

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLE
BAKIR SÜLFAT KRİSTALLERİ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan KÖKEŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLE
BAKIR SÜLFAT KRİSTALLERİ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hasan KÖKEŞ
(506111209)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Ercan AÇMA

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111209 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hasan KÖKEŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNİN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE BAKIR SÜLFAT KRİSTALLERİ ÜRETİMİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. M. Ercan AÇMA**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **2 Mayıs 2013**

Savunma Tarihi : **4 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen ve benden her konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. M. Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın kimyasal analizlerini büyük bir titizlikle yapan ve değerli bilgi birikimlerini bizden esirgemeyen Kim. Müh. Z. İnci Kol ve Yük. Kimyager Hakan Morcalı'ya çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hep bana destek olan ve sabır gösteren annem Saime KÖKEŞ, babam Saffettin KÖKEŞ ve tüm kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Haziran 2013

Hasan KÖKEŞ
(Metalurji ve Malzeme Müh.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1 Bakır ve Bakırın Genel Özellikleri.....	3
2.1.1 Bakır.....	3
2.1.2 Bakırın tarihçesi	3
2.1.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
2.1.4 Bakır cevherleri.....	6
2.1.5 Bakır mineralleri	6
2.1.5.1 Kalkosit	7
2.1.5.2 Kalkopirit	7
2.1.5.3 Enarjit.....	7
2.1.5.4 Azurit	8
2.1.5.5 Malahit	9
2.1.6 Bakır bileşikleri.....	10
2.1.7 Bakır alaşımları	12
2.1.1 Dünya bakır rezervleri	13
2.1.1 Türkiye'deki bakır maden yatakları.....	14
2.2 Bakır Üretimi.....	16
2.2.1 Pirometalurjik üretim yöntemleri.....	16
2.2.2 Hidrometalurjik üretim yöntemleri	17
2.2.2.1 Liç	19
2.2.2.2 Solvent ekstraksiyon	24
2.2.2.3 Elektrolitik kazanım.....	25
2.3 Çözünme Mekanizmaları	26
2.4 Daha Önceden Yapılan Çalışmalar	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler	31
3.2 Deneysel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar.....	33
3.3 Deneylerin Yapılışı	35
3.3.1 Liç deneyleri	35
3.3.2 Liç kinetiği deneyleri	38
3.3.3 Bakır sülfat kristalleri üretimi	38
3.3.4 Bakır ve demir analizi	38
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME	41

4.1 Liç Deneyleri	41
4.1.1 Asit konsantrasyonu deneyleri	41
4.1.2 Sıcaklık ve süre deneyleri	42
4.1.3 Katı-sıvı oranı deneyleri.....	44
4.1.4 Karıştırma hızı deneyleri.....	44
4.2 Liç Kinetiği Deneyleri.....	45
4.3 Kristal Üretimi Deneyleri	48
5. GENEL SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
K/S	: Katı sıvı oranı
ppm	: part per million (milyonda bir kısım)
rpm	: revolution per minute (dakikadaki devir sayısı)
XRD	: X-ışınları Difraktometresi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
M	: Molar (mol/Lt)
R²	: Regresyon Katsayısı
R	: Gaz sabiti

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 : Başlıca bakır mineralleri	9
Çizelge 2.3 : Bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları	11
Çizelge 2.4 : Önemli bakır alaşımları ve özellikleri	12
Çizelge 2.5 : Dünya bakır üretim ve rezervlerin dağılımı	13
Çizelge 2.6 : Hidrometalurjik üretim yöntemleri	21
Çizelge 2.7 : Solvent ekstraksiyonda kullanılan kimyasallar	25
Çizelge 3.1 : Deneyleerde kullanılan oksitli bakır cevherinin kantitatif analiz sonuçları.	32
Çizelge 3.2 : Asit konsantrasyonu deneylerinin sabit parametreleri	36
Çizelge 3.3 : Çözömlendirme süresi ve sıcaklık deneylerinin sabit parametreleri....	37
Çizelge 3.4 : Katı-sıvı oranı deneylerinin sabit parametreleri.....	37
Çizelge 3.5 : Karıştırma hızı deneylerinin sabit parametreleri	37
Çizelge 3.6 : Kinetik deneylerin sabit parametreleri	38
Çizelge 4.1 : 5 sulu bakır sülfat tuzunun ticari özellikleri ve ürettiğimiz bakır sülfat tuzunun analizleriyle kıyaslanması.	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Hitit döneminde döküm tekniği ile yapılmış geyik heykeli.	4
Şekil 2.2 : Kalkopirit mineralinin görünümü.....	7
Şekil 2.3 : Enarjit mineralinin görünümü.	8
Şekil 2.4 : Azurit mineralinin görünümü 8	8
Şekil 2.5 : Malahit mineralinin görünümü 10	10
Şekil 2.6 : Türkiyenin bakır yatakları. 15	15
Şekil 2.7 : Pirometalurjik bakır üretim akım şeması. 17	17
Şekil 2.8 : Hidrometalurjik bakır üretim akım şeması..... 19	19
Şekil 2.9 : Liç işlemi genel akım şeması. 20	20
Şekil 2.10 : Bakır cevherine yığın liçi yapan bir tesisin görünümü. 21	21
Şekil 2.11 : Yer altı uranyum cevheri için yerinde liç uygulaması.. 23	23
Şekil 2.12 : Süzülme liçi..... 23	23
Şekil 2.13 : Küçülen çekirdek modeli..... 27	27
Şekil 2.14 : Küçülen partikül modeli..... 27	27
Şekil 3.1 : Deneylerde kullanılan oksitli bakır cevherlerinin XRD analizi. 31	31
Şekil 3.2 : Deneylerde kullanılan öğütülmüş cevherin tane boyut dağılımı..... 32	32
Şekil 3.3 : Toz boyut analiz cihazı. 33	33
Şekil 3.4 : Analizlerde kullanılan XRD cihazı. 34	34
Şekil 3.5 : Analizlerde kullanılan TG/DTA cihazı. 34	34
Şekil 3.6 : Deneylerde kullanılan cevher. 35	35
Şekil 3.7 : Deneylerde kullanılan liç düzeneği. 36	36
Şekil 4.1 : Asit kullanımına bağlı verim ve çözeltiye geçen demir miktarı grafiği... 41	41
Şekil 4.2 : Sıcaklığa bağlı süre-verim grafiği. 42	42
Şekil 4.3 : Sıcaklığa bağlı süre-çözeltiye geçen demir miktarı grafiği..... 43	43
Şekil 4.4 : Katı-sıvı oranına bağlı verim ve çözeltiye geçen demir miktarı grafiği... 44	44
Şekil 4.5 : Karıştırma hızına bağlı verim ve çözeltiye geçen demir miktarı grafiği.. 45	45
Şekil 4.6 : Farklı sıcaklıktaki liç deneylerinin süreye bağlı verim grafiği..... 46	46
Şekil 4.7 : Verim-İnt grafiği 46	46
Şekil 4.8 : Arrhenius grafiği 47	47
Şekil 4.9 : Sürenin demir çöktürme verimine etkisi 49	49
Şekil 4.10 : Çöktürülen demir ürününün XRD analizi 49	49
Şekil 4.11 : Kristal üretiminde çözeltinin ağırlığına karşı süre değişimi 50	50
Şekil 4.12 : 5 sulu bakır sülfat kristallerinin XRD analizi..... 51	51
Şekil 4.13 : 3 sulu bakır sülfat kristallerinin XRD analizi..... 51	51
Şekil 4.14 : 5 sulu bakır sülfat kristallerinin TG analizi..... 52	52

OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE BAKIR SÜLFAT KRİSTALLERİ ÜRETİMİ

ÖZET

Bakır, gerek metalik halde gerekse de çeşitli bileşikleri halinde günümüzde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Eski çağlardan bugüne kadar bakır, dünyada en çok kullanılan metallerden biri olmuş ve önem bakımından demir ve alüminyumdan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Elektrik ve ısı iletkenliğinin çok iyi olması, aşınma ve korozyona karşı dayanıklılığı, soğuk ve sıcak olarak işlenebilme kolaylığı, parlak ve güzel rengi ve birçok metalle kolay alaşım yapabilmesi nedeniyle kullanım alanı çok genişdir. Özellikle elektrik ve tesisat kabloları, otomotiv sektörü, beyaz eşya sektörü ve elektronik sektöründe geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Dünyada bakır üretimi, sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinin madencilik yöntemleri ile çıkarılması, zenginleştirilmesi ve değerlendirilmesi ile yapılmaktadır. Genellikle pirometalurjik yöntemlerle üretilmekte olan bakır, oksitli ve tenörü düşük bir cevher söz konusu ise hidrometalurjik yöntemlerle de üretilmektedir. Dünya geneline bakıldığında bakır üretiminin yaklaşık %80'i pirometalurjik yöntemler ile gerçekleşmekte ve %20 civarında ise hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır.

Bugün hidrometalurjik yöntemlerle bakır bileşikleri üreten birçok tesis bulunmaktadır. Oksitli bakır cevherlerinden bakır üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi de sülfürik asit liçidir. Bu çalışmada bakır minerali olarak sadece malahit içeren bir oksitli bakır cevherinin sülfürik asit çözeltilerinde liç koşulları incelenmiştir. Liç deneyleri, 250ml'lik beherler içersinde, manyetik karıştırıcılar yardımı ile yapılmıştır. Katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, çözündürme süresi ve sıcaklık gibi parametreler göz önünde bulundurularak yapılan liç deneylerinden sonra filtrasyon işlemi ile katı-sıvı ayırımı yapılmış ve çözeltiler 250 ml'lik balon jöjelere depolanmıştır. Liç kinetiği çıkarılmıştır. Çözünme kinetiğinin matematiksel metodu aşağıdaki gibi logaritmik bir fonksiyon olarak tanımlanmıştır;

$$y = k \ln(x) + b$$

Bu proses için aktivasyon enerjisi 2,1 kJ/mol olarak hesaplanmış ve çözünme mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğu ortaya konmuştur.

Liç deneylerinden sonra, empirüte giderme işlemi yapılmış ve buharlaştırma yöntemiyle bakır sülfat iyonları bakır sülfat 5 hidrat şeklinde çöktürülmüştür. Çöktürülen bakır sülfat tuzu oda sıcaklığında bir gün boyunca kurutulduktan sonra X-Işınları difraktrometresi analizi ile %99,1 saflıkta bakır sülfat 5 hidrat elde edilmiştir.

PRODUCTION OF COPPER SULPHATE CRYSTAL FROM COPPER OXIDE ORES VIA HYDROMETALLURGICAL PROCESS

SUMMARY

Copper, the red metal, apart from gold the only metallic element with a color different from a gray tone, has been known since the early days of the human race. It has always been one of the significant materials, and today it is the most frequently used heavy non-ferrous metal. The utility of pure copper is based on its physical and chemical properties, above all, its electrical and thermal conductivity (exceed only by silver), its outstanding ductility and thus excellent workability, and its corrosion resistance.

Copper is one of the most important base metals next to aluminum and zinc. It finds many application areas in both metallic form and also as its various components, such as metallurgy, chemistry, paint and agriculture industries etc. About %80 of the primary copper in the world comes from low-grade or poor sulfide ores, which are usually treated by pyrometallurgical methods. Pyrometallurgical methods are not normally suitable for the processing of low-grade ores. Instead, hydrometallurgical methods are usually preferred for the recovery of copper from these kinds of ores.

Today, there are many plants that produce copper compounds using hydrometallurgical processes. In these plants, following hydrometallurgical treatments, ores, which contain appreciable amount of copper, emerge. About %15 of the primary copper originates from low-grade oxidized (oxide) or mixed (oxidized and sulfidic) ores. Such materials are generally treated by hydrometallurgical methods.

Copper oxide minerals containing the copper in the divalent state (e.g. malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)), azurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$), tenorite (CuO) and chrysocolla ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)), are completely soluble either in acid or alkaline media. Various studies have been carried out over a long period of time to recover valuable copper from copper oxide ores. Sulfuric acid is generally preferred as leaching agent for oxidized copper ore. In general, the methods reported for the recovery of copper from ores involve two steps; the first one involves dissolving the copper from the ores and the second one is the recovery of the dissolved copper by solvent extraction, cementation or precipitation as copper compounds.

The first step is commonly leaching, which may be either acid media or alkaline media. Researchers have been focused on the dissolution of copper from ores using various acid and alkaline media. However, second step is more important regarding recovery of dissolved copper from solution. For these reason, the literature contains numerous studies focused on the recovery and selective separation of copper from solution. The methods capable of separating metal ions from solutions include solvent extraction, cementation, and precipitation as a compound. Both solvent extraction and cementation techniques result in high efficiencies but generally do not

ensure a complete purification. Solvent extraction method allows the efficient recovery of metal ions, but the method is not cost effective and not applicable in most media.

Leaching is the term applied to the process of recovering a metal from the metal source by a solvent or lixiviant, and it is typically the first step of any hydrometallurgical process. In the leaching process, strong acids, such as HCl, HNO₃ and H₂SO₄, are commonly used as the leaching reagents. Sulfuric acid is the preferred lixiviant in the leaching of the oxidized copper ores, such as azurite, malachite, tenorite and chrysocolla. Sulfuric acid is the most common reagent in malachite leaching. Dissolution of copper oxide and malachite using sulfuric acid has been studied by many researcher.

The dissolution experiments were performed inside a 250 mL Pyrex beaker in a temperature-controlled shaking bath to ensure uniform heat convection at the surface of the beaker. The ground malachite ore was added into the agitated sulphuric acid solution at the required temperature. Solid/liquid separation was performed immediately following each dissolution experiment. The copper content was determined using 0.1 M EDTA as the titrant and murexide as the indicator. The impurities present in the solution were determined using atomic absorption spectrometer (AAS) (Perkin Elmer AAnalyst 800).

optimum recovery parameters were determined by evaluating the effects of the following factors: temperature and time, acid concentration, liquid/solid ratio and stirring speed. For each experiment, 50 mL of various sulfuric acid solutions of 0.4–2.0 M and 20 g of ore sample were employed to dissolve the copper incorporated in the malachite ore. To investigate the dissolution behavior of the copper from the malachite ore, a kinetic study was undertaken. The sample was examined by XRD and TGA analysis.

The kinetic study of dissolution of copper from malachite ore was investigated. For this purpose, different mathematical model equations are proposed to represent different rate controlling steps. In order to ascertain the appropriate kinetic equation, these results were checked against recovery versus time plot. This plot of experimental data is then superimposed on kinetic models in order to determine which theoretical plot fits the experimental data (plot not shown here). However, neither chemical nor diffusion models were given linearity versus time. These models (i.e. chemical and diffusion models) are unable to explain the dissolution of malachite for the rapid initial reaction and the complete leaching period studied. For this reason “ $y = k \cdot \ln(x) + b$ ” a logarithmic equation was selected as kinetic model. The following model would change linearly with time. In equation, y is the dissolution of copper percentage, x is the leaching time, k is the rate constant and b is the constant coefficient. The activation energy for copper dissolution was calculated to be 2.02 kJ/mol, which indicates that this is a diffusion-controlled process. This is supported by the significant increase in dissolution due to stirring.

In the present work, a hydrometallurgical process was developed to recover copper salt from the ore sample. It was demonstrated that the copper incorporated in the ore could be dissolved more than 99%, with the use of dilute sulfuric acid solutions (0.4 M–2.0 M) even under moderate experimental conditions. The activation energy of copper dissolution was calculated to be 2.02 kJ/mol, which indicates that this is a diffusion-controlled process. These results were confirmed in the experiments used to investigate the effects of shaking rate and temperature. The proposed process

avoids environmental problems and allows for the non-hazardous hydrometallurgical recovery of copper from the malachite ore.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bakırın insanlık tarihinde kullanılması çok eski çağlara dayanır. Taş devrinden tunç devrine geçiş esnasında önemli rol oynayan bakır, insanlar günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında kullanmış olup uygarlık ilerledikçe bakıra olan gereksinimde artmıştır. Günümüzde, bazı alanlarda bakırın yerini başka metaller almış olsa da, bakır kendisine has özellikleri sayesinde önemini her zaman korumuştur. Özellikle yüksek elektrik ve ısı iletkenliğinin olması, korozyona karşı dayanıklılığı ve işlenebilirliğinin kolay olması, bakırın önemli özelliklerinden yalnızca birkaçıdır [1,2].

Dünya bakır rezervlerinin gün geçtikçe azalması, öte yandan bakıra olan ihtiyacın artış göstermesi, bakır üzerine yapılan araştırmaların önemini arttırmaktadır. Artan taleple birlikte bakır cevherlerinin tenörü gün geçtikçe azalmakta ve nitelikleride çeşitlilik göstermektedir. Teknolojinin gelişimi ile birlikte yeni bakır üretim yöntemleri geliştirilmektedir [3].

Dünyada bakır üretimi, sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinin madencilik yöntemleri ile çıkarılması, zenginleştirilmesi ve değerlendirilmesi ile yapılmaktadır. Genellikle pirometalurjik yöntemlerle üretilmekte olan bakır, oksitli ve tenörü düşük bir cevher söz konusu ise hidrometalurjik yöntemlerle de üretilmektedir. Dünya geneline bakıldığında bakır üretiminin yaklaşık %80'i pirometalurjik yöntemler ile gerçekleşmekte ve %20 civarında ise hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır [1,3].

Hidrometalurjik yöntemlerin gittikçe kullanımının artmasının sebepleri şunlardır: Oksitli kaynakların zamanla daha fazla oranda tercih edilmesi, gerekli olan kimyasal maddelerin kolay ve ucuz fiyatlarda bulunuyor olması, üretim tesislerinin cevheri bulunduğu yere kolayca kurulabilmesi, ön yatırımlarının düşük olması ve çevreye göreceli olarak daha az zarar vermesidir [4].

Bu çalışmanın amacı, hidrometalurjik bakır üretiminin başlangıç kademesini oluşturan liç prosesinin şartlarını inceleyerek optimizasyonunu sağlamak, liç kinetiği

ıkartılarak reaksiyonların gerekleŖme mekanizmalarını saptamak ve elde ettiğimiz bakır sülfat özeltelerinden empirüte giderme ve kristalizasyon teknikleri ile ticari adı “*cam gözü-gztaŖı*” olarak bilinen beŖ sulu bakır sülfat kristallerinin üretilmesidir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bakır ve Bakırın Genel Özellikleri

2.1.1 Bakır

1B geçiş grubu elementi olan bakıra tarihte ilk defa rastlanılan yerin Kıbrıs Adası olduğu bilinmektedir. Bu yüzden bakırın tüm dillerdeki isimlerinin “Kypros” isminden türediği tahmin edilmektedir. Eski çağlardan bugüne kadar bakır, dünyada en çok kullanılan metallerden biri olmuş ve önem bakımından demir ve alüminyumdan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Elektrik ve ısı iletkenliğinin çok iyi olması, aşınma ve korozyona karşı dayanıklılığı, soğuk ve sıcak olarak işlenebilme kolaylığı, parlak ve güzel rengi ve birçok metalle kolay alaşım yapabilmesi nedeniyle kullanım alanı çok geniştir. Özellikle elektrik ve tesisat kabloları, otomotiv sektörü, beyaz eşya sektörü ve elektronik sektöründe geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yer kabuğunda % 0,0055 oranında bulunan bakır çok nadirde olsa nabit halde, sülfürlü ve oksitli mineraller halinde bulunur. Sülfürlü bakır minerallerine çok rastlanılmaktadır. Maden yataklarının çoğunda ağırlıklı olarak kalkopirit yer almaktadır [2,3,5].

2.1.2 Bakırın tarihçesi

İnsanlık tarihine evrimsel bir süreç çerçevesinden bakıldığında bakır, insanlığın günümüz teknolojisine ulaşmasına büyük katkıda bulunmuştur. Kullanılan aletlerin gelişim sürecine bakıldığında önce taşlar kullanılmıştır. Daha sonra nabit halde bulunan altın, bakır ve gümüş keşfedilmiş ve gevrek taştan yapılan aletlerin yerine bunların dövülerek şekillendirilebilir olduğu görülmüştür [5,6].

M.Ö. 8000 yıllarından beri bilinen bakır, önceleri yalnız başına, sonra kalaylı alaşımı tunç veya bronz şeklinde kullanılmıştır. İlk bakır eşyaların M.Ö. 4500 yıllarında yaşamış olan keldanilere ait olduğu anlaşılmıştır. Bakır izabe prosesinde M.Ö. 3500 yıllarında Basra körfezinin kuzeydoğusunda başladığı tahmin edilmektedir. Çin’de M.Ö. 2500 yılında kullanılmaya başlanan bakırın ilk bronz dökümü M.Ö. 2250’de

yapılmıştır. Anadolu'da ilk bakır üretimine M.Ö. 2000 yıllarında Asurlular tarafından Elazığ-Maden'deki yataklardan başlanılmıştır. Osmanlı ise 1850 yıllarında madenlerin idaresini üstlenmiş, savaşlar nedeniyle 1915 yılında duran üretim Cumhuriyet devrinde 1924 yılında Ergani de tekrardan üretime başlamıştır. 1935-1936 yıllarında Etibank kurulmuş ve ilk blister bakır 1951 yılında üretilmiştir . Daha sonra Osmanlılar tarafından işletilen Küre, Espiye, Çayeli Siirt, Gümüşhane ve Doğu Karadeniz de ki birçok yer tekrardan faaliyete geçirilmiştir [2,5,6]. Şekil 2.1'de Anadolu Medeniyetleri Müzesinde korunan Hitit döneminden kalma döküm tekniği ile yapılmış geyik heykeli yer almaktadır.



Şekil 2.1 : Hitit döneminde (M.Ö. 2500) döküm tekniği ile yapılmış geyik heykeli, Anadolu Medeniyetleri Müzesi [7].

2.1.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bakır, yüksek iletkenliğe sahip 8,93 gr/cm³ yoğunluğunda oldukça ağır bir metaldir. Atom numarası 29, ergime noktası 1083°C ve kaynama noktası 2300°C'dir. Bakırın diğer önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Periyodik cetvelde 1B geçiş elementleri grubunda yer almaktadır. Ayrıca birkaç geçiş elementinin de bulunduğu gruba ismini vermektedir. Bakır grubu metaller; bakır, gümüş ve altındır [2,9].

Bakırın kendine has doğal bir rengi vardır. Çözeltilerden çökelen bakır tozu kahverengi, mavi ve parlak kırmızı; film derecesine inceltilmiş bakır yeşilimsi, bronzlar alaşımı altın sarısı veya su yeşili renginde ve bakır buharları ise yeşil renktedir. Metalik bakırın özellikleri safiyeti ve kaynağı ile değişiklik gösterir. Örneğin, yüksek safiyetteki bakırın çok sünek olması, kolay işlenebilmesini sağlarken kristal kafes yapısındaki kusurlar elektrik ve ısı iletkenliğini doğrudan etkiler [3,5].

Çizelge 2.1 : Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri [9].

Maddenin Hali	Katı
Simgesi	Cu
Sertlik	2,5-3
Yoğunluk	8.93 gr/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	8,02 gr/cm ³
Ergime Noktası	1083°C
Kaynama Noktası	2300°C
Ergime Isısı	43 kcal(1 kg ergimesi için gerekli ısı)
Isı Kapasitesi	24,400 J/(mol K)
Kristal Şekli	Kübik
Değerliği	1,2
Atom Ağırlığı	63
Spesifik Direnci	0,0178 Ohm/mm ²

Bakırın sertliği ve mukavemeti, soğuk işlem ve katı çözeltilerle oluşan empüriteler ile artış gösterir. Bu bağlamda, sertlik arttıkça paralel olarak bakırında iletimi düşer. Bakır, saf su ve kuru havadan etkilenmez. Oksitlendiğinde siyahımtırak bakır(2)

oksit tabakası ile kaplanır. Hava geçirmeyen bu tabaka metali korur ve aşınmasını önler. Bakır kimyasal olarak pek aktif değildir. Kükürt ve kükürt bileşimlere karşı dayanıklı değildir. Bazı asitlerde çözünerek kendi tuzlarını oluşturur. Çeşitli bileşiklerin yanında alaşımlar yapar [2].

2.1.4 Bakır cevherleri

Bakır cevherleri, dünyanın çeşitli yerlerinde bulunmaktadır. Bakır yataklarının dağılımı çeşitlilik gösterdiğinden, dünyada bakır üretimi belirli bölgelerde yapılmaktadır. Bakır cevherlerini, nabit bakır cevherleri, sülfürlü bakır cevherleri ve oksitli bakır cevherleri olarak üç kategoriye ayırmak mümkündür.

Sülfürlü bakır cevherleri, yeryüzünde en çok rastlanılan bakır cevherleridir. Sülfürlü bakır cevherleri, yüksek tenöre sahip ise doğrudan ergitilebilir. Eğer orta ya da düşük tenörlü ise öncelikle zenginleştirilmeleri gerekir. Oksitli bakır cevherleri ise hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik olarak üretilmeye müsait fakat düşük tenörlü ise sadece hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir.

Gün geçtikçe artan taleple paralel olarak düşüş gösteren bakır cevherlerinin tenörleri, teknolojinin gelişmesi ile kolaylıkla değerlendirilebilmektedir. 1850'li yıllarda ortalama bakır cevherlerinin tenörü %20 iken, 1920'li yıllarda %1,5 ve günümüzde %0,3'lere kadar düşmüştür.

Bakır cevherlerinde en çok rastlanan gang mineralleri kuvarstır. Kuvarsın yanında kalker, dolomit ve kil gibi mineraller de en çok bulunan gang mineralleri arasındadır [3].

2.1.5 Bakır mineralleri

Doğada birçok çeşit bakır mineralleri bulunmaktadır. Dünya genelinde, bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık %50'si kalkosit, %25'i kalkopirit ve %3'ü enargittir. Oksitli mineraller %15 civarında kullanılırken, nabit bakır %7 civarında kullanılmaktadır [3]. En önemli bakır mineralleri ve ihtiva ettikleri bakır oranları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

2.1.5.1 Kalkosit

Genellikle amorf yapıda bulunan kalkosit, metalik bir görünüme sahiptir. Mavi ve yeşil renge dönüşebilmektedir. Kristalleşmiş halde çok nadir bulunur. Formülü Cu_2S 'dir [3].

2.1.5.2 Kalkopirit

Kalkopirit dünyada bulunan en yaygın bakır mineralidir. Pirinç sarısı rengindedir. Birçok bakır cevherinde bulunmaktadır. %34,6 teorik bakır içeren kalkositin, cevherde bulunma miktarı %1'in altındadır. Şekil 2.2'de kalkopirit mineralinin görünümü verilmektedir [3].



Şekil 2.2 : Kalkopirit mineralinin görünümü [9].

2.1.5.3 Enarjit

Az bulunan bir mineral olmasına rağmen dünya bakır üretiminin %3'ü enarjit ile yapılmaktadır. Bunun nedeni, içerdiği yüksek oranda arsenin de bakırla birlikte tali ürün olarak üretiminin mümkün olmasıdır. Formülü Cu_3AsS_4 'dir. Şekil 2.3'te Kırklareli-Demirköy ilçesinde çıkarılan enarjit mineralinin görünümü verilmektedir.



Şekil 2.3 : Enarjit mineralinin görünümü [10].

2.1.5.4 Azurit

Parlak mavi rengiyle dikkat çeken bir bakır mineralidir. Yeryüzünde tanımlanan 100 farklı formu vardır. Genellikle malahit minerali ile birlikte bulunur [11]. Şekil 2.4'te malahit-azurit cevherinin görünümü verilmiştir.



Şekil 2.4 : Azurit cevherinin görünümü [11].

2.1.5.5 Malahit

Malahit, oksitli bakır mineralleri arasında en çok bulunan mineraldir. Malahit cevherinin çok güzel yeşil rengi vardır. Bu nedenle bakır üretimi dışında; kuyumculukta, masa kaplamalarında, boya sektöründe pigment ve süs eşyası olarak da kullanılmaktadır [3]. Şekil 2.5'te malahit cevherinin görünümü verilmektedir.

Çizelge 2.2 : Başlıca bakır mineralleri [3].

Mineral Adı	Formülü	Cu Miktarı, %
Nabit Bakır	Cu	99,9
Kalkosit	Cu ₂ S	79,9
Kovellin	CuS	66,5
Kalkopirit	CuFeS ₂	34,6
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	55,6
Kuprit	Cu ₂ O	88,8
Tenorit	CuO	79,9
Malahit	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	57,5
Azurit	2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	55,3
Krisokol	CuSiO ₃ .2H ₂ O	36,2
Kalkantit	CuSO ₄ .5H ₂ O	25,5
Brokantit	CuSO ₄ .3Cu(OH) ₂	56,2
Atakamit	CuCl ₂ .3Cu(OH) ₂	59,5
Kronkit	CuSO ₄ .Na ₂ SO ₄ .3Cu(OH) ₂	42,8
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	48,4
Famatinit	Cu ₃ SbS ₄	43,3
Tetrahedrit	Cu ₃ SbS ₃	46,7
Tenantit	CuAs ₃	52,7



Şekil 2.5 : Malahit cevherinin görünümü [12].

2.1.6 Bakır bileşikleri

Bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 oksidasyon basamaklarında bulunur. Bakır (I) bileşiklerine küpro bileşikleri ve bakır (II) bileşiklerine küpri bileşikleri denir. Bakır (I) bileşikleri gümüş ve altın bileşikleri ile benzerlik gösterirler ve bunlardan suda çözünenler Cu^+ iyonunun Cu^{2+} ve metalik bakıra dönüşmesi sebebiyle kararlı değildirler.

Sabit bakır (I) bileşikleri; suda çözünmez, kovalent bağları içeren kristalize bileşikler ya da koordinasyon bileşikleri oluştururlar. En önemlileri suda çözünmeyen bakır (I) halojenler, bakır (I) siyanür, bakır (I) oksit ve bakır (I) sülfürdür. Halojenlerle alkali halojenür çözeltilerinde kompleks oluşturarak çözünürler. Bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Bakır (II) tuzları genel olarak suda çözünürler ve çözeltileri yeteri derecede seyreltik olmak şartı ile mavi-yeşil renktedir. Bakır (II) sülfür bileşiği suda çözünmez. Bakır (II) bileşikleri bazik ortamda ve yüksek sıcaklıklarda bir dereceye kadar oksijen ve hidroksit köprüleri oluşturarak polimerize olabilirler. Rutubetli havada bırakılan bakır metalinin rengi matlaşır ve yüzeyi yeşil renkli bazik bakır karbonat $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ oluşan koruyucu bir tabaka ile kaplanır.



Havadaki kükürt dioksit bakır metali ile birleşerek $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ olan bazik (yeşil renkli) bakır sülfatı oluşturur.



Çizelge 2.3 : Bazı Bakır Bileşikleri ve Başlıca Kullanım Alanları [5].

Adı	Yapısı	Kullanım Alanları
Bakır Sülfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tarımsal ilaçlama, Flotasyonda aktivatör, boya imalinde, antiseptik olarak kullanılmaktadır.
Bazik Kuprit Asetat	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Organik bileşiklerin üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.
Bazik Kuprik Karbonat	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Boya ve seramik, tarımsal ilaçlama hammadde
Bordo Bulamacı	$3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$	Tarımsal mücadele kullanılmaktadır.
Kuproklorür	CuCl	Kimya sanayinde katalizör Sabun ve yağ yapımında yoğunlaştırıcı
Bakır siyanür	CuCN	Galvanoplasti katalizör haşere ilacıdır.
Kuprik Klorür	CuCl_2	Boya tespit edici, altın ve gümüş tasfiyesi, civa üretiminde
Bakır Nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Galvanoplasti, Haşere ilacıdır.
Kupro Oksit	Cu_2O	Bakır tuzları üretimi seramik galvenoplastik tarımsal mücadele boyaların bozulmasına karşı.
Kuprik Oksit	CuO	Suni elyaf, seramik, katalizör

Bakır (II) oksit redresörlerden alternatif akımı doğru akıma çevirmede kullanılır. Bakır (II) oksit aynı zamanda kimya laboratuvarlarında oksitleyici olarak kullanılır. Bilinen pek çok bakır bileşiği içinde birkaç tanesinin ticari önemi vardır ve endüstride özel olarak imal edilirler. Bunlardan en önemlileri olan CuSO_4 susuz olduğu zaman beyaz renkte ve normal ticari şekli penta hidrattır. Kimyasal bileşimi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olup %25,6 oranında bakır içerir mavi renklidir halk arasında Göztaşı

olarak bilinir. Göztaşı tarım alanında çok yaygın olarak kullanılır. Bakır sülfat'ın önemli kullanma alanı da flotasyon teknolojisinde sfalerit ve diğer bazı sülfürlü mineralleri aktive etmesidir [5].

2.1.7 Bakır alaşımları

Bakır ve alaşımları büyük ölçüde endüstriyel malzeme gurubu oluşturur. Bunun nedeni, alaşımların korozyona dayanıklı olmaları sıcak ve soğukta iyi izlenebilmeleri renklerinin güzel oluşu iyi fiziksel özelliklere sahip olmaları ve elektriksel ve termal iletkenliklerinin yüksek oluşudur. Önemli bazı bakır alaşımları ve bileşimleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Önemli bakır alaşımları ve özellikleri [3].

Alaşım Adı	%Bileşim	Özellikleri	Kullanıldığı Yer
Pirinç	%63 Cu %37 Zn	Parlak sarı ve kolay işlenebilir	Boru tel süs eşyası
Bronz Tunç	%70-95 Cu %30-5 Zn	Sert ve kırılğan	Cam Reflektör kaplama
Silisyum Tunç	%98 Cu %2 Si	Tel haline gelebilme	Telgraf Telleri
Mangonin	%84 Cu %12 Mn %4 Ni	Elektriği az iletme	Direnç Telleri
Nikel Gümüşleri (Alman Gümüşü)	%10-30 Ni %20-5 Zn %1-10 Pb %0,6 Sn %0,3 Fe %0-1,5 Si %0,25-1 Mn	Beyaz Renk	Süs ve ev eşyası yapımı

Endüstriyel önemi en fazla olan alaşımlar pirinç kalay bronzları alüminyum bronzları nikel gümüşleri ve küpro-nikel alaşımlarıdır. Bakır alaşımları genel olarak işlenebilir ve döküm alaşımları olmak üzere iki esas grupta incelenirler. Alaşımlar elementlerin beraberce eritilmesinden elde edilirler ve daha sonra istenilen şekiller verilir. Safsızlık olarak bulunan elementler; Ag, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Fe, Co, Ni dir. Bunlardan bazıları amaçlı olarak da ilave edilirler. Oksijende bu sınıfa dahildir. Deoksidan olarak katılan elementlerin başında P ve Si gelir. Li, Al, Mg, Ca, Ba, Sr

ve B da bu sınıfa dahildir. Fakat bunlar ticarete az kullanılır. Elementlerin bazıları çeşitli amaçlarla da ilave edilebilir. Örneğin silisyum deoksidan olarak katıldığı gibi istenilen mekanik özellikleri taşıması içinde ilave edilebilir [3,5,7].

2.1.8 Dünya Bakır Rezervleri

Dünyadaki en yoğun bakır rezervleri, Amerika kıtasının batısı boyunca Şili, Peru, Meksika A.B.D.'de Arizona, New Mexico, Nevada, Utah ve Kanada'yı içine alan jeolojik zonda bulunur. Porfiri tipi bakır rezervleri aynı zamanda Endonezya, Papau Yeni Gine ve Filipinler gibi Pasifik halkasının güney batısı boyunca uzanır. Aynı tip cevherler içeren bir diğer kuşak Avrupa'nın güney doğusundan İran ve Pakistan'a uzanır. Afrika'daki en önemli rezervler sedimanter bakır kuşağı olarak kıtanın ortasında yer almaktadır [13].

US Geological Survey'in 2011 yılında yaptığı çalışmalara göre dünyada görünür bakır cevher rezervlerinin bakır içeriği 680×10^6 ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervlerin ise yarısının işletilebilir rezerv olduğu kabul edilmektedir [14].

Çizelge 2.5 : Dünya bakır üretim ve rezervlerin dağılımı [14].

Ülke	Bakır Üretimi		Rezervler
	2011	2012	
A.B.D.	1100	1150	39000
Avustralya	958	970	86000
Kanada	566	530	10000
Şili	5260	5370	190000
Çin	1310	1500	30000
Kongo	520	580	20000
Endonezya	543	430	28000
Kazakistan	417	420	7000
Meksika	443	500	38000
Peru	1240	1240	76000
Polonya	427	430	26000
Rusya	713	720	30000
Zambiya	668	675	20000
Diğer Ülkeler	1970	2100	80000
Dünya Toplamı	16100	17000	680000

2.1.8 Türkiye'deki bakır maden yatakları

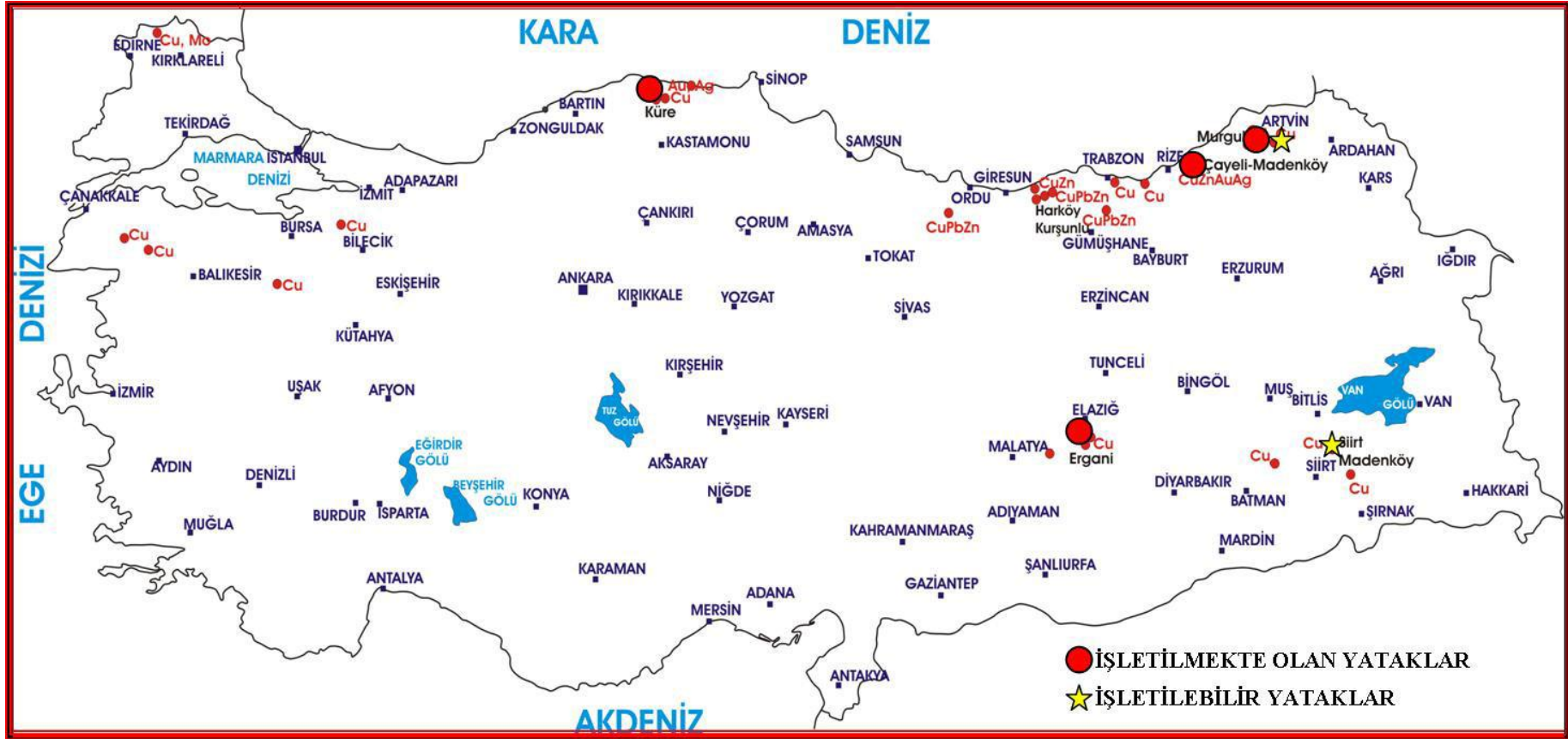
Türkiye'nin önemli bakır rezervleri Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'nde bulunmaktadır. Bilinen en önemli bakır yatakları Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre'dir. Türkiye görünür bakır rezervi, 2000 yılı itibariyle bakır metali içeriği olarak 1.697.204 tondur.

Cumhuriyet Dönemi'nde 1937 yılına kadar üretim hiç yapılmamıştır. Türkiye'de ilk olarak 1937 yılında Kuvarshan Bakır İşletmesi, 1939 yılında ise Ergani Bakır İşletmesi'nde Etibank tarafından tekrar üretime geçilerek ilk blister bakır üretilmiştir. Bugün, ülkemizde yıllık ortalama 60.000 ton bakır cevheri üretilmekte olup, dünya bakır üretimindeki payı sadece %0,43 düzeyindedir. Ülkemizde üretilen bakır konsantrelerinin yarısına yakın miktarı ülkemizin tek izabe tesisi olan Samsun izabe tesisinde işlenmektedir [14].

Türkiye de bulunan bakır yataklarının sınıflandırılması şu şekildedir:

- Porfiri bakır yatakları,
- Masif sülfür yatakları
- Hidrotermal damarlar ve kontakmetasomatik yataklar.

Bu yataklardan porfiri bakır yatakları ülkemizde işletilebilecek düzeyde değildir. Ülkemizde bulunan masif sülfür bakır yataklarının en önemlileri ise Artvin-Murgul, Rize-Çayeli-Madenköy, Giresun-Espiye-Lahanos, Elazığ-Ergani, Siirt-Sirvan-Madenköy ve Kastamonu-Küre dir. Hidrometal ve kontakmetasomatik tip yataklar ise ülkemizde sayıca çok bulunmalarına rağmen, rezervleri düşüktür [8].



Şekil 2.6 : Türkiye'nin bakır yatakları [15].

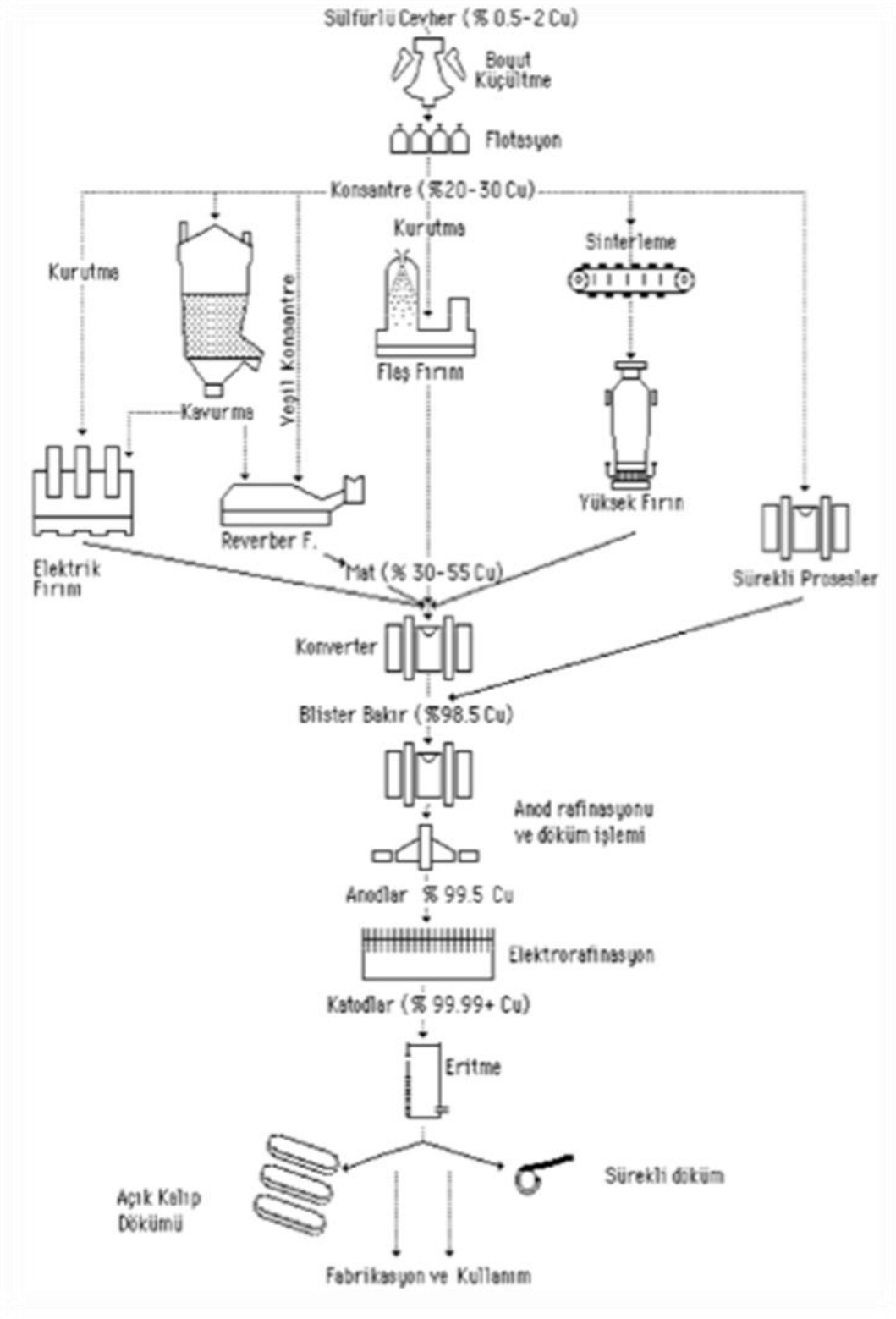
2.2 Bakır Üretimi

Bakır üretim metotları, hammadde olarak kullanılan cevherin özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Genellikle sülfürlü bakır cevherleri için pirometalurjik yöntemler kullanılırken, oksitli bakır cevherleri için ise hidrometalurjik yöntemler kullanılır. Bazen bu iki yöntemi kapsayan bileşik yöntemler de uygulanabilir.

Doğada bulunan bakır cevherleri esasen bakır minerallerinin yanı sıra gang minerallerini de içerirler. Bu cevherlerin pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerle işlenebilmeleri için yapılacak ilk iş cevher hazırlama ve zenginleştirme teknikleriyle gang minerallerini uzaklaştırıp, cevherin tenörünü yükseltmektir. Bakır üretimi için uygulanan pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin her ikisinde uygulanabilen ön zenginleştirme işlemleri birbirine benzerlik gösterir. Bu bölümde yaygın olarak kullanılan üretim metotları özetlenmeye çalışılmıştır [16].

2.2.1 Pirometalurjik üretim yöntemleri

Günümüzde bakır üretiminin çoğunluğu pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Pirometalurjik yöntemlerle üretimde temel olan, cevheri fırında cüruf yapıcılarla birlikte ergitip, önce bakırca zengin bir mat fazı üretip cürufu dışarı almak, sonra bu mat fazından bakırı havanın oksijeni ile yükseltgeyerek %98-%99 saflıkta blister bakır üretmektir. Ergitme işlemlerine geçmeden önce, cevher veya konsantre ya önce fazla kükürdünün atılması için kavrulmakta yada sinterlenmektedir. Kavrulan malzeme ile birlikte flotasyon konsantresi, reverber fırında ergitilmektedir. Ergitme işlemi sırasında bakır mat fazında toplanmaktadır. Reverberden ergimiş olarak gelen mat, konverterlerde yükseltgeyici bir işlemle blister bakır haline dönüştürülmekte, blister bakır ise önce ateşte arıtma ve daha sonra elektrolitik saflaştırma işlemlerine tabi tutularak rafine bakır elde edilmektedir [17,18]. Pirometalurjik bakır üretiminin genelleştirilmiş bir akım şeması Şekil 2.7 'de görülmektedir.



Şekil 2.7 : Pirometalurjik bakır üretimi akım şeması [16].

2.2.2 Hidrometalurjik üretim yöntemleri

Hidrometalurji, sulu ortamlarda yapılan çeşitli metalurjik işlemleri kapsar. Bu üretim metodu karbonatlı ve oksitlenmiş cevherlere uygulanır. Bunun yanı sıra

hidrometalurjik üretim yöntemleri bazı hallerde pirometalurjik üretim yöntemlerine alternatif olarak da kullanılır [19].

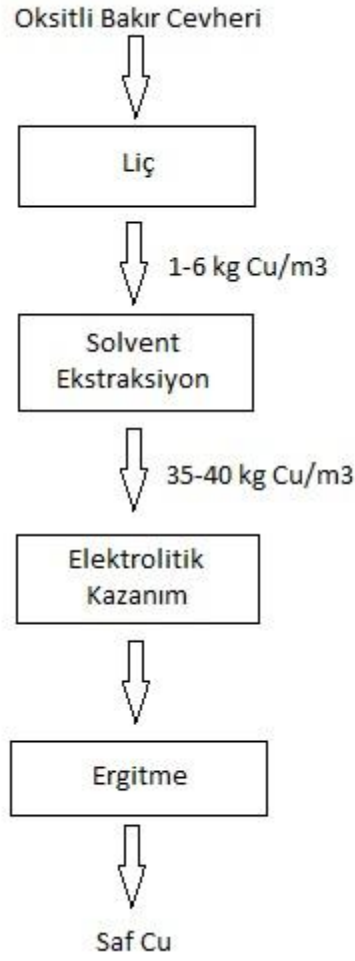
Önceleri bakır üretiminin çok az bir kısmı hidrometalurjik yöntemlerle yapılıyordu, sonraları çeşitli nedenlerden ötürü hidrometalurjik yöntemler daha sık kullanılır oldular. Sülfürlü cevherlerin nitel ve nicel olarak azalması oksitli bakır cevherlerine olan ilgiyi arttırmıştır. Gittikçe düşen cevher tenörleriyle birlikte cevherlerin muhteva ettiği gang minerallerinin artması pirometalurjik proseslerde kullanılan enerji miktarını çok yükseltmiştir. Bu nedenlerin dışında, oksitli cevherlerinde pirometalurjik olarak işlenebilmeleri teknik açıdan mümkün değildir. Hidrometalurjik yöntemlerde gerekli olan bazı kimyasalların çok ucuz olması ve tesisin cevherin çıktığı yere kolayca kurulabilir olması da hidrometalurjiye olan ilginin artmasını sebep olmuşlardır [3].

Dünya bakır üretiminin yaklaşık %15-20'si hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla, birincil ve ikincil bakır mineralleri yanında bakır ve bakır alaşımları da değerlendirilmektedir. Oksitli bakır mineralleri asidik ortamda kolaylıkla çözüldükleri için yükseltgen olmayan bir ortamda bile kolaylıkla çözültüye alınabilirken, sülfürlü ve metalik formdaki bakırın çözültüye alınabilmesi için mutlaka yükseltgen bir ortama gereksinim duyulmaktadır. Bakır liçine yönelik uygulamalarda; oksijen, demir (III) tuzları, bakır (II) tuzları, bakteriler ve anodik oksidasyondan doğrudan ve/veya dolaylı olarak yararlanılmaktadır [18].

Avantajlı taraflarının yanında hidrometalurjik bakır üretim yöntemlerinin dezavantajları da bulunmaktadır.

Kimyasal madde sarfiyatı fazla olduğundan kimyasal maddelerin rejenerasyonunu sağlamak ve tekrar kullanılması ekonomik açıdan zorunludur. Kimyasalları rejener etmek çok büyük önem sarfeder. Bir çok cevherin doğrudan doğruya çözülmeye uygun olmaması da ön hazırlık işlemlerini zorunlu kılar. Bu zorunluluk da maliyeti yukarıya çekmektedir [1].

Günümüzde genel olarak, hidrometalurjik bakır üretimi üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Bunlar; liç, solvent-ekstraksiyon ve elektrolitik kazanımdır [3].



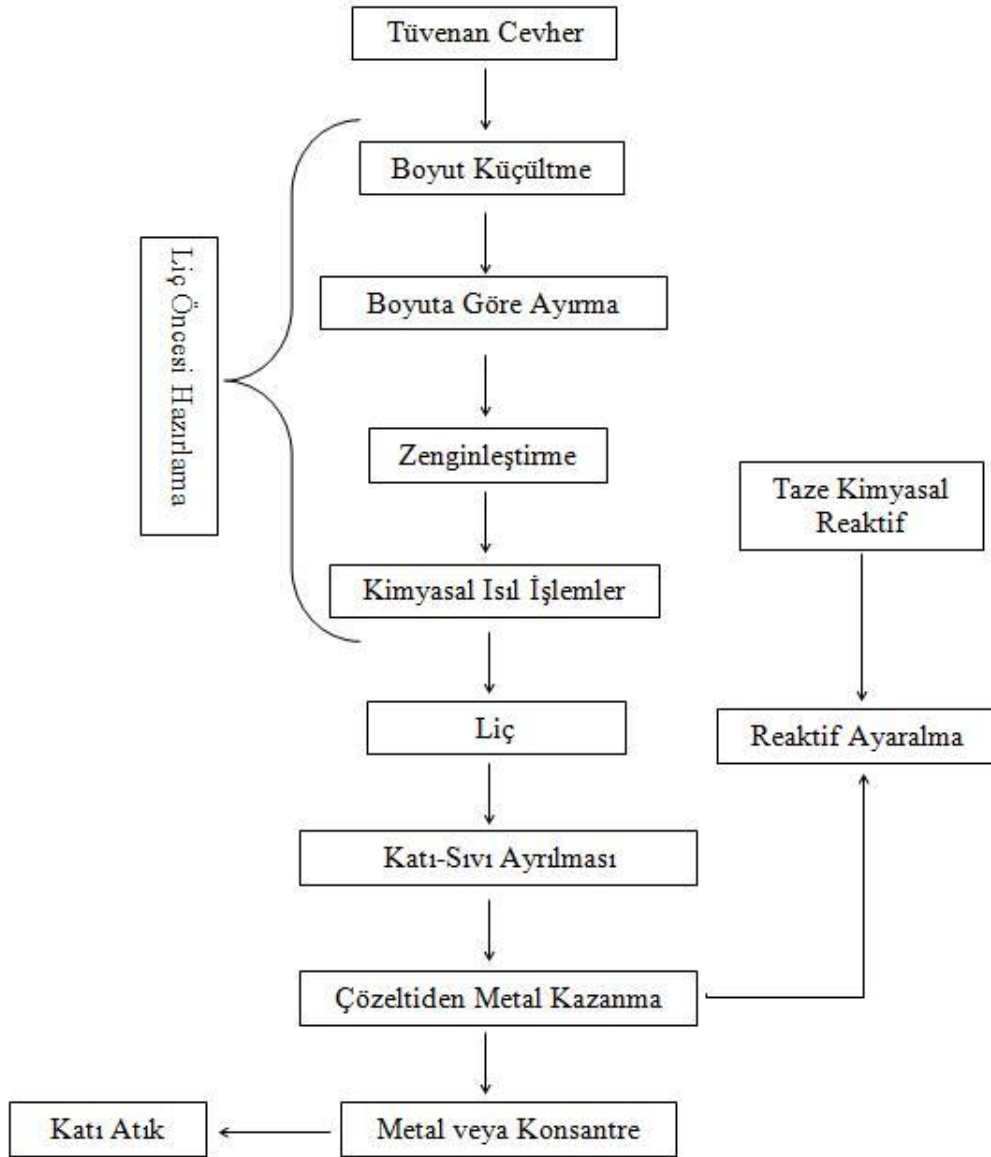
Şekil 2.8 : Hidrometalurjik bakır üretim diyagramı [3].

2.2.2.1 Liç

Hidrometalurjik bakır üretim metotlarının anlaşılabilmesi için öncelikle hidrometalurjik üretimin temel aşaması olan liç işlemi hakkında bilgi sahibi olmak gerekir [19].

Hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretiminin cevher hazırlama işlemlerinden sonraki ilk proses, liç metotudur [3]. Bu işlem bir cevher, konsantre veya cürufun değerli metal içeriğini çözeltilmeye almak veya tam tersi olarak katıda bırakmak amacı ile uygun bir reaktifle reaksiyona sokulmasını gerektirir. Ham maddeler içerisindeki minerallerin yapısında bulunan ve ekonomik değer taşıyan metaller bir çözücü sıvı ile seçimli olarak çözeltilmeye alınır ve katının çözünmesi sağlanır. Ancak çoğu durumlarda reaksiyon ortamında çözülmüş gazlar bulunabilmektedir. Bu durumda sistem katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç ayrı fazdan oluşur. Liç işleminde kullanılan

çözücüler su, asit, tuz, baz vs. olabilir [19, 20].

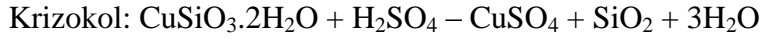
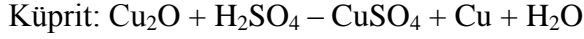
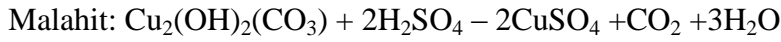


Şekil 2.9 : Liç işlemi genel akım şeması [21].

Liç reaktifinin seçimi aşağıdaki kriterlere göre farklılık gösterebilmektedir.

- Cevherin kimyasal ve fiziksel karakteri
- Kullanılacak reaktifin maliyeti
- Kullanılacak reaktifin korozyon yapabilme özelliği
- Çözeltiye alınması istenen elemente karşı reaktifin seçici olma özelliği

Bazı oksitli bakır minerallerinin sülfürik asit yardımıyla yaptığı liç reaksiyonları aşağıdaki gibidir [3]:



Liç proseslerinin uygulanış biçimlerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.6'da görülmektedir. Kullanılacak liç yönteminin seçimi, önemli ölçüde cevherin tenörüne bağlı olup, seçilen liç yöntemine göre işlem süresi de büyük farklılıklar arz etmektedir [19].

Çizelge 2.6 : Hidrometalurjik Üretim Yöntemleri [22].

Liç Yöntemleri	Tane büyüklüğü	Süre	İşlem Maliyeti
Karıştırmalı pülp liçi-basınç liçi	<0,5mm	Gün	Yüksek
Perkolasyon veya tank liçi	<10mm	Hafta	Yüksek
Hazırlıklı yığın liçi	Kırılmış cevher	Ay	Düşük
Hazırlıksız yığın liçi	İşlenmemiş cevher	Yıl	Düşük
Yerinde liç	Patlatma ile gevşetilmiş	Yıllar	Düşük

Yığın liçi

Yığın liçi endüstride en çok uygulama alanı bulan liç türüdür. Geçirimsiz bir zemin (asfalt, plastik, beton, kil vb.) üzerinde hazırlanmış bir yığın üzerine boru ağı, çözücü havuzu veya fiskiyeleme sistemleri ile çözücü gönderilerek değerli bileşenin arazide kalmasına yönelik uygulamalardır [23]. Yığın liçi yapan bir bakır tesisinin görünümü Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 : Bakır cevherine yığın liçi yapan bir tesisin görünümü [24].

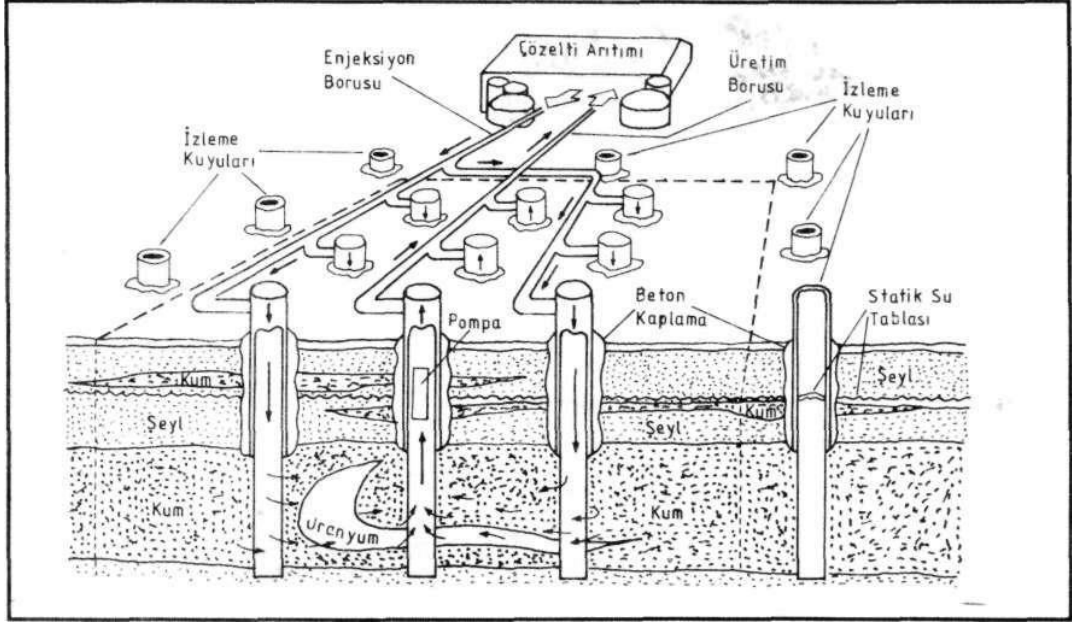
Endüstriyel anlamda yığın liçi yapabilmek için dikkat edilmesi gereken şunlardır [25]:

- Yığılan cevher üzerinde liç işlemine uygun düzlüklerin bulunması,
- Cevher yığınlarının üzerinden sülfürik asit-su çözeltisinin akıtılması için genellikle polimerden yapılan bir boru sisteminin geliştirilmesi,
- Akan çözeltinin engellere takılmadan kolaylıkla yukardan aşağıya doğru akması için gereken ortamın sağlanması,
- Yığınların altından çözeltilerin rahat toplanabilmesi için eğimli bir platformun inşası,
- Toplanan çözeltinin yığınlarının yakınında depolanması için tankların kurulması,
- Elde edilen çözeltilerin solvent ekstraksiyon ve sonrasında elektrolitik kazanım işlemlerine gönderilebilmesi için hazırlanacak bir sistemin varlığı,
- Elektrolitik kazanımdan geriye kalan asitli çözeltinin tekrar tekrar kullanılabilmesine olanak sağlayacak sistemin varlığıdır.

Yerinde liç

Yerinde liç, taşıma ve maden işletme giderlerini karşılayamayacak kadar düşük tenöre sahip bakır yataklarında uygulanır. Cevher, direct olarak çözücü reaktifle maden ocağında temas ettirilmektedir [13]. Bu işlem çizelge 2.6'da görüldüğü gibi yıl veya yıllar alabilmektedir.

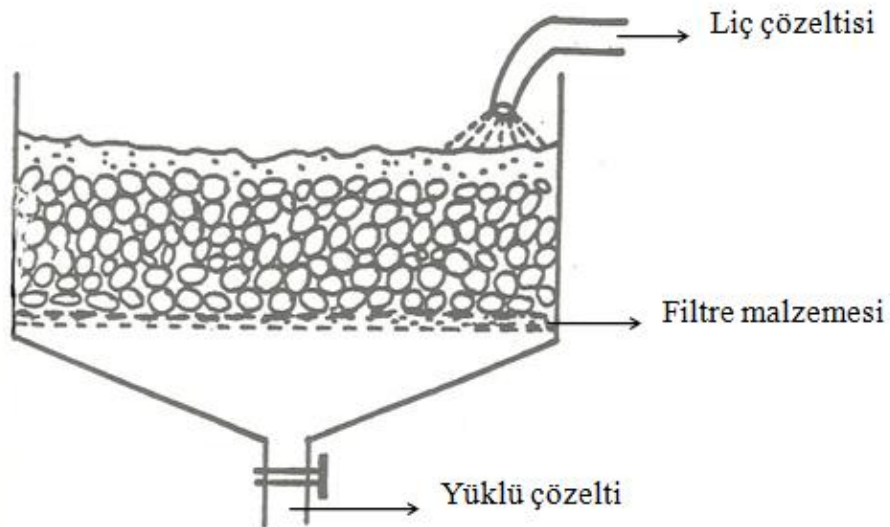
Yerinde liç, yeraltı bakır ocaklarının göçükler sonucu çatlamış olan bölgelerinde, rutubet ve hava ile teması sonucunda oksitlenen cevherlere uygulanır. Cevher bulunduğu yerde parçalanır ve liç işlemine tabi tutulur. Yatağın geçirgen olmayan bir tabaka ile etrafının sarılması şarttır. Genellikle seyreltik sülfürik asitle liç edilir. Geçirgen olmayan tabaka sayesinde çözeltinin yeraltı sularına karışması engellenir [3,13]. Şekil 2.11'de yeraltı uranyum cevheri için yerinde liç uygulaması görülmektedir.



Şekil 2.11 : Yeraltı uranyum cevheri için yerinde liç uygulaması [26].

Süzülme liçi

Bu liç işlemi, tabanı geçirgen malzeme ile kaplanmış tanklarda yapılır. Bu tanklar genelde prizmatik şekildedirler. 1cm'ye kadar öğütülmüş olan ve %1-2 bakır içeriğine sahip olan cevhere, liç reaktifinin ilavesi ile liç işlemi gerçekleştirilir. Birbirine seri halde bulunan tankların ebatları, kullanılacak cevherin tonuna göre değişiklik gösterir [13]. Tankın tabanındaki geçirimli malzeme filter görevi üstlenir [3].



Şekil 2.12 : Süzülme liçi [27].

2.2.2.2 Solvent ekstraksiyon

Liç uygulamasından sonar elde edilen çözeltinin bakır konsantrasyonu, elektrolitik kazanım için yetersiz kalmaktadır. Bunun dışında liç çözeltisinde birçok empirütede yer almaktadır [3].

Solvent ekstraksiyon metodu, bir kimyasal maddeyi yanındaki istenmeyen empüritelere ayırarak saflaştırmak amacıyla yapılan bir işlemdir. Solvent ekstraksiyon uygulamaları ilk kez Uranyum ile başlamıştır [1].

Solvent ekstraksiyon yönteminin avantajları:

- Düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde ekonomiktir.
- Tesis, cevherin yakınlarında kısa sürede kurulabilir ve rezervin bitmesi durumunda başka bir yere nakledilebilir.
- Çevre ve atmosfer kirlenmesi yok denilecek kadar azdır.

Solvent ekstraksiyonu işlemlerinde;

Besleme çözeltisi ve solvent genellikle ters akım prensibine göre karıştırılarak kondaktöre beslenir. Kondaktörde kazanmak istediğimiz metal, çözeltiden organik faza geçer. Bir süre dinlendirildikten sonar yoğunluk farkından dolayı organik faz ile rafinat ayrılır ve rafinat uzaklaştırılır. Yüklenmiş solvent ise sıyırma safhasına giderek burda uygun sulu çözelti yardımıyla metal, organik fazdan ayrılır. Sonuç olarak yüksek konsantreli metal çözeltisi üretilir.

Solvent ekstraksiyonda kullanılacak kimyasalların özellikleri şunlardır [1];

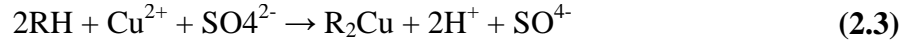
- Organik faza geçecek olan metal seçimli olmalıdır.
- Suda çözünürlüğü düşük olmalıdır.
- Kolay ayrılabilmelidir.
- Uçucu, parlayıcı ve yanıcı olmamalıdır.
- Metal yükleme kapasitesi büyük olmalıdır.
- Tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olmalıdır.
- İyi bir ekstraksiyon kinetiğine sahip olmalıdır.
- Ucuz olmalıdır.

Solvent ekstraksiyonda kullanılan bazı kimyasallar Çizelge 2.7'de verilmektedir.

Çizelge 2.7 : Solvent ekstraksiyonda kullanılan kimyasallar [1].

Grup	Bileşim
Alifatik hidrokarbonlar	n-Hexan, Kerosen, Nafta
Aromatik hidrokarbonlar	Benzen, Toluen, (O, P, M) Xylen
Hidroaromatikler	Cyclo-hexan
Hidrokarbonlar yerine kullanılan kimyasallar	Kloroform, Karbontetraklorür, Karbondisülfid

Solvent ekstraksiyon prosesinde bakır iyonları, liç sonrası elde edilen çözeltiden organik faza aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar ile geçmektedir [3]:



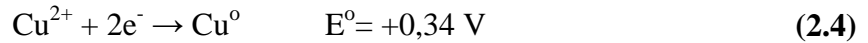
2.2.2.3 Elektrolitik kazanım

Liç işlemi ile çözeltiliye alınan bakır iyonları, solvent reaksiyon ile zenginleştirilerek elektrolitik bakır kazanımına uygun hale getirilir. Genel anlamda elektrolitik kazanım için gerekli olanlar şunlardır:

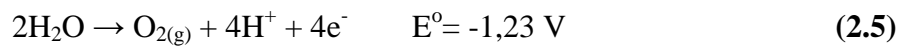
- Daldırılmış bir metal katot ve tepkimeye girmeyecek bir anot,
- Anot ve katot arasında uygulanacak bir elektrik potansiyeli,
- Metalik bakırın, katotu kaplamasının sağlanmasıdır.

Uygulamalarda genellikle kurşun anot, katot olarak ise paslanmaz çelik kullanılmaktadır. Bir miktar bekledikten sonra paslanmaz çelik katodun üstüne metalik bakır kaplandığı görülür. Bu bakır sıyırılarak proses tamamlanmış olur. Her yıl yaklaşık 2,5 ton bakır elektrolitik kazanım sonunda üretilir.

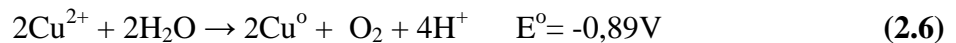
Katot reaksiyonu;



Anot reaksiyonu;



Bu iki reaksiyonun birleşiminde genel elektrolitik kazanım reaksiyonu ise şöyledir:



Proses sonucunda ortaya çıkan ürünler şöyledir:

- Katot üzerinde toplanan saf bakır
- Anotta oluşan oksijen gazı
- Çözelti içersinde tazelenmiş sülfürik asit

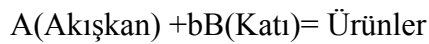
Katotta toplanan bakır sıyrılır, yıkanır ve kullanıma hazır hale gelir. Oluşan oksijen gazı atmosfere verilir. Tazelenmiş sülfürik asit ise daha önceki proseslerde kullanılmak üzere geriye gönderilir [3].

2.3 Çözünme Mekanizmaları

Liç olayı heterojen bir prostedir. Sıvı bir liç reaktifi ve katıdan oluşur. Liç olayı esnasında, katı madde bünyesinde bulunan reaktanlar çözünerek sıvı faza taşınır. Bu nedenle liç kinetiği incelemeleri esnasında genellikle heterojen faz reaksiyonların değerlendirilmesinde kullanılan kinetik modellere başvurulur. Burada katının önemli olan özellikleri, katının partikül boyutu ve şeklidir. Örnek olarak çok küçük partiküllerden oluşan bir katı düşük katı/sıvı oranlarında liçi için ortamı tamamen homojen bir sıvı gibi kabul etmek ve homojen reaksiyon modelleri uygulamak mümkündür. Fakat, bu durum basitleştirme olarak kabul edilir. Liç prosesleri genellikle heterojen faz reaksiyon modelleriyle açıklanırlar.

Heterojen faz reaksiyonlarının açıklanması için yaygın olarak kullanılan iki temel model vardır. Bunlar, Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül Modelleridir.

Akışkan bir reaktan ile katı bir reaktan arasındaki heterojen faz reaksiyonu aşağıdaki şekilde basitçe gösterilebilir [23].

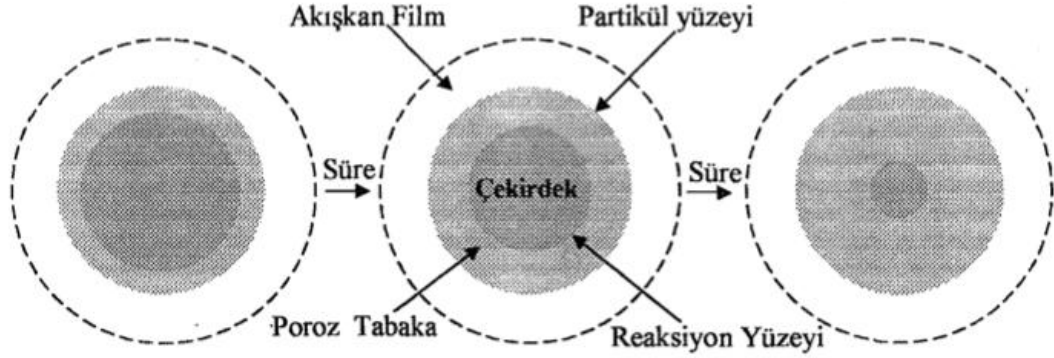


Böyle bir reaksiyon meydana gelirken küçülen çekirdek ve küçülen partikül modelleri Şekil 2.13 ve 2.14'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi küçülen çekirdek modelinde zamanla, dönüşen reaktan kesri artarken partikülün boyutunda değişim gözlenmemektedir. Bu modelde reaksiyona giren katı madde bünyesindeki reaktanın yer aldığı çekirdeğin zamanla küçülmesi söz konusuysen , katı bünyesinde yer alan reaksiyona girmemiş veya reaksiyon ürünlerinde bulduğu poroz tabakanın artan süreyle dahada kalınlaşması söz konusudur. Bundan dolayı kütle transferi için iki faz

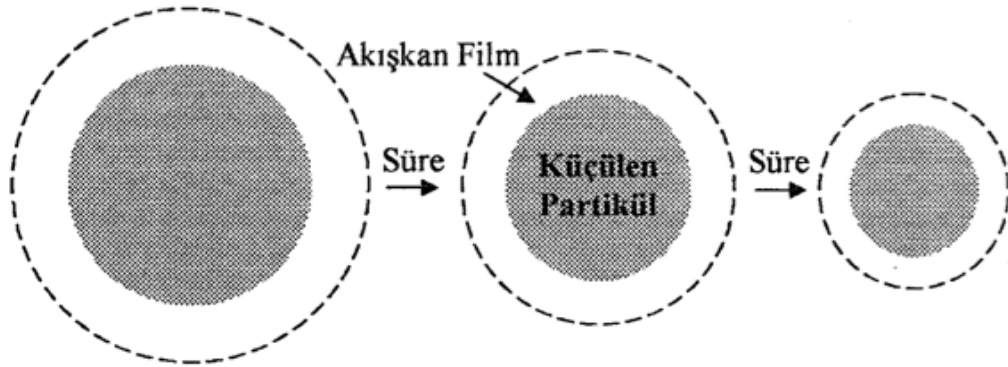
arasında iki direncin varlığından söz edilmesi mümkündür. Bunlardan biri dışta oluşan tabaka boyunca akışkan reaktanın difüzyonuna gösterilen direnç ve diğeri ise akışkan ile katı maddedeki reaktanın reaksiyonuna gösterilen dirençtir. Bu kademelerden hangisi en yavaş ise reaksiyonun kinetiğini o belirlemektedir. Bu modelde liçin reaksiyon kontrollü olması durumunda geçerli olan denklem;

$$t/\tau = 1-(1-X)^{1/3} \quad (2.7)$$

şeklinde olup, t , liç süresi, X ise 0 ve 1 arasında olmak üzere dönüşüm kesrini veya reaksiyonun ilerleme derecesini gösterir. τ ise dönüşümün tamamlanması için gerekli zamanı temsil eder [23].



Şekil 2.13 : Küçülen çekirdek modeli [13].



Şekil 2.14 : Küçülen partikül modeli [13].

Küçülen çekirdek modelindeki difüzyon kontrollü durum için önerilen eşitlik ise aşağıdaki gibidir:

$$t/\tau = 1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad (2.8)$$

Şekil 2.14'de görüldüğü üzere küçülen partikül modelinde ise ilerleyen reaksiyon zamanına bağlı olarak dönüşen reaktan kesrindeki bir artışın yanında, partikülün boyutunda sürekli olarak bir azalmanın meydana gelmesi söz konusudur. Dolayısıyla buradaki kütle transferi için direnç teşkil edecek iki husus, katı partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film boyunca difüzyon ve yüzey reaksiyonlarıdır. Bu modelde de reaksiyon kontrollü durum için eşitlik aynı olup, film difüzyonu için geçerli olan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$t/\tau = 1-(1-X)^{2/3} \quad (2.9)$$

Bu eşitlikleri daha basit hale getirmek için $1/\tau$ ifadeleri yerine, k görünür hız sabiti kullanılmaktadır. Böylece elde edilen deneysel verilerden, liç süresiyle eşitliklerin sağ taraflarının lineer ilişkilerinden faydalanarak hangi modelin uygun olduğu ve hız sabitlerinin saptanması mümkündür.

Yukarıda bahsedilen heterojen faz reaksiyon modelleri, hidrometalurjik yöntemlerle cevherlerden, konsantrelerden ve artıklardan metallerin ekstraksiyonu amacıyla uygulanan liç çalışmalarına sıklıkla uygulanmıştır [23].

2.4 Daha Önceden Yapılan Çalışmalar

Aktaş'ın (2011) yapmış olduğu “ Oksitli bakır cevherlerinden bakır kazanımı” isimli çalışmasında; %4,35 Cu ve %6 Fe içeren malahit cevherinin ortalama tane boyutunu 100 µm altına indirerek sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutmuşlar ve liç koşullarını optimize etmeye çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda asit miktarı, süre, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı parametrelerinin optimizasyonu için çalışmalarda bulunulmuş ve sonuç olarak 1 saatlik liç süresi, 0,3M asit konsantrasyonu ve 1/5 katı-sıvı oranlarında yaklaşık olarak %90 verimle bir bakır kazanımı gerçekleştirilmiştir [3].

Gülezi'nin (2010) yapmış olduğu “Malahit cevherinin amonyum asetat çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi” isimli çalışmasında ise; %5,20 Cu ve %6,87 Fe içeren malahit cevherini amonyum asetat ile liç işlemine tabi tutmuş ve

liç kinetiği çıkarılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan asit miktarı, süre, sıcaklık, katı-sıvı oranı, tane boyutu ve karıştırma hızı parametreleri incelenmiştir. Sonuç olarak yapılan çalışmanın difüzyon kontrollü olduğu görülmüştür. [1].

Aktaş'ın (2008) yapmış olduğu “ Malahit mineralinin amonyum nitrat çözeltileri ile liç edilmesi ve liçing kinetiğinin incelenmesi” isimli çalışmasında ise; %10,55 Cu ve %8,43 Fe içeren malahit cevherini amonyum nitrat ile liç işlemine tabi tutmuş ve liç kinetiği çıkarılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan amonyum nitrat miktarı, süre, sıcaklık, katı-sıvı oranı, tane boyutu ve karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmada, çözünme kinetiğinin matematiksel metodu; $t/t^* = 1 - 3(I-x)^{(2/3)} + 2(I-x)$ ve aktivasyon enerjisi 53,68 kJ/mol gibi düşük bir değer olarak hesaplanmıştır. Bu değer düşüklüğü ile liç kinetiğinin difüzyon kontrollü olduğu görülmüştür [28].

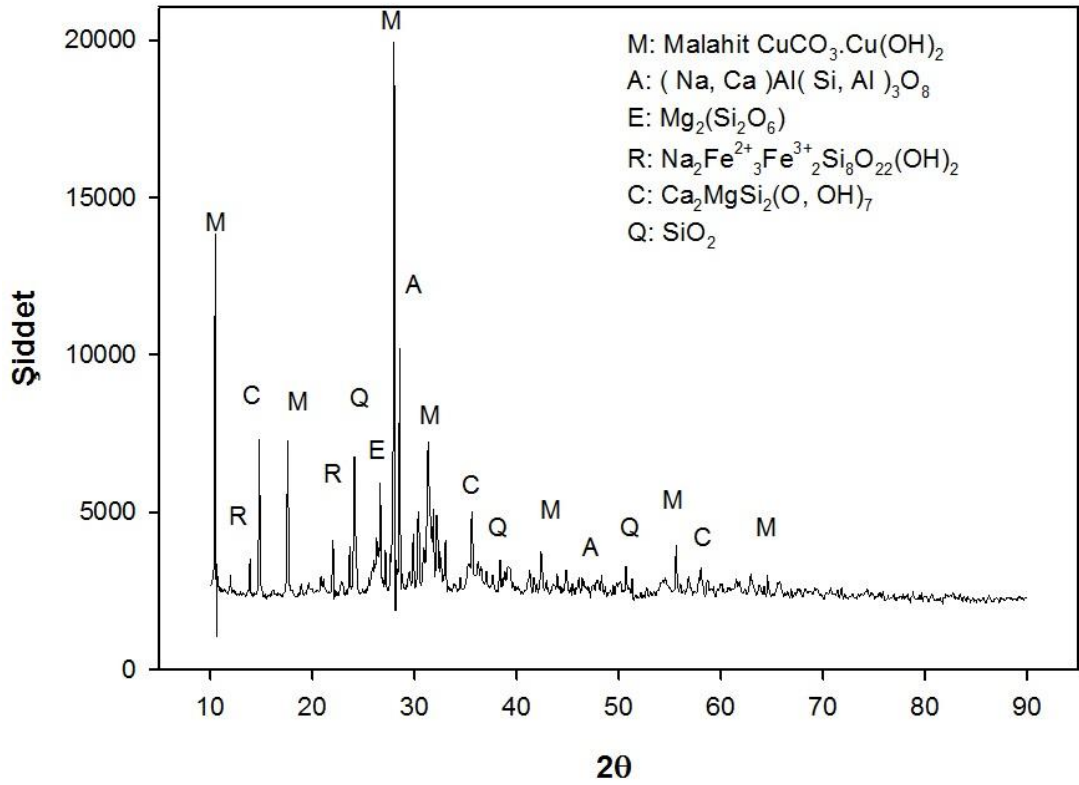
Bingöl ve arkadaşlarının (2003) yapmış oldukları “Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid” isimli çalışmasında; %28 Cu ve %15 Fe içeren malahit cevherinin sülfürik asit ile liçine süre, karıştırma hızı ve asit miktarının etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda liç işleminin çok çabuk gerçekleştiği ve ilk 15 dakika içerisinde %85 bakır kazanımı elde edildiği görülmektedir. Çözünme kinetiğinin matematiksel metodu; $y = a \ln(x) + b$ gibi bir matematiksel metot ile ifade edilmiş ve aktivasyon enerjisinin 1,3 kJ/mol gibi çok düşük bir değer olarak hesaplanmıştır [29].

Quast ve arkadaşlarının (t.y.) yapmış oldukları “Kinetics of copper leaching from two South Australian ores” isimli çalışmasında; Avustralya'dan çıkarılmış 2 farklı malahit cevherinin sülfürik asit ile liç edilmesi ve çözünme kinetiği incelenmiştir . Yapılan deneysel çalışmalarda %89 bakır kazanımı görülmektedir. Çözünme kinetiğinin matematiksel metodu Bingöl ve arkadaşlarına atıfta bulunularak; $y = a \ln(x) + b$ gibi bir matematiksel metot ile ifade edilmiştir [30].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler

Yapılan deneylerde, malahit esaslı oksitli bakır cevherleri kullanılmıştır. Kullanılan cevhere ait X-Işınları difraksiyonu (XRD) Şekil 3.1’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere cevherin ana yapısını malahit, kuvars, albit, ensitit, ribekint ve sebolit oluşturmaktadır. Çizelge 3.1’de malahit cevherinin kimyasal bileşimi verilmiştir. Cevherin kimyasal bileşimi yaş yöntemle Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cevherin kızdırma kaybı deneyi, platin kroze içerisinde 1000°C ve 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.



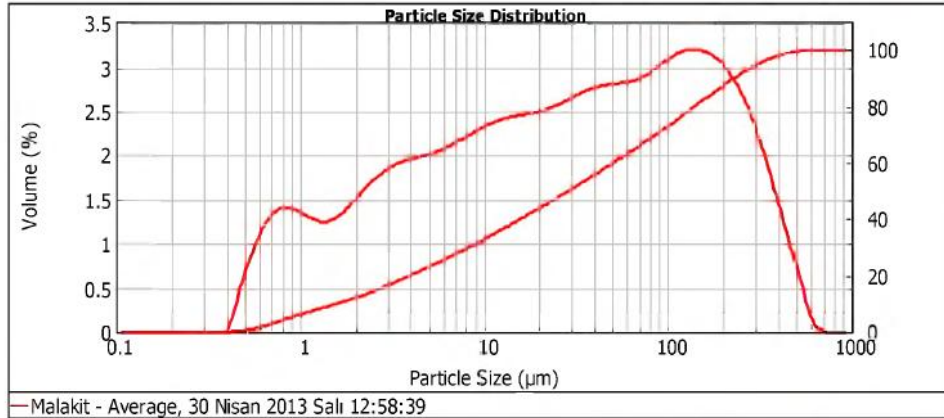
Şekil 3.1 : Deneylerde kullanılan oksitli bakır cevherinin XRD paterni.

Yapılan liç deneylerinde, %96-98'lik sülfürik asit kullanılmıştır. Kristal üretimi öncesinde empirite gidermek için %35'lik saflıkta H₂O₂ ve 5 M NaOH kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 : Deneylerde kullanılan oksitli bakır cevherlerinin kantitatif analiz sonuçları.

Malahit Cevheri	%
Cu	21,45
Fe	5,04
SiO ₂	23,49
CaO	7,53
MgO	4,49
Al ₂ O ₃	5,57
Au	0,0001
Ag	0,017
K.K.	25,41

Concentration: 0.0032 %Vol	Span : 7.927	Uniformity: 2.38	Result units: Volume
Specific Surface Area: 1.17 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 5.120 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 78.480 um	
d(0.1): 1.617 um	d(0.5): 29.265 um	d(0.9): 233.588 um	



Şekil 3.2 : Deneylerde kullanılan öğütülmüş cevherin tane boyut dağılımı.

Liç deneylerinde kullanılmak üzere halkalı değirmende öğütülen malahit mineralinin tane boyut dağılımı grafiği Şekil 3.2'de verilmiştir. Grafiğin yardımı ile ortalama tane boyutu 29,265 µm olarak hesaplanmıştır.

3.2 Deneysel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

Cevher hazırlama işlemleri esnasında çeneli kırıcılar yardımıyla kırılmış cevher, Siebtechnik, Scheibenschwingmühle model halkalı öğütücü kullanılarak uygun tane boyutuna indirilmiştir. Öğütülen tozların tane boyut dağılımı Şekil 3.3'de görülen Malvern Instruments Mastersizer 2000 lazer tane boyut ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 3.3 : Toz boyut analiz cihazı.

Tane boyutu analizi, destile su ortamında yapılmıştır. Tane boyut dağılımı analizine başlamadan önce tozlardaki topaklamayı engellemek için Bandalin Sonorex marka ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilmişlerdir. Bütün ölçümlerde üç ölçüm alındıktan sonra ortalama tane boyut değerleri sonuç olarak alınmıştır.

Cevher karakterizasyonu için; PANalytical, ExpertPro model X-Işınları difraktometresi (XRD), Perkin Elmer, Aanalyst 800 model onar absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılmıştır. Malahit cevherinin karakterizasyonunda kullanılan XRD cihazı Şekil 3.4'te verilmiştir. Liç deneylerine başlamadan ona cevher Hereaus marka etüv fırının da kurutulmuştur. Daha sonra liç deneyleri 250 mL'lik bor esaslı beherde, sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü Dragon marka manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı da gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinin elde edilen çözeltinin katı/sıvı ayrımı nuçe erleni kullanılarak vakum altında süzülerek ayrılmıştır.



Şekil 3.4 : Kullanılan XRD cihazı.

Deneyler sonunda elde edilen 5 sulu bakır sülfat tuzlarının termal gravimetrik analizleri (TGA) Perkin Elmer, Diamond TG/DTA model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 3.5’te verilmiştir.

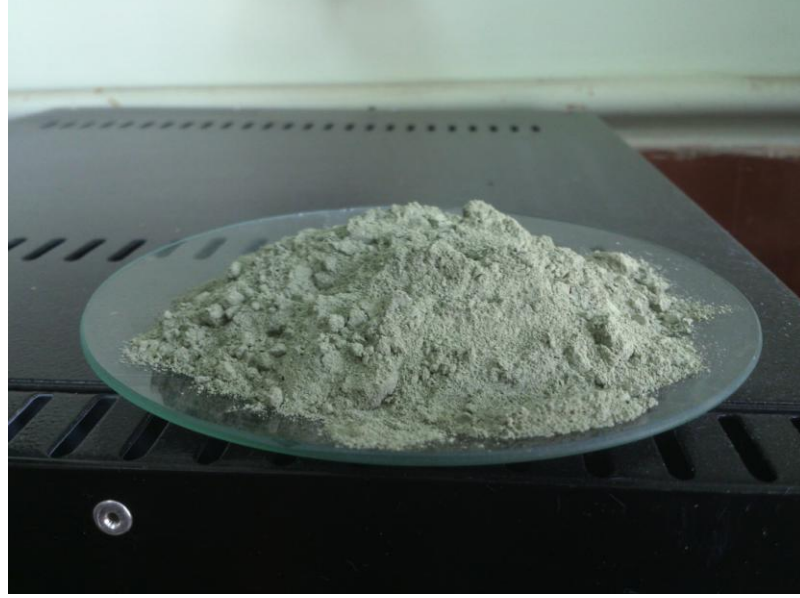


Şekil 3.5 : Analizlerde kullanılan TG/DTA cihazı.

3.3 Deneylerin Yapılışı

3.3.1 Liç Deneyleri

İTÜ, Kimya-Metalurji fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Üretim laboratuvarlarında bulunan halkalı değirmen ile öğütülmüş tozlar, liç deneylerinde kullanılmıştır. Halkalı değirmende öğütülmüş toz halindeki cevherin görünümü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 : Deneylerde kullanılan cevher.

Liç deneyleri, 250ml'lik beherler içersinde, manyetik karıştırıcılar yardımı ile yapılmıştır. Katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, çözümlendirme süresi ve sıcaklık gibi parametreler göz önünde bulundurularak yapılan liç deneylerinden sonra filtrasyon işlemi ile katı-sıvı ayırımı yapılmış ve çözeltiler 250 ml'lik balon jodelere depolanmıştır. Şekil 3.7'de liç deneylerinde kullanılan düzenek görülmektedir.

Cevherin kantitatif analizinden yola çıkarak yapılan hesaplar sonucunda, stokiometrik sülfürik asit konsantrasyonu 1,6 M olarak belirlenmiştir. Bu hesaplama doğrultusunda, 20gr'lık cevher numuneleri sırasıyla 0,4M, 0,8M, 1,2M, 1,6 M ve 2M'lık konsantrasyonlara sahip sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulmuşlardır. Yapılan asit konsantrasyonu deneylerindeki sabit parametreler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Asit konsantrasyonu deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	20g
Sıcaklık	25°C
Katı-Sıvı Oranı	1/5
Karıştırma Hızı	700 devir/dak.
Süre	120 dak.



Şekil 3.7 : Deneylerde kullanılan liç düzeneği.

Çözündürme süresi ve sıcaklık deneyleri birlikte yapılmıştır. Gerekli asit konsantrasyonunun belirlenmesinden sonra bu parametreler incelenmiş ve sabit parametreler Çizelge 3.3’de verilmiştir. Malahit cevheri, oda sıcaklığıyla 80°C arasında 3 saate kadar çeşitli sürelerle liç edilmiştir.

Çizelge 3.3 : Çözündürme süresi ve sıcaklık deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	20g
Karıştırma Hızı	700 devir/dak.
Katı-Sıvı Oranı	1/5
Asit konsantrasyonu	1,6M

Liç prosesinin verimine etki eden bir diğer parametre ise kullanılan cevher ve asit miktarının ağırlık oranıdır. Katı-sıvı oranı deneylerinin sabit parametreleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Katı-sıvı oranı deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	20g
Sıcaklık	25°C
Süre	120 dak.
Karıştırma Hızı	700 devir/dak.
Asit Konsantrasyonu	1,6M

Son olarak, karıştırma hızının liç prosesine etkisi üzerinde çalışılmıştır. Bu maksatla, manyetik karıştırıcı yardımıyla 100, 200, 400, 600 ve 800 dev./dak. ile karıştırılan çözeltinin verime etkisi araştırılmıştır. Karıştırma hızı deneylerinin sabit parametreleri Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Karıştırma hızı deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	20g
Sıcaklık	25°C
Süre	120 dak.
Katı-Sıvı Oranı	1/5
Asit Konsantrasyonu	1,6M

3.3.2 Liç kinetiği deneyleri

Malahit minerallerinin sülfürik asit ile çok hızlı reaksiyon vermesinden dolayı, kısa sürelerde deneyler yapılmıştır. Liç kinetiğinin ortaya çıkarılması için yapılan deneylerde, cevher 25, 60 ve 80°C sıcaklıklarda 2,5; 5 ve 15'er dakika süreyle liç edilmiştir. Deneyler esnasında sabit parametreler Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 : Kinetik deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	20g
Karıştırma Hızı	600 devir/dak.
Katı-Sıvı Oranı	1/5
Asit konsantrasyonu	1,6M

3.3.3 Bakır sülfat kristalleri üretimi

Yapılan liç deneyleri sonunda elde edilen çözeltilerinden geleneksel buharlaştırma yöntemi ile bakır sülfat penta hidrat kristalleri üretilmiştir. Kristal üretimi kademesinden önce liç çözeltisindeki basilica empirüte olan demir, H₂O₂ ve NaOH ile çöktürülmüştür.

Çözeltinin bünyesindeki +2 ve +3 değerlikli demir iyonlarının tamamını çöktürmek için öncelikle Fe⁺² iyonları Fe⁺³ e oksitlenmesi gereklidir. Bunun için teorik olarak gerekli miktarın 2 katı H₂O₂ kullanılmıştır. Daha sonra NaOH ile Fe⁺³ iyonları götit olarak çöktürülmüştür. Sürenin, demir çöktürme verimine ve demir çökme miktarıyla ilişkisi incelenmiştir.

Buharlaştırma yönteminde 50°C'de karıştırmaz, düşük hızda karıştırmalı ve yüksek hızda karıştırmalı olarak bakır sülfat çözeltileri elde edilmiştir. İlk kristal oluşumu gözlemlenmiştir.

3.3.4 Bakır ve demir analizi

Her deneyden sonra çözeltilere, bakır ve demir miktarı tayini yapılmıştır. Çözeltiye geçen bakır miktarı, etilen diamin tetra asetik asit tuzu (EDTA-Na) ile mureksidin indikatörlüğü eşliğinde titrimetrik analiz yöntemi ile tayin edilirken, çözeltiye geçen demir miktarı ise Atomik Adsorbsiyon Spektroskopisi (AAS) cihazı ile

belirlenmiştir. Katıdan analizler ise asitte çözme bakırın titrasyonu ve AAS de okuma ile yapılmıştır.

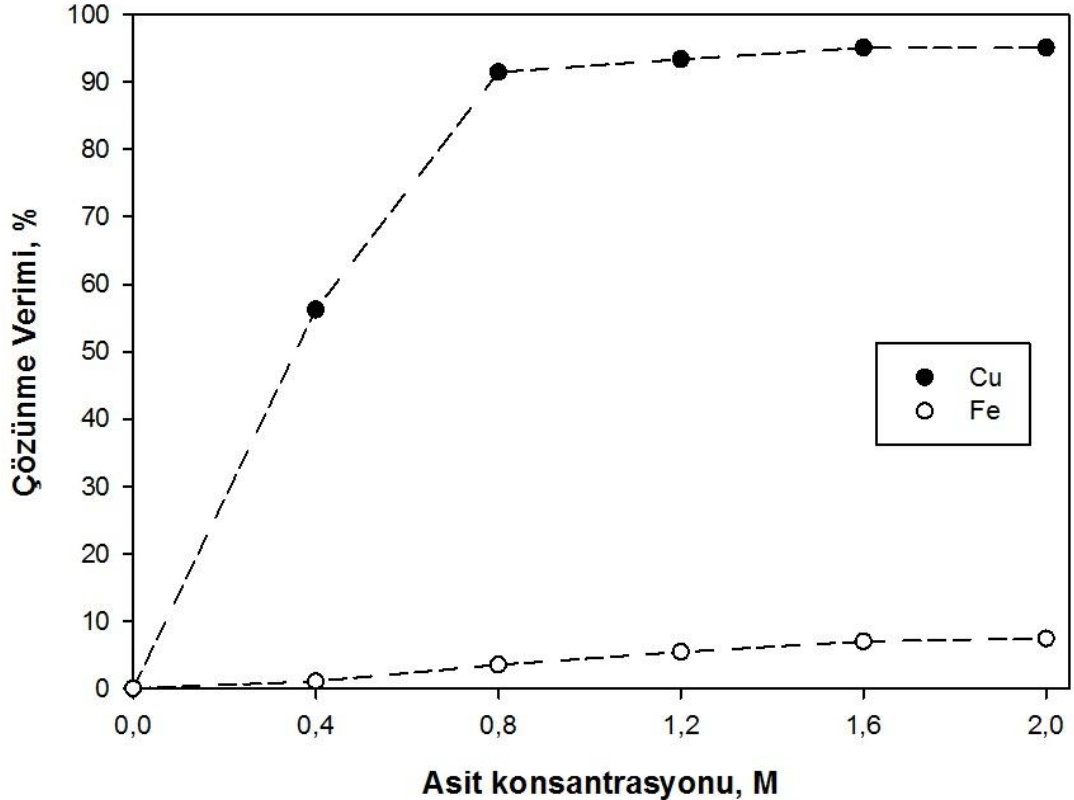
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

4.1 Liç Deneyleri

Liç deneylerinde asit konsantrasyonu, süre, sıcaklık, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi parametreler kullanılmıştır. Her deneyden sonra çözeltiye, bakır ve demir miktarı tayini yapılmıştır. Sunular tablo ve Őekillerle gösterilmiŐtir

4.1.1 Asit konsantrasyonu deneyleri

Stokiyometrik asit konsantrasyonu 1,6 M olarak belirlenen cevhere, farklı asit konsantrasyonlarında 2 saat süreyle liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Liç işlemlerinde sırasıyla 0,4M, 0,8M, 1,2M, 1,6M ve 2M olmak üzere 5 farklı deney yapılmıştır. Asit konsantrasyonu deneylerinin sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir.



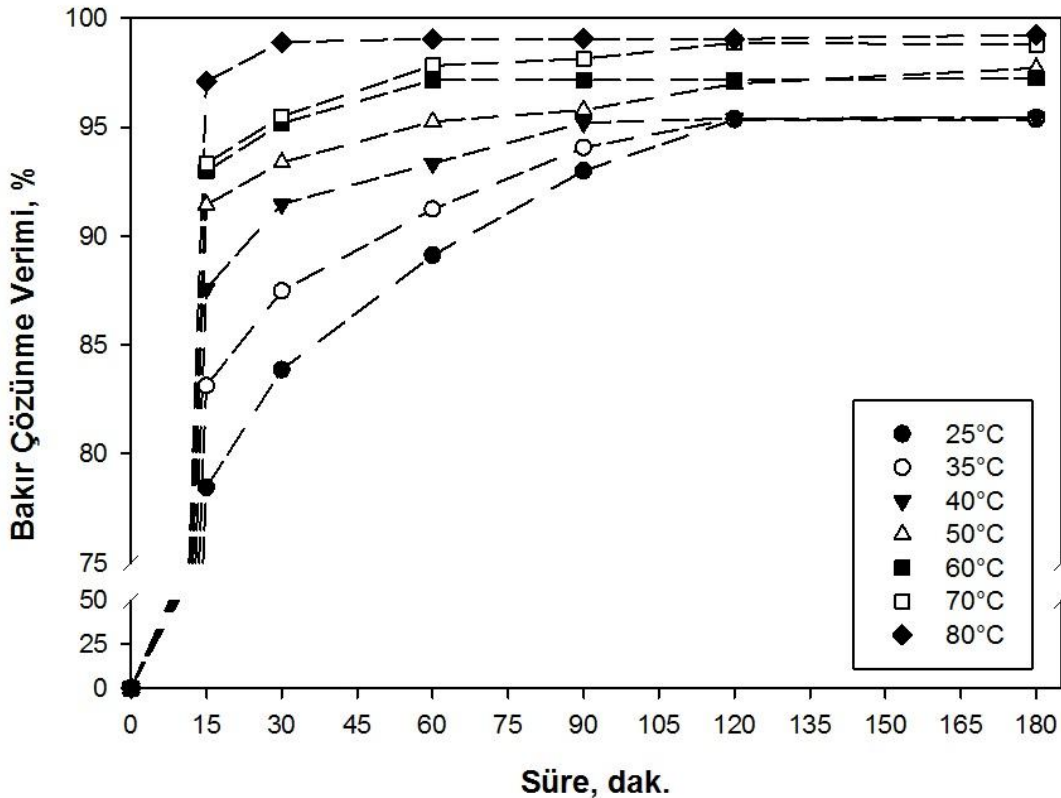
Şekil 4.1 : Asit kullanımına bağlı verim grafiği (25°C, 1/5 K/S, 700 rpm, 120 dak.).

Deney sonuçlarına bakıldığında 0,4M asit konsantrasyonunun yeterli olmadığı grlmŐtir. Asit konsantrasyonu 0,4M olduğunda bakır verimi % 56 iken,

0,8M'dan itibaren bakır verimi % 90'ların üstüne çıkmıştır. Maksimum verime asit konsantrasyonu 1,6M iken ulaşılmış ve artan asit konsantrasyonu ile birlikte değişim görülmemiştir. Endüstriyel olarak düşünüldüğünde, maliyet ve kazanç hesaplamaları dahilinde %91 ve %93 bakır kazanımı görülen 0,8M ve 1,2M asit konsantrasyonu tercih edilebilir. Fakat maksimum bakır kazanımı isteniyorsa ideal olan asit konsantrasyonu 1,6M'dır.

4.1.2 Sıcaklık ve süre deneyleri

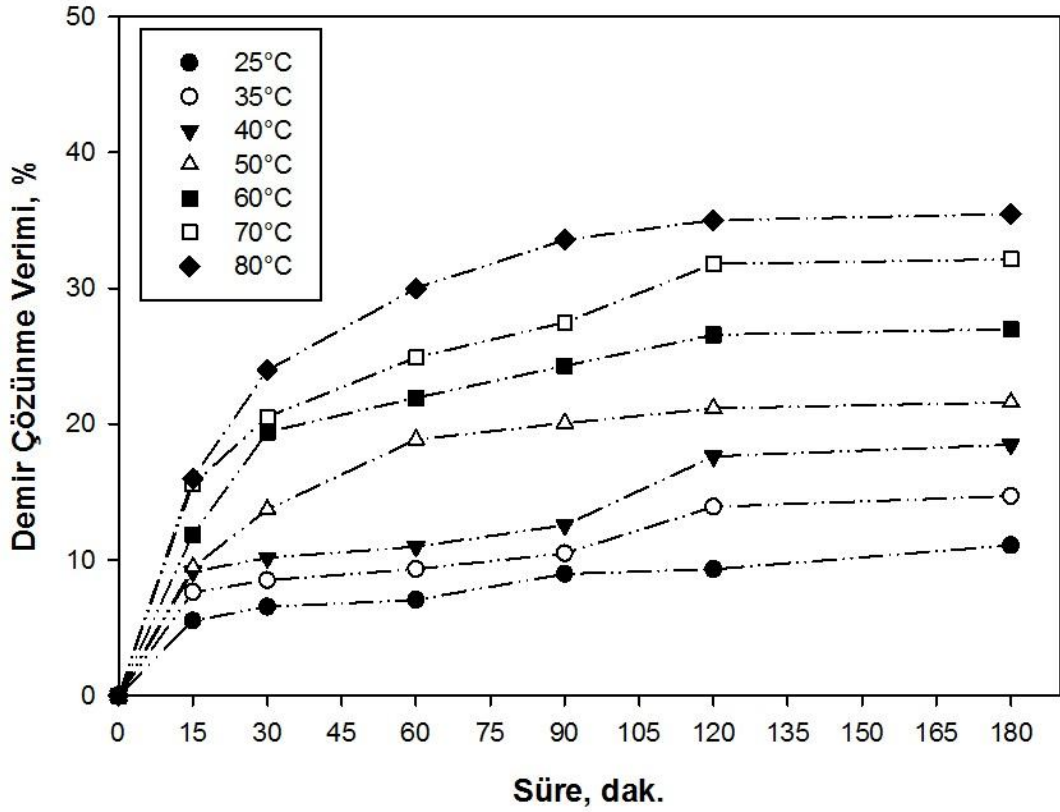
Liç prosesinde, süre önemli bir parametredir. Özellikle malahit cevheri sülfürik asit ile çok hızlı reaksiyona girdiği bilinmektedir. Sıcaklığında liç işlemi üzerindeki etkisini gözler önüne sermek için süre ve sıcaklık deneyleri birlikte yapılmıştır. Deneyler farklı sıcaklıklarda, 15 dakikadan 3 saate kadar çeşitli aralıklarla yapılmıştır. Deneydeki sabit parametreler; katı-sıvı oranı 1/5, karıştırma hızı 700 dev./dak ve asit konsantrasyonu 1,6M'dır. Yapılan deneyler sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2 : Sıcaklığa bağlı süre-verim grafiği (1,6M, 1/5 K/S, 700 rpm).

Yapılan deneyler sonucunda, malahit cevherinin sülfürik asit ile liç işlemlerinde bakırın çözeltiliye çok çabuk geçtiği belirlenmiştir. Artan sıcaklıklarla beraber bu hız

doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Oda sıcaklığında yapılan 15 dakikalık liç işlemi sonunda bakır kazanımı %77 iken, 80°C’de bakır kazanımı %96 civarındadır. Sıcaklığın liç işlemi üzerine etkisi çok büyüktür. Oda sıcaklığında 2 saat sonunda %95 bakır kazanımı görülürken, aynı verim 80°C sıcaklıkta 10dakika sonunda gözlemlenmektedir. Tüm deneylerde görüldüğü üzere 2 saatlik liç işlemi ile 3 saatlik liç işlemi arasında fark görülmemekle liç işleminin 2 saat olmasının yeterli olacağı belirlenmektedir. Sıcaklık arttıkça da maksimum bakır kazanımı artış göstermekte ve maksimum verim için gereken liç süresi de azalmaktadır.

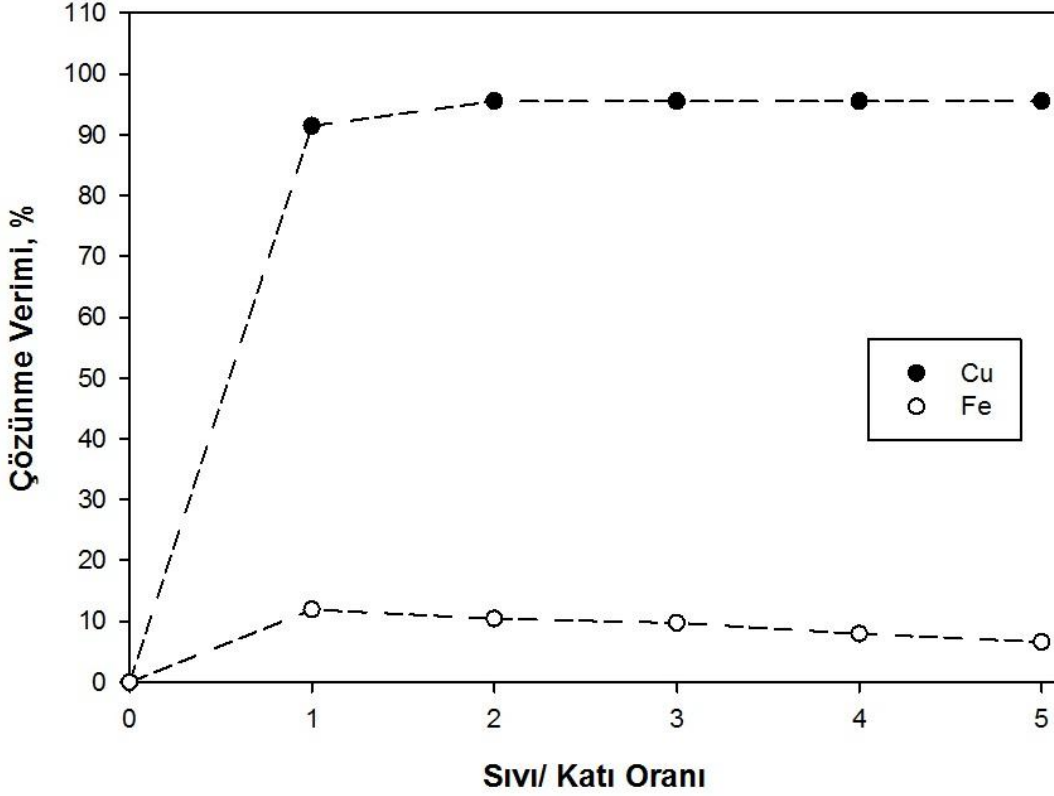


Şekil 4.3 : Sıcaklığa bağlı süre-çözeltiliye geçen demir miktarı grafiği (1,6M, 1/5 K/S, 700 rpm).

Oda sıcaklığında yapılan liç işlemleri sonucunda maksimum bakır kazanımı %95 iken 80°C’de %99’dur. Fakat Şekil 4.3’ te görüldüğü üzere artan sıcaklıkla beraber çözeltiliye geçen demir miktarı da büyük oranda artış göstermektedir. Oda sıcaklığında çözeltiliye geçen demir miktarı %10’un altında seyir ederken, 80°C’de bu oran %30 ların üstüne çıktığı görülmektedir. Artan süre ile de çözeltiliye geçen demir miktarı beklenildiği gibi artmaktadır.

4.1.3 Katı-sıvı oranı deneyleri

Bakır verimini etkileyen parametrelerden bir tanesinde cevher ile çözeltinin ağırlıksal oranıdır. Yapılan deneylerde, liç süresi 2 saat ve katı-sıvı oranları 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5 kullanılmıştır. Katı-sıvı oranı deneylerinin sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir.

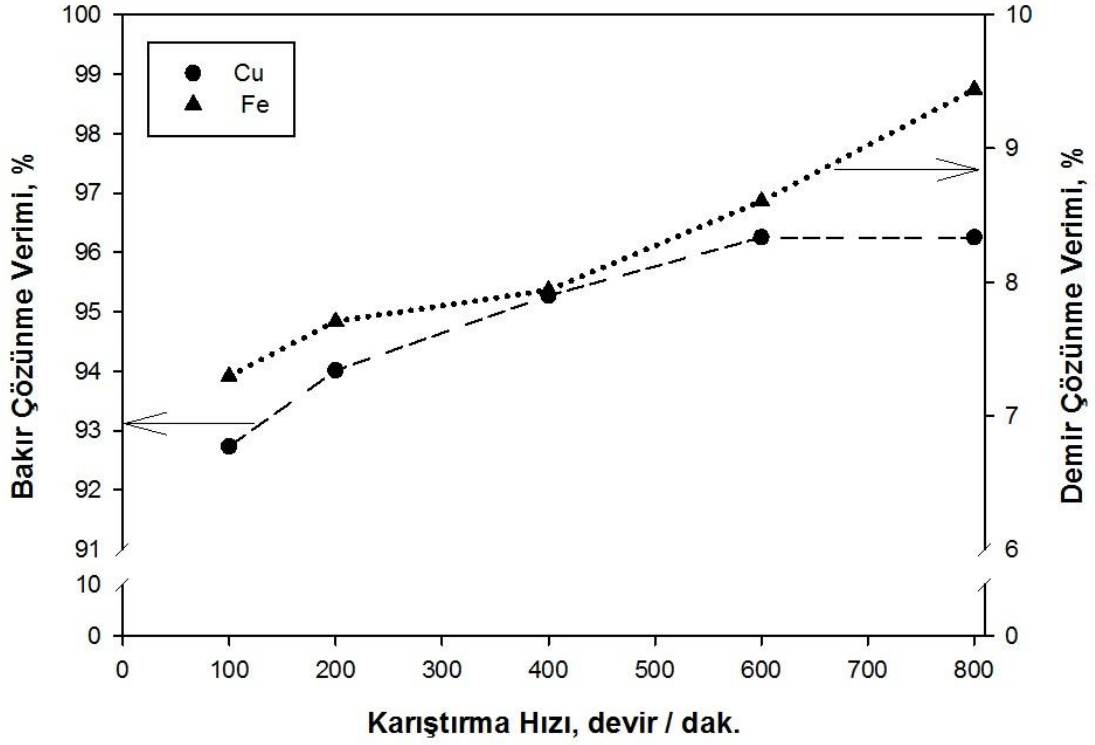


Şekil 4.4 : Katı- sıvı oranına bağlı verim-çözeltiye geçen demir grafiği (25°C, 1,6M, 700 rpm, 120 dak.).

Malahit cevherine yapılan liç işleminde K/S oranının çok etkili olmadığı görülmektedir. K/S oranı 1/3, 1/4 ve 1/5 olması durumunda bakır kazanımlarının maksimum olduğu gözlemlenmiştir. K/S oranları 1/1 ve 1/2 olduğunda da yüksek verimler elde edilmiş fakat yüksek tonajlarda liç işlemi yapıldığında bu hacimsel oranın homojenlik açısından çok yararlı olmayacağı düşünülmektedir. Çözeltiye geçen demir miktarında K/S oranının artmasıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir.

4.1.4 Karıştırma hızı deneyleri

Bu deney grubunda, karıştırma hızının çözeltiye geçen bakır miktarına etkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan liç deneylerinde karıştırma hızı sırasıyla, 100, 200, 400, 600 ve 800 dev./dak. 'dır.



Şekil 4.5 : Karıştırma hızına bağlı verim-çözeltiye geçen demir grafiği (25°C, 1/5 K/S, 1,6M, 120 dak.).

Karıştırma hızının bakır kazanımına etkisi incelendiğinde görülmektedir ki artan karıştırma hızıyla birlikte çözeltiye geçen bakır miktarı da artış göstermektedir. 600 rpm ve daha yüksek karıştırma hızlarında bakır kazanımı verimi sabit kalmaktadır. Çözeltiye geçen demir miktarında bakır kazanımı ile paralellik gösterir. Artan hızla beraber çözeltiye geçen empirüte miktarı da artar.

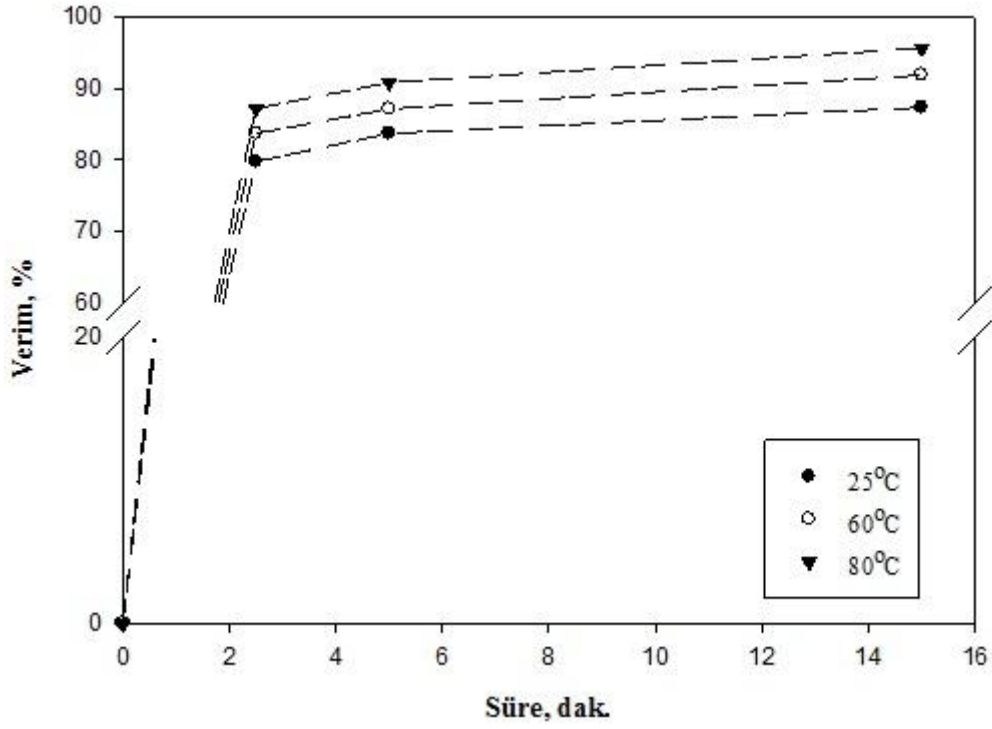
4.2 Liç Kinetiği Deneyleri

Yaptığımız çalışmalarda da görüldüğü üzere, malahit cevherinin sülfürik asit ile çok hızlı reaksiyona girdiği bilinmektedir. Bu nedenle, cevher 25, 60 ve 80°C sıcaklıklarda 2.5, 5 ve 15'er dakika süreyle liç edilmiştir. Yapılan liç deneylerinin çözeltiye geçen bakır miktarının süreye göre değişim grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir.

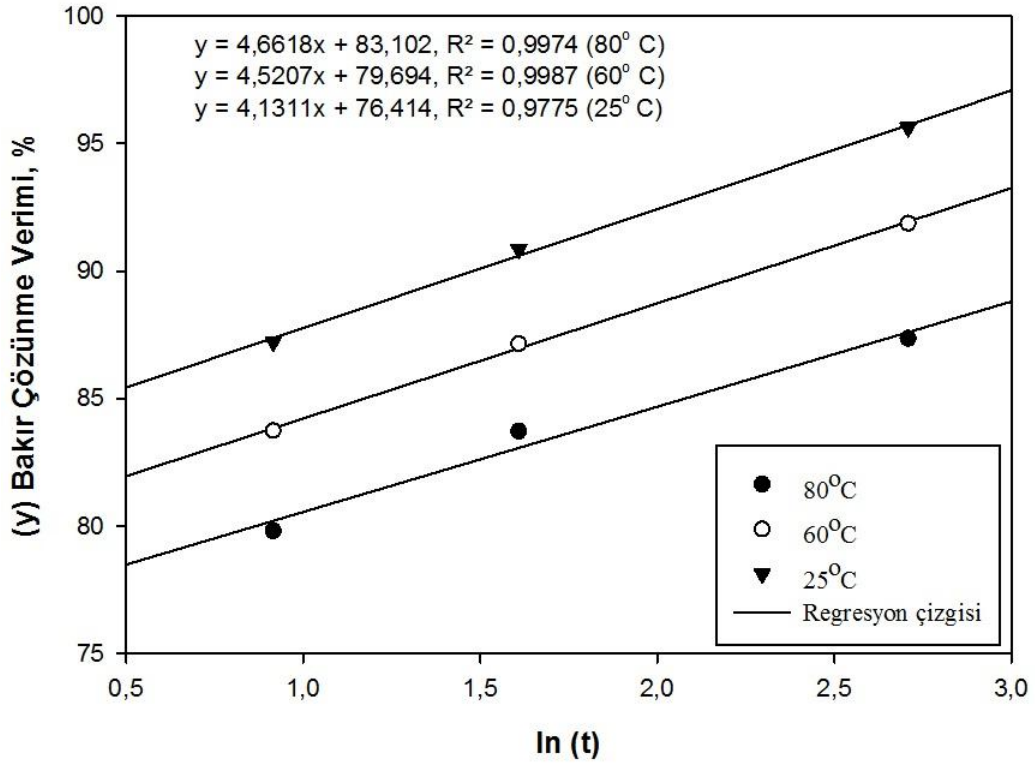
Reaksiyonun kinetik gelişimine bakıldığında, reaksiyon kontrollü modellere ya da difüzyon kontrollü modellere benzemediği görülmektedir. Malahit cevherinin sülfürik asit ile liç işleminin çözünme kinetiği modeli basit logaritmik fonksiyondur.

$$y = k \ln(t) + b$$

Bu modelde; y, bakır geri kazanım verimi(%), t, liç süresi, k, hız sabiti ve b ise katsayı sabitleridir.



Şekil 4.6 : Farklı sıcaklıktaki liç deneylerinin süreye bağlı verim grafiği (1,6M, 1/5 K/S, 600 rpm).



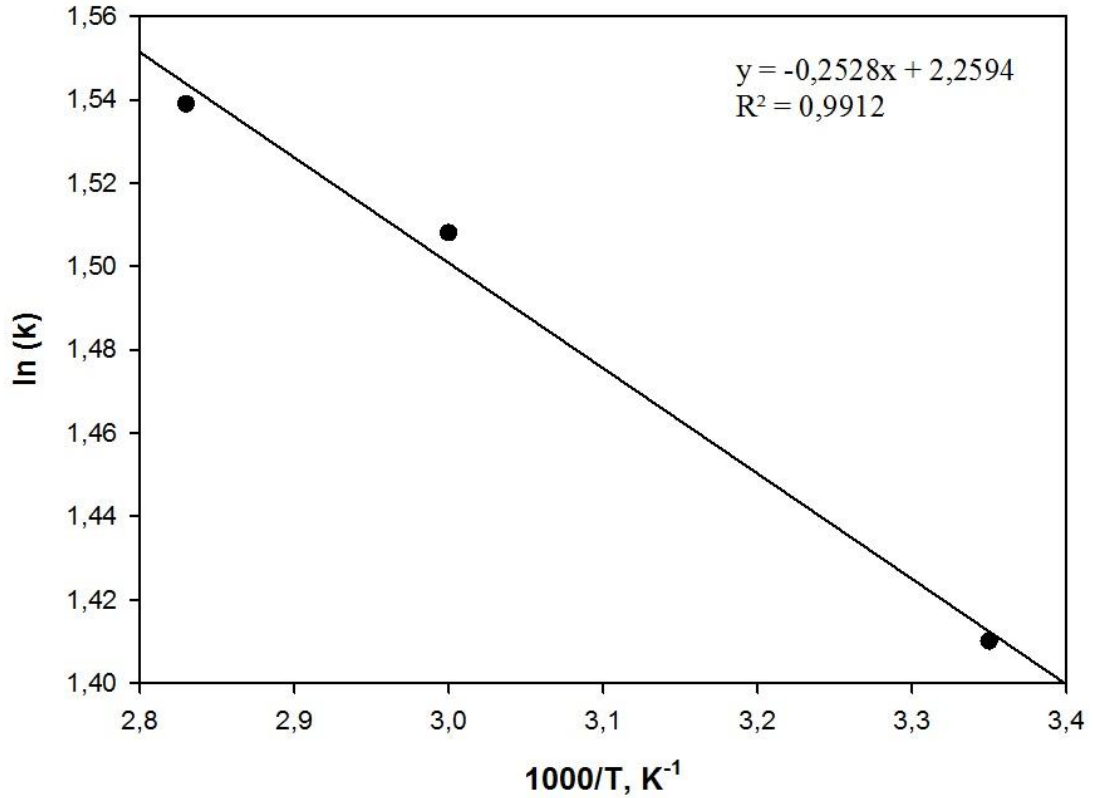
Şekil 4.7 : Verim-ln(t) grafiği.

Çözünmenin çok yüksek bölümü 15 dakikada gerçekleşmekte ve bu da Şekil 4.6'da ki gibi logaritmik bir eğriyi meydana getirmektedir. Bu logaritmik fonksiyonda ki k hız sabiti ve b katsayıları sıcaklıkla artış gösterir. 25°C'de k hız sabiti 4,131 iken 80°C'de 4,661 olmuştur. Aynı şekilde b katsayısı ise 25°C'de 76,414 iken 80°C'de 83,102 ye çıkmıştır.

Elde edilen verilerden Arrhenius eğrisi çizilmiştir. Şekil 4.8'de Arrhenius grafiği görülmektedir. Bu grafik sayesinde aktivasyon enerjisi kolaylıkla saptanabilmektedir. Grafiğin eğimi , aktivasyon enerjisinin gaz sabitine oranının negatifini verir.

$$\text{Eğim} = -E_a/R$$

Bu denklemden yapılan hesaplar üzerine aktivasyon enerjisinin 2.1 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Bu değerin literatürdeki değerlerle örtüştüğü görülmüştür.



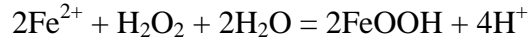
Şekil 4.8 : Arrhenius grafiği.

Aktivasyon enerjisinin 2,1 kJ/mol gibi düşük bir değerde olması, malahit cevherinin sülfürik asit ile liç işlemin difüzyon kontrollü olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.5'de ki karıştırma hızının bakır kazanımına etkisi de bu bulguyu doğrular niteliktedir.

4.3 Kristal Üretimi Deneyleri

Yapılan deneyler sonunda elde edilen liç çözeltilerinden bakır sülfat 5 hidrat kristalleri üretilmiştir. Kristal üretimi kademesinden önce liç çözeltisindeki demir gibi empirüteler giderilmek istenmiştir.

Demir, bakır cevherlerinde en yaygın olarak bulunan safsızlıklardan biridir. Metalik bakır veya bakır bileşiklerinin üretiminde demirin belli bir değerin altında (max 200 ppm [31]) olması hatta hiç bulunmaması istenir. Demir, çözeltide +2 ve/veya +3 değerlikli olarak bulunur. Değerliği +2 olan demir 4,5 pH dan sonra çökerken, +3 olan demir 2-3 pH da çökebilir. Bundan dolayı +2 değerlikli demirleri öncelikle +3 e yükseltgememiz gerekir. Bunun için hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanımı uygundur. Daha sonra çözeltiliye sodyum hidroksit (NaOH) ilavesi ile demir +3 iyonları ve diğer empirüteler, götit ve hidroksitler olarak çöktürülür. Demir iyonları içeren çözeltilerden götit çöktürme;

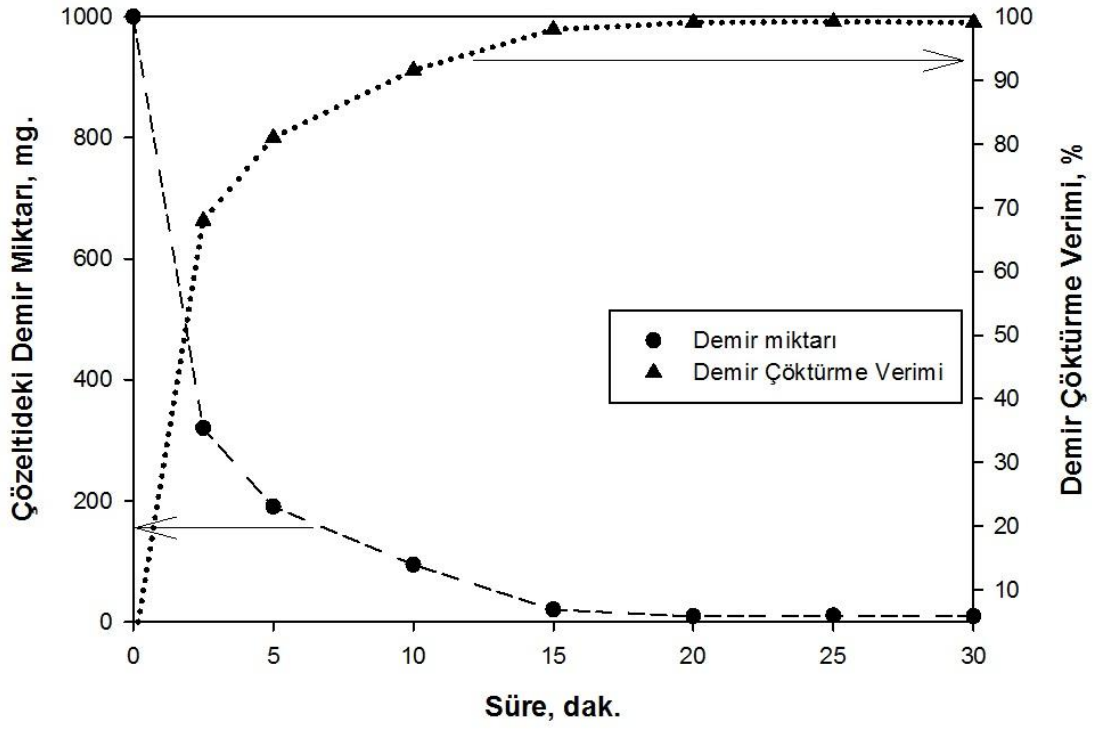


reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir.

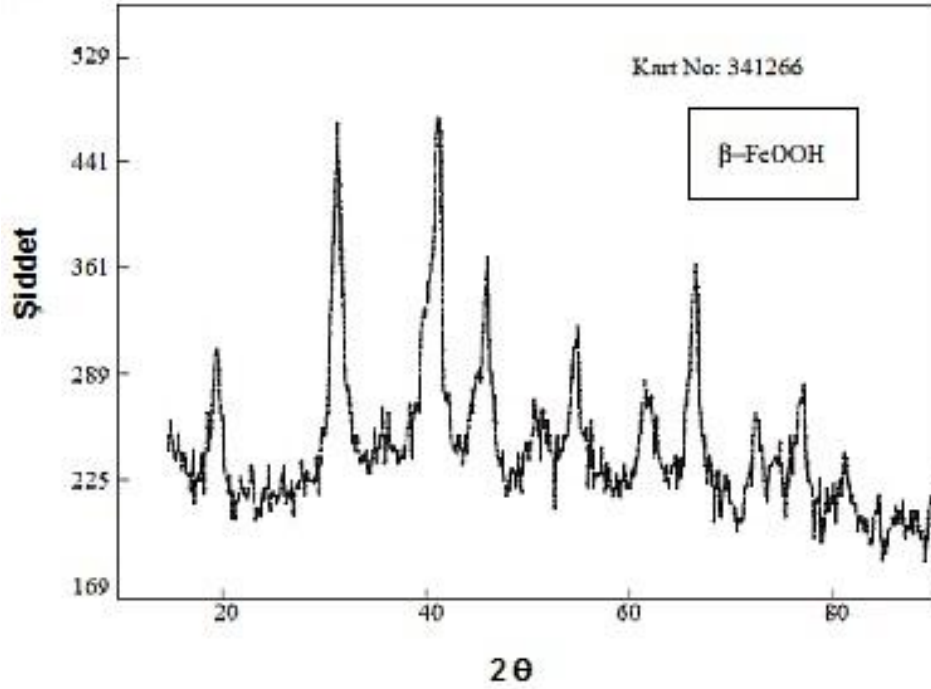
Hazırlanan 500 ml'lik liç çözeltisine 1/10 oranında olmak üzere %35 saflıktaki H₂O₂ ilave edilmiş ve oda sıcaklığında belirli sürelerde karıştırılmıştır. Daha sonra, pH 3 olana kadar 5M NaOH çözeltisi, çözeltiliye karıştırılarak ilave edilmiştir. NaOH çözeltisinin 5M kullanılmasındaki maksat, çözeltilinin toplam hacmini arttırmamaktır. Toplam hacim artması durumunda bakır konsantrisi de azalmış olacaktır.

NaOH ilavesiyle pH 2,5'dan sonra çözeltide çökeltmeler başlamıştır. Artan süreyle birlikte çöken demir miktarının grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir.

Bu deney sonunda elde edilen eğriden görüleceği üzere , oda sıcaklığında 20 dakikadan sonra %99 civarında demir çöktürülebilmektedir. 20 dakikadan sonra sürenin daha da arttırılmasıyla bakır çöktürme verimi değişmemektedir. Demir miktarı, bakır sülfat üretimi için uygun hale getirilmiştir. Çöken ürünün beta-götit olduğu Şekil 4.10'dan görülmektedir.



Şekil 4.9 : Sürenin demir çöktürme verimine etkisi.

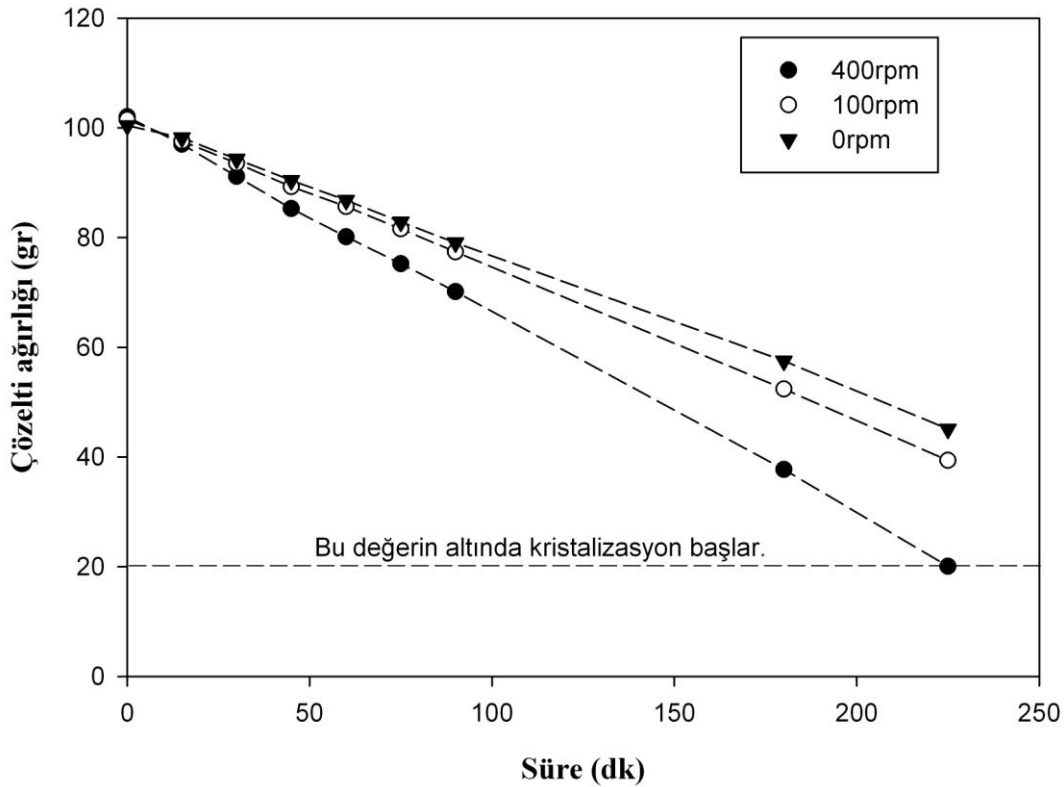


Şekil 4.10 : Çöktürülen demir ürününün XRD analizi.

Optimal olarak saptanan 2 saatlik liç deneyinden elde edilen bakırca zengin çözeltiden 5 sulu bakır sülfat üretim parametreleri de araştırılmıştır. Şekil 4.11'den görüleceği üzere 50°C de çeşitli karıştırma hızlarında liç çözeltisindeki serbest suyun

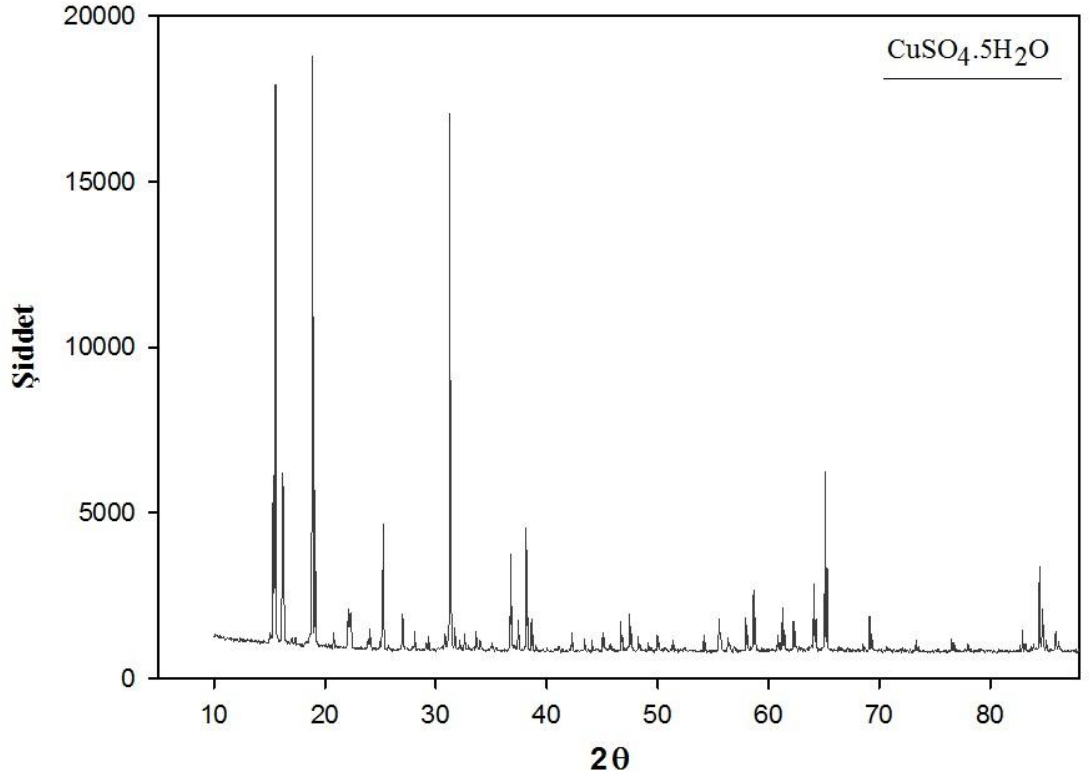
uzaklaştırılması ve kristal oluşumunun başlaması için çözelti ağırlığına karşı süre deneyleri yapılmıştır. İlk kristallerin oluşumu için çözeltinin yaklaşık % 80 i uçurulmuştur. 400 rpm ve 220 dk sonrasında ilk kristaller elde edilmiştir.

Elde edilen kristaller oda sıcaklığında bir gece açık atmosferde kendiliğinden kuruması sağlanmıştır. Daha sonradan elde edilen kristaller X-ışınları difraktometresi yardımıyla karakterize edilmiştir. Şekil 4.12'den görüleceği üzere üretilen kristaller, 5 sulu bakır sülfat tuzudur. Kimyasal analiz sonuçları %99,1 saflıkta bakır sülfat penta hidrat elde edildiğini göstermiştir.

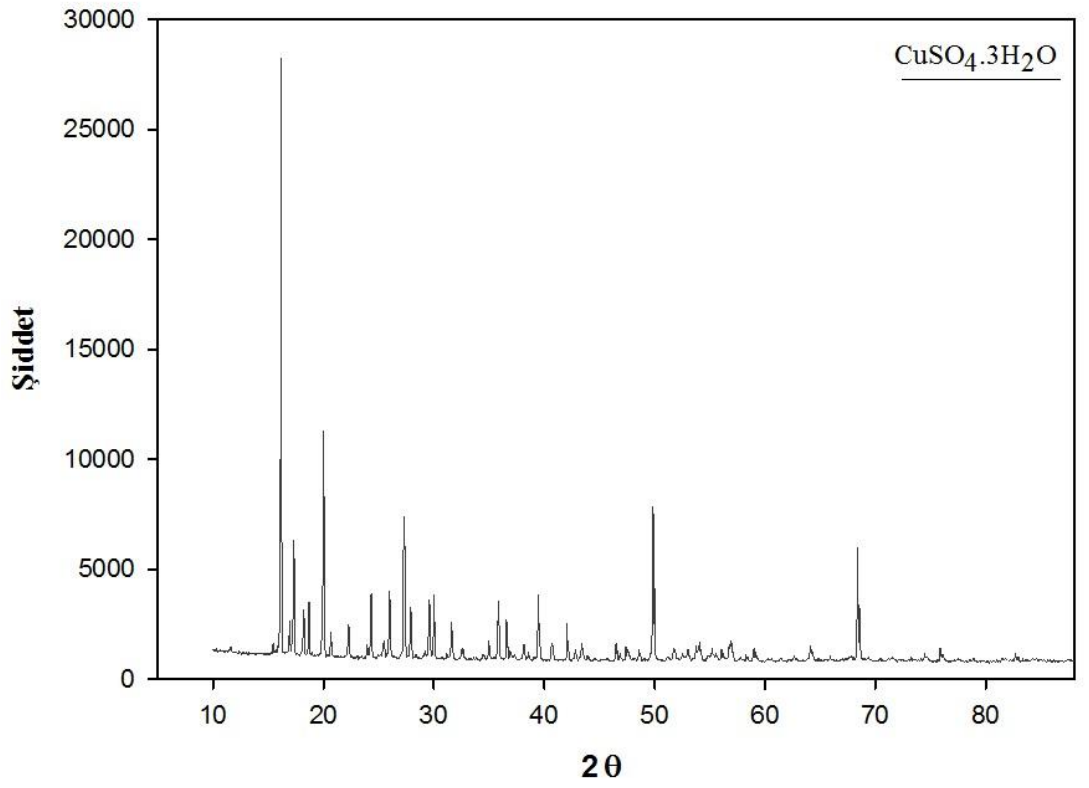


Şekil 4.11 : Bakır sülfat kristallerinin üretiminde çözelti ağırlığına karşı süre değişimi.

Sonrasında yüksek sıcaklıkta yapılan buharlaştırma deneyinde ise 3 sulu bakır sülfat tuzu üretilmiştir. Şekil 4.13'de bakır sülfat 3 hidrat tuzunun XRD analizi verilmiştir. 5 sulu bakır sülfat kristallerine uygulanan TGA analizi ile (Şekil 4.14) anlaşılmaktadır ki 50°C sıcaklıktan sonra bünyeden su kaybı başlamaktadır ve bu durum deney bulgularını destekler durumdadır.

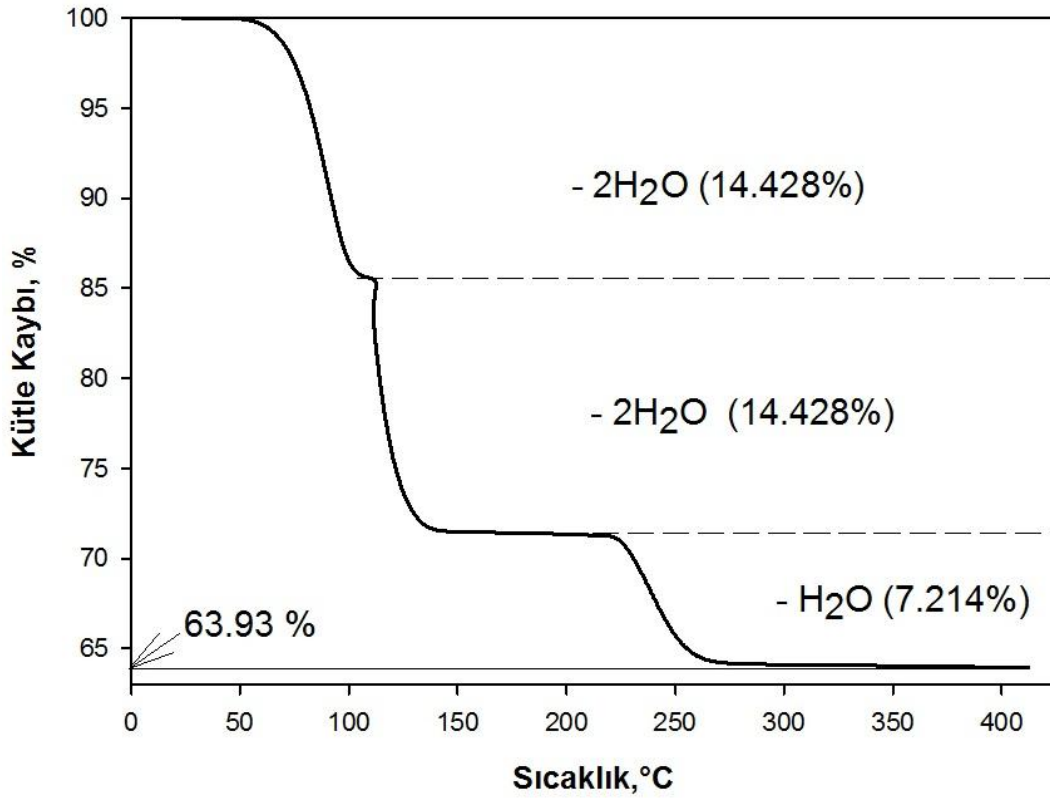


Şekil 4.12 : 5 sulu bakır sülfat kristallerinin XRD paterni.



Şekil 4.13 : 3 sulu bakır sülfat kristallerinin XRD paterni.

Bakır sülfat 5 hidrat kristallerine yapılan TGA analizi Şekil 4.14'te verilmiştir. 5 sulu bakır sülfat kristallerine yapılan TGA analizi göstermektedir ki, bakır sülfat kristalleri 50°C den sonra bünyesindeki 5 suyu atmaya başlar. İlk 2 suyunu 110°C ye kadar atarken diğer 2 suyunu 110-230°C arasında atar. Bundan dolayı, kristal üretimi esnasında kristallerin yüksek sıcaklıklara maruz kalmamaları gerekmektedir. Bünyesinde kalan son suyu attığında ise kütle kaybı %63.93 iken sıcaklık ta 300°C dir.



Şekil 4.14 : Bakır sülfat penta hidrat kristallerinin TGA analizi.

Elde edilen 5 sulu bakır sülfat tuzunun kapsamlı analiz sonuçları ve ticari olarak satılan bakır sülfat tuzuyla kıyaslanması Çizelge 4.1'de verilmiştir. Burdan anlaşıldığı üzere, üretilen kristaller ticari olarak satılabilir düzeydedir. Minimum %98 saflıkta bakır sülfat 5 hidrat istenirken, elde ettiğimiz bakır sülfat kristalleri %99,1 saflık mertebesindedir. İçerdiği empirüte ve toksik maddelerde limit değerlerin altında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1 : 5 sulu bakır sülfat tuzunun ticari özellikleri ve ürettiğimiz tuzun analizleriyle kıyaslanması [31].

Parametre	Analiz değerleri	İstenen	Test Metodu
<u>A. Kimyasal Analiz</u>			
Bakır sülfat penta hidrat	99,1	98 min	AWWA B602-91
<u>B. Empürite</u>			
Çönmeyen madde, %(w/w)	0,2	<u>Limit</u> 0.5 max	<u>Test Metodu</u> DIN EN
Nem, %(w/w)	0,3	0.5 max	DIN EN
Serbest sülfirik asit, %(w/w)	0,15	0.2 max	DIN EN
Demir (Fe), ppm	55	200	ISO 6332
<u>C. Toksik Maddeler</u>			
		<u>(CuSO₄.5H₂O)</u> <u>ta limit ppm</u>	<u>Test Metodu</u>
Arsen (As)	2	5	DIN EN
Kadmiyum (Cd)	3	10	ISO 6353-1 GM29
Krom(Cr)	1	5	ISO 6353-1 GM29
Civa (Hg)	0,04	0.1	ISO 5993
Nikel (Ni)	32	100	ISO 6353-1 GM29
Kurşun (Pb)	13	70	ISO 6353-1 GM29
Antimon (Sb)	0,6	1	DIN EN
Selenyum (Se)	0,2	1	DIN EN

4. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmada, malahit esaslı oksitli bakır cevherlerinden, ticari adı “cam gözü-göz taşı” olarak bilinen 5 sulu bakır sülfat kristalleri üretilmiş ve çalışmanın tüm kademeleri optimize edilmeye çalışılmıştır.

Halkalı değirmende öğütülen malahit cevheri XRD ve AAS teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Liç deneylerinde elde edilen ince taneli cevher numunelerine farklı asit konsantrasyonları, sıcaklıklar, süreler ve karıştırma hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Farklı asit konsantrasyonları kullanılarak yapılan deneylerde 1,6M ve 2M asit konsantrasyonunda maksimum bakır kazanımı (%95,1) elde edilmiştir. Fakat 0,8 ve 1,2M asit konsantrasyonlarında da %90 verimin üzerine çıkılabilmektedir. Üretim için 0,8 ve 1,2M asit konsantrasyonlarının da yeterli olabileceği düşünülmektedir. 0,4M’lık deneyde ise verim (%55) yetersizdir. Çözeltiye geçen demir miktarı da artan asit konsantrasyonu ile birlikte artış göstermektedir.

Sıcaklık-süre deneylerinde 80°C’de 2 saat süren deneyde %99 verime ulaşılmıştır. Fakat buna paralel olarakta %40 a yakın demir kazanımında görülmüştür. Liç işlemlerinde, maksimum verime 2 saatte ulaşp daha sonra değişim gözlenmemektedir. Sıcaklık olarak ise gerek yüksek sıcaklığın maliyeti gerekse çözeltiye geçen empirütelerin fazlalığı itibariyle %95 bakır kazanımı görülen oda sıcaklığı ideal gözükmemektedir.

Katı-sıvı oranının deneylerimize etkisi fazla görülmemiştir. 1/3, 1/4 ve 1/5 oranların kullanıldığı deneylerde aynı bakır kazanımları görülmüştür. Karıştırma hızı deneylerinde karıştırma hızı arttıkça bakır kazanımı artmış ve 600 rpm den sonra değişiklik görülmemiştir. Çözeltiyre geçen demir miktarında buna paralellik gösterir.

Liç kinetiğinin ortaya çıkarılmasında heterojen çözünme modelleri denenmiş fakat başarılı olunamamıştır. Malahit sülfürik asit ile çok hızlı reaksiyona girmektedir. Daha sonra çözünme mekanizmasının, $y = k \ln(t) + b$ gibi logaritmik bir fonksiyon

olduğu saptanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjisi 2,1 kJ/mol gibi çok dışuk bir değer bulunmuştur. Liç işlemi difüzyon kontrollü gerçekleşmektedir. Karıştırma hızıyla bakır kazanımının artması da difüzyon kontrollü olmasıyla örtüşmektedir.

Demir öktürme deneylerinde ise, çözeltideki demiri çöktürmek için, çözeltiye 1/10 olacak şekilde H₂O₂ ve pH 3 oluncaya kadar NaOH ilave edilip artan süreyle demir çöktürme verimi incelenmiştir. 20 dakika sonunda demir çöktürme verimi %99,5'e ulaşmıştır. Demir miktarı üretime uygun düzeye inmiştir.

Kristalizasyon çalışmalarında, geleneksel buharlaştırma metodu kullanılarak bakır sülfat kristalleri üretilmiştir. İlk kristalizasyon genel olarak çözeltinin %80'inin buharlaştığında görölmektedir. Kristallere yapılan XRD ve TGA analizleri sonrası 5 sulu bakır sülfat tuzu olduğu ortaya çıkmıştır. Bu tuz, satılabilir kalitede (izelge 4.1) bir ticari üründür.

KAYNAKLAR

- [1] **Gülezzin, A.**, (2010). Malahit cevherinin amonyum asetat çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [2] **Habashi, F.**, (1997). Copper in Handbook of Extractive Metallurgy II. Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. pp-491-580.
- [3] **Akkaş, C.**, (2011). Oksitli bakır cevherlerinden bakır kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İ.T.Ü, İstanbul.
- [4] **Karahan, S.**, (19975). Bakır hidrometalurjisi ve flotasyonu, Şafak Matbaası, Ankara. 90s.
- [5] **Harman, H.**, (2010). Hidrometalurjik yöntemlerle bakır kimyasalları üreten tesislerden çıkan bakır içerikli atık suların iyon değişimi metodu ile temizlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İ.T.Ü, İstanbul.
- [6] **Gündüz, A.**, (2002). Mezopotamya ve eski mısır, Büke Yayınları, İstanbul. 115s.
- [7] **Koçak, H.**, (t.y). Bakır alaşımları el kitabı, 3.baskı, yayın no:6.
- [8] **DPT**, (2001). Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu metal madenler alt komisyonu bakır-pirit çalışma grubu raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Yayın No: DPT 2627-ÖİK; 638.
- [9] **Url-1** <<http://www.mta.gov.tr>> alındığı tarih 15.03.2013.
- [10] **Url-2** <<http://www.doganaydal.com> > alındığı tarih 15.03.2013.
- [11] **Url-3** < <http://metallurjist.wordpress.com> > alındığı tarih 15.03.2013
- [12] **Url-4** < <http://madenmuhendis.blogspot.com> > alındığı tarih 15.03.2013
- [13] **Uçar, G.**, (2005). Kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda potasyum dikromat etkisinde liç şartlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [14] **Tamzok, N.**, (2002). Bakır madenciliğinde son gelişmeler ve türkiye. 4,5 ve 6s.
- [15] **Url-5** <<http://www.mta.gov.tr>> alındığı tarih 17.03.2013.
- [16] **Biswas, A.K., Davenport W.G.**, (1980). Extractive metallurgy of copper, Second Edition, Pergamon Pres, London.
- [17] **Uçar, G.**, (2006). Samsun converter cüruf flotasyonu artıklarından amonyak liçi ile bakır kazanımı araştırmaları, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- [18] **Canbazoğlu, M., Girgin, İ.**, (2001). Cevher hazırlama el kitabı, İTÜ Yayınları, İstanbul.

- [19] **Turan, M. D.**, (2010). Etkin yükseltgenler varlığında kalkopiritin basınç liçinin incelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [20] **Aydoğan, S.**, (2000). Hafik Madentepe bakır cüruflarının sülfürik asit, asidik ferrik sülfat ve amonyak liçi koşullarının belirlenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- [21] **Kaytaş Y.**, (1990). Cevher hazırlama kitabı, İ.T.Ü Yayınları, İstanbul.
- [22] **Jackson, E.**, (1986). Hydrometallurgical extraction and reclamation, Ellis Harwood Ltd. pp.58-60.
- [23] **Boyrızlı, M.**, (2001). Bakır converter cürufunun dikromatlı ortamda liçinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [24] **Url-6** < <http://www.srkturkiye.com> > alındığı tarih 18.03.2013.
- [25] **Davenport, W.G., King M., Schlesinger, M., Biswas A.K.**, (2012). Extractive metallurgy of copper, Pergamon, Oxford, UK. pp 290.
- [26] **Girgin, İ., Baser F.**, (1990). Yerinde liç uygulamaları ve tenör-tonaj ilişkisi, Madencilik, Cilt 3 , Sayı 2.
- [27] **Ergüenalp F.**, (1959). Cevher hazırlama prensipleri, İ.T.Ü Yayınları, İstanbul.
- [28] **Aktaş E.**, (2008). Malahit mineralinin amonyum nitrat çözeltileri ile liç edilmesi ve liçing kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü , İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [29] **Bingöl D., Canbazoğlu M.**, (2003). Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid, Hydrometallurgy, Volume 72, page 159-165.
- [30] **Quast K. B., Popescu M. N.**, (t.y.). Kinetics of copper leaching from two south Australian ores, Ian Wark Research Institute, University of South Australia.
- [31] **Url-7** < <http://www.saj.com.my> > alındığı tarih 25.03.2013.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Hasan Kökeş

Doğum Yeri ve Tarihi: Fatih, 1989

Adres: Silivrikapı mah. Fatih sitesi B/3 blok D:8, Fatih/İST.

E-Posta: hasankokes@yahoo.com

Lisans: Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği