

24845

T. C.  
CUHUMRİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ERGANİ-MADEN YÖRESİNDEKİ DÜŞÜK TENÖRLÜ HAMMADDELERDEN  
BAKIRIN ÇÖZELTİYE ALINMASI VE ÇÖZELTİDEN KAZANILMASI**

Yakup CEBECİ

( Doktora Tezi )

1992 — SIVAS

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma jürümüz tarafından Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Yavuz AYTEKİN



Üye: Prof.Dr. Mehmet CANBAZOĞLU



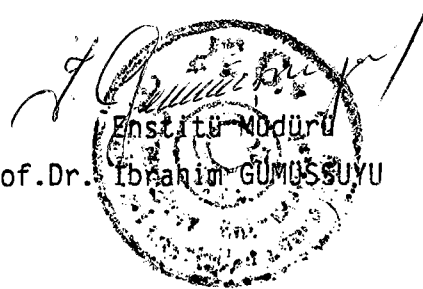
Üye: Doç.Dr. Ahmet GÖKÇE



ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. 25/6/1992

Prof.Dr. İbrahim GÜMÜSSUYU



## ÖZET

Bu tezde, klasik yöntemlerle (Reverber + Konverter veya Flash + Konverter) bakır üretimi yapılamayan, düşük tenörlü hammaddelerden bakır kazanımına dönük araştırmalar yer almaktadır.

Araştırmalar, Etibank Ergani Bakır İşletmesi (E.B.1)'den sağlanan numuneler üzerinde yapılmıştır. Bu araştırmaları iki grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

- 1) Bakırın çözeltiye alınması (Liçing),
- 2) Çözeltiden bakırın kazanılması araştırmalarıdır.

Çözeltiden bakırın kazanılmasında ise iki ana yöntem detaylı olarak araştırılmıştır. Bu yöntemler;

- 1) Solvent Ekstraksiyon + Elektrowinning
- 2) Sementasyon'dur.

Liçing deneyleri, 70 gün süreyle sürdürülmüş olup, liç işlemi sonucunda, dekapaj malzemesindeki bakırın yaklaşık % 3'ü pH'ı 2 olan ortamda, kısmen altere olmuş sülfürlü cevherdeki bakırın % 7.50'si sulu ortamda, ana yatak cevherindeki bakırın % 3'ü pH 'ı 2 olan ortamda çözeltiye alınmıştır.

Solvent ekstraksiyon deneyleri sonucunda, iki aşamalı ekstraksiyonla çözeltideki bakırın % 95'in üzerinde bir verimle organik faza alınacağı, yine iki aşamalı sıyırma sonunda organik fazdaki bakırın, % 90'ın üzerinde bir randımanla sulu faza alınabildiği ortaya konulmuştur. Elde edilen derişik bakırlı çözeltilerin de elektroliz yoluyla etkin bir şekilde değerlendirilebileceği saptanmıştır.

### III

Sementasyon alışmaları sonucunda ise sementasyon havuzunda üretilen bakır tenörünün % 30 dolayında, sementasyon konisinde üretilen bakır tenörünün ise % 75-85 arasında olacağı saptanmıştır.

Sonuç olarak düşük tenörlü hammadelerin hem Liç + SX + EW, hem de liç + sementasyon yoluyla etkin bir şekilde değerlendirilebileceği ortaya konmuştur.



## ABSTRACT

In this thesis, the production of copper from the low grade ores, which seems imposible to obtain by applying conventional methods such as reverber + converter flash + converter has been searched.

The investigations have been conducted on samples belonging to Etibank Ergani Copper Enterprise. These studies can be classified into two groups, as follows;

- 1-Leaching of the copper
- 2-Recovery of the copper from the solution

Two main methods, solvent extraction + electrowinning and cementation, have been applied to recovery copper from the solution.

During the leaching experiments continued 70 days, 3 % of copper of the overburden material, 7.50 % of the copper of partially altered sulphide ore and 3 % of the copper of the main bed sample have been extracted into the solutions with pH 2, in the aquaus environment and with pH 2, respectively.

At the end of the solvent extraction experiments, it is stated that copper can be extracted by applying two methods. More than 90 % and 95 % of copper can be recovered by two steps stripping and two steps extaction. It is also determined that concentrated copper solutions have been effectively evaluated for further analysis by electrowinning.

From the cementation studies, it is concluded that the grade of copper produced in the cementation pool would be about 30 % and in cementation cone ranged between 75 % 85 %.

Consequently, it has been stated that both leaching + SX + EW and leaching + cementation methods have been successfully applied to concentrate the low grade ores.



İÇİNDEKİLER	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Amac.....	1
1.2. Materyal ve Metod.....	2
1.3. Katkı Belirtme ve Teşekkür.....	4
2. ÇÖZELTME VE BAKIRIN ÇÖZELTİDEN KAZANILMASINDA	
UYGULANAN YÖNTEMLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Çözeltme (Liçing).....	5
2.1.1. Çözücü Seçimi ve Çözücü Cinsleri.....	5
2.1.2. Liçingi Etkileyen Faktörler.....	8
2.1.3. Liçing Metodları.....	9
2.1.3.1. Yerinde Liçing.....	9
2.1.3.2. Yığın Liçingi.....	9
2.1.3.3. Tank (Reaktör) Liçingi.....	9
2.1.4. Bakır Liçingi.....	10
2.1.4.1. Oksitli Bakır Cevherlerinin	
Liçingi.....	10
2.1.4.2 Sulfürlü Bakır Cevherlerinin	
Liçingi.....	12
2.2. Bakırın Çözeltiden Kazanılması.....	16
2.2.1. Sementasyon.....	16
2.2.1.1. Sementasyon Reaksiyonunun	
Mekanizması.....	17
2.2.2. Solvent Ekstraksiyon Yöntemi.....	21
2.2.2.1.Solvent Ekstraksiyonun	
Teorisi.....	22
2.2.2.1.1.Ekstraksiyon Safhası.....	22
2.2.2.1.1.1.Fiziksel Ekstrak-	
siyon.....	22
2.2.2.1.1.2.Kimyasal Ekstrak-	
siyon.....	24

2.2.2.1.2. Arıtma Safhası.....	25
2.2.2.1.3. Sıyırma Safhası.....	26
2.2.2.2. Solvent Ekstraksiyonun Uygulama Alanları ile İlgili Örnekler.....	27
2.2.3. Elektroliz.....	29
2.2.3.1. Elektroliz Uygulamaları.....	32
3. DENEYSEL ARAŞTIRMALARIN YAPILIŞI.....	33
3.1. Liçing Deneyleri.....	33
3.1.1. Numune Hazırlama.....	33
3.1.2. Deneylerin Yapılışı.....	36
3.2. Solvent Ekstraksiyon + Elektroliz Deneyleri.....	39
3.2.1. Solvent Ekstraksiyon Deneyleri.....	39
3.2.1.1. Deneylerde Kullanılan Ekstraktantlar.....	39
3.2.1.2. Deneylerin Yapılışı.....	40
3.2.2. Elektroliz (Electrowinning) Deneyi.....	41
3.3. Sementasyon Deneyleri.....	43
3.3.1. Sementasyon Parametrelerinin Belirlenmesi.....	43
3.3.2. Sementasyon Havuzunda Semente Bakır Üretimi.....	44
3.3.3. Sementasyon Konisinde Semente Bakır Üretimi.....	44
4. DENEYSEL ARAŞTIRMALARIN SONUÇLARI VE İRDELENMESİ.....	47
4.1. Liç Deneylerinden Elde Edilen Verilerin Değerlendirilmesi.....	47
4.1.1. Dekapaj Malzemesi.....	47
4.1.2. Kısmen Altare Olmuş Sülfürlü Cevher....	52
4.1.3. Ana Yatak Cevheri.....	52
4.1.4. Sonuç.....	57



4.2. Solvent Ekstraksiyon + Elektroliz Deneylerinden Elde Edilen Verilerin Değerlendirilmesi.....	58
4.2.1. Yükleme (Ekstraksiyon) Verilerinin Değerlendirilmesi.....	58
4.2.1.1. Organik Cinsinin ve Karış- tırma Süresinin Bakır Eks- traksiyonuna Etkisi.....	58
4.2.1.2. Organik Derişiminin ve Sü- renin Bakır Ekstraksiyonuna Etkisi.....	61
4.2.1.3. Çözelti pH'ının Bakır Eks- traksiyonuna Etkisi.....	64
4.2.1.4. Ekstraksiyon Denge Eğrileri ve McCabe-Thiele Diyagram- larının Hazırlanması.....	67
4.2.2. Sıyırma ( Stripping ) Verilerinin Değerlendirilmesi.....	72
4.2.2.1. Yüklü Organğin Hazırlanması.....	72
4.2.2.2. Sıyırma Çözeltisi Derişimi- nin Bakır Sıyırılmasına Etkisi.....	73
4.2.2.3. Sıyırma Denge Eğrileri ve Mc Cabe - Thiele Diyagramlarının Hazırlanması.....	76
4.2.3. Elektroliz (Elektrowinning) Verileri- nin Değerlendirilmesi.....	81
4.2.4. Sonuç.....	82
4.3. Sementasyon Deneylerinden Elde Edilen Veri- lerin Değerlendirilmesi.....	85
4.3.1. Sementasyon Parametrelerinin Belir- lenmesi.....	85

4.3.1.1. Süre ve Demir/Bakır Oranının Sementasyona Etkisi.....	86
4.3.1.2. Sementasyonda pH'ın Etkisi....	90
4.3.1.3. Sementasyonda Karıştırma Hızının Etkisi.....	93
4.3.2. Sementasyon Havuzunda Semente Bakır Üretimi.....	93
4.3.2.1. Sementasyon Havuzunda Demir Talası Kullanılması.....	93
4.3.2.2. Sementasyon Havuzunda Teneke Kırpıntısı Kullanılması.....	97
4.3.3. Sementasyon Konisinde Semente Bakır Üretimi.....	101
4.3.3.1. Sementasyon Konisinde Demir Talası Kullanılması.....	101
4.3.3.2. Sementasyon Konisinde Teneke Kırpıntısı Kullanılması.....	101
4.3.3.3. Belirlenen Optimum Şartlarda Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi.....	106
4.3.3.4. Sonuç.....	109
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	112
5.1. Sonuçlar.....	112
5.1.1. Çözeltiye Alma (Liçing) Araştırmaları.....	112
5.1.2. Çözeltiden Bakırın Kazanılması Araştırmaları.....	113
5.1.2.1. Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları.....	113
5.1.2.2. Sementasyon Araştırmaları....	114
5.1.2.3. Yöntem Seçimi.....	115
5.2. Öneriler.....	116
EKLER.....	117
KAYNAKLAR.....	120

SEKİLLER DİZİNİ	<u>Sayfa No</u>
Sekil 1. Çözeltilme Yöntemindeki İşlemler.....	7
Sekil 2. Çinko ile Bakır Sementasyonundaki Aşamaların Sematik Gösterimi .....	18
Sekil 3. Sementasyon Reaksiyonunun Mekanizması.....	19
Sekil 4. Solvent Ekstraksiyonunun Genel Akım Şeması .....	23
Sekil 5. Cevherlerinden Bakırın Çözeltilme + Solvent Ekstraksiyon + Elektroliz Yöntemiyle Kazanılması.....	28
Sekil 6. Bir Elektroliz Hücresi.....	30
Sekil 7. Numune Hazırlama Akım Şeması.....	34
Sekil 8. Kolon Testleri Deney Düzenegi.....	37
Sekil 9. Solvent Ekstraksiyon Deney Düzenegi.....	42
Sekil 10. Sementasyon Havuzu Deney Düzenegi.....	45
Sekil 11. Sementasyon Konisi Deney Düzenegi.....	46
Sekil 12. Dekapaj malzemesinin su ile liçinde bakır ve demiri çözeltilmeye alma verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi .....	49
Sekil 13. Dekapaj malzemesinin pH'ı 2 olan çözeltili ile liçinde bakır ve demiri çözeltilmeye alma verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi.....	51
Sekil 14. Kısmen altere olmuş sülfürlü cevherin su ile liçinde bakır ve demiri çözeltilmeye alma verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi.....	54
Sekil 15. Anayatak cevherinin pH'ı 2 olan çözeltili ile liçinde bakır ve demiri çözeltilmeye alma verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi.....	56
Sekil 16. Her bir organik cinsi için karıştırma süresine bağlı olarak bakır ekstraksiyo- nunun değişimi.....	60

Sekil 17. Organik cinsine bağlı olarak organik derişimi ve karıştırma süresinin bakır ekstraksiyonuna etkisi.....	63
Sekil 18. pH'a bağlı olarak bakır ekstraksiyonunun değişimi.....	66
Sekil 19. LIX 622 için McCabe-Thiele diyagramı.....	69
Sekil 20. Acorga M5640 için McCabe-Thiele diyagramı.....	71
Sekil 21. Sıyırma çözeltisi derişiminin bakır kazanımına etkisi.....	75
Sekil 22. LIX 622'nin sıyrılması için McCabe-Thiele diyagramı .....	78
Sekil 23. Acorga M5640'ın sıyrılması için McCabe-Thiele diyagramı.....	80
Sekil 24. Elektroliz süresine bağlı olarak bakır derişiminin değişimi.....	84
Sekil 25. Süreye bağlı olarak semente olan bakır miktarının değişimi.....	88
Sekil 26. Fe/Cu oranına bağlı olarak semente olan bakır miktarının değişimi.....	89
Sekil 27. Bakır sementasyonuna pH'ın etkisi.....	92
Sekil 28. Bakır sementasyonuna karıştırma hızının etkisi.....	95
EKLER.....	117
Ek 1. Yığın lic + solvent ekstraksiyon + elektrowinning bakır üretim akım şeması.....	118
Ek 2. Semente bakır üretimi akım şeması.....	119

## TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	Liçing hammaddeleri, liçing etkenleri ve kullanım alanları.....	6
Tablo 2.	Bakır mineralleri.....	11
Tablo 3.	Bakır konsantrelerinin çözeltilmesinde kullanılan çözücü sistemleri.....	14
Tablo 4.	Deneylerde kullanılan numunelerin boyut dağılımı.....	35
Tablo 5.	Kolon testleri liç koşulları.....	38
Tablo 6.	Dekapaj malzemesinin su ile liçinin süreye bağlı olarak değişimi.....	48
Tablo 7.	Dekapaj malzemesinin, pH'ı 2 olan çözelti ile liçinin süreye bağlı olarak değişimi ...	50
Tablo 8.	Kısmen altere olmuş sülfürlü cevherin su ile liçinin süreye bağlı olarak değişimi.....	53
Tablo 9.	Anayatak cevherinin pH'ı 2 olan çözelti ile liçinin süreye bağlı olarak değişimi....	55
Tablo 10.	Organik cinsinin ve karıştırma süresinin bakır ekstraksiyonuna etkisi.....	59
Tablo 11.	Organik derişiminin ve karıştırma süresinin bakır ekstraksiyonuna etkisi.....	62
Tablo 12.	pH'ın bakır ekstraksiyonuna etkisi.....	65
Tablo 13.	Sulu ve organik faz oranına bağlı olarak ekstraksiyon değerleri.....	68
Tablo 14.	Sulu ve organik faz oranına bağlı olarak ekstraksiyon değerleri.....	70
Tablo 15.	Sıyırma çözelti derişimine bağlı olarak zenginleşmiş çözeltideki bakır miktarı.....	74
Tablo 16.	Organik ve sulu faz oranına bağlı olarak sıyırma değerleri.....	77
Tablo 17.	Organik ve sulu faz oranına bağlı olarak sıyırma değerleri.....	79
Tablo 18.	Elektroliz deneyinden elde edilen veriler...	83

Tablo 19. Fe / Cu oranına ve süreye bağlı olarak sementasyonun gelişimi.....	87
Tablo 20. Bakır sementasyonuna pH'ın etkisi.....	91
Tablo 21. Bakır sementasyonuna karıştırma hızının etkisi.....	94
Tablo 22. Tersip havuzunda sementasyon deneyi 1.....	96
Tablo 23. Tersip havuzunda sementasyon deneyi 2.....	98
Tablo 24. Tersip havuzunda sementasyon deneyi 3.....	99
Tablo 25. Sementasyon konisinde sementasyon deneyi 1.....	102
Tablo 26. Sementasyon konisinde sementasyon deneyi 2.....	103
Tablo 27. Sementasyon konisinde sementasyon deneyi 3.....	105
Tablo 28. Sementasyon konisinde sementasyon kinetiği.....	107
Tablo 29. Optimum koşullarda yapılan sementasyon deneyi.....	108

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Amaç

Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte, bakıra olan gereksinim sürekli artmaktadır. Bakır rezervlerinin sınırlı oluşu, mevcut rezervlerin akılcı bir şekilde kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu durum ülkemiz açısından oldukça önemlidir. Halen yeterli miktarda konsantre üretimi yapılmadığından, zaman zaman bakır konsantrelerinin bir kısmı dış alım yoluyla karşılanmaktadır.

Özellikle ülkemizde yüksek tenörlü bakır rezervlerinin gittikçe azalması yeni rezervlerin devreye sokulmasını zorunlu hale getirmektedir.

Bu yüzden, klasik yöntemlerle değerlendirilemeyen, rezervlerden bakır üretimine dönük çalışmaların yapılması artık bir zorunluluk olmuştur.

Bu çalışmada, Etibank Ergani Bakır işletmesinde mevcut olan ve büyük bir potansiyel teşkil eden düşük tenörlü bakırlı hammaddelerden liçing + solvent ekstraksiyon + elektroliz ve sementasyon yöntemleri ile bakır üretim olanakları araştırılmıştır.

Elde edilen veriler, bu tür hammaddelerden, liçing + solvent ekstraksiyon + elektroliz ve sementasyon yöntemleriyle bakır üretiminin mümkün olabileceğini göstermiştir.

Bu durum söz konusu işletmedeki düşük tenörlü hammaddelerin, değerlendirilebileceğini göstermek bakımından oldukça yararlı olmuştur.

## 1.2. Materyal ve Metod

- Bu çalışmada kullanılan numuneler, Ergani Bakır İşetmesi'nden sağlanmıştır. Bu numuneleri liçing deneyleri ve sementasyon deneyleri için alınan numuneler şeklinde sıralamak mümkündür. Liçing deneyleri için, numuneler anayatak cevherinden, kısmen bozunmuş sülfürlü cevher ve dekapaj malzemesinden belli aralıklarla alınmış. düzgün bir zemin üzerine yığılarak konileme-dörtleme yöntemiyle miktarı azaltılmıştır. İşlemler sonucunda, belirtilen üç farklı malzemeden 100'er kg'lık numune deneylerde kullanılmak üzere Üniversitemiz laboratuvarlarına getirilmiştir. Sementasyon deneylerinde kullanılan çözelti, mevcut sementasyon havuzlarına beslenen çözüldüden, bir hafta süreyle 8 saatlik aralıklarla alınmıştır.

- Liçing deneyleri için getirilen hammaddeler, -10mm'ye kırıldıktan sonra, kolonlarda liç işlemlerine tabi tutulmuştur. Sementasyon çözüldüleri üzerinde ise bir ön işlem yapılmamış, sadece pH ayarlanmıştır.

- Liçing işlemi kapalı devre olarak sürdürülmüş, sistemde meydana gelen su kayıplarını karşılamak için sisteme sürekli su ilave edilmiştir. Solvent ekstraksiyon deneyleri yükleme ve sıyırma olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiş, deneylerde farklı üç organik kazanıcı (ekstraktant) test edilmiştir. Hem yükleme hem de sıyırma kademesinde, sulu ve organik faz bir beherde karıştırılmış, daha sonra ayırma hunisinde sulu ve organik faz ayrılmıştır. Yüklü organiklerin sıyırılmasından elde edilen derişik bakır sülfat çözüldüleri kurşun anot, bakır katot arasına 2.05 volt gerilim uygulanarak elektroliz edilmiştir. Sementasyon



deneyleri, sementasyon havuz ve konilerinde gerçekleştirilmiş. deneylerde Fe/Cu oranı, sementasyon süresi ve pH'ın sementasyona olan etkileri incelenmiştir.

- Liçing deneylerinde, belli zaman aralıklarında çözeltilerden örnekler alınmış ve bu örneklerden katyon tayinleri yapılmıştır. Solvent ekstraksiyon deneylerinde sulu fazdan örnek alınmış ve katyon tayini yapılmış ve organik fazdaki element miktarı hesapla bulunmuştur. Yine sementasyon ve elektroliz deneylerinde artık çözeltilerden belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak katyon tayini yapılmıştır. Analizlerin tümü atomik absorpsiyon cihazıyla yapılmıştır.

- Yapılan liçing deneyleri sonucunda üzerinde çalışılan hammaddelerden sadece kısmen altere olmuş sülfürlü cevherdeki bakırın çözeltilere alınabileceği anlaşılmıştır. Cevherdeki bakırın % 7.50'si 70 günlük liç işlemi sonucunda çözeltilere alınmıştır. Solvent ekstraksiyon deneyleri sonucu iki kademeli yükleme ve iki kademeli sıyırma işlemi yeterli bulunmuştur. Sulu fazdaki bakırın % 95'in üzerinde bir randımanla organik faza alınacağı, organik fazdaki bakırın % 93'ün üzerinde bir verimle sulu faza alınacağı saptanmıştır.

Elektroliz deneyi sonucunda, elektroliz çıkışı artık çözeltilerde istenilen derişimde bakırın bırakılabileceği anlaşılmıştır. Sementasyon deneyleri sonucunda ise sementasyon konisinde yüksek tenörlü (% 75-85 Cu) sement bakır üretilebileceği saptanmıştır.

### 1.3. Katkı Belirtme ve Teşekkür

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde emeği geçen aşağıdaki kişi ve kuruluşlara en içten teşekkürlerimi sunmak istiyorum.

Önce, tez danışmanım hocam Sn.Doc.Dr.Ahmet GÖKÇE'ye göstermiş olduğu yakın ilgi ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım hocam Sn. Prof.Dr. Mehmet CANBAZOĞLU'na teşekkür ederim.

Mühendislik Fakültesi Dekanı hocam Sn.Prof.Dr. Ali ÖZTURK'e sorunlarımın çözümünde iyi niyet ve değerli yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, Mühendislik Fakültesi Jeoloji Bölüm Başkanı Sn.Doc.Dr. Zeki TUTKUN başta olmak üzere, yardımlarını gördüğüm Jeoloji Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine burada teşekkürü bir borç bilirim.

Yine, Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü öğretim Görevlisi Ali KAHRIMAN başta olmak üzere tüm öğretim üye ve elamanlarıyla diğer personeline ayrı ayrı teşekkür etmek istiyorum.

Tez çalışmam sırasında kimyasal analiz sorunlarıma yardımcı olan Cevher Hazırlama laboratuvar uzmanı Sn.Deniz BİNGÖL'e ve Mühendislik Fakültesi kimyasal analiz laboratuvar uzmanları Sn. Fatma YALCIN ile Umit SENGÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, numune sağlanması konusunda değerli yardımlarını esirgemeyen Etibank Ergani Bakır İşletmesi Müessesesi yönetici ve teknik ekibine teşekkürü bir borç bilirim.

## 2. CÖZELTME VE BAKIRIN CÖZELTİDEN KAZANILMASINDA

### UYGULANAN YÖNTEMLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Cözeltme (Liçing)

Minerallerin bir çözücü sıvı ile karşılıklı tepkime sonucu metal değerlerinin selektif olarak çözeltiye alınması işlemlerine liçing denir. Liçing işlemini yapan çözücü su, asit, baz, tuz vs, çözeltilen madde cevher, konsantre, ara ürün veya metal içeren her türlü artık olabilir (Canbazoglu,1991).

Liçing işlemi serbest metal... sülfür, karbonat, silikat, oksit ve sülfat gibi çeşitli bileşimdeki hammaddelere yaygın biçimde uygulanmaktadır. Tablo 1'de liçing'in uygulama alanları ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Genel olarak cevher, konsantre, baca tozu izabe artığı gibi ürünlere uygulanacak çözeltme işlemi ve çözeltme sonrası metal kazanımı ile ilgili işlemler şekil 1'de özetlendiği gibidir.

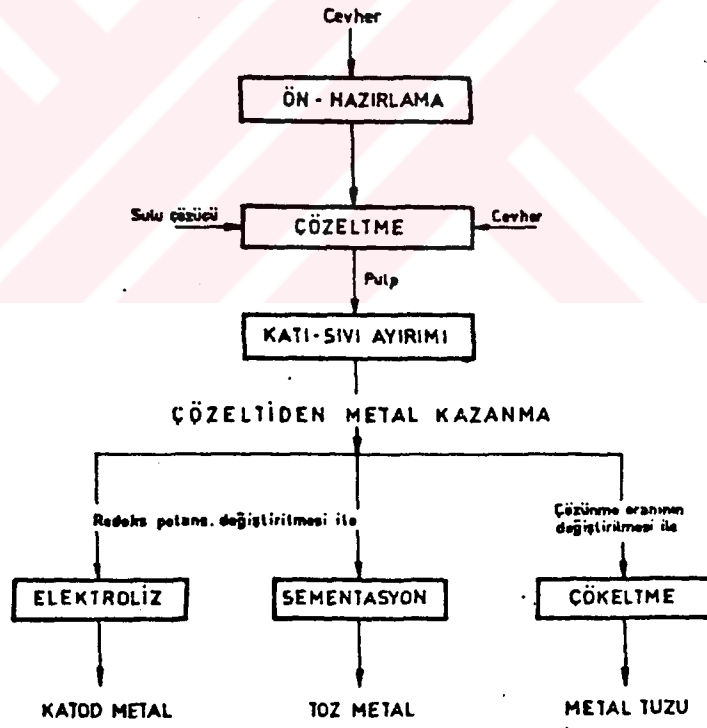
##### 2.1.1. Çözücü Seçimi ve Çözücü Cinsleri

Liçingde kullanılacak olan çözücü seçimini etkileyen önemli faktörler şunlardır.

- 1) Cevherde çözünmesi istenen mineralin cinsi
- 2) Cevherde çözünmesi istenmeyen gang mineralinin cinsi

Tablo 1. Liçing Hammaddeleri, Liçing Etkenleri ve Kullanım Alanları (Canbazoglu, 1991'den)

LIÇING UYGULANAN HAMADELER	ÖZELLİKLER	LIÇING ETKENLERİ	UYGULAMA ALANLARI
METALLER	Nakit altın, gümüş, bakır ve platin grubu metaller; oksitlerin indirgenmesi ile üretilmiş bakır, nikel ve kobalt.	Asitler	Bakır oksit yatakları, çinko oksit
OKSİT VE HİDROKSİTLER	Doksit, lateritler, bakır oksit yatakları, uranyum yatakları, çinko yatakları ve kalsinleri, magnezyum yatakları ve kalsinleri	Seyreltik sülfürik + yükselt. Derişik sülfürik	Uranyum yatakları Sülfür konsantreleri, Lateritler
KOMPLEKS OKSİTLER	Kromit, niyotit, tantanit, piroklorür, ilmenit, volframit, selit	Hidroklorik Nitrik Hidroflorik	Ilmenit, uranyum konsantresi niobyum ve tantalum yatakları
SÜLFÜRLER	Bakır, nikel, kurşun veya çinko gibi primer metallerin sülfürleri	Kral suyu	Külçe altın ve platin metalleri
SELLENİD VE TELLÜRIDLER	Bakır elektrolizinde anod çamurlarından	Bazlar	Sodyumhidroksit amonyumhidroksit + hava
ARSENİTLER	Arsenikli nikel ve kobalt yatakları, arsenikli hammaddeler		Doksit, indirgenmiş lateritlere, nikel sülfür konsantrelerine
FOSFATLAR	Fosfat kayaları, monazit kuşakları	Tuz çözeltiler	Ferrik klorür
SİLİKATLAR	Killer, nepheline-siyenit, berilyum yatakları, serpantin		Sodyum karbonat sodyum karbonat + yükseltgen
KLORÜR VE SÜLFATLAR	Sülfat ve klorür süreçlerin pi-rit kulleri	Su	Sodyum siyanür + hava
			Altın ve gümüş yatakları sülfat ve klorürler



Sekil 1. Çözeltme yöntemindeki işlemler

- 3) Cevher tenörü
- 4) Cözeltme işleminden sonra metali çözeltilerden kazanma yöntemi
- 5) İşlemler sonucunda çözücünün tekrar kazanılıp, kazanılmama durumu ve çözücünün fiyatı

Hidrometalurjik işlemlerde diğer çözücülerle birlikte veya tek başına kullanılabilen çözücülerden en başta su gelmektedir.  $CuSO_4$  ve  $ZnSO_4$  gibi sülfat tuzlarının çözeltilmesinde tek başına kullanılabilir. Bunun haricindeki çözücü ortamları oksidan, redüktan, elektrokimyasal ve mikrobiyolojik olmak üzere dört grupta toplamak mümkündür.

#### 2.1.2. Liçingi Etkileyen Faktörler

Bir cevherin sulu ortamda liçingini etkileyen faktörleri aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür (Akdağ, 1986, Doğan, 1986).

- 1) Cevherin tane boyutu
- 2) Çözücünün bileşimi ve derişimi
- 3) Çözücü ile cevherin temas süresi
- 4) Cözeltme sıcaklığı
- 5) Katı Oranı
- 6) Termodinamik faktörler
- 7) Kinetik faktörler

Her bir cevher örneği için yukarıdaki faktörlerin optimal şekilde tayin edilmesi gerekmektedir.

### 2.1.3. Liçing Metodları

Liçing uygulamaları üç ana başlıkta toplanabilir. Bunlar;

Yerinde (dump) liçing, yığıma veya yığın (heap) liçing ve tank (reaktör) liçingi (Canbazoglu,1979, Evans,1968).

#### 2.1.3.1. Yerinde Liçing

Liçing çözeltisi patlayıcı maddeler kullanılarak yerinde kırılmış cevher üzerine verilir. Bu uygulamanın avantajları ucuz yatırım ve işletme giderleri gerektirmez. Ön ekstraksiyon, taşıma ve katı-sıvı ayrımı gerektirmez. Bu avantajlarına karşın yerinde liçing uygun jeolojik koşulların sağlanmış olmasını gerektirir. Ayrıca liçing ürünleri kirlidir. Bu da yüksek oranda çözücü kullanılmasına sebep olur, tepkimeler genelde yavaştır.

#### 2.1.3.2. Yığın Liçingi

Liçing çözeltisi, kırılmış ve sağlam bir zemin üzerine yığılmış cevherin üzerine verilir, yığının içinden süzülen çözeltiler havuzlarda toplanır. Yığın liçinginde de yatırım ve işletme giderleri düşüktür. Cevher boyutunun yaklaşık 50 mm altına kırılmış olması ve geçirimsiz bir zeminin olması yeterlidir.

#### 2.1.3.3. Tank (Reaktör) Liçingi

Bu yöntem ancak cevher tane boyutunun çözelti doluşımını engellemeyecek kadar iri olması durumunda uygulanabilir. Genel olarak kullanılan tane iriliği 3 mm-

50 mm arasında değişir. Bu tane iriliğine indirilmiş cevher tankta liçing işlemine tabi tutulur. Bir hazırlama işleminin gerekli olması liçing maliyetini yükseltir. Ayrıca, liçing tanklarının kuruluşu ve işletme giderleri diğer liçing uygulamalarına göre yüksektir.

#### 2.1.4. Bakır Liçingi

Bakır minerolojik olarak sülfür, oksit, karbonat, sülfat, klorür, silikat gibi bir çok şekilde bulunabilir. Tablo 2'de doğada yaygın olarak bulunan bakır mineralleri verilmiştir.

Bakır cevherlerinin, liçinde yaygın olarak kullanılan liç reagensi sülfürik asittir. Ayrıca amonyak ve hidroklorik asit çözeltileri de kullanılmaktadır (Power,1964).

##### 2.1.4.1. Oksitli Bakır Cevherlerinin Liçingi

Oksitlenmiş bakır cevherleri, seyreltik sülfürik asit çözeltilerinde fazla miktarda çözünmektedir. Çözünme hızı liçing ve temas koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Liç süreleri ince boyutlu cevherler için karıştırma- lı bir ortamda 2 ila 5 saat,yıgın liçinde 100-180 gün arasında değişmektedir(Biswas,1980). Liçing hızını yükselten faktörler, asit konsantrasyonun fazlalığı, 60°C kadar olan sıcaklıklar, yüksek temas alanı ve mümkün olduğunca iyi karıştırma şeklinde özetlenebilir.

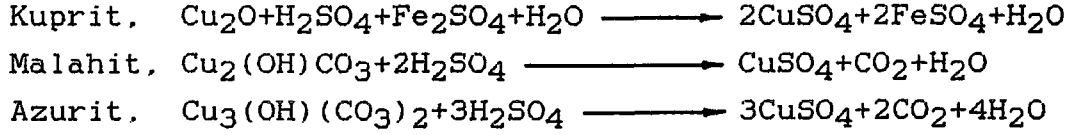
Oksitli bakır minarellerinin asitle liçinde ön koşul olarak, cevherde asit tüketen yan kayacın karbonatlı olmaması gösterilebilir.



Tablo 2. Bakır Mineralleri

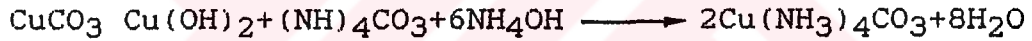
MINERALIN ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	KİMYASAL ANALİZ ( % )				
		Cu	Fe	S	As	Sb
I. Nabit Bakır	Cu	99.9				
II. Sülfürlü Mineraller						
1. Kalkozin	Cu <sub>2</sub> S	79.9		20.1		
2. Kovelin	CuS	66.5		33.5		
3. Kalkopirit	CuFeS <sub>2</sub>	34.6	30.5	34.9		
4. Bornit	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	63.3				
III. Oksitli Mineraller						
1. Kuprit	Cu <sub>2</sub> O	88.8				
2. Tenorit	CuO	79.9				
3. Malakit	CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	57.5				
4. Azurit	2CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	55.3				
5. Krizokol	CuSiO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	26.3				
6. Kalkantit	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	25.5				
7. Brokantit	CuSO <sub>4</sub> · 3Cu(OH) <sub>2</sub>	56.2				
8. Atakamit	CuCl <sub>2</sub> · 3Cu(OH) <sub>2</sub>	59.5				
9. Krontit	CuSO <sub>4</sub> · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 3Cu(OH) <sub>2</sub>	42.8				
IV. Kompleks Mineraller						
1. Enarjit	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	48.4		32.6	19.0	
2. Fematinit	Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	73.3		29.1		27.6
3. Tetrahedrit	Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	46.7		23.5		29.

Aşağıda bazı oksitli minerallerin sülfürik asitle liçingine ait kimyasal reaksiyonlar verilmiştir (Akdağ, 1986, Karahan,1981)



Fazlaca asit sarfiyatına neden olan karbonatlı gang minerallerini (kalsiyum ve magnezyum karbonat) içeren okside bakır cevherleri için sülfirik asit ekonomik olmamaktadır.

Bu durumda amonyak ( $\text{NH}_3$ ), amonyum karbonat veya amonyum sülfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gibi bazik karakterli bir çözücü kullanılır. Örneğin Malahit,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'lı ortamda aşağıdaki reaksiyona göre çözünür.



#### 2.1.4.2. Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Liçingi

Sülfürlü bakır minerallerinden bakır , mineral kimyasının üç temel reaksiyonu ile çözündürülür (Balberyzskı,1973). Bunlar;

- 1) Asit-Baz reaksiyonları
- 2) Yükseltgenme-İndirgenme reaksiyonları
- 3) Kompleksasyon reaksiyonları

Kalkopirit, refrakter özelliği nedeniyle atmosferik koşullarda çözünmesi çok yavaş bir kinetikle olmaktadır. Bu nedenle geliştirilen prosesler yüksek sıcaklık ve/veya basınç altında etkili olabilmektedir. Ayrıca geliştirilen

proseslerin çoğu konsantrelere uygulanmaktadır. Bu proseslerden bazıları pilot ölçekte denenmiş, bazılarıysa endüstriyel uygulama alanı bulabilmişlerdir. Tablo 3'de bakır konsantrelerinin çözeltiğinde kullanılan çözücü ortamlardan başlıcaları verilmiştir.

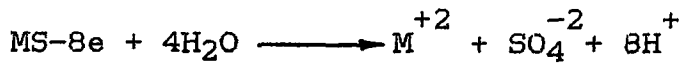
Ancak, yerinde veya yığın lıç işlemlerinde çözünme aşağıda verilen alternatiflerden bir veya birkaçının birlikte etkisiyle gerçekleşmektedir. Bunlar;

1. Asitte çözünme
2. Ferrik veya küprik katyonlarıyla yükseltgenerek çözünme
3. Bakterilerle yükseltgenerek çözünme

Bir sülfürü MS (M iki değerli metal) ile gösterirsek asitik ortamdaki çözünme aşağıdaki reaksiyona göre meydana gelir (Majima,1979).



Yığın lıç ortamında etkin asit kullanılması durumunda, çözeltiye alınan bakır veya demir katyonları sülfür minerallerinin yükseltgenmelerine neden olmaktadır, ancak sülfürlerin yükseltgenmeleri, yükseltgenme koşullarına bağlı olarak ya elementer kükürt yada sülfat aşamasında kalmaktadır. Tepkimeler ise şöyledir (Canbazoğlu,1979).



Bakterilerin yığın lıçında sülfürleri yükseltgeyerek çözünmelerine neden oldukları ve/veya çözünmelerini

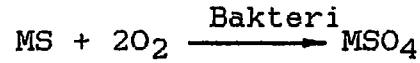
Tablo 3. Bakır konsantrelerinin çözeltilmesinde kullanılan çözücü sistemleri (Roman, 1973'ten)

1. Sülfat Sistemleri
  - Derişik Sülfirik asit
  - Seyreltik Sülfirik asit ve Oksijen
  - Seyreltik Sülfirik asit ve ferrik iyonları
2. Amonyaklı sistemler
3. Biyolojik sistemler
4. Klorürlü sistemler
5. Nitrik asitli sistemler
6. Siyanürlü sistemler
7. Elektrokimyasal sistemler

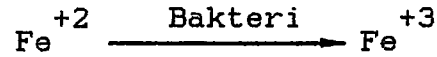
hızlandırdıkları bilinmektedir.

Thiobacillus Ferroksidans türü bakterilerin en aktif olduğu pH 1.5-3.5 aralığıdır. Bu pH'ın alt ve üst sınırlarında bakteriyel liç yavaşlamakta ve pH=6'da tamamen durmaktadır. Bu bakterilerin gelişimi için ise uygun sıcaklık 25-40 °C 'dir. Bakteriyel liç mekanizması tam olarak açıklığa kavuşturulmamış olmakla birlikte genel kanı şöyledir (Malouf,1971).

1) Doğrudan yükseltgenme



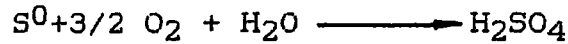
2) Dolaylı yükseltgenme



Önce  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  'e oksitlenir, sonra oluşan ferrik iyonları sülfürlerin yükseltgenmesini sağlamaktadır.



ayrıca açığa çıkan elementer kükürt bakteriler tarafından  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'e dönüştürülmektedir.



Bakterilerin olmadığı ortamda çok yavaş olan bu reaksiyonların, bakterilerin katalizör etkisiyle hızlandığı ortaya konmuştur.

## 2.2.Bakırın Çözeltiden Kazanılması

### 2.2.1.Sementasyon

Sementasyon, bir metali, metalin tuz çözeltilerinden, daha elektropozitif bir metalle elektrokimyasal çökeltmesini tanımlamak için kullanılan bir terimdir.

Endüstride, bu türdeki reaksiyonlardan, hem metallerin kazanımı hem de tesis sıvılarının safsızlıklardan arındırılması için yaygın biçimde yararlanılmaktadır.

Metallerin kazanımına örnek olarak, demir (genellikle hurda demir) ile liç çözeltileri ve ocak sularındaki bakırın çökeltmesi verilebilir.

Çinko tozu kullanımıyla, çinko sülfat elektrolit çözeltilerindeki bakır ve kadmiyumun uzaklaştırılması çözeltiliyi saflaştırmaya örnek olarak verilebilir. Ayrıca böyle değerli safsızlık metallerin, yan ürün olarak kazanımı da karlı bir işlemdir (Bratt,1967, Jacobi, 1964).

Genel sementasyon reaksiyonu  $nM^{m+} + mN \rightarrow nM + mN^{n+}$  için standart serbest enerji değişimi  $\Delta G^{\circ}$ , aşağıdaki gibi ifade edilir.

$\Delta G^{\circ}_T = m\mu_{N^{n+}} - n\mu_{M^{m+}}$ , burada  $\mu_i$ , T sıcaklığında i bileşenin, bir molal çözeltisinin kimyasal potansiyelidir. 298 K' deki denge sabiti,

$$K_{298} = e^{\left[ \frac{-\Delta G^{\circ} 298}{298R} \right]} = \frac{(\gamma_{N^{n+}})^m [N^{n+}]^m}{(\gamma_M^{m+n}) [M^{m+n}]}$$

Bu ifadede,  $(N^{n+})$  ve  $(M^{m+n})$  molal konsantrasyonu,  $\gamma_n$  ve  $\gamma_m$  aktivite katsayılarını belirtmektedir (Strickland, 1971).

#### 2.2.1.1. Sementasyon reaksiyonunun mekanizması.

Genel sementasyon reaksiyonu için eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir.

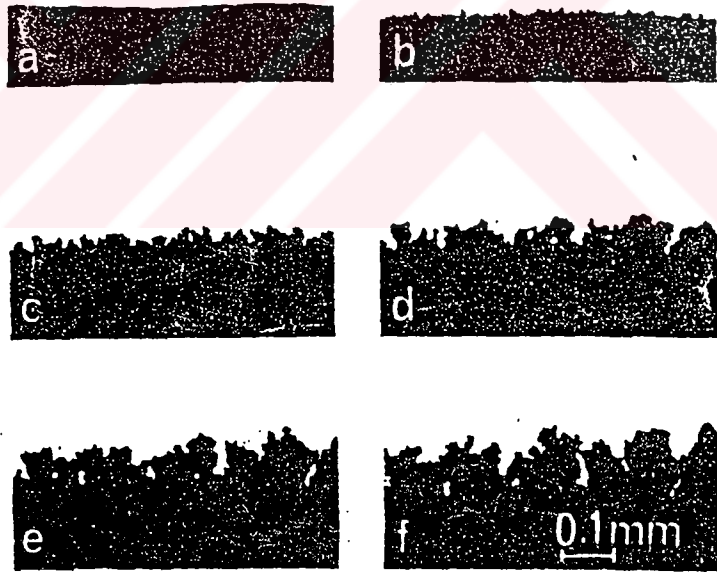


Bu reaksiyon, heterojen bir reaksiyondur.

Çözeltideki iyonlar, katı metalik yüzeyde sıfır değerliğe indirgenir. Şekil 2' de, sementasyon reaksiyonlarıyla ilgili mikroskopik fotoğraf örneği verilmiştir.

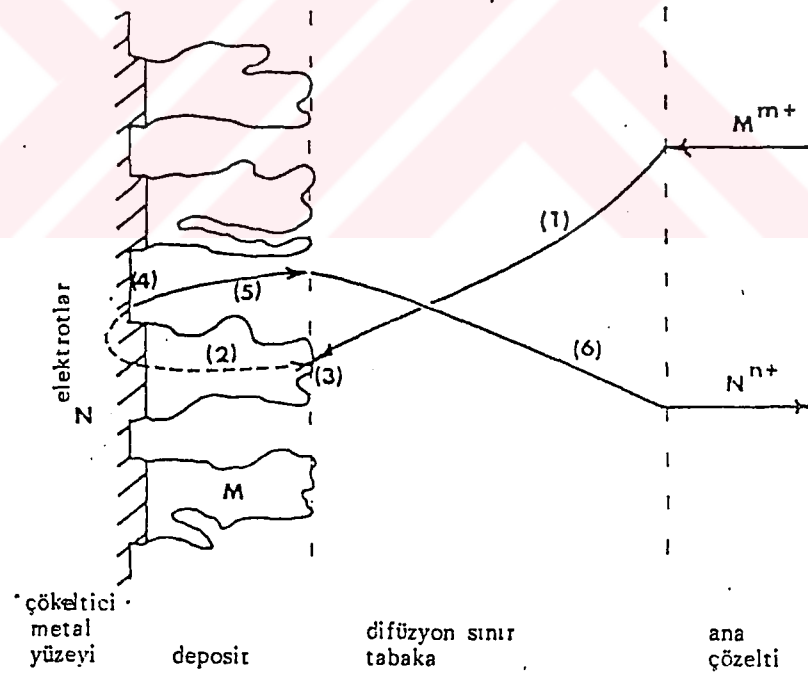
Resimlerin incelenmesinden, semente olan metalin büyüyen yüzey üzerinde depolandığı, çözülen metalin iyonize olduğu ve ayrı bölgelerden çözeltiliye girdiği görülmektedir.

Şekil 3'de sementasyon reaksiyonu esnasında olan aşamalar gösterilmiştir.



Sekil 2 . Cinko ile bakır sementasyonundaki aşamaların sematik gösterimi (Strickland, 1970'den).





Sekil 3 . Sementasyon reaksiyonunun mekanizması  
(Strickland, 1970'den).

Sekilden de görüldüğü gibi bu aşamaları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

1. Ana çözeltiden, deposit - çözelti arayüzeyine depolanan metal iyonlarının ( $M^{m+}$ ) difüzyonu,
2. Deposit içinden çözünen metalden (N) gelen elektronların iletimi,
3. Bir kristal kafesi halinde depolanan metal (M) atomlarının birleşmesi,
4.  $N^{n+}$  iyonlarının çözeltiye geçmesi,
5. Deposit - çözelti arayüzeyine  $N^{n+}$  iyonlarının transferi,
6. Ana çözelti içine  $N^{n+}$  iyonlarının difüzyonu.

Toplam reaksiyon hızını, bir veya iki en yavaş aşama kontrol etmesine rağmen reaksiyonun gerçek hızı bu aşamaların tümüne bağlıdır.

Toplam reaksiyon hızının, en yavaş aşamanın hızını aşması mümkün değildir. Fakat hızdaki önemli bir artma sadece en yavaş aşama veya aşamaların hızındaki artma sebebiyledir.

### 2.2.2. Solvent Ekstraksiyon Yöntemi

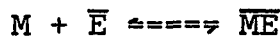
Metal iyonlarının birbirleri ile karışmayan iki faz arasındaki dağılımı teorisinin ortaya atılmasından sonra, solvent ekstraksiyon (sıvı-sıvı iyon değişirme) konusunda hızlı gelişmeler olmuştur.

Başlangıçta analitik kimyada çeşitli metal iyonlarının analizlerine etki eden safsızlıkları temizlemeye yönelik olarak uygulanan solvent ekstraksiyon işlemi, daha sonra geliştirilerek düşük metal içerikli bir çözeltiyi daha zengin bir çözelti haline getirmek amacıyla uygulamaya konulmuştur.

Bu işlem ilk önce 1940 'larda radyoaktif metallerin ayrılması ve temizlenmesi amacı ile endüstriyel çapta uygulanmış olup, daha sonra kompleks cevherlerinin hidrometalurjik yoldan değerlendirilmesi önem kazanınca hidrometalurjik bir ara işlem olarak çeşitli metallerin çözeltilerden kazanılmasında yaygınlaşarak kullanılmaya başlamıştır.

Bu yöntemde, suda çözünmeyen ve yoğunluğu sulu çözeltilerden farklı olan bir organik sıvı kullanılmaktadır. Bu organik sıvı, çoğu kez bir organik çözücüyle seyreltilmekte, metal iyonunun organik faza bağlanma kabiliyetini arttıran çeşitli organiklerle de düzenlenmektedir.

Solvent ekstraksiyon bir kimyasal denge prosesi olup basit olarak şu şekilde ifade edilebilmektedir.



Birinci aşamada (ekstraksiyon aşaması) metal iyonu M sulu fazdan, organik faz  $\bar{E}$ ' ye, bir metal organik

kompleksi  $\overline{ME}$  olarak transfer edilir. İkinci aşama ekstraksiyon aşamasının tersidir. Burada ise metal iyonu organik fazdan sulu faza transfer edilir. Ekstraksiyon aşamasında reaksiyon sağa doğru, sıyırma aşamasında sola doğru ilerlemektedir.

Solvent ekstraksiyon bir kimyasal denge prosesi olduğu için, solvent ekstraksiyonla ilgili teorik bilgilerin çoğu analitik kimyadan gelmektedir.

Solvent ekstraksiyonun genel akım şeması şekil 4'de verilmiştir.

#### 2.2.2.1. Solvent Ekstraksiyonun Teorisi

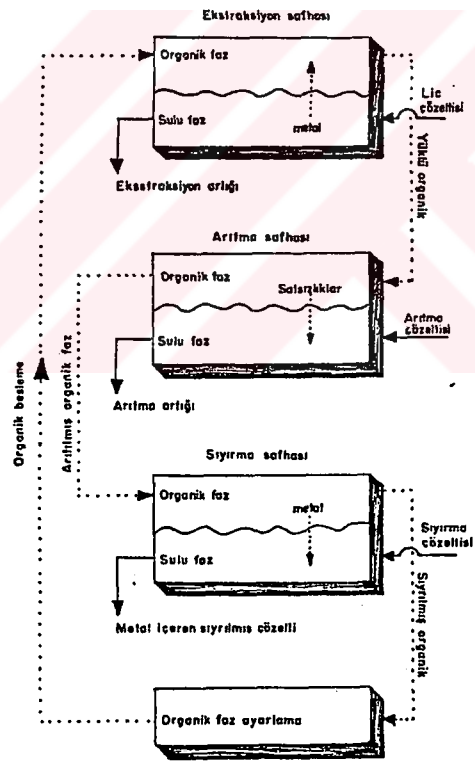
Şekil 4 'den görüleceği gibi, solvent ekstraksiyon (SX) ekstraksiyon, arıtma, sıyırma olmak üzere üç aşamadan meydana gelmektedir.

##### 2.2.2.1.1. Ekstraksiyon Safhası

Metal iyonunun, sulu faz ve organik faz arasındaki dağılımı sisteme bağlı olarak kimyasal veya fiziksel olabilir.

##### 2.2.2.1.1.1. Fiziksel Ekstraksiyon

Fiziksel esaslı ekstraksiyon metal bileşiklerinin fiziksel çekim kuvvetleriyle meydana gelmekte olup, fiziksel esaslı ekstraksiyona örnek olarak  $As^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Hg^{+2}$ 'nin halojenürlerinin karbon tetraklorür gibi organik çözücülerdeki dağılımı verilebilir. Böyle durumlarda Nerst Dağılım Kanunu geçerlidir. Dağılım katsayısı  $K_D$  hem metal konsantrasyonu hem de faz



Şekil 4. Solvent ekstraksiyonun genel akım şeması.  
(Ritcey, 1984'den).

oranında bağımsızdır. Böylece dağılım katsayısı iki fazdaki metal konsantrasyonunun oranıdır. Yani,

$$K_D = \frac{(\bar{M})}{(M)}$$

Burada metal üzerindeki (-) organik fazı simgelemektedir.

Böylece Nerst Dağılım Kanunu organik fazda metal iyonunun çözünürlüğüne bağlıdır. Organik faz ile metal bileşiği arasında herhangi bir kimyasal etkileşim olmadığı için metal iyonu her iki fazda da aynı kimyasal formdadır(Kahraman,1982).

#### 2.2.2.1.1.2. Kimyasal Ekstraksiyon

Kimyasal nitelikteki dağılımda Nerst Dağılım Kanunu geçerli değildir. Normal olarak bir metal iyonu, sulu çözeltide organik faza transfer eğilimi az veya hiç olmayacak şekilde, hidrate halde bulunur.

Metal iyonunun organik faza transferini sağlamak için iyonda bir takım değişiklikler yapmak gerekir. Yani bir metal iyonunun organik faza geçmesini sağlamak için onun nötralleştirilmesi gerekir. Bunun için de hidratasyon suyunun tamamı veya bir kısmının bazı diğer molekül veya iyonlarla yer değiştirmesi sağlanır. Bu durum üç şekilde gerçekleştirilebilir.

1. Kompleks oluşturma,
2. İyon çifti oluşturma,
3. Çözünme,

Kompleks oluşturma, iyon etrafındaki hidratasyon suyunun kısmen veya tamamen zıt yüklü bir iyonla yer

değiştirerek iyonun nötral bir bileşik haline dönüştürülmesi işlemidir.

Iyon çifti oluşturmada amaç, ekstraktantla nötral bir bileşiğin meydana gelmesi için, iyon çifti oluşturan kompleksleri oluşturmaktır.

Cözümlemeyle de, hidratasyon suyunun solvent (çözücü) molekülleri ile yerdeğiştirmesi sağlanmaktadır.

Bir solvent ekstraksiyon prosesi yukarıdaki reaksiyon tiplerinden bir veya birkaçını içerebilir.

#### 2.2.2.1.2. Arıtma Safhası

Arıtma (scrubbing) genellikle ekstraksiyon aşamasında kazanılan istenmeyen safsızlıkların yüklü solventten uzaklaştırılmasını ifade etmektedir.

Bilindiği gibi, hiç bir ekstraktant bir metal için % 100 selektif olamamakta bundan dolayı anyonik bileşikler veya asidlerle birlikte diğer metallerin ekstraksiyonu da meydana gelmektedir.

Birlikte ekstraksiyon (Co-ekstraksiyon) fiziksel ya da kimyasal nitelikte olabilir. Sulu çözeltinin organik fazda kapanımlar ya da emülsiyon şeklinde kalması fiziksel nitelikteki safsızlıklara örnek olarak gösterilebilir. Bunları temizlemek için organik fazın su veya bir takım uygun çözeltilerle bir kaç kez yıkanması yeterli olabilir. Sayet birlikte ekstraksiyon kimyasal yapıdaysa safsızlıklardan arındırma daha da zor olmaktadır.

Bu durumda safsızlıklar iki şekilde temizlenirler.

Ya istenmeyen metali organik fazdan sıyıracak ve kazanılacak metali solvent fazda bırakacak şekilde uygun pH'ta bir asit çözeltisi kullanmak ya da istenilen metalin, istenmeyen metalin yerini alması için, yüklü solventle temasta olacak şekilde istenilen metalin tuz çözeltisi kullanılarak yapılmaktadır.

Tuz çözeltisi kullanılarak metal değişimine örnek olarak kobaltla birlikte solvent fazda bulunan nikelin ayrımı verilebilir.

#### 2.2.2.1.3. Sıyırma Safhası

Sıyırma (stripping) işlemi ekstraksiyon reaksiyonunun tersidir. Selektif olarak organik faza alınan metal değerlerinin başka bir sulu faza alınma işlemidir. Kullanılan çözücüler su, baz veya asit çözeltileri olabilir.



reaksiyonunu sola doğru çevirebilmek veya metali sulu faza alabilmek için, sadece sulu fazın hidrojen iyonu konsantrasyonunu değiştirmek yeterlidir. Bunun için de, konsantrasyonu yeterli derecede yüksek olan bir asit çözeltisi genellikle kullanılmaktadır.

Çözünme ve iyon çifti ile metal kazanımı olan sistemlerde yüksek asit veya tuz konsantrasyonları kullanıldığı için, sıyırma aşamasında sadece su kullanmak dengeyi sola kaydırmak için yeterli olmaktadır.

Ayrıca kazanılan bileşiklerin kararlılığı, sıyırma çözeltisinin cins ve konsantrasyonunu belirleyecektir. Örneğin, düşük pH değerlerindeki metal kazanımında,



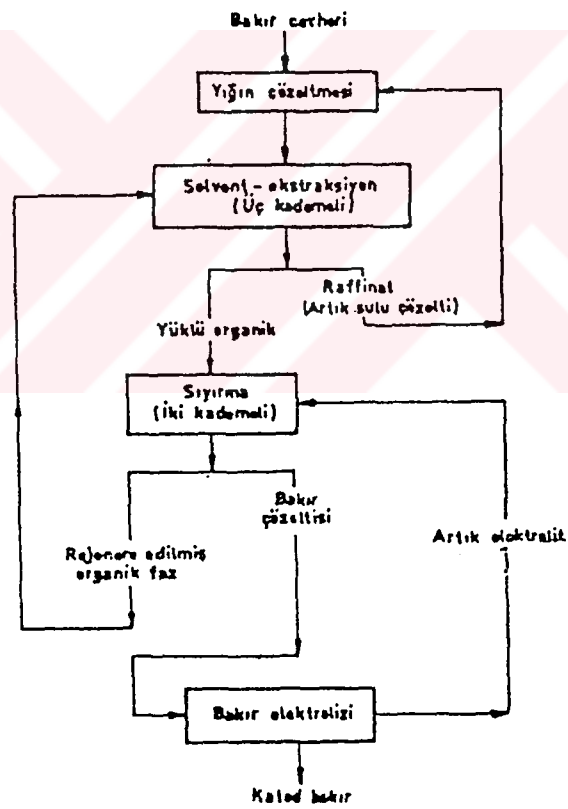
sıyırma cözeltisinin asit konsantrasyonu daha yüksek olmalıdır.

#### 2.2.2.2 Solvent ekstraksiyonun uygulama alanları ile ilgili örnekler

Solvent ekstraksiyonun en fazla uygulandığı alan bakır ve uranyum cözeltilerinden bu değerlerin kazanılmasına yöneliktir. Bakır ve uranyum haricinde kobalt, nikel, toryum, selenyum, kolumbiyum gibi metallerin de cözeltilerinden kazanılması için uygulamalar bulunmaktadır.

Genel olarak bakır cevherinin, solvent ekstraksiyon + elektroliz yoluyla zenginleştirilmesinde şekil 5 'de verilen tipte akım şeması uygulanmaktadır.

Solvent ekstraksiyon birden fazla değerli metal iyonu içeren cözeltilerden bu metallerin ayrı ayrı kazanılması için de uygulanmaktadır.



Sekil 5. Cevherlerinden bakırın çözeltme + solvent ekstraksiyon + elektroliz yöntemiyle kazanılması (Flett,1975'den).

### 2.2.3. Elektroliz

Bir sıvı içinden geçirilen elektrik akımı o sıvı içinde kimyasal ayrışmaya yol açar, bu olaya elektroliz, ortama ise elektrolit çözeltisi denir. Tuzlar, bazlar, asitler elektrolit olabilir (Mantell, 1960). Kimyasal ayrışma esnasında meydana gelen pozitif yüklü metal iyonları ve hidrojen iyonları katot'da negatif yüklü iyonlar ve oksijen iyonları anot'ta açığa çıkarlar. Potansiyel farklılığından yararlanılarak, çözeltideki metal iyonlarının elektrolizle ayrılması ve katot'da metal olarak kazanılması mümkün olmaktadır.

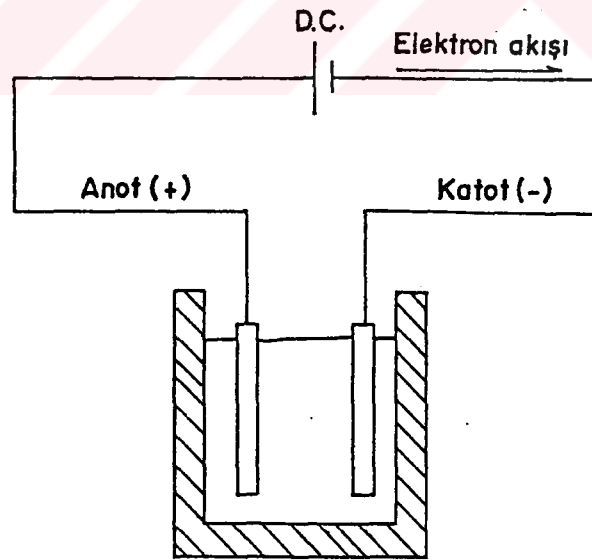
Bir elektroliz hücresi basit olarak şekil 6'daki gibi gösterilebilir.

Elektroliz olayının başlayabilmesi için katot ile anot arasında minimum bir potansiyel farkının var olması gerekmektedir, buna ayrışma potansiyeli (gerilimi) denir.

Ayrıca, elektroliz esnasında, çözeltinin her yerinde elektriki nötrallığın sağlanması gereklidir, aksi halde elektroliz için gerekli olan akım durur. Çözelti içindeki iyon göçlerinin kendiliğinden olması yani pozitif yüklü veya negatif yüklü taneciklerin zıt kutuplarca çekilmesi nötrallığı sağlar.

Elektroliz çalışmalarında uygulanan akımla açığa çıkan madde miktarı arasındaki ilişki Faraday kanunlarıyla açıklanır.

I. Faraday Kanunu: Elektrotta açığa çıkan madde miktarı, elektrodlardan geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.



Sekil 6 . Bir elektroliz hücresi.

II.Faraday Kanunu : Farklı maddelerin elektrolizinde eşit miktarlarda elektrik geçirildiğinde açığa çıkan madde miktarı, ekivalent gramları ile doğru orantılıdır.

$$\text{Ekivalent -gram} = \frac{\text{Atom ağırlığı}}{\text{değerlilik}}$$

şeklinde ifade edilir.

Bir faradaylık (F) elektrik (96489 amper.sn veya coulomb) katot veya anotta bir ekivalent-gram madde açığa çıkarır. Bu elektrokimyasal - ekivalent olarak bilinir. Aşağıda bazı elementlerin elektrokimyasal-ekivalent değerleri verilmiştir (Stephnes,1991).

$$\begin{aligned} \text{Cu}^+ &= 63,54/1 = 63,54 \text{ gr/F} \\ \text{Cu}^{++} &= 63,54/2 = 31,77 \text{ gr/F} \\ \text{Zn}^{++} &= 65,37/2 = 32,69 \text{ gr/F} \\ \text{Co}^{++} &= 58,93/2 = 29,47 \text{ gr/F} \\ \text{Ag}^+ &= 107,87/1 = 107,87 \text{ gr/F} \end{aligned}$$

Diğer elementlerle ilgili elektrokimyasal-ekivalent değerler benzer şekilde hesaplanabilir.

Yukarıdaki ifadede, 1 coulomb bir saniyede akan bir amperlik akım ile üretilen elektrik miktarıdır. Yani, Coulomb(C) = Amper(A) x Saniye(t) şeklinde ifade edilir. Buna göre anot veya katotda açığa çıkan madde miktarı (Q),

$$\begin{aligned} Q &= E.C \text{ ile orantılıdır, burada} \\ Q &= \text{Açığa çıkan madde miktarı (gr)} \\ E &= \text{Elektrokimyasal-ekivalent (gr/amper.sn)} \\ C &= \text{Elektrik miktarı (amper.sn) dir.} \end{aligned}$$

Bu eşitlik, % 100 akım randımanı durumunda yukarıdaki gibi ifade edilir. Fakat çoğu hücrelerde, özellikle endüstriyel ölçekli tesislerde % 100 akım randımanına ulaşmak mümkün değildir. Bu yüzden yukarıdaki eşitlikte akım randımanı faktörünü ( $\eta$ ) dikkate almak gerekmektedir. Buna göre yukarıdaki eşitlik,  $Q=EC\eta$  şeklinde ifade edilir. Bu ifade, endüstriyel ölçekli tesisler için genelleştirilerek,

$$Q(\text{Kg}) = E.C.\eta = E(\text{Kg/amper.saat}). A(\text{amper}). t(\text{saat}). \eta(\%)$$

şeklinde yazılabilir.

### 2.2.3.1. Elektroliz Uygulamaları

Endüstriyel ölçekte elektroliz Cu, Ni, Zn, Mg, Al, Co...v.s. kazanmak için uygulanmaktadır. Elektroliz için çözeltinin, hem saf hem de belirli konsantrasyonlarda olması gerekmektedir. Bu yüzden elektroliz öncesi çözeltinin arıtılıp, zenginleştirilmesi gerekebilir. Örneğin bakır üretiminde, çözelti 0,8 M Cu içermeli ve kuvvetli derecede asidik olmalıdır (Andersen,1973). Magnezyumun deniz suyundan direkt elektrolizi mümkün değil, onun için seçici ayırma ve zenginleştirme gerekir.

### 3.DENEYSEL ARAŞTIRMALARIN YAPILISI

#### 3.1.Liçing Deneyleri

Deneylerde Etibank Ergani Bakır İşletmesinden getirilen numuneler kullanılmıştır. Bu numuneler hakkında kısa bilgiler aşağıdadır.

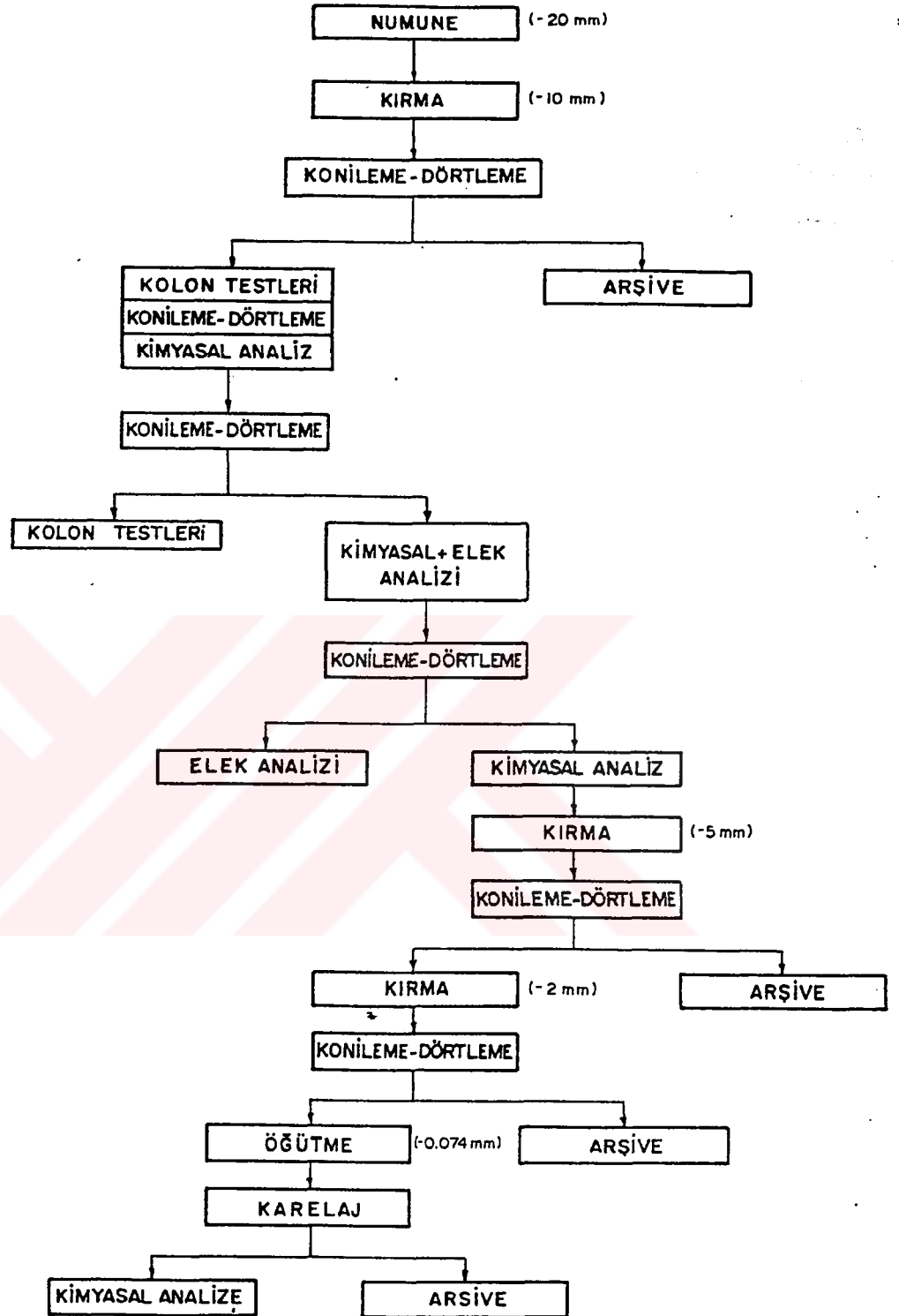
- 1) Dekapaj malzemesi (yaklaşık 30 milyon tonluk bir görünür rezervi olup, ortalama tenörü % 0,25 Cu dir),
- 2) Kısmen altere olmuş sülfürlü cevher, (yaklaşık 1 milyon tonluk bir görünür rezervi olup , ortalama tenörü % 1,5 Cu dir),
- 3) Anayatak cevheri, (yaklaşık 4 milyon tonluk bir görünür rezervi olup, ortalama tenörü % 1 Cu dir),

Bu örnekler üzerinde yapılan mineralojik analiz sonucu malahit, azurit, bornit, kalkopirit gibi bakır minerallerinin varlığı tesbit edilmiştir(Canbazoğlu, 1988).

#### 3.1.1.Numune Hazırlama

Laboratuvar testleri için alınan örnekler, şekil 7 'deki akım şemasına göre kolon testleri için uygun tane iriliğine indirilmiştir. Tablo 4 ' te deneylerde kullanılan numunelerin boyut dağılımı verilmiştir. Tablonun incelenmesinden görüleceği gibi, dekapaj malzemesinde +7 mesh (2,794 mm) % 79 , -20 mesh(0,83 mm) % 8, anayatak cevherinde +7 mesh % 72, -20 mesh % 9, kısmen altere olmuş cevherde +7 mesh %56 , -20 mesh % 21 dir.

Tablodaki değerlerden görüleceği gibi, örneklerdeki



Şekil 7. Numune hazırlama akım şeması



Tablo 4. Deneylerde kullanılan numunelerin boyut dağılımı

ELEK AÇIKLIĞI (meş)	DEKAPAT MALZİMESİ (%)	ANAYATAK (%)	KİSMEN ALTIYI SÜLÜRÜLÜ ÇEVİRİ (%)
+2,5	36	41	--
-2,5 + 4	29	20	39
-4 + 7	14	11	17
-7 + 10	7	7	8
-10 + 14	4	3	4
-14 + 20	2	9	11
-20 + 80	5	7	12
-80 + 170	1	1	3
-170	2	1	6
TOPLAM	100	100	100

tane boyut dağılımı, çözeltinin doluşımını engellemeyecek kadar iri boyuttadır. Yani tıkanmalara yol açacak derecede ince boyuttaki malzeme miktarı oldukça düşüktür.

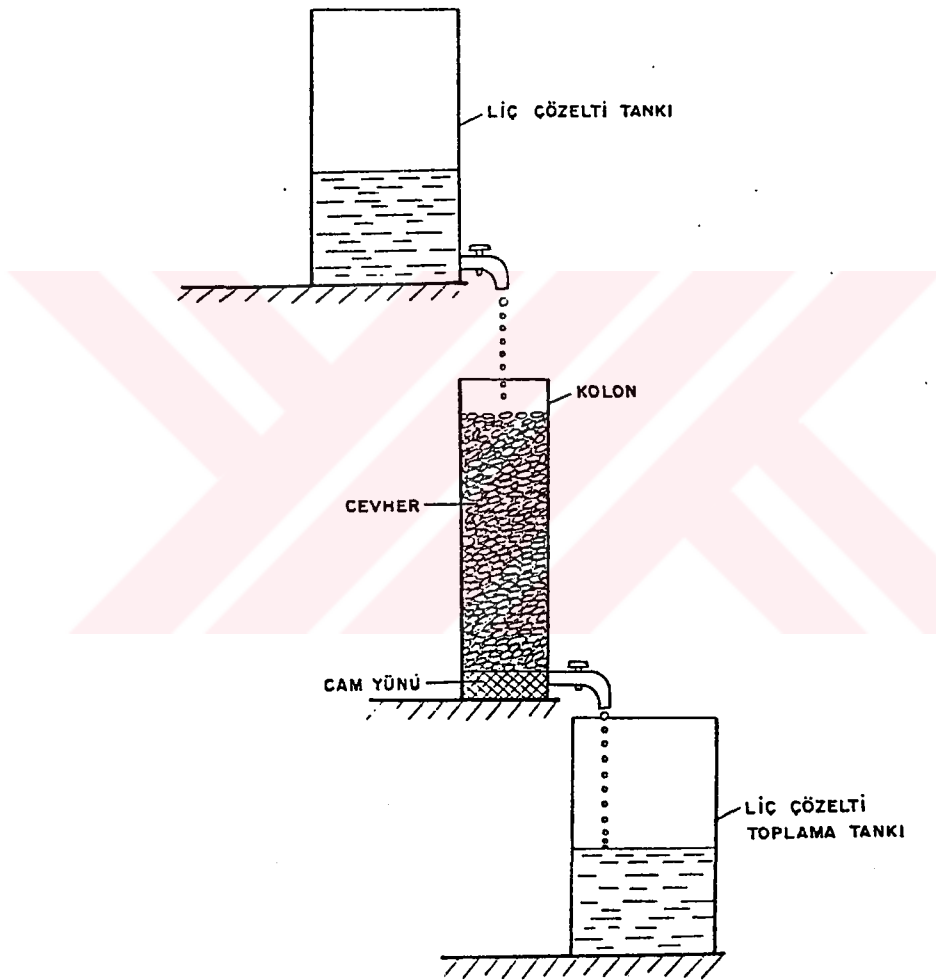
### 3.1.2.Deneylerin Yapılışı

Laboratuvar testleri kolonlarda yapılmıştır. Testler için dört ayrı kolon kullanılmıştır. Kolonlardan iki tanesinde dekapaj malzemesi, diğerlerinde ise anayatak cevheri ve altere olmuş sülfür cevheri liç edilmiştir. Şekil 8 'de deneylerde kullanılan, kolon testleri düzeneği verilmiştir. Kolonlar 16 cm iç çapında, 60 cm yüksekliğinde ve ağaçtan yapılmıştır. Kullanılan bidonlar ise plastik kaplardır.

Dekapaj malzemesi numuneleri, su ve pH'ı 2 olan çözeltiyle liç edilmiştir. Anayatak cevheri pH'ı 2 olan çözeltiyle, kısmen altere olmuş sülfürlü cevher ise su ile liç edilmiştir. Tablo 5 'de kolon testleri liç koşulları verilmiştir.

Ayrıca, kolon testlerinin sağlıklı yürütülmesi ve liçing işlemlerinde rol oynayan parametrelerin saptanması amacıyla aşağıdaki işlemler sürekli olarak yapılmıştır.

- 1) Liç işlemi kapalı devre sürdürülmüştür.
- 2) Çözünen bakır ve demir miktarları, belirli aralıklarla liç çözeltisinden alınan numunelerin atomik absorpsiyon cihazında analiz edilmesi sonucu saptanmıştır.
- 3) Liç işlemi sırasında, liç çözeltisinin pH'ı devamlı olarak izlenmiştir.



Sekil 8. Kolon testleri deney düzenegi

Tablo 5. Kolon testleri liç koşulları

KOLON NO	NÜMUNE	BİLEŞİM (%)		MİKTAR (Kg)	YIĞIN YOĞUNLUĞU (gr/cm <sup>3</sup> )	YIĞIN YÜKSEKLİĞİ (cm)	LİÇ ÇÖZELTİSİ		
		Cu	Fe				MİKTAR (lt)	pH	DEBİ (lt/gün)
1	DEKAPAJ MALZEMESİ	0,66	12,6	12,516	1,58	45	16	7,8 <sup>(1)</sup>	4,5
2	DEKAPAJ MALZEMESİ	0,66	12,6	12,589	1,58	45	16	2 <sup>(2)</sup>	4,5
3	ANAYATAK	1,31	22,8	16,840	1,90	50	16	2	4,5
4	KİSİMEN ALTİRE OLMUS SÜLFÜRLÜ CEVHER	4,01	27,9	14,180	1,78	45	16	7,8	4,5

(1): Musluk Suyu

(2): H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek hazırlanmış çözelti.

4) Asit tüketiminin meydana geldiği, dekapaj ve anayatak cevheri kolonlarında liç çözeltisi başlangıç pH değerine ulaşmak için  $H_2SO_4$  ilave edilmiştir.

5) Sistemde meydana gelen su kayıplarını karşılamak için, sürekli olarak su ilave edilmiştir.

6) Deneylerde, % 98,08'lik sülfirik asit çözeltisi kullanılmıştır.

### 3.2. Solvent Ekstraksiyon + Elektroliz Deneyleri

#### 3.2.1. Solvent Ekstraksiyon Deneyleri

Deneylerde, Etibank Ergani Bakır İşletmesindeki kolonlarda üretilen 70 lt çözelti kullanılmıştır. Ayrıca olası çökelmeleri önlemek için  $H_2SO_4$  ilavesiyle çözeltinin pH'ı 2 ye ayarlanmıştır. Çözeltinin atomik absorpsiyon cihazıyla yapılan analizinde başlıca su elementleri içerdiği saptanmıştır.

Cu = 2,40 gr/lt

Fe = 9,40 gr/lt

Zn = 0,405 gr/lt

Co = 0,106 gr/lt

Ni = 0,032 gr/lt

##### 3.2.1.1. Deneylerde Kullanılan Ekstraktantlar

Deneylerde ekstraktant olarak, Henkel firmasının LIX 622, I.C.I Speciality Chemicals firmasının Acargo M5640 ve Acargo M5397 ekstraktantları kullanılmıştır. Bu ekstraktantlarla ilgili teknik özellikler kısaca aşağıda özetlendiği gibidir.

Lix 622, suda çözünmeyen dodecylsalicylaldoxime olup, parlama sıcaklığı 90°C, yoğunluğu 0,930 gr/cm<sup>3</sup>, vizkozitesi 30°C 'da 2 poisedir.

ACORGA M5640, alkyl hydroxy aryl aldoxime kimyasal bileşiminde olan organiktir. Parlama sıcaklığı 89°C yoğunluğu 0,96 gr/cm<sup>3</sup> , vizkozitesi 25°'da 1,5 poisedir.

ACORGA M5397, alkyl hydroxy aryl oxime kimyasal bileşiminde olup, 25°C'de yoğunluğu 0,92 gr/cm<sup>3</sup>, vizkozitesi 25°C'da 0,6 poise, parlama noktası 80°C dir.

Yukarıda açıklandığı gibi, bu üç tür ekstraktant oksime kökü ( -C=N-OH ) içermektedir. Ancak bunların birtakım fiziksel özellikleri farklıdır. Ayrıca bunlarda alkil, halojenür gibi gurupların bağlanma durumuna göre, aromatik halka farklılık göstermektedir.

Bu ekstraktantların fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılık nedeniyle en uygun ekstraktantın seçimi için bir seri deneyler yapılmıştır.

### 3.2.1.2. Deneylerin Yapılışı

Test edilen organikler, gazyağında seyreltilerek deneylerde kullanılmışlardır. Homojen bir çözelti elde edilinceye kadar gazyağı ve organikler belli bir süre bir manyetik karıştırıcıyla karıştırılmışlardır.

Hem yükleme, hem de sıyırma kademesinde sulu ve seyreltilmiş organik faz bir beherde devri ayarlanabilir (IKA-rührwerkerw 20 tipli) bir karıştırıcı vasıtasıyla

karıştırılmışlardır. Daha sonra bu karışım ayırma hunisine alınarak sulu faz ve organik faz ayrılmıştır. Şekil 9 'da deneylerde kullanılan düzenek gösterilmiştir.

Ayrıca deneyler esnasında, üçüncü bir faz meydana gelmemiş, fazlarda hacim değişimi olmamıştır. Yani deney sonuçlarını etkileyecek şekilde herhangi bir olumsuz durumla karşılaşılmamıştır.

Organik fazdaki bakır miktarı, ana çözeltideki bakır miktarı ve ekstraksiyon işleminden sonraki artık çözeltinin analiz değerleri dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Sıyırma kademesinde, sulu çözeltideki bakır miktarı analiz yoluyla bulunmuş, sıyrılmış organikteki bakır miktarı hesapla bulunmuştur.

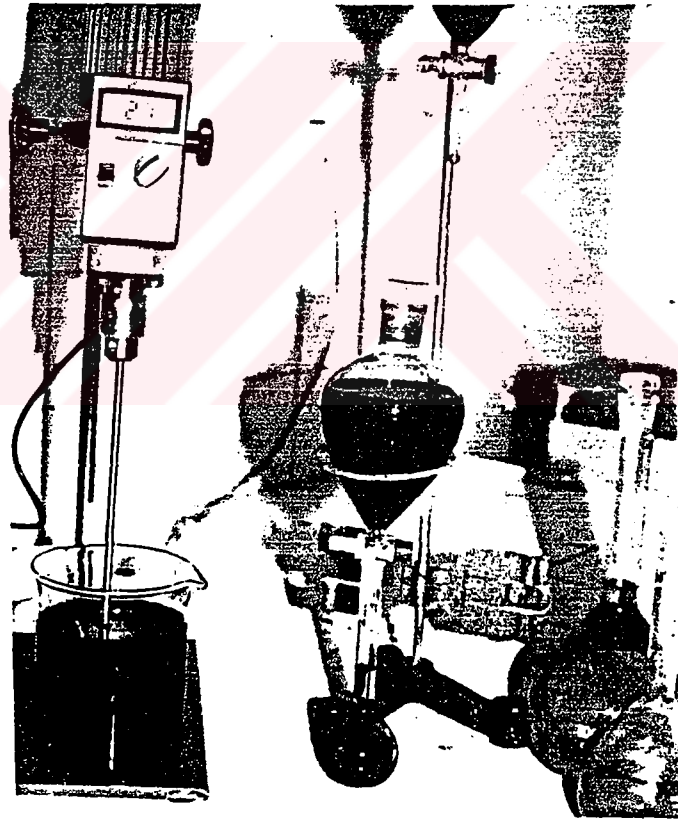
Kasyonların , tayini atomik absorpsiyon cihazında yapılmıştır.

pH ayarları  $H_2SO_4$  ve  $NH_3$  ile yapılmıştır.  
Deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır.

### 3.2.2. Elektroliz (Elektrowinnig) Deneyi

Elektroliz deneyinde, yüklü M5640'ın 300 gr- $H_2SO_4$ /lt ile sıyırılmasından elde edilen 1640 ml çözelti kullanılmıştır. Elde edilen çözelti başlıca şu elementleri içermektedir.

Cu = 12,7 gr/lt  
Fe = 0,285 gr/lt  
Zn = 15,371 mg/lt  
Co = 9,192 mg/lt  
Ni = 6,360 mg/lt



Sekil 9. Solvent ekstraksiyon deney düzenegi



Elektroliz deneylerinde anot olarak kurşun plaka, katot olarak bakır levha kullanılmıştır. Bu plakaların boyutları 60 x 210 mm olup, 110 mm'lik kısmı çözelti ile temas ettirilmiştir. Deneyler karıştırmasız veya sirkülasyonsuz yapılmıştır. Elektrotlar arasına 2,050 Volt gerilim uygulanmış ve elektroliz işlemi 16 saat süreyle sürdürülmüştür.

LIX 622 ile yeterli miktarda çözelti olmaması nedeniyle, elektroliz deneyi yapılamamıştır.

Deneyde ~ 2,5 lt hacminde hücre kullanılmıştır.

### 3.3. Sementasyon Deneyleri

Deneylerde, Ergani Bakır İşletmesinde değişik yerlerden alınan değişik derişimlerdeki yaklaşık 1000 lt çözelti kullanılmıştır. Sementasyon deneyleri üç grupta yapılmıştır.

- 1) Sementasyonda etkin parametrelerin belirlenmesi,
- 2) Sementasyon havuzlarında, semente bakır üretimi,
- 3) Sementasyon konisinde, semente bakır üretimi.

#### 3.3.1. Sementasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Sementasyonda etkin parametreler 1 lt'lik bir beherde saf toz demir kullanılarak , karıştırırmalı bir ortamda yapılmıştır.

Deneylerde pH ayarlamaları  $H_2SO_4$  ve NaOH çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde Fe/Cu oranının sementasyon süresinin, pH'ın karıştırma hızının etkisi incelenmiştir.

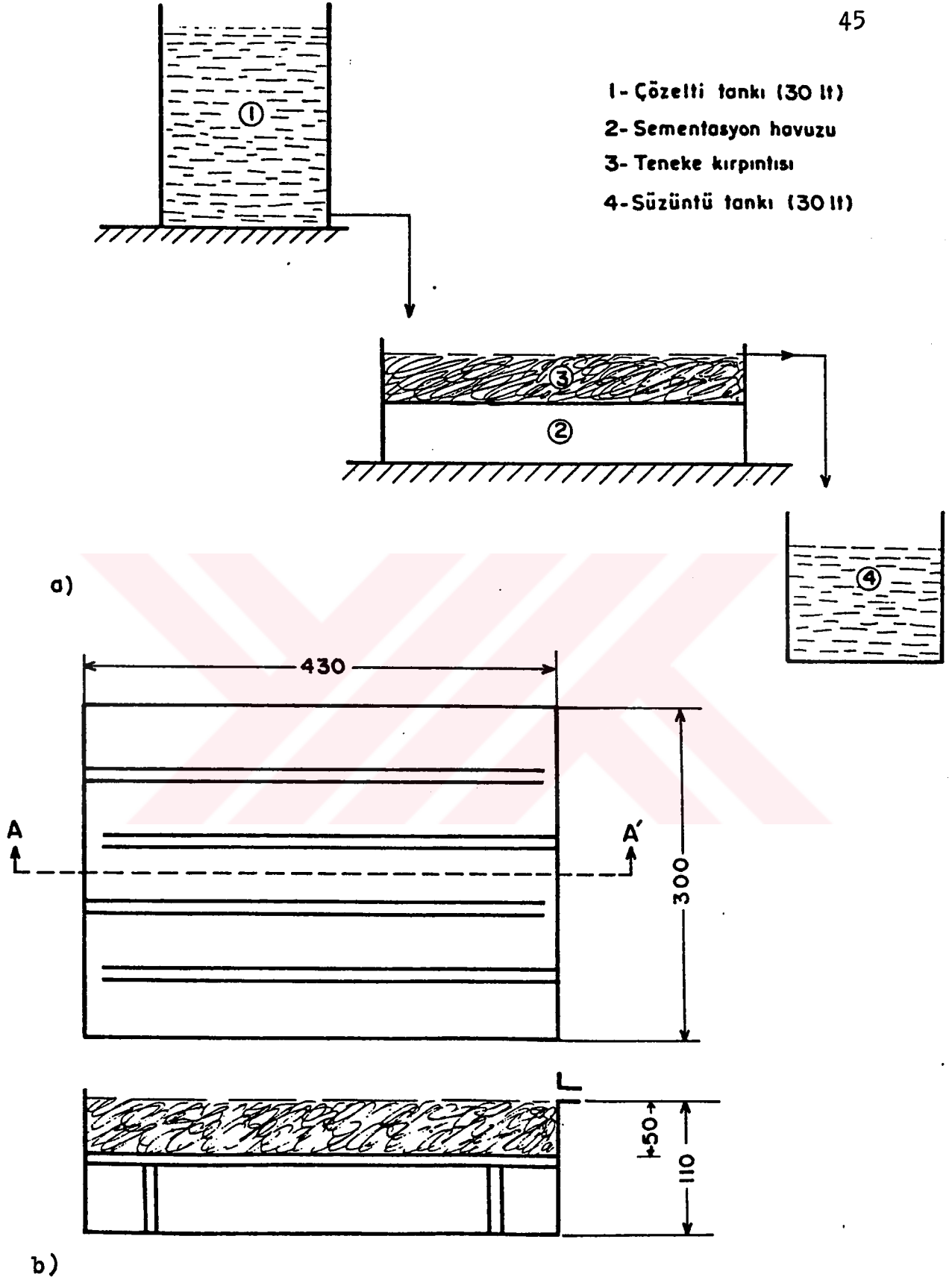
### 3.3.2.Sementasyon Havuzunda Semente Bakır Üretimi

Sementasyon havuzunda semente bakır üretim düzenegi şekil 10'da gösterilmiştir. Deneylerde, demir talaşı ve teneke kırpıntısı kullanılmış, pH ayarlamaları  $H_2SO_4$  ile yapılmıştır.

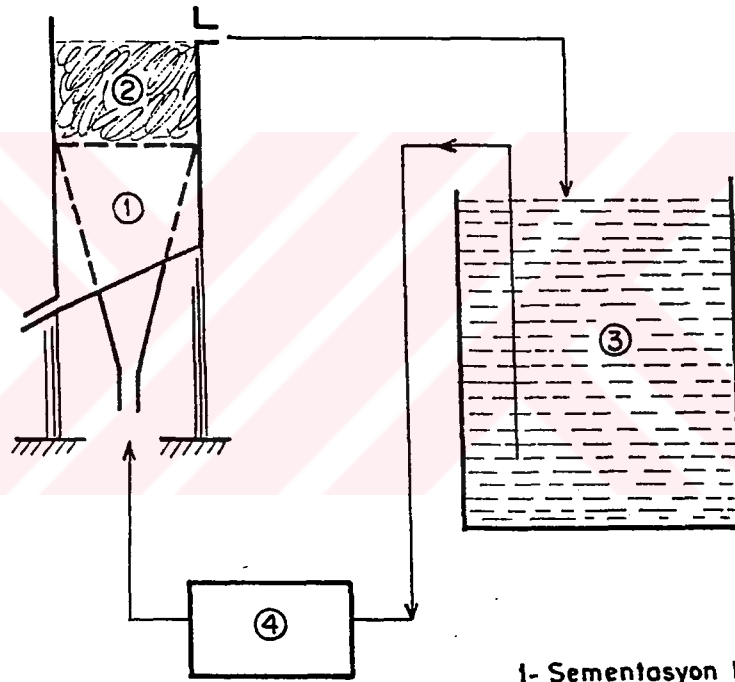
### 3.3.3. Sementasyon Konisinde Semente Bakır Üretimi

Sementasyon konisinde semente bakır üretim düzenegi şekil 11 'de verilmiştir. Deneylerde demir talaşı ve endüstride yaygın olarak kullanılan teneke kırpıntısı kullanılmış olup, pH ayarlamaları  $H_2SO_4$  ile yapılmıştır.





Şekil 10. Sementasyon havuzu deney düzenegi  
(a.Genel akım şeması, b. Havuz boyutları)



- 1- Sementasyon konisi (ölçek 1/10)
- 2- Teneke kırıntısı
- 3- Çözelti tankı (57 lt)
- 4- Peristaltik pompa

Sekil 11. Sementasyon konisi deney düzenegi

#### 4. DENEYSEL ARAŞTIRMALARIN SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

##### 4.1. Liç Deneylerinden Elde Edilen Verilerin Değerlendirilmesi

Ergani bakır işletmesinden getirilen hammaddeler 70 gün süre ile liç edilmştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendiği gibidir.

###### 4.1.1. Dekapaj Malzemesi

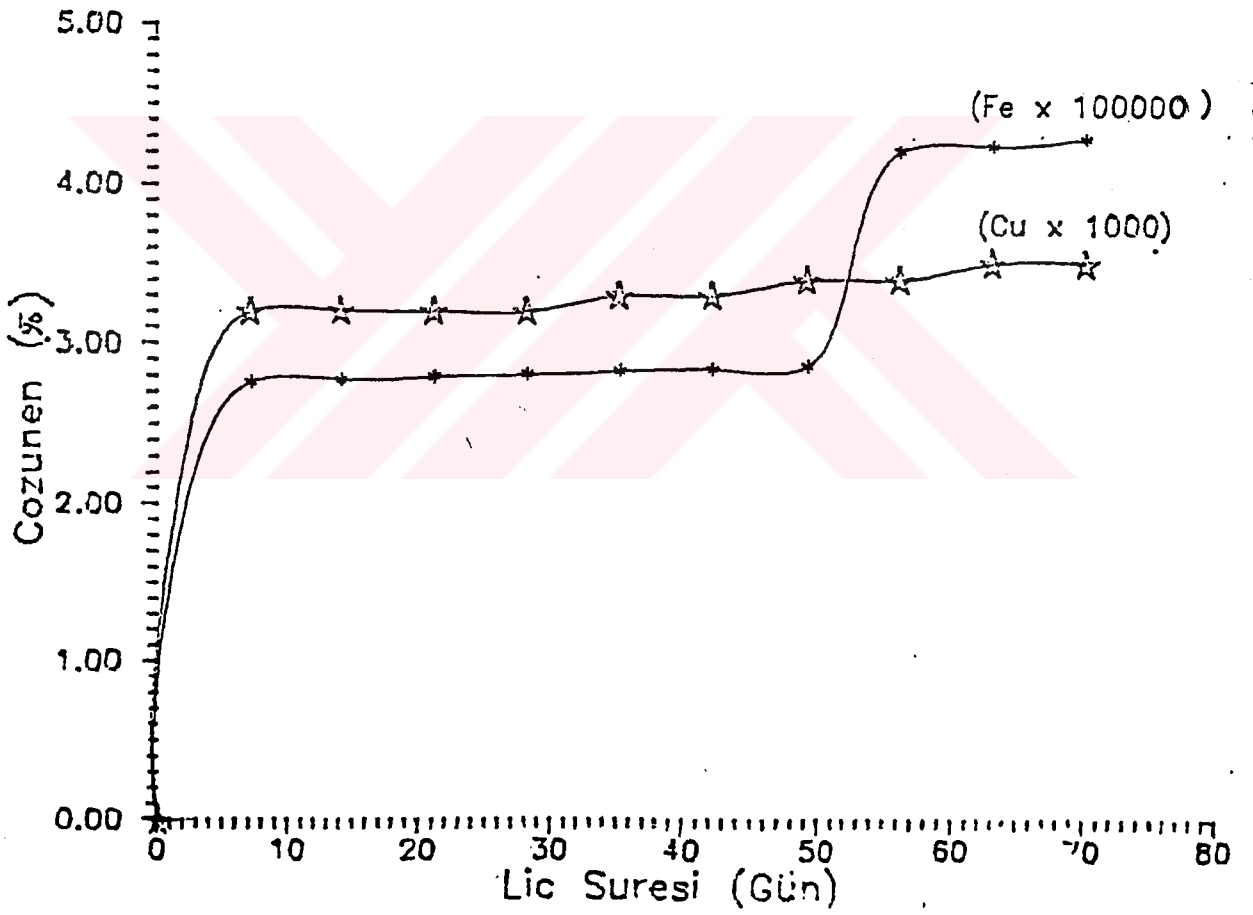
Dekapaj malzemesinin liçinde, liç çözeltisi olarak sadece su kullanılması durumunda elde edilen sonuçlar Tablo 6 ve Şekil 12' de verilmiştir. Tablonun incelenmesinden görüleceği gibi, çözeltinin emk'sı negatif olup, indirgen bir ortamda çözünme işleminin çok yavaş bir kinetik ile meydana geldiğini göstermektedir.

Yine Tablo 7 ve Şekil 13' den görüleceği gibi dekapaj malzemesinin pH'ı 2 olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile liçinde, 70 günlük sürede yaklaşık %3 civarında çözündüğü görülmektedir. Numune bazik karakterli olduğundan liç sırasında hidrojen iyonları tüketilmektedir. Çözeltinin emk'sı ise pozitif, yani yükseltgen bir ortamı belirtmektedir. Bu kadar düşük değer, dekapaj malzemesinin içerdiği bakır minerallerinin yüzeyde kalan kısmının yıllardan beri yağmur suları ile yerinde doğal olarak liç edildiğini ve bu nedenle yüzeydeki bakır minerallerinin yıkanmış olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

Yukarıdaki sonuçlardan suda, dekapaj malzemesinin liçinin mümkün olmadığı, ancak ortamın asiditesi ile birlikte çözünmenin arttığı görülmektedir.

Tablo 6. Dekapaj malzemesinin su ile liçinin süreye bağlı olarak değişimi

Liç Süresi (gün)	Liç Çözeltisi		Toplam Çözünen (%)	
	pH	EMK(mV)	Cu	Fe
7	7,43	-38	$3,2 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^{-5}$
14	7,95	-59	$3,2 \times "$	$2,77 \times "$
21	7,90	-56	$3,2 \times "$	$2,79 \times "$
28	7,95	-59	$3,2 \times "$	$2,81 \times "$
35	8,10	-69	$3,3 \times "$	$2,83 \times "$
42	8,0	-63	$3,3 \times "$	$2,84 \times "$
49	7,18	-17	$3,4 \times "$	$2,86 \times "$
56	8,12	-70	$3,4 \times "$	$4,20 \times "$
63	8,05	-66	$3,5 \times "$	$4,23 \times "$
70	8,02	-65	$3,5 \times "$	$4,28 \times "$

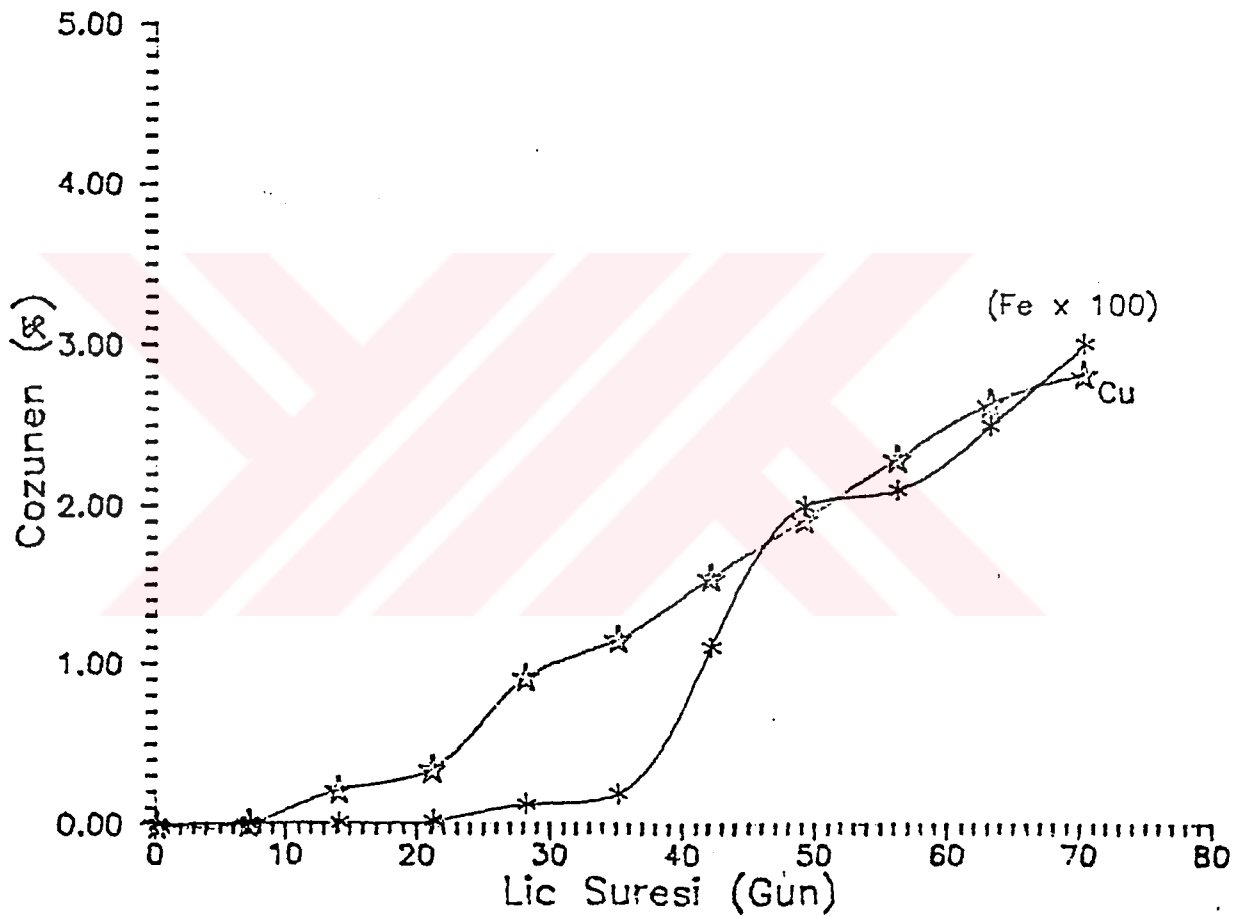


Sekil 12. Dekapaj malzemesinin su ile licinde bakır ve demiri çözeltiye alma verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi

Tablo 7. Dekapaj malzemesinin pH'ı 2 olan çözelti ile liçinin süreye bağlı olarak değişimi

Liç Süresi (gün)	Liç Çözeltisi		ilave edilen toplam H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml/16 lt)	Toplam Çözünen (%)	
	pH	EMK(mV)		Cu	Fe
7	2,80	260	12	0,01	1,02 x 10 <sup>-4</sup>
14	2,85	276	19,5	0,22	1,43 x "
21	2,84	290	29	0,35	2,55 x "
28	2,90	250	36	0,92	12,7 x "
35	2,85	239	45	1,16	19,2 x "
42	3,05	227	54	1,55	0,011
49	2,73	243	61	1,92	0,020
56	2,78	241	68	2,30	0,021
63	2,86	236	75,5	2,64	0,025
70	2,87	236	84	2,82	0,030





Şekil 13. Dekapaj malzemesinin pH'ı 2 olan çözelti ile licinde bakır ve demiri çözeltiye alma verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi

Çözünmedeki artma ile birlikte, asit tüketimi de arttığından, liç işlemi ekonomisini kaybetmektedir.

#### 4.1.2. Kısmen Altere Olmuş Sülfürlü Cevher

Oksitli cevher olarakta isimlendirilen bu cevherin çözündürülmesinden elde edilen veriler Tablo 8 ve Şekil 14'de gösterilmiştir. Bu verileri aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

1) Cevher asidik karakter taşımaktadır. Bu nedenle liç çözeltisinin pH'ı giderek düşmektedir. 70 gün süre ile uygulanan liç işleminde liç çözeltisi pH'ı 7.80'den 2.88'e kadar düşmüştür.

2) Cevherdeki bakır 70 günlük liç işlemi sonunda, yaklaşık % 7.50 oranında çözeltiye geçmektedir. Ayrıca bu süre sonunda demirin % 0.17'si çözeltiye geçmektedir.

3) Sülfürlü cevherin çözünme mekanizması, ortamda mevcut demir ve bakır katyonlarının asidik ortamda sülfürleri oksitlemeleri ile oluşmaktadır. Ayrıca liç koşulları bakterilerin büyümelerine ve çözünmeyi hızlandırmalarına müsait bir ortamdır.

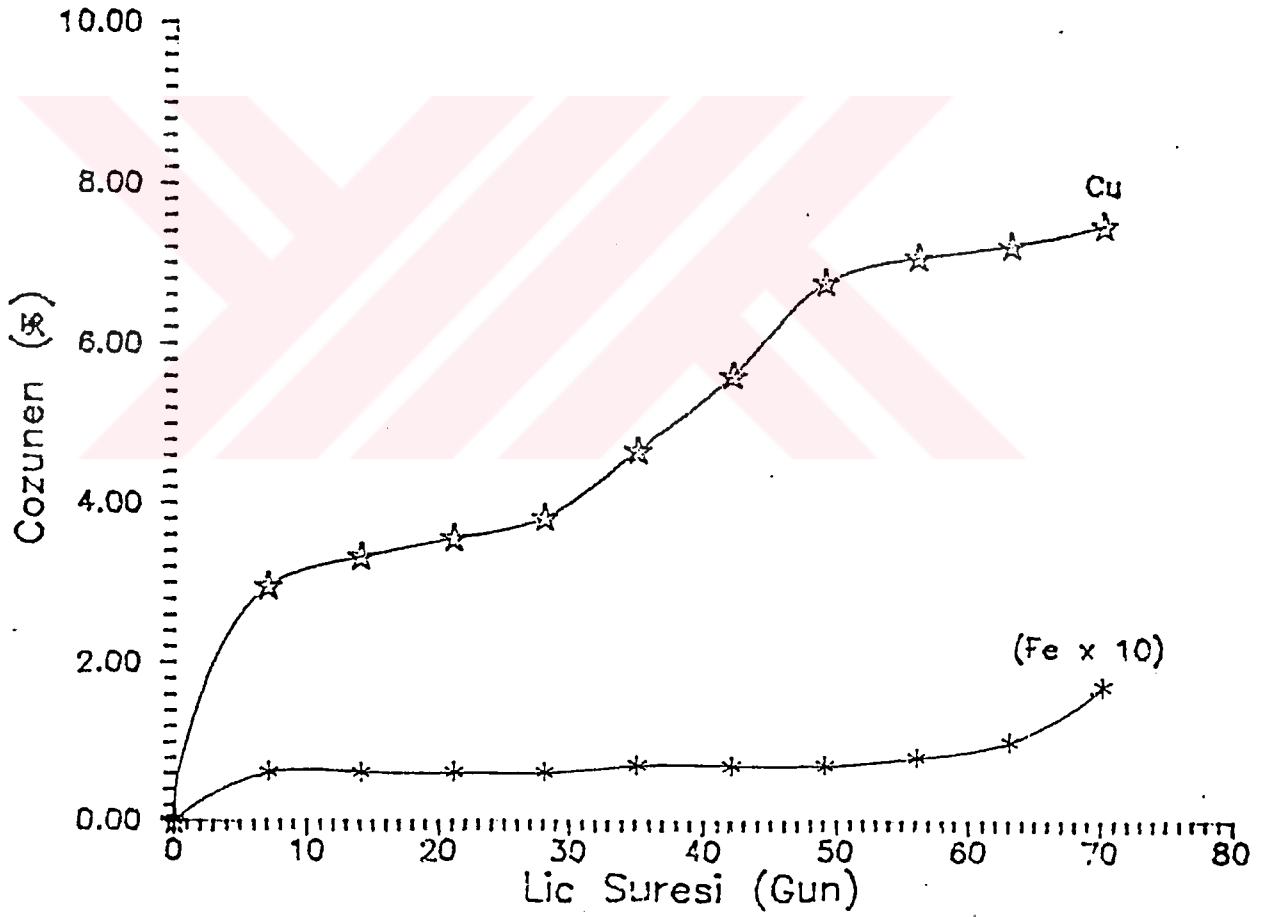
Yukarıdaki açıklamalardan anlaşılacağı gibi kısmen altere olmuş sülfürlü cevher su kullanılması durumunda, ekonomik bir şekilde çözündürülebilmektedir.

#### 4.1.3. Anayatak Cevheri

Anayatak cevherinin çözündürülmesi ile ilgili sonuçlar Tablo 9 ve Şekil 15'de gösterilmiştir. Tablo ve şeklin

Tablo 8. Kısmen altere olmuş sülfürlü cevherin su ile liçinin süreye bağlı olarak değişimi

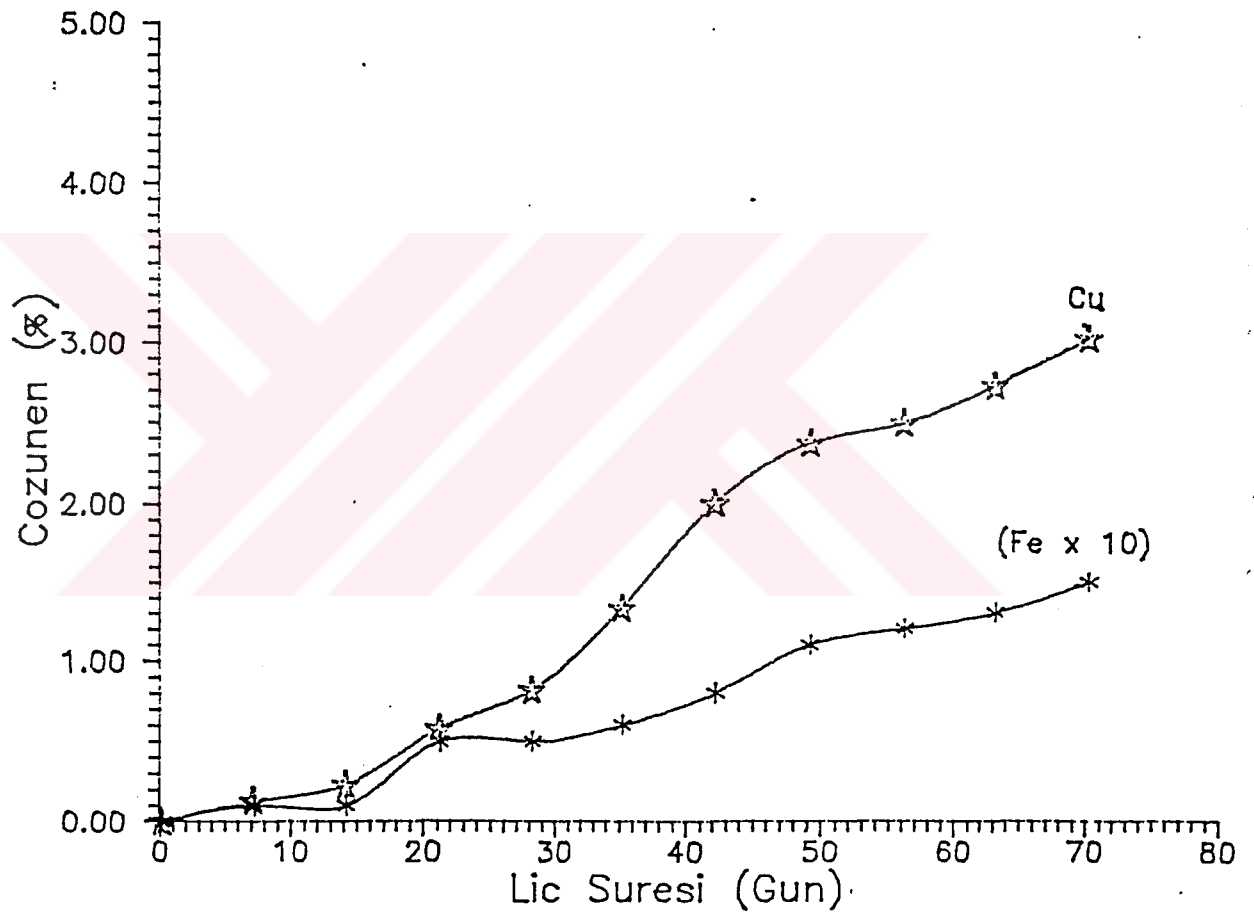
Liç süresi gün	Liç Çözeltisi		Toplam Çözünen (gr/16 lt)		Toplam Çözünen (%)	
	pH	EMK(mV)	Cu	Fe	Cu	Fe
7	4,10	170	16,8	2,4	2,95	0,06
14	3,25	212	18,9	2,4	3,32	0,06
21	3,14	218	20,2	2,5	3,55	0,06
28	3,05	223	21,7	2,5	3,81	0,06
35	2,98	232	26,5	2,6	4,66	0,07
42	2,74	246	31,8	2,6	5,61	0,07
49	2,36	256	38,4	2,7	6,75	0,7
56	2,88	236	40,2	3,1	7,07	0,8
63	2,88	235	41,1	3,9	7,22	0,10
70	2,88	235	42,5	6,9	7,47	0,17



Sekil 14. Kısmen altere olmuş sülfürlü cevherin su ile liçinde bakır ve demiri çözeltiye alma verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi

Tablo 9. Anayatak cevherinin pH'ı 2 olan çözelti ile liçinin süreye bağlı olarak değişimi

Liç süresi (gün)	Liç Çözeltisi		İlave edilen $H_2SO_4$ (ml/16 lt)	Toplam Çözünen (gr/16lt)		Toplam Çözünen (%)	
	pH	EMK(mV)		Cu	Fe	Cu	Fe
7	2,85	180	7	0,29	0,52	0,13	0,01
14	2,79	240	17	0,50	0,53	0,23	0,01
21	2,68	245	26	1,27	2,03	0,58	0,05
28	2,30	266	31	1,81	2,04	0,82	0,05
35	2,22	276	35	2,92	2,24	1,33	0,06
42	2,18	280	38,5	4,39	3,22	2,00	0,08
49	2,24	273	42,5	5,22	4,38	2,37	0,11
56	2,32	268	47,5	5,47	4,61	2,49	0,12
63	2,53	254	54	5,99	4,98	2,72	0,13
70	2,50	260	60,5	6,64	6,0	3,02	0,15



Sekil 15. Anayatak cevherinin pH'ı 2 olan çözelti ile licinde bakır ve demiri çözeltiye alma verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi

incelenmesinde görüleceği gibi ana yatak cevheri pH'ı 2 olan çözelti ile çözündürme işlemine tabi tutulduğunda bakırın % 3.02'si 70 günlük süre sonunda çözeltiye alınmaktadır. Bu değer, çözünmenin çok yavaş bir kinetikle olduğunu göstermektedir.

Ancak yukarıdaki değere, çok fazla miktarda asit kullanılarak ulaşıldığı için yöntemin ekonomisi ortadan kalkmaktadır.

#### 4.1.4. Sonuç

1) Kısmen altere olmuş sülfürlü cevher, su ile liç edilerek değerlendirilebilecek özelliktedir. Asit sarfiyatının olmaması sistemin ekonomik olmasını sağlamaktadır.

2) Dekapaj malzemesinin su ile liçi mümkün görülmemektedir, ancak düşük pH'larda bakır çözeltiye alınabilmekte, fakat asit sarfiyatının yüksek olmasından dolayı sistem ekonomisini kaybetmektedir.

3) Anayatak cevheri pH'ı 2 olan ortamda çözündürülebilmekte, fakat asit tüketimi yüksek olduğundan, çözünme işlemi ekonomik olmamaktadır. Ayrıca çözünme çok yavaş bir kinetikle meydana gelmektedir.

4) Üzerinde çalışma yapılan üç tür hammaddeden, sadece kısmen altere olmuş sülfürlü cevherdeki bakırın çözeltiye alınabileceği anlaşılmıştır.

## 4.2. Solvent Ekstraksiyon + Elektroliz Deneylerinden Elde Edilen Verilerin Değerlendirilmesi

### 4.2.1. Yükleme (Ekstraksiyon) Verilerinin Değerlendirilmesi

#### 4.2.1.1. Organik Cinsinin ve Karıştırma Süresinin Bakır Ekstraksiyonuna Etkisi

Her bir organik için, karıştırma süresine bağlı olarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 10 ve Şekil 16' da verilmiştir.

Deneylerde organik derişimi hacmen % 10 olarak, her organik için sabit tutulmuştur. Karıştırma süresi ise 1, 3, 5 ve 7 dakika olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1) Organik faza bakırın ekstraksiyonunu karıştırma süresine bağlı olarak parabolik bir eğri boyunca olmaktadır. Bir dakikalık bir karıştırma süresi sonunda organik fazda bakır ekstraksiyonu % 50'yi aşmamakta, ancak süre arttıkça bakır ekstraksiyonu artmakta, 7 dakikalık bir süre sonunda pek değişmemektedir.

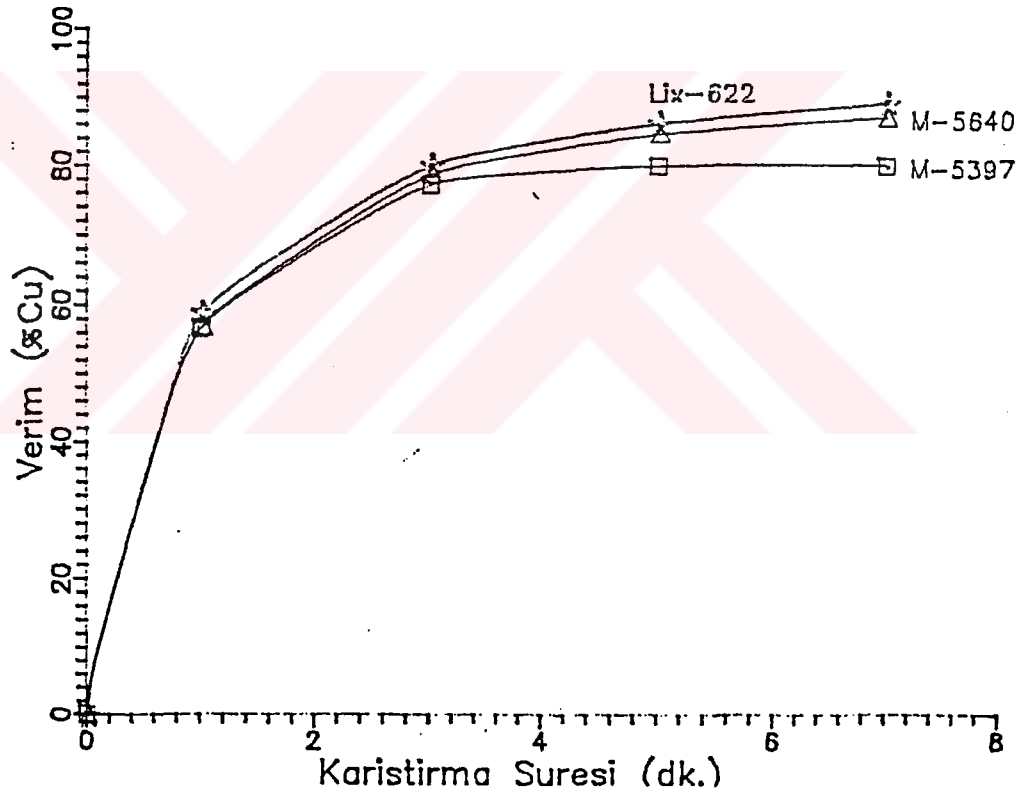
2) Deneylerde kullanılan organiklerden LIX 622, Acargo M5397 ve 5640'a göre daha fazla bakır ekstrakte etmektedir. 7 dakikalık bir karıştırma süresi sonunda bakır ekstraksiyon oranları yaklaşık olarak M5397 ile % 80, M5640 ile % 87 ve LIX 622 ile % 89 olarak bulunmuştur.



Tablo 10. Organik cinsinin ve karıştırma süresinin bakır ekstraksiyonuna etkisi

Ana çözelti derişimi ; Cu= 2.40 gr/lt,  
 Fe=9.40 gr/lt. pH=1.83 . EMF = 299 (mV)  
 Organik derişimi (%V) = 10,  
 Karıştırma hızı = 200 rpm,  
 Sıcaklık = 24°C, S/O=2/1 = 200/100 ml

Karıştırma Süresi (Dakika)	Artık Çözelti								
	LIX 622			M5397			M5640		
	pH	EMF (mV)	Cu (gr/lt)	pH	EMF (mV)	Cu (gr/lt)	pH	EMF (mV)	Cu (gr/lt)
1	1,64	310,5	0,984	1,59	312,9	1,043	1,56	314,8	1,032
3	1,56	316,1	0,476	1,47	319,4	0,555	1,51	317,3	0,510
5	1,53	317,9	0,330	1,47	319,7	0,484	1,49	318,3	0,370
7	1,52	318,2	0,260	1,47	320,4	0,484	1,48	318,5	0,312



Sekil 16. Her bir organik cinsi için karıştırma süresine bağlı olarak bakır ekstraksiyonunun değişimi

3) Bakırın organik ekstraksiyonunda LIX 622 ve M5640'ın ekstraksiyon verimleri birbirine nisbeten daha yakındır. Bu nedenle bundan sonra deneylerde LIX 622 ve M5640 kullanılmıştır.

#### 4.2.1.2. Organik Derişiminin ve Sürenin Bakır Ekstraksiyonuna Etkisi

Solvent ekstraksiyon (SX) sisteminde kullanılacak organik derişimi hakkında bilgi edinmek maksadı ile hacimca % 1, 5, 10 ve 20 derişiminde organik çözeltiler, her iki organik için hazırlanmış ve karıştırma süresi 1,3,5 ve 7 dakika alınmıştır. Deney koşulları ve elde edilen sonuçlar Tablo 11 ve Şekil 17 'de verilmiştir.

Buna göre, aşağıdaki yorumlar yapılabilir.

1) Bakır ekstraksiyonu her iki organik ve bunların derişim için karıştırma süresine bağlı olarak artmaktadır. Ancak düşük organik derişimlerinde bakır ekstraksiyonu bir dakikalık karıştırma süresinden sonra durmaktadır, bu da ortamda yeterli miktarda serbest ekstraktant molekülü bulunmamasına bağlanabilir.

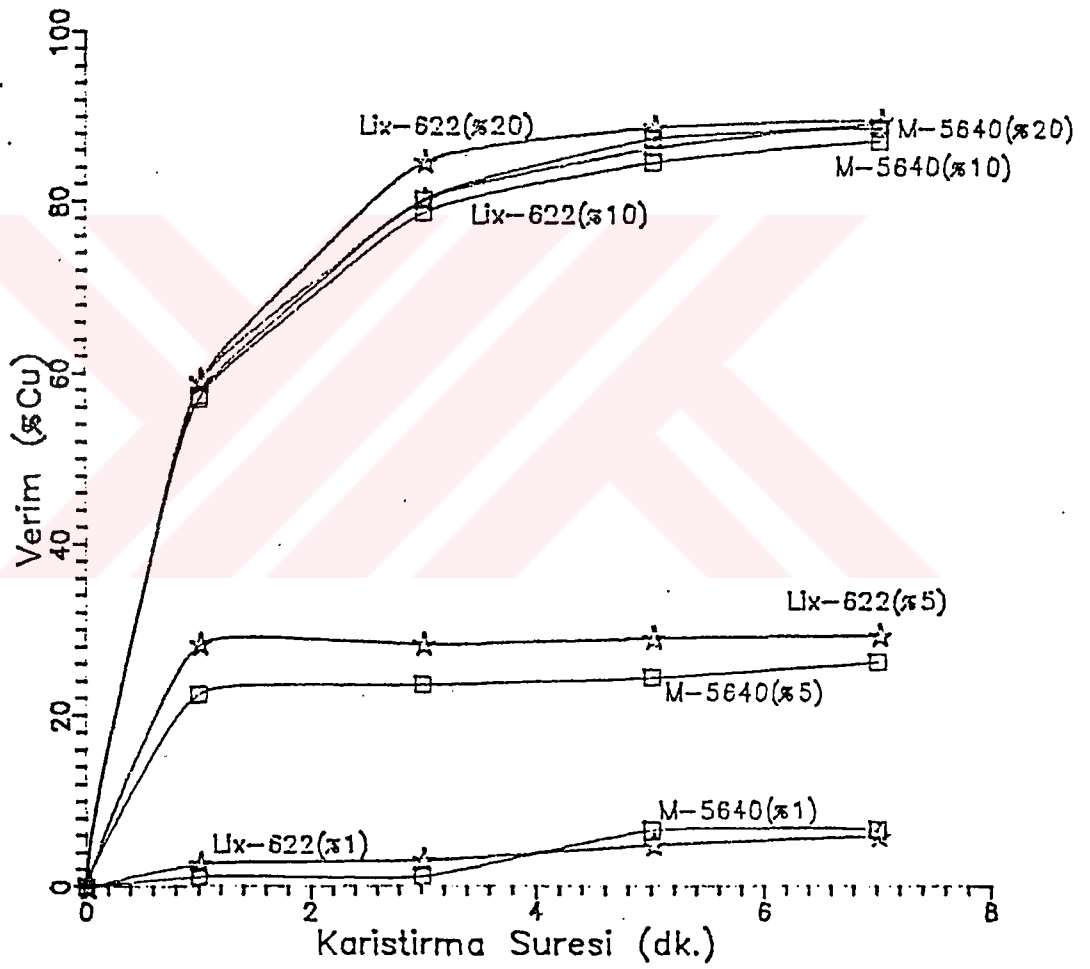
2) Aynı derişimlerde, her iki organikte bakır ekstraksiyon yüzdeleri birbirine yakındır. Örneğin % 1' lik derişimlerde 7 dakikalık karıştırma sonunda % 7 civarında bakır ekstrakte edilirken bu değer % 20'lik derişimlerde Acargo M5640 ile % 88, LIX 622 ile % 90'lar düzeyine çıkmaktadır.

3) % 10'luk organik derişimleriyle, % 20'lik organik derişimlerinde elde edilen bakır ekstraksiyon değerleri

Tablo 11. Organik derişiminin ve karıştırma süresinin bakır ekstraksiyonuna etkisi

Ana çözelti derişimi : Cu = 2.40 gr/lt.  
 Fe=9.40 gr/lt. pH= 1.83, EMF=299 (mV)  
 Sıcaklık = 24°C, S/O=4/1 = 200/50 ml.  
 Karıştırma hızı = 200 rpm

Karıştırma Süresi (dak.)	Organik derişimi (% V)	Artık Çözelti							
		LIX622				M5640			
		Faz Ayrılması (san)	pH	EMF (mV)	Cu (gr/lt)	Faz Ayrılması (san)	pH	EMF (mV)	Cu (gr/lt)
1	1	21	1,83	299,3	2,335	51	1,80	301,5	2,370
3		22	1,81	301,1	2,323	56	1,70	301,9	2,368
5		24	1,80	301,1	2,279	61	1,70	302,5	2,239
7		31	1,79	301,6	2,252	65	1,78	302,3	2,239
1	5	58	1,77	303,4	1,720	51	1,74	304,3	1,850
3		59	1,73	305,5	1,720	56	1,72	305,8	1,832
5		59	1,72	306	1,702	57	1,71	306	1,813
7		61	1,71	306,5	1,695	71	1,71	306,1	1,769
1	10	--	--	--	0,984	--	--	--	1,032
3		--	--	--	0,476	--	--	--	0,520
5		--	--	--	0,330	--	--	--	0,370
7		--	--	--	0,360	--	--	--	0,312
1	20	71	1,62	311,4	0,978	75	1,57	315,3	1,021
3		76	1,54	315,9	0,368	80	1,54	316,9	0,473
5		99	1,51	317,1	0,271	90	1,51	318,6	0,304
7		102	1,51	317,5	0,252	94	1,51	318,6	0,277



Sekil 17. Organik cinsine bağlı olarak , organik derişimi ve karıştırma süresinin bakır ekstraksiyonuna etkisi

birbirine oldukça yakındır. % 20'lik derişimlerde elde edilen değerlerin nisbeten yüksek olması nedeniyle % 20'lik ekstraktant derişimi optimal derişim olarak alınmıştır. Bu yüzden daha yüksek ekstraktant konsantrasyonunun denenmesine gerek görülmemiştir.

4) Karıştırma süresine bağlı olarak bakır ekstraksiyonu artmakta, ancak 5 dakikalık karıştırma süresinden sonra pek değişmemektedir. Bu yüzden optimal karıştırma süresi 5 dakika olarak alınmıştır.

5) Genel olarak faz ayrılma süresi 10 - 15 saniyede tamamlanmakta, ancak çok küçük organik taneciklerin ayrılması büyük zaman almaktadır. Örneğin % 20'lik derişimde, 5 dakikalık karıştırma sonucunda çok küçük organik tanecikler 99 saniyede organik faza geçmektedir. Fakat 30 saniyelik bir süre faz ayrımı için optimal süre olarak alınabilir.

Bundan sonraki deneyler, saptanan bu optimal koşullarda sürdürülmüştür.

#### 4.2.1.3. Cözelti pH'ının Bakır Ekstraksiyonuna Etkisi

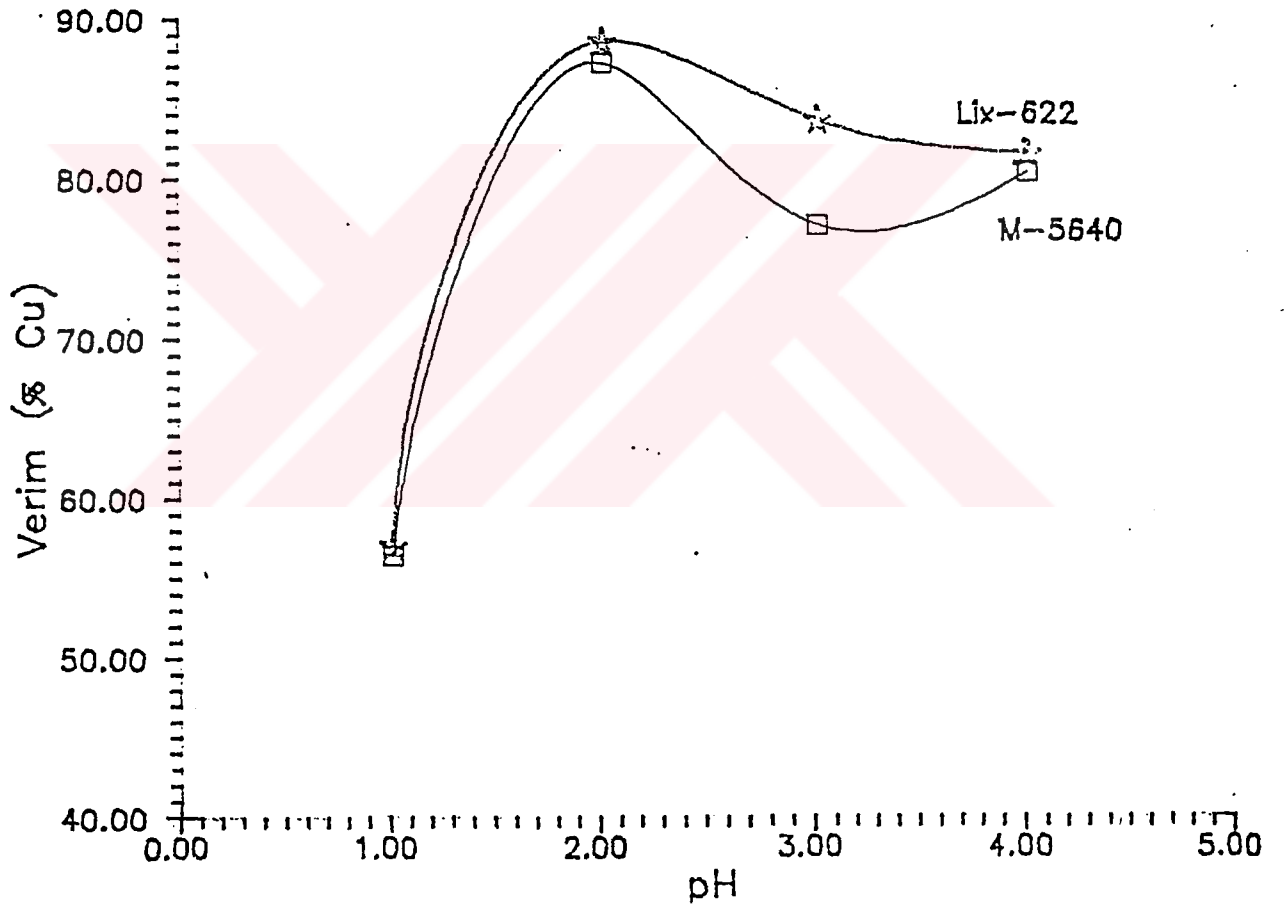
pH'ın bakır kazanımına etkisi Tablo 12 ve Şekil 18'de gösterilmiştir. Deneyler pH 1,2,3 ve 4'de yapılmıştır. pH 2'den sonraki deneylerde ekstrakte edilen bakır miktarı azaldığı için pH 4 'den sonraki pH değerleri ile deneyler yapılmasına gerek görülmemiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1) pH arttıkça pH = 2'ye kadar, bakır ekstraksiyonu artmakta, pH=2'nin üzerindeki pH değerlerinde azalmaktadır. Düşük pH değerlerinde bakır ekstraksiyonun-

Tablo 12. pH'in bakır ekstraksiyonuna etkisi

Sıcaklık = 24.2°C, S/O=4/1=200/50 ml.  
 Karıştırma süresi = 5 dak.  
 Karıştırma hızı = 200 rpm,  
 Organik faz derişimi (%V) = 20

Ana Çözelti			Artık Çözelti					
			LIX 622			M5640		
pH	µg / lt		pH	µg / lt		pH	µg / lt	
	Cu	Fe		Cu	Fe		Cu	Fe
1	2,40	-	1,000	1,032	-	0,980	1,048	-
2	2,336	9,40	1,680	0,271	8,047	1,680	0,304	7,760
3	2,320	9,145	2,590	0,384	9,053	2,660	0,536	9,138
4	2,020	6,215	3,630	0,378	7,081	3,720	0,402	6,386



Sekil 18. pH'a bağlı olarak bakır ekstraksiyonunun değişimi



daki azalma. ekstraktant moleküllerinin protonasyonuna ve bunun sonucu olarak da ekstraktantın iyonize olmamasına, yüksek pH değerlerinde ise ekstraktant ile kazanılmayan bakır-hidroksi komplekslerinin meydana gelmesine bağlanabilir.

2) pH değişiminden LIX 622, Acargo M5640'dan daha az etkilenmektedir.

3) Her iki ekstraktant için pH = 2 değeri optimal pH değeridir.

#### 4.2.1.4. Ekstraksiyon Denge Egrileri ve McCabe-Thiele Diyagramlarının Hazırlanması

LIX 622 ve Acargo M5640 organiklerinin hazırlanmış % 20'lik derişimlerin oda sıcaklığında 5 dakika süre ile değişik sulu faz/Organik faz oranlarında karıştırılmışlardır. Deneylerle ilgili koşul ve sonuçlar Tablo 13, Şekil 19 ve Tablo 14, Şekil 20'de gösterilmiştir.

Tablo ve Şekillerin incelenmesinden görüleceği gibi LIX 622 ile sulu faz / organik faz oranı = 5 ( S/O = 5/1) olduğunda, ana çözeltideki bakır % 94.79'luk bir verimle beş kez zenginleşmiş olarak organik faza alınmaktadır. Bu işlem için iki kademeli ekstraksiyon yeterli olmakta ve artık çözeltide 0.125 gr/lt bakır kalmaktadır.

Acorga M5640 ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde, yine iki kademeli ekstraksiyon işlemiyle, çözeltideki bakırın beş kez zenginleşmiş olarak %

Tablo 13. Sulu ve organik faz oranına bağlı olarak ekstraksiyon değerleri

Kullanılan Organik : LIX 622.

Organik Derişimi (%v) = 20.

Sıcaklık=22°C.

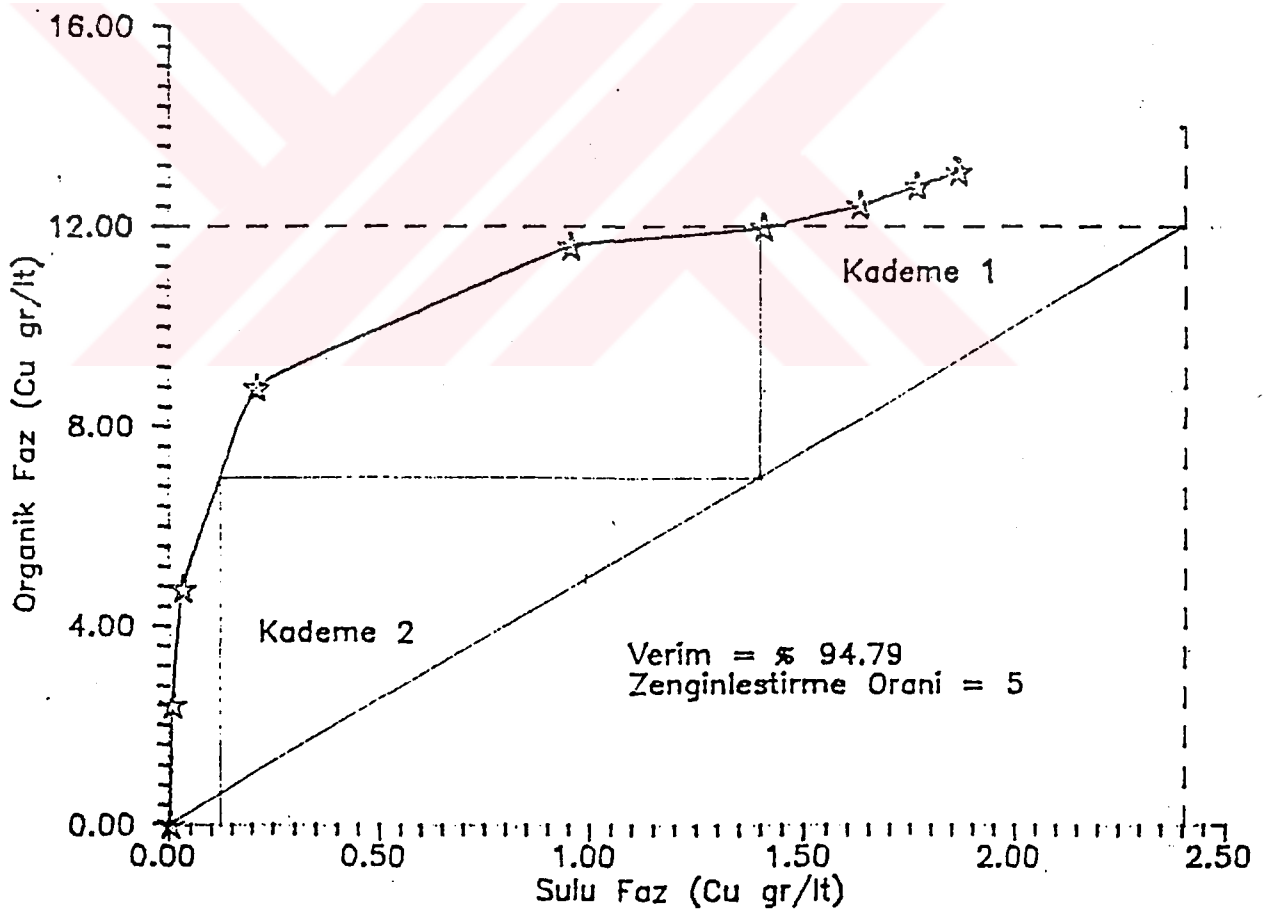
Karıştırma süresi = 5 dak.,

Karıştırma hızı = 200 rpm,

Ana çözelti derişimi; Cu=2.40 gr/lt.

pH=1.83

S/O	1/1	2/1	4/1	8/1	12/1	16/1	20/1	24/1	
Cu (gr/lt)	Organik faz	2,385	4,744	8,772	11,600	11,988	12,423	12,800	13,08
	Sulu faz	0,005	0,028	0,207	0,950	1,401	1,623	1,760	1,858



Sekil 19. LIX 622 için McCabe-Thiele diyagramı

Tablo 14. Sulu ve organik faz oranına bağlı olarak ekstraksiyon değerleri

Kullanılan Organik : Acorga M5640.

Organik derişimi (%v) = 20,

Sıcaklık = 22°C,

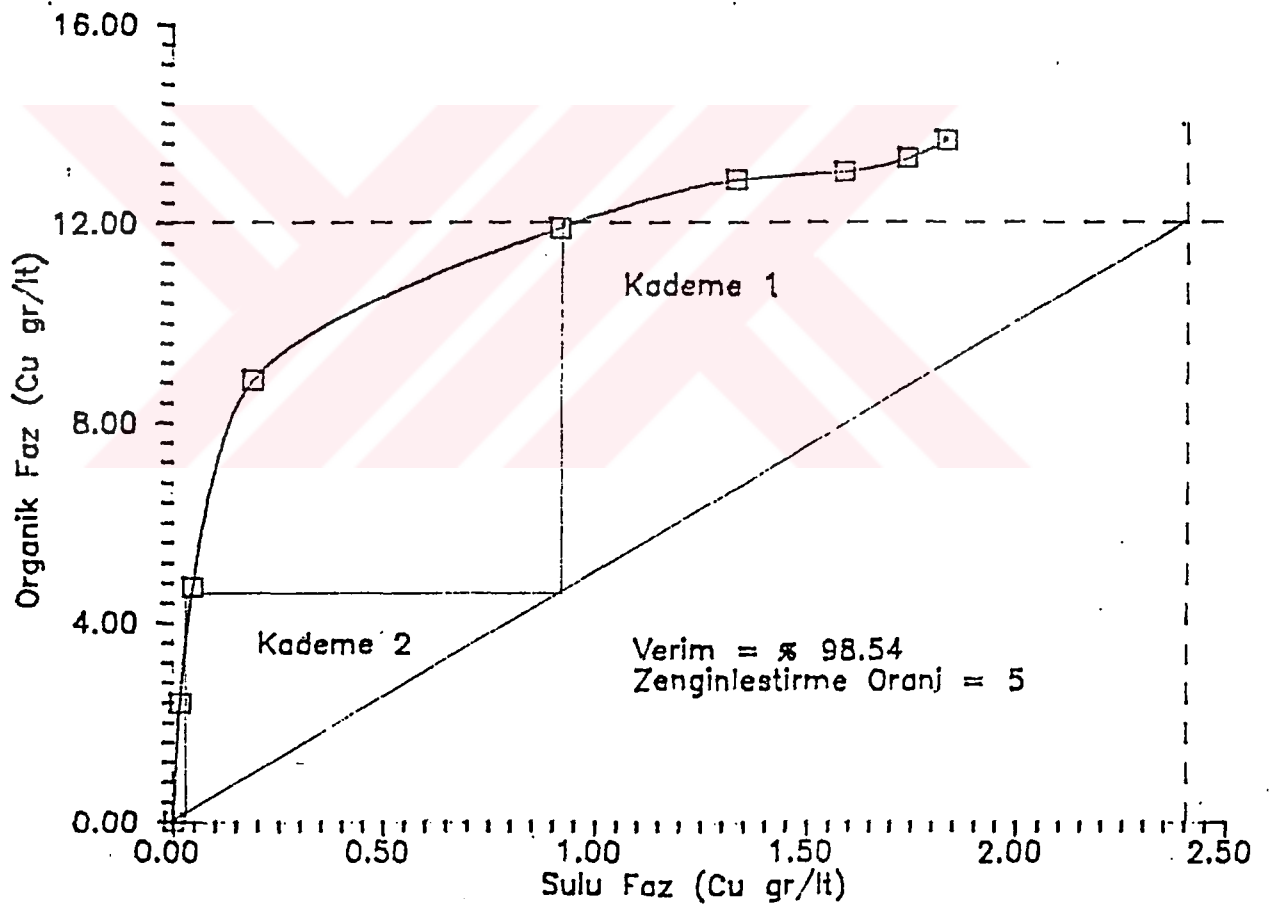
Karıştırma süresi = 5 dak. ,

Karıştırma hızı = 200 rpm ,

Ana çözelti derişimi; Cu=2.40 gr/lt.

pH=1.83

S/O		1/1	2/1	4/1	8/1	12/1	16/1	20/1	24/1
Cu (gr/lt)	Organik faz	2,386	4,712	8,856	11,912	12,876	13,040	13,300	13,680
	Sulu faz	0,014	0,044	0,186	0,911	1,327	1,585	1,735	1,830



Sekil 20. Acorga M5640 için McCabe-Thiele diyagramı

98.54'lük bir verimle organik faza alınacağı ve bu işlem sonunda elde edilen artık çözeltinin 0.035 gr/lt bakır içereceği anlaşılmaktadır.

Yukarıdaki açıklamalardan her iki organikle, yüksek bir verimle bakırın organik faza alınacağı ve her iki organik içinde iki kademeli ekstraksiyonun yeterli olduğu görülmektedir.

Kuşkusuz, kullanılan faz oranına bağlı olarak kademe sayısı değiştirilebilir, ancak optimal çalışma koşulları, faz oranı, istenilen aşamanın meydana getirdiği maliyetler ve ekstraktant miktarına göre belirlenmelidir.

#### 4.2.2. Sıyırma(Stripping) verilerin değerlendirilmesi

##### 4.2.2.1. Yüklü organığın hazırlanması

LIX 622 ve Acarga M5640 organikleri yaklaşık 12 gr/lt bakırla yüklenebildiğinden, yükleme işlemi oda sıcaklığında 200 rpm'de S/O=12/1'de 5 dakikalık karıştırma süresinde yapılmıştır. LIX 622 ile yapılan yükleme işleminde artık çözeltideki bakır miktarı 1.330 gr/lt olarak tespit edilmiş ve organik fazın 12.84 gr/lt bakır içerdiği hesaplanmıştır.

Acorga M5640 ile ise artıktaki 1.234 gr/lt bakır tespit edilmiş, yüklü organığın 13.920 gr/lt Cu içerdiği hesaplanmıştır. Deneylerde kullanılan her iki organikte hacmen % 20'lik derişimdedir.

#### 4.2.2.2. Sıyırma Çözeltisi Derişiminin Bakır Sıyırılmasına Etkisi

Sıyırma deneyleri 20°C sıcaklıkta ve optimum sıyırma süresi olan 10 dakika karıştırılarak, Organik faz/Sulu faz = 2/1 (O/S=2/1)'de yapılmıştır. Deneylerde sıyırma çözeltisi derişimi 75,150,200,300 gr/lt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak seçilmiştir.

Faz ayrılma süresinin her iki organik içinde maksimum 35 saniye olduğu fakat genel olarak 5-10 saniye içinde tamamlandığı gözlemlenmiştir. Deneylerde kullanılan sulu çözeltinin (asit çözeltisi) pH değeri sıyırma işleminden sonra önemli bir değişme göstermemiştir.

Deneylerle ilgili koşul ve sonuçlar Tablo 15 ve Şekil 21'de gösterilmiştir.

Tablo ve şeklin incelenmesinden görüleceği gibi, sıyırma verimi, sıyırma çözeltisi derişimine bağlı olarak artmaktadır. Ancak asit konsantrasyonu arttıkça artış hızı azalmakta, 300 gr/lt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> değerinde maksimuma ulaşmaktadır. Daha derişik çözeltilerle yapılan deneylerde önemli bir değişme gözlemlenmediği için 300 gr/lt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi optimal değer olarak alınmıştır.

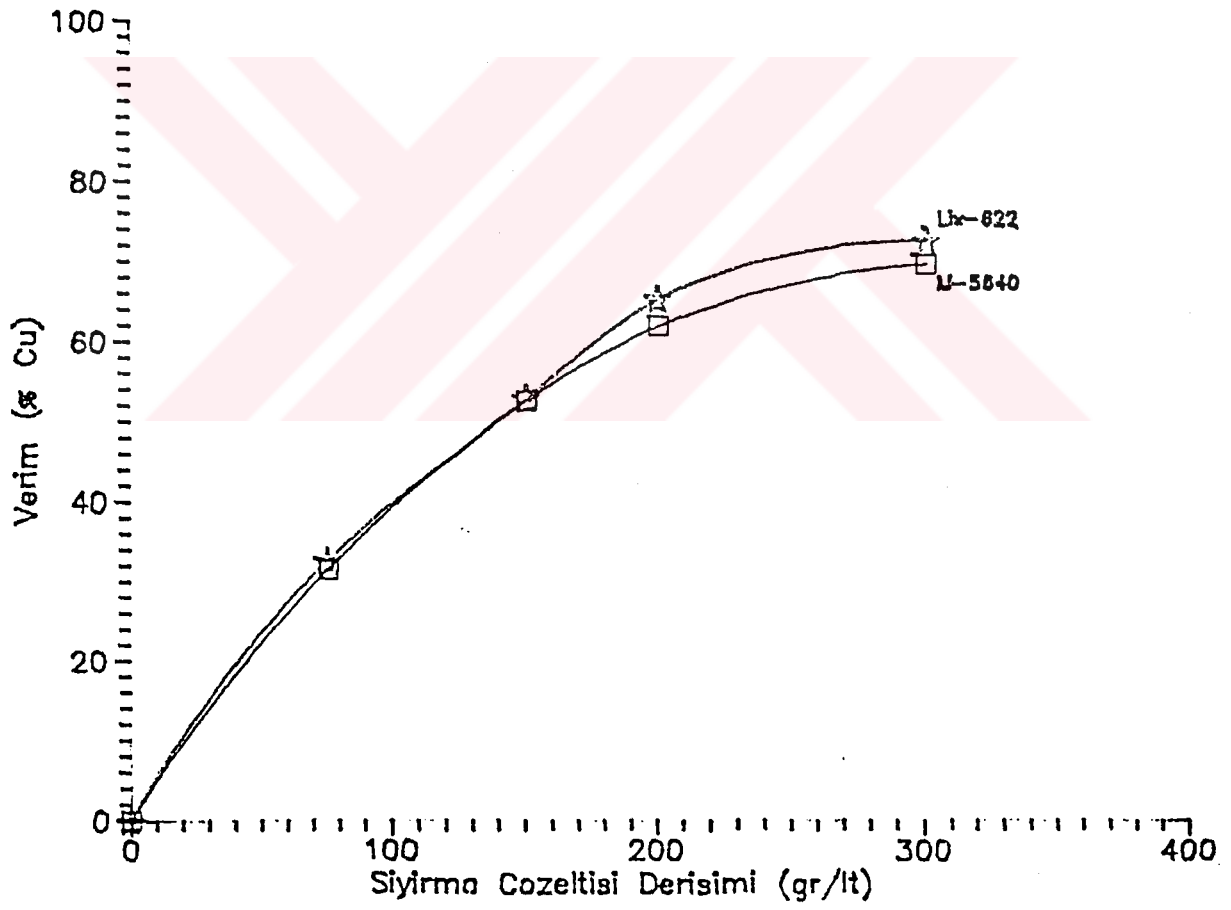
Ayrıca, her iki organiginde birbirine yakın sonuçlar verdiği grafikten görünmektedir. Ancak, yüksek asit konsantrasyonlarından LIX 622 daha fazla etkilendiği için zenginleşmiş çözeltideki bakır verimi artmaktadır.

Tablo 15. Sıyırma çözeltisi derimine bağlı olarak zenginleşmiş çözeltideki bakır miktarı

Cözelti miktarı : 6 lt ( Cu = 2.40 gr/lt),  
 LiX 622 ;  
 Derişimi (v) % 20,  
 Organik hacmi = 0.5 lt,  
 Organikteki Cu derişimi = 12.84 gr/lt,  
 Artıktaki bakır derişimi = 1.330 gr/lt,  
 Acorga M5640 ;  
 Derişimi (v) % 20,  
 Organik hacmi = 0.5 lt,  
 Organikteki Cu derişimi = 13.92 gr/lt,  
 Artıktaki bakır derişimi = 1.234 gr/lt,  
 Sıcaklık = 20°C. O/S=2/1=75/37.5 ml  
 Karıştırma hızı = 200 rpm

SIYIRMA ÇÖZELTİSİ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gr/lt)	ZENGİNLEŞMİŞ ÇÖZELTİ - Cu ( gr/lt )	
	ORGANİK	
	Lix 622	Acargo M5640
300	18,653	19,382
200	16,762	17,240
150	13,612	14,669
75	8,392	8,803





Sekil 21. Siyırma çözeltisi derişiminin bakır kazanımına etkisi

#### 4.2.2.3. Sıyırma Denge Eğrileri ve Mc Cabe-Thiele Diyagramlarının Hazırlanması

6 lt ana çözelti (Cu=2.40 gr/lt) % 20'lik 0.5 lt LIX 622 ile 20°C'de geniş bir kapta karıştırılarak organik yüklenmiştir. Yükleme sonrası 1.418 gr/lt Cu içeren artık çözelti ile, 12.048 gr/lt Cu içeren organik faz elde edilmiştir.

Yine 6 lt ana çözelti, % 20'lik 0.5 lt Acargo M5640 ile 20°C'de aynı kapta karıştırılarak yüklenmiştir. Elde edilen artık çözeltinin 1.510 gr/lt Cu içerdiği saptanmış, organik fazdaki bakır konsantrasyonu ise 10.68 gr/lt olarak saptanmıştır.

Yüklenen organiklerin sıyırılma işlemlerinde 300 gr/lt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerikli çözeltiler kullanılmış deneyler 20°C'de, 200 rpm'de 1/2,1/1.4/1.8/1,12/1 organik/sıyırma çözeltisi oranlarında, 10 dakika süre ile yapılmıştır.

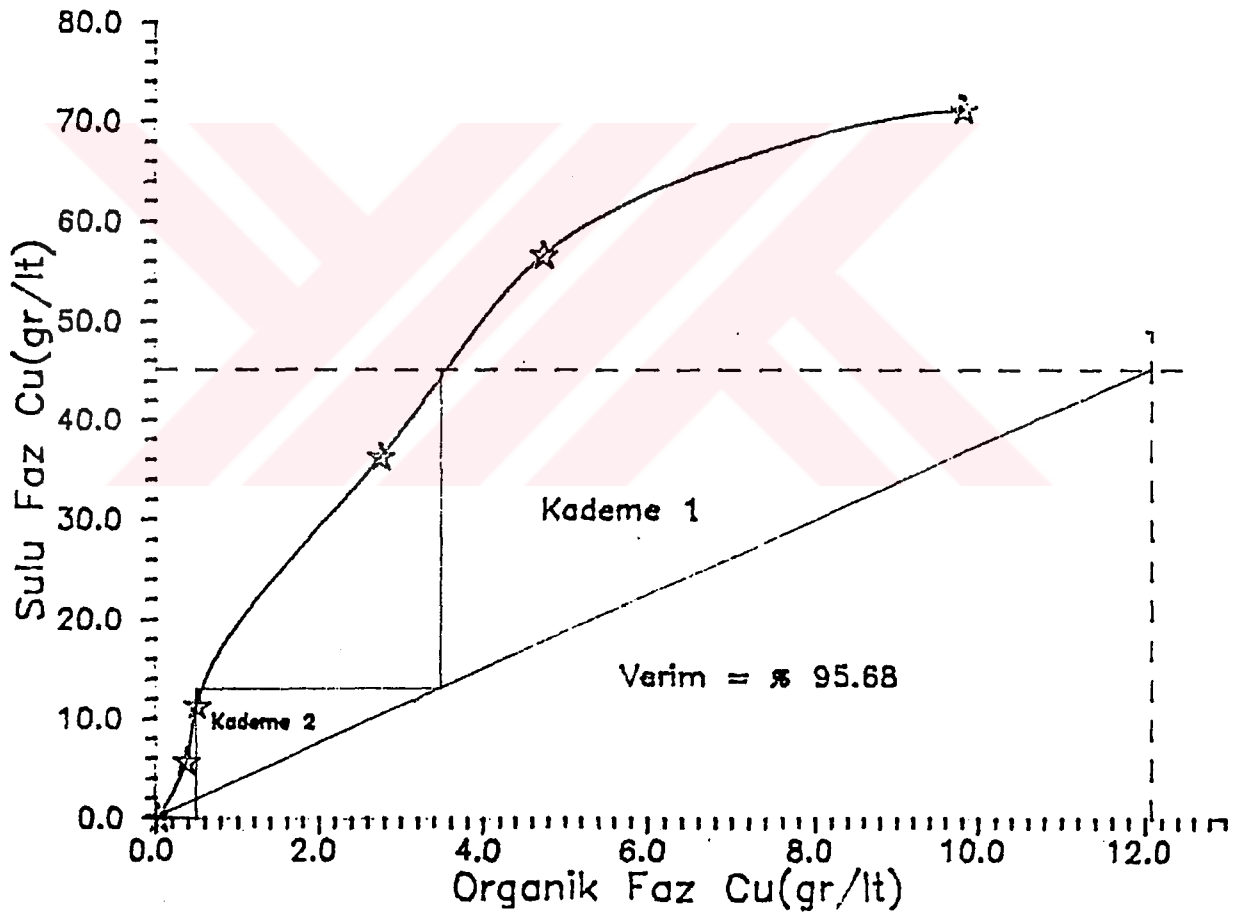
Deneyler ile ilgili sonuçlar Tablo 16, Şekil 22 ve Tablo 17,Şekil 23'de verilmiştir. Tablo ve Şekillerin incelenmesinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir.

Yüklü LIX 622'nin sıyırılmasında, 45 gr/lt Cu içerikli zenginleşmiş (konsantre) çözelti, elde etmek için 4/1'lik organik/sıyırma çözeltisi oranı yeterli görülmektedir. Ayrıca, iki kademeli bir sıyırma işlemiyle, organik fazdaki bakırın % 95.68'lik bir verimle sulu faza alınacağı, sıyırılmış organikdeki bakır miktarının 0.52 gr/lt olacağı görülmektedir.

Tablo 16. Organik ve sulu faz oranına bağlı olarak sıyırma değerleri

LIX 622

O/S		1/2	1/1	4/1	8/1	12/1
Cu (gr/lt)	Organik faz	0,346	0,480	2,722	4,700	9,779
	Sulu faz	5,719	11,304	36,248	56,669	71,100

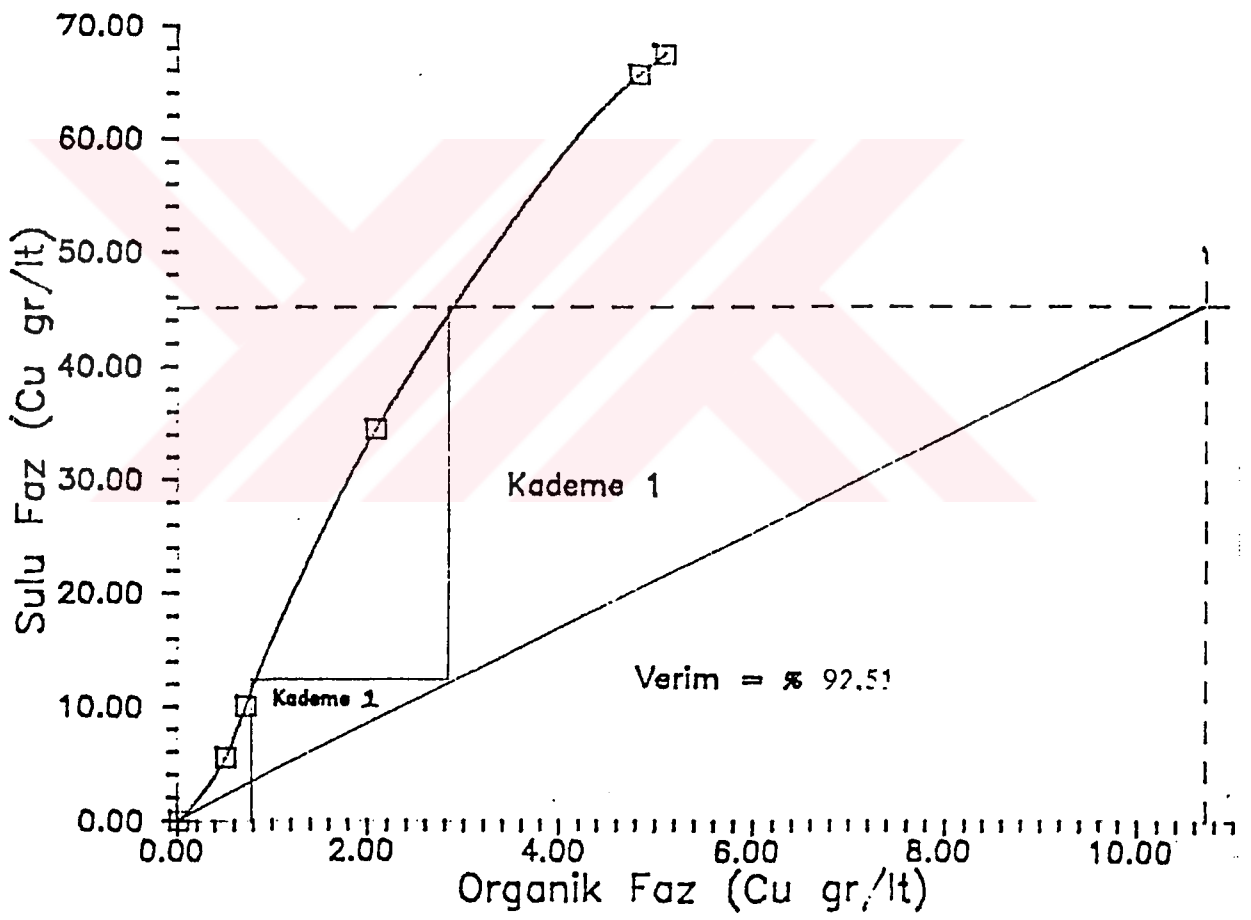


Sekil 22. LIX 622 'nin sıyrılması için McCabe-Thiele diyagramı

Tablo 17. Organik ve sulu faz oranına bağlı olarak sıyırma değerleri

Acargo M5640

0/S		1/2	1/1	4/1	8/1	12/1
Cu (gr/lt)	Organik faz	0,496	0,705	2,070	4,800	5,072
	Sulu faz	5,494	9,975	34,444	65,500	67,296



Sekil 23. Acorga M5640 'ın sıyrılması için McCabe-Thiele diyagramı

Yüklü Acargo M5640'ın sıyırılmasında ise 45 gr/lt Cu içerikli bir konsantre çözelti elde etmek için yaklaşık 4/1 veya 5/1'lik organik/sıyırma çözeltisi (sulu faz) oranı yeterli olmaktadır.

Sekilden görüleceği gibi iki kademeli bir sıyırma işlemi ile organik fazdaki bakır % 92.51'lik bir verimle sulu faza alınmakta ve sıyırılmış organik 0.80 gr/lt bakır içermektedir.

Her iki organikte, birbirine yakın oranlarda bakır ile yüklenmektedir. Bu organiklerdeki bakır sülfürik asitli çözeltilerle iki kademeli bir sıyırma işlemi ve kabul edilebilir bir randımanla sulu faza alınabilmektedir. Yani her iki organikte yaklaşık aynı oranda sıyırma işleminde başarılıdırlar.

#### 4.2.3. Elektroliz (Elektrowinning) Verilerinin Değerlendirilmesi

Önceden, belirtilen koşullarda 16 saatlik bir süre ile elektroliz deneyi yapılmıştır.

Elektroliz işleminin başarısını belirlemek üzere, belirli sürelerde elektroliz çözeltisinden numune alınarak analiz edilmiştir. 16 saat elektroliz sonunda çözeltideki bakır miktarı 7.215 gr/lt'ye kadar düşmüştür, elektrolize verilen konsantre çözeltinin analizinden de anlaşılacağı gibi safsızlık değerleri önemli ölçüde azalmıştır, ayrıca elektroliz edilen çözeltinin analiz değerlerinden, bakır dışındaki elementlerin bir kısmının ihmal edilebilecek kadar düşük düzeyde elektrolize uğradığı saptanmıştır.

Tablo 18` de verilen değerler yardımıyla elde edilen cözelti-lerden elektroliz yoluyla bakır üretileceği anlaşılmaktadır. Cözelti derişiminin süreye bağlı olarak değişimi Şekil 24'te gösterilmiştir.

Kuşkusuz elektroliz süresi, devreden geçen akım miktarına göre değişeceğinden akım miktarının artması, istenilen derişimdeki cözeltiye daha kısa sürede ulaşılması anlamına gelmektedir. Ancak, cözeltinin hareketliliğide elektroliz süresini etkileyecektir.

#### 4.2.4. Sonuç

Kesikli olarak yapılan laboratuvar deneylerinden, bakırın liç cözelti-lerinden SX + EW yöntemiyle sorunsuz olarak kazanılabileceği ortaya konmuştur. Ekstraktantlar LIX 622 ve Acargo M5640 aynı oranda başarılı organikler olup yüksek ekstraksiyon ve sıyırma verimi için iki kademeli ekstraksiyon ve iki kademeli sıyırma işlemi yeterli olmaktadır. Böylece bakır % 95'in üzerinde bir ekstraksiyon verimiyle organik faza alınmakta, organik fazdaki bakır % 93'ün üzerinde bir randımanla sulu faza alınmaktadır.

Yapılan deneylerin ışığında, SX+EW yöntemiyle, bakırın sulu cözeltiden kazanılmasıyla ilgili olarak aşağıdaki optimal koşullar belirlenmiştir.

##### 1) Ekstraksiyon Aşaması

Organik derişimi (%V) = 10-20

Sulu faz/Organik faz = 5/1

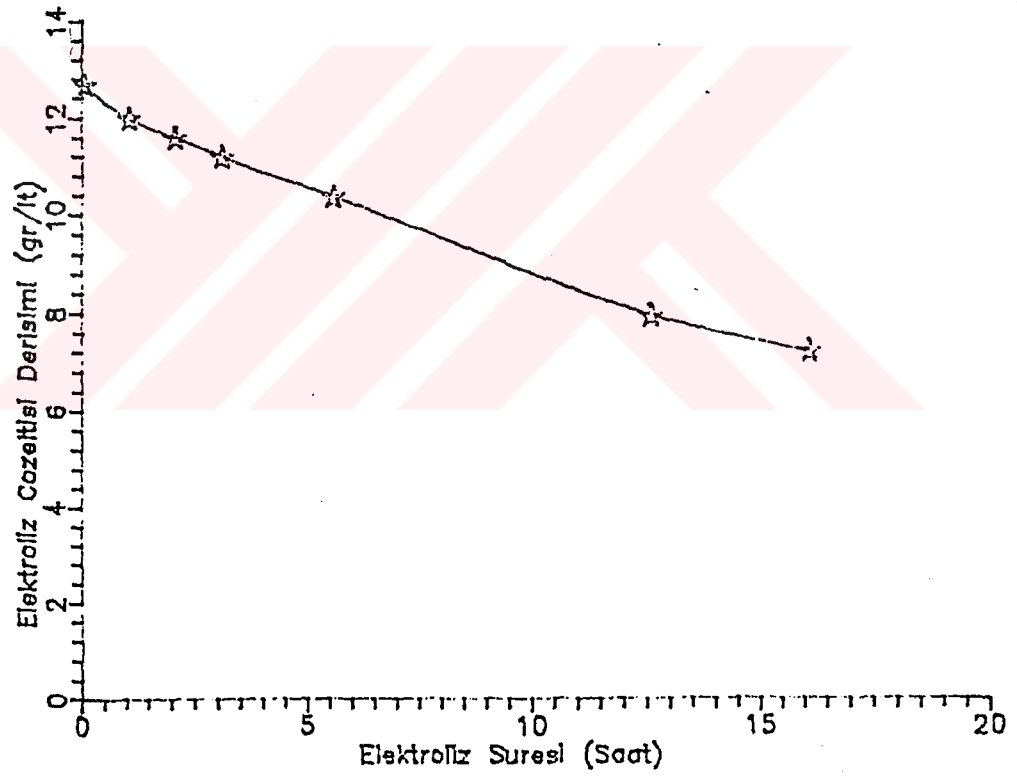
Karıştırma Süresi = 5 dakika



Tablo 18. Elektroliz deneyinden elde edilen veriler

Çözelti miktarı = 1.640 lt.  
Çözelti derişimi=12.7 gr/lt Cu.  
300 gr/lt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Gerilim = 2.050 volt  
Akım = 0.50amper

Süre (Saat)	Elektroliz Çözeltisi Derişimi (gr/lt)
1	12.000
2	11.600
3	11.200
5,5	10,380
12,5	7,950
16	7,215



Sekil 24. Elektroliz süresine bağlı olarak bakır derişiminin değişimi

Fazların ayrılma süresi = 30 saniye

Sulu fazın pH'ı = 2

Verim (%Cu)  $\geq$  95

Kademe sayısı = 2

2) Sıyırma (Stripping) Aşaması

Sıyırma çözeltisi derişimi = 250-300 gr/lt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Organik faz/Sıyırma çözeltisi = 4/1 veya 5/1

Karıştırma süresi = 10 dakika

Fazların ayrılma süresi 30 Saniye

Verim (% Cu)  $\geq$  93

Kademe sayısı = 2

3) Elektroliz (Elektrowinning) Aşaması

Anot (Kursun Levha), Katot (Bakır Levha)

Gerilim (Potansiyel) = 1.8 - 2.5 Volt

Akım  $\geq$  0.5 Amper

Çözelti = 30-50 gr Cu/lt , 250 - 300 gr/lt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

olmalıdır.

Saptanan bu optimal değerlere bağlı olarak, liç çözeltilerinden bakırın kazanılmasına yönelik akım şeması Ek 1 'de gösterilmiştir. Semada SX ünitesine giren çözeltideki bakır miktarı 1.80 gr/lt alınarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

#### 4.3 Sementasyon Deneylelerinden Elde Edilen Verilerin Değerlendirilmesi

##### 4.3.1. Sementasyon Parametrelerinin Belirlerlenmesi

Bilindiği gibi çözeltilerden bakırın, demir kullanılarak semente edilmesinde öncelikle stokiyometrik olarak kullanılacak demir miktarı, çözelti pH'ı ve karıştırma hızı önemli olmaktadır.

#### 4.3.1.1. Süre ve Fe/Cu Oranının Sementasyona Etkisi

Deneylerle ilgili koşul ve sonuçlar Tablo 19'da verilmiştir. Tablonun incelenmesinden görüleceği gibi deneyler Fe/Cu oranı 1-4 arasında olacak şekilde ve maksimum 60 dakikalık süre alınarak yapılmıştır. Deney süresince çözüldüğü numune alınarak Cu, Fe analizi ile E ve pH değerleri ölçülmüştür. Tablonun değerlendirilmesinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

1) Sementasyonun gelişiminin süreye bağlı olarak parabolik bir eğri boyunca arttığı, her Fe/Cu oranı için ilk 15 dakikalık sürede sementasyon hızının yüksek olduğu 30 dakikalık süreden sonra semente olan bakır miktarının pek değişmediği görülmektedir. Bu durum Şekil 25'de gösterilmiştir.

2) Yine şekil 26'dan görüleceği gibi Fe/Cu oranı arttıkça semente olan bakır miktarının artmakta Fe/Cu= 2' den sonra her sementasyon süresi için sementasyon hızındaki artış azalmaktadır. Örneğin, Fe/Cu=2'de % 77.67 olan semente bakır miktarı, Fe/Cu = 3'de % 82.77, Fe/Cu=4'de % 84.68 düzeyine çıkmaktadır.

3) Her iki şeklin incelenmesinden görüleceği gibi, Fe/Cu=2'den sonra, semente olan bakır miktarındaki artış pek yüksek olmamaktadır. Yine tablodan görüleceği gibi Fe/Cu=1'de 60 dakikalık süre sonunda % 84.81 olan Cu tenörü, Fe/Cu=4'de % 22.23 değerine kadar düşmektedir.

Bilindiği gibi bütün sementasyon işlemlerinde sementede bakır tenörünün yüksek olması ve demir sarfiyatının mümkün olduğunca az olması istenildiği için ideal Fe/Cu

Tablo 19. Fe/Cu oranına ve süreye bağlı olarak sementasyonun gelişimi

Çözelti hacmi (V) = 1000 ml.

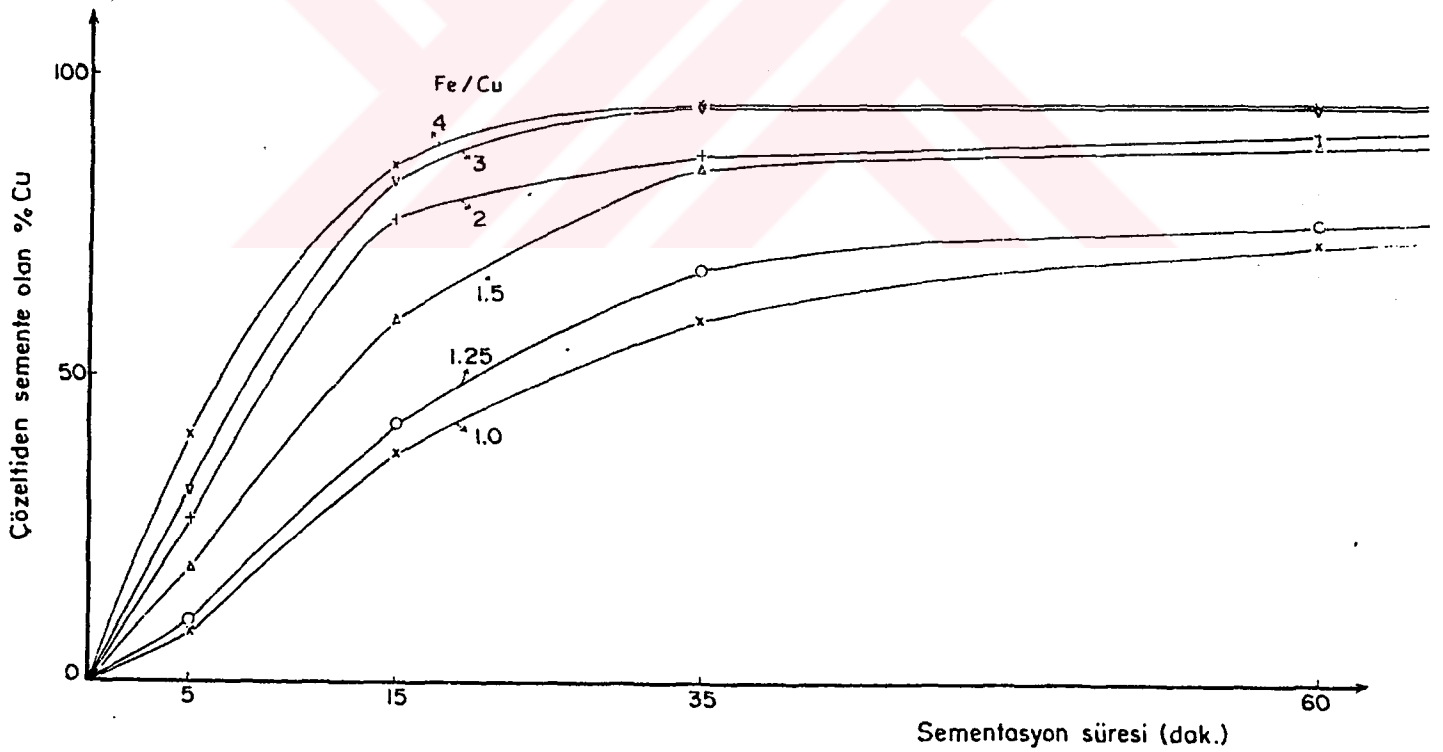
Kullanılan çökeltici (demir tozu) = -150  $\mu$ m.

Çözelti derişimi ; 0.627 gr/lt Cu.

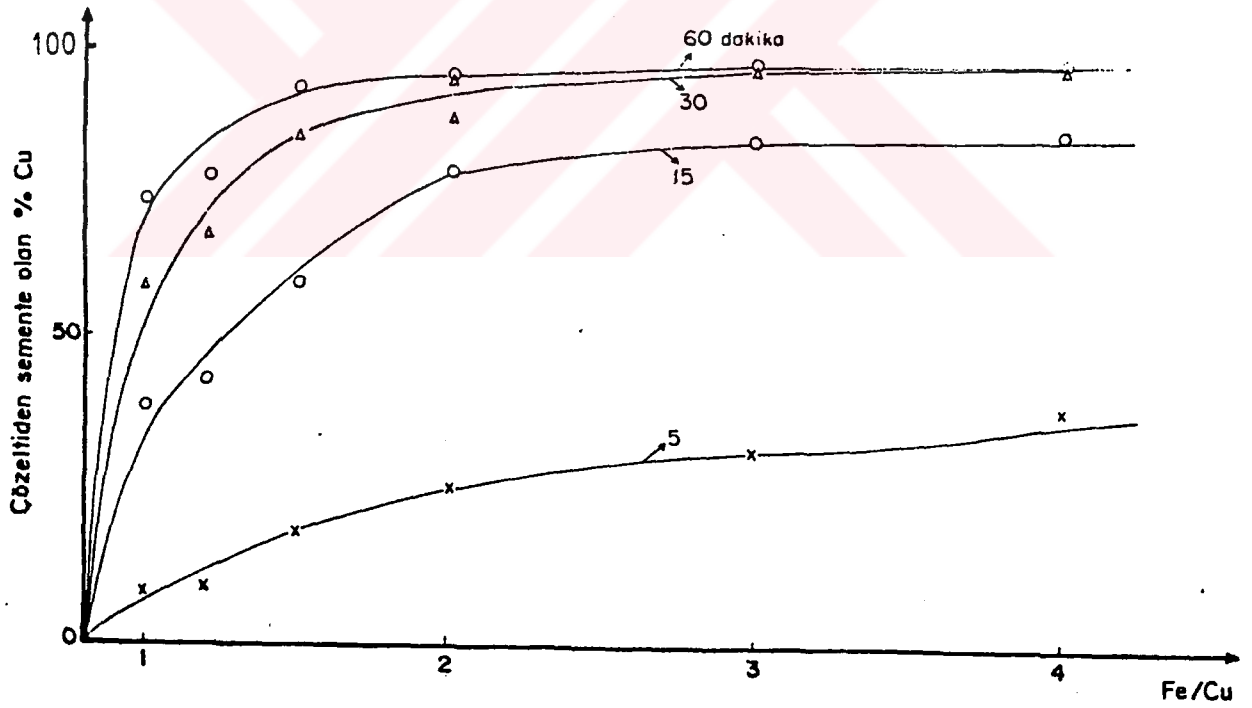
2.064 gr/lt Fe.

Karıştırma hızı = 140 dev/dak.

Fe/Cu	SEMENTASYON SÜRECİ (dakika)																				Çöle Edilen Toplam	
	5					15					30					60						
	Çözelti					Çözelti					Çözelti					Çözelti					Miktar (g)	% Cu
	Cu g/l	Fe g/l	E (mv)	pH	Sementlenen %Cu	Cu	Fe	C	pH	Sementlenen %Cu	Cu	Fe	E	pH	Sementlenen %Cu	Cu	Fe	C	pH	Sementlenen %Cu		
1	0,570	2,41	206	3,37	7,10	0,304	2,49	206	3,37	30,75	0,254	2,85	207	3,35	59,69	0,169	2,55	205	3,36	73,06	0,54	06,01
1,25	0,572	2,42	215	3,32	8,77	0,357	2,61	211	3,39	43,06	0,201	2,726	208	3,45	67,96	0,146	2,90	207	3,44	76,71	0,65	76,00
1,5	0,508	2,42	213	3,33	10,97	0,251	2,56	212	3,30	59,96	0,097	2,52	209	3,41	86,53	0,061	2,61	208	3,42	90,31	0,92	61,62
2	0,468	2,43	216	3,35	25,35	0,140	2,65	211	3,30	77,67	0,004	2,56	209	3,42	86,60	0,056	2,62	209	3,41	91,00	1,35	42,29
3	0,430	2,52	213	3,32	31,19	0,100	2,76	208	3,41	82,77	0,032	2,55	207	3,45	96,09	0,032	2,56	207	3,41	96,90	1,72	34,59
4	0,376	2,51	207	3,31	40,02	0,096	2,76	206	3,41	86,60	0,036	2,89	201	3,41	96,57	0,131	2,82	201	3,43	95,096	2,60	27,21



Sekil 25. Süreye bağlı olarak semente olan bakır miktarının değişimi



Sekil 26. Fe/Cu oranına bağılı olarak semente olan bakır miktarının değişimi

oranının 1 veya 1'in çok az üstünde olması gerekmektedir. Aksi takdirde sementasyon işlemi ekonomisini kaybetmektedir. Yukarıdaki açıklamaların ışığında Fe/Cu=2 ve 15 dakikalık sementasyon süresi yeterli görülmüştür. Bundan sonraki deneyler bu koşullar dikkate alınarak yapılmıştır.

#### 4.3.1.2. Sementasyonda pH'in Etkisi

Sementasyonda pH'in etkisi pH değeri 1.5, 2, 3, 3.33 ve 4 'e ayarlanarak incelenmiştir. Deneyler ile ilgili sonuçlar Tablo 20 ve Şekil 27 'de verilmiştir. pH=3'ün üzerindeki değerler ile çökelekler oluştuğu için gerekli süzme işlemlerinden sonrak Cu analizi yapılmıştır. Çökelekteki bakır miktarının ise oldukça düşük düzeyde olduğu saptandığından hesaplamalarda dikkate alınmamıştır. Genel olarak pH=3'e kadar olan değerlerde semente olan bakır miktarında önemli bir değişme olmazken pH=3'ün üzerindeki değerlerde sementasyon verimi düşmektedir. Bu durum ise demir çökeleğinin oluşması ve demir tozu yüzeylerini kaplayarak bakırın sementasyonunu engellemesinin sonucudur. Bilindiği gibi çok düşük pH değerlerinde ise  $Fe^0 + 2H^+ \longrightarrow Fe^{+2} + H_2 (g) \uparrow$  reaksiyonu gereğince tüketilen demir miktarı artmaktadır.

Bu yüzden sementasyon için en uygun pH değeri pH'ın 2 ile 3 arasında olduğu bir değerdir. Bundan sonraki değerler optimal pH değeri pH=2.5 alınarak yapılmıştır.

Ancak, çökelek süzüldükten sonra elde edilen çözelti üzerinde yapılan deneylerde ise sementasyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Bu durum şekil 27'de kesikli çizgi ile gösterilmiştir.



Tablo 20. Bakır sementasyonuna pH'ın etkisi

Çözelti hacmi (V) = 1000 ml, Fe/Cu = 2,

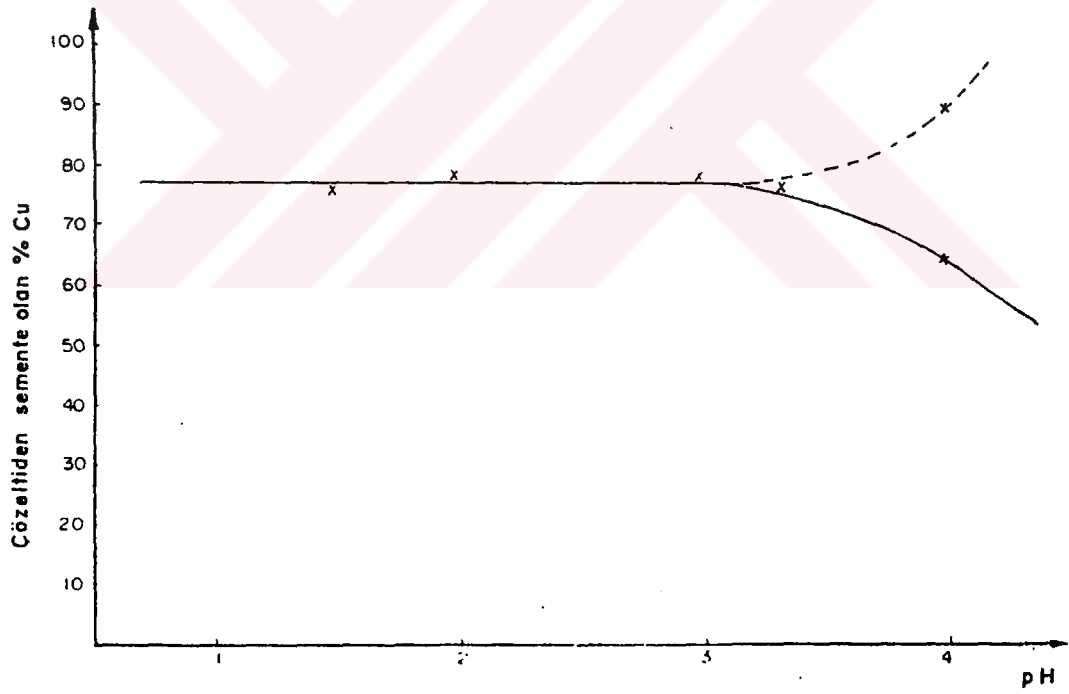
Çözelti derisimi ; 0.627 gr/lt Cu,

2.064 gr/lt Fe,

Karıştırma hızı = 140 dev/dak.

Karıştırma süresi = 15 dak.

pH	Çözelti		Çözelti Cu ( g/lt)	Elde edilen Lersip(g)	Semente olan % Cu
	Başlangıç	Sonuç			
1,5	326	323	0,140	1,39	77,67
2	295	294	0,132	1,39	78,94
3	233	231	0,132	1,32	78,94
3,33	213	211	0,140	1,35	77,67
4	174	177	0,238	1,42	62,04



Sekil 27. Bakır sementasyonuna pH'in etkisi

#### 4.3.1.3. Sementasyonda Karıştırma Hızının Etkisi

Deneyler ile ilgili sonuçlar Tablo 21 ve Şekil 28'de verilmiştir. Karıştırma hızı arttıkça sementasyon hızı artmakta 140 dev/dakikalık karıştırma hızından sonra ise düşmektedir. Sementasyon hızındaki bu ilk artış difüzyon tabakası kalınlığının azalması sonucu bakır katyonlarının demir yüzeyi ile daha hızlı bir şekilde temas etmesinden dolaydır. Hız yükseldikçe semente olan bakır miktarındaki azalma ise yüksek türbülans nedeniyle demir yüzeyine bakır katyonlarının transferinin engellenmesi nedeniyle dir.

Kuşkusuz, yeterli verim ve tenörle semente bakır üretmek için yukarıda açıklanan parametrelerin uygun bir şekilde optimize edilmesi gerekmektedir.

#### 4.3.2. Sementasyon Havuzunda Semente Bakır Üretimi

##### 4.3.2.1. Sementasyon Havuzunda Demir Talası Kullanılması

Demir talasının kullanıldığı deney ile ilgili koşullar Tablo 22'de verilmiştir.

Tablonun incelenmesinden görüleceği gibi, çözeltinin 5 defa sirküle etmesi sonucunda çözeltideki bakırın yaklaşık % 96'sı semente edilmistir. Ancak bu yüksek verim demir talasının yüzey alanının fazla olmasının sonucudur. Uygulamada demir talası bulma zorluğu yanında, bu talasın karıştırılırken ızgaranın altına geçmesi, demir sarfiyatını arttırdığı gibi bakır tenörünün düşmesine de neden olacağından tercih edilmemekte fakat laboratuvar ölçekli uygulamalarda çok başarılı sonuçlar vermektedir.

Tablo 21. Bakır sementasyonuna karıştırma hızının etkisi

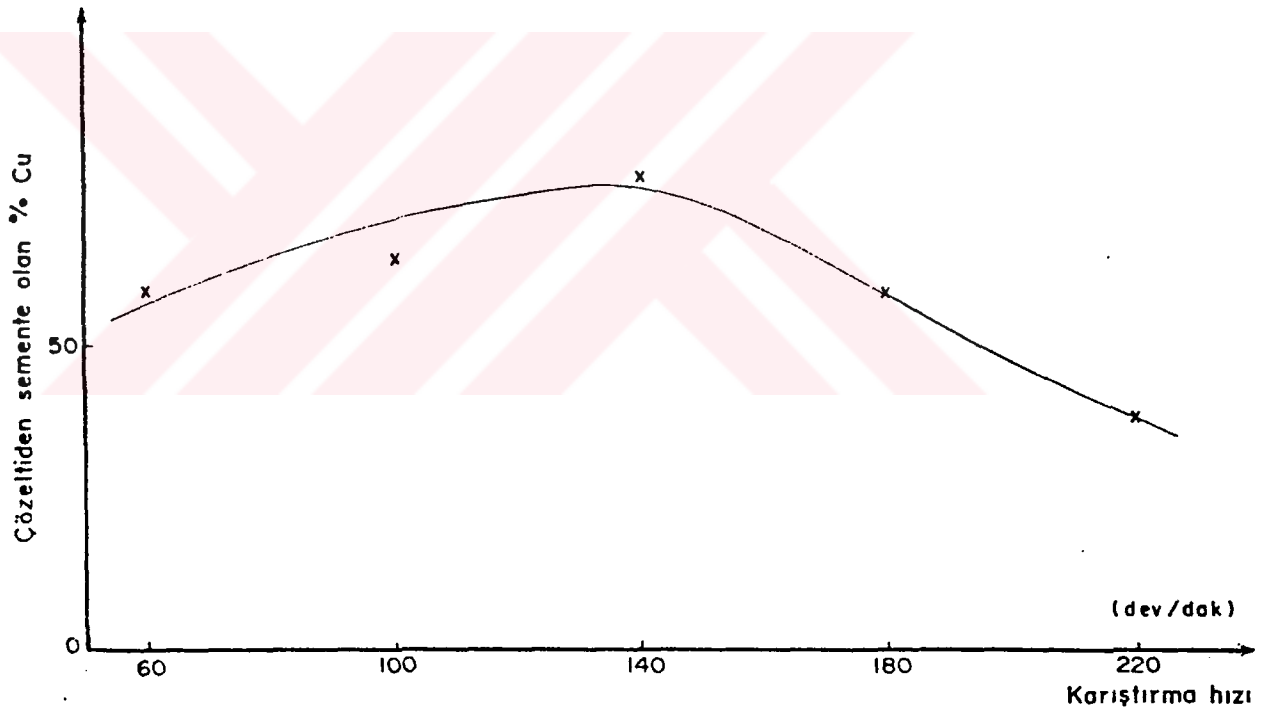
Çözelti hacmi (V) = 1000 ml. Fe/Cu = 2,

Çözelti derişimi ; 0.627 gr/lt Cu,

2.064 gr/lt Fe.

Karıştırma süresi = 15 dak.

Karıştırma hızı (Dev/dak)	Çözelti		Çözelti Cu (g/lt)	Elde edilen tersip (g)	Sementelenen % Cu
	pH	E			
60	3,42	200	0,256	1,24	59,17
100	3,32	211	0,223	1,21	64,43
140	3,31	210	0,140	1,35	77,67
180	3,32	210	0,267	1,20	57,41
220	3,34	209	0,392	1,17	57,40



Sekil 28. Bakır sementasyonuna karıştırma hızının etkisi

Tablo 22. Tersip havuzunda sementasyon deneyi 1

Cözelti hacmi V = 30 lt.

Demir talası = 259,60 gr. Fe/Cu=15.62.

Debi = 5 lt/h.

Cözelti derişimi = 0.554 gr/lt Cu.

2.395 gr/lt Fe.

pH = 2.26 , E = 278 mv

Süre (saat)	Sirkülasyon Sayısı	Cözelti		Semente olan % Cu
		pH	Cu (g/lt)	
6	1	2,33	0,361	33,64
12	2	3,10	0,142	73,75
18	3	4,20	0,044	91,91
24	4	4,20	0,060	88,97
30	5	4,20	0,022	95,95

#### 4.3.2.2. Sementasyon Havuzunda Teneke Kırpıntısı Kullanılması

Uygulamada yaygın bir şekilde teneke kırpıntısı kullanıldığı için, optimal şartların belirlenmesinde teneke kırpıntısı kullanılmıştır. Teneke kırpıntısı ile yapılan deney ile ilgili koşul ve sonuçlar Tablo 23'de verilmiştir.

Tablonun incelenmesinden görüleceği gibi düşük debide (2 lt/h), uygun çözelti pH'ında yaklaşık 8 defa sirkülasyon sonucunda çözeltideki bakırın % 67,50'si semente edilmiştir. 120 saatlik süre sonunda havuz tabanında 4.54 gr semente bakır toplanmış olup % 89 Cu tenörlüdür. Çözeltiden semente olan bakırın geri kalanı ise teneke kırpıntıları üzerinde toplanmıştır. Bakırın büyük bir kısmının teneke kırpıntısı üzerinde toplanmış olması bu kırpıntıların, uzun süre yeni çözeltiler ile tepkimeye sokulmasını gerekli kılmıştır. Kuşkusuz semente edilen bakır miktarının bu kadar az olmasında kullanılan kırpıntı demir miktarının azlığı da etkili olmuştur.

Demir talası ve teneke kırpıntısı ile yapılan deneylerden elde edilen verilerin ışığında gerekli düzenlemeler yapılarak sementasyon deneyleri yeni çözeltiler kullanılarak sürdürülmüştür. Deneyle ilgili koşul ve sonuçlar Tablo 24 'de verilmiştir. Sementasyon işleminin sürekli yapıldığı bu deneyde kullanılan çözeltilerin pH'ları deneyden önce yaklaşık 2.60'a ayarlanmıştır. Elde edilen verilere göre aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştır.

Tablo 23. Tersip havuzunda sementasyon deneyi 2

Çözelti hacmi (V) = 29.68 lt.

Teneke kırpıntısı = 72,26 gr,

Fe/Cu = 4.

Debi = 2 lt/h

Çözelti derişimi : 0.634 gr/lt Cu,

2.937 gr/lt Fe.

pH = 2.26 , E = 270 mv

Süre (saat)	Sirkülasyon Sayısı	Çözelti			% Cu
		E	pH	Cu(g/lt)	
3	0,2	268	2,26	0,630	0,63
17	1,15	266	2,30	0,607	4,26
27	1,82	266	2,38	0,568	10,41
41	2,76	265	2,38	0,496	21,76
51	3,44	265	2,38	0,490	22,01
65	4,98	265	2,38	0,468	26,18
75	5,05	265	2,42	0,412	35,61
89	5,99	265	2,40	0,320	49,52
97	6,54	265	2,42	0,256	59,62
120	8,08	267	2,43	0,206	67,50



Tablo 24. Tersip havuzunda sementasyon deneyi 3

Çözelti hacmi (V) = 32 lt,  
Teneke kırpıntısı = 1392 gr,  
Debi = 2 lt/h

Süre (saat)	Sirkülasyon Sayısı	Çözelti			Semente olan % Cu
		E	pH	Cu(g/lt)	
Başlangıç	0	249	2,68	0,668	-
8	0,50	234	2,94	0,256	61,67
23	1,53	218	3,20	0,168	78,85
31	1,932	215	3,31	0,124	81,43
47	2,938	177	3,31	0,08	98,8
* Başlangıç	0	256	2,60	0,668	-
6	0,40	248	2,74	0,376	43,71
26	1,625	199	3,54	0,092	86,22
* Başlangıç	0	255	2,65	0,476	-
8	0,50	242	2,80 <sup>(1)</sup>	0,344	27,73
35	2,19	228	3,04	0,080	83,19
51	3,19	216	3,25	0,060	87,39
67	4,18	198	3,56	0,056	88,23
76	4,75	196	3,56	0,052	89,07

(1) 50 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildi

(\*) : Yeni Çözelti

1) Baslangıç çözeltisindeki bakır 47 saatte 2.9 defa sirküle edilmiş ve çözeltideki bakırın % 98.8'i semente bakır olarak kazanılmıştır. Çözelti pH'ı ise 3.31'e yükselmıştır.

2) İkinci çözelti ile sementasyon işlemine 26 saat süre ile devam edilmiş ve çözeltideki bakırın % 86'sı semente bakır olarak üretilmiştir. Çözelti pH'ı ise 3.54'e yükselmıştır.

3) Üçüncü çözelti ile sementasyon işlemi 76 saat sürdürülmüş ve bu süre sonunda çözeltideki bakırın % 89'u semente bakır olarak üretilmiştir. Yine pH'ı yükselerek 3.56'ya çıkmıştır.

İşlemler sonucunda havuz tabanında 147.10 gr semente bakır % 26.60 Cu tenörü ile üretilmiştir. Deney verilerinden görüldüğü gibi bakırın büyük bir kısmı teneke kırpıntıları üzerinde toplanmaktadır. Bu kırpıntı üzerindeki bakırın ızgara altında toplanması ise uzun zaman gerektirmekte ve yeni çözeltilerin sürekli beslenmesini zorunlu kılmaktadır. Bu yüzden yüksek tenörde semente bakır üretmek için sisteme sürekli yeni çözeltilerin beslenmesi ve demirin çözeltiye alınması gerekmektedir. Fakat demir miktarını yeterli düzeye indirip sirkülasyon sayısını arttırmakla ve etkin karıştırmayla aynı verim ve tenör değerlerine ulaşmak mümkündür. Kuşkusuz amaç en az sirkülasyonla mümkün olan en yüksek düzeyde bakırı semente etmektir.

Yine pH değerlerinden görüleceği gibi deney sırasında pH yükselmekte ve bu ise özellikle 3'den sonraki pH değerlerinde demirin çeşitli bileşikler

halinde çökmesini sağlamak ve elde edilen ürünün tenörünü düşürmektedir. Ayrıca reaksiyona girmeden ızgara altına geçen teneke kırıntıları da tenörün düşmesine neden olmaktadır. Kuşkusuz bakır tenörünün düşmesinde, havadaki oksijenin etkisinin de olduğu açıktır.

#### 4.3.3. Sementasyon Konisinde Sement Bakır Üretimi

##### 4.3.3.1 Sementasyon Konisinde Demir Talası Kullanılması

Tablo 25 'de deney koşul ve sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi yüksek debide (190 lt/h), çözeltideki bakırın % 26'sı semente edilmiştir. Ancak daha önce belirtilen dez avantajlarından dolayı daha fazla deney yapılmamıştır. Fakat çok kısa sürelerde yüksek sementasyon verimine ulaşılacağı anlaşılmıştır.

##### 4.3.3.2 Sementasyon Konisinde Teneke Kırıntısı Kullanılması

Bu deney sementasyon konisinde teneke kırıntısı ile, sement bakır üretimi ile ilgili ön bilgi edinmek amacıyla yapılmıştır. Deneyle ilgili koşul ve sonuçlar Tablo 26 'da verilmiştir. Buna göre;

1) 48 saatlik bir sürede, çözeltiden sadece bakırın yaklaşık %47'si semente edilebilmiştir.

2) Çok yüksek debide çalışılmış olması, çözeltiden demir kırıntıları üzerine bakır difüzyonunu azaltmıştır.

İşlem sonucunda koni tabanında % 82. 60 Cu tenörlü sement bakır elde edilmiştir.

Tablo 25. Sementasyon konisinde sementasyon deneyi 1

Çözelti hacmi = 25 lt.

İri demir talası = 101.23 gr. Fe/Cu = 6.97,

Debi = 190 lt/h.

Çözelti derişimi : 0.660 gr/lt Cu.

2.064 gr/lt Fe

pH = 2.36

Süre (dak)	Sirkülasyon Sayısı	Çözelti		Semente olan % Cu
		pH	Cu(g/lt)	
15	1,9	2,31	0,624	5,45
30	3,6	2,34	0,604	8,48
60	7,6	2,32	0,552	16,36
90	11,4	2,40	0,488	26,06

Tablo 26. Sementasyon konisinde sementasyon deneyi 2

Cözelti hacmi (V) = 27.56 lt,  
 Teneke kırpıntısı = 29.99 gr.  
 Fe/Cu = 2 , Debi = 114 lt/h  
 Cözelti derişimi = 0.544 gr/lt Cu,  
 pH = 2.28 , E = 275 mv

Süre (sabt)	Sirkülasyon Sayısı	Çözelti			Semente olan % Cu
		E	pH	Cu(g/lt)	
1	4,136	273	2,35	0,536	1,47
3	12,40	273	2,33	0,532	2,20
16	66,18	273	2,29	0,484	11,03
28	115,82	270	2,26	0,420	22,79
40	165,45	272	2,27	0,296	45,58
48	198,55	270	2,37	0,290	46,69

Kuşkusuz semente edilen bakır miktarının, az olmasında kullanılan demir miktarının azlığında etkili olmuştur.

Yukarıda elde edilen sonuçlar yardımıyla, sementasyon işleminin konide sürekli yapılması ve beslenen çözeltideki bakırın sementasyonundan sonra sisteme yeni çözelti beslenmesini amaçlayan, seri deneyler uygun debide yapılmıştır. Sementasyon konisinde sürekli sementasyonu hedefleyen bu deneylerde debi 60 lt/saat olarak alınmış ve koniyi dolduracak demir kırpıntısı kullanılmıştır. Deneylerde pH kontrol edilmemiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 27 'de verilmiştir. Tablonun değerlendirilmesinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

1) Sirkülasyon sırasında pH yükselmektedir. pH değeri birinci çözeltide 2.72'den 3.75'e, ikinci çözeltide 2.46'dan 4.22'ye, üçüncü çözeltide 2.61'den 4.05'e ve dördüncü çözeltide ise 2.56'dan 4.40'a yükselmiştir.

2) Kullanılan dört çözeltideki bakır yüksek oranda semente edilebilmektedir. Sementasyon verimleri birinci çözeltiyle 47 saat sonunda % 99.68, ikinci çözeltiyle 41 saat sonunda % 98.69, üçüncü çözeltiyle 46 saat sonunda % 89.08, dördüncü çözelti ile 40 saat sonunda % 93.06 değerine ulaşmaktadır.

Konide, işlemler sonucunda % 41.40 Cu tenörlü 382.96 gr semente bakır konsantresi üretilmiştir. Elde edilen ürünlerdeki bakır tenörünün, düşük olması nedeniyle sistemde pH'ın kontrol edilmesi gerekliliği ortaya çıktığından.

Tablo 27. Sementasyon konisinde sementasyon deneyi 3

Çözelti hacmi (V) = 60 lt ,

Teneke kırpıntısı = 1250 gr.

Debi = 60 lt/h

Süre (saat)	Sirkülasyon Sayısı	Çözelti			Sementte olan % Cu
		E	pH	Cu(g/lt)	
Başlangıç	0	247	2,72	0,636	-
2	2	266	2,42	0,436	31,45
18	18	257	2,55	0,092	85,53
27	27	240	2,85	0,020	96,85
42	42	198	3,54	0,008	98,74
47	47	185	3,75	0,002	99,68
* Başlangıç	0	264	2,46	0,460	-
16	16	228	3,07	0,056	87,81
25	25	160	4,22	0,012	97,39
41	41	159	4,22	0,006	98,69
* Başlangıç	0	258	2,61	0,476	-
22	22	170	4,05 <sup>(1)</sup>	0,132	72,27
46	46	249	2,70	0,052	89,076
* Başlangıç	0	258	2,56	0,432	-
2	2	259	2,49	0,292	32,40
20	20	205	3,44	0,066	84,72
28	28	168	4,09	0,036	91,66
40	40	146	4,40	0,030	93,06

(1) : 60 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildi

(\*) : Yeni Çözelti

daha sonra yapılan deneylerde çözelti pH'ı 2-2.50 arasında bir değere ayarlanmıştır. Ayrıca pH'ın kontrol edildiği ortamda sementasyon konisinde, sementasyonun kinetiği incelenmiş ve Tablo 28'de verilen değerler elde edilmiştir. Tablonun değerlendirilmesinden ise aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

1) Bakırın önce hızlı, daha sonra azalan bir hızla semente olmaktadır. Örneğin, 2 saatlik bir sürede % 16.22 olan sementasyon randımanı, 24 saatlik sürede % 94.94 değerine ulaşmıştır.

2) Yaklaşık beş kez sirkülasyonda bakırın, % 46.80'i semente edilirken, sirkülasyon sayısı yaklaşık 18'e çıktığında sementasyon verimi % 95'e çıkmaktadır. Ancak kullanılan demir miktarının fazlalığına ve koni alanının büyüklüğüne bağlı olarak aynı verimi elde etmek mümkün olacaktır.

3) Sementasyonda pH'ın yanında, diğer etkin parametre difüzyon olduğu için debinin belli bir değerde olması gerekmektedir. Ancak sistemin ekonomisi açısından da debinin belli bir değerde olması zorunludur. Bu yüzden yaklaşık 60 lt/h'lık debinin yeterli olduğu saptanmıştır.

#### 4.3.3.3 Belirlenen Optimum Şartlarda Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi

Deneylerle ilgili koşul ve sonuçlar Tablo 29'da verilmiştir. Ayrıca bir kısım semente olmuş bakır taneciklerinin koni üst akımından gelmesi dolayısıyla, koni çıkışına 30 lt'lik bir dinlendirme havuzu konularak deneyler sürdürülmüştür. Deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin miktar ve tenörleri aşağıdaki gibidir.



Tablo 28. Sementasyon konisinde sementasyon kinetiği

Çözelti hacmi (V) = 86.950 lt.

Teneke kırpıntısı = 1691.56 gr.

Debi = 63.9 lt/h

Çözelti derişimi=1.504 gr/lt Cu.

Başlangıç ; pH=3.07 , E=221 mv

Sonuç ; 150 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , pH=2.31, E=263

Süre (Saat)	Sirkülasyon Sayısı	Çözelti			Semente olan % Cu
		E	pH	Cu(g/lt)	
1/2	0,367	286	2,03	1,436	4,52
1	0,735	281	2,02	1,368	9,04
2	1,471	281	2,03	1,260	16,22
3	2,206	283	2,00	1,140	24,20
4	2,941	281	2,04	1,064	29,25
7	5,147	280	2,06	0,800	46,80
24	17,648	279	2,10	0,076	94,94
30	22,069	274	2,19	0,026	98,27

Tablo 29. Optimum koşullarda yapılan sementasyon deneyi

Çözelti hacmi(V) = 86.95 lt.

Teneke kırpıntısı = 1641.45 gr

Debi = 63.9 lt/h

Süre (Saat)	Sirkülasyon		Çözelti		Semente olan % Cu	NOT
	Sayı	E(mv)	pH	Cu(g/lt)		
Başlangıç	0	228	2,98	1,556	-	100 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilave edildi Çözelti : pH= 2,63, E= 249 mv
39	28,66	264	2,34	0,0035	99,77	Koni Altı : % 82,63 Cu, % 0,26 Fe Havuz : % 72,76 Cu, % 1,14 Fe
Başlangıç	0	230	3,00	1,556	-	150 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilave edildi. Çözelti : pH= 2,02 E= 281 mv
24	17,63	2,48	256	0,009	99,42	Koni Altı : % 81,14 Cu ; % 1,78 Fe Havuz : % 68,48 Cu ; % 1,78 Fe
Başlangıç	0	223	3,02	1,504	-	100 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilave edildi. pH= 2,30 <sup>4</sup> , E= 263 mv.
20	14,69	254	2,50	0,0081	99,46	10 ml asit ilave edildi pH= 2,40, E= 259 mv
28	20,57	244	2,70	0,0071	99,53	Koni Altı : % 78,53 Cu ; % 0,62 Fe Havuz : % 76,86 Cu ; % 0,80 Fe
Başlangıç	0	2,230	2,90	1,514	-	+ 130 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilave edildi pH= 2,21 E= 272 mv
22	16,16	255	2,52	0,011	99,27	Koni Altı : % 80,76 Cu ; % 0,67 Fe Havuz : % 80,20 Cu ; % 0,75 Fe
Başlangıç	0	224	3,06	1,508	-	140 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilave edildi pH= 2,02, E= 281 mv
24	17,63	258	2,46	0,044	97,08	Koni Altı : % 76,49 Cu ; % 0,67 Fe Havuz : % 76,67 Cu ; % 0,63 Fe

- I. Cözeltinin sirkülasyonundan sonra;  
Koni altı = 2.41 gr (% 82.63 Cu, % 0.26 Fe)  
Havuz = 4.23 gr (% 72.76 Cu, % 1.13 Fe)
- II. Cözeltinin sirkülasyonundan sonra;  
Koni altı = 35.55 gr (% 81.14 Cu, % 0.54 Fe)  
Havuz = 12.70 gr (% 68.48 Cu, % 1.79 Fe)
- III. Cözeltinin sirkülasyonundan sonra;  
Koni altı = 8.43 gr (% 78.53 Cu, % 0.62 Fe)  
Havuz = 34.23 gr (% 76.86 Cu, % 0.83 Fe)
- IV. Cözeltinin sirkülasyonundan sonra;  
Koni altı = 10.13 gr (% 80.77 Cu, % 0.67 Fe)  
Havuz = 29.97 gr (% 76.67 Cu, % 0.63 Fe)
- V. Cözeltinin sirkülasyonundan sonra;  
Koni altı = 209 gr (% 76.48 Cu, % 0.67 Fe)  
Havuz = 29.97 gr (% 76.67 Cu, % 0.63 Fe)

İşlemler sonucunda, teneke kırpıntısı yüzeyinden yıkanan semente bakır miktarı ise 246.46 gr olup % 74.8 Cu, % 1.58 Fe tenörlüdür.

Yukarıdaki sonuçlardan anlaşıldığı gibi etkin bir pH kontrolüyle, (pH=2-2.5) yüksek tenörlü semente bakır üretmek mümkün olacaktır.

#### 4.3.3.4. Sonuç

Yapılan laboratuvar deneylerinden Ergani bakır işletmesinden getirilen çözeltilerle, sementasyon havuzu ve sementasyon konisinde uygun tenör ve randımanla semente bakır üretilebileceği anlaşılmıştır.

Deney sonuçlarının değerlendirilmesiyle ilgili olarak aşağıdaki yorumların yapılması mümkündür.

1) Sementasyon havuzunda üretilen bakır tenörü düşük olmuştur. Bu durum öncelikle sistemde pH'ın yüksek olması ve etkin bir şekilde kontrol edilememesinin sonucudur.

2) Kısmen altere olmuş sülfürlü cevherin yığın lic işlemi ile elde edilecek çözeltilerinden, bakırın semente edilmesinde sementasyon konisi kullanılması mümkün görülmektedir. Sementasyon konisinde işletme parametreleri debi ve pH'ın kontrol edilmesi daha kolay olmaktadır.

3) Kısmen altere olmuş sülfürlü cevherin sementasyonla değerlendirilmesi ile ilgili olarak Ek 2 ' de verilen akım şeması önerilmiştir. Semadan görüleceği gibi % 75 - % 85 Cu tenörlü semente bakır, teneke kırpıntısı kullanılarak elde edilebilecek olup koniye terkeden çözeltideki bakır oranı yaklaşık 0.1 gr/lt olmaktadır. Yani bakır kurtarma verim % 90 dolayındadır.

4) Sementasyonda pH değerinin yaklaşık 2.5 olması gerektiği için, çözelti pH'ının koniye girmeden önce çözelti toplama havuzlarında ayarlanması gerekmektedir. Daha önceki yapılan çalışmalarla gösterildiği gibi çözelti pH'ı 3-3.5 arasında olabilmektedir.

5) Ayrıca sementasyon konisinden çıkan bakırı alınmış çözelti yığına geri besleneceğinden, yığından bakırın daha yüksek kinetikle çözünmesini sağlayacak olup ilave bir avantaj sağlamaktadır.

6) Yüksek tenörlü semente bakır üretimi takip eden saflastırma aşamasında daha az problem doğuracağından, sementasyon konisiyle bakır üretimi, havuzlardaki bakır üretimine göre teknolojik bir üstünlük olarak kabul edilebilir.



## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

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

### 5.1. Sonuçlar

Düşük tenörlü bakırlı hammaddelerden hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretim koşullarının araştırıldığı bu tezde hammadde olarak Etibank Ergani Bakır İşletmesi (E.B.İ) müessesesinden sağlam numuneler kullanılmıştır. Araştırmalardan elde edilen sonuçları üç grupta toplamak mümkündür.

#### 5.1.1. Çözeltiye Alma (Liçing) Araştırmaları

Bu araştırmalarda boyut küçültme işlemleriyle -10 mm'ye indirilen numuneler kullanılmıştır. Yapılan analizlerde dekapaj malzemesinin % 0.66 Cu, anayatak cevherinin % 1.31 Cu, kısmen altere olmuş sülfürlü cevherin % 4.01 Cu tenörlü olduğu saptanmıştır. Labaratuvarında 70 gün süreyle sürdürülen liçing araştırmalarında dekapaj malzemesindeki bakırın pH'ı 2 olan ortamda yaklaşık % 3'nün çözüldüğü, sulu ortamda ( pH = 7.8 ) ise %  $3.5 \times 10^{-3}$ 'nün çözüldüğü yani pratik olarak çözünmediği anlaşılmıştır. Yine kısmen altere olmuş sülfürlü cevherdeki bakırın sulu ortamda % 7.50'si, anayatak cevherindeki bakırın ise pH'ı 2 olan ortamda % 3.02'si çözeltiye alınmıştır.

Yapılan liçing araştırmaları şu sonuçları ortaya koymuştur.

Dekapaj malzemesi ve anayatak cevherinin licinin, yüksek miktarda asit tüketiminin sözkonusu olması nedeniyle mümkün olmadığı, kısmen altere olmuş sülfürlü cevherin ise su ile liç edilerek değerlendirilebilecek nitelikte olduğu saptanmıştır. Özellikle asit tüketiminin olmaması, kısmen altere olmuş sülfürlü cevherin ekonomik bir şekilde değerlendirilebilmesini olanaklı kılmaktadır.

### 5.1.2. Çözeltiden Bakırın Kazanılması Araştırmaları

Bu kapsamda, solvent ekstraksiyon ve sementasyon yöntemleri detaylı olarak araştırılmıştır.

#### 5.1.2.1. Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları

Solvent ekstraksiyon araştırmalarında üzerinde çalışılan çözelti 2.40 gr/lt Cu, 9.40 gr/lt Fe içermektedir. Bakır ekstraksiyonunda LIX 622 ve Acorga M5640'ın Acorga M5397'ye göre daha yüksek oranda bakır ekstrakte etme özelliğine sahip olduğu ortaya konmuştur. Hem yükleme hem de sıyırma dikkate alındığında LIX 622 ve Acorga M5640 en iyi organikler olarak saptanmıştır. Bu organiklerle yapılan araştırmalarda aşağıdaki optimum koşullar ortaya konmuştur.

##### 1) Ekstraksiyon aşaması

Organik derişimi (% V) = 20

Sulu faz/Organik faz oranı = 5/1

Karıştırma süresi = 5 dakika

Fazların ayrılma süresi 30 saniye

Sulu fazın pH'ı = 2

Verim (% Cu)  $\geq$  95

Kademe sayısı = 2

## 2) Sıyırma aşaması

Sıyırma çözeltisi derişimi = 250-300 gr/lt  $H_2SO_4$

Organik faz/Sıyırma çözeltisi = 4/1 veya 5/1

Karıştırma süresi = 10 dakika

Fazların ayrılma süresi = 30 saniye

Verim (% Cu)  $\geq$  93

Kademe sayısı = 2

Yukarıda verilen sonuçlar test edilen organiklerin aynı oranda başarılı organikler olduğunu ortaya koymuştur.

Sıyırma sonucunda elde edilen zengin bakırlı çözeltilerden elektrolize bakırın kazanılması araştırmaları sonucunda ise, süre ve devreden geçirilen akıma bağlı olarak sıyırma çözeltisi için istenilen derişimde bakırın, elektroliz çıkışı artık çözeltide bırakılabileceği ortaya konmuştur. Elektroliz devresi için ise aşağıdaki veriler optimum değerler olarak belirlenmiştir.

Gerilim = 1.8-2.5 volt

Akım  $\geq$  0.5 amper

Elektroliz çözeltisi derişimi = 30-50 gr/lt Cu,

250 - 300 gr/lt  $H_2SO_4$

Laboratuvarda kesikli olarak sürdürülen araştırmalardan liçing işlemleriyle elde edilen çözeltideki bakırın solvent ekstraksiyon + elektroliz işlemleriyle başarılı bir şekilde kazanılabileceği ortaya çıkmaktadır.

#### 5.1.2.2. Sementasyon Araştırmaları

Bakırlı çözeltilerden, bakırın kazanılmasında yaygın



olarak uygulanan bir diğer yöntemde sementasyondur. Sementasyon yöntemiyle, bakır üretiminin yapıldığı araştırmalarda sementasyonda etkin parametrelerin süre, pH, karıştırma hızı ve Fe/Cu oranı olduğu saptanmıştır. Sementasyon havuzu ve sementasyon konisinde optimum semente bakır üretim koşullarını belirlemek amacıyla yapılan araştırmalarda farklı bileşimlerde yaklaşık 1000 lt bakırlı çözeltili kullanılmıştır.

Geliştirilen sementasyon havuzunda 2 lt/h'lık bir debiyle, yüksek sirkülasyon sayılarında çözeltideki bakırın yaklaşık % 90'nının semente edilebileceği saptanmıştır. Ancak havuzlarda sistemin pH'nı kontrol etmek endüstriyel koşullarda mümkün olmadığından elde edilen semente bakırın tenörü düşük olmaktadır (yaklaşık olarak % 30). Bu durum ise daha sonra uygulanacak bakır saflaştırma aşamalarında, maliyetlerin daha yüksek olmasına, dolayısıyla bu uygulamanın ekonomik olmamasına neden olmaktadır.

Havuzda semente bakır üretimine alternatif olarak, sementasyon konisinde gerçekleştirilen araştırmalarda, yüksek sirkülasyon sayılarında % 75-85 Cu tenörlü semente bakır konsantresinin, % 95 verimle üretilebileceği ortaya konmuştur. Ayrıca sementasyon konisinde pH ve debinin kontrolünün daha kolay olduğu, pH'ın maksimum 2.5 olması gerektiği de belirlenmiştir.

#### 5.1.2.3. Yöntem Seçimi

Yukarıda verilen sonuçlardan görüldüğu gibi liçing çözeltilerinin hem SX + EW, hem de sementasyon yoluyla değerlendirilebilmeleri mümkündür. Kuşkusuz, en uygun

yöntemin seçimi ise teknik olabilirlik yanında, ekonomik olabilirliğin de detaylı bir şekilde incelenmesinde yatmaktadır.

## 5.2. Öneriler

Laboratuvarlarda kesikli olarak yürütülen araştırmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki önerilerin yapılmasına olanak sağlamaktadır.

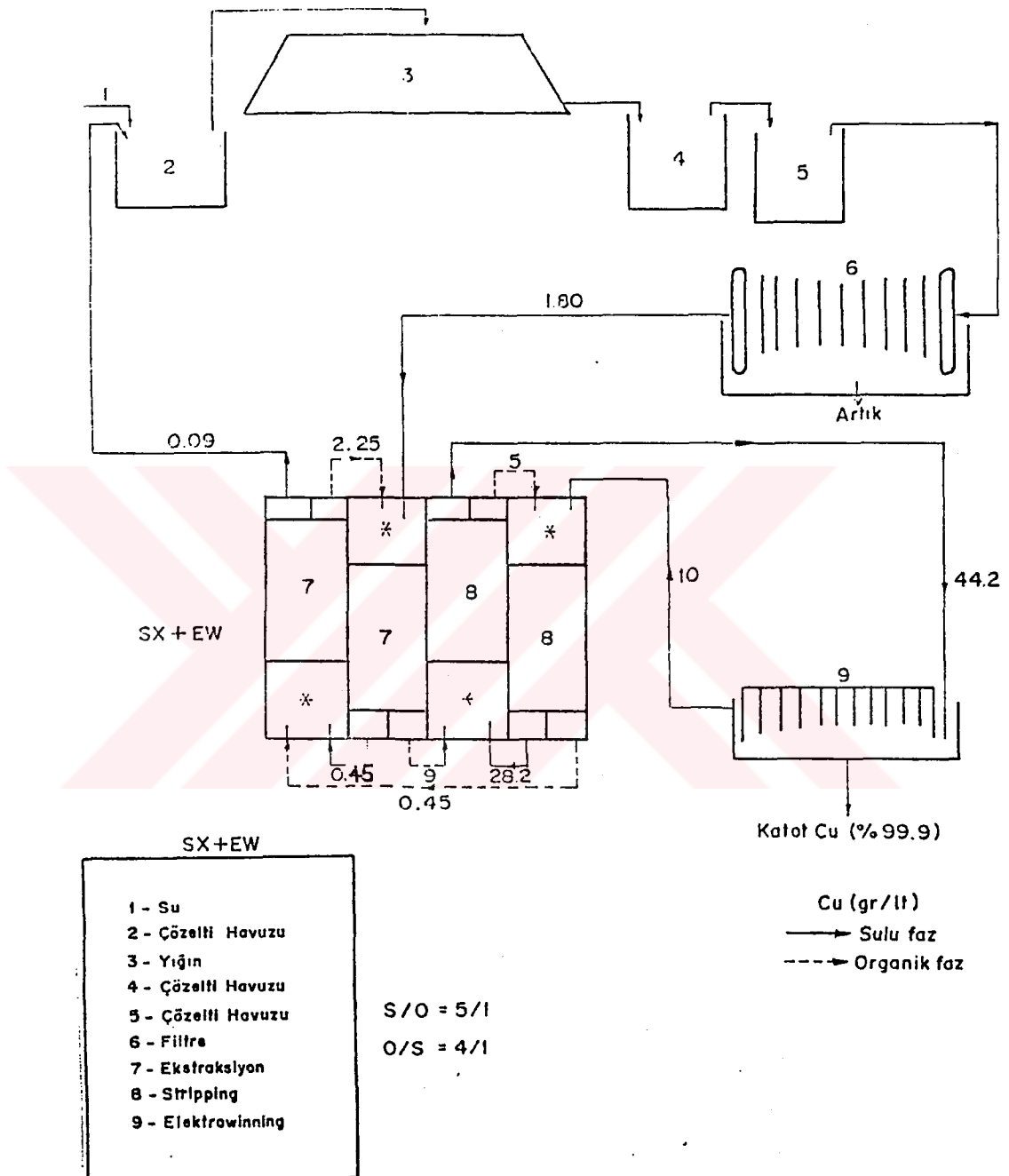
1) Etibank E.B.1'de yaklaşık 1 milyon ton rezervi olan, kısmen altere olmuş sülfürlü cevher, su ile liç edilebilecek düzeyde olup daha önce başlatılan, bu cevher üzerindeki yığın liç pilot tesis çalışmalarının sürdürülmesi gerekmektedir.

2) Liçing işlemleriyle elde edilecek bakırlı çözeltiler hem SX + EW, hem de sementasyon yoluyla değerlendirilebilecek nitelikte olup, en uygun yöntemin seçimi pilot boyutta araştırmalardan sonra yapılmalıdır. Özellikle solvent ekstraksiyonda sistemin dengesi ve organik kayıplarıyla ilgili sağlıklı veri üretebilmek ve dolayısıyla prosesin ekonomisiyle ilgili yorum yapabilmek için pilot boyutta araştırmaların yapılması gerekmektedir.

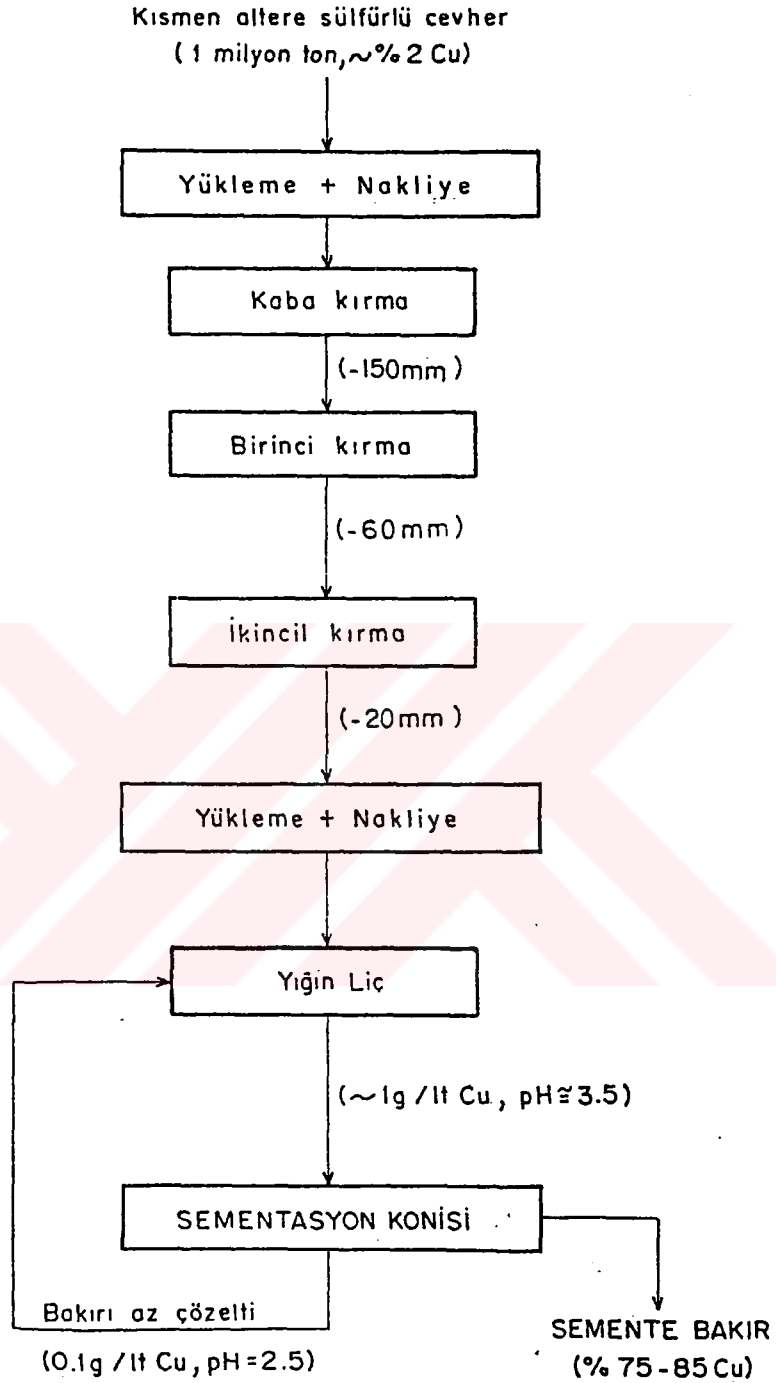
3) Eğer pilot tesis araştırmaları sonucunda sementasyonla bakır kazanımına karar verilirse, sementasyonun konide yapılmasının alternatifi yoktur.



**EKLER**



Sekil 1. Yığın liç, solvent ekstraksiyon+elektrowinning bakır üretim akım şeması



Sekil 2. Semente bakır üretimi akım şeması.

## KAYNAKLAR

- 1- AKDAĞ, M. , "Ekstraktif metalurji" , D.E.Ü. Müh. Mim. Fak. Yayınları, İzmir 1986.
- 2- ANDERSEN , T.N. , WRIGHT , C.N. , and RICHARDS, K.I., Important electrochemical aspects of electrowinning copper from acid leach solutions in International Symposium on Hydrometallurgy, pp 171-202, 1973
- 3- ARGALL , G.O, Asarcos New Cu Leach Precipitate Plant For San Xaver North Pit. Ore. World Mining, 26(11), 46-50 , 1973
- 4- ASHBROOK , A.W. , J.Inorg. Nucl. Chem., 1972
- 5- ATLAS, R.M., and BARTHA, R., "Microbial Ecology: Fundamentals and Applications" , Addison Wesley Publishing Co., Reading , Massachusetts , pp 160-161, 1981
- 6- AYTEKİN, Y., "Cevher Hazırlama, Leach Yöntemleri" Ege Üniv. Maden Müh. Bölümü Yayını , Bornava İzmir- 1980
- 7- BALBERYZSKI, T. end IBAGOS, L., "Optimization of Process Parameters For a Continuous Copper Cementation pp 1905-1124, 1973
- 8- BISWAS, A.K., and DAVENPORT, W.G., "Extractive Metallurgy of Copper", Pergaman Press, 1980
- 9- BISWAS, A.K., and REID, J.G., "Investigation of the Cementation of Copper on Iron", Proc. Aust. Inst. Min. Met. N : 242, June, pp 37-45, 1972
- 10- BRATT,G.C., and GORDON, A.R., "Solution Purification For the Electrolytic Refining of Zinc", Reseerch in Min. Met., Melborne, pp. 197-210, 1967
- 11- BRUYNESTEYN, A. and BUNCAN, D.W., "Microbiological Leachingi of Sulphide Concentrates, Can. Met. Quart, Vol 10 Number 1, 57-63, 1970
- 12- CANBAZOĞLU, M., "Hydrometallurgical Treatment of Sulphide Ores, Chamber Of Turkish Mining Engineer", XVII 49-20, 1979

- 13- CANBAZOGLU, M., "Etibank Ergani Bakır İşletmelerinde Yığın Liç Çalışmaları", II. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, İzmir-1988
- 14- CANBAZOGLU, M., "Bakır Hidrometalurjisi", Cumhuriyet Univ. Müh. Fak. Maden Müh. Ders Notları, 1991
- 15- CANKUT, S., "Genel Metalurji Notları (Ders Notu), İ.T.Ü. Metalurji Böl., İstanbul-1973
- 16- DALTON, R.F., SEVERRS, K.D., STEPHENS, G., Advances in Solvent Extraction of Copper by Optimized Use of Modifiers Proceedings of IMMS Mining Latin America Conference, November 1986
- 17- DOĞAN, Z., Chemical Mining, İ.T.Ü. Foundation, Sept. Turkey, 1986
- 18- ETTTEL, V.A., Energy Requirements in Electrolitic Winning and Refining of Metals C.I.M. Bulletin July 1977
- 19- EVANS, L.G., and SHEFFER, H.W., Dump and heap leaching practices in the Western United States, Mining Congress J. 54(9), 96, 100, 1968
- 20- FLETT, D.S., Solvent Extraction in Copper Hydrometallurgy A Review Trans Inst. Min. Metall : 83. C 30-C 38 1974
- 21- FOUNTAIN J.F., BILSON, A.E., TIMMERS, J., "Ferric Cure Dump Leaching Process", Society of Min. Eng. of AIME October, 1989
- 22- GİRGİN, İ., Düşük Tenörlü Cevherlerden Yığın Liçi Yöntemiyle Altın ve Gümüş Kazanımı. Madencilik Dergisi. Sayı No:1 Mart-1989
- 23- JACOBI, J.S., "The Recovery of Copper From Dilute Process Steams", Unit Processes in Hydrometallurgy, Edited by M.E. Wadsworth and F.T. Davis, Gordon and Breach, New York, pp-617-644, 1964
- 24- JOHNSON, P.H., "Acid-Ferric Sulphate Solutions for Chemical Mining" Min. Eng. pp : 65-68 Aug. 1965
- 25- KAHRAMAN, F., "Hidrometalurji Ders Notları, E.Ü. Mak. Fak. Y. No: 76, 1982

- 26- KARAHAN, S., Copper Hydrometallurgy and Flotation, Chamber of Turkish Mining Engineer, 1981
- 27- LEVICH, V.G., Physicochemical Hydrodynamics, Prenticehall New Jersey, 1963
- 28- MALOUF, E.E., Leaching as a Mining Tool, Int. Simp On Hydrometallurgy, Chapter 23, 1979
- 29- MALOUF, E.E., "The Role of Microorganisms in Chemical Mining" Mining Engineering, pp 43,46, Nov. 1971
- 30- MANTELL, C.L., Electrochemical Engineering, Mc Graw-Hill, New York (Chap 10, "Electrowinning"), 1960
- 31- NADKARNI, R.M. and WADSWORTH, M.E. "A Kinetic Study of Copper Precipitation on Iron Part II", Trans Metall. Soc. AIME, Vol. 239, pp 1066-1074, 1967
- 32- NADKARNI, R.M., and WADSWORTH, M.E., Kinetic Study of Cementation of Copper With Iron, in Advances in Extractive Metallurgy, PP 918-941 (Inst. Min. Metall London) 1968
- 33- POWER, K.L., Copper dump leaching at Asarcos Silver Bell Unit, Arizona in Unit Proceses in Hydrometallurgy Gordon and Breach Science Publishers, New York pp 806, 823, 1964
- 34- RITCEY, G.M. and ASHBROOK, A.W., "Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy", Amsterdam, 1984
- 35- RITCEY, G.M. and ASHBROOK, A.W., and LUCAS, B.H., "Development of a Solvent Extraction Process For The seperation of Cobalt From Nickel", Presented At The Annual AIME Meeting, San Francisco, Feb. 1975
- 36- ROMAN, R.J., BENNER, B.R., The dissolution of copper concentretes. Minerals Sci. engng: Vol.5, No.1, S.3, January-1973
- 37- STEPHENS, G.B., Basic Theory For The Electrowinning of copper, Chile, 1991
- 38- STRICKLAND, P.H. and CAVSON, F., "Cementation of Copper With Line From Dilute Aqueous Solutions", Proc. Aust. Inst. Min. Met., No : 236, pp 25-34, 1970



- 39- STRICKLAND, P.H., "The Cementation of Metals From Dilute Aquous Solution", Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering Engineering, Monash Univ, 1971
- 40- TILYARD, P., Copper Cementation and It's Application In The Leach-Precipitation Flotation Process. Min. SCI. Engng.5 ( 3 ), 192, 206, 1963
- 41- TOWNSEND, B., SEVERS, K.J., "The Solvent Extraction of Copper A Perspective", Mining Magazine, January 26-35, 1990
- 42- TOWNSON, B., Advances in Copper Solvent Extraction Proceedings of Non-Ferrous Smelting Symposium Port Pirie, Australia, September 1989
- 43- Von HAHN, E.A., and INGRAHAM, T.R., " Kinetics of Pd cementation on Sheet Copper In Perchloric Acid and Alkaline Cyanide Solutions", Vol.239 pp 1895-1905, 1972
- 44- Acargo Teknik Bilgi Katalogları