

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN BAKIR KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Can AKKAŞ

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN BAKIR KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Can AKKAŞ

(506081220)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 Aralık 2010

Tezin Savunulduğu Tarih: 24 Ocak 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)

Eş Danışman : Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Arif GÜLLÜOĞLU (MÜ)

Yrd. Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (YTÜ)

Yrd. Doç. Dr. Bora DERİN (İTÜ)

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen ve benden her konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e ve Yrd. Doc. Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e,

İTÜ, Prof. Dr. Adnan Tekin Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki hocalarım Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e, Yrd. Doç. Dr. Bora DERİN'e, Araş. Gör. Dr. Tolga TAVŞANOĞLU'na, Tekniker Hasan DİNÇER'e ve bu çalışmanın kimyasal analizlerini büyük bir titizlik ile yapan Kim. Müh. Z. İnci KOL'a ve Yük. Kimyager Bihter ZEYTUNCU'ya,

Çok değerli yardımları ile yanımda olan dostlarım-meslektaşlarım Araş. Gör. Met. Müh. Murat ALKAN'a, Araş. Gör. Met. Müh. Yeliz DEMİRAY'a, Yük. Met. Müh. Ahmet TURAN'a, Met. Müh. Burcu APAK'a, Met. Müh. Esra KANBUR'a, Met. Müh. Özlem ALTINORDU'ya, Yük. Met. Müh. Mehtap Deniz ÜNLÜ'ye Fiz. Müh. Okan AĞIRSEVEN'e,

Tezimde kullandığım malzemeler için büyük fedakarlık gösteren Yük. Müh. Hasan HARMAN'a,

Yakın dostlarım Selim IŞIK, Turgut ÖZBEN ve Hikmet BENOL'a,

Bana hep büyük sabır gösteren annem Ender AKKAŞ, babam Ali Cihat AKKAŞ ve kardeşim Cem AKKAŞ'a,

Son olarak, bana bu süreçte de destek olan Sinem YAZICI'ya,

Çok teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2011

Can AKKAŞ
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xiii
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.TEORİK İNCELEMELER	3
2.1 Bakır ve Bakırın Genel Özellikleri.....	3
2.1.1 Bakır.....	3
2.1.2 Bakırın tarihçesi.....	3
2.1.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
2.1.4 Bakır cevherleri	6
2.1.5 Bakır mineralleri.....	7
2.1.5.1 Kalkosit	7
2.1.5.2 Kovelit.....	8
2.1.5.3 Kalkopirit.....	8
2.1.5.4 Kuprit	9
2.1.5.5 Bornit	9
2.1.5.6 Enargit	9
2.1.5.7 Azurit	9
2.1.5.8 Krisokol.....	10
2.1.5.9 Malahit	10
2.1.6 Bakır alaşımları	10
2.1.7 Dünya bakır cevheri rezervleri.....	11
2.1.8 Türkiye’deki bakır maden yataklarının yeri ve önemi	12
2.2 Bakır Üretimi.....	12
2.2.1 Pirometalurjik üretim yöntemleri	14
2.2.2 Hidrometalurjik üretim yöntemleri.....	16
2.2.2.1 Liç	17
2.2.2.1.1 Yığın liçi (Heap leaching)	18
2.2.2.1.2 Yığın liçinin kimyası.....	19
2.2.2.1.3 Yerinde liç	19
2.2.2.1.4 Süzme liçi	20
2.2.2.2 Sementasyon.....	20
2.2.2.3 Solvent ekstraksiyon	23
2.2.2.3.1 Solvent ekstraksiyon kademeleri	24
2.2.2.3.2 Solvent ekstraksiyonun kimyası	24
2.2.2.3.3 Solvent ekstraksiyonda kullanılan organiklerin özellikleri.....	25
2.2.2.4 Elektrolitik kazanım.....	25
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddeler	27

3.2 Deneysel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar	30
3.3 Deneylerin Yapılışı	31
3.3.1 Ön hazırlıklar	31
3.3.2 Liç deneyleri	32
3.3.3 Sementasyon deneyleri	34
3.3.4 Solvent ekstraksiyon deneyleri	35
4.DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE İRDELENMESİ	41
4.1 Liç Deneyleri	41
4.1.1 Asit konsantrasyonu deneyleri	41
4.1.2 Çözündürme süresi deneyleri	41
4.1.3 Katı - sıvı oranı deneyleri	43
4.1.4 Karıştırma hızı deneyleri	43
4.2 Sementasyon Deneyleri	44
4.3 Solvent Ekstraksiyon Deneyleri	49
4.3.1 Yükleme deneyleri	50
4.3.1.1 Çözelti - organik hacim oranı deneyleri	50
4.3.1.2 pH deneyleri	51
4.3.2 Sıyırma deneyleri	53
4.3.3 Mc Cabe – Thiele diyagramı deneyleri	56
5.GENEL SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	67

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri [2].	6
Çizelge 2.2 : Başlıca bakır mineralleri [3]	8
Çizelge 2.3 : Bakır alaşımları ve özellikleri [2].	11
Çizelge 2.4 : Ülkelere göre dünya bakır üretim ve rezervlerinin dağılımı (Bin ton)	11
Çizelge 2.5 : Bazı metallerin standart oksidasyon potansiyelleri.	21
Çizelge 3.1 : Deneylerde kullanılan oksitli bakır cevherlerinin kantitatif analiz sonuçları.	28
Çizelge 3.2 : Kırma ve öğütme sonrası oksitli bakır cevherinin elek analizi.	28
Çizelge 3.3 : Ortalama tane boyutu analizi.	29
Çizelge 3.4 : Asit konsantrasyonu deneylerinin sabit parametreleri.	32
Çizelge 3.5 : Çözündürme süresi deneylerinin sabit parametreleri.	33
Çizelge 3.6 : Katı – sıvı oranı deneylerinin sabit parametreleri.	34
Çizelge 3.7: Karıştırma hızı deneylerinin sabit parametreleri.	34
Çizelge 3.8: Sementasyon deneyleri sabit parametreleri.	35
Çizelge 3.9 : Hacim oranı deneylerinin sabit parametreleri (pH : 1,17).	36
Çizelge 3.10 : Hacim oranı deneylerinin sabit parametreleri (pH : 2,00).	36
Çizelge 3.11 : pH deneylerinin sabit parametreleri.	36
Çizelge 4.1 : % 100 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözültide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.	45
Çizelge 4.2 : % 150 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözültide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.	46
Çizelge 4.3: % 200 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözültide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.	47
Çizelge 4.4 : Liç sonrası elde edilen çözeltinin analizi.	49

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 : Hitit Uygarlığı'ndan kalma bakır heykel [8].....	4
Şekil 2.2 : Kalkosit mineralinin görünümü [11].	7
Şekil 2.3 : Kalkopirit mineralinin görünümü [13].....	9
Şekil 2.4 : Malahit minerali.	10
Şekil 2.5 : Türkiye'nin bakır maden yatakları [17]	13
Şekil 2.6 : Bakır üretim şeması [1].....	14
Şekil 2.7 : Pirometalurjik bakır üretim diyagramı.....	15
Şekil 2.8 : Hidrometalurjik bakır üretim diyagramı.....	17
Şekil 2.9 : Endüstriyel boyutta yığın liçi yapan bir tesis [24].....	18
Şekil 2.10 : Tambur tipi sementasyon cihazı [25].....	22
Şekil 2.11 : Koni tipi sementasyon cihazı [25].	23
Şekil 3.1 : Deneylerde kullanılan oksitli bakır cevherlerinin XRD (X-Işınları difraksiyon spektrometresi) paterni.	27
Şekil 3.2 : Elek altı eğrisi.	29
Şekil 3.3 : Öğütülmüş cevher numunesi.	31
Şekil 3.4 : Liç deney düzeneği.	33
Şekil 3.5 : Bluebird firması tarafından bakır üretiminde kullanılan diyagramı.	37
Şekil 3.6 : Bluebird firmasına ait SX yükleme Mc Cabe-Thiele diyagramı.....	38
Şekil 3.7 : Bluebird firmasına ait SX sıyırma Mc Cabe-Thiele diyagramı.	38
Şekil 4.1 : Sülfürik asit konsantrasyonunun bakır ve demir çözündürme verimine etkisi.	42
Şekil 4.2 : Sürenin bakır ve demir çözündürme verimine etkisi.	42
Şekil 4.3 : Katı-sıvı oranının bakır ve demir çözündürme verimine etkisi.	43
Şekil 4.4 : Karıştırma hızının bakır ve demir çözündürme verimine etkisi.	44
Şekil 4.5 : Deney sonucu elde edilen liç keklerinin XRD analizi.	45
Şekil 4.6 : % 100 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözeltide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.....	46
Şekil 4.7 : % 150 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözeltide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.....	47
Şekil 4.8 : % 200 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözeltide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.....	48
Şekil 4.9 : Farklı stokiometrilere göre deney setlerinin bakır kazanım verimlerinin karşılaştırılması.	48
Şekil 4.10 : Ergitme sonrası elde edilen bakır.	49
Şekil 4.11 : Organik – çözelti oranının yüklemeye etkisi (pH 1,17).....	50
Şekil 4.12 : Organik – çözelti oranının yüklemeye etkisi (pH 2,00).....	51
Şekil 4.13 : pH değerinin yüklemeye etkisi.	52
Şekil 4.14 : Yükleme kademelerinin Cu cerimi (pH 2,00).....	53
Şekil 4.15 : Organığe yüklenen bakır miktarı (pH 2,00).....	54
Şekil 4.16 : Yükleme kademelerinin Cu verimi (pH 2,25).....	55
Şekil 4.17 : Organığe yüklenen bakır miktarı (pH 2,25).....	55
Şekil 4.18 : Farklı Kademelerin Bakır Verimine Etkisi	56
Şekil 4.19 : SX yükleme Mc Cabe – Thiele diyagramı.....	57

Şekil 4.20 : SX sıyırma Mc Cabe – Thiele diyagramı.	57
Şekil 4.21 : Tasarlanan sürekli SX sistemi iş-akış şeması.	58

OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN BAKIR KAZANIMI

ÖZET

Bu çalışmada, Palu (Elazığ) yöresinden elde edilen oksitli bakır cevherinden hidrometalurjik yöntemler kullanılarak bakır üretiminin koşulları incelenmiştir. Temel olarak malahit minerali $[\text{Cu}_2(\text{OH})\text{CO}_3]$ yapısındaki cevherin ilk olarak kimyasal analizi ve karakterizasyonu yapılmış, daha sonra liç yöntemi ile çözümlendirme şartları incelenmiştir. Cevherden bakırın çözeltiye alınması şartlarını belirlemek üzere asit konsantrasyonu, çözümlendirme süresi, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı incelenen parametrelerdir. Ayrıca bakırın çözeltiye geçme verimiyle birlikte çözümlendirme sonrasında cevherde bulunan demirin davranışı da tespit edilmiştir.

Çözümlendirme çalışmalarından sonra sementasyon deneyleri yapılmıştır. Liç prosesi ile tespit edilen optimum koşullar ile hazırlanan bakır içeren çözelti ile sementasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde, stokiometrik demir ilave miktarı ve süre incelenen parametrelerdir.

Daha sonraki aşamada, bakır iyonları içeren çözeltinin elektrolitik kazanıma hazır hale getirilmesi amacı ile solvent ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Optimum şartları belirlemek üzere, organik-çözelti hacim oranı, pH ve yükleme sıyırma aşamalarının kademe sayısı gibi parametreler incelenmiştir.

COPPER RECOVERY FROM COPPER OXIDE ORES

SUMMARY

In this study, conditions of copper production from oxide copper ores obtained from Palu (Elazığ) region were carried out. Initially chemical analysis and characterization of ores which were in the form of malahite $[\text{Cu}_2(\text{OH})\text{CO}_3]$ were studied, then leaching conditions were investigated. Leaching conditions of copper were carried out by investigating the parameters such as acid concentration, leaching time, stirring rate and solid / liquid ratio. Furthermore behavior of iron was determined after the leaching as well as efficiency of copper extraction.

After acquiring leach solution which contains copper ions, cementation experiments were carried out. In this study, parameters like stoichiometric amount of iron and time were investigated.

Moreover, solvent extraction experiments were carried out. In order to determine the optimum conditions, parameters such as organic – solution volume ratio, pH and number of steps in stripping stage were investigated.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bakır, çok eski yıllarda, özellikle taş devrinden tunç devrine geçiş esnasında insan hayatında çok önemli bir rol oynamıştır. Günümüzde de, bakırın önemi çeşitli alanlarda gittikçe artmıştır. Her ne kadar, bazı alanlarda bakırın yerine başka metaller kullanılmış olsa da, bakır kendisine has özellikleri sayesinde önemini her zaman korumuştur. Özellikle elektrik ve ısı iletiminin çok iyi olması, korozyona karşı dayanıklılığı ve kolay işlenebilir olması, bakır önemli kılan özelliklerden sadece birkaçıdır [1,2].

Dünya bakır rezervlerinin gün geçtikçe azalması, bir yandan da bakıra olan ihtiyacın artarak devam etmesi, bakır üretimi konusunda yapılan araştırmaların önemini çok arttırmaktadır [3].

Bakır cevherlerinin tenörü gün geçtikçe azalmakta ve nitelikleri de çeşitlilik göstermektedir. Bu bağlamda, teknolojinin gelişimi ile birlikte yeni bakır üretim yöntemleri de gelişmekte ve uygulamaya konulmaktadır.

Pirometalurjik yöntemlerle üretilen bakır, tenörü düşük ve oksitli yapıdaki cevherler söz konusu olduğunda, hidrometalurjik yöntemlerle de üretilabilmektedir. Dünya bakır üretimine bakıldığında % 80 oranında pirometalurjik yöntemler tercih edilirken, yaklaşık % 20 civarında hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır.

Hidrometalurjik yöntemlerin gittikçe artan oranda daha fazla kullanılmasının sebepleri şöyle sıralanabilmektedir: Zaman geçtikçe daha fazla oranda oksitli kaynakların tercih edilmesi, hidrometalurjik prosesler için gerekli olan kimyasal maddelerin ucuz fiyatlarda bulunuyor olması, hidrometalurjik üretim tesislerinin cevherin bulunduğu yere kolayca kuruluyor olması ve ön yatırımlarının düşük olması ve belki de en önemlisi çevreye göreceli olarak daha az zarar vermesi [4].

Hidrometalurjik bakır üretiminde en çok tercih edilen proses liç, solvent ekstraksiyon ve elektrolitik kazanımdır. Liç işlemi ile çözeltiye alınan bakır iyonları, solvent ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilerek elektrolitik kazanıma hazır hale getirilir. Daha sonra yapılan elektrolitik kazanım ile yüksek safiyette bakır elde edilir.

Bununla birlikte, liç prosesinden hemen sonra sementasyon işlemi ile de sement bakır üretmek mkndr. Fakat ortaya çıkan sement bakırın safiyeti düşük olacağından ergitme prosesi gerçekleştirildikten sonra yüksek safiyette bakır elde edilir.

Bu çalışmanın amacı, hidrometalurjik bakır üretiminde en çok kullanılan liç, sementasyon ve solvent ekstraksiyon gibi yöntemlerin şartlarını incelemek ve oksitli bakır cevherinden bakır üretiminin optimizasyonunu sağlamaktır. Liç yönteminde asit konsantrasyonu, karıştırma süresi, karıştırma hızı ve katı – sıvı oranı gibi değişkenler üzerinde çalışılmıştır. Sementasyon deneylerinde stokiometrik demir tozu ilavesi ve süre; solvent ekstraksiyon yönteminde ise, organik – zelti hacimleri oranı ve pH irdelenen parametrelerdir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bakır ve Bakırın Genel Özellikleri

2.1.1 Bakır

Çok eski çağlardan günümüze kadar bakır, dünyada en çok kullanılan metallerden biri olmuştur. Bakırın kullanılmasıyla beraber, Taş Devrinden Maden Devrine geçilmiştir. Bakır isminin, “Kypros” isminden türediği tahmin edilmektedir, zira bakıra ilk rastlanılan yerin Kıbrıs Adası olduğu bilinmektedir. Her ne kadar altın, parlak sarı rengi, korozyona dayanıklılığı ve serbest halde bulunabilmesi özellikleri ile insanların ilk dikkatini çeken metal olmuşsa da, ve demirin odun kömürü ile redüklenerek üretilmiş olması da; metal üretiminin başlaması ve gelişiminin, bakırın kullanılması ile paralellik göstermesi gerçeğini değiştirmez. Tarihin ilk çağlarında, bakır saf olarak, natif bakır şeklinde, çekiçe dövüldükten sonra ergitilerek kullanılmıştır. Zaman içerisinde kalay ile birlikte ergitilip tunç yapılmıştır. Önceleri süs eşyası olarak kullanılan bakır ve tunç, daha sonraki zamanlarda ev ve savaş malzemesi olarak kullanılan taş ve odunun yerini almıştır. Günümüzde bakır, demir ve alüminyumdan sonra en çok kullanılan metaldir. Özellikle elektriği çok iyi iletebilmesi, aşınma ve korozyona karşı dayanıklılığı, kolay işlenebilen bir metal oluşu ve başka metallerle kolay alaşım yapabilmesi gibi özellikleri sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle elektrik kabloları, tesisat kabloları, otomotiv sektörü, beyaz eşya sektörü ve elektronik sektörü alanlarında kullanılmaktadır. Yer kabuğunda yaklaşık % 0,0055 oranında bulunan bakır, çok nadir de olsa metalik halde, oksitli mineral halinde ve en çok da sülfürlü mineral halinde bulunmaktadır [1,2,3].

2.1.2 Bakırın tarihçesi

İnsanlık tarihine evrimsel bir süreç çerçevesinden bakıldığında, kullanılan aletlerin gelişimi son derece dikkat çekici ve önemlidir. Önce taşlar kullanılmış daha sonra

zamanla nabit bir halde bulunan altın, bakır ve gümüş keşfedilmiş ve gevrek taş aletlerin yerine bunların dövülerek şekillendirilebilir olduğu görülmüştür.

İlk defa dövülmüş bakırın kullanımı MÖ 4500’lü yıllara denk geldiği sanılmaktadır. Bunu takiben, MÖ 2500’lü yıllarda cevherden bakır üretiminin gerçekleştirildiği tahmin edilmektedir. Altın, gümüş ve bakırdan sonra demir metalinin kullanımı başlamıştır. Burada ilginç olan nokta, demir metalinin kullanımı, bazı yerlerde sır olarak saklanmış ve böylece yayılımı diğer metallere göre daha yavaş olmuştur. Demir kullanımının çeşitli yerlerde bir sır olarak kalmasının sebebi silah yapımında kullanılmasıdır, zira o tarihlere kadar bakırlı kalay cevherlerinin ergitilmesiyle kullanılan bronzdan daha sert olan demir, silah üretiminde tercih edilen bir metal olmuştur [5].

Metallerin ilk keşfedilmesi ve üretimi genel bir sıra içerisinde söylene de, bu sıranın dünyanın her yerinde aynı olmaması doğaldır, çünkü bölge halkının söz konusu metaller ile olan ilk teması genellikle tesadüfen olmuştur ve bölge özellikleri dünyanın farklı yerlerinde çeşitlilik göstermektedir [6].



Şekil 2.1 : Hitit Uygarlığı’ndan kalma bakır heykel [8].

Anadolu'da bakır madenciliği ve bakır üretimi yaklaşık M.Ö. 2000'li yıllarda Ergani'deki yatakların Asurlar tarafından işletilmesi ile başlamıştır. Osmanlı dönemine baktığımızda, madenlerin idaresinin üstlenilmesi 1850'li yıllara denk gelmektedir. 1. Dünya Savaşı döneminde üretim durmuştur. Ergani'deki üretimin tekrar başlaması 1924 yılında gerçekleşmiştir [7]. Şekil 2.1'de Hitit Uygarlığı'ndan kalma bir bakır heykel görülmektedir.

14 Haziran 1935 yılında, Mustafa Kemal Atatürk'ün verdiği direktif ile Etibank kurulmuştur. Etibank'ın kurulma amacı, sanayinin ihtiyacı olan madenleri ve enerjiyi üretmek, ayrıca bu işlerin yapılması için gerekli sermayenin toplanacağı her türlü bankacılık işleminin tek bir elde yapılmasını sağlamaktır. Böylece, Türkiye'nin yeraltı kaynaklarının işletilmesi ve değerlendirilmesi hız kazanmış, ve ilk blister bakır 1951 yılında üretilmiştir.

Etibank muhtelif nedenlerden ötürü 2001 yılında kapatılmıştır. Daha sonraki yıllarda ise, Küre, Espiye, Çayeli, Siirt, Gümüşhane ve Doğu Karadeniz'deki birçok yer tekrar faaliyete geçirilmiştir [4].

2.1.3 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bakır, yüksek elektrik iletkenliğine sahip, oldukça ağır bir metaldir. 1B geçiş grubu elementlerinden olan bakırın manyetik özelliği yoktur. Yoğunluğu $8,93 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Atom numarası 29, ergime noktası $1083 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $2595 \text{ }^\circ\text{C}$ 'tır. Bakırın önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [1].

Bakırın kendine has bir rengi vardır. Metalik bakırın birçok özelliği, safiyeti ve kaynağı ile değişiklik gösterir. Özellikle elektrik ve ısı iletkenliği, kinetik özellikler ve korozyon özellikleri; safiyet ve kristal kafes yapasındaki kusurlarla doğrudan ilişkilidir. Buradan hareketle yüksek safiyetteki bakırın çok sünek olması, onun işlenebilirlik özelliğini önemli kılar.

Bakırın sertliği ve çekme dayanımı, soğuk işlem ve katı çözelti oluşturan empüriteler ile artar. Sertlik arttıkça da bakırın iletimi düşer [1,2]. Kuru havada ve oda sıcaklığında, bakırın etrafında ince bir bakır oksit tabakası oluşur. Isıtılması halinde, oluşan bakır oksit tabakasını, bakır(2) oksit tabakası takip eder. Oluşan bu tabakalar metali korur ve aşınmasını önler [1].

Çizelge 2.1 : Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri [2].

Maddenin Hali	Katı
Simgesi	Cu
Sertlik	Cu ₂ S
Yoğunluk	8,93 gr/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	8,02 gr/cm ³
Ergime Noktası	1083 °C
Kaynama Noktası	2300 °C
Ergime Isısı	43 kcal
Isı Kapasitesi	24,400 j/(mol K)
Kristal Şekli	Kübik
Değerliği	1-2
Atom Ağırlığı	63
Spesifik Direnci	0,0178 Ohm/mm ²

2.1.4 Bakır cevherleri

Bakır cevherleri, dünyanın muhtelif yerlerinde bulunmaktadır. Bakır maden yataklarının dağılımı çeşitlilik gösterdiğinden, dünyada bakır üretimi belirli bölgelerde yapılmaktadır. Bakır cevherlerini, üç ayrı kategoride değerlendirmek mümkündür: Sülfürlü bakır cevherleri, oksitli bakır cevherleri ve nabit bakır cevherleri.

Sülfürlü bakır cevherleri, en çok bulunan bakır cevherleridir. Yüksek bakır tenörlü sülfürlü cevherler, doğrudan doğruya ergitmeye müsait cevherlerdir. Orta ve düşük tenörlü sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi gerekmektedir. Oksitli bakır cevherleri, hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik yöntemlerle işlenebilmektedir. Fakat düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerinin işlenmesinde sadece hidrometalurjik prosesler tercih edilmektedir [1,3].

Bakır cevherlerinde, bakır dışında çok muhtelif tali ürünlere rastlanmaktadır. Nikel, gümüş, altın, platin, molibden, kobalt, kurşun, çinko ve arsen en çok bulunan tali ürünlerdir. Bu tali ürünlerin üretimleri de cevherin özelliklerine ve cevherin içindeki konumlarına göre değişiklik göstermektedir. Örnek vermek gerekirse, bakır dışında

gümüş içeren cevherlerin işletilmesi sırasında yapılan elektrolitik kazanım prosesi esnasında gümüş anot çamurda toplanabilirken; kurşun ve çinko, flotasyon prosesleri sırasında ayrı konsantrelerde toplanılarak kazanılmaktadır [3].

Bakır cevherlerinin tenörünün en az kaç olması gerektiği sorusu, teknolojinin gelişmesi, cevher rezervlerinin azalması ve bakır ihtiyacının artması gibi nedenlerden ötürü anlamını yitirmiştir, zira 1850’li yıllarda kullanılan cevherlerin ortalama bakır tenörü yaklaşık % 20 ve 1920’li yıllarda % 1,5 iken, günümüzde % 0,3’lere kadar düşmüştür.

Bakır cevherlerinde bulunup da kıymetli metaller dışında kalan minerallere gang mineralleri denilmektedir. Bakır cevherlerinin esas ağırlığını oluşturan gang minerallerinin bir kıymeti yoktur. Kuvars, en çok rastlanan gang mineralidir. Ayrıca, kalker, dolomit, kil gibi mineraller de en çok bulunan gang mineralleri arasındadır [3].

2.1.5 Bakır mineralleri

Doğada çeşitli bakır minerallerine rastlanılmaktadır. Bu minerallerden pek çoğu endüstriyel önem taşımaktadır. Dünya bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık % 50’si kalkosit, % 25’i kalkopirit ve % 3’ü enargittir. Bunların dışında, % 15 oranında oksitli mineraller ve % 7 civarında ise nabit bakır kullanılmaktadır. En çok bilinen bakır mineralleri Çizelge 2.2’de verilmiştir [1,3].

2.1.5.1 Kalkosit

Metalik görünüşte olan kalkosit minerali, genellikle mavi ve yeşil renge dönüşebilmektedir. Amorf yapısında olan kalkosit, çok nadir de olsa kristalleşmiş halde bulunmaktadır. Formülü Cu_2S ’dir. Şekil 2.2’de kalkosit mineralinin görünümü verilmektedir [9,10].



Şekil 2.2 : Kalkosit mineralinin görünümü [11].

2.1.5.2 Kovelit

Bu mineral, az bulunan bir bakır mineralidir. Kimyasal dayanıklılığı, kalkosit ile kıyaslandığında azdır. Koyu maviye çalan rengi, ısıldığı zaman mora dönüşür [1,12].

2.1.5.3 Kalkopirit

Dünyada bulunan en yaygın bakır mineralidir. Hemen hemen her bakır cevherinde bulunmaktadır. Pirinç sarısı rengi vardır. Teorik olarak % 34,6 bakır içermekle birlikte, cevherde bulunma miktarı % 0,5'lere, hatta daha da az seviyelere kadar inebilir. Formülü CuFeS_2 'dir. Şekil 2.3'de kalkopirit mineralinin görünümü verilmektedir [1,3].

Çizelge 2.2 : Başlıca bakır mineralleri [3] .

Mineral Adı	Formülü	Cu Miktarı, %
Natif Bakır	Cu	99,9
Kalkosit	Cu_2S	79,9
Kovellin	CuS	66,5
Kalkopirit	CuFeS_2	34,6
Bornit	Cu_3FeS_3	55,6
Kuprit	Cu_2O	88,8
Tenorit	CuO	79,9
Malahit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,5
Azurit	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55,3
Krisokol	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,2
Kalkantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,5
Brokantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56,2
Atakamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59,5
Kronkit	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	42,8
Enargit	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4(3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5)$	48,4
Famatinit	$\text{Cu}_3\text{SbS}_4(3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_5)$	43,3
Tetrahedrit	$\text{Cu}_3\text{SbS}_3(3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3)$	46,7
Tenantit	$\text{Cu}_3\text{As} \cdot \text{S}_3(3\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3)$	52,7



Şekil 2.3 : Kalkopirit mineralinin görünümü [13].

2.1.5.4 Kuprit

Genellikle oksitli bakır cevherlerinin bulunduğu alanlarda, üst katmanlarda görünmektedir. Eski zamanlarda çok kullanılan bir mineral olmasına rağmen günümüzde endüstride kullanımı azalmıştır [3,14].

2.1.5.5 Bornit

Önemli bir bakır mineralidir. Genellikle sekonder olarak oluşmuştur. Kalkosit, kalkopirit ve kovalit minerallerinin bulunduğu yerlerde oluşumu daha fazla gözükmektedir [15].

2.1.5.6 Enargit

Enargit minerali az bulunan bir mineraldir. Buna rağmen dünya bakır üretiminin yaklaşık % 3'ü, bu mineral ile yapılmaktadır. Bunun nedeni, yaklaşık % 19 civarında arsen içermesi ve bakır ile birlikte tali ürün olarak arsenin de üretiminin mümkün olmasıdır [3].

2.1.5.7 Azurit

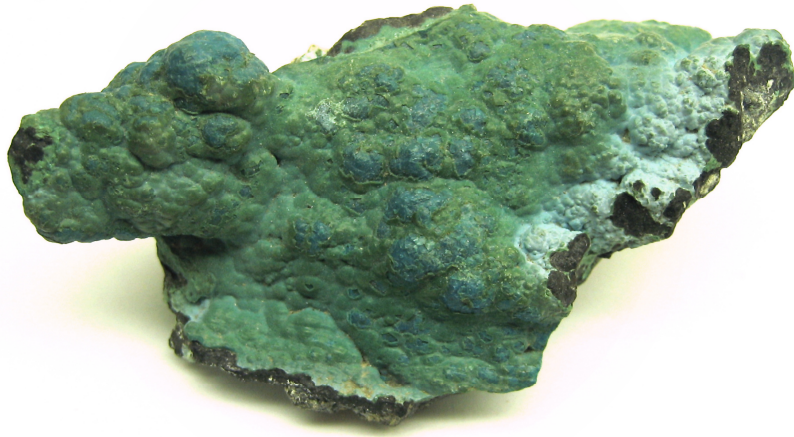
Azurit, özellikle parlak mavi rengi ve görünümüyle dikkat çeken bir bakır mineralidir. Dünyada tanımlanmış yaklaşık 100 farklı formu vardır. Genellikle malahit minerali ile birlikte bulunur [10].

2.1.5.8 Krisokol

Bakırın tek silisli minerali olması bakımından dikkat çekmektedir. Genellikle Arizona ve Şili’de bolca bulunmaktadır [1].

2.1.5.9 Malahit

Oksitli bakır mineralleri arasında en çok bulunan mineral malahittir. Bakır üretimi dışında; kuyumculukta, masa üst kaplamalarında ve süs eşyası olarak da kullanılmaktadır. Bunun nedeni, malahit cevherinin çok güzel tonlarda oluşabilen yeşil rengidir. Şekil 2.4’de malahit minerali gözükmemektedir [3].



Şekil 2.4 : Malahit minerali.

2.1.6 Bakır alaşımları

Bakır ve alaşımları, genellikle endüstriyel malzeme grubuna girmektedir. Bunun çeşitli sebepleri vardır: Öncelikle, bakır alaşımları korozyona çok dayanıklı malzemelerdir. Ayrıca, iyi fiziksel özelliklere sahip olmaları ve elektriksel ve termal iletkenliklerinin yüksek olması da dikkat çeken unsurlardır. Alaşımlar, elementlerin beraberce eritilmesinden elde edilirler ve daha sonraki aşamalarda endüstrinin ihtiyaçlarına göre şekillendirilirler. Önemli bakır alaşımları ve özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Bakır alaşımları ve özellikleri [2].

Alaşım Adı	% Bileşim	Özellikler
Pirinç	% 63 Cu %37 Zn	Parlak Sarı Renk Kolay İşlenebilirlik
Bronz Tunç	% 70 – 95 Cu %5 – 30 Zn	Sert Kırılgan
Silisyum Tunç	% 98 Cu % 2 Si	Tel haline gelebilme
Mangonin	% 84 Cu % 12 Mn % 4 Ni	Elektiriği az iletme
Nikel Gümüşleri (Alman Gümüşleri)	% 10 – 30 Ni % 5 – 20 Zn % 1 – 10 Pb % 0,6 Sn % 0,3 Fe % 1,5 Si % 1 Mn	Beyaz renk Süs eşyası yapımına uygun

2.1.7 Dünya bakır cevheri rezervleri

Üretime hazır haldeki dünya bakır rezervi, araştırmalara göre 540 milyon ton civarındadır. Üretime hazır haldeki işletilebilir rezervlerin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.4’de verilmiştir [16].

Çizelge 2.4 : Ülkelere göre dünya bakır üretim ve rezervlerinin dağılımı (Bin ton)

Ülke	Bakır Üretimi		Rezervler
	2008	2009 (Tahmini)	
A.B.D.	1,310	1,190	35,000
Avusturalya	886	900	24,000
Kanada	607	520	8,000
Şili	5,330	5,320	160,000
Çin	950	960	30,000
Endonezya	651	950	31,000
Kazakistan	420	410	18,000
Meksika	247	250	38,000
Peru	1,270	1,260	63,000
Polonya	430	440	26,000
Rusya	750	750	20,000
Zambiya	546	655	19,000
Türkiye	83	85	1,500
Diğer Ülkeler	2,030	2,180	70,000
Dünya Toplamı	15,400	15,800	540,000

2.1.8 Türkiye’deki bakır maden yataklarının yeri ve önemi

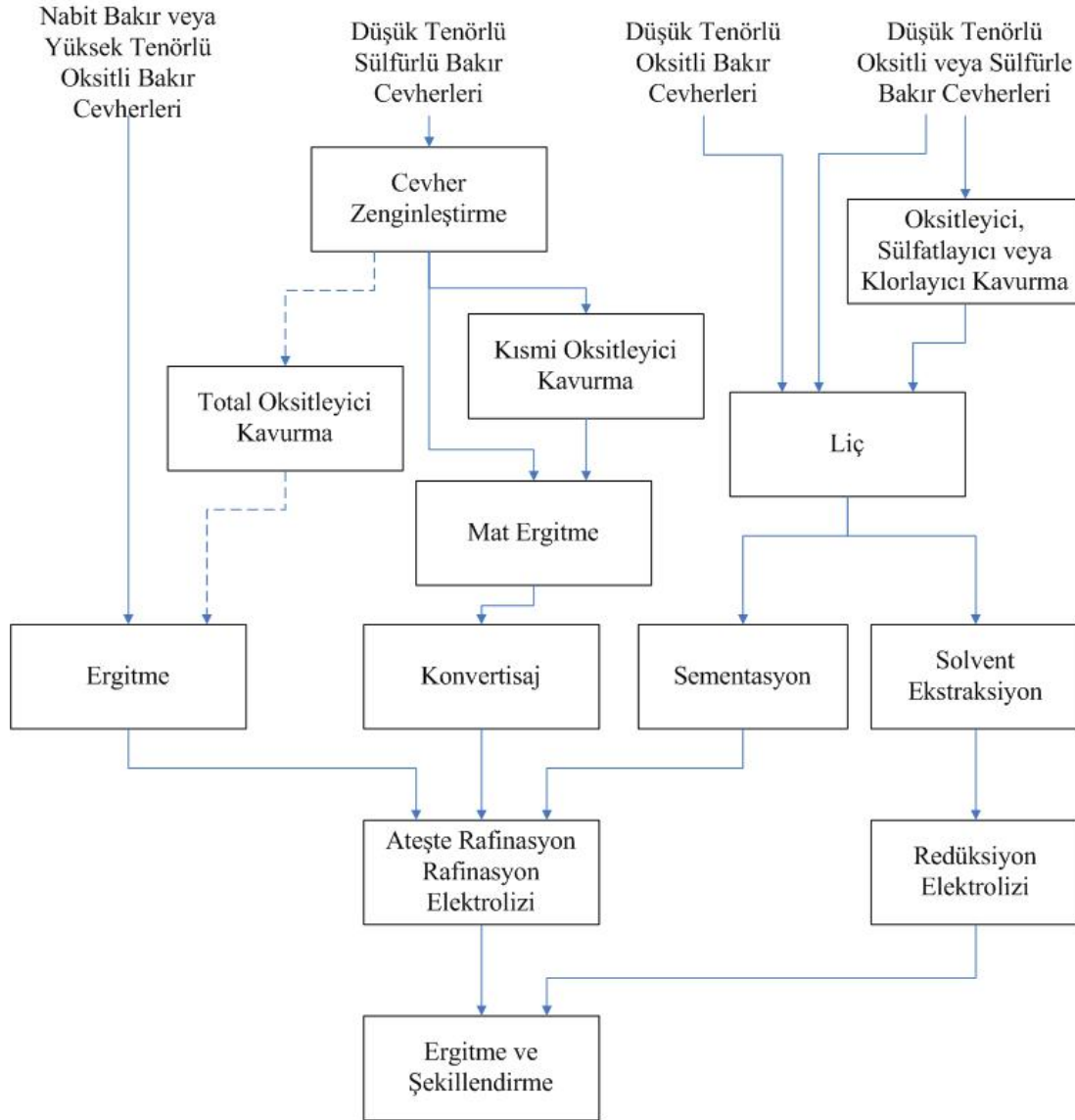
Türkiye’deki görünür maden yatakları, ağırlıklı olarak Orta ve Doğu Karadeniz, Batı Anadolu ve Güneydoğu Anadolu’da bulunmaktadır. Bunların haricinde daha düşük tenörlü ve rezervli bakır cevherlerinin Türkiye’nin birçok bölgesinde görülmektedir. Şekil 2.5’de, Türkiye’nin görünür bakır maden yatakları gösterilmektedir.

Türkiye’de ilk olarak 1937 yılında Kuvarshan Bakır İşletmesi tarafından üretim gerçekleştirilmiştir. Hemen sonra, Etibank tarafından işletilen Ergani Bakır İşletmesi devreye girmiş ve üretim gerçekleştirilmiştir. Günümüzde dört tane ana bakır maden yatağı vardır. Bunlar sırasıyla Murgul, Küre, Çayeli ve Ergani Bakır Madenleridir.

1990’lı yılların sonlarına kadar Etibank tarafından işletilen Türkiye bakır maden yatakları ve işletmeleri özelleştirme süreci ile birçok parçaya bölünerek eski gücünü yitirmiştir. Devlet tarafından yeterince desteklenemeyen sektör, kamudan boşalan yeri yeterince dolduramamış ve maalesef günümüzde ülkemiz, daha çok bakır ithal eder duruma gelmiştir [18].

2.2 Bakır Üretimi

Bakır üretiminde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin seçilimi, kullanılan cevherin özelliklerine göre farklılık gösterir. Pirometalurjik yöntemler, sülfürlü, oksitli ve de nabit bakır cevherleri için kullanılabilirken, düşük tenörlü oksitli bakır cevherleri için hidrometalurjik prosesler tercih edilir. Bunların dışında, elektrometalurji metodları, genelde bütün yöntemlerin son kademesi olarak kullanılır. Böylece, elde edilen ürün katot bakırdır ve yüksek safiyettedir. Şekil 2.6’da genel anlamda bakır üretim prosesleri özetlenmiştir [1,3].



Şekil 2.6 : Bakır üretim şeması [1].

2.2.1 Pirometalurjik üretim yöntemleri

Hidrometalurjik yöntemler, gün geçtikçe önem kazansa da, halen en çok tercih edilen bakır üretim yöntemleri pirometalurjiktir. Dünya bakır üretiminin yaklaşık % 80'i pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Genel anlamda, flotasyon, ergitme, konvertisaj ve elektrorafinasyon gibi methodlar içermektedir. Pirometalurjik bakır üretim kademeleri Şekil 2.7'de verilmiştir [19].

Sülfürlü Cevher (% 1 Cu)

Kırma ve Öğütme

Flotasyon

% 20 – 30 Konsantre Cu

Mat Ergitme

% 50 – 70 Cu

Konvertisaj

Blister Cu (% 99)

Ateşte Rafinasyon

Anot (% 99,5 Cu)

Elektrorefinasyon

Katot

Ergitme

Saf Cu

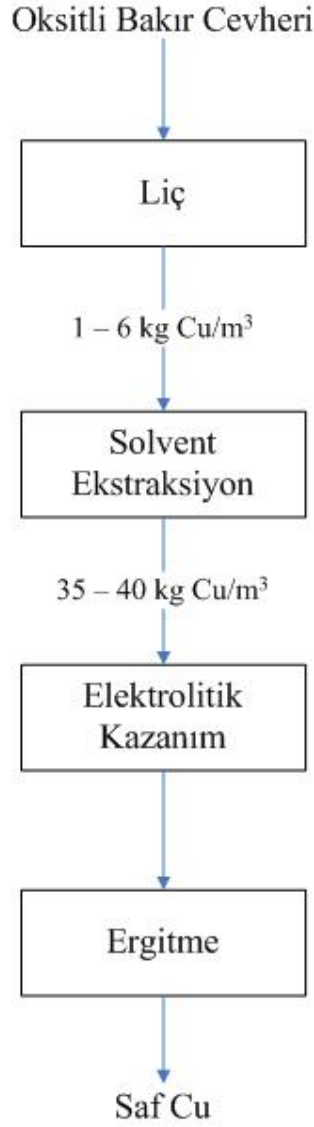
Şekil 2.7 : Pirometalurjik bakır üretim diyagramı.

2.2.2 Hidrometalurjik üretim yöntemleri

Başlangıçta dünya bakır üretiminin çok az bir kısmı hidrometalurjik yöntemlerle yapılıyordu, fakat muhtelif nedenlerden ötürü hidrometalurjik yöntemler, günümüzde daha sık kullanılır oldular [3]. Öncelikle, sülfürlü bakır cevherlerinin nitel ve nicel olarak azalması, oksitli bakır cevherlerinin önemini arttırmıştır. Cevherlerin tenörleri düştükçe içerdikleri gang mineral konsantrasyonu artmakta ve pirometalurjik proseslerde kullanılan termal enerjinin büyük bir kısmı artan bu gang mineralleri ile boşa harcanmaktadır [20]. Bunun dışında, oksitli bakır cevherlerinin pirometalurjik yöntemlerle işlenebilmeleri çeşitli teknik sebeplerden ötürü mümkün değildir. Hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimi için gerekli olan bazı kimyasal maddelerin çok ucuza elde edilebiliyor olması hidrometalurjik yöntemleri cazip kılmaktadır. Ayrıca, hidrometalurjik bakır üretim tesislerinin cevherin çıktığı yerde kolayca kurulabiliyor olması, artan nakliyat fiyatları ile birlikte düşünüldüğünde, bir başka önemli unsurdur. Bahsi geçen hidrometalurjik tesislerin ön yatırımları da pirometalurjik tesislere göre düşüktür. Bütün bu unsurların dışında, unutulmaması gereken bir başka neden de, gittikçe artan çevre kirliliği, hidrometalurjik yöntemlere olan ilgiyi her geçen gün biraz daha arttırmaktadır [1,21].

Günümüzde genel olarak, hidrometalurjik yöntemlerle bakır kazanımı üç aşamada gerçekleştirilmektedir: Liç, solvent-ekstraksiyon ve elektrolitik kazanım. Bergh ve arkadaşları, 2000 yılında yayımladıkları çalışmada liç, solvent ekstraksiyon ve elektrolitik kazanım kademelerini içeren üretim prosesi hakkında ciddi teknik bilgi eksikliğine dikkat çekmişlerdir [22]. Aradan geçen 10 yıllık zaman içerisinde yapılan araştırmalar sayesinde bu prosesin endüstride kullanımı artabilmiştir. Hidrometalurjik bakır üretim kademeleri Şekil 2.8’de verilmiştir. Bunların dışında sementasyon gibi yöntemler de kullanılmaktadır. 2000’li yıllarda, yılda yaklaşık olarak 2,5 milyon ton metalik bakır, hidrometalurjik yöntemlerle üretilmektedir [19].

Ayrıca, hidrometalurjik bakır üretimi ile ilgili bazı araştırmalarda proses içerisindeki kademelerin azaltılması amaçlanmaktadır. Sabba ve Akretche’nin, 2005 yılında yaptıkları çalışma, bu konuya güzel bir örnek teşkil etmektedir [23].



Şekil 2.8 : Hidrometalurjik bakır üretim diyagramı.

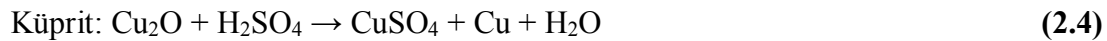
2.2.2.1 Liç

Hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretiminin, kırma ve öğütme aşamalarından sonra ilk prosesi liç metodudur. Genel anlamda, oksitli bakır cevherleri içerisinde bulunan bakırın çözeltiliye alınma işlemidir. Liç reaktifi olarak en çok tercih edilen kimyasal sülfürik asittir. Bazı durumlarda amonyak da kullanılabilir. Liç reaktifinin seçimi aşağıdaki etkenlere göre farklılık gösterebilir [21]:

- Liç işlemine tabi tutulacak cevherin kimyasal ve fiziksel karakteri.
- Kullanılacak reaktifin maliyeti.
- Kullanılacak reaktifin korozyon yapabilme özelliği.
- Çözeltiliye alınması istenen elemente karşı reaktifin seçici olma özelliği.

Sülfürik asitin en çok tercih edilen liç reaktifi olduğunu görmüştük. Sülfürik asit en ucuz asit olma özelliği ile kullanışı dolayısıyla ortaya çıkan korozyon sorunlarının az olması, onu tercih edilen bir liç kimyasalı yapmaktadır.

Bazı oksitli bakır minerallerinin sülfürik asit yardımı ile çözeltiye geçmesi esnasında oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [21]:



Endüstride en çok uygulama alanı bulan liç türü yığm liçidir.

2.2.2.1.1 Yığm liçi (Heap leaching)

Genel anlamda yığm liçi, yığm haline getirilmiş bakır cevherlerinin üzerine $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ çözeltisi akıtılarak yapılır. Atmosferik basınçta yapılabilen bu yöntem ile yığınlar halinde bulunan oksitli minerallerin içinde bulunan bakır çözeltiye geçer. Yığm liçi yapan bir tesisin görünümü Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 : Endüstriyel boyutta yığm liçi yapan bir tesis [24].

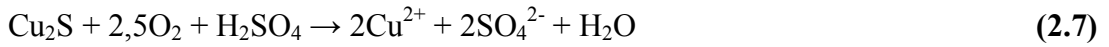
2.2.2.1.2 Yığın liçinin kimyası

Yığın liğinde, oksitli bakır mineralleri $H_2SO_4 - H_2O$ çözeltisi ile liçe girer ve aşağıdaki reaksiyon oluşur:



Endüstride çok yeri olmasa da, sülfürlü bakır minerallerinin de sülfürik asit ile liçi mümkündür, fakat bu işlem bir oksidanın yardımı ile gerçekleştirilebilmektedir.

Sülfürlü bakır minerallerinin liç işlemi oksitlilere göre yavaş olduğu için, bakteriler oksidant olarak kullanılır ve aşağıdaki reaksiyon oluşur:



Endüstriyel anlamda yığın liçi yapabilmek için aşağıdaki ayrıntılar önemlidir [19]:

- Yığılan cevher üzerinde liç işlemine uygun düzlüklerin oluşturulması.
- Yığınların üzerine $H_2SO_4 - H_2O$ çözeltisinin akıtılması için genellikle polimerden yapılan bir boru sisteminin geliştirilmesi.
- Akıtılan çözeltinin engelsiz bir şekilde yukarıdan aşağıya doğru akması için gereken ortamın sağlanması.
- Yığınların altına, bakır iyonlarının geçtiği çözeltinin rahat toplanabilmesi için eğimli bir platformun tasarımı.
- Altta toplanan çözeltinin, yığının yakınlarında inşa edilecek bir tankta toplanması için gerekli sistemin kurulması.
- Tankta toplanan bakır iyonlu çözeltinin solvent ekstraksiyon ve daha sonra elektrolitik kazanım işlemlerine gönderilmesi için hazırlanacak bir sistemin varlığı.
- Elektrolitik kazanımdan arda kalan asitli çözeltinin tekrar tekrar kullanılabilmesine olanak sağlayacak bir sistemin varlığı.

Endüstride çok sık rastlanılmasa da yığın liçi dışında birkaç farklı liç yöntemi de kullanılmaktadır.

2.2.2.1.3 Yerinde liç

Yerinde liç tekniği (in-situ leaching), genellikle nakliye giderlerini karşılayamayacak kadar düşük tenörlü bakır cevherlerinde tercih edilir. Cevher, kendi yerinde

parçalanır ve liç işlemine tabi tutulur. Cevher yatağının geçirgen olmayan bir tabaka ile çevrelenmiş olması şarttır. Bu tabaka sayesinde, liç esnasında kullanılan çözelti sistem içerisinde tutularak uzun süreler boyunca kullanımı sağlanır. Ayrıca, bu tabaka sayesinde, kullanılan reaktif maddenin yeraltı sularına karışması engellenir [21].

2.2.2.1.4 Süzme liçi

Süzme liçi yönteminde (percolation or vat leaching), tabanı geçirimli malzeme ile kaplı tanklar kullanılır. Bu tanklar ile birlikte ters aklım sistemi uygulanarak bakır dışında altın ve uranyumun da liç işlemi gerçekleştirilir. Çözelti, tankların üstlerinden verilir ve tankların tabanındaki geçirimli malzeme filtre işlemi görür. [1,21].

2.2.2.2 Sementasyon

Genel anlamda, belirli bir metalin iyonlarını içeren sulu çözeltiden, dışarıdan başka bir metal eklenerek çözelti metalini çöktürmeye sementasyon, bir başka ifade ile metalle çöktürme denir. Sementasyon, ekstraktif metalurjide çok geniş uygulama alanı olan bir işlemdir.

Bir metal yardımıyla diğer bir metalin sulu çözeltisinde redüklenmesi aşağıdaki genel reaksiyon ile gösterilebilir:



Standart şartlarda elektron motor kuvvet (EMK) dizisinde oksidasyon potansiyeli daha pozitif olan bir metal daha soy olduğu için dizide kendisinden daha negatif oksidasyon potansiyeline sahip başka bir metal ile redüklenebilmektedir. Bazı metallerin standart oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2.5’de verilmiştir [25].

Bakır sementasyonunda genellikle demir tercih edilir. Çinko ile bakır çöktürülmesi de kullanım alanı bulmaktadır, fakat gerek çinkonun demire göre yüksek fiyatı, gerekse sementasyon sonrası elde edilen çinko iyonu içeren çözeltilerin farklı kullanım alanları olması bakımından demir tercih edilen redükleyicidir. Bakırın demir ile sementasyonu aşağıdaki farklı standart redüksiyon potansiyelleri oluşturan reaksiyonlar ile gerçekleştirilmektedir [26].

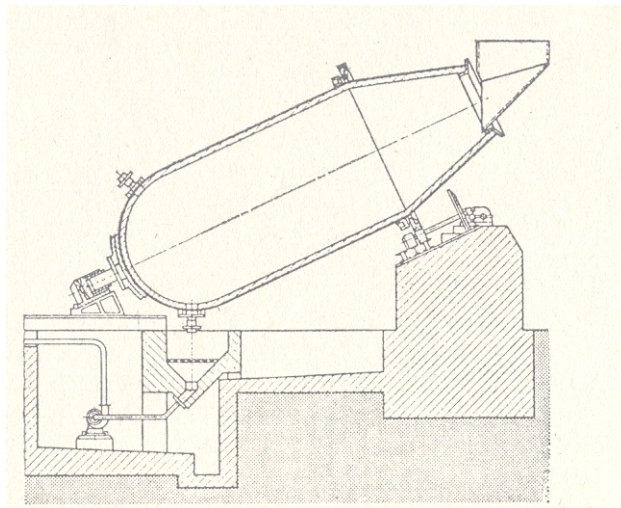
Çizelge 2.5 : Bazı metallerin standart oksidasyon potansiyelleri.

Element	Potansiyel, Volt
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	+ 1,45
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pt}$	+ 1,2
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pd}$	+ 0,92
$\text{Ag}^{+} + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Rh}$	+ 0,7
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,34
$2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	- 0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}$	- 0,28
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$	- 0,4
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	- 1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$	- 2,37



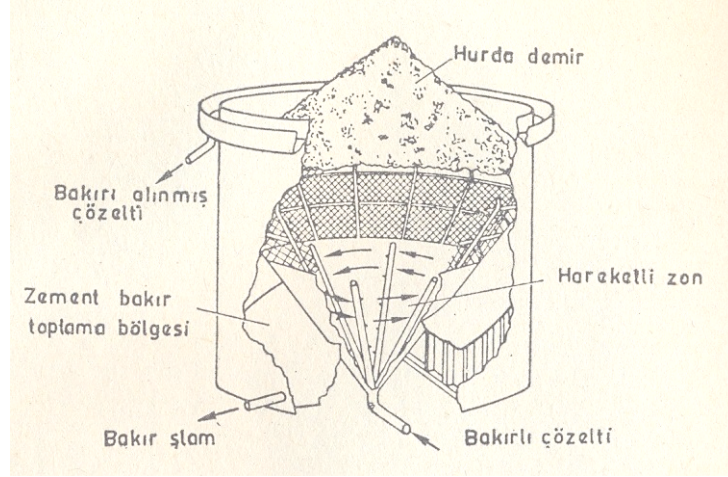
Sementasyon işlemi sonrası elde edilen bakırın safiyeti genellikle % 60 ile % 90 arasında değişmektedir. Bundan dolayıdır ki, daha sonrasına pirometalurjik bir işlem prosese dahil edilir. Teorik olarak her 1 kg bakır üretimi için 0,88 kg demir kullanılması gereklidir. Praktikte ise kullanılan demirin miktarı 1 ila 4 kg arasında değişebilmektedir [25]. Stefanowicz ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, bakır atık çözeltilerinden demir talaş parçaları kullanılarak sementasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 15 ila 30 dakika süren deneylerde % 99'dan fazla bakır kazanım verimi elde edilmiştir [27].

Endüstriyel uygulamalara bakıldığında, çeşitli sementasyon ünitelerinin kullanıldığı bilinmektedir. Örnek vermek gerekirse, eğik tambur tipi cihazlar sıkça kullanılmaktadır. Bu cihazlarda, hurda demir üzerinden bakırlı çözeltili geçirilmekte ve tamburun döndürülmesi ile karıştırma yapılmaktadır. Bu tarz cihazlarda ortalama 50 m³'lük tamburlarda yaklaşık 900 kilogram bakır çökeleği elde edilmektedir. Şekil 2.10'da eğik tambur tipi bir cihazın şekli görülmektedir [25].



Şekil 2.10 : Tambur tipi sementasyon cihazı [25].

Eğik kambur tipi cihazlardan sonra geliştirilen bir başka sistemde ise koni biçiminde sementasyon tankları kullanılmaktadır. Bu sistemde, aşağıdan pompa ile gönderilen çözelti koni içinde yukarı doğru çıkarken demir hurdalarla temas ederek bakır çökmekte, bakırı alınmış çözelti ise koninin üst tarafından alınmaktadır. Koni biçimindeki bir cihazın görünümü Şekil 2.11’de verilmiştir [25].



Şekil 2.11 : Koni tipi sementasyon cihazı [25].

2.2.2.3 Solvent ekstraksiyon

Liç uygulamasından sonra elde edilen çözelti içerisindeki bakır konsantrasyonu, elektrolitik kazanım için yetersiz kalmaktadır. Liç işleminden sonra elde edilen çözeltilerin bakır konsantrasyonları genellikle 1 g/l ile 6 g/l arasında bir değerde olmaktadır. Bununla birlikte bir başka nokta ise, liç sonrası elde edilen çözeltilerdeki empüritelerin varlığıdır. Genelleme yapılacak olursa, liç sonrası çözeltilerde 1 ila 10 kg/m³ demir bulunması yüksek bir olasılıktır. Demir dışında, başka empüritelerin de çözeltiye geçmeleri, kullanılan cevherin kimyasal birleşimini doğrultusunda, kaçınılmazdır.

Elektrolitik kazanım ile bakır üretimi için prosesde kullanılacak çözeltinin bakır konsantrasyonu en az 35 g/l olmalı ve empüritelerden de arınmış olmalıdır. Bahsi geçen bu iki problemi aşabilmek için, solvent ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Amores ve arkadaşlarının MOC 45 ticari ismi ile bilinen kimyasal organiği ile yaptıkları çalışmada işaret ettiği gibi, 1960’lı yılların sonlarına doğru solvent

ekstraksiyon prosesinin kullanımı başlamış [28], ve günümüzün endüstrisinde de geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur [1,21].

2.2.2.3.1 Solvent ekstraksiyon kademeleri

Solvent ekstraksiyon yöntemi genel anlamda iki ana kademedен oluşmuştur; yükleme ve sıyırma. Bu iki kademe ile birlikte bütün prosesin ana basamakları şöyledir:

- Bakır iyonları içeren liç çözeltisi ($1 - 6 \text{ kg Cu}^{++}/\text{m}^3$, $0,5 - 5 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$) ile proses için kullanılacak organik fazın temasının sağlanması ve bakır iyonlarının organik faza geçirilmesi.
- Yerçekimi kuvveti kullanarak iki ayrı fazın birbirinden ayrılması.
- Teorik olarak çözeltideki bütün bakır iyonlarının organik faza geçmesi imkansız olduğundan, düşük bakır konsantrasyonlu çözeltinin geri liç prosesine yollanması.
- Bakır iyonlarının yüklendiği organik faz ile yeni hazırlanan taze ve yüksek asit konsantrasyonlu ($170-200 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$) çözeltinin temasının sağlanması ve bakır iyonlarının yeni çözeltiye geçirilmesi.
- Yerçekimi kullanılarak iki ayrı fazın tekrar birbirlerinden ayrılması.
- Teorik olarak organik fazdaki bütün bakır iyonlarının yeni çözeltiye geçmesi mümkün olmadığından, düşük bakır konsantrasyonlu organik fazın tekrar liç işlemi için proses içerisinde kullanılması.
- En sonunda elde edilen yüksek bakır konsantrasyonlu ve empüritelere arınmış çözeltinin elektroliz işlemine yollanarak katot bakır elde edilmesi [19].

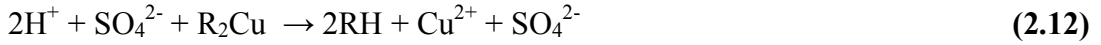
2.2.2.3.2 Solvent ekstraksiyonun kimyası

Solvent ekstraksiyon prosesinde bakır iyonları, liç sonrası elde edilen çözeltiden organik faza aşağıdaki kimyasal reaksiyon ile geçmektedir:



Bu reaksiyon ile birlikte bakır iyonları organik faza geçmiş olur, böylece yükleme işlemi tamamlanır. Yerçekimi kuvvetini kullanarak iki faz ayrılır ve yüklenmiş olan organik faz, tekrar mixer – settlere gönderilir. Yeni hazırlanmış yüksek asit

konsantrasyonlu çözelti ile temas ettirilir. Aşağıdaki reaksiyon, bu sıyırma denilen işlem esnasında gerçekleşir [19]:



2.2.2.3.3 Solvent ekstraksiyonda kullanılan organiklerin özellikleri

Endüstride kullanılan birçok farklı çeşit ve marka organik kimyasalı mevcuttur. Bahsi geçen kimyasallar, solvent ekstraksiyon prosesinde kullanılması için akışkanlıkları yüksek olan ve $CuSO_4-H_2SO_4-H_2O$ içeren çözeltiler ile karışmayan özelliktedirler. Yükleme ve sıyırma kademeleri esnasında kararlılıklarını korudukları için tekrar tekrar kullanılabilirler.

Solvent ekstraksiyon prosesi için geliştirilmiş organik kimyasallar, her zaman belirli bir oranda seyreltilerek kullanılır. Bunun sebebi, seyreltilmemiş organiklerin aşırı viskoz olmaları ve bu yüzden özellikle fazların ayırımına uygun olmamalarıdır [20,21].

Solvent ekstraksiyon prosesinde kullanılan kimyasal organiklerin bir başka özelliği de selektif olmalarıdır. Örnek vermek gerekirse, B. Ramachandra Reddy ve D. Neela Priya, 2004 yılında yaptıkları bir araştırmada LIX 84 I organik kimyasalı kullanarak solvent ekstraksiyon yöntemi ile bakır, nikel ve çinkoyu selektif olarak ayırmışlardır [29].

Solvent ekstraksiyon için kullanılan organiklerin geliştirilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte üretilen yeni organiklerin verimleri de gelişim göstermektedir. Örnek vermek gerekirse, Panigrahi ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları çalışmada, LIX 84 I ile yeni geliştirilen LIX 622 N organik kimyasalları karşılaştırılmıştır. LIX 622N kimyasalının, LIX 84 I'ya kıyasla daha iyi sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir [30].

2.2.2.4 Elektrolitik kazanım

Liç işlemi ile çözeltiye alınan bakır iyonları, daha sonra solvent ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilerek elektrolitik kazanıma hazır hale getirilir. Çok genel anlamda elektrolitik kazanım için gerekli olanlar şöyle sıralanabilir:

- Daldırılmış bir metal katot, ve tepkimeye girmeyecek yapıda bir anot.
- Anot ve katot arasında uygulanacak bir elektrik potansiyeli.

- Metalik bakırın, katotu kaplamasının sağlanması.

Endüstriyel kullanımlarda kurşun anot tercih edilir. Katot olarak da paslanmaz çelik kullanılır. Belli bir süre beklendikten sonra, paslanmaz çelik katot üzerindeki bakır sıyrılarak proses tamamlanmış olur. Her yıl, yaklaşık olarak 2,5 ton bakır, elektrolitik kazanım ile üretilir.

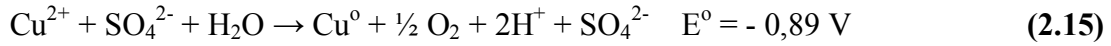
Elektrolitik kazanımda oluşan katot reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Elektrolitik kazanımda oluşan anot reaksiyon da şöyledir:



Bu iki reaksiyonu birleştirdiğimizde ortaya çıkan genel elektrolitik kazanım reaksiyonu ise şöyledir:



Elektrolitik kazanım prosesi sonucunda ortaya çıkan ürünler şöyledir:

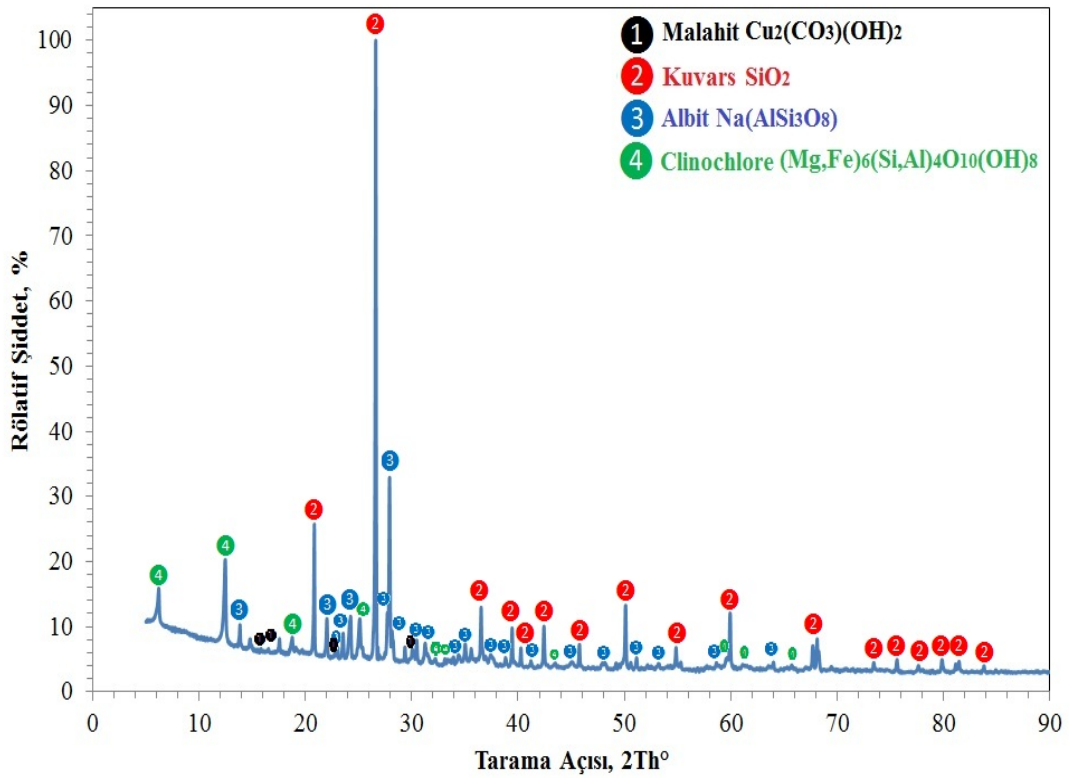
- Katot üzerinde toplanan saf bakır.
- Anotta oluşan oksijen gazı.
- Çözelti içerisinde tazelenmiş sülfürik asit.

Katot üzerinde toplanan bakır sıyrıldıktan sonra yıkanır ve kullanıma hazır hale getirilir. Oluşan oksijen gazı atmosfere salınır ve son olarak tazelenmiş asitli çözelti daha önceki proseslerde kullanılmak üzere toplanarak geri gönderilir [19,21].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddeler

Yapılan deneylerde, Elazığ-Palu bölgesine ait oksitli bakır cevherleri kullanılmıştır. Kullanılan cevhere ait XRD (X-Işınları difraksiyon spektrometresi) analizi Şekil 3.1’de, AAS (Atomik absorpsiyon spektrometresi), ICP (İndüktif kuplajlı plazma spektrometresi) ve XRF (X-Işınları floresans spektrometresi) ile elde edilmiş kantitatif analiz sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Deneylerde kullanılan oksitli bakır cevherlerinin XRD (X-Işınları difraksiyon spektrometresi) paterni.

Ön hazırlama işlemlerinden sonraki elek analizi sonuçları Çizelge 3.2’de, elek analizinden yola çıkarak elde edilen elek altı eğrisi Şekil 3.2’de ve ortalama tane boyutu analizi Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Yapılan sementasyon deneylerinde sementatör olarak MERCK kalite demir tozu kullanılmıştır.

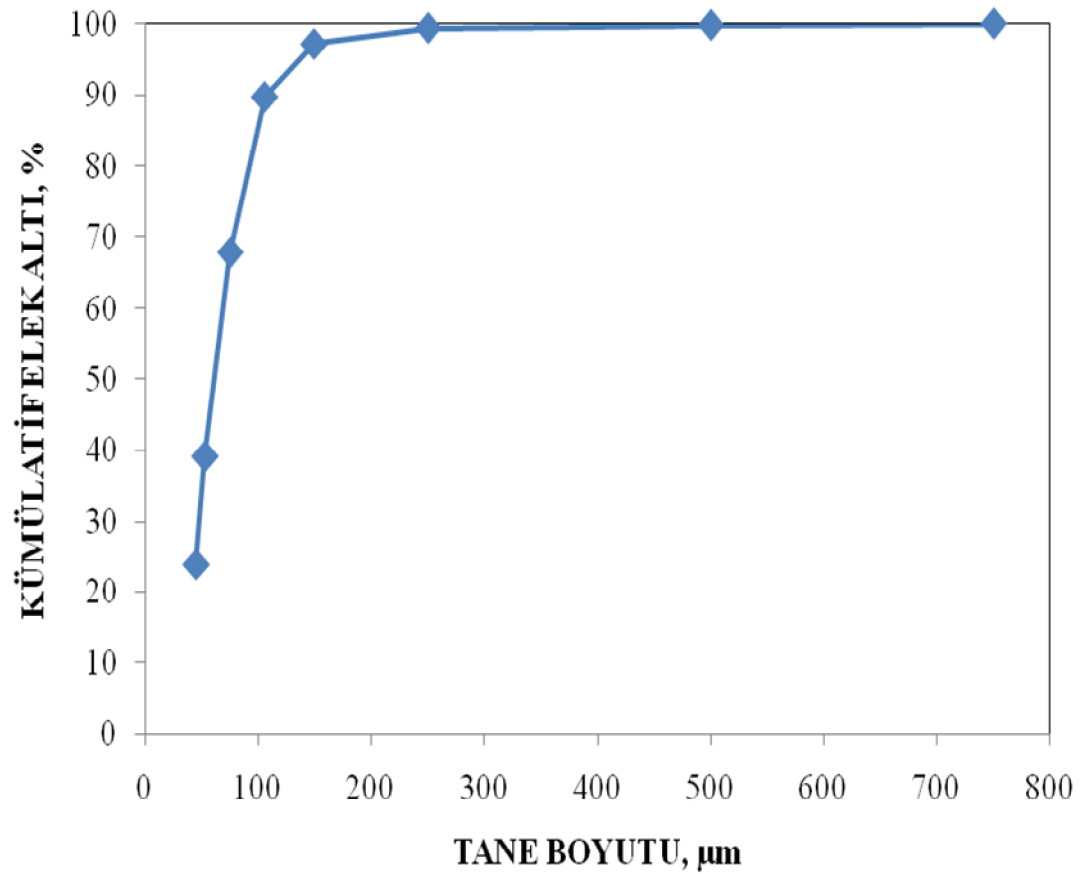
Yapılan solvent ekstraksiyon deneylerinde, Metal – Kim Metalurji ve Kimya Tarım San. Tic. Ltd. Şti. firmasından alınan LIX 84 I kodlu, kerosen ile % 20 oranında seyreltilmiş organik kimyasal maddesi kullanılmıştır. Yapılan deneylerde MERCK kalite sülfürik asit kimyasalı kullanılmıştır.

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

Bileşen	Miktar (%)
Cu	4,35
Zn	0,008
Bi	Limit Altı
Fe	6,43
Pb	0,026
Ag	0,0087
Au	0,0003
Sb	Limit Altı
As	Limit Altı
Ca	0,2553
Mg	1,67
S	0,192
SiO ₂	55,7

Çizelge 3.2 : Kırma ve öğütme sonrası oksitli bakır cevherinin elek analizi.

Elek Açıklığı, mesh	Elek Açıklığı, μm	Miktar, %	Σ Elek Üstü, %	Σ Elek Altı, %
+35	+500	0,2	0,2	100
-35 +60	-500+250	0,4	0,6	99,8
-60 +100	-250+150	2,2	2,8	99,4
-100 +140	-150+106	7,4	10,2	97,2
-140 +200	-106+75	22	32,2	89,8
-200 +270	-75+53	28,7	60,9	67,8
-270 +325	-53+45	15,2	76,1	39,1
-325	-45	23,9	100	23,9



Şekil 3.2 : Elek altı eğrisi.

Çizelge 3.3 : Ortalama tane boyutu analizi.

Elek Açıklığı, mesh	Elek Açıklığı, µm	Ortalama Tane Boyutu, X, µm	Miktar, M, %	X·M
+35	+500	750	0,2	150
-35 +60	- 500+250	375	0,4	150
-60 +100	- 250+150	200	2,2	440
-100 +140	- 150+106	128	7,4	947,2
-140 +200	-106+75	90,5	22	1991
-200 +270	-75+53	64	28,7	1836,8
-270 +325	-53+45	49	15,2	744,8
-325	-45	37,5	23,9	896,25

$$X_{wm} = \sum(X \cdot M) / \sum M \quad (3.1)$$

$$X_{wm} = 7156,05/100 = 71,56 \mu m \quad (3.2)$$

X_{wm} : Tüm hammaddenin ortalama tane boyutu

X : Belirli bir elek aralığındaki hammaddenin ortalama tane boyutu

M : Belirli bir elek aralığındaki hammaddenin miktarı

3.2 Deneyisel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

Ön hazırlama işlemleri esnasında cevher sırasıyla, çeneli ve merdaneli kırıcı ve halkalı öğütücü kullanılarak uygun tane boyutuna indirilmiştir. Elek analizleri Octagon 200 marka, ro-tape tipi otomatik elek kullanılarak yapılmıştır.

Cevher karakterizasyonu ve liç sonrasında elde edilen keklerin analizi için; PANalytical, PW3040/60 model X-Işınları difraksiyon spektrometresi (XRD), Thermo SCIENTIFIC, Niton XL3t model X-ışınları floresans spektrometresi (XRF), liç, sementasyon ve solvent ekstraksiyon deneyleri sonrasında elde edilen çözeltilerin analizi için Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), JY, 138 ULTRACE model indüktif kuplajlı plazma spektrometresi (ICP) ve katı fazların kükürt analizi için ise Eltra model kükürt-karbon cihazı kullanılmıştır. Elde edilen liç

keklerinin kurutulmasında WTC Binder marka etüv, tartımlarında ise Sartorius marka beş-sıfır hassasiyetinde elektronik tartı kullanılmıştır. Solvent ekstraksiyon deneylerinde farklı fazların birbirleri ile karıştırılması için Jankle&Kunkel marka HS 500 model karıştırıcı kullanılmıştır.

3.3 Deneylerin Yapılışı

Palu/Elazığ bölgesi oksitli bakır cevherinin kullanıldığı bu çalışmada hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretiminin liç, sementasyon ve solvent ekstraksiyon gibi işlemlerin çeşitli parametrelerinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Alınan cevher örnekleri tane boyutu küçültüldükten sonra homojenize edilmiştir. Belirli bir tane boyutunun altına indirilen cevherden numuneler alınarak liç yöntemi için düzenek oluşturulmuş ve belirli parametreleri çalışmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Liç prosesi için optimizasyon gerçekleştirildikten sonra sementasyon işlemi ile çeşitli parametreler çalışılarak sement bakır elde edilmiş ve tespit edilen optimum koşullar ile elde edilen sement bakır ergitilerek yüksek safiyette bakır elde edilmiştir. Ayrıca, liç sonrası elde edilen çözeltinin elektrolitik kazanıma hazır hale gelmesi için solvent ekstraksiyon deneyleri yapılmış ve prosesinin optimizasyonunu amaçlanmıştır.

3.3.1 Ön hazırlıklar

Cevherin kırma işlemleri, İTÜ Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Pilot Tesisinde bulunan çeneli ve merdaneli kırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çeneli kırıcıdan sonra 16 mm.'ye düşürülen cevher tane boyutu, iki kez merdaneli kırıcıdan geçirilerek yaklaşık 2 mm.'ye indirilmiştir.



Şekil 3.3 : Öğütülmüş cevher numunesi.

Elde edilen cevher dörtleme yoluyla homojenize edilmiş ve daha sonra tane boyutunun daha da küçültülmesi amacıyla İTÜ, Kimya-Metalurji fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Üretim Laboratuvarlarında bulunan halkalı öğütücü ile öğütülmüştür. Kullanılan cevherin öğütülmüş ve deneye hazır hale getirilmiş hali yukarıdaki Şekil 3.3’de verilmiştir.

3.3.2 Liç deneyleri

Elek analizi sonuçlarından hareketle kullanılan cevherin ortalama tane boyutu 71,56 μm olarak belirlendikten ve elde edilen öğütülmüş cevherin homojenizasyonunun gerçekleştirilmesinden sonra liç deneylerine geçilmiştir.

Liç deneyleri 400 ml’lik beher içerisinde, mekanik karıştırıcı yardımı ile yapılmıştır. Deneylerde kullanılan cevher numuneleri etüvde kurutulmuş ve daha sonra desikatör içerisinde soğutulmuştur. Asit konsantrasyonu, çözündürme süresi, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi parametreler göz önüne alınarak yapılan liç deneylerinden sonra filtrasyon işlemi ile katı sıvı ayırımı yapılmıştır. Şekil 3.4’de, liç deneylerinde kullanılan düzenek görülmektedir.

Asit konsantrasyonu deneylerinin hangi değer aralığında yapılmasının saptanabilmesi için stokiometrik asit konsantrasyonu hesaplanmıştır. Cevherin bakır tenörü ve malahit mineralinin sülfürik asit ile reaksiyonu dikkate alınarak yapılan hesaplar sonucunda stokiometrik asit konsantrasyonu 0,15 M olarak belirlenmiştir. 20 g’lık cevher numuneleri sırasıyla 0,075M, 0,15M, 0,225M ve 0,3 M’lik sülfürik asit konsantrasyonuna sahip çözeltilerde liç işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneylerdeki sabit parametreler Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Asit konsantrasyonu deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	20 g
Sıcaklık	20 °C
Katı-Sıvı Oranı	1/5
Karıştırma Hızı	400 dev/dak.
Süre	60 dak.



Şekil 3.4 : Liç deney düzeneği.

Çözündürme süresi, bakır liçi prosesinin önemli parametrelerinden bir tanesidir. En verimli asit konsantrasyonunun belirlenmesinden sonra yapılan deneylerdeki sabit parametreler Çizelge 3.5’de verilmiştir. Malahit mineralinin sülfürik asit ile hızlı reaksiyon vermesi göz önünde tutularak 5 dakika ile 60 dakika aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5 : Çözündürme süresi deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	20 g
Sıcaklık	20 °C
Katı-Sıvı Oranı	1/5
Karıştırma Hızı	400 dev/dak.
Asit Konsantrasyonu	0,3M

Katı – sıvı oranı da incelenen parametreler arasındadır. Liç işleminde kullanılan cevher miktarı ile hazırlanan asitli çözeltinin hacminin oranı, liç prosesinin verimini

etkilemektedir. Katı – sıvı oranı deneylerinin sabit parametreleri Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Son olarak, karıştırma hızının bakır çözümlendirmesine etkisi araştırılmıştır. Mekanik karıştırıcının hızı sırasıyla 200 dev./dak. , 400 dev./dak. ve 600 dev./dak.’ya ayarlanarak liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerdeki sabit parametreler Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.6 : Katı – sıvı oranı deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	20 g
Sıcaklık	20 °C
Süre	60 dak.
Karıştırma Hızı	400 dev/dak.
Asit Konsantrasyonu	0,3M

Çizelge 3.7: Karıştırma hızı deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	20 g
Sıcaklık	20 °C
Süre	60 dak.
Katı – Sıvı Oranı	1/5
Asit Konsantrasyonu	0,3M

3.3.3 Sementasyon deneyleri

Liç deneylerinden sonra elde edilen 3,37 g/l bakır iyonu içeren çözelti ile sementasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 400 ml’lik beherler içerisinde, mekanik karıştırıcı yardımı ile yapılmıştır. Stokiometrik demir ilave miktarı ve süre çalışılan parametrelerdir. Çözeltinin bakır konsantrasyonu ve deneylerde kullanılan hacmi göz önünde tutularak yapılan hesaplarda stokiometrik demir ilave miktarı saptanmıştır. Bütün deneylerde 150 ml çözelti kullanılmış, böylece içerdiği bakır

iyonu miktarı sabit tutularak stokiometrik demir ilave miktarı % 100, % 150 ve % 200 değerlerinde çalışılmıştır. Üç farklı stokiometride yapılan deneylerin hepsinden sırasıyla 3, 6, 9, 12 ve 15. Dakikalarda 5 ml'lik pipet ile numune çekilerek AAS yöntemiyle çözeltide kalan bakır miktarı tespit edilerek süre parametresinin etkisi saptanmıştır. Sementasyon deneylerinin sabit parametreleri Çizelge 3.8'de verilmektedir.

Çizelge 3.8: Sementasyon deneyleri sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Çözelti Cu Konsantrasyonu	3,37 g/l
Çözelti Hacmi	150 ml
Karıştırma Hızı	400 dev./dak.
Sıcaklık	Oda Sıcaklığı

3.3.4 Solvent ekstraksiyon deneyleri

Liç deneylerinin optimum değerleri ile elde edilen çözelti kullanılarak solvent ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Deneyde, ticari adı LIX 84 I olan organik kimyasal madde kullanılmıştır. LIX 84 dışında, farklı kimyasal organikler de kullanılmaktadır. Örnek vermek gerekirse, Aminian ve Bazin'in 2000 yılında yaptıkları çalışmada organik kimyasal olarak LIX 984 kullanmışlardır [31]. Bununla birlikte, LIX 984'ü kullanılarak yapılan bir başka çalışma, Sridhar ve arkadaşları tarafından 2009 yılında gerçekleştirilmiştir [32]. Deneylerde karıştırılan fazların hacimsel boyutlarına göre, farklı büyüklüklerdeki ayırma hunileri kullanılmıştır. Reddy ve arkadaşları, 2006 yılında yaptıkları çalışmada kullandıkları LIX 84 ve LIX 873N ticari isimleri ile bilinen kimyasal organikleri 2 M HCl çözeltisi ile 3 kere tekrarlayarak temizlemişlerdir [33]. Bu çalışma referans alınarak, gerekli görüldüğü zamanlarda, organik fazın temizlenmesi için 2 M'lik sülfürik asit çözeltisi hazırlanmış ve her 1 birim hacim organik için 3 birim hacim çözelti kullanılarak temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Solvent ekstraksiyon deneylerinde ilk olarak organik solvent ile çözelti hacimlerinin oranı incelenmiştir. Organik solventin hacmi sabit tutularak çözeltinin hacmi her bir deneyde bir kat arttırılmıştır. Deney sonrasında elde edilen çözeltilerin AAS analizleri yapılmış ve böylece organik faza geçen bakır miktarı tespit edilmiştir.

Hacimlerin karşılaştırılmasını inceleyen iki ayrı deney serisi yapılmıştır. Farklı pH değerleri ile yapılan deneylerin sabit parametreleri Çizelge 3.9’da ve Çizelge 3.10’da verilmiştir.

Çizelge 3.9 : Hacim oranı deneylerinin sabit parametreleri (pH : 1,17).

Sabit Parametreler	Değer
Çalkalama Süresi	10 dak.
Çalkalama hızı	100 Hub/dak.
pH	1,17
Sıcaklık	25 °C

Çizelge 3.10 : Hacim oranı deneylerinin sabit parametreleri (pH : 2,00).

Sabit Parametreler	Değer
Çalkalama Süresi	10 dak.
Çalkalama hızı	100 Hub/dak.
pH	2,00
Sıcaklık	25 °C

Solvent ekstraksiyon deneylerinde ikinci parametre olarak pH değerleri incelenmiştir. Liç sonrası elde edilen çözeltinin pH değeri 1,17 olarak ölçülmüştür. Daha sonraki aşamalarda pH değerinin arttırılması için çözeltiliye belirli oranlarda saf su ile seyreltilmiş amonyak katılmıştır. Böylece pH 1,17 ile birlikte, pH 2,00 ve pH 2,25 değerleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı pH’lar ile yapılan deneylerdeki sabit parametreler Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.11 : pH deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Çalkalama Süresi	10 dak.
Çalkalama Hızı	100 Hub/dak.
Organik – Çözelti Hacim Oranı	1/1
Sıcaklık	25 °C

Solvent ekstraksiyon yöntemi için uygun pH değeri tespit edildikten sonra; liç, solvent ekstraksiyon ve elektrolitik kazanım proseslerini içerecek sürekli bir sisteme uygun olması amacı ile solvent ekstraksiyon yöntemindeki yükleme ve sıyırma kademelerinin kaç tane olacağı sorusu önem arz etmektedir. Yükleme ve sıyırma kademelerinin kaç tane olacağının karar verilmesi amacı ile McCabe-Thiele diyagramlarının çizilmesi gerekmektedir. Bu diyagramların çizilmesi için çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. Yükleme McCabe – Thiele diyagramı için pH değeri 2 olan ve çözündürme sonrasında elde edilen bakır iyonu içeren çözelti kullanılmıştır. Yeterince temizlenmiş LIX 84 I kimyasal organiği ile yapılan deneylerdeki çözelti/organik değerleri sırasıyla 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1, 4/1 ve 5/1'dir.

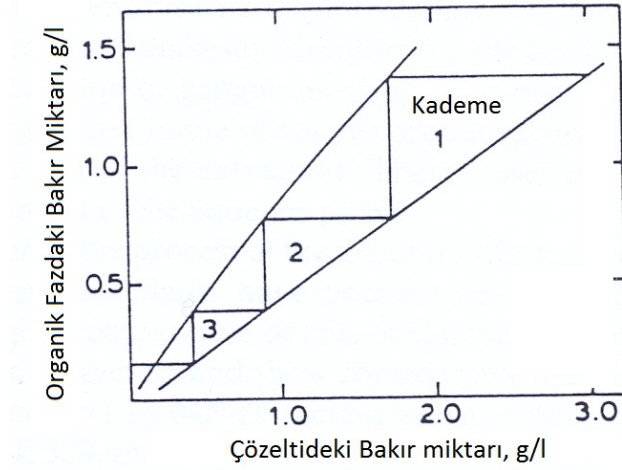
Sıyırma McCabe – Thiele diyagramının çizimi için gerçekleştirilen deneylerde ise çözelti/organik değerleri sırasıyla 5/1, 4/1, 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5'dir.

Miami'de bulunan Bluebird Mine firmasının 1968 yılında, LIX 64 kimyasalı kullanarak işlettiği bakır üretim sistemi, bu konuya güzel bir örnek teşkil etmektedir. Yığın liç, solvent ekstraksiyon ve elektrolitik kazanım yöntemleri ile süreklilik arz eden sistemin işleyiş şekli aşağıdaki Şekil 3.5'de görülmektedir.

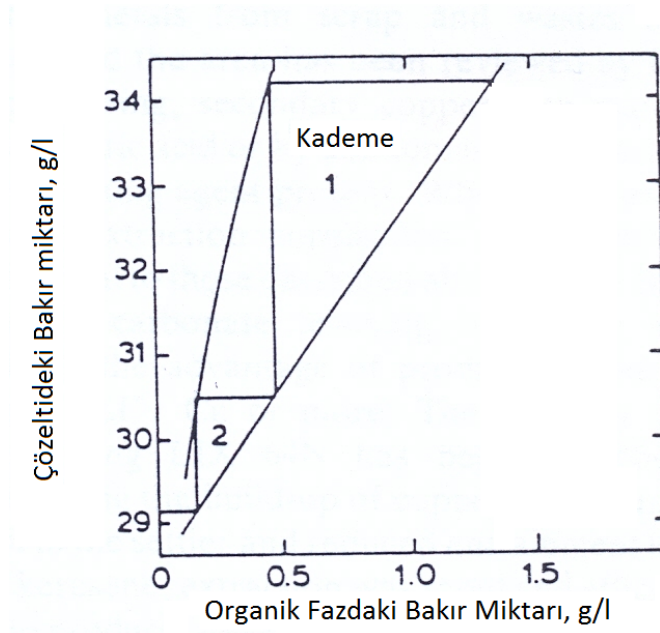


Şekil 3.5 : Bluebird firması tarafından bakır üretiminde kullanılan iş-akış diyagramı.

Bu sistemde, solvent ekstraksiyon yükleme prosesinin üç kademede, sıyırma prosesinin ise iki kademede yapıldığı gözlemlenmektedir. Bu kademelerin sayılarının belirlenmesi, firmanın çeşitli araştırma geliştirme çalışmalarından sonra ortaya çıkardığı yükleme ve sıyırma Mc Cabe – Thiele diyagramları sayesinde olmuştur. Şekil 3.6’da yükleme, Şekil 3.7’de sıyırma Mc Cabe – Thiele diyagramları görülmektedir [34].



Şekil 3.6 : Bluebird firmasına ait SX yükleme Mc Cabe-Thiele diyagramı.



Şekil 3.7 : Bluebird firmasına ait SX sıyırma Mc Cabe-Thiele diyagramı.

Daha sonraki aşamalarda, kullanılan organik kimyasalın kapasitesini belirlemek ve pH değerinin, organik fazın bakır iyonunu tutmasındaki etkisini incelemek üzere belirli hacim oranında ve farklı pH değerlerinde aynı organik faza üç kademeli yükleme yapılmış, yüklenen organik tek kademeli ve üç kademeli olmak üzere iki farklı şekilde sıyırma işlemine tabi tutulmuştur.

İlk seride, çözeltinin pH değeri 2,00 olarak sabitlenmiştir. Yapılan üç kademeli yüklemede organik solvent ile çözeltinin hacim oranı 1/1 olarak belirlenmiştir. Sıyırma kademesi için 3,2 M sülfürik asit içeren 25 ml hacminde taze bir çözelti hazırlanmış, 150 ml'lik doymuş organik ile tek kademede sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. Böylece sıyırma işlemindeki organik solvent ile çözeltinin hacim oranı 6/1 olmuştur.

İkinci seride, çözeltinin pH değeri 2,25 olarak sabitlenmiş ve tekrar 3 kademeli yükleme yapılmıştır. Organik solvent ile çözeltinin hacim oranı 1/1 olarak belirlenmiştir. Bu seferki sıyırma işleminde, organik solvent ile çözeltinin hacim oranının 2/1'e inmesi için, 150 ml hacimli doymuş organik üçe bölünmüş ve sıyırma işlemi üç kademeli olarak gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

4.1 Liç Deneyleri

Liç deneylerinde asit konsantrasyonu, çözündürme süresi, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı gibi parametreler incelenmiştir.

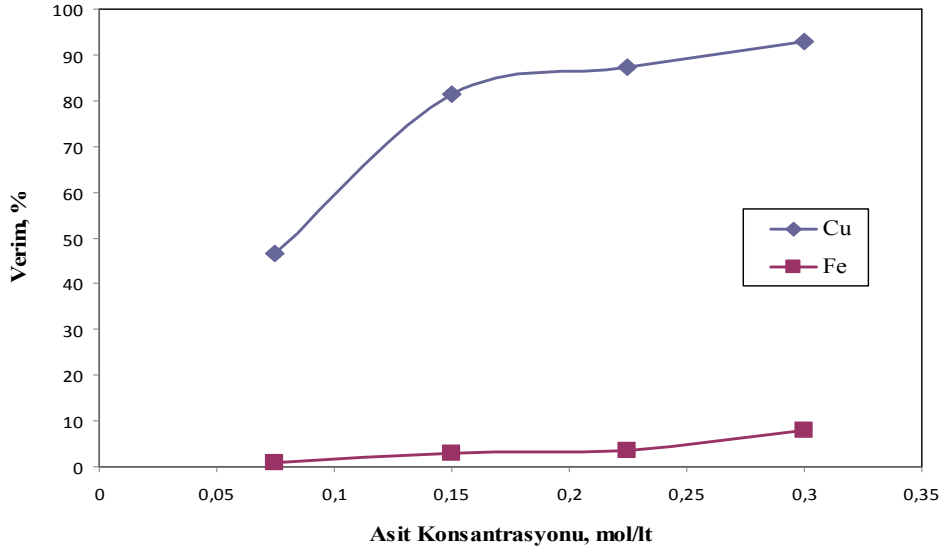
4.1.1 Asit konsantrasyonu deneyleri

Liç verimine asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerden önce, stokiometrik asit konsantrasyonu 0,15M olarak belirlenmiştir. Mekanik karıştırıcı yardımı ile 4 farklı asit konsantrasyonunda deney yapılmıştır. Sırasıyla 0,075M, 0,15M, 0,225M ve 0,3M'lik çözeltiler hazırlanmış, 20 g'lık cevher numuneleri etüv içerisinde 105°C'de 12 saat süresince kurutulduktan ve desikatörde soğutulduktan sonra liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözeltiye geçen bakır ve demir miktarı AAS yöntemi ile belirlenmiştir. Asit konsantrasyonu deneylerinin sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir.

Bakır için gerekli stokiometrik asit konsantrasyonunda yapılan liç deneyinin veriminin beklenenden az olmasının sebebi cevher içerisinde bulunan demir gibi safsızlıkların da çözeltiye geçmesidir. Bununla birlikte, yapılan deneylerin sonuçları göz önüne alındığında, asit konsantrasyonunun bakırın çözündürülmesi ile doğru orantılı bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir.

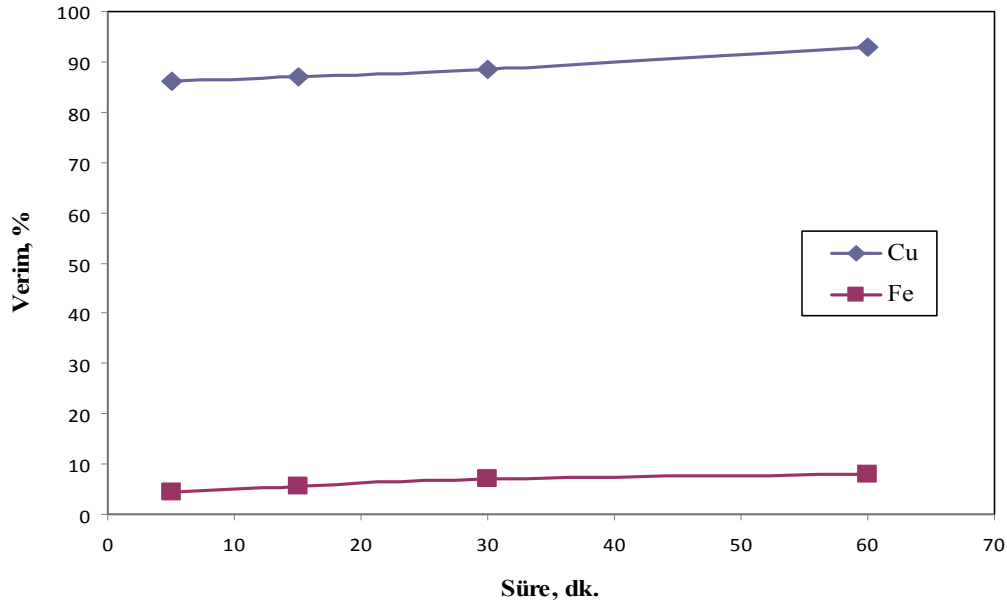
4.1.2 Çözündürme süresi deneyleri

Liç yönteminde, çözündürme süresi önemli bir parametredir. Malahit mineralinin sülfürik asit ile hızlı reaksiyona girdiği bilinmektedir. Bu bağlamda, 4 ayrı liç deneyi gerçekleştirilmiştir. Deneylerin hepsi oda sıcaklığında yapılmıştır. Sabit parametreler katı-sıvı oranı 1/5, karıştırma hızı 400 dev/dak ve 0,3M asit konsantrasyonudur. Sırasıyla 5 dakika, 15 dakika, 30 dakika ve 60 dakika süreleri boyunca yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Sulfurik asit konsantrasyonunun bakır ve demir çözündürme verimine etkisi.

Liç süresinin incelendiği çalışmalar doğrultusunda bakırın çözeltiliye çok kısa sürelerde geçtiği belirlenmiştir. 0,3 M asit konsantrasyonunda, 1/5 katı sıvı oranında ve 5 dakika süre ile gerçekleştirilen liç deneyi sonrasında çözeltiliye geçen bakır iyonu konsantrasyonunun % 86 (Şekil 4.2de ilk bakır iyonu değeri) olması bunun bir göstergesidir. Ancak verimin % 90'nın üzerine çıkarılması için 60 dakika gibi bir sürenin gerektiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte sürenin artması, cevher içerisinde bulunan empüritelere çözeltiliye daha yüksek oranlarda geçmesine neden olmaktadır.

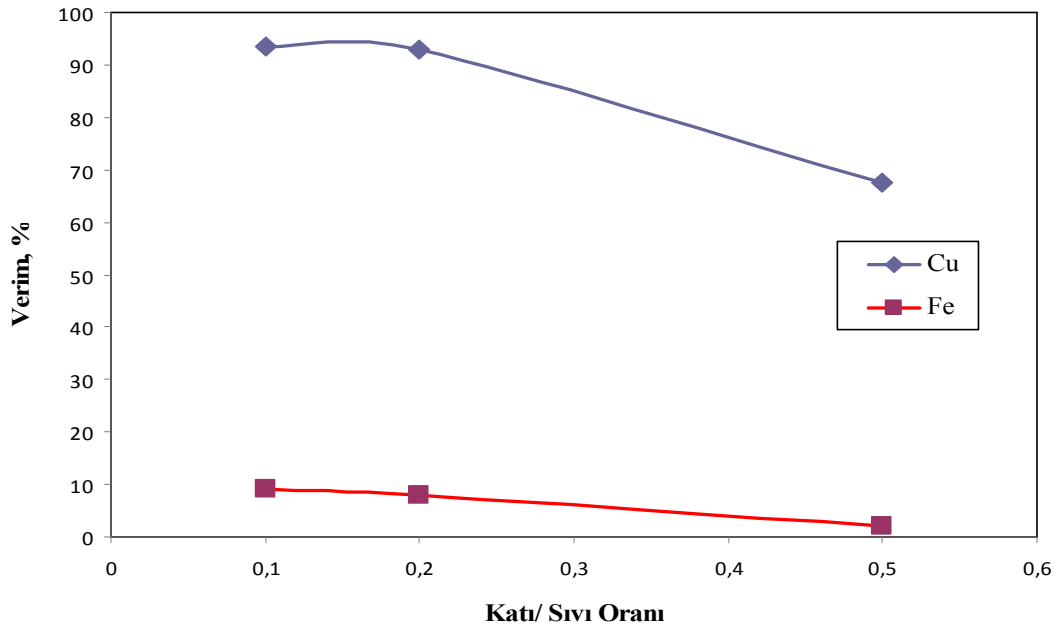


Şekil 4.2 : Sürenin bakır ve demir çözündürme verimine etkisi.

4.1.3 Katı - sıvı oranı deneyleri

Liç yönteminde cevher ile çözeltinin hacim oranı, verimi etkileyen parametrelerden bir tanesidir. Bu bağlamda 3 farklı katı-sıvı oranı ile deneyler yapılmıştır. Sırasıyla 1/2, 1/5 ve 1/10 katı-sıvı oranı ile yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.3’de verilmiştir.

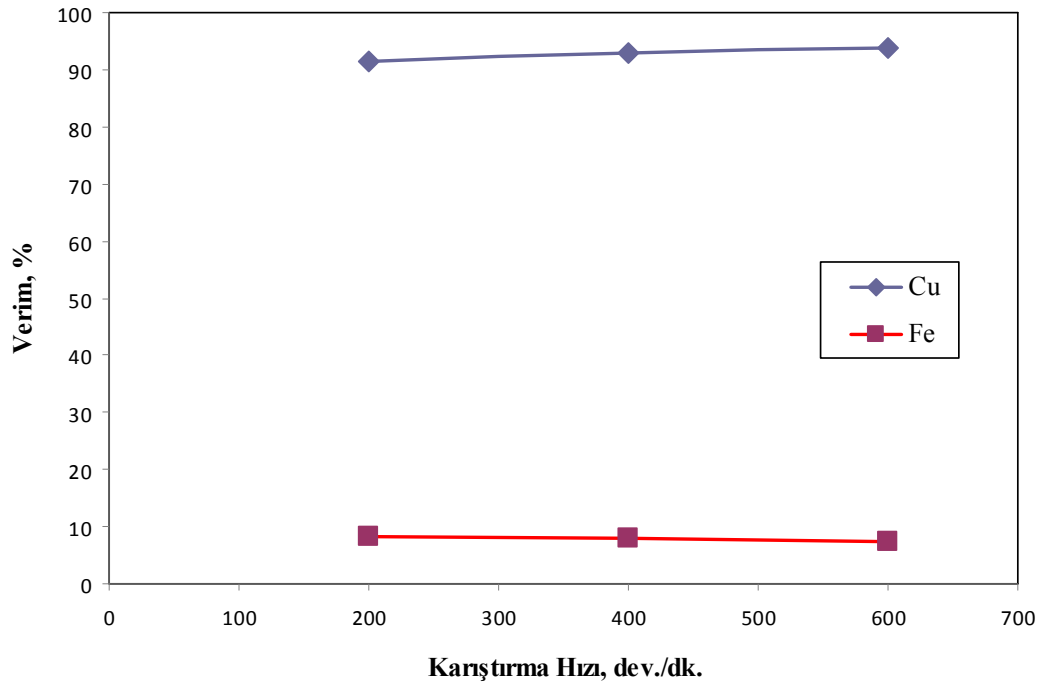
1/2 katı-sıvı oranında gerçekleştirilen deneyler sonucunda bakır iyonlarının çözeltiliye geçme oranı düşüktür. 1/5 katı – sıvı oranının ise % 90 ve üzeri bakır çözömlendirme verimlerine ulaşılmıştır. 1/5 oranından sonra, katı – sıvı oranının, bakır çözömlendirmesine etkisi çok azalmaktadır.



Şekil 4.3 : Katı-sıvı oranının bakır ve demir çözömlendirme verimine etkisi.

4.1.4 Karıştırma hızı deneyleri

Liç deneylerinin son aşamasında, karıştırma hızı incelenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan deneylerin katı-sıvı oranı 1/5, asit konsantrasyonu 0,3M ve süresi 60 dakikadır. Sırasıyla 200 dev/dak. , 400 dev/dak. ve 600 dev/dak. Karıştırma hızları ile deney yapılmıştır. Yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.4’de verilmiştir. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere karıştırma hızının liç prosesinin verimine etkisi, diğer parametreler ile kıyaslandığında, çok az olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4 : Karıştırma hızının bakır ve demir çözömlendirme verimine etkisi.

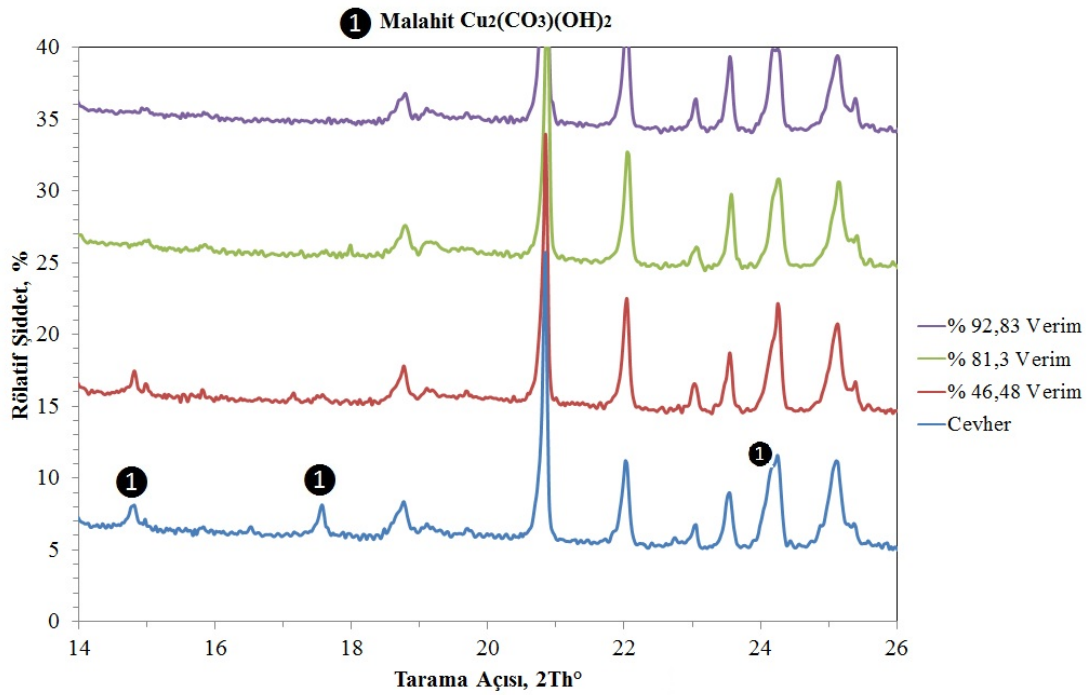
Malahit minerali içeren cevherlerin sülfürik asit çözeltisi ile yapılan liç işlemlerinin bir sonucu olarak liç sonrası elde edilen liç keklerinde bakır miktarlarının azaldığı, hem liç keklerinin XRD analizlerinden hem de AAS ile gerçekleştirilen analizlerden tespit edilmiştir. Örnek olarak asit konsantrasyonunun çalışıldığı liç deneyleri sonrasında elde edilen liç keklerinin XRD analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5’de gösterilmektedir.

Cevherin XRD analizi ile deney sonucunda elde edilen liç kekinin XRD analizi kıyaslandığında, malahit mineralinin liç prosesi sonucunda çözömlendiği gözlenmektedir. Malahit dışında, cevherin XRD analizinde saptanan diğer fazlar , liç kekinin XRD analizinde görünmektedir.

4.2 Sementasyon Deneyleri

Sementasyon deneyleri, liç yöntemi ile elde edilen 3,37 g/l bakır konsantrasyonlu çözelti ile yapılmıştır. Bütün deneylerde 150 ml hacminde çözelti kullanılmıştır, dolayısıyla çözeltilerin içerdiği bakır miktarı 0,506 g’dır. Aşağıdaki iyon değiştirme reaksiyonu yardımı ile yapılan hesaplar sonucunda stokiometrik % 100 demir ilave miktarı ile yapılan deneyler için çözeltiye 0,44 g demir tozu eklenmiştir.





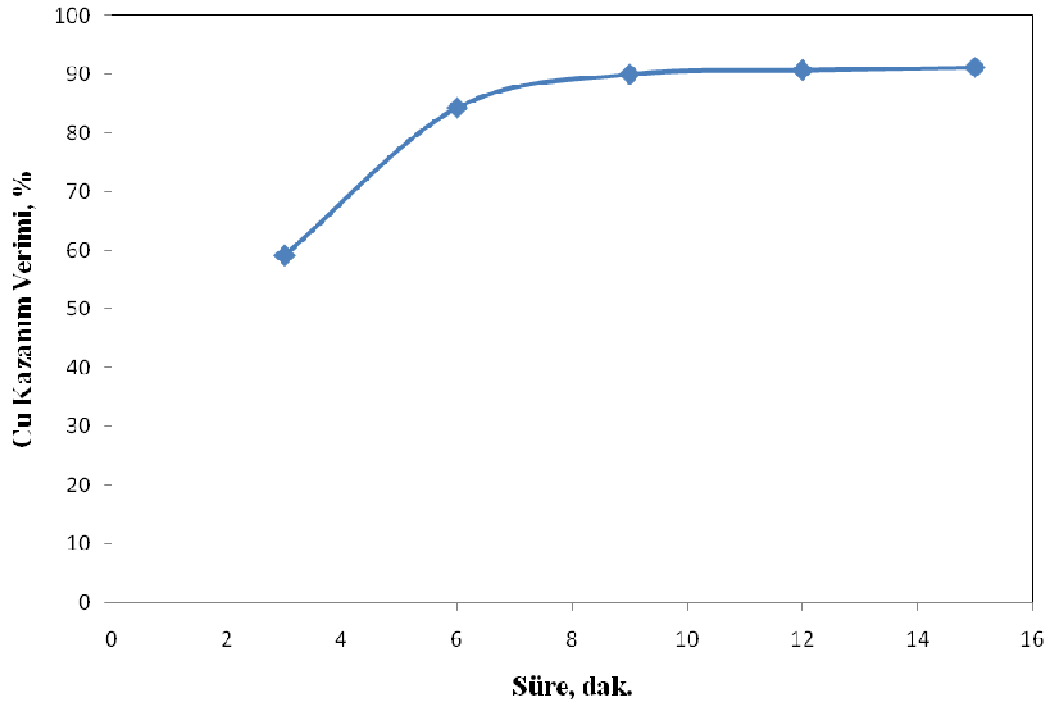
Şekil 4.5 : Deney sonucu elde edilen liç keklerinin XRD analizi.

Mekanik karıştırıcı yardımı ile yapılan deney setinde sırasıyla 3, 6, 9, 12 ve 15. Dakikalarda 5 ml’lik pipet yardımı ile alınan çözelti numunelerinin AAS yöntemi ile analizleri yapılmıştır. AAS yöntemi ile elde edilen bakır konsantrasyonları Çizelge 4.1’de, stokiometrik % 100 demir ilavesi deneylerinin sonuçları ise Şekil 4.6’da verilmiştir.

% 100 demir ilave miktarı ile yapılan deney setinin sonuçları irdelendiğinde, 3. dakikada verimin % 59,1 olduğu, 15. dakikada ise % 91,17 olduğu gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.1 : % 100 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözeltilde kalan bakır miktarının süre ile değişimi.

Süre, dakika	Çözeltilde Kalan Cu, ppm
0	3374,5
3	1381,0
6	529,0
9	335,8
12	312,6
15	297,0



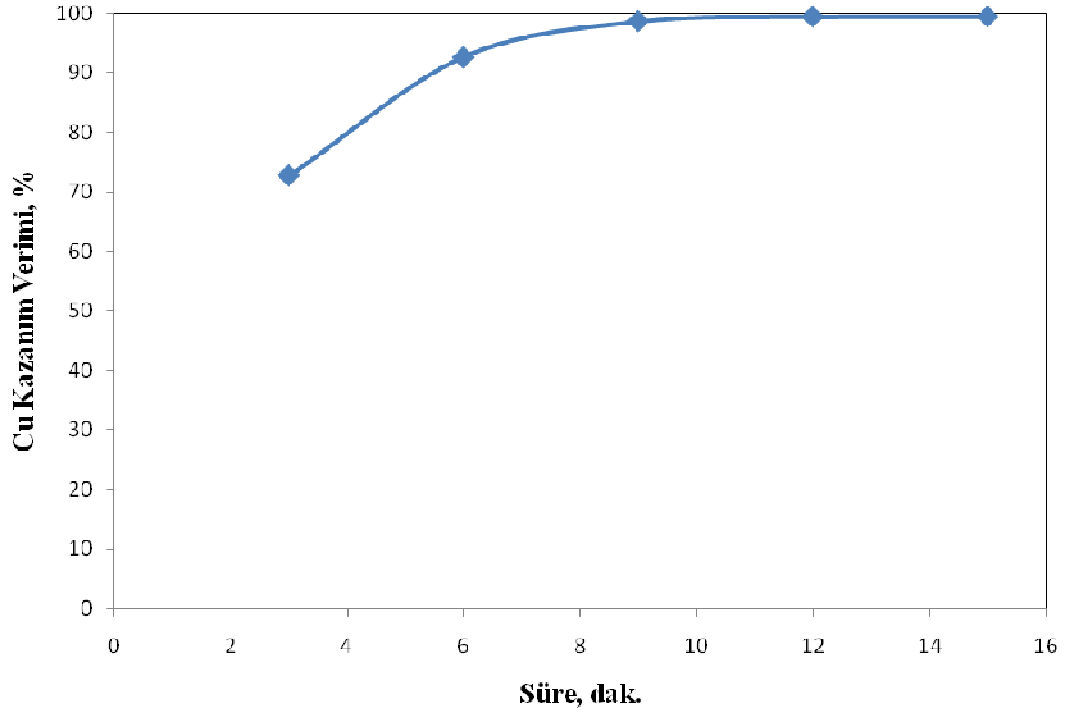
Şekil 4.6 : % 100 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözeltide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.

Stokiometrik % 150 demir ilave miktarı ile yapılan deneyler için çözeltiliye 0,66 g demir tozu eklenmiştir. 400 dev./dak. hızda çalışan mekanik karıştırıcı yardımı ile yapılan deney setinin sonuçları Çizelge 4.2’de ve Şekil 4.7’de verilmektedir.

Bu sonuçlar irdelendiğinde, 3. dakikada elde edilen verimin % 72,7, 15. dakikada ise % 99,5 olduğu tespit edilmiştir. 9. dakikada alınan verim % 98,6’dır.

Çizelge 4.2 : % 150 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözeltide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.

Süre, dakika	Çözeltide Kalan Cu, ppm
0	3374,5
3	918,5
6	247,6
9	45,25
12	18,5
15	17

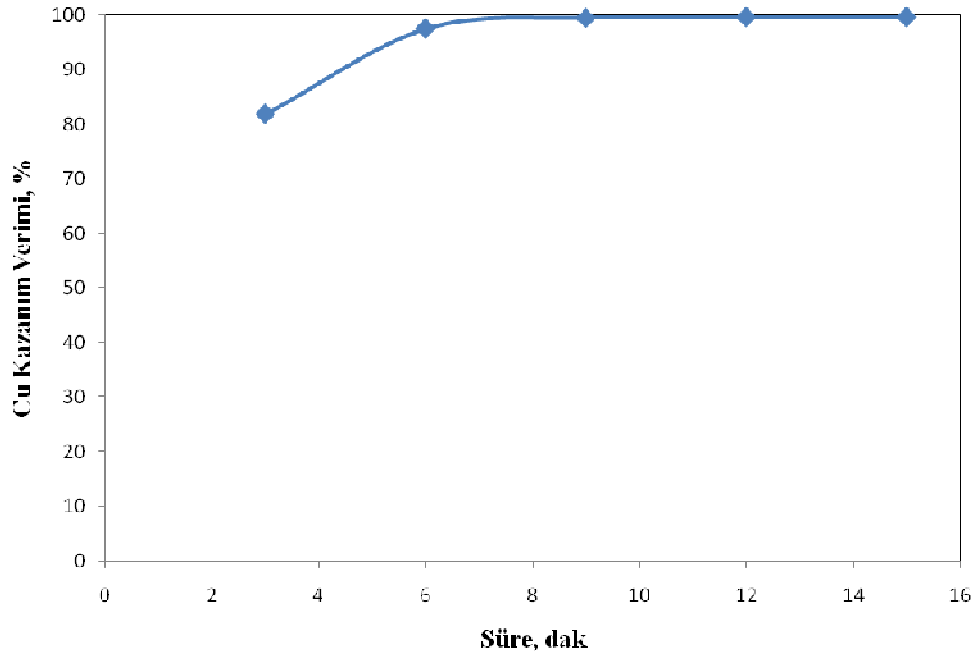


Şekil 4.7 : % 150 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözeltide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.

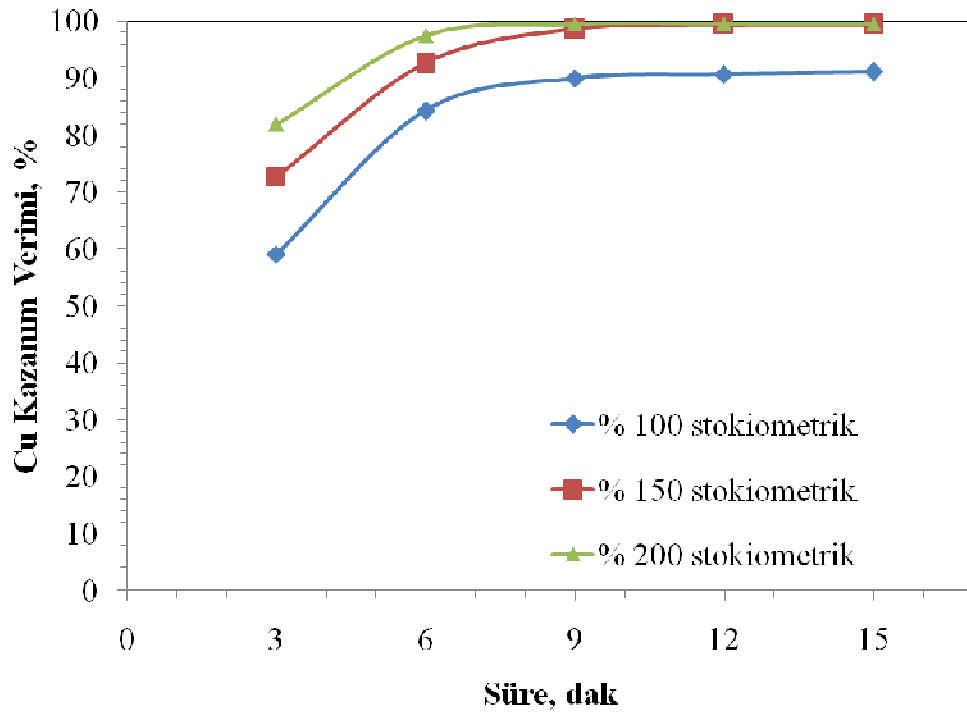
Son olarak, stokiometrik % 200 demir ilave miktarı ile yapılan deneyler için çözeltiye 0,88 g demir tozu eklenmiştir. 400 dev./dak. hızda çalışan mekanik karıştırıcı yardımı ile yapılan deney setinin sonuçları Çizelge 4.3’de ve Şekil 4.8’de verilmektedir.

Çizelge 4.3: % 200 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözeltide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.

Süre, dakika	Çözeltide Kalan Cu, ppm
0	3374,5
3	610,0
6	82,8
9	15,9
12	15,0
15	14,5



Şekil 4.8 : % 200 Stokiometride yapılan sementasyon deneylerinde çözeltide kalan bakır miktarının süre ile değişimi.



Şekil 4.9 : Farklı stokiometrilerdeki deney setlerinin bakır kazanım verimlerinin karşılaştırılması.

Yapılan 3 ayrı sementasyon deney setinin karşılaştırmalı grafiği Şekil 4.9'da verilmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere, Stokiyometrik demir ilave miktarının % 150 ve % 200 olduğu eğrilerin 9. Dakikadan sonra çakıştığı gözlemlenmiştir. Buradan hareketle, optimum parametrelerin stokiyometrik demir ilave miktarı % 150 ve 9 dakika olduğu tespit edilmiştir.

Optimum sementasyon şartlarında elde edilen bir miktar çökelek, indüksiyon fırınında 1100 °C'de ergitilmiştir. Bu ergitme işleminden sonra elde edilen bakırın XRF analizi yapılmış ve elde edilen bakırın % 99,7 safiyette olduğu tespit edilmiştir. Bakırın fotoğrafı Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10 : Ergitme sonrası elde edilen bakır.

4.3 Solvent Ekstraksiyon Deneyleri

Solvent ekstraksiyon deneyleri, liç yöntemi ile elde edilen çözelti ile yapılmıştır. Kullanılan çözeltinin AAS yöntemi ile analizi Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Liç sonrası elde edilen çözeltinin analizi.

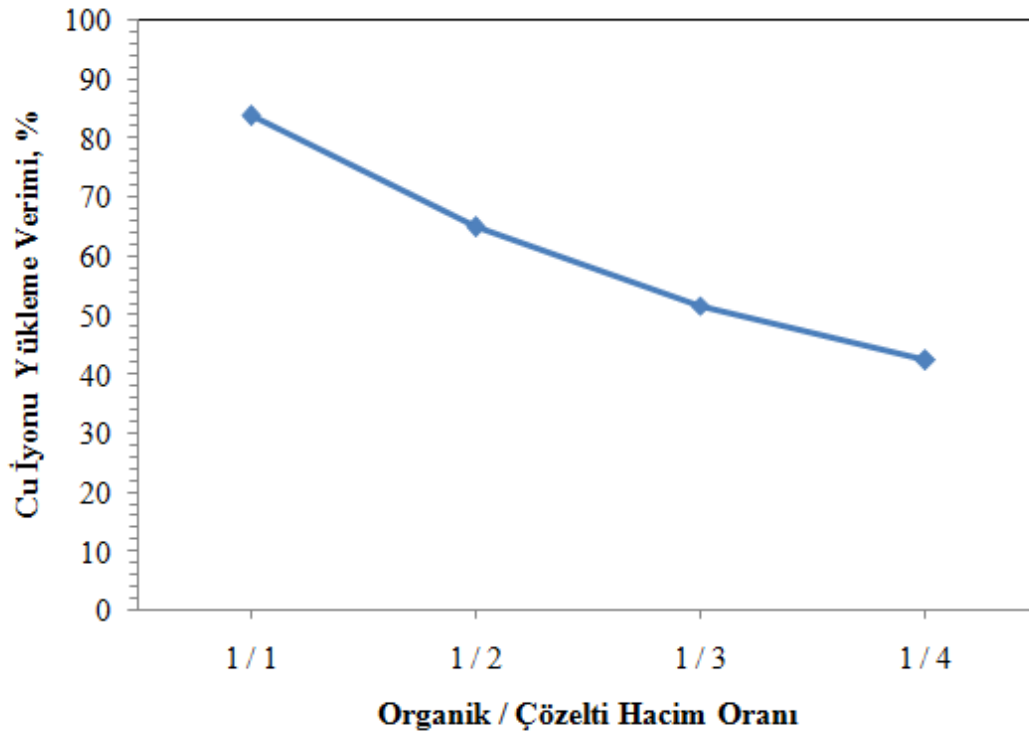
Bileşen	Miktar, ppm
Cu	3116
Fe	370,7
Ag	0,125
Zn	1,008
Pb	1,358
Ca	4,068
Mg	72

4.3.1 Yükleme deneyleri

4.3.1.1 Çözelti - organik hacim oranı deneyleri

İlk aşamada, liç işlemi ile elde edilen çözeltinin pH'ı 1,17 olarak ölçülmüştür. Solvent ekstraksiyonun yükleme kademesinde en iyi çözelti – organik hacim oranının tespit edilebilmesi amacıyla çözeltinin ölçülen pH değerine müdahale edilmeden hacim oranları incelenmiştir. Sırasıyla 1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1 oranları ile yapılan deney sonuçları Şekil 4.11’de verilmiştir. 1/1 hacim oranı ile gerçekleştirilen yükleme işlemi sonrasında bakır iyonlarının % 83,8 oranında organik faza geçtiği belirlenmiştir. Bu değer 2/1 çözelti – organik hacim oranında % 65’e, 3/1 hacim oranında % 51,7’ye ve son olarak 4/1 hacim oranında ise % 42,5’e kadar düşmüştür.

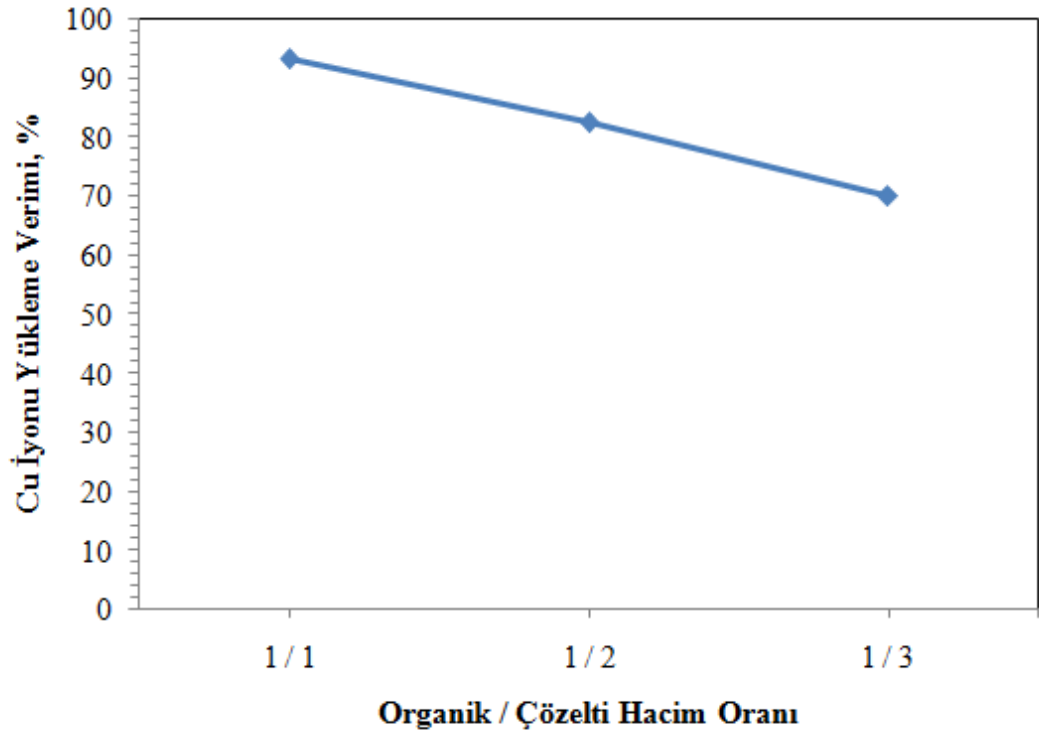
Bu deneylerin sonuçları irdelendiğinde, 1,17 pH değerinin, bakır iyonu yükleme verimi için yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, farklı çözelti hacimleri ile yapılan deney sonuçlarının verimlerinin % 80 ila % 40 arasında değişmesi, organik – hacim oranının, solvent ekstraksiyon işlemi için çok etkili bir parametre olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11 : Organik – çözelti oranının yüklemeye etkisi (pH 1,17).

Daha sonraki aşamada, liç işlemi ile elde edilen çözeltinin pH değeri amonyak çözeltisi ilave edilerek 2,00 değerine ayarlanmıştır. pH 2,00 ile yapılan deneylerde çözelti-organik hacim oranlarının yükleme verimine etkisi tekrar incelenmiştir. Sırasıyla 1/1, 2/1 ve 3/1 oranları ile yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir. 1/1 hacim oranı ile bakır iyonlarının % 93,3 verimle organik faza yüklendiği belirlenmiştir. Bu değer, 2/1 hacim oranında % 82,5’e ve 3/1 hacim oranında % 70’e düşmüştür.

Bakır iyonlarının organik faza yüklenmesinde 2,00 pH değerinin, 1,17 pH değerine göre daha verimli sonuçlar verdiği gözlemlenmektedir. Bu pH değeri ile yapılan 1/3 organik – çözelti hacim oranı deneyinde bile % 70’den fazla verim alınmıştır.



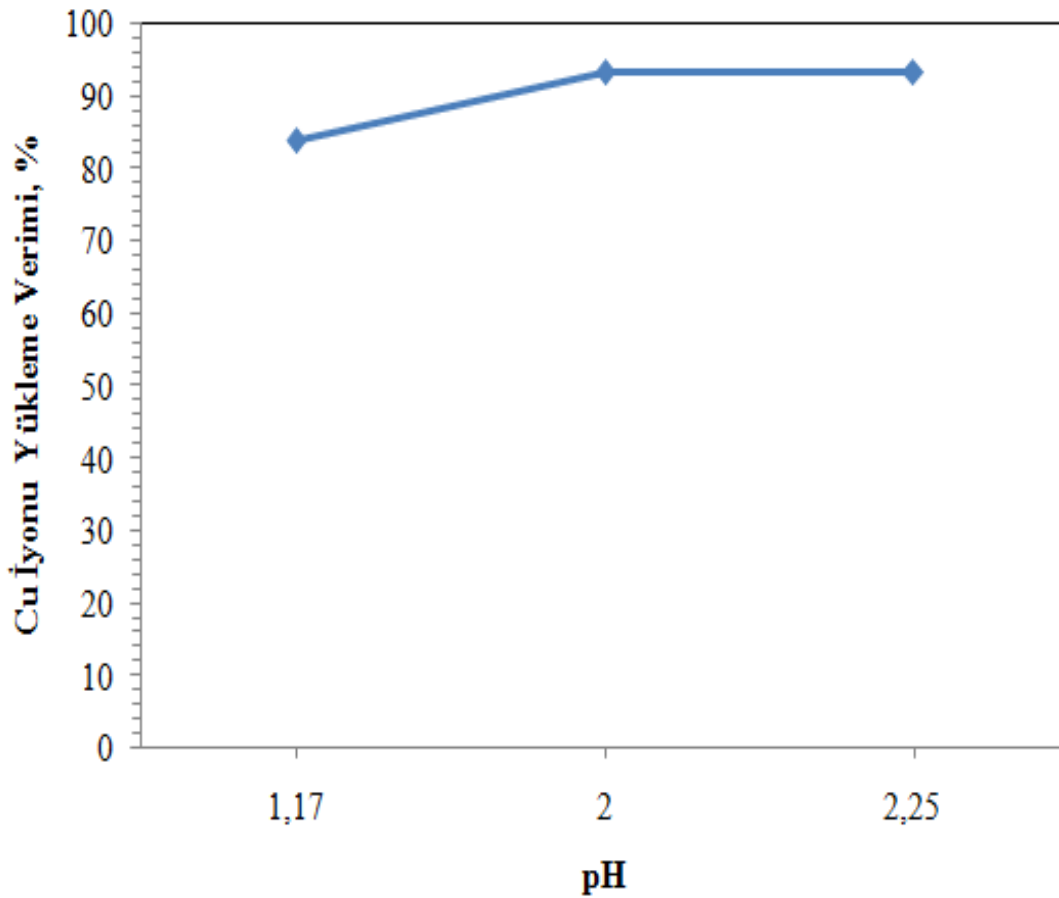
Şekil 4.12 : Organik – çözelti oranının yüklemeye etkisi (pH 2,00).

4.3.1.2 pH deneyleri

Solvent ekstraksiyon prosesinin yükleme kademesi için çözeltinin başlangıç pH değeri çok önemli bir parametredir. Liç işlemi sonrası elde edilen çözeltinin pH değeri 1,17’dir. Daha sonra iki ayrı müdahalede bulunularak çözeltinin pH değeri 2,00’a ve daha sonra 2,25’e çıkarılarak farklı deneyler gerçekleştirilmiştir. pH değerinin 1,17

olduğu deneyde % 83,3 bakır iyonu yükleme verimi elde edilmiştir. Başlangıç pH değeri 2,00 olduğu deneyde ise organik faza geçen bakır iyonu miktarı çözeltide bulunan bakır iyonlarının % 93,3'ü kadardır. Başlangıç pH değeri 2,25 olduğu deneyde % 93,25 oranında bakır iyonu yükleme verimi elde edilmiştir. pH deneylerinin sonuçları Şekil 4.13'dedir.

pH deneylerinin sonuçları irdelendiğinde, bakır iyonlarının organik faza yüklenmesi için ideal pH değeri 2,00 ile 2,25 arasında olduğu gözlemlenmektedir. pH 2,00'dan küçük değerlerde bakır iyonu yükleme verimi düşmektedir. Navarro ve Alguacil'in, başka bir LIX kimyasalı ile yaptığı benzer bir çalışmada da, bakır iyonlarının organik faza yüklenme veriminin pH 2,00 değerinden sonra azaldığı görülmektedir. Bahsi geçen çalışmada, pH değeri 1,00 olduğu deneylerin sonucunda verim % 30'lara kadar düşmektedir [35]. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar ilgili çalışmanın sonuçlarıyla uyum içindedir.

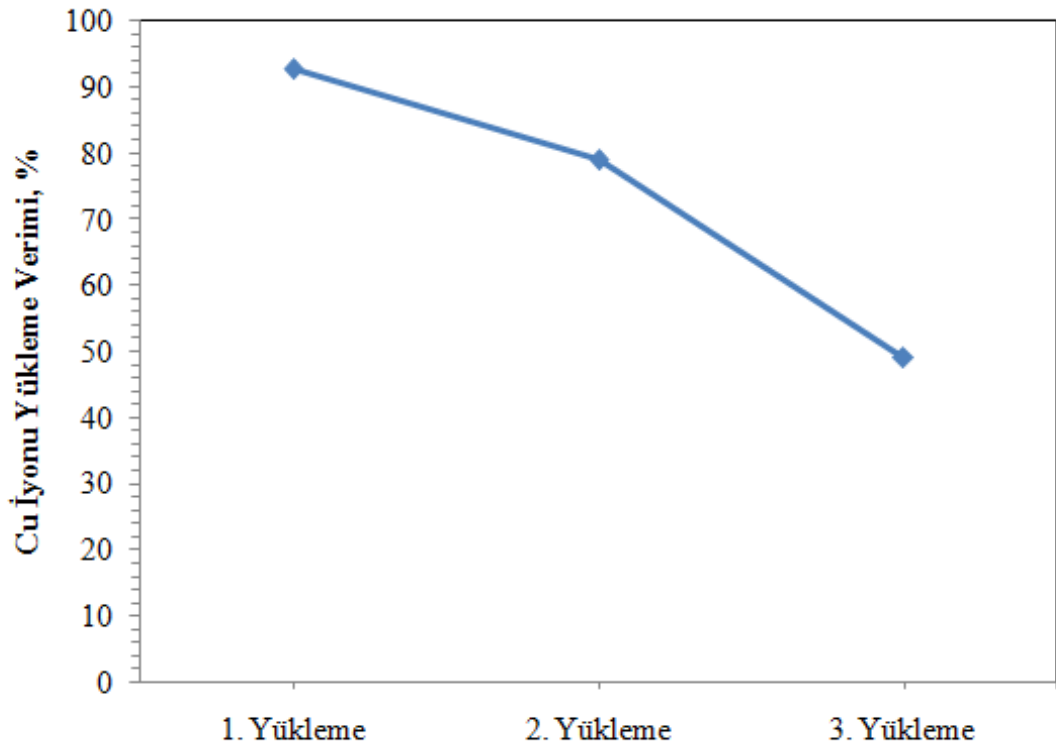


Şekil 4.13 : pH değeri 2,00 ile 2,25 arasında olduğu gözlemlenmektedir.

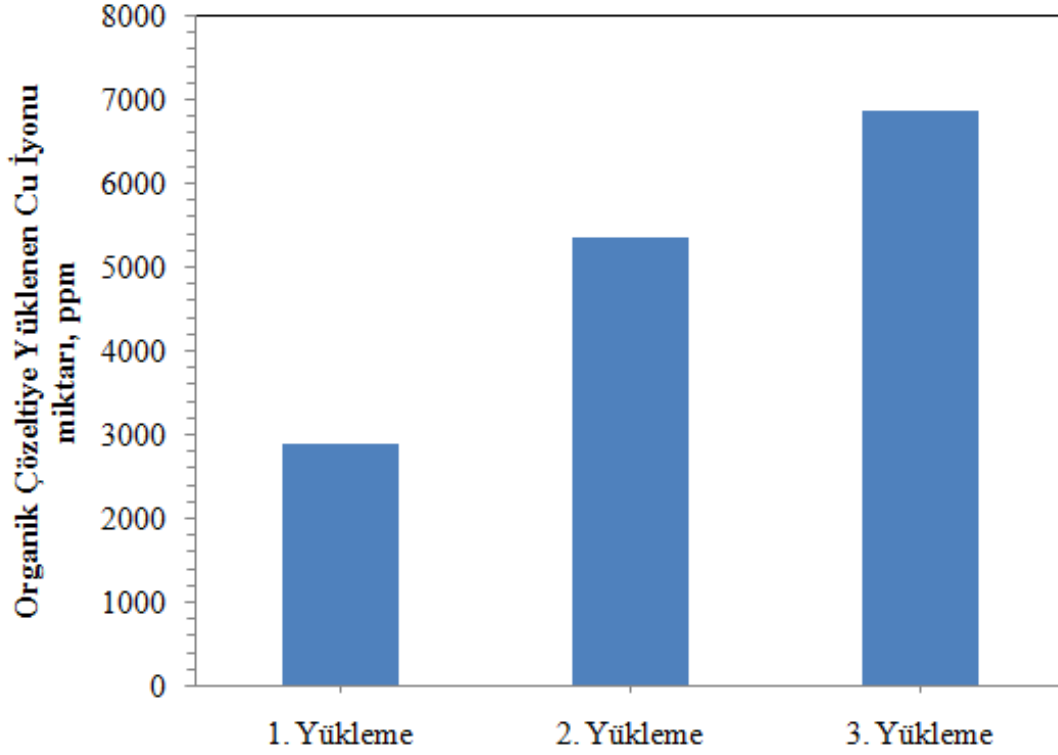
4.3.2 Sıyırma deneyleri

Solvent ekstraksiyon işleminde yükleme kademesinde en yüksek verim 1/1 çözelti-organik hacim oranı ile 2,00 ve 2,25 pH değerlerin değerlerinde gerçekleştirilen deneyler sonrasında elde edilmiştir. Sıyırma kademesi sonrasında yüksek konsantrasyonda bakır iyonları içeren çözelti elde edebilmek amacıyla organik faz, en iyi yükleme şartlarında 3 kademe yüklenmiştir. Bu amaçla, 150 ml'lik organik faz birinci kademe % 92,7 oranında, ikinci kademe % 78,9 oranında ve son kademe % 49,0 oranında verimle bakır iyonlarınca yüklenmiştir. Organik faz daha sonra tek kademe sıyırılmıştır. Yükleme kademelerinin verimi Şekil 4.14'de verilmiştir.

Yüklü organiğin bakır iyonu konsantrasyonu yüksüz çözeltilerin bakır iyonu konsantrasyonundan hesaplanarak 6875 ppm olarak bulunmuştur. Her bir yükleme kademesinden sonra organik fazda bulunan bakır iyonu konsantrasyonu Şekil 4.15'de verilmiştir.



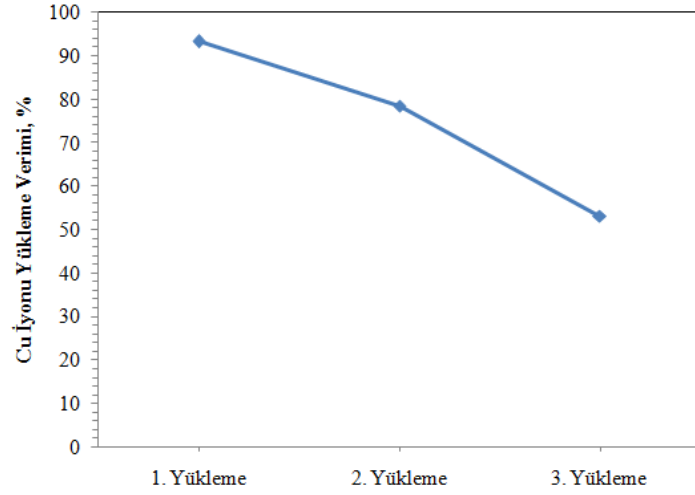
Şekil 4.14 : Yükleme kademelerinin Cu cerimi (pH 2,00).



Şekil 4.15 : Organığe yüklenen bakır miktarı (pH 2,00).

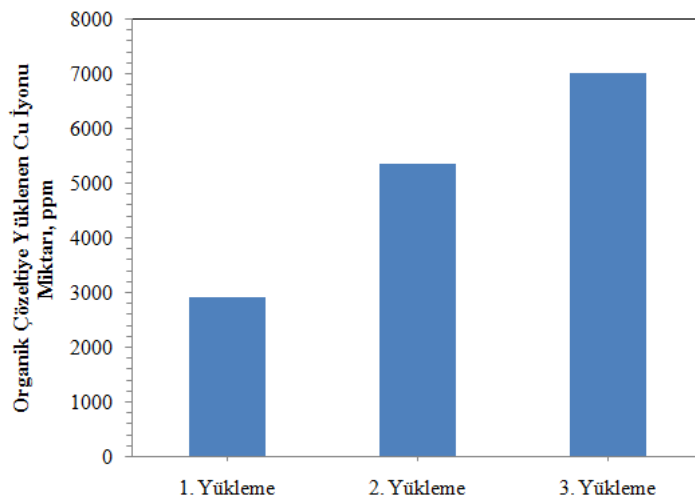
150 ml yüklü organığın sıyırılması için 25 ml hacminde, 3,2M sülfürik asit çözeltisi, hazırlanmıştır. Organik-çözelti hacim oranı 6/1 olan tek kademeli sıyırma işleminden sonra elde edilen çözeltideki bakır konsantrasyonu 22150 ppm'dir. Yüklendi çözeltinin bakır konsantrasyonunun 6875,2 ppm olduğunu göz önünde tutularak yapılan tek kademeli sıyırma işlemi % 53,7 verimle gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra, liç işleminden sonra elde edilen çözeltinin pH değeri amonyak çözeltisi ilavesiyle 2,25'e ayarlanmış ve aynı koşullar altında 3 kademeli yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Birinci kademede % 93,25, ikinci kademede % 78,47 ve son kademede % 53,23 bakır iyonu yükleme verimi ile yüklenen organik daha sonra üç ayrı kademede sıyırılmıştır. Yükleme kademelerinde elde edilen bakır iyonu verimi Şekil 4.16'da verilmiştir.

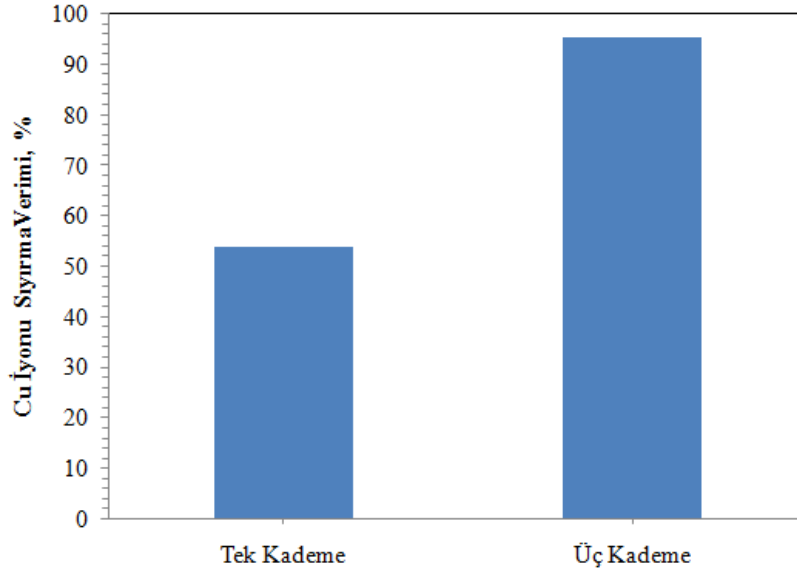


Şekil 4.16 : Yüklemeye kademelerinin Cu verimi (pH 2,25).

Yüklü organiğin bakır iyonu konsantrasyonunun 7009,5 ppm olduğu, yüksüz çözeltilerin AAS analizleri ile tespit edilmiştir. Organiğin her bir kademeden sonra içerdiği bakır iyonu konsantrasyonu Şekil 4.17’de verilmiştir. 150 ml’lik yüklü organiğin sıyrılması için 25 ml hacminde, 3,2M sülfürik asitçözeltisi hazırlanmıştır. Organik-çözelti hacim oranı 2/1 olan üç kademeli sıyırma işleminden sonra elde edilen çözeltideki bakır iyonu konsantrasyonu 40150 ppm’dir. Yüklenmiş çözeltinin bakır iyonu konsantrasyonunun 7009,5 ppm olduğu göz önünde tutularak yapılan üç kademeli sıyırma işlemi sonrasında % 95,47 oranında bakır iyonu sıyırma verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.17 : Organiğe yüklenen bakır miktarı (pH 2,25).



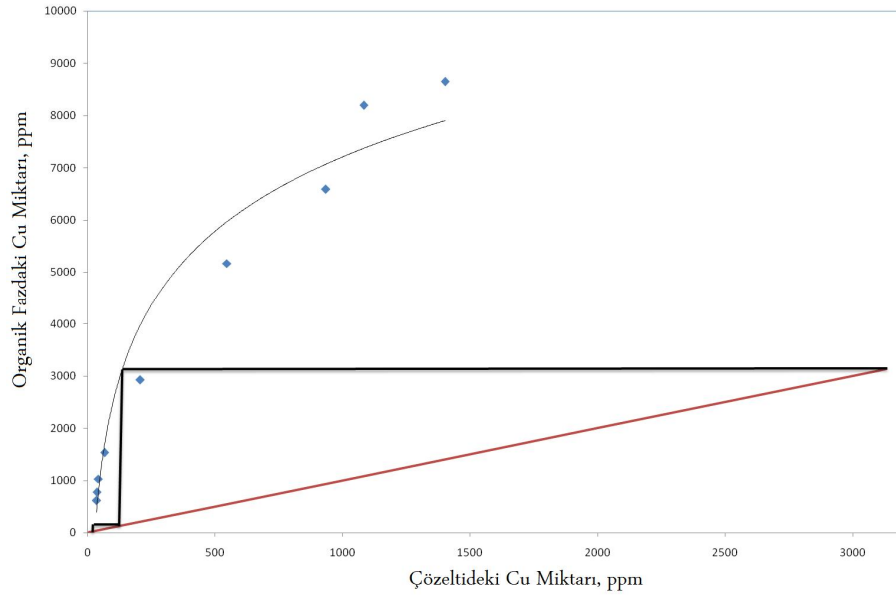
Şekil 4.18 : Farklı Kademelerin Bakır Verimine Etkisi

Sıyırma işleminin tek kademe yerine birden fazla kademede gerçekleştirilmesi ile organik-çözelti hacim oranı düşürülmüştür. Böylece tek kademede elde edilen % 53,7’lik verim, üç kademe ile % 95,47’ye çıkarılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

Farklı kademe sayıları ile yapılan deneyler sonucunda, organik – çözelti hacim oranının, sıyırma prosesinin verimini çok etkileyen bir parametre olduğu gözlemlenmiştir.

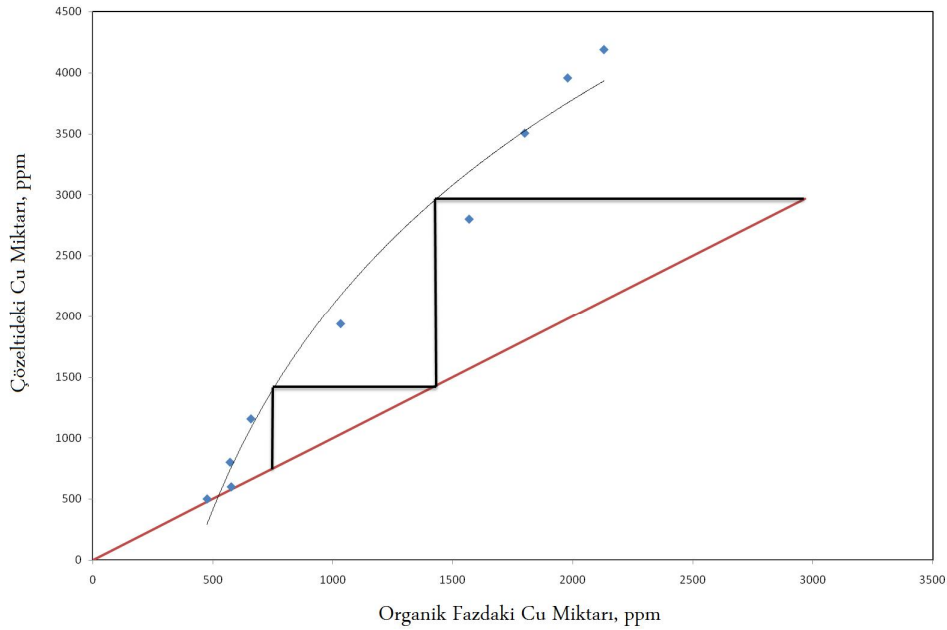
4.3.3 Mc Cabe – Thiele diyagramı deneyleri

1/5 oranında kerosen ile seyreltilmiş LIX 84 I kimyasal organiği kullanılarak geliştirilecek bir sürekli solvent ekstraksiyon prosesinin yükleme ve sıyırma kademelerinin sayısının tespiti amacıyla deneyler yapılmıştır. Yükleme deneyleri için, çözömlendirme sonrası elde edilen bakır iyonu içeren çözeltinin pH’ı 2,00’a ayarlanmıştır. Yapılan 9 adet deneydeki çözelti/organik hacim oranları sırasıyla 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1, 4/1 ve 5/1’dir. Deneyler sonucu ortaya çıkan Mc Cabe – Thiele diyagramı Şekil 4.19’da verilmiştir. Bu grafiğe göre, gerçekleştirilecek uygun bir sürekli sistem içerisinde, 2 kademeli solvent ekstraksiyon yüklemesinin yapılması uygun gözükmektedir.



Şekil 4.19 : SX yükleme Mc Cabe – Thiele diyagramı.

Aynı şekilde, sıyırma Mc Cabe – Thiele diyagramının çizilmesi için 9 adet sıyırma deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan çözeltinin pH değeri 2,00'a çıkartılmıştır. Deneylerdeki çözelti/organik hacim oranları sırasıyla 5/1, 4/1, 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5'dir. Ortaya çıkan sıyırma Mc Cabe – Thiele diyagramı Şekil 4.20'de verilmiştir. Buna göre, gerçekleştirilecek uygun bir sürekli sistem içerisinde, 3 kademeli solvent ekstraksiyon sıyırmasının yapılması uygun gözükmektedir.



Şekil 4.20 : SX sıyırma Mc Cabe – Thiele diyagramı.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, oksitli bakır cevherlerinden bakır kazanımının optimizasyonu çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda liç, sementasyon ve solvent ekstraksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Liç yöntemi ile çözeltiye alınan bakır iyonlarının sementasyon yöntemi ile çöktürülmesi ve daha sonra solvent ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilerek elektrolitik kazanıma hazır hale getirilmeleri sağlanmış, elde edilen optimum sonuçların hangi yöntem ve koşullarda elde edildiği araştırılmıştır.

Çeneli ve merdaneli kırıcıdan geçirilen cevher numuneleri halkalı öğütücü ile ortalama 71,56 μm 'lik tane boyutuna indirilmiş ve elek analizi yapıp, XRD, XRF, AAS ve ICP teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Liç deneylerinde, elde edilen ince taneli cevher numunelerinden 20'şer gram alınmış, her numune etüvde kurutulduktan ve desikatörde soğutulduktan sonra deneylere hazır hale getirilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesi amacı ile farklı asit konsantrasyonları, süreler, katı-sıvı oranları ve karıştırma hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

0,075 M, 0,15 M, 0,225 M ve 0,30 M sülfirik asit konsantrasyonları kullanılarak yapılan deneylerde, 0,30 M asit konsantrasyonunda % 92,83'lük bakır kazanım verimi elde edilmiştir. 0,30 M'lik asit konsantrasyonunda ve farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler optimum liç süresinin 60 dak. olduğunu göstermektedir. Farklı katı-sıvı oranlarında yürütülen deneylerde en yüksek bakır kazanımı % 93,51 ile 1/10 katı sıvı oranında elde edilmiştir. Ancak, 1/5 katı-sıvı oranından elde edilen % 92,83'lük sonucun da çok yakın olduğu gözlemlenmiş ve katı-sıvı oranının artışı ile bakır iyonlarının çözeltiye geçme oranlarının eksponansiyel olarak düştüğü gözlemlenmiştir. Liç işlemlerinde en son parametre olarak farklı karıştırma hızlarının liç verimine olan etkisi incelenmiş ve en yüksek bakır çözündürme verimi olan % 93,85'lik değere 600 dev./dak.'da ulaşılmıştır. 400 dev./dak.'lık karıştırma hızında da bakırın çözeltiye geçme verimi % 92,83 olarak elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen sementasyon deneylerinde stokiometrik demir tozu ilave miktarı ve süre çalışılmıştır. Stokiometrik demir ilave miktarının % 100 olduğu deneylerde 3, 6, 9, 12 ve 15. dakikalarda numune alınmış ve gerekli analizler yapılmıştır. Aynı deney seti, stokiometrik demir ilavesinin % 150 ve % 200 olduğu değerlerde de gerçekleştirilmiştir.

Stokiometrik demir ilave miktarının % 100 olduğu deneylerin 3. Dakikasında elde edilen verim % 59,1'dir. Daha sonra sırasıyla 6. dakikada % 84,3, 9.dakikada % 90,0, 12. Dakikada % 90,7 ve son olarak 15. dakikada % 91,17'dir. Stokiometrik demir ilave miktarının % 150 olduğu deney setinde elde edilen verimler sırasıyla % 72,7, % 92,6, % 98,6, % 99,45 ve 15. dakikada % 99,50'dir. Son olarak stokiometrik demir ilavesinin % 200 olduğu deney setindeki verimler sırasıyla % 81,9, % 97,50, % 99,50, % 99,55 ve % 99,55'dir.

Solvent ekstraksiyon deneylerinde, 1/5 oranında seyreltilmiş LIX 84 I ticari isimli solvent organik kimyasalı ile optimum koşullarda yapılan liç prosesiyle elde edilen bakır iyonu içeren çözelti kullanılmıştır. Yükleme deneylerinde optimum koşulların belirlenmesi amacı ile farklı hacimlerde ve farklı pH değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Sıyırma deneylerinde ise farklı sayıda kademeler içeren deneyler yapılmıştır.

1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1 çözelti-organik hacim oranları kullanılarak yapılan solvent ekstraksiyon yükleme deneylerinde, pH değeri 1,17 olan çözelti, 1/1 hacim oranında organik faz ile reaksiyona sokulduğunda % 83,8'lük bakır yükleme verimi elde edilmiştir. 2/1 organik - çözelti hacim oranında % 65, 3/1 hacim oranında % 51,7 ve 4/1 hacim oranında % 42,5'lik yükleme verimleri elde edilmiştir. En uygun şartlarda elde edilen li. .özeltilisinin pH değeri 2,00'ye ayarlandıktan sonra gerçekleştirilen deneylerin ilk aşamasında 1/1 hacim oranında % 93,3'lük bakır yükleme verimi elde edilmiştir. 2/1 hacim oranında % 82,5 ve 3/1 hacim oranında % 70 yükleme verimi kaydedilmiştir. Çözeltinin pH değerinin organik solvente yükleme verimine etkisini saptayabilmek için pH değeri 2,25'e ayarlanan başlangıç çözeltisi ile yapılan bir başka deneyde % 93,25'lik verim elde edilmiştir. Sıyırma deneylerinde ise yeterince yüklenmiş solvent organik önce tek kademe ile sıyrılmıştır. Organik-çözelti hacim oranının 6/1 olduğu bu deneyden % 53,7'lik sıyırma verimi elde edilmiştir. İkinci sıyırma deneyinde, yeterince yüklenmiş organik solvent bu defa 3 kademedede sıyırma

işlemine tabi tutulmuştur. Organik-çözelti hacim oranının 2/1 olduğu bu deneyde ise % 95,47'lik sıyırma verimine ulaşılmıştır. Mc cab – Thiele diyagramlarının çıkarılması amacı ile yapılan deneylerin sonucunda sürekli bir sistem söz konusu olduğunda 2 kademe yükleme ve 3 kademe sıyırma içeren bir proses uygun bulunmuştur.

Yürütülen liç deneylerinin sonucu olarak, en uygun parametreler göz önünde bulundurulduğunda, 0,3 M asit konsantrasyonu, 60 dak. liç süresi, 1/5 katı-sıvı oranı ve 400 dev./dak karıştırma hızının malahit minerali içeren oksitli bakır cevherlerinin sülfürik asit ile yapılan liç işlemlerinde optimum koşullar olduğu tespit edilmiştir.

Yürütülen sementasyon deneylerin sonucu olarak, en uygun parametreler göz önünde bulundurulduğunda stokiometrik % 150 demir tozu ilave miktarı ve 9 dakika karıştırma süresi sementasyon için optimum koşullar olarak tespit edilmiştir.

Yürütülen solvent ekstraksiyon deneylerinin sonucu olarak, en uygun parametreler göz önünde bulundurulduğunda, 1/1 organik-çözelti hacim oranı ve 2,00 pH oranı yükleme işlemi için optimum koşullar olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, 2/1 organik-çözelti hacim oranı, sıyırma yöntemi için optimum değerdir.

KAYNAKLAR

- [1] **Fabian, H., Richardson, H.W., Habashi, F. and Besold, R.,** 1997. Copper, in *Handbook of Extractive Metallurgy II*. Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. pp. 491–580.
- [2] **Harman, H.,** 2010. Hidrometalurjik yöntemlerle bakır kimyasalları üreten tesislerden çıkan bakır içerikli atık suların iyon değişimi metodu ile temizlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [3] **Cankut, S.,** 1973. *Ekstraktif Metalurji Uygulaması; Bakır*, Dağ Matbaacılık, İstanbul. 198 s.
- [4] **Karahan, S.,** 1975. *Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu*. Şafak Matbaası, Ankara. 90 s.
- [5] **Gündüz, A.,** 2002. *Mezopotamya ve Eski Mısır*. Büke Yayınları, İstanbul. 115 s.
- [6] **Url-1** <<http://www.alperbakircilik.com>> alındığı tarih 04.12.2010.
- [7] **Url-2** <<http://www.tarihibilinci.com>> alındığı tarih 04.12.2010.
- [8] **Url-3** <<http://www.brooklynmuseum.com>> alındığı tarih 04.12.2010.
- [9] **Klein, C. and Hurlbut, C.S.,** 1998. *Manual of Mineralogy*, John Wiley & Sons, UK. 484 s.
- [10] **Url-4** <<http://www.webmineral.com>> alındığı tarih 06.12.2010.
- [11] **Url-5** <<http://www.wrightsrockshop.com>> alındığı tarih 06.12.2010.
- [12] **Url-5** <<http://www.mindat.com>> alındığı tarih 06.12.2010.
- [13] **Url-7** <<http://en.academic.ru>> alındığı tarih 06.12.2010.
- [14] **Url-8** <<http://www.chem.ox.ac.uk>> alındığı tarih 07.12.2010.
- [15] **Url-9** <<http://www.galleries.com/minerals>> alındığı tarih 07.12.2010.
- [16] **Url-10** <<http://www.usgs.gov>> alındığı tarih 08.12.2010.
- [17] **Url-11** <<http://www.mta.gov.tr>> alındığı tarih 08.12.2010.
- [18] **Tamzok, N.,** 2002. Bakır Madencilğinde Son Gelişmeler ve Türkiye. 7 s.

- [19] **Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M. and Biswas, A.K.**, 2002. *Extracitve Metallurgy of Copper*, Pergamon, Oxford, UK. 290 s.
- [20] **Jackson, E.**, 1986. *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, UK. 265 s.
- [21] **Karahan, S.**; Yöntemler ve Kullanılan Malzemeler, in *Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu*, Şafak Matbaası, Ankara. pp. 15–20.
- [22] **Bergha, L.G., Jamsa-Jounela, S.L., and Hodouin, D.**, 2001. State of the art in copper hydrometallurgic processes control. *Control Engineering Practice*, **9**, 1007-1012.
- [23] **Sabba, N., and Akretche, D.E.**, 2006. Use of membranes in copper hydrometallurgy, *Desalination*, **193**, 422-425.
- [24] **Url-12** <<http://www.srkturkiye.com>> alındığı tarih 17.12.2010.
- [25] **Bor, F.Y.**, 1989. *Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II*, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul. 544 s.
- [26] **Djoudi, W., Benissad, F.A. and Bacha, S. B.**, 2006. Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments, *Chemical Engineering Journal*, **133**, 1-6.
- [27] **Stefanowicz, T., Osinska, M., and Zagozda, S.N.**, 1997. Copper recovery by the cementation method. *Hydrometallurgy*, **47**, 69-90.
- [28] **Amores, M., Coedo, A.G. and Alguacil, F.J.**, 1997. Extraction of copper from sulphate solutions by MOC 45: Application to Cu separation from leachates of a copper flue dust. *Hydrometallurgy*, **47**, 99-112.
- [29] **Reddy, B.R. and Priya, D.N.**, 2005. Process development fort he seperation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84I. *Separation and Purification Technology*, **45**, 163-167.
- [30] **Panigrahi, S., Parhi, P.K., Sarangi, K. and Nathsarma, K.C.**, 2009. A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N. *Separation and Purification Technology*, **70**, 58-62.
- [31] **Amanian, H. and Bazin, C.**, 2000. Technical note solvent extraction equilibria in copper (II)-iron (III)-LIX984 system, *Minerals Engineering*, **13**, (6) 667-672.
- [32] **Sridhar, V., Verma, J.K. and Kumar, S.A.**, 2009. Selective separation of copper and nickel by solvent extraction using LIX 984N. *Hydrometallurgy*, **99**, 124-126.
- [33] **Reddy, B.R. Park, K.H. and Mohapatra, D.**, 2007. Process development fort he separation and recovery of copper from sulphate leach liquors of synthetic Cu-Ni-Co-Fe matte using LIX 84 and LIX 973N. *Hydrometallurgy*, **87**, 51-57.

- [34] **Jackson, E.**, 1986. *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, UK. pp. 128-129.
- [35] **Navarro, P. and Alguacil, F.J.**, 1999. Technical note extraction of copper from sulphate solutions by LIX 864 in ESCAID 100. *Minerals Engineering*, **12** (3), 323-327.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Can AKKAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi : Kadıköy, 12.06.1983

Lisans Üniversitesi: Marmara Üniversitesi

Yayın Listesi :

Akkaş, C., Sonmez, M. Ş. ve Yücel O., 2010. Oksitli Bakır Cevherlerinin Çözömlendirmesi. *15th IMMC 2010, 11-13 Kasım 2010, İstanbul.*

