

143085

KÜRE MASİF ZENGİN BAKIR CEVHERİNİN
BASINÇ ALTINDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Kudret Tahsin PEREK
(505962002)

143085

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Ekim 2002

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Ocak 2003

Tez Danışmanı :

Prof.Dr. Fatma ARSLAN

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Güven ÖNAL (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. M. Sabri ÇELİK (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Ercan AÇMA (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Halim DEMİREL (H.Ü.)

OCAK 2003



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yönlendirilmesinde, sonuçların yorumlanmasında büyük katkılarını gördüğüm danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatma Arslan'a, Almanya Clausthal Teknik Üniversitesi'nde bana çalışma imkanı sağlayan ve oradaki çalışmalarım sırasında danışmanlığımı üstlenen Sayın Prof. Dr. Ing.-Habil. Eberhard Gock'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yurtdışında çalışma olanağını sağlayan Cevher Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr. Güven Önal'a da teşekkür ederim.

Bana gösterdikleri yakınlık ve araştırmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Clausthal Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Enstitüsü personeline ve özellikle çalışmalarım esnasında sık sık fikir alışverişinde bulunduğum, ofislerini paylaştığım Dr. Adrian Banza Numbi ve Yük. Müh. Teniz Bolturukov'a, XRD ve kimyasal analizlerde yardımlarını gördüğüm Petra Sommer ve Anke Jordan'a teşekkür ederim. Tezin yazımı sırasında özellikle son dönemlerinde yardımları ve manevi destekleriyle beni motive ederek enerjimin her zaman yüksek olmasını sağlayan arkadaşlarım Dr. Gülay Bulut ile Ar.Gör. Murat Olgaç Kangal'a ve karşılaştığım problemlerde yardımlarını gördüğüm Dr. Alim Gül'e ve Cevher Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı'nın diğer tüm elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca Uzun Süreli Yurtdışı Araştırma Etkinliklerine Katılımı Destekleme Programı kapsamında yurtdışı çalışmalarımda maddi destek sağlayan. İ.T.Ü. Rektörlüğü ve İ.T.Ü. Geliştirme Vakfı'na teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca gösterdikleri maddi ve manevi fedakarlıklar için aileme minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2003

Kudret Tahsin PEREK

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi	3
2.1.1. Fiziksel yöntemlerle zenginleştirme	4
2.1.2. Flotasyonla zenginleştirme	4
2.1.2.1. Selektif flotasyon	5
2.1.2.2. Kollektif-selektif flotasyon	5
2.1.2.3. Liç-çözündürme flotasyon (LPF)	5
2.1.2.4. Kollektörsüz flotasyon	6
2.1.3. Kimyasal yöntemlerle zenginleştirme	6
2.1.3.1. Oksitli bakır cevherlerinin liçi	7
2.1.3.2. Sülfürlü bakır cevherlerinin liçi	9
2.2. Mekanokimyasal Ön Zenginleştirme (Mekanik Aktivasyon)	17
2.3. Küre Bakır İşletmesi	20
2.3.1. Maden yatağı	2
2.3.2. Maden işletme	22
2.3.3. Cevher hazırlama tesisi	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
3.1. Amaç	24
3.2. Malzeme	24
3.3. Yöntem	29
3.4. Deney Sonuçları ve İrdeleme	34
3.4.1. Fiziksel yöntemlerle zenginleştirme	34

3.4.2. Basınç altında çözündürme deneyleri	38
3.4.3. Sıcaklığın metal çözünme verimine etkisi	38
3.4.4. Başlanğıç asit konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi	41
3.4.5. Katı/sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi	44
3.4.6. Oksijen kısmi basıncının metal çözünme verimine etkisi	47
3.4.7. Mekanik aktivasyonun metal çözünme verimine etkisi	50
3.4.8. Ag_2SO_4 konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi	52
3.5. Çözünme Kinetiği	55
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	64
EKLER	70
ÖZGEÇMİŞ	84



KISALTMALAR

atm	: Atmosfer
CCD	: Counter current decantation (Ters akımlı dekantasyon)
CIP	: Carbon in Pulp (Pülpde Karbon)
Cpr.	: kalkopirit
dak.	: Dakika
Diss.	: Dissertation
gr	: Gram
g/l	: Gram/litre
g/t	: Gram/ton
Kcal	: Kilokalori
Kj/mol	: Kilojoule/ mol
kWh/t	: Kilowatsaat/ton
LPF	: Leach-Precipitation-Flotation (Liç çöktürme flotasyon)
MIBC	: Metil izobutylkarbunol
Mpa	: Megapaskal
ppm	: Part per million (milyonda bir birim)
Qz.	: Kuvars
RLE	: Roasting-Leaching-Electrowining (Kavurma liç elektroliz)
Sn	: Saniye
Sp.	: Sfalerit
XRD	: X ray diffractometer (X-Işınları difraktometresi)

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Tamamı 3.36 mm altına kırılan cevherin boyut dağılımı.....	25
Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan numunenin kimyasal analiz sonuçları.....	29
Tablo 3.3. Küre masif Zengin cevherinin değişik sürelerde mekanik aktivasyonunda 112 düzlemindeki $2\theta^\circ=29,34$ pik şiddetindeki yansımalarının oranı $J(I/I_0)$	37
Tablo 3.4. Sıcaklığın metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi.....	38
Tablo 3.5. Başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonunun metal çözünme verimlerine etkisi.....	41
Tablo 3.6. Katı konsantrasyonu değişiminin metal çözünme verimine etkisi.....	44
Tablo 3.7. Oksijen kısmi basıncı değişiminin metal çözünme verimine etkisi.....	47
Tablo 3.8. Mekanik aktivasyonun metal çözünme verimlerine etkisi.....	50
Tablo 3.9. Ag_2SO_4 konsantrasyonunun metal çözünme verimlerine etkisi.....	52
Tablo A.1. Sıcaklığın Fe metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	71
Tablo A.1. Sıcaklığın Cu metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	71
Tablo A.1. Sıcaklığın Co metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	71
Tablo A.1. Sıcaklığın Zn metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	71
Tablo B.1. Başlangıç asit konsantrasyonunun Fe metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	73
Tablo B.2. Başlangıç asit konsantrasyonunun Cu metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	73
Tablo B.3. Başlangıç asit konsantrasyonunun Co metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	73
Tablo B.4. Başlangıç asit konsantrasyonunun Zn metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	73
Tablo C.1. Katı konsantrasyonunun Fe metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	75
Tablo C.2. Katı konsantrasyonunun Cu metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	75
Tablo C.3. Katı konsantrasyonunun Co metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	75
Tablo C.4. Katı konsantrasyonunun Zn metal çözünme verimi üzerindeki etkisi.....	75
Tablo D.1. Oksijen kısmi basıncı değişiminin zamana bağlı olarak metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi.....	77
Tablo E.1. Mekanik aktivasyonun zamana bağlı olarak metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi.....	79
Tablo F.1. Ag_2SO_4 konsantrasyonunun zamana bağlı olarak metal çözünme verimlerine etkisi.....	83

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 3.1 : Tamamı 3.36 mm altına kırılan cevherin boyut dağılımı eğrisi.....	26
Şekil 3.2 : Küre massif zengin cevher numunesinin X-ray difraksiyon analiz sonuçları.....	28
Şekil 3.3 : Mekanik aktivasyon deneylerinde kullanılan titreşimli değirmen.....	30
Şekil 3.4 : Basınçlı liç deneylerinde kullanılan periyodik numune alabilen otoklav.....	32
Şekil 3.5 : Basınçlı liç deneylerinde kullanılan periyodik numune alabilen otoklav kesiti.....	33
Şekil 3.6 : Titreşimli değirmende değişik sürelerde öğütülmüş numunelerin tane boyutu dağılımı.....	34
Şekil 3.7 : Mekanik olarak aktive edilmiş masif zengin cevherdeki kalkopiritin (112) kafes düzlemindeki değişimleri.....	35
Şekil 3.8 : Farklı sürelerde yapılan mekanik aktivasyon sonrası numunenin X-Işınları difraktometre analiz sonuçları.....	36
Şekil 3.9 : Öğütme süresine bağlı olarak, kalkopiritin (112) kafes düzlemindeki X-ışınları pik şiddetleri oranı ($J(I/I_0)$) ile özgül yüzey alanı S_v (m^2/cm^3) değişimleri.....	37
Şekil 3.10 : Sıcaklık değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi	39
Şekil 3.11 : Sıcaklık değişiminin zamana bağlı olarak Zn metal çözünme verimine etkisi.....	39
Şekil 3.12 : Sıcaklık değişiminin zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co ve C) Fe metal çözünme verimlerine etkisi.....	40
Şekil 3.13 : Başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonu değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi.....	42
Şekil 3.14 : Başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak Zn metal çözünme verimlerine etkisi.....	42
Şekil 3.15 : Başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co, ve C) Fe metal çözünme verimlerine etkisi.....	43
Şekil 3.16 : Katı konsantrasyonu değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi.....	45
Şekil 3.17 : Katı konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak Zn metali çözünme verimine etkisi.....	45
Şekil 3.18 : Katı konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co ve C) Fe metal çözünme verimlerine etkisi.....	46
Şekil 3.19 : Oksijen kısmi basıncındaki değişimin metal çözünme verimlerine etkisi.....	47
Şekil 3.20 : Aynı basınçta (10 bar) sıcaklık değişiminin Cu çözünme verimine etkisi.....	48
Şekil 3.21 : Oksijen kısmi basıncının zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co ve C) Fe çözünme verimlerine etkisi.....	49
Şekil 3.22 : Mekanik aktivasyonun metal çözünme verimlerine etkisi.....	50
Şekil 3.23 : Mekanik aktivasyonun zaman bağlı olarak A) Cu, B) Co ve C) Zn çözünme verimlerine etkisi.....	51

Şekil 3.24 :Ag ₂ SO ₄ konsantrasyonu değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi.....	53
Şekil 3.25 :Ag ₂ SO ₄ konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co, C) Fe metal çözünme verimlerine etkisi.....	54
Şekil 3.26 :Bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi.....	56
Şekil 3.27 :Masif zengin cevherin basınçlı liçinde bakır çözünmesi için Arrhenius eğrisi.....	56
Şekil 3.28 :Kobaltın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi.....	57
Şekil 3.29 :Çinkonun çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi.....	58
Şekil 3.30 :Masif zengin cevherin basınçlı liçinde kobalt çözünmesi için Arrhenius eğrisi.....	58
Şekil 3.31 :Masif zengin cevherin basınçlı liçinde çinko çözünmesi için Arrhenius eğrisi.....	59
Şekil E.1 : Orijinal numunenin Basınçlı liçi sonrası artığının X-Işınları analiz sonucu (P:10 bar, 110 °C, katı konsantrasyonu 150 g/l ve liç süresi 180 dakika)	80
Şekil E.2 : Mekanik aktivasyonu takiben yapılan basınçlı liçi sonrası artığın X-Işınları analiz sonucu (P:10 bar, 110 °C, katı konsantrasyonu 150 g/l ve liç süresi 180 dakika).....	81

SEMBOL LİSTESİ

%	: Yüzde
α	: Çözünme oranı
δ	: Yoğunluk
Θ	: Teta
μ	: Mikron
Σ	: Toplam
A	: Frekans faktörü
C	: sıcaklık birimi (Celcius)
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
Eh	: Elektro potansiyel
I	: Mekanik aktive edilmiş malzemenin pik şiddeti
I/I _o	: Aktivasyon derecesi
I _o	: Aktive edilmemiş malzemenin pik şiddeti
J	: Pik şiddeti yoğunluk oranı
k	: Reaksiyon hız sabiti
K	: Sıcaklık birimi (Kelvin)
ln	: doğal logaritma
M	: Molar konsantrasyon
P	: Basınç
pH	: asitlik derecesi
R	: Gaz sabiti
r	: küresel tanenin reaksiyon sonrası yarıçapı
r _o	: küresel tanenin reaksiyon öncesi yarıçapı
S _v	: Özgül yüzey alanı (hacimsel)
t	: Reaksiyon zamanı
T	: Mutlak sıcaklık

KÜRE MASİF ZENGİN BAKIR CEVHERİNİN BASINÇ ALTINDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

ÖZET

Küre bölgesinde masif zengin, masif piritik, piritik bakır, disemine ve Bakibaba cevheri olmak üzere beş tip cevher oluşumu vardır. Bütün cevherleşmelerde ana bakır minerali kalkopirit olmakla birlikte masif cevherlerin bazı zonlarında önemli oranlarda bornit oluşumlarına rastlanmaktadır. Kalkopirit genellikle çok ince dağılımlı olarak piritin içinde yer almaktadır. Çoğunlukla sülfürlü mineraller ile birlikte Altın, gümüş gibi değerli metallerle kobalt ve nikel de bulunmaktadır. Bu mineraller ince dağılımlı oldukları için fiziksel zenginleştirme yöntemleri ile birbirlerinden ayırlanamamaktadır.

Küre Bakır Konsantratör'ü Küre'de (Karadeniz Bölgesi) deniz seviyesinden 1200 metre yükseklikte yer almaktadır. Yukarıda belirtilen cevher tiplerinin harmanlanması ile elde edilen ortalama % 1.7 Cu içerikli harman cevher, kapasitesi 1.2 milyon ton/yıl olan konsantratöre beslenmektedir. % 17 civarında bakır içeren nihai bir konsantre üretilmektedir. Daha önceki çalışmalarda, bu cevherlerin flotasyonu sonucu kobalt, ara ürünler ve pirit konsantresinde toplanan bakır, altın, gümüş gibi metallerin kazanılmasına çalışılmıştır.

Hava kirliliği ile ilgili kükürtdioksit emisyonlarındaki sınırlamalar, ergitme olmayan özellikle elementer kükürt ve metal sülfat üretilen sülfürlü minerallerin seyreltik sülfürik asit çözeltilerinde oksitleyici liçi gibi proseslere olan ilgiyi artırmıştır. Literatürde galen, sfalerit ve kalkopirit konsantrelerinin içinde, klorür, sülfat, nitrat ve amin esaslı prosesler gibi farklı yöntemlerden bahsedilmektedir. Sülfat esaslı prosesler, kimyasının genellikle daha basit ve anlaşılır olması, ayrıca liç sonrası sülfatlı ortamdan (solvent ekstraksiyonu/elektroliz ile) bakır kazanımının mümkün olması nedeniyle diğer yöntemlere göre önemli avantajlara sahiptirler. Ancak, sülfat esaslı proseslerde, kalkopiritin çözünme hızı diğer yöntemlere göre daha düşük olması gibi dezavantajlı yönleri de vardır. Sülfat esaslı hidrometalurjik proseslerle kalkopiritin çözündürülmesi ferrik sülfat liçi, oksijenli ortamda basınçlı liç ve bakteri liçi şeklinde uygulanmaktadır.

Basınçlı liç, yüksek sıcaklık ve basınçların yanısıra oksitleyici gazların kullanılması nedeniyle doğal koşullarda yapılan liçten daha fazla avantajlı olmaktadır. Ayrıca prosesin ekzotermik olması nedeniyle fazla ısı gerekmemektedir.

Kalkopiritin basınçlı liçi sırasında elementer kükürdün tanelerin etrafında çözünmeyi engelleyici bir tabaka oluşturması veya çeşitli bazik demir sülfat tipi çökeleklerin oluşumu gibi etkenlerden dolayı reaksiyon hızları düşük olmaktadır. Kalkopiritin reaktivitesinin artırılması için bir ön işleme tabi tutulması gerekmektedir. Ön işlemlerde, çok ince öğütmeye mineralin kristal kafes yapısının bozundurulması, ısı işlemi ile kalkopiritin mineral yapısının veya kompozisyonunun değiştirilmesi ve bazı iyonların (gümüş, bakır ve demir iyonları veya lignosol (sodyum lignosülfonat) ilavesi gibi yöntemler uygulanmaktadır.

Çözündürme işleminin hızlandırılması amacıyla çok yoğun öğütme ile sağlanan mekanik aktivasyonun kullanılması yeni bir konu değildir. Mekanik aktivasyon terimi mekanik enerji etkisiyle malzemenin kimyasal kompozisyonunu bozmaksızın, sistemin kimyasal reaktivitesinde bir artış sağlanan prosesleri tanımlamak için kullanılmıştır. Titreşimli değirmenler mekanik aktivasyon için uygun öğütücülerdendir. Mekanik aktivasyon ön işlemiyle tane boyutu küçülmesinin yanında oluşan mikroyapısal değişiklikler, birçok mineralin çözünmesi için elverişli kinetiklere olanak sağlamaktadır. Bu amaçla masif zengin cevher numunesi titreşimli öğütme ile mekanik olarak aktive edilmiş ve farklı sürelerde öğütme işleminden sonra oksitleyici basınç liçi uygulanarak, mekanik aktivasyonun metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi de incelenmiştir

Bu çalışmanın amacı, basınçlı liç yöntemi ile Küre masif zengin bakır cevherinden metalik değerlerin kazanılma olanaklarının araştırılmasıdır. Bu amaçla deneylerde maden yatağından alınan masif zengin bakır cevheri kullanılmıştır. Cevher numunesindeki ana minerallerin pirit, kalkopirit, sfalerit ve kuvars olduğu X-ışınları difraktometre çalışmaları ile tespit edilmiştir. Numunenin kimyasal analizi Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Küre masif zengin cevherin kimyasal analiz sonuçları

Element	Cu	Fe	Co	Ni	Zn	Pb	SiO ₂	S
İçerik (%)	7.43	41.7	0.08	0.002	0.33	0.044	4.52	45.0
Element	Au	Ag	Ge	Se	Te			
İçerik (ppm)	1	14	<30	n.n.	<40			

Basınçlı liç deneyleri periyodik olarak numune alınabilen iki litrelik otoklavda gerçekleştirilmiştir. Otoklav dıştan ısıtılmalı ve manyetik karıştırma ile çalışmaktadır. Oksijen bir boru vasıtasıyla pülp içine gönderilmektedir. Mekanik aktivasyon deneyleri laboratuvar tipi titreşimli bir değirmende yürütülmüştür. Değirmen 7 litrelik iç hacme sahiptir ve öğütme kuru ortamda yapılmıştır.

Liç deneylerinde; sıcaklık, oksijen kısmi basıncı, katı konsantrasyonu, başlangıç asit konsantrasyonu, çözündürme süresi, katalizör olarak gümüş iyonları ilavesi ve mekanik aktivasyonun metallerin çözündürülmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Basınçlı liç deneylerinde aşağıda verilen parametreler incelenmiştir:

Sıcaklık	:100-180 °C,
Başlangıç Asit Konsantrasyonu	: 0.0-1.0 M,
Katı Konsantrasyonu	: 50, 100, 150 g/l,
Oksijen Kısmi Basıncı	: 5, 10, 20 bar,
Çözündürme Süresi	: 0-120 dak,
Ag ₂ SO ₄ Konsantrasyonu	: 0-6.5x10 ⁻³ M,
Mekanik Aktivasyon İçin Öğütme Süresi	: 1-3 saat.

Küre Masif Zengin cevherinde oksitleyici basınç liçi ile yüksek metal çözünme verimleri elde edilmiştir. Optimum liç şartları; sıcaklık 160 °C, başlangıç asit (H₂SO₄) konsantrasyonu 0.4 M, oksijen kısmi basıncı 20 bar, katı konsantrasyonu 50 g/l ve çözündürme süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Optimum liç koşullarında, yaklaşık olarak bakırın % 95’i, kobaltın % 70’i ve çinkonun % 97’si çözeltiye geçmiştir.

Pb, Ag, ve Au liç keklerinde kalmakta ve buradan daha sonraki işlemlerle kazanılabilmektedir. Liç prosesini hızlandırmak için az miktarlarda gümüş iyonları eklenmesiyle, bakır çözünme verimleri % 60'dan % 90 mertebelerine artış göstermiştir. Bununla birlikte, katalizör konsantrasyonunun $0.2 \times 10^{-3} M$ 'dan daha fazla artması bakır kazanımını çok az etkilemekte veya hiçbir etki göstermemektedir. Diğer yandan, Co ve Fe çözünmesindeki azalma çok belirgindir. Demirin çözünürlüğünün azalmasının getirdiği en önemli avantaj, liç çözeltilerinden demirdışı metallerin kazanılması aşaması öncesinde demirin uzaklaştırılmasıdır. Dolayısı ile bu işlem için ek bir masrafa gerek olmayacaktır.

Mekanik aktivasyonu izleyen oksitleyici basınç liçi ile Küre masif zengin bakır cevherinde, metal çözünme hızlarında yaklaşık % 50 oranında artış sağlanmıştır. Bir saat öğütme sonrasında mekanik olarak aktive edilmiş masif zengin cevher numunesi, 10 bar oksijen kısmi basıncında, başlangıç asit konsantrasyonu 0.4 M ve 110 °C sıcaklıkta çözündürüldüğünde iki saat sonunda, bakır çözünme verimindeki artış, aktive olmamış numunelerle yapılan çözündürme sonuçlarıyla karşılaştırıldığında yaklaşık % 15 artarak % 95 mertebelerine çıkmıştır. Ancak üç saat öğütme sonrası ise, aynı koşullarda yaklaşık olarak bakır % 98, kobalt % 75, çinko % 97 oranlarında çözünebilmektedir. Pb, Ag, ve Au gibi elementler ise liç keklerinde kalmakta ve buradan daha sonra kazanılmaktadır. Deney sonunda yapılan X-Işınları diffraktometre analizlerinde demirin büyük çoğunluğunun demir oksit halinde katıda çöktüğü gözlenmiştir.

Deneyisel çalışmalardan elde edilen veriler, basınçlı liç kinetiğini saptamak amacıyla, Crank-Ginstling-Brounshtein kinetik modeline göre değerlendirilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucu masif zengin cevherde basınçlı liç ile, bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi 52.74 kJ/mol (13 kcal/mol) olarak hesaplanmış olup çözünmenin difüzyon kontrollü bir proses olduğu ortaya konmuştur.

$$1-2/3 \alpha -(1-\alpha)^{2/3} = k.t \quad (1)$$

Bu denklemde α : ekstraksiyon oranını, k:reaksiyon hız sabitini (sn^{-1}) ve t: zamanı (sn) ifade etmektedir.

PRESSURE LEACHING OF KÜRE MASSIVE RICH COPPER ORE

SUMMARY

There are five types of ore formations in the Küre region (Türkiye), namely massive rich, disseminated, massive pyritic, pyritic copper and Bakibaba ores. The main copper mineral in all formations is chalcopyrite, however, there are considerable bornite occurrences in some zones of massive ores. Chalcopyrite is generally finely distributed in pyrite. Precious metals, such as gold and silver, as well as cobalt and nickel are mostly associated with sulfidic minerals. Because of the fine distribution of these minerals, they cannot be separated by physical separation techniques.

Küre Copper Concentrator is located in Küre (Black Sea region of Türkiye) at an altitude of 1200 meters. A blend of abovementioned ores, containing 1.7 % Cu on the average is fed to that concentrator whose capacity is 1.2 million tons of ore annually and a final flotation concentrate assaying above 16 % Cu is produced with considerable amount of copper loss. Earlier studies were conducted on the recovery of metallic values (Cu, Co, Au, Ag) accumulated in the middlings and pyrite concentrate during flotation of these ores.

Restrictions on the emission of sulfur dioxide for clean air have led to increased interest in non smelter processes, especially the oxidative leaching of sulfide minerals in dilute sulfuric acid solutions to produce metal sulfates and elemental sulfur. Different methods for leaching of chalcopyrite, sphalerite and galena concentrates are described in the literature, such as chloride, sulfate, nitrate, and ammine based processes. The sulfate-based processes have some potential advantages over the rest in that the leaching chemistry is generally simpler and better understood, and copper recovery from sulfate media (by solvent extraction/electrowinning) is straightforward. Unfortunately, the sulfate processes have critical disadvantage among others such as having lower leaching rate of chalcopyrite in sulfate media than in other media. Sulfate-based hydrometallurgical processes for chalcopyrite are usually employed as either ferric sulfate leaching, oxygen pressure leaching or bacterial leaching.

Pressure leaching has an advantage over open leaching because of the possibility of using gaseous oxidants as well as high temperatures and pressures. Also the process is exothermic, thus no fuel is needed.

The slow reaction rate has been blamed on the formation of a passivating layer, with elemental sulfur or various basic iron sulfate type precipitates being the most common culprits. It should be mentioned that chalcopyrite could be pretreated to increase its reactivity. Pretreatment methods include: ultrafine grinding to induce deformations or crystal lattice defects in mineral, thermal treatment to alter the chalcopyrite mineral structure or composition and addition of some ions (silver, cupric and ferrous ions) and lignosol (sodium lignosulphonate).

The use of mechanical activation as a means of accelerating leaching is not new. The term of mechanical activation was used to describe those processes which were effected by mechanical energy and which involved an increase in the chemical reactivity of the system, but without altering its chemical composition. Vibration mills

are particularly suitable device for mechanical activation. The size reduction and the microstructural changes which occur during activation pretreatment lead to favourable kinetics for leaching in the case of many minerals.

The aim of this study was to investigate the possibility of recovering metallic values from Küre massive rich copper ore by the pressure leaching. For this purpose massive rich copper ore taken from Küre-copper ore deposit was used. The major minerals were determined by X-Ray Diffraction studies and identified as pyrite, chalcopyrite, sphalerite, and quartz. The chemical analysis of the ore sample was shown in Table1.

Table 1. Chemical Analysis of Küre Massive Rich Copper Ore.

Element	Fe	Cu	Co	Ni	Zn	Pb	SiO ₂	S
Content (%)	41.7	7.43	0.08	0.002	0.33	0.044	4.52	45.0
Element	Au	Ag	Ge	Se	Te			
Content (ppm)	1	14	<30	n.n.	<40			

The pressure leaching experiments were conducted in a two-litre autoclave. The autoclave has an external heating system and a magnetic stirrer. The oxygen introduced into the pulp by a conduit. The mechanical activation tests were carried out in a laboratory type vibration mill which has a seven-liter satellite tube. Grinding tests carried out in dry environment.

In the leaching tests, the effects of time, temperature, oxygen partial pressure, solid concentration, acid concentration, addition of silver ions as a catalyst and mechanical activation on metal dissolutions were investigated.

In the pressure leaching tests, investigated parameters were as follows:

Temperature	: 100 -180 °C,
Initial concentration of H ₂ SO ₄	: 0.0-1.0 M,
Solid concentration	: 50, 100, 150 g/l,
Partial pressure of oxygen	: 5, 10, 20 bar,
Leaching time	: 0-120 min,
Ag ₂ SO ₄ concentration	: 0-6.5x10 ⁻³ M,
Grinding time for mechanical activation	: 1-3 hours.

Pressure leaching of Küre massive rich copper ore resulted in high metal dissolution efficiencies. The optimum leaching conditions were found as 160 °C temperature, 0.4 M H₂SO₄ concentration, 20 bar partial oxygen pressure, 50 g/l solid concentration, and 120 min leaching time. Approximately 95% of Cu, 70 % of Co, 97% of Zn and 80 % of Ni were extracted under the optimum leaching conditions. Pb, Ag, and Au stayed in the leach residues and could be recovered from there. Silver ions could be added in small quantities for enhancing the leach process and copper dissolution efficiencies showed an increase from 60 % to 90 % . However, increasing the catalyst concentration more than 2.0x10⁻³ M showed a little or no effect on Cu extraction. On the other hand, the decreases in Co and Fe dissolutions were very distinguished. The decrease in iron dissolution is advantageous from the viewpoint of recovering non ferrous metals from the solutions since there will be no

or less additional payments for the removal of iron before further treatment of leach solutions.

Mechanical activation followed by pressure leaching of Küre massive rich copper ore resulted in high metal dissolution efficiencies. It was found that, when activated, this ore could be hydrometallurgically processed in low temperature of 110 °C and an oxygen partial pressure of 10 bar. Approximately 98 % of Cu, 75 % of Co, 97 % of Zn and 93 % of Ni extraction could be achieved. Pb, Ag, and Au stayed in the leach residues and could be recovered from there. By mechanical activation, the leaching rates of metals from massive rich ore were increased about 50 %.

The work has been extended to obtain kinetic data for the leaching process and an activation energy for copper dissolution reaction was found 52.74 kJ/mol (13 kcal/mol) which shows diffusion controlled process by using the Crank-Ginstling-Brounshtein equation

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot t \quad (1)$$

where α , k and t represents extraction rate, reaction rate constant (sn^{-1}) and leaching time (sn) respectively.

1. GİRİŞ

Bakırın insanlık tarihinde kullanılması çok eski çağlardan başlar. İnsanlar bakırı günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında kullanmış ve uygarlık ilerledikçe bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Kolayca dövülüp şekillendirilmesi, tel ve levha haline çekilebilmesi, çok yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, korozyona karşı dayanıklılığı, rengi ve parlaklığı, bir çok önemli alaşımlar yapabilmesi bakırın bütün metaller arasında özel bir yer tutmasını sağlamıştır. Günümüzde tüketimi 11 milyon tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir (DPT raporu, 1996).

Dünyada bakır cevherlerinden, bakır üretiminin yaklaşık % 85-90'ı pirometalurjik yöntemler kullanılarak yapılmaktadır. Son zamanlarda gelişen teknoloji ile birlikte, hidrometalurjik yöntemler, cevher içindeki bakırla birlikte bulunan diğer metallerin selektif olarak çok yüksek verimlerle ve yüksek saflıklarda kazanılabilmesi, işlem kademelerinin azalması, yatırım maliyetlerinin daha düşük olması, hassas proses kontrolü yapılabilmesi ve çevresel etkileri açısından, pirometalurjik yöntemlere göre tercih edilmeye başlanmıştır (Habashi, 1995), (DPT raporu, 1996a).

Sülfürlü bakır mineralleri, oksitli minerallere oranla doğrudan çözündürmeye karşı dirençlidirler. Ayrıca, atmosferik koşullar altında çözündürme ortamının kuvvetli oksitleyici olması ve reaksiyonu hızlandırıcı şartlar gereklidir. Bunun için çözündürme ortamının oksitleme yeteneğinin Fe^{+3} iyonları ile artırılması, çözünmeyi aktive edici Ag^+ ve Cl^- gibi iyonların ilavesi, sıcaklık ve karıştırma hızının oldukça yüksek tutulması ve hatta çözündürme öncesinde cevherin çok ince öğütülmesi gerekir. Bu tür öğütmeler için en etkin yöntemin titreşimli değirmenlerle yapılan öğütme olduğu bilinmektedir. Bu şekilde öğütülmüş malzeme özgül yüzey enerjisi ve elastik uzama enerjilerinin her ikisinin de artmasıyla mekanik aktivasyona uğramaktadır. Mekanik aktivasyon ile metal sülfürlerin kimyasal reaksiyon yeteneklerinin arttığını gösteren pek çok çalışma yapılmıştır (Gock, E., 1968, 1977), (Gerlach ve dig., 1973), (Asiam,1988), (Balaz ve dig., 1988), (Tkacova, 1989), (Eguivar, 1992), (Balaz, 1996), (Welham, 2001).

Küre bakır yatağında farklı metal içeriğine sahip masif zengin cevher, bakırlı pirit, masif pirit, dissemine cevher ve Bakibaba cevheri olmak üzere beş tip cevher bulunmaktadır. İTÜ Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher ve

Kömür Hazırlama-Değerlendirme Anabilim Dalı'nda yapılan araştırma projesi kapsamında, Maden yatağından alınan ve rezervleri oranında harmanlanarak oluşturulan temsili numune flotasyona tabii tutulmuştur. Elde edilen ara ürünler ve pirit konsantresinin Cu ve Co içeriklerinin yüksek olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, bu ürünler üzerinde bakır ve kobaltı kazanmak amacıyla sülfatlayıcı kavurma ardından asit (H_2SO_4) liçi uygulanmıştır. Liç keklerinden altın ve gümüşün kazanılmasına yönelik olarak siyanür liçi çalışılmıştır. (Küre Projesi, 1994), (Arslan ve diğ., 1998). Ancak kavurma işlemlerinin çevresel açıdan bazı sakıncalar içerdiği de gözönüne alındığında, hidrometalurjik işlemlerin bu tür cevherlere daha uygun olduğu bilinmektedir. Değerli ve nadir metal içerikleri açısından daha zengin olan masif zengin cevher numunesine ferrik sülfat, ferrik klorür ve kuprik klorür liçi uygulanmıştır. Ancak bütün bu liç işlemleri sonucunda Cu ile Co çözündürme verimlerinin ve çözünme hızlarının düşük olduğu gözlenmiştir (Bulut ve diğ., 2001). Normal şartlarda zor çözünen, sülfürlü cevherlerden ve/veya konsantrelerden değerli metalleri en kısa zamanda en yüksek verimle kazanmak amacıyla asidik veya bazik bir çözücü ile basınç altında çözündürme işlemi uygulanmaktadır. Diğer yandan liç öncesi mekanokimyasal bir ön işlem, diğer bir deyişle mekanik aktivasyon uygulamasının çözündürmeyi hızlandırdığı bilinmektedir (Maurice ve Hawk, 1998, 1999), (Gerlach ve diğ. 1973). Bu işlemde yoğun bir öğütme yapılarak, taneler fiziksel ve fizikokimyasal olarak yapısal değişime uğratılmaktadır. Bunun sonucunda da daha sonraki çözündürme işlemlerinde metal kazanma verimleri ve çözünme hızları oldukça artmaktadır (Welham, 2001), (Balaz, 2000), (Balaz ve diğ, 1995, 2000), (Tkacova, 1989).

Küre piritli bakır cevherlerinden, masif zengin cevherinin içerdiği Cu, Co, Zn, Pb, Au ve Ag gibi metallerin hidrometalurjik yöntemlerden, basınçlı liç ile değerlendirilme olanaklarının araştırılması bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Bu amaçla, yaklaşık % 7 Cu içerikli Küre-masif zengin cevher tamamı 0,1 mm altına indirilerek doğrudan ve mekanik aktivasyon sonrası asitli ortamda O_2 basıncı altında çözündürülerek Cu, Co, Zn, Au Ag gibi metallerin kazanılması olanakları araştırılmıştır ve elde edilen sonuçlar bu tez kapsamında sunulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

Demir dışı metaller içerisinde alüminyumdan sonra en fazla kullanılan bakır, yer kabuğunda % 0,005 oranında bulunmaktadır. Bakırın doğada maden yatağı oluşturma yeteneği diğer minerallerden oldukça fazladır. Doğada 250'ye yakın bakır minerali olmasına karşın; bunlardan ancak 10-15 tanesi ekonomik değer taşımaktadır. Bunlara örnek olarak, kalkopirit (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4), kalkosin (Cu_2S), kovelin (CuS), kuprit (Cu_2O), tenorit (CuO), malakit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), azurit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), krizokol ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), enargit ($\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_4$), tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) ve tenantit ($\text{Cu}_8\text{As}_2\text{S}_7$) verilebilir. Bu mineraller içerisinde en önemlisi tüm birincil bakır yataklarında rastlanılan kalkopirittir. İkincil yatakların özellikle emprenye tip yatakların en önemli bakır minerali ise kalkosindir.

Bakır cevherlerini oluşumu ve zenginleştirilebilirliği dikkate alındığında aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür (Çilingir, 1996):

a) Sülfürlü bakır cevherleri

- Pirotin cevherleri
- Skarn tipi Cevherler,
- Piritli bakır cevherleri
- Gang tipi bakır cevherleri,
- Marin-Sedimanter bakır cevherleri

b) Oksitli-silikatlı bakır cevherleri

c) Karışık bakır cevherleri

- Dissemine bakır cevherleri
- Kumtaşlarına bağlı bakır cevherleri

d) Nabit bakır cevherleri

2.1. Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel zenginleştirme genellikle iri boyutta gerçekleştirilen bir ön zenginleştirme işlemi olup; mineraller arasındaki özgül ağırlık, radyoaktif duyarlılık, fotometrik duyarlılık, manyetik duyarlılık gibi farklılıklardan; kimyasal zenginleştirmede ise mineraller arasındaki çözünürlük farkından;

fizikokimyasal yöntemlerle (flotasyon) zenginleştirmede minerallerin farklı yüzey özellikleri göstermelerinden faydalanılmaktadır.

2.1.1. Fiziksel yöntemlerle zenginleştirme

Fiziksel yöntemlerle bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi genel olarak bir ön zenginleştirme işlemi olarak uygulanmaktadır. Bu yöntemde değerli minerallerle gang mineralleri arasındaki özgül ağırlık, manyetik duyarlılık, fotometrik ve radyoaktif özellik farklarından yararlanılmaktadır. Ön zenginleştirme ile iri boyutta artıkların mümkün olduğunca az bir kaçakla uzaklaştırılması işlemi olup bu işlemin uygulanmasıyla, flotasyona beslenen cevher içerisindeki kil mineralleri oranı azalmakta, cevherin değerli metal içeriği artmakta, böylece flotasyonda elde edilen nihai konsantrelerin bakır içeriği ve kazanma verimlerinde artış olmaktadır. Diğer yandan ön zenginleştirme sonucunda iri boyutta işletme ve zenginleştirme maliyetleri düşmekte, öğütme ve flotasyon ünitelerinde kapasite artışı sağlanmaktadır. Ayrıca depolanması gereken ince boyutlu artık miktarı da azalmaktadır. (Burt, 1984), (Kennedy, 1985), (Gül, 2001), (Özkoç, 1986), (Sivamohan ve Forssberg, 1991), (Arvidson, 1987).

2.1.2. Flotasyonla zenginleştirme

Ekonomik değer taşıyan sülfürlü bakır minerallerinin tümü anyonik toplayıcılar (ksantatlar ve ditiyofosfatlar) ve çamyağı veya bir alkol köpürtücü olarak kullanılarak başarıyla yüzdürebilirler. Cevherde bulunan metal sülfür minerallerinin serbestleşme boyutu 30 mikrondan küçük ise, toplam serbestlik derecesine öğütülmüş cevherden flotasyonla toplu konsantrre üretilir. Elde edilen konsantrreler pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilirler (Schubert,1967), (Atak, 1982).

Sülfürlü cevherlerin orta derecede okside olması durumunda liç-çöktürme-flotasyon yöntemi kullanılabilir. Oksitli değerli minerallerin sülfürleştirilerek sülfür flotasyonu ile kazanılmaları da mümkündür. Ancak cevher içerisinde sülfür ve oksit mineralleri bir arada bulunuyorsa, önce sülfür daha sonra oksit flotasyonu da uygulanabilir (Reuter, 1977).

Bakır mineralleri cevher tipine göre pH 8-11'de 20-60 g/t ksantatlar, 20-60 g/t çamyağı ile veya pH 7-8'de, 20-40 g/t çamyağı, 20-80 g/t kresilikasit, 20-80 g/t ditiyofosfat tipte toplayıcı ile yüzdürülürler. Ditiyofosfatlar kullanıldığında piritlerin konsantrreye karışması azalır. Ditiyofosfatlar, uzun kıvam süresinde etkili olduğundan öğütme sırasında, ksantatlar ise flotasyon hücrelerinden bir önceki kıvamlaştırma tankında beslenirler (Çilingir, 1996).

Sülfürlü bakır cevherlerinden bakır mineralleri başarılı bir şekilde, % 90-95 bakır kazanma verimleriyle yüzdürülerek % 15-25 Cu-içerikli konsantreler üretilir. Ancak çok ince çatlak ve yarıklarda ve pirit yüzeylerinde sıvama şeklinde sekonder oluşan kalkosin ve kovelinin flotasyonu zordur. Oksitli-sülfürlü karışık bakır cevherleride liç-çöktürme-flotasyon (LPF) yöntemiyle zenginleştirilerek yüksek bakır tenörlü konsantreler üretilir (Çilingir, 1996).

2.1.2.1. Selektif flotasyon

Basit yapıdaki sülfürlü bakır cevherleri genellikle pirit ve pirotin gibi demir sülfürlerle birlikte bulunmaktadır. Cevherde pirit/pirotin oranı fazla ve cevher sadece kısmi oksidasyona uğramışsa, bakır sülfürler genellikle selektif flotasyon ile zenginleştirilmektedir. Kompleks sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesi, genellikle değerli minerallerin ekonomik serbestleşme boyutuna kadar öğütülmesinden sonra selektif flotasyonla gerçekleştirilmektedir. Selektif flotasyonda önce doğal olarak hidrofob olan sülfürler yüzdürülmekte diğer sülfürler ise uygun bastırıcılar kullanılarak bastırılmaktadır. Daha sonra bastırılmış olan sülfürlü mineraller uygun canlandırıcılar kullanılarak yüzdürülmektedir (Schubert, 1967), (Atak, 1982).

2.1.2.2. Kollektif-selektif flotasyon

Sülfürlü minerallerin kendi aralarında çok küçük, gang mineralleri ile daha iri boyutlarda serbestleşmeleri durumunda, önce kollektif flotasyonla gang mineralleri uzaklaştırılır ve elde edilen kaba konsantre daha küçük boyutlara öğütülerek, sülfür mineralleri selektif flotasyonla birbirlerinden ayrılırlar. Sülfürlü mineraller ile yan kayaç arasında iri boyutta serbestleşme olması durumunda, kollektif flotasyon selektif flotasyona göre daha avantajlı olmaktadır (Özkoç, 1986).

2.1.2.3. Liç-çöktürme-flotasyon (LPF)

Cevherde oksitli bakır mineralleri varsa veya Cu-sülfürlerin oksidasyonu fazla ise bakır flotasyonunda bakır konsantresine alınan bakır verimi fazlaca azalır. Bu durumda hem oksit hem de sülfürlü cevheri kurtarabilmek için flotasyon ve liç işlemleri beraberce uygulanması gerekmektedir. Oksitli bakır minerallerinin % 10'dan fazla ve ayrıca bakır minerallerinin karbonatlı, silikatlı olması durumunda liç-çöktürme-flotasyon (LPF) yöntemi uygulanmaktadır. Burada ilk işlem öğütme ile sülfürlü minerallerin serbestleştirilmesidir. Öğütülen oksitli bakır, liç tankında karıştırılarak, sülfürik asit ile pH 1.5-2'de çözeltiye alınmakta, daha sonra çöktürme tanklarında demir sünger ilavesi ile çözeltideki bakır çöktürülmektedir. Buradan alınan pülp aside dayanıklı hücrelere alınarak, çöktürülmüş bakır sülfürlerle birlikte

yüzdürülmektedir. Flotasyon işlemi asidik ortamlarda, aside karşı ksantatlardan daha dayanıklı olan diksantojenlerle gerçekleştirilmektedir LPF yöntemi ile bakır yaklaşık % 90 verimle kazanılmaktadır (Atak ve Tolun, 1994).

2.1.2.4. Kollektörsüz flotasyon

Bilindiği gibi bazı mineraller (Kömür, grafit, kükürt gibi) hidrofob yüzey özelliğine sahip olduklarından, herhangi bir kollektör (toplayıcı) reaktife gerek olmaksızın yüzdürülebilmektedirler. Kalkopirit, galen, sfalerit ve pirit gibi sülfürlü minerallerin kollektörsüz flotasyonu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Heyes ve Trahar, 1977), (Trahar, 1983), (Senior ve Trahar, 1991), (Ahn ve Gebhardt, 1991). Kollektörsüz flotasyonda öğütme ve flotasyon ortamı belirleyici olmakta, yükseltgen koşullarda yüzdürülebilirlik artmaktadır. Kollektörsüz flotasyonda köpürtücü olarak kullanılan yüksek dereceli alkoller flotasyon verimini arttırmaktadır. Flotasyon işlemi tane boyutu özellikle 100 µm ile birkaç µm arasında değişen tanelerde daha etkin olmaktadır (Atak ve Tolun, 1994).

2.1.3. Kimyasal yöntemlerle zenginleştirme

Kimyasal çözünürlük farkından yararlanılarak değerli metallerin çözeltilmeye alınmasına ve daha sonra çözeltiden kazanılmasına çözündürme yoluyla zenginleştirme adı verilmektedir. Gerek oksitli gerekse sülfürlü bakır cevherlerinin liç ile zenginleştirilmesinde yapılış şekline göre, yığın liçi, perkolasyon liçi, karıştırma liçi, olarak sıralanabilir. Basınç altında liç daha çok bakır konsantrelere uygulanmaktadır.

Bakır cevherlerine uygulanan çözündürme işlemlerini; sülfürik asit liçi, kavurma+sülfürik asit liçi, amonyak liçi, kostik soda liçi, bakteri liçi olarak sıralayabiliriz. Ayrıca bakır konsantrelerine uygulanan, basınçlı sülfürik asit liçi, basınçlı ferrik sülfat ve ferrik klorür liçi bakır üretim yöntemlerinin önemli uygulamalarındandır (Çilingir, 1996).

Yerinde liç yöntemi ise maden işletme yöntemi olarak kabul edilebilir, genellikle ekonomik olarak işletilmeleri mümkün olmayan veya eskiden işlenmiş fakir maden yataklarına uygulanmaktadır. Sulu sülfürik asitlerin reaktif olarak kullanıldığı çözündürme işleminde gerekirse patlatma ile maden yatağı gevşetilerek ve ortama hava verilerek çözündürme işleminin daha etkin olarak gerçekleştirilmesi sağlanır. Bu çözündürme yönteminde çözündürme verimi nispeten düşük ve çözündürme süresi oldukça uzundur (Lewis ve Braun, 1972), (Habashi, 1970).

Yığın liçinde, düşük tenörlü cevherler veya dekapaj malzemesi 15 cm altına kırılarak bir kil ve jeomembran tabakası üzerinde yığın oluşturulur. Daha sonra bu yığın üzerine çözücü reaktif püskürtülerek verilir. Çözelti, taneler arasından ve gözeneklerden süzülerek tabandaki kanallarda toplanır. Elde edilen çözelti doymuşlaştırmaya kadar sisteme devredilir (Habashi, 1970).

Perkolasyon liçi, yüksek tenörlü cevherlerin 2,5 cm altına kırılarak ahşap veya betondan imal edilmiş filtre malzemesiyle kaplı, bir tank veya tekne (vat) içerisine konulur. Liç çözeltisi tank üzerinden cevher içine dökülür. Malzeme içinden süzülen çözelti tankın dibinde toplanır. Günümüzde yerini daha çok karıştırma liğine terk etmekte olan tank liçi yönteminde, çözelti doymuşlaştırmaya kadar ya aynı tanka yada bir sonraki tanka devrettirilmektedir (Habashi, 1970).

Karıştırma liçi, ekonomik çözünme boyutuna öğütülen cevher veya konsantrenin bir tank içinde % 40-70 katı içeren pülpe çözücü reaktif ilavesiyle devamlı karıştırılarak değerli metallerin çözeltilmesi alınmasıdır. Daha sonra çözelti, ters akımlı dekantasyon (counter current decantation, CCD) yoluyla dinlendirilerek berraklaştırılmaktadır (Habashi, 1970).

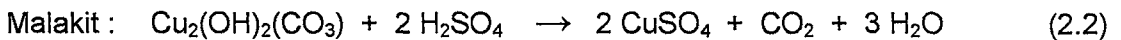
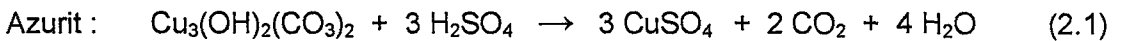
Basınç altında liç, atmosfer basıncından daha yüksek basınçlarda otoklavlarda oksijen veya hava basıncı altında yapılan bir çözündürme yöntemidir. Bakır cevherlerinden sülfürlü olanlarına uygulanmaktadır. Diğer çözündürme yöntemlerine göre daha yüksek çözündürme verimlerine ulaşmak mümkündür (Habashi, 1970).

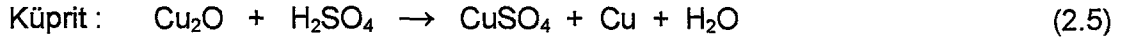
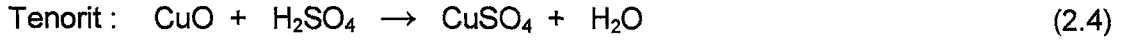
2.1.3.1. Oksitli bakır cevherlerinin liçi

Kuprit (Cu_2O), malakit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$), azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$), krizokol ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Tenorit (CuO) gibi bakır oksitlerin liçinde, sülfürik asit veya ferrik sülfat kullanılmaktadır. Ancak yankayaç kireç taşları veya dolomitlerden (asitte çözünen kayaçlar) oluşuyorsa çözelti olarak amonyak, kostik soda veya sodyum siyanür çözeltisi kullanılabilir (Çilingir, 1996).

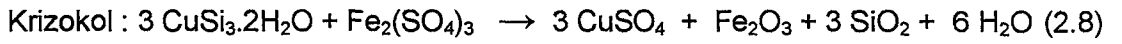
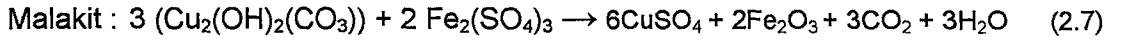
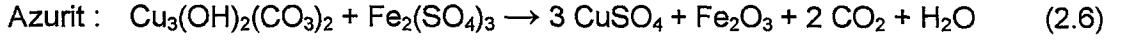
Oksit bakır minerallerinin çözünmesi esnasındaki kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibidir (Cankut, 1972).

a) Sülfürik asit liçi,

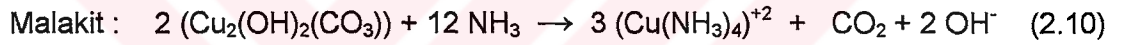




b) Ferrik sülfat liçi



c) Amonyak liçi



d) Kostik soda liçi

Özellikle, yankayacı karbonatlı minerallerden oluşan oksitli bakır minerallerinin 7 N NaOH çözeltisi kullanılarak çözündürülmesi, Horton (1961) tarafından patentlenmiştir. Bakır bileşiği olarak sodyum kuprit oluşmaktadır (Çilingir, 1996).



e) Sodyum siyanür liçi

Wark, Lower ve Booth 1966'da okside bakır cevherinin sodyum siyanürde çözündüğünü ispatlamışlardır.



Siyanür aynı zamanda demirli bileşiklerle de reaksiyona girerek $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ veya $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ gibi ferro siyanid bileşikleri yapmaktadır (Habashi, 1980)

f) Kavurma+sülfürik asit liçi

Oksitli bakır cevherleri, oksitli-sülfürlü bakır cevherleri veya piritle karıştırılmış oksitli bakır mineralleri akışkan yataklı fırınlarda sülfatlayıcı kavurma ile CuSO_4 ve diğer

metal sülfatlara dönüştürülürler (Akser, 1978), (Çilingir, 1996). Kavurma-Liç-Elektroliz yöntemi (RLE) olarak adlandırılan bu yöntemde ısı seçimi kritiktir. Isı, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün parçalanması için yeterli yükseklikte ve çözünmeyen bakır oluşmaması için de yeterince düşük seviyede olmalıdır. Bakır sülfürlerin kavrulmasında, reaksiyonlar 370°C civarında başlar, 600°C'de hızla ilerler ve 680°C'de ise CuSO_4 parçalanır (Habashi, 1978), (Rosengvist, 1974). Isı, oksijen ve kükürt etkisiyle sülfat ve oksite dönüştürülen metallerin tuzları, derişik sülfürik asit çözeltisiyle muamele edilir. Oluşan çözeltideki çözünmüş metal sülfatlar süzülerek süzüntüye alınıp çözünmeyen kısımdan uzaklaştırılır. Süzüntüdeki CuSO_4 ve diğer metal sülfatlardan çeşitli yöntemlerle bakır ve diğer metaller kazanılır (Çilingir, 1996).

2.1.3.2. Sülfürlü bakır cevherlerinin Liçi

Sülfürlü bakır cevherlerinin çözündürülmesinde özellikle sıcaklık ve pH etkenlerine bağlı olarak aşağıdaki tepkimeler oluşabilir:

- a) Metal ve kükürdün her ikisinin de çözünebilir halde elde edilmesi,
- b) Metalin çözelti ve kükürdün element halinde elde edilmesi,
- c) Hem metal hem de kükürdün çözünmemiş halde elde edilmesi. Bu özel bir durum olup, ferrosülfür ve pirotit işlendiğinde ortaya çıkmaktadır. Kükürt element halinde elde edilirken, demir ferrik oksit haline dönüşmektedir.

Sülfürün ergime sıcaklığı (120°C) üzerinde çözündürme yapılması halinde pH ne olursa olsun element halde kükürt elde edilememektedir. Bunun nedeni aşağıdaki reaksiyondur:

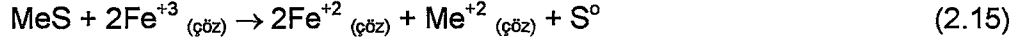


Reaksiyon hızı 120°C nin altında oldukça düşük olup, sıcaklığın artmasıyla hızlanmaktadır. Genellikle reaksiyonlar bu sıcaklık altında yapılırsa, düşük-sıcaklık çözündürmesi, 120°C nin üzerinde yapılırsa yüksek-sıcaklık çözündürmesi söz konusu olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta yapılan çözündürmede reaksiyon ürünlerinde pH'nın rolü olmamakla beraber, düşük sıcaklık çözündürmelerinde reaksiyon ürünleri büyük oranda ortamın pH'sına bağlı olarak değişmektedir (Habashi, 1980).

Kompleks cevherlerden Cu, Pb, Zn gibi metallerin eldesinde uygulanan prosesler arasında ferrik klorür, ferrik sülfat, küprik klorür ve asit liçi bulunmaktadır.

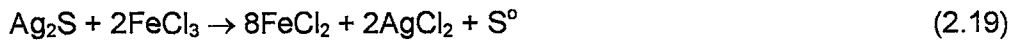
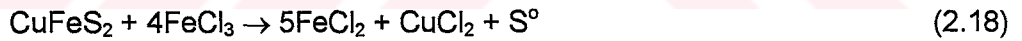
a. Ferrik klorür liçi

Sülfürlü minerallerin çözündürülmesinde kuvvetli bir oksitleyici olan ferrik klorürlü çözeltiler başarı ile kullanılmaktadır. Çözündürme sırasında genellikle kükürt elementer veya sülfat halinde oksitlenmekte ve böylece metal iyonları serbest kalmaktadır (Habashi, 1978):



USBM (United States Bureau of Mines) kalkopirit konsantresinin işlenmesi amacıyla ferrik klorür liçi prosesini geliştirmişlerdir. Bu yöntem gereğince kalkopirit konsantresi % 95'i 325 mesh altına öğütülüp 212 g/l Fe^{+3} içeren bir çözeltide kaynama sıcaklığında (105 °C) 8 saat çözündürülmektedir (Haver ve Wong, 1971). USBM çözeltideki bakırı önceleri Fe ile çöktürerek kazanmış ve daha sonra geliştirdikleri elektrolitik yöntem ile saf bakır elde etmişlerdir.

Literatürde ferrik klorür liçi ile ilgili araştırmalar daha çok galen, sfalerit ve bakır sülfürler içeren cevherler ve konsantreler ile yapılmıştır (Dutrizac, 1992), (Jin ve diğ., 1993), (Havlik ve diğ., 1995), (Mulak ve diğ. 1994). Genel olarak ferrik klorür ile değişik minerallerin çözünme reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

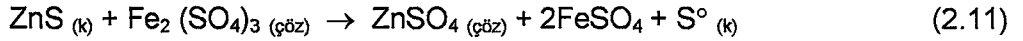
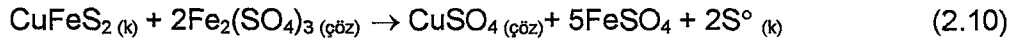


Türkiye'de mevcut kompleks cevherlerin ferrik klorür liçine yönelik çalışmalar mevcut olup bunlardan birincisi Harşit-Köprübaşı kompleks Cu-Pb-Zn-Ag-Cd konsantresinden bu metallerin kazanımına yöneliktir (Çakır, 1976). Bu çalışma sonucunda Pb % 98.4, Zn % 79.6, Cd % 79.6, Cu % 66.3, Sb % 49.7 ve Ag % 41.2 verimle çözeltiliye alınabilmektedir. Diğer bir çalışma, Çayeli kompleks sülfürlü cevherlerinden Cu ve Zn kazanımına yönelik olup Cu % 93.6 ve Zn % 96.2 verim ile çözeltiliye alınabilmektedir (Canbazoğlu, 1985). Bir başka çalışmada da Murgul Damar Bölgesi, zengin cevher zonlarından alınan numune üzerinde yapılan flotasyon sonucu üretilen ara ürünlerden ferrik klorür liçi ile Cu % 78.7, Pb, % 93.2, Zn % 81.1, Bi % 87.1, Te % 88.2 ve Fe % 26.8 çözünme verimleri ile çözeltiliye alınmıştır (Gürkan ve diğ., 1998), (Uzunoğlu, 1996). Küre Masif zengin cevheri kullanılarak

yapılan bir çalışmada, 90 °C sıcaklıkta ferrik klorür ile 8 saatlik liç işleminden sonra Cu % 76.2, Pb % 99.9, Zn % 91.4, Co % 54.9 ve Ni % 93.4 kazanma verimleri elde edilmiştir (Bulut ve diğ., 2001).

b. Ferrik sülfat liçi

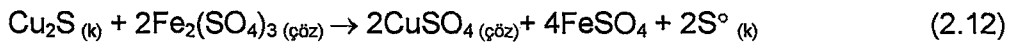
Oksitleyici olarak ferrik iyonu veya oksijen, elementer sülfür veya sülfat ve oksitler kullanılmaktadır. Sülfat prosesi sırasında gerçekleşen çözünme reaksiyonu diğer proseslere göre daha yavaş olmaktadır. Ferrik sülfatlı ortamlarda kalkopirit ve sfaleritin çözündürülmesi aşağıdaki reaksiyonlara göre olmaktadır (Dutrizac, 1989):



Metal çözeltiye alınırken element halde kükürt elde edilir. Bu arada Fe^{+3} iyonları Fe^{+2} şekline indirgenirler. İndirgenmeler sonucu metal kazanıldıktan sonra, kalan Fe^{+2} içeren çözelti rejenere edililerek tekrar kullanılabilir (Bor, 1989), (Dutrizac, 1989). Sülfatlı ortamda kalkopirit liçinde, pratik olarak iyi bir sonuç 200 °C üzerindeki sıcaklıkta oksijen basıncı altında çözündürme uygulanmasıyla mümkün olmaktadır (Habashi, 1997).

Ferrik sülfat çözeltisinde kalkopirit liçi çok yavaş oluşmaktadır. Dutrizac -14 +10 mm tane boyutunda, 95 °C sıcaklıkta ve 50 saat karıştırma süresinde % 90 bakır ekstraksiyonuna ulaşmıştır (Hackl ve diğ., 1995). $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonundaki artış ferrik iyon aktivitesiyle paralellik göstermeyip belli bir yerden sonra reaksiyon hızı sabitleşmektedir (Beckstead ve diğ. 1977).

ABD'de Arizona eyaletinde Inspiration İşletmesi bakır sülfürlü cevherlerini ferrik sülfatla aşağıdaki reaksiyona göre işlemektedir (Bor, 1989):



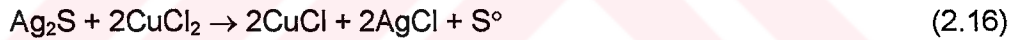
Çözündürme sırasında çözünen bakırın yanısıra demir iyonlarında çözeltiye geçmektedir.ve çökeltmenin önlenmesi için pH değerinin 3,5'in üzerine çıkmaması ve çok iyi kontrol edilmesi ve verimin düşmemesi için çözeltideki $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oranı belli sınır değerinde tutulmasının gerekliliğini ortaya koymuşlardır (Bor, 1989).

Arsenopritin ferrik sülfat liçinde 30 g/l Fe^{3+} konsantrasyonu % 1 pülp yoğunluğunda (ağırlık/hacim), pH=1,25 ve 70 °C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda 0,5 saatten 24 saate kadar çeşitli sürelerde deneyler yapılarak optimum süre bulunmuş olup

maksimum çözündürme verimi % 25 civarında olmuştur (Iglesias ve Carranza, 1996). Son yıllarda Küre Masif Zengin cevher ile yapılan bir çalışmada ferrik sülfat liçi uygulanarak 60 g/l Fe^{3+} ve 10 g/l HCl konsantrasyonunda, 1/10 Katı-sıvı oranında, 90 °C'de 6 saat çözündürme işlemi sonunda bakır % 58.8, kobalt % 56.8, nikel % 95.9, kurşun % 97.4 ve çinko % 78.6 kazanma verimleriyle çözeltiliye alınmıştır (Bulut ve diğ., 2001).

c. Küprik klorür liçi

Bakır konsantreleri küprik klorür (CuCl_2) ile çözündürülmektedir. Çözünme $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ redoks potansiyeli ile kontrol edilerek Cu, Pb ve Zn, pirite oranla seçimli olarak yapılabilir. Minemet Recherche bu prosesi geliştirip pilot çapta denemiştir (Demarthe ve Georgeaux, 1978). Liç aşaması ya direk cevher üzerinde ya da Cu-Zn-Pb bulk konsantreleri üzerinde 50-100 °C aralığında 200-300 g/l NaCl içeren CuCl_2 çözeltileriyle gerçekleştirilmektedir. Sülfürlü minerallerin çözünmeleri aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir:



Endüstriyel boyutta uygulanan Minemet Recherche prosesinde Ag ve Cu pirometalurjik işlemde daha az verimle elde edilmiş olup Cu % 80, Ag % 90 ve Pb-Zn ise daha yüksek verimle kazanılmaktadır. Liç çözeltilerinden Pb ve Ag sementasyon, Cu ve Zn ise solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanılmaktadır (Demarthe ve Georgeaux, 1978).

Çayeli kompleks sülfürlü Cu-Zn-Pb yatağından alınan numuneler (% 4.7-8.9 Cu, % 7.9-13.6 Zn, % 0.6-1 Pb) üzerinde küprik klorür liçi deneyleri yapılmış ve optimum liç koşullarını belirlemek amacıyla Cu^{2+} konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, liç sıcaklığı, liç süresi ve klorür iyonlarının etkisi incelenmiştir (Canbazoğlu, 1985). Optimum çözündürme koşulları 75 g/l Cu^{2+} konsantrasyonu, 30 ml/l HCl konsantrasyonu, 1/5 katı/sıvı oranı, 102 °C ve 120 dakika deney süresi olarak bulunmuştur. Bu koşullarda Cu % 70 ve Zn % 88 verimle kazanılmıştır.

Bakır cevherlerinin küprik klorür liçi öncesi bazen sülfatlayıcı kavurma işlemleri uygulanmaktadır. 1977'de Avustralya'da yapılan bir çalışmada % 25 Cu içeren bir

kalkopirit konsantresine sülfatlayıcı kavurma+küprik klorür liçi(3 kademe)+elektroliz işlem kademeleri uygulanmıştır (Cathro, 1977). Liç sonunda Cu % 98, Pb % 95, Bi % 92, Te % 85, Ag % 98 verimle kazanılmıştır. Mo ve Au bakır klorürle çözünmediği için liç artıklarında kalmıştır. Son yıllarda Küre masif zengin cevheriyle yapılan bir çalışma ile NaCl ün katalizör olarak kullanılmasıyla, bakır % 41.0, kobalt % 26, nikel % 89, kurşun % 98, çinko % 76 ve Gümüş % 69 kazanma verimleriyle çözeltiye alınmıştır (Kangal ve diğ., 2001).

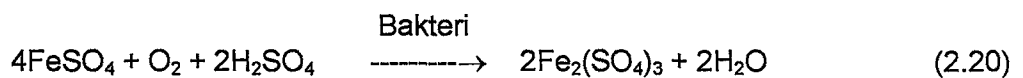
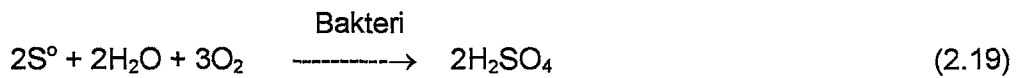
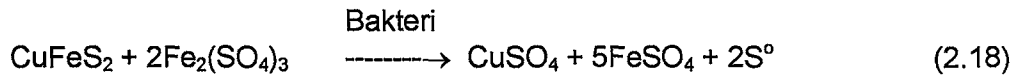
Ayrıca bakır konsantrelerine basınç altında küprik klorür liçi de uygulanabilmektedir. Kanada'da yapılan bir çalışmada Cu ve Zn % 99 ve Ag % 97 verimle çözeltiye alınmıştır (Kunda ve diğ., 1977).

d. Bakteri liçi

Bakteri liçi, normal basınç ve 5-90°C sıcaklık aralığında, mikroorganizma veya metabolizmaların etkisi kullanılarak cevher veya konsantrelerden metalik bileşiklerin çözündürülmesi işlemidir. Sülfürlerin, özellikle asidik ortamlarda (pH: 2-3.5), yığın liçinde bakterilerin çözünmede katalitik etki yaptıkları ve tepkime hızlarını arttırdıkları bilinmektedir (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000), (Sato ve diğ., 2000). Bakterilerle cevherlerin etkileşimleri direkt ve endirekt olarak gerçekleşmektedir. Sülfürlü minerallerin bakteri ile liç işlemi için en uygun aktif bakteri Thiobacillus ferrooxidans'dır. Bu bakteri yaşamı için gerekli enerjiyi iki değerlikli demir iyonlarını üç değerlikliye oksitlerken elde edilen enerjiden sağlamaktadır (Bor, 1989). Bakterinin doğrudan etkileşiminde bakır sülfürler aşağıdaki formüle göre çözünürler (Elnekave, 1990), (Habashi, 1970) :



Endirekt etkileşimde ferros demir ve sülfür, bakteriler tarafından ferrik demire ve sülfürik aside dönüştürülmekte ve oluşan ferrik demir ile sülfürlü bakır cevherleri aşağıda belirtildiği gibi çözünmektedir (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000), (Elnekave, 1990):



Son yıllarda demir, sülfür ve mineral sülfürleri oksitleyabilen orta ve kuvvetli derecede termofilik ve asidofilik bakteriler üretilmiştir. Bunların 45-85 °C sıcaklıklarda gelişme gösterdikleri bulunmuştur (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000).

e. Basınçlı ortamda liç

Basınç altında çözündürme işlemleri basınçlı reaktörler (otoklav) kullanılarak iki şekilde yapılmaktadır (Habashi, 1997) :

Oksijen veya havanın olmadığı sistem:

Bu durumda çözünme hızı, normal veya orta sıcaklıklarda düşüktür ve yeterli düzeyde çözündürme verimi elde etmek için çözeltinin kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklar gereklidir. Çözeltinin buhar basıncı kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle boksit, şelit, ilmenit ve lateritlerin çözündürülme işlemlerinde uygulanmaktadır.

Oksijen veya havanın olduğu sistem:

Bu sistemde liç hızını kontrol eden faktör, oksijen kısmi basıncıdır. Belirli bir sıcaklıkta oksijen kısmi basıncı artışıyla çözünme hızı artmaktadır. Hava yerine oksijenin kullanılması daha avantajlıdır, çünkü, otoklav içersindeki toplam basınç için gereken oksijen aynı miktardaki havaya göre daha azdır. Böylelikle tasarlanan otoklav sayısı veya boyutu azalmaktadır. Oksitleyici olarak amonyum hidroksitin kullanıldığı çözündürme işlemlerinde, NH_3 'ün yarattığı buhar basıncı da dikkate alınmalıdır. Çözeltinin buhar basıncı kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle, sülfürler, selenitler ve telluritlerin çözündürme işlemlerinde uygulanmaktadır.

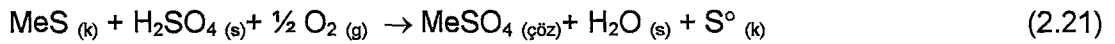
Basınçlı liç işlemlerinde kullanılan otoklavlar, dikey silindirik veya küresel gövdeli veya yatay uzun bir tüp şeklinde olabilir. Karıştırma işlemi yüksek buhar basıncı etkisiyle, mekanik olarak veya bütün otoklav gövdesinin döndürülmesiyle sağlanmaktadır. Dikey otoklavlar, genellikle buhar etkili veya mekanik olarak karıştırılırlar. Küresel otoklavlar, yatay eksen yönünde tüm gövdenin döndürülmesiyle karıştırılırken, yatay otoklavlar ise mekanik olarak pervanelerle karıştırılmaktadır. Buhar karıştırılmalı ve döndürülerek karıştırma yapılan otoklavlarda bakım-onarım masrafları, pervanelerle mekanik olarak karıştırılan otoklavlara göre daha az olmaktadır.

Endüstride kullanılan otoklavların 400 m³ kadar hacimleri olmakta ve 25-50 bar basınçlarında çalışabilmektedirler. Çalışılan ortam çok koroziv ise, otoklav parçaları özel çelik alaşımlar, titanyum ve diğer yüksek dereceli malzemelerden inşa edilir. Bazı durumlarda, otoklav iç yüzeyleri plastik veya aside dayanıklı tuğlalar ile

kaplanır. Sürekli bir çalışma sağlanması için otoklavlar seri olarak bağlanırlar. Yatay olarak bağlanan otoklavlarda, yerçekiminin etkisiyle bir akış sağlamak için 8° eğimle yerleştirilirler (Habashi, 1997).

Günümüzde, doğrudan hidrometallurjik yöntemler ile ticari olarak sülfürlü konsantrelerden bakır, kobalt ve çinko kazanılması için sadece basınçlı çözündürme yapılmaktadır. Ancak laboratuvar ölçeğinde sülfürlü konsantrelerin atmosfer basıncı altında doğrudan çözündürülmesini geliştirmek üzere, diğer çeşitli yöntemlerle de araştırmalar yapılmaktadır.

Metal sülfürlerin basınç altında çözündürülmesinde asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonları toplam reaksiyon eşitliği olarak, örneğin sülfürik asit ve oksijen kullanıldığı zaman aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir (Bor, 1989):



Bu eşitlikteki metal sülfür uygulamada Cu, Ni, Zn, Co, Ni-Co, Ni-Cu gibi basit ve kompleks metal sülfürler olabilmektedir. Çözündürme işlemi hem asidik hem bazik ortamda yapılabilmektedir.

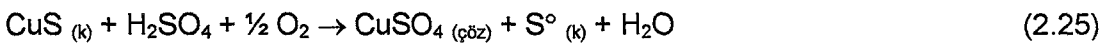
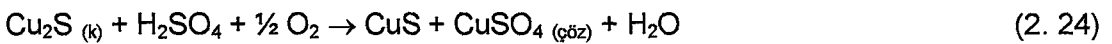
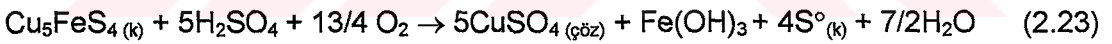
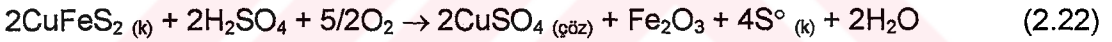
Metal sülfürlerin basınç altında oksijen ile çözündürülmesinde bazik ortamda amin kompleksleri asidik ortamda ise pH değerine bağlı olarak kükürdün çeşitli oksidasyon ürünleri oluşmaktadır. Metal çözeltiye metal sülfat olarak geçerken, kükürdün element halinde katı madde oluşması yanında, elementel S oluşumuna gitmeyecek seviyede oksidasyonu mümkündür. pH<3 şartlarında element S oluşumu önceliklidir. Sıcaklık yükseldikçe çözeltideki SO_4^{2-} miktarı artış göstermektedir. pH>5 şartlarında $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ oluşumu önceliklidir ve bu şartlarda sıcaklık yükseldikçe SO_4^{2-} oluşumuna kadar giden oksidasyon önem kazanmaktadır. Nötr veya alkali ortamda elementel S oluşumu söz konusu değildir ve çözeltide sülfat ve tiyosülfat yanısıra, biyonat, hiposülfid ve diğer anyonlar sıcaklık ve pH'ya bağlı olarak oluşabilmektedir (Bor, 1989).

Teknik uygulamada reaksiyon hızlarını belirleyen temel kriter kütle transferidir. Bu nedenle çözündürme sırasında yeterli seviyede bir karıştırma yaparak katı-sıvı temasının iyice sağlanması ve doymuş çözelti içeren difüzyon tabakasının yırtılarak çözünmeyi sağlayacak konsantrasyon şartlarının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Gaz basıncının reaksiyona etkisi düşük basınçlar içindir; 10 atm ve üzerindeki basınçlarda bu etki fazla değildir. Bu nedenle basınç altında oksijenle sülfürlü cevher veya konsantrelerin çözündürülmesi genellikle otoklavlarda 10-40 atm basınçlarda ve 200 °C'ye kadar çıkan sıcaklıklarda endüstriyel çapta uygulanmaktadır.

Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Fe gibi elementlerin sülfürlerine uygulanan basınçlı çözündürmede Cu, Ni, Co, Zn ve Fe çözeltiye geçerken kurşunun sülfürik asitli ortamda artıktaki kalması sağlanabilmekte ve bu şekilde selektif çözündürme (Zn-Pb) ayırımı yapılabilmektedir.

Basınç altında çözündürme işleminin en tipik örneği Sheritt-Gordon yöntemi adı altında geliştirilen ve büyük çapta uygulanan yöntemdir. Kanada'da Fort Saskatchewan eyaletindeki Sheritt Gordon İşletmesinde 1953 yılından beri ağırlıkça % 10-12 Ni, % 1 -2 Cu, % 0.3-0.4 Co, % 33-40 Fe ve % 28-34 S içeren sülfürlü Ni-Cu-Co konsantreleri amonyak ile basınç altında çözündürülerek işlenmektedir. Bu işlemde kükürdün tamamı oksitlenerek amonyum sülfat halinde elde edilmekte ve gübre olarak pazarlanmaktadır. Çözeltiden metaller H₂S ile farklı pH değerlerinde çöktürülerek kazanılmaktadır. Basınç altında amonyakla çözündürme nikel-bakır matlarına da uygulanabilmektedir.

Asidik ortamda basınç altında çözündürme, element şeklinde kükürt elde edilmesini sağlamaktadır. Ortamın asidik derecesi pH≤3 dolaylarında tutularak mevcut demirin demir hidroksit Fe(OH)₃ şeklinde artıktaki kalması, buna karşılık Cu, Ni, Co, Zn vb. benzeri metallerin çözeltiye alınması mümkündür. Örneğin bakır sülfürlü bir konsantre 115 °C'de 15-30 atm basınçta 2.5 saat çözündürüldüğünde aşağıdaki reaksiyonlar oluşmaktadır (Cankut, 1972):



Çözeltideki bakır konsantrasyonu 80 g/l iken ancak 5 g/l Fe çözeltiye geçebilmektedir. Artık ise flotasyona tabi tutulmaktadır. Yüzdürülen köpük içindeki elementel S (ve çözünmemiş kalkopirit) ısıtılarak kükürt destilasyonla ayrılıp kazanılmakta, katı destilasyon artığı otoklava geri verilmektedir. Çözeltiden bakır kazanılması hidrojenle basınç altında mümkündür (Cankut, 1972).

Bakırın yüksek sıcaklık ve basınçta oksijen ile asitli ortamda oksidasyonu sırasında ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle enerji tüketiminin fazla olmaması, çok ucuz ve rejenerasyonu gerekmeyen oksitleyici madde kullanılması, kalkopiritin demirli

bileşimlerini genellikle liç sırasında artık olarak elde edilmesi ve cevherdeki değerli metaller de kazanılabilmesi uygulamanın başarısına olanak sağlamaktadır. (Habashi, 1995).

Kalkopiritin düşük sıcaklıklarda oksijen basıncı altında çözündürülmesi oldukça yavaş ve verimsiz olmaktadır. Sülfata karşı Sülfür oluşumu esas olarak sıcaklık ve asit konsantrasyonunun bağlıdır; sulfat oluşumu ise sıcaklığın artması ve asit konsantrasyonunun azalmasıyla ortaya çıkmaktadır (Hackl ve diğ., 1995). Çözündürme sıcaklığının artırılmasıyla (120 –160 °C ye) ergiyen kükürt aglomere olup sülfürlü taneleri ıslatarak, çözünmeyi engellemektedir. Yüksek verimler ancak sıcaklığın 200 °C veya daha fazla olmasıyla elde edilmiştir. Stanczyk ve Rampacek, -270 mesh (-53 mikron) boyutundaki kalkopiriti 200 °C ve 0,79 Mpa oksijen basıncında 30 dakika süreyle çözündürdüklerinde, % 98 bakır kazanma verimi elde etmişler (Hackl ve diğ. 1995).

2.2. Mekanokimyasal ön zenginleştirme (Mekanik Aktivasyon)

Çözündürme işlemleri her zaman değerli bileşiklerin maksimum verimle kazanıldığı koşullarda sürdürülür. Ekonomik açıdan bakıldığında, değerli metallerin mümkün olan en kısa sürede çözündürülmesi esastır. Çözündürme hızı arttıkça tesislerin verimliliği de artmaktadır. Kolay çözünmeyen pek çok mineral için karmaşık işlemlerin olduğu bir tesis akım şeması gerekir. Düşük çözünürlük gösteren minerallerin çözeltiye alınmasında ortaya çıkan sorunlar, başlangıçta mekanik olarak aktive edilmeleriyle çözülebilmektedir. Bu durum, endüstriyel olarak bilinen belirli mineraller ile mekanik aktivasyon arasındaki ilişkinin ortaya çıkarılması yönünde yapılan araştırmaların konusunu oluşturmuştur (Balaz, 2000).

Mekano-kimya terimi ilk defa Wilhelm Oswald tarafından kullanılmıştır. Oswald'ın tanımlamasına göre, mekano-kimya, malzemelerin şekil, yüzey ve hacimlerindeki değişikliklere neden olan enerjilerin (gravitasyonel ve kinetik enerji) etkilediği kimyasal dönüşümlerin incelenmesidir.

Mekanik Aktivasyon terimi ise ilk olarak Smekal tarafından, mekanik enerji ile etkilenmiş ve kimyasal bileşimi değişmeksizin sistemin kimyasal reaktivitesinde bir artış sağlanmış prosesleri tanımlamak için kullanılmıştır (Balaz, 2000), (Juhasz ve Opoczky, 1990).

Günümüzde mekanik aktivasyon kavramı, çok basamaklı bir işlem olarak mekanokimya içersinde kabul edilmektedir. Juhasz, mekanokimyasal işlemleri birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayırmıştır. Birincil işlem süresince mekanik enerji girdisi, aktive olmuş fakat stabil olmayan ve düzensiz sistemler yaratmaktadır.

Mekanik olarak aktive olmuş katıların, “kafes aktivasyonu” ve “yüzey aktivasyonu” nun bir sonucu olarak, reaktiviteleri artmaktadır. Ancak, ikincil işlemler, aktive olmuş sistemlerle aynı anda (agregasyon, rekombinasyon, adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyonlar) meydana gelmektedir. Bu işlemler aktivasyon sırasında veya daha sonra da ortaya çıkabilmektedir (Juhasz ve Opoczky, 1990). Birincil işlemler sistemin fizikokimyasal parametrelerinde ölçülebilir değişikliklere sahip olduğunda buna mekanik aktivasyon denilmektedir (Balaz, 2000).

Son yıllarda, boyut küçültme cihazlarındaki gelişmeler özellikle de değirmenlerin, ince ve çok ince öğütme işlemleri için uygun olan bu cihazların prensip olarak mekanik aktivasyon için de kullanılabileceğini göstermiştir. Mekanik aktivasyon işlemi titreşimli değirmenlerde gerçekleştirilmektedir. Bu değirmenler, silindirik veya tambur şeklinde, içersinde öğütücü ortam ve öğütülecek malzemenin bulunduğu öğütücülerdir. Değirmenler yaylar veya lastik yataklar üzerinde titreşebilir biçimde monte edilmişlerdir. Dairesel bir titreşim hareketi oluşturularak öğütücü içinde bulunan bilyalar tabakalar oluşturur. Bu sırada öğütücü ortam ve değirmen cidarına çarpan malzeme, makaslama kuvvetlerinin etkisiyle öğünür (Eguivar, 1992)

Düşük reaksiyon sıcaklıkları, çözünme hızındaki artışlar, suda çözünebilen bileşiklerin hazırlanması, daha basit ve ucuz reaktör gereksinimi, ve reaksiyon sürelerinin daha kısılması mekanik aktivasyonun temel avantajlarıdır (Balaz, 2000).

Hidrometalurjide mekanik aktivasyon uygulamasının olduğu proseslerden bazıları aşağıda verilmektedir:

Lurgi-Mitterberg Prosesi : Bu proseste, mekanik olarak aktive edilmiş kalkopirit ve kalkosit konsantrelerinin endüstriyel ölçekte basınç altında çözündürülmesi denenmiştir (Biangardi ve Pietsch, 1975). Mekanik aktivasyon, titreşimli bir değirmende gerçekleştirilmiştir. Değirmenin performansı yeterli olduğunda, kükürdün ergime noktası altındaki sıcaklıklarda bakırın tamamen tek bir kademede çözündürülmesi mümkün olabilmektedir. Bakırın çözündürülmesinde gerekli enerji, konsantrenin mineralojik yapısına bağlıdır. Kalkopirit konsantresinin % 96 verimle kazanılması için yaklaşık 300 kWh/t'luk bir enerji gereklidir. Kalkosit (Cu_2S) konsantresinde yapılan denemelerde, minimum % 95 bakır kazanma verimi için gereken enerji miktarı 100 kWh/t 'a düşmüştür (Pietsch, 1977).

Irigetmet Prosesi : Altın içeren sülfürlü konsantrelerin siyanürle çözündürme verimine mekanik aktivasyonun etkisi, eski Sovyetler Birliği'ndeki Irigetmet'de geniş olarak incelenmiştir. Optimum öğütme şartlarında siyanürle çözündürme süresinin azaldığı bulunmuştur. Sülfürlü minerallerin mekanokimyasal bozunması nedeniyle

aktivasyon dereceleri ile birlikte NaCN tüketimi de arttığından öğütme rejiminin optimize edilmesi gereklidir. Malzemenin tane boyutunun % 95'inin 20-40 mikron olduğu öğütme sistemi optimum şart olarak tesbit edilmiştir. Sürekli çalışan dikey bir değirmende yapılan deneylerde siyanürle çözündürme süresi 3 kat azalırken, altın kazanma verimi % 11 artmıştır (Balaz, 2000).

Metprotech Prosesi : Metprotech firması tarafından laboratuvar ve pilot ölçekte yapılan araştırmalar sonucu geliştirilmiş bir öğütme sistemidir (Liddell, 1986). İlk olarak 1988 yılında altın içeren kalsinelerin CIP işlemi öncesinde öğütülmesi için hizmete alınmıştır. 10 yıl boyunca Güney Afrika'da kullanılmış, Avustralya ve Yeni Zelanda'da 400 kW gücünde iç hacmi 6000 litreye çıkabilen öğütücü kurulmuştur (Liddell ve Dunne, 1988).

Activox Prosesi : Sülfürlü konsantrelerin, kavurma ve bakteriyel oksidasyonu ile ön işlemlerine bir alternatif olarak Avustralya'da geliştirilmiştir (Corrans ve Angove, 1991). Kalsine ve konsantrelerden değerli ve demirdışı metallerin kazanılmasında uygulanmıştır. Sistem, ultra ince öğütme ve normal koşullarda basınçlı çözündürme işlemlerinin kombinasyonundan oluşmaktadır. İlk olarak mekanik aktivasyon işlemi yapılmakta, daha sonra bu öğütülmüş pülüp bir otoklav içerisinde oksijen basıncı altında çözündürülmektedir. Tipik uygulama örnekleri, Pentlantit konsantrelerinden nikel, kalkopirit konsantrelerinden bakır ve refrakter altın cevheri konsantrelerinden altın kazanımı işlemleri şeklinde olmaktadır.

Melt Prosesi : Tetrahedrit'in ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) mekanokimyasal çözündürülmesi düşüncesinden ortaya çıkmıştır. Proseste hem öğütme hem de çözündürme işlemlerinin birlikte yürütülmektedir. Ergitme işlemine beslenecek uygun bileşimdeki malzeme için yüksek selektiviteye sahiptir. Laboratuvar ve yarı endüstriyel atritor öğütücülerde denenip geliştirilmiş, daha sonra da Slovakya'da pilot ölçekli bir tesiste uygulanmıştır (Corrans ve diğ., 1993), (Balaz ve diğ., 1994), (Balaz ve Kammel, 1996). Proses, birincil olarak bir atritor içinde mekanokimyasal çözündürme ve bunu takip eden diğer işlemlerden (filtrasyon, sementasyon, Sb çöktürme, kristalizasyon ve As çöktürme) oluşmaktadır. % 95 antimuan ve % 60 arsenik kazanma verimleri elde edilmiştir.

Gerlach ve diğ. (1973), kalkopiritin liç öncesinde darbe etkisi güçlü olan bir değirmenle öğütülmesinin, çözündürme koşullarında gözle görülür bir etkisinin olduğunu bulmuşlar. Öğütme işleminde titreşimli değirmen olarak da bilinen sarsıntılı bir öğütücü kullanmışlardır. Bu tip değirmenle tane boyutunun küçülmesi dışında, mekanik olarak kristal kafesin bozulduğu iddia edilmektedir. Bu bozunmanın

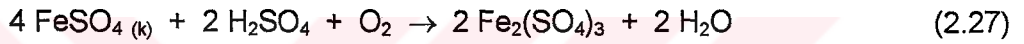
çubuklu veya bilyalı değirmenlerle yaratılan aşındırma veya kırılma ile olmadığını belirtmişlerdir (Gerlach ve diğ., 1973).

Kalkopirit flotasyon konsantreleri titreşimli değirmenle mekanik olarak aktive edildikten sonra, oksijen varlığında seyreltik sülfürik asit ile işleme sokulduğunda, herhangi bir işlem görmemiş malzemeye göre tamamı serbest hale gelmektedir. 120 °C den daha aşağı sıcaklıklarda sülfidik kükürdün elementer kükürde dönüştüğü bulunmuştur (Gock, 1978).

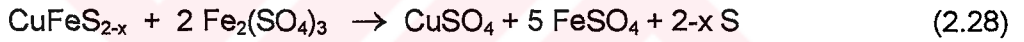
Öğütülmüş kalkopiritle oksijen varlığında H₂SO₄ ile 120 °C altındaki sıcaklıklarda yapılan çözündürme deneyleri sonucunda aşağıdaki reaksiyon basamakları oluşmaktadır (Gock, 1977):

1) Oksidasyon ürünü Fe⁺² sülfat'ın çözündürülmesiyle meydana gelen başlangıç reaksiyonu

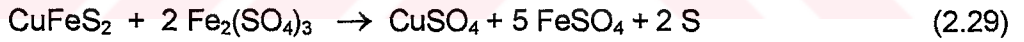
2) Çözünmüş Fe⁺² iyonunun oksijen ile oksidasyonu:



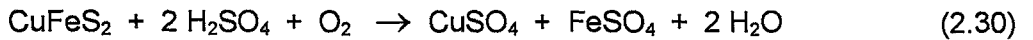
3) Fe⁺³ sülfat ile β-fazının yapısal bölgesinde öncelikli reaksiyonlarının oluşması



4) Bozulmuş kafes sisteminin Fe⁺³ sülfat ile reaksiyonu



5) 3. ve 4. reaksiyon adımlarındaki gibi sürekli oksidasyon, sülfidik sülfür ile Fe⁺² iyonlarının indirgenmesiyle (2.27) nolu denklemdeki gibi gösterilen reaksiyonlara göre, kalkopiritin belirtilen koşullarda çözünmesi aşağıdaki temel reaksiyona göre yazılabilir:



2.3. Küre Bakırlı Pirit İşletmesi

Küre, Batı karadeniz bölgesinde olup, Kastamonu'ya 60 km, İnebolu'ya ise, 30 km uzaklıktadır. Bölgedeki bakır yatağının Rumlar, Romalılar ve İsfendiyaroğulları tarafından zaman zaman işletilmiş olduğu bilinmektedir. Cenevizliler ve daha sonra Osmanlılar tarafından işletilen Küre bakır madeninde, günümüzde Aşıköy, Bakibaba ve Toykondur sahaları çalışmakta; Kızılsu sahasında ise, henüz cevher üretimi

yapılmamaktadır (Gül, 2001). Önceleri doğrudan izabeye elverişli piritik cevherler işlenirken günümüzde üretilen cevher flotasyon yolu ile zenginleştirilmektedir (Özpeker, 1984).

2.3.1. Maden yatağı

Küre bakır yatağı, volkano-sedimanter kökenli hidrotermal bir masif sülfür yatağıdır. Cevherleşme zonu, adese veya serpinti biçiminde bazik kayalar içinde yer alır. Gabro ve diyorit sokulumunun da mevcut olduğu bölge, kuzey-güney yönlü şiddetli bir kırılma tektoniğinin etkisinde kalmış ve cevherli çözeltiler mezozoik sonu veya tersiyer başında bu kırıklıklar boyunca yükselerek yüklerini diyabazlar içine bırakmışlardır (Özpeker, 1984).

Hidrotermal cevher çözeltileri bazaltoidler içerisinde kloritleşme, silisleşme, breşleşme, arjilitleşme, uralitleşme, albitleşme ve karbonatlaşma şeklinde metazomatik alterasyona neden olmuşlardır (Güner, 1980). Esas olarak masif cevher (masif pirit, bakırlı pirit, masif zengin Cu, Bakibaba ve Toykondu) ve disemine cevher (Aşıköy ve Kızılsu) olarak iki tip cevherleşmeden bahsedilebilir (Sirkeci, 1998), (Kırkoğlu, 1992).

Maden yatağındaki sülfür mineralleri esas olarak pirit ve kalkopiritten oluşmakta; yer yer bornit ve koveline de rastlanmaktadır. Ayrıca sfalerit, dijenit, markasit, tenanit, karolit, bravoit ve çok az miktarlarda idahit ile galen gözlenmektedir (Küre Projesi, 1994), (Temur, 1997). Sülfürlü minerallerin dışında esas olarak yantaşla kenetli titan mineralleri (rutil, anataz), hematit, manyetit, limonit ve kromit gibi oksitli mineraller mevcuttur (Küre Projesi, 1994).

1997 başı itibari ile Bakibaba bölgesinde üretim yapılmakta olan 926 kodu üzerinde 820423 ton % 3.18 Cu ve 926/820 kodları arasında ise 690197 ton % 1.85 Cu tenörlü rezerv mevcuttur (Sirkeci, 1998). Aşıköy sahasında 1994 yılında yapılan bir çalışmada sondaj istatistiklerine göre % 2.16 Cu, blok ortalama değerlerine göre ise % 1.7-1.9 Cu içeren ve mevcut rezervin yaklaşık yarısını oluşturan 16000000 ton civarında masif cevher saptanmıştır. Aynı çalışmada Aşıköy sahasının diğer yarısını oluşturan 16 milyon ton ortalama % 0.5 Cu içeren disemine cevher tespit edilmiştir. Ayrıca Kızılsu'da sınırlı aramalarla tespit edilmiş ortalama % 0.5 Cu içeren 8 milyon ton cevher mevcuttur (Küre Projesi, 1994). Toykondu bölgesinde ise, 272114 ton ortalama % 3.14 Cu içerikli bir rezerv saptanmıştır. Bölgede, halen, geçmiş işletme dönemlerinden kalma 10 milyon ton civarında yaklaşık % 1 Cu içerikli curuf bulunmaktadır (Özpeker, 1984).

Yan kayaç esas olarak diyabazdan oluşmakta; ayrıca kuvars, klorit ve karbonatlara rastlanmaktadır (Özpeker, 1984), (Ethem, 1976).

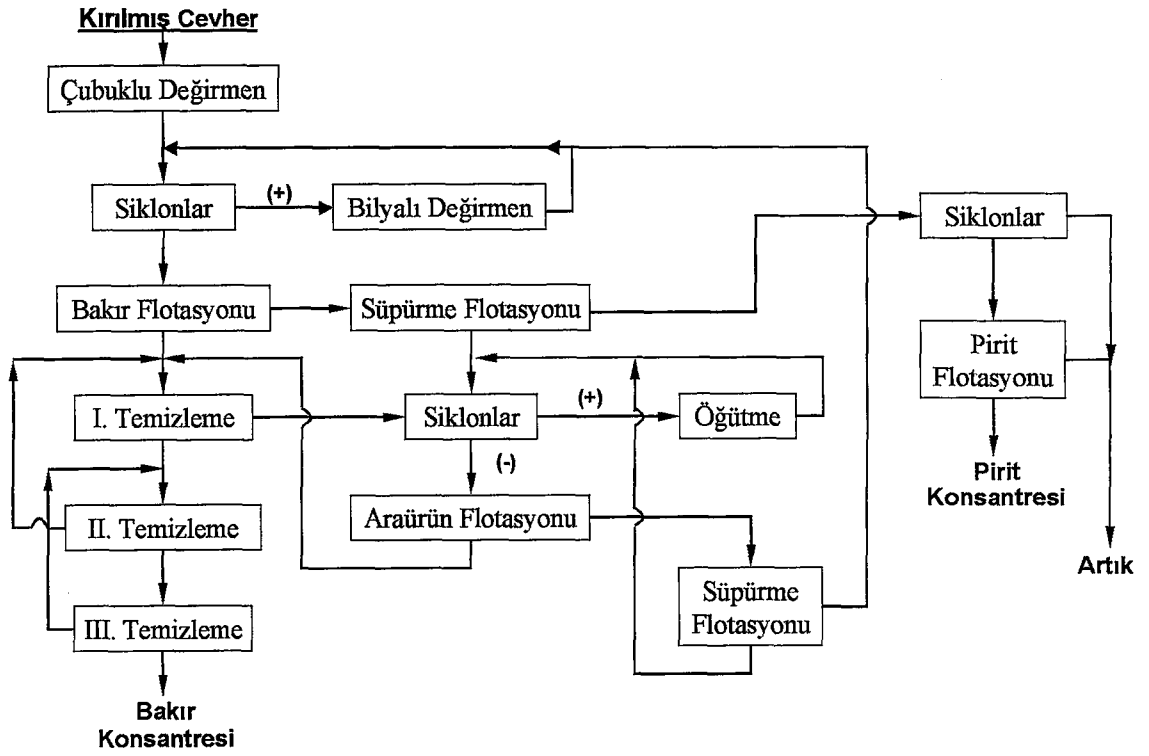
2.3.2. Maden işletme

Küre'de halen Aşıköy ve Bakibaba sahalarında cevher üretimi yapılmaktadır. Aşıköy'de cevher üretimi, 10 -12 m genişlik ve yükseklikteki basamaklarda açık ocak işletmeciliği şeklinde gerçekleştirilmektedir. Deniz seviyesinden 900-1200 m yüksekliklerde gerçekleştirilen maden işletmesinde cevher, delme-patlatma yöntemiyle gevşetilmekte ve ekskavatörlerle kazılarak kamyonlara yüklenip, sahadaki primer kırıcıya nakledilmektedir. Bakibaba'da ise, cevher, yatay dilimli dolgulu ayak şeklinde yeraltı işletmeciliği yöntemiyle üretilmektedir (Sirkeci, 1998).

2.3.3. Cevher hazırlama tesisi

Seçimli Flotasyon yöntemiyle üretim yapılmakta olan Küre konsantratörü, yılda 930000 ton (120 t/saat) cevher işleyecek kapasiteye sahiptir. Tesise ortalama % 1.73 Cu ve % 37 S içerecek şekilde, farklı cevherler harmanlanarak beslenmektedir. Tam kapasite ile çalıştığında tesiste % 80 verimle yılda 105000 ton % 15 Cu içerikli bakır konsantresi ve 550000 ton % 46 S içerikli pirit konsantresi üretilmektedir. Artık ise ortalama % 0.25-0.30 Cu içermektedir. Tesisin yılda 330 gün çalıştırılması planlanmıştır. (Sirkeci, 1998).

Primer, sekonder ve tersiyer kırıcılarda 20 mm altına kırılan cevher, daha sonra çubuklu ve bilyalı değirmenlerde % 80'i 74 µm altı olacak şekilde öğütülmektedir. Boyut kontrolü değirmenlerle kapalı devre çalışan siklonlarla sağlanmaktadır. Siklon üst akımları bakır flotasyon devresine gönderilmektedir. Kaba bakır konsantresi üç kademe temizleme işlemine tabi tutularak nihai bakır konsantresi elde edilmektedir. Bazik ortamda (pH 11.5-12) gerçekleştirilen flotasyon işleminde kolektör olarak İtiyonokarbamat tipteki Hostaflot-X231 isimli reaktif, köpürtücü olarak da MIBC kullanılmaktadır. Pirit ise asit ortamda (pH 5-5.5) amil ksantat ile yüzdürülerek elde edilmektedir. Tesis akım şeması Şekil 2.1'de verilmiştir (Sirkeci, 1998), (Ekmekçi ve Hassoy, 2000).



Şekil 2.1 Küre Bakırlı Pirit İşletmesi Zenginleştirme Tesisi Akım Şeması

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Amaç

Sülfürlü bakır cevherlerinin sülfat bazlı hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi amacıyla genellikle ferrik sülfat, bakteri liçi ve oksitleyici basınç liçi işlemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden basınç liçi, basit ve verimli olması, sülfürik asit üretiminden bağımsız olması, kontrol kolaylığı ve kullanılan cevher ve/veya konsantre açısından esneklik sağlaması, çevreye daha duyarlı olması ve sağladığı ekonomik avantajlar nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca, normal şartlarda zor çözünen, sülfürlü cevherlerden ve/veya konsantrelerden değerli metalleri hidrometalurjik olarak en kısa zamanda en yüksek verimle kazanmak amacıyla son yıllarda gelişme göstererek endüstriyel uygulama alanı bulan basınç altında çözündürme işlemi uygulanmaktadır. Bu tür cevherlerin değerlendirilmesinde ülkemizde bilgi birikimi de oluşturmak amacıyla, bu çalışmada Küre piritli bakır cevherlerinden masif zengin cevherinin içerdiği Cu, Co, Zn, Pb, Au ve Ag gibi metallerin basınçlı liç ile kazanılması hedeflenmiştir. Ayrıca, liç öncesi mekanik aktivasyon uygulaması çözündürmeyi hızlandırdığından, daha sonraki çözündürme işlemlerinde metal kazanma verimlerini ve çözünme hızlarını artırmaktadır (Gerlach ve diğ. 1973), (Maurice ve Hawk, 1998, 1999), (Welham, 2001), (Balaz, 2000), (Balaz ve diğ, 1995, 2000), (Tkacova, 1989). Bu nedenle de basınç altında liç ile değerlendirilme olanaklarının araştırılmasında, yaklaşık % 7 Cu içerikli masif zengin cevher tamamı 0,1 mm altına indirilerek doğrudan ve mekanik aktivasyon sonrası çözündürülmüştür. Liç deneylerinde, sıcaklık, süre, oksijen kısmi basıncı, katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu ve mekanik aktivasyonunun metallerin çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

3.2. Malzeme

Küre bakır yatağındaki beş değişik cevher türünden biri olan masif zengin cevher, değerli ve nadir metaller bakımından en zengin olduğundan çalışmalarda bu cevher kullanılmıştır. Maden yatağından temsili olarak alınan masif zengin cevher numunesinin öncelikle fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri saptanmış, masif zengin cevherde bulunan ana metaller yanında değerli metallerin basınç altında çözündürme yöntemi ile kazanılması olanakları araştırılmıştır.

Doktora tezi ile ilgili deneylere başlamadan önce, sahadan alınan ortalama % 7,7 Cu içerikli temsili numune laboratuvar tipi çeneli ve konili kırıcılarda kademeli ve kontrollü olarak tamamı 3,36 mm altına kırılmış daha sonra yine kontrollü olarak 0,150 mm altına kuru olarak öğütülmüştür.

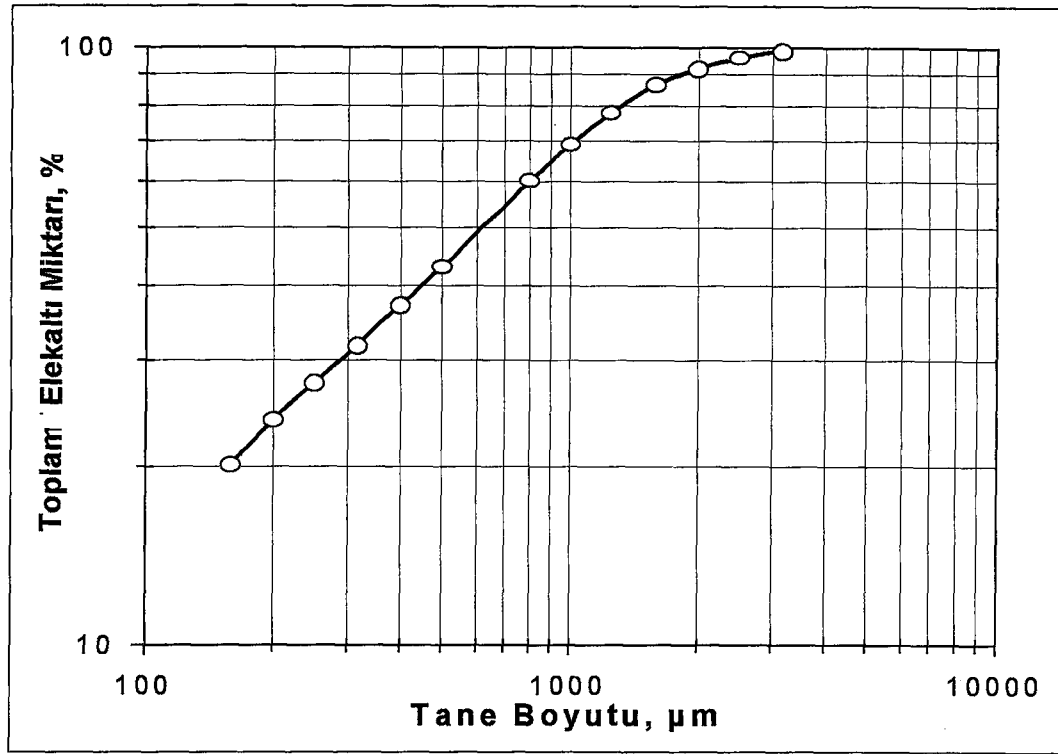
Küre açık ocağından alınan temsili cevher numunesinin fiziksel özellikleri saptanmış, mineralojik incelemeleri ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

Basınç altında çözündürme deneylerinde kullanılmak üzere maden yatağından alınan cevher numunesinin kırılıp öğütüldükten sonraki tane boyutu dağılım sonuçları Tablo 3.1 ve Şekil 3.1'de verilmektedir. Deneylerde 0,150 mm boyutu altındaki numune "orijinal numune" olarak kabul edilmiştir.

Tablo 3.1 Tamamı 3,36 mm altına kırılan cevherin boyut dağılımı.

Boyut aralığı (μm)	Miktar (%)	Σ Elek altı (%)	Σ Elek üstü (%)
+3150	1,36		1,36
-3150 +2500	2,43	98,64	3,80
-2500 +2000	3,80	96,20	7,60
-2000 +1600	5,89	92,40	13,48
-1600 +1250	8,99	86,52	22,48
-1250 +1000	8,58	77,52	31,05
-1000 +800	9,08	68,95	40,14
-800 +500	17,03	59,86	57,17
-500 +400	5,72	42,83	62,89
-400 +315	5,35	37,11	68,24
-315 +250	4,21	31,76	72,44
-250 +200	3,72	27,56	76,17
-200 +160	3,77	23,83	79,94
-160	20,06	20,06	
TOPLAM	100,00		

Cevherin yapısal ve mineralojik özelliklerini belirlemek amacıyla Küre Projesi kapsamında yapılan (Küre Projesi, 1994), kalkopirit ve bornitçe zengin örneklerden alınan kesitlerin incelenmeleri ve X-Işınları Difraktometre (Phillips PW 1130/90) cihazı ile yapılan incelemeler sonucunda ana cevher minerallerinin pirit, kalkopirit ve bornit olduğu ayrıca, sfalerit, nabit altın, karolit, galen, tennantit, idait, kovelin, dijenit, kuvars ve kalsit minerallerinin bulunduğu gözlenmiştir. X-Işınları Difraktometre (XRD) analiz sonuçları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Tamamı 3,36 mm altına kırılan cevherin boyut dağılım eğrisi

Pirit, özbiçimli, yarı özbiçimli taneler halinde konsantrik kabuksu ve kataklastik yapılarda diğer cevherlere benzer özellikler göstermektedir. Pirit dilinimlerinin kırık ve çatlakları boyunca kalkopirit ve bornit tarafından ornatıldıkları gözlenmektedir. Pirit taneleri genellikle kırılanmış bir görünümde ve çoğu zaman kalkopirit ve bornit mineralleri tarafından çimentolanmış olarak izlenmektedir. Ayrıca kuvars içinde saçılım halinde 10 ile 500 mikron arasında değişen boyutlarda pirit taneleri izlenmektedir.

Kalkopirit, genellikle çatlak dolgusu ve pirit tanelerinin aralarını dolduran matris yapıcı mineral olarak izlenmekte ve çoğu zaman bornit tarafından ornatılmaktadır. Kalkopirit çoğunlukta bornit ile kenetli halde bulunmakta olup, tane sınırları düzensizdir. Kuvars içinde saçılmış halde bulunan kalkopirit tanelerinin boyutları 5-30 mikron arasında değişmektedir. Sfalerit içinde kalkopirit ayrılım ve kapanımlar halinde gözlenmektedir. Örneklerde çatlak dolgusu halinde izlenen kalsit damarları içerisinde de kalkopirit tanelerine rastlanılmaktadır.

Bornit, örneklerde değişik oranlarda bulunmakta, pirit ve kalkopirit tanelerinin kırık ve çatlakları ile dilinimleri boyunca bornit tarafından ornatıldıkları gözlenmektedir. Bazı örneklerde bornit, pirit ve kalkopirit ile birlikte böbreğimsi konsantrik yapılar meydana getirmektedir. Bornit çoğu zaman kalkopirit ile kenetli halde izlenmekte olup, bornit içinde 10 ile 120 mikron arasında değişen boyutlarda kalkopirit

içermektedir. Kuvars içinde 10 ile 30 mikron arasında değişen boyutlarda saçılım halinde bornit izlenmektedir.

Örneklerde özellikle bornit ile birlikte ve kenetli halde idait mineraline yaygın olarak rastlanmaktadır. Yapılan incelemelerden nabit altın, tennantit ve idait minerallerinin bornit ile yakın ilişkide olduğu saptanmıştır.

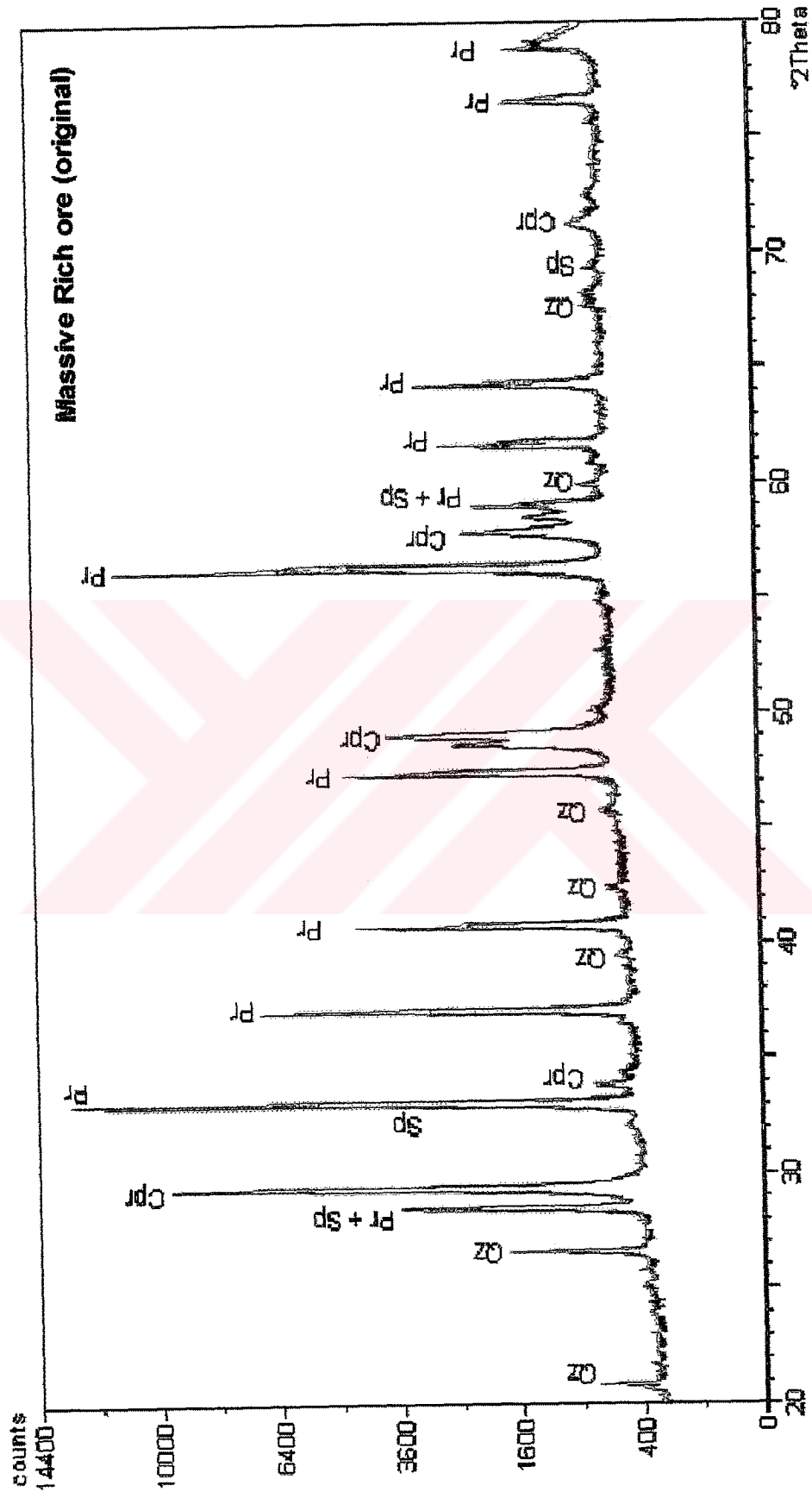
Nabit Altın, özellikle bornitçe zengin örneklerde oldukça sık rastlanmaktadır. Öz biçimli pirit tanelerinin boşluklarını dolduran kalkopirit ve bornit içinde yaygın olarak rastlanılmakta ayrıca kuvars ve pirit taneleri içinde de izlenilmektedir. Nabit altın boyutları 10 ile 75 mikron arasında değişmektedir.

Karolit, özbiçimli ve yarı özbiçimli, boyutları 10 ile 50 mikron arasında değişen tanecikler halinde özellikle bornit ve kalkopiritçe zengin örneklerde yaygın olarak izlenmektedir. Bazı örneklerde ise pirit tanelerinin kırık ve çatlaklarında kalkopirit ile birlikte matriks yapıcı mineral olarak görülmektedir.

Galen, cevher içinde eser miktarda bulunmakta, çoğunlukta kalkopirit içinde 10 ile 100 mikron arasında değişen boyutlarda izlenmektedir.

Tennantit, kalkopirit ve bornit içinde tanecikler halinde izlenmekte, yer yer pirit çatlaklarında nabit altın ile birlikte kenetli halde gözlenmektedir. Boyutları 5 ile 100 mikron arasında değişmektedir.

Kovelin, kalkopirit tanelerinin dilinimleri ve çatlakları boyunca koveline dönüştüğü gözlenmektedir. Bornit içindeki kırık ve çatlaklarda da damarcıklar halinde yer yer kovelin ile birlikte dijenite de rastlanılmaktadır. Dijenit çoğunlukla kuvarsca zengin yerlerde bulunan kalkopirit tanelerinin kenarlarında izlenmekte ve kalkopiriti kısmen veya tamamen ornattıkları gözlenmektedir.



Şekil 3.2 Küre massif zengin cevher numunesinin X-Ray Diffraktometre analiz sonuçları
(Qz: :Kuars, Pr: Pirit, Cpr: Kalkopirit, Sp: Sfalorit)

Cevherin kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.2'de verilmektedir. Analiz sonuçlarına göre cevher değerli metal olarak % 7,43 Cu, % 0.33 Zn, % 0.044 Pb, % 0.08 Co, % 0.002 Ni, % 41,7 Fe, % 45.0 S, 14 g/t Ag ve 1.0 g/t Au içermektedir.

Tablo 3.2 Deneylerde kullanılan numunenin kimyasal analiz sonuçları.

Element	%	Element	ppm
Cu	7,43	Au	1
Fe	41,7	Ag	14
Co	0,08	Ge	<30
Zn	0,33	Se	n.n.
S	45,0	Te	<40
SiO ₂	4,52		
Pb	0,044		
Ni	0,002		

3.3. Yöntem

Maden Yatağından alınan temsili masif zengin cevherin hidrometalurjik olarak zenginleştirilmesi amacıyla ön zenginleştirme sonrası ve doğrudan basınç altında çözündürme yöntemi kullanılmıştır. Ön zenginleştirme işlemi cevher numunesinin titreşimli değirmen ile öğütülerek mekanik olarak aktive edilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Mekanik aktivasyon deneylerinde, laboratuvar çapta deneylerin yapılabildiği Siebtechnik firmasının Vibratom tip titreşimli değirmeni kullanılmıştır. Bu öğütme sisteminde herbiri 7 litrelik dört adet silindirik gövdeli öğütme kapları bulunmaktadır. Bu değirmenin özellikleri aşağıda verilmektedir:

Değirmen tipi : Siebtechnik Vibratom

Hareket mekanizması : bir elektrik motoru, dönme hızı: 1100 devir/dakika, titreşim genliği (dairese): 6 mm,

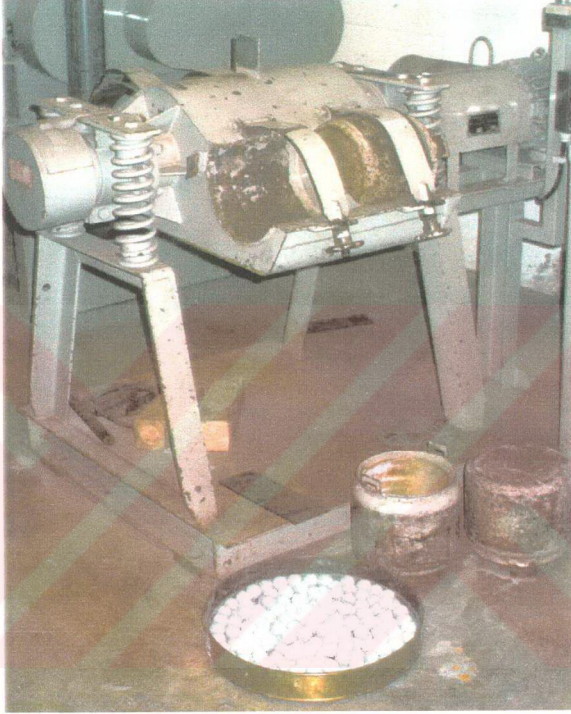
Öğütücü kabın boyutları : Çap= 20 cm, uzunluk=15 cm,

Öğütücü ortam türü : 30 mm boyutlu özel alaşımlı bilyalar

Öğütücü ortam miktarı : değirmen iç hacminin % 80'i

Malzeme miktarı : 300 g, Öğütme süresi: 60,120 ve 180 dakika

Mekanik aktivasyon deneylerinde kullanılan ve özellikleri yukarıda verilmiş olan titreşimli değirmenin hareket mekanizması, öğütme kapları ve bilyalar Şekil 3.3 'de verilmiştir.



Şekil 3.3 Mekanik aktivasyon deneylerinde kullanılan titreşimli değirmen.

Her deneyde 300 g kuru malzeme öğütücü kaplara konularak, kabın iç hacminin %80'i kadar bilya ile doldurulup öğütücü üzerinde bulunan yerlerine yatay olarak yerleştirilmiştir. 1100 devir/dakika dönme hızında olan motor çalıştırılarak öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Öğütme sonunda değirmenden alınan kabın kapağı açılarak, içindeki malzeme ve bilyalar bir elek üzerine alınıp değirmen içi ve bilyalar iyice temizlenmiştir. Öğütülmüş malzemenin tane büyüklüğü CILAS 715 Granulometre laser tane boyutu analiz cihazında tesbit edilmiştir.

Basınç altında liç deneylerinde 2 litre kapasiteli Ernst Haage firması tarafından üretilmiş periyodik olarak numune alınabilen otoklav kullanılmıştır (Şekil 3.4 ve 3.5). Gövdesi ve içi korozyona dayanıklı titanyumdan yapılmış olan otoklavın maksimum çalışma kapasitesi 1,5 litre, çalışma sıcaklığı 350 °C, çalışma basıncı 200 bar ve karıştırma hızı 1000 devir/dakikadır.

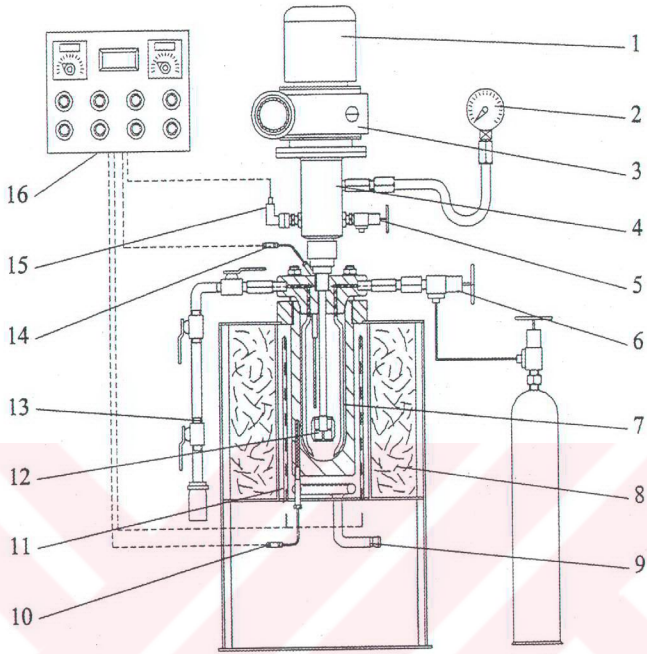
Deneylerde belirlenen miktarlardaki numune ve liç çözeltisi otoklav kabına konularak otoklava yerleştirilmiş, daha sonra otoklav kapağı kapatılarak sistem ısıtılmaya başlanmıştır. Katının otoklav dibinde pışıp kekleşmesini önlemek için deney başlangıcında çözelti karıştırılmaya başlanmıştır. Ayrıca belirli miktarda oksijen de başlangıçta sisteme verilmiştir. Çözelti istenilen sıcaklığa ulaştığı an deney başlangıcı olarak kabul edilmiştir. Liç süresi bittiğinde oksijen verilmesi ve ısıtma durdurularak, otoklav bir su banyosunda su ile mümkün olduğu kadar kısa sürede soğutulmuştur. İç ısısı yaklaşık 55-60 °C'ye düşünce basınç tahliye vanası açılarak basınç boşaltılmıştır. Otoklav kapağı açılarak içinden otoklav kabı çıkarılmış, pülp vakum filtreden süzölmüştür. Elde edilen yüklü liç çözeltisi ve artıkların kimyasal analizleri yapılmıştır. Ayrıca çözeltinin Eh ve pH değerleri ölçölmüştür. Deneylerde Merck kalitesinde % 97-98 saflıkta H₂SO₄ (ö: 1,84 kg/l) kullanılmıştır.

Basıncılı liç deneylerinde, sıcaklık, süre, oksijen kısmi basıncı, katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu ve mekanik aktivasyonunun metallerin çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Liç deneylerinde karıştırma hızı 600 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur.

Clausthal Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama ve Atık depolama teknikleri Enstitüsü'nde gerçekleştirilen basınç altında çözöndürme deneylerinde kullanılan Otoklav, Şekil. 3.4'de ve otoklavın teknik çizimi ve açıklamaları ise Şekil 3.5'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4 Basıncılı liç deneylerinde kullanılan periyodik numune alınabilen otoklav.



- | | | | |
|---|-------------------------|----|------------------------------|
| 1 | Elektromotor | 9 | Hava ile soğutma borusu |
| 2 | Manometre (Basınçölçer) | 10 | Termo element (dış ısı için) |
| 3 | Dişli Mekanizması | 11 | |
| 4 | Mıknatıslı kavrama | 12 | Karıştırıcı pervanesi |
| 5 | Gaz çıkış vanası | 13 | On-line numune alma borusu |
| 6 | Gaz giriş vanası | 14 | Termo element (iç ısı için) |
| 7 | Gaz besleme borusu | 15 | Karıştırıcı hız ölçeri |
| 8 | Yalıtım malzemesi | 16 | Ana şalter panosu |

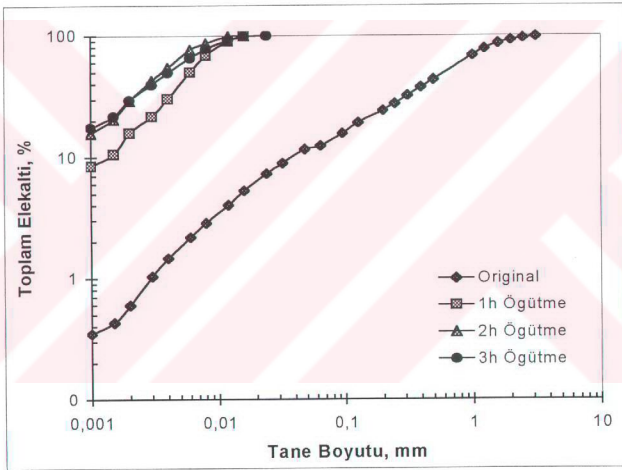
Şekil 3.5 Basıncı liç deneylerinde kullanılan periyodik numune alınabilen otoklavın kesiti.

3.4. Deney Sonuçları ve İrdeleme

Deneyisel çalışmalar mekanik aktivasyon ve basınçlı liç deneyleri olmak üzere iki bölümde verilmektedir:

3.4.1. Mekanik aktivasyon deneyleri

Mekanik aktivasyon deneyleri, Şekil 3.3'de gösterilen Siebtechnik-Vibratom tip titreşimli değirmeni kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her deneyde 300 gr kuru malzeme ve öğütme kabının iç hacminin % 80'i kadar öğütücü ortam (bilya) kullanılmıştır. 1, 2 ve 3 saat sürelerde yapılan öğütme işlemi sonucu, öğütülen numune ve bilyalar bir elek üzerine alınıp değirmen içi ve bilyalar iyice temizlenmiştir. Öğütülmüş malzemenin tane boyut dağılım eğrisi Şekil 3.6 da verilmiştir. Şekilde -150 μm boyutundaki numune "orijinal" olarak belirtilmiştir.



Şekil 3.6 Titreşimli değirmende değişik sürelerde öğütülmüş numunelerin tane boyutu dağılımı.

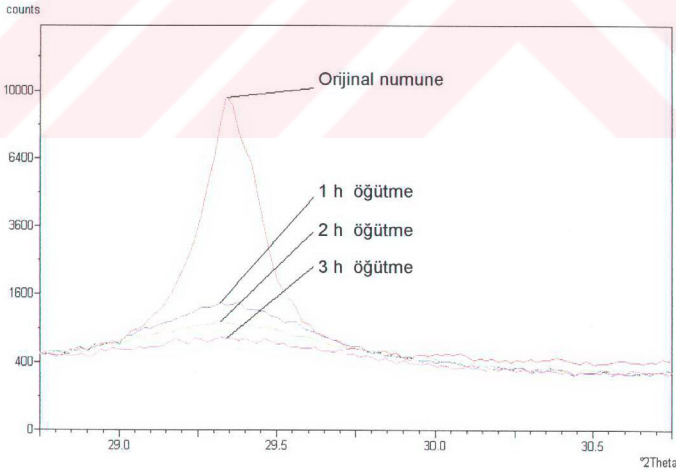
Titreşimli öğütme parametrelerinin (enerji, öğütme süresi, titreşim genliği, motor hızı gibi) mekanokimyasal reaksiyonlara etkileri hem entalpideki artış hem de mikroyapıdaki değişimlerin ölçülmesiyle tesbit edilebilmektedir (Boldyrev, 1986). Mikroyapısal değişimlerin tesbiti için önerilen yöntemler: X-ışınları difraktometrisi, kimyasal analiz, elektron mikroskopisi, termogravimetri ve kızılötesi adsorbsiyon spektroskopisi şeklindedir (Lin ve diğ., 1975).

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi 3 saat süreyle öğütme işleminde, malzeme çok ince

boyuta geçerken taneler aglomere olduğundan tane boyutları 2 saatlik öğütmeye göre biraz daha iri olmaktadır.

Bu çalışmada, Titreşimli öğütme sırasında oluşan mikroyapısal değişikliklerin (kafes sistemindeki bozulmalar) belirlenmesinde X ışınları difraktometre analiz yöntemi uygulanmıştır. Şekil 3.8'de mekanik aktivasyon sonucu elde edilen X-ışınları analiz sonuçları verilmiştir.

Titreşimli öğütme sonrası malzemedeki yapısal dönüşümlerin kantitatif olarak gözlenmesinde X-ışınları analizleri sonucu elde edilen pik şiddetleri oranı (J) kullanılmaktadır (Asiam, 1988), (Gock, 1977). Mekanik olarak aktive edilmiş malzemenin spesifik bir kafes düzlemine ait pik şiddeti (I) herhangi bir işleme girmemiş malzemenin pik şiddetine (I_0) oranlanarak mekanik aktivasyon derecesi (I/I_0) belirlenmektedir. Şekil 3.7'de standart referansa göre (Original numune) 3 saat aktive edilmiş masif zengin cevherin pik şiddetleri arasındaki fark açıkça görülmektedir. Kalkopirit için pik şiddetleri belirgin bir şekilde azalırken, aynı zamanda pik şiddeti eğrileri genişlemektedir. 3 saat öğütme sonunda kalkopiritin (112) kafes düzlemi, hemen hemen kaybolmaktadır. Şekil 3.7'de X-ışınları difraktometre analizi sonucu değişik sürelerde öğütülerek mekanik olarak aktive edilmiş masif zengin cevherdeki kalkopiritin 112 kafes düzlemindeki pik şiddetindeki değişimleri görülmektedir.

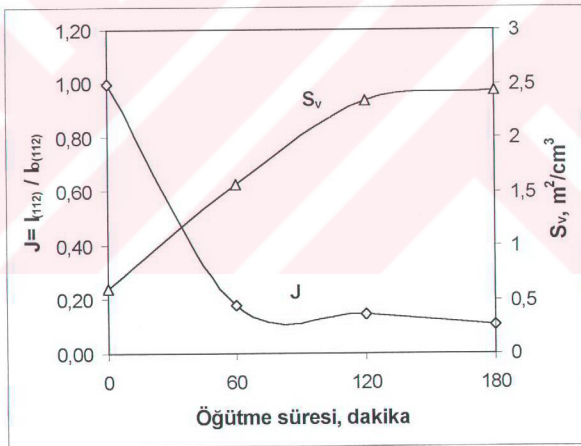


Şekil 3.7 Mekanik olarak aktive edilmiş masif zengin cevherdeki kalkopiritin (112) kafes düzlemindeki değişimleri.

Aktivasyon derecesi pik şiddeti yoğunluğu kullanılarak bulunmaktadır. Hesaplamalarda doğrudan ışın şiddeti yoğunluk oranı $J(I/I_0)$ ölçülmüştür. Burada (I) aktive edilmiş malzemenin ışın şiddetini, (I_0) aktive edilmemiş malzemenin ışın şiddetini ifade etmektedir. Kalkopiritin 112 düzleminin $2\theta^\circ=29,34$ pik şiddetindeki ölçüm değerleri sonuçları Tablo 3.3 ve Şekil 3.9'da verilmektedir. Yüzey alanı (Cilas 715 Granulometri cihazıyla ölçülen) iki saat öğütme sonrasında tanelerin yapışarak aglomere olması nedeniyle sabit bir değere ulaşmaktadır.

Tablo 3.3 Küre masif Zengin cevherinin değişik sürelerde mekanik aktivasyonunda 112 düzlemindeki $2\theta^\circ=29,34$ pik şiddetindeki yansımalarının oranı $J(I/I_0)$.

öğütme süresi (dak)	Pik Şiddeti (counts)	$J(I/I_0)$ $hkl_{(112)}$	S_v (m^2/cm^3)
0	9576	1,00	0,6
60	1728	0,18	1,57
120	1374	0,14	2,34
180	1026	0,11	2,43



Şekil 3.9 Öğütme süresine bağlı olarak, kalkopiritin (112) kafes düzlemindeki X-ışınları pik şiddetleri oranı ($J(I/I_0)$) ile özgül yüzey alanı S_v (m^2/cm^3) değişimleri.

Şekilden de görüldüğü gibi, J değeri bir saatlik bir öğütme sonunda hızla azalmaktadır. Öğütmeye başlandıktan hemen sonra J değerinin düşmesinden, öğütme sürecinin, tanelerin boyutu küçülmesinin ardından aynı zamanda da mekanik olarak aktive oldukları şeklinde iki kademeli olduğu sonucu çıkarılabilir.

Çözünme hızında bir artış sağlanması için J değerinin 0.8 in altında olması gerektiği literatürde belirtilmiştir (Gerlach ve diğ., 1973).

3.4.2. Basınç altında çözündürme deneyleri

Basınç altında çözündürme deneylerinde, sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı, başlangıç asit konsantrasyonu ve mekanik aktivasyonunun metallerin çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çözündürme deneylerinde, çözelti hacmi 1000 ml, karıştırma hızı 600 devir/dakika olacak şekilde sabit tutulurken aşağıdaki parametreler incelenmiştir:

Sıcaklık : 100, 110, 130, 140, 160, 180 °C

Başlangıç asit (H_2SO_4) konsantrasyonu : 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 M

Katı/sıvı oranı : 1/5, 1/7, 1/10, 1/20

Deney süresi : 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 dakika

Öğütme süresi : 0, 1, 2, 3 saat

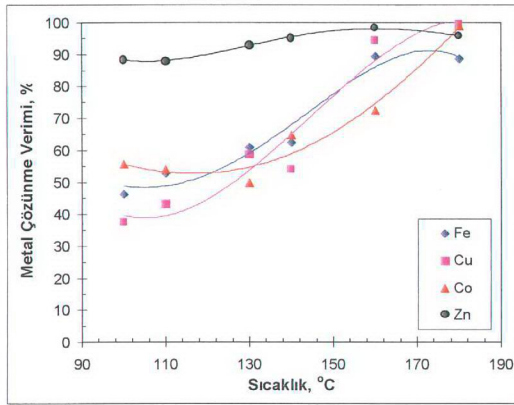
3.4.3. Sıcaklığın metal çözünme verimine etkisi

Sıcaklığın metal çözünme verimleri üzerindeki etkisini belirlemek için 100, 110, 130, 140, 160 ve 180 °C sıcaklıklarda yapılan basınç altında liç deneylerinde, başlangıç asit (H_2SO_4) konsantrasyonu 0.4 M, oksijen kısmi basıncı 20 bar, katı madde konsantrasyonu 50 g/l (katı/sıvı oranı:1/20), liç süresi 120 dakika olarak alınmıştır. Bu deneylerde tamamı 150 µm boyutu altındaki masif zengin cevher numunesi kullanılmıştır. Deney sonuçları Tablo 3.4 ile Şekil 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.4 Sıcaklığın metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi

Sıcaklık °C	Metal çözünme verimi, %			
	Cu	Fe	Co	Zn
100	37,4	46,4	55,8	88,3
110	43,3	52,8	53,9	87,9
130	58,8	60,9	50,0	93,0
140	53,9	62,6	64,8	95,3
160	94,5	89,3	72,6	98,2
180	99,5	88,6	99,0	95,8

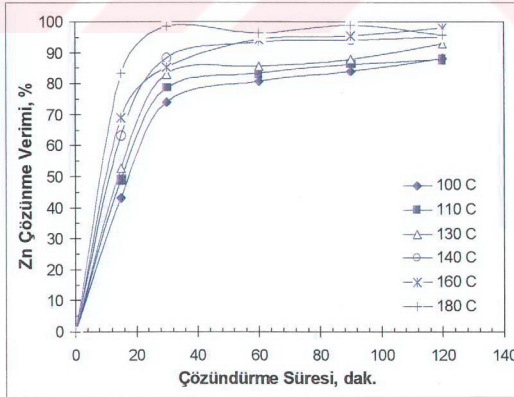
Şekilden 3.10'dan da görüleceği gibi, sıcaklık arttıkça metal çözünme verimlerinde artış olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (100-120 °C) çözünme hızları yavaş olurken, sıcaklığın artmasıyla gözle görülür bir şekilde metal çözünme verimlerinde artış olmaktadır



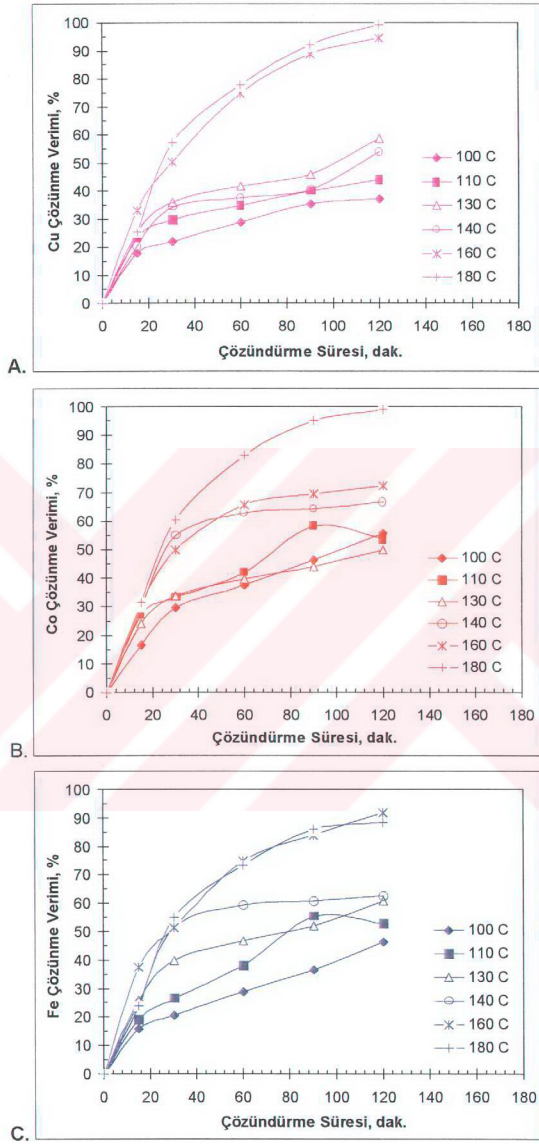
Şekil 3.10 Sıcaklık değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi.

Ancak, demirin 160 °C sıcaklıktan itibaren çözünmesi durmuş ve diğer metallerin çözünmeleri de yavaşlamıştır. 160 °C sıcaklıkta 2 saat çözündürme işlemi sonunda kobalt ve bakırın % 99'u, çinkonun % 95'i çözeltiye alınabilmektedir.

Şekil 3.11'de değişik sıcaklıklarda zamana bağlı olarak çinkonun çözünme verimindeki değişim verilmiştir. Sıcaklık arttıkça Zn verimi bir miktar artış göstermektedir. Herbir sıcaklıkta ilk 30 dakikalık çözündürmede Zn çözünme verimi çok hızlı bir şekilde artmış bu noktadan sonra süre artışına bağlı olarak verim sabit bir değerde kalmıştır. Şekil 3.12'de ise Cu, Co ve Fe gibi diğer metallerin çözünme verimlerinin zamana bağlı değişimi grafiklerin sayısal verileri ise Ek A'da verilmiştir.



Şekil 3.11 Sıcaklık değişiminin zamana bağlı olarak Zn metal çözünme verimine etkisi.



Şekil 3.12 Sıcaklık değişiminin zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co ve C) Fe metal çözünme verimlerine etkisi

Şekil 3.12'den de görüldüğü gibi metal çözünme verimleri ilk bir saate kadar oldukça hızlı bir artış göstermiş ve bu noktadan sonra yavaşlayarak zamana bağlı olarak parabolik bir değişim izlemiştir. Bunun nedeni de kükürdün ergime sıcaklığının (119 °C) üzerinde yapılan basınç altında liç deneylerinde, ergimiş halde bulunan kükürdün reaksiyona henüz girmemiş tanelerin etrafını kaplaması sonucu pasif bir tabaka oluşturması ve metallerin çözünme hızlarının yavaşlamasına neden olmasıdır (Hackl, ve diğ., 1995). Herbir metal için sıcaklık arttıkça metal çözünme verimi-çözündürme süresi eğrileri daha yüksek değerlere kaymaktadır.

3.4.4. Başlangıç asit konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi

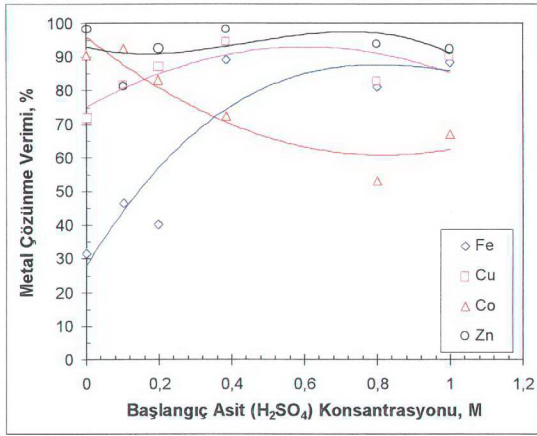
Başlangıç asit konsantrasyonunun metal (Cu, Co, Zn, Fe) çözünme verimleri üzerindeki etkisini belirlemek için 0, 0.1, 0.2, 0.4 0.8 ve 1.0 M asit konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Deneylerde, sıcaklık 160 °C, Oksijen kısmi basıncı 20 bar, katı madde konsantrasyonu 50 g/l (katı/sıvı oranı:1/20), liç süresi 120 dakika olarak alınmıştır. Bu deneylerde tamamı 150 µm boyutundaki masif zengin cevher kullanılmıştır. Deney sonuçları Tablo 3.5 ile Şekil 3.13 'de verilmiştir.

Tablo 3.5 Başlangıç H₂SO₄ konsantrasyonunun metal çözünme verimlerine etkisi

H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu M	Metal Çözünme Verimi, %			
	Cu	Fe	Co	Zn
0	72,0	31,7	90,6	98,3
0,1	81,7	46,6	92,6	81,1
0,2	87,1	40,2	83,2	92,6
0,4	94,5	89,3	72,6	98,2
0,8	82,8	81,2	53,2	93,8
1,0	90,0	88,5	67,0	92,4

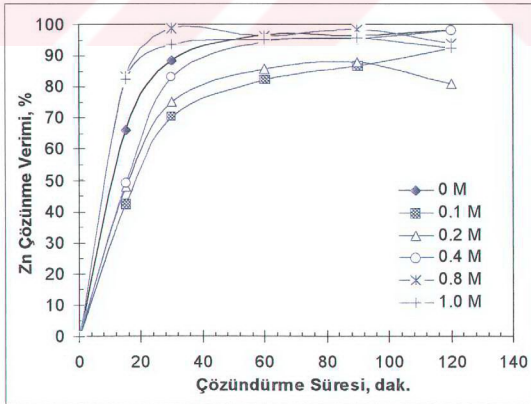
Başlangıç asit konsantrasyonunun 0.4 M değerine kadar Fe, Cu ve Zn çözünmeleri hızla artarken daha sonra çözünme hızındaki artış sabit kalmaya başlamakta, ancak Co çözünme hızı ise baştan itibaren giderek yavaşlamaktadır. Özellikle reaksiyon başlangıç kademelerinde aşağıdaki reaksiyona göre element haldeki kükürdün oksitlenmesiyle gereken toplam asit miktarından daha az oranda asit üretilmektedir :



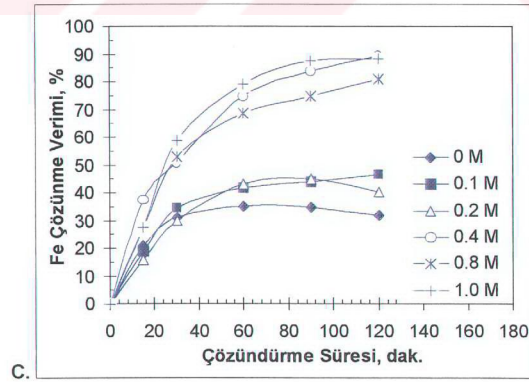
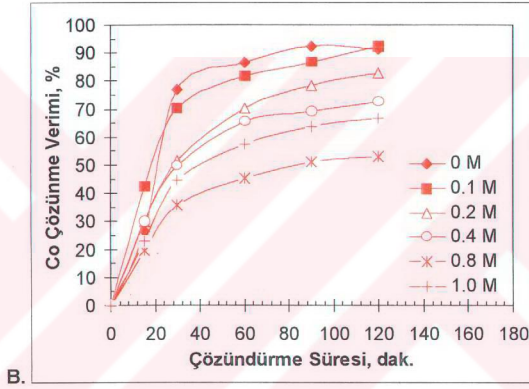
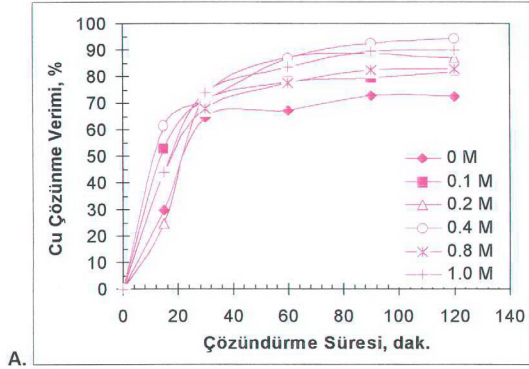


Şekil 3.13 Başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonu değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi.

Eğrilerden de görülebileceği gibi düşük asit konsantrasyonlarında, ferrik iyonlarının hidrolizi sonucu demir hematit halinde çökmesine rağmen çözünme hızları asit konsantrasyonun artışıyla birlikte artmaktadır. Ayrıca bakırın çözünmesi hidrojen iyonu konsantrasyonunun artışıyla düşmektedir. Başlangıç asit konsantrasyonunun zamana bağlı olarak metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi EK B'de ve Şekil 3.14 ile Şekil 3.15'de verilmiştir.



Şekil 3.14 Başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak Zn metal çözünme verimlerine etkisi.



Şekil 3.15 Başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co, ve C) Fe metal çözünme verimlerine etkisi.

Şekilden de görüldüğü gibi 0.4 M başlangıç asit konsantrasyonuna kadar Fe, Cu ve Zn çözünme verimleri hızlı bir artış göstermekte ve bundan sonraki asit konsantrasyonu artışına rağmen fazla değişmemektedir. Ancak kobalt çözünme verimi artan asit konsantrasyonu ile azalmaktadır. Literatürde bakır çözünmesindeki yavaşlamanın ana nedenleri olarak: (a) belirli bir sıcaklıkta, çözeltideki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişmesi ve (b) asit miktarının artmasıyla, ortamdaki sülfat iyonu konsantrasyonunun da artması ve böylece henüz reaksiyona girmemiş taneciklerin yüzeylerinin bu sülfat molekülleri veya asit tarafından kaplanmasıyla çözünmeleri engellediği şeklinde verilmektedir (Yu ve diğ., 1973), (Hackl, ve diğ., 1995).

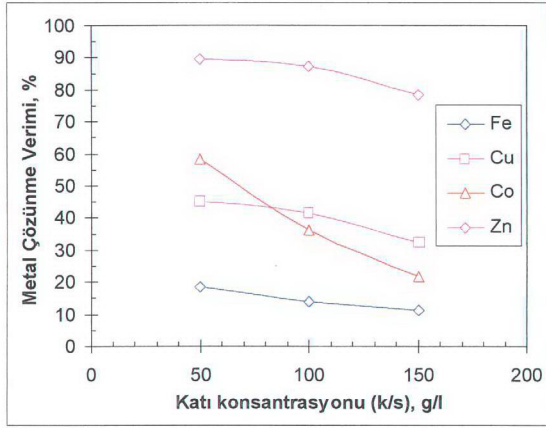
3.4.5. Katı konsantrasyonun metal çözünme verimine etkisi

Katı konsantrasyonu (Katı/sıvı oranının) metal çözünme verimleri üzerindeki etkisinin belirlemek için 50 g/l, 100 g/l ve 150 g/l katı konsantrasyonlarında (1/7, 1/10, 1/20 katı/sıvı oranlarında) asit kullanılmadan deneyler yapılmıştır. Deneylerde, sıcaklık 110 °C, oksijen kısmi basıncı 10 bar, liç süresi 180 dakika olarak alınmıştır. Bu deneylerde tamamı 150 µm boyutundaki masif zengin cevher kullanılmıştır. Deney sonuçları Tablo 3.6 ile Şekil 3.16'da verilmiştir.

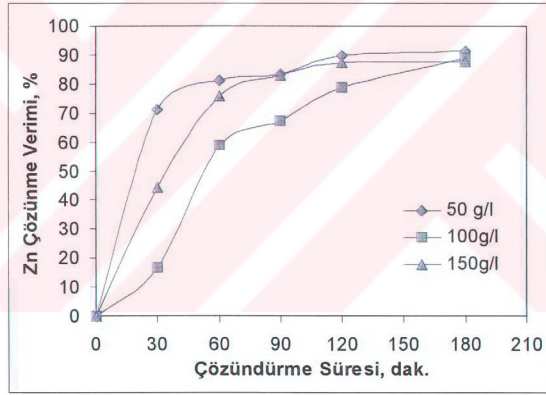
Tablo 3.6 Katı konsantrasyonu değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi

Katı konsantrasyonu g/l	Metal Çözünme Verimi, %			
	Fe	Cu	Co	Zn
50	18,8	45,5	58,5	89,8
100	14,3	41,7	36,4	87,4
150	11,5	32,4	22,0	78,7

Pülp yoğunluğu diğer bir deyişle katı konsantrasyonu, özellikle tesis kapasitesiyle bağlantılı olduğundan çözündürmede önemli parametrelerden biridir. Ayrıca otoklavda karıştırma ve pompalama işlemleri katı miktarı arttıkça zorlaşır. Beslenen malzeme ile reaktifler stokiyometrik olarak yeterli düzeyde değilse çözündürmede yetersiz kalabilir ve çözündürme tamamlanamayabilir.



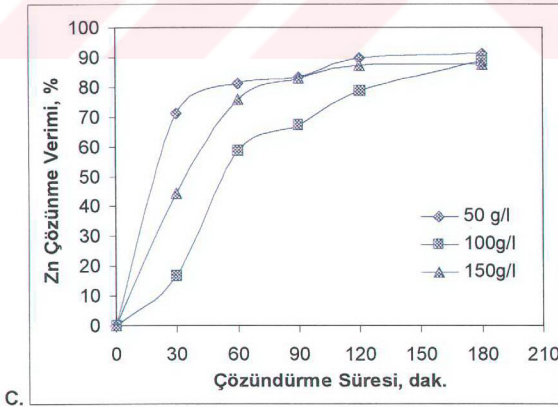
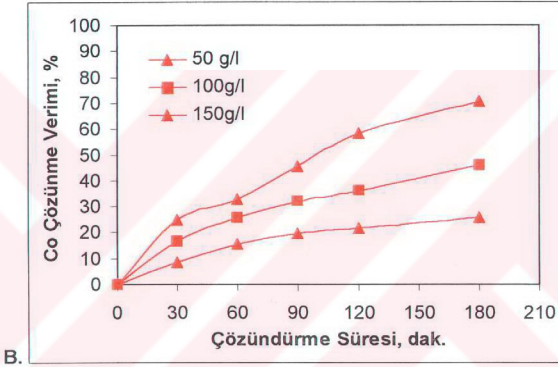
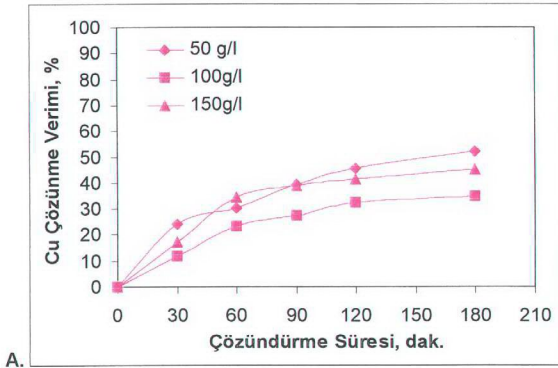
Şekil 3.16 Katı konsantrasyonu değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi.



Şekil 3.17 Katı konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak Zn metali çözünme verimine etkisi.

Katı konsantrasyonu arttıkça çözeltiye sülfat haline dönüşerek geçen kükürt miktarı artmakta, böylece çözeltinin pH'sı da oldukça düşmektedir. Deney sonunda pH değerleri 0.8-1.0 civarında ölçülmüştür.

Pülp konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de verilmektedir. Grafiklerin sayısal değerleri ise Ek C de verilmiştir.



Şekil 3.18 Katı konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co ve C) Fe metal çözünme verimlerine etkisi.

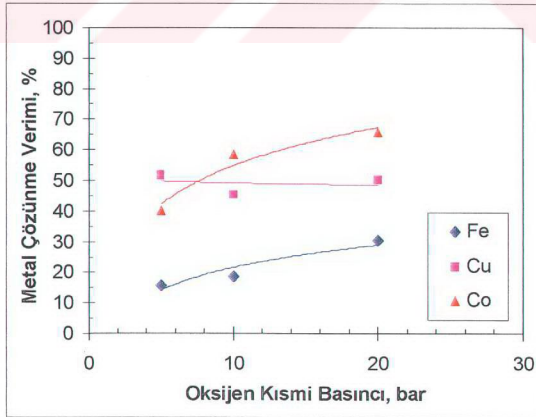
Şekil 3.18'den de görüldüğü gibi, metal çözünme verimleri katı konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Deney başlangıcında beslenen katı madde miktarı arttıkça çözeltiye sülfat haline dönüşerek geçen kükürt miktarı artmaktadır. Ayrıca çözeltinin asiditesine bağlı olarak çözeltideki demir hidroliz olmakta ve katıda hematit, jarosit veya demir hidroksit halinde çökelebilmektedir. Bu nedenle 50 g/l katı konsantrasyonu deneysel çalışmalarda optimum değer olarak alınmıştır.

3.4.6. Oksijen kısmi basıncının metal çözünme verimine etkisi

Basınç altında çözündürmede metallerin çözünme hızları oksijen kısmi basıncına bağlıdır. Ancak, toplam basınç, basınçlı reaktörün maliyetini olumsuz yönde etkilemektedir. 50 g/l pülp yoğunluğundaki numune 5 ile 20 bar arasındaki oksijen kısmi basınçlarında 110 °C sıcaklıkta çözündürülmüştür. Deneyler asit kullanılmadan -150 µm boyutundaki numune ile yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.7 ve Şekil 3.19'da verilmiştir.

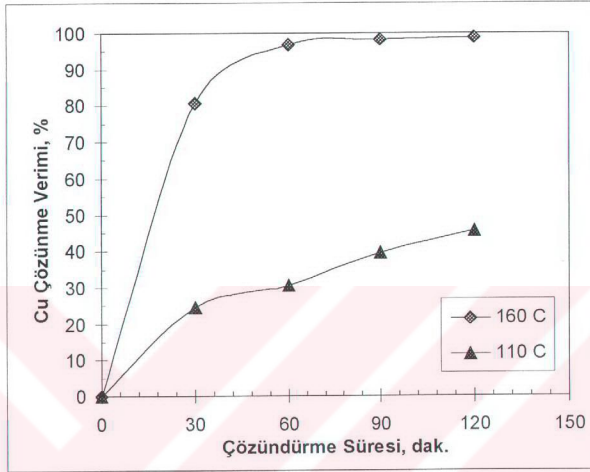
Tablo 3.7 Oksijen kısmi basıncı değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi

O ₂ Basıncı (bar)	Metal Çözünme Verimi, (%)		
	Fe	Cu	Co
5	15,7	51,8	40,4
10	18,8	45,5	58,7
20	30,6	50,4	65,7



Şekil 3.19 Oksijen kısmi basıncındaki değişimin metal çözünme verimlerine etkisi.

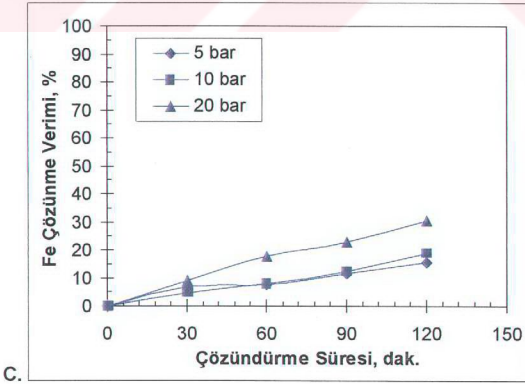
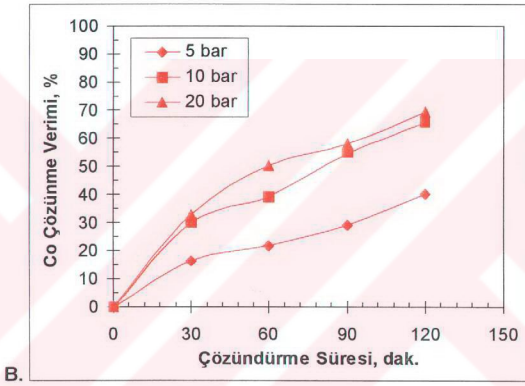
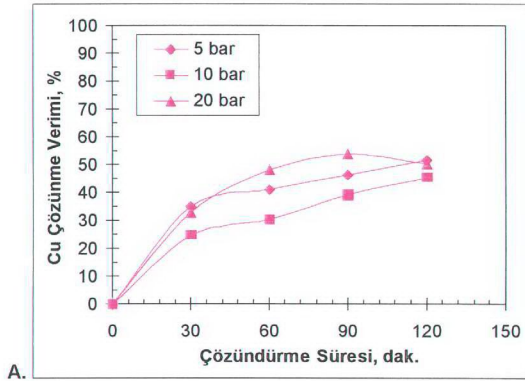
Şekil 3.19'dan da görüldüğü gibi metallerin çözünme verimleri oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişmekte, Basıncın artmasıyla Co ve Fe çözünme verimleri artmaktadır. Cu çözünme verimi fazla değişmemektedir. Maksimum çözünme verimi 20 bar basınçta elde edilmiştir.



Şekil 3.20 Aynı basınçta (10 bar) sıcaklık değişiminin Cu çözünme verimine etkisi

Oksijen kısmi basıncının etkisi sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. 10 bar basınçta farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde sıcaklığın artmasıyla metal çözünme verimlerinde özellikle Cu çözünme verimindeki değişim Şekil 3.20'de görülmektedir. 110 °C'de 2 saat sonunda bakırın ancak % 50'si çözünürken, 160 °C de 30 dakika sonunda yaklaşık % 98 çözünme verimine ulaşılmıştır.

Oksijen kısmi basıncının zamana bağlı olarak metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi şekil 3.21'de verilmiştir. Bu grafiklerin sayısal değerleri Ek D de verilmiştir.



Şekil 3.21 Oksijen kısmi basıncının zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co ve C) Fe metal çözünme verimlerine etkisi

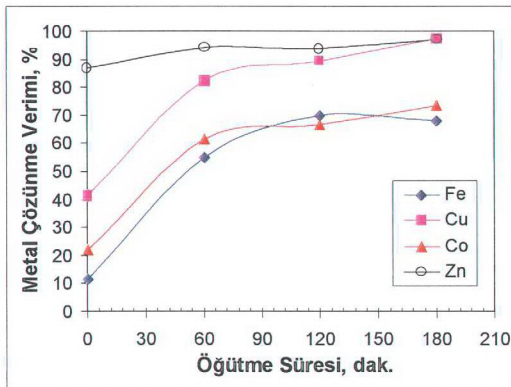
3.4.7. Mekanik aktivasyonun metal çözünme verimine etkisi

Metal sülfürlerin çözündürülmesi sırasında, oksijenin sülfürlerin yüzeylerine adsorbe olması gereklidir. Oksijen miktarı yetersizse çözünme işlemi gecikecektir. Oksijenin yüzeye adsorblanması sülfürlü mineralin iletkenlik miktarına bağlı olarak artacaktır. Gock (1977), darbeli öğütme yoluyla mikroyapısal değişimlere neden olduğunda metal sülfürlerin iletkenliğinin arttığını ortaya koymuştur. Ayrıca her bir X-ışınları pik şiddeti oranının (J) belirgin bir temel iletkenliği tanımladığını diğer bir şekilde belirgin bir çözünürlük davranışını gösterdiğini belirtmiştir (Gock, 1977).

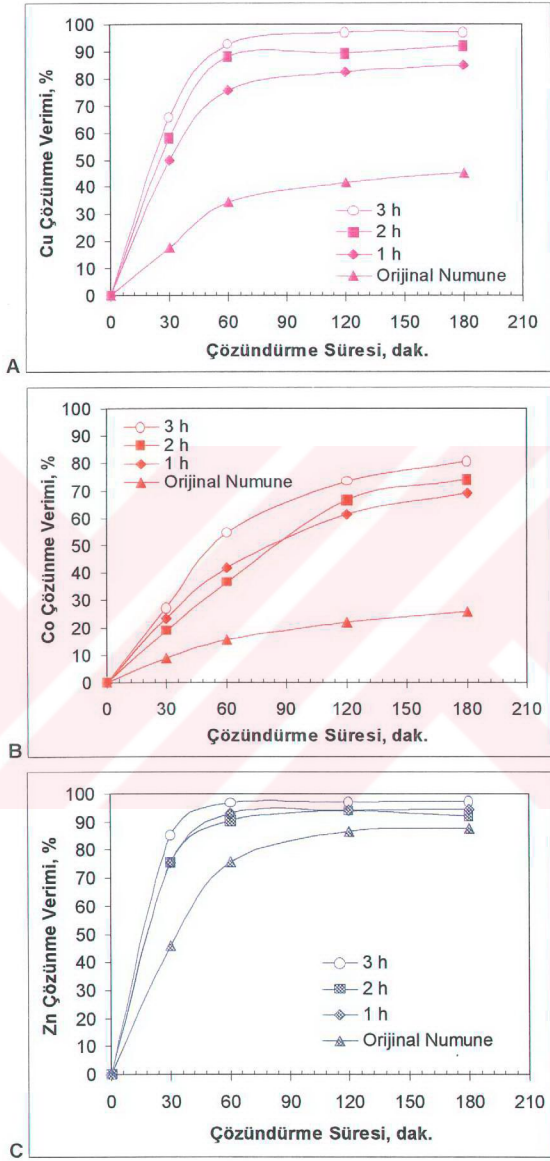
Mekanik aktivasyonun metal çözünme verimleri üzerindeki etkisinin belirlemek için titreşimli değirmen kullanılmıştır. Farklı sürelerde (60, 120, 180 dakika) kuru olarak öğütülen masif zengin cevher numunesi, Sıcaklık 110 °C, Oksijen kısmi basıncı 10 bar, katı madde konsantrasyonu 150 g/l (katı/sıvı oranı:1/7), olan deney koşullarında 120 dakika çözündürülmüştür. Deneyler asit kullanılmadan yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 3.8 ile Şekil 3.22'de verilmiştir. Cu Co ve Zn metallerinin çözündürme verimindeki değişimler Şekil 3.23 de, Grafiklerin sayısal değerleri de Ek E'de verilmektedir.

Tablo 3.8 Mekanik aktivasyonun metal çözünme verimlerine etkisi

Öğütme Süresi dakika	Metal Çözünme Verimi, %			
	Fe	Cu	Co	Zn
0	11,5	32,4	22,0	78,7
60	55,0	82,5	61,5	94,1
120	69,9	89,4	66,7	93,7
180	68,0	97,3	73,5	97,1



Şekil 3.22 Mekanik aktivasyonun metal çözünme verimlerine etkisi.



Şekil 3.23 Mekanik aktivasyonun zaman bağılı olarak A) Cu, B) Co ve C) Zn metal çözünme verimlerine etkisi

Şekil 3.22 ve 23'den de görüldüğü gibi mekanik olarak aktive edilmiş masif zengin cevherde bulunan metallerin (Fe, Cu, Co ve Zn) çözünme hızları öğütme süresine bağlı olarak artmıştır. Bakır çözünme verimlerindeki artış 1 saat öğütme sonrasında % 95 mertebesine kadar çıkmıştır. Deney sonunda yapılan X-Işınları diffraktometri analizlerinde demirin büyük çoğunluğunun demir oksit halinde katıda çöktüğü gözlenmiştir. Şekil Ek-E.1 ve E.2'de X-ışınları analiz sonuçları verilmiştir.

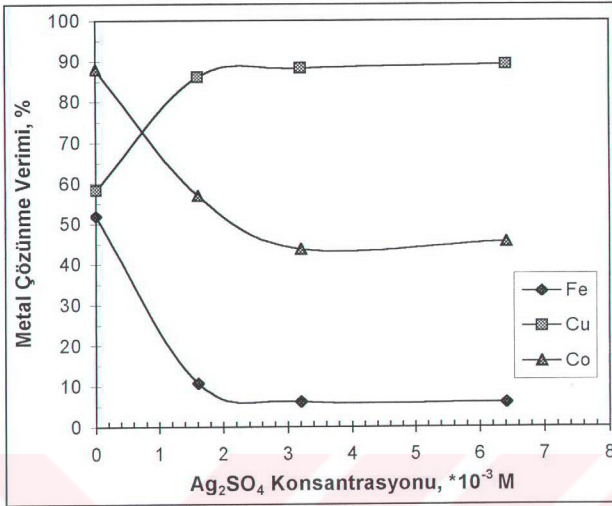
3.4.8. Ag_2SO_4 konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi

Kalkopiritin sülfatlı çözeltilerle çözündürülmesi sırasında oluşan element haldeki sülfürün bir difüzyon engeli oluşturarak henüz çözünmemiş tanelerin çözünmelerini engellediği çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Miller ve Portillo, 1977), (Dutrizac, 1989), (Özdağ, 1985). Kükürdün bu engelleyici etkisini ortadan kaldırmak veya azaltmak için mekanik veya kimyasal yollar (ortama çözünebilir gümüş iyonlarının eklenmesi, yüzeyaktif maddelerin eklenmesi) denenmiştir. Yapılan çalışmalarda, ortama eklenen gümüş iyonlarının katalitik bir etki yaptığı, gümüş iyonları ile serbest kükürdün Ag_2S kristallerini oluşturduğu ve bunun da demir (Fe^{+3}) iyonlarıyla reaksiyona girerek ortama gümüş iyonları ile element halde kükürt verdiği belirtilmiştir (Özdağ, 1985). Bu nedenle sülfür iyonları (Ag_2SO_4) deney başlangıcında ilave edilerek metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Deneylerde 0, 1.6×10^{-3} , 3.2×10^{-3} , 6.4×10^{-3} M konsantrasyonlarında gümüş sülfat kullanılmıştır. Deney koşulları olarak, Sıcaklık 130°C , katı madde konsantrasyonu 50 g/l (katı/sıvı oranı:1/20), liç süresi 120 dakika alınmıştır. Bu deneylerde tamamı $150\ \mu\text{m}$ boyutundaki masif zengin cevher kullanılmıştır. Deney sonuçları Tablo 3.9 ile Şekil 3.24'de verilmiştir.

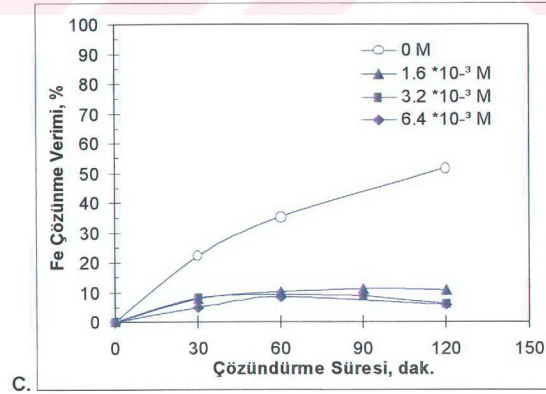
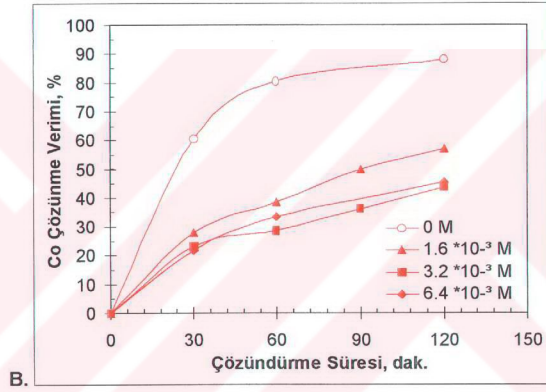
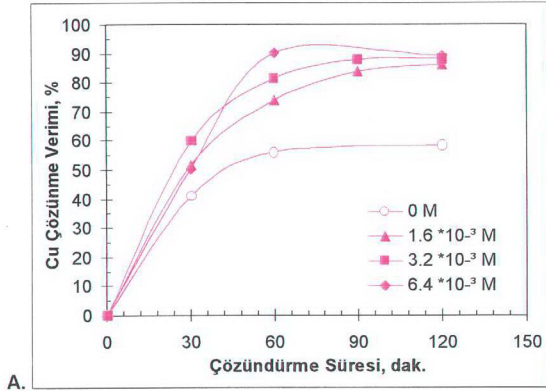
Tablo 3.9 Ag_2SO_4 konsantrasyonunun metal çözünme verimlerine etkisi.

Ag_2SO_4 $\times 10^{-3}$ M	Metal Çözünme Verimi, %		
	Fe	Cu	Co
0,0	51,9	58,3	88,0
1,6	10,7	86,1	57,0
3,2	6,2	88,3	43,6
6,4	6,0	89,2	45,5



Şekil 3.24 Ag₂SO₄ konsantrasyonu değişiminin metal çözünme verimlerine etkisi.

Şekilden de görüldüğü gibi gümüş sülfat konsantrasyonunun yaklaşık 2×10^{-3} M dan daha fazla artırılmasıyla çözünme verimlerinde bir değişiklik olmamaktadır. Bunun nedenini **Miller ve Portillo, (1979)**, fazla miktardaki gümüşün reaksiyonu sınırladığı şeklinde açıklamışlardır. Ayrıca gümüş sülfat kullanıldığında Cu çözünme verimi % 60 dan % 90'a yükselmiş, buna karşın Co ve Fe verimleri yaklaşık % 50 azalarak sırasıyla % 50 ve % 10 seviyelerine düşmüştür. Burada demirin büyük çoğunluğunun demir oksit halinde katıda çöktüğü gözlenmiştir. Bu durum, bir sonraki metallerin kazanılması aşamasında Fe probleminin azalmasına neden olmaktadır. Demirdışı metallerin üretiminde çözeltilerden metaller kazanılmadan önce demirin uzaklaştırılması gerektiğinden, çözeltildeki demir konsantrasyonunun düşük olması olumlu bir sonuçtur. Şekil 3. 25'de zamana bağlı olarak metal çözünme verimleri üzerinde Ag iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Grafiklerin sayısal değerleri Ek F'de verilmiştir.



Şekil 3.25 Ag_2SO_4 konsantrasyonu değişiminin zamana bağlı olarak A) Cu, B) Co, C) Fe metal çözünme verimlerine etkisi

3.5. Çözünme Kinetiği

Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, basınçlı asit liçinin kinetiğini saptamak amacıyla, aşağıda verilen üç değişik kinetik modele göre incelenmiştir (Levenspiel, 1999).

1. Model : küresel şekilli taneler ve difüzyon kontrollü reaksiyonlar içindir. Diğer adıyla Crank-Ginstling-Brounshtein kinetik modelidir.

$$1 - (2/3) \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k.t \quad (3.4)$$

2. Model : gözenekli ve gözeneksiz küresel şekilli taneler için kullanılır. Tanelerin yüzeylerinde oluşan kimyasal reaksiyonlar hızı kontrol eden adımdır.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k.t \quad (3.5)$$

3. Model : silindirik şekilli taneler için kullanılır, tanelerin yüzeylerinde oluşan kimyasal reaksiyonlar hızı kontrol eden adımdır.

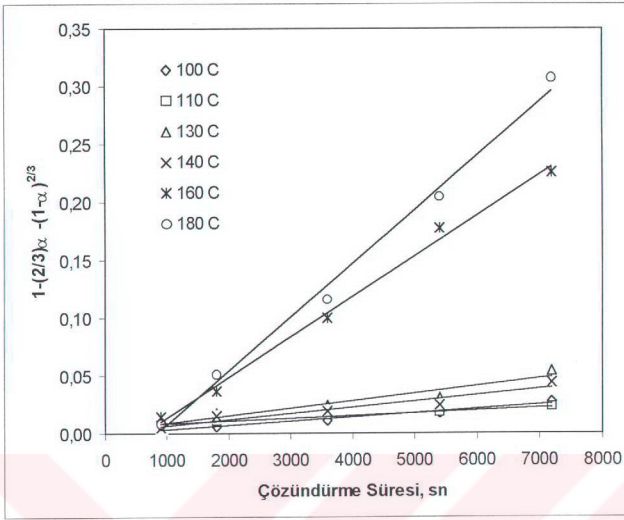
$$(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = k.t \quad (3.6)$$

yukarıda bahsedilen kinetik model eşitliklerinde, α : çözünme oranını, k (sn^{-1}) reaksiyon hız sabitini, t (sn) zamanı ifade etmektedir. Küresel taneler için $\alpha = [1 - (r/r_0)^3]$ şeklinde alınır. r : küresel tanenin reaksiyon sonrası ve r_0 : küresel tanenin reaksiyon öncesindeki yarıçapıdır.

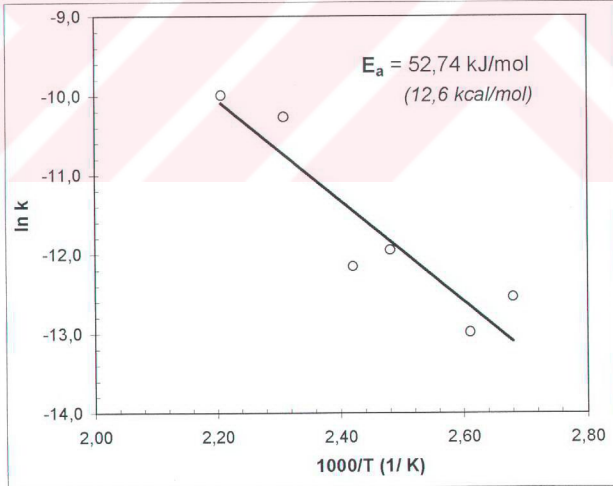
Denklem (3.4) göre hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerlerinin herbir sıcaklık için zamana bağlı olarak değişimleri Şekil 3.26'da verilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin Arrhenius denklemine göre (denklem 3.7) değişimi ise Şekil 3.27'de verilmiştir.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.7)$$

Denklemden A frekans faktörünü, E_a aktivasyon enerjisini, T mutlak sıcaklığı ve R ise gaz sabitini göstermektedir. Masif zengin cevherin basınçlı liçinde ölçülen aktivasyon enerjisi değeri, Cu çözünmesi için 52,74 kJ/mol (13 kcal/mol) mertebesinde. Bu aktivasyon enerjisi değeri masif zengin cevherin basınçlı liçinde çözünme kinetiğinin ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



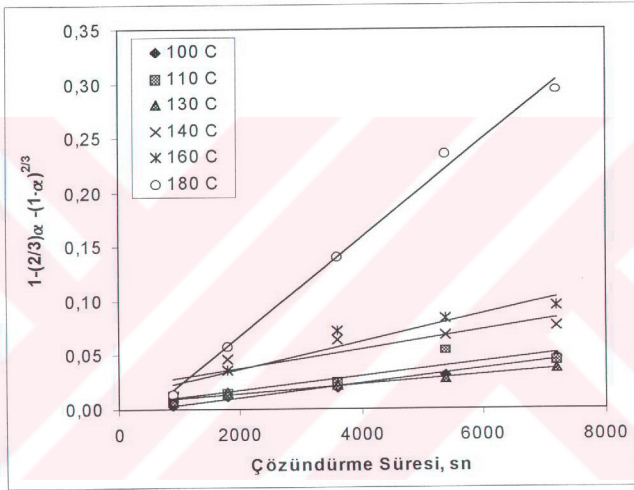
Şekil 3.26 Bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi.



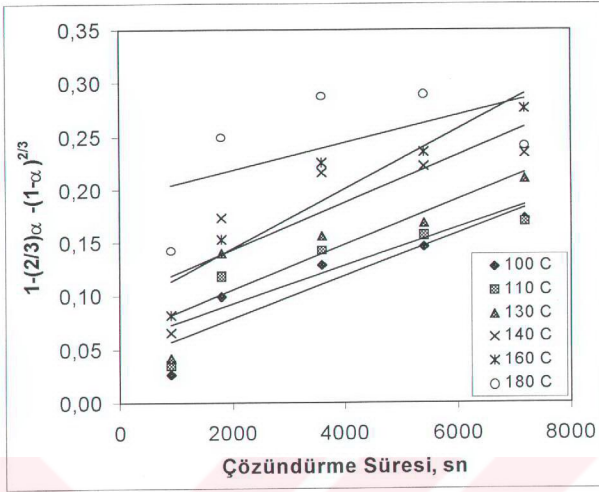
Şekil 3.27 Masif zengin cevherin basınçlı liçinde bakır çözünmesi için Arrhenius eğrisi.

Küre masif zengin bakır cevherinde bakır dışında bulunan Co ve Zn metallerin çözünme davranışlarının açıklanabilmesi için sıcaklığa bağlı çözünme eğrileri (Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 a ve b) kullanılmıştır. Bakır çözünmesinde olduğu gibi Crank-Ginstling-Brounshtein kinetik modelinin bu metaller (Co, Zn) için en uygun olduğu saptanmıştır.

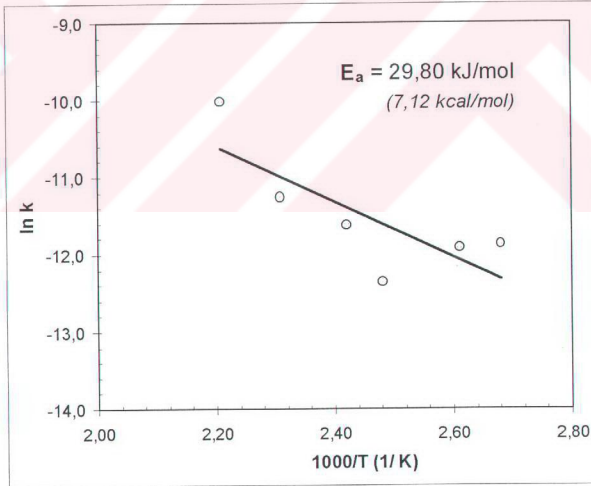
Co ve Zn metalleri için reaksiyon hız sabiti değerleri Şekil 3.28 ve 3.29'daki doğrulardan faydalanılarak hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin Arrhenius denklemine göre değişimi ise Şekil 3.30 ve 3.31'de verilmiştir.



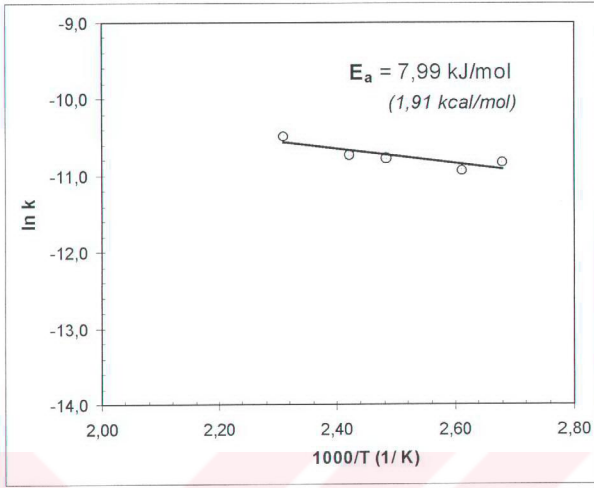
Şekil 3.28 Kobaltın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi.



Şekil 3.29 Çinkonun çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi.



Şekil 3.30 Masif zengin cevherin basınçlı liçinde kobalt çözünmesi için Arrhenius eğrisi.



Şekil 3.31 Masif zengin cevherin basınçlı liçinde çinko çözünmesi için Arrhenius eğrisi.

Masif zengin cevherin basınçlı liçinde ölçülen aktivasyon enerjisi değerleri, Co çözünmesi için 29,80 kJ/mol (7,12 kcal/mol) Zn çözünmesi için 7,99 kJ/mol (1,91 kcal/mol) civarındadır. Bu aktivasyon enerjisi değerleri masif zengin cevherin basınçlı liçinde metallerin çözünme kinetiğinin ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sülfürlü bakır cevherlerinin pirometalurjisinde kavurma ve konverter kademesinde çıkan gazlar yüksek kükürtdioksit konsantrasyonuna sahip olduğundan sülfürik asit üretiminde kullanılmaktadır. Reverber fırınlarının gazları ise çok seyreltik olup atmosfere bırakılmaktadır. Bu durum ise toprak, bitki ve insan sağlığı üzerinde ciddi bir şekilde tehdit eden hava kirlenmesi sorunlarını ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle kükürdün element halde elde çözeltide kalmasının sağlandığı hidrometalurjik yöntemlerle yapılan çalışmalar tercih edilmektedir.

Bu amaçla bu çalışmada Küre masif zengin cevherinden asitli ortamda O_2 basıncı altında yüksek sıcaklıklarda çözündürme yöntemiyle Cu, Co, Zn, Au Ag gibi metallerin kazanılması olanakları araştırılmıştır

Mineralojik incelemeler, sonucunda ana cevher minerallerinin pirit, kalkopirit ve bornit olduğu ayrıca, sfalerit, nabit altın, karolit, galen, tennantit, idait, kovelin, dijenit, kuvars ve kalsit minerallerinin bulunduğu gözlenmiştir

Kimyasal analiz sonuçlarına göre cevher numunesi, değerli metal olarak % 7,43 Cu, % 0,33 Zn, % 0,044 Pb, % 0,08 Co, % 0,002 Ni, % 41,7 Fe, 14 g/t Ag, 1,0 g/t Au ve % 45 S içermektedir.

Basınçlı liç deneylerinde, sıcaklık, süre, oksijen kısmi basıncı, katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu ve titreşimli öğütme ile sağlanan mekanik aktivasyonun metallerin çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneylerde kullanılan tamamı 0,150 mm altındaki orijinal numunenin d_{50} boyutu 40 mikron ve özgül yüzey alanı $0,67 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ olarak bulunmuşken, 3 saatlik titreşimli öğütme sonunda numunenin d_{50} boyutunun 7 mikron olduğu ancak özgül yüzey alanı $2,43 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ olduğu tesbit edilmiştir. Bunun nedeni şiddetli öğütme sonrası çok ince boyuta geçen tanelerin aglomere olmasıdır.

Titreşimli öğütme sonrası malzemedeki yapısal dönüşümlerin kantitatif olarak gözlenmesinde X-ışınları analizleri sonucu elde edilen pik şiddetleri oranı (J) kullanılmıştır. Mekanik olarak aktive edilmiş malzemenin spesifik bir kafes düzlemine ait pik şiddeti (I) herhangi bir işleme girmemiş malzemenin pik şiddetine (I_0) oranlanarak mekanik aktivasyon derecesi (I/I_0) belirlenmiştir. Buna göre 1 saatlik

öğütme sonunda kalkopiritin 112 düzleminin $2\theta^\circ = 29,34$ pik şiddetindeki ölçüm noktasında aktivasyon derecesi 0.143 olurken, 3 saat sonunda bu değer 0.181'e çıkmakta, aynı zamanda pik şiddeti eğrileri genişlemektedir.

Kükürdün ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ($\geq 119^\circ\text{C}$) yapılan basınç altında liç deneylerinde ergimiş halde bulunan kükürdün reaksiyona henüz girmemiş tanelerin etrafını kaplaması nedeniyle Cu ve Co çözünme verimleri % 50 mertebelerinde olurken, Zn çözünme verimleri üzerinde benzer etki gözlenmemiştir. Sıcaklığın artmasıyla metal çözünme verimlerinde gözle görüldü bir şekilde artış olmaktadır. 160°C sıcaklıkta 2 saat sonunda Co ve Cu in % 99 u çözeltiye geçmiştir.

Başlangıç asit konsantrasyonunun 0.4 M değerinden sonra Fe, Cu ve Zn çözünme hızlarındaki artış sabit kalmaya başlarken, Co çözünme hızı yavaşlamaktadır. Bunun nedeni kobaltın pirit ve kalkopiritle izomorf olarak bulunmasıdır

Düşük asit konsantrasyonlarında, ferrik iyonlarının hidrolizi sonucu demirin hematit halinde çökmesine rağmen çözünme hızları asit konsantrasyonunun artışıyla birlikte artmaktadır.

Katı konsantrasyonu arttıkça çözeltiye sulfat haline dönüşerek geçen kükürt miktarı artmakta, böylece çözeltinin pH'sı da oldukça düşmektedir. Ayrıca çözeltinin asiditesine bağlı olarak, çözeltideki demir hidroliz olmakta ve katıda hematit, jarosit veya demir hidroksit halinde çökelebilmektedir. Bu nedenle de metal çözünme verimleri 2 saat sonunda düşük çıkmıştır. 2 saat sonunda 110°C sıcaklıkta 50 g/l katı konsantrasyonunda Cu çözünme verimi yaklaşık % 50 olurken 160°C sıcaklıkta % 98 civarına ulaşmıştır.

Oksijen kısmi basıncı, basınçlı liç işleminde, metallerin çözünme hızlarını etkileyen önemli parametrelerden biridir. 10 bar basınçta, 110°C sıcaklıkta 2 saat sonunda, bakırın % 50'si çözünürken, 160°C de 30 dakika gibi kısa bir sürede yaklaşık bakırın % 98'i çözünmektedir.

Metal sülfürlerin çözündürülmesi sırasında, oksijenin sülfürlerin yüzeylerine adsorbe olması gereklidir. Oksijen miktarı yetersizse çözünme işlemi gecikmektedir. Oksijenin yüzeye adsorblanması sülfürlü mineralin iletkenlik miktarına bağlı olarak arttığı bulunmuştur. Darbeli öğütme yoluyla mikroyapısal değişimlere neden olduğunda metal sülfürlerin iletkenliğinin arttığını ortaya konmuştur. Ayrıca her bir X-ışınları pik şiddeti oranının (J) belirgin bir temel iletkenliği tanımladığını diğer bir şekilde belirgin bir çözünürlük davranışını gösterdiği belirtilmiştir (Gock, 1977). Bu amaçla masif zengin cevher numunesi titreşimli öğütme ile mekanik olarak aktive edilmiş ve farklı sürelerde öğütme işleminden sonra oksitleyici basınç liçi

uygulanarak, mekanik aktivasyonun metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Mekanik aktivasyonu izleyen oksitleyici basınç liçi ile Küre masif zengin bakır cevherinde, metal çözünme hızlarında yaklaşık % 50 oranında artış sağlanmıştır. Bir saat öğütme sonrasında mekanik olarak aktive edilmiş masif zengin cevher numunesi, 10 bar oksijen kısmi basıncında, hiç asit kullanılmadan 110 °C sıcaklıkta çözüldürüldüğünde iki saat sonunda, bakır çözünme verimindeki artış, aktive olmamış numunelerle yapılan çözüldürme sonuçlarıyla karşılaştırıldığında yaklaşık % 15 artarak % 95 mertebelerine çıkmıştır. Ancak üç saat öğütme sonrası ise, aynı koşullarda yaklaşık olarak bakır % 98, kobalt % 75, çinko % 97 oranlarında çözüldürülebilmektedir. Pb, Ag, ve Au gibi elementler ise liç keklerinde kalmakta ve buradan daha sonra kazanılmaktadır. Deney sonunda yapılan X-Işınları diffraktometre analizlerinde demirin büyük çoğunluğunun demir oksit halinde katıda çöktüğü gözlenmiştir.

Titreşimli öğütme esnasında oluşan kristal kafes yapısındaki değişimler sonucu elektrokimyasal iletkenliğin de artması nedeniyle cevher numunesinin reaktivitesi olumlu yönde değişmektedir. Bunun bir sonucu olarak da sülfürlü tanelerin yüzeylerine oksijen absorpsiyonu daha iyi olmaktadır.

Sülfatlı sistemde kalkopiritin çözüldürmesi sırasında oluşan element haldeki kükürdün çözünmeyi engelleyici etkisini ortadan kaldırmak veya azaltmak amacıyla deney başlangıcında ortama Ag iyonları ilave edilmiştir. Gümüş sülfat konsantrasyonunun 2×10^{-3} M dan daha fazla artırılmasıyla çözünme verimlerinde bir değişiklik olmamıştır. Gümüş sülfat kullanılmasıyla Cu çözünme verimi % '60 dan % 90'a yükselmiş, buna karşın Co ve Fe verimleri yaklaşık % 50 azalarak sırasıyla % 50 ve % 10 seviyelerine düşmüştür. Burada demirin büyük çoğunluğunun demir oksit halinde katıda çöktüğü gözlenmiştir. Bu durum, bir sonraki metallerin kazanılması aşamasında Fe probleminin azalmasına neden olmaktadır. Demirdışı metallerin üretiminde çözüldürmeden metaller kazanılmadan önce demirin uzaklaştırılması gerektiğinden, çözüldürmedeki demir konsantrasyonunun düşük olması olumlu bir sonuçtur.

Küre Masif Zengin cevherinde oksitleyici basınç liçinde optimum liç koşulları, sıcaklık 160 °C, başlangıç asit (H_2SO_4) konsantrasyonu 0.4 M, oksijen kısmi basıncı 20 bar, katı konsantrasyonu 50 g/l ve çözüldürme süresi 120 dakika olarak tesbit edilmiştir.

Optimum liç koşullarında, yaklaşık bakırın % 95'i, kobaltın % 70'i ve çinkonun % 97'si çözeltiye alınabilmektedir. Pb, Ag ve Au liç keklerinde kalmaktadır ve buradan daha sonraki işlemlerle kazanılabilmektedir.

Kinetik hesaplamalar sonucunda masif zengin cevherin basınçlı liçinde Cu için aktivasyon enerjisi değerinin 52.74 kJ/mol (13 kcal/mol) mertebesinde olduğu bulunmuştur. Bakır dışında bulunan Co ve Zn metallerinin çözünme davranışları aynı kinetik modellerle açıklanmıştır. Ölçülen aktivasyon enerjisi değerleri, Co çözünmesi için 29.80 kJ/mol (7.12 kcal/mol) ve Zn çözünmesi için 7.99 kJ/mol (1.91 kcal/mol) civarındadır. Bu aktivasyon enerjisi değerleri masif zengin cevherin basınçlı liçinde çözünme kinetiğinin ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Bu tez çerçevesinde dünyada endüstriyel uygulaması olan oksitleyici basınç liçi prosesinin ülkemizdeki sülfürlü bakır cevher potansiyelinin değerlendirilmesinde de uygulanabilmesi için tercih edilebilecek bir proses olduğu görülmüştür. Ayrıca mekanik aktivasyon uygulaması ile ilgili gerekli bilgi birikiminin oluşturulmasına katkı sağlanmıştır.

Bu çalışmada oksijen basıncı altında sülfürik asitli çözücülerle normal şartlara göre daha kısa sürede ve yüksek verimlerle sülfürlü minerallerin çözeltiye alınabileceği, ayrıca liç öncesi mekanik işlemlerle aktifleştirmenin çözüldürmeyi kolaylaştırdığı tesbit edilmiştir. Ancak Küre maden yatağının % 24 ünü oluşturduğu tesbit edilen masif zengin cevherin seçimli bakır flotasyon ile zenginleştirilmesi ve elde edilen konsantrelere de aynı şekilde basınç altında liç işleminin uygulanabilirliğinin araştırılması gerekmektedir. Ayrıca elde edilen liç çözeltilerinden en ekonomik ve kolay şekilde metallerin kazanılması çalışmaları da yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Ahn, J. H., Gebhardt, J. E., 1991. Effect of grinding media-chalcopyrite interaction on the self-induced flotation of chalcopyrite, *International Journal of Mineral Processing*, **33**, 243-262.
- Akser, M., 1978. Rize-Çayeli Cu-Zn cevherinin sülfatlayıcı kavurma-liç elektro kazanma ön etüdüleri. *M.T.A. nst. Teknoloji Dairesi-Metalurji Servisi*, Ankara.
- Arslan, F., Güney, A., Sirkeci, A.A, Gürkan, V., Bulut, G., Perek, K.T., Gül, A., Önal, G., 1998, Proposal of new process for beneficiation of Küre copper ores, *7th International Mineral Processing Symposium*, 673-679. İstanbul
- Arvidson, B.B., 1987, Economics and technical features of preconcentration using sorting- *SME Annual Meeting*, Feb.24-27, Colorado, **125**, 1-22
- Asiam, E. K., 1998. Studies on the recovery of noble Metals from Carbonaceous Ore Concnetrates Containing Arsenopyrite and Pyrite, *phD Thesis*, TU Berlin.
- Atak, S., ve Tolun, R., 1994, Flotasyon, Cevher Hazırlama El Kitabı, Edt.G. Önal ve G.Ateşok , Vitrin Tanıtım ve Organizasyon ltd. Şti., 207-298,
- Atak, S., 1982. Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İstanbul Teknik Üniversitesi, OfsetBaskı Atölyesi, Gümüşsuyu-İstanbul.
- Balaz P., 2000, Mechanical activation in technology of metals extraction, *Metall*, **54**, 190-195
- Balaz, P., Huhn H.-J., Tkacova K., Heegn H., 1988, Leaching behavior and physicochemical characteristics of chalcopyrite pretreated in different mills, *Erzmetall* **41**(6), 325-331.
- Balaz, P., Ficeriova, J., Boldizarova, E., Haber, M., Jelen, S., Kammel, R., 2000, Thiosulfate leaching of gold from A mechanochemically pretreated complex sulfide concnetrate, *Proceedings of the XXI. Int. Min. Proc. Cong.*, V:A, Edt. P.Massacci, Roma., 74-81
- Balaz, P., Sekula, F., Jakabsky, S., Kammel, R., 1995, Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite, *Minerals Engineering*, **8**, 1295-1308
- Balaz, P., Kammel, R., Kunierova, M., Achimova, M., 1994, Mechanochemical treatment as a new non-pollution method of metals recovery, *Proc. of the Int. Conf. "Hydrometallurgy 94"*, Cambridge, Chapman and Hall, London, 209-218.
- Balaz, P., Kammel, R., 1996, Application of attritors in hydrometallurgy of complex sulphide ores, *Metall*, **50**, 345-347.
- Balaz, P., 1996, Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena, *Hydrometallurgy*, **40**, (3), 359-368

- Beckstead, L.W., Munoz P.B., Sepulveda, J.L., Herbst, J.A., Miller, J.D., Olson, F.A., Wadsworth, M.E., 1977, Acid ferric sulfate leaching of attritor-ground chalcopryrite concentrates, *Extractive Metallurgy of Copper, Hydrometallurgy and Electrowining*, Eds. Yannopoulos, J.C. Agarwal, J.C., 2, 611-632
- Biangardi, S., Pietsch, H., 1975, The treatment of sulphidic copper ores by the LM (Lurgi-Mitterberg) process, *Ind. Chem. Eng. Symp. Series* No:42, Manchester, 5.1-5.7.
- Boldyrev, V., 1986, Mechanochemistry of inorganic Solids. 1st World Congress. on Particle Technology Edt. Lechonski, K., Part II: Comminution, Nuremberg, pp: 553-569
- Bor, F. Y., 1989, Ekstraktif Metallurji Prensipleri, Kısım II, İ.T.Ü. Matbaası, Gümüşsuyu
- Bulut G., Kangel O., Perek K.T., Arslan F., 2001, Recovery of metallic values from massive rich ore, *New Developments in Mineral Processing, IX. Balkan Mineral Processing Cong.*, Edts: G. Önal, S. Atak, A. Güney, M.S. Çelik, A.E. Yüce, İstanbul, Eylül 2001, 531-536.
- Bulut G., Kangel O., Perek K.T., Yasan İ., Arslan F., 2001, A comparative study on ferric chloride and ferric sulphate leaching of a sulphidic copper ore from Turkey, *VI. SHMMT, 2001*, Rio de Janerio-Brazil, 348-352
- Burt, R. O., 1984. Gravity concentration technology, *Developments in Mineral Processing*, 5, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.
- Canbazoğlu, M., 1985, Çayeli kompleks sülfürlü yatağından ferrik klorür, küprük klorür ve asit liçi süreçleriyle bakır, çinko ve kurşun üretimi, *M.T.A. Yayını* 11, Ankara
- Canbazoğlu, M., Uzun, M., Çelik, Ö., Köse, M., 1985, Küre pirittli bakır cevherlerinden Kobalt, Bakır, altın ve gümüşün hidrometalurjik süreçlerle kazanılma olanakları, 9. *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi*, TMMOB MMO yayını, 6-10 Mayıs, Ankara, 59-73.
- Cankut, S., 1972, Ekstraktif Metlurji, İ.T.Ü. Matbaası, Gümüşsuyu
- Cathro, K.J., 1977, Recovery of copper from chalcopryrite by means of a cupric chloride leach, *Extractive Metallurgy of Copper, Hydrometallurgy ad Electrowinning*, Eds. Yannopoulos, J.C. Agarwal, J.C., 2, , 777-791
- Corans, I.J., Angove, J.E., 1991, Ultrafine Milling for the recovery of refractory gold, *Minerals Eng.*, 4, 763-776.
- Corans, I.J., Johnson, G.D., Angove, j.E., 1993, The recovery of nickel and gold from sulfide concentrates, *Proceedings of the XVIII. Int. Miner. Proc. Congr.*, Sydney, 1227-1231.
- Çakır, A.F., 1976, Harşit-Köprübaşı Cu-Pb-Zn-Sb-Ag-Cd kompleks cevher konsantrelerinin ferrik klorür Liçi, *İ.T.Ü. Maden Fakültesi*, İstanbul
- Çilingir, Y., 1996, Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, 1, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Demarthe, J. M., Georgeaux, A., 1978, Hydrometallurgical treatment of complex sulphides, *I.M.M. Complex Metallurgy'78*, Bad Harzburg, pp. 113-120
- DPT raporu, 1996a, <http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/oik553.pdf>, web sayfası,

- DPT raporu, 1996, Madencilik özel ihtisas komisyonu metal madenler alt komisyonu: bakır cevheri ve pirit çalışma grubu raporu. Ankara: DPT, Eylül (DPT.2459 - ÖİK.511)
- Dutrizac, J.E., 1989, Elemental sulfur formation during the ferric sulfate leaching of chalcopyrite, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **28**, No: 4, 337-344.
- Dutrizac, J.E., 1992, The Leaching of sulphide minerals in chloride media, *Hydrometallurgy*, **29**, 1-45.
- Eguivar, J.F.C., 1992, Afbereitung goldhaltiger sulfidischer antimonerze durch oxidierende ammoniakalische Drucklaugung, *Diss. TU Clausthal*.
- Ekmekçi, Z., Hassoy, H., 2000. Variations in pH, redox potential and oxygen concentration and their effects on mineral surface oxidation at Küre, Turkey, copper flotation plant, *Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, **109**, C112-116
- Elnekave, M., 1990, Kalkopirit cevherinin bakteriyel özütleme yöntemiyle değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Ethem, M.Y., 1976. Zum Kupferbergbau and kupferhüttenwesen in der Türkei, *Erzmetall*, **29**, 182-186.
- Gerlach, J., Gock, E., Ghosh, S., 1973, Activation and leaching of chalcopyrite concentrates with dilute sulfuric acid, *Int. Symp. on Hydrometallurgy*, Edt.D.J. Evans and R.S. Shoemaker, 403-416 Chicago
- Gock, E., 1968. Beitrag zur mechanischen Aktivierung von Titanomagnetit, *Diss.. TU Berlin*, Berlin
- Gock, E., 1977. Beeinflussung des löseverhaltens sulfidischer rohstoffe durch festkörperreaktionen bei der schwing mahlung, *Habilitation Thesis*, TU Berlin, Berlin.
- Gock, E., 1978. Beeinflussung des löseverhaltens von Kupferkies durch festkörperreaktionen bei der schwingmahlung, *Erzmetall*, **31**, 282-288.
- Gül, A., 2001, Küre dissemine cevherinin ön zenginleştirme olanaklarının araştırılması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Güner, M., 1980, Küre civarının masif sülfid yatakları ve jeolojisi, pontidler (Kuzey Türkiye). *M.T.A. Dergisi*, **93/94**, 65-109.
- Gürkan, V., Arslan, F., Tüfekçi, S., Perek, K.T., 1998, Benefication of Murgul copper ores, *7th International Mineral Processing Symposium*, 661-667. İstanbul.
- Habashi, F., 1970. Principles of Extractive Metallurgy, **2**, Gordon and Breach Science Publishers, New-York, London, Paris.
- Habashi, F., 1978, Chalcopyrite-Its Chemistry and Metallurgy, Mc Graw-Hill , Inc., New York.
- Habashi, F., 1995, Copper metallurgy at the crossroads, *Proceedings of COPPER 95-COBRE 95 Int. Conf.* Edts: W.C. Cooper et.al., **3**: Electrefining and Hydrometallurgy of Copper, 493-510, Montreal
- Habashi, F., 1997, Recent advances in pressure leaching technology, *Proceedings of XX. IMPC*, Edt. H. Hoberg., **4**, Aachen, 21-26 Eylül, 129-139

- Hackl, R. P., Dreisinger D. B., Peters E., King J.A., 1995, Passivation of Chalcopyrite during oxidative leaching sulfate media, *Hydrometallurgy*, 39, 25-48
- Haver, F.P., Wong, M.M. 1971. Recovery of copper, iron and sulfur from chalcopyrite concentrate using a ferric chloride leach. *Journal of Metals* 25.
- Havlik, T., Skrobjan, M., Balaz, P., Kammel, L., 1993, Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride, *Int. J. of Min. Proc.*, 37, 223-238
- Heyes, G. W., Trahar, W. J., 1977. The natural flotability of chalcopyrite, *International Journal of Mineral Processing*, 4, 317-344
- Iglesias, N., Carranza, F., 1996, Treatment of a gold bearing arsenopyrite concentrate by ferric sulfate leaching. *Minerals Engineering*, 3:377-330.
- Jin, Z.M., Warren, G.W., Henein, H., 1993, An investigation of electrochemical nature of the ferric chloride leaching of sphalerites. *International Journal of Mineral Processing*, 37:223-238.
- Juhasz, A.Z., Opoczky, L., 1990, Mechanical Activation of minerals by Grinding, Ellis Horwood Ltd., England.
- Kangal O., Bulut G., Gül A., Özaksoy G., Arslan F., 2001, Cupric chloride leaching of sulphidic copper ores, *VI. SHMMT, 2001*, Rio de Janeiro-Brazil, 445-450.
- Karahan, S., Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Metalurji Mühendisleri Odası, Şafak Matbaası
- Kennedy, A., 1985. Mineral processing developments at Hammaslahti, Finland, *Mining Magazine*, 122-129.
- Kırıkoğlu, M. S., 1992 Maden Yatakları, İ.T.Ü. Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul.
- Kunda, W. Hitesman, R., Veltman, H., 1977, Treatment of sulphides copper concentrate in chloride systems, *Extractive Metallurgy of Copper, Hydrometallurgy and Electrowinning*, Eds. Yannopoulos, J.C. Agarwal, J.C., 2, 793-813
- Küre Projesi, 1994, Küre Bakırlı Pirit İşletmesi, bakır yatağının jeostatistik yöntemlerle değerlendirilmesi, flotasyon tesisi bakır konsantré tenörünün yükseltilmesi ve kolon flotasyonu uygulaması, *İ.T.Ü. Yer Bilimleri ve Yeraltı Kaynakları-Uygulama araştırma Merkezi*, Haziran, İstanbul
- Levenspiel, O., 1999, Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Lewis A., E., Braun, R. L., 1972, Nuclear chemical mining of primary copper sulfides, *Recent Advances in Mining and Processing of Low Grade and Submarginal Mineral Deposits*, CNRET, Pergamon Press, 62-71
- Liddell, K.S., Dunne, R.C., 1988, Recovery of gold from refractory telluride concentrates by the Metprotech fine milling process, *Int. Proc. Int. Conf. "Innovations in Gold and Silver Recovery"*, Randol, 4524-4537, Perth.
- Lin, I.J., Nadiv, S. Grodzian, J.M., 1975, Changes in the state of solids and mechanochemical reactions in prolonged comminution processes, *Mineral Science Engineering*, 7, 313-336.

- Maurice D. ve Hawk J.A., 1998, Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite, *Hydrometallurgy* **49**, 103-123.
- Maurice D. ve Hawk J.A., 1999, Ferric chloride leaching of a mechanically activated pentlandite-chalcopyrite concentrate, *Hydrometallurgy* **52**, 289-312
- Miller, J.D., Portillo, H.Q., 1979, Silver catalysis in ferric sulphate leaching of chalcopyrite, *XIII. Int. Mineral Processing Cong.*, Ed: J.D: Laskowski, Elsevier/Polish Sci. Publishers, Poland, 851-899.
- Mulak, W., Warzak, D., 1994 Ferric chloride leaching of lead sulphide concentrate. 5th International Mineral Processing Symposium, in *Mineral Processing Technology*, Ed: H., Demirel, S., Ersayın, A.A. Balkema, Rotterdam, Cappadocia-Turkey, 6-8 September, 373-377.
- Özdağ, H., 1985, Demir(III) Sülfat ortamında Kalkopiritin Çözündürülmesi Sırasında Oluşan Serbest Kükürdün Olumsuz Etkisinin Giderilmesi, *9. Türkiye Madencilik ve Bilimsel Teknik Kongresi*, Ankara, 6-10 Mayıs, 269-281
- Özkoç, S., 1986, Untersuchungen zur Aufbereitung des Haldenerzes der Kupfergrube Ergani in der Türkei, *Diss.*, RWTH-Aachen
- Özpeker, İ., 1984. Maden yatakları Ders Notları, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Ofset Baskı Atölyesi, İstanbul.
- Pietsch, H., 1977, Copper sulphide ore dressing by the Lurgi-Mitterberg (LM) process, *Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH*, 1-7
- Reuter, J. M., 1977. Die nassmechanische Aufbereitung der Kupfererzeder Nchanga, Sambia, *Aufbereitungs-Technik*, **6**, 280-284.
- Rosengvist, T., 1974, Principles of extractive metallurgy, Mc Graw-Hill Inc., New York
- Sato H., Nakazawa, V., Kudo, Y., 2000. Effect of Silver chloride on the bioleaching of chalcopyrite concentrate, *Int. Journal of Mineral Processing*, **59**, 17-24.
- Schubert, H. 1967, Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, **2**, 3. *Durchgesehene Auflage*, VEB Deutscher Verlag für Grunstoffindustrie, Leipzig
- Seifelnassr, A.A., Abouzeid, A.Z.M., 2000, New trends in mineral processing: exploitation of bacterial activities, *Journal of Ore Dressing*, **4**, 17-41
- Senior, G. D., Trahar, W. J., 1991. The influence of metal hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite, *Int. Journal of Min. Proc.*, **33**, 321-341.
- Sirkeci, A.A., (Editör), 1998. Türkiye Bakır Envanteri, *İ.M.İ.B.*, Temmuz, İstanbul.
- Sivamohan, R., Forssberg, E., 1991, Electronic sorting and other preconcentration methods, *Minerals Engineering*, **7-11**, 797-814
- Temur, S., 1997. Metalik Maden Yatakları, Konya
- Tkacova, K., 1989. Mechanical Activation of minerals, *Developments in Mineral Processing*, Edt. D.W. Fuerstenau, **11**, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Trahar, W. J., 1983. A laboratory study of the influence of sodium sulphide and oxygen on the collectorless flotation of chalcopyrite, *Int. Journal of Min. Proc.*, **11**, 57-74.
- Uzunoglu, A., 1996, Murgul Sülfürlü Bakır Cevherlerinden Ferrik Klorür Liçi ile Cu, Pb, Zn, Bi, Te Kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Welham N.J., 2001, Mechanochemical processing of enargite(Cu_3AsS_4), *Hydrometallurgy*, **62**, 165-173

Yu, P.H., Hansen C.K., Wadsworth M.E., 1973, A kinetic study of the leaching of chalcopyrite at elevated temperatures, *Int. Symp. on Hydrometallurgy*, Eds. D.J. Evans and R.S. Shoemaker, Chicago, 375-402.

EK-A : Sıcaklığın zamana bağlı olarak metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi
deney sonuçları

Tablo A.1 Sıcaklığın Fe metal çözünme verimi üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi Dakika	Fe Çözünme Verimi, %					
	100 °C	110 °C	130 °C	140 °C	160 °C	180 °C
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	16,1	19,1	26,1	25,1	37,6	24,0
30	20,6	26,6	39,9	51,4	51,4	55,1
60	28,9	38,2	46,7	59,5	74,8	73,4
90	36,7	55,5	52,1	60,9	84,1	86,0
120	46,4	52,8	60,9	62,6	92,1	88,6

Tablo A. 2 Sıcaklığın Cu metal çözünme verimi üzerindeki etkisi

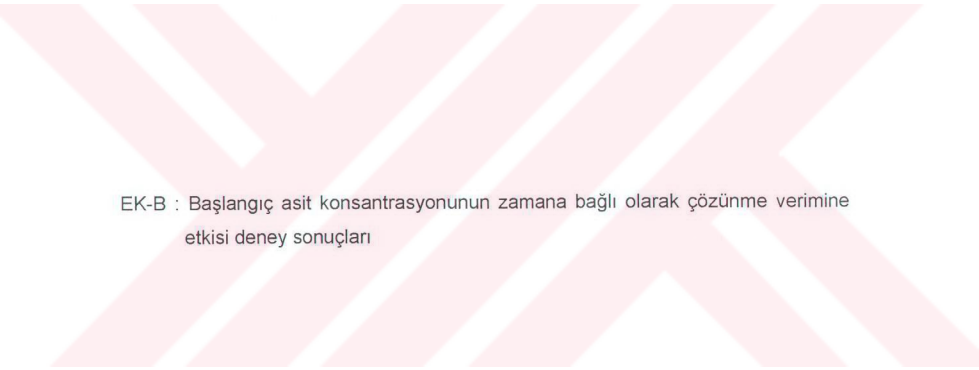
Çözündürme Süresi Dakika	Cu Çözünme Verimi, %					
	100 °C	110 °C	130 °C	140 °C	160 °C	180 °C
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	18	23,3	25,4	20,7	33,0	25,5
30	22,1	30,0	36,0	34,5	50,3	57,2
60	28,9	34,8	41,7	37,7	74,8	77,9
90	35,5	40,1	46,0	38,7	89,0	92,3
120	44,1	37,2	58,8	53,9	94,5	99,5

Tablo A. 3 Sıcaklığın Co metal çözünme verimi üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi Dakika	Co Çözünme Verimi, %					
	100 °C	110 °C	130 °C	140 °C	160 °C	180 °C
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	16,8	27,1	24,1	29,5	30,6	31,5
30	29,7	33,2	33,9	54,9	49,9	60,4
60	37,7	42,2	39,7	62,8	65,7	83,1
90	46,5	58,5	44,3	64,3	69,5	95,3
120	55,8	53,9	50,0	67,0	72,6	99,0

Tablo A. 4 Sıcaklığın Zn metal çözünme verimi üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi Dakika	Zn Çözünme Verimi, %					
	100 °C	110 °C	130 °C	140 °C	160 °C	180 °C
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	43,2	49,2	52,8	63,4	69,2	83,3
30	74,1	78,6	83,1	88,5	85,4	98,7
60	81,0	83,4	85,8	93,6	94,5	96,4
90	84,1	86,1	87,8	94,2	95,4	98,8
120	88,3	87,9	93,0	95,3	98,2	95,8



EK-B : Başlangıç asit konsantrasyonunun zamana bağlı olarak çözünme verimine etkisi deney sonuçları

Tablo B. 1 Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Fe çözünme verimi üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi Dakika	Fe Çözünme Verimi, %					
	0 M	0.1 M	0.2 M	0.4 M	0.8 M	1.0 M
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	21	19,0	16,0	37,6	27,2	27,5
30	31,4	34,4	30,1	51,4	52,9	58,8
60	35,3	41,7	43,1	74,8	68,6	79,4
90	34,8	44,1	45,1	84,1	75,0	87,7
120	32,1	46,6	40,2	89,3	81,2	88,5

Tablo B. 2 Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Cu çözünme verimi üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi Dakika	Cu Çözünme Verimi, %					
	0 M	0.1 M	0.2 M	0.4 M	0.8 M	1.0 M
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	30	53,0	25	67,4	43,8	44,1
30	64,8	71,4	72,8	68,0	68,0	73,9
60	67,3	78,2	87,3	86,9	77,7	83,7
90	72,8	79,7	88,6	92,5	82,6	89,5
120	72,5	81,7	87,1	94,5	82,8	90,0

Tablo B. 3 Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Co çözünme verimi üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi Dakika	Co Çözünme Verimi, %					
	0 M	0.1 M	0.2 M	0.4 M	0.8 M	1.0 M
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	27	42,7	30	30,6	19,9	23,0
30	77,3	70,5	52,0	49,9	35,9	45,0
60	86,8	82,2	70,7	65,7	45,5	57,7
90	92,6	86,8	78,8	69,5	51,5	64,1
120	91,4	92,6	83,2	72,6	53,2	67,0

Tablo B. 4 Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Zn çözünme verimi üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi Dakika	Zn Çözünme Verimi, %					
	0 M	0.1 M	0.2 M	0.4 M	0.8 M	1.0 M
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	66	42,7	48	49,2	83,3	82,5
30	88,4	70,5	75,1	83,1	98,7	93,5
60	96,7	82,2	85,9	94,5	96,4	95,1
90	96,4	86,8	87,8	95,4	98,6	95,6
120	98,3	92,6	81,1	98,2	93,8	92,4

EK-C : Katı konsantrasyonunun zamana bağlı olarak metal çözünme verimleri
üzerindeki etkisi deney sonuçları

Tablo C. 1 Katı konsantrasyonunun Fe çözünme verimleri üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi dakika	Fe Çözünme Verimi, %		
	50 g/l	100g/l	150g/l
0	0,0	0,0	0,0
30	4,8	4,2	2,8
60	8,0	8,3	7,5
90	12,3	10,2	9,8
120	18,8	14,3	11,5
180	27,5	21,9	17,7

Tablo C. 2 Katı konsantrasyonunun Cu çözünme verimleri üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi dakika	Cu Çözünme Verimi, %		
	50 g/l	100g/l	150g/l
0	0,0	0,0	0,0
30	24,5	12,1	17,4
60	30,5	23,4	34,5
90	39,4	27,6	39,2
120	45,5	32,4	41,7
180	52,3	35,0	45,2

Tablo C. 3 Katı konsantrasyonunun Co çözünme verimleri üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi dakika	Co Çözünme Verimi, %		
	50 g/l	100g/l	150g/l
0	0,0	0,0	0,0
30	25	17,0	8,7
60	33,0	26,1	15,7
90	45,7	32,2	19,8
120	58,5	36,4	22,0
180	70,8	46,2	25,9

Tablo C. 4 Katı konsantrasyonunun Zn çözünme verimleri üzerindeki etkisi

Çözündürme Süresi dakika	Zn Çözünme Verimi, %		
	50 g/l	100g/l	150g/l
0	0,0	0,0	0,0
30	71,2	17,0	44,6
60	81,2	58,6	75,9
90	83,5	67,4	83,2
120	89,8	78,7	87,4
180	91,3	89,0	87,7

EK-D : Oksijen Kısmi basıncının zamana bağlı olarak metal çözünme verimleri
üzerindeki etkisi deney sonuçları

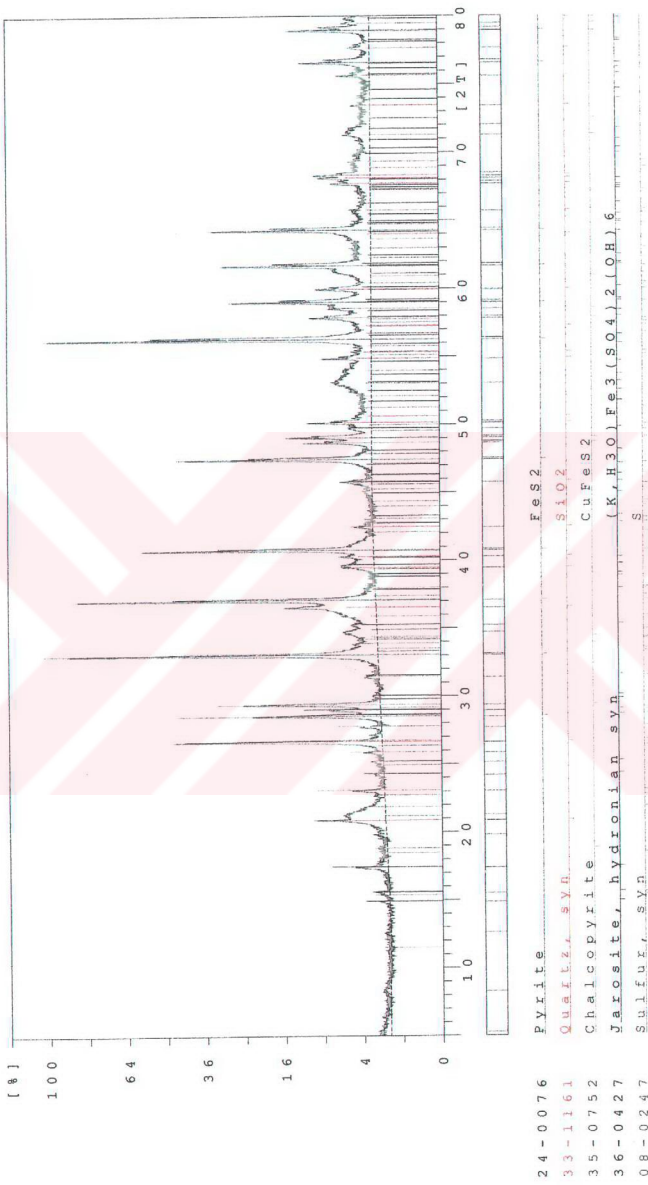
Tablo D. 1 Oksijen kısmi basıncı değişiminin zamana bağlı olarak metal çözündürme verimlerine etkisi

O ₂ Basıncı Bar	Çözündürme Süresi dakika	Metal Çözünme Verimi, %		
		Fe	Cu	Co
5	0	0,0	0,0	0,0
	30	6,9	35,1	16,5
	60	7,7	41,1	21,7
	90	11,6	46,3	29,3
	120	15,7	51,8	40,4
10	0	0,0	0,0	0,0
	30	4,8	24,5	30,0
	60	8,0	30,5	39,3
	90	12,3	39,4	54,5
	120	18,8	45,5	69,7
20	0	0,0	0,0	0,0
	30	9,2	32,8	32,7
	60	17,7	48,2	50,3
	90	23,0	53,8	58,2
	120	30,6	50,4	65,7

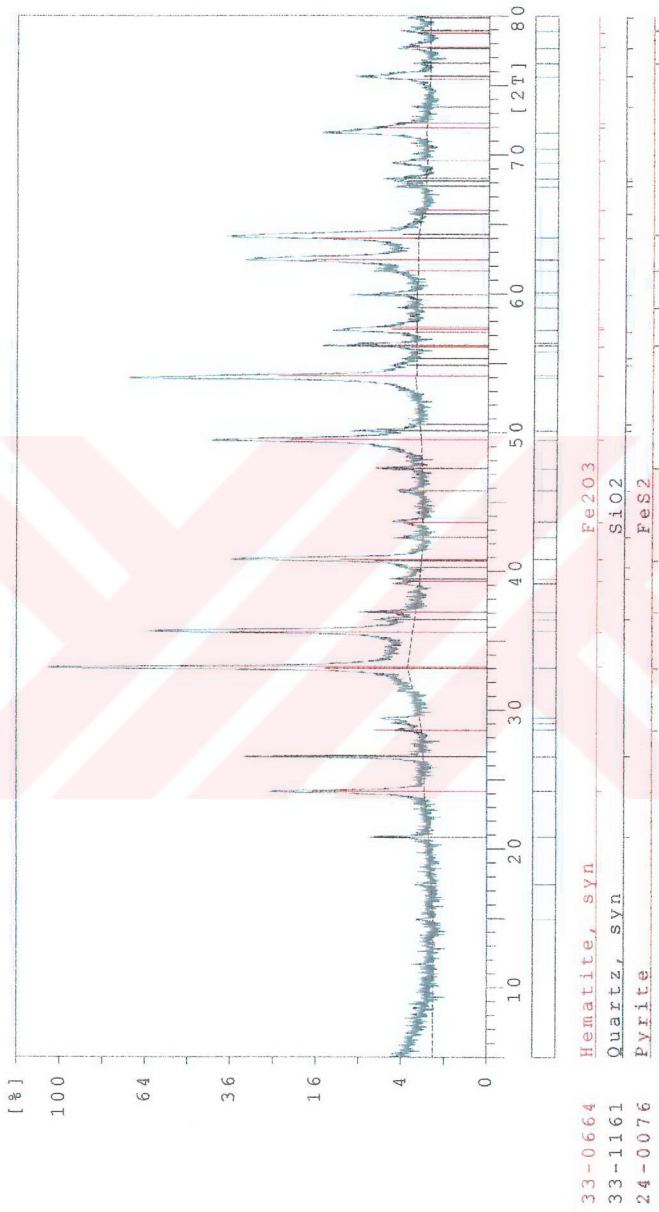
EK-E : Mekanik aktivasyonun metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi deney sonuçları

Tablo E.1. Mekanik aktivasyonun zamana bağılı olarak metal çözündürme verimleri üzerindeki etkisi

Öğütme Süresi saat	Çözündürme Süresi dakika	Metal Çözünme Verimi, %			
		Fe	Cu	Co	Zn
0	30	2,8	17,4	8,7	46,0
	60	7,5	34,5	15,7	75,9
	120	11,5	41,7	22,0	86,8
	180	17,7	45,2	25,9	87,7
1	30	32,0	50,0	27,4	75,4
	60	38,4	75,5	36,8	93,2
	120	55,0	82,5	57,3	94,1
	180	62,9	84,9	69,2	94,5
3	30	38,2	65,5	23,5	85,2
	60	58,9	92,6	42,0	96,6
	120	68,0	97,3	73,5	97,1
	180	66,3	97,3	80,8	97,6



Şekil E.1. Orijinal numunenin Basınçlı İliç sonrası artığının X-Işınları analiz sonucu (P:10 bar, 110 °C, 150 g/l katı konsantrasyonu ve ilçe süresi 180 dakika)



Şekil E.2. Mekanik aktivasyonu takiben yapılan basınçlı içi sonrası artığın X-ışınları analiz sonucu (P:10 bar, 110 °C, 150 g/l katı konsantrasyonu ve iç süresi 180 dakika)

EK-F : Ag_2SO_4 konsantrasyonunun metal çözünme verimleri üzerindeki etkisi deney sonuçları

Tablo F.1 Ag_2SO_4 konsantrasyonunun zamana bağılı olarak metal çözünme verimlerine etkisi

Ag_2SO_4 konsantrasyonu M	Çözündürme Süresi dakika	Metal Çözünme Verimi, %		
		Fe	Cu	Co
1.6×10^{-3}	0	0	0	0
	30	7,8	51,8	27,8
	60	10,3	73,9	38,7
	90	11,0	83,9	50,0
	120	10,7	86,1	57,0
3.2×10^{-3}	0	0	0	0
	30	8,1	59,9	23,3
	60	9,2	81,4	28,7
	90	8,7	87,8	36,0
	120	6,2	88,3	43,6
6.4×10^{-3}	0	0	0	0
	30	4,9	50,2	22,0
	60	8,6	90,2	33,4
	120	6,0	89,2	45,5

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Aksaray'da doğan Kudret Tahsin PEREK, 1990 yılında İ.T.Ü. Maden Fakültesinden maden mühendisi olarak mezun olmuş, 1991-1992 yılında İ.Ü. İşletme İktisadi Enstitüsü'ne devam ederek İşletme İhtisası Sertifikası almıştır. 1995 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher ve Kömür Hazırlama Programı'ndan maden yüksek mühendisi olarak mezun olmuş 1996 Şubat döneminde İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Cevher ve Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Mühendisliği programında doktora eğitimine başlamıştır. İ.T.Ü.'nin öğretim elemanlarını uzun süreli yurtdışında destekleme programı çerçevesinde 2000-2001 yılları arasında Almanya'da Clausthal Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama ve Atıkların Depolanması Teknikleri Enstitüsü'nde doktora ile ilgili araştırmalarda bulunmuştur. Ocak 1992'den itibaren İ.T.Ü. Maden Fakültesi Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. 1998 -1999 döneminde Araştırma Görevlileri Fakülte Temsilciliği ve 5 ay süre ile de Üniversite Temsilciliği görevini yürütmüştür. Kudret Tahsin Perek'in Türkçe ve yabancı dilde 30 civarında yayını bulunmaktadır.