

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR RAFİNASYON FIRIN BACA TOZLARINDAN
METALLİK DEĞERLERİN KAZANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. Çağtay GİRAY**

Anabilim Dalı : MADEN MÜHENDİSLİĞİ

Program : CEVHER KÖMÜR HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME

ŞUBAT 2003

**BAKIR RAFİNASYON FIRIN BACA TOZLARINDAN
METALLİK DEĞERLERİN KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. Çağrı ÇİRAY
505951018

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Aralık 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Ocak 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma ARSLAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Güven ÖNAL

Prof. Dr. Ercan AÇMA

ŞUBAT 2003

1. ÖNSÖZ

Bakır rafinasyon fırını baca tozlarından metalik değerlerin kazanılmasına yönelik yapılan bu tez çalışmasının atıkların değerlendirilmesine yönelik yapılacak diğer çalışmalara ışık tutacağını umarım

Bu konuda bana çalışma olanağı sağlayan Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Güven ÖNAL'a, yüksek lisans tezi çalışmalarımın her kademesinde her türlü desteğini ve sevgisini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a ve tez çalışmalarına başladığım ilk günden beri hafta sonları dahil çoğu vaktini bana ayıran, maddi ve manevi yardımlarını hiç bir zaman eksik etmeyen sevgili dönem arkadaşım Sayın Arş. Gör. Mirat Oğaç KANGAL'a sonsuz teşekkür ederim Ayrıca, bu tez konusu üzerinde çalışmalarına yardımcı olan sevgili ağabeyim Maden Yük. Müh. Kubilay GİRAY, kimyasal analizlerin yapılmasına yardımcı olan tüm Sarkuysan A.Ş. firması çalışanlarına ve Kıyma Müh. Mirat SEVİNC'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim

Tüm öğrencilik hayatım boyunca maddi ve manevi olarak desteğini gördüğüm aileme teşekkür ederim

ŞUBAT 2003

Çağtay GİRAY

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Bakır	2
2.1.1. Bakır Yataklarının Oluşumu	3
2.1.2. Bakır Rezervleri	3
2.1.3. Bakır Mineralleri	4
2.1.4. Bakır Cevherleri Üretimi	5
2.2. Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi	6
2.2.1. Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri	7
2.2.2. Flotasyonla Zenginleştirme	7
2.2.3. Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri	7
2.3. Bakır Metali Üretimi	8
2.3.1. Hidrometalurjik Yöntemler	8
2.3.1.1. Hidrometalurjik Üretim Prosesleri	9
2.3.2. Hidrometalurjik Yöntemler	11
2.3.3. Hidrometalurjik Yöntemler Sonrası Bakırın Çözeltiden Kazanılması	13
2.3.3.1. Sementasyon	14
2.3.3.2. Doğrudan Elektroliz	14
2.3.3.3. Solvent Ekstraksiyon – Elektrolitik Kazanma (SX – EW)	15
2.4. Bakırın Rafinasyonu	15
2.4.1. Bakırın Ateşte Rafinasyonu	15
2.4.2. Bakırın Elektrolitik Rafinasyonu	16
2.5. Bakır Zenginleştirme ve Rafinasyon Curuflarının Değerlendirilmesi	17
2.6. Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret AŞ Hakkında Bilgiler	22

2.6.1. Sarkuysan Elektrotik Bakır Sanayi ve Ticaret AŞ Çirüflerinin Değerlendirilmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Malzeme	27
3.2. Yöntem	28
3.2.1. Kavrma Sıcaklığının Metal Çözünme Verilerine Etkisi	28
3.2.2. Kavrma Süresinin Metal Çözünme Verilerine Etkisi	30
3.2.3. Çözündürme Süresinin Metal Çözünme Verilerine Etkisi	32
3.2.4. Frit/Baca Tozu Oranı ve Çözündürme Süresinin Metal Çözünme Verilerine Etkisi	34
3.2.5. Asit (H_2SO_4) Konsantrasyonunun Metal Çözünme Verilerine Etkisi	37
3.3. Hıtaşyon Deneyi	38
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	40
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	45

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1.	Ülkelere Göre Dünya Bakır Rezervleri 3
Tablo 2.2.	Doğada Bulunan Belli Başlı Bakır Mineralleri 4
Tablo 2.3.	Yıllara Göre Dünya Bakır Cevheri Üretimi 5
Tablo 2.4.	Türkiye’de Faaliyet Gösteren Bakır Üretici Şirketlerinin Yıllık Bakır Konsantresi Üretimleri ve Tenörleri 6
Tablo 3.1.	Deneylerde Kullanılan Bakır Rafinasyon Fırını Baca Tozlarının Kimyasal Analizi 27
Tablo 3.2.	Kavurma Sıcaklığına Bağlı Olarak Hedef Edilen Metal Çözünme Verimlerinin Değişimi 29
Tablo 3.3.	Kavurma Süresine Bağlı Olarak Hedef Edilen Metal Çözünme Verimlerinin Değişimi 30
Tablo 3.4.	Kavurma Süresine Bağlı Olarak Hedef Edilen Metal Çözünme Verimlerinin Değişimi 31
Tablo 3.5.	Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Hedef Edilen Metal Çözünme Verimlerinin Değişimi 32
Tablo 3.6.	Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Hedef Edilen Metal Çözünme Verimlerinin Değişimi 33
Tablo 3.7.	Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Hedef Edilen Metal Çözünme Verimlerinin Değişimi 35
Tablo 3.8.	Asit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Hedef Edilen Metal Çözünme Verimlerinin Değişimi 37
Tablo 3.9.	Na-İsobütıl- Ksantat ile Yapılan Flotasyon Deneyi Koşulları 39
Tablo 3.10.	Na-İsobütıl- Ksantat ile Yapılan Flotasyon Deneyi Sonuçları 39

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1.	Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş. Proses Akı m Şe ması	23
Şekil 2.2	Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş. Baca Filtresi Proses Akı m Şe ması	24
Şekil 3.1.	Kavur ma Sıcaklı ğ ının Met al Çözün me Veri mine Etkisi	29
Şekil 3.2	Kavur ma Süresi nin Met al Çözün me Veri mine Etkisi	30
Şekil 3.3.	Kavur ma Süresi nin Met al Çözün me Veri mine Etkisi	31
Şekil 3.4	Çözündür me Süresi nin Bakır Çözün me Veri mine Etkisi	33
Şekil 3.5	Çözündür me Süresi nin Met al Çözün me Veri mine Etkisi	34
Şekil 3.6	Çözündür me Süresi nin Cu Çözün me Veri mine Etkisi	36
Şekil 3.7.	Çözündür me Süresi nin Zn Çözün me Veri mine Etkisi	36
Şekil 3.8	Asit (H_2SO_4) Konsantrasyonunun Met al Çözün me Veri mine Etkisi	38
Şekil 4.1.	Proses Akı m Şe ması	41

ÖZET

Günümüzde bakır ihtiyacı mevcut bakır madenlerinden, eski tesis artıklarının yeniden değerlendirilmesi ile, bakır alaşım (hurda) eşyaların ve bakır içeren artıkların (ikincil hammaddeler) değerlendirilmesi ile karşılanmaktadır.

Ülkemizdeki elektrolitik bakır üreten fabrikalar ihtiyaçlarının çoğunu yurtdışından sağlamaktadır. Yurtiçi ve yurtdışından temin edilen blister bakır karıştırılarak rafinasyon fırınlarında % 99.7 saflıkta rafine bakır elde edilmektedir. Ateşte rafinasyon sonucu oluşan curuf ve baca tozu ayrı ayrı sistemden uzaklaştırılmaktadır.

Önemli miktarda metal içeren curuf ve baca tozu bu fabrikalar için ciddi hammadde kayıplarına yol açmaktadır. Bakır üretimi sırasında çeşitli kademelerde üretilen atıklardan metalik değerlerin kazanılmasına yönelik olarak cevher hazırlama, pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler mevcuttur. Bu tezin amacı, Sarkuysan Elektrolitik Bakır Fabrikası'ndaki bakır rafinasyon fırını baca tozlarındaki metalik değerlerin pirometalurjik yöntemle kazanılması olanaklarının araştırılmasıdır.

Sarkuysan firmasından alınan bakır rafinasyon fırını baca tozunun kimyasal analizinde %6.73 Cu ve %6.86 Zn içerdiği tespit edilmiştir. Bu metallerin kazanımına yönelik olarak pirit ile kavurma ve onutaki ben sıcak kalsinenin sülfürik asit içeren çözeltilerde çözündürülmesi prosesi seçilmiştir. Deneylerde kavurma sıcaklığı, pirit/baca tozu oranı, kavurma süresi, asit konsantrasyonu, çözündürme süresi gibi parametrelerin metal çözünme verileri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Optimum deney koşulları, kavurma için 450°C kavurma sıcaklığı, 30 dakika kavurma süresi, 1/4 pirit/baca tozu oranı; çözündürme için oda sıcaklığında 1/10 katı/sıvı oranı, 120 dakika çözündürme süresi ve 10 g/L H₂SO₄ konsantrasyonu olarak saptanmıştır. Bu koşullarda bakır %83 ve çinko %79 verimlerle çözeltilmeye alınabilmiştir.

SUMMARY

RECOVERY OF METAL VALUES FROM COPPER REFINING DUSTS

No wadays, the world copper demand is supplied by the evaluation of existing copper mines, recycling of old process tailings, re-evaluation of copper scraps and secondary copper resources.

In our country, the copper demand of copper refining plants is supplied mostly by importing the raw materials from the foreign countries. The refined copper containing 99.7 % Cu is produced by refining the mixture of blister copper produced in Turkey and imported from the foreign countries. During the refining process, furnace dusts and slags are separately collected and removed from the system

Refining furnace dusts and slags cause considerable raw material losses in these plants. Mineral processing pyrometallurgical and hydrometallurgical processes are used for recovering the metallic values that are accumulated in those dusts and slags. The aim of this thesis was to investigate the possibilities of recovering copper and zinc from the refining dusts of Sarkuysan Electrolytic Copper A.Ş. by pyro-hydrometallurgical process.

Dust sample supplied by Sarkuysan Electrolytic Copper A.Ş. was subjected to this experimental study and contained about 6.73 % Cu and 6.86 % Zn. Pyrite roasting of dust followed by water leaching of hot calcine was carried out to bring the metal values into solution. In the roasting experiments, the effects of roasting time, pyrite/dust ratio, roasting temperature and in the leaching tests the effects of sulfuric acid concentration, leaching time and solid/liquid ratio on the dissolution efficiencies of Cu and Zn were investigated and optimum conditions were determined. Approximately 83 % of copper and 79 % of zinc were extracted at the optimum experimental conditions of 450° C roasting temperature, 30 minutes roasting time, 1/4 pyrite/dust ratio, 120 min leaching time, 1/10 solid/liquid ratio and 10 g/L H₂SO₄ concentration at room temperature.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Geçen yüzyılın son çeyreğinden sonra gelişen teknolojik ve ekonomik şartlara göre endüstriyel çapta uygulanan proseslerde en önemli konu nihai ürünün maliyeti dir. Bir işletmedeki amaç giren malzeme içindeki cevheri en yüksek verim ve ekonomik bir şekilde nihai ürün haline getirmektir. Maliyeti doğrudan doğruya etkileyen ilk faktör ise “Üretim Prosesi”dir. Bunun nedeni üretimde oluşan cevher kayıplarının nihai ürüne maliyet olarak yansmasıdır. Son yıllarda uygulaması tüm dünyada artan, artıkların değerlendirilme işlemlerindeki temel amaç ise, üretim başında maliyet olarak prosese giren bu cevherlerin artıktan kazanılarak tekrar nihai ürün için prosese verilmesidir.

Günümüzde bakır ihtiyacı mevcut bakır madenlerinden, eski tesis artıklarının yeniden değerlendirilmesi ile, bakır alaşım (hurda) eşyaların ve bakır içeren artıkların (ikincil hammaddeler) değerlendirilmesi ile karşılanmaktadır.

Ülkemizdeki elektrolitik bakır üreten fabrikalar ihtiyaçlarını yurtdışından sağlamaktadır. Yurtiçi ve yurtdışından temin edilen blister bakır hurda ile karıştırılarak rafinasyon fırınlarında %99.7 saflıkta rafine edilmektedir. Ateşte rafinasyon sonucu oluşan curuf ve baca tozu ise sistemden uzaklaştırılmaktadır.

Önemli miktarda metal içeren curuf ve baca tozları bu fabrikalar için ciddi hammadde kayıplarına yol açmaktadır. Bu tezin amacı, Sarısu Elektrolitik Bakır Fabrikası’ndaki bakır rafinasyon fırını baca tozlarındaki metalik değerlerin ekonomik bir şekilde geri kazanılması olanaklarının araştırılmasıdır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bakır

Yerkabuğunda ortalama 50 ppm oranında bulunan bakır, nadir olarak bilinen nikel, seryum, vanadyum, stronsiyum gibi elementlerden daha düşük ortalama bolluk oranına sahiptir. Ancak doğada maden yatağı oluşturma yeteneği, kendisinden çok daha yaygın olan elementlerden oldukça fazladır. Bakır, kırmızımsı renkli, metalik parlaklığı olan, ağır, tel haline çekilebilen, döğme ile şekillendirilebilen, ısıyı ve elektriği çok iyi ileten, manyetik duyarlılığı olmayan bir metaldir. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili değerler aşağıda verilmektedir [1].

Simgesi	: Cu
Atom Numarası	: 29
Atom Ağırlığı	: 63.54
Değerliği	: +1 ve +2
Sertliği	: 2.5-3
Yoğunluğu	: 8.92-8.93 g/cm ³
Ergime Noktası	: 1083-1084° C
Ergime Isısı	: 43 kcal/kg
Kristal Şekli	: Kübik
Isı İletkenliği	: 0.934 cal/cm cm ² / Sn° C
Özdirenci	: 1.72 µΩ cm

2.1.1. Bakır Yataklarının Oluşumu

Bakır yataklarının oluşumlarını içlerinde bulunan alt grupları ile beraber Magma ve Magma Etikliliğine Bağlı Yataklar, Cu-Pb-Zn-Ag-Fe Sulfür Birlikleri ve Filonları, Katmanlı Volkanik Buğu, Denizel Volkanik Tortul veya Karasal Volkanik Cu-Pb-Zn-Ba-Fe Birliği, Katman Denetimi Zn-Pb-Cu Yatakları, Başkalaşım İlişkili Cu-Pb-Zn-Fe Birliği, Okyanus Sırtlarında Oluşan Cu-Pb-Zn Birliği olmak üzere altı ana gruba ayırarak mümkündür [1].

2.1.2. Bakır Rezervleri

Dünyadaki bakır üretiminin hemen hemen tamamı sülfürlü bakır cevherlerinden karşılanmaktadır. Tablo 2.1.'de dünya bakır rezervlerinin ülkelere göre dağılımı verilmiştir. Bu tablodaki verilere göre dünya bakırının % 40'ın fazlası Amerika kıtasında yer almaktadır.

Tablo 2.1. Ülkelere Göre Dünya Bakır Rezervleri (x 1000 ton bakır metali) [1].

Ülkeler	Rezerv	Baz Rezerv
ABD	45000	90000
Avustralya	7000	23000
Kanada	11000	23000
Şili	88000	163000
Endonezya	11000	15000
Filipinler	7000	11000
Güney Afrika	2000	13000
Kazakistan	14000	20000
Peru	7000	25000
Polonya	20000	36000
Rusya	20000	30000
Türkiye	4000	7000
Zaire	10000	30000
Zambiya	12000	34000
Diğer Ülkeler	50000	86000
Dünya Toplam	314000	617000

2.1.3 Bakır Mineralleri

Doğada nabit olarak da bulunan bakırın bilinen 250'ye yakın mineralinden ancak 10-15 tanesi ekonomik olarak değer taşımaktadır. Doğada bulunan belli başlı bakır mineralleri Tablo 2.2' de verilmiştir [1].

Tablo 2.2 Doğada Bulunan Belli Başlı Bakır Mineralleri [1].

Mineral	Bileşimi	Cu İçeriği (%)
Saf Bakır	Cu	100.0
Oksitli mineraller		
Kuprit	Cu_2O	88.8
Tenorit	CuO	79.9
Malakit	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	57.3
Azurit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55.1
Krizokol	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.0
Antlerit	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	54.0
Brokantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.2
Atakamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59.4
Kalkantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.4
Sülfürlü mineraller		
Kalkopirit	CuFeS_2	34.5
Bornit	Cu_5FeS_4	63.3
Kalkozin	Cu_2S	79.8
Kovelin	CuS	66.4
Kompleks mineraller		
Enargit	$\text{Cu}_3(\text{As, Sb})\text{S}_4$	48.3
Tetrahedrit	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	52.1
Tenarit	$\text{Cu}_8\text{As}_2\text{S}_7$	57.0
Burnonit	PbCuSbS_3	31.9
Stannit	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	29.5

2.1.4 Bakır Cevherleri Üretimi

Son yıllarda bakır cevherlerinin üretimi hızlı bir artış göstermektedir. Tablo 2.3.'de yıllara göre dünya bakır cevheri üretimi ve Tablo 2.4.'de ise Türkiye'deki yıllık bakır konsantresi üretimleri ve tenörleri verilmiştir.

Tablo 2.3. Yıllara Göre Dünya Bakır Cevheri Üretimi (x1000 ton bakır) [1].

Ülkeler	1996	1997	1998	1999	2000
Avustralya	547.3	558.0	607.0	718.9	829.0
Kanada	688.4	657.9	692.0	620.1	634.2
Şili	3115.7	3392.0	3686.8	4382.6	4603.4
Meksika	340.7	391.1	384.6	381.2	390.1
Peru	484.2	506.3	483.3	536.4	553.5
ABD	1920.0	1940.0	1860.0	1600.0	1472.8
Bulgaristan	84.8	75.5	75.6	89.0	76.0
Polonya	422.3	414.8	436.2	463.0	456.2
Portekiz	107.6	106.5	114.6	99.5	76.3
Rusya	593.4	588.2	572.0	510.0	525.0
Çin	563.7	623.5	614.6	648.2	579.9
Endonezya	525.7	548.3	809.0	785.9	1004.6
İran	103.0	118.7	128.3	132.0	166.2
Kazakistan	250.2	316.2	338.6	373.5	436.0
Güney Afrika	188.3	185.6	187.8	161.0	147.6
Zambiya	362.5	347.2	314.9	270.0	241.2
Toplam	11082.5	11497.8	12157.5	12705.3	13213.1

Tablo 2.4. Türkiye’de Faaliyet Gösteren Bakır Üretici Şirketlerinin Yıllık Bakır Konsantresi Üretimleri ve Tenörleri [2].

Bölge / Şirket Adı		1994	1995	1996	1997	1998
Erğani	Miktar, ton	10,492	3,514	22,633	25,319	23,811
	Tenör, %Cu	19,28	21,00	19,70	23,08	23,14
Küre	Miktar, ton	35,094	32,000	23,500	42,400	42,400
	Tenör, %Cu	16,65	17,70	17,24	16,38	17,25
Murgul	Miktar, ton	117,509	98,628	100,317	80,659	103,349
	Tenör, %Cu	22,43	22,31	22,99	22,48	22,18
Kutlular	Miktar, ton	11,918	12,010	-	-	-
	Tenör, %Cu	15,57	14,47	-	-	-
Demir Export AŞ	Miktar, ton	1,482	6,872	12,316	10,308	-
	Tenör, %Cu	19,61	20,42	20,66	20,35	-
Çayeli Maden AŞ	Miktar, ton	13,360	61,548	80,678	128,876	113,393
	Tenör, %Cu	23,00	22,63	21,40	22,69	23,99
Toplam	Miktar, ton	189,855	214,572	239,444	287,562	282,953
	Tenör, %Cu	19,16	21,12	21,46	20,48	22,25

2.2 Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel zenginleştirmede mineraller arasındaki özgül ağırlık, fotoelektrik duyarlılık, manyetik duyarlılık, kimyasal zenginleştirmede ise mineraller arasındaki çözünürlük farkından yararlanılmaktadır. Fizikokimyasal yöntemlerle (flotasyon) zenginleştirmede minerallerin farklı yüzey özellikleri göstermelerinden faydalanılmaktadır.

2.2.1. Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri

Bir cevher içerisindeki minerallerin, özgül ağırlık farkı, manyetik duyarlılık farkı gibi çeşitli fiziksel özellik farklarından yararlanılarak yapılan zenginleştirme dir. Günümüzde bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde fiziksel yöntemler, özellikle nihai zenginleştirme öncesi iri boyutlarda artık atılması amacıyla uygulanmaktadır. Ön zenginleştirme sonucunda iri boyuttaki bir artık atılmakta ve elde edilen kaba konsantre, flotasyon için gerekli serbestleşme boyutuna öğütülerek nihai olarak zenginleştirilmektedir. Bu sayede öğütme ünitesine ve nihai zenginleştirmenin yapıldığı kimyasal ve fiziko-kimyasal proseslere giren malzeme miktarı azalmakta ve işlem masrafları düşmektedir. Ülkemizde Küre ve Murgul yörelerine ait diseminasyonlu bakır cevherlerinin ön zenginleştirilmesi ile ilgili bir çalışmada (-9+1 mm) boyut grubunda, ekonomik olarak temiz bir artık atıldığı belirtilmektedir [3].

2.2.2. Flotasyonla Zenginleştirme

Ekonomik değer taşıyan sülfürlü bakır minerallerinin flotasyonla zenginleştirilmesinde, toplayıcı olarak ksantatlar, diatfosfatlar ve merkaptanlar; köpürtücü olarak ise çamaşır, kresilik asit, poliglikoller ve alkoller kullanılmaktadır. Sülfürlü cevherlerin orta derecede okside olması durumunda liç-çöktürme-flotasyon yöntemi kullanılabilir [4, 5].

2.2.3. Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri

Kimyasal çözündürme farkından yararlanılarak değerli metallerin çözeltiye alınmasına ve daha sonra çözeltiden kazanılmasına liç ile zenginleştirme adı verilmektedir. Gerek oksitli gerekse sülfürlü bakır cevherlerinin liç ile zenginleştirilmesinde yerinde liç, yığınliç, tank liç, karıştırmalı liç, basınç altında liç ve bakteri liç yöntemleri uygulanmaktadır [6, 7].

2.3 Bakır Metali Üretimi

Metalik bakır üretiminde esas olarak pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Pirometalurjik işlemlerde, zenginleştirilmiş bakır konsantreleri yüksek sıcaklıkta ergitilmekte; hidrometalurjik işlemlerde ise bakır konsantrelerinin içindeki bakır değişik çözeltilerin kullanılmasıyla sıvı faza alınmaktadır [1, 8].

2.3.1. Hidrometalurjik Yöntemler

Sülfürlü bakır cevherlerindeki bakırı üretirken bakır, demir ve kükürt, diğer yabancı maddelerden ayrılarak Cu-Fe sülfürler bileşimi olan matta toplanır. Altın, gümüş ve platin grubu soy metaller, bakırın elektroditik rafinasyonuna kadar onu takip ederler. Bakırın metalik olarak elde edilmesi kavurma, ergitme ve konversitaj olmak üzere üç kademede sonlandırılır [1, 8].

Kavurma işlemi, cevher içindeki kükürt ve bakırın yataklanması sırasında oluşabilen As, Sb, Bi gibi elementlerin önemli bir kısmının oksit olarak bünyeden uçurulması ve bir kısımdemirinde oksit olmasını sağlamak için amacı ile yapılır. Kavurmanın ölçüsünü kalsinede kalacak kükürt miktarı tayin eder. Kavurma süresi arttıkça elde edilen matın da tenörü artmaktadır. Kavurma işleminin verimliliğine cevherin yüzey alanı, oksijen miktarı, karıştırma ve kavurma sıcaklığı olmak üzere etki eden dört ana faktör vardır [8].

Ergitme, içinde belirli miktarlarda bakır bulunan katı maddelerin çeşitli yakıtlardan faydalanarak belirli pirometalurjik işlemler sonucu ergitilmesiyle daha yüksek bakır tenörlü sıvı ürün elde edilme işlemidir. Ergitme fırınına cevher, kavrulmuş cevher, sinte, kavrulmuş veya kavrulmamış konsantreleri şarj edilmektedir. Bu arada fırına istenilen özellikte curuf yapmaya uygun kalite ve miktarda katkı maddeleri de eklenir. Bu katkı maddelerinin cinsi ve miktarı şarj edilen malzemenin içindeki gang minerallerinin cinsi ve miktarı tayin eder [8].

Konversitaj, konverter diye tanımlanan fırınlarda ergimiş matı hava ile üfleyerek bünyesindeki kükürdü yakıp SO₂ gazı yapmak ve okside olan demiri ilave edilen kuvars ile birleştirilerek curuf yapmak sureti ile geride blister bakır kazanılması işlemidir [8].

2.3.1.1. Hrometalurjik Üretim Prosesleri

Aşağıda günümüzde uygulanan yapılan klasik pirometalurjik bakır üretim teknikleri yer almaktadır.

Reverber Ergitme Prosesi

Bu proses sülfürlü bakır cevherlerinden bakır üretiminde kullanılmaktadır. Bakır, demir sülfürleri ve gang mineralleri içeren ince boyutlu sülfür konsantrelerine de adaptasyonu mümkündür. Sülfürlü konsantrelerden metalik bakır üretime yönelik proses; kavurma, ergitme ve konversitej işlemlerinden oluşmaktadır. Reverber fırınına şarj edilen flotasyon konsantreleri %10-15 nem içermekte olup bununla birlikte %30 nem içeren sement bakır (%70-80 Cu) da ilave edilmektedir. Şarj edilecek bu malzeme reverbere beslenmeden önce %4-8 nem miktarı kalacak ve toz miktarının arttırmayacak şekilde kurutulur. Kurutma işlemi döner veya çok katlı fırınlarda yapılmaktadır. Çoğu reverber tesisinde ergitme öncesi sülfür miktarının ayarlanması ve As, Sb, Bi gibi uçucu safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Kavurma da kükürtün bir kısmının uzaklaştırılması daha yüksek tenörlü mat üremini sağlamakta ve konverterlerde oksidasyon yükünü azaltmaktadır. Kavurma fırınlarında sıcaklık genelde 650°C olup, kavurma sonucu çıkan gazlar %5-12 SO₂ içermektedir. Kavrulmuş ve kavrulmamış malzeme curuf yapıcılarla birlikte reverber fırınına beslenir. Sıvı konverter curufları da bakırı kazanmak amacıyla reverber fırınına şarj edilir. Reverber fırınının kapasitesi şarjın kurutulması, kavurma ile ısıtılmış şarj beslenmesi ve oksijenle zenginleştirilmiş hava beslenmesi ile artırılabilir. Üretilen mat (Cu₂S ve FeS) %15-65 arası Cu içermektedir. Ayrıca matta As, Sb, Fe ve değerli metaller de bulunmaktadır. Curuf ise FeO, SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgO ve az miktarda Cu ve S'den oluşmaktadır. Curufun bakır içeriği %0.4-0.6 arasındadır. Reverberden çıkan gazlar atık ısı kazanlarında soğutulup ısısı geri kazanılır. Tozlar tutulduktan sonra gazlar elektrostatik çöktürücülerden geçirilerek havaya bırakılır.

Reverber fırınlarında üretilen mat, konvertere beslenir. Konverterde, mata hava üflenerek demir sülfürler, demir oksitlere ve SO₂'ye oksitlenir. Oksidasyon işlemi tamamlandıktan sonra curuf konverterden alınır ve beyaz mat ayrılır. Beyaz matlar tekrar oksitlenerek blister bakır üretilir [1, 8].

Elektrik Fırınında Ergitme Prosesi

%10-12 nem içeren sülfürlü bakır konsantreleri akışkan yataкта kısmi kavurmaya tabi tutulduktan sonra kuru sıcak kalsineler elektrik fırınına şarj edilir. Kuru kalsinelerle birlikte kavurucu, siklon ve elektrostatik çöktürücülerde toplanan tozlarla ve geri dönen konverter curufu da fırına şarj edilir. Şarja ayrıca curuf yapmak için kireçtaşı ve silisli curuf yapıcılar ilave edilir. Demir sülfürleri oksitlenmek amacıyla hava da üflenmektedir. %0.5'ten az Cu içeren curuf sistemden sürekli olarak uzaklaştırılır. Mat konvertere taşınır. Toz, azot, karbon dioksit, sülfür dioksit ve trioksit içeren gazlar gaz temizlemeye giderler.

Konverterde mat 1150° C'de hava veya oksijen üflenerek blister bakıra dönüştürülür. Gazlar gaz temizlemeye gider. Konvertere ayrıca elektrik fırınına geri dönen konverter curufunu oluşturmak üzere silisli curuf yapıcılar eklenir [1, 8].

Outokumpu Haş Ergitmesi

Şarj kurutulduktan sonra silis kumu ile karıştırılarak flaş fırınına verilir. Fırın üç bölümden oluşmaktadır. Konsantreler curuf yapıcılarla birlikte reaksiyon şaftında ergitilir. Isı ihtiyacı demir ve sülfür oksidasyonu ile sağlanır. Prosese ayrıca fuel, ısıtılmış veya oksijenle zenginleştirilmiş hava gönderilerek ısı balansı sağlanır. Mat %45-80 arası Cu içermekte olup curuf %0.8-2.5 Cu içerir. Curuf bakır sülfür olarak kazanmak amacıyla flotasyon edilir ve flotasyon konsantresi fırına geri beslenir. Temizlemeden sonra curuf %0.4-0.6 Cu içerir. Isı ve toz kazanımı için gazlar artık ısı kazanlarından geçirilir. Gazlar elektrostatik çöktürücülere gönderilir. Tozlar ergitmeye giderler, temiz ve kükürt dioksit bakımından zengin gazlar sülfürik asit veya elementer Süretiliminde kullanılırlar.

Mat konverterde blister bakır üretilmek üzere işlenir. Konverter curufu ergitme curufu ile birlikte temizlenir. Curuflar flotasyon veya elektrik fırınlarında temizlenirler [1, 8].

Inco Flaş Ergitme

Bu proses The INCO Metals Company (INCO) tarafından sülfürlü bakır konsantrelerinin oksijenle direkt flaş ergitmesi amacıyla geliştirilmiştir. INCO flaş ergitme prosesi sülfürlü konsantrelerden bakır üretimine yönelik pirometalurjik bir proses olup %5–99.5 saflıkta oksijen kullanarak otijen flaş ergitme yapılmakta, yüksek SO₂ içeren (%80) gazlardan sıvı SO₂ ve elementer S veya konverter gazlarından asit üretilmektedir.

Bakır konsantreleri %8 nem içermekte olup akışkan yatak kurutucularında kurutulmakta ve burada konsantre-silisli curuf yapıcı karışımı hazırlanmaktadır. Fırına safa yakın oksijen gönderilmekte olup ergitme sıcaklığı demir sülfürlerin oksidasyon sıcaklığı civarındadır ve oksitler silisli curuf yapıcılar ile reaksiyona girerek demir silikatları oluştururlar. Gazlar %80 SO₂ içermekte olup temizlendikten sonra asit üretimine giderler. Mat %47 Cu içermekte olup blister bakırı üretimi için konvertere beslenmektedir. Konverter curufları tekrar flaş fırınına beslenir.

Diğer yöntemler ise, TBRC (Yukarıdan Üflemlili Döner Konverter) Ergitme Prosesi, Noranda Kesintisiz Ergitme Prosesi, Mitsubishi Kesintisiz Ergitme ve Konverter Prosesi, Queneau-Schuhmann (QS) Kesintisiz Ergitme Prosesi, Anax Kavurma–Yüksek Fırın Ergitme Prosesi, Segregasyon Prosesi, Oxy-Fuel Reverber Ergitme Prosesi, Oksijen Püskürtme Ergitme Prosesi'dir [1, 8].

2.3.2 Hidrometalurjik Yöntemler

Hidrometalurjik yöntemlerde amaç, bakır konsantresindeki bakır minerallerini bir çözelti içinde çözerek istenmeyen safsızlıkların katı halde kalmasını sağlamaktır. Günümüzde bakır üretimine yönelik uygulanan prosesleri amonyak liçi, ön işlem görmüş konsantrelerin liçi ve klorür içi olmak üzere 3 ana grupta toplayabiliriz.

Arbiter Amonyak Liçi

Bu proses düşük basınç ve sıcaklıkta oksijen atmosferinde amonyak çözeltisinde bakır çözündürülmesini içerir. Proseste oksitleyici olarak oksijen kullanılır, basınç 5 psi g ve sıcaklık 60–90° C olup düşük tenörlü veya piritik konsantrelerden bakır eldesinde kullanılır. Proses, konsantrenin hazırlanması, liç, SX-EW ve sıyrma, bakır elektrolizi, amonyak kazanımı ve sülfat uzaklaştırma olmak üzere 5 kademeden oluşur. Bu proses ile bakırın %95–97'si kazanılabilir [1].

Kavurma- Liç- Elektrolitik Kazanım (RLE)

Proses akışkan yataкта sülfatlayıcı kavurma, liç ve bakır elektrolizinden oluşmaktadır. Sülfürlü bakır konsantreleri akışkan yataкта hava akış hızı ve sıcaklık kontrolü ile bakır sülfürler bakır sülfata, demir sülfürler hematite dönüştürülür. Sıcak kalsine soğutulur ve seyreltik sülfürik asit çözeltilerinde bakır sülfat çözündürülür. Katı-sıvı ayrıştırma CCD ile yapılır ve yüklü çözelti elektrolize tabi tutulur. Bakır verimi %95 civarında olup konsantradaki değerli metaller atıktadır [1].

Sheritt- Cominco Prosesi

Proses iki kademeli kavurma ve iki kademeli liç içermektedir. Proses, kalkopirit, pirit, Zn, Au, ve Ag içeren kompleks konsantrelere uygulanmakta olup, küprikt sülfatça zengin çözelti elde edilir. Kalkopirit konsantreleri önce oksitleyici kavurmaya daha sonra hidrojenle redükleyici kavurmaya tabi tutularak bornit ve troilit kalsinesi üretilir. Liçte birinci kademede 70° C de atmosferik basınçta sülfürik asit liçine tabi tutularak bornitteki bakır çözündürülür. Troilitteki ferrosiyonları çözündürülür. Çözeltideki demir oksijen ve amonyakla amonyum jarosit olarak çöktürülür ve çözeltiden ayrılır. İkinci kademede sülfürik asit ve oksijen ile 100° C ve 13.5 Atm'de yani daha oksitleyici bir ortamda bakırın %98'i çözündürülür. Çözelti Fe ve safsızlıklardan basınçlı oksijen reaktörlerinde temizlenir. Temiz çözelti bakır elektrolizine gönderilir [1].

Kavurma, Sülfür-İndirgeme Prosesi

Bu proses flotasyon ile kalkopirit konsantrelerinin işlenmesine yönelik olarak tasarlanmıştır. Kalkopirit konsantreleri kavruarak Cu ve Fe sülfürler oksitlenir (akışkan yataкта kavurma), kalsineler sülfürik asit ile çözündürülür. Kavurmadan çıkan SO₂ gazının adsorpsiyonu ile üretilen sülfite zengin çözelti kullanılarak Cu redüklenir. Kavurma 650° C de kontrollü olarak (ferritlerin ve asitte çözünmeyen bileşiklerin oluşumunu engellemek amacıyla) yapılır. Çözündürme 85° C de üstü açık vatlarda yapılır. Redüksiyon 160° C de ve 854 kPa basınçta gerçekleştirilir. Kavurma gazının SO₂ içeriğinin adsorpsiyon ve sülfürce zengin çözelti oluşumu için %5 civarında olması yeterlidir. Akışkan yataкта bu gaz üretimi mümkündür [1].

Cymet Prosesi

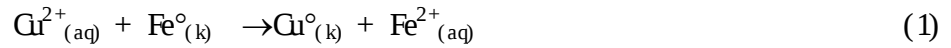
Proses, 90–95° C de konsantrelerin küpri-k-ferrik klorür çözeltilerinde liğini kapsamaktadır. Küpros klorür çözeltide 38° C de soğutularak kristalize edilir. Kuru kristaller ısıtılmış hidrojen ile akışkan yatağa redüksiyona sokulur. Bakır nodülleri yeterince büyüyünce elenir. Akışkan yatağa oluşan HCl sıyrıcılarla akışkan yataktan ayrılır ve liç çözeltisine geri beslenir. Reaksiyona girmeyen oksijen akışkan yatağa geri beslenir. Bakır nodülleri ergitilir ve ateşte rafinasyona tabi tutulur. Liç çözeltilerindeki fazla Fe jarosit veya ferrik klorür olarak çöktürülür. Gang mineralleri ve jarosit kekleri temel atıkları oluşturmakta olup elementer S ve içerdikleri Mo kazanıldıktan sonra atık barajında depolanır. Bu yöntemle bakırın %95'i kazanılır [1].

2.3.3. Hidrometalurjik Yöntemler Sonrası Bakırın Çözeltiden Kazanılması

Hidrometalurjik yöntemler sonrası çözünen bakır çözeltiden sentasyon, direkt elektroliz veya solvent ekstraksiyon-elektroliz metodları ile kazanılmaktadır [1].

2.3.3.1. Sentasyon

Çözeltilerden bakır kazanımı aşağıdaki reaksiyona göre olup bakır kendisinden daha aktif bir metal ile çöktürülmeştir.



Sentasyon işlemi açık huni veya Kennecott konilerinde yapılmaktadır. Açık huni sisteminde Cu içeren çözelti hurda demir ile doldurulmuş yataktan gravite yoluyla geçmekte ve tabanda toplanmaktadır. Kennecott koni sisteminde doymuş çözelti hurda demirden oluşan yataktan girdap yaptırılarak geçirilir. Çöken bakır çelik elektren geçerek dinlenme zonunda toplanır. Her iki sistemle %90'a yakın Cu kazanımı sağlanmaktadır, ancak sent bakır istenilen saflıkta olmayıp rafine edilmelidir [1].

2.3.3.2 Doğrudan Elektroliz

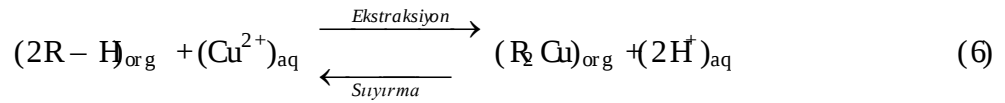
Çözeltilerin çoğu Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ile Al^{3+} , Mg^{2+} gibi diğer katyonlarla birlikte H_2SO_4 içermektedir. Elektroliz hücreleri bakır katotlar ve inert anotlardan oluşmakta olup anot ve katotta oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Toplam reaksiyon $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + 1/2\text{O}_{(g)} + 2\text{H}^+$ şeklindedir [1].

2.3.3.3 Solvent Ekstraksiyon–Elektrolitik Kazanma (SX–EW)

Solvent ekstraksiyonunun amacı çözelti konsantrasyonunu arttırmak, çözeltiyi temizlemek ve böylece elektrolize istenilen özellikte çözelti hazırlamaktır. Bakır içeren çözeltilerin solvent ekstraksiyonu aşağıdaki reaksiyona göre açıklanabilir:



Bu işlemin başarıyla uygulanması için uygun organik reaktifin seçilmesi gereklidir. İşlem yüksek devirli karıştırıcılar ile yapılır [1].

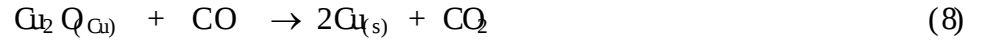
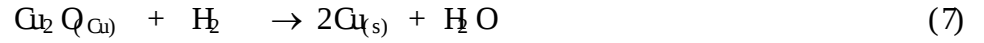
2.4 Bakırın Rafinasyonu

Blister bakır, doğrudan doğruya kullanılacak kadar saf değildir. Bu bakırın rafine edilmesi gerekmektedir. Blister bakır içindeki yabancı maddeler soy metaller dışında kalan metaller ve ametaller ve soy metaller olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bunlar S, Fe, Co, Ni, Zn, Pb, As, Sb, Ag, Au vb. elementlerdir. Bakırın bu safsızlıklardan rafinasyonu bir oksitleyici işlemdir. Sıvı ham bakır içerisine hava üfleme yöntemiyle 1100–1200°C civarında rafinasyon gerçekleştirilir. Kükürtün uzaklaştırılması SO_2 şeklinde oksidasyon ve gaz halinde olur. Aynı şekilde As ve Sb kısmen trioksit halinde buharlaştırılır. Diğer safsızlıkların rafinasyonu curuf oluşumu üzerinden olur. Sıvı metalik banyoya oksijen gönderilmesi ile Cu_2O oluşur ve bu oksit metalik bakır içerisinde doymuşluk konsantrasyonuna kadar çözünür. Metalik banyoda çözülmüş

olan bakır oksit ile demir arasındaki reaksiyon sonucu, metalik demir oksitlenerek curufa geçmektedir [1, 8].

2.4.1. Bakırın Ateşte Rafinasyonu

Bakır içindeki safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra sıvı metal oksijenle doyurulmuş olduğundan safsızlıklardan ayrılmış bakıra Cu_2O eşdeğeri olarak %2.6 değerine karşılık gelen %1.4 kadar oksijen mevcuttur. Rafine bakırın satılabilir kaliteye getirilmesi veya anot olarak dökülerek elektrolitik rafineasyona gönderilmesi için bakırdaki oksijenin uzaklaştırılması şarttır. Bu uzaklaştırma işlemi indirgeyici gazlar ile yapılır. Bir yandan redüksiyon işlemi gerçekleşirken diğer yandan banyo şiddetli bir şekilde karışmıştır. Redüksiyon reaksiyonları H_2 , CO gibi gazlarla;



şeklinde gerçekleşir. Redüksiyon sonucu oksijen miktarı sınır değere indirilmiş rafine bakır elde edilir. Rafine bakır %99–99.5 Cu ve %0.02–0.05 O₂ içermektedir. Tüm bu işlemler bakırın ergime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yapılır [1, 8].

2.4.2. Bakırın Elektrolitik Rafinasyonu

Anot olarak genelde ateşte rafine edilmiş bakır kullanılır. Katotlar özel olarak elde edilmiş ince elektrolitik bakır levhalarlardır. Anot şeklinde rafine bakır %98–99 Cu safsızlıklar olarak da O, S, Au, Pt, Ag, As, Sb, Bi, Sn, Se, Te, Pb, Zn ve Fe içermektedir. Elektroliz sonunda Cu metalik halde katotta toplanır. Fe, Zn, Ni, As anodik olarak oksitlenerek çözeltiye geçerler. Katot kalitesini bozmamak için çözeltideki Ni, Fe, ve As konsantrasyonları sırasıyla 20, 12, 12 g/l değerini aşmamalıdır. Pb, Sn, Sb ve Bi anodik olarak çözünürler, ama elektrolit içinde oluşturdukları bileşikler nedeniyle şlamışeklinde yüzebilirler. Fakat genelde çökerek anot çamuru içinde birikirler.

Anodik olarak çözünmeyen Au, Ag, Pt gibi elementler anodun yenilenmesine paralel olarak anottan ayrılıp banyo dibine inerler ve burada anot çamuru içinde birikirler. Ortalama olarak Au, Ag, Se, Te ve Pb'nin %98'i ve Sb'nin %60'ı anot çamuruna geçer. Bu metallerin katoda geçiş oranları %1–2.5 arasındadır. Katot bakırın en az %99.9 Cu içermektedir. Rafinasyon elektrolizi ortalama %90–95 akımrandımı ile çalışır ve enerji tüketimi 0.2–0.25 kWh/kg Cu gibi düşük değerdedir [1, 8].

2.5 Bakır Zenginleştirme ve Rafinasyon Curuflarının Değerlendirilmesi

Yüksek içerikli cevherlerin hızla tüketimi ve ana metal ihtiyacının artmasıyla, metalurjik proses atıklarının ve düşük içerikli cevherlerden metalik değerlerin kazanılması çalışmaları oldukça önem kazanmaktadır. Günümüzde bakır rafinasyon tesislerinde değerlendirilebilecek miktarda bakır ve diğer değerli metalleri içeren curuflar çıkmaktadır.

Bakır konsantrelerinden pirometalurjik yöntemle bakır üretiminde ergitme, konvertisaj ve rafinasyon kademelerinde çeşitli atıklar (ergitme curufu, konverter curufu, baca tozları, baca gazları, anot çamurları, rafinasyon curufları) çıkmakta ve bakır başta olmak üzere önemli miktarlarda metalik değerler içermektedir. Bunların bir kısmı ya doğrudan bir önceki kademeye geri beslenmekte veya içindeki metalik değerler yan ürün olarak doğrudan kazanılmaktadır. Kalan kısımda atık olarak uzaklaştırılmaktadır.

Bakır üretimi sırasında çeşitli kademelerde üretilen atıklardan metalik değerlerin kazanılmasına yönelik olarak cevher hazırlama, pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler mevcuttur. Ergitme ve konverter curuflarından bakır, kobalt ve nikelin pirometalurjik yöntemlerle kazanılması amacıyla elektrik ark fırını ve Ausermelt teknolojisi kullanılmıştır [9].

Ergitme curuflarının değerlendirilmesinde flotasyon uygulaması önemli bir yer tutmaktadır. %20-40 Cu içeren bir konsantre %90-95 verimle üretilmekte ve %0.2-0.35 Cu içeren atıklar atılmakta veya 70°C sıcaklıkta sülfürik asit ile çözündürülmekte, çözeltilerden de bakır, demir tozu ile çöktürülmektedir [10].

Curufların değerlendirilmesi ne yönelik olarak nitrik asit, perklorik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit, ferrik klorür, ferrik sülfat, siyanür, SO₂ ve amonyaklı çözeltiler kullanılmakta ve basınç altında liç yöntemi uygulanmaktadır [11].

Curuflardan ve anot çamurlarından metallerin kazanımında pirometalurjik işlemler ve onunla birlikte hidrometalurjik işlemlerin uygulanmasına yönelik araştırmalar da mevcuttur. Bunlara örnek olarak asitte pişirme, ferriksülfat veya pirit ile kavurma ve bu işlemler sonrası sıcak suda çözündürme yöntemleri verilebilir [12, 13].

Geveci ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Karadeniz Bakır İşletmeleri (KBI) metalurjik bakır üretim tesisindeki flaş fırını baca tozunun, çinko, kurşun,

ger manyum arsenik ve bizmut; konverter baca tozu ise yüksek oranda bakır (%50), çinko, kurşun ve bizmut gibi geri kazanılabilecek değerli metalleri içerdiği tespit edilmiştir. KBİ metalurjik bakır üretim tesisindeki konverter baca tozundan bakır ve çinkonun geri kazanımı için fırında kavurma ve sülfürik asitle liç yöntemleri kullanılmıştır. Baca tozunun mineralojik yapısı incelendiğinde, yapıdaki bakırın büyük bir kısmının bakır sülfür (Cu₂S) minerali olduğu görülmüştür. Bakır sülfür sülfürik asit solüsyonunda çözünmektedir. Bu kapsamda, liç öncesi kavurma yapılarak, bakır sülfürün bakır oksite veya bakır sülfata dönüştürülmesi gerekmektedir. Kavurma sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir [14].



Deneylerde kullanılan numunenin kimyasal analizi sonucuna göre baca tozunun %65.73 Cu, %1.44 Fe, %1.20 Pb, %0.78 Zn ve %15.71 Si içerdiği belirlenmiştir. KBİ konverter baca tozunun kavurma ve liç çalışmalarında incelenen parametreler, kavurma sıcaklığı ve süresi, liç süresi, liç zamanı, katı-sıvı oranı ve liç sıcaklığıdır. Her deneyde 25 g baca tozu kuvars karışımı 200 g/l sülfürik asit içeren çözeltide liç edilmiştir. KBİ baca tozuna optimum koşullar altında yapılan kavurma ve liç deneylerinde liç çözeltisinin pH değeri 1.4 olup, çözündürme sonunda çözeltide 70.34 g/l bakır, 0.45 g/l çinko ve 0.69 g/l demir bulunmaktadır [14].

Tümen ve Bailey tarafından yapılan piritle kavurma yoluyla metalik değerlerin baca tozlarından kazanımı araştırmasında bakır curufları ve baca tozlarının sülfatlayıcı kavurma ile içinde bulunan bakır, nikel, kobalt, çinko ve demir çözünürlüğünün kolaylaştırılmasına çalışılmıştır [12]. Proses ön kavurmadan sonra curuf ve baca tozlarının piritle kavrulması ve kalsinenin liçinden oluşmaktadır. Kavurma ve liç koşullarının metal kazanımına etkileri incelenmiştir. Sülfürlü curufların direk kavrulmasıyla önemli değerde bakır çözünürlüğü sağlanmıştır. Piritle yapılan kavurma işlemi ise verimi arttırmıştır. Buna karşın baca tozlarından bakırın kazanılmasında pirit ilavesiz yapılan kavurma işlemlerinde baca tozu içindeki bakırın sülfatlanması gerçekleşmektedir. Sülfatlaşma miktarı az olduğundan, bakır

çözünme verimi de düşüktür ve bu nedenle piritle kavurma işlemi yapılmıştır. Curuf ve pirit içindeki bazı metaller sülfürlü formlardır. Sülfatlaşma sonrası sülfatlı ürünler çok hızlı bir şekilde suda veya az asidik çözeltilerde çözünmektedirler. Curuf ve pirit içindeki komponentlerin sülfatlaşma mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir [12].



Baca tozunun piritle kavurma ve liç çalışmalarıyla incelenen parametreler, kavurma sıcaklığı ve süresi, liç süresi, liç zamanı, pirit/baca tozu oranı ve liç sıcaklığıdır. Kavurma sıcaklığı ile ilgili yapılan deneylerde ön kavurmaya tabi tutulmuş baca tozları curuf ve baca tozuna 0.1 pirit/curuf oranında pirit ilavesiyle 400-750°C arasında çeşitli sıcaklıkta 2 saat kavrulmuş, daha sonra elde edilen kalsineler %10 katı/sıvı oranında oda sıcaklığında 15 dakika liç edilmiştir. Bakır kazanma verimi 550°C'ye kadar artmakta daha sonra azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta metal veriminin azalması metal sülfatların ayrışmasından dolayı olmaktadır. Bunlara ek olarak, kalsinelerden elde edilen liç çözeltilerinin pH değerleri de artmaktadır. Bu da yüksek sıcaklıkta verim artışını açıklamaktadır.

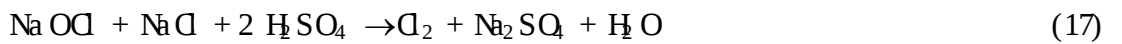
Bakır kazanma veriminin, baca tozu içerisindeki sülfür oranına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle deneylere çeşitli oranlarda pirit eklenmesiyle devam edilmiştir. Yapılan deneylerin sonuçlarına göre pirit/baca tozu oranı 0.25'e kadar pirit miktarının artmasıyla bakır kazanma verimi de artmaktadır. Bu orandan sonra pirit ilavesiyle kayda değer bir bakır kazanma verimi artışı olmamaktadır. Liç parametreleri ile yapılan çalışmalarda, liç sıcaklığının artmasıyla herhangi bir kazanma verimi artışı olmamıştır. Pül p yoğunluğu %25'e kadar kazanma veriminde fazla bir değişim olmamıştır. Bu değerlerin üzerinde kazanma verimi hızla azalmaktadır [12].

Sukla, Panda ve Jena tarafından yapılan çalışmada, konverter curuflarının amonyum sülfat ve sülfürik asit ile kavrulmasıyla kobalt, nikel ve bakırın geri kazanımı araştırılmıştır [13]. Bakır, nikel, kobalt içeren konverter curuflarının atmosferik koşullarda amonyum sülfat ile kavrulan bakır, nikel ve kobaltların sülfatlanmasını takiben liç yapılarak değerli metaller geri kazanılmaya çalışılmıştır. Değerli metal kazanımına, kavurma sıcaklığı (200-600°C), kavurma süresi (15-60 dak) ve

amonyumsülfat miktarı etki etmektedir. Bu yöntemle %85 Cu, %81 N ve %85 Co kazanma verileri elde edilmiştir. Benzer yöntem sülfürik asit ile yapılmış, %95 Cu, %90 N ve %99 Co kazanma verilerine ulaşılmıştır. Fakat demirin %60–80’ini de çözeltiye geçtiği gözlenmiştir. Demir içeriğini azaltmak için amonyak ilavesi ile demirler çöktürülmüştür. İki kademeli kavurma sonucunda metal kazanımlarında fazla bir etki de bulunulmadan demir içeriği %3’e kadar indirilmiştir. 150°C’de 60 dakika kavurma ve 650°C’de 15–90 dakika arasında yapılan iki kademeli kavurma deneylerinde, iki kademeli kavurma deneyleri bakır, nikel ve kobalt verilerine etki etmemesine rağmen; ikinci kademede süre 15 dakika iken %50 olan demir kazanma verimi bu sürenin 90 dakikaya çıkarılmasıyla çok hızlı bir şekilde %1.5’e düşmüştür. Bu sonuçlar altında birinci kademede 150°C ile 60 dakika kavurma ve ikinci kademede 650°C ile 90 dakika kavurma ile %95 Cu, %100 Co, %75 N ve %1.5 Fe kazanma verileri elde edilmiştir [13].

Hereros ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yapılan çalışmada, klorür liçi ile reverber ve flaş fırın curuflarından bakır kazanımı araştırılmıştır [15]. Reverber curuflarının sülfürik asit ve sülfürik asit-oksijen peroksit karışımları ile liç yapılması sonucu sırasıyla %45 ve %55 bakır kazanma verileri elde edilmiştir. Ayrıca sülfürik asit – sodyum klorür – sodyum nitrat karışımı ile yapılan liçte oda sıcaklığında %54 ve 80°C’de %73 bakır kazanma verimi elde edilmiştir.

Liç deneyleri küresel cam reaktörde yapılmıştır. Klorür ticari sodyum hipokloritin hidroklorik veya sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu elde edilir.



1200 ml’lik reaktör içine 20 g curuf ve 10 ml klorür ile yapılan liç deneylerinde %80’e varan bakır kazanma verimi elde edilmiştir. Yapılan deneylerde karıştırma hızının değişmesi bakırın çözünmesine çok azda olsa etki etmektedir. Tane boyutu liçe etki eden en önemli parametredir. Tane boyutu arttıkça bakır verimi azalmaktadır. Sıcaklığın bakır kazanma verimine fazla etkisi olmamasına rağmen demir oranı sıcaklık artmasıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Klorür eklenmesinin liç kazanma verimine etkisi çok azdır [15].

Bir başka çalışmada ise, Karadeniz Bakır İşletmeleri’nin baca tozu ve konverter curuflarından sülfürik asit ile kavurma yöntemi ile bakır, kobalt ve çinkonun geri

kazanılması olanakları araştırılmıştır [16]. Asit kavurmasından sonra metalik değerlerin çözelti içine alınması için sıcak liç uygulanmıştır. Liç deneylerinde; kavurma sıcaklığının, kavurma süresinin, asit/curuf oranının ve liç öncesi ısıl bozundurma uygulamalarının metal çözünmesine etkileri incelenmiştir. 150° C de 3: 1 asit/curuf oranı ile 2 saat kavurulan kalsinelerden yapılan liç işlemi sonucunda %88 Cu, %87 Co, %93 Zn ve %83 Fe geri kazanım elde edilmiştir. Asit kavurma sıcaklığının ve sürenin artması Co ve Zn çözünmesine etki etmemesine rağmen, Cu çözünürlüğünde önemli miktarda artışa neden olmuştur. Liç öncesi ısıl bozundurma uygulamaları metal kazanımlarında küçük düşüslere neden olmasına rağmen; demirin hemen hemen hiç çözünmemesi, liç çözeltilerinden metal kazanım kademisinde en önemli nokta olan demirin uzaklaştırılması için çok önemlidir [16].

2.6 Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş. Hakkında Bilgiler

Sarkuysan Firması 1972 yılında 100 kadar sarraf, kuyumcu ve sanatkarlardan oluşan bir grup tarafından kurulmuştur. Uçak sanayi, motor sanayi, vb. bir çok konuda yapılan değerlendirmeler sonucunda cevherden çıkarılan ham bakırın içindeki altın ve gümüş gibi kıymetli metallerin kaybını önlemek, saf bakırın yanında bunları da ülke ekonomisine kazandırmak hedefine yönelik olarak bir bakır rafinasyon tesisi oluşturulmuştur. 10.000 ton/yıl'lık kurulu kapasitesi ile 1975 yılında üretime başlayan Sarkuysan Firması günümüzde eriştiği 180.000 ton/yıl'lık kapasitesi ile 5 kıtada 60 ülkeye üretimini yarığını ihraç edebilmektedir.

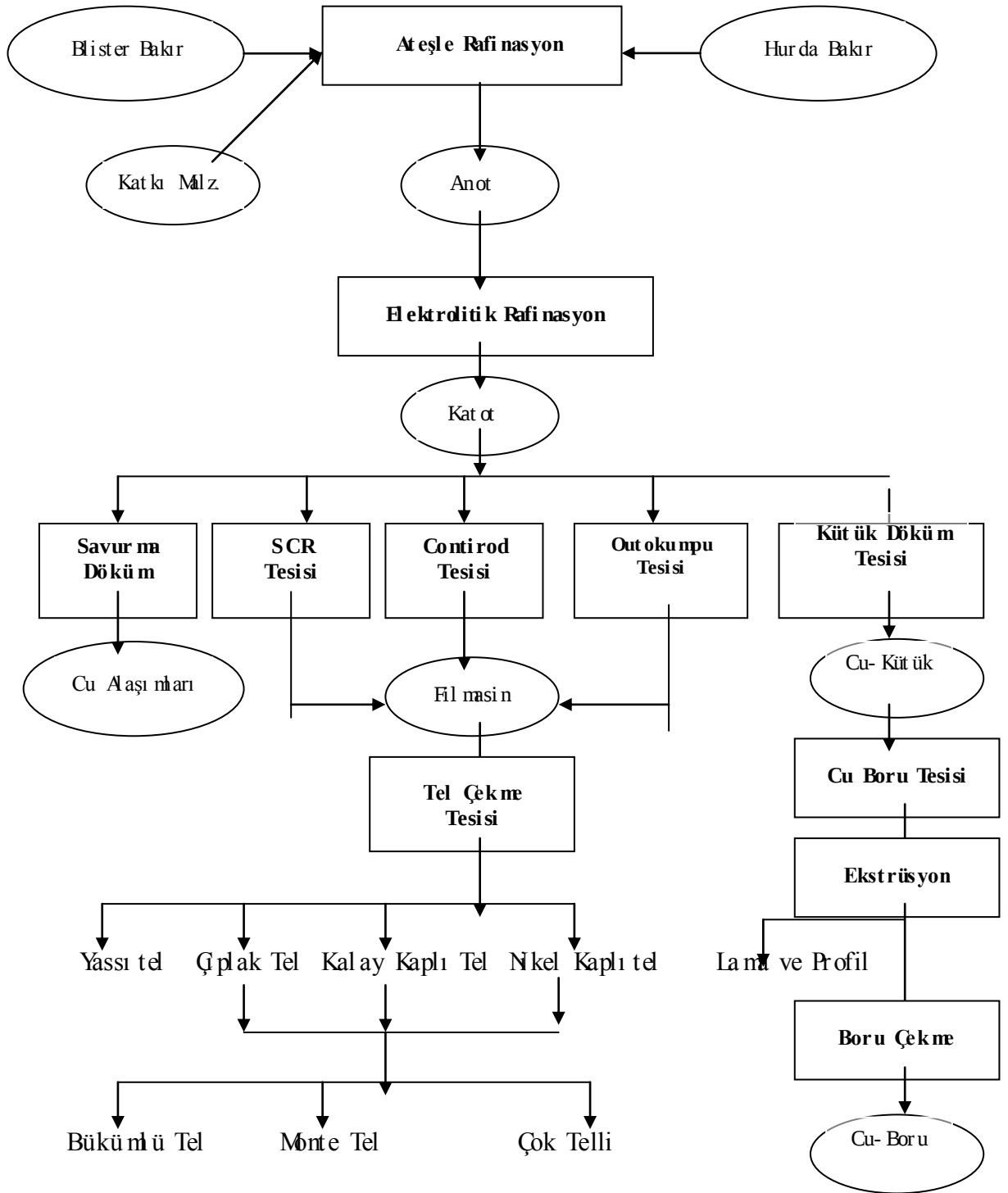
Şekil 2.1.'de gösterilen Sarkuysan Tesisi'ne ait proses akışmasına göre, blister ve hurda bakır; silis kumu, kireç, kömür, demir gibi cıvur yapıcılarının ilavesi ile fleksibilitesi yüksek Thomas tipi döner tambur fırınlarda ergitilip yaklaşık 1250° C de metalurjik işleme (empüriteleri oksitleme ve onu takiben oksitlenmiş olan bakır redükleme) tabi tutulmakta ve yaklaşık %99.5 Cu saflığında metal olarak anot kalıplarına dökülmektedir. Karusel tipi otomatik döküm makinasında, ağırlık ve soğuma hızı kontrol altında tutularak elde edilen 300 kg'lık anotlar elektroliz ünitesinde doğru akı metkisi altında saflaştırılmakta ve katoda dönüştürülmektedir. Elektrolit 170–200 g/l sülfürik asit, 45-50 g/l bakır (bakır sülfat olarak) içermekte ve 62-65° C de tutulmaktadır. Uygulanan akım yoğunluğu 220-240 A/m²'dir. Klasik yöntemde uygulanan bu nisbeten düşük akım yoğunluğu prosese bağlı metal stoğunun yüksek olmasına neden olması bir dezavantajdır; ancak bunun karşılığında erişilebilen katot kalitesinin de çok yüksek olması en önemli tercih nedeni dir [17].

Son 25-30 seneden beri firmalarda gelişen çevre ve doğal hayatı koruma bilinci ile Sarkuysan firması da Thomas tipi döner tambur fırın bacasına çevreyi daha fazla kirlenmek için baca tozu filtre sistemi uygulanmıştır. Fırından çıkan gazlarıntemiz şekilde doğaya bırakılması için kurulan bu filtre sisteminin basit bir proses şeması Şekil 2.2' de verilmiştir. Filtre sisteminin çalışmasıyla günde ortalama bir tona yakın baca tozu elde edilmektedir. Bu çıkan baca tozları firmanın arazisinde yaptırılmış olduğu kapalı bir ambar da saklanmaktadır.

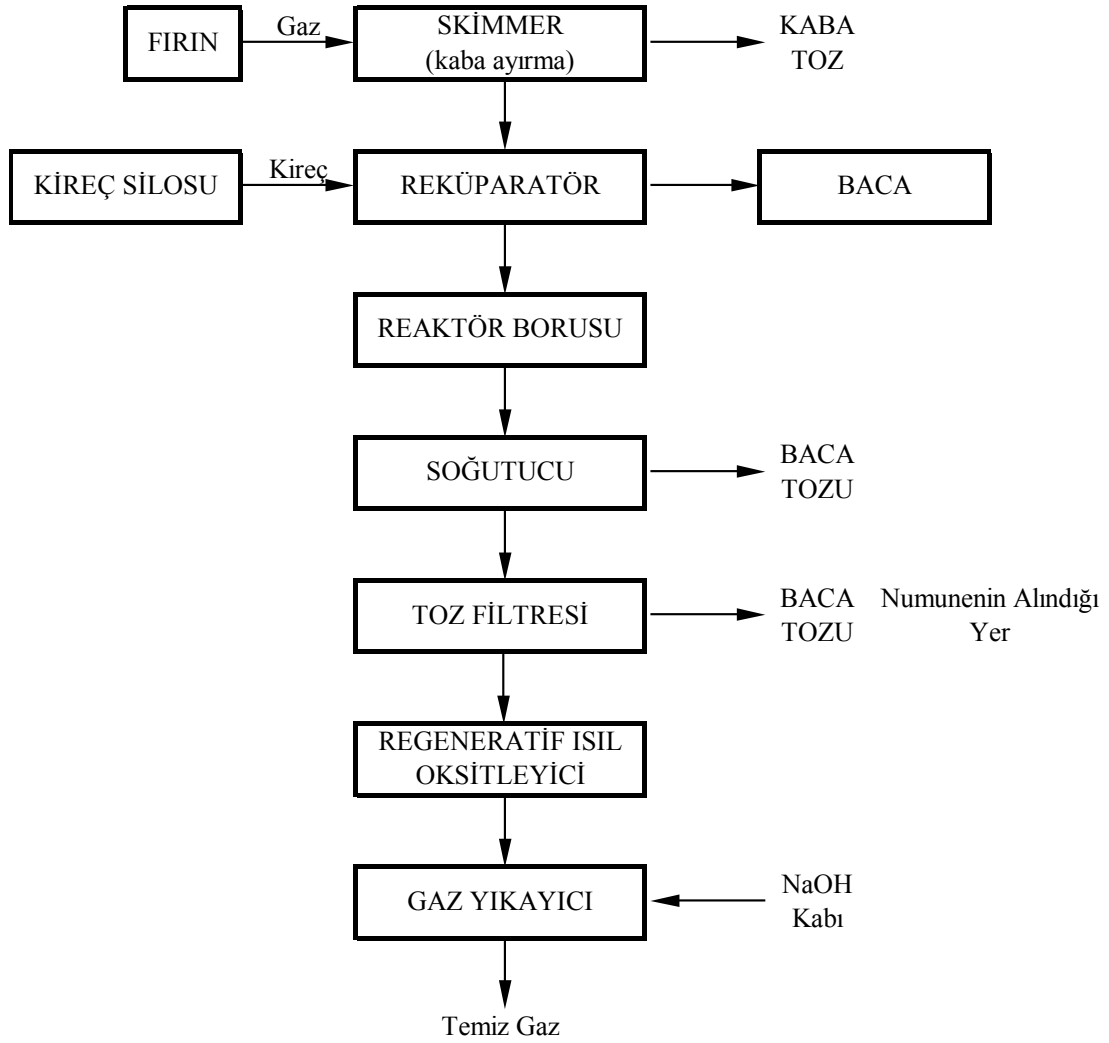
2.6.1. Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş. Curuflarının Değerlendirilmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Bakır rafinasyon curuflarından piro-hidro metalurjik yöntemle bakırın kazanılması na yönelik bir çalışmada, Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den alınan ateşte rafinasyon curufu öğütülerek $75\ \mu\text{m}$ lük elekten elenmiştir [18]. Elek altına yapılan kimyasal analiz sonucunda numunenin %3.9 Cu içerdiği tespit edilmiştir. Ateşte rafinasyon curufundaki bakırın geri kazanımı ile ilgili deneysel çalışmalar üç farklı bölümde gerçekleştirilmiştir.

İlk bölümde bakır curufu ile Na_2SO_4 1/1 oranında karıştırılarak kavurma sıcaklığının bakır kazanımı üzerindeki etkisini görmek amacıyla 500, 700 ve 800°C de 2 saat süreyle kavurma işlemine tabi tutulmuşlardır. Liç sıcaklığının etkisini görmek amacıyla fırından alınan numuneler daha sonra 1 M lık H_2SO_4 çözeltisiyle dört farklı liç sıcaklığında (25°C , 50°C , 75°C ve 100°C) 60 dakika süreyle liç edilmişlerdir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise kavurma sıcaklığı 600°C olarak kabul edilmiş, ilk bölümdeki karışım oranı ve işleme süresi aynı şekilde alınmıştır. Buradan elde edilen numunelerin 1 M lık H_2SO_4 ile yine aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilen liç işlemlerinde liç süreleri 30, 60, 90, ve 120 dakika olarak alınmıştır. Deneysel çalışmaların son bölümünde ise bakır curufunun Na_2SO_4 ile karışım oranları değiştirilmiş, sırasıyla 4/1, 3/2, 2/3 ve 1/4 curuf / Na_2SO_4 karışım oranları hazırlanmıştır. Bu harmanlar 600°C deki fırında 2 saat muamele edilmiş, daha sonra elde edilen numuneler üç farklı konsantrasyondaki (1, 2 ve 3 M) H_2SO_4 çözeltisi ile 25°C lik liç sıcaklığında 120 dakika süre ile liç edilmişlerdir. Burada da hem harmandaki karışım hem de liç işlemindeki H_2SO_4 konsantrasyonunun bakır kazanımı üzerindeki etkisi incelenmeye çalışılmıştır. 1/4 curuf / Na_2SO_4 oranı ve 1 M H_2SO_4 asit konsantrasyonunda yapılan deneyin analizleri sonucunda %67'ye yakın bir verimle bakır kazanımı olmuştur.



Şekil 2.1 Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş. Proses Akış Şeması [17].



Şekil 2.2 Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş. Baca Filtresi Proses Akı m Şeması.

Bakır rafınasyon curuflarından fiziksel ve kimyasal zenginleştirme yöntemleriyle bakır ve kalay kazanımına yönelik yapılan çalışmalarda, Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den alınan ateşte rafınasyon curufu boyut küçültme yöntemleri kullanılarak 19 mm altında kırılmıştır [19, 20, 21]. Buradan alınan temsilî numunenin kimyasal analizinde %22 Cu ve %2.3 Sn içerdiği tespit edilmiştir. Yapılan araştırma, boyut küçültme ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme, flotasyon ile zenginleştirme ve kimyasal zenginleştirme olanaklarının araştırılması olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır.

Sırasıyla çeneli, konili ve merdaneli kırıcıda kırılarak tamamı 2 mm altına indirilen numunenin yapılan elek analizinde 2 mm'lik elek üzerinde numunenin miktarı %3.3'nün, %44.42 Cu ve %1.69 Sn içerdiği tespit edilmiştir. Tamamı 2 mm altına kırılan numune laboratuvar ölçekli bilyalı değirmende %65 pülpte katı oranında 30, 45, 60, 75 dakika öğütülmüştür. 30 dakika kalık öğütme sonunda numunenin miktarı %3.2'sinin %80.09 Cu ve %0.69 Sn içeriği ile 212 µm üstünde kaldığı, 45 dakika kalık öğütme sonucunda numunenin miktarı %4.2'sinin %82.70 Cu ve %0.66 Sn içeriği ile 150 µm üstünde kaldığı, 60 dakika kalık öğütme sonucunda numunenin miktarı %4.7'sinin %87.30 Cu ve %0.50 Sn içeriği ile 106 µm'un üstünde kaldığı tespit edilmiştir.

Flotasyon deneylerinde -212+150 µm boyut grubundaki numune kullanılmıştır. Yapılan deneylerde kollektör cinsinin ve miktarının, öğütme zamanının ve Na₂S ilavesinin flotasyona olan etkileri araştırılmıştır. 45 dakika öğütülmüş; -212+150 µm boyut grubunda olan numunenin doğal pH'da yapılan flotasyon deneylerinde en iyi kollektörün Hostafloat X-231 olduğu gözlenmiştir. Konsantre %82.26 Cu verişi ile %30.31 Cu ve %2.03 Sn içeriktir. Flotasyona 300 g/t Na₂S ilave edildiğinde bakır için en iyi flotasyon verisi elde edilmiştir.

Flotasyon atıklarının ferriksülfat, HNO₃ ve HCl kullanılarak yapılan liç deneylerinde HCl'in en iyi sonuçlar verdiği görülmüş ve deneyler bu doğrultuda gerçekleştirilmiştir. 150 g/l HCl, 80°C'de 2 saat liç sonunda Sn ve Cu'nun tamamı çözeltiye alınabilmiştir.

Bu deneysel çalışma sonunda Cu ve Sn'nin tamamının kazanılabileceği ortaya konmuştur. Sarkuysan rafinasyon curuflarından Cu ve Sn kazanımına yönelik bir proses akışması önerilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sarkuysan bakır rafinasyon fırını baca tozları önemli ölçüde metalik değerleri içerebilecek olup atık konumunda olan bu tozlardan metalik değerlerin (Cu, Pb, Zn, Sn, Ni) kazanılması hem çevre hem de metalik kayıpların minimuma indirilmesi açısından önemlidir. Bu tez kapsamında bakır rafinasyon fırını baca tozlarından metalik değerlerin (Cu, Pb, Zn, Sn, Ni, vb.) kazanım olanakları araştırılmıştır.

3.1. Malzeme

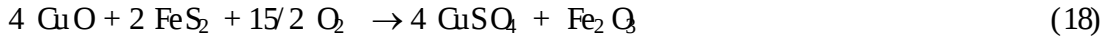
Sarkuysan bakır rafinasyon tesisinde açığa çıkan baca tozlarının kimyasal bileşimi Tablo 3.1’de verilmektedir. Tablo 3.1’den de görüldüğü gibi, baca tozları %6.73 Cu, %6.86 Zn, %2.92 Pb, %1.71 Sn, %0.023 Ni, %0.124 As içerebilir.

Tablo 3.1. Deneylerde Kullanılan Bakır Rafinasyon Fırını Baca Tozlarının Kimyasal Analizi.

Element	İçerik (%)
Cu	6.73
Zn	6.86
Pb	2.92
Sn	1.71
Ni	0.023
As	0.124
Ca	23.30
Fe	0.77
Mg	0.53
Al	0.20
SiO ₂	1.46
SO ₂	20.50

3.2 Yöntem

Ön deneylerde hidroklorik asit (HCl) ile çeşitli sürelerde çözündürme deneyleri yapılmış olup ihmal edilebilecek düzeyde metal çözündürme değerleri gözlemlendiğinden takip eden deneysel çalışmalarda piro+hidro metalurjik yöntemlerin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla sülfatlayıcı kavurma işlemine yönelik olarak piritle kavurma deneyleri yapılmıştır. Kullanılan piritin tane boyutu taa mm 100 mikron altında olup yapılan kimyasal analizinde 0.419% Cu içerdiği görülmüştür. Ön deneylerden yola çıkılarak malzeme de bulunan bakırın oksitli bir yapıda olduğu tahmin edilmekte olup, piritle yapacağı reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Kavurma deneylerinde, kavurma sıcaklığı (350-650°C), kavurma süresi (30-180 dakika), Pirit/Baca tozu oranı (1/8, 1/4, 1/3, 1/2, 1/1) olarak seçilmiştir. Değişik kavurma koşullarında üretilen kalsinelerin çözündürülmesinde sıcaklık (25-80°C), süre (0-180 dakika), H₂SO₄ konsantrasyonunun (0-20 g/l), Katı/Sıvı oranının (1/3, 1/5, 1/8, 1/10) etkisi incelenmiştir. Deneylerde, çözündürme sonucu elde edilen ağırlık kayıpları liç keki nden, çözündürme verileri ise liç keki ve çözeltiden hesaplanmıştır.

3.2.1. Kavurma Sıcaklığının Metal Çözünme Verilerine Etkisi

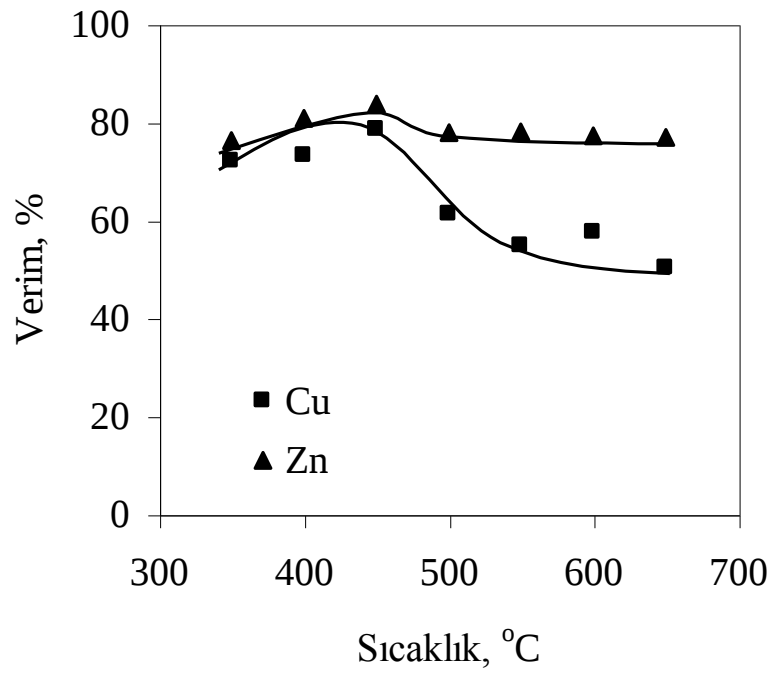
Kavurma sıcaklığının metal çözünme verilerine etkisini incelemek için aşağıda belirtilen deney koşullarında farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Deneylerin sonuçları Tablo 3.2 ve Şekil 3.1’de verilmiştir. Şekil den de görüldüğü gibi optimum kavurma sıcaklığı 450°C olarak belirlenmiştir.

Deney Koşulları:

Kavurma Sıcaklığı	: 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 °C
Kavurma Süresi	: 60 dakika
Pirit/ Baca Tozu Oranı	: 1/4
Çözündürme Süresi	: 60 dakika
H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu	: 10 g/L
Çözündürme Sıcaklığı	: 20°C
Katı/Sıvı Oranı	: 1/10

Tablo 3.2 Kavurma Sıcaklığına Bağlı Olarak Elde Edilen Metal Çözünme Verilerinin Değişimi

Sıcaklık (°C)	Ağırlık Kaybı (%)	Cu Çözünme Verimi (%)	Zn Çözünme Verimi (%)
350	21.55	72.13	76.27
400	27.38	73.13	80.78
450	22.13	78.52	83.67
500	26.70	61.17	77.94
550	26.58	54.78	78.04
600	28.34	57.52	77.26
650	25.20	50.28	76.95



Şekil 3.1. Kavurma Sıcaklığının Metal Çözünme Verimine Etkisi

Şekil 3.1.'den de görüldüğü gibi kavurma sıcaklığı 450°C'nin üzerine çıktığında, sıcaklığın artmasıyla çözünme veriminde düşme görülmektedir. Bu yüzden optimum kavurma sıcaklığı 450°C olarak kabul edilmiştir.

3.2.2 Kavurma Süresinin Metal Çözünme Verimlerine Etkisi

Kavurma süresinin metal çözünme verimlerine etkisinin incelendiği deneylerde çözündürme işlemi asit ilaveli ve asitsiz olarak iki farklı şekilde yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Tablo 3.3. ve 3.4., Şekil 3.2 ve 3.3.'de verilmiştir.

Kavurma + Asit katkısız Liç Deney Koşulları:

Kavurma Süresi : 15, 30, 45, 75, 90 dakika

Kavurma Sıcaklığı : 450 °C

Pirit/Baca Tozu Gram : 1/4

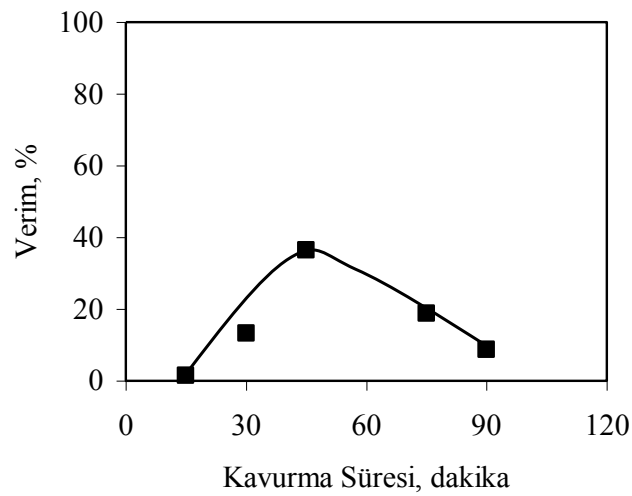
Çözündürme Süresi : 60 dakika

Çözündürme Sıcaklığı : 20°C

Katı/Sıvı Gram : 1/10

Tablo 3.3. Kavurma Süresine Bağlı Olarak Asitsiz Ortamda Elde Edilen Bakır Çözünme Verimlerinin Değişimi

Süre (dakika)	Ağırlık Kaybı (%)	Cu Çözünme Verimi (%)
15	24.61	1.58
30	20.87	13.28
45	34.86	36.49
75	21.36	18.83
90	24.70	8.73



Şekil 3.2 Kavurma Süresinin Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Kavurma + Asit katkılı Liç Deney Koşulları:

Kavurma Süresi : 15, 30, 45, 60, 75, 90 dakika

Kavurma Sıcaklığı : 450 °C

Pirit/Baca Tozu Gram : 1/4

Çözündürme Süresi : 60 dakika

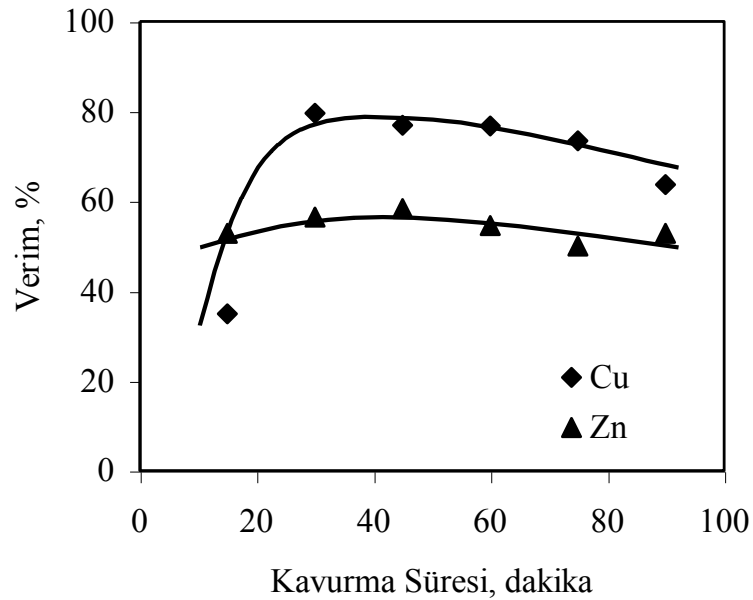
H₂SO₄ Konsantrasyonu : 10 g/L

Çözündürme Sıcaklığı : 20°C

Katı/Sıvı Gram : 1/10

Tablo 3.4. Kavurma Süresine Bağlı Olarak Asitli Ortamda Elde Edilen Bakır Çözünme Verimlerinin Değişimi

Süre(dakika)	Ağırlık Kaybı (%)	Cu Çözünme Verimi (%)	Zn Çözünme Verimi (%)
15	19.40	34.93	52.84
30	25.80	79.50	56.44
45	28.07	76.88	58.29
60	27.76	76.75	54.56
75	25.99	73.43	50.05
90	24.03	63.63	52.83



Şekil 3.3. Kavurma Süresinin Metal Çözünme Verimlerine Etkisi

Kavurma sonunda asitsiz ve asit ilaveli olarak yapılan kavurma süresinin çözünme verimine etkisinin incelendiği liç deneylerinde, optimum kavurma süresi 30 dakika olarak bulunmuş ve bunun üzerindeki sürelerde çözünme verimi ile kavurma süresi ters orantılı olarak değişmektedir. Bunun başlıca nedeni belli bir süreden sonra sülfatlaşmanın tamamlanmasıyla çözünmeye bileşik olan ferritlerin oluştuğu tahmin edilmektedir.

3.2.3. Çözündürme Süresinin Metal Çözünme Verimlerine Etkisi

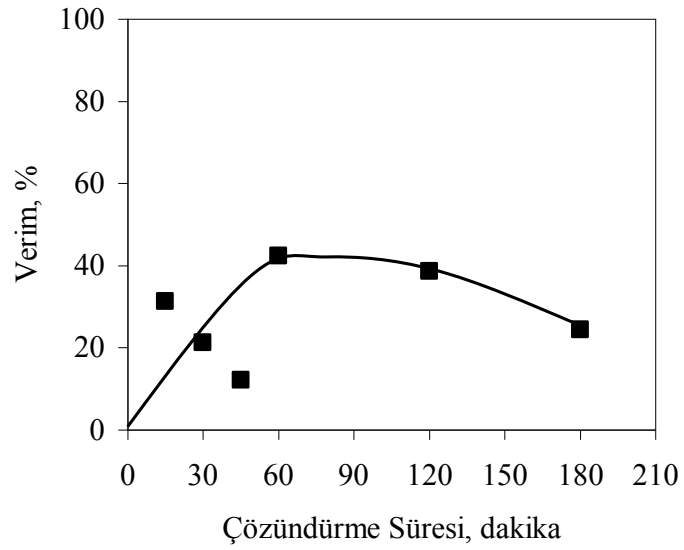
Çözündürme süresinin metal çözünme verimlerine etkisini incelemek için aşağıda belirtilen koşullarda asit ilaveli ve asitsiz olarak iki ayrı grup deney yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Tablo 3.5. ve 3.6. Şekil 3.4. ve 3.5.'de verilmiştir.

Kavurma + Asit Katkısız Liç Koşulları:

Kavurma Süresi	: 60 dakika
Kavurma Sıcaklığı	: 450 °C
Pirit/Baca Tozu Gram	: 1/4
Çözündürme Süresi	: 15, 30, 45, 60, 120, 180 dakika
Çözündürme Sıcaklığı	: 20°C
Katı/Sıvı Gram	: 1/10

Tablo 3.5. Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Asitsiz Ortamda Elde Edilen Bakır Çözünme Verimlerinin Değişimi

Süre (dakika)	Ağırlık Kaybı (%)	Cu Çözünme Verimi (%)
15	21.40	31.23
30	23.48	21.33
45	22.21	12.07
60	25.82	42.37
120	26.99	38.69
180	22.02	24.33



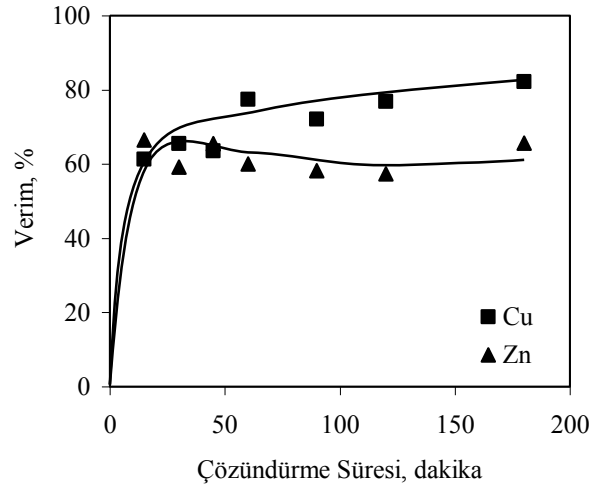
Şekil 3.4 Çözündürme Süresi nin Bakır Çözünme Veri mine Etkisi

Kavurma + Asit Katkılı Liç Koşulları:

Kavurma Süresi : 60 dakika
 Kavurma Sıcaklığı : 450 °C
 Pirit/Baca Tozu Gram : 1/4
 Çözündürme Süresi : 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 dakika
 H₂SO₄ Konsantrasyonu : 10 g/L
 Çözündürme Sıcaklığı : 20° C
 Katı/Sıvı Gram : 1/10

Tablo 3.6 Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Asitli Ortamda Elde Edilen Metal Çözünme Verilerinin Değişimi

Süre(daki ka)	Ağırlık Kaybı (%)	Cu Çözünme Veri mi (%)	Zn Çözünme Veri mi (%)
15	33.15	61.36	66.41
30	25.18	65.52	59.18
45	22.26	63.56	65.52
60	23.64	77.45	60.06
90	25.62	72.13	58.22
120	25.58	76.85	57.35
180	20.00	82.18	65.58



Şekil 3.5. Çözündürme Süresi'nin Metal Çözünme Verimlerine Etkisi

Kavurma sonunda asitsiz ve asit ilaveli olarak yapılan çözündürme süresi'nin çözünme verimine etkisinin incelendiği liç deneylerinde, asit ilave edildiği zaman çözündürme süresi'nin artmasıyla çözünme veriminde artışı tespit edilmiştir. Buna karşın asitsiz yapılan liç deneylerinde süre artışıyla çözünme verimlerinde düşüş olmaktadır, bu da zamanla çözelti sıcaklığının düşmesi den kaynaklanmaktadır.

3.2.4 Frit/ Baca Tozu Oranı ve Çözündürme Süresi'nin Metal Çözünme Verimlerine Etkisi

Kavurma sıcaklığının ve süresi'nin incelendiği deneylerde optimum kavurma sıcaklığı 450 °C ve optimum kavurma süresi 30 dakika olarak tespit edilmiş ve farklı Frit/ Baca Tozu oranlarında değişik sürelerde aşağıda belirtilen koşullarda deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 3.7., Şekil 3.6 ve 3.7.'de verilmiştir.

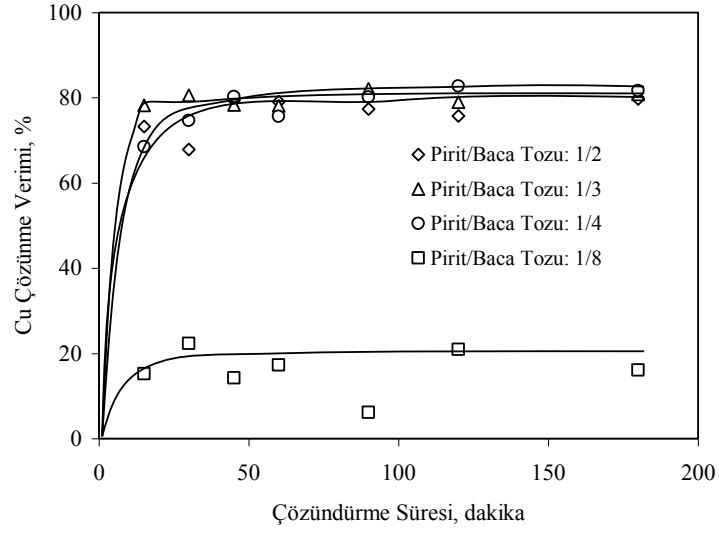
Deney Koşulları:

Kavurma Süresi	: 30 dakika
Kavurma Sıcaklığı	: 450 °C
Frit/ Baca Tozu Oranı	: 1/2, 1/3, 1/4, 1/8
Çözündürme Süresi	: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 dakika
H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu	: 10 g/L
Çözündürme Sıcaklığı	: 20°C
Katı/Sıvı Oranı	: 1/10

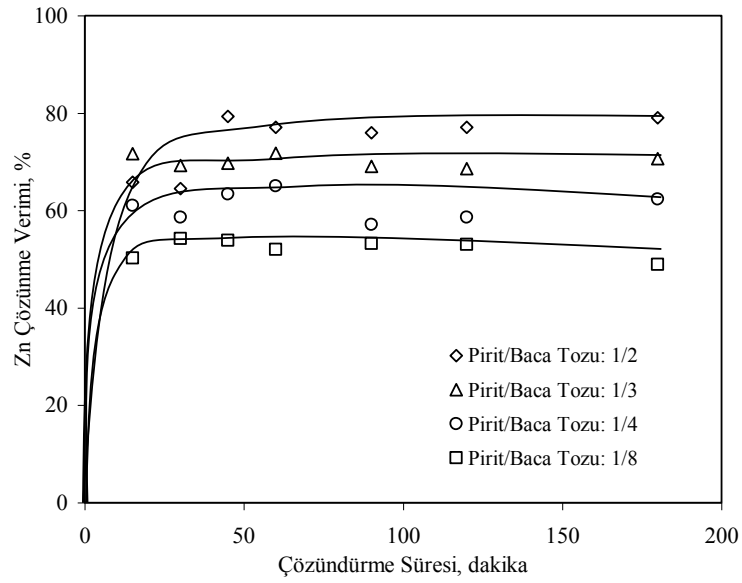
Farklı pirit/baca tozu oranlarında yapılan liç deneylerinde pirit/baca tozu oranının yüksek değerlerde olduğu durumda çözünme veriminde azalma görülmektedir. Bunun nedeni pirit miktarının fazla gelmesinden dolayı sülfatlanma sonrası oluşan çözünmeyen bileşik olan ferritlerin oluştuğu tahmin edilmektedir.

Tablo 3.7. Farklı Pirit/Baca Tozu Oranlarında Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Elde Edilen Metal Çözünme Verimlerinin Değişimi

Pirit/ Baca Tozu Oranı	Süre (dakika)	Ağırlık Kaybı (%)	Cu Çözünme Verimi (%)	Zn Çözünme Verimi (%)
1/2	15	27.50	73.26	65.81
	30	25.30	67.89	64.53
	45	27.79	79.37	79.31
	60	28.93	79.07	77.04
	90	26.65	77.32	75.92
	120	32.99	75.70	77.12
	180	26.73	79.72	79.01
1/3	15	28.10	78.23	71.64
	30	28.43	80.61	69.28
	45	27.40	78.31	69.68
	60	28.47	78.07	71.78
	90	27.98	82.04	69.04
	120	28.15	79.00	68.63
	180	27.29	80.83	70.65
1/4	15	25.50	68.50	61.06
	30	25.52	74.61	58.60
	45	26.41	80.28	63.42
	60	26.33	75.60	65.03
	90	26.37	80.12	57.16
	120	25.20	82.70	58.58
	180	24.96	81.70	62.38
1/8	15	17.16	15.24	50.27
	30	17.68	22.36	54.21
	45	19.13	14.26	53.87
	60	20.85	17.24	52.03
	90	17.19	6.13	53.19
	120	17.20	20.88	53.01
	180	15.38	16.08	48.91



Şekil 3.6. Farklı Pirit/ Baca Tozu Oranlarında Çözündürme Süresi'nin Bakır Çözünme Verimine Etkisi



Şekil 3.7. Farklı Pirit/ Baca Tozu Oranlarında Çözündürme Süresi'nin Çinko Çözünme Verimine Etkisi

3.2.5 Asit (H_2SO_4) Konsantrasyonunun Metal Çözünme Verilerine Etkisi

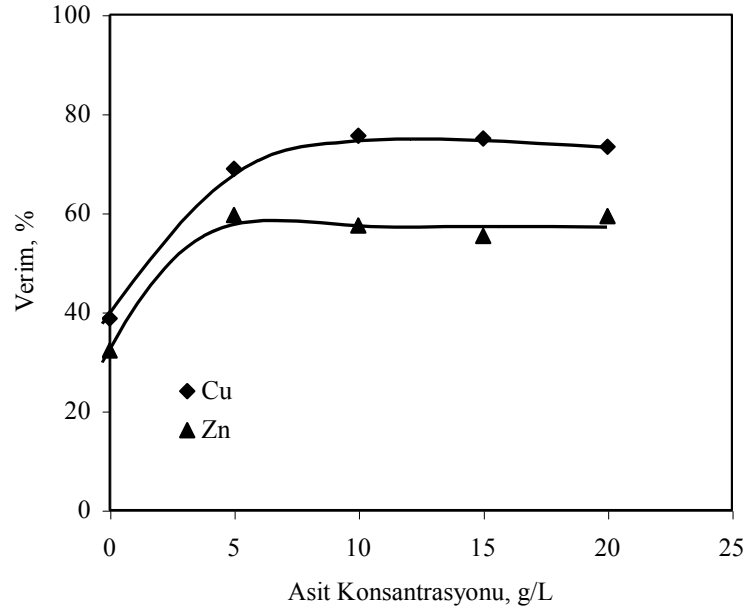
Çözündürme sırasında ilave edilen asit miktarının metal çözünme verilerine olan etkisini incelemek için aşağıda belirtilen koşullarda deneyler yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.8 ve Şekil 3.8’de verilmiştir.

Deney Koşulları:

Kavurma Süresi	: 30 dakika
Kavurma Sıcaklığı	: 450 °C
Pirit/Baca Tozu Gram	: 1/4
Çözündürme Süresi	: 120 dakika
H_2SO_4 Konsantrasyonu	: 0, 5, 10, 15, 20 g/L
Çözündürme Sıcaklığı	: 20°C
Katı/Sıvı Gram	: 1/10

Tablo 3.8 Asit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Elde Edilen Metal Çözünme Verilerinin Değişimi

H_2SO_4 Konsantrasyonu (g/L)	Ağırlık Kaybı (%)	Cu Çözünme Verimi (%)	Zn Çözünme Verimi (%)
0	26.99	38.69	32.19
5	24.28	68.93	59.57
10	26.63	75.60	57.47
15	26.05	74.95	55.37
20	29.09	73.34	59.31



Şekil 3.8. Asit (H_2SO_4) Konsantrasyonunun Metal Çözünme Verimlerine Etkisi

Kavurmaadan sonra ilave edilen asit miktarının etkisinin incelendiği deneylerde; asit konsantrasyonun daha fazla artırılmasının çözünme verimine direkt bir etkisinin olmadığı görülmektedir. 0 g/l'den 5 g/l'ye artışıyla Cu ve Zn çözünme verimlerinde belirgin bir artış olmuş ve verimler sırasıyla %38.6'dan %69.34'e ve %32.19'dan %59.31'e çıkmıştır.

3.2.6 Katı/Sıvı Oranının Metal Çözünme Verimlerine Etkisi

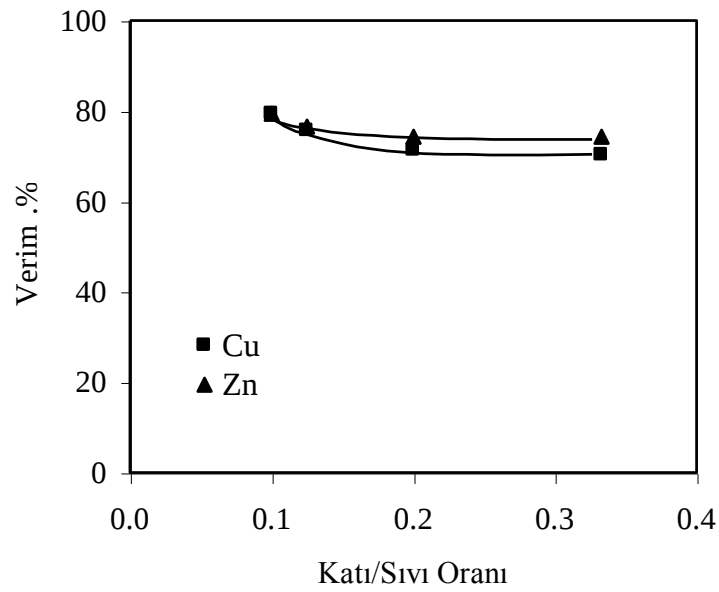
Çözündürme sırasında katı/sıvı oranının metal çözünme verimlerine olan etkisini incelemek için aşağıda belirtilen koşullarda deneyler yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.9. ve Şekil 3.9.'da verilmiştir.

Deney Koşulları:

Kavurma Süresi	: 30 dakika
Kavurma Sıcaklığı	: 450 °C
Pirit/ Baca Tozu Oranı	: 1/2
Çözündürme Süresi	: 45 dakika
H_2SO_4 Konsantrasyonu	: 10 g/L
Çözündürme Sıcaklığı	: 20°C
Katı/Sıvı Oranı	: 1/3, 1/5, 1/8, 1/10

Tablo 3.9. Katı/Sıvı Oranı na Bağlı Olarak Elde Edilen Metal Çözünme Verimlerinin Değişimi

Katı/Sıvı Oranı	Ağırlık Kaybı (%)	Cu Çözünme Verimi (%)	Zn Çözünme Verimi (%)
1/3	27.80	70.26	74.35
1/5	27.46	71.34	74.35
1/8	27.78	75.66	76.54
1/10	27.79	79.37	79.31



Şekil 3.9. Katı/Sıvı Oranının Metal Çözünme Verimlerine Etkisi

Çözündürme sırasında Katı/Sıvı oranının metal çözünme verine olan etkisinin incelendiği deneylerde, Katı/Sıvı oranının azalmasıyla metal çözünme verimi de azalmaktadır.

3.3 Flotasyon Deneyi

Baca tozunun flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesinin incelendiği araştırma deneyinde toplayıcı kollektör olarak Na-İsobütil-Ksantat ve köpürtücü olarak MBC (metil isobütil carbinol) kullanılmıştır. Yapılan flotasyon deneyi koşulları Tablo 3.10.'da, deney sonuçları ise Tablo 3.11.'de verilmiştir.

Tablo 3.10. Na-İsobütil-Ksantat ile Yapılan Flotasyon Deneyi Koşulları

Ürünler	Toplayıcı Miktarı (g/t)	Köpürtücü Miktarı (g/t)	Kıvam Süresi (dak)	Flotasyon Süresi (dak)
I. Kademeli	100	20	5	2
II. Kademeli	50	10	5	2
III. Kademeli	50	10	5	2
Toplam	200	40	15	6

Tablo 3.11. Na-İsobütil-Ksantat ile Yapılan Flotasyon Deneyi Sonuçları

Ürünler	Miktar (%)	Cu (%)	Zn (%)	Verim Cu (%)	Verim Zn (%)
Konsantre	61.17	7.04	8.72	66.98	74.24
Artık	38.83	5.47	4.77	33.02	25.76
Toplam	100.00	6.43	7.19	100.00	100.00

Yapılan üç kademeli flotasyon deneyi sonuçları birleştirilmiş olup, bu sonuçlara göre endüksiyon olarak yapılan flotasyon deneyinde bakır ve çinko açısından bir zenginleşmenin gerçekleştiği ve verim açısından da önemli değerlere ulaşıldığı görülmektedir. Tablo 3.11'den de görüldüğü gibi Cu'nun yaklaşık %67'si ve Zn'nun yaklaşık %75'i konsantrede toplanmıştır. Bu flotasyon deneyi bir endüksiyon deneyi olup bu konuda çalışmalar sürdürülmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

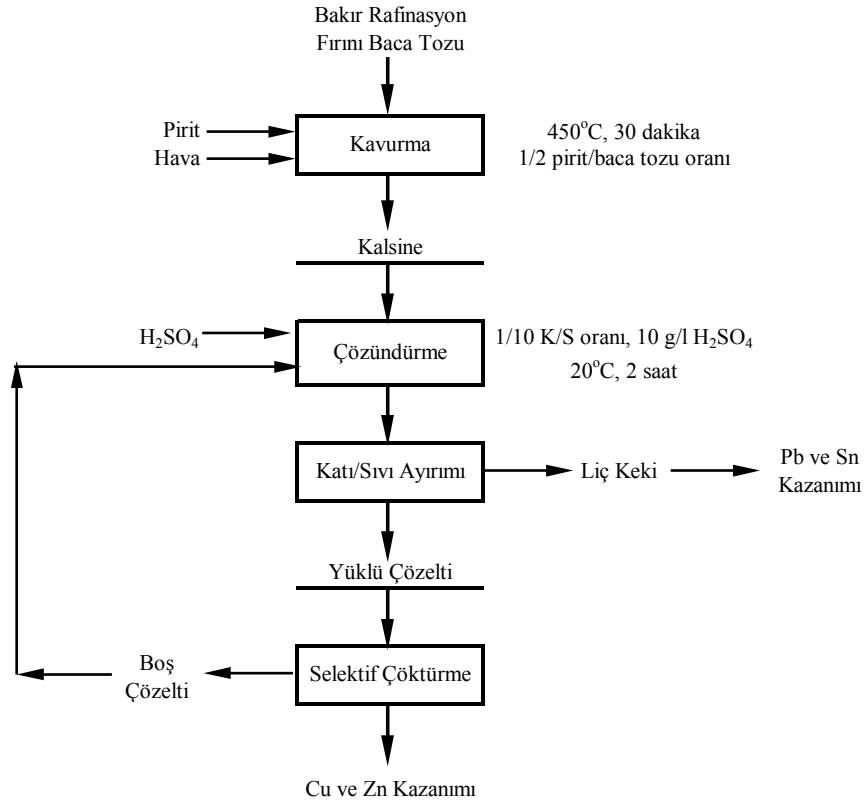
Sarkuysan firmasının bakır rafinasyon fırını baca tozlarındaki metalik değerlerin piro+hidrometalurjik yöntemle kazanılma olanaklarının incelendiği araştırma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Sarkuysan firmasının bakır rafinasyon fırını baca tozundan alınan tensili numunenin kimyasal analizi sonucu %6.73 Cu, %6.86 Zn, %2.92 Pb, %1.71 Sn, %0.023 N, %0.124 As içerdiği tespit edilmiştir.
2. Kavurma sıcaklığının metal kazanma verimine etkisini incelediği deneylerde optimum kavurma sıcaklığının 450° C olduğu bulunmuştur.
3. Piritle kavurma sonunda asitsiz ve asit ilaveli olarak yapılan, kavurma süresinin çözünme verimine etkisini incelediği liç deneylerinde, asit ilavesi ile çözündürme verimlerinde artış olduğu gözlenmiş ve optimum kavurma süresi 30 dakika olarak bulunmuştur. Asit katkılı çözündürme deneylerinde %82.18 Cu ve %65.58 Zn verimi elde edilmiştir.
4. Pirit/Baca Tozunun oranının metal kazanma verimine etkisini incelediği deneylerde optimum pirit/baca tozu oranı 1/2 olarak bulunmuştur.
5. Çözündürme sırasında ilave edilen asit konsantrasyonunun metal kazanma verimine etkisini incelediği deneylerde konsantrasyon miktarının 10 g/l' nin üzerinde metal kazanma verimine fazla bir etki de bulunmadığı gözlenmiştir.
6. Çözündürme sırasında katı/sıvı oranının azalmasıyla metal kazanma veriminin de azaldığı saptanmıştır.

7. Yapılan deneyler sonucunda bakır rafinasyon fırını baca tozlarından metalik değerlerin kazanılması için optimum koşullar, Kavurma Sıcaklığı 450oC, Kavurma Süresi 30 dakika, Pirit/Baca Tozu Oranı 1/2 ve H₂SO₄ Konsantrasyonu 10 g/l olarak tesbit edilmiştir. Bu değerlerle gerçekleştirilen deneyler sonucunda bakırın yaklaşık %82'si çinkonun ise %79'u çözeltiye alınabilmiştir.

8. Endüksiyon olarak yapılan flotasyon deneyinde toplayıcı reaktif olarak sodyum isobütil ksantat kullanılmıştır. 3 kademede gerçekleştirilen flotasyon deneyi sonucunda bakır ve çinko açısından bir zenginleşmenin gerçekleştiği ve verim açısından da önemli değerlere ulaşıldığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre, bakır rafinasyon fırını baca tozlarının flotasyonu konusunda daha detaylı çalışmalar yapılmalıdır.

9. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda bakır rafinasyon fırını baca tozlarından metalik değerlerin kazanımına yönelik olarak Şekil 4.1.'deki proses akışması önerilmektedir.



Şekil 4.1. Bakır rafinasyon fırını baca tozlarından metalik değerlerin kazanımına yönelik önerilen proses akışması.

10. Bu deneysel alışna sonucunda grlen prosese göre, yılda ortalama 17 ton Cu ve 15 ton Zn geri kazanım sağlanabilmekte olup, yaklaşık 40.000 USD'lik gelir elde edilebilecektir. Ancak prosesin yatırım işletme maliyetleri ve verimlilik açısından daha detaylı incelenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Sırkeci A A** (Editör), 1998. Türkiye Bakır Envanteri, Maden İhracatçılar Birliği, Temmuz, İstanbul.
- [2] **DPT**, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- [3] **Gül, A**, 2000., Küre Döşemine Bakır Cevherinin Ön Zenginleştirme Çanaklarının Araştırılması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Atak S**, 1982. Flotasyon İlkeleri ve Uygulanması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Ofset Baskı Aölyesi, Gümüşsuyu-İstanbul.
- [5] **Önal, G, Ateşok, G**, (Editörler), 1994. Cevher Hazırlama El Kitabı, Ofset Hazırlık Vitrin Tanıtım ve Organizasyon Tic. Ltd Şti., Haziran, İstanbul.
- [6] **Karahan S**, Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Metalurji Mühendisleri Odası, Şafak Matbaası, İstanbul.
- [7] **Acarkan N, Arslan E**, 2000. Kıymasal Zenginleştirmede Yenilikler (Genel), Cevher Hazırlamada Yenilikler Proses- Tesis Tasarımı, Tesis İşletmesi, Denetimi ve Maliyet Konulu Semineri, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, 29-31 Mayıs, İstanbul.
- [8] **Cankurt S**, 1972. Ekstraktif Metalurji, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
- [9] **Vernon P. N, and Burks, S E**, 1997, The Application of Ausmelt Technology to Base Metal Smelting Now and the Future, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 97, 3, pp 89-98.

- [10] **Lindblad, K O and Dufresne, R E,** 1974 , Acid Leach of Copper Reverberatory slag – a New Approach, Journal of Metals, February, pp. 29-31.
- [11] **Shelley, T R,** 1975, Possible Methods for Recovering Copper from Waste Copper Smelting Slags by Leaching Inst. Min. Met. Trans., Ç 84, No: 820, pp. C1- C4.
- [12] **Tümen, F, Bailey, N T,** 1990, Recovery of Metal Values from Copper Smelter Slags by Roasting with Pyrite, Hydrometallurgy, 25, 317-328.
- [13] **Sukla, L B, Panda, S C, Jena, P. K,** 1986, Recovery of Cobalt, Nickel, and Copper from Converter Slag through Roasting with Ammonium Sulphate and Sulphuric Acid, Hydrometallurgy, 16, 153-165.
- [14] **Geveci, A, Topkaya, Y, Gerçeker, E,** 2000, Bakır Konverteri Baca Tozlarından Bakır ve Çinkonun Geri Kazanım, 10. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 24-28 Mayıs, İstanbul, syf. 59-68.
- [15] **Hereros, O, Quiroz, R, Manzano, E, Bou, C, and Vizals, J,** 1998, Copper Extraction from Reverberatory and Flash Furnace Slags by Chlorine Leaching Hydrometallurgy, 49, 87-101.
- [16] **Arslan, C, and Arslan, E,** 2002, Recovery of Copper, Cobalt, and Zinc from Copper Smelter and Converter Slags, Hydrometallurgy, 67, 1-7.
- [17] **Çaycı, H, Sezer, M,** 2000, Sarkuysan Ülke Kalkınması İçin Metalurjide Özgün Model, 10. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 24-28 Mayıs, İstanbul, syf. 33-42.
- [18] **Yıldız, K, Alp, A, Aydın, A O,** 2000, Bakır Rafinasyon Curuflarının Piro-Hidrometalurjik Yöntemle Değerlendirilmesi, 10. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 24-28 Mayıs, İstanbul, syf. 127-132.
- [19] **Gray, K, Arslan, E, Önal, G, Gürkan V,** 1997, Beneficiation of Copper Fire-Refining Slags, 7th Balkan Conference on Mineral Processing Volume II, Romania 26-30 May, pp. 157-162.

- [20] **Gray, K, Arslan, E, Önal, G, Gürkan V.**, 1996, Recovery of Copper and Tin from Copper Fire-Refining Slags, Proceedings of The 6th International Mineral Processing Symposium Kuşadası, Turkey, 24-26 September, pp. 301 – 307.
- [21] **Gray, K**, Sarkuysan Elektrolitik Bakır Fabrikasının Curuflarından Bakırın ve Kalayın Kazanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 1996.

ÖZGEÇMİŞ

Çağtay GİRAY 1973 yılında İstanbul’da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladıktan sonra 1990 yılında İ.T.Ü. Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü’ne girmiştir. 1995 yılında Maden Mühendisi olduktan sonra İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek Lisans Programına başlamıştır. Halen Cevher Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalında yüksek lisans tez çalışmasını sürdürmektedir.