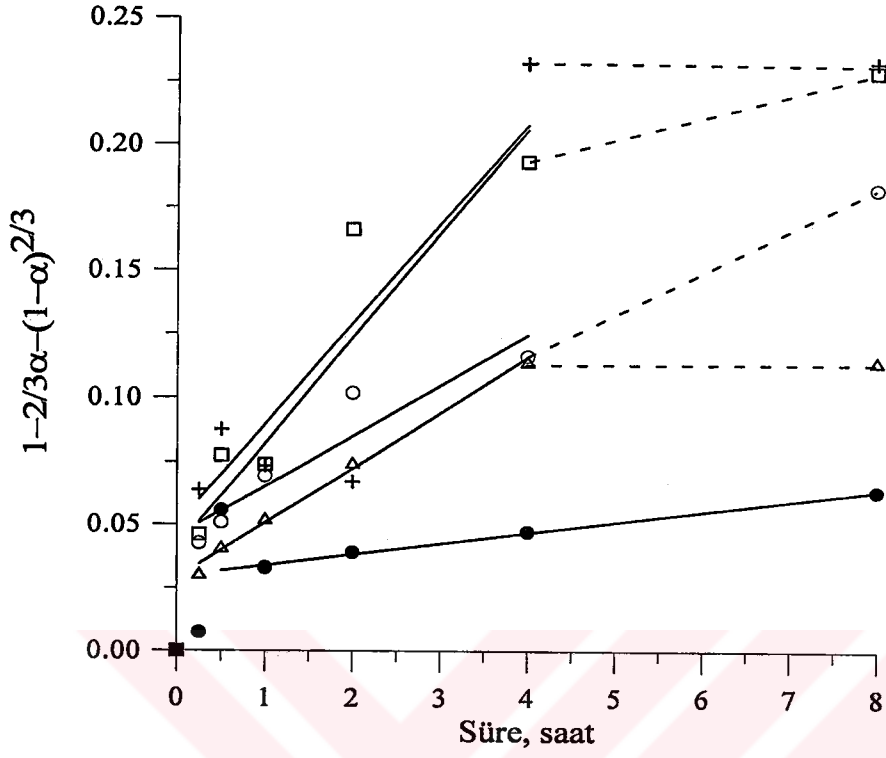


Şekil 44. Asidik demir(III) sülfat liçi Arrhenius eğrisi

(Tane boyutu: -100µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, pH:1.5, Fe₂(SO₄)₃ derişimi: 10 g/L)

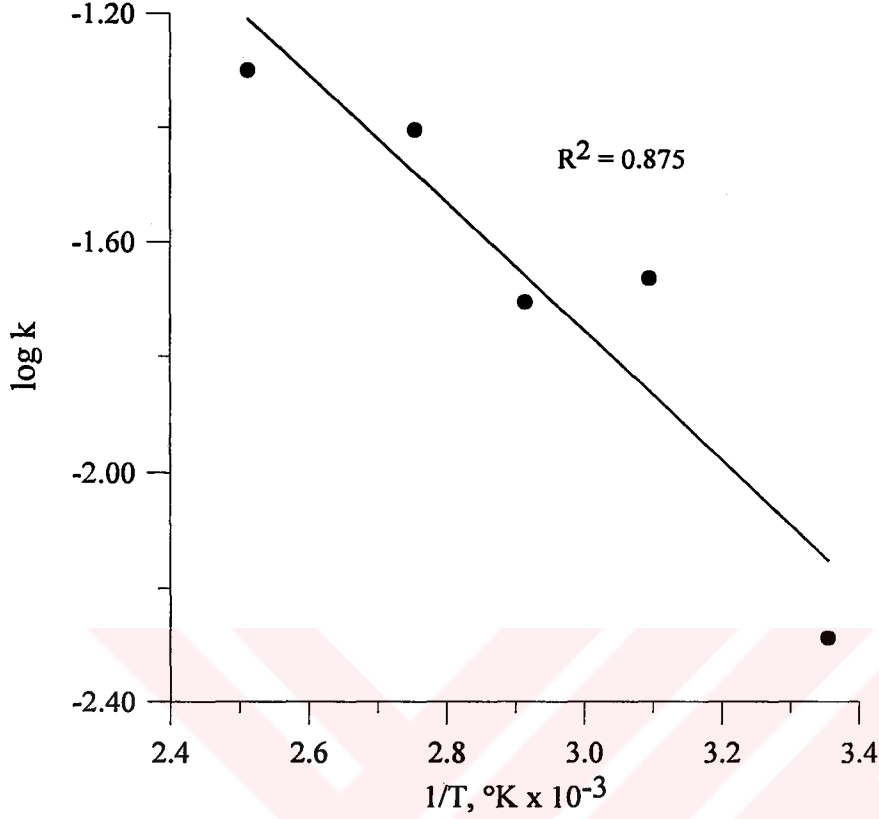
4.2.3.3. Amonyak Liçi

Liçi süresine bağı olarak $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$ eşitliğı değerleri Şekil 45'de verilmiştir. Difüzyon modeli amonyak liçi deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında yüzey alanı küçülmesi modelinde ortaya çıkan sonuçlara benzer sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Yine model başlangıç (0-15 dakika) ile 4-8 saat arasında uyumlu görünmemektedir. 15 dakika-4 saat arasında bulunan aktivasyon enerjisi 6.431 kcal/mol'dür (Şekil 46).



Şekil 45. Amonyak liçinde difüzyon modeli, $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$ liç süresi ilişkisi

(Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/20, $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oranı = 25)



Şekil 46. Amonyak liçi Arrhenius eğrisi

(Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/20, $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oranı = 25)

4.2.4. Sonuç

Hafik Madentepe curufunun liçing işlemleriyle çözündürülmesi sırasında meydana gelen liç mekanizması incelenen iki modelde de uyum göstermemektedir. Buradan aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür:

- i) Liç işlemi uygulanan curuf, birden fazla bakır ve demir fazı içermektedir. Bu fazların çözünme hızları doğal olarak farklıdır. Deney sonuçları toplam çözünmeyi vermektedir. Örneğin; bakırın çözünme eğrisi curufta bulunan tüm fazların değişik hızlarla çözünerek çözeltilmiş bakırı temsil etmektedir. Bu nedenle modeller uygun neticeler ortaya koymamıştır,

- ii) Her iki modelde de bulunan sonuçlar, tüm çözünmeyi değil çözünen fazları gösterir bir eğilim ortaya koymuştur. Örneğin; bakır çözünmesinde başlangıçta bir hızlı bakır çözünmesi, daha sonra modelle uyumlu görünen bir bakır çözünmesi ve liç işleminin ileri aşamalarında modelle uyuşmayan bir bakır çözünmesi gibi,
- iii) Elde edilen laboratuvar verilerinden hareketle, belli varsayımlarla bakır fazlarının tespit edilmesi ve çözünmenin karakterinin ortaya konması mümkündür.

4.3. Çözünme Mekanizmasına Yaklaşımlar

Hafik Madentepe curuflarında ana bakır minerali kalkopirit olduğu bilinmektedir (Konya ve ark, 1982). Kalkopiritten bu günkü yüksek fırına benzer fırınlarda yapılan izabe işlemlerinde $x\text{Cu}_2\text{S}\cdot y\text{FeS}$ 'den oluşan bir matın elde edilmiş olması ihtimali yüksektir. Büyük bir olasılıkla izabe koşullarının kontrol edilememesi nedeniyle de curuf-mat ayırımı iyi yapılmamış olabilir. Burada, curuf viskozitesinin tutturulamaması ve/veya başka nedenlerle yeterli mat-curuf ayırımı yapılamadığı varsayılabilir. Bu nedenle de curuftaki bakırın, bakır matı ve diğer bakır minerallerinden oluştuğu varsayılabilir. Ayrıca, mikroskobik incelemeler Hafik Madentepe curuflarında çok azda olsa kalkopiritin varlığını ortaya koymaktadır. Buda, fırın ergime sıcaklığının, kontrol edilemediğinin veya yeterli tepkime zamanının olmadığı bir sonucu olabilir.

Sonuç olarak Hafik Madentepe curufu kompleks bir yapı göstermektedir. Curufta belirli oranlarda sülfürlü bakır mineralleri ile diğer bakır minerallerinin (tenorit vb. gibi) bulunduğu görülmektedir. Curufta bulunan kükürt oranı %0.3'dür. Bu kükürdün kükürt içeren bakır ve demir minerallerinde bulunan yüzdeleri irdelendiğinde, kükürtle bileşik yapmamış bakır minerallerindeki bakır yüzdesi hesaplanabilir. Kükürtle bileşik yapmış bakır fazları kalkopirit, bakır matı ($x\text{Cu}_2\text{S}\cdot y\text{FeS}$) ve CuS 'dir. Mineralojik incelemelerde (XRD) kalkopiritin oranının çok yüksek olamayacağı ortaya konmuştur. Kalkopiritin izabe sırasında yeterli

sıcaklığa maruz kalmadan mat-curuf fazına karışmış olması ihtimali bulunmaktadır. Bu nedenle aşağıda verilen hipotetik yaklaşımda, kükürde bağlı kalkopiritten gelen bakır miktarı %5-10 arasında kabul edilmiştir. Örneğin; kükürdün %5'i CuFeS_2 'de, %80'i Cu_2S 'de ve %15'i FeS 'de bulunması durumunda kükürt dışındaki bakır mineralleri %62.42 olmaktadır. Benzer yaklaşımlar Çizelge 21'de verilmiştir. Çizelge 21'den, sülfürle bakırın oluşturduğu minerallerin curuftaki oranlarının yaklaşık %30-40 civarında bulunduğu görülmektedir. Diğer bir ifadeyle yine yaklaşık %60-70 civarında sülfürlü olmayan bakır minerallerinin bulunduğu faz veya fazlar ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 21. Hafik Madentepe Curufunda Bulunması Muhtemel Bakır Fazları Oranları

Sülfürlü Bakır Minerallerinde Kükürt Dağılımı (Varsayım)								
Mineral	(%)							
CuFeS_2	5	5	10	10	10	5	10	10
Cu_2S	80	70	70	65	60	60	50	40
FeS	15	15	20	25	20	20	40	50
CuS	0	15	0	0	10	5	0	0
Toplam Bakır İçindeki Diğer bakır Minerallerinden Gelen Bakır %'si	62.42	63.57	65.84	68.11	68.11	70.39	74.95	79.50

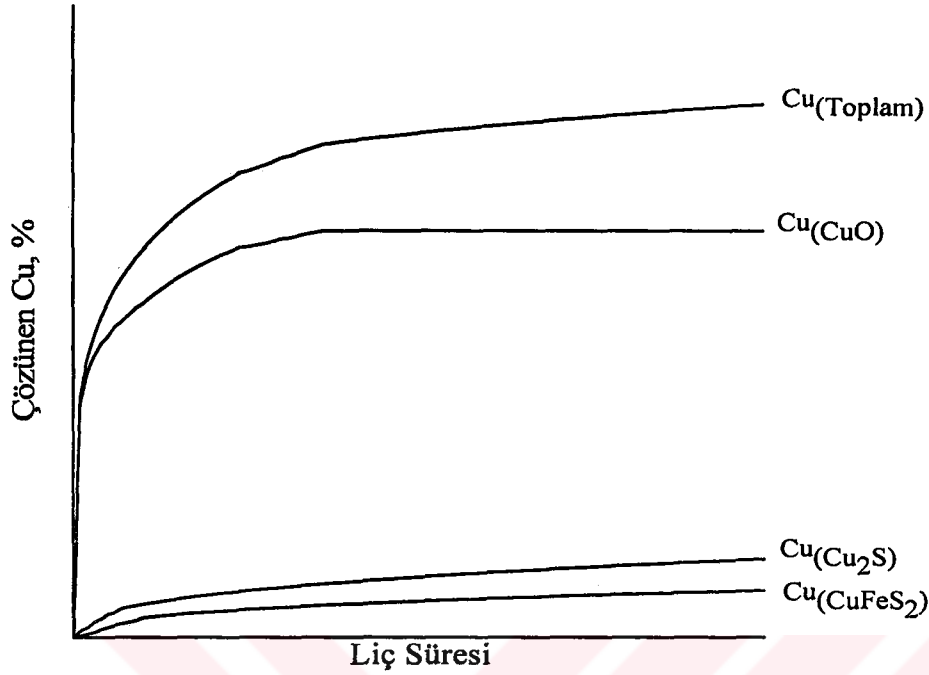
4.3.1. Çözünme Modeli

Curufta bulunan kükürtle bileşik yapmamış bakır minerallerinin tenorit olduğu mineralojik analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır. Ancak bu mineralin curuftaki miktarı bilinmemektedir. Liçing işlemlerinde toplam bakır çözünmesi tenorit ile diğer sülfürlü bakır minerallerinin çözünmesinden oluşmaktadır. Diğer

tarafından çözündürülen demir mineralleri ise başta manyetit, fayalit, FeS ve CuFeS_2 , olmak üzere en az 4 demir mineralidir. Bu minerallerin de oranları saptanamamıştır. Toplam demir çözünmesi de yine söz konusu demir minerallerinden çözülmüş demirin kümülatif toplamıdır. Ancak burada; çözünen minerallerden bazıları diğerlerine göre daha hızlı çözünmektedir. İlk akla gelen tenorit ile manyetitin çözümleridir.

Zamana bağlı olarak değişik bakır minerallerinden bakır çözümleri dikkate alındığında Şekil 47'de verilen hipotetik yaklaşım yapılabilir. Liçing işleminde çözündürülen bakır; tenorit, kalkozin ve kalkopiritin çözümlerinin kümülatif toplamıdır. Burada tenorit, curuf tanesi içinden diğerlerine göre daha hızlı çözünmekte ve bir süre sonra çözünme sonlanmaktadır. Buna karşın kalkozin ve kalkopirit çok daha yavaş ve uzun sürede çözünmektedir. (Dutrizac, 1974; Habashi, 1978, Akdağ, 1992). Benzer durum demir için de düşünülebilir. Buna göre; kümülatif bakır çözünmesi bütün bakır minerallerinin çözünmesi sonucu elde edilmekte olup çözünmenin büyük bir kısmı tenoritin hızlı çözünmesinden oluşmaktadır. Burada;

- i) Asit liçinde tenoritten bakırın ve manyetitten demirin hızlı çözünmesi sonrası ortama geçen yükseltgeyici katyonlar, Fe^{+3} ve Cu^{+2} ile yükseltgen ortam oluşmakta ve çözünme devam etmektedir,
- ii) Asidik demir(III) sülfat liçinde de $\text{pH} = 1.5$ 'ta sabit olduğundan tenorit ve manyetitin çözünmesi bitene kadar asit ilavesi söz konusu olmaktadır. Diğer bir ifadeyle aynen asit liçinde olduğu gibi burada da asitte çözünme ve yükseltgenme tepkimeleri ardarda meydana gelmektedir,



Şekil 47. Bakır minerallerinin çözündürülmesi, hipotetik model

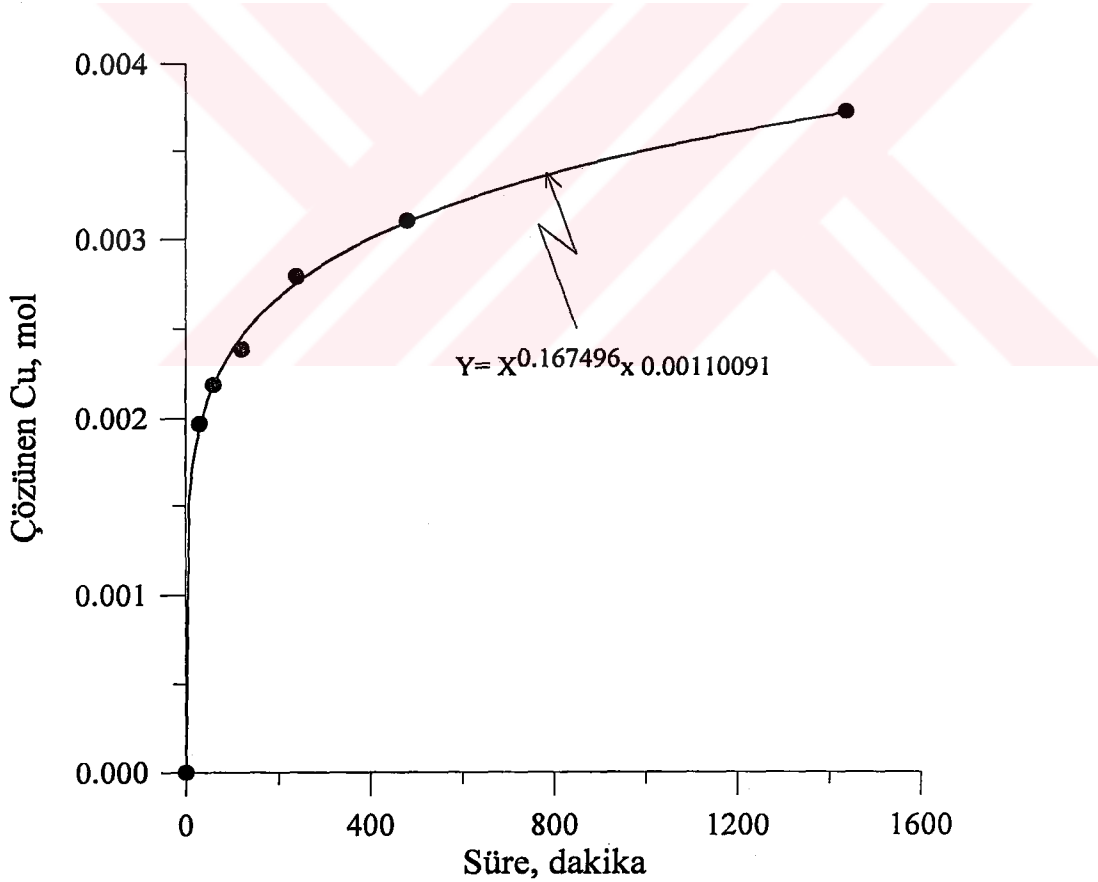
iii) Liçingın ilk aşamasında (birkaç saat içinde) meydana gelen asitle tepkime sonucu tenorit ve manyetitın çözünmesi hem hızlıdır hem de diğer minerallerin çözünmesinden bağımsız kabul edilebilir. Toplam çözünmeden bu çözünen miktarlar yukarıdaki çizelgede (Çizelge 21) irdelendiği gibi varsayılarak çıkarılırsa, geri kalan çözünme tepkimeleri için yaklaşımlar geliştirilebilir.

4.3.2. İlk Çözünme Hızının Hesaplanmasına Yaklaşımlar

Tenorit ve manyetit olduğu varsayılan asitte çözünen bu minerallerin ilk çözünme hızlarının belirlenmesi için bürüt bakır ve demir çözünme eğrilerini içine alan fonksiyonlar bilgisayar ortamında belirlenmiştir. Bu fonksiyonların 1. dakikadaki çözünme hızları başlangıç çözünme hızları olarak dikkate alınmıştır. Asit liç ve asidik demir(III) sülfat liç ile ilgili aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

4.3.2.1. Asit Liçi

Şekil 48'de, 50 °C'de yapılan asit liçi işlemi bürüt sonuçlarını kapsayan fonksiyon (liç süresine bağlı çözünen bakır eşitliği) verilmiştir. Ayrıca asit liçinde incelenen diğer sıcaklıklar için elde edilen sonuçlar Çizelge 22'de verilmiştir. Liçingin başlangıcında ilk çözünme anında çözünen bakır ve demir miktarlarının karşılıklı olarak, tenorit ve manyetit çözünmesinden geldiği diğer minerallerin çözünmelerinin ihmal edilebileceği varsayılmıştır. Buradan ilk anda asitte çözünen fazın aktivasyon enerjisinin $E = 1.518 \text{ kcal/mol}$ olduğu görülmektedir (Şekil 49). Bu sonuç da yine, bakır için hızlı çözünen bir oksit fazın mevcudiyeti doğrulamaktadır.



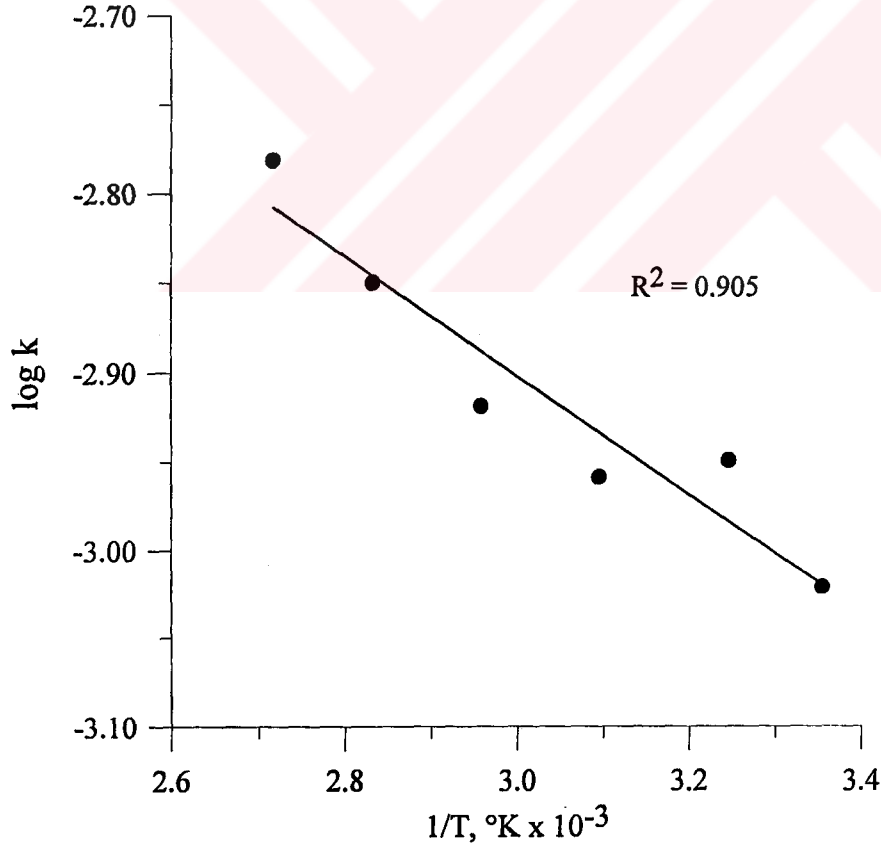
Şekil 48. Asit liçine sürenin etkisi

(Tane boyutu -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, Sıcaklık: 50 °C, Asit derişimi: 50 g H₂SO₄/L)

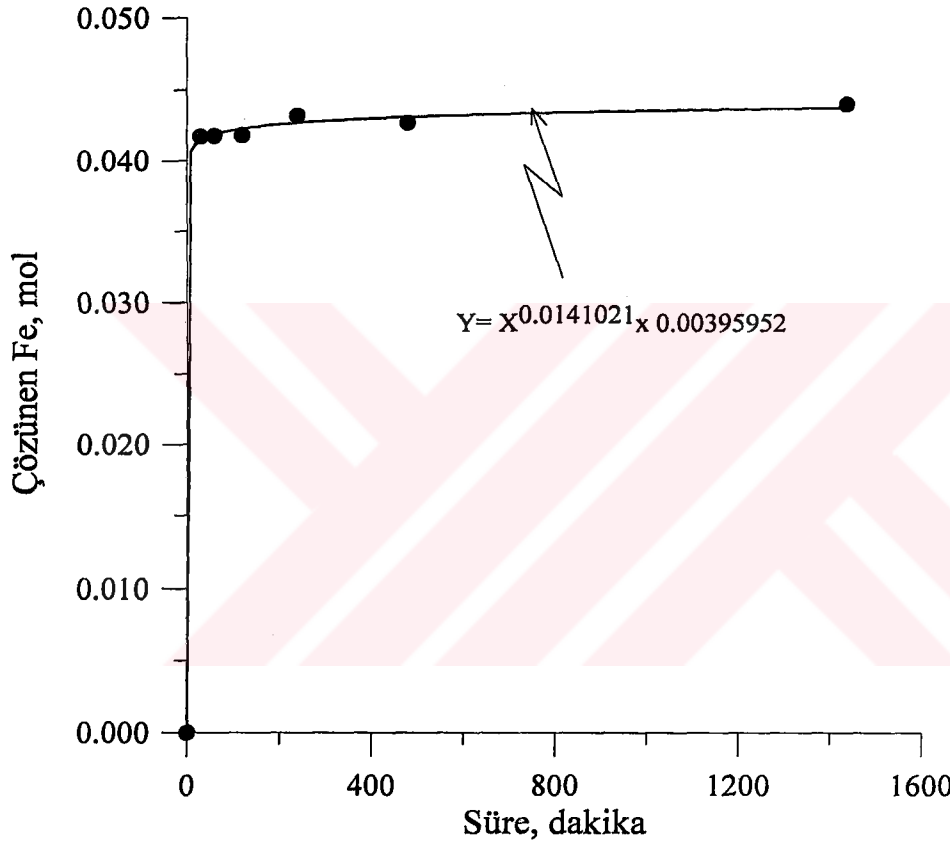
Çizelge 22. Asit Liçine Sürenin Etkisi

(Katı/sıvı oranı: 1/50, Tane boyutu -100 µm, Asit derişimi: 50 g H₂SO₄/L)

Sıcaklık (°C)	Liç Süresine Bağlı Çözünen Cu (mol) Eşitliği	Regrasyon Katsayısı (R ²)	1 dakikalık liç süresi için çözünen Cu (mol)
25	$Y=X^{0.165978} \times 0.00095276$	0.939	0.00095276
35	$Y=X^{0.148224} \times 0.00112507$	0.938	0.00112507
50	$Y=X^{0.167496} \times 0.00110091$	0.996	0.00110091
65	$Y=X^{0.161451} \times 0.00120619$	0.978	0.00120619
80	$Y=X^{0.176294} \times 0.00141286$	0.890	0.00141286
95	$Y=X^{0.148967} \times 0.00165556$	0.974	0.00165556
Aktivasyon Enerjisi:			1.518 kcal/mol

Şekil 49. Asit liçinde ilk andaki bakır çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi (Katı/sıvı oranı: 1/50, Tane boyutu -100 µm, Asit derişimi: 50 g H₂SO₄/L)

Benzer yaklaşım ilk anda çözünen demir hızının hesaplanması için de yapılmıştır. Liç süresine bağlı olarak çözünen demir eşitliği Şekil 50'de diğer sıcaklıklar için elde edilen sonuçlar Çizelge 23'de verilmiştir. Bulunan aktivasyon enerjisi ise $E = 1.321$ kcal/mol'dür (Şekil 59). Hızlı çözünen demir fazının, yine hızlı çözünen bakır fazından daha hızlı çözüldüğü görülmektedir.



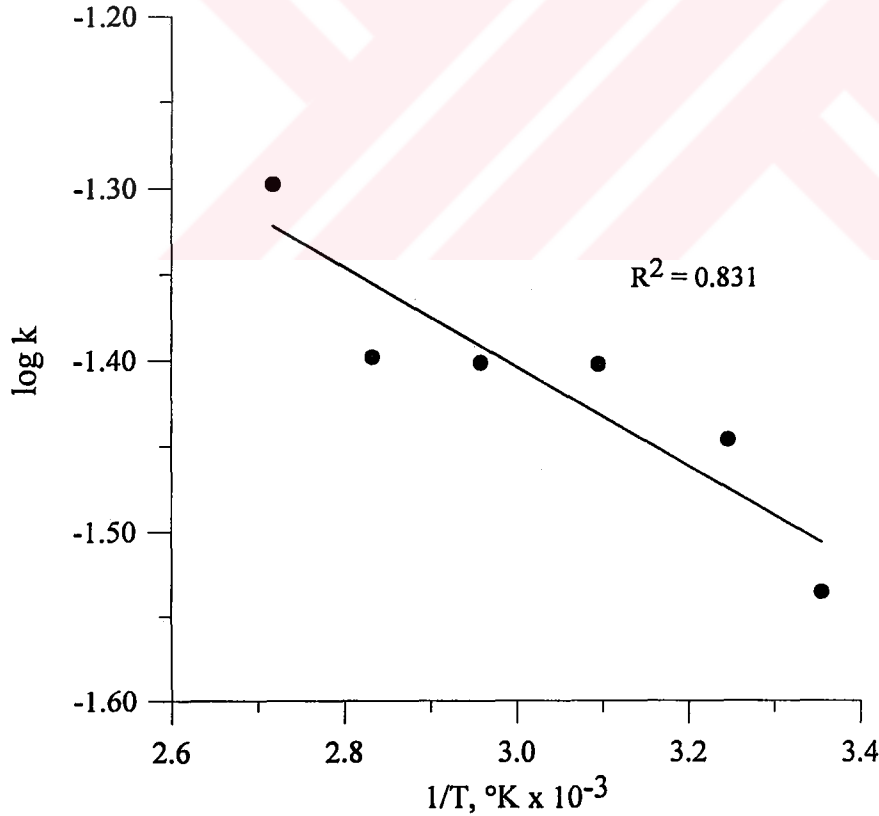
Şekil 50. Asit liçine sürenin etkisi

(Katı/sıvı oranı: 1/50, Sıcaklık: 50 °C, Tane boyutu: -100 µm,
Asit derişimi: 50 g H₂SO₄/L)

Çizelge 23. Asit Liçine Süreye bağlı Olarak Sıcaklığın Etkisi

(Tane boyutu -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, Asit derişimi: 50 g H₂SO₄/L)

Sıcaklık (°C)	Liç Süresine Bağlı Çözünen Fe (mol) Eşitliği	Regrasyon Katsayısı (R ²)	1 dakikalık liç süresi için çözünen Fe (mol)
25	$Y = X^{0.0541749} \times 0.0291100$	0.856	0.0291100
35	$Y = X^{0.0302816} \times 0.0357876$	0.982	0.0357876
50	$Y = X^{0.0141021} \times 0.0395952$	0.890	0.0395952
65	$Y = X^{0.0197405} \times 0.0396756$	0.812	0.0396756
80	$Y = X^{0.0599585} \times 0.0399744$	0.715	0.0399744
95	$Y = X^{0.0225648} \times 0.0503884$	0.900	0.0503884
Aktivasyon Enerjisi:			1.321 kcal/mol

Şekil 51. Asit liçinde ilk andaki demir çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi (Katı/sıvı oranı: 1/50, Tane boyutu: -100 µm, Asit derişimi: 50 g H₂SO₄/L)

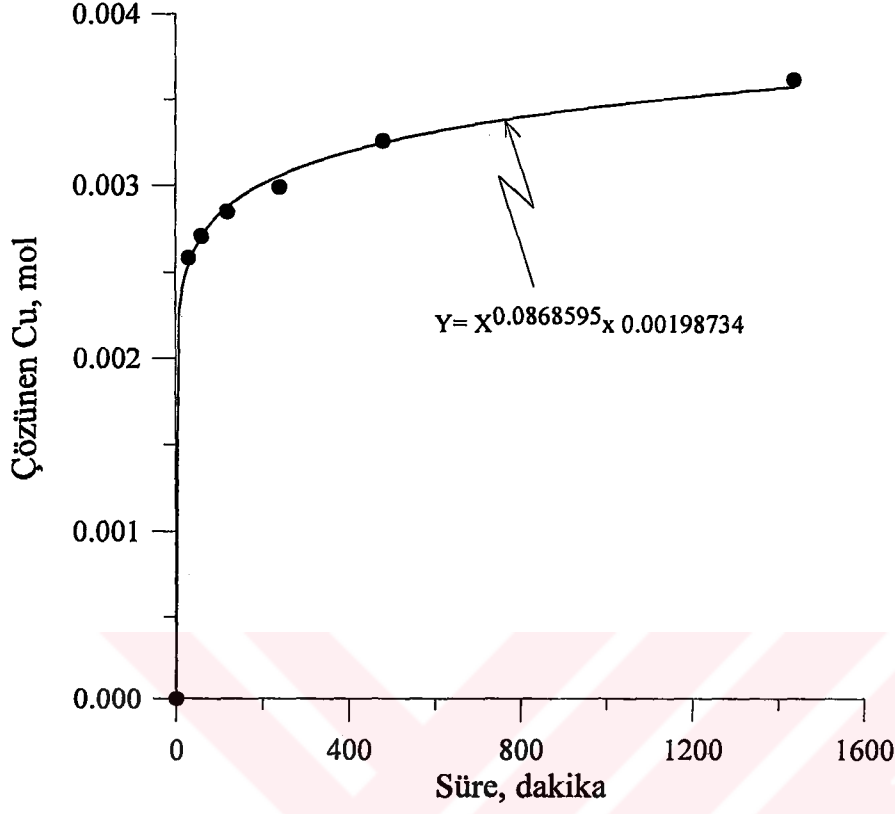
Buradan ortaya çıkan sonuçlar ise;

- i) Manyetit, tenöritten asidik ortamda birbirine yakın ancak daha kolay çözünmektedir. Her ikisinde çözünme hızları büyüktür,
- ii) Liç ortamı, giderek özellikle demir iyonlarının derişiminin çözeltide artması sonucu, yükseltgen olmaktadır.

4.3.2.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi

Şekil 52'de 50 °C'de yapılan asidik demir(III) sülfat liçi işlemi bürüt bakır sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlardan regrasyonu yüksek bir fonksiyon elde edilebilmektedir. Asidik demir(III) sülfat liçi diğer sıcaklık değerleri Çizelge 24'de verilmiştir. Ferrik iyonları ile ilk çözünen bakır fazının aktivasyon enerjisi 0.325 kcal/mol olup asit liçine oranla çok daha hızlı bir çözünme söz konusu olmaktadır (Şekil 53). Bir diğer ifadeyle, tenörit daha hızlı çözünmektedir. Asidik demir(III) sülfat liçi sırasında çözeltiye alınan demir değerleri ile ilgili sonuçlar Şekil 54, 55 ve Çizelge 25'de verilmiştir. Burada da hızlı çözünen demir fazının aktivasyon enerjisi düşük olup 0.489 kcal/mol dur.

Asidik demir(III) sülfat liçinde elde edilen sonuçlar, asit liçi sonuçları ile karşılaştırıldığında bu hızlı çözünen fazların, tenörit ve manyetit, daha hızlı çözünmekte olduğunu ortaya koymaktadır.



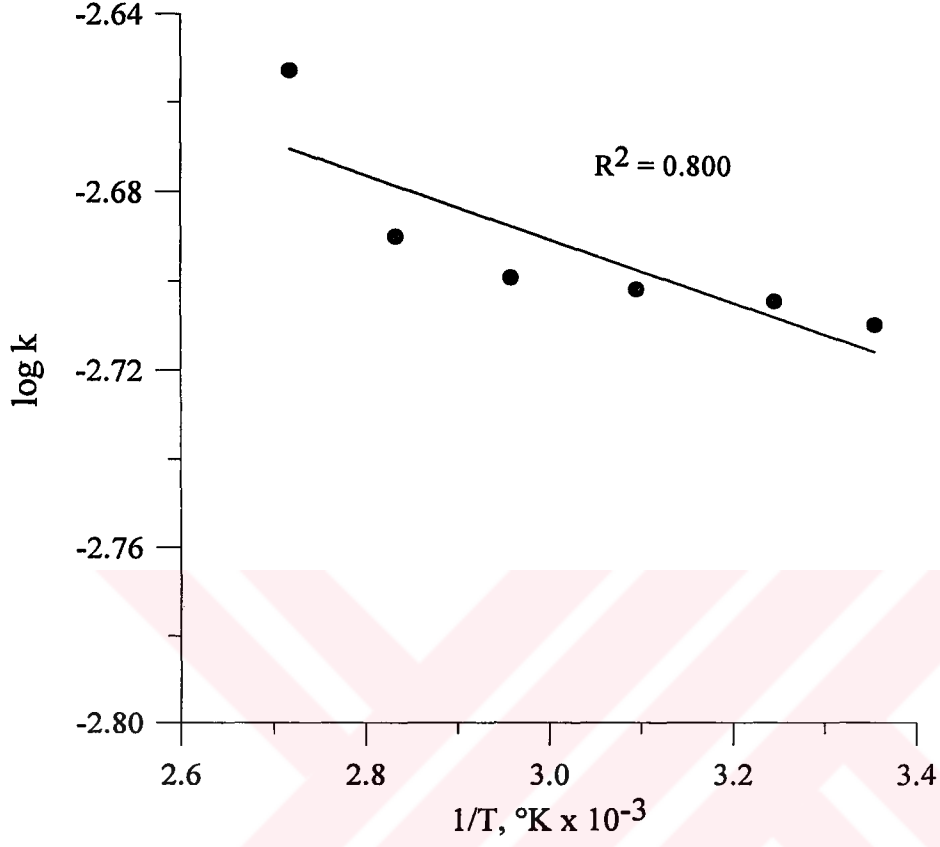
Şekil 52. Asidik demir(III) sülfat liçine sürenin etkisi

(Tane boyutu: -100 µm, Liç sıcaklığı: 50 °C, Katı/sıvı oranı: 1/50, pH:1.5, $Fe_2(SO_4)_3$ derişimi:10g/L)

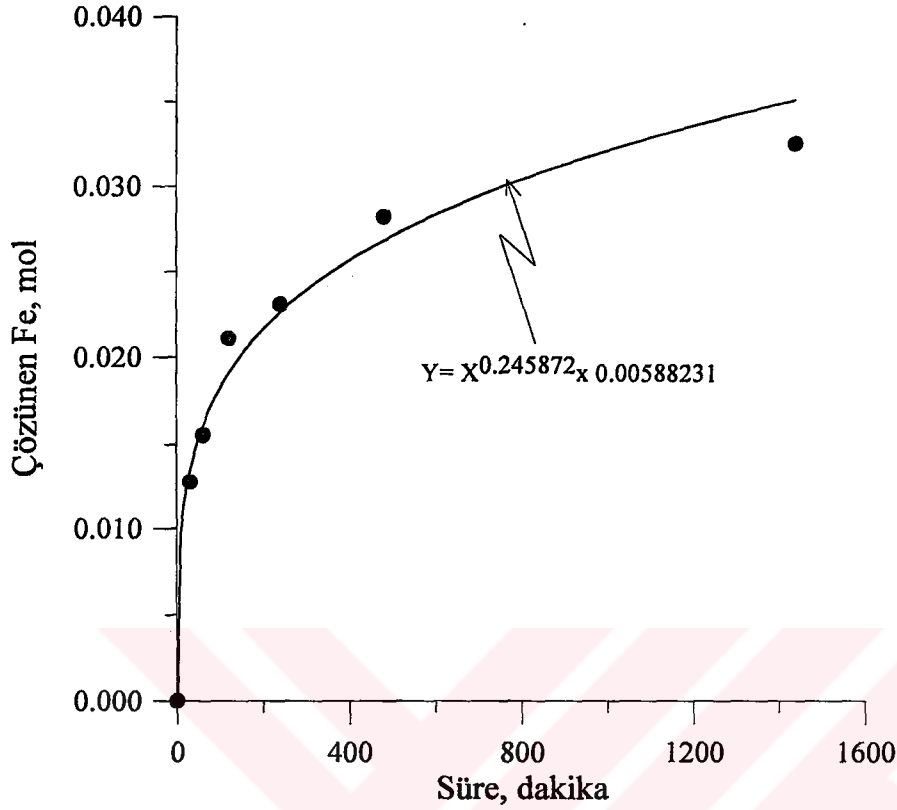
Çizelge 24. Asidik Demir(III) Sülfat Liçine Süreye Bağlı Olarak Sıcaklığın Etkisi

Bakır İlişkisi (Tane boyutu: -100 µm, Liç sıcaklığı: 50 °C, Katı/sıvı oranı: 1/50, pH:1.5, $Fe_2(SO_4)_3$ derişimi:10g/L)

Sıcaklık (°C)	Liç Süresine Bağlı Çözünen Cu (mol) Eşitliği	Regrasyon Katsayısı (R^2)	1 dakikalık liç süresi için çözünen Cu (mol)
25	$Y = X^{0.0405757} \times 0.00195122$	0.953	0.00195122
35	$Y = X^{0.0617503} \times 0.00197490$	0.952	0.00197490
50	$Y = X^{0.0868595} \times 0.00198734$	0.988	0.00198734
65	$Y = X^{0.0936616} \times 0.00199935$	0.997	0.00199935
80	$Y = X^{0.099800} \times 0.002042231$	0.876	0.002042231
95	$Y = X^{0.0896169} \times 0.00222463$	0.919	0.00222463
Aktivasyon Enerjisi:			0.325 kcal/mol



Şekil 53. Asidik demir(III) sülfat liçinde ilk andaki bakır çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi (Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, pH:1.5, Fe₂(SO₄)₃ derişimi: 10 g/L)



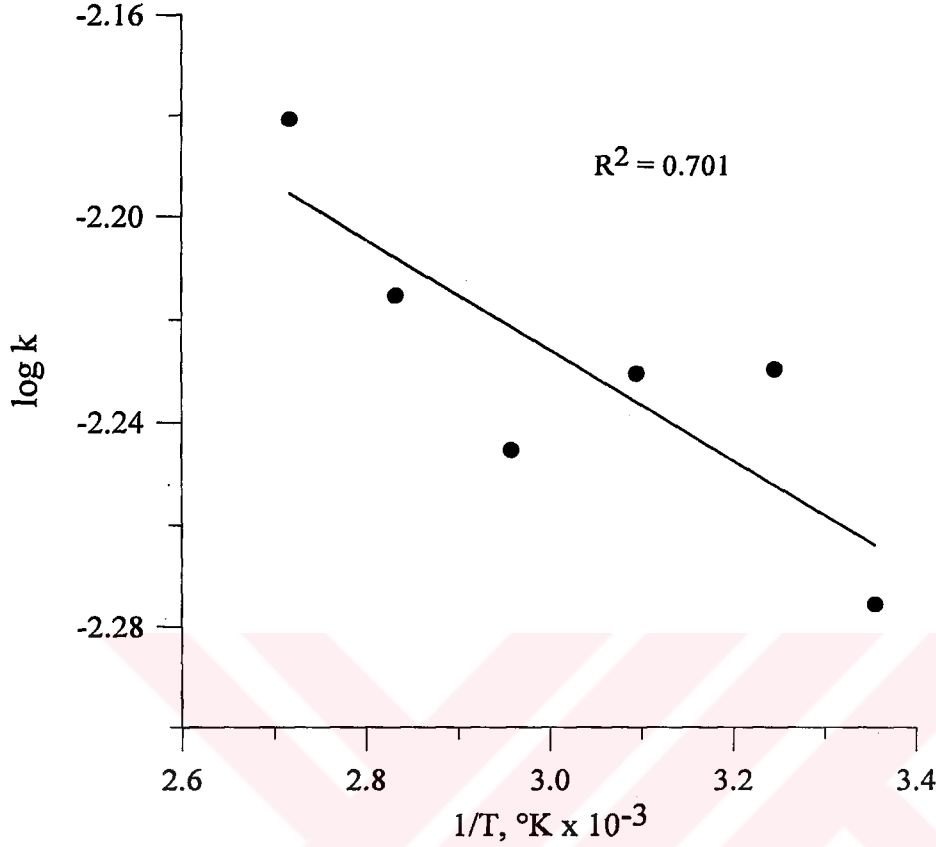
Şekil 54. Asidik demir(III) sülfat liçine sürenin etkisi

(Tane boyutu: -100 μm , Liç sıcaklığı: 50 $^{\circ}\text{C}$, Katı/sıvı oranı: 1/50, pH:1.5,
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimi:10g/L)

Çizelge 25. Asidik Demir(III) Sülfat Liçine Süreye Bağlı Olarak Sıcaklığın Etkisi

Demir İlişkisi (Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/50, pH:1.5,
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimi:10g/L)

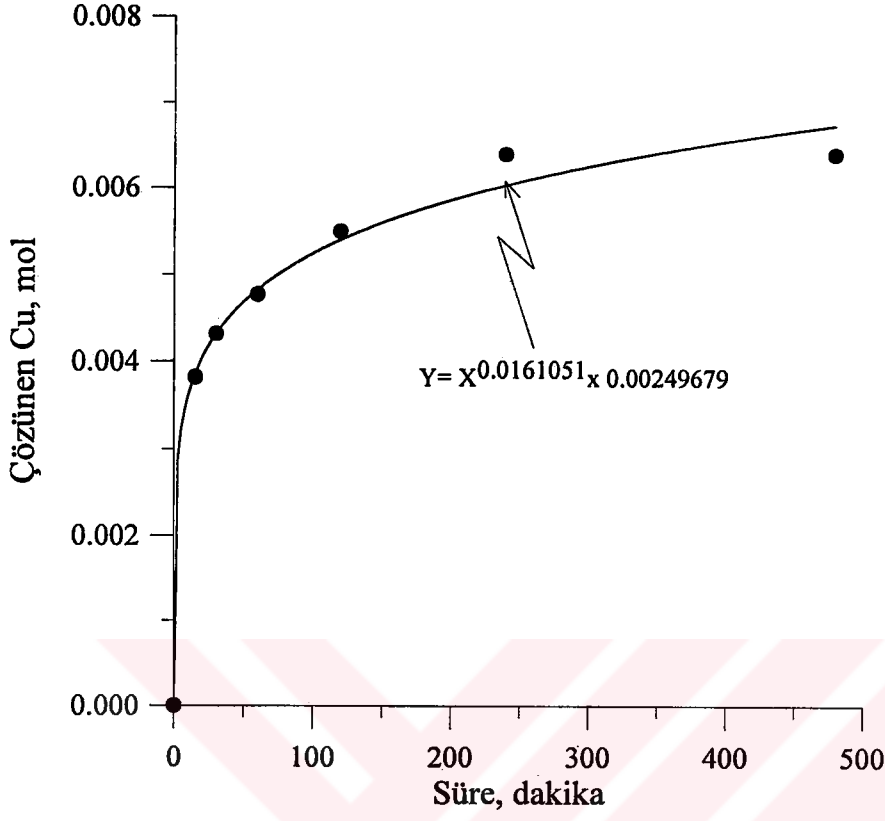
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Liç Süresine Bağlı Çözünen Fe (mol) Eşitliği	Regrasyon Katsayısı (R^2)	1 dakikalık liç süresi için çözünen Fe (mol)
25	$Y = X^{0.220446} \times 0.00530360$	0.939	0.00530360
35	$Y = X^{0.2219606} \times 0.00589457$	0.980	0.00589457
50	$Y = X^{0.2458720} \times 0.00588231$	0.963	0.00588231
65	$Y = X^{0.2783670} \times 0.00568527$	0.900	0.00568527
80	$Y = X^{0.2920610} \times 0.00609180$	0.753	0.00609180
95	$Y = X^{0.312879} \times 0.00659477$	0.905	0.00659477
Aktivasyon Enerjisi:			0.489 kcal/mol



Şekil 55. Asidik demir(III) sülfat liçinde ilk andaki demir çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi (Tane boyutu: -100 µm, Katı/sıvı oranı: 1/50, pH:1.5, Fe₂(SO₄)₃ derişimi:10g/L)

4.3.2.3. Amonyak Liçi

Amonyak liçi 50 °C bürüt sonuçları Şekil 56'da verilmiştir. Bu sonuçlardan da yine regrasyonu yüksek bir fonksiyon geçmektedir. Diğer sıcaklıklara ait fonksiyonlar Çizelge 26'da verilmiştir. Buradan, ilk anda çözünen bakır mineralinin aktivasyon enerjisi 1.675 kcal/mol olduğu görülmektedir (Şekil 57). Buradan, tenöritin çözünen faz olduğu kabul edilmesi durumunda amonyak liçinde de asit liçine benzer bir ilk çözünme hızıyla çözüldüğü görülmektedir.



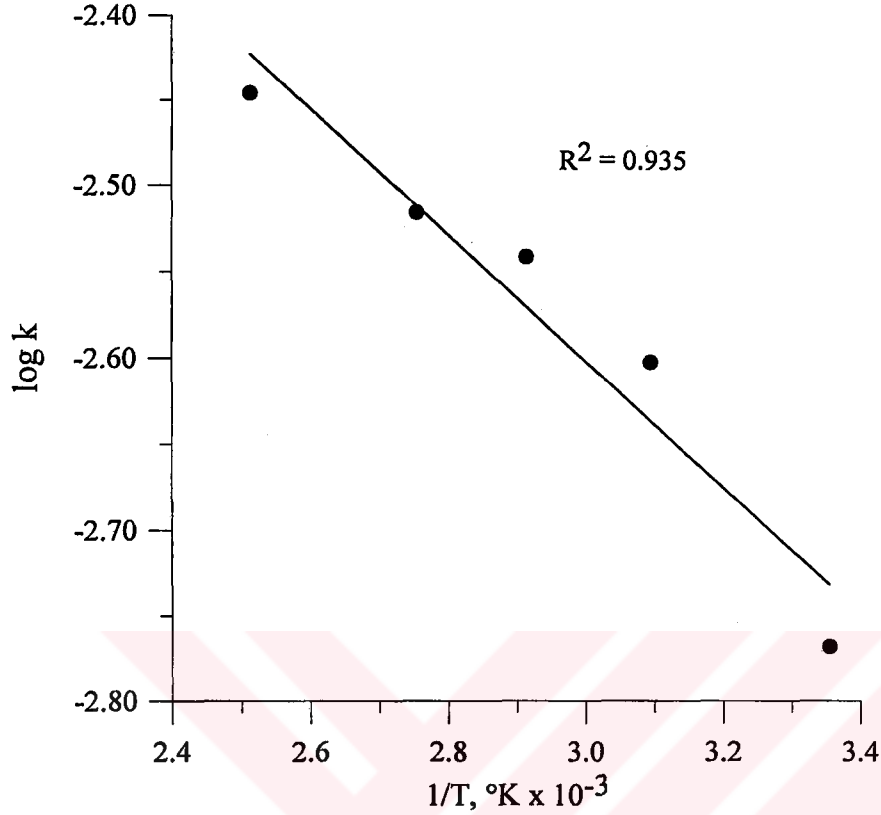
Şekil 56. Amonyak liçine liç süresinin etkisi

(Tane boyutu: -100 μm , Liç sıcaklığı: 50 $^{\circ}\text{C}$, Katı/sıvı oranı: 1/20,
 $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı = 25)

Çizelge 26. Amonyak Liçine Süreye Bağlı Olarak Sıcaklığın Etkisi Bakır İlişkisi

(Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/20, $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı = 25)

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Liç Süresine Bağlı Çözünmüş Cu (mol) Eşitliği	Regrasyon Katsayısı (R^2)	1 dakikalık liç süresi için çözünmüş Cu (mol)
25	$Y = X^{0.189688} \times 0.00170490$	0.882	0.00170490
50	$Y = X^{0.161051} \times 0.00249679$	0.961	0.00249679
70	$Y = X^{0.151834} \times 0.00287467$	0.980	0.00287467
90	$Y = X^{0.160647} \times 0.00304953$	0.925	0.00304953
125	$Y = X^{0.121154} \times 0.00357989$	0.703	0.00357989
Aktivasyon Enerjisi:			1.675 kcal/mol



Şekil 57. Amonyak liçinde ilk andaki bakır çözünme hızına göre çizilen Arrhenius eğrisi (Tane boyutu: -100 µm, katı/sıvı oranı:1/20, NH₃/(NH₄)₂CO₃ mol oranı = 25)

4.3.2.4. Sonuç

Liçing işlemlerinde sülfürlerin dışında çözünen tenorit ve manyetitin hızlı çözündüğü ve miktarlarının bilinmemesi nedeniyle kesin bir sonuca gitmenin mümkün olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, hızlı çözünen bu fazların curufta önemli oranlarda bulunabilmesi mümkündür. Hem Çizelge 21'de yapılan varsayımlardan hem de mineralojik kesitlerden elde edilen sonuçlardan hareketle, bürüt sonuçlardan çözünen belirli oranlarda bakır ve demir çıkarılarak geri kalan bakır ve demir minerallerinin çözünme tavrıları irdelenebilir. Bu nedenle yüzey alanı küçülmesi ve difüzyon modelinin, ilk andaki çözünme miktarları çıkarıldıktan sonra incelenmesinde yarar görülmüştür.

4.3.3. Yavaş Çözünen Fazlara Yaklaşımlar

Liç işlemleri sırasında, bakır minerali olarak tenorit ve demir minerali olarak da manyetit hızlı bir çözünme karakteri gösterdiği ve bu minerallerin curuftaki oranlarının %60'lara (toplam bakır içindeki oranı) ulaşabileceği daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. Bu varsayımdan hareketle; toplam çözünen bakırın %10'u, %20'si, %30'u, %40'ı, %50'si ve %60'ının tenorit çözünmesi sonucu çözelteye alındığı asit liçi, asidik demir(III) sülfat liçi ve amonyak liçi işlemleri için ayrı ayrı dikkate alınarak, geri kalan bakırın çözünmesinin yüzey alanı küçülmesi modeline mi, yoksa difüzyon modeline mi daha uygun olacağı araştırılmıştır. Sonuçlar, yaklaşık %50 civarında çıkarılan bakırdan sonra geri kalan çözünmenin difüzyon modeline daha uygun olduğunu ortaya koymaktadır. Bulgular Çizelge 27'de verilmiştir. Demir çözünmesi ile ilgili yapılan benzer yaklaşım yapılamamıştır. Nedeni, curufta en az dört demir fazının bulunmasıdır. Zira, ilk çözünen demir fazı ile ilgili yorum ötesinde fazla bir şey yapmak mümkün değildir.

4.3.3.1. Asit Liçi

Bürüt sonuçlardan toplam bakırın %50'si civarında bakır çıkarıldıktan sonra elde edilmiş düzeltilmiş değerlerden hareketle bulunan sonuçlar Çizelge 27, Şekil 58 ve 59'da verilmiştir.

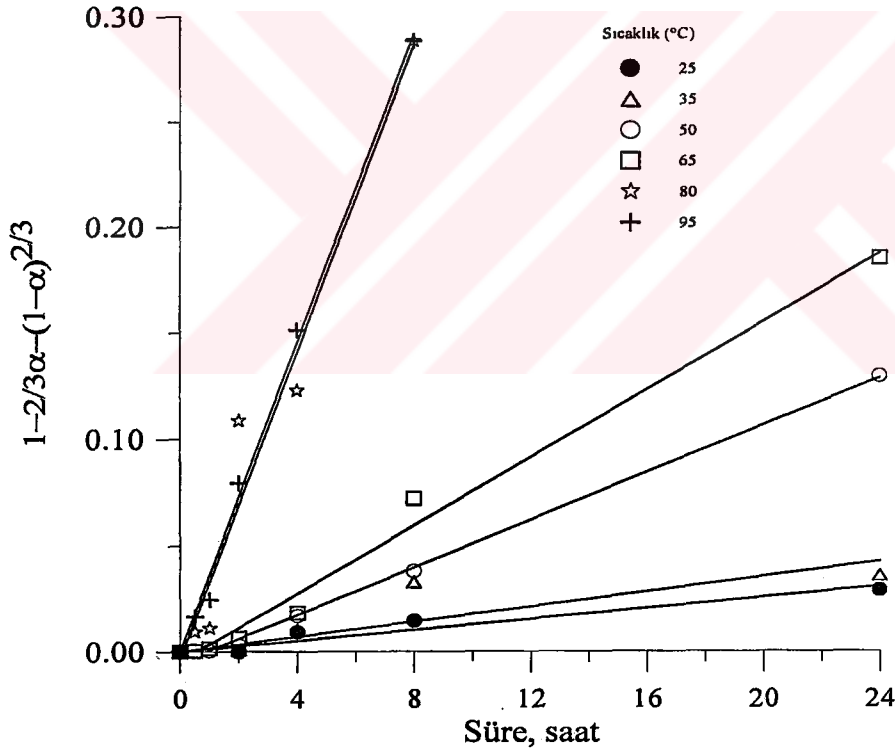
Çizelge 27. Asit Liçinde Bakırın %50'sinin Çıkarıldıktan Sonra Çeşitli

Fraksiyonlarda Difüzyon Modeli (Katı/sıvı oranı: 1/50, pH: 1.5, $Fe_2(SO_4)_3$ derişimi: 10 g/L)

Tane Boyutu (μm)	Hız Sabiti (k)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
-250 +160	0.0056178	0.998
-160 +100	0.0123908	0.984
-100 +75	0.0131905	0.986
-75 +45	0.0149092	0.980
-45	0.0145193	0.976

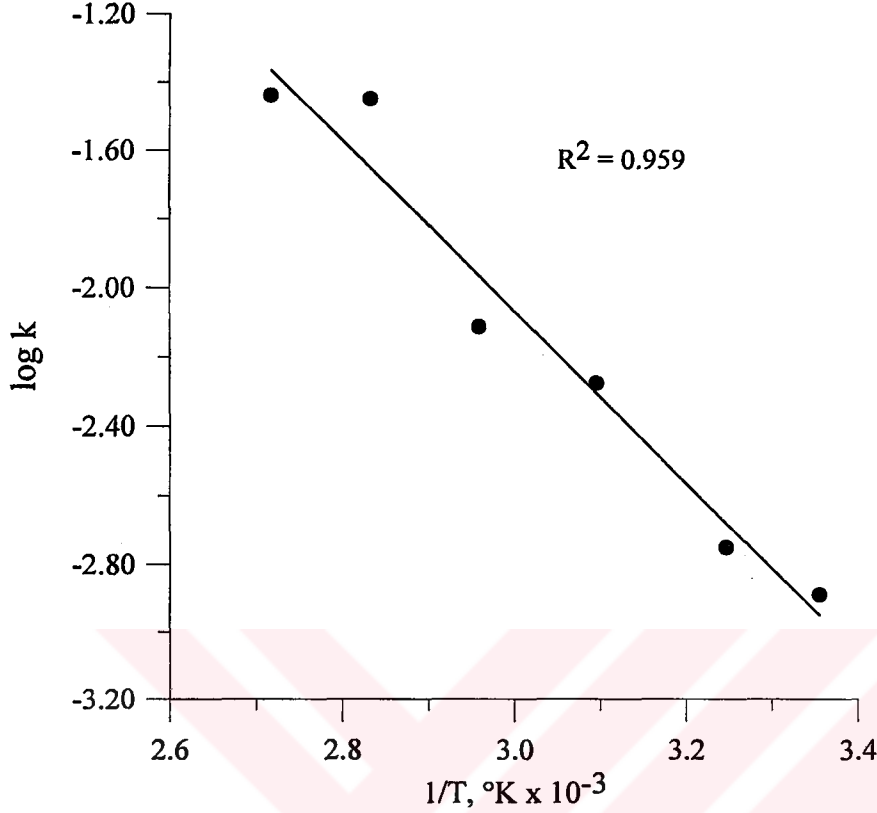
Elde edilen sonuçlardan aşağıdaki yaklaşımlar yapılabilir;

- i) 24 saate kadar sürdürülen değişik fraksiyonların liç işlemlerinde çözünme, difüzyon modeline uyum göstermektedir. Regrasyon katsayıları yüksektir. Aynı şekilde çeşitli sıcaklıklarda yapılan asit liçi sonuçları için çözünme aktivasyon enerjisi $E= 10.810$ kcal/mol olarak bulunmuştur,
- ii) Bakır çözünmesi, Cu_2S ve CuFeS_2 'in çözünmelerinin toplamına karşı gelmektedir,
- iii) Çözünmenin difüzyonla kontrol edilmesi; çözünenler sülfürlü bakır mineralleri olduğuna göre, ortamın yükseltgen olduğunu göstermektedir.



Şekil 58. Asit liçinde bakırın %50'sinin çıkarıldıktan sonra difüzyon modeli

(Tane boyutu: $-100 \mu\text{m}$, Katı/sıvı oranı: 1/50, pH:1.5, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimi: 10 g/L)



Şekil 59. Asit Liçinde bakırın %50'sinin çıkarıldıktan sonra difüzyon modeli için Arrhenius eğrisi (Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/50)

4.3.3.2. Asidik Demir(III) Sülfat Liçi

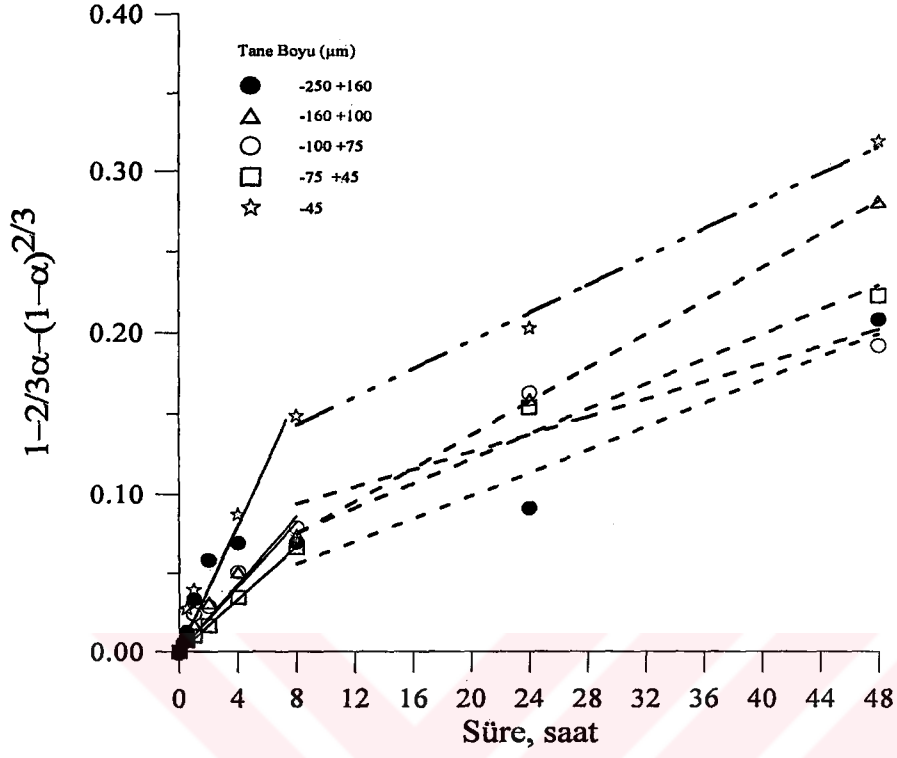
Değişik fraksiyonlarda Asidik demir(III) sülfat liçi sonuçlarının düzeltilmiş bakır değerlerinin difüzyon modeline uygunluğu Şekil 60 ve Çizelge 28'de verilmiştir. Buna göre;

- i) Burada iki ayrı difüzyonla çözünme olasılığı görünmektedir. k_1 değerleri ilk 8 saatlik çözünmeye, k_2 değerleri ise 8-48 saatlik çözünmeye karşılık gelmektedir,
- ii) Değişik sıcaklıklarda elde edilen sonuçların düzeltilmiş değerleri ise Şekil 61'de verilmiştir. Buradan birinci kısım için 7.239 kcal/mol, ikinci kısım için 18.386 kcal/mol aktivasyon enerjileri elde edilmektedir,

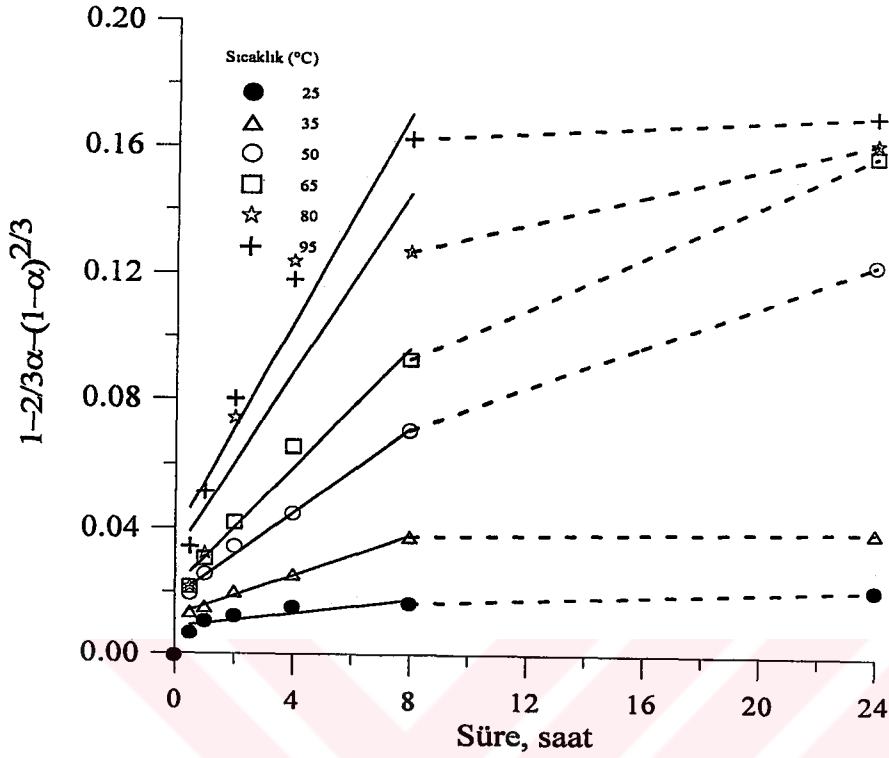
iii)Elde edilen sonuçlar; ilk değerin Cu_2S 'e, ikinci değerin ise CuFeS_2 'e karşı gelebileceğini düşündürmektedir. Ancak, bu iki bakır mineraline ait olduğu düşünülen değerler için bulunan aktivasyon enerjisi literatürde Cu_2S ve CuFeS_2 için verilen değerlerin üstündedir.

Çizelge 28. Asidik Demir(III) Sülfat Liçine Bakırın %50'sinin Çıkarıldıktan Sonra Çeşitli Fraksiyonlarda Difüzyon Modeli (Katı/sıvı oranı: 1/50, Liç sıcaklığı: 65 °C, pH:1.5, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ derişimi:10 g/L)

Tane Boyutu (μm)	Hız Sabiti		Regrasyon Katsayısı (R^2)	
	k_1	k_2	k_1 için	k_2 için
-250 +160	0.020337	0.00359425	0.934	0.934
-160 +100	0.010294	0.00517801	0.966	1.00
-100 +75	0.0107548	0.00271303	0.965	0.860
-75 +45	0.008366	0.00384751	0.998	0.967
-45	0.019997	0.00432857	0.967	0.991



Şekil 60. Asidik demir(III) sülfat liçinde bakırın %50'sinin Çıkarıldıktan Sonra
 Çeşitli Fraksiyonlarda Difüzyon Modeli (Katı/sıvı oranı: 1/50, Liç sıcaklığı:
 65 °C, pH:1.5, $Fe_2(SO_4)_3$ derişimi:10 g/L)



Şekil 61. Asidik demir(III) sülfat liçine bakırın %50'sinin çıkarıldıktan sonra çeşitli sıcaklıklarda difüzyon modeli (Katı/sıvı oranı: 1/50, Tane boyutu: -100 µm, pH:1.5, Fe₂(SO₄)₃ derişimi:10 g/L)

4.3.3.3. Amonyak Liçi

Amonyak liçinde, Bölüm 3.5.3.'de de verildiği gibi, asit liçi ve asidik demir(III) sülfat liçinde olduğu gibi değişik tane boyutlarında deneyler yapılamamıştır. Bu nedenle fraksiyonlardaki durum burada incelenememiştir. Yine amonyak liçinde yapılan deneylerin bürüt sonuçlarından bakırın %50'sinin çıkarılması durumunda elde edilen düzeltilmiş bakır değerleri, çözünmenin difüzyonla kontrol edildiğini ortaya koymaktadır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 29 ve Şekil 62'de verilmiştir Burada dikkat çeken husus, 25 °C ile 125 °C'deki çözünmelerin modelle uyum göstermediğidir. Bu durumu açıklamak mümkün değildir. Ancak, çözünme mekanizmalarının yüksek sıcaklıkta farklı olabileceği düşünülebilir. 25-90 °C arasında aktivasyon enerjisi 11.443 kcal/mol olurken

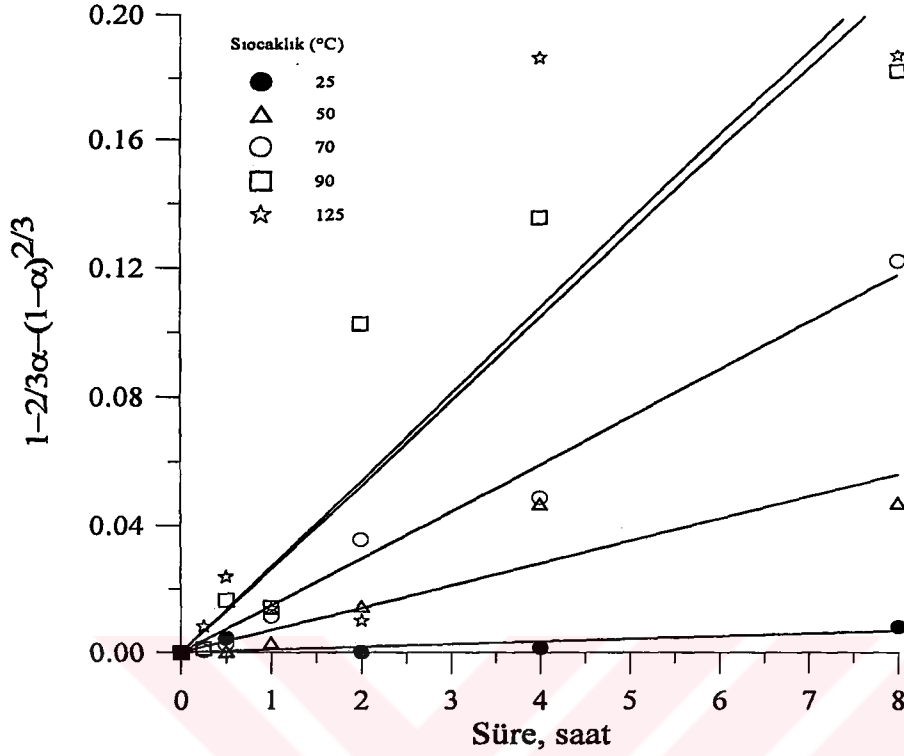
25 °C dikkate alınmadığında 50-90 °C aralığı için 7.670 kcal/mol olmaktadır. Bu değerler sağlıklı bir yorum için yeterli değildir. Elde edilen sonuçlardan hareketle;

- i) Çözünme mekanizması 25 ve 125 °C'de difüzyon modeli uyumlu görünmemektedir. Buradan bu sıcaklıklarda çözünmenin farklı mekanizmalarla oluşabileceği düşünülebilir,
- ii) Diğer sıcaklıklarda çözünme difüzyonla kontrol edilmektedir,
- iii) Bakırın %50'sinin tenorit çözünmesine karşı geldiği varsayıldığında geriye kalan sülfürlü bakır minerallerinin çözünmesi olarak düşünülebilir. Ancak, Cu_2S ve CuFeS_2 'nin çözünmeleri ile ilgili sağlıklı bir irdeleme yapılamamaktadır.

Çizelge 29. Amonyak Liçinde Bakırın %50'sinin Çıkarıldıktan Sonra Çeşitli

Sıcaklıklarda Difüzyon Modeli (Tane boyutu: -100 μm , Katı/sıvı oranı: 1/20, $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı = 25)

Sıcaklık (°C)	Hız Sabiti (k)	Regrasyon Katsayısı (R^2)
25	0.0081680	0.728
50	0.0070256	0.901
70	0.0147493	0.989
90	0.0216870	0.930
125	0.0269084	0.871



Şekil 62. Amonyak liçinde bakırın %50'sinin çıkarıldıktan sonra çeşitli

sıcaklıklarda difüzyon modeli (Tane boyutu: $-100 \mu\text{m}$, Katı/sıvı oranı: 1/20, $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mol oranı = 25)

4.3.3.4. Sonuç

Curufta önemli oranda tenöritin bulunduğu ve ilk anda hızlı bir şekilde çözeltilmeye alındığı varsayılarak bakırın %50'sinin çıkarılmasıyla elde edilen düzeltilmiş değerlerden hareketle geliştirilen model aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- i) Asit liçinde sülfürlü bakır minerallerinin çözünmesi difüzyonla kontrol edilmekte olup aktivasyon enerjisi 10.810 kcal/mol 'dür ,
- ii) Asidik demir(III) sülfat liçinde iki ayrı mineral çözünmesinin difüzyonla kontrol edildiği sonucu ortaya konmaktadır. Birinci faz için bulunan aktivasyon enerjisi 7.239 kcal/mol olurken, ikinci bir faz için elde edilen değer 18.386 kcal/mol 'dür. Bu durum kalkopiritin daha geç ve zor çözüldüğünü ortaya koymaktadır,

iii) Amonyak liçinde çözüme mekanizması sadece belirli sıcaklık aralıklarında (50-90 °C) difüzyonla kontrol edilmektedir. Çözüm mekanizması sıcaklığa bağlı olarak daha karmaşık görünmektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında gerçekleştirilen laboratuvar araştırmalarından elde edilen sonuç ve öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

5.1. Sonuçlar

Hafik Madentepe curuflarının zenginleştirilme olanaklarının araştırıldığı bu tezde, zenginleştirme araştırmalarının sonuçlarını iki ana başlıkta toplamak mümkündür.

5.1.1. Teknolojik Olabilirlik

Hafik Madentepe curufunun değerlendirilebilmesi hususunda incelenen yöntemlerden aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

- i) 20 g H₂SO₄/L asit derişiminin üzerinde bakır çözümler hızının yavaşladığı tespit edilmiştir. Sıcaklık ve liç süresi arttıka bakır çözümleri artmaktadır. En yüksek bakır çözümleri 95 °C'de 8 saatlik bir liç süresi sonunda elde edilmiştir. Bakırın %99.39'u çözümleri alınabilmektedir,
- ii) Asidik ortamda asidik demir(III) sülfat liçinde, ferrik iyonları derişimi arttıka bakır çözümleri de artmaktadır. Yine, sıcaklık ve liç süresi arttıka bakır çözümleri artmaktadır. En yüksek bakır çözümleri 95 °C'de 24 saat liç işlemi sonunda elde edilmiştir. Bu koşullarda çözümleri bakır oranı %92.89'dur. Ayrıca katı/sıvı oranı arttıka, katı-sıvı ayırım zorluğu gözlenmiştir,
- iii) Amonyak liçi deneylerinde; bakır çözümlerinin incelenen O₂ basını aralığında, O₂ basıncından bağımsız olduğu ve NH₃/(NH₄)₂CO₃ oranı arttıka bakır çözümlerinin arttığı belirlenmiştir. En uygun NH₃/(NH₄)₂CO₃ mol oranı 25/1 olarak tespit edilmiştir. Bakır çözümleri, sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır. Ancak, 90 °C'nin üzerindeki sıcaklıkların bakır

çözünmesine fazla bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. 90 °C’de 8 saatlik bir liç işlemi sonunda %94.88 bakır çözünmesi elde edilmiştir,

iv) Deney sonuçları; Asit, asidik demir(III) sülfat ve amonyak liçinin teknolojik olarak mümkün olduğu ve %90’ın üzerinde bir bakır çözünmesi elde edilebileceğini göstermiştir. Ancak ekonomik olabirlik, hem tenörün düşük hem de curufun zor öğütülebilirliği yanında liçing işlemlerindeki reaktif tüketimi dikkate alındığında oldukça zor görünmektedir. Örneğin; asit liçinde ton çözüldürülen bakır başına 23.86 ton H₂SO₄ gerekmektedir. Asidik demir(III) sülfat liçinde ise, ton çözüldürülen bakır başına asit tüketimi 13.00 ton H₂SO₄ civarındadır. Bu işlemlerde tüketilen demir(III) sülfat miktarı hesaplanamamıştır. Amonyak liçinde ise amonyak sadece çözünen bakırın kompleksleştirilmesinde tüketilmekte olup, prosesin ileri aşamasında geri kazanılmak durumundadır.

5.1.2. Liçing İşlemlerinde Çözünme Mekanizması

Mineralojik ve XRD analizleri sonuçlarına göre curuf içindeki bakır mineralleri; oksitli ve sülfürlü halde bulunabilmekte ve bu minerallerin toplam bakır içindeki payı bilinmemektedir. Ancak, oksitli bakır minerallerinin, curufta bulunan toplam bakır içindeki payı %60'lara ulaştığı, yapılan varsayımlarla hesaplanmıştır. Liçing başlangıcında oksitli bakır ve demir mineralleri hızlı bir şekilde çözünmektedir. Demir ve bakır minerallerinin çözünmesi ile çözeltiye geçen, Cu⁺² ve Fe⁺³ kanyonları yükseltgen bir ortam oluşturarak sülfürlü bakır minerallerini yükseltmektedir. Yine, ortamda bulunan Fe⁺² kanyonları liç koşullarında havanın oksijeni ile Fe⁺³'e dönüşebilmektedir. Bu varsayımların ışığında aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkün görünmektedir;

i) Asit liçinde, zamana bağlı olarak çözünen değerlerini kapsayan fonksiyonlardan hareketle ilk 1. dakikadaki bakır çözünme hızları ve buradan aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 1.518 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu düşük aktivasyon enerjisi, hızlı çözünen

bir oksitli bakır fazının mevcudiyetini doğrulamaktadır. Yine benzer yaklaşımla, ilk 1. dakikada çözünen demir için aktivasyon enerjisi 1.321 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuç; demir fazının bakır fazından daha hızlı çözüldüğünü göstermektedir,

ii) Asit liçinde, oksitli bakır minerallerinin curuf içindeki toplam bakırın %50'ne karşı geldiği varsayımıyla bu değer çözünen bakırdan çıkarılması ile elde edilen düzeltilmiş sonuçlara difüzyon ve yüzey alanı küçülmesi modeli uygulanmıştır. Sonuçlar bakır çözünmesinde difüzyon modelin daha uyumlu olduğunu ortaya koymuştur. Bu model için hesaplanan aktivasyon enerjisi 10.810 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu değer, sülfürlü bakır minerallerinin çözünmesine karşı gelmektedir,

iii) Asidik ortamda asidik demir(III) sülfat liçinde, ilk 1. dakikadaki bakır ve demir çözünmesi için aktivasyon enerjisi 0.325 ve 0.489 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu değer; asidik ortamdaki ferrik iyonları etkisinde, ilk andaki bakır ve demir çözünmesinin asit liçine göre daha hızlı olduğunu göstermektedir,

iv) Yine, asidik demir(III) sülfat liçi için, düzeltilmiş sonuçlara difüzyon modelin daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. İlk 8 saate kadar yüksek bir eğimli doğru ve 8-24 saat arası ise daha düşük eğimli bir doğru elde edilmiştir. 0-8 saat için hesaplanan aktivasyon enerjisi 7.239 kcal/mol, 8-24 saat için hesaplanan aktivasyon enerjisi ise 18.386 kcal/mol olarak bulunmuştur. İlk çözünmenin Cu_2S 'in çözünmesinden ve ikinci çözünmenin ise $CuFeS_2$ 'den meydana geldiği düşünülmektedir.

v) Amonyak liçinde, yine curuf içindeki toplam bakırın %50'sinin çözünen bakırdan çıkarılmasıyla elde edilen düzeltilmiş sonuçlara difüzyon ve yüzey alanı küçülmesi modeli uygulanmıştır. 25 ve 125 °C dışındaki sıcaklıklar için difüzyon modelin daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Buradan hesaplanan aktivasyon enerjisi 7.670 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu değer asit liçi ve asidik ortamda asidik demir(III) sülfat liçi için bulunan değerlere çok yakındır.

vi) Curuf içindeki bakırın en az üç fazdan (CuO , Cu_2S ve/veya metalik bakır, kalkopirit) oluştuğu varsayılabilir. Curuf içindeki demirin en az 4 fazdan oluşması (fayalit, manyetit, ojit, demir sülfür) nedeniyle demir için benzer yaklaşımlar yapılamamıştır.

vii) Doğal olarak curuflar çeşitli fazlardan meydana gelmiş olup, mineralojik etütlerle fazlar hakkında detay bilgi elde edilememektedir. Ayrıca bu curuflar uzun süredir beklemesi nedeniyle kısmen altere olmuşlardır. Bu nedenle, fazların aydınlatılması sınırlı laboratuvar olanaklarıyla mümkün görünmemektedir.

5.2. Öneriler

Laboratuvar araştırmalarından elde edilen sonuçların ışığında aşağıdaki öneriler yapılabilir;

- i) Gravite zenginleştirme detaylı etüt edilmelidir,
- ii) Detaylı flotasyonla zenginleştirme araştırmaları yapılarak curufun zenginleşip zenginleşemeyeceği ortaya konmalıdır. Eğer zengin bir konsantre veya ara ürün elde edilebilirse, bu ürünlere liçing işlemi uygulanabilir. Bu şekilde liçingde kimyasal tüketimi daha aza indirilebilir (ön konsantre + liçing),
- iii) Ortamda sülfürlü bakır minerallerinin bulunması ve tenörlerinin düşük olması, öğütülebilirliğinin yüksek olması (22.66 kWh/ton) vb. nedenlerle, bakteriyel liçingin uygulanabilirliğinin araştırılmasında yarar olabilecektir,
- iv) Çözündürülen bakır başına tüketilen asit miktarının yüksek olması nedeniyle amonyak liçingin daha ekonomik olabileceği düşünülmektedir. Bu bağlamda, amonyak liçi için detaylı laboratuvar ve pilot çalışmaların yapılmasında yarar görülmektedir.

KAYNAKLAR

- ADDEMİR, O., "Etibank Küre Curufları Projesi" 1987
- AGRICOLA, G., "De remetallica", Pergamon Press, 1977.
- AKDAĞ, M., "Ekstraktif Metalürji-Pirometalürji ve Uygulamalar", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, MM/Mad-84 EY. 045, İZMİR, 1984.
- AKDAĞ, M., "Hidrometalürji, Temel Esasları ve Uygulamalar" Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları No.88 İzmir 1992.
- AKSER, M., ÖZLÜ F., YÜZER C., "Türkiye'nin Kompleks Cevherleri Bakır Yataklarının Değerlendirilmesinde Uygulanabilecek Metalürjik Prosesler ve İrdemeler", M.T.A. Enstitüsü Teknoloji Dairesi-Metalürji Servisi, Ankara, 1977.
- ATAK, S., ACARKAN, N., GÜRKAN, V., BULUT, G., GÜNEY, A., "Benefication of Balya Lead-Zinc Tailings and Slags", Proceedings of the III. International Mineral Processing Symposium, pp. 118-128, İstanbul, Sep. 1990.
- AYDOĞAN, S., "Tarihsel Curufların Zenginleştirilmesi Literatür Araştırması", C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Semineri, Haziran 1997.
- BİNGÖL, D., "Oksitli Bakır Cevherlerinin Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Sivas, Eylül 1993.
- BISWARS, A.K., DAVENPORT W.G., "Extractive Metallurgy of Copper", Pergamon Press. Third Edition, 1995.
- BOR, F.Y., "Ekstraktif Metalürji Prensipleri", İ.T.Ü. Kimya-Metalürji Fakültesi Metalürji Mühendisliği Bölümü. Sayı 1389, İstanbul, 1989.
- BOR, F.Y., ADDEMİR D., DUMAN İ., "Demirdışı Metaller Üretimi Metalürjisi, Bakı-Çinko-Kurşun Metallerinin Teknolojisi", İ.T.Ü. Kimya-Metalürji Fakültesi 4. Basım, İstanbul, 1989.

- BULUT, G., ARSLAN F., GÜL A., KAYTAZ S., ATAK, S., "Recovery of Metallic Values from the Ancient Tailings and Slags", World Mining Congress (WMC), pp. Sofia, Bulgaria, Nov. 1993.
- CANBAZOĞLU, M., "Bakır Hidrometalurjisi", C.Ü. Mühendislik Fakültesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, Cilt 1, Sayı 1, Aralık 1993.
- CANBAZOĞLU, M., "Metalürji Ders Notları", Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Sivas, Ekim 1999.
- CANBAZOĞLU, M., "Oxydation Menagee De La Chalcopryrite En Solution Acide Chloruree Analyse Cinetique Des Reactions", L'Institut National Polytechnique De Lorraine, Juin, 1978.
- CANKUT, S., "Ekstraktif Metalürji", Kimya-Metalürji Fakültesi Metalürji Mühendisliği Bölümü, Sayı 884, İstanbul, 1972.
- ÇAKIR, A.F., "Harşit Köprübaşı Kompleks Cu-Pb-Zn-Sb-Ag-Cd Cevher Konsantresinin Ferrik Klorür Çözeltisinde Liçi", İ.T.Ü. Maden Fakültesi, 1976.
- DAS, R.P., ANAND, K., SARVESWARA RAO, K., JENA, P.K., "Leaching Behaviour of Copper Converter slag Obtained under Different Cooling Conditions", The Institution of Mining and Metallurgy, Vol. 96, pp. C156-C162, Sep.1987.
- DOBROKHOTOV, G.R., MAIOROVA, E.V., "Kinetics of Autoclave Leaching of Chalcopryrite", Zhurnal Prikladnoi Khemii, Vol. 35, No 8, pp. 1702-1709, 1969.
- DUTRIZAC, I.E., "The Leaching of Sulphide Minerals in Chloride Media", Hydrometalurgy, Vol.29, pp. 1-45, 1992.
- DUTRIZAC, J.E., MacDONALD J.C., "Ferric Ion as Leaching Medium", Minerals Sci. Engng, Vol. 6, No 2., April 1974.
- DUTRIZAC, J.E., MacDONALD J.C., INGRAHAM T.R., "The Kinetics of Dissolution of Synthetic Chalcopryrite in Aqueous Acidic Ferric Sulfate Solutions", Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 245, pp. 955-959, May 1969.

- ENER, T., "Recovery of Copper from the Old Copper Slags of Küre-District by the Flotation", M. Sc. Thesis, M.E.T.U., Mining Department, July 1970.
- FISHER, W.W., ROMAN, R.J. "The Dissolution of Chalcocite in Oxygenated Sulphuric Acid Soltution", Socorro, New Mexico Institute of Mining and Technology, Circular 112, 1971.
- FLETCHER, A.W., FINKELSTEIN, N.P., DERRY, R., "Leaching System", SME Mineral Processing Handbook, Weiss, N.L. ed., Vol. 2, pp. 13.17-13.20, Newyork, 1985.
- GİRGİN, İ., CANBAZOĞLU, M., "Cevher Hazırlama Elkitabı" 11. Bölüm (Kimyasal Zenginleştirme), Basımda, 2000
- HAYER, F.P., AND WONG, M. M.; "Recovery of Copper, Iron and Sulphur from Chalcopyrite Concentrates Using a Ferric Chloride Leach" J. Metals, N.Y. vol. 23, pp. 25-29, 1971.
- HABASHİ, F., "Chalcopyrite, Its Chemistry and Metallurgy", ISBN 0-07-025383-8, 1978.
- KONYA, S., ULUTÜRK, Y., "Sivas-Hafik Kuzeyi Bakır projeksiyon Raporu" Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Haziran 1982.
- KURHARSKI, M., STUBINA, N.M., TOGIRI, T. M., "Viscosity Measurements of Molten Fe-O-SiO₂, Fe-O-CaO-SiO₂, and Fe-O-MgO-SiO₂ Slags", Canadian Metallurgical Quarterly, 28 (1), 7-11, 1989.
- LOWE, D.F., "The Kinetics of the Dissolution Reaction of Copper and Copper-Iron Sulphide Minerals Using Feric Sulphate Solutions, Ph. D. Thesis, University of Arizona, 1970.
- LUGASKI, 1997, [http://www. Unr.edu/geology](http://www.Unr.edu/geology).
- MERRINGTON, G., ALLOWAY, B.J., "Leaching Characteristics of Heavy Metals from Three Historical Pb-Zn Mine Tailings Heaps in the United Kingdom, The Institution of Mining and Metallurgy, Vol. 102, pp. A75-A82, May-August 1993.
- MILTON, E., WADSWORTH, M.E., "Advances in The Leaching of Sulphide Minerals", Mineral Sci. Engng., Vol. 4, No. 4, October 1972.

- NÚÑEZ, C., ESPIELL, F., "Kinetic Model for The Chemical Dissolution of Multiparticle Systems", Metallurgical Transactions B, Vol. 16B, September 1985.
- ÖNAL, G., "Karadeniz Bakır İşletmeleri Samsun Curuf Tesisinin İyileştirilmesi ve Curuf Flotasyonu Artığındaki Bakırın Kazanılması Etüdü, İ.T.Ü., 1988.
- POURBAIX, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", Pergamon Press, 1966.
- SAĞDIK, U., "Curuflardaki Bakır ve Kobaltın Kimyasal Bileşimlerinin Saptanması ve Ekstraksiyonları Hakkında Araştırma", M.T.A. Teknoloji Dairesi, Radyoaktif ve Nadir Metaller Teknolojisi Servisi, Ankara, 1976.
- SATAPATHY, B.K., DUTTA P., DEY D.N., JENA P.K., "Recovery of Copper from Converter Slag by Segregation Roasting", The Institution of Mining and Metallurgy, Vol. 95, pp. C79-C82, June 1986.
- THOMAS, G., INGRAHAM, T.R., "Kinetics of Dissolution of Synthetic Covellite in Aqueous Acidic Ferric Sulphate Solutions", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 6, Number 2, pp. 153-165, 1969.
- TULGAR, E., "Demirden Gayri Metaller Metalürjisi", İ.T.Ü. Kimya-Metalürji Fakültesi Yayınları. Yayın No. 4, Sayı 848, 1987.
- UTİNE T., "Hidrometalurjik Süreçlerin Kimyası", TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, 1988.
- UZUNOĞLU, A.H., "Murgul Sülfürlü Bakır Cevherlerinden Ferrik Klorür Liçi ile Cu, Pb, Zn, Bi, Te Kazanımı", İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Şubat 1996.
- WADSWORTH, M.E., "Principles of Hydrometallurgy", 1972.
- WAKAMATSU, T., "Mineral Processing and Mining Activities in Japan", The Fifth International Conference on Petroleum, Mining and Metallurgical Engineering, Suez Canal University, Suez, Egypt, Feb. 1997.

EK

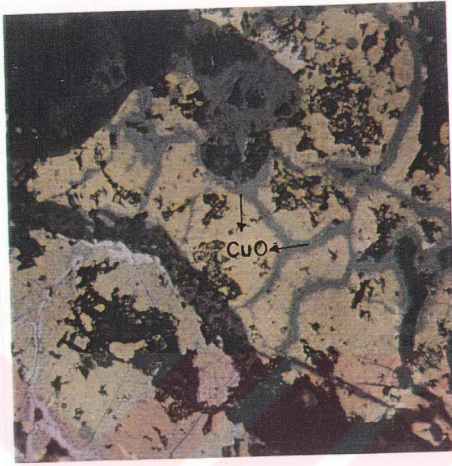




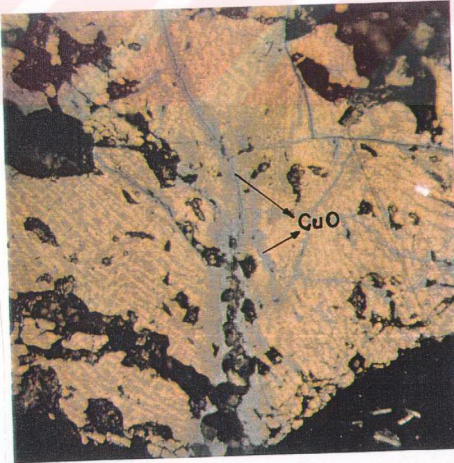
Resim1. Kalkopiritler (CuFeS_2) Üzerinde, Yüksek Sıcaklık Koşullarında Gelişmiş Tenoritler (CuO). Büyültme: 50X



Resim 2. Tenorit (CuO) İçerisinde Yüksek Sıcaklık Koşullarında Gelişmiş İskelet Manyetit (Fe_3O_4) Oluşumları. Büyültme: 50X



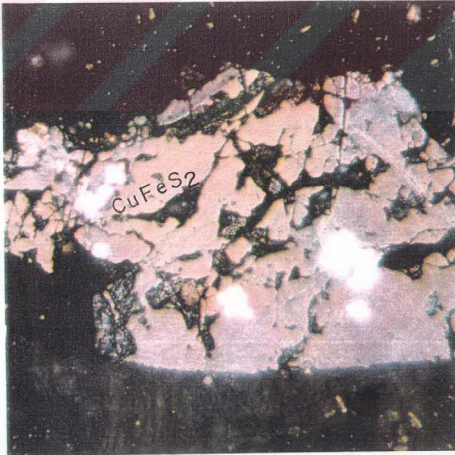
Resim 3. Yüzey Koşullarında Oksidasyonla İlişkili Olarak Oluşmuş Tenoritler (CuO). Büyültme: 50X



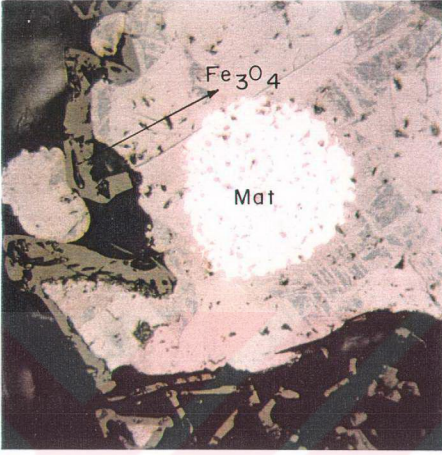
Resim 4. Yüzey Koşullarında Oksidasyonla İlişkili Olarak Oluşmuş Tenoritler (CuO). Büyültme: 50X



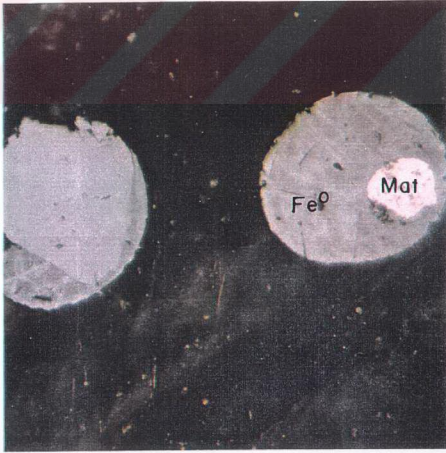
Resim 5. Silikat Mineralleri İçerisindeki Kalkopirit ($CuFeS_2$). Büyütlme: 50X



Resim 6. Silikat Mineralleri İçerisindeki Kalkopirit ($CuFeS_2$). Büyütlme: 50X



Resim 7. Manyetit (Fe_3O_4)-Mat İlişkisi. Büyütlme: 50X



Resim 8. Kısmen Oksitlenmiş Demir İçerisinde Mat ($xCu_2S + yFeS$) Kapanımı
Büyütlme: 50X

ÖZGEÇMİŞ

Salih AYDOĞAN, 1969 yılında Kırşehir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kırşehir’de tamamladı. 1988 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Müh. Bölümünü kazandı ve 1992 yılında Maden Mühendisi olarak mezun oldu. 1993 yılında aynı bölüme Araştırma Görevlisi olarak atandı ve halen aynı görevine devam etmektedir.

Evli ve bir çocuk babası olan Salih AYDOĞAN, Almanca ve İngilizce bilmektedir.

