İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RENKLİ METAL İÇEREN KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ YAPIDAKİ HAMMADDELERİN KAVRULMA KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

Mustafa ÖZER

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

Mayıs 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RENKLİ METAL İÇEREN KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ YAPIDAKİ HAMMADDELERİN KAVRULMA KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

Mustafa ÖZER
(505032003)

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK
Eş Danışman: Prof. Dr. Ercan AÇMA

Mayıs 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505032003 numaralı Doktora Öğrencisi **Mustafa ÖZER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"RENKLİ METAL İÇEREN KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ HAMMADDELERİN KAVRULMA KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmustur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Eş Danışman :	**Prof.Dr. Ercan AÇMA** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Hayrünnisa Dinçer ATEŞOK** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Ahmet EKERİM Yıldız Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Şafak G. ÖZKAN İstanbul Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Hüseyin KOCA Anadolu Üniversitesi, Porsuk M.Y.O.	.....
	Doç. Dr. Gülay BULUT İstanbul Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **5 Nisan 2012**
Savunma Tarihi : **17 Mayıs 2012**

Sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Gerek tez çalışmamda gerekse öğrencilik ve akademik hayatım boyunca bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen her türlü konuda yardımlarını ve desteğini hissettiğim danışmanım Sayın Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK'a ve eş danışmanım Sayın Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Tez izleme komitemde yer alarak çalışmalarım süresince yapıcı eleştirileri ve destekleri için Prof. Dr. Hayrunnisa Dinçer ATEŞOK'a, Prof. Dr. Ahmet EKERİM'e, Prof. Dr. Şafak G. ÖZKAN'a ve Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU'na, tez çalışmam boyunca Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümünün teknik imkanlarından yararlanmama olanak sağlayan Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK'a ve bölümde görev yapan, akademik hayatım boyunca yetişmemde büyük emekleri geçen, saygıdeğer bütün hocalarıma teşekkür ederim.
Doktora tezimin oluşmasında, değerli yardımları için Araş. Gör. Dr. Ozan KÖKKILIÇ'a, Araş. Gör. Dr. Fırat BURAT'a ve Araş. Gör. Onur GÜVEN'e, tüm bu zaman içerisinde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen, Araş. Gör. Dr. Fırat KARAKAŞ, Yük. Müh. Tan ÇETİNEL'e, Yük. Müh. Gafure ERSEVER'e, Ömer KURULU'ya, Araş. Gör. Ünzile YENİAL'a, Araş. Gör. Beste EVEN'e ve Araş. Gör. Hüseyin BAŞTÜRKCÜ'ye teşekkürü bir borç bilirim.
Doktora tez çalışmam kapsamında yer alan mineralojik incelemelerde yardımlarını benden esirgemeyen Prof. Dr. Ali Haydar GÜLTEKİN'e, her zaman manevi desteğini hissettiğim değerli hocam Doç.Dr. Alim GÜL'e, kinetik çalışmalarda desteklerini gördüğüm Sn. Prof. Dr. Hanzade AÇMA'ya, kimyasal analizlerin yapılmasında yardımlarını gördüğüm Sayın Kim. Müh. Sezin BAKAN'a, Kim. Müh. Z. İnci KOL'a, malzeme karakterizasyonu çalışmalarımın gerçekleşmesine olanak tanıyan MTA Maden Analizleri ve Teknoloji Daire Başkanlığı'na teşekkür ederim.
Bütün eğitim ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme ve her zaman yanımda olan arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.
Benden bir gün bile olsa sevgisi ile desteğini esirgemeyen sevgili eşim Şebnem ŞENTÜRK ÖZER'e

SONSUZ TEŞEKKÜR EDERİM.

Haziran 2012

Mustafa Özer
(Maden Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xxi**
SUMMARY ..... **xxv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1 Demir Dışı Metallerin Genel Üretim Prensipleri 3
2.2 Kavurma 5
2.2.1 Kısmi oksitleyici kavurma 7
2.2.2 Tam veya total oksitleyici kavurma 7
2.2.3 Manyetikleştirici kavurma 7
2.2.4 Hematitleştirici kavurma 8
2.2.5 İndirgeyici kavurma 8
2.2.6 Klorlayıcı kavurma 10
2.2.7 Sinterleyici kavurma 12
2.2.8 Sülfitleyici kavurma 13
2.2.9 Oksitleyici kavurma 14
2.2.10 Sülfatlaştırıcı kavurma 15
2.3 Sülfatlaştırıcı Kavurmanın Termodinamiği 16
2.3.1 Metal-Sülfür-Oksijen (M-S-O) üçlü sisteminin termodinamiği 18
2.3.2 Cu-S-O üçlü sisteminin termodinamiği 22
2.3.3 Fe-S-O üçlü sisteminin termodinamiği 26
2.3.4 Zn-S-O üçlü sisteminin termodinamiği 29
2.3.5 Co-S-O üçlü sisteminin termodinamiği 29
2.3.6 Cu-Fe-S-O sisteminin (kalkopirit) termodinamiği 31
2.3.6.1 Kalkopiritin eklentiler varlığında kavrulması 36
2.3.6.2 Kalkopiritin kavrulmasının termal analizi 38
2.4 Sülfatlaştırıcı Kavurmanın Kinetiği 42
2.4.1 Kinetik parametrelerin TG verileri yardımıyla hesaplanması 44
2.4.2 Coats-Redfern yöntemi 48
2.4.3 Sülfürlü bakır cevherlerin kavurma kinetiği ile ilgili çalışmalar 49
3. MALZEME VE YÖNTEM **57**
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemelerin Özellikleri 57
3.1.1 Numunelerin kimyasal özellikleri 57
3.1.2 Numunelerin mineralojik özellikleri 62
3.1.2.1 Murgul tüvenan cevher numunesinin mineralojik özellikleri 62
3.1.2.2 Küre tüvenan cevher numunesinin mineralojik özellikleri 64
3.1.2.3 Gümüştaş tüvenan cevher numunesinin mineralojik özellikleri 66

3.1.2.4 Küre flotasyon tesisi pirit konsantresinin mineralojik özellikleri 68
3.1.2.5 Divriği tesis artığı numunesinin mineralojik özellikleri 69
3.1.2.6 Murgul flotasyon tesisi artık numunesinin mineralojik özellikleri 71
3.1.2.7 Küre flotasyon tesisi artık numunesinin mineralojik özellikleri 73
3.1.2.8 Lefke flotasyon artığı numunesinin mineralojik özellikleri 74
3.1.2.9 Murgul kalkopirit konsantresinin mineralojik özellikleri 75
3.1.2.10 Küre kalkopirit konsantresinin mineralojik özellikleri 81
3.1.3 Numunelerin fiziksel özellikleri 83
3.2 Deneysel Çalışmalar ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar 83
3.3 Yöntem 87
4. KAVURMA-ÇÖZÜNDÜRME DENEYLERİ 89
4.1 Murgul Tüvenan Cevheri İle Gerçekleştirilen Deneyler 89
4.2 Küre Tüvenan Cevheri ile Gerçekleştirilen Deneyler 93
4.3 Gümüştaş Cevheri İle Gerçekleştirilen Deneyler 96
4.4 Küre Pirit Konsantresi İle Gerçekleştirilen Deneyler 99
4.5 Divriği Tesis Artığı ile Gerçekleştirilen Deneyler 103
4.6 Murgul Flotasyon Artığı ile Gerçekleştirilen Deneyler 106
4.7 Küre Flotasyon Artığı İle Gerçekleştirilen Deneyler 110
4.8 Lefke Artığı ile Gerçekleştirilen Deneyler 113
4.9 Murgul Kalkopirit Konsantresi ile Gerçekleştirilen Deneyler 116
4.10 Küre Kalkopirit Konsantresi İle Gerçekleştirilen Deneyler 120
4.11 Kavurma ve Çözündürme Deney Sonuçlarının Toplu Değerlendirilmesi ... 123
5. KAVURMA VE ÇÖZÜNDÜRME DENEYİ SONUÇLARININ İRDELENMESİ 125
5.1 Sonuçların Isıl Açıdan İrdelenmesi 125
5.1.1 Murgul tüvenan cevherinin ısıl analizi 126
5.1.2 Küre tüvenan cevherinin ısıl analizi 128
5.1.3 Gümüştaş tüvenan cevherinin ısıl analizi 130
5.1.4 Küre pirit konsantresinin ısıl analizi 131
5.1.5 Divriği tesis artığının ısıl analizi 133
5.1.6 Murgul flotasyon tesis artığının ısıl analizi 135
5.1.7 Küre flotasyon tesis artığının ısıl analizi 137
5.1.8 Lefke artık numunesinin ısıl analizi 138
5.1.9 Murgul kalkopirit konsantresinin ısıl analizi 140
5.1.10 Küre Kalkopirit Konsantresinin Isıl Analizi 142
5.1.11 Isıl analiz sonuçlarının değerlendirilmesi 143
5.2 Sonuçların Kavurma Kinetiği Açısından İrdelenmesi 145
5.3 Sonuçların Mineralojik Açıdan İrdelenmesi 151
5.3.1 Murgul tüvenan Cevher 152
5.3.2 Küre tüvenan cevher 153
5.3.3 Gümüşhane Gümüştaş tüvenan cevheri 154
5.3.4 Küre flotasyon tesisi pirit konsantresi 155
5.3.5 Divriği zenginleştirme tesisi artığı 156
5.3.6 Murgul flotasyon tesisi artığı 157
5.3.7 Küre flotasyon tesisi artığı 158
5.3.8 Lefke artık numunesi 159
5.3.9 Murgul flotasyon tesisi kalkopirit konsantresi 159
5.3.10 Küre flotasyon tesisi kalkopirit konsantresi 161
5.3.11 XRD sonuçlarının değerlendirilmesi 162
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 165

6.1 Sonuçların İrdelenmesi 175
6.2 Genel Sonuçlar ve Öneriler 178
KAYNAKLAR 181
ÖZGEÇMİŞ 191

KISALTMALAR

XRD **:** X-ray Diffaction
DTA **:** Differential Thermal Analysis
TG **:** Thermal Gravimetry
DTG **:** Differential Thermal Gravimetry
DSC **:** Differential Scanning Calorimetry
MTA **:** Maden Tetkik Arama
KKTC **:** Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti
ISP **:** Imperial Smelting Process
SEM **:** Scanning Electron Microscopy
EDS **:** Energy Dispersive Spectrometer

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı seçilmiş kavurma reaksiyonlarına ait standart entalpi ve denge sabitleri. 17
Çizelge 2.2 : Katı-hal bozunma kinetiği hesaplamalarında Kullanılan Teorik Modeller. 48
Çizelge 2.3 : Bakır sülfürlerin oksidasyonundaki Kinetik Modeller 52
Çizelge 3.1 : Temin edilen numuneler ve kodları. 58
Çizelge 3.2 : Numunelere ait kimyasal analiz sonuçları. 58
Çizelge 3.3 : Lefke artık numunesinin mineralojik bileşimi. 75
Çizelge 3.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelere ait boyut dağılım sonuçları-1. 84
Çizelge 3.5 : Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelere ait boyut dağılımı sonuçları-2. 85
Çizelge 4.1 : Murgul tüvenan cevheri ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 90
Çizelge 4.2 : Küre tüvenan cevheri ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 94
Çizelge 4.3 : Gümüşhane-Gümüştaş bakır cevheri ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 97
Çizelge 4.4 : Kastamonu-Küre flotasyon tesisi pirit konsantresi ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 100
Çizelge 4.5 : Divriği demir zenginleştirme tesisi artığı ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 104
Çizelge 4.6 : Murgul flotasyon tesisi artığı ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 107
Çizelge 4.7 : Küre flotasyon tesisi artığı ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 110
Çizelge 4.8 : Lefke artık numunesi ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 114
Çizelge 4.9 : Artvin-Murgul flotasyon tesisi kalkopirit konsantresi ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 117
Çizelge 4.10 : Kastamonu-Küre flotasyon tesisi kalkopirit konsantresi ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları. 121
Çizelge 4.11 : Kavurma-çözündürme deneylerinin optimum şartları ve sonuçları. 124
Çizelge 5.1 : Numuneler üzerinde gerçekleştirilen ısıl analizlerin toplu değerlendirilmesi 144
Çizelge 5.2 : Yapılan kinetik hesaplamaların sonuçları 148
Çizelge 5.3 : XRD analizi sonucunda tespit edilen mineraller ve kodları 152
Çizelge 5.4 : Numunelerin farklı sıcaklıklarda kavurulmasında elde edilen mineraller 164
Çizelge 6.1 : Numunelerin XRD analiz sonuçları. 166
Çizelge 6.2 : Maksimum sülfatlaşmanın gerçekleştiği kavurma koşulları. 168

Çizelge 6.3 : Farklı kavurma sıcaklıklarında XRD analizleri sonucu tespit edilen dönüşüm mineralleri. 174

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Me-S-O sistemi için Kellog's diagramı. 21
Şekil 2.2 : M-S-O sistemi $logP_{O2}$-$logP_{S2}$ faz-denge diagramı. 21
Şekil 2.3 : Cu-S-O sisteminin (527^{o}C'de) denge faz diagramı. 22
Şekil 2.4 : Cu-S-O sisteminin (677^{o}C'de) denge faz diagramı. 23
Şekil 2.5 : Cu-S-O sisteminin $logP_{SO2}$-$logP_{O2}$-1/T diagramı. 24
Şekil 2.6 : Fe-S-O sisteminin 527^{o}C ve 727^{o}C sıcaklıkları için faz denge diagramları. 27
Şekil 2.7 : Fe-S sistemi için 600^{o}C sıcaklığında oluşturulan denge faz diagramı. 28
Şekil 2.8 : Zn-S-O sistemi için 477^{o}C sıcaklığında oluşturulan denge faz diagramı. 30
Şekil 2.9 : Zn-S-O sisteminin hacimsel denge faz diagramı. 30
Şekil 2.10 : 700^{o}C'de Co-S-O faz denge diagramı. 31
Şekil 2.11 : Cu-S-O ve Fe-S-O sistemlerinde 700^{o}C'de denge durumları. 32
Şekil 2.12 : Kalkopiritin $CaCO_3$ ilavesi ile kavrulmasında termal analizi. 39
Şekil 2.13 : Büzülen çekirdek ve kaybolan katı modelleri. 43
Şekil 2.14 : Büzülen çekirdek modeli. 43
Şekil 3.1 : Numunelerin Cu içerikleri. 60
Şekil 3.2 : Numunelerin Co içerikleri. 60
Şekil 3.3 : Numunelerin Zn içerikleri. 60
Şekil 3.4 : Numunelerin Fe içerikleri. 61
Şekil 3.5 : Numunelerin S içerikleri. 61
Şekil 3.6 : Numunelerin SiO_2 içerikleri. 61
Şekil 3.7 : Murgul tüvenan numunesinin XRD analizi sonuçları. 62
Şekil 3.8 : Murgul tüvenan cevherinde pirit, kalkopirit ve tennandit minerallerinin bulunuşu. 63
Şekil 3.9 : Murgul tüvenan cevherinde pirit ve bakır minerallerinin bulunuşu. 63
Şekil 3.10 : Küre tüvenan numunesinin XRD analizi sonuçları. 64
Şekil 3.11 : Küre tüvenan cevherinde pirit ve bakır minerallerinin bulunuşu. 65
Şekil 3.12 : Küre tüvenan cevherinde pirit, bakır mineralleri ve sfaleritin bulunuşu. 65
Şekil 3.13 : Gümüştaş cevher numunesinin XRD analizi sonuçları. 66
Şekil 3.14 : Gümüştaş cevherinde minerallerin bulunuşu-1. 67
Şekil 3.15 : Gümüştaş cevherinde minerallerin bulunuşu-2. 67
Şekil 3.16 : Gümüştaş cevherinde minerallerin bulunuşu-3. 67
Şekil 3.17 : Küre pirit konsantre numunesinin XRD analizi sonuçları. 68
Şekil 3.18 : Küre pirit konsantresinde sülfürlü minerallerin bulunuşu. 69
Şekil 3.19 : Divriği tesis artığı numunesinin XRD analizi sonuçları. 70
Şekil 3.20 : Divriği tesis artığında markasit ve piritin bulunuşu. 70
Şekil 3.21 : Divriği tesis artığı numunesinde demir minerallerinin bulunuşu. 70
Şekil 3.22 : Murgul flotasyon tesisi artık numunesinin XRD analizi sonuçları. 72
Şekil 3.23 : Murgul flotasyon tesisi artık numunesinde pirit, kalkopirit ve tennandit minerallerinin bulunuşu. 72

Şekil 3.24 : Murgul flotasyon tesisi artık numunesinde piritin bulunuşu. 73
Şekil 3.25 : Küre flotasyon tesisi artık numunesinin XRD analizi sonuçları. 73
Şekil 3.26 : Küre flotasyon artık numunesinde minerallerin bulunuşu. 74
Şekil 3.27 : Lefke eski flotasyon artığı numunesinin XRD analizi sonuçları..... 74
Şekil 3.28 : Lefke artık numunesinde sülfitlerin bulunuşu-1..... 76
Şekil 3.29 : Lefke artık numunesinde sülfitlerin bulunuşu-2..... 77
Şekil 3.30 : Lefke artık numunesinde sülfatların bulunuşu. 78
Şekil 3.31 : Murgul kalkopirit konsantresinin XRD analizi sonuçları. 79
Şekil 3.32 : Murgul kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-1. 79
Şekil 3.33 : Murgul kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-2. 80
Şekil 3.34 : Murgul kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-3. 80
Şekil 3.35 : Küre flotasyon tesisi kalkopirit konsantresinin XRD analizi sonuçları. 81
Şekil 3.36 : Küre kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-1. 82
Şekil 3.37 : Küre kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-2. 82
Şekil 3.38 : Kavurma ve çözündürme deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği. 86
Şekil 3.39 : Varian marka Atomik Absorpsiyon Spektroskop (AAS) cihazı. 86
Şekil 3.40 : XRD çekimlerinin yapıldığı laboratuar ve Rigaku D MAX III C cihazı. 87
Şekil 3.41 : SII EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazı. 88
Şekil 4.1 : Murgul tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi. 90
Şekil 4.2 : Murgul tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi. 91
Şekil 4.3 : Murgul tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi. 92
Şekil 4.4 : Murgul tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 92
Şekil 4.5 : Küre tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi. 94
Şekil 4.6 : Küre tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi. 95
Şekil 4.7 : Küre tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi. 95
Şekil 4.8 : Küre tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 96
Şekil 4.9 : Gümüştaş cevherinin Kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi. 97
Şekil 4.10 : Gümüştaş cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi. 98
Şekil 4.11 : Gümüştaş cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi. 98
Şekil 4.12 : Gümüştaş cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 99
Şekil 4.13 : Küre pirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi. 101
Şekil 4.14 : Küre pirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi. 101
Şekil 4.15 : Küre pirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi. 102

Şekil 4.16 : Küre pirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 102
Şekil 4.17 : Divriği tesis artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi..... 105
Şekil 4.18 : Divriği tesis artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi..... 105
Şekil 4.19 : Divriği tesis artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi..... 106
Şekil 4.20 : Divriği tesis artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 106
Şekil 4.21 : Murgul flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi..... 108
Şekil 4.22 : Murgul flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi..... 108
Şekil 4.23 : Murgul flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi..... 109
Şekil 4.24 : Murgul flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 109
Şekil 4.25 : Küre flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi..... 111
Şekil 4.26 : Küre flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi..... 111
Şekil 4.27 : Küre flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi..... 112
Şekil 4.28 : Küre flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 113
Şekil 4.29 : Lefke artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi. 114
Şekil 4.30 : Lefke artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi. 115
Şekil 4.31 : Lefke artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi. 115
Şekil 4.32 : Lefke artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 116
Şekil 4.33 : Murgul kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi..... 117
Şekil 4.34 : Murgul kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi..... 118
Şekil 4.35 : Murgul kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi..... 119
Şekil 4.36 : Murgul kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 120
Şekil 4.37 : Küre kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi..... 121
Şekil 4.38 : Küre kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi..... 122
Şekil 4.39 : Küre kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi..... 122
Şekil 4.40 : Küre kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi. 123

Şekil 5.1 : Murgul tüvenan cevher numunesine ait TG ve DTA eğrileri..... 127
Şekil 5.2 : Murgul tüvenan cevher numunesine ait DTG eğrisi 128
Şekil 5.3 : Küre tüvenan cevher numunesine ait TG ve DTA eğrileri..... 129
Şekil 5.4 : Küre tüvenan cevher numunesine ait DTG eğrisi 129
Şekil 5.5 : Gümüştaş tüvenan cevher numunesine ait TG ve DTA eğrileri..... 130
Şekil 5.6 : Gümüştaş tüvenan cevher numunesine ait DTG eğrisi 131
Şekil 5.7 : Küre pirit konsantre numunesine ait TG ve DTA eğrileri..... 132
Şekil 5.8 : Küre pirit konsantre numunesine ait DTG eğrisi 133
Şekil 5.9 : Divriği tesis artığı numunesine ait TG ve DTA eğrileri..... 134
Şekil 5.10 : Divriği tesis artığı numunesine ait DTG eğrisi..... 134
Şekil 5.11 : Murgul flotasyon tesisi artığı numunesine ait TG ve DTA eğrileri 135
Şekil 5.12 : Murgul flotasyon tesisi artığı numunesine ait DTG eğrisi 136
Şekil 5.13 : Küre flotasyon tesisi artığı numunesine ait TG ve DTA eğrileri 137
Şekil 5.14 : Küre flotasyon tesisi artığı numunesine ait DTG eğrisi 138
Şekil 5.15 : Lefke artık numunesine ait TG ve DTA eğrileri 139
Şekil 5.16 : Lefke artık numunesine ait DTG eğrisi 139
Şekil 5.17 : Murgul kalkopirit konsantre numunesine ait TG ve DTA eğrileri..... 140
Şekil 5.18 : Murgul kalkopirit konsantre numunesine ait DTG eğrisi..... 141
Şekil 5.19 : Küre kalkopirit konsantre numunesine ait TG ve DTA eğrileri..... 142
Şekil 5.20 : Küre kalkopirit konsantre numunesine ait DTG eğrisi..... 143
Şekil 5.21 : TG eğrisinden elde edilen dataların grapher programı ile girişi..... 146
Şekil 5.22 : Çıktıların alındığı programın çalıştırılmasına bir örnek..... 146
Şekil 5.23 : Tüvenan cevherler ve küre pirit konsantresinin TG eğrileri 147
Şekil 5.24 : Artık karakterli numunelerin TG eğrileri 147
Şekil 5.25 : Demir içeriğinin aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi..... 149
Şekil 5.26 : Kükürt içeriğinin aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi..... 150
Şekil 5.27 : SiO_2 içeriğinin aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi..... 151
Şekil 5.28 : Murgul tüvenan cevherine ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları..... 153
Şekil 5.29 : Küre tüvenan cevherine ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları 154
Şekil 5.30 : Gümüştaş cevherine ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları 155
Şekil 5.31 : Küre pirit konsantresi ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları 156
Şekil 5.32 : Divriği tesis artığı ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları 157
Şekil 5.33 : Murgul flotasyon artığı ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları 158
Şekil 5.34 : Küre flotasyon artığı ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları 159
Şekil 5.35 : Lefke artık numunesi ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları 160
Şekil 5.36 : Murgul Kalkopirit Konsantresi ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları 160
Şekil 5.37 : Küre kalkopirit konsantresi ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları..... 161
Şekil 6.1 : Kükürt içeriğinin sülfatlaştırıcı kavurmada Cu çözünme verimine etkisi..... 170

RENKLİ METAL İÇEREN KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ YAPIDAKİ HAMMADDELERİN KAVRULMA KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Metal üretimine giden süreçteki önemli adımlardan biri olan sülfatlaştırıcı kavurma işleminde, en az araştırılan konu, oluşumu ve orijini farklı olan hammaddelerin bu işlemde nasıl davranış göstereceğidir. Böyle bir eksikliği kapatacak bu çalışmada, tüvenan yapıda, artık karakterli, pirit konsantresi ve kalkopirit konsantresi olmak üzere 4 ayrı grupta toplam 10 adet farklı yapısal özelliğe sahip numune kullanılmıştır.

Kimyasal, mineralojik özellikleri tespit edilen bu hammaddelerin öncelikle sülfatlaştırıcı kavurma-çözündürme deneyleri gerçekleştirilerek, en yüksek sülfatlaşmayı buna bağlı olarak da en yüksek metal çözünme verimini veren kavurma sıcaklığı tespit edilmiştir. DTA, TG ve DTG analizlerinin yardımıyla yapılan ısıl analizler sonunda, her numune için bakır (Cu) sülfat oluşumunun gerçekleştiği sıcaklık aralıkları tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen kavurma-çözündürme deney sonuçları incelendiğinde; Küre flotasyon artığı, Murgul flotasyon artığı ve Lefke artık numunesi gibi artık karakterli numunelerde 500^{o}C'de maksimum (bakır) Cu çözünme verimi elde edilmiştir. Bunun yanı sıra farklı yapıdaki bir başka artık numunesi Divriği tesis artığı, Küre pirit konsantresi ve Küre tüvenan cevheri için 550^{o}C, kalkopirit konsantreleri için ise 680^{o}C maksimum bakır çözünme verimi veren sıcaklık olarak tespit edilmiştir. DTA, TG analizleri ışığında gerçekleştirilen ısıl analiz sonucunda elde edilen sülfatlaşma reaksiyonu sıcaklık aralıkları;

Murgul tüvenan cevheri	: 577^{o}C-608^{o}C
Küre tüvenan cevheri	: 545^{o}C-563^{o}C
Gümüştaş tüvenan cevheri	: 576^{o}C-610^{o}C
Küre pirit konsantresi	: 548^{o}C-594^{o}C
Divriği tesis artığı	: 540^{o}C-584^{o}C
Murgul artık numunesi	: 478^{o}C-565^{o}C
Küre artık numunesi	: 486^{o}C-548^{o}C
Lefke artık numunesi	: 497^{o}C-578^{o}C
Murgul kalkopirit konsantresi	: 512^{o}C-707^{o}C
Küre kalkopirit konsantresi	: 531^{o}C-652^{o}C

olarak tespit edilmiştir. Her numune için gerçekleştirilen kavurma-çözündürme deneyleri sonucu maksimum bakır (Cu) çözünme verimini veren kavurma sıcaklığı,

ısıl analiz sonucunda tespit edilen sülfatlaşma reaksiyonunun meydana geldiği sıcaklık aralığında bulunmaktadır.

Bunun yanı sıra farklı yapısal özellikteki numunelerin sülfatlaştırıcı kavurma işleminde davranış farklılıklarını ortaya koymak için kalkopirit konsantreleri dışında kalan 8 adet numunenin kinetik çalışmaları gerçekleştirilerek, aktivasyon enerjileri 0-810^{o}C sıcaklık aralığında hesaplanmıştır. Coats-Redfern yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen kinetik çalışma neticesinde numunelere ait aktivasyon enerjisi değerleri aşağıda verilmektedir.

Murgul tüvenan cevheri	:	103,56 kJ/mol
Küre tüvenan cevheri	:	63,27 kJ/mol
Gümüştaş tüvenan cevheri	:	133,61 kJ/mol
Küre pirit konsantresi	:	115,81 kJ/mol
Divriği tesis artığı	:	83,06 kJ/mol
Murgul artık numunesi	:	28,91 kJ/mol
Küre artık numunesi	:	43,94 kJ/mol
Lefke artık numunesi	:	26,61 kJ/mol

Daha önceki tespitlerde de görüldüğü üzere, farklı sülfatlaşma özelliği gösteren artık karakterli numuneler için kinetik hesaplamalar sonunda elde elde edilen aktivasyon enerjileri, diğer numunelere göre daha düşük seviyelerde hesaplanmıştır. En yüksek aktivasyon enerjisi Gümüştaş cevheri için 133,61 kJ/mol olarak elde edilirken, en düşük aktivasyon enerjisi Lefke artık numunesi için 26,61 kJ/mol olarak tesbit edilmiştir.

Gerçekleştirilen kavurma-çözündürme deneyleri ve ısıl analiz sonuçlarının ortaya koymuş olduğu bakır sülfat oluşum sıcaklıklarındaki bu farklılıklar numunenin tamamen orijini ve yapısı ile alakalı olmaktadır. Yüksek bakır (Cu) içerikli, çoğunlukla $CuFeS_2$ formülüne sahip kalkopirit minerali ve FeS_2 kimyasal formüle sahip pirit minerallerini içeren kalkopirit konsantrelerinde 680^{o}C'ye kadar bir sülfatlaşma sağlanmıştır. Yapısında diğer numunelerden farklı olarak Fe_2O_3 kimyasal yapısıyla hematit bulunduran artık karakterindeki numunelerde ise, sülfatlaşma daha düşük sıcaklıklarda maksimum seviyede olmaktadır. Bunun yanı sıra sülfatlaşmanın bittiği, sülfatların parçalanmaya başladığı sıcaklık kalkopirit konsantrelerine göre daha düşük değerlerde olmaktadır. Artık karakterindeki numunelerin yapısında bulunan hematit ile ısıl etkiyle sonradan oluşan ikincil hematitin varlığı, düşük sıcaklıklarda meydana gelen bakır sülfatların parçalanmasını kolaylaştırmaktadır.

Bunun yanı sıra farklı orijinli bir numune olarak kullanılan Lefke artık numunesi mineralojik açıdan incelendiğinde, uzun süre atmosferik koşullarda depolanan, bunun sonucunda sıcaklık ve diğer atmosferik etkilere maruz kalarak mineral yapısında dönüşümler meydana gelmiş bir örneği temsil etmektedir. Bu numune üzerinde gerçekleştirilen mineral tanımlamaları sonunda da, sülfürlü yapıdaki minerallerin yanı sıra hematit, kuvars gibi oksitli mineraller ve ikincil oluşum hidrate metal sülfatları ihtiva ettiği tespit edilmiştir. Kavurma işlemi gerçekleşmeksizin çözünebilir yapıda olan bu artık numunesi düşük sıcaklıktan itibaren sülfatlaşma reaksiyonunu tamamlamaktadır. Yapısındaki mevcut bulunan bakır sülfatlar ve ikincil olarak oluşan bakır sülfatların parçalanması, hematitin varlığı ile düşük sıcaklıklarda başlamaktadır.

Divriği tesis artığı diğer artık karakterli numunelerden farklı özellikte olan bir numune olup, hidroksil yapıdaki bakır minerali (plancheite) ile hidroksil-sülfat yapıdaki bakır mineralinden (langite) oluşmaktadır. Ayrıca yapısında mineralojik açıdan diğer numunelerden farklı olarak demir karbonat olan siderit minerali ile demir-kobalt-arsenik minerali olan saflorit ihtiva etmektedir. Kükürt içeriğine göre en düşük kükürt (S) içeriğine sahip bu mineralin daha az miktarda pirit içerdiğini, mevcut olan demirin daha çok oksitli ve karbonatlı yapılardan kaynaklandığı söylenebilir. Bu numunenin diğer artık karakterli numunelerden farkı, sülfatlaşmanın başladığı sıcaklığın (540^{o}) olmasıdır. Sülfatlaşmanın bitip, bakır sülfatların parçalandığı sıcaklık diğer artık numuneleri ile yakın seviyelerdedir. Bu numunenin mineralojik yapısına bakarak mevcut bulunan hidroksil ve su ihtiva eden bakır minerallerinin varlığı sülfatlaşma reaksiyonunun diğer numunelere göre daha yüksek sıcaklıklarda başlamasına neden olduğu söylenebilir.

Tüvenan karakterli deney numuneleri ve Küre pirit konsantresinde karşılaşılan durum ise diğer numunelerden farklı olarak, sülfatlaşma reaksiyonlarının meydana geldiği sıcaklıkların Küre cevheri için 545^{o}C'den, Murgul cevheri için 577^{o}C'den, Küre pirit konsantresi için 548^{o}C'den, Gümüştaş cevheri için ise 576^{o}C'den başlıyor olmasıdır. Tüvenan karakterli cevherlerin artık karakterli diğer numunelere göre farkı, sülfatlaşma reaksiyonunun daha yüksek sıcaklıklarda başlıyor olmasıdır. Bu durum cevherlerin daha yüksek Fe ve S içeriğine (buna bağlı olarak daha yüksek miktarda pirit varlığı) sahip olması ile ilişkilendirilebilir.

Ayrıca, maksimum sülfatlaşmanın elde edildiği sıcaklıklarda gerçekleştirilen kavurma işlemi sonunda elde edilen Cu çözünme verimleri açısından bir değerlendirilme yapılırsa; bunun kükürt (S) içeriği ile alakalı olduğu düşünülebilir. Kükürt içeriğinde meydana gelen artış, elde edilen Cu çözünme veriminide arttırmaktadır. Bir cevherin sülfatlaştırıcı kavrulması işleminde en önemli etkenlerden biride S içeriğidir. Çünkü sülfatlaşmayı sağlayan katı-gaz reaksiyonundaki gazın bir bileşenide kükürt olmaktadır.

Elde edilen aktivasyon enerjileri ile numunelere ait kimyasal özellikleri arasında bir ilişki kurulduğunda ise; kükürt (S) ve pirite bağlı demir (Fe) içeriği sülfatlaştırıcı kavurma işleminde aktivasyon enerjisini arttırıcı bir rol oynamaktadır. Ayrıca sülfürlü metal içeren numunelerin yapısında gang olarak bulunan kuvars mineralinin (SiO_2) artması ile aktivasyon enerjisinde bir düşüş eğilimi görülmektedir.

Meydana gelen sülfatlaşma ve bu sülfatların bozunma koşulları farklı olmakla birlikte gerçekleştirilen XRD analizleri ile sülfatlaştırıcı kavurma işleminde bütün numuneler için oksidasyon, sülfatlaşma ve sülfatların bozunması aşağıdaki sıra ile gerçekleşmektedir;

- Piritin bozunması, demir sülfatların oluşumu ve parçalanması, hematitin oluşumu, maghemit ara mineralinin oluşumu ve son olarak manyetit oluşumu.
- Bakır sülfürlerin oksidasyonu, bakır sülfatların oluşumu, bakır oksitlerin oluşumu ve son olarak bakır ferrit oluşumu.

Ancak bu temel reaksiyon sıralarının hızları hammaddelerin yapılarına ve mineralojik özelliklerine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

DETERMINATION OF ROASTING CHARACTERISTICS OF COMPLEX SULPHIDE MATERIAL CONTAINING COLOURFUL METAL

SUMMARY

The beneficiation of complex sulphur raw materials containing colourful metals by pyrometallurgical and hydrometallurgical methods is carried out with sulphation of these materials by roasting and decomposing either in water or dilute acid. Sulphation roasting is an important stage of metal production and beside the other researches for this process, the least interest was given on the characteristics of these materials formed in different ways and origin. One of the aims of this study is to cover the lack of this situation, totally 10 samples were used and classified into 4 groups as raw material, pyrite concentrate, chalcopyrite concentarate and waste character sample. The raw materials are obtained from sulphur copper mines which are located in Artvin-Murgul, Kastamonu- Küre and Gümüşhane regions. The samples with waste character are represented by the tailings of Divriği iron benefication plant, Küre flotation plant, Murgul flotation plant and tailings of flotation plant located in KKTC-Lefke region which was kept in pools under atmospheric conditions for years. In addition, the pyrite concentrate of Küre flotation plant and chalcopyrite concentrates from Murgul and Küre flotation plants forms the other group of samples.

The chemical properties of the raw materials used in experimental studies were examined and the results showed that Cu content of 10 samples were in the range of 0,168- 16,52 %, Co content was 0,029-0,222 %, Zn content 0,0028-9,54 % and Fe content was 22,6-41,17 % . In addition, S (sulphur) and SiO_2 contents which were thought to be effective on sulphation roasting process were determined in the range of 14,28-16,28 % and 0,58-24.75 % respectively.

For determining the mineralogical properties of the samples with different chemical properties, XRD analysis were performed. According to the results; quartz, pyrite and chalcopyrite were generally found in all samples but peak for chalcopyrite was not observed in the material with waste character and pyrite concentrate obtained from Küre region. One of the most characteristic situation is that hematite mineral with Fe_2O_3 was observed in only tailings material while not found in other samples. Divriği tailings sample contains Plancheite, Langite, Siderite and Saphlonite minerals unlike the other samples. Also, secondary sulphur formings namely Ramsbeckite, H.Jarosite, Zinc Melanterite minerals were determined in Lefke old flotation plant tailings which was kept in the pools which were under atmosheric conditions for long period of time.

In the scope of this thesis, while roasting tests and the following leaching tests were examined, the ratio of metals in solution to total metal (metal dissolution yield) was calculated for each Cu, Co and Zn metals. In general, considering the colourful metal contents of the raw materials used in experimental studies, Cu content was found higher than the other components, and the samples used was determined to be potentially copper mineral, chalcopyrite concentrate containing Cu or the products

obtained from Cu mineral enrichment plants. Additionally, if the low grade of Co, Zn of these materials were taken into account, the examination of the results by their Cu content would be a better assumption. For that reason all the examinations were carried out considering the Cu content.

In order to determine the optimum conditions for roasting process assaying high metal dissolution yields, the roasting tests were carried out at standart size as (-0,106 mm) with raw materials having different mineralogical and chemical properties. In roasting experiments, the effect of temperature and time were examined and leaching test were performed after all roasting tests. Optimum roasting temperatures were determined by taking account the maximum sulphation and Cu dissolution yield results found in experimental studies. In order to evaluate roasting-leaching test results and to present the behaviour of these samples during roasting process, Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermal Gravimetric (TG) analysis were performed. The curves obtained from DTA, TG and DTG were interpreted and the temperature range for Cu sulphate formation were determined for each sample.

The results of roasting-leaching tests showed that the temperatures for maximum sulphation and accordingly maximum Cu dissolution yields were obtained at 680^{o}C for Küre& Murgul concentrates and Murgul & Gümüştaş run of mine ores, at 550^{o}C for Küre run of mine ore & Küre concentrate of pyrite and the tailings samples of Divriği while at 500^{o}C for Murgul tailings of flotation – Küre tailings of flotation and Lefke tailings samples.

Additionally, considering the thermal analysis results with the help of DTA, TG and DTG methods, the temperature fields were identified in which the sulphation of Cu metal were formed and the findings from this studies were proving the results of roasting- leaching tests.

According to the thermal analysis results, temperature ranges for the formation of reactions including copper sulphates ($CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_{3(g)}$) and copper oxisulphates ($2Cu_2S + SO_{2(g)} \rightarrow 2CuO.CuSO_4$) were found as;

Murgul run of mine ore	: 577^{o}C-608^{o}C
Küre run of mine ore	: 545^{o}C-563^{o}C
Gümüştaş run of mine ore	: 576^{o}C-610^{o}C
Küre pyrite concentrate	: 548^{o}C-594^{o}C
Divriği tailings	: 540^{o}C-584^{o}C
Murgul tailings	: 478^{o}C-565^{o}C
Küre tailings	: 486^{o}C-548^{o}C
Lefke tailings	: 497^{o}C-578^{o}C
Murgul chalcopyrite concentrate	: 512^{o}C-707^{o}C
Küre chalcopyrite concentrate	: 531^{o}C-652^{o}C

According to DTA and TG analysis results, the sulphation reaction for Murgul chalcopyrite concentrate starts at low temperatures (512^{o}C) and continues to high temperatures as 707^{o}C. The roasting-leaching results of this sample showed that the sulphation after roasting process occuring from low temperatures, the Cu dissolution yield was found approximately 80 % and by increasing the temperature, sulphation and accordingly the yield of Cu dissolution were also increased. At the highest point

of temperature as 680 ^{o}C, maximum sulphation and accordingly maximum Cu dissolution yield (99,85 %) was obtained.

According to the results of thermal analysis, CuO is formed after decomposition of sulphates at high temperatures (>707^{o}C) and Cu dissolution yields starts to decrease. The experiments carried out with Küre chalcopyrite concentrates were also in proportion to Murgul chalcopyirte concentrate but in the samples with tailings character, the sulphation started at lower temperatures and continued in a narrow range of temperatures and end at a lower temperature compated to chalcopyrite concentrates. For example, the formation of Cu sulphate and copper oxisulphates starts at 486^{o}C and continues until to 548^{o}C and after that point forward the copper sulphates were decomposed in Murgul flotation plant tailings sample. The sulphation roasting and leaching tests with the same sample which were carried out in parallel of thermal analysis tests, the temperature at which the maximum values of sulphation and Cu dissolution recovery was found as 500^{o}C. At temperatures more than 600^{o}C, Cu dissolution recovery decreases with decomposition of sulhates and the formation of CuO.

Evaluation of the thermal analysis results of the samples with run of mine ores showed that the temperatures for Cu sulphate and Cu oxisulphate formation starts at approximately 600^{o}C for Murgul and Gümüştaş ores. In addition, the decomposition of sulphates was occured after 608^{o}C for Murgul run of mine ore and 610^{o}C for Gümüştaş run of mine ore. The results of the sulphation and leaching tests and thermal analysis tests were in proportion for that samples. Considering that results, maximum sulphation and accordingly Cu dissolution yield tends to increase from low to high temperatures. This increase became maximum at 600^{o}C and after 650^{o}C, the decomposition of Cu sulphates followed by the formation CuO, a decrease was observed for the Cu dissolution yield values.

According to the results of thermal analysis for Küre pyrite concentrate and Kure run of mine ore, the temperatures for formation of copper sulphate and copper oxisulphates were (548^{o}C-594^{o}C), (545^{o}C-563^{o}C). Also, the results of roasting and leaching tests were in proportion to this results, and accordingly the maximum Cu dissolution yield were found as 550 ^{o}C. As a result of decomposition of sulphates, the decrease on the Cu dissolution yields were clear after 650^{o}C. Unlike other tailings samples, according to the results of roasting-leaching tests of Divriği tailings sample, the maximum Cu dissolution yield at 550 ^{o}C, suddenly changed to decrease after 600^{o}C. However, thermal analysis results for that samples proved this situation and the temperature range for the formation of copper sulphate and copper oxisulphates was found as 540^{o}C-584^{o}C

Beside the optimum roasting temperatures as results of roasting-leaching experiments, variations were also obtained for maximum Cu dissolution yields. Generally, these values can be attributed to the sulphur content for each sample (increase of sulphur content resulted by increase on Cu dissolution yields). The sulphur content is one of the important parameters on sulphation roasting of ores because one of the components in solid-gas reactions providing the sulphation is sulphur. To provide higher sulphation recovery, some researchs and applications which includes sulphur containing additives.

To demonstrate the diferent characteristics of 8 samples except chalcopyrite concentrates during sulphation roasting, kinetic studies were adopted and the activation energies were found at the range of 0-810^{o}C. The activation energies

calculated from kinetics studies by Coats-Redfern method for each sample are given below;

Murgul run of mine ore	:	103,56 kJ/mol
Küre run of mine ore	:	63,27 kJ/mol
Gümüştaş run of mine ore	:	133,61 kJ/mol
Küre pyrite concentrate	:	115,81 kJ/mol
Divriği plant tailings	:	83,06 kJ/mol
Murgul tailings sample	:	28,91 kJ/mol
Küre tailings sample	:	43,94 kJ/mol
Lefke tailings sample	:	26,61 kJ/mol

As reported in the former findings that the activation energies calculated by kinetic calculations for tailings samples showing sulphation property were at lower degrees compared to other samples. The highest activation energy (133,61 kJ/mol) was obtained for Gümüştaş ore, while the lowest activation energy (26,61 kJ/mol) was obtained for Lefke tailings sample. The reason for lower activation energy values can be attributed to the major quartz content with siliceous structure and the presence of hematite mineral as the major source of iron content.

If a relation was related between SiO_2 content and the calculated activation energy, it was found that increasing the SiO_2 content resulted by decrease on activation energy. Therefore, the samples with tailings character assaying high SiO_2 content have lower the activation energy compared to other samples. In addition, the reason for the lower activation energy (63,27 kJ/mol) calculated for Küre run of mine ore can also be explained by high SiO_2 content.

In addition, the increase on Fe and S content is another compontent for decreasing activation energy values. If the samples are mineralogically examined, the sulphation starts at higher levels for the minerals with higher pyrite content and accordingly, the activation energies of that minerals is higher. The high activation energy (115,81 kJ/mol) for Küre pyrite concentrate seems to confirm that situation.

At the final stage of the study, in order to evaluate mineralogically, XRD analysis were performed for the samples obtained from roasting for 1 hour at different temperatures and by that way, the effect of roasting to the mineral structure at different temperatures was also shown.

According to the results of XRD analysis performed for all the products at all temperatures, the basic conversion mineral is hematite. Also, the transition mineral maghemite having a chemical formulate as γ-Fe_2O_3 which was formed after the oxidation of pyrite presented peak with hematite. In addition, the magnetite mineral forming at high temperatures during the last stage was observed in Gümüştaş ore sample, Küre flotation plant tailings sample, Lefke tailings sample and also in the product of roasting product at 680^{o}C of Küre chalcopyrite concentrate. An example for the iron sulphate mineral which was formed at low temperatures and by the reaction of iron metal with gaseous phase is rozanite forming which was observed in Murgul run of mine ore, Murgul flotation plant tailings, Lefke tailings sample and the product of roasting at 500^{o}C of Divriği plant tailings.

If the results were evaluated by the content of colourful metals like Cu, Zn, Co, the sulphate formation of the copper metal with the highest content could be observed. The copper sulphate formations like Guildite, Chalcokyanite, Brochantite, Cyanochroite, Gunningite gives peaks at low temperature (500^{o}C) and high temperature (680^{o}C) within chalcopyrite concentrates. In addition, Cyanochroite was found as a small peak within the product of roasting at 680^{o}C of Gümüştaş ore.

This study showed that sulphation reactions followed by the sulphation roasting process carried out with raw materials with different origin reveals variations depending on their structures and mineralogical characteristics. As sulphation and the decomposing conditions of these sulphates differs, considering the XRD analysis, alteration within the mineral structures by sulphation roasting occured in the order given below;

- The decomposition of pyrite, forming of iron sulphates and decomposing, forming of hematite, forming of transition mineral maghemite and finally forming of magnetite
- The oxidation of copper sulphurs, forming of copper sulphates, forming copper oxides and finally forming of copper ferrite.

1. GİRİŞ

Renkli metaller olarak adlandırılan Zn, Cu, Pb ve Co doğada genelde sülfürlü bileşikler halinde genelde pirit (FeS_2) ile çoğunlukla kuvars esaslı gang içerisinde bir arada bulunmaktadır. Genelde bu cevherler kompleks yapıda ve içeriklerinin düşük olması nedeniyle önce fizikokimyasal zenginleştirmeye tabi tutularak zenginleştirilmektedir. Zenginleştirmeden elde edilen ürünlerin metalurjik olarak değerlendirilmesinde ise birbirine alternatif üç ayrı yöntem vardır; a)Pirometalurjik yöntemler, b)Pirometalurjik – hidrometalurjik yöntemler, c)Hidrometalurjik yöntemler.

Kompleks yapıdaki sülfürlü renkli metal içeren hammaddelerin pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle kazanımı, bu hammaddelerin bir kavurma prosesi ile sülfatlaşması sağlanarak suda veya seyreltik asit içerisinde çözündürülmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu proses içerisinde en önemli husus bu hammaddelerin sülfatlaşma karakteristiklerinin ortaya koyulmasıdır. Bu işlemin başarısı öncelikle bir mineralin ısıl bir işlemle yapısını değiştiren kavurma prosesinin başarısı ile alakalıdır. Bu nedenle dolayı, sülfürlü yapıdaki hammaddelerin sülfatlaştırıcı kavurma işleminde davranışları birçok araştırmacı için çalışma konusu olmaktadır. Öncelikle Cu, Co, Zn gibi renkli metalleri içeren sülfürlü hammaddelerin termodinamik özelliklerini ortaya koymak amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalarda daha çok sentetik veya safa yakın hammaddeler kullanılmıştır. Bu çalışmaların sonunda gaz ile katının reaksiyonu şeklinde tarif edilen sülfatlaştırıcı kavurma işleminde, sıcaklığa ve ortam koşullarına bağlı olarak meydana gelen faz değişimleri ortaya konulmuştur. Diğer taraftan sülfatlaştırıcı kavurma işleminde meydana gelen reaksiyonların derecelerini belirlemek amacıyla birçok kinetik çalışma gerçekleştirilmiştir. Daha çok yüksek metal içerikli safa yakın ve sentetik numunelerle gerçekleştirilen gerek termodinamik gerekse kinetik çalışmaların sonuçları renkli metal içeren mineralin yapısına bağlı değişkenlik göstermektedir (Prasad ve Pandey, 1998).

Gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen bulgular metal içeriği açısından zengin sülfürlü cevherler için çok önemli olmaktadır. Bu sonuçlara bağlı olarak özellikle Cu metalinin en önemli minerali olan kalkopiritin sülfatlaştırıcı kavurma işlemi ile suda veya zayıf asit içerisinde kolay çözünebilen bir yapı olan sülfatlar haline getirilmesi uygulama alanı bulmuştur. Daha çok bir fizikokimyasal zenginleştirme yöntemi olan flotasyon prosesi ürünü olan ve yüksek Cu içeriğine sahip kalkopirit konsantresi bu uygulamalarda hammadde olarak kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak da termodinamik ve kinetik çalışmalarda daha çok bu tür hammaddelerle gerçekleştirilmektedir (Chaubal ve Sohn, 1984, 1986).

Metal kaynaklarının metal üretiminin artmasına bağlı olarak azaldığı, özellikle zengin cevherlerin artık yerini metal içeriği açısından fakir cevherlere bıraktığı günümüzde sürdürülebilir bir kalkınma sağlamak için metal üretiminin mevcut kaynaklardan elde edilmesi bir gerçektir. Geçmiş dönemlerde değişik proseslerden elde edilen artık karakterli ürünler ve yan ürünler, bunun yanı sıra çok sayıda birbiri içinde ince dağılmış ve kolayca ayrılamayacak durumda olan minerallerin oluşturduğu düşük metal içerikli cevher yatakları günümüzde metal üretimi için en önemli hammadde kaynaklarını teşkil etmektedir. Bu nedenle bu tür hammaddelerin değerlendirilmesi ile ilgili gerçekleştirilecek çalışmalar önemli olmaktadır. Metal üretimine giden süreçteki en önemli adımlardan biri olan sülfatlaştırıcı kavurma işleminde, en az araştırılan taraf, oluşumu ve orijini farklı olan hammaddelerin bu işlemde nasıl davranış göstereceğidir.

Böyle bir araştırmanın eksikliğini kapatacak bu çalışmada, farklı yapısal özellikte ve orijinli hammaddelerin sülfatlaştırıcı kavurma prosesinde davranışları; 10 farklı karakterdeki renkli metal içeren sülfürlü hammaddelerin kavurma-çözündürme deneyleri, gerçekleştirilen ısıl analizleri ve kavurma sonrası meydana gelecek mineralojik değişiminin belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analizleri ile ortaya koyulmuştur. Elde edilen bulguların değerlendirilmesi ile kimyasal ve mineralojik özelliklerin sülfatlaştırıcı kavurmada etkileri tartışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Demir Dışı Metallerin Genel Üretim Prensipleri

Demir dışı metaller gurubunda çok sayıda metal mevcuttur. Üretilen demir malzemenin miktarı, demir olmayanlara nisbetle daha yüksektir. Ancak değer olarak durum tersinedir. Demir dışı metalleri yoğunluklarına göre ağır metaller ve hafif metaller olarak sınıflandırmak mümkündür. Sınır yoğunluk olarak yaklaşık 3,5 g/cm^3 alınmıştır. Ağır metaller bariz renklilikleri dolayısıyla genellikle renkli metaller olarak da isimlendirilirler. Ağır metallerin bakır ve alaşımları ve diğerleri şeklinde bir ayırımı da yapılmaktadır. Kimyasal etkilere karşı gösterdikleri dirence göre ağır metaller asil ve asil olmayan metaller olarak da sınıflandırılırlar (Cankut, 1974).

Önemli demir dışı metaller şunlardır,

- Ağır Metaller :
    - Asil Olmayanlar :

      Bakır, Çinko, Kalay, Kurşun,

      Krom, Molibden, Wolfram,

      Nikel, Kobalt, Mangan,

      Vanadyum, Tantal, Antimon,

      Bizmut, Titan, Kadmiyum
    - Asil Metaller :

      Altın, Gümüş, Platin
- Hafif Metaller :

  Aliminyum

  Magnezyum

  Berilyum

  Kalsiyum

Sodyum

Potasyum

Demir dışı metallerin üretimleri demir ve çelik üretimine nispetle çok büyük farklılıklar gösterir. Örneğin bunların üretim teknolojisi çok çeşitlidir ve birbirini takip eden çok sayıda proseslerle işlem yapılır. Aynı metalin üretiminde bile tesisten tesise büyük proses farkları ve değişiklikler mevcuttur. Cevherin karakterine, enerji imkânlarına v.b. şartlara göre farklı üretim prosesleri tercihi zorunludur. Zamanla zengin, saf veya en azından kolay işlenebilen cevherler gittikçe azaldığından fakir ve genellikle kompleks, yani çok sayıda birbiri içinde ince dağılmış ve kolayca ayrılamayacak durumda olan cevher yatakları işlenmektedir. Genellikle işlenen cevher tenörü çok düşüktür. Bu nedenle cevher, çıkarıldıktan sonra önce fizikokimyasal zenginleştirmeye ve bunu takiben metalurjik safhada zenginleştirmeye tâbi tutulur. Zenginleştirilmiş olan bu ara üründen, metal az veya çok saf olarak elde edilebilir. Ancak demir dışı metallerin gittikçe daha büyük saflıkta üretilmesini, metal tüketim endüstrisi zorlamaktadır. Bu sebepten dört hatta beş dokuzlu rakamlar istenmektedir (99,999 saflık gibi). Ancak bunun temini oldukça pahalıya mal olmaktadır. Demir dışı metallerin üretim tesislerinin, demir üretim tesislerinden diğer önemli farkı, onlara nisbetle genellikle çok daha küçük oluşları, aynı zamanda birçok metallerin ve sülfirik asit, boya, biriket, tuğla ve benzeri yan ürünlerin birlikte üretilişleridir. Bu sebeple demir dışı metallerin üretim tesisleri, çok defa, çeşitli, birbiriyle farklı bağları bulunan, müstakil fabrikalardan ibaret bir komplekstir. Bazen yan ürünlerin kazanılması tesisin iktisadi olabilmesini temin ettiği gibi, bazen bunlar esas üretilen metallerden de daha fazla kâr bırakabilirler. Bilhassa kıymetli metallerin üretiminde, cüruftan ve diğer devrelerdeki artıklardan da metal üretimi büyük önem taşır (Cankut, 1974, Canbazoğlu ve diğ., 1985).

Bu metallerin üretilmesinde en önemli adımlar,

1. Pirometalurjik yöntemler

2. Hidrometalurjik yöntemler

3. Elektrometalurjik yöntemler'dir (Bor, 1989, Cankut, 1972).

Pirometalurjik yönteme kuru metalürji de denir. Bu yöntemde metal sıcakta veya ısı etkisiyle sıvı hale getirilerek üretilir. Burda mevzubahis olan yüksek metalurjik işlemdir (Cankut, 1974).

Hidrometalurji veya yaş metalürji yöntemi, sulu çözeltilerden metali uygun ortamlarda elde etme yöntemidir. Uygun ortam asit, baz veya tuz olabilir. Metal bu ortamlarda çözündükten sonra, metalin kendisi veya bileşimleri halinde çeşitli yollarla ayrılırlar (Cankut, 1974).

Elektrometalurjik yöntem elektrotermik ve elektrokimyasal yöntem olarak ayrılır. Elektrotermik yolda elektrik enerjisi ısı enerjisine dönüşür, ve reaksiyon için gerekli sıcaklığı temin eder. Örneğin metallerin ark veya indüksiyon elektrik fırınlarında üretimi, saflaştırılması veya tekrar ergitilmesi işlemleri elekrotermik yolla olmaktadır. Elektrokimyasal yolla bir metalin üretilmesinde ise, elektrik akımının kimyasal etkisinden faydalanılır. Burada bahis konusu olan elektrik akımı daha ziyade doğru akımdır. Elektroliz işlemi çözülebilen veya çözülemeyen sulu çözeltiler içinde olabildiği gibi ergimiş akışkanlarda da (ergimiş tuz gibi) mümkündür. Ergimiş halde elektroliz bilhassa alüminyum ve magnezyum gibi asil olmayan metaller için uygundur. Bir metalin, bilhassa bakır üretiminde olduğu gibi bilhassa mümkün olduğu kadar saf bir şekilde üretilmesi söz konusu ise, üretim, karışık ve uzun uzadıya birbirini takip eden prosesler halindedir (Cankut, 1974).

Metal içeren minerallerin örnek olarakbazı sülfür ve karbonat yapılı minerallerin çözündürülmesi (liçi) oldukça zordur. Bu tür minerallerin çözünebilir yapıya getirilmesi amacıyla sülfür ve karbonatların oksit, sülfat ve kloritler haline dönüştürülmesi gerekmektedir. Sülfür yapıdaki minerallerin ön ısıl işlem görmesi ile sülfat yapıya dönüştürülmesine kavurma, karbonat yapıdaki malzemeler için yapılan bu ön işleme ise kalsinasyon denir.

2.2 Kavurma

Sülfür mineralleri metalürjik metal kaynağı açısından Dünya'daki en büyük paya sahiptir. Bunlar bakır, kurşun, çinko, kadmiyum, kobalt ve nikeldir. Kavurma işlemlerindeki ana prensip cevher bileşiklerinin ayrılarak yeni bileşiklere dönüştürülmesidir.

Bu nedenden dolayı , sıcak atmosferik gaza maruz bırakılarak oluşturulan atmosferik bileşenlerin kayda değer bir şekilde ayrılıp ayrılamayacağını belirlemek oldukça önem taşımaktadır (Saddington ve diğ., 1961).

Metalurjide kavurma terimi metal sülfür, arsenit veya antimonit gibi hammadde veya ara ürünlerin hava ile reaksiyonu sonucu oksitler haline çevrilmesini gerçekleştiren "Oksitleyici Kavurma", teşekkül eden oksitlerin gaz haline dönüştürülmesini sağlayan "Oksitleyici Uçurma", teşekkül eden oksitlerin kısmi ergimesi ile aglomerasyonunu öngören "Sinterleyici Kavurma" gibi çeşitli şekillerde uygulanan önemli hazırlık çalışmalarını belirler. Kavurma ürünleri pirometalurjik veya hidrometalurjik işlemler için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar (Bor, 1989).

Kimyasal dönüşümlerin gerçekleştiği kavurma reaksiyonlarından metalurjide kazanılmak istenen elemanın bağlantısını değiştirmek amacıyla yararlanılır. Cevher içinde kıymetli elemanın mevcut olduğu kimyasal bileşim ekonomik veya teknik açıdan üretimi imkansız kılabilir. Bu şartlarda teknik bir imkan yaratmak veya daha ekonomik bir çalışmaya gidebilmek böyle reaksiyonların uygulamasını gerektirmektedir (Bor, 1989, Canbazoğlu, 1979).

Pratik olarak bütün sülfürlü mineraller ateş alıp yanabilmektedir. Bu yüzden bazı yüksek kükürtlü cevher ve konsantreler otojen olarak (kendiliğinden) kavrulabilirler. Bahis konusu sülfürlerin yanması sonucu elde edilen ısı reaksiyonun ilerlemesine yeterli olmaktadır. Bazen bu ısı yeterli gelmeyebilir, o nedenle sisteme dışarıdan ısı vermek gerekir. Bir cevher veya konsantrenin otojen olarak yanması üç şarta bağlıdır (Cankut, 1974).

1. Cevherdeki sülfür mineralinin cinsi,
2. Cevherdeki sülfür mineralinin yüzdesi,
3. Kullanılan kavurma fırını tipi.

Kavurmanın amacı, sülfür minerallerini daha sonraki metalurjik işlemlere uygun düşecek tarzda oksit ve sülfat haline getirmektir. Bu oksitleme işlemi yapılırken sülfürlerin erimemesi lazımdır. Kavurma yaparken aynı zamanda istenen diğer hususlardan, bazı yabancı maddelerin kavurma esnasında uçarak cevherin yapısından uzaklaşması, kavurma yaptığımız şarjın poroz bir yapı kazanması sayılabilir. Ne çeşit bir fırın kullanılırsa kullanılsın, sülfür mineral tanelerinin hava akımına tabi tutulması ve yakılması istenmektedir (Cankut, 1972).

Kavurma, cevher ve konsantrenin yapısını değiştirmek için hava, oksijen, su buharı, karbon, kükürt ve klor ile temas halinde onların füzyon noktasının altında ısıtılması ile gerçekleştirilmektedir. Birçok kavurma türü vardır ki onlardan en önemlileri aşağıda verilmektedir.

2.2.1 Kısmi oksitleyici kavurma

Sadece sülfürün bir kısmının oksitlenmesidir. Kabaca aşağıdaki formüle göre açıklanır,

$$6CuFeS_2 + 13O_2 \rightarrow 3Cu_2S + 2Fe_3O_4 + 9SO_2 \quad \textbf{(2.1)}$$

Kısmi kavurma, geleneksel pirometalurjik yöntemlerle bakır üretiminde yaygındır. Mat ergitme işleminde belli bir seviyede kükürt miktarını ayarlamak için kısmi kavurma uygulanır. Ayrıca bu proseste civa ve arsenik gibi emprütelerin elemine edilmesi sağlanır (Url-1, 2011).

2.2.2 Tam veya total oksitleyici kavurma

Aşağıdaki formülde ifade edildiği gibi kükürdün tamamının okside edilmesi sağlanır. Bu tür kavurma serbest ortamda sülfürlü cevherlerden metal üretimi yapmak amacıyla kullanılır. Sülfürlü çinko konsantrelerinin sülfürik asit ile çözündürmesini takiben elektroliz ile metal üretimi ve sülfürik asit üretimi amacıyla piritin kavurması bu tür kavurmaya tipik örneklerdir (Url-1, 2011).

$$ZnS + 3/2O_2 \rightarrow ZnO + SO_2 \quad \textbf{(2.2)}$$

2.2.3 Manyetikleştirici kavurma

Manyetit üretiminde piritin tam kavurmasının bir örneğidir (Url-1, 2011),

$$3FeS_2 + 8O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2 \quad \textbf{(2.3)}$$

Manyetik kavurma uzun süredir çok detaylı olarak incelenmiş bir işlem olmasına karşı mekanizması hala bir çalışma konusudur. Hansen ve arkadaşları (1960) reaksiyon ara yüzey yer değiştirmesi, gaz bileşimi, pelet yoğunluğu ve ısının manyetik kavurma hızı üzerindeki etkisini ayrıntılı olarak araştırmışlardır.

Ticari ölçekli manyetik kavurma işlemlerindeki çalışma verileri üzerine Cavanagh ve Last (1961) tarafından çalışma yapılmıştır. Redüksiyon kavurmasına ilaveten, manyetit oluşturmak amacıyla yapılan siderit'in kontrollü oksidasyon ve gamma hematit üretmek amacıyla yapılan kontrollü manyetit oksidasyonunu çalışmışlardır. Manyetit'in ilk kademe oksidasyon mekanizması Colombo ve arkadaşları (1964) tarafından tartışılmıştır. Onların çalışması manyetitin oluşum ve karakteristik moduna göre bazı reaksiyonların mümkün olabileceğini göstermiştir. Doğal ve sentetik manyetitin oksidasyonunu etkileyen parça boyutu ve suyun adsorpsiyonunun önemi Elder (1965) tarafından çalışılmıştır. Bu çalışma, doğal manyetitin sentetik malzemeden parça boyutu ve hidrasyondan dolayı farklı olduğunu göstermiştir.

2.2.4 Hematitleştirici kavurma

Adından da anlaşıldığı gibi, hematit oluşumu sağlayan bir kavurma türü olup aşağıdaki formüldeki gibi ifade edilir,

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \qquad \textbf{(2.4)}$$

Manyetikleştirici ve hematitleştirici kavurmaların her ikisi de sülfürik asit üretmek amacıyla piritin kavrulmasında uygulanır. Manyetikleştirici kavurmanın avantajı, arsenik gibi empüritenin elemine edilebiliyor olmasıdır. Ayrıca, bu kavurma gazı biraz daha yüksek SO_2 içeriğine sahiptir ve ocakta daha yüksek demir içeriği verir (Url-1, 2011).

2.2.5 İndirgeyici kavurma

Literatür bilgisi incelendiğinde demir oksitlerin kavurmasıyla ilgili olarak birden çok yöntem olduğu sonucu çıkmaktadır. Demir oksit indirgenmesi Frohberg ve Leygraf (1964) tarafından ayrı derlemelerde konu edilmiştir. Aynı zamanda farklı sistemlerin değişken aşamalarında indirgeme reaksiyonunun hızının kontrolü adsorpsiyonla Khalafalla ve diğerleri (1966), karbon gazifikasyonuyla Kondakov ve diğerleri (1960), gözeneklilikle Milyutin ve Rostovtsev (1966), ara yüzey alanıyla McKewan (1960), gaz difüzyonuyla Warner (1964), kısmi su buharı basıncıyla Feinman (1964), gaz akış oranıyla Feinman ve diğerleri (1965) veya demir ve oksijen atomlarının katıdaki katı-hal difüzyonlarıyla kazanıldığı da ayrıca açıklanmıştır.

Demir oksitlerin hidrojenle doğrudan indirgenmesinde karşılaşılan en önemli güçlük, sonrasında ürünlerin alınması yöntemidir. Çoğunlukla, indirgeme prosesleri ince ayrılmış, çok aktif piroforik toz oluşturmaktadırlar. İndigenen gaz tanelerinin düşük miktarlarda HCl içerdiği durumlarda demir ürününün piroforik olmadığı gösterilmiştir (Crowley, 1955). Bu etkinin tersinir bir reaksiyon neticesinde hem kafes safsızlıklarıyla hemde indükleyici kristal büyümesinden ötürü olduğu düşünülmektedir (Schaeffer, 1964).

$$Fe + 2HCl \leftrightarrow FeCl_2 + H_2 \qquad \textbf{(2.5)}$$

Demir oksitlerin indirgenmesiyle ilgili çok kompleks proseslerin hız denklemleri ve modellerin oluşturulmasında başarılı girişimlerde bulunulmuş bir çok araştırma literatürde mevcuttur (Ingraham ve Kerby, 1967).

Kromitin karbonla indirgenmesinin kinetiği ve mekanizması Lisnyak ve diğerleri (1961) tarafından açıklanmış, ve akışkan yataklı ortamda hidrojen varlığında NiO ile indirgeme işlemi de Delmon (1965) tarafından incelenmiştir. Bakır ve demir oksitlerin hidrojen varlığında indirgenmesinin kinetiği ise Spasov ve Manchove tarafından (1962) çalışılmıştır. Bu çalışmada, gözlenen indüksiyon periyodu, çekirdeklenme sebebiyle oluşmakta olup, Tumarev ve diğerleri (1965) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise NiO'in indirgeme hızının difüzyonla bağlantılı olduğunu önermektedir. Yannopoulos ve Themelis (1965) hidrojen varlığında demir klorid pelet örneklerinin indirgenmesini incelemiş olup, sonuç olarak H_2-HCl sınır tabakası boyunca difüzyon kontrolü olmadan, indirgenme hızının azalan ve azalmayan tabakalar arasındaki ara yüzeyde meydana gelen kimyasal proseslerle kontrol edilebildiğini ortaya koymuşlardır.

$CuSO_4$ ve $ZnSO_4$'ın zayıf indirgeyici atmosferdeki davranışları Ito (1964) trafından çalışılmış olup, bu çalışmanın sonucunda indirgeme reaksiyonu boyunca çinko sülfatın ilk olarak bazik (oksi) sülfatları meydana getirdiği $ZnO.2ZnSO_4$, sonrasında ise bu bazik (oksi) sülfatların dekompoze olarak oksit ve sülfit karışımları üretebildiğini ortaya koymuşlardır. Pannetier ve diğerleri (1963), Co_9S_8'in indirgenme reaksiyonlarını incelemişler ve kobalta indirgenme hızının Prout Thompkins'in mekanizmasında yer alan zincir büyümesiyle kontrol edildiğini ortaya koymuşlardır. Yüksek sıcaklıklarda, reaksiyon hızı ara yüzeyde gerçekleşen kimyasal proseslerle kontrol edilmektedir.

2.2.6 Klorlayıcı kavurma

Metal klorür oluşumu için metal sülfürlere bazı klorlama ajanı, klor gazı veya bazı klorürler ilavesi ile yapılan bir kavurma türüdür. Aşağıdaki genel örnekte bir iki değerli metal olarak metal klorür oluşumu görülmektedir (Url-1, 2011).

$$MeS + 2NaCl + 2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + MeCl_2 \quad \textbf{(2.6)}$$

Bu sayede kolayca çözünür metal klorürler sonraki hidrometalurjik metal üretimi için elde edilebilir. Birçok özelliğine rağmen, klorlama işlemi metalürjik proseslerde hala çok yoğun olarak kullanılmamaktadır. Klorizasyon proseslerine artmaya devam etmekte, ve bu durumda yüksek saflıkta metallere olan ihtiyacın artması ve aynı zamanda bu metallerin klorizasyon işlemlerindeki kullanımının artmasıyla ilişkilendirilmektedir. Klorizasyon öncelikli olarak bir saflaştırma tekniği olarak bilinmektedir (Ingraham ve Kerby, 1967).

Metalurjide en belirgin uygulamasına pirit küllerinin değerlendirilmesine yönelik ilginç ve kompleks bir çalışmanın temelini teşkil eden klorlayıcı kavurma, gününümüzde halen çözüm arayan pek çok problemde akla gelen seçeneklerden birsidir (Cankut, 1974).

İşlenecek hammaddelerde belli bir kükürt bulunması ve hava kullanılarak oksidasyon uygulanması ve bu işlemin temel karakteristiğidir. Kavurma esnasında oluşan reaksiyonlar ve bu reaksiyonların kinetiği halen yeterli derecede bilinememektedir (Addemir, 1977).

Sülfürik asit üretiminde kullanılan tabii piritlerde veya flotasyon yoluyla elde edilen pirit konsantrelerinde mevcut kıymetli bileşenler piritin total oksitleyici kavrulmasından sonra arta kalan katı artık "pirit külü" içinde konsantre olurlar. Cevherin yapısına bağlı olarak pirit küllerinde % 1-4 Cu, 0-1.5 Pb, 0.5-11 Zn, 0-0.6 Co, 0-0.2 Ni, 2 g/t Au ve 80 g/t Ag bulunabilmektedir. Pirit külünün temel yapı taşı genelde Fe_2O_3 halinde %40-60 Fe'dir. Klorlayıcı kavurmaya girecek malzemede %1-6 S bulunur, eksik kükürt halinde kükürtlü hammaddeler ilave edilerek belli bir Cu/S oranının altına düşülmemesine çalışılır.

Klorlayıcı kavurma pirit külüne %8-12 NaCl katılarak 400-580^oC sıcaklıklarında yapılır. İşlem Duisburger Kupferhütte işletmesinde çok katlı fırınlarda

gerçekleştirilmektedir. Fırın kapasiteleri 0.3-0.6 ton şarj/m^2 fırın kavurma taban alanı civarındadır. Yakıt sarfiyatı şarjın %1-3'ü kadardır (Cankut, 1974).

Reaksiyonlar hakkında genel kanı önce $FeCl_3$'ün oluştuğu (300^oC sıcaklıklarda) ve 350^oC üzerinde bu bileşiğin klor taşıyan rolünü yüklenerek renkli metalleri klorladığı çerçevesindedir (Addemir, 1977). Sonuç reaksiyon olarak verilen eşitlik örneğin bakır için,

$$2Cu_2S+8NaCl_{(k)}+4FeSO_{4(k)}+5O_{2(g)}\rightarrow 4CuCl_{2(k)} + Na_2SO_{4(k)}+Fe_2O_{3(k)}+2SO_{2(g)} \quad \textbf{(2.7)}$$

şeklindedir.

Görüleceği gibi sistemdeki kükürt oksitlenmiş ve SO_2 şeklinde uzaklaştırılmıştır. Bakır reaksiyon sonunda $CuCl_2$ şekline dönüştürülmüştür. Aslında pek çok ara ve yan reaksiyonları nedeniyle klorlanmış ürün olan kalsinede örneğin bakır $CuCl_2$, CuCl, CuO, $CuCl_2$3 CuO kısmen $CuSO_4$ şeklindeyken, demir genelde Fe_2O_3 şeklinde mevcut bulunmaktadır.

Fırın içinde oluşan gazların tümü kulelerde yıkama yoluyla çözümlendirilerek klorlü, sülfatlı bir karışım asit elde edilmektedir.

$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4 \quad \textbf{(2.8)}$$

Reaksiyonu ile 2 normal bir derişiklikte, asit oluşmaktadır. "kule asidi" adı verilen bu asit kalsine "süzülme" tipi bir çözümlendirme işleminde çözücü olarak kullanılmaktadır (Schackman,1967).

Klorin metalürjisinin ilk uygulamaların değerli metallerin saflaştırılmasıyla ilgilidir. Yaklaşık 100 yıllık Miller klorizasyon prosesleri Coyle ve diğerleri (1966) tarafından yapılan bir çalışmanın konusunu oluşturmuş ve bu çalışmanın sonucunda 10000 ons (≈284 kg) kapasiteli bir indüksiyon fırınında altın rafinasyonunun hem termodinamik olarak hem de kinetik yaklaşımlarla açıklamışlardır. NaCl klorinasyon reaksiyonlarında sıklıkla klor kaynağı olarak kullanılmaktadır. NaCl'ün dekompozisyonu Ito ve diğerleri (1965) tarafından incelenmiş olup, bu çalışmalarının neticesinde AlF_3, V_2O_5, LiF ve CaF_2'nin bu tuzun dekompoze edilmesindeki en verimli ilaveler oldukları ortaya konmuş ve fırın curuflarından Pb, Cu ve Zn'nın uzaklaştırlmasını hızlandırdıkları da belirlenmiştir.

Mozorov ve Li (1962) oksit ve sülfit karışımlarının klorizasyonuyla ilgili yapılan çalışmaların bir kısmını içeren tür değişimi çalışmalarını gerçekleştirmiştir.

$$M_1S + M_{11}Cl_2 \leftrightarrow M_1Cl_2 + M_{11}S \quad \textbf{(2.9)}$$

Burada M_1 Pb'u M_{11} ise Sn'ı temsil etmektedir. Piritin termal dekompoziyonu ve S_2Cl_2 oluşumu için klorizasyonu Ishikawa ve Yoshizawa (1963) tarafından çalışılmıştır. Bu çalışma elementer sülfürün sülfür monokloridden ve karbon disülfidden karbon tetrakloridin geri kazanımında piritin katalizör rolü oynadığını göstermişlerdir.

İndirgeme ve klorlamanın birlikte kullanılması durumu Khundkar ve Talukdar (1963) tarafından incelenmiş olup, bu çalışmalarında kromitin klorlanmasında CCl_4 ve C_2Cl_4 kullanmışlardır. Çalışmalarında reaktiviteyi CCl_4 ve C_2Cl_4'ün dekompoze olduğu sıcaklıklarla ilişkilendirmiş olup, artıkta seçimli olarak Cr_2O_3 zenginleştirildiğini gözlemlemişlerdir.

2.2.7 Sinterleyici kavurma

İnce taneli kükürtlü cevher veya konsantrelerinin oksitleyici bir kavurma işlemi esnasında birbirine yapışarak aglomera olmasını ve oksitlenmiş ürünün parça halinde elde edilmesini birleştiren bu işlem, şaft fırınına (yüksek fırın) şarj edilebilecek malzeme üretimini sağlayan ön hazırlayıcı çalışmadır. En yaygın uygulanan sülfürlü kurşun, çinko veya kurşun-çinko konsantreleri ile sülfür ihtiva eden demir cevherlerine oksitleyici total kavurma ve eskiden bazı tesislerde (örneğin Ergani) toz halindeki bakır konsantrelerine oksitleyici kısmi kavurma ile bağlantılı olarak görülebilmektedir. Sinterleyici kavurmanın en yaygın uygulandığı alan kurşun metalurjisidir (Cankut, 1974).

Mevcut kükürt miktarına bağlı olarak kavrulan tabakanın sıcaklığı da artmaktadır. Bu arada şarjdaki bazı bileşenlerin veya karışımların ergime sıcaklığına varılması ile ince taneciklerin yapışması başlar, veya parçacıkların yüzeyleri gaz geçirmeyen sıvı bir tabakayla kaplanır, dolayısıyla oksidasyon durur, parçacıkların çekirdek bölgesinde sülfürler değişmeden kalmış olurlar. Buna sebebiyet verecek bileşikler ve öteki karışımlar $PbS\text{-}Sb_2S_3$ (426^oC), $PbO\text{-}SiO_2$ (714^oC) şeklinde özetlenebilir (Lueger ve diğ.,1963).

Sinterleyici kavurmaya girecek şarj içerisindeki kükürdün iyi ayarlanması gerekmektedir. Bunun için genellikle bir ön kavurma yapılarak kükürdün büyük kısmı elemine edilir, bu sinter kırılıp cevher veya konsantre ile karıştırılarak ikinci bir işlem yapılır (iki kademeli çalışma). Diğer bir yol (tek kademeli çalışma) üretilen sinterin büyük kısmını kavurup (yaklaşık 4/5) cevher veya konsantre ile karıştırarak çalışmaktır. Teorik olarak iki aynı sistemi (ara kırma ile) tekrarlamakta mümkündür. Isı ihtiyacı olan bu ikinci kademede şarja kömür ilavesi ile karşılanır. Demir cevherlerinin sinterlenmesinde genellikle kömür ilavesi her zaman gereklidir. Zira kükürt miktarı otojen çalışma için yetersizdir. Teknolojik uygulama bir ızgara üzerine yayılmış şarj içerisinden emmek veya basmak yoluyla hava geçirilmesi ve buna uygun olarak alt ve üst yüzeyi ateşlenmiş şarjda reaksiyonların devamı esasına dayanmaktadır. Kükürdün yanmasıyla ateş alma ve kavrulma tabaka içerisinde ilerler (Cankut, 1974).

Günümüzde ISP yöntemi için kullanılan Pb-Zn sinterlerinin üretiminde de sinterleyici kavurma uygulanmaktadır (Bor, 1989).

2.2.8 Sülfitleyici kavurma

Metallerin sülfitlenmesi oksitlenmelerine benzer özellik göstermektedir. Bazı reaksiyonlar bu derlemede yer almamaktadır, çünkü her iki proseste ilk olarak bu derlemenin ana teması olan ekstraksiyondan ziyade korozyon olarak kabul edilmektedir. Metallerin hem oksidasyonu hemde sülfidasyonu Hauffe'nin (1965) bir kitabında ayrıntılı şekilde anlatılmış olup, oksidasyon Stone (1961) ve Roberts (1962) çalışmalarında ayrıca incelenmiştir.

Filin ve diğerleri (1963a,b) her iki çalışmasında da nikel oksidin, kobalt oksidin ve nikel-kobalt cevherlerinin sülfitlenmesini tartışmışlardır. Çalışmalarında sodyum sülfat ve ağaç kömürü karışımını 700 ila 950°C sıcaklık aralığında kullanmışlardır ve sonuç olarak sülfidasyonun derecesinin sıcaklığa ve oksidin sülfata göre mol oranıyla doğru orantılı olduğunu ortaya koymuşlardır. Burada aktif sülfatlayıcı ajan dolayısıyla Na_2S olmaktadır.

Susuz kobalt klorit ve oksitin H_2S varlığında sülfidasyonu Colson ve diğerleri (1965) tarafından incelenmiş olup, reaksiyonun klorit ortamında 90°C 'de, oksitli ortamda ise 160°C'de başladığını belirtmişlerdir.

Oksit reaksiyonunun hız kontrolünü sülfür ve oksit iyonlarının sülfür tabakası boyunca eş zamanlı olarak difüzyonlarıyla yorumlamışlardır. Klorit reaksiyonunun difüzyonla değil, çekirdeklenmeyle oluştuğunu önermektedirler.

2.2.9 Oksitleyici kavurma

Metalsülfürlerin oksitleyici kavurmasında katı-gaz tipi ve aşağıdaki stokiometrik ana reaksiyonlara uygun değişimler oluşmaktadır (Bor, 1989),

$$MeS + 3/2O_2 \rightarrow MeO + SO_2 \quad \textbf{(2.10)}$$

$$2MeS + 7/2O_2 \rightarrow Me_2O_3 + 2SO_2 \quad \textbf{(2.11)}$$

$$Me_2S + 2O_2 \rightarrow 2MeO + SO_2 \quad \textbf{(2.12)}$$

$$MeS_3 + 7/2O_2 \rightarrow MeO_3 + 2SO_2 \quad \textbf{(2.13)}$$

Diğer yandan kavurma sıcaklıklarında bazı MeS_2 tipi sülfürler

$$MeS_{2(k)} \rightarrow MeS_{(k)} + 1/2S_{2(g)} \quad \textbf{(2.14)}$$

$$S_{2(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2SO_{2(h)} \quad \textbf{(2.15)}$$

gibi parçalanma reaksiyonlarına göre elementer kükürt vermekte, kükürdün oksidasyonu gaz-gaz reaksiyonuna göre oluşmakta, $MeS_{(k)}$ ürünü de genel eşitliklere uygun değişimlere uğratılmaktadır. Oksitleyic kavurmada, bu hazırlık çalışmasını takip edecek işlemin özelliklerine uygun olarak, tüm kükürtün uzaklaştırmasını hedef alan "Total Oksitleyici Kavurma" veya kükürdün sadece belli bir kısmının oksitlenmesini öngören "Kısmi Oksitleyici Kavurma" işlemlerinden birisi gerçekleştirilir (Bor, 1989).

Oksitleyici kavurma ekzoterm bir işlemdir. 1 kg kükürt, kükürt dioksit haline dönüştüğünde 2200 kcal vermektedir. Bununla paralel yürüyen metal oksitlerin teşekkül reaksiyonlarının ısısı da mevcut olduğundan, açığa çıkan ısı miktarları büyüktür. Doğal olarak bu ısılar ancak reaksiyonların yeterli bir hıza erişmeleriyle bir mana ifade edeceklerinden, sülfürlerin "ateş alma sıcaklıkları" tanımı ile bir arada düşünülmek gerekir. Bu sıcaklık katı maddenin parça boyutuna bağlıdır (Bor, 1989).

Oksidasyon katı sülfür parçaların yüzeyi ile hava oksijeninin temas etmesi sonucu katı-gaz reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Dolayısıyla parçacıklar ne kadar ince taneli iseler reaksiyona hazır yüzey de o derece artacaktır. Yüzeysel reaksiyon sonucu parçacıkların yüzeyinde teşekkül eden oksit kabuğu zamanla reaksiyonu engellemeye başlar, oksijenin bu tabakadan geçerek sülfür çekirdeğine varması ve oluşan kükürt dioksitin gene bu tabakadan geçerek dışarı geçmesi zorlaşır. Parça ne kadar büyük ve oluşan oksit ne derece yüksek özgül kütlede ise reaksiyonun gerçekleşmesi de buna oranla azalır. Pek çok metallerin oksitlerinin özgül kütlesi sülfürlerinden büyük olduğundan teşekkül eden oksit zarı çatlamakta ve poroziteler oluşmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşmesine faydalı olan bu durum özellikle demir sülfür-demir oksit için geçerlidir (Bor, 1989).

2.2.10 Sülfatlaştırıcı kavurma

Malzemenin sülfat haline getirilmesi amacıyla yapılan bir ısıl işlem olup aşağıdaki formülle ifade edilir (Addemir, 1977).

$$MeS + 2O_2 \rightarrow MeSO_4 \qquad \textbf{(2.16)}$$

Çinko, bakır ve kobalt içeren metal sülfatlar su ile çok kolay şekilde çözünebilir yapıdadırlar ve bu yöntem bu metallerin kazanımına yönelik liç işlemleri için oldukça uygun bir yöntemdir.

Doğada bulunan cevherler kazanılması istenen metalin sülfürü yanında diğer metal sülfürlerini de içerirler. Örneğin sülfürlü bakır cevherinde bakır taşıyan ana mineral kalkopirittir ($CuFeS_2$) ve bu mineral içinde bakır ve demir iç içedir. Bakır minerallerine ilaveten cevherlerin tümü bol miktarda da pirit (FeS_2) içerirler (Cankut, 1974).

Cevherin kazanılması istenen metalin (bakır) sülfat, yan metalin (demir) oksit şeklinde üretilebilmesi bakır cevherlerinden sülfatlayıcı kavurma sonunda hidrometalurjik bir çözümlendirme yöntemi ile bakır kazanılmasını sağlar. Su veya seyreltik bir asit çözeltisiyle (örneğin %5 H_2SO_4) yapılacak bir çözümlendirme işlemi sonunda kalsinedeki bakır tümüyle çözeltiye geçerken demir çözünmez ve artıkta kalır. Böylece bakır ve demirin ayrılması mümkün olur. Sülfatlayıcı kavurma işlemi günümüzde daha çok Cu-Co gibi birden fazla metal içeren cevherlere uygulanmaktadır. Sülfürlü bir bakır-kobalt cevherinin sülfatlayıcı kavrulmasının

sonucunda bakır ve kobaltın çözünebilir, demirin ise çözünmez bileşikler haline dönüşebileceği görülür (Cankut, 1974, Canbazoğlu, 1979).

Afrika'da (eski adıyla Katanga'da) Gecamines şirketinin Luilu işletmesinde %4-5 Cu ve %0.2-0.3 Co içeren sülfürlü ve oksitli cevherler yanyana bulunmaktadır. Sülfürlü cevherler flotasyonla zenginleştirildikten sonra flotasyon artıkları 680-710^{0}C olan sıcaklıklarda sülfatlayıcı olarak kavrulmaktadır. Kavurma ürünü oksitli cevherler ile karıştırılmakta ve çözümlendirme işlemine girmektedir. Çözümlendirme işlemi için bakır elektrolizinden geri dönen kullanılmış sülfat asitli elektrolit kullanılmaktadır. Çözeltideki bakırın redüksiyon elektrolizi yoluyla alınmasıyla cevherdeki bakır, çözeltinin temizlenmesinden sonra da çözeltide kalan kobaltın elektrolizi sonucu kobalt ayrı olarak kazanılmaktadır. Cevherdeki diğer bileşkenler bu arada en önemli demir çözümlendirme sırasında artıkta kalmaktadır. Çözeltiye geçen az miktardaki demir ise sistem içinde oluşan bakır hidroksit kullanılarak çöktürülüp ayrılmaktadır (Willie,1970).

Sülfatlayıcı kavurmanın ekonomik açıdan bir negatif yönü cevherde bulunan kıymetli bazı elemanların bu arada Au, Ag gibi soy metallerin, uygulanan normal çalışma şartlarında artık içinde kalarak kaybedilmeleri ve değerlendirilememesidir (Cankut, 1974).

Halen dünyada birkaç yüz bin ton bakır "kavurma-çözümlendirme-redüksiyon elektrolizi" yöntemi ile çalışan tesislerde üretilmektedir (Griffith,1975). Pirit içersinde bunlunan Co metalinin kazanılması amacıyla Outokumpu firması tarafından kurulan Karleby'deki OMG tesisinde sülfatlayıcı kavurma+çözündürme işlemi gerçekleştirilmektedir. Kavurma işlemi boyunca kobalt $CoSO_4$ formunda iken demir hematit formundadır. Çözündürme işleminde su kullanılarak Co, demirden selektif bir şekilde ayrılabilmektedir (Url-1, 2011).

2.3 Sülfatlaştırıcı Kavurmanın Termodinamiği

Sülfatlaştırıcı kavurma işlemi genel olarak gaz ile katının kimyasal reaksiyonu olarak nitelendirilebilir. Bir kavurma işleminde meydana gelen oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Pandher, 2010).

$$MeS + 1.5O_2(g) \rightarrow MeO + SO_2(g) \qquad \textbf{(2.17)}$$

Bakır ve demirin oksitlenmesini açık şekilde aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \quad \textbf{(2.18)}$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2\,Cu_2O + 2SO_2 \quad \textbf{(2.19)}$$

Fırına verilen hava akımı ile, metal sülfürler oksijen varlığında (genelde hava) oksitlenerek bir metal oksit ile sülfürdioksit (SO_2) elde edilmektedir. Çizelge 2.1 'de gösterildiği gibi, reaksiyon ekzotermik olup, denge durumuna kadar sağa doğru devam etmektedir. Kavurma reaksiyonu sülfür mineral tanesinin yüzeyinde olur ve reaksiyon ilerledikçe oksit, yüzeyde poroz bir tabaka meydana getirir. Oksijenin sülfürle reaksiyon yapmaya devam edebilmesi ve SO_2 gazının yüzeyden uzaklaşabilmesi için gazların bu oksit tabakasından geçerek ya daha içerilere nüfuz etmesi yada içerilerden dışarıya çıkması gerekmektedir. Böylece oksit tabakası kalınlaştıkça, kavurma reaksiyonu ters yönde ilerleme eğilimi gösterir. Çünkü O_2 konsantrasyonu azalmış ve SO_2 konsantrasyonu artmış olacaktır (Roine, 2002).

Çizelge 2.1 : Bazı seçilmiş kavurma reaksiyonlarına ait standart entalpi ve denge sabitleri (Roine, 2002).

Sıcaklık	$3FeS+5O_2(g)\rightarrow Fe_3O_4+3SO_2(g)$		$Cu_2S+2O_2(g)\rightarrow 2CuO+SO_2(g)$	
(^oC)	K	ΔH^o (kJ)	K	ΔH^o (kJ)
400	6.16E+114	-1723	2.06E+30	-537
450	3.54E+105	-1721	2.70E+27	-538
500	3.29E+97	-1718	8.27E+24	-538
550	2.99E+90	-1714	5.13E+22	-538
600	1.80E+84	-1710	5.71E+20	-537
650	5.23E+78	-1708	1.04E+19	-537
700	5.70E+73	-1706	2.86E+17	-536
750	1.91E+69	-1705	1.12E+16	-536
800	1.68E+65	-1704	5.99E+14	-535
850	3.42E+61	-1704	4.15E+13	-535
900	1.43E+58	-1704	3.62E+12	-534
950	1.14E+55	-1704	3.87E+11	-533

Su ile çözünebilir yapıda olan metal sülfatların oluştuğu sülfatlaşma reaksiyonları diğer en önemli kimyasal reaksiyonu teşkil etmektedir. Böylece metal oksitlerin yerini bunların sülfatları almaktadır. Sülfatlaştırıcı kavurmada metaller için genel reaksiyon aşağıdaki gibi olmaktadır (Pandher, 2010, Dunn, 1997, Rosenqvist, 1974).

$$MeO + SO_3(g) \rightarrow MeSO_4 \quad \textbf{(2.20)}$$

$$MeO + SO_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow MeSO \quad \textbf{(2.21)}$$

Bakır, demir ve çinko sülfatlarının oluşumu açık bir şekilde incelenirse, kavurma işlemlerinde daima bulunan sıcak Fe_2O_3 ve SO_2 aşağıdaki reaksiyonun ilerlemesinde katalizör olarak görev görmektedirler (Addemir, 1977),

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 \quad \textbf{(2.22)}$$

Meydana gelen SO_3, metal oksitlerle reaksiyon yaparak,

$$FeO + SO_3 \rightarrow FeSO \quad \textbf{(2.23)}$$

$$CuO + SO_3 \rightarrow CuSO_4 \quad \textbf{(2.24)}$$

$$ZnO + SO_3 \rightarrow ZnSO_4 \quad \textbf{(2.25)}$$

Cu, Fe ve Zn sülfatların oluşumuna neden olur (Addemir, 1977, Rosenqvist, 1974).

Sülfatın oluşup oluşmayacağı, kavurma gazları içindeki SO_2'nin kısmi basıncına, sıcaklığa bağlıdır. Herhangi bir sülfatın meydana gelmesi için SO_3 gazının kısmi basıncının, bahis konusu sülfatın ayrışma basıncından fazla olması gerekir (Bor, 1989, Cankut, 1972).

Sülfatların teşekkül etmesi, kavurma sıcaklığının düşük, SO_3 konsantrasyonun yüksek tutulması ile sağlanır. Aksi halde, kavurma sıcaklığının yüksek, düşük SO_3 konsantrasyonu bulundurulması, sülfatların parçalanmasını kolaylaştırır (Cankut, 1972).

Me-S-O üçlü sistemleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalar, sülfatlaştırıcı kavurma işleminde meydana gelen reaksiyonların ve birbirini takip eden fazların ortaya koyulmasında yardımcı olmuştur.

2.3.1 Metal-Sülfür-Oksijen (M-S-O) üçlü sisteminin termodinamiği

Metal-Sülfür -Oksijen (M-S-O) sistemi üzerine ilk çalışmalar Alman araştırmacılar tarafından başlatılmıştır (Schmahl, 1954, Hirschwald ve diğ., 1957). Bu kapsamda bakır-demir sülfürlerin farklı sıcaklıklarda oksidasyonu ve farklı oksit ve sülfat ürünleri için gerekli olan şartlar ele alınmış olup, deneysel gözlemler ve uygun

şartların elde edilmesiyle, istenen ürünün elde edilebilme olasılıkları araştırılmıştır. Bakırın sülfatlaştırılması gerek termodinamik gerekse kinetikleri açısından ayrıntılı olarak incelenmesi gereken bir konu olmaktadır. Literatürde yer alan bilgilerden kalkopiritin hava/oksijen ortamında kavrularak bakır sülfat eldesinin mümkün olduğu sonucuna varılabilir. Bu işlemin temel kimyası saf bakır sülfürler kullanılarak ortaya konmuştur. Araştırmalar hem sentetik olarak üretilmiş olan hemde doğal kalkopiritlerin oksidasyonu ve sülfatlaştırılması şeklinde yürütülmüştür. Ancak, gerçek deneyimlerden elde edilen ürün oluşumu çok önemli olup, herhangi bir ürünün eldesinde meydana gelecek termodinamik dengenin kurulumunda son derece faydalı bulgular sunmaktadır (Addemir, 1977).

M-S-O sistemi üzerine Kellog ve arkadaşları 60'lı yılların başında çalışmalara başlamış ve Kellog diyagramları olarak bilinen faz-denge diagramlarını ortaya çıkarmışlardır (Kellogg, 1964). Grafiksel olarak kavurmanın termodinamiği denge alan diagramları ve Kellog's diagramları ile açıklanabilmektedir. Metal-Kükürt-Oksijen üçlü sistemlerinin termodinamik denge faz diagramları, metal sülfürlerin kavrulmasında meydana gelen reaksiyonları, birbirini takip eden fazları, sıcaklık ve gaz bileşenlerinin kısmi basınçlarının fonksiyonu olarak veren diagramlardır. Sülfürlü bir cevherin kavrulması ise gerçekte çoklu sistemde olmaktadır. Ancak çoklu sistemler, sistem içinde mevcut bileşikler ve bu bileşiklere ait termodinamik veriler yeterli şekilde ortaya koyulmadığından, bu çoklu sistemler üzerinde araştırma yapmak güçtür.

M-S-O üçlü sisteminde elde edilen termodinamik datalar ortaya koyularak grafiksel olarak gösterimi birçok araştırmacı tarafından gerçekleştirilmiştir. Bunun ne şekilde gerçekleştirildiği aşağıda özetlenmektedir (Ingraham ve Kerby, 1967).

Standart serbest enerji ve sıcaklık arasındaki ilişki eşitlik 2.26'deki gibidir, Burada belli bir sıcaklık ve kısmi basınç için hesaplanan R gaz sabiti ve K denge sabitidir. Bu eşitlik genel heterojen kavurma reaksiyonu (eşitlik 2.27) adapte edildiği zaman,

$$\Delta G_O = - 2.303\ RT \log K \qquad \textbf{(2.26)}$$

$$S_1 + G_1 \leftrightarrow S_2 + G_2 \qquad \textbf{(2.27)}$$

S_1 ve S_2'nin birim aktivitesi olarak adlandırılırsa, $\log K = \log(p_{G2}/p_{G1})$ eşitliği bulunur. Burada P_{G1} ve P_{G2} sırasıyla reaktant ve ürünün kısmı basınçlarıdır.

Çok geniş olarak kullanılan Ellingham diyagramı G'ye karşı T'ye çizilen düz bir çizgide gösterilen eşitlik 2.26'nın kanıtıdır.

S_1'in bir sülfür, S_2'nin ise bir oksit olduğu düşünülürse, Eşitlik 2.27'deki G_1 ve G_2 sırasıyla oksijen ve sülfür dioksit olmaktadır. Denge sabiti K'nın logaritması ise

$$\log P_{S02} = \log K + Y/X \log P_{02} \qquad \textbf{(2.28)}$$

şeklinde olmaktadır.

$\log P_{SO2}$, $\log P_{O2}$'ya karşılık olarak çizilirse buradaki eşitlik düze yakın bir çizgi olmaktadır. Bu eğrinin eğimi Y/X'tir. Y ve X sırasıyla, denge sabitindeki P_{O2} ve P_{SO2}'nin güçleridir. log P_{SO2} ye karşılık gelen $\log P_{O2}$ diyagramı Kellogg ve Basu (1960) tarafından kurşun sülfürün oksidasyonunda bulunan her bir bileşiğin termodinamik denge alanlarını belirlemek için kullanılmıştır.

Eşitlik 27'de S_1 ve S_2 sırasıyla bir metal sülfürü ve bir metal oksiti temsil etmektedir. G_1 ve G_2 ise oksijen ve sülfür buharını temsil etmektedir. Eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$2MS + O_2 \leftrightarrow 2MO + S_2 \qquad \textbf{(2.29)}$$

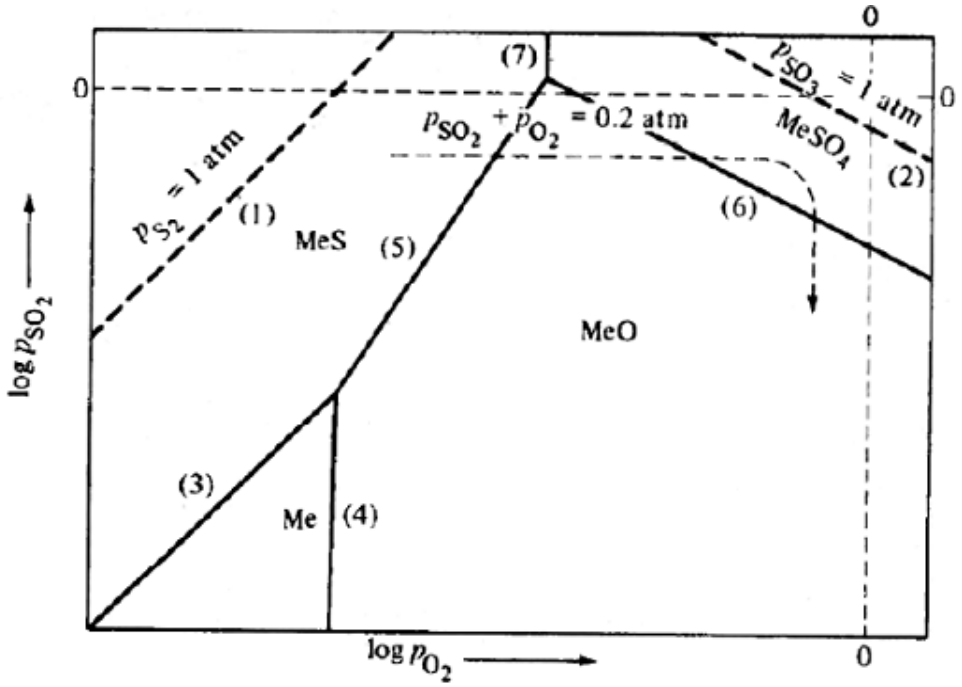
Bu denge $\log P_{O2}$'ye karşılık gelen $\log P_{S2}$ diyagramı ile açıklanmaktadır. Benzer olarak, reaksiyon

$$MO \leftrightarrow M + 1/2O_2 \qquad \textbf{(2.30)}$$

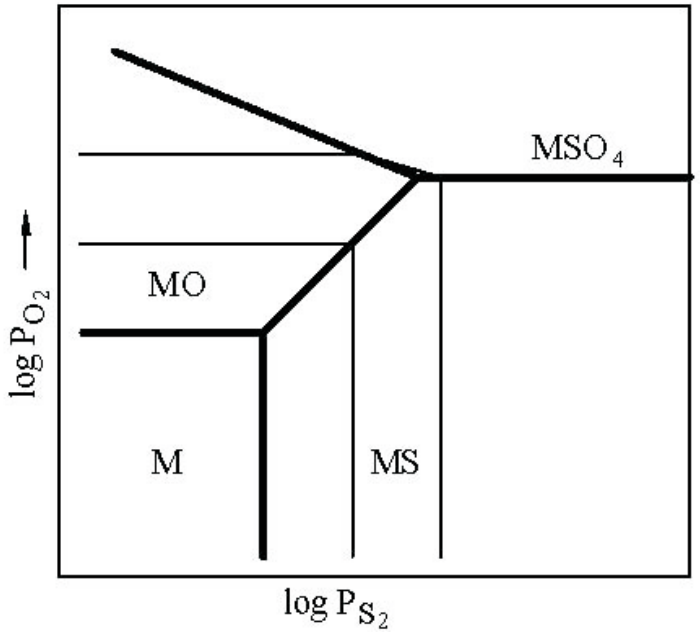
olarak gösterilmektedir.

Eşitlik 2.26'da gösterilen denge sabiti logaritmasına karşılık gelen ters sıcaklık ilişkisi asıl olarak lineerdir. Metal-sülfür-oksijen bileşiklerinin termodinamik denge alanlarını gösteren bir Kellog's diagramı (Rosenqvist, 1974) tarafından hazırlanmış ve Şekil 2.1'de verilmektedir.

Bu diagramdan görüldüğü üzere, düşük P_{SO2} ve P_{O2}, basınçlarında en kararlı faz metal olmaktadır. Yüksek P_{O2} ve düşük P_{SO2} kısmi basınçlarında metal oksitli kararlı bir yapıda iken, düşük P_{O2} ve yüksek P_{SO2} kısmi basınçlarında metal sülfürler kararlı fazda olmaktadır. P_{O2} ve P_{SO2}'nin yüksek kısmi basınçları altında ise hakim olan faz metal sülfatlar olmaktadır.



Şekil 2.1 : Me-S-O sistemi için Kellog's diagramı (Rosenqvist, 1974).



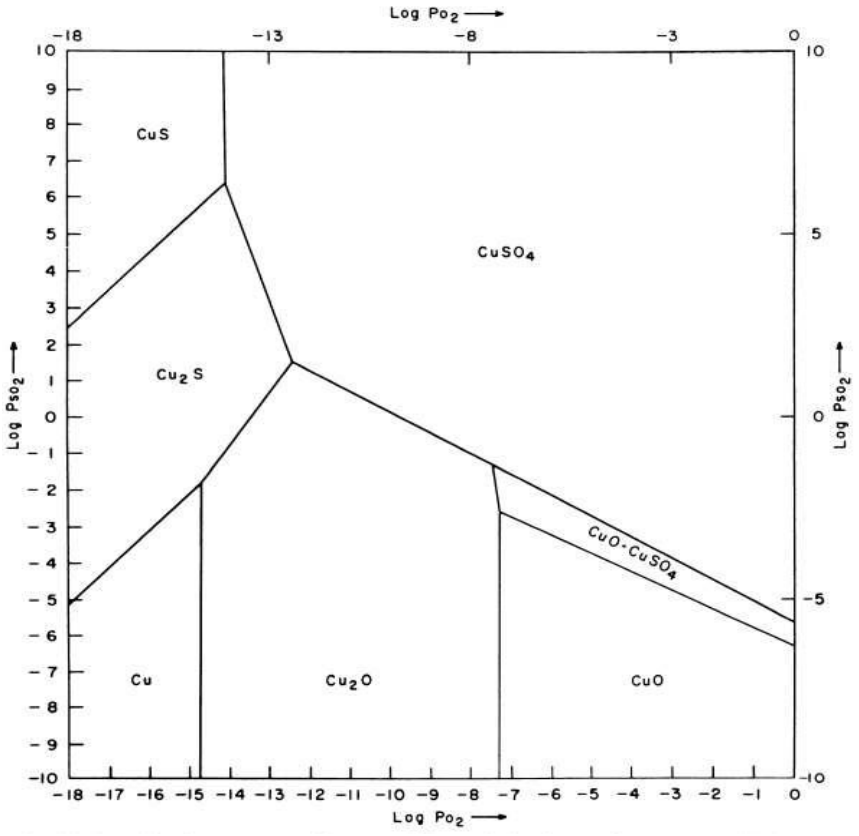
Şekil 2.2 : M-S-O sistemi $logP_{O2}$-$logP_{S2}$ faz-denge diagramı (Willis ve Toguri, 2009).

Şekil 2.2'den görüldüğü üzere, düşük O_2 ve S_2 kısmi basınçlarında elde edilen faz metal fazı olmakta, S_2 kısmi basıncı bu aralıklarda bırakılıp, O_2 kısmi basıncı arttırılırsa (sol üst) metal oksit (MO) fazı meydana gelmektedir. Bunun yanı sıra S_2 kısmi basıncının artması ile diagramın sağ alt bölgesinde MS fazı oluşmaktadır. S_2 ve O_2 kısmi basınçlarının da artması ile (sağ üst taraf) metal sülfat (MSO_4) fazı dengede olacaktır (Willis ve Toguri, 2009).

Bunların dışında, Metal-Sülfür-Oksijen sistemleri ve hidrometalürjik tekniklerle ilgili birçok araştırma günümüze kadar süre gelmiştir (Ingraham and Kerby, 1967, Cooper, 1968, Monhemius, 1970, Subramanian ve Jenning, 1972, Sampath, 1972, Dasher, 1923, Paynter, 1974, Venkatachalam, 1991, Habashi, 1997).

2.3.2 Cu-S-O üçlü sisteminin termodinamiği

Ingraham (1965) tarafından, Cu_2S'in kavrulmasında oluşabilecek farklı reaksiyonların yapılarını ortaya koymak amacıyla, farklı sıcaklıklarda Cu-S-O sisteminin denge faz diagramları çizilmiştir. Şekil 2.3'de Cu-O-S sisteminin 527^oC (800 K) sıcaklığında, Şekil 2.4'te ise 677^oC (950 K) sıcaklığında denge faz diagramları verilmektedir.



Şekil 2.3 : Cu-S-O sisteminin (527^oC'de) denge faz diagramı (Ingraham, 1965).

Şekil 2.3 ve 2.4'ten CuS'in hava ortamında kavrulmasında büyük olasılıkla meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibi olmaktadır (Shah ve Khalafalla, 1970),

$$2CuS \rightarrow Cu_2S \text{ (dijenit)} + S \qquad \textbf{(2.31)}$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad \textbf{(2.32)}$$

$$Cu_2S + 3/2O_2 \rightarrow Cu_2O + SO_2 \quad \textbf{(2.33)}$$

$$Cu_2S + 4O_2 \rightarrow 2CuSO_4 \quad \textbf{(2.34)}$$

$$SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3 \quad \textbf{(2.35)}$$

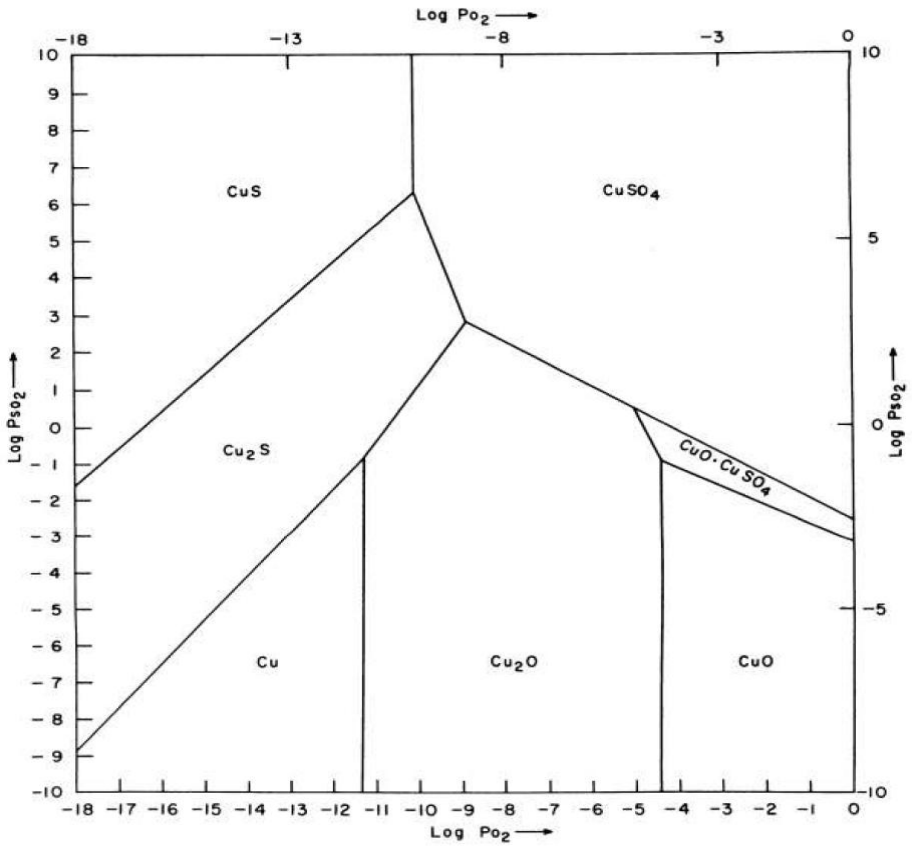
$$Cu_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2CuO \quad \textbf{(2.36)}$$

$$Cu_2O + SO_3 + 1/2O_2 \rightarrow CuO.CuSO_4 \quad \textbf{(2.37)}$$

$$Cu_2O + 2SO_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2CuSO_4 \quad \textbf{(2.38)}$$

$$2CuSO_4 \leftrightarrow CuO.CuSO_4 + SO_3 \quad \textbf{(2.39)}$$

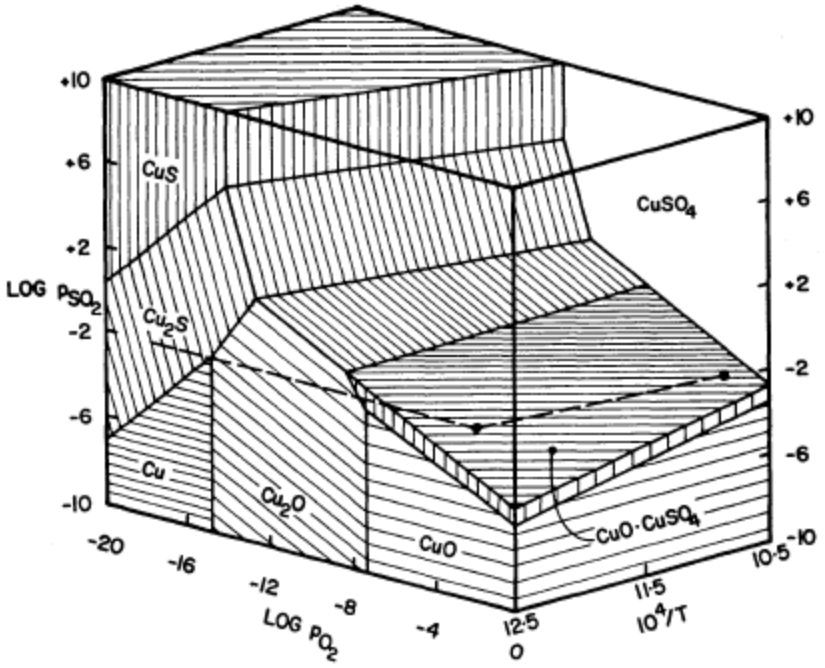
$$CuO.CuSO_4 \leftrightarrow 2CuO + SO_3 \quad \textbf{(2.40)}$$



Şekil 2.4 : Cu-S-O sisteminin (677^{o}C'de) denge faz diagramı (Ingraham, 1965).

Cu-S-O üçlü sisteminde elde edilen termodinamik datalar ortaya koyularak grafiksel olarak gösterimi bir çok araştırmacı tarafından gerçekleştirilmiştir.

Bir seri bakır-sülfür-oksijen bileşiklerinin termodinamik denge alanları Ingraham (1965) tarafından hazırlanmış bir $\log P_{SO2}$-$\log P_{O2}$-1/T diyagramı ile gösterilmiştir. Şekil 2.5'de Cu-S-O sisteminin bir örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Cu-S-O sisteminin $\log P_{SO2}$-$\log P_{O2}$-1/T diagramı (Ingraham, 1965).

Şekil 2.5'deki diyagramda görüldüğü üzere sülfatlayıcı gaz bileşimi ve sıcaklık için seçilen uygun şartlar altında faz termodinamik olarak stabil olmaktadır. Ne yazık ki, minerallerle alakalı bilgi eksikliği nedeni ile diyagramların oluşturulmasında kullanılan her bir bileşiğin birim aktivitesi varsayılmak zorunda kalınmıştır (Ingraham ve Kerby, 1967).

Bu bir dezavantajdır, fakat çok önemli bir hata değildir. Çünkü her bir bileşik için %50 oranında bir aktivite düşüşü logaritmik ölçüde sadece 0,3'lük bir kaymaya neden olmaktadır. Bu tip diyagram gösterimlerinin en önemli özelliği sıcaklıktaki küçük değişikliklerin gaz bileşimindeki küçük değişikliklerden ziyade kavurmada çok daha önemli etkileri olacağına bir kanıttır. Bu diyagramların metal-sülfür-oksijen sistemleri için oluşturulmuş detaylı örnekleri bir çok çalışmada verilmiştir (Ingraham ve Kellog, 1963, Ingraham, 1966, Kellog ve Basu, 1960).

Kullerud (1955) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmanın sonuçlarına göre, kovelin (CuS) inert hava da 235^{o}C' de dijenit ve sülfüre dönüşmektedir.

$$2Cu \rightarrow Cu_2S \text{ (dijenit)} + S \qquad \textbf{(2.41)}$$

550^oC sıcaklığına kadar stabil kalan dijenit bu sıcaklıktan sonra Cu_2S (kalkozin) ve sülfüre dönüşmektedir.

Ayrıca Buerger (1941) Cu_2S-CuS sistemini çalışmış ve 4 fazda 3 bileşik ortaya koymuştur. Oluşan bileşikler Cu_2S (kalkozin), $Cu_{1.8}S$ (dijenit) ve CuS (kovelin), fazlar ise yüksek kalkozin fazı, düşük kalkozin fazı, digenite ve kovelin fazlarıdır.

Cu-S-O sisteminde, kalkozinin ağırlık kazanımı yöntemi ile oksidasyonu birçok araştırmacı tarafından ortaya koyulmuştur (Kushima ve diğ., 1950). Bunun öncesinde bakır sülfat oluşumunun 593 K'de başladığı ve 733 K'e kadar devam ettiği rapor edilmiştir. Bu sıcaklığın üstünde, bir eriyik elde edilmekte ve bu eriyik üzerinde yapılan mikroskobik incelemeler CuO ve $CuO.CuSO_4$ varlığını onaylamaktadır. Bir diğer gözlemde (McCahe ve diğ., 1956), Cu_2S oksidasyonunun oksijenle birlikte oluşarak Cu_2O ve SO_2 üretildiği ortaya koyulmuştur. SO_2 sonrasında Cu_2O'da yer alan gözenekler boyunca difüze olmakta ve bir SO_2, SO_3 ve O_2 karışımı Cu_2O ile reaksiyona girerek $CuSO_4$ oluşturmaktadırlar. SO_2'in Cu_2S'in oksidasyonu içerisinde oksijenle yerinde oluşumu farklı ürünlerin oluşumundaki temel etkenlerden birisi olmaktadır. Cu_2O'nun elementer S ile yaptığı reaksiyon termo analitik olarak Martinez ve Hollander (1964) tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmalarında CuS'in 498 K üstünde oluşumunu belirtmişlerdir. Bu sülfatlaşma Cu_2O'nun sülfür ve sülfür oksitleri absorbe yetisini göstermektedir. Kalkozinin mini pelletlerle (-10+20 mesh) kavrulması komple bir desülfürizasyonun ancak 1173 K sıcaklığında akışkan yataklı bir reaktörde gerçekleştirilebileceğini göstermiştir (Fine ve Landstorm, 1970).

Razouk ve diğerleri (1962, 1965) termo analitik teknikle çöktürülmüş bakır sülfürlerin kavurulmasıyla ilgili yaptıkları sistematik bir çalışmada, bakır sülfat oluşumunun 673 K'e kadar gerçekleştiğini göstermişlerdir. Sıcaklığın 733 K'e çıkarılmasıyla, ve daha yüksek sıcaklıklarda küprik oksidin meydana geldiği de ayrıca belirtilmiştir. Benzer olarak, Khalafalla ve Shah (1970) demir tozu varlığında kovelinin oksidasyonunu çalışmış ve sonuç olarak 643-653 K arasında maksimum bakır sülfat dönüşümünün olduğunu ortaya koymuşlardır.

Opera (1963) adlı araştırmacı, termo analitik ve X-Ray difraksiyon yöntemini kullanarak sülfürlerin oksidasyon mekanizmalarını ayrıntılı olarak çalışmıştır.

Bu çalışmasında temel bakır sülfat oluşumunun 688 K'da meydana geldiğini ve bunun son olarak 783 K'de küprik okside dekompoze olduğunu ortaya koymuştur. Yaklaşık 673 K'de $CuO.CuSO_4$ filmi oluşumuda DSC çalışmalarıyla ortaya koyulmuştur (Kaduskar ve diğ., 1991). Bu çalışma aynı zamanda CuS'in oksijen tüketim oranının $CuSO_4$ oluşumunun başlamasında etkili olduğunu ortaya koymuştur. TG/DTA çalışmaları 733 K altında $CuSO_4$'ın 773 K'in üstünde bir sıcaklıkta ise oksidinin oluşumunu ispat etmişlerdir. SO_2'in kısmi basıncındaki bu artış, bakır oksit oluşumunu azaltıcı etki yaratmaktadır. CuS'tan $CuSO_4$ transformasyonunda sıcaklıklar belirli bir aralıkta yer almasına rağmen, aşağıda belirtilen faz değişimleri genel kabul görmüştür.

$$CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuSO_4 \rightarrow CuO.CuSO_4 \rightarrow CuO \qquad \textbf{(2.42)}$$

Holeczy ve arkadaşları (1963) kendi termodinamik çalışmalarında pilot tesis çapta ve sürekli olarak bakır matlarının dönüştürüldüğü bakır konvertör kullanmışlardır. Geleneksel yöntemlerin dezavantajlarını belirtmişlerdir.

Linz-Donawitz temel oksijen çelik üretme işlemine benzer bir durum Sehnalek ve diğerleri (1964) tarafından rapor edilmiştir. Onlar bakır matının blister bakıra sürekli bir sistemde dönüştürülmesi konusunu çalışmışlardır. Dönüştürme işleminin birinci ve ikinci devrelerinde ortaya çıkan termodinamik reaksiyonlar araştırılmıştır. Onlar, Slovakya, Kosice Teknik Üniversitesinde bulunan sürekli olarak çalışan bir konvertör kullanarak 3 sene boyunca deneysel veriler toplamışlardır. Matlarındaki bakır oluşumunun mekanizması ve kinetiği Karwan (1965) tarafından incelenmiştir. 300-1150^oC'de yaptığı çalışmalarda CuS_2'nin oksidasyon hızının sıvılarda katılardakinden daha hızlı olduğunu göstermiştir.

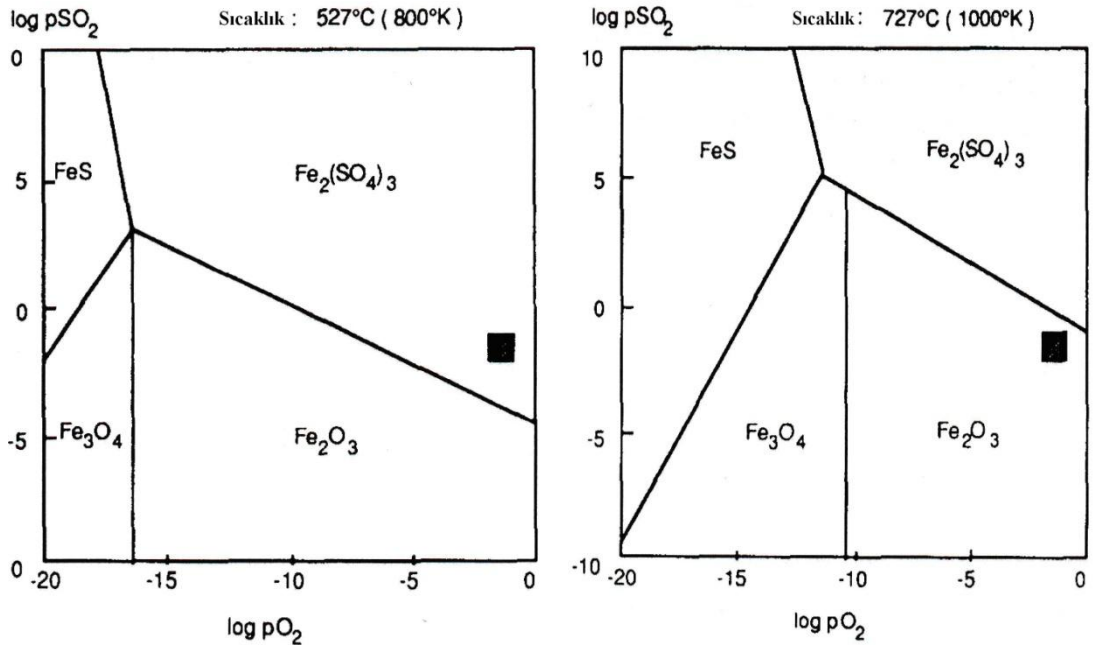
2.3.3 Fe-S-O üçlü sisteminin termodinamiği

Fe-S-O üçlü sisteminin açıklanması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar ışığında 527^oC ve 727^oC sıcaklıkları için oluşturulan faz denge diagramları (Ferron ve De Cuyper, 1992) tarafından çizilmiştir (Şekil 2.6). Bu grafiklerle ilgili termodinamik datalar Janaf (1971,1974-1979), Robie ve Waldbaum (1968) tarafından gerçekleştirilen çalışmalardan alınmıştır.

Oksidantların kısmi basınçları Fe-S-O sistemi içerisinde meydana gelen fazların değişimine neden olmaktadır. Görüldüğü üzere O_2 ve SO_2 kısmi basınçlarındaki

değişimle birlikte sistemde Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeS ve $Fe_2(SO_4)_3$ fazları oluşmaktadır. SO_2 kısmi basıncının ve O_2 kısmi basıncının yüksek olduğu alanda (sağ üst) Fe sülfat fazı hakim durumdadır.

Ayrıca, FeS sistemi için 600°C sıcaklığında oluşturulan bir faz denge diagramı Şekil 2.7'de verilmektedir. Burada meydana gelen fazlar O_2 ve S_2 kısmi basınçlarındaki değişime bağlı olarak ifade edilmiştir. Diagramdan görüldüğü üzere, düşük O_2 ve S_2 kısmi basınçlarında (sol alt bölge) baskın faz Fe metalidir. O_2 kısmi basıncının artması ile sol bölgede Fe oksitli bileşikler halinde bulunmaktadır. Bu oksitli bileşikler O_2 kısmi basıncının artması ile Fe_3O_4'den Fe_2O_3'e doğru geçiş göstermektedir. Fe sülfür fazının hakim olduğu bölge ise S_2 kısmi basıncının yüksek olduğu (sağ alt) bölge olmaktadır. S_2 ve O_2 kısmi basınçlarının birlikte yükselmesi durumunda oluşacak faz ise Fe sülfatlar olmaktadır (Dunn, 1997).



Şekil 2.6 : Fe-S-O sisteminin 527°C ve 727°C sıcaklıkları için faz denge diagramları (Ferron ve De Cuyper, 1992).

Araştırmalar sonrasında FeS'in belirli koşullar altında kavrularak ilk aşamada Fe_2O_3 yerine Fe_3O_4 üretildiğini önermektedirler. Eğer oksidasyon sonrasında da devam ediyorsa, Fe_3O_4'ün Fe_2O_3'e oksidasyonu gözlenebilir (Asaki ve diğ., 1983). Benzer bir sonuç güncel bir çalışmada elde edilmiş olup, oksidasyonun son aşamasında, 648-923 K sıcaklıkları arasında, 192 kJ/mol aktivasyon enerjisiyle ferrik sülfatın Fe_2O_3'e dönüşümünü içermektedir (Coombs ve Munir, 1989). Bu sıcaklık aralığının üzerinde FeS'in olası oksidasyonu aşağıdaki denklemlerde belirtildiği gibidir;

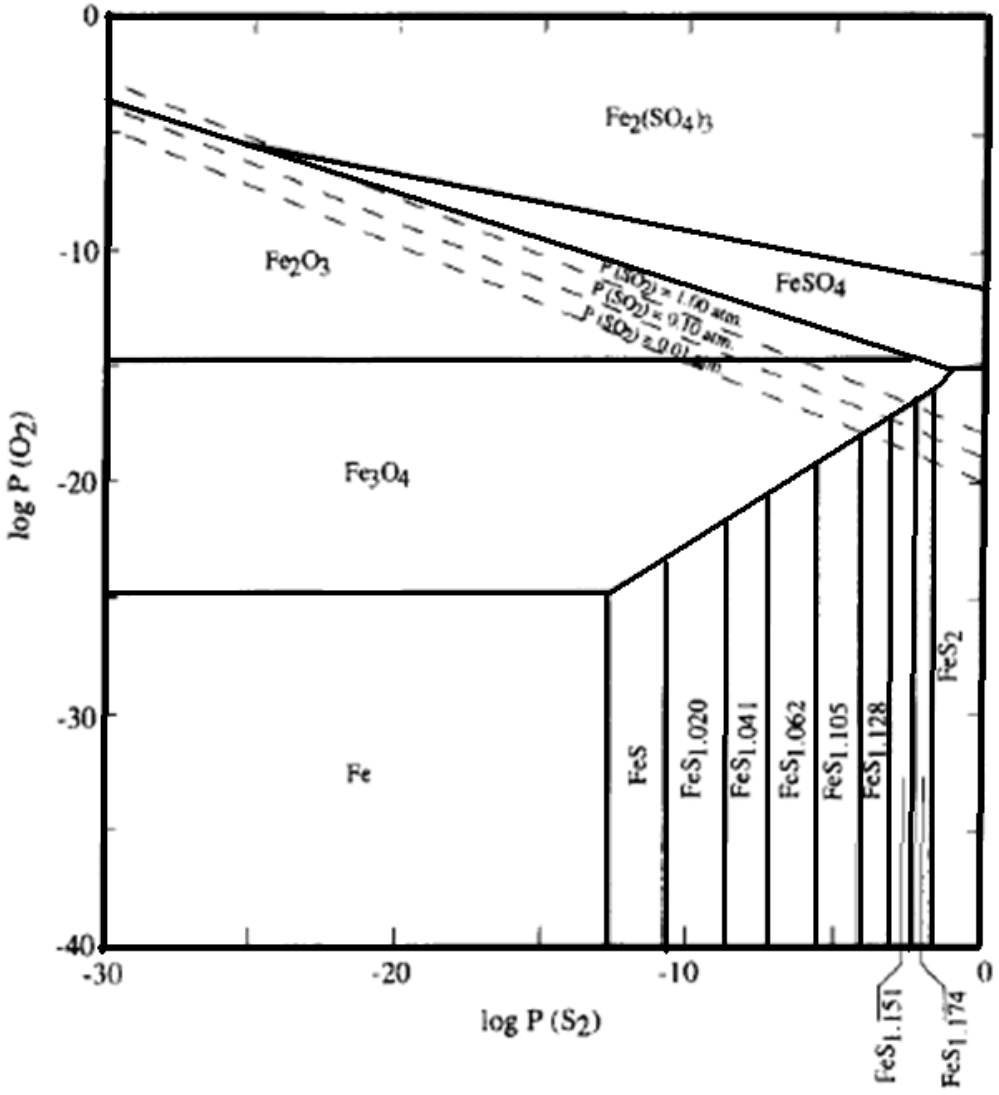
$$FeS + 2/3xO_2 \rightarrow Fe_{(1-x)}S + x/3Fe_3O_4 \quad \textbf{(2.43)}$$

$$FeS + ¾\ xO_2 \rightarrow Fe_{(1-x)}S + x/2Fe_2O_3 \quad \textbf{(2.44)}$$

$$2Fe_3O_4 + ½O_2 \rightarrow 3Fe_2O_3 \quad \textbf{(2.45)}$$

$$2FeS + 5O_2 + SO_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \quad \textbf{(2.46)}$$

$$2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2 \quad \textbf{(2.47)}$$



Şekil 2.7 : Fe-S sistemi için 600°C sıcaklığında oluşturulan denge faz diagramı (Dunn, 1997).

Diğer bileşen yani demir sülfür, kalkopiritin yapısında yer alan, sülfatasyon sırasında dönüşümler geçirmektedir. Demir sülfidin oksidasyonunu anlamak için, Schwab ve Philinis (1947) oksidasyon oranını termo denge ile ölçmüş ve bu oranın gaz

difüzyonuyla kontrol edildiği, bir anlamda pirit oksidasyonunun benzeri olduğu sonucuna varmışlardır. SO_2 ve SO_3 fazları demir oksitle reaksiyona girerek sülfatları meydana getirmektedirler, ancak bir diğer raporda ise sülfatların dönüşümünün örnekte bulunan piritin öncelikli olarak okside olduğu zaman gerçekleştiği belirtilmiştir (Kennedy ve Sturman, 1975). Niwa ve diğerleri (1957) demir sülfür oksidasyonunu termo denge ile belirledikleri deneysel çalışmalarında oksidasyonun birinci aşamasında, ağırlıkta nispi bir artış olduğu sonucuna varmışlardır. Bu durum FeS içeriğinde yer alan demir iyonu eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Demir iyonu FeS kristalinin iç yapısından yüzeye doğru yol alarak oksijenle reaksiyon oluşturmaktadır. Bu durumda SO_2 oluşmamakta ve aynı zamanda demir eksikliği limit bir değere ulaşıncaya kadar devam etmektedir.

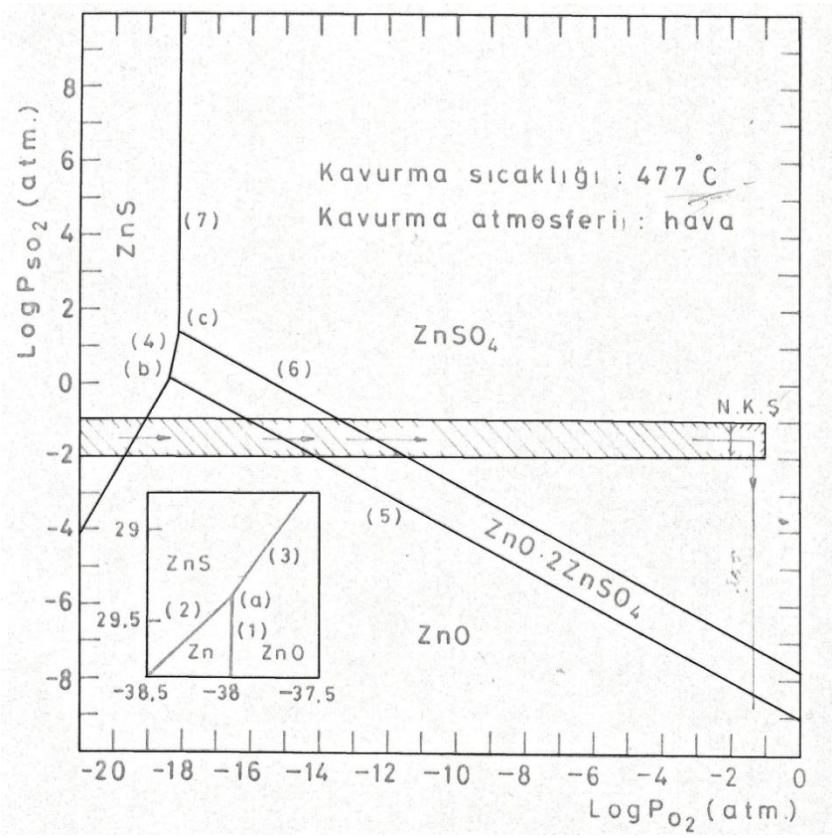
2.3.4 Zn-S-O üçlü sisteminin termodinamiği

Zn-S-O üçlü sisteminin durumu 477^oC sıcaklığı için Şekil 2.8'de verilen diagram incelendiğinde, çinko metalinin kararlılık alanı çok düşük $LogP_{SO_2}$-$LogP_{O2}$ değerlerine düşmektedir. Bu sebeple bakır ve kurşun metalurjisinin temelini teşkil eden kavurma redükleme tipi reaksiyonlar çinko metalurjisi için kural dışı olmaktadır. Çizilmiş olan faz diagramı ile sfaleritin (ZnS) kavrulması için gerekli optimum sıcaklık ve kısmi basınç şartları tespit edilebilmektedir. Normal kavurma şartlarında 477^oC kavurma sıcaklıklarında $ZnSO_4$'ün kararlılık alanı içinde kalınmaktadır. Ne var ki, ZnS'ün $ZnSO_4$ haline dönüşümü doğrudan değildir. Böyle bir dönüşüm için SO_2 kısmi basıncı 10 atm.'in üzerinde olmalıdır. ZnO ve $ZnO.2ZnSO_4$ ara ürün olarak teşekkül etmelidir. Hiç şüphesiz verilen şartlarda ara ürünler kararsız olup, zamanın fonksiyonu olarak kararlı son ürün olan $ZnSO_4$'e dönüşmeleri beklenmelidir (Addemir, 1977, Balarini ve diğ., 2008).

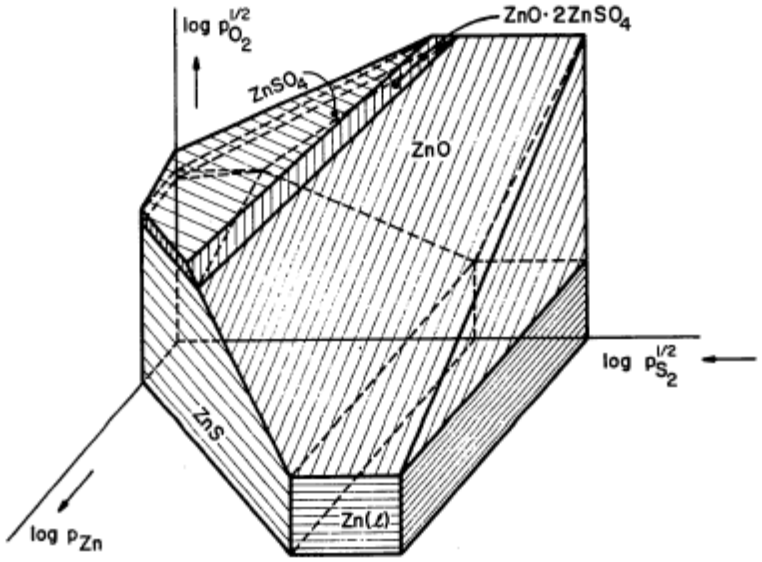
Çinko sistemi için reaksiyon 2.29 ve 2.30'un tek bir diyagramda birleştirilmiş bir örneği Van Gool (1966) tarafından önerilmiştir. Bu diagram Ingraham ve Kellogg'un (1963) ZnO ve $ZnSO_4$ arasındaki ortalama faz olarak açıkladığı $ZnO.2ZnSO_4$ fazını içerecek şekilde düzeltilmiştir. Düzeltilmiş diyagram Şekil 2.9'da gösterilmiştir.

2.3.5 Co-S-O üçlü sisteminin termodinamiği

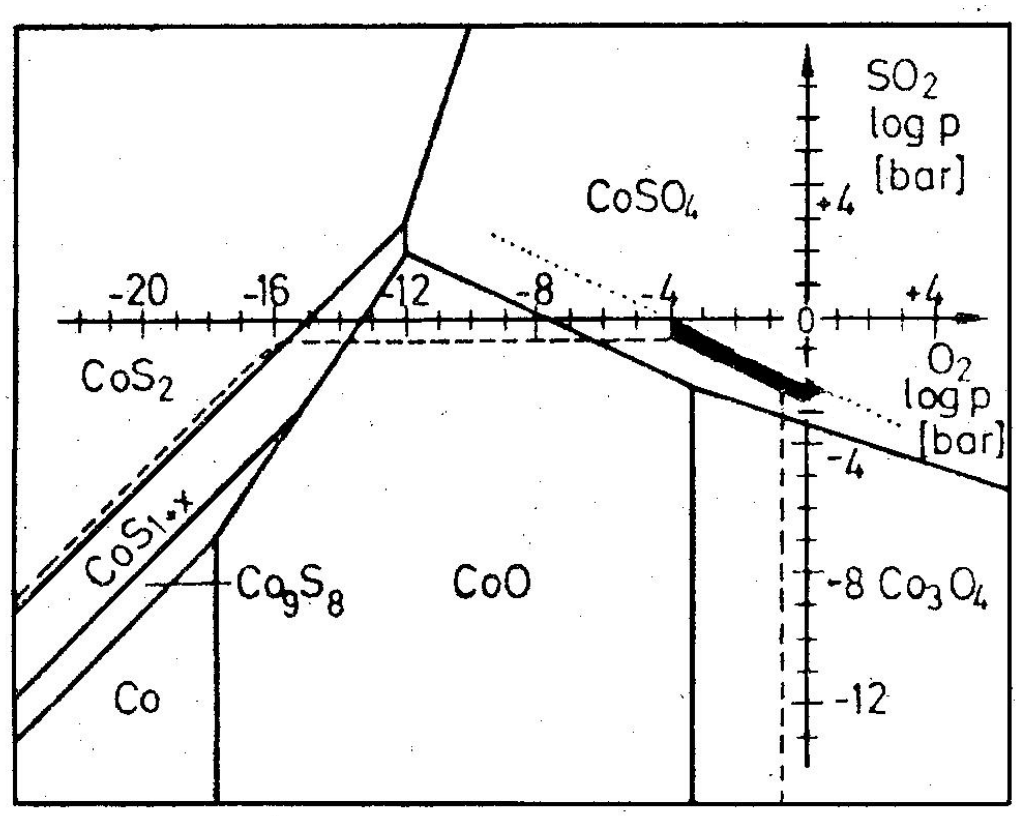
Şekil 2.10'da Co-S-O sistemi 700^oC için çizilmiştir. Hava ile çalışıldığında bu şartlarda kararlı olan ürün $CoSO_4$'dür. Bu çözelti seyreltik asitlerde kolayca çözülebilmektedir.



Şekil 2.8 : Zn-S-O sistemi için 477°C sıcaklığında oluşturulan denge faz diagramı (Addemir, 1977).



Şekil 2.9 : Zn-S-O sisteminin hacimsel denge faz diagramı (Van Gool, 1966).



Şekil 2.10 : 700°C'de Co-S-O faz denge diagramı (Pawlek, 1983).

2.3.6 Cu-Fe-S-O sisteminin (kalkopirit) termodinamiği

Kalkopirit gibi Cu-Fe-S-O içeren sistemlerde, farklı SO_2 ve O_2 kısmi basınçlarında teşekkül edecek olan fazların belirlenmesi amacıyla aynı sıcaklıkta oluşturulan Cu-S-O sistemine ait termodinamik faz diagramları ile Fe-S-O sistemine ait faz diagramı üst üste koyularak değerlendirmeler yapılabilmektedir (Addemir, 1977). Bununla ilgili olarak 700°C sıcaklığında her iki sisteme ait Log_{SO2} ve Log_{O2} faz diagramları üst üste konarak çizilmiş ve Şekil 2.11'de verilmiştir.

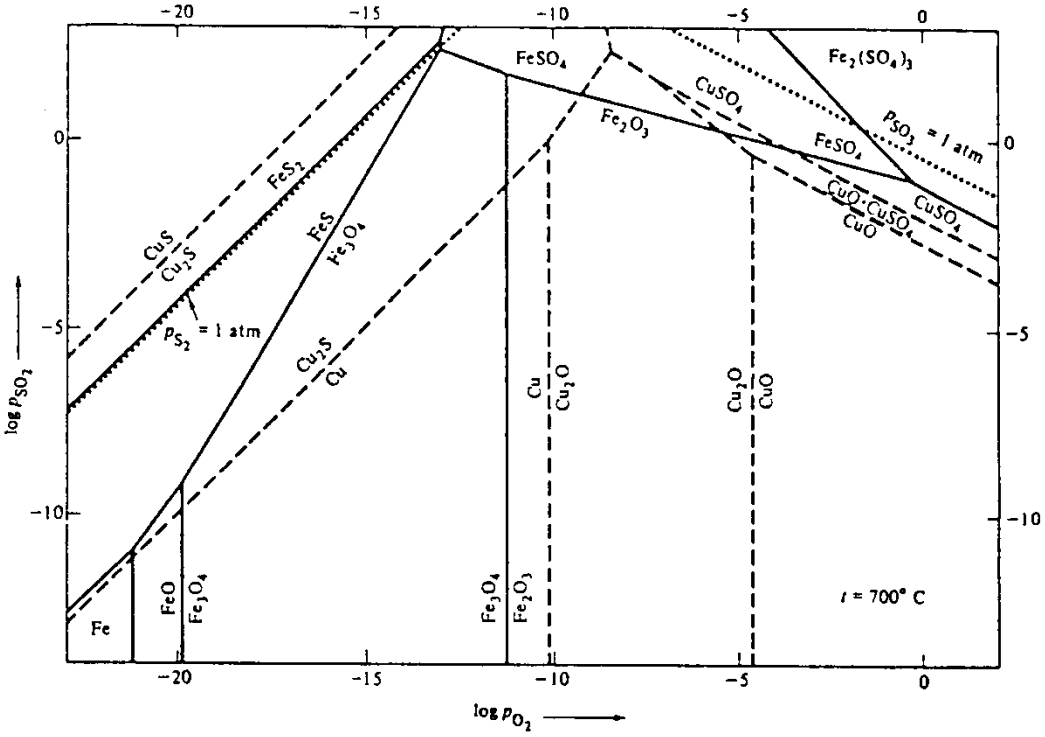
Şekil 2.11'de görüleceği üzere örneğin 700°C sıcaklığında hava kullanılarak yapılan bir kavurmada denge alanında (koyu renkli bant) demir tümüyle Fe_2O_3 halinde kararlıdır. Bakır ise bazik sülfat halindedir. 700°C sıcaklığındaki bir kavurma işleminde özellikle Cu_2O-Fe_2O_3, CuO-Fe_2O_3, CuO.$CuSO_4$-Fe_2O_3, $CuSO_4$-Fe_2O_3 katı-katı karışımlarının bir arada bulunma ihtimali mevcuttur (Addemir, 1977, Kolta ve diğ., 1981).

$$CuO + Fe_2O_3 \rightarrow CuFe_2O_4 \qquad \textbf{(2.48)}$$

$$Cu_2O+Fe_2O_3 \rightarrow 2CuFeO_2 \quad \textbf{(2.49)}$$

$$2CuSO_4+Fe_2O_3 \rightarrow 2CuFeO_2+2SO_2+3/2O_2 \quad \textbf{(2.50)}$$

$$CuO.CuSO_4+Fe_2O_3 \rightarrow 2CuFeO_2+SO_2+O_2 \quad \textbf{(2.51)}$$



Şekil 2.11 : Cu-S-O ve Fe-S-O sistemlerinde 700°C'de denge durumları (Pawlek, 1983).

Katı-katı reaksiyonları gereğince ferrit teşekkülü söz konusu olabilir. Bu reaksiyonlar üzerinde diğer taraftan sıcaklık ve zaman faktörü önemli rol oynamaktadır. Söz konusu olan bu sıcaklıkta **(2.48)** reaksiyonunun pozitif olduğu halde, **(2.49)** reaksiyonunun serbest enerjisi negatiftir. O bakımdan demir ve bakır sülfürlerin bir arada kavrulmasında $CuFeO_2$ beklenmelidir. Diğer taraftan **(2.50)** ve **(2.51)** reaksiyonlarının da $CuFeO_2$'nin teşekkülünde rol oynayabileceği ifade edilmektedir. **(2.50)** ve **(2.51)** reaksiyonları katı-gaz reaksiyonlarıdır. Bu bakımdan gaz bileşenlerinin bu reaksiyonlar üzerinde etkili olması beklenmelidir (Addemir, 1977).

Doğada bulunan cevherler kazanılması istenen metalin sülfürü yanında diğer metal sülfürlerini de içerirler. Örneğin sülfürlü bakır cevherinde bakır taşıyan ana mineral kalkopirittir ($CuFeS_2$) ve bu mineral içinde bakır ve demir iç içedir. Bakır

minerallerine ilaveten cevherlerin tümü bol miktarda da pirit (FeS_2) içerirler (Cankut, 1974).

Farklı sülfürlerin, yani bakır sülfür ve demir sülfür, oksidasyonları üzerinde yapılan çalışmalar gerek bunların karışımlarının oksidasyonunun gerekse kalkopiritin oksidasyonunun anlaşılmasında yardımcı olmaktadır. Kalkopirit mineralinin oksidasyonu hala çok kompleks olmakta ancak belirli koşullar altında ürün oluşumu reaksiyonun olası mekanizmasını etkilemektedir.

Kalkopiritin oksidasyonu Thornhill ve Pidgeon (1957) tarafından şu şekilde tarif edilmiştir; öncelikle kalkopirit tanelerinin yüzeyinde demir ve sülfürlerin yanması ile dijenit oluşumu meydana gelmektedir. Bakır iç kısma doğru difüze olurken kalkopirit içindeki demir taneleri merkezden yüzeyin dışına doğru difüze olmaktadır. Bunun neticesinde, kahverengimsi mor dijenit fazı meydana gelmektedir. Tane çekirdeğinin tamamen bu faz tarafından tüketilmesi ile birlikte sırasıyla leylak dijenit, açık mavi dijenit ve son olarak eş yönsüz mavi dijenit fazına dönüşüm gerçekleşmektedir. Bu renk değişimleri demirin yok olması ile alakalıdır. Son olarak oluşan dijenit kovelin formuna okside olacaktır (Pandher, 2010).

Genel olarak kalkopirit kavurmasındaki işlem adımları aşağıdaki gibi olacaktır (Prasad ve Pandey, 1999, Pandher, 2010),

1. Tane yüzeylerinde demir ve sülfürün yanmasıyla dijenit oluşacaktır.
2. Bakırın tanenin içine doğru difüze olmasının yanı sıra demirin ise dışa doğru difüzyonu söz konusudur.
3. Tanenin çekirdeğinin tümü ile dijenit fazına geçmesine kadar tanenin oksidasyonu ve difüzyonu devam edecektir.
4. $CuFeS_2$-$Cu_{1.8}S$ ara yüzeyinin, oksit sülfit ara yüzeyinden daha hızlı ilerlemesinden kaynaklı katmanlı oksidasyon ürünleri oluşacaktır.
5. İç yapıdaki oksit tabakasının oluşumu, sülfür çekirdeğini korumakta ve bakırın sülfüre tercihen kavrulduğu noktaya doğru oksidasyonu yavaşlatarak dijenit çekirdeğinin koveline dönüşümü meydana gelmektedir.
6. Kovelinin Cu_2O'ya dönüşümü gerçekleşmektedir.
7. Bakır oksitlerin oluşumundan sonra önce bakır oksi sülfat ve ardından bakır sülfatın oluşması gerçekleşmektedir.

8. Daha sonra bakır sülfat ve oksi sülfatların bozunması gerçekleşiyor. Bunun sırası ise, bakır sülfat önce bakır oksi sülfata sonrasında ise bakır oksi sülfatların CuO dönüşümü gerçekleşmektedir.
9. Son aşamada faz denge diagramlarından da görüleceği üzere bakır oksitler ile demirin reaksiyonu sonucunda bakır ferrit ($CuFeO_2$) oluşumu meydana gelecektir.

Kalkopiritin kavrulması, bakır kazanımında önemli bir adım olup, daha birçok yeni proseste olduğu gibi klasik eritme yolunda da yer almaktadır. Sonuç olarak, kavurma parametrelerinin belirlenmesinde sayısız girişimler yapılmış olup, mekanizması ve reaksiyonları da dahil edilmiştir (Prasad ve Pandey, 1998).

Meunier ve Vanderpoorten (1957), 573-1174 K sıcaklık aralığında bulunan bir hava akımında kalkopirit parçacıklarının davranışını incelemişlerdir. 773 K'de bir bornit tabakasının Fe_2O_3 ve $CuSO_4$ ile kaplandığı bulunmuştur. 1073 K'de ise, $CuFe_2O_4$ ile birlikte CuO ve Fe_2O_3 oluşmuştur. Sülfür cevherlerinden, bakır sülfatın oluşumu da ayrıca rapor edilmiştir. 773-823 K aralığında yer alan havayı ısıtmak sülfürleri sülfatlara ve daha yüksek sıcaklıklarda ise oksitlere dönüştürmektedir ki bu durum mikroskobik çalışmalarla da gösterilmiştir. Kavurma sırasında oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir,

$$2CuFeS_2 + 7.5O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + Fe_2O_3 + 2SO_3 \quad \textbf{(2.52)}$$

$$2CuFeS_2 \rightarrow Cu_2S + 2FeS + S \quad \textbf{(2.53)}$$

$$FeS \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3 \quad \textbf{(2.54)}$$

$$Cu_2S \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuSO_4 \rightarrow CuO.CuSO_4 \rightarrow CuO \rightarrow CuFe_2O_4 \quad \textbf{(2.55)}$$

Böylece kalsine öğütülmüş ve demir sülfat ters akım muamelesiyle feshedilmiştir. Liç sıvısı bir anlamda bakır sülfat içeren çözelti, sonrasında filtre edilmekte ve kristalize edilmektedir. Bir diğer araştırmada, kalkopiritten bakır sülfatın elde edilmesi için optimum şartların 873 K sıcaklık ve havada 3 saat süre olduğu bulunmuştur (Grandos, 1979). Kalsine 298 K'de % 5'lik bir H_2SO_4'te katı/sıvı oranı 1:4 olarak 2 saat boyunca liç edilmiştir. Elde edilen kristalize bakır sülfat % 95.76 saflıkta ve sadece % 0.32 oranında çözünebilir demir içermektedir. Bu konuda alınan

bir patentte, toplam sülfürün oksitleyici şartlarda ve demirin Fe^{+3}'e dönüşümü sırasında giderildiğini göstermektedir. Elde edilen bu kalsine Fe^{+3}'ün çökelmesi sırasında bakır sülfat solüsyonu üretebilmek için, pH 2-4 aralığında H_2SO_4 içinde liç edilmektedir (Clevenger, 1970). Townend ve diğerleri (1966) kalkopiritin oksidasyonunun havada 823 K'de gözenekli hematit dış halkasını, iç halkada ise kompakt bir manyetit ürettiğini bulmuşlardır. Herhangi bir değişime uğramayan kalkopirit, bornit ve bir miktar kalkosit ve hematit içerisinde yer alan elementer bakır sonrasında reakte olmaktadırlar. Kavurma sırasında ortaya çıkan SO_2/SO_3 içeren gazdan sülfürik asit üretimine yönelik bir girişimde olmuştur (Kurian, 1978). Bu proseste kalkopiritin kavurulması üç aşamada gerçekleşmektedir. 623-673 K sıcaklık aralığında gerçekleşen 1. aşamada bakır demir değerlerini sülfatlara dönüştürmektedir. İkinci aşamada ise demir oksit selektif olarak 823 K'de üretilmekte ve 3. aşamada 923 K'de bütün metaller oksitlerine dönüşmektedir. Bakır cevherinin hava ortamında elementer sülfür varlığında kavurulması bakır sülfatın yüksek seviyelerde yerinde SO_2/SO_3 üretimini arttırmaktadır (Ahmed, 1967).

Kalkopirit konsantrelerinin kavrulması sırasında havayla birlikte SO_2, SO_3 ve O_2 eklentisinin rolü de araştırılmıştır (Esdaile, 1968, Dugdale ve Habashi, 1975). Sülfatlaşma sırasında bu gazların ekstra akımı, verilen bakır sülfat miktarının reaksiyon oranını arttırıcı özelliktedir. Belirli bir sıcaklıkta, fazla bir katkı miktarı, ferrite oluşumunu minimize etmekte, böylece daha yüksek bakır sülfat dönüşümü sağlanmaktadır. Benzer sonuçlar, kalkopiritin oksijence zengin hava ortamında selektif sülfatlayıcı kavurma sırasında da elde edilmiştir (Isokova, 1985, Li ve Hager, 1986). Termodinamik olarak, oksijence zengin hava kullanımı bakır ferrit oluşumunu geciktirmekte ve daha yüksek sıcaklıklarda (973-1073 K) kavurmanın gerçekleşmesini sağlamaktadır. Daha düşük dereceli bir konsantre (% 8-13 bakır içerikli) 853-923 K sıcaklıkları arasında ve % 5-15 SO_2 içeren bir hava ortamında sülfatlayıcı kavurmaya tabi tutulursa % 95 çözünebilir bakır, demirin büyük bir kısmı artıkta bırakılarak üretilebilmektedir (Türkdoğan, 1976). Kalkopiritin 873 K sıcaklıkta % 20 hava eklentisiyle kavurulması teorik olarak tamamiyle suda çözünebilir bakır üretmektedir (Krishnaswamy ve Venkatachalam, 1978). Diğer bütün gazların eklentilerinin ötesinde, bakır sülfür cevherlerinin 873 K'de % 5 SO_2 ve hacimce % 30 HCl gazı içeren hava ile kavurulması neticesinde % 97 suda

çözünebilir bakır elde edilmekte olup bu durum HCl gazı kullanılmadığı durumda % 85 bakır verimi sağlanabilmektedir (Fredrickson ve Erhard, 1969).

Kavrulmuş cevherlerden/konsantrelerden bakırın geri kazanımında liç uygulamaları da araştırılmıştır. Sülfatlaşmış kalsine, % 8-9 sülfirik asit ortamında liç edilmiş ve bakır içeren solüsyon nikel katotta elektrolize edilerek bakır tozu elde edilmiştir (Remiroz, 1969). Kavrulmuş kalkopiritin jet kontaktör (jet contactor) içinde liç işlemi Jain ve diğerleri (1982) tarafından araştırılmıştır. Birçok liç parametresi, sıcaklık, tane boyutu, nozzle çapı ve efektif yükseklik sülfürik asit varlığında optimize edilmiştir. Kavrulmuş ürünün optimum liç verimi 343-369 K'de hacimce % 10-13 sülfürik asit ortamında 800-1000 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir (Gonzalec ve diğ., 1982). Sonuç olarak % 94,3 bakır verimi, yüksek derecede okside olmuş kütlenin 1:5 katı: sıvı oranında liç edilmesiyle elde edilmiştir.

2.3.6.1 Kalkopiritin eklentiler varlığında kavrulması

Kalkopiritin işlenmesinde selektif sülfatlayıcı kavurma prosesi, bazı eklentilerin varlığında (Fe_2O_3, demir tozu, Na_2S, Na_2SO_4, $FeSO_4$ vb.) hızlanmaktadır (Marcuson, 1980). Bu eklentiler gerek oksitleyici katalistler olarak rol almakta ve aynı zamanda metal sülfatların miktarını daha iyi bir sülfatlayıcı ortam oluşturarak arttırmaktadırlar (Horvath, 1964, Tümen ve Bailey, 1990, Bulut, 2006). Demir tozu ilavesi kovelinin sülfatlaşmasını $Cu.CuSO_4$ filminden minimum bir farkla desteklemektedir. Demirin bu geciktirici etkisi, genellikle oksijenin daha yüksek afinitesine bağlanabilir. Demir yüzeyleri böylelikle bakır sülfat kafesiyle moleküler oksijen arasında sülfatlaşma boyunca aracı görevi görmektedir. Kalkopiritin kavurulması sırasında Fe_2O_3 tozunun varlığı, yapışkanlığı elemekte ve sülfatasyon prosesinin kinetiğini iyileştirmektedir (Das ve Venkatachalm, 1978). Daha önceki çalışmalar göstermiştir ki, sülfatlaşma sırasında ferrik oksit ilavesi, SO_3 konsantrasyonunu arttırmaktadır (Neou-Syngouna ve Scordilis, 1990). Sonuç olarak daha yüksek derecede bakır sülfat oluşumuna neden olmakta ve aynı zamanda sülfatlaşma reaksiyonunu kolaylaştırmaktadır. Ayrıca Off-grade bakır konsantresinin sülfatlayıcı kavurmasında, sodyum sülfat eklentisinin ferrik oksitten daha etkili olduğu bulunmuştur (Shamsuddin ve diğ., 1990).

Alkali metal sülfatlar, akışkan yataklı kavurmada nikelin ve bakır konsantrelerinin sülfatlaştırma işlemine yardımcı olduğu önceki çalışmalarda gösterilmiştir.

Birçok alkali metal sülfatları sülfatlaştırma prosesini yaklaşık olarak Na_2SO_4'le aynı seviyede etkilemiştir. Bu nedenle, ince öğütülmüş sülfür malzemesinde Na_2S, Na_2SO_4 ve Na_2CO_3 eklentileri kavurma sırasında demir dışı metallerin ekstraksiyonunu arttırmıştır (Koshkarov, 1969). İyileştirilmiş sülfatlaştırma, aynı zamanda Na_2SO_4 varlığında, Cu, Ni, Co ve Zn içeren kalsine piritlerin 1023-1173 K sıcaklıkları arasında sirküle edilen SO_2-O_2 gaz karışımıyla da başarılmıştır (Hoerbe ve Roede, 1973). Bunun için SO_2-O_2 oranının 2:1 olduğu ve % 3'lük bir Na_2SO_4 varlığında sülfatlar gibi değerleri metallerin optimum geri kazanımı sağlanmıştır. Bakır sülfür konsantresinden Na_2SO_4 varlığında seçici sülfatlaştırma ile suda çözünebilen bakır sülfat olarak elde edilebilmesinde Na_2SO_4'ün katalizör etkisi şu döngüsel reaksiyonla ifade edilmektedir (Aslonov, 1977, Smithon ve Hanway, 1962, Mandre ve Sharma, 1992).

$$MS_{(k)} + Na_2SO_{4(k)} \leftrightarrow MSO_{4(k)} + Na_2S_{(k)} \quad \textbf{(2.56)}$$

$$NaS_{(S)} + 2O_{2(g)} \leftrightarrow Na_2SO_{4(k)} \quad \textbf{(2.57)}$$

Sodyum oksit-sülfürtrioksit-su sistemlerinin denge durumu metal oksitlerin sülfatlaştırılması bağlamında Ingraham ve diğerleri (1968) tarafından araştırılmıştır. Sodyum sülfat eklentisi, sülfür tri oksit varlığında metal oksitlerin sülfatlaşmasını 1173 K'den ortam sıcaklığına varan bir sıcaklık aralığında desteklemektedir. Bu konuda yapılan bir çalışmada sodyum sülfat eklentisinin çok metalli sülfür cevherlerinin kavrulmasında ve kavrulmuş cevherden metal çözündürülmesinde destekleyici etkileri olduğunu ortaya koymaktadır (Ying ve Zheng, 1991).

Sülfürlerin sülfatlayıcı kavurmasında $FeSO_3$'ün etkisi de incelenmiş ancak yeterli derecede bilgi elde edilememiştir. Umetsu ve Suzuki (1952) $FeSO_4$'ün ve $Al_2(SO_4)_3$'ün Cu-Zn sülfürlerin kavrulması sırasında eklentilerinin etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar neticesinde reaksiyon sırasında oluşan bakır ve çinko ferritlerin suda çözünebilen sülfatları oluşturmak üzere tekrar ayrıştıklarını göstermiştir. Konsantreyi sülfatlamada en iyi kavurma sıcaklığı 923 K olup, % 90'dan fazla bakır ve çinko geri kazanımı, liç sıvısında % 4 oranında demir bırakılarak elde edilebilmektedir. Bu anlamda çinko sülfürün sülfatlaşması sırasında amonyum sülfat kullanımı da ayrıca belirtilmiştir (Sukla ve diğ., 1982). Sonrasında, amonyum sülfat ve amonyum bisülfat varlığında sülfatlaştırıcı kavurma kinetiğiyle

ilgili yapılan çalışmalarda % 90'dan daha fazla oranda çinko sülfat geri kazanımı elde edilmiştir (Panda ve diğ., 1990). Doğal bakır sülfürün, kovelinin kavrulması ilk aşamada 673 K'in altında olmakta ve sonrasında oksit ve sülfat olarak okside olmaktadır (Rozouk ve diğ., 1965). Daha yüksek sıcaklıklarda, CuO ve $Fe_2(SO_4)_3$'ten $CuSO_4$ oluşmaktadır. 873 K'den daha yüksek sıcaklıklarda gerek bakır, gerekse demir sülfatlar dekompoze olmakta ve oksitleri 1173 K'nın üzerinde reaksiyon yaparak ferrit oluşturmaktadırlar. Küprik oksitlerin demir sülfatlarla sülfatlaştırılması ile ilgili bir araştırma, hidrate demir sülfatların, susuz ferrit ve demir sülfatlardan daha iyi bir sülfatlayıcı ajan olduğunu göstermişlerdir (Jena ve diğ., 1992).

Chakravortty ve Srikant (2000) kalkopiritin tuz (KCl) ilavesi ile kavrulmasında kinetiğini çalışmışlardır. Bu çalışmada termogravimetrik ve tuz ile kavurma deneyleri gerçekleştirilerek sonuçları ortaya koyulmuştur. Yapılan TG analizlerinin neticesinde, 580, 603, 626 ve 652 K sıcaklıklarında 4 adet ekzotermik pik tespit edilmiştir. Ayrıca bu sıcaklıklarda bir kütle artışı görülmektedir. Bunlar tuz ile kavurma prosesinde oksidasyon, klorlama, sülfatlaşma ve sıvılaşma reaksiyonlarını doğrulamaktadır.

Statik hava ortamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, 600 K sıcaklığına kadar %80 tuz miktarında meydana gelen kütle artışı yükselmektedir. Maksimum kütle artışı %21,7 ile 598 K sıcaklığında elde edilmiştir. 600 K sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda kütle artışı bir azalma eğilimine geçmektedir.

2.3.6.2 Kalkopiritin kavrulmasının termal analizi

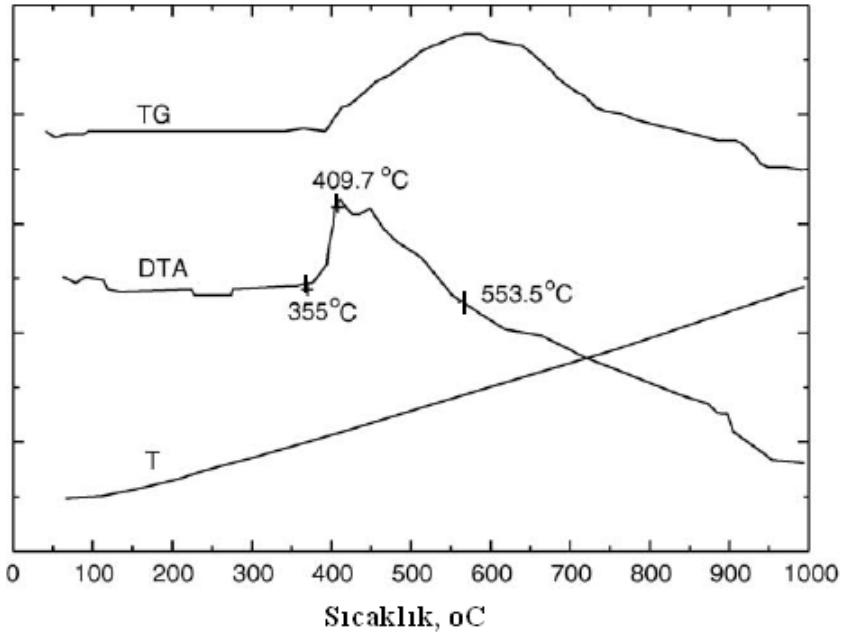
Kalkopiritin kavrulması sırasında birçok reaksiyon eş zamanlı olarak gerçekleşmekte ve sıklıkla da birbirlerini etkilemektedirler. Farklı reaksiyonların sırasını ve oluşan ürünleri aydınlatmak amacıyla, genellikle termal analiz yöntemi kullanılmaktadır.

DTA eğrileri üzerindeki değişik sıcaklıklardaki endotermik ve ekzotermik etkiler ve TG eğrilerindeki numunenin kütle değişimi sülfürlerin oksidasyonu sırasında katı tanelerin gaz faz ile etkileşimlerinin neden olduğu faz değişimlerini ortaya koymaktadır (Okunev ve Popovkina, 1959, Masset, 2006).

Bu konu ile ilgili Hua ve arkadaşlarının (2006) yapmış olduğu bir çalışmayı örnek olarak gösterebiliriz. Gerçekleştirilen TG ve DTA analizlerine göre kalkopiritin bir katkı malzemesi varlığında sülfatlaştırıcı kavurma işleminde ısıl analizi yapılmıştır. Şekil 2.12'de verilen DTA eğrilerinden görüldüğü üzere 355^{o}C ile 553,5^{o}C arasında

bir ekzotermik pik görülmektedir. TG eğrisinde ise 355^{o}C'den sonra belirgin bir kütle artışı izlenmekte olup, maksimum olduğu nokta 553,5^{o}C değerine denk gelmektedir. Buna göre elde edilen DTA ve TG analiz sonuçlarına göre kalkopiritin $CaCO_3$ ilavesi ile kavurulmasını iki bölgede tanımlayabiliriz. Birinci bölge 355^{o}C ile 553,5^{o}C sıcaklıkları arası ki bu bölgede bir kütle artışı ve ekzotermik pik gözlenmiştir. Buda bu bölgede sülfatlaşma reaksiyonun oluştuğuna işaret etmektedir. Reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilmektedir.

$$CuFeS_{2(k)}+CaCO_{3(k)}+4.25O_{2(g)}\rightarrow CuSO_{4(k)}+0.5Fe_2O_{3(k)}+CaSO_{4(k)}+CO_{2(g)} \quad \textbf{(2.58)}$$



Şekil 2.12 : Kalkopiritin $CaCO_3$ ilavesi ile kavrulmasında termal analizi (Hua ve diğ., 2006).

2.Bölge ise 575^{o}C'de başlayıp 900^{o}C sıcaklığında sona ermektedir. Bu bölgede ise maksimum kütle artışından sonra bir kütle azalması eğilimi ortaya çıkmakta bu da oluşan bakır sülfatın bozunmasını göstermektedir.

$$CuSO_4 + CaCO_3 \rightarrow CuO + CaSO_4 + CO_2 \quad \textbf{(2.59)}$$

Bakır ve demir sülfürlerin diferansiyel termal analiz sonuçları bu malzemelerin kavrulmasında ortaya çıkan ürünlerin CuO. $CuSO_4$, Cu_2O, CuS ve CuO olduğunu göstermiştir. Pirit genellikle Fe_2O_3 oluşturmaktadır. CuS kavurmayla tam olarak sülfatlanamaz çünkü ayrılma reaksiyonu SO_2 olarak sülfür kaybına neden

olmaktadır. Bu yüzden tam sülfatlaşma için biraz daha sülfürün temin edilmesi gerekmektedir (Prasad ve Pandey, 1998).

Bazı bakır cevherlerinin ve aynı zamanda bazı geçiş metal sülfürlerinin havada ve argon ortamında diferansiyel analizleriyle ilgili çalışmalar yürütülmüştür. Metalik sülfürlerin, oksitlerin, sülfatların, bazik sülfatların ve bunların farklı oranlarda karışımlarının termogramları kavurma sırasında farklı bileşenler arasındaki karşılıklı etkileşimi ortaya koymaktadır. Bu çalışma aynı zamanda metalik sülfürlerin kavurma reaksiyonlarının öncelikli olarak sülfat oluşumu yönünde devam ettiğini göstermektedir. Oksit, metal sülfürün yerinde sülfat oluşumu ile ikincil reaksiyonun bir sonucudur (Kurian ve Tamhankar, 1971).

Kalkopiritin O_2-N_2 ortamında TG ve DTA sonuçları 1473 K'e kadar farklı sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonların kompleks bir tablosunu ortaya koymaktadır (Naves ve Lakschevitz, 1975). Bunlar birincil olarak $CuSO_4$ formasyonunun oluşmasıyla açıklanmakta ve ondan sonra bozulmaktadır:

$$2CuSO_4 \rightarrow CuO.CuSO_4 + SO_3 = 2CuO + 2SO_3 \qquad \textbf{(2.60)}$$

Kalkopiritin termal oksidasyonuyla ilgili yapılan daha önceki çalışmalarda (Aneesuddin ve diğ., 1983), 623 K'e kadar önemli bir değişimin olmadığı XRD yöntemi kullanılarak ortaya koyulmuştur. Ancak 623 ila 713 K arasında malzeme yüzeyi demir sülfata, bakır sülfata ve ferrik okside oksitlenmiştir. 713'ten 773 K'e kadar oksidasyon ve sülfatlaşma durumu meydana gelmiştir. Sıcaklıktaki artışla, bakır sülfat ilk olarak $CuO.CuSO_4$'a ve sonrasında ise CuO'e bozunmaktadır. Oksidasyonun son ürünleri 1073 ile 1123 K arasında CuO, $CuO.Fe_2O_3$ ve Fe_3O_4 olmaktadır. Bu fazların oluşumu daha sonraları Dimitrov ve Boyanov (1983) tarafından yürütülen sistematik bir çalışma ile doğrulanmıştır. Bu çalışma kapsamında metal sülfürlerin ve sülfür konsantrelerinin oksidasyon karakteristiği birleştirilmiş DTA, DTG ve gaz fazı analizleriyle incelenmiştir. Kalkopirit için yapılan havada termal analiz sonuçları, ilk bozunmanın, SO_2'in buharlaşmasıyla olduğunu, bunu takiben 603-623 K sıcaklıkları arasında ani bir ağırlık artışının olduğunu göstermektedir (Bayer ve Wiedemann, 1992). Bir diğer $CuSO_4$ ve Fe_2O_3 ise, numunenin 723 K'in üzerine ısıtılmasının ardından $CuFeS_2$'nin yapısında yer almaktadırlar. 873 K'in üzerinde ise, $CuSO_4$'ün CuO'e bozunması gözlenmekte olup, bu bozunmayla birlikte daha yüksek sıcaklıklarda Fe_2O_3 ile reaksiyona girerek, daha

önce bahsedildiği gibi ferrit ($CuO.Fe_2O_3$) oluşturmaktadır. Bu yüzden, önemle belirtmek gerekir ki, sülfürlerin ısıl işleminde faz transformasyonu cevherin doğasına ve cevherin/mineralin kaynağına ve safsızlıklarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Sargsyan ve Hovhannisyan (2010) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, DTA eğrisinin yorumlanmasıyla 676^oC'ye kadar karakteristik ekzotermik etkili sülfür oksitlenme reaksiyonları meydana geldiği, 676^oC'den yüksek sıcaklıklarda ise endotermik etkisi olan sülfatların bozulması ve bakır ferritin oluşumunun gerçekleştiği ortaya koyulmuştur. TG eğrisinde 520^oC-676^oC sıcaklıkları arasında meydana gelen kütle artışı, ikincil oluşum kalkositin iki valanslı bakıra dönüştüğü oksidasyon reaksiyonunun sonucu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada 970^oC'de 1 saat kavrulmuş cevherde, $Cu_2Fe_2O_4$, CuO ve Fe_3O_4 tespit edilmiştir. Buda bakır ferritin orijinal kalkopiritten kaynaklandığını göstermektedir. Kalkopiritin spinel ferrit fazına geçişi $CuSO_4$, $FeSO_4$, Fe_2O_3, CuO ve Fe_3O_4 ara fazlarından geçişle tanelerin içinde meydana çıkmaktadır.

Sokiç ve diğerleri (2008) yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada kalkopirit konsantresinin oksidasyon mekanizmalarını farklı ısı artışıyla (2,5,10,15 ve 20 ^oC/dk) 298 K-1173 K sıcaklık aralığında yaptıkları DTA ve TG analizleri ile açıklamışlardır. Elde edilen DTA eğrilerinden ilk aşamada sülfürlerin oksitlenme prosesini ortaya koyan ekzotermik pikler görülmüş, ikinci aşamada ise endotermik pikler tespit edilmiştir. Bu pikler sülfatlardan ve bazik sülfatların bozunmasından dolayı oluşan piklerdir. DTA eğrileri kalkopirit yüzeylerinin oksitlenmesinin sıcaklık oranına bağlı olarak 600-630 K arasında olduğunu göstermiştir. 677-713 K sıcaklıkları arasında kütle azalması meydana gelmiştir. Bu kütle azalması kalkopirit numunesinin iç tabakalarında meydana gelen oksidasyon ve eş zamanlı olarak piritin bozunduğuna işaret etmektedir. TG eğrisinde 775-828 K sıcaklıkları arasındaki kütle artışı sülfatların (demir sülfat, bakır sülfat, bakır oksi sülfat) oluşmasını ifade etmektedir.

Strbac ve arkadaşlarının (2006) yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada, kalkopirit ve bornit minerallerinin oksidasyonunda DTA, TG ve DTG analiz sonuçları ile kavurma işlemindeki termodinamik bulgular açıklanmıştır. DTA analzilerine göre oksidasyon prosesi iki sıcaklık aralığında değerlendirilmelidir. Sonuçlardan hareketle kalkopirit oksidasyonunun ilk sıcaklık aralığında (350-550^oC) difüzyon bölgesinde,

ikinci sıcaklık aralığında (550-700^{o}C) ise kinetik alanda gerçekleştiği görülmektedir. Bornit minerali oksidasyonu ise ilk sıcaklık aralığında kinetik alanda başlayarak difüzyon alanına taşınmış, ikinci sıcaklık aralığında ise kinetik alanda gerçekleşmiştir.

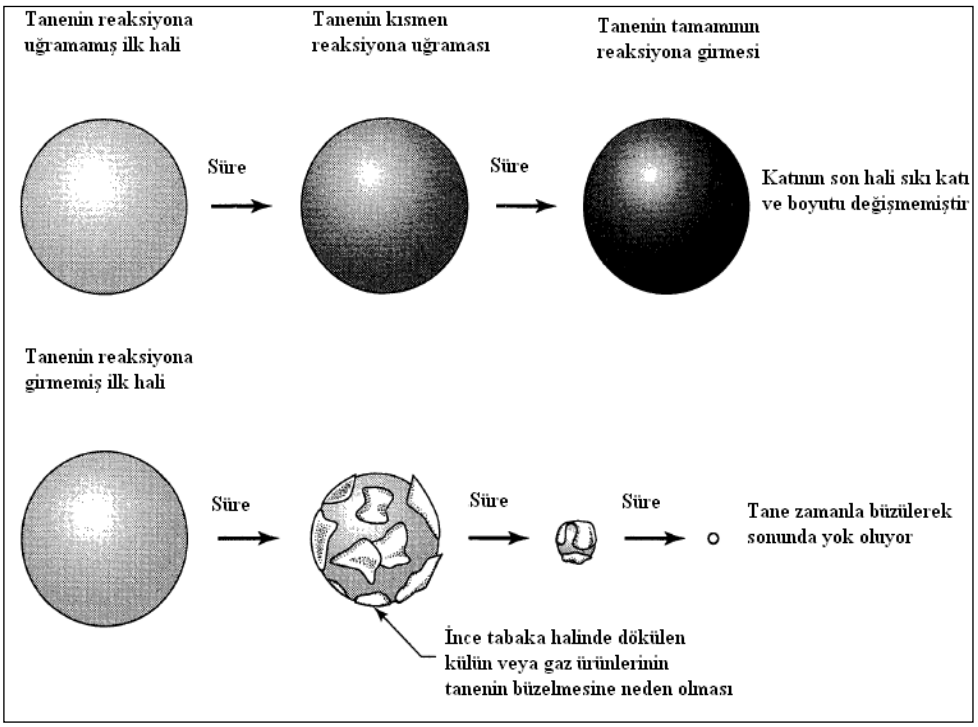
Ayrıca, diferansiyel scanning analiz (DSC) kavurma işleminde ısıl analiz yapmak için bir çok çalışmada kullanılmıştır. Perez-Tello ve arkadaşları (1999) yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada bakır matlarının oksidasyon karakteristiklerini belirlemek amacıyla DSC ve TG analizleri yöntemini kullanmışlardır. Selinav ve arkadaşları (2006) yılında gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada ise bakır sülfürlerin termal genişlemesi ve faz geçişlerini DSC analiz yöntemi ile araştırmışlardır.

2.4 Sülfatlaştırıcı Kavurmanın Kinetiği

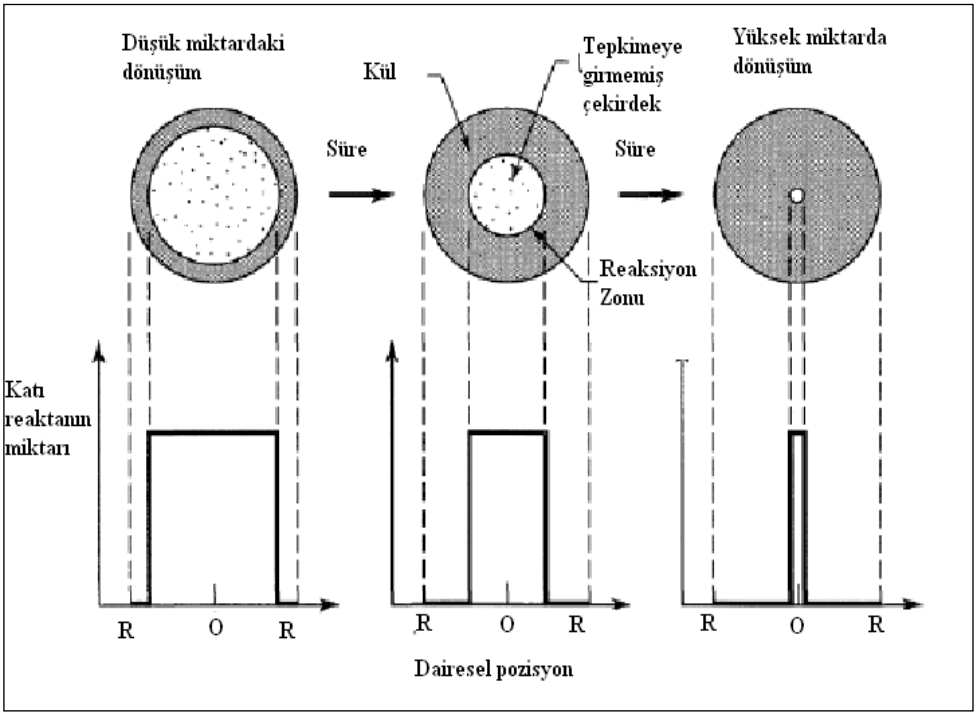
Kimyasal kinetik yapmanın amacı kimyasal reaksiyon derecelerini belirlemektir. Oksidatif ve sülfatlayıcı kavurmanın kinetiği başlıca reaktan gazın reakte olmamış katıya aktarımına ve katı ve gaz arasındaki reaksiyon oranına bağlıdır. Bu durum beraberinde sistemin sıcaklığına, tane boyutuna, yoğunlaştırılmış ürün fazının gözenekliliğine, konsantre taneciklerin şekline ve aynı zamanda kimyasal bileşimine ve mineralojisine bağlıdır (Pandher, 2010).

Gaz-katı reaksiyonlarında yer alan tanelerin kinetik davranışının tahminiyle ilgili birçok model geliştirilmiştir. Bu modeller büzülen çekirdek modeli, kaybolan katı modeli ve tane modelidir. Bu modellerin şematik olarak karşılaştırılması Şekil 2.13 ve Şekil 2.14'de verilmiştir. Bu iki model arasındaki en temel fark ürün fazının oluşumudur. Kaybolan katı modelinde, bir gaz ve katı katı yüzeyinde reaksiyona girerek, böylelikle sadece gaz fazı ürünü veya reakte olmamış çekirdeğe yapışacak olan kırılgan bir katı fazında bir ürün eldesi vardır. Ancak büzülen çekirdek modelinde, gaz katı yüzeyiyle reaksiyona girerek, reaksiyon ara fazında kimyasal tepkimelere girmeyen ve aynı zamanda kırılgan olmayan bir ürün elde edilmektedir (Levenspiel, 1999).

Sülfürlerin kavurulmasında reaksiyon ara fazında bir metal oksit tabakası oluşmakta ve reaksiyona girmeyen taneyi gözenekli bir sınır olarak kaplamaktadır ve bu tabaka pullanmamaktadır. Buna bağlı olarak metal sülfürlerin kavurmasının kinetiği genellikle büzülmüş çekirdek modeli kullanılarak yapılmaktadır.



Şekil 2.13 : Büzülen çekirdek ve kaybolan katı modelleri (Levenspiel, 1999).



Şekil 2.14 : Büzülen çekirdek modeli (Levenspiel, 1999).

Büzülen çekirdek modelinde, reakte olmayan katı taneleri, reaktan gaz tarafından sarmalanan tamamıyla yoğun bir küre olarak modellenmektedir. Reaktan gaz ilk olarak taneciği sarmalayan bir sınır gaz tabakası boyunca difüze olarak reakte olmayan tanenin yüzeyine ulaşmaktadır. Katı tanesi ve gaz reakte oldukça, katı ürün tabakası katı reaktanın yerinde oluşmaktadır. Tanenin bütün hacimi ise bu

reaksiyondan önemli ölçüde etkilenmemektedir. Gaz tanenin etrafını sarmaladığından, reaksiyon tanenin yüzeyinde gerçekleşmektedir. Reaksiyon sürdükçe, reakte olmayan katıların hacmi büzüşmekte ve tanenin reakte olmayan çekirdeği arasındaki ara yüzey tanenin merkezine aşamalı olarak yaklaşmaktadır (Pandher, 2010).

Bu model düşünüldüğünde, bütün reaksiyonlar için toplamda beş adımdan bahsedilebilir (Pandher, 2010).

1) Reaktan gazın taneyi sarmalayan hareketsiz gaz filmi boyunca difüzyonu
2) Reaktan gazın çekirdeği sarmalayan kül tabakasına difüzyonu
3) Reaktan gaz ve reakte olmayan çekirdeğin arasındaki ara yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyon
4) Gaz ürünün kül tabakasından dışarıya difüzyonu
5) Gaz ürünün gaz filmi boyunca difüzyonu

Bir seri boyunca her adım gerçekleştiğinden, bu prosesin toplam oranı en yavaş adıma göre sınırlandırılacaktır buna da oran- kontrol aşaması denilmektedir. Bununla beraber herhangi bir adımda oran-sınırlayıcı olsa da, tersinir reaksiyonlarda gaz ürünün kül tabakası ve gaz filmi boyunca difüzyonu bu yaklaşımdan çıkarılabilir (Pandher, 2010).

2.4.1 Kinetik parametrelerin TG verileri yardımıyla hesaplanması

TG analiz yöntemi, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak [m=f (t veya T)] kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. Yapılan çalışmaya göre üç değişik şekilde uygulanabilmektedir (Kissinger, 1957, Wentland, 1986).

1. Numunenin kütlesinin, sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği "izotermal termogravimetri"
2. Numunenin artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtıldığı ve kaydedildiği "quasi-izotermal termogravimetri"
3. Numunenin kütlesindeki değişimin, sıcaklığın önceden belirlenmiş bir hızla (tercihen lineer hızda) değiştirildiği bir ortamda kaydedildiği "dinamik termogravimetri"

Genellikle, TG eğrilerinin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olacağı, bu nedenle, kinetik değişkenlerin TG eğrilerinden hesaplanabileceği bilinmektedir (Keattch ve Dollimore, 1975). Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler Flynn ve Wall (1960) tarafından aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır.

- Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı "integral yöntemler",
- Ağırlık değişim hızının kullanıldığı "diferansiyel yöntemler",
- Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların göz önünde bulundurulduğu "fark diferansiyel yöntemler",
- İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler ve
- Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler.

Bu yöntemler esas olarak aşağıdaki üç eşitliğin **(2.61, 2.62** ve **2.63)** birlikte kullanılmasına dayanmaktadır (Keattch ve Dollimore, 1975).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \qquad \textbf{(2.61)}$$

$$k = A \cdot e^{-(\frac{E}{RT})} \qquad \textbf{(2.62)}$$

$$T = T_o + b \cdot t \qquad \textbf{(2.63)}$$

$$\alpha = \frac{(W_0 - W_t)}{(W_0 - W_\infty)} \qquad \textbf{(2.64)}$$

f(α) :Tepkimenin kinetik modelinin diferansiyel şekli,

k :Tepkime hız sabiti (s^{-1}),

A :Frekans çarpanı (s^{-1}),

E :Tepkime aktivasyon enerjisi ($kcal.mol^{-1}$ veya $kJ.mol^{-1}$),

R :Gaz sabiti ($kcal.mol^{-1}.K^{-1}$ veya $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$),

b :Sabit ısıtma hızı ($K.s^{-1}$),

T_0 :Tepkime başlangıç sıcaklığı (K),

α :Bozunma oranı veya dönüşüm,

T :t anındaki sıcaklık (K),

W_0 :Numunenin tepkime başlangıcındaki ağırlığı,

W_t :Numunenin t anındaki ağırlığı ve

$W\infty$: Numunenin tepkime sonundaki ağırlığı.

2.61, 2.62 ve 2.63 eşitlikleri birleştirilirse,

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{b}\right) \cdot e^{-(\frac{E}{RT})} \qquad \textbf{(2.65)}$$

Eşitliği elde edilmektedir. **(2.65)** nolu eşitlik, her iki tarafının logaritması alınarak lineerleştirilir,

$$\ln\left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{f(\alpha)}\right] = \ln\left(\frac{A}{b}\right) - \left(\frac{E}{RT}\right) \qquad \textbf{(2.66)}$$

Lineerleştirilmiş **(2.66)** no'lu eşitlik, kinetik değişkenleri hesaplamak amacıyla birçok araştırmacı tarafından, farklı f(α) fonksiyonları kabul edilerek kullanılmıştır. **(2.66)** eşitliği, kabul edilen f(α) fonksiyonunun yapısına bağlı olarak, karmaşık veya basit olabilmektedir, fakat esas olarak eşitliğin sol tarafının 1/T'ye karşı grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden E, kayımından ise A değeri hesaplanabilmektedir. Buradaki f(α) fonksiyonu, bozunma tepkimesi için geçerli olan en uygun kinetik modeli ifade etmektedir. Katı hal bozunma tepkime kinetiği için literatürde verilen teorik modeller Çizelge 2.2'de özetlenmiştir (Açma, 1998, Ozawa, 1965-1970, Achar ve diğ., 1966, Coats ve Redfern, 1965).

İzotermal olmayan TG verilerinden kinetik parametreleri elde etmek üzere çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilen hesaplama yöntemleri aşağıdaki gibi sınıflandırılır (Açma, 1998),

1. İntegral Yöntemler

   Van Krevelen (1951)

   Kissinger (1956)

Doyle tarafından düzenlenen Zsako Yöntemi (1962)

Horowitz-Metzger (1963)

Coats-Redfern (1965)

Daharwadkar Karkhanavala (1969)

Çoklu Isıtma Hızlı integral Yöntemi (1976)

Tekli Isıtma Hızlı İntegral Yöntemi (1986)

Urbannovici-Segal (1989)

2. Diferansiyel Yöntemler

Freeman-Carrol (1958)

Çoklu Isıtma Hızlı Diferansiyel Yöntemi (1965)

Sharp-Wentworth (1969)

Vachuska-Voboril (1971)

Cheng-Fong (1977)

Tekli Isıtma Hızlı Diferansiyel Yöntemi (1992)

3. Özel Yöntemler

Newkirk (1960)

Rich (1964)

Ingraham-Marier (1964)

Catterjee (1965)

Flayn-Wall (1966)

Freidman (1969)

Satava-Skavara (1969)

Mac Callum-Tanner (1970)

Sestak-Bergren (1971)

Rich-Stivala (1978)

Fatu-Segal (İzokinetik Nokta Yöntemi) (1983)

Popescu-Segal (1983)

Romero ve Ç.A. (1984)

Çizelge 2.2 : Katı-hal bozunma kinetiği hesaplamalarında Kullanılan Teorik Modeller (Açma, 1998).

Eşitlik	Tanımı	Diferansiyel Hali $f(\alpha)$	Integral Hali $g(\alpha)=\int d(\alpha)/ f(\alpha)$
1.mertebe (n=1)	Kimyasal kinetik (Fn 1)	$(1-\alpha)$	$-Ln(1-\alpha)$
0.mertebe (n=0)	Kimyasal kinetik (Fn 0)	1	α
1/3.mertebe (n=1/3)	Kimyasal kinetik (Fn 1/3)	$(1-\alpha)^{1/3}$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{2/3}]$
1/2.mertebe (n=1/2)	Kimyasal kinetik (Fn 1/2)	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2\,[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
2/3.mertebe (n=2/3)	Kimyasal kinetik (Fn 2/3)	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3\,[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
2.mertebe (n=2)	Kimyasal kinetik (Fn 2)	$(1-\alpha)^{2}$	$[1-(1-\alpha)^{-1}]$
3.mertebe (n=2)	Kimyasal kinetik (Fn 3)	$0.5(1-\alpha)^{3}$	$[1-(1-\alpha)^{-1}]^{2}$
Faz Sınır Kontrollü Tepkime	Etkileşim Geometrisi, Silindirik Simetride (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Faz Sınır Kontrollü Tepkime	Etkileşim Geometrisi, Küresel Simetride (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Avrami-Erofeev	Çekirdeğin rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=1.5) (A1.5)	$1.5(1-\alpha)[-Ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-Ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Avrami-Erofeev	Çekirdeğin rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=2) (A2)	$2(1-\alpha)[-Ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-Ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev	Çekirdeğin rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=3) (A3)	$3(1-\alpha)[-Ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-Ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev	Çekirdeğin rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=2) (A2)	$4(1-\alpha)[-Ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-Ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Valensi Barrer	İki boyutlu difüzyon (D2)	$[-Ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha+(1-\alpha)Ln(1-\alpha)$
Jander	Üç boyutlu difüzyon Küresel simetride (D3)	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{2}$
Ginstling-Brounstain	Üç boyutlu difüzyon Silindirik simetride (D4)	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(2/3).\alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$
Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek (B1)	$\alpha\,(1-\alpha)$	$Ln[\alpha\,.(1-\alpha)^{-1}]$
Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek (B2)	$0.5(1-\alpha)[-Ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[-Ln(1-\alpha)]^{2}$
Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek (B3)	$1/3.(1-\alpha)[-Ln(1-\alpha)]^{-2}$	$[-Ln(1-\alpha)]^{3}$
Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek (B4)	$1/4.(1-\alpha)[-Ln(1-\alpha)]^{-3}$	$[-Ln(1-\alpha)]^{4}$

2.4.2 Coats-Redfern yöntemi

Bu integral yöntemde, aA (k) ↔ bB (k) + cC (g) denklemi uyarınca gerçeşen bir katı faz bozunma tepkimesinde, A maddesinin ayrışma hızı, **(2.67)** eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k \cdot (1-\alpha)^n \qquad \textbf{(2.67)}$$

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \qquad \textbf{(2.68)}$$

n=Tepkime mertebesi

(2.67) eşitliğinin integrali alınıp lineerleştirme yapılarak, kinetik değişkenlerin hesaplandığı eşitlikler türetilmiştir. Bu eşitlikler,

I) n ≠ 1 için,

$$\log\left[\frac{1-(1-\alpha)^{(1-n)}}{(1-n)\cdot T^2}\right] = \log\left[\frac{(A\cdot R)}{(b\cdot E)}\cdot\frac{(1-2RT)}{E}\right] - \left[\frac{E}{2{,}303\cdot R\cdot T}\right] \qquad \textbf{(2.69)}$$

Uygun "n" değeri seçilerek, 1/T'ye karşı Log [$(1-(1-\alpha)^{(1-n)} / (1-n).T^2$] grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden E, kayımından ise log A değeri hesaplanabilmektedir.

II) n = 1 için,

$$\log\left[\frac{-\log(1-\alpha)}{T^2}\right] = \log\left[\frac{(A\cdot R)}{(b\cdot E)}\cdot\frac{(1-2RT)}{E}\right] - \left[\frac{E}{2{,}303\cdot R\cdot T}\right] \qquad \textbf{(2.70)}$$

$\frac{1}{T}$'ye karşı $\log\left[\frac{-\log(1-\alpha)}{T^2}\right]$ grafiği çizildiğinde, eğiminden $\left[\frac{E}{2{,}303\cdot R\cdot T}\right]$, kayımından ise $\log\left[\frac{(A\cdot R)}{(b\cdot E)}\right]$ elde edilmekte ve kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir (Coats ve Redfern, 1965, Ebrahimi-Kahrizsangi ve diğ., 2008, Urbanovici ve diğ., 1999).

2.4.3 Sülfürlü bakır cevherlerin kavurma kinetiği ile ilgili çalışmalar

Kalkopiritin kavrulması esnasında meydana gelen reaksiyonlar dizisinin yanı sıra, dönüşme hızını kontrol eden gerçek reaksiyon modunu bilmek önemlidir, bu yüzden proses esnasında kinetik bir çalışma kritik olmaktadır. Birçok verimli ekstraksiyon prosesinin geliştirilmesiyle, dönüşümün mekanizması ve kinetiği hakkında birçok girişimde bulunulmuştur (Zivkovic ve diğ., 1998). Kalkopiritin düşük sıcaklıklardaki

(473-573 K) oksidasyonu esas olarak doğrudan bir sülfatlaşma reaksiyonu olarak kabul edilebilir (LeFevre ve diğ., 1957). Bu reaksiyonda hızın belirlenmesi aşaması, aktive edilmiş oksijen absorpsiyonu olarak bildirilmiş ve aktivasyon enerjisi 83,7-12,6 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Akışkan tabakada yürütülen sülfitlerin oksidasyonu ise birçok zaman sabit tabakalardan daha hızlı olarak bulunmuştur Genelde, sülfür oksidasyonunun yoğunluğu, sıcaklıktaki artışa ve parça boyutundaki düşüşe bağlı olarak yükselmektedir. Piritin, kalkopiritin ve CuS'in görünür aktivasyon enerjilerindeki nispeten küçük değerler bu sülfürlerin kalsinasyonunun difüzyon bölgesinde oluştuğunu göstermektedir (Babenko ve Smirnov, 1958, Piskunov ve diğ., 1971, Mwalula ve diğ., 1970).

Kovelinin kavrulması hakkında yapılan bir çalışmada önerilen mekanizma, kısmi okside olmuş CuS peletlerinin farklı ara yüzeylerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlardır (Shah ve Khalafalla, 1970). Küprik sülfidin oksidasyonun mekanizması ve kinetiği sabit bir yatakta 673 K'a kadar izotermal şartlarda ve 0,1 atm kısmi oksijen basıncında çalışılmıştır (Ganguly ve Mukherjee, 1967). Reaksiyonun doğada oto katalitik olarak gerçekleştiği bulunmuştur. İlk iki aşama için, indüksiyon ve hızlanma aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 200,38 kJ/mol ve 84,99 kJ/mol olmaktadır ve bu kimyasal yapılarını göstermektedir. Çok daha düşük bir aktivasyon enerjisiyle (14,9 kJ/mol) yürütülen reaksiyonun son aşaması, fiziksel difüzyonal prosesle kontrol edilmektedir. Oksidantlar gibi oksijenle ağırlık kazanımı ile küproz sülfitten bakır sülfatın oluşumu 27,21 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile parabolik hız yasasına uymaktadır, bununla birlikte küprik sülfidin bir hava akımında oksidasyonu konusundaki kinetik çalışmalar topo kimyasal modelin takip edildiğini bildirmektedir (Wadsworth ve diğ., 1960, Ramakrishna ve Abraham, 1971). Deneysel verilerden alınan belirgin aktivasyon enerjisi, başlangıç (izotermal olmayan) ve takip eden (izotermal) dönemlerde farklı olarak belirlenmiştir. Bu periotlar için hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla 104,67 kJ/mol ve 25,12 kJ/mol olmaktadır .

961 ile 1073 K arasındaki sıcaklıklarda bakır oksit (Cu_2O) bloklarının üzerinde gelişen sülfat tabakasının kinetiği Hocking ve Alcock (1966) tarafından çalışılmıştır. 1061 K'de bütün ağırlık artışı SO_2: O_2 gazlarının 1:1 oranının kullanılarak parabolik oran yasasına göre olmuştur. 961 K'de gerçekleştirilen sülfatlaştırma deneylerinin sonuçları dış kısımda kalın bir $CuSO_4$ tabakasının oluşumunu gösterirken, iç tarafta

daha ince bir $CuO.CuSO_4$ tabakası oluşmuştur. Bu durum Cu_2O ve CuO'dan ayrılan bakır iyonlarının dış kısma doğru göçüyle oluşan CuO tabakasına atfedilmiş olup, bu oluşumun takibinde daha kalın bir $CuSO_4$ tabakası oluşmaktadır.

Ticari bir kavurma işleminde, kalkopiritin oksidasyonu ya kalkopiritin doğrudan Fe_3O_4'e oksidasyonuyla ya da kalkopiritin bozundurulmasıyla oluşan pirotitin oksidasyonuyla devam ettiği ortaya koyulmuştur (Leung, 1975). Peletlenmiş aglomerelerin 773 ile 973 K arasındaki oksidasyon kinetikleri, 50 kJ/mol aktivasyon enerjisiyle azalan çekirdek modelinin (shrinking core model) uygulanabilir olduğunu göstermektedir (Agarwall ve Gupta, 1976). Kalkopiritin akışkan bir yatakta kavurulması çekirdeklenme (azalma) ve büyüme kinetiklerini karşılayarak farklı sıcaklık aralıklarında üç farklı aktivasyon enerjisi sergilemektedirler. 673 ile 689 K arasında, 176 kJ/mol aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulurken, 789 ile 973 K arasında ise 113 kJ/mol ve 973 K 'den daha yüksek sıcaklıklarda ise 42 kJ/mol aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Daha güncel çalışmalar kalkopirit tanelerinin 1150 K'e kadar görülen gerçek oksidasyon kinetiği, reaksiyonun gözenek engelleme (pore blocking) modeline göre oluştuğunu göstermektedir (Chaubal ve Sohn, 1984, 1986). Aktivasyon enerjisi 754 ile 873 K arasında 71 kJ/mol olurken, 754 K'den daha düşük sıcaklıklarda ise 215 kJ/mol olmaktadır. Bu modeller Cu-S-O ve Cu-Fe-S-O sistemlerine bağlı olarak oksidasyon/sülfatlaşma proseslerini açıklamakta kullanılmaktadır.

Çizelge 2.3'de bakır sülfürlerin oksidasyonu ve sülfatlaştırılması üzerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmaların özeti görülmektedir. Çizelgeden de açıkca görülebileceği gibi, kavurma kinetiği, şartlara, kısmen tane boyutuna, reaksiyon gazlarına, sıcaklığa ve kullanılan yatak türüne göre farklı modeller izlemektedir (Prasad ve Pandey, 1998).

Kalkopiritin oksijen/hava ortamındaki oksidasyonundan ayrı olarak, buharla oluşan reaksiyon kinetiği de ayrıca çalışılmış olup, sonuçta bakır oksit ve elementer sülfür ürün olarak elde edilmiştir (Roberts ve Williams, 1976). Oksidasyon reaksiyonu, ilk kademede buhar konsantrasyonuna ve buna eşlik eden 42,27 kJ/mol'lük aktivasyon enerjisine bağlı olmaktadır. Sülfür cevherlerinin sülfatlaştırıcı kavurmasında, suyla doygun hale getirilen hava kullanılmış olup, 723 K'de sülfatlar ve sülfürdioksitler oluşturmuştur (Povlov ve diğ., 1955, Desai, 1967). Daha yüksek sıcaklıklarda, serbest sülfürde ayrıca üretilebilmektedir. Nemin rolü öncesinde yapılan çalışmalarda

vurgulanmış olup, ıslanmış cevherlerin oksidasyonunun diğerlerine göre daha hızlı olduğu bulunmuştur. Termodinamik olarak ta görülebilir ki, oksidasyon sırasında yaş olarak öğütülmüş kalkopirit cevherlerinin reaktivitesi (etkinliği) kuru olarak öğütülmüş cevherlerden daha yüksek olmaktadır (Diev ve Pavlov, 1956). Bu durum yaş öğütme sırasında $CuFeS_2$ ve H_2O arasında gerçekleşen mekano-kimyasal reaksiyonlara bağlı olmaktadır (Huhn, 1985). Kavurma sırasında SO_2 eklentisi olduğunda (Penzimonzh, 1956), tutuşma sıcaklığını arttırmakta iken bu aşamada H_2O'nun çok az bir etkinliği vardır. Bir patent çalışmasında, buhar-metan karışımı çıkış gazı SO_2'den elementer sülfüre Klauss denklemine **(2.71)** göre dönüştürmektedir (Cullom, 1972).

Çizelge 2.3 : Bakır Sülfürlerin Oksidasyonundaki Kinetik Modeller.

No	Sistem	Oksidan	Sıcaklık (K)	Kinetik Modeli	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Referans
1	CuS	Hava	1023	Topo-Kimyasal	25,12	Ramakrishna ve Abraham, 1971
2	$CuFeS_2$	Oksijen	973	Nükleasyon ve Büyüme	42,00	Piskunov ve diğ., 1971
3	$CuFeS_2$	Oksijen	473-573	Topo-Kimyasal	83,7-125,6	LeFevre ve diğ., 1957
4	CuS	Hava	1173'e kadar	Kimyasal	---	Shah ve Khalafalla, 1970
5	CuS	Oksijen	673	Kimyasal	84,99	Ganguly ve Mukherjee, 1967
6	Cu_2S	Oksijen	993	Parabolik Oran Kanunu	27,21	Wadsworth ve diğ., 1960
7	$CuFeS_2$	Hava	773-973	Kimyasal	50,00	Agarwall ve Gupta, 1976
8	Cu_2O	SO2:O2	961-1073	Parabolik Oran Kanunu	---	Hocking ve Alcock, 1966
9	$CuFeS_2$	Hava	754-873	Gözenek	71,00	Chaubal ve Sohn, 1986
10	$CuFeS_2$	Buhar	673-1053	Büzülen Çekirdek	42,27	Roberts ve Williams, 1976
11	$CuFeS_2$	Buhar&Oksijen	773	Topo-Kimyasal	29,20	Prasad ve diğ., 1996a,1996b

$$2H_2S+SO_2 \leftrightarrow 2H_2O+3S \quad \textbf{(2.71)}$$

Bu reaksiyon aynı zamanda 973-1073 K sıcaklığındaki su buharının kullanıldığı bakır dökümünden yayılan SO_2'den elde edilen elementer sülfür içinde uygulanabilir niteliktedir (Rohrmann, 1974). Norman (1975) tarafından yapılan önemli bir gelişme, demir ve bakır sülfür konsantrasyonlarının buhar-oksijen varlığında belirli bir sıcaklıkta (1173 K) muhteva edilen metalleri bunların kendi oksitlerine dönüştürdüğünü ve aynı zamanda elementer formda yer alan tüm sülfürü serbestleştirdiğini göstermiştir.

Bu teknik geleneksel döküm yöntemlerinde sülfür dioksit üretimi neticesinde ortaya çıkan hava kirliliği problemlerinin de önüne geçilmesini sağlamaktadır. Metalik oksitler konvansiyonel indirgeme prosesleriyle azaltılarak metaller üretilebilir. Tüm bu reaksiyonlar ekzotermik ve uygun dizayn edilmiş bir reaktör içerisinde otojen olarak kontrol edilebilirler (Prasad ve Pandey, 1998).

Su buharı aynı zamanda, madenin altına difüze eden bir kuyu içine oksijen enjekte edilerek yerinde çözünebilir bakır sülfat eldesi içinde kullanılmıştır (Poolen ve Huff, 1975). SO_2 ve SO_3 gazları sisteme oksijen ve buhar içerisinde enjekte edilebilirler. Su buharının 1100 K'de çinko sülfidi, kendi oksidine dönüştürme yeteneğide önceki çalışmalarda belirtilmiş olup, aynı zamanda reaksiyon kinetikleride araştırılmıştır (Sohn ve Kim, 1986). Kalkopiritin doğal oksidasyon sırasında bakır sülfatın oluşumu suyun pH'sının değişmesi neticesinde oluşmakta ve belirli bir oksidasyon potansiyeline sahip olup, bu potansiyelle reaktanın yüzeyindeki elektronları yok edebilmektedir (Yakhontova ve diğ., 1978). Madenden çıkarılmış sülfürlü cevherleri yer üstünde sülfatlara yavaşça dönüşmekte olup, bunlar yeryüzüne yakın cevherler içerisinde dağılmış halde bulunmaktadırlar (Rostoker ve Shen, 1984). Bu suda çözünebilir bakır sülfatlar yer üstündeki su sızıntılarından geri kazanılabilmektedirler. Palit ve diğerleri (1987) sfaleritlerin hava ve buhar karışımlarıyla birlikte ferrik oksit varlığında sülfatlaştırması ile ilgili yaptıkları çalışmada çinkonun 773 K'de daha gelişmiş sülfatlaşma gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Yukarıda belirtilen havalandırma prosesinde, metal sülfürler sülfatlarına yavaşça okside olmaktadırlar. Bu durum böylece belirli şartlar altında sülfürlerin hava ve nem ile tepkimeye girmesiyle sülfat formasyon oranının artmasına neden olmakta

olduğunu göstermektedir. Bu konuda bir fikirde kendi sülfür cevher/konsantrelerinden metal sülfat üretmek için yüksek sıcaklıklarda hava-buhar karışımları kullanılarak reakte etmektir. Prasad ve diğerlerinin (1994) gerçekleştirdiği bir araştırmada, kalkopiritin oksijen ve yüksek sıcaklıkta belirli katalistler varlığında sülfatlaşması vurgulamaktadır.

Uygun eklentiler varlığında buhar ve oksijen karışımı kalkopiritin kavurulması sırasında sülfatlayıcı ortamı geliştirmektedir. Sülfat miktarında oluşan bu artış şu kimyasal denklemler aracılığıyla açıklanabilir olup, termodinamik olarak 773 K'de uygulanabilir olmaktadır (Prasad ve Pandey, 1998).

$$2CuFeS_2+2H_2O+4O_2\rightarrow CuSO_4+CuO+Fe_2O_3+2H_2O+SO_2 \quad \textbf{(2.72)}$$

ΔG_{773}=-800,02 Kj/mol

Sülfatasyon aşamasında, H_2S, oksijen ve CuO ile reaksiyona girmektedir.

$$CuO+H_2S+2O_2\rightarrow CuSO_4+H_2O \quad \textbf{(2.73)}$$

Diğer gaz ürün SO_2 H_2O ile reaksiyona girerek H_2SO_4 oluşturmaktadır ve bu sülfatlaşmayı hızlandırmaktadır.

$$SO_2+1/2O_2\rightarrow SO_3 \quad \textbf{(2.74)}$$

$$SO_3+H_2O+1/2O_2\rightarrow H_2SO_4 \quad \textbf{(2.75)}$$

$$CuO+H_2SO_4\rightarrow CuSO_4+H_2O \quad \textbf{(2.76)}$$

%10 Fe_2O_3 içeren bir eklentinin varlığında, bakır sülfat oluşum miktarı 773 K'de yükselmektedir. Sülfürlerin için küçük ölçekte oluşturulan doğrudan sülfasyon prosesi dünyada bulunan birçok yatağında değerlendirilmesi için uygulanabilir niteliktedir.

Kalkopiritin hava-buhar karışımıyla bakır sülfata dönüşümüyle ilgili modu belirlemek için Fe_2O_3, Na_2SO_4 ve $FeSO_4$ gibi eklentilerin mevcudiyetinde oluşacak durumlarla ilgili kinetik çalışmalar yürürülmüştür (Prasad ve diğ., 1996a,1996b). Bu sonuçlar sülfatlaşma reaksiyon oranı reaktan ve ürün faz sınırları boyunca devam eden topo kimyasal model tarafından kontrol edilmektedir. Bakır sülfat oluşumunun

herhangi bir eklenti olmadan aktivasyon enerjisi 30,5 kJ/mol olarak belirlenirken, eklentiler varlığında düştüğü de ayrıca belirlenmiştir. Bu anlamda %10'luk Fe_2O_3, %10'luk Na_2SO_4 ve %20'lik $FeSO_4$ eklendiğinde aktivasyon enerjisi sırasıyla 29,20; 23,57 ve 21,03 kJ/mol olmaktadır. $CuFeS_2$'nin $CuSO_4$'e dönüşümü sırasında 573-773 K sıcaklıkları arasında olan mekanizma TG/DTA, XRD, optik metalografi ve SEM-EDS çalışmalarıyla açıklanmıştır.

Devam eden kavurma çalışmalarından, tüm kavurma proseslerinin bir tek noktada ortak olduğu söylenebilir. Reaksiyon yalnızca reaktanın ve ürünün ayrı ayrı alınabildiği bir ara yüzeyde gerçekleşebilmektedir. Bu anlamda ara yüzeydeki hareket, reaksiyonun hızıyla etkileşimdedir. Malzeme çok hassas olarak ayrıldığında ve çok geniş bir ara yüzey alanı olduğunda, verilen bir süre aralığında reaksiyonun tüm miktarına göre yüksek olacaktır. Bunun tam tersine, aynı miktarda malzeme birleştirilerek daha küçük bir yüzey alanı oluşumuna izin verilirse, bütün reaksiyonun hızı daha yavaş olacaktır. Her iki durumda da malzeme ve şartlar aynı olmasına rağmen, ara yüzey alanı farklıdır. Bu yüzden, reaksiyon hızı ile ilgili olarak yapılacak önemli bir ölçüm reaksiyonun gerçekleştiği ara yüzey alanını kapsayacak şekilde olmalıdır. Ara yüzey alanında oluşacak olan değişimlerin gözlemlenebileceği bir reaksiyon hızının gözlemlenmesi McKewan (1960) tarafından yapılmış olup, aynı ölçümlerin toz kompaktlarıyla ölçümü ise Ingraham ve Marier (1963) tarafından yapılmıştır. Dekompozisyon sırasında meydana gelen yüzey alanındaki değişimler Nicholson (1965) tarafından incelenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Metal üretimine giden süreçteki en önemli adımlardan biri olan sülfatlaştırıcı kavurma işleminde, en az araştırılan konu, oluşumu ve orijini farklı olan hammaddelerin bu işlemde nasıl davranış göstereceğidir. Böyle bir araştırmanın eksikliğini kapatacak bu çalışmadaki en önemli nokta, farklı yapı ve karakterdeki bu hammaddelerin yapısal özelliklerinin öncelikli olarak ortaya koyulmasıdır.

Bu amaç doğrultusunda, Ülkemizdeki en önemli sülfürlü bakır yataklarının bulunduğu Kastamonu-Küre, Artvin-Murgul bölgelerinden numuneler temin edilmiştir. Bu numuneler herhangi bir prosesten geçmemiş tüvenan yapıdaki numuneler ile bölgedeki flotasyon tesislerinden ürün olarak elde edilen numuneleri temsil etmektedir. Bunun yanı sıra, Gümüşhane bölgesinde bulunan Gümüştaş sülfürlü bakır cevheri, üzerinde çalışılan bir başka tüvenan numuneyi temsil etmiştir. Çok uzun sürelerden beri doğal koşullarda bekleyen, yapısal ve mineralojik özelliklerinde değişimler olduğu önceki çalışmalarla (Ateşok, 2008a-2008b-2010) ortaya koyulan KKTC (Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti) Lefke Bölgesindeki atık havuzlarından alınan numune diğer kullanılan artık karakterli numune olmuştur. Bir diğer artık karakterli numune olarak ise, geçmiş çalışmalarda (Açma ve diğ., 1995) sülfürlü renkli metalleri ihtiva ettiği ortaya koyulan Sivas-Divriği Demir zenginleştirme tesisi artığı bu çalışmada kullanılmıştır.

Temin edilen toplam 10 adet numune Çizelge 3.1'de verildiği gibi kodlanarak Doktora Tezi içerisinde kullanılmıştır.

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemelerin Özellikleri

3.1.1 Numunelerin kimyasal özellikleri

10 farklı karakterdeki numunelerin kimyasal özelliklerinin ortaya koyulabilmesi amacıyla, ALS Laboratuar Hizmetleri Ltd.Şti., İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü ve Metalurji Mühendisliği Bölümü kimyasal analiz laboratuarında her

numuneye ait kimyasal analizler gerçekleştirilerek sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Temin edilen numuneler ve kodları.

Kodu	Numune Adı
1	Artvin-Murgul bölgesi sülfürlü bakır cevheri
2	Kastamonu-Küre bölgesi sülfürlü bakır cevheri
3	Gümüşhane bölgesi sülfürlü bakır cevheri
4	Kastamonu-Küre flotasyon tesisinden üretilen pirit konsantresi
5	Sivas-Divriği demir zenginleştirme tesis artığı
6	Artvin-Murgul flotasyon tesisinden elde edilen flotasyon artığı
7	Kastamonu-Küre flotasyon tesisinden elde edilen flotasyon artığı
8	KKTC-Lefke bölgesinde geçmişte işletilen flotasyon tesisi artığı
9	Artvin-Murgul flotasyon tesisinden üretilen kalkopirit konsantresi
10	Kastamonu-Küre flotasyon tesisinden üretilen kalkopirit konsantresi

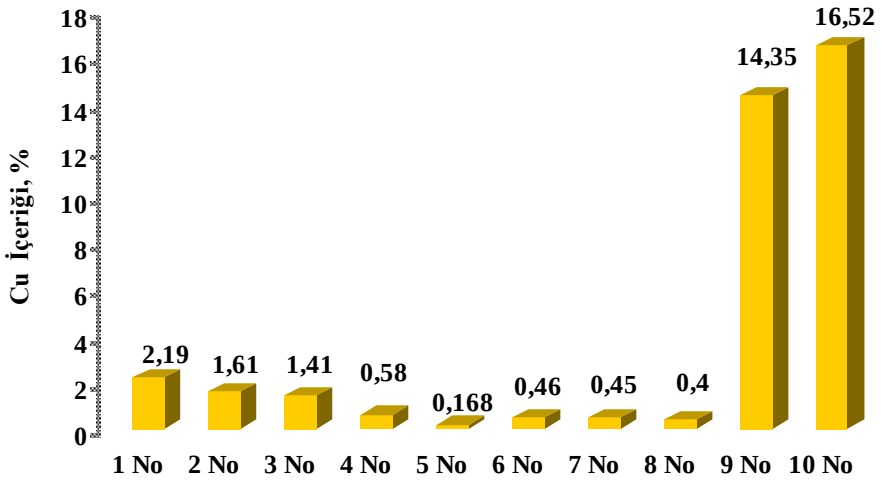
Çizelge 3.2 : Numunelere ait kimyasal analiz sonuçları.

Analiz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu (%)	2,19	1,61	1,41	0,58	0,168	0,46	0,45	0,40	14,35	16,52
Co (ppm)	154	1930	29,6	1670	1230	168	2220	283	114,5	1220
Zn (%)	1,2	0,20	0,06	0,097	0,0028	0,18	0,052	0,048	9,54	2,39
Fe (%)	31,11	31,34	41,17	38,18	29,38	24,72	29,53	22,60	26,67	29,88
Au (ppm)	0,465	0,558	0,685	0,165	0,0558	0,774	0,420	0,475	3,22	2,70
Ag (ppm)	44,9	6,05	21,6	4,54	0,717	16,65	3,64	3,06	>100	30,5
S (%)	35,69	32,31	46,28	41,67	14,28	28,55	29,7	18,72	37,35	38,85
SiO_2	14,8	20,23	7,3	9,33	16,5	17,2	18,1	24,75	0,58	1,7
Al (%)	0,49	1,81	0,12	0,72	1,19	0,55	1,80	1,69	0,05	0,17
As (ppm)	829	423	3560	496	401	501	395	119,0	1760	376
B (ppm)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ba (ppm)	6,4	7,0	4,0	4,9	14,5	4,8	5,8	6,5	11,5	9,6
Be (ppm)	0,06	0,16	<0,05	<0,05	0,35	<0,05	0,18	<0,05	0,05	<0,05
Bi (ppm)	54,0	5,54	28,6	3,97	4,01	26,5	5,32	3,49	159,0	7,66
Ca (%)	0,07	0,63	0,40	0,77	2,27	2,24	2,00	2,30	1,53	0,30
Cd (ppm)	44,5	4,86	3,86	1,50	0,29	5,54	1,48	0,98	349,0	62,1
Ce (ppm)	0,25	1,62	0,62	0,94	12,30	0,65	1,58	2,19	0,29	0,36
Co (ppm)	154	1930	29,6	1670	1230	168	2220	283	114,5	1220
Cr (ppm)	11,4	65,8	9,8	28,6	55,3	19,0	55,7	40,0	10,4	6,8
Cs (ppm)	0,14	0,34	0,12	0,15	3,56	0,17	0,33	0,16	0,05	0,07
Fe (%)	31,11	31,34	41,17	38,18	29,38	24,72	29,53	22,60	26,67	29,88
Ga (ppm)	3,68	14,25	1,02	4,35	4,29	3,09	10,25	12,10	11,75	32,7
Ge (ppm)	0,50	0,71	0,46	0,64	0,63	0,40	0,63	0,54	3,31	2,11
Hf (ppm)	0,12	0,14	0,08	0,06	0,15	0,06	0,11	0,08	0,13	<0,02

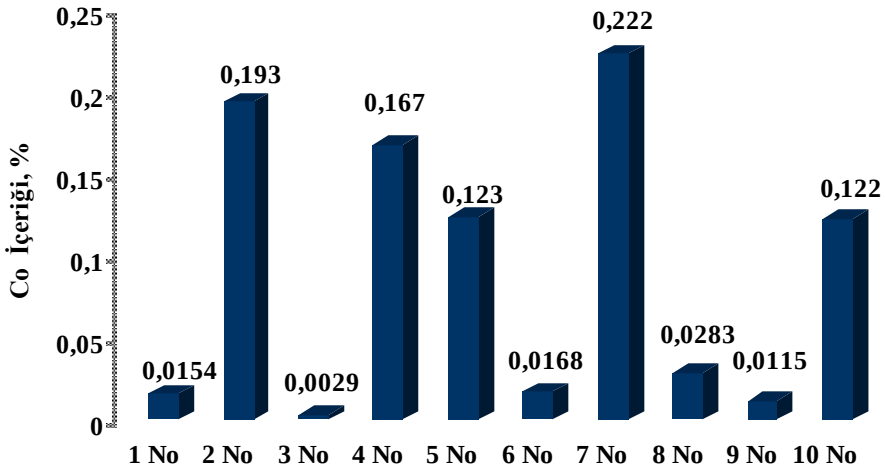
Çizelge 3.2 : Numunelere ait kimyasal analiz sonuçları (Devamı).

Analiz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hg (ppm)	4,16	16,55	1,865	6,09	0,308	1,175	14,10	0,223	25,9	87,6
In (ppm)	1,405	1,24	0,817	0,678	0,101	0,487	0,508	1,105	8,29	8,95
K (%)	0,11	0,04	0,01	0,02	0,70	0,10	0,06	0,11	0,01	0,01
La (ppm)	<0,2	0,6	0,3	0,4	9,1	0,2	0,7	1,9	0,2	0,2
Li (ppm)	3,2	10,4	0,6	2,9	4,4	1,6	8,4	2,5	0,8	1,3
Mg (%)	0,12	0,98	0,18	0,38	2,44	0,29	0,92	0,75	0,14	0,09
Mn (ppm)	79	228	232	73	636	109	239	313	6	27
Mo (ppm)	87,1	24,4	6,55	18,15	4,2	73,1	26,0	79,4	165,5	38,5
Na (%)	0,028	0,020	0,011	0,016	0,053	0,037	0,024	0,104	0,007	0,005
Nb (ppm)	0,18	0,23	0,16	0,23	0,58	0,21	0,23	0,20	0,21	0,20
Ni (ppm)	11,0	48,5	50,2	30,9	4860	46,9	58,1	29,4	19,4	22,0
P (%)	0,005	0,009	0,003	0,008	0,066	0,009	0,009	0,027	0,002	0,002
Pb (ppm)	1985	79,6	511	95,7	23,0	927	75,0	74,3	6750	222
Rb (ppm)	2,1	1,6	0,7	1,0	80,9	2,6	2,1	3,5	0,4	0,4
Re (ppm)	0,013	0,248	0,005	0,158	0,014	0,047	0,278	0,322	0,026	0,264
Sb (ppm)	24,5	11,65	216,0	10,5	4,75	9,89	8,96	2,73	277,0	32,1
Sc (ppm)	1,9	8,1	0,4	2,4	1,6	1,3	7,5	4,4	0,9	1,3
Se (ppm)	12,4	58,1	21,2	69,8	5,9	22,0	69,0	74,1	34,7	195,5
Sn (ppm)	1,6	8,3	58,4	3,4	4,3	1,6	5,5	5,3	3,4	31,3
Sr (ppm)	22,6	5,4	24,6	5,6	14,9	26,5	12,5	42,4	15,7	2,0
Ta (ppm)	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Te (ppm)	21,9	4,67	39,3	6,17	0,63	21,8	6,03	12,70	45,3	6,33
Th (ppm)	0,1	0,1	0,4	0,1	3,1	0,1	0,1	0,2	0,1	<0,1
Ti (%)	0,001	0,035	0,001	0,017	0,052	0,03	0,029	0,025	0,001	0,004
Tl (ppm)	6,2	1,75	0,64	2,69	1,45	4,94	1,38	3,04	7,52	2,13
U (ppm)	0,56	0,59	3,20	0,39	4,74	0,60	0,56	1,07	0,73	0,49
V (ppm)	11	68	13	34	46	23	73	141	8	13
W (ppm)	0,91	0,27	1,04	0,19	1,92	0,64	0,20	0,56	1,69	0,14
Y (ppm)	0,73	2,86	0,44	1,25	3,57	0,84	2,68	2,32	0,35	0,37
Zr (ppm)	2,2	4,1	2,3	2,1	4,0	2,3	3,8	3,5	1,6	0,5

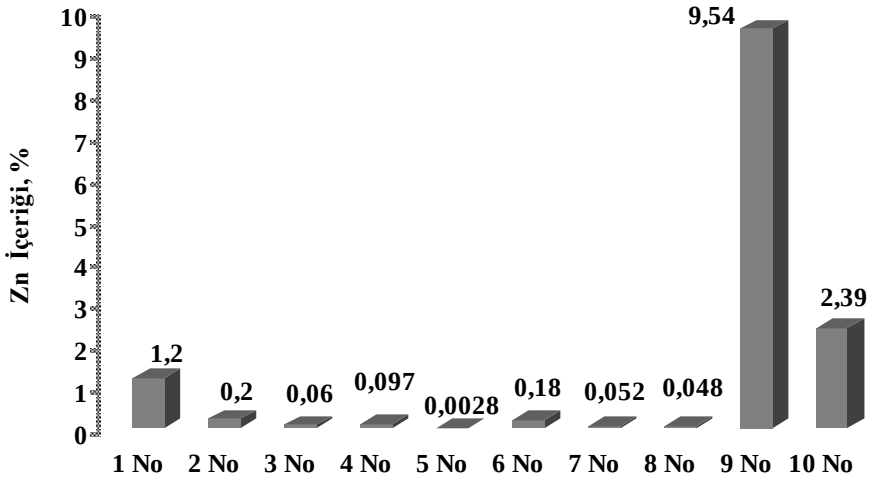
Genelde sülfürlü yapıda bulunan renkli metallerin (Cu, Co, Zn) sülfatlaştırılması amacıyla yapılan sülfatlaştırıcı kavurma işleminde bu metallerin içerikleri önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle her numune için Cu, Co ve Zn içerikleri Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3'te, bunun yanı sıra sülfatlaştırıcı kavurma işleminde etkisi olduğu düşünülen Fe, S ve SiO_2 içerikleri ise Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.



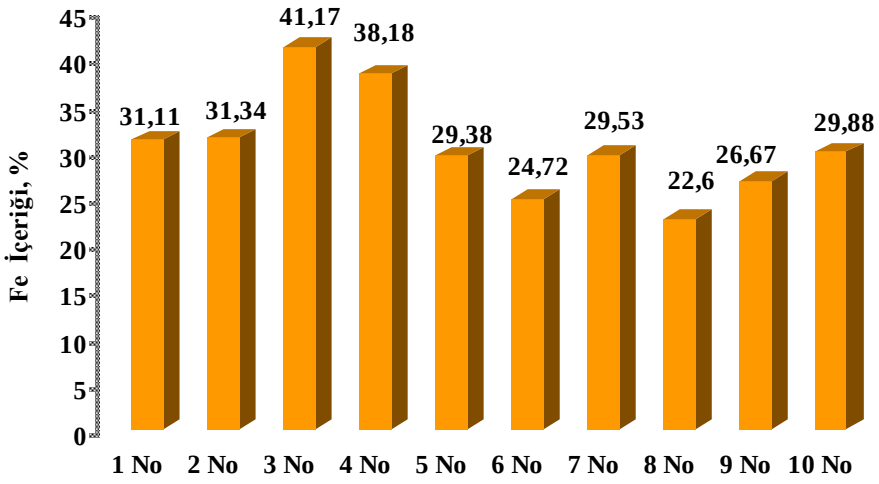
Şekil 3.1 : Numunelerin Cu içerikleri.



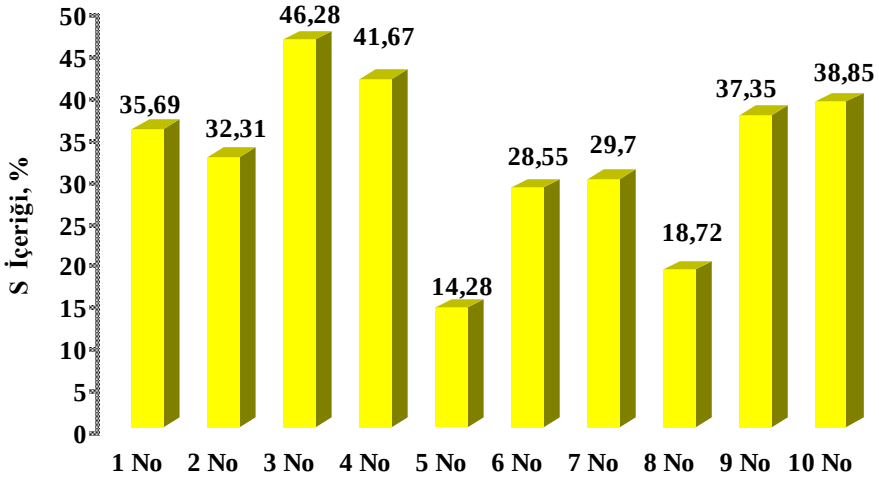
Şekil 3.2 : Numunelerin Co içerikleri.



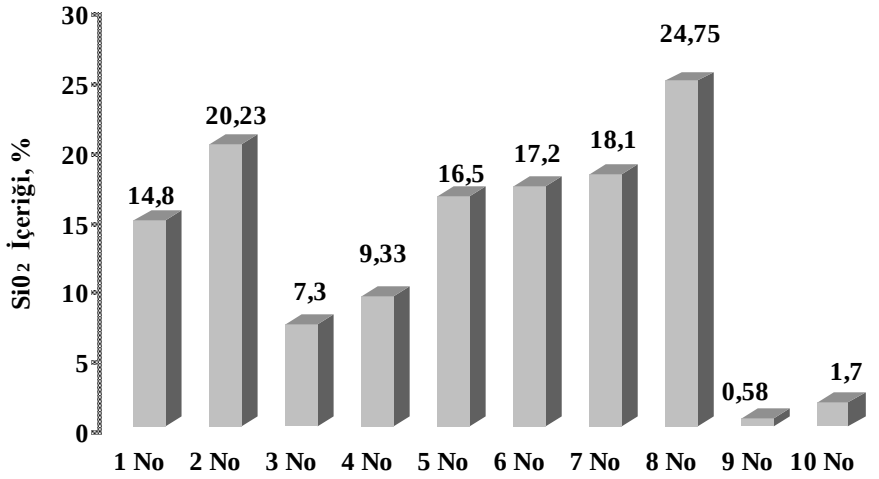
Şekil 3.3 : Numunelerin Zn içerikleri.



Şekil 3.4 : Numunelerin Fe içerikleri.



Şekil 3.5 : Numunelerin S içerikleri.



Şekil 3.6 : Numunelerin SiO_2 içerikleri.

Yapılan kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde, Cu içeriği, %0,168-%16,52, Co içeriği %0,0029-0,222, Zn içeriği %0,0028-%9,54 ve Fe içeriği %22,6-%41,17 aralığında değişen 10 farklı numune ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

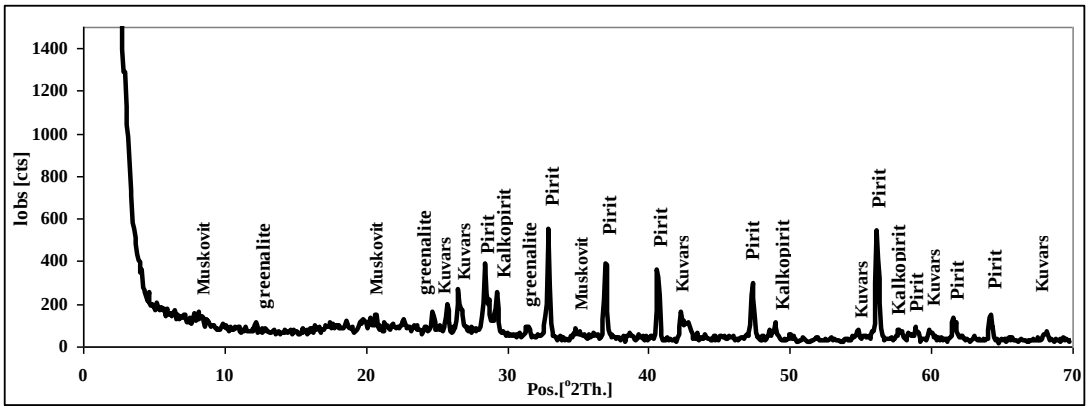
3.1.2 Numunelerin mineralojik özellikleri

Farklı kimyasal yapıdaki numunelerin mineralojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, öncelikle parlatma işlemleri yapılarak mineral tanelerinin bulunuş şekilleri ve dağılımları polarizan mikroskop altında görüntülenerek, tanımlanması yapılmıştır. Bunun yanı sıra en önemli mineral tanımlama yöntemlerinden biri olan XRD (X-Işınları Kırınımı) analizleri, MTA Genel Müdürlüğü Laboratuvarlarında yapılarak numunelerin içerdiği mineraller tespit edilmiştir.

3.1.2.1 Murgul tüvenan cevher numunesinin mineralojik özellikleri

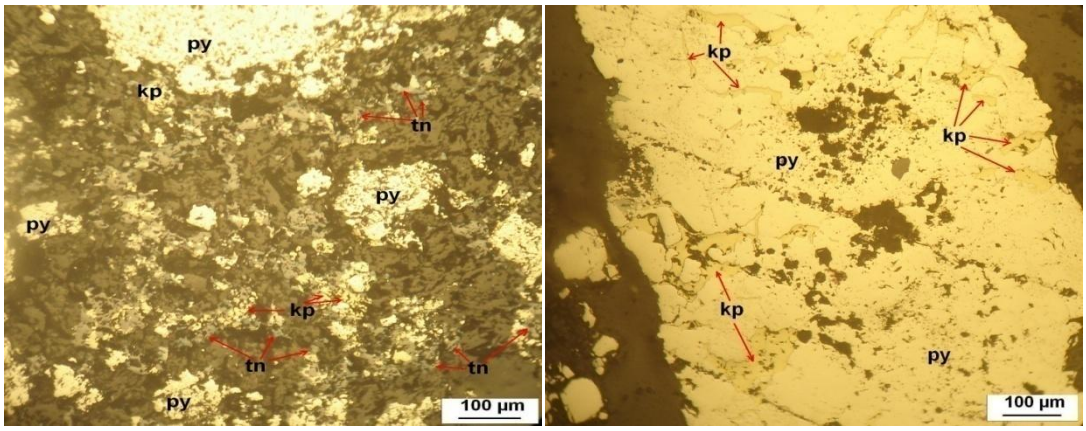
Murgul tüvenan cevher numunesi üzerinde yapılan XRD analizi sonucunda (Şekil 3.7), pirit FeS_2 ve kalkopirit $CuFeS_2$ mineralleri ağırlıklı olmak üzere kuvars ve muskovit $H_2KAl_3(SiO_4)_3$ minerali piklerine rastlanılmıştır. Bunun yanında $Fe_3Si_2O_5(OH)_4$ bileşiminde greenalite minerali de tespit edilmiştir.

Yapılan mineralojik incelemeler sonucunda (Şekil 3.8 ve 3.9), Murgul tüvenan numunesinde başlıca cevher mineralleri, başta pirit ve kalkopirit, olmak üzere daha az oranda tennantit, kovelin, kalkozin ve sfaleritten oluşmaktadır.

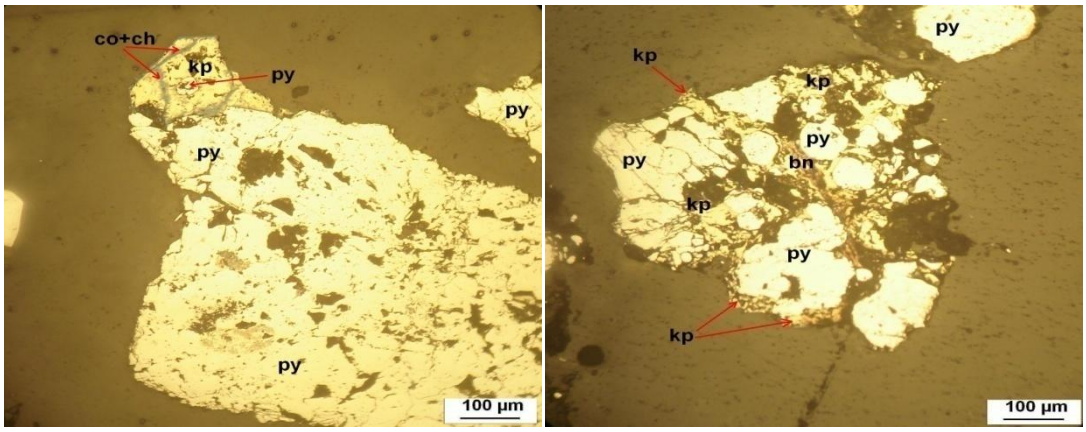


Şekil 3.7 : Murgul tüvenan numunesinin XRD analizi sonuçları.

Pirit, En bol bulunan mineraldir. Sarı renklerde, köşeli, özşekilsiz, serbest, kötü parlatılma nedeniyle aşınma çizgileri ve çukurlukları içeren taneler şeklinde gözlenirler. Yüzeyleri pürüzsüz ve temizdir. Herhangi bir ayrışma ürünü içermemektedir. Nadiren iri taneli kristallerde kalkopirit ile iç içe izlenmektedir.



Şekil 3.8 : Murgul tüvenan cevherinde pirit, kalkopirit ve tennandit minerallerinin bulunuşu (Örnekte iri taneli pirit(py), ince taneli kalkopirit (kp) ve tennantit (tn) kristalleri. İri taneli pirit içinde kapanım halinde kalkopiritler).



Şekil 3.9 : Murgul tüvenan cevherinde pirit ve bakır minerallerinin bulunuşu (Örnekte iri taneli pirit (py) ve kalkopirit (kp) içindeki çatlaklarda gelişmiş kovelin+kalkozin (co+ch) kristalleri. Pirit tarafından ornatılmış kalkopirit ve bornitler (bn). Bornit kalkopiritle bir arada izlenir).

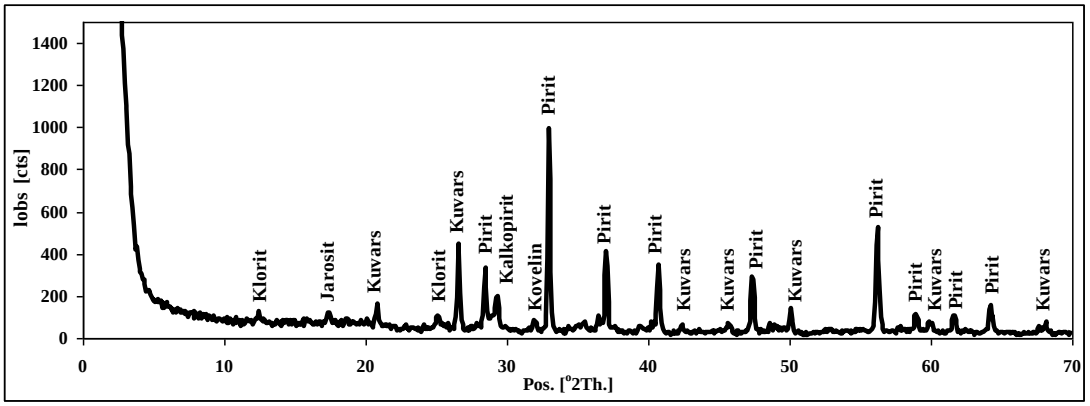
Kalkopirit, sarı, kırmızımsı sarı renklerde özşekilsiz kristaller formunda gözlenirler. Çoğunlukla piritle bir aradadır. Pirit tarafından ornatılmıştır. Ornatmanın ileri safhasında pirit içinde kapanımlar halinde izlenmektedir. Bazı yerlerde piritin arasındaki boşluğu doldurmuştur. Nadiren tennantit ile de iç içedir. Bornitle daha çok kontakta izlenir. Kenarlarında ve çatlaklarında hidrotermal ayrışma sonucu kovelin ve kalkozin gibi minerallerede dönüşüm belirgindir.

Tennantit, gri, açık mavi nüanslı renklerde, gelişi güzel dağılmış serbest taneler olarak bulunur. Bütünüyle özşekilsiz, köşeli taneler halindedir. İnce tanelenmiştir ve nadiren de olsa kalkopirit ve bornitle kenetlenmiş olarak da izlenir. Kovelin+kalkozin oldukça ince tanelenmiş ve bir arada bulunmaları nedeniyle tanınmaları zorlukla yapılmıştır. Esas olarak, kalkopirit tanelerinin çatlaklarında ve

kenarlarında onları çevreler halde bulunurlar. Kalkozin, daha açık mavi, mavi boyalı beyaz renklidir. Sfalerit diğer cevher mineralleri gibi ince taneli ve serbestleşmiştir. İnce taneli oluşu optik özelliklerinin belirlenmesini, dolayısıyla büyük benzerlik gösterdiği tennantitten ayrılmasını zorlaştırmıştır. Bu nedenle bazı sfalerit taneleri tennantit olarak da gözlenmiş olabilir. Nadiren piritle kenetlenmiştir. Bornit, kalkopiritten koyu sarı, kırmızımsı sarı renklerlerle ayrılır. Örneklerde varlığı sınırlıdır. Çoğunlukla kalkopirit ve tennantit ile bir aradadır.

3.1.2.2 Küre tüvenan cevher numunesinin mineralojik özellikleri

Küre tüvenan cevher numunesi üzerinde yapılan XRD analizi sonucunda (Şekil 3.10), ağırlıkça Pirit-FeS_2 içeren bu numune ayrıca kalkopirit $CuFeS_2$, kuvars-SiO_2, kovelin CuS, jarosit $KFe_3^{3+}[(OH)_6|(SO_4)_2]$ ve klorit-serpantin $(Mg,Al)_6$ $(Si,Al)_4$ O_{10} $(OH)_8$ minerallerini ihtiva etmektedir.

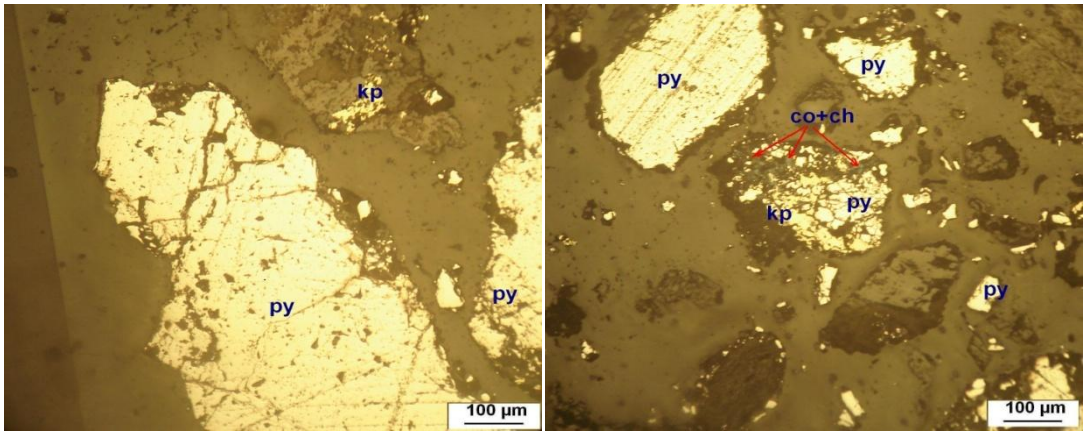


Şekil 3.10 : Küre tüvenan numunesinin XRD analizi sonuçları.

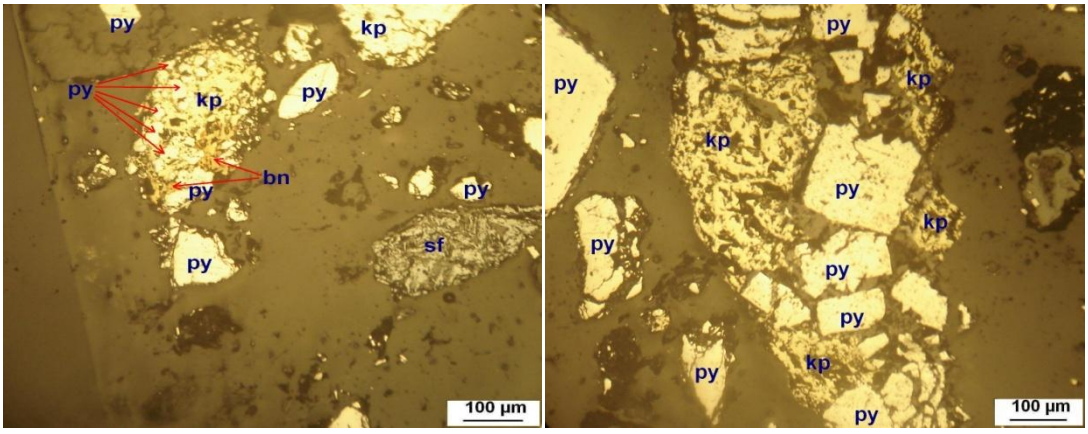
Yapılan mineralojik incelemeler sonucunda (Şekil 3.11, 3.12), Küre tüvenan numunesinde saptanan başlıca cevher mineralleri başta pirit ve kalkopirittir. Bu minerallere daha az oranda sfalerit ve ayrışma ürünü bakır sülfürler (başta kovelin olmak üzere kalkosin) eşlik eder. Diğer bakır mineralleri gözlenmemiştir. Gang mineralleri çoğunlukla kuvars ve serisitten oluşmaktadır.

Pirit, iri taneli, özşekilli, özşekilsiz iki ayrı fazda gelişmiş mineral olarak bulunur. Sarı, beyazımsı sarı, krem renklerde parlatma çizikleri ve çukurlukları içeren taneleri yaygındır. Granüler yapı bazı tanelerde belirgindir. İlk fazda oluşan piritler daha çok idiyomorftur. Düşük sıcaklık verileri olarak yorumlanan kolloform yapı belirgin değildir. Parçalanmış ve hırpalanmış taneler halinde tek taneler ya da kalkopiritle bir arada bulunurlar. Yer yer etkili şekilde kalkopiritin yerini almış olmakla birlikte ilk

oluşan piritlerin arasındaki boşluklar kalkopiritce doldurulmuştur. İri taneli diğer mineraller içinde kapanım halinde de bulunurlar. Dokusal veriler dikkate alındığında tüm cevherleşme evresinde devamlılık gösteren bir kristalleşme seyri içermektedir.



Şekil 3.11 : Küre tüvenan cevherinde pirit ve bakır minerallerinin bulunuşu (İri taneli pirit (py) ve kalıntı halinde kalkopirit (kp) kristalleri. Kalkopirit içindeki çatlaklarda gelişmiş kovelin (co) ve kalkozinler (ch) ile parlatma çizikleri içeren hırpalanmış pirit taneleri. Kalkopirit, piritçe ornatılmıştır).



Şekil 3.12 : Küre tüvenan cevherinde pirit, bakır mineralleri ve sfaleritin bulunuşu (Kalkopirit (kp) ve bornit (bn) içinde pirit (py) kapanımları ve iri tanelenmiş sfalerit (sf) kristali. Birincil idiyomorf piritlerin arasını doldurmuş kalkopiritler).

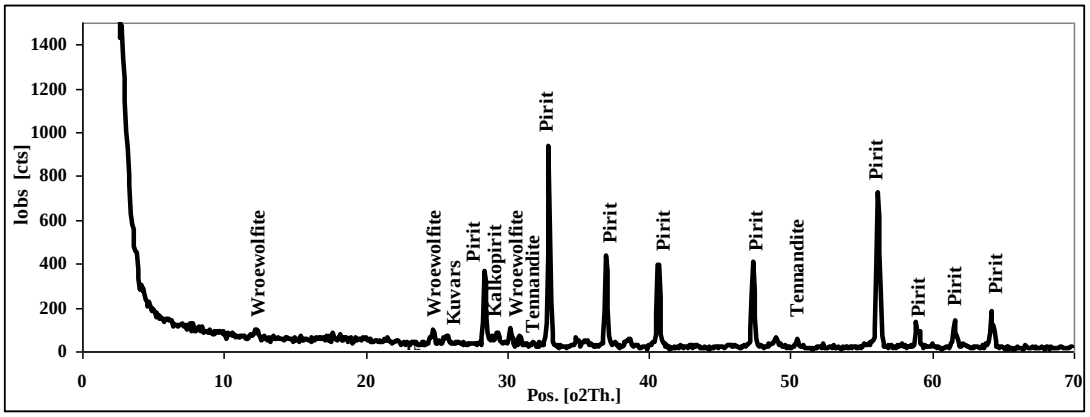
Kalkopirit, parlak sarı ya da yeşilimsi sarı renklerde hemen daima piritlerle birlikte izlenmektedir. Çoğunlukla pirit tarafından ornatılmış olmakla birlikte, piritin yerini alan kristallerini izlemekte mümkündür. Bazı örneklerde pirit tarafından etkili şekilde ornatılmıştır. Cevherleşmenin ilk evresinde gelişmiş, idiyomorf yapıdaki piritlerin arasındaki boşlukları kuvarsın yerini alacak şekilde doldurmuşlardır. İri kalkopirit kristalleri içinde 0,005-0,020 mm büyüklüğünde pirit taneleri kapanım halinde bulunur. Serbest tane içeriği % 1 kadardır. Çatlaklarından itibaren tane içine

doğru çatlakların içini ayrışma ürünü kovelin (+kalkozin) doldurmuştur. Bu tür veriler zayıf gelişmiştir. Kalkopirit, piritten sonra örnekte en bol görülen mineraldir.

Sfalerit, gri renklerde, pürüzlü yüzeyli ve kuvvetli iç yansıması ile tanınır. Örnekteki içeriği birkaç tane ile sınırlıdır. Kovelin (+kalkozin), diğer örneklerde olduğu gibi optik özelliklerinin benzer olması nedeniyle birlikte tanımlanmışlardır. Mavi-mor renkleri tanınmalarını kolaylaştırır. Kalkopirit içindeki çatlaklarda onun yerini almış olup, örnekteki varlığı sınırlıdır. Kovelin ve kalkozin muhtemelen orijinal örnekte de sınırlı bir içeriğe sahiptir.

3.1.2.3 Gümüştaş tüvenan cevher numunesinin mineralojik özellikleri

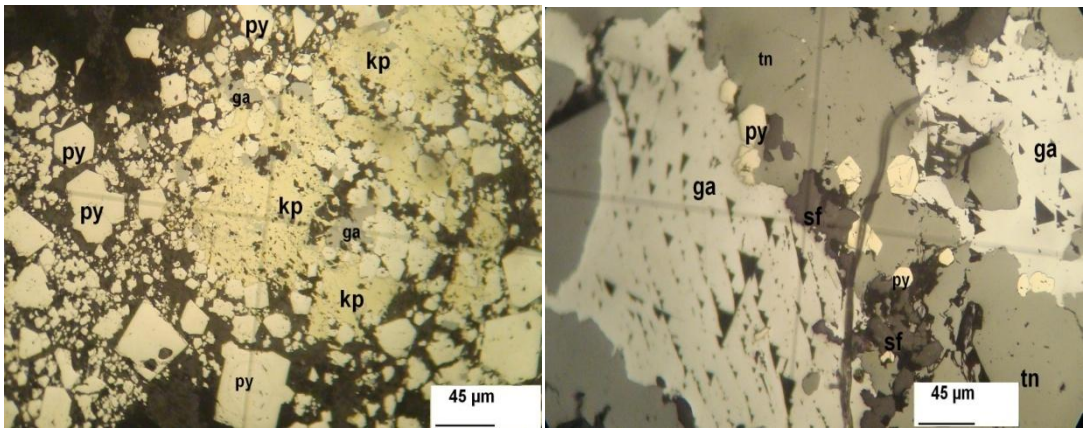
Şekil 3.13'de görülen XRD analizi sonuçlarına göre Gümüştaş cevherinde, pirit-FeS_2 ağırlıklı olmak üzere, wroewolfeit-$Cu_4(OH)_6(SO_4)(H_2O)_2$, tennantit $Cu_{12}As_4S_{13}$, kalkopirit-$CuFeS_2$ minerallerine rastlanılmıştır.



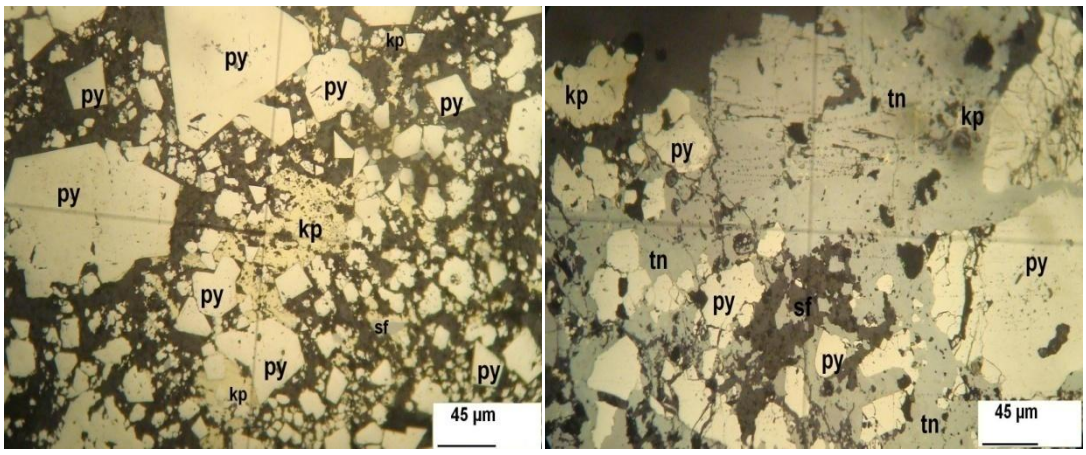
Şekil 3.13 : Gümüştaş cevher numunesinin XRD analizi sonuçları.

Yapılan mineralojik incelemeler sonucunda cevherde, birincil fazda gelişmiş idiomorf iri taneli mineraller ile ikinci fazda ince ve masif minerallerle çevrelenen kataklastik doku olmak üzere iki fazlı bir doku egemendir. Birincil evre sonucunda cevher deformasyona uğramış ve gelişen boşluk ve taneler arasına ikincil faza ait mineraller yerleşmiştir. İri taneler çoğunlukla özşekillidir (Şekil 3.14, 3.15, 3.16).

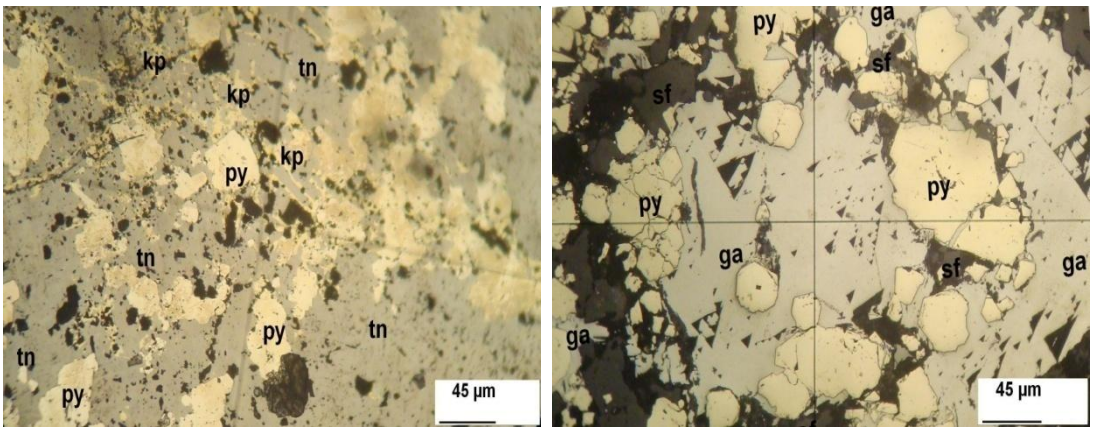
Pirit, iki fazlıdır. Sarı renkli, özşekilli ve özşekilsiz taneler halinde gang içinde dağılmış ya da topluluklar halindedir. Birincil faza ait piritler çoğunlukla özşekilli, ayrışma sonucu gelişmiş, Fe-oksit kapanımlıdır (Hematit+limonit). İkinci faza ait piritler ince-orta taneli, masif ya da gang içinde parçalanmış, kırılmış, ufalanmış taneler şeklindedirler. Büyük çoğunlukla özşekilsiz ve eştane boyutludurlar.



Şekil 3.14 : Gümüştaş cevherinde minerallerin bulunuşu-1 (Özşekilli pirit (py) kristallerinin arasını doldurmuş şekilsiz galen (ga) ve kalkopiritler (kp) taneleri (üstte). Kısmen iri tanelenmiş galen (ga) ve tennantit içinde idiomorf pirit ve şekilsiz sfalerit (sf) kristalleri).



Şekil 3.15 : Gümüştaş cevherinde minerallerin bulunuşu-2 (Gang içinde saçınımlı pirit (py) kristallerinin arasını doldurmuş şekilsiz kalkopiritler ve iri tanelenmiş tennantit içinde pirit (py), sfalerit (sf) ve kusma dokulu kalkopiritler (kp)).



Şekil 3.16 : Gümüştaş cevherinde minerallerin bulunuşu-3 (Tennantit (tn) tarafından çimentolanmış özşekilsiz pirit (py) ve kalkopiritler (kp). Pirit birincildir ve kısmen tennantit tarafından ornatılmıştır. İri üçken çukurluklu galen içinde pirit (py) ve sfalerit (sf) taneleri).

Demir oksit mineralleri, çoğunlukla hematit olup, içeriği oldukça düşüktür. Hematitler özşekilsiz ve bazen piritlerle iç içe ya da onların kenar zonlarında izlenirler.

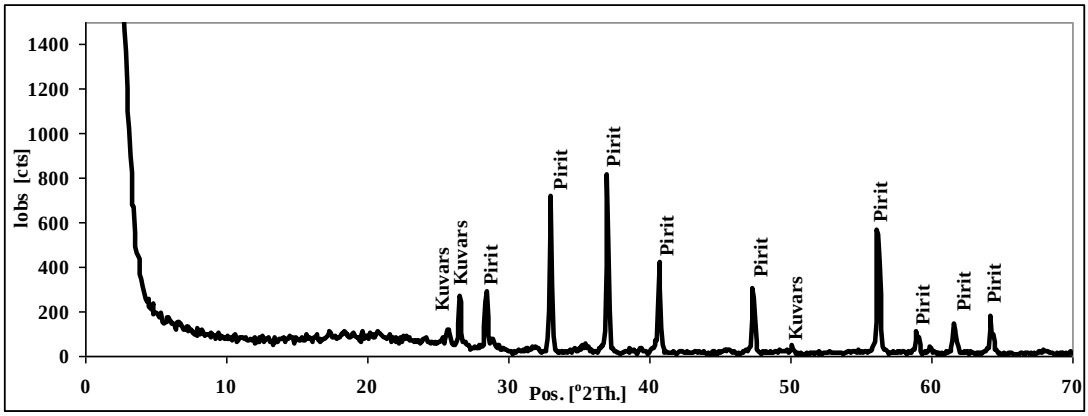
Kalkopirit, tennantit matriksi içinde ince kapanımlar halinde bulunur veya çok ince taneli Tennantit ile içi içe veya kenetli taneler halinde, piritle de dokanak halinde gözlenmektedir.

Tennantit, piritin aralarındaki boşluğu doldurmuştur. Bazı alanlarda piriti ornatmıştır. Sfalerit ve galenle yan yana bulunduğunda onlardan koyu gri renkleri ile ayrılır. İri taneler kalkopirit ve galende içermektedir. Kalkopirit taneleri için bir matriks yapıcı mineral olmakla birlikte bu özelliği zayıf gözlenmektedir.

Markasit, ışınsal agregatlar halinde ve yeşilimsi mavimsi, morumsu anizotrop renklerle ve pirit içinde kapanımlar halinde belirgindir. İçeriği ölçülebilir miktarlardan uzaktır. Galen, içeriği oldukça azdır. Özellikle parçalanmış, kırılmış piritlerin arasındaki boşluğu doldurmaktadır. Bazı alanlarda kalkopiritin kenarında yada onu ornatmış şekildedir. Sfalerit, çok az miktarda iri pirit kristalleri içinde kapanım halinde veya piritlerin arasındaki boşluklarda gözlenmektedir.

3.1.2.4 Küre flotasyon tesisi pirit konsantresinin mineralojik özellikleri

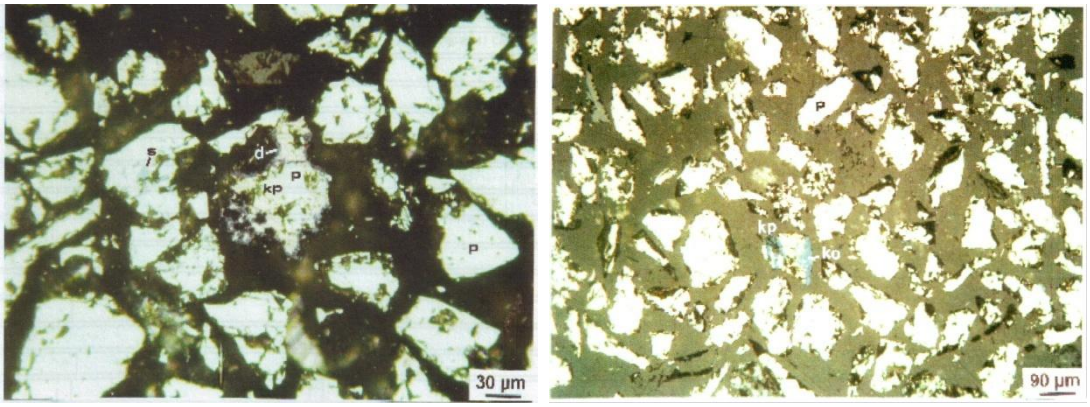
Temin edilen pirit konsantresindeki mineral dağılımını tespit etmek amacıyla yapılan XRD analizi sonuçlarına göre, pirit konsantresinde, pirit-FeS_2, kuvars-SiO_2 ve hydrium jarosite- $(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ mineralleri tespit edilmiştir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17 : Küre pirit konsantre numunesinin XRD analizi sonuçları.

Yapılan mineralojik incelemeler sonucunda (Şekil 3.18) pirit konsantresinin, ana mineralini pirit oluşturmakta olup, numunede eser miktarlarda kalkopirit, kovelin,

markasit, bornit, sfalerit, dijenit ve çeşitli silikatlardan oluşan gang mineralleri bulunmaktadır. Kobalt karolit halindedir. Konsantre tipik bir sülfürik asit üretim girdisidir. Numunenin bakır ve kobalt içerikleri bu metallerin ekonomik olarak kazanılmasına uygun seviyededir.



Şekil 3.18 : Küre pirit konsantresinde sülfürlü minerallerin bulunuşu (kalkopirit (kp) ve sfalerit (s) tarafından ornatılan pirit (p) ile birlikte kalkopiritin ayrışması sonucunda oluşan kovelin (ko) ve dijenit (d)).

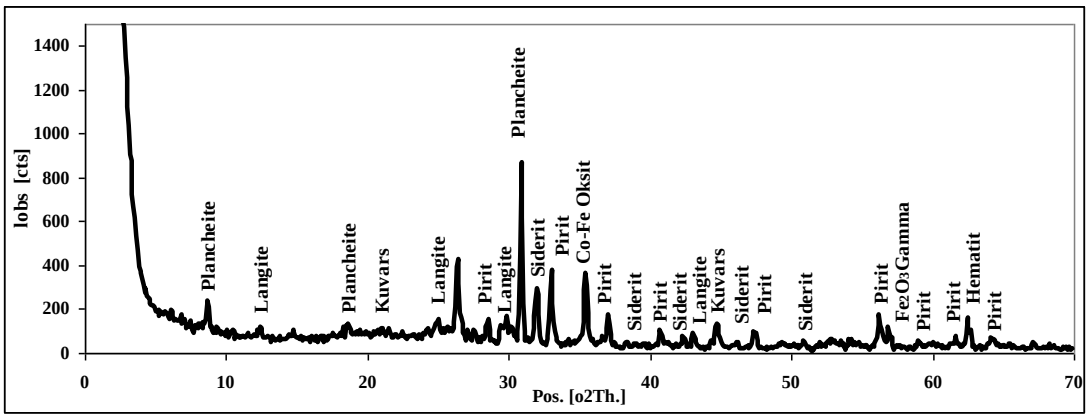
Piritin ortalama boyutu 0,060 mm dolayındadır. Pirit kendisinden sonra oluşan sfalerit ve kalkopirit tarafından ornatılmaktadır. Eser miktarda izlenen kalkopirit taneleri kenar ve dilinimleri boyunca ayrışarak kovelin ve dijenit minerallerine dönüştükleri gözlenmiştir.

Kalkopirit, pirit ve bornit dokanaklarında boyutları 0,010-0,025 mm arasında değişen, açık mavimsi ve grimsi mavi renklerde, kübik şekilli, kristal halinde karolit mineraline rastlanmıştır.

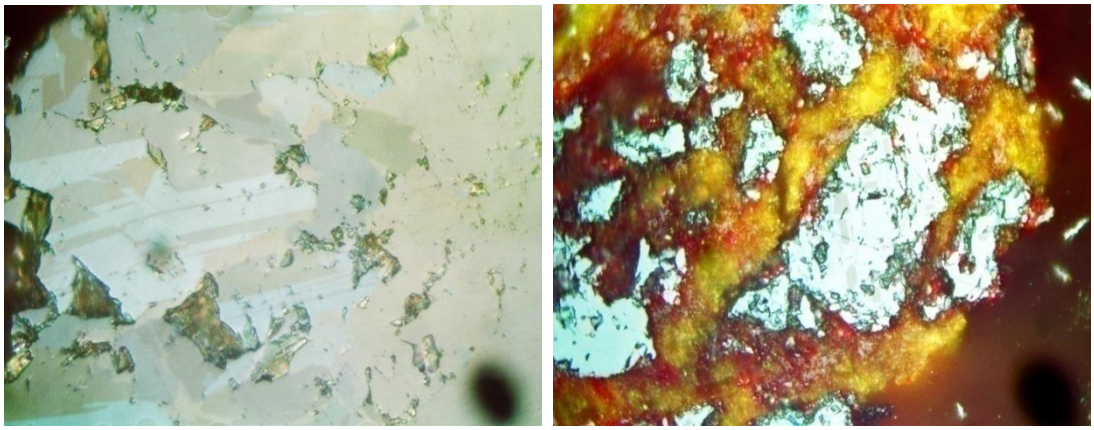
3.1.2.5 Divriği tesis artığı numunesinin mineralojik özellikleri

Yapılan XRD analizine göre Divriği demir zenginleştirme tesisi artığı, pirit-FeS_2 plancheite-$Cu_8(Si_4O_{11})_2(OH)_4(H_2O)_{0.43}$, langite-$Cu_4(OH)_6SO_4(H_2O)_2$, $ZnSO_4$, kuvars-SiO_2, siderit-$FeCO_3$ ve kobalt bakır demir oksitleri içermektedir (Şekil 3.19).

Divriği tesis artığı numunesi üzerinde yapılan mineralojik incelemeler sonucunda (Şekil 3.20, 3.21), pirit, artıklarda izlenen en yaygın mineral olup, çoğunlukla şekilsiz, bazen manyetit, hematit ve limonit içinde kısmen taneler halinde izlenmektedir. Pirit taneleri yer yer kataklastik yapı göstermekte ve bu yapı içinde gelişen kırık ve çatlaklarda kalkopirit ve gang mineralleri izlenmektedir. Bazı pirit tanelerinde bravoit'e geçiş gösteren zonlu yapılar izlenmektedir. Ayrıca pirit içinde zaman zaman lata şekilli kristaller halinde bizmutinit kristallerine rastlanmaktadır.

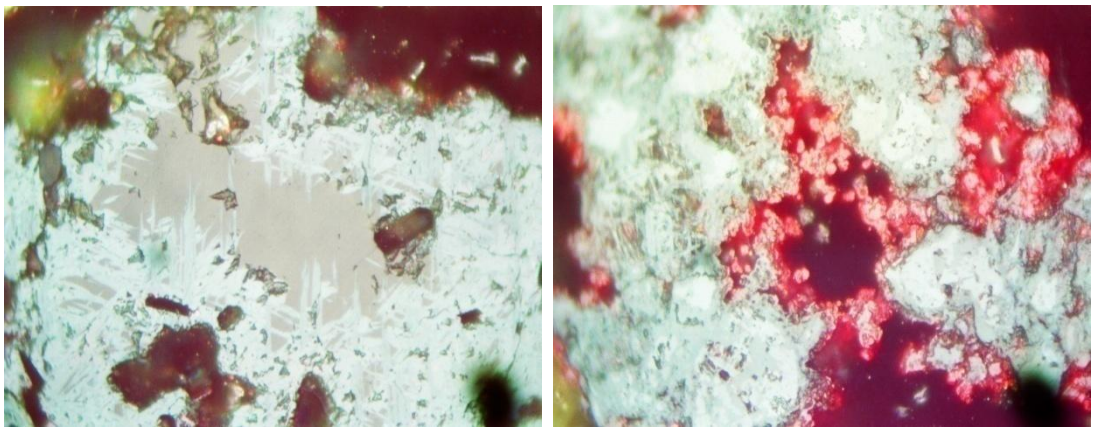


Şekil 3.19 : Divriği tesis artığı numunesinin XRD analizi sonuçları.



(a) (b)

Şekil 3.20 : Divriği tesis artğında markasit ve piritin bulunuşu (a) Lamel ikizleri gösteren markasit, (b) Limonit içinde kısmen ayrışmış pirit.



(a) (b)

Şekil 3.21 : Divriği tesis artığı numunesinde demir minerallerinin bulunuşu (a) Manyetitin dilinimleri boyunca martitleşerek hematite dönüşmesi, (b) Hematit boşluklarında ikincil olarak gelişen oval yapılı götit.

Ayrıca incelemeler, manyetitlerin kısmen ve tamamen martitleşerek hematite dönüştüğünü göstermiştir. Martitleşme özellikle manyetitin tane sınırlarında ve dilinimleri boyunca gelişmekte olup hematit içinde 0,003-0,060 mm arasında değişen

pirit taneleri izlenmekte ayrıca, manyetitin kırık ve çatlaklarında pirit ve kalkopirit gözlenmektedir.

Götit, limonit ve lepidokrasit gibi ikincil mineraller ise çoğunlukla hematitin boşluklarında ve kırık çatlaklarda ayrıca pirit ve kalkopirit içindeki çatlaklarda gözlenmektedir. Özellikle götit oval, lepidokrasit ise ışınsal yapılı kümeler halinde izlenmektedir.

Hematit ve limonit içinde yer yer boyutları 0,002-0,010 mm arasında değişen elektrum (Au, Ag alaşımı) tanelerine rastlanmaktadır. Artıkların büyük bir çoğunluğu silikatlı mineralleri içeren horefels ve skapolit bileşimli kayaçlardan oluşmaktadır.

Saflorit, şekilli, yarışekilli kristaller halinde özellikle gang mineralleri ve pirit içinde 0,003-0,060 mm arasında değişen boyutlarda nadir olarak izlenmektedir. Rammelsberjit kenarlarında ise çoğunlukla mercek şekilli kristaller halinde gözlenmektedir. Saflorit'in tipik yıldız şekilli ikizlerine yalnız bir kesitte rastlanmıştır.

Rammelsberjit, yarışekilli ve şekilsiz boyutları 0,004-0,050 mm arasında değişen kristaller halinde saflorit ile birlikte siderit içinde gözlenmiştir. Pentlandit ve nikelin, genellikle şekilsiz taneler halinde 0,002-0,025 mm arasında değişen boyutlarda bulunmaktadır.

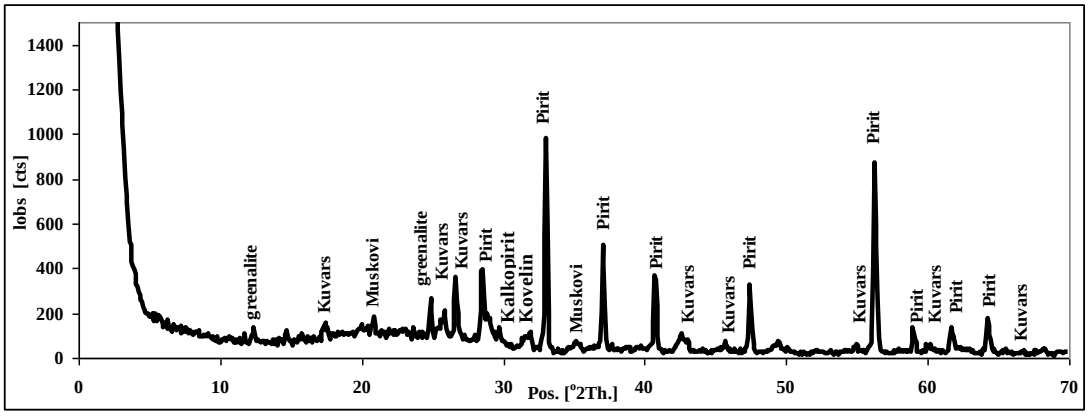
Kalkopirit içinde kübanit lamelleri ile sfalerit kapanımları nadir olarak gözlenmektedir. Kalkopirit taneleri çoğunlukla tane kenarlarında, dilinimleri ve kırık-çatlaklar boyunca ayrışarak kovelin ve neodijenite dönüşmektedir. Kalkopirit içinde yer yer krem beyazı, pembemsi renkli tanelerin büyük bir olasılıkla linaeit minerali olduğu tahmin edilmektedir.

3.1.2.6 Murgul flotasyon tesisi artık numunesinin mineralojik özellikleri

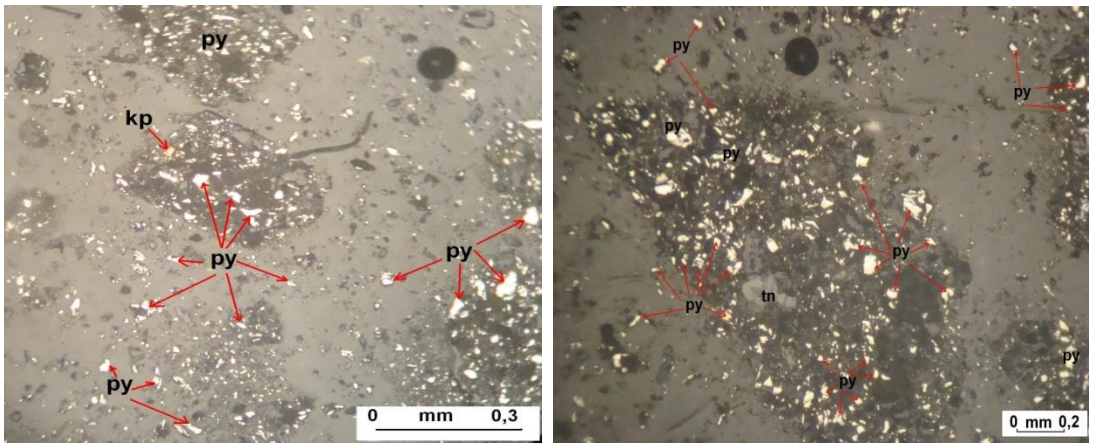
Murgul cevherinin zenginleştirildiği flotasyon tesisinde elde edilen artık numunesinde, ağırlıklı olarak pirit (FeS_2) ve kuvars (SiO_2) minerallerinden oluşmaktadır. Bunun yanı sıra, kalkopirit ($CuFeS_2$), kovelin (CuS) ve greenalite ($Fe_3Si_2O_5(OH)_4$ ve muskovit ($H_2KAl_3(SiO_4)_3$) minerallerine rastlanılmıştır (Şekil 3.22).

Murgul flatosyon tesisi artığından alınan numunenin parlak kesitinin incelenmesi sonucu başlıca cevher minerallinin piritten oluştuğu anlaşılmıştır (Şekil 3.23, 3.24).

Bu minerali bolluk sırasına göre tennantit takip eder. Diğer mineraller birkaç tane halinde kalkopirittir. Bornit, kovelin ve kalkozin gözlenmemiştir.



Şekil 3.22 : Murgul flotasyon tesisi artık numunesinin XRD analizi sonuçları.



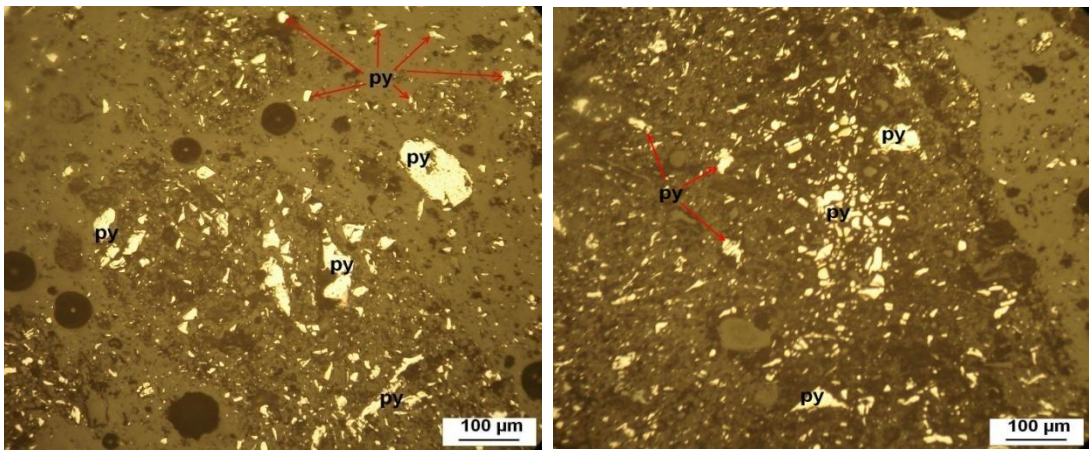
Şekil 3.23 : Murgul flotasyon tesisi artık numunesinde pirit, kalkopirit ve tennandit minerallerinin bulunuşu (İnce tanelenmiş pirit (py) kalkopirit (kp) ve tennantit (tn) kristalleri. Pirit dışında diğer mineraller birkaç tane halinde gözlenir. Bazı tennantit kristalleri muhtemelen sfalerittir).

Pirit, özşekilsiz, gelişi güzel dağılmış, serbest taneler şeklinde, ancak çok daha ince tanelenmiştir. Diğer minerallerle kenetlenmiş halde bulunmaz. Temiz yüzeyli, bazı noktalarda bir araya toplanmış topluluklar oluşturur.

Tennantit, piritten sonra en çok göze çarpan mineraldir. Ancak tennantitlerin bir kısmı muhtemelen sfalerittir. Rahatlıkla gözlenmesine karşın miktarı % 1'in altında bir değerdedir. Tek taneler halinde rastgele dağılmıştır.

Kalkopirit, birkaç tane halinde gözlenmiştir. Öz şekilsiz olup gelişi güzel dağılmıştır. Mikroskop altındaki görünüm ve optik özellikleri yataktan alınmış diğer örneklerle benzerdir. Tane büyüklüğü 0,01-0,06 mm aralığında olup, oldukça ince tanelidir.

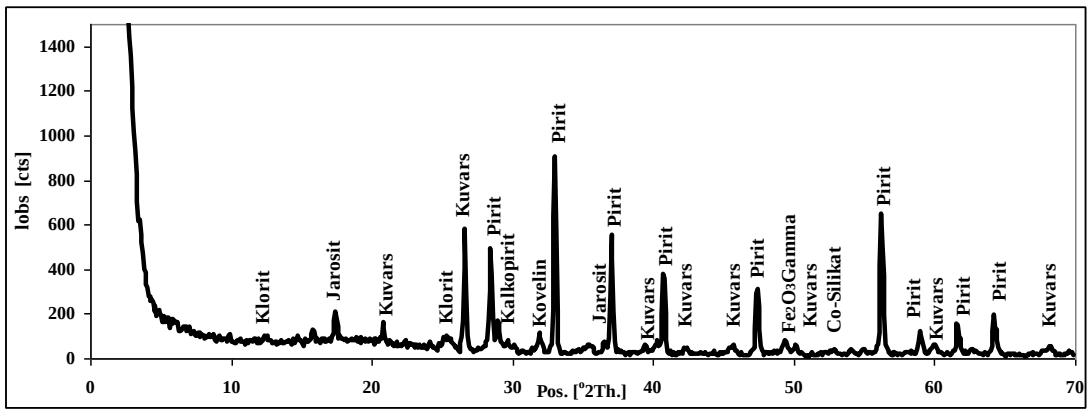
Bağlı taneleri gözlenmemiştir. Cevherin genel yapısı göz önüne alındığında pirit tarafından ornatıldığı söylenebilir.



Şekil 3.24 : Murgul flotasyon tesisi artık numunesinde piritin bulunuşu (İnce taneli pirit (py) kristalleri. Diğer cevher mineralleri eser miktardadır).

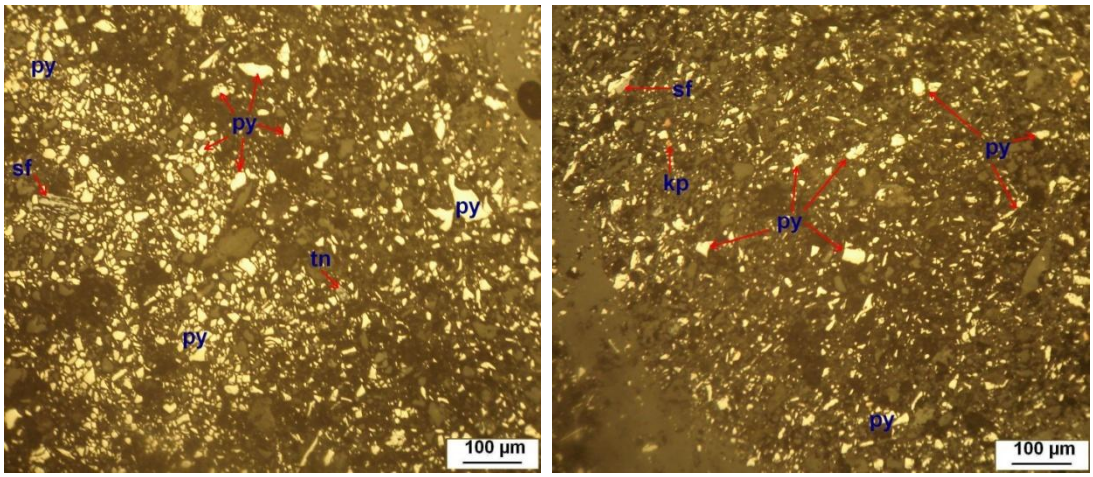
3.1.2.7 Küre flotasyon tesisi artık numunesinin mineralojik özellikleri

Küre Flotasyon tesisinde elde edilen artık içerisinde, pirit FeS_2 ve kuvars (SiO_2) mineralleri yanı sıra, kovelin (CuS), jarosit $KFe_3^{3+}[(OH)_6|(SO_4)_2]$ ve klorit-serpantin $(Mg,Al)_6$ $(Si,Al)_4$ O_{10} $(OH)_8$ ve kobalt silikat $Co_2(SiO_4)$ minerallerini ihtiva etmektedir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25 : Küre flotasyon tesisi artık numunesinin XRD analizi sonuçları.

Yapılan mineralojik incelemeler sonucunda (Şekil 3.26), pirit, saçılmış tek ve ince taneli mineral olarak gözlenmektedir. Renk ve optik özellikleri incelenen diğer tüm piritlerle aynıdır. Tane büyüklüğü çoğunlukla 0,01-0,05 mm aralığında değişir. Bazı alanlarda bir topluluk oluşturur. Genel olarak taneler serbest halde bulunur. Birkaç tanede sfalerit ile kontakta izlenmiştir. İnce taneli oluşları nedeni ile diğer minerallerle olan dokusal ilişkileri belirgin değildir.

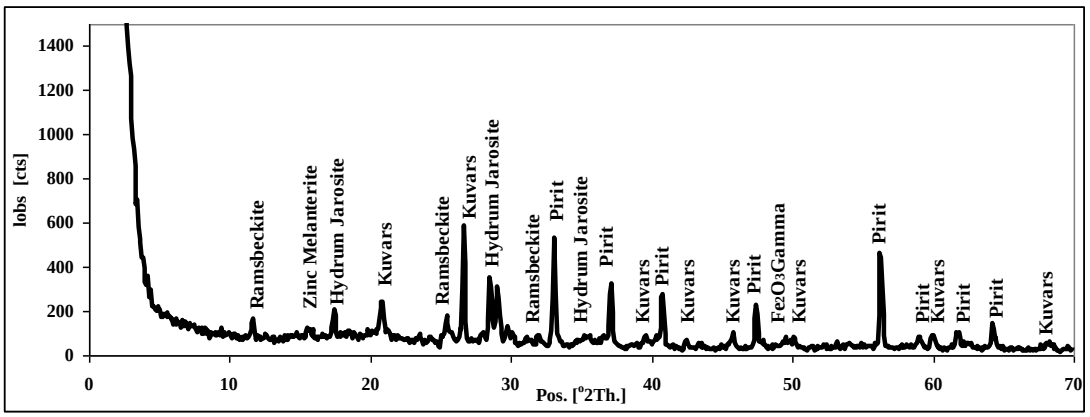


Şekil 3.26 : Küre flotasyon artık numunesinde minerallerin bulunuşu (İnce taneli, köşeli, saçılı halde izlenen pirit (py), sfalerit (sf), kalkopirit (kp) ve tennantit (tn) kristalleri izlenmektedir).

Pirite eşlik eden kalkopirit, sfalerit ve tennantit, incelenen örnekte birkaç tane ile sınırlıdırlar. Sfalerit dışındakiler oldukça ince (0,005-0,020 mm) tanelidir. Serbestleşmiş, öz şekilsiz, tek tane halinde bulunurlar.

3.1.2.8 Lefke flotasyon artığı numunesinin mineralojik özellikleri

Yapılan XRD analizleri sonucunda, KKTC-Lefke eski flotasyon tesisi artık numunesi içerisinde, pirit FeS_2 ve kuvars-SiO_2 mineralleri yanı sıra, hydronium jarosite $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5.2H_2O$, çinko melanterite $(Zn,Cu,Fe)SO_4{\cdot}7H_2O$ ve ramsbeckite $(Cu, Zn)_{15}(SO_4)_4(OH)_{22}.6H_2O$ minerallerini ihtiva etmektedir (Şekil 3.27).



Şekil 3.27 : Lefke eski flotasyon artığı numunesinin XRD analizi sonuçları.

Outotec (2009) firması tarafından yapılan mineralojik incelemelerde, artıkta bulunan minerallerin çoğunun sülfür halinde bulunduğu, özellikle bakır, çinko ve demir minerallerinin önemli bir miktarının sülfat haline dönüştüğü tespit edilmiştir.

Mineralojik analiz sonuçlarına göre atık, %23,8 pirit, %1,2 kalkopirit ve kovalit, %29,4 sülfat (jips, demir sülfat ve alunit gibi), %29,1 silikatlar ve %10,3 oranında götit tipi demir oksitler ihtiva etmektedir. Çizelge 3.3'de Lefke-Gemikonağı atığının mineralojik bileşimi verilmektedir. Ayrıca Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'da sülfitlerin, Şekil 3.30'da sülfatların oluşumu gösterilmektedir.

Çizelge 3.3 : Lefke artık numunesinin mineralojik bileşimi.

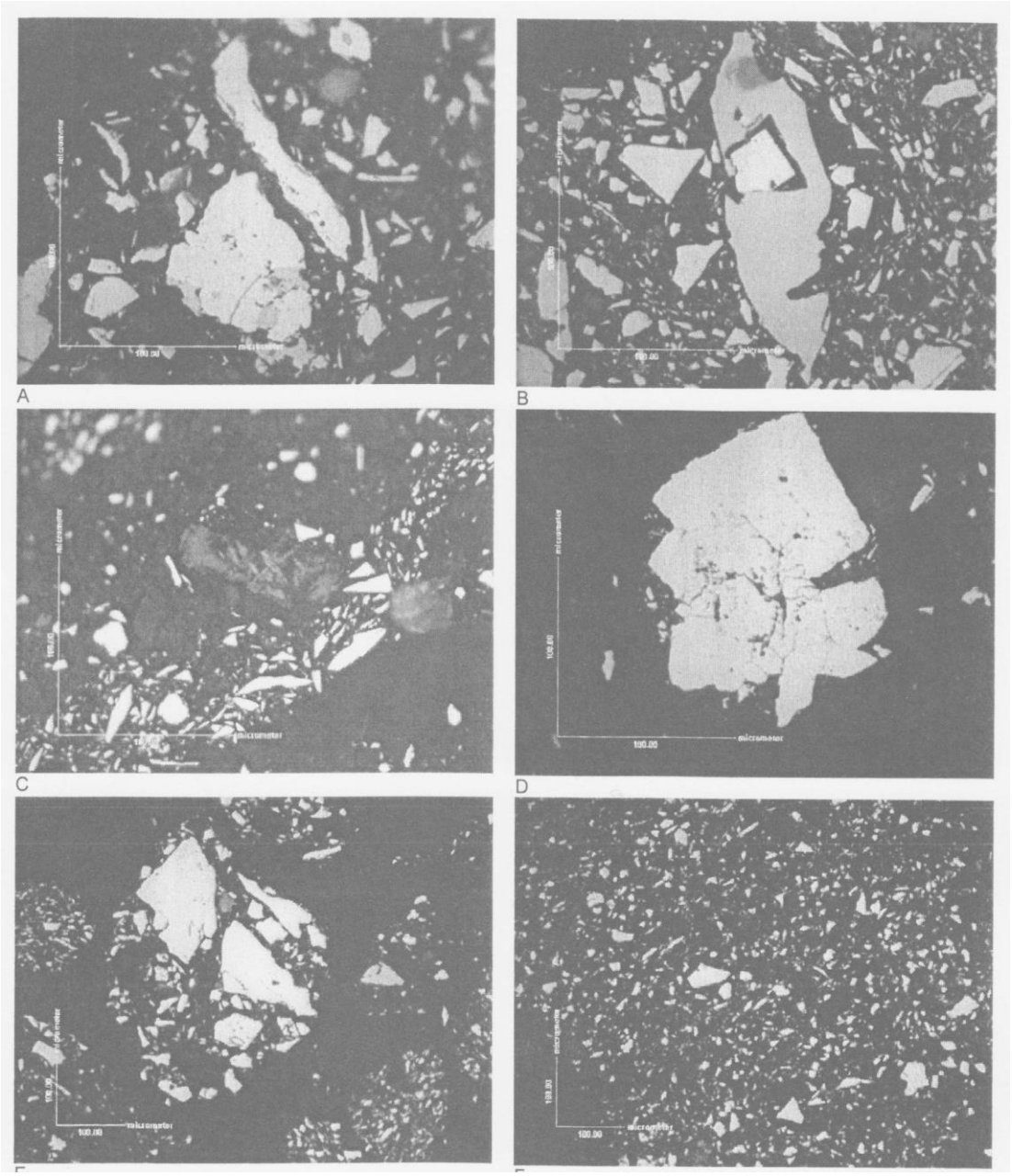
Mineral	Bileşim, %
Pirit	23,8
Kalkopirit	1,2
Galen	0,0
Jips	8,1
Kalsit	1,2
Alunit	7,1
Fe-Sülfat	14,3
Götit	10,3
Silikatler	13,0
Kuvars	16,1
Diğer	4,9
Toplam	100,0

3.1.2.9 Murgul kalkopirit konsantresinin mineralojik özellikleri

Yapılan XRD analizine göre, Murgul cevherinin zenginleştirildiği flotasyon tesisinde elde edilen konsantre numunesi, ağırlıklı olarak kalkopirit ($CuFeS_2$) ve pirit (FeS_2) minerallerinden oluşmaktadır (Şekil 3.31).

Yapılan mineralojik incelemeler sonucunda (Şekil 3.32, 3.33 ve 3.34), Murgul kalkopirit konsantresinin başlıca cevher mineralleri başta pirit ve kalkopirit, olmak üzere daha az oranda tennantit, bornit, kovelin, kalkozin ve sfaleritten oluşmaktadır. Gang mineralleri esas olarak kuvars, serisit ve kil mineralleridir (Outotec, 2009).

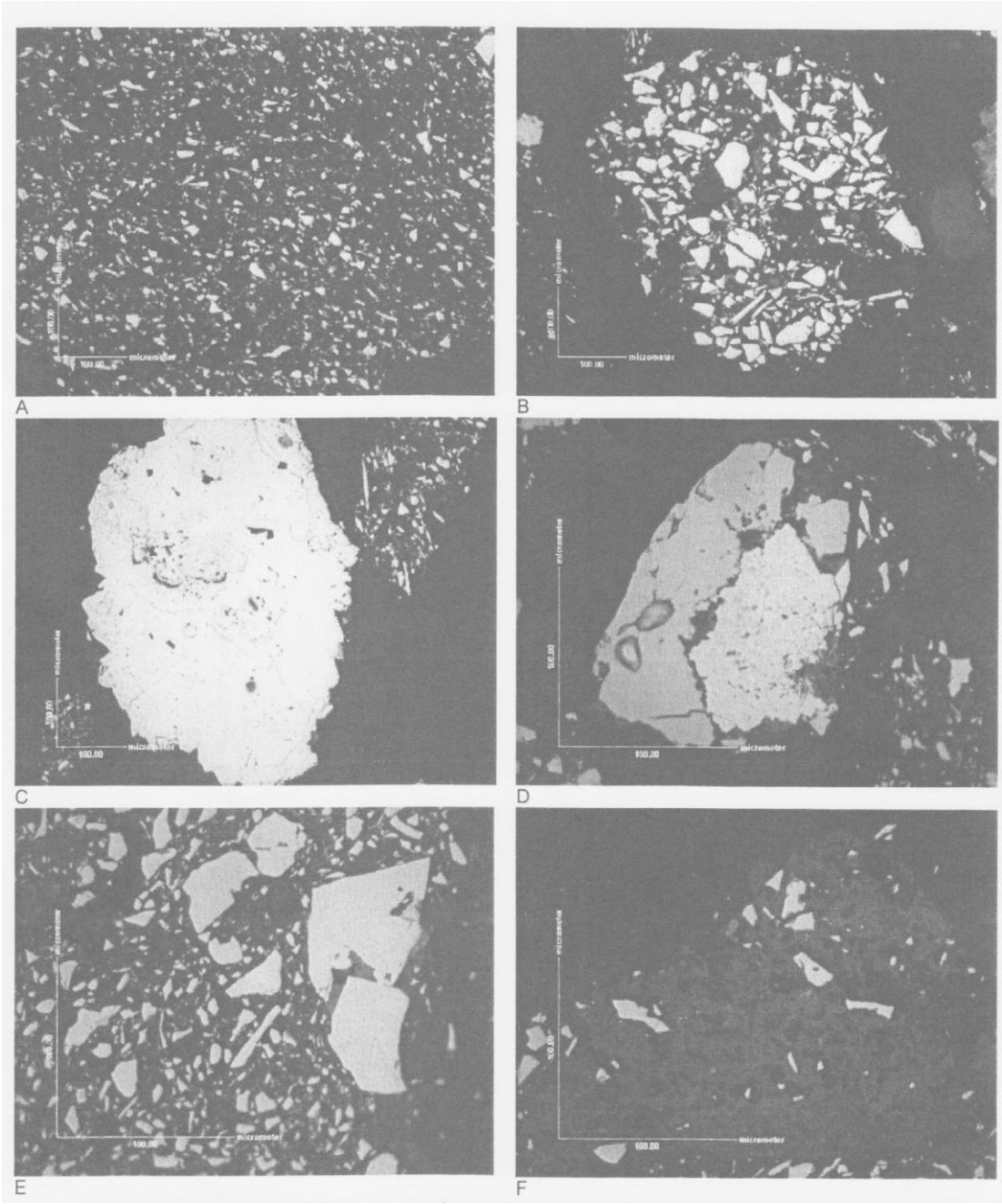
Pirit, en bol bulunan mineraldir ve sarı renkli, köşeli, özşekilsiz, çok az özşekilli tek tane halinde, daha az miktarda diğer minerallerle özellikle de kalkopiritle kenetlenmiş veya içinde ince kapanımlar şeklindedir. Bazı tanelerde pirit ve kalkopirit iç içe izlenir. Yüksek röliefli olup parlatma çukurluk ve çizgileri rahatlıkla gözlenir. Optik özellikleri yönüyle izotroptur. İri kalkopirit içinde izlenen piritler 0,02-0,07 mm tane boyutludur. Ornatma olağandır. Herhangi bir zonlu ve kolloform yapı göstermezler. Gerek kalkopiritler, gerekse de tennatitler yer yer pirit tarafından etkili şekilde ornatılmıştır. Pirit çoğunlukla serbest taneler halindedir. Bağlı tane oranı tüm piritler içinde % 8-10'lar seviyesindedir.



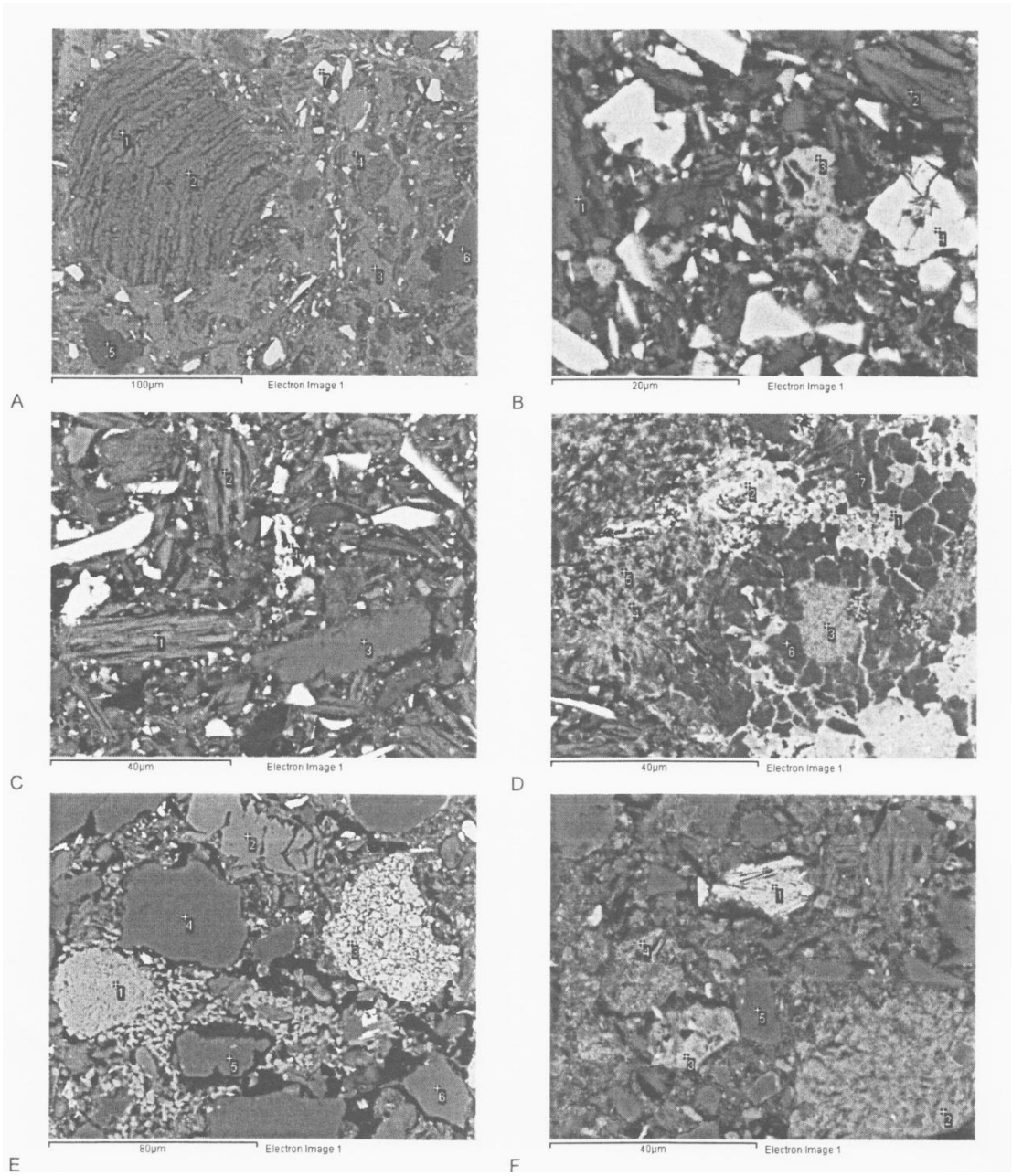
Şekil 3.28 : Lefke artık numunesinde sülfitlerin bulunuşu-1, a) pirit, kovelenit tarafından çevrilmiş kalkopirit içine geçmiş, b) iri kalkopirit subhedral piriti çevrelemiş, c) ikincil kovelenit tanesi, daha parlak olanlar ise pirit taneleri d) kısmen iri pirit taneleri içerisinde bulunan ince taneli kalkopirit, e ve f) genellikle piritten oluşan örnek (Outotec, 2009).

Piritler muhtemelen iki fazda gelişmiştir. Birincil faza ait piritler çoğunlukla ikincil faz piritlerinden etkilenmiştir ve çoğunlukla kuvarstan oluşan bir gang içinde saçılmış halde bulunur. Bu tür piritlerin aralarındaki boşluklar daha sonraki cevherleşme evresinde kalkopirt tarafından doldurulmuş, ince taneli piritler kalkopirit içinde kapanımlar halinde kalmıştır.

İkincil faza ait piritler bakır mineralleri ile bir arada ya da hemen sonra kristalleşmişlerdir ve kalkopiriti yer yer etkili olmak üzere ornatmıştır.



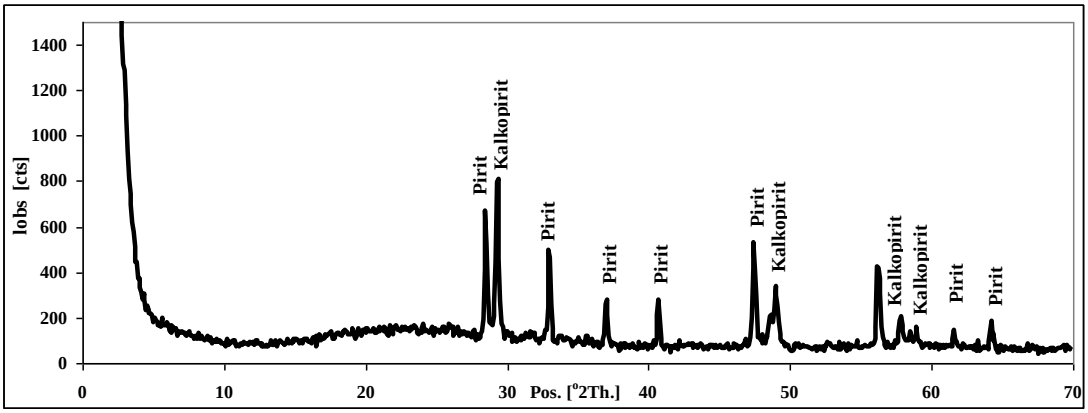
Şekil 3.29 : Lefke artık numunesinde sülfitlerin bulunuşu-2, a-c) en ince boyuttan iri boyutlar arasında değişen genellikle pirit taneleri içeren örnek, d) kalkopiritin, boşlukları kovelin ile doldurulan pirit tanelerinin içerisine geçmesi, e) kalkopirit ve sfalerit ile çevrilmiş iri pirit taneleri, ve f) ikincil demir oksit veya hidroksitler ince taneli piritleri kuşatıyor (Outotec, 2009).



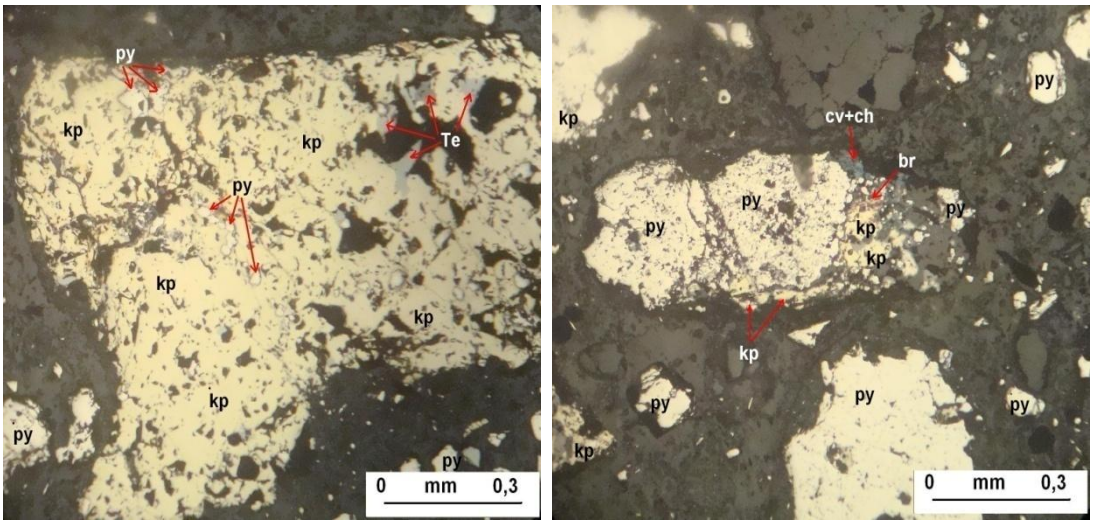
Şekil 3.30 : Lefke artık numunesinde sülfatların bulunuşu, a) Jips (1-2) demir sülfat (3-4) salkımlaşmış kuvars (5-6) pirit taneleri (7), b) jips in yakından görünümü (1-2) salkımlaşan demir oksitler (3) ve pirit (4), c) jips (1-2) biotit/flogopit (3) ve demir oksitler(4) pritle birlikte (beyaz taneler), d) sülfitlerin havaya teması sonucunda değişen bakır içeriklerinde demir oksit oluşumu (1-4), ve demir sülfatlar (5-6) çatlakları dolduran ve kuşatan kuvars (6-7), e) K-jarosit içeren salkımlaşmış taneler (1) Ca-piroksen (2), demir oksit (3), kuvars (4-5) ve plajiyoklas (6) ve f) demir oksitler (1,3) ve demir sülfatlar (2,4) ve plagioclase taneler (Outotec, 2009).

Kalkopirit, sarı, yeşilimsi sarı renklerde özşekilsiz kristaller olarak çoğunlukla piritle kenetlenmiş halde gözlenmektedir. Piritle yan yana bulunduğunda yeşilimsi sarı rengi ile ondan farklılaşır. Serbest tane oranı düşüktür. Lamel ikizi gözlenmemiştir.

Pirite ilave olarak tennantit ile de iç içedir. Bornit ile daha çok kontaktadır. Kenarlarından itibaren ayrışmış, kovelin ve kalkozın gibi minerallere de dönüşmüştür. Bazı kalkopirit kristalleri içindeki mikro çatlaklar kovelin ve kalkozinle doldurulmuştur. Ancak bu tür oluşumlar azdır. Pirit tarafından ornatılmıştır. Pek çok tanede ince taneli piritler kalkopirit içinde kapanım halinde de bulunurlar. Nadiren tek tane halinde kalkopirit kristalleri gözlenmektedir. Serbest tane oranı % 1 civarındadır.



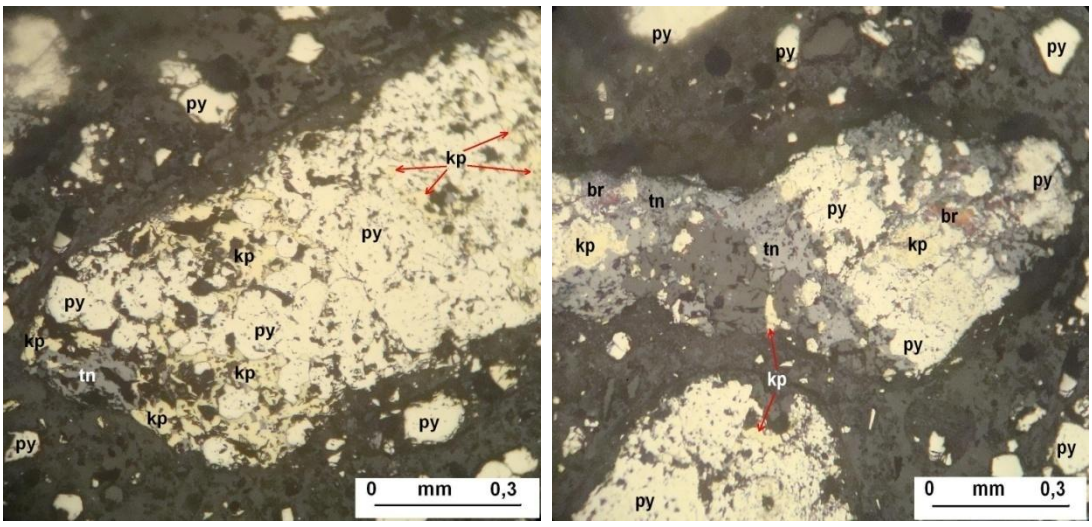
Şekil 3.31 : Murgul kalkopirit konsantresinin XRD analizi sonuçları.



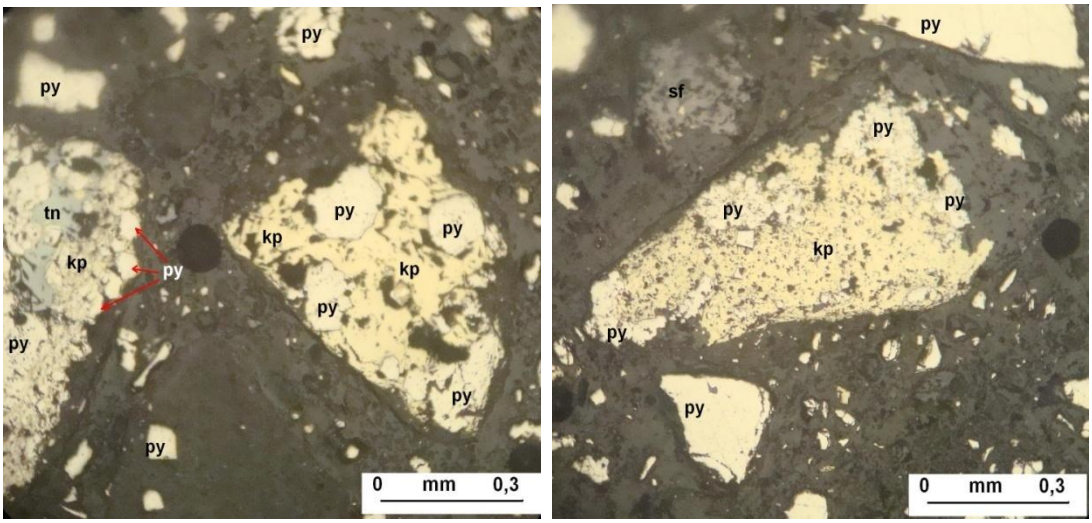
Şekil 3.32 : Murgul kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-1 (İri kalkopirit (kp) tanesi içinde kapanım halinde izlenen özşekilli pirit (py) ve kalkopirit içindeki boşluklarda gelişmiş tennantit (te) kristalleri. Pirit tarafından ornatılmış kalkopirit. Kalkopirit bornitle kontaktadır ve kenarlarında ayrışma ürünü kovelin (cv) ve kalkozin (ch) gelişmiştir).

Tennantit: Açık mavi nuanslı gri renkleri ile diğer minerallerden ayrılır. Bütünüyle özşekilsiz, köşeli taneler halinde olup, pirit ve kalkopiritle kenetlenmiş veya iç içe topluluklar oluşturur. Bazı zonlarda piritlerin aralarındaki boşluğu doldurmuştur ve pirit tarafından ornatılmıştır.

Tane boyutları 0,02-0,8 mm aralığında kalır. Serbest tane halinde gözlenmemiştir. Nadirende olsa iri taneliler kalkopirit kapanımları içermektedir.



Şekil 3.33 : Murgul kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-2 (Pirit (py) tarafından ornatılmış kalkopirit (kp) ve tennantit (tn) taneleri. Bornit (br) ve tennantit (tn) kalkopiritle kontakta izlenir. Tennantit kalkopiritin kısmen yerini almıştır).



Şekil 3.34 : Murgul kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-3 (Kalkopirit (kp) tanesinde izlenen özeşekilli-yarıözşekilli pirit (py) ile kalkopiritin kenarında gelişmiş tennantit (tn) kristalleri. Kenarlarından itibaren pirit tarafından ornatılmış kalkopiritler ve tek tane halinde gözlenen sfalerit (sf) tanesi).

Bornit, pirit ve diğer bakır minerallerinden koyu sarı, kırmızımsı sarı renklerlerle ayrılır. Büyük tanelerin kenarlarında kalkozin ve koveline dönüşümler gözlenmiştir. Örnekte az miktarda ve ince taneli olarak bulunması ayrıntılı gözlenmesini güçleştirmiştir. Çoğunlukla kalkopirit ile bir aradadır. Serbest tane halinde bulunmaz. Örnekteki içeriği ise bazı tanelerde gözlenmiş olmakla sınırlıdır.

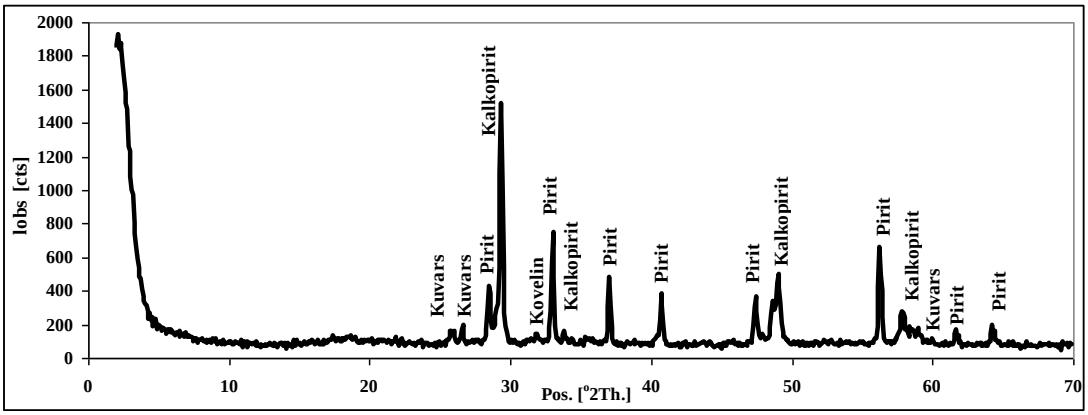
Kovelin, bazı kalkopirit tanelerinde ayrışma ürünü olarak gelişmiştir. Kalkopiritın kılcal çatlaklarında veya üzerinde ince tabakalar halindedir. Az miktarda ve ince taneli oluşu nedeniyle optik özelliklerinin ölçülmesi zorlukla yapılmış, kalkozinle benzerliği ve bir arada bulunduğu yerlerde ondan ayrılması güçleşmiştir. Bununla birlikte koyu mavi, eflatun mavisi renkleri ve kuvvetli çift yansıma özelliği ile kalkozinden ayrılır. Anizotropisi parlak renklerle belirgindir. Eser miktarda yer alır.

Kalkozin, açık mavi, mavi boyalı beyaz, mavi boyalı soluk sarı renklerde kalkopirit içindeki kılcal çatlakları doldurmuş, ağsal (stokvörk) görünümlü bir yapı ve doku sergilemektedir. Mavi boyalı rengi ile kalkopirit ve kovelinden ayrılır. Tane büyüklüğü koveline benzemektedir. Dağılımı örnek içindeki kılcal çatlaklarla denetlenmiştir. İri kalkopirit tanelerinde koveline daha az oranda ise pirite eşlik etmektedir. Örnekteki miktarı önemsizdir.

Sfalerit, grimsi tonlarda, özşekilsiz taneler halinde izlenirler. Örnekte tek taneler halinde izlendiği gibi ve pirit ve kalkopirit ile kontakta da izlenmektedir.

3.1.2.10 Küre kalkopirit konsantresinin mineralojik özellikleri

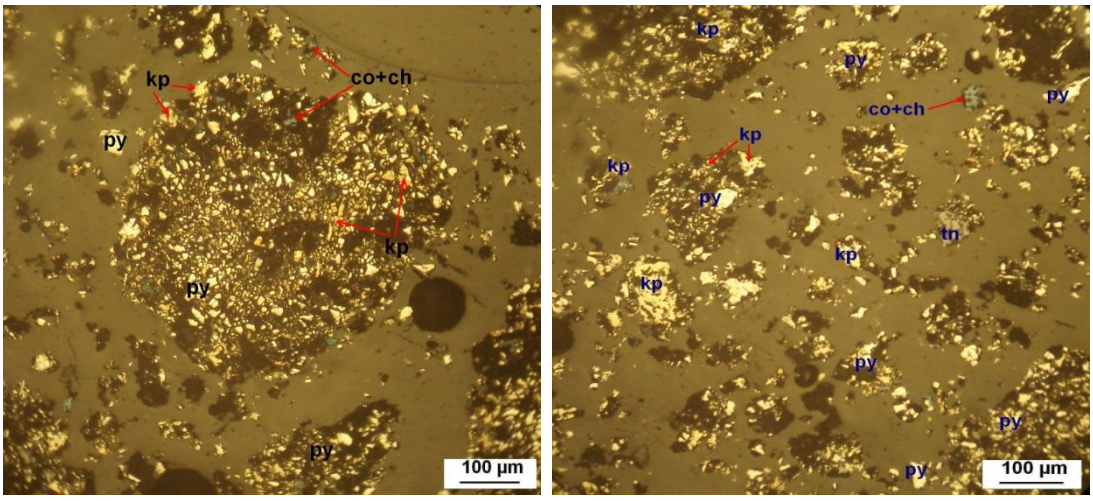
Yapılan XRD analizine göre baskın miktarda kalkopirit-$CuFeS_2$ ve pirit-FeS_2 içeren küre flotasyon tesisi konsantresinde ayrıca, az miktarda kuvars-SiO_2 ve kovelin-CuS de görülmüştür (Şekil 3.35).



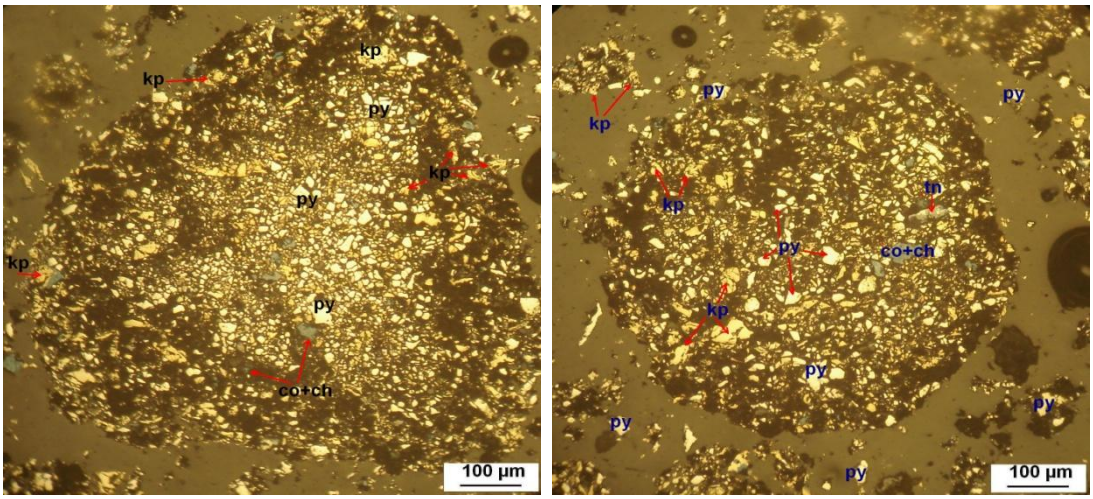
Şekil 3.35 : Küre flotasyon tesisi kalkopirit konsantresinin XRD analizi sonuçları.

Yapılan mineralojik incelemelere göre (Şekil 3.36 ve 3.37), Küre kalkopirit konsantresinin başlıca cevher mineralleri kalkopirit ve pirittir. Daha az olmak üzere bu minerallere tennantit, kovelin+kalkozin eşlik etmektedir. Sfalerit varlığına şüphe ile yaklaşılmıştır.

Pirit, sarı, beyazımsı sarı, krem renklerde, parçalanmış, dağılmış tek ve ince taneli mineral olarak gözlenmektedir. Optik özellikleri yönüyle izotroptur. Bazı taneler temiz yüzeylidir ve bir topluluk oluşturmaktadır. Köşeli, kırılmış, hırpalanmış taneler halinde tüm kesit yüzeyinde dağılmıştır. Örnekte en bol bulunan mineraldir. Dokusal verilerin gözlenmesi sağlıklı yapılamamıştır. Muhtemelen cevherleşme sürecinin ilk evresinden başlayarak sonuna kadar kristalleşmesi devam etmiştir. Kalkopirit oluşumdan sonra kristalleşenler bu minerali ve diğer bakır minerallerini ornatmıştır.



Şekil 3.36 : Küre kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-1 (İnce tanelenmiş pirit (py), kovelin+kalkozin (co+ch) ve kalkopirit (kp) kristalleri. Tüm kristaller tek taneler halişnde iç içe izlenir. Tek tane halinde izlenen pirit, kalkopirit, tennantit (tn) ve kalkozin+kovelin kristalleri).



Şekil 3.37 : Küre kalkopirit konsantresinde minerallerin bulunuşu-2 (İç içe tek taneler halinde izlenen pirit(py), kalkopirit (kp) tennantit (tn) ve kovelin+kalkozin (co+ch) kristalleri).

Kalkopirit, piritlerle birlikte, onların aralarında veya saçılmış tek taneler şeklindedir. Biçimsiz şekillerde, parlak sarı ya da yeşilimsi sarı renklerde grimsi mavi ve

yeşilimsi sarı renklerde hafif anizotropi göstermektedir. İnce taneli oluşu nedeniyle optik özelliklerinin belirlenmesi zorlukla yapılmıştır. Parçalanmış, dağılmış ve oldukça ince tanelenmiştir. Bazı tanelerde granüler yapı zayıfta olsa belirgindir. İncelenen örnekteki içeriği % 3-4 kadardır. Diğer örneklerde olduğu gibi bu örnekte de pirit-kalkopirit birliği belirgindir. Hidrotermal ayrışma ürünü mineraller zayıf gelişmiştir.

Tennantit, gri, mavimsi gri tonlarda özşekilsiz, çoğunlukla kalkopiritle bir arada bulunur. İçeriği oldukça azdır (% 0,5'in altında). İri taneli tennatitlerde birkaç mikron boyutunda kalkopirit kapanımları gözlenmiştir. Ancak bu tür minerallerin kesitteki varlığı birkaç tane ile sınırlıdır.

Kovelin+kalkozin, ayrışma ürünü olarak gelişmiş açık mavi, koyu mavi, mor renklerde izlenen bakır mineralleridir. Genel cevher dokusuna uyumlu olarak saçınımlı ve ince tanelidirler. Esas olarak kalkopiritlerin kenarlarından içeri doğru çatlaklar boyunca gelişmişlerdir. Miktarı kayda değer değildir.

3.1.3 Numunelerin fiziksel özellikleri

Temin edilen 10 farklı kimyasal ve mineralojik özellikteki numunelerin, kavurma karakteristiklerini ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deneylerinde, standart bir boyutta deneyleri gerçekleştirmek amacıyla, numunelerin tümü bilezikli öğütücü ile öğütülmüştür. Yapılan öğütmelerden sonra elde edilen toz boyutundaki numunelerle deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan bu numunelere ait boyut dağılımını tespit etmek amacıyla boyut analizleri gerçekleştirilerek sonuçları Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelere ait boyut dağılımları Çizelge 3.4'ten görüleceği üzere, birbirine yakın özelliktedir. Tüm numuneler yaklaşık olarak tamamı 0,106 mm olarak hazırlanmış ve d_{50} boyutları 0,0188 ve 0,0372 mm boyutları arasında değişim göstermektedir. Bunun yanı sıra artık karakterli olan numunelerde d_{50} boyutları daha düşük değerlerde tespit edilmiştir.

3.2 Deneysel Çalışmalar ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar

Farklı orijinli sülfürlü cevherlerin kavrulma karakteristiklerinin ortaya koyulması amacıyla gerçekleştirilen bu araştırmada, kavurma deneyleri sabit hava girişli

Protherm marka yüksek sıcaklık fırını (max:1200^{o}C hassasiyet: ±1^{o}C) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kavurma ürünleri ise manyetik bir karıştırıcı varlığı ile çözündürme deneylerine tabii tutulmuştur. Çözündürme deneyleri sonunda elde edilen ürünün katı sıvı ayırımının yapılması amacıyla vakum filtre sistemi kullanılarak, elde edilen çözeltide Cu, Co, Zn ve Fe analizleri yapılmıştır. Çözeltiden yapılan analizlerin yanı sıra, elde edilen değerlerin doğrulanması amacıyla yer yer filtrasyon sonunda elde edilen katıdan gidilerek de metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.38'de kavurma ve çözündürme deney düzeneği, Şekil 3.39'da ise çözeltide Cu, Co, Zn ve Fe okumaların yapıldığı Varian marka Atomik Absorpsiyon Spektroskop (AAS) cihazı görülmektedir.

Çizelge 3.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelere ait boyut dağılım sonuçları-1.

Numune Adı	Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	Toplam Elek Üstü Miktarı, %	Toplam Elek Altı Miktarı, %	d_{80} ve d_{50} Boyutları
1 Nolu Murgul Tüvenan Cevheri	+0,106	6,0	6,0	100,0	d_{80}: 0,0815 mm d_{50}: 0,0480 mm
	-0,106+0,074	22,4	28,4	94,0	
	-0,074+0,053	17,1	45,5	71,6	
	-0,053+0,038	12,4	57,9	54,5	
	-0,038+0,030	8,6	66,5	42,1	
	-0,030+0,020	7,6	74,1	33,5	
	-0,020+0,010	10,5	84,6	25,9	
	-0,010	15,4	100,0	15,4	
	Toplam	100,0			
2 Nolu Küre Tüvenan Cevheri	+0,106	4,0	4,0	100,0	d_{80}: 0,0803 mm d_{50}: 0,0465 mm
	-0,106+0,074	21,0	25,0	96,0	
	-0,074+0,053	17,2	42,2	75,0	
	-0,053+0,038	13,8	56,0	57,8	
	-0,038+0,030	6,8	62,8	44,0	
	-0,030+0,020	10,2	73,0	37,2	
	-0,020+0,010	9,3	82,3	27,0	
	-0,010	17,7	100,0	17,7	
	Toplam	100,0			
3 Nolu Gümüştaş Cevheri	+0,106	3,0	3,0	100,0	d_{80}: 0,0787 mm d_{50}: 0,0405 mm
	-0,106+0,074	19,7	22,7	97,0	
	-0,074+0,053	14,9	37,6	77,3	
	-0,053+0,038	13,4	51,0	62,4	
	-0,038+0,030	8,1	59,1	49,0	
	-0,030+0,020	11,7	70,8	40,8	
	-0,020+0,010	12,4	83,2	29,2	
	-0,010	16,8	100,0	16,8	
	Toplam	100,0			
4 Nolu Küre Pirit Konsantresi	+0,106	1,0	1,0	100,0	d_{80}: 0,0700 mm d_{50}: 0,0275 mm
	-0,106+0,074	18,3	19,3	99,0	
	-0,074+0,053	9,2	28,5	80,7	
	-0,053+0,038	8,1	36,6	71,5	
	-0,038+0,030	12,9	49,5	63,4	
	-0,030+0,020	7,1	56,6	50,5	
	-0,020+0,010	12,5	69,1	43,4	
	-0,010	30,9	100,0	30,8	
	Toplam	100,0			

Çizelge 3.5 : Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelere ait boyut dağılımı sonuçları-2.

Numune Adı	Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	Toplam Elek Üstü Miktarı, %	Toplam Elek Altı Miktarı, %	d_{80} ve d_{50} Boyutları
5 Nolu Divriği Tesis Artığı	-0,106+0,074	13,0	13,0	100	d_{80}: 0,0590 mm d_{50}: 0,0295 mm
	-0,074+0,053	12,0	25,0	87,0	
	-0,053+0,038	15,3	40,3	75,0	
	-0,038+0,030	8,4	48,7	59,7	
	-0,030+0,020	12,9	61,6	51,3	
	-0,020+0,010	14,4	76,0	38,4	
	-0,010	24,0	100,0	24,0	
	Toplam	100,0			
6 Nolu Murgul Tesis Artığı	-0,106+0,074	7,1	7,1	100,0	d_{80}: 0,0536 mm d_{50}: 0,0205 mm
	-0,074+0,053	13,3	20,4	92,9	
	-0,053+0,038	12,3	32,7	79,6	
	-0,038+0,030	8,5	41,2	67,3	
	-0,030+0,020	10,6	51,8	58,7	
	-0,020+0,010	13,1	64,9	48,2	
	-0,010	35,1	100,0	35,1	
	Toplam	100,0			
7 Nolu Küre Tesis Artığı	-0,106+0,074	6,0	6,0	100,0	d_{80}: 0,0512 mm d_{50}: 0,0188 mm
	-0,074+0,053	12,0	18,0	94,0	
	-0,053+0,038	13,0	31,0	82,0	
	-0,038+0,030	7,5	38,5	69,0	
	-0,030+0,020	10,5	49,0	61,5	
	-0,020+0,010	17,0	66,0	51,0	
	-0,010	34,0	100,0	34,0	
	Toplam	100,0			
8 Nolu Lefke Artık Numunesi	-0,106+0,074	7,1	7,1	100,0	d_{80}: 0,0405 mm d_{50}: 0,0195 mm
	-0,074+0,053	5,5	12,6	92,9	
	-0,053+0,038	9,8	22,4	87,4	
	-0,038+0,030	14,1	36,5	77,6	
	-0,030+0,020	11,3	47,8	63,5	
	-0,020+0,010	19,0	66,8	52,2	
	-0,010	33,2	100,0	33,2	
	Toplam	100,0			
9 Nolu Murgul Kalkopirit Konsantresi	+0,106	7,0	7,0	100,0	d_{80}: 0,0755 mm d_{50}: 0,0372 mm
	-0,106+0,074	15,0	22,0	93,0	
	-0,074+0,053	13,6	35,6	78,0	
	-0,053+0,038	12,4	48,0	64,4	
	-0,038+0,030	8,6	56,6	52,0	
	-0,030+0,020	9,4	66,0	43,4	
	-0,020+0,010	11,1	77,1	34,0	
	-0,010	22,9	100,0	22,9	
	Toplam	100,0			
10 Nolu Küre Kalkopirit Konsantresi	+0,106	9,0	9,0	100,0	d_{80}: 0,0645 mm d_{50}: 0,0315 mm
	-0,106+0,074	7,0	16,0	91	
	-0,074+0,053	12,4	28,4	84,0	
	-0,053+0,038	11,9	40,3	71,6	
	-0,038+0,030	10,0	50,3	59,7	
	-0,030+0,020	12,4	62,7	49,7	
	-0,020+0,010	13,6	76,3	37,2	
	-0,010	23,7	100,0	23,6	
	Toplam	100,0			



Şekil 3.38 : Kavurma ve çözündürme deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği.



Şekil 3.39 : Varian marka Atomik Absorpsiyon Spectroskop (AAS) cihazı.

Kavurma ve çözündürme deneyleri sonunda elde edilen sonuçların mineralojik açıdan değerlendirilmesi amacıyla, orijinal numunelere ve farklı sıcaklıklarda yapılan sülfatlayıcı kavurma işlemi sonunda elde edilen ürünlere X-Işınları kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır. Bu analizler Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknoloji Daire Başkanlığı'na ait laboratuarda (Şekil 3.40) gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri Cu X-ışın tüplü Rigaku D MAX III C cihazı ile 2-70^{o}C arasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.40 : XRD çekimlerinin yapıldığı laboratuar ve Rigaku D MAX III C cihazı.

Araştırmanın diğer bir aşamasında, deneysel çalışmalarda kullanılan 10 adet orijinal numunenin ısıl işlemde davranışlarının incelenmesi ve kavurma kinetiği çalışmalarının gerçekleştirilmesi amacıyla, Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknoloji Daire Başkanlığı'na ait laboratuarda (Şekil 3.41) Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analizleri gerçekleştirilmiştir. 10 adet numuneye ait TG-DTA analizleri, SII EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazı ile 800^{o}C sıcaklığına kadar 10^{o}C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.3 Yöntem

Bu araştırma kapsamında, farklı orijinli sülfürlü hammaddelerin kavurma karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla, farklı oluşum ve yapısal özellik gösteren 10 adet sülfürlü cevher numunelerinin kimyasal ve mineralojik özellikleri tespit edilmiştir. Her numuneye ait XRD analizleri yapılarak numunelerin mineral bileşimi, parlatma ve ince kesitler üzerinden görüntüleme yapılarak bu minerallerin dağılımı ve bulunuş şekilleri araştırma kapsamında verilmiştir. Yüksek metal çözünme verimlerini veren kavurma koşullarını belirlemek amacıyla farklı mineralojik ve

kimyasal özelliklere sahip bu hammaddeler standart (-0,106 mm) boyutlarda hazırlanarak kavurma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kavurma deneylerinde sıcaklık ve sürenin etkisi incelenerek, her kavurma işlemi sonrası çözündürme deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda kavurma süresi ve sıcaklığının metal (Cu, Co, Zn ve Fe) çözünme verimleri üzerinde etkileri tespit edilmiştir. Elde edilen kavurma-çözündürme deney sonuçlarının değerlendirilmesi ve bu numunelerin sülfatlaştırıcı kavurma işleminde davranışlarını ortaya koyabilmek amacıyla, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DTA, TG ve DTG eğrileri yorumlanarak her numune için, oluşan tepkimeler ve bu tepkimelerin oluştuğu sıcaklık bölgeleri ortaya koyulmuştur. Bunun yanı sıra, TG eğrisi kullanılarak, kavurma kinetiği çalışması yapılmıştır. Mineralojik açıdan bir değerlendirme yapmak amacıyla farklı sıcaklıklarda 1 saat kavurma işlemi sonunda elde edilen ürünlere XRD analizleri yapılarak, farklı sıcaklıklardaki kavurma işleminin mineral yapısında meydana getirdiği değişimler ortaya koyulmuştur. Elde edilen tüm sonuçlar ve bulgular değerlendirilerek 3 farklı boyutta metal çözünme verimleri, mineralizasyon ve aktivasyon enerjileri ilişkilendirilmiştir.



Şekil 3.41 : SII EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazı.

4. KAVURMA-ÇÖZÜNDÜRME DENEYLERİ

Yapısal özellikleri belirlenen farklı orijinli cevher numuneleri ile optimum metal çözünme verimlerini veren sülfatlaştırıcı kavurma koşullarını tespit etmek amacıyla kavurma deneyleri ve bunu takiben çözündürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kavurma deneyleri Protherm marka yüksek sıcaklık fırını (max:1200^{o}C ±1^{o}C) kullanılarak sabit hava girişi ile yapılmıştır. Kavurma sonrası ürünün çözündürme deneyleri ise 10 g/l sülfürik asit ilavesi ile, 1/5 katı-sıvı oranında, 0,5 saat süre içinde gerçekleştirilmiştir. Sürenin 1 saat sabit tutulması ile farklı sıcaklıklarda (500, 550, 600, 650 ve 680^{o}C) deneyler yapılarak sülfatlayıcı kavurma işleminde sıcaklığın metal çözünme verimleri üzerine etkileri tespit edilmiştir. İkinci aşamada ise her sıcaklıkta farklı kavurma sürelerinde (0,5, 1, 2, 2,5 ve 3 saat) deneyler gerçekleştirilerek sürenin sülfatlayıcı kavurma işleminde metal çözünme verimlerine (Cu, Co, Zn ve Fe) olan etkileri belirlenmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda elde edilen bulgular üç boyutlu grafiklerle gösterilerek, 2 değişkenin (sıcaklık ve süre) metal çözünme verimi ile ilişkilendirilmesi gerçekleştirilmiştir.

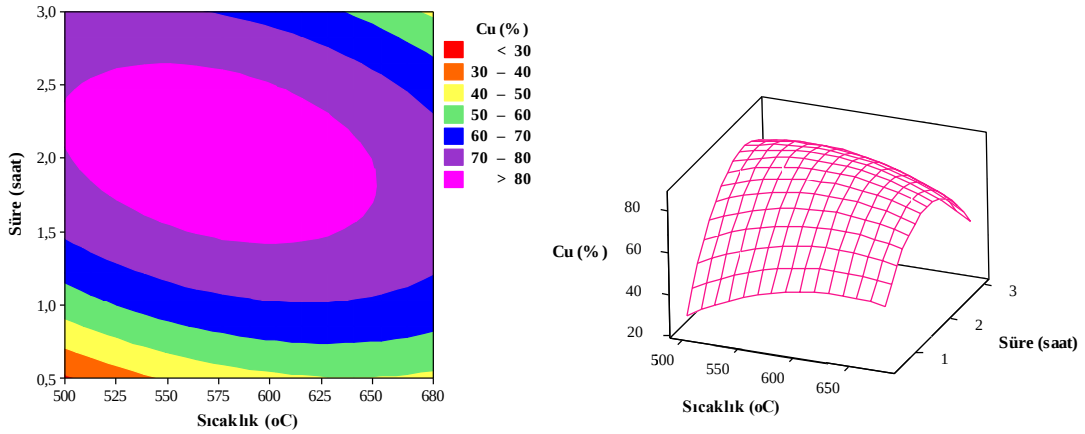
4.1 Murgul Tüvenan Cevheri İle Gerçekleştirilen Deneyler

Türkiye'nin en önemli bakır yataklarından birini temsil eden Artvin-Murgul bölgesine ait cevher numunesi bölgedeki zenginleştirme tesisinde flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmektedir. Deneysel çalışmalarda herhangi bir işlemden geçmemiş tüvenan cevher kullanılmıştır. Ana minerali pirit ve kalkopirit olan daha az oranda da tennantit, kovelin, kalkozin ve sfaleritten oluşan bu cevher %2,19 Cu, %0,0154 Co, %1,2 Zn ve %31,11 Fe içeriğine sahiptir. Metal çözünme verimleri açısından optimum kavurma süresi ve sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen metal çözünme verimleri Cu, Co, Zn ve Fe metalleri için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sıcaklık ve süre gibi kavurma koşullarının Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimleri üzerine etkisinin gösterildiği 3 boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Murgul tüvenan cevheri ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

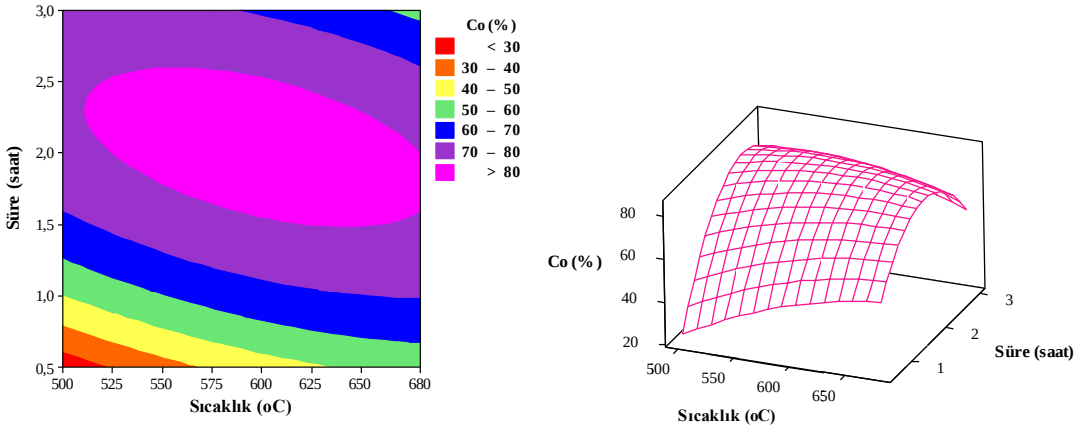
Sıcaklık	Süre, saat	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	48,08	57,03	74,80	0,03
	2,5	70,43	72,59	80,37	0,03
	2	74,09	81,18	80,44	0,09
	1	65,29	72,26	61,67	0,36
	0,5	47,84	53,14	43,63	1,59
650 ºC	1	70,29	69,70	49,92	0,92
600 ºC	3	66,49	68,80	44,01	0, 56
	2,5	91,16	80,40	50,61	0,59
	2	92,13	83,84	51,30	0,64
	1	75,87	66,20	34,99	1,81
	0,5	47,82	45,13	17,98	2,24
550 ºC	1	64,23	59,48	25,86	3,86
500 ºC	3	70,08	71,90	26,42	4,90
	2,5	80,13	78,56	34,31	6,00
	2	80,49	77,05	36,29	6,99
	1	54,10	49,53	22,55	10,05
	0,5	28,35	23,51	6,82	14,20



Şekil 4.1 : Murgul tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.

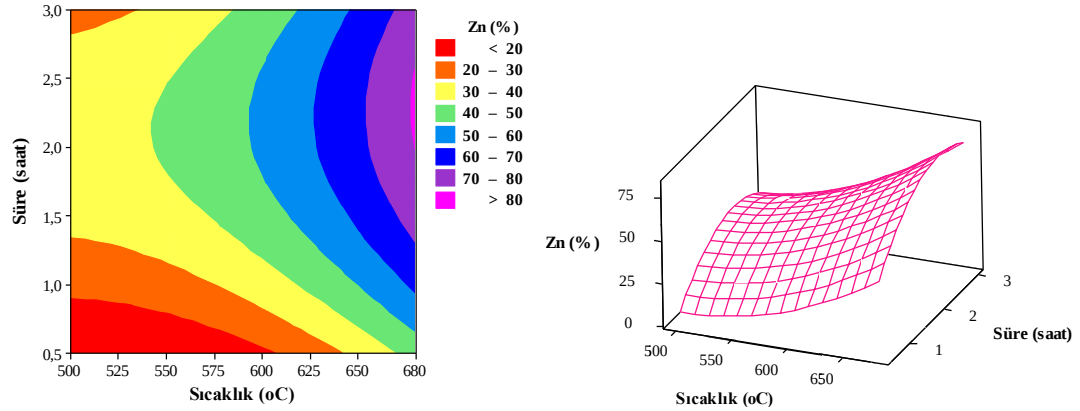
Şekil 4.1'de verilen grafikler incelendiğinde, 1 nolu Murgul tüvenan cevherinin sülfatlayıcı kavurma işleminde, sıcaklık, süre ve Cu çözünme verimleri arasında belirgin bir ilişki olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artması ile Cu çözünme verimi belli sıcaklık noktasına (650^{o}C) kadar artış göstermekle birlikte, kavurma süresinin artışı belli bir değerden (2 saat) sonra bu artış eğilimini tersine çevirmektedir. Bu durum her sıcaklıkta gözlenmekle birlikte, düşük sıcaklıklarda verimin artışı 2,5 saatten sonra düşüşe geçmekte, bunun yanı sıra yüksek sıcaklıkta daha kısa sürede (1,5 saat) Cu veriminde düşüşler başlamaktadır. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %80'den daha yüksek verimler 1,4 saat ile 2,6 saat arasında elde edilmekle birlikte,

bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 500°C'de dar bir aralıkta 2,1-2,35 saat arasında elde edilen yüksek verim, 550°C'de 1,6-2,6 saat, 600°C'de 1,4-2,6 saat aralığında, 650°C'de 1,65-1,95 saat süre aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 500°C'de 2,25 saat süresinde elde edilen %80'den büyük çözünme verimleri, 550°C'de 2,1 saatte 600°C'de 2,0 saatte elde edilmektedir. 500°C ile 650°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında sülfatlaşma üst miktarda oluşmakta ve bu da yüksek çözünme verimlerinin elde edilmesine olanak vermektedir.



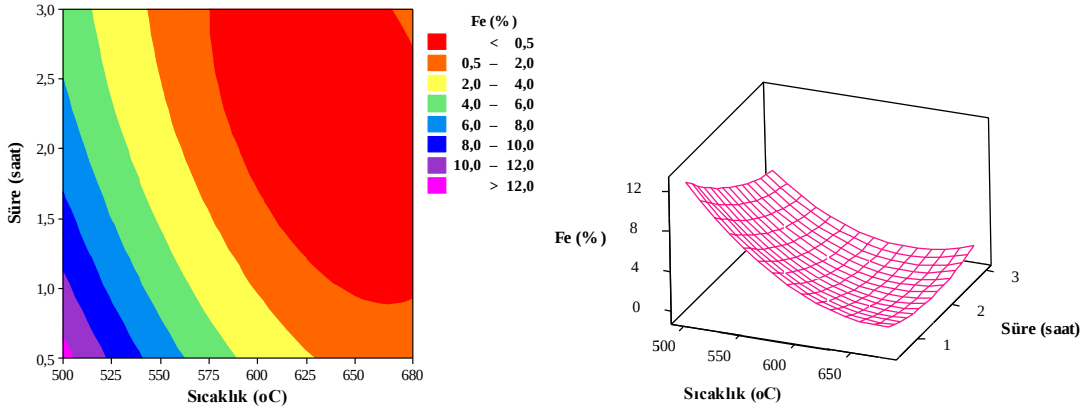
Şekil 4.2 : Murgul tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.

Şekil 4.2'deki grafiklerden de görüldüğü gibi Co çözünme verimlerinin sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı olarak değişimi, Cu çözünme verimindeki değişime benzer eğilim göstermektedir. 680°C'ye kadar yükselme eğiliminde olan Co çözünme veriminde 2 saat süreye kadar bir çözünme verimi artışı olmakla birlikte, 2 saatten sonra Co çözünme verimi azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda 2,5 saatten sonra başlayan verim düşüşleri yüksek sıcaklıklarda daha kısa sürelerden sonra (2 saat) gerçekleşmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %80'den daha yüksek verimler 1,5 saat ile 2,65 saat süreleri arasında elde edilmekle birlikte, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 525°C'de dar bir aralıkta 2-2,55 saat süreleri arasında elde edilen yüksek verim, 550°C'de 1,80-2,65 saat süre aralığında, 600°C'de 1,6-2,5 saat süre aralığında ve 680°C'de ise 1,65-2,0 saat süre aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 550°C'de 2,25 saat süresinde elde edilen %80'den büyük Co çözünme verimleri, 600°C'de 2,05 saatte, 680°C'de 1,85 saat sürelerinde elde edilmektedir.



Şekil 4.3 : Murgul tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.

Zn metalinin, farklı kavurma koşullarında çözünme verimlerine ait kontur incelendiğinde (Şekil 4.3), %80'den daha yüksek verimler 680 ^{o}C'de 2 saat ile 2,5 saat kavurma süresi arasında elde edilmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda çözünme verimi %80'nin altında olmaktadır. Örneğin, 500^{o}C'de 1,35-2,70 saat süreleri arasında %30-40 arasında çözünme verimleri elde edilirken, bu sıcaklıkta kavurma süresi 2,7 saat üzerine çıktığında çözünme verimi %20-30 aralığına düşmektedir. 550^{o}C'de 1,85-2,50 saat aralığında %30-40 arası çözünme verimine sahipken, 600^{o}C'de 1,85-2,45 saat süre aralığında %40-50 arası çözünme verimine, 650^{o}C'de ise 1,4 saatten sonra %60-70 aralığında çözünme verimleri elde edilmektedir. Genel olarak baktığımızda, kavurma işlemi ile yüksek değerlerde Zn çözünme verimi elde etmek için sıcaklık en önemli parametre olmaktadır.



Şekil 4.4 : Murgul tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

Sülfürlü cevherlerin sülfatlaştırma amaçlı kavrulmasında, gerçekleşmesi istenen en önemli durum, demirin sülfatlar halinde değil oksit halinde çözünmeyen yapıda kalmasıdır. Şekil 4.4'deki grafikler incelendiğinde demirin çözünme verimlerinin en düşük olduğu koşullar maksimum sıcaklık ve maksimum kavurma süreleridir. Bu da

demirin yüksek sıcaklıklarda oksit haline dönüştüğünü göstermektedir. Düşük sıcaklıkta %14'lerde olan Fe çözünme verimi yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman %0,5'den küçük değerlere indirilebilmektedir. Bu da demirin çözünmeyen bir yapıya dönüşmesi için kavurma işlemindeki en önemli parametrenin sıcaklık olduğu, %0,5'den daha küçük çözünme verimi elde etmek için 575^{o}C'den yüksek kavurma sıcaklığında çalışılması gerekmektedir.

4.2 Küre Tüvenan Cevheri ile Gerçekleştirilen Deneyler

Türkiye'de flotasyon yöntemi ile kalkopirit ve pirit konsantresi üretimi gerçekleştirilen Kastamonu-Küre bölgesi bakır cevheri, deneysel çalışmalarda kullanılan tüvenan cevherlerden bir diğerini temsil etmektedir. Pirit, kalkopirit, kuvars, kovelin, jarosit ve klorit-serpantin $(Mg,Al)_6$ $(Si,Al)_4$ O_{10} $(OH)_8$ minerallerini ihtiva eden, bu cevher %1,61 Cu, 1930 ppm Co, %0,20 Zn ve %31,34 Fe içeriğine sahiptir. Sülfatlayıcı kavurma işleminde, kavurma süresi ve sıcaklığının metal çözünme verimleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Farklı sıcaklık (500, 550, 600, 650 ve 680^{o}C) ve sürelerde (0.5, 1, 2, 2.5 ve 3 saat) gerçekleştirilen kavurma ve bunu müteakiben çözündürme deneyleri sonucunda elde edilen Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimlerinin, kavurma koşulları ile ilişkilerini gösteren üç boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmektedir.

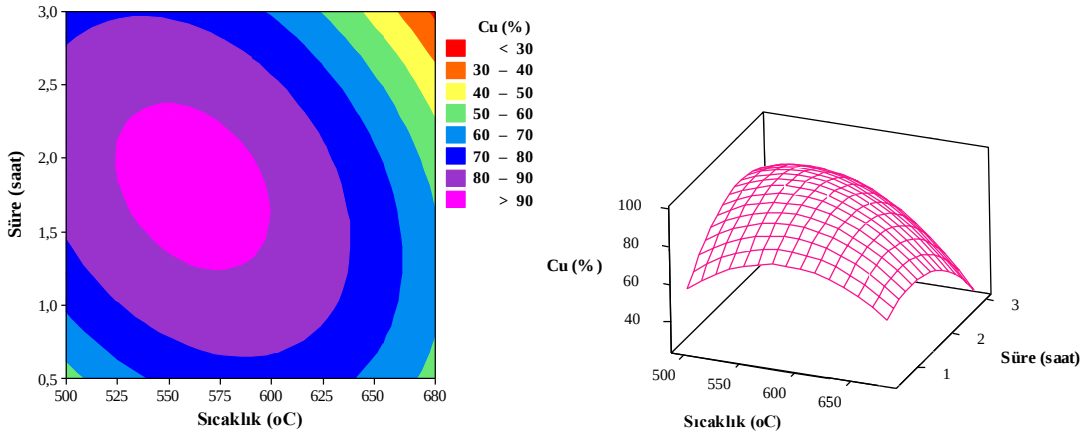
Cu çözünme verimlerinin sıcaklık ve süre gibi kavurma koşulları ile ilişkilerini özetleyen Şekil 4.5'den görüldüğü üzere, %90'dan yüksek çözünme verimleri 525^{o}C-600 ^{o}C sıcaklık aralığında ve 1,25 ile 2,35 saat kavurma sürelerinde elde edilmiştir. Kontur eğrisi incelendiğinde optimum sonuç olarak 550^{o}C sıcaklık ve 1,90 saat kavurma süresi olarak görülmektedir. 600^{o}C'nden daha yüksek kavurma sıcaklıklarında ve 525^{o}C'den daha düşük kavurma sıcaklıklarında Cu çözünme verimlerinde düşüşler görülmektedir. Genel bir değerlendirme yapıldığında ise sıcaklık ve kavurma süresinin, Küre tüvenan cevherinin sülfatlayıcı kavurma işleminde birlikte önemli rol oynadığı görülmektedir.

Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere, 535^{o}C-670^{o}C arasında %80'den yüksek Co çözünme verimleri elde edilirken, bu sıcaklık aralığından önceki ve sonraki sıcaklıklarda verim düşme eğilimi göstermektedir. Süre açısından bir değerlendirme yapıldığında ise

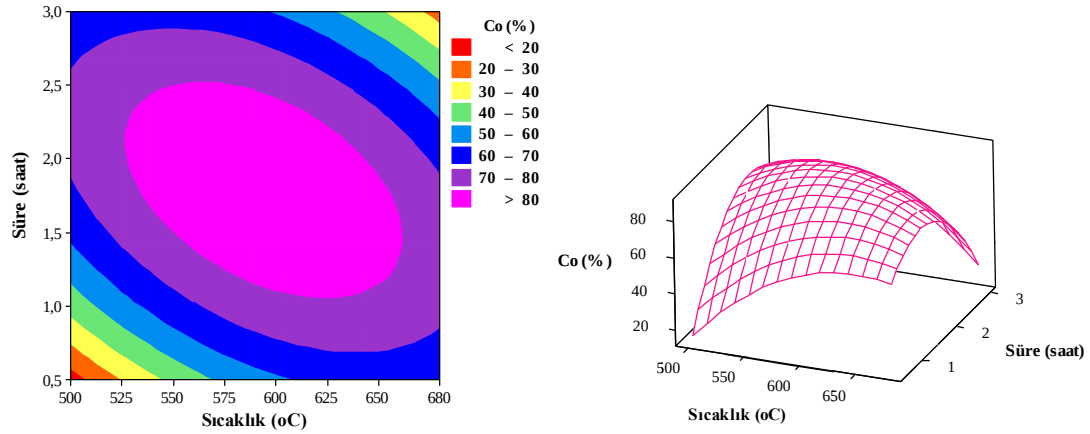
%80'den daha yüksek verimler 1,05 saat ile 2,60 saat kavurma süreleri arasında elde edilmekle birlikte, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 525°C'de dar bir aralıkta 2-2,15 saat arasında elde edilen yüksek verim, 550°C'de 1,50-2,50 saat aralığında, 600°C'de 1,1-2,4 saat süre aralığında ve 650°C'de ise 1,2-1,9 saat aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 550°C'de 2,0 saat kavurma süresinde elde edilen %80'den büyük Co çözünme verimleri, 600°C'de 1,75 saatte, 680°C'de ise 1,55 saat kavurma sürelerinde elde edilmektedir.

Çizelge 4.2 : Küre tüvenan cevheri ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

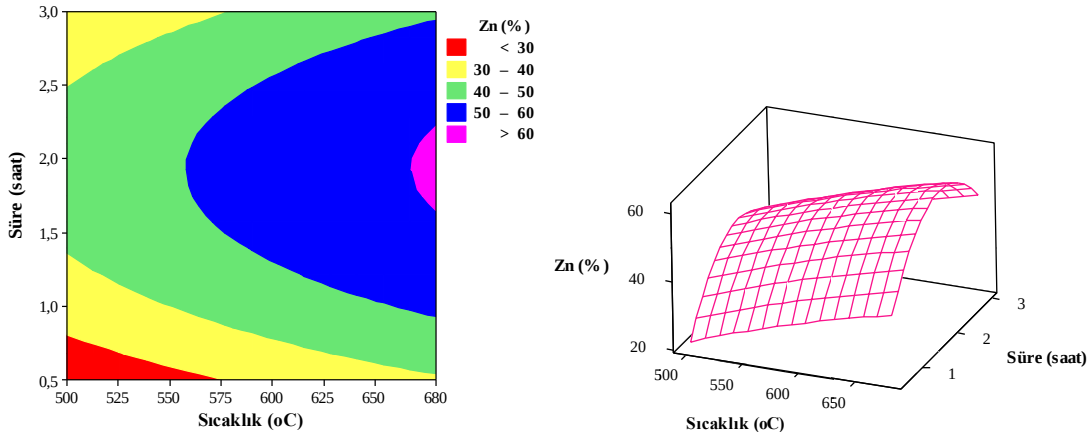
Sıcaklık	Süre, saat	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	32,07	26,06	48,77	0,11
	2,5	35,03	35,19	57,47	0,11
	2	52,86	75,9	60,83	0,18
	1	70,48	78,4	51,50	0,32
	0,5	51,15	52,4	38,81	1,34
650 ºC	1	81,07	82,06	49,24	0,80
600 ºC	3	76,80	67,09	41,98	0,50
	2,5	78,83	78,85	50,74	0,64
	2	81,70	81,04	54,15	0,78
	1	89,13	80,80	44,93	2,84
	0,5	66,35	49,96	32,31	3,69
550 ºC	3	80,00	69,80	36,85	2,62
	2,5	86,64	78,74	45,64	2,96
	2	94,73	80,16	49,09	5,03
	1	91,57	74,26	39,94	6,41
	0,5	69,20	43,58	27,35	8,25
500 ºC	1	75,03	45,59	34,26	13,90



Şekil 4.5 : Küre tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.



Şekil 4.6 : Küre tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.

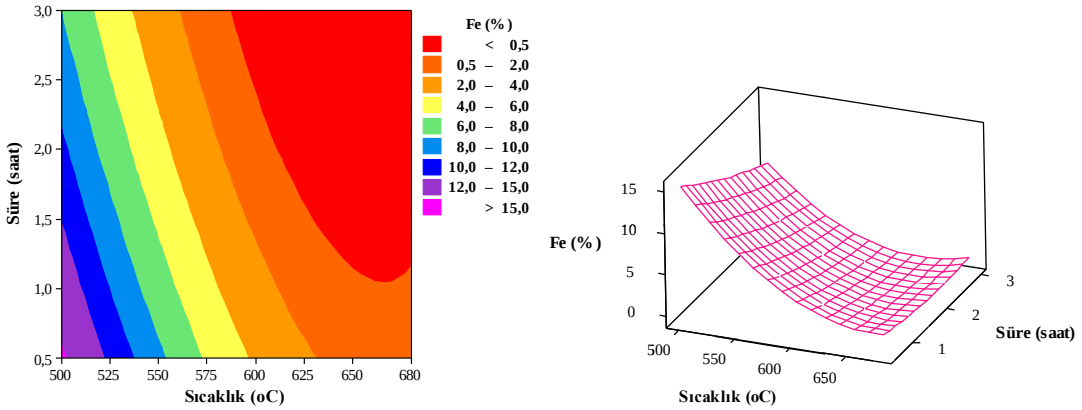


Şekil 4.7 : Küre tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.

Zn çözünme verimi açısından değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.7), %60'dan daha yüksek verimler 680°C'de 1,6 saat ile 2,6 saat kavurma süresi arasında elde edilmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda çözünme verimi %60'ın altında olmaktadır. Örneğin, 500°C'de 1,35-2,50 saat kavurma süreleri arasında %40-50 arasında çözünme verimleri elde edilirken, bu sıcaklıkta kavurma süresi 2,50 saat üzerine çıktığında çözünme verimi %30-40 aralığına düşmektedir. 550°C'de 1,00-2,80 saat aralığında %40-50 arası çözünme verimine sahipken, 600°C'de 1,30-2,555 saat aralığında %50-60 arası çözünme verimine, 650°C'de ise 1,10-2,85 saat aralığında %50-60 arası çözünme verimine ulaşmaktadır. Genel olarak baktığımızda, kavurma işlemi ile yüksek değerlerde Zn çözünme verimi elde etmek için sıcaklık en önemli parametre olmaktadır.

Küre tüvenan cevherinin kavrulmasında Fe çözünme verimlerinin süre, sıcaklık gibi değişkenlere bağlı değişiminin incelenmesi durumunda (Şekil 4.8), %13 Fe çözünme

verimlerinin elde edildiği düşük sıcaklardan, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça Fe çözünme verimleri %0,5 değerlerinin altına inmektedir. Bunun yanında her sıcaklık için, kavurma süresinin artması çözünme verimlerini düşürmektedir.



Şekil 4.8 : Küre tüvenan cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

4.3 Gümüştaş Cevheri İle Gerçekleştirilen Deneyler

Gümüşhane bölgesinde bulunan ve Gümüştaş Firması tarafından üretimi yapılan sülfürlü bakır cevheri deneysel çalışmalarda tüvenan cevher olarak kullanılmıştır. Pirit ağırlıklı olmak üzere, wroewolfeit, tennantite, kalkopirit minerallerini ihtiva eden, bu cevher %1,41 Cu, 29,6 ppm Co, %0,06 Zn ve %41,17 Fe içeriğine sahiptir. Sülfatlayıcı kavurma işleminde, kavurma süresi ve sıcaklığının metal çözünme verimleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmektedir.

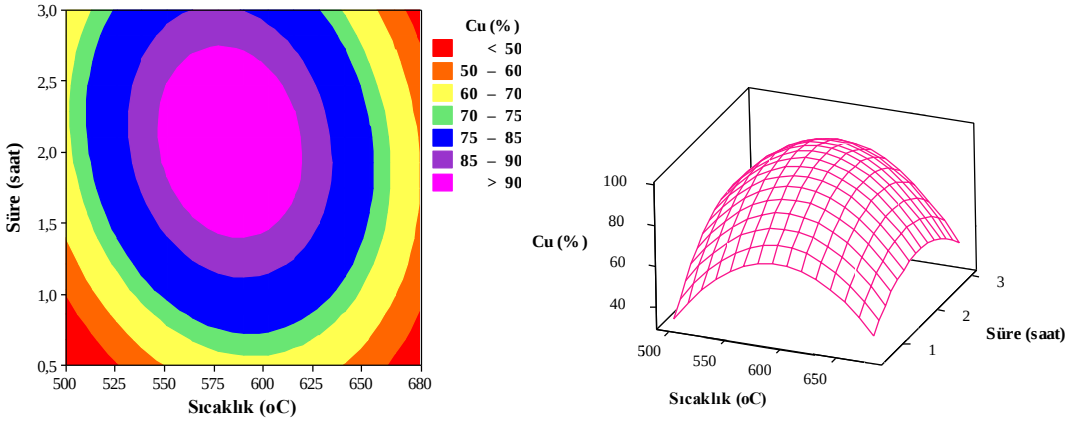
Gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen metal çözünme verimleri Cu, Co, Zn ve Fe metalleri için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sıcaklık ve süre gibi kavurma koşullarının Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimleri üzerine etkisinin gösterildiği 3 boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir

Gümüştaş cevherinin sülfatlayıcı kavurma işleminde, süre ve sıcaklık parametrelerinin Cu çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin görüldüğü Şekil 4.9 incelendiğinde, %90'dan yüksek çözünme verimleri 540-620 ^{o}C sıcaklık aralığında ve 1,45 ile 2,75 saat kavurma sürelerinde elde edilmiştir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %90'dan daha yüksek verimler 1,5 saat ile 2,65 saat süreleri arasında elde edilmekle birlikte, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 550^{o}C'de 1,85-2,50 saat süreleri arasında elde edilen yüksek verim,

600°C'de 1,45-2,55 saat süre aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 550°C'de 2,25 saat süresinde elde edilen %90'dan büyük Cu çözünme verimleri, 600°C'de 2 saat kavurma süresinde elde edilmektedir.

Çizelge 4.3 : Gümüşhane-Gümüştaş bakır cevheri ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

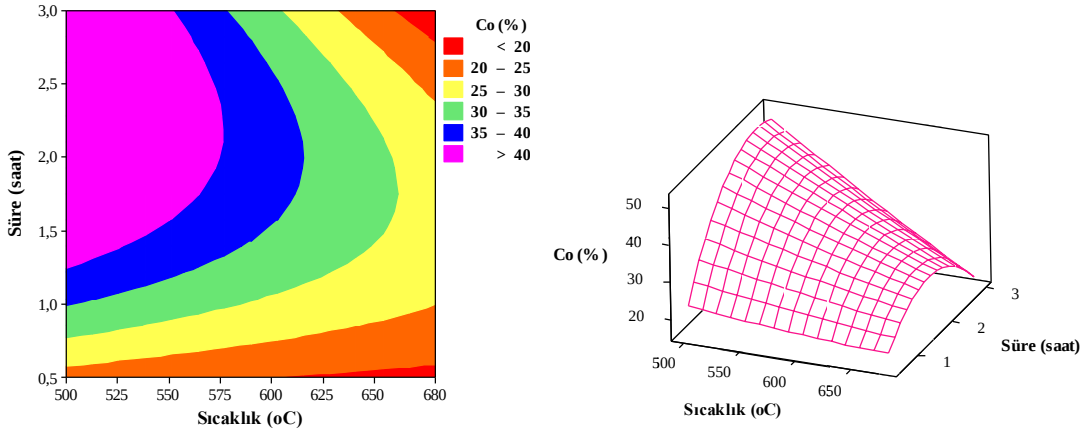
Sıcaklık	Süre, saat	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	43,20	17,06	44,7	0,03
	2,5	48,84	23,06	51,89	0,03
	2	56,74	28,88	63,15	0,04
	1	48,92	28,02	43,98	0,72
	0,5	42,04	15,57	21,04	2,05
650 ºC	1	51,71	27,11	43,80	0,81
600 ºC	3	88,78	30,18	68,56	0,17
	2,5	95,28	31,69	67,40	0,28
	2	96,50	34,58	66,66	0,42
	1	78,94	29,57	46,38	1,32
	0,5	50,96	18,35	31,51	1,70
550 ºC	3	88,54	42,01	80,38	1,45
	2,5	95,86	44,99	79,44	2,20
	2	94,21	44,76	72,93	2,53
	1	72,40	33,36	60,30	2,69
	0,5	50,27	24,88	42,32	2,75
500 ºC	1	65,06	31,79	70,60	6,52



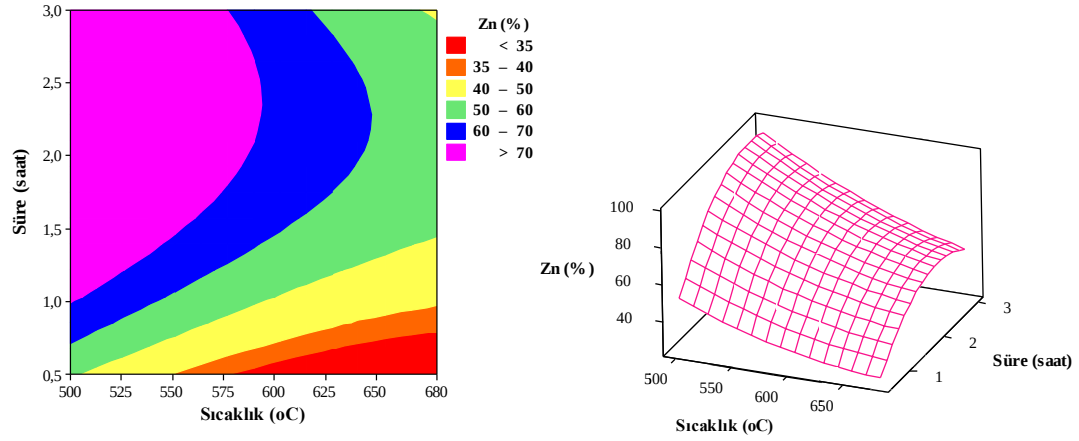
Şekil 4.9 : Gümüştaş cevherinin Kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.

Co çözünme veriminin değerlendirildiği Şekil 4.10'daki grafiklerde görüldüğü gibi Co çözünme verimi düşük seviyelerde kalmakla birlikte (yaklaşık %45) en yüksek çözünme verimi, 550°C kavurma sıcaklığında elde edilmektedir. Sıcaklık değerinin

575^{o}C olduğu noktaya kadar Co çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte bu sıcaklıktan sonra çözünme veriminde düşme izlenmektedir. Kavurma süresi açısından bir değerlendirme yapıldığında her sıcaklık için sürenin artması ile Co çözünme veriminde bir artış gerçekleşmekte olup belli bir süreden sonra bu artış düşme eğilimine dönüşmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %40'dan daha yüksek verimler 1,3 saat kavurma süresinden daha yüksek sürelerde elde edilirken, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 500^{o}C'de 1,3-3,0 saat arasında elde edilen yüksek verim, 550^{o}C'de 1,55-3,0 saat aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 500^{o}C'de 2,1 saat kavurma süresinde elde edilen %40'dan büyük Co çözünme verimleri, 550^{o}C'de 2,25 saat kavurma süresinde elde edilmektedir.



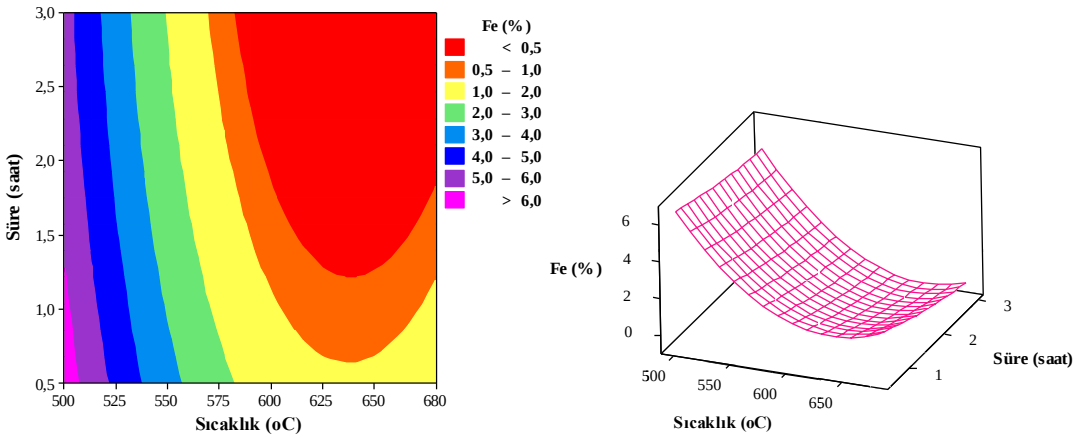
Şekil 4.10 : Gümüştaş cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.



Şekil 4.11 : Gümüştaş cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.

Şekil 4.11'deki grafikler incelendiğinde, Zn Çözünme verimi Murgul ve Küre Tüvenan cevherlerinden farklı olarak daha düşük sıcaklıkta yapılan kavurma ile en

yüksek Zn çözünme verimleri elde edilmektedir. Sıcaklık değerinin 590°C olduğu noktaya kadar Zn çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte bu sıcaklıktan sonra çözünme veriminde düşme izlenmektedir. Kavurma süresi açısından bir değerlendirme yapıldığında her sıcaklık için sürenin artması ile Zn çözünme veriminde bir artış gerçekleşmekte olup belli bir süreden sonra bu artış düşme eğilimine dönüşmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %70'den daha yüksek verimler 1,0 saat kavurma süresinden daha yüksek sürelerde elde edilirken, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 500°C'de 1,0-3,0 saat arasında elde edilen yüksek verim, 550°C'de 1,45-3,0 saat aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 500°C'de 2 saat kavurma süresinde elde edilen %70'den büyük Zn çözünme verimleri, 550°C'de 2,40 saat kavurma süresinde elde edilmektedir.



Şekil 4.12 : Gümüştaş cevherinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

Fe çözünme verimlerinin süre, sıcaklık gibi değişkenlere bağlı değişiminin incelenmesi durumunda (Şekil 4.12), %6 Fe çözünme verimlerinin elde edildiği düşük sıcaklıklardan, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça Fe çözünme verimleri %0,5 değerlerinin altına inmektedir. Bunun yanında her sıcaklık için, kavurma süresinin artması çözünme verimlerini düşürmektedir. Diğer iki tüvenan cevherin kavurma işlemi sonunda elde edilen daha yüksek (yaklaşık %14) çözünme verimleri bu cevher için maksimum %6 civarında kalmaktadır.

4.4 Küre Pirit Konsantresi İle Gerçekleştirilen Deneyler

Kastamonu-Küre bölgesinde bulunan sülfürlü bakır cevherlerinin flotasyon yöntemi ile zenginleştirildiği tesisten elde edilen ürünlerden biri olan pirit konsantresi farklı

yapıda bir hammadde örneği olarak deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bileşiminde pirit, kuvars ve hydrium jarosit gibi mineralleri bulunduran pirit konsantresi %0,58 Cu, 1670 ppm Co, %0,097 Zn ve %38,18 Fe içeriğine sahiptir. Sülfatlayıcı kavurma işleminde, kavurma süresi ve sıcaklığının metal çözünme verimleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmektedir.

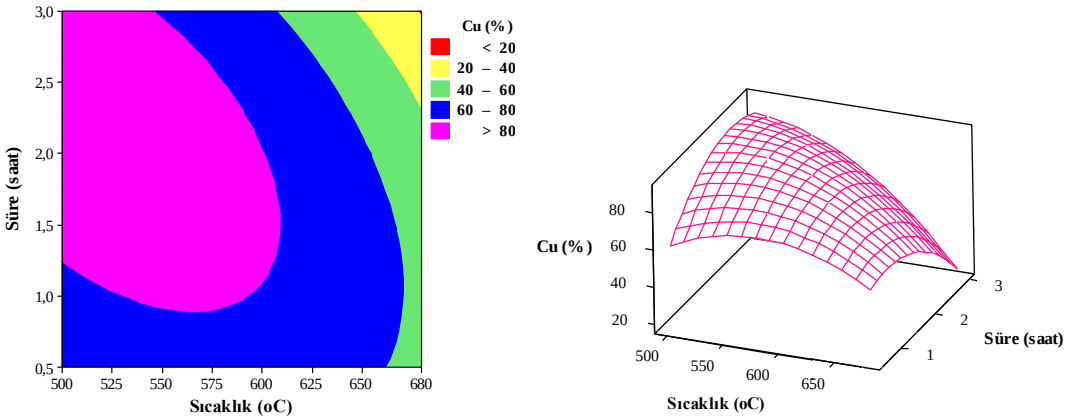
Çizelge 4.4 : Kastamonu-Küre flotasyon tesisi pirit konsantresi ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

Sıcaklık	Süre, saat	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	16,80	29,23	23,91	0,05
	2,5	30,82	54,02	31,4	0,06
	2	44,3	86,70	47,03	0,11
	1	69,19	88,30	50,33	0,42
	0,5	47,20	34,91	25,78	1,50
650 ºC	1	69,55	87,44	51,57	1,02
600 ºC	3	72,09	88,72	56,26	0,32
	2,5	75,91	91,16	55,10	0,45
	2	79,04	91,20	52,77	0,68
	1	82,43	90,63	50,02	2,06
	0,5	62,94	46,29	30,51	2,24
550 ºC	3	80,10	90,60	60,44	2,13
	2,5	81,17	89,10	60,12	2,28
	2	82,09	89,06	59,03	2,77
	1	84,82	79,64	49,81	6,82
	0,5	72,58	46,78	39,33	7,66
500 ºC	1	77,33	57,68	45,74	12,05

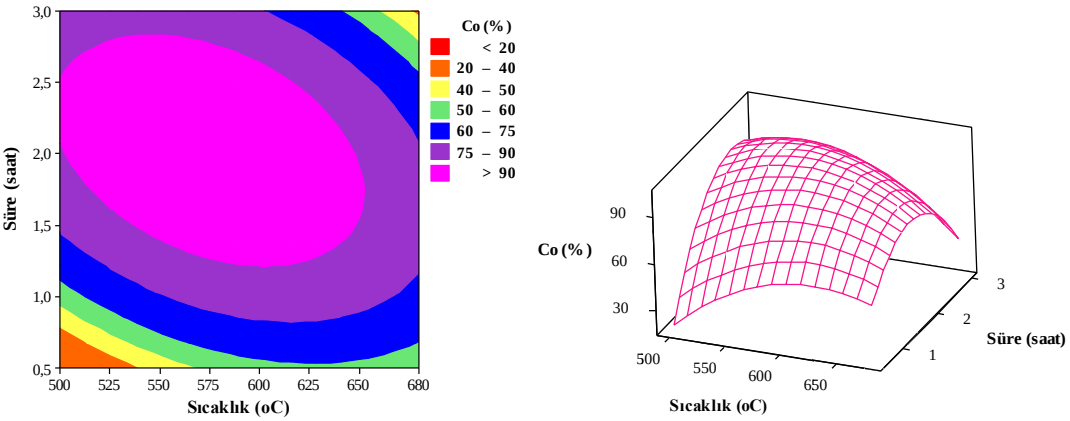
Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimlerinin, kavurma sıcaklığı ve süresi gibi parametreler ile değişimini incelemek amacıyla oluşturulan üç boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.

Pirit konsantresinin farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulması sonucunda elde edilen Cu çözünme verimleri Şekil 4.13'de verilmiştir. Şekil 4.13'den görüleceği üzere; %80'den yüksek çözünme verimleri 500-610 ^{o}C sıcaklık aralığında ve 0,90 ile 3,0 saat kavurma sürelerinde elde edilmiştir. Kontur eğrisi incelendiğinde, 500^{o}C'de kavurma süresi 1,25 saatten sonra %80'den yüksek Cu çözünme verimine ulaşılmaktadır. 550^{o}C'de 0,95 saatten sonra elde edilen yüksek çözünme verimleri

2,90 saatten sonra düşüş eğilimi göstermektedir. 600°C'de 0,95 saatten sonra yükselme eğilimindeki Cu çözünme verimi 1,95 saatten sonra düşmektedir. 650°C'de ise 2 saat süresine kadar %60-80 arasında olan çözünme verimi bu süreden sonra azalmaktadır. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 500°C'de 1,8 saat kavurma süresinde elde edilen %80'den büyük Cu çözünme verimleri, 550°C'de 1,75 saat, 600°C'de 1,60 saat kavurma süresinde elde edilmektedir.



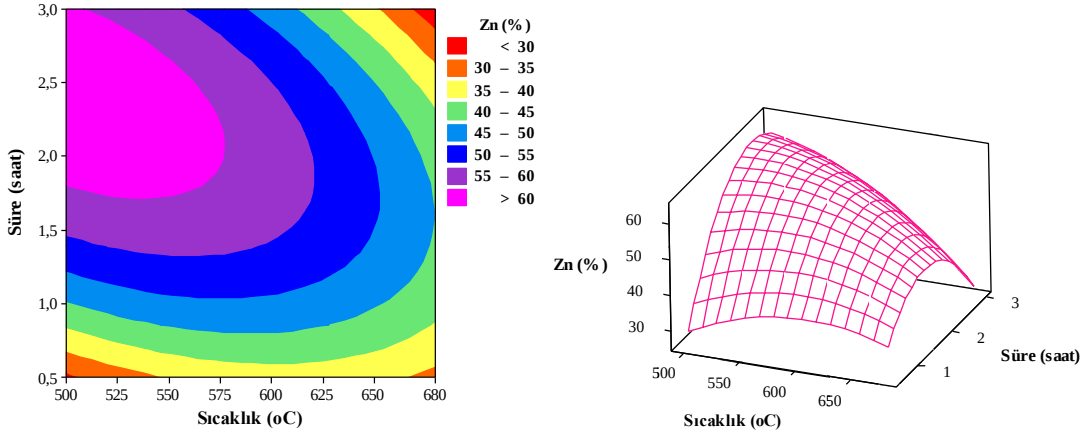
Şekil 4.13 : Küre pirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.



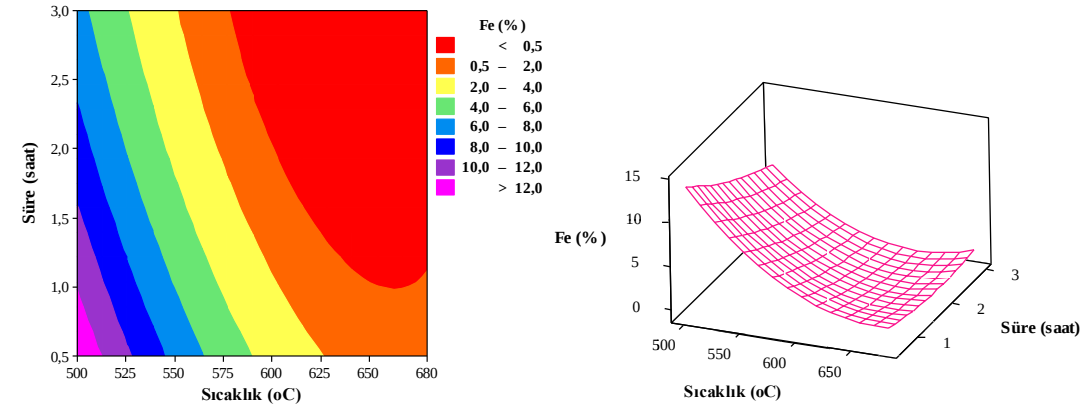
Şekil 4.14 : Küre pirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.

Co çözünme verimi açısından bir değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.14), 500°C-655°C arasında %90'dan yüksek Co çözünme verimleri elde edilirken, bu sıcaklık aralığından sonraki sıcaklıklarda verim düşme eğilimi göstermektedir. Süre açısından bir değerlendirme yapıldığında ise %90'dan daha yüksek verimler 1,25 saat ile 2,85 saat kavurma süreleri arasında elde edilmekle birlikte, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 500°C'de 2,05-2,55 saat arasında elde edilen %90'dan yüksek verim, 550°C'de 1,40-2,85 saat aralığında, 600°C'de 1,15-2,65 saat süre aralığında ve 650°C'de ise 1,55-1,9 saat aralığında elde edilmektedir. Bu

değerlendirmeye göre ortalama olarak, 500°C'de 2,55 saat kavurma süresinde elde edilen %80'den büyük Co çözünme verimleri, 550°C'de 2,25 saatte, 600°C'de ise 1,90 saat, 650°C'de ise 1,65 saat kavurma sürelerinde elde edilmektedir.



Şekil 4.15 : Küre pirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.



Şekil 4.16 : Küre pirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

Zn çözünme verimleri açısından değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.15), sıcaklık değerinin 580°C olduğu noktaya kadar Zn çözünme veriminde bir artış olmakta, bu sıcaklıktan sonra çözünme veriminde düşme izlenmektedir. Kavurma süresi açısından bir değerlendirme yapıldığında her sıcaklık için sürenin artması ile Zn çözünme veriminde bir artış gerçekleşmekte olup belli bir süreden sonra bu artış düşme eğilimine dönüşmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %60'dan daha yüksek verimler 1,70-3,0 saat kavurma süresi arasında elde edilirken, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 500°C'de 1,75-3,0 saat arasında elde edilen yüksek verim, 550°C'de 1,70-2,65 saat aralığında elde edilmektedir.

Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 500^{o}C'de 2,45 saat kavurma süresinde elde edilen %60'dan büyük Zn çözünme verimleri, 550^{o}C'de 2,10 saat kavurma süresinde elde edilmektedir.

Şekil 4.16'daki grafikler incelendiğinde demirin çözünme verimlerinin en düşük olduğu koşullar maksimum sıcaklık ve maksimum kavurma süreleridir. Bu da demirin yüksek sıcaklıklarda oksit haline dönüştüğünü göstermektedir. Düşük sıcaklıkta %12'lerde olan Fe çözünme verimi yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman %0,5'den küçük değerlere indirilebilmektedir.

4.5 Divriği Tesis Artığı ile Gerçekleştirilen Deneyler

Türkiye'nin en önemli demir üretim yörelerinden biri olan Sivas-Divriği bölgesinde, demir cevherinin zenginleştirilmesi sonucunda ortaya çıkan ve sülfürlü renkli metalleri içeren artık numunesi, farklı yapı ve karakterde olmasından dolayı deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bileşiminde pirit, plancheite, langite, kuvars, siderit ve kobalt bakır demir oksitleri içermekte olan Divriği tesis artığı numunesi, %0,168 Cu, 1230 ppm Co, %0,0028 Zn ve %29,38 Fe içeriğine sahiptir. Sülfatlayıcı kavurma işleminde, kavurma süresi ve sıcaklığının metal çözünme verimleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmektedir.

Gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen metal çözünme verimleri Cu, Co, Zn ve Fe metalleri için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sıcaklık ve süre gibi kavurma koşullarının Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimleri üzerine etkisinin gösterildiği 3 boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20 verilmiştir.

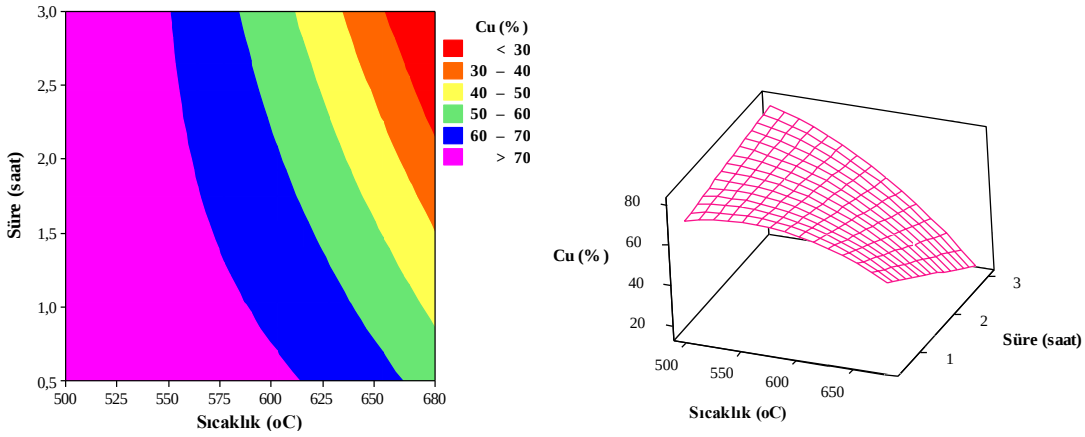
Divriği zenginleştirme tesisinden elde edilen artık numunesinin sülfatlayıcı kavurma işleminde, süre ve sıcaklık parametrelerinin Cu çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin verildiği Şekil 4.17 incelendiğinde, 500-620^{o}C arasında %70 çözünme verimlerinden daha yüksek çözünme verimleri elde edilmekle birlikte, 620^{o}C'den sonra bir düşüş gözlenmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere 550^{o}C'de her kavurma süresinde %70'den daha yüksek verimler elde edilirken, 600^{o}C'de 0,8 saate kadar yüksek olan çözünme verimi bu süreden sonra düşüşe geçmektedir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça süreye bağlı olarak da çözünme verimlerinde düşme

eğilimleri görülmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 500^{o}C ve 550^{o}C'de %70'den büyük çözünme verimleri, 1,75 saat süresinde elde edilmektedir.

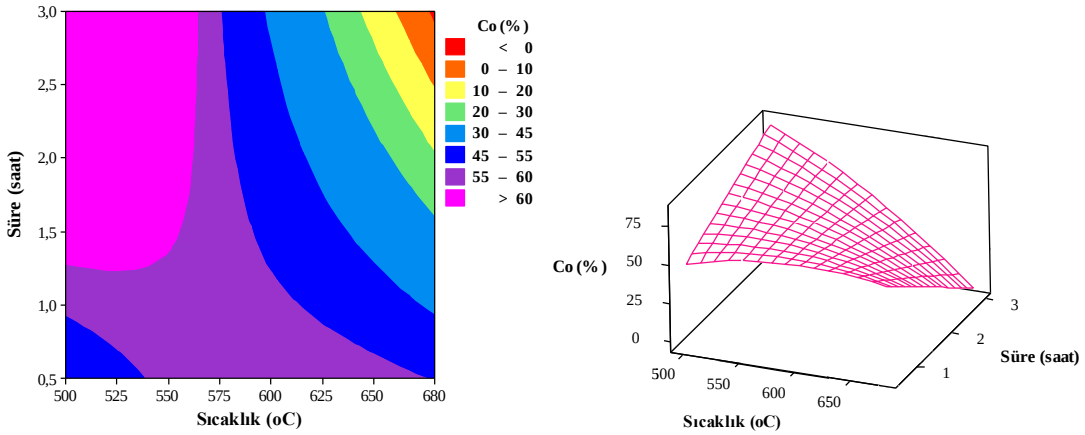
Çizelge 4.5 : Divriği demir zenginleştirme tesisi artığı ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

Sıcaklık	Süre, saat	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	22,91	4,90	91,95	0,18
	2,5	22,81	6,28	94,87	0,20
	2	24,63	10,32	95,32	0,21
	1	52,66	49,94	99,04	0,53
	0,5	52,87	54,17	98,49	0,50
650 ºC	1	60,44	51,60	98,60	0,38
600 ºC	3	51,53	42,45	68,41	0,44
	2,5	55,89	47,00	69,38	0,43
	2	59,52	52,77	84,60	0,70
	1	67,99	55,47	91,40	1,74
	0,5	72,04	52,58	94,78	2,28
550 ºC	3	69,13	63,61	85,60	1,96
	2,5	75,60	64,33	87,60	2,72
	2	75,96	64,29	87,35	4,72
	1	75,48	59,22	94,60	8,13
	0,5	73,31	51,40	97,01	9,08
500 ºC	1	70,20	54,94	95,44	14,87

Co çözünme veriminin değerlendirildiği Şekil 4.18'deki grafiklerden izleneceği üzere sıcaklık ve süre gibi kavurma parametreleri Co çözünme verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %60'dan daha yüksek Co çözünme verimleri 500^{o}C-565^{o}C sıcaklıkları arasında 1,3-3,0 saat aralığında elde edilmektedir. 500^{o}C'de başlangıçtan itibaren 1,3 saat süresine kadar yükselişte olan Co çözünme verimi en yüksek seviyelerine (>%60) bu süreden sonra çıkmaktadır. 550^{o}C'de 1,4 saat süreden sonra maksimum Co çözünme verimleri elde edilirken, 560^{o}C'den daha yüksek sıcaklıklarda çözünme veriminde bir düşüş gözlenmektedir. Ayrıca 600^{o}C ve sonrası sıcaklıklarda sürenin artması Co çözünme verimini negatif yönde etkilemektedir. Mesela 600^{o}C'de 1,25 saat kavurma süresine kadar %55-60 çözünme verimi gözlenirken, bu süreden sonra çözünme verimi %45-55 arasında, 2,80 saat kavurma süresinden itibaren ise %30-45 seviyelerinde olmaktadır.

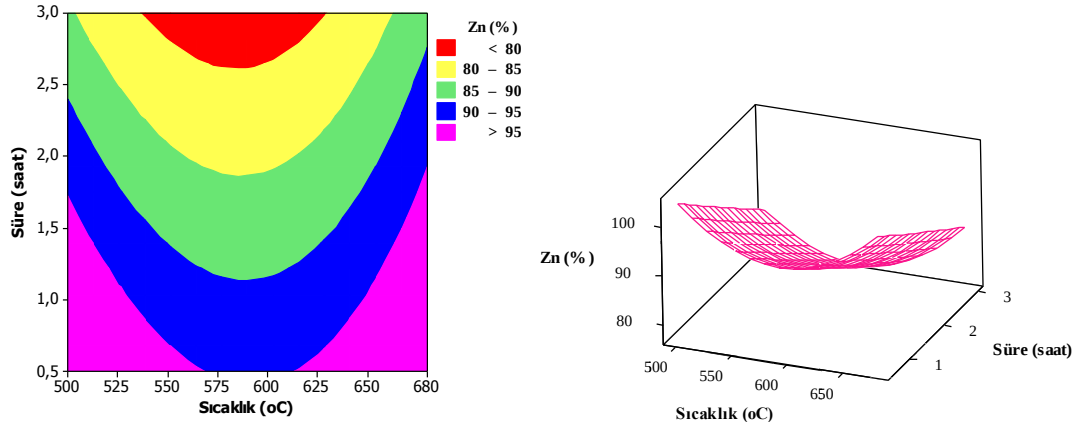


Şekil 4.17 : Divriği tesis artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.

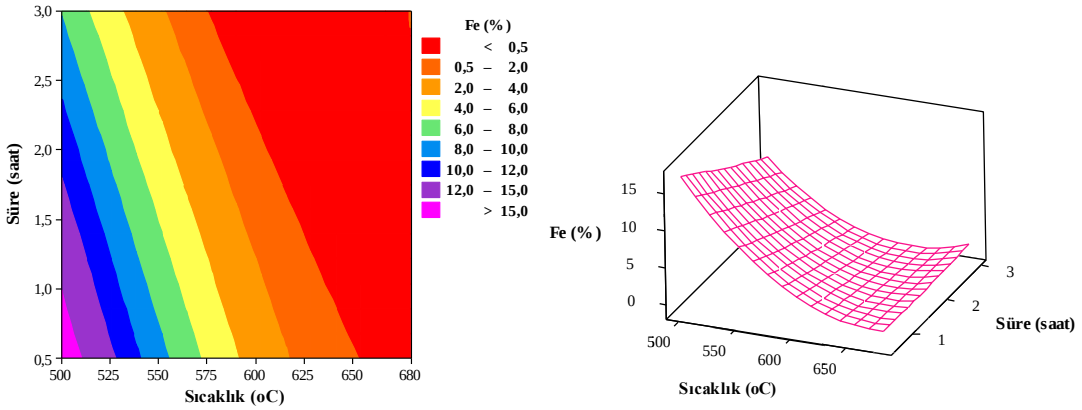


Şekil 4.18 : Divriği tesis artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.

Zn çözünme verimleri açısından değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.19), sıcaklık değerinin 570^{o}C olduğu noktaya kadar Zn çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte, 615^{o}C'ye kadar düşme eğilimine geçmekte ve daha sonraki sıcaklık değerlerinde ise yine %95'den yüksek Zn çözünme değerlerine ulaşılmaktadır. Süre açısından değerlendirme yapıldığında ise kavurma süresinin artması ile Zn çözünme verimi düşmektedir. Her sıcaklık için bu verim düşüşleri farklı olmaktadır. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %95'den daha yüksek verimler 500^{o}C-570 ^{o}C arasındaki 0,5-1,75 saat aralığında elde edilmektedir. 500^{o}C'de 1,7 saate kadar %95 üstü verimler elde edilirken bu süreden sonra düşüş başlamaktadır. 550^{o}C'de bu düşüş eğilimi 0,7 saat kavurma süresinden sonra gerçekleşmektedir. Diğer taraftan, 615^{o}C-680^{o}C aralığında elde edilen yüksek çözünme verimleri 0,5-1,95 saat kavurma sürelerinde olmaktadır. 680^{o}C'de 1,95 saatten sonra meydana gelen verim düşüşü 625^{o}C'de 0,6 saatten sonra gerçekleşmektedir.



Şekil 4.19 : Divriği tesis artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.



Şekil 4.20 : Divriği tesis artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

Fe çözünme verimlerinin süre, sıcaklık gibi değişkenlere bağlı değişiminin incelenmesi durumunda (Şekil 4.20), yaklaşık %15 Fe çözünme verimlerinin elde edildiği düşük sıcaklardan, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça Fe çözünme verimleri %0,5 değerlerinin altına inmektedir. Bunun yanında her sıcaklık için, kavurma süresinin artması çözünme verimlerini düşürmektedir.

4.6 Murgul Flotasyon Artığı ile Gerçekleştirilen Deneyler

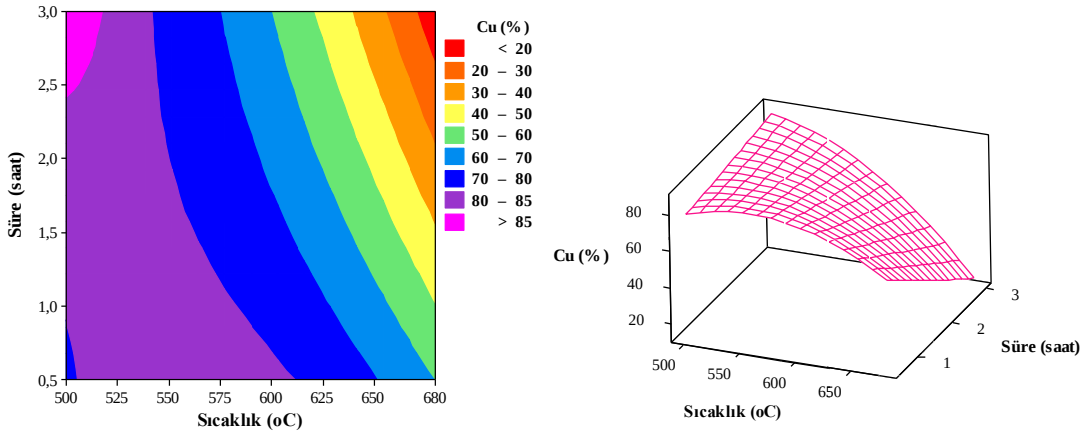
Murgul Flotasyon tesisinde kalkopirit konsantresi dışında elde edilen artık, deneysel çalışmalarda artık karakterli bir numune olarak kullanılmıştır. Ana minerali Pirit ve kuvars olan ve bunun yanında kalkopirit, kovelin ve greenalite ve muskovit mineralleri ihtiva eden artık numunesi %0,46 Cu, 168 ppm Co, %0,18 Zn ve %24,72 Fe içeriğine sahiptir. Metal çözünme verimleri açısından optimum kavurma süresi ve sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.6 : Murgul flotasyon tesisi artığı ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

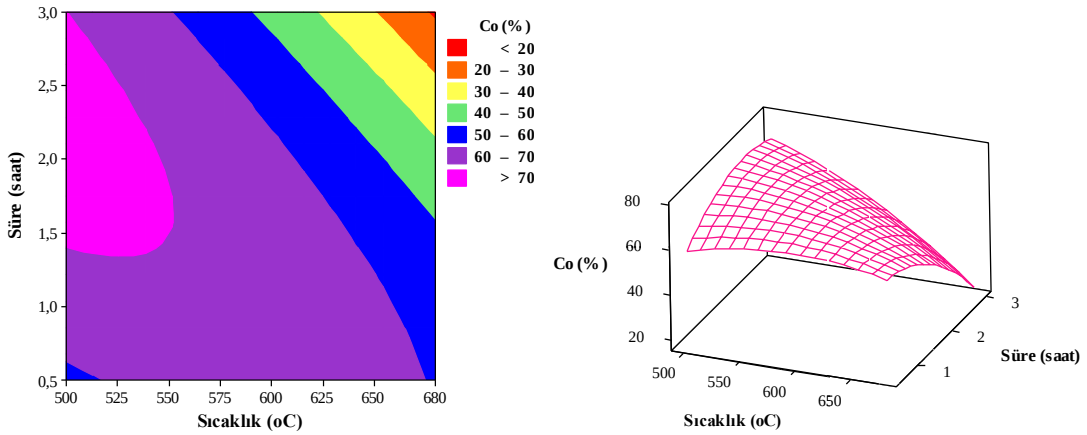
Sıcaklık	Süre, saat	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	14,23	18,75	22,13	0,06
	2,5	20,18	28,38	28,89	0,08
	2	25,40	34,06	31,42	0,10
	1	57,12	61,65	64,29	0,45
	0,5	62,45	64,26	62,80	2,10
650 ºC	1	57,81	65,49	65,71	0,91
600 ºC	3	62,97	56,20	63,85	0,43
	2,5	68,29	56,57	69,15	1,15
	2	71,74	65,87	72,40	2,25
	1	78,17	63,14	75,05	6,71
	0,5	80,37	52,40	60,59	7,02
550 ºC	1	82,30	67,34	67,92	15,31
500 ºC	3	85,40	71,80	75,84	12,89
	2,5	85,43	71,86	75,19	14,06
	2	84,30	71,07	69,41	15,40
	1	84,07	68,51	60,45	19,76
	0,5	79,20	54,10	53,02	24,39

Gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen metal çözünme verimleri Cu, Co, Zn ve Fe metalleri için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sıcaklık ve süre gibi kavurma koşullarının Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimleri üzerine etkisinin gösterildiği 3 boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24'te verilmiştir.

Cu çözünme verimlerinin sıcaklık ve süre gibi kavurma koşulları ile ilişkilerini özetleyen Şekil 4.21'den izleneceği üzere, %85'den yüksek çözünme verimleri düşük kavurma sıcaklığı arasında (500^oC-520^oC) yüksek kavurma sürelerinde (>2,4 saat) elde edilmektedir. Kavurma sıcaklığı açısından bir değerlendirme yapacak olursak, bu cevher numunesi ile yapılan sülfatlayıcı kavurma işlemi düşük sıcaklıklarda yüksek çözünme verimleri verirken sıcaklığın artması, verimleri olumsuz yönde etkilemektedir. Süre açısından bakıldığında 500^oC-520^oC sıcaklıkları arasında 2,4 saat den sonra çözünme verimi artmakta, 520^oC ile 545^oC arasında pek etkili olmayan kavurma süresi, 550^oC'deki kavurma işleminde 2 saat kavurma süresinden sonra Cu çözünme veriminde düşüşe neden olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklar dikkate alındığında (>615^oC) kavurma süresinin artışı, Cu çözünme verimini düşürme eğiliminde olmaktadır.

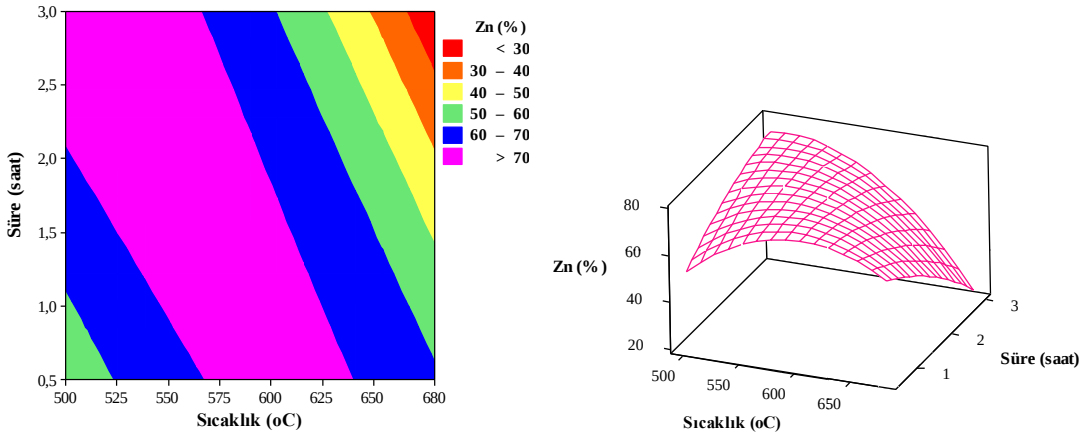


Şekil 4.21 : Murgul flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.



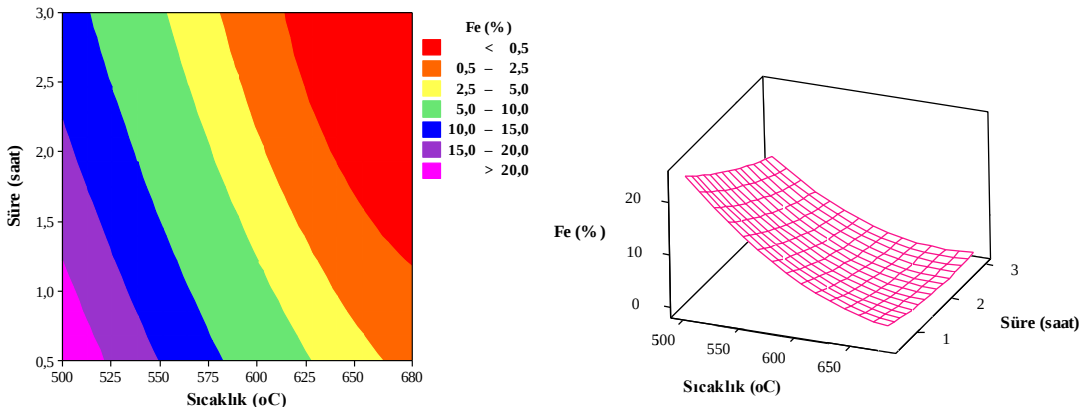
Şekil 4.22 : Murgul flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.

Co çözünme veriminin değerlendirildiği Şekil 4.22'deki grafiklerden izleneceği üzere, sıcaklık değerinin 550^{o}C olduğu noktaya kadar Co çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte bu sıcaklıktan sonra çözünme veriminde düşme izlenmektedir. Kavurma süresi açısından bir değerlendirme yapıldığında 550^{o}C'den yüksek kavurma sıcaklıklarında sürenin artışı ile çözünme veriminde düşüşler görülmektedir. 550^{o}C'ye kadar olan sıcaklık aralığında ise belli sürelere kadar olan verim artışı bu sürelerden sonra düşüş eğilimi göstermektedir. Örneğin, 525^{o}C'de 1,4-2,5 saat kavurma süreleri arasında maksimum (>%70) olan çözünme verimi 2,5 saatten sonra düşüşe geçmekte, 525^{o}C'de 1,5-1,9 arasındaki maksimum verim, 1,9 saatten sonra düşmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere ortalama olarak, 500^{o}C'de 2,2 saat kavurma süresinde elde edilen %70'den büyük Co çözünme verimleri, 550^{o}C'de 1,5 saat kavurma süresinde elde edilmektedir.



Şekil 4.23 : Murgul flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.

Şekil 4.23'deki grafikler incelendiğinde, Zn çözünme verimi 640°C kavurma sıcaklığına kadar %70'den daha yüksek değerlerde olmakla birlikte, bu sıcaklıktan sonra düşmeye başlamaktadır. Süre açısından değerlendirdiğimizde 640°C kavurma sıcaklığına kadar olan her sıcaklıkta farklı süreler maksimum çözünme verimini vermektedir. Örneğin, 500°C'de 2,05 saat kavurma süresinden sonra elde edilen en yüksek kavurma verimi, 550°C'de 0,9 saatten sonra, 600°C'de ise 0,5-1,85 saat aralığında elde edilmektedir. Kontur eğrileri üzerinden yapılan değerlendirmeye göre ortalama olarak, 500°C'de 2,5 saat kavurma süresinde elde edilen %70'den büyük Zn çözünme verimleri, 550°C'de 2,0 saat ve 600°C'de 1,2 saat kavurma süresinde elde edilmektedir.



Şekil 4.24 : Murgul flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

Murgul flotasyon tesisi artığının sülfatlayıcı kavurma işleminde, Fe çözünme verimlerinin süre, sıcaklık gibi değişkenlere bağlı değişiminin incelenmesi durumunda (Şekil 4.24), %25 gibi çok yüksek Fe çözünme verimleri düşük sıcaklıklarda elde edilirken, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça Fe çözünme verimleri

%0,5 değerlerinin altına inmektedir. Bunun yanında her sıcaklık için, kavurma süresinin artması Fe çözünme verimlerini düşürmektedir.

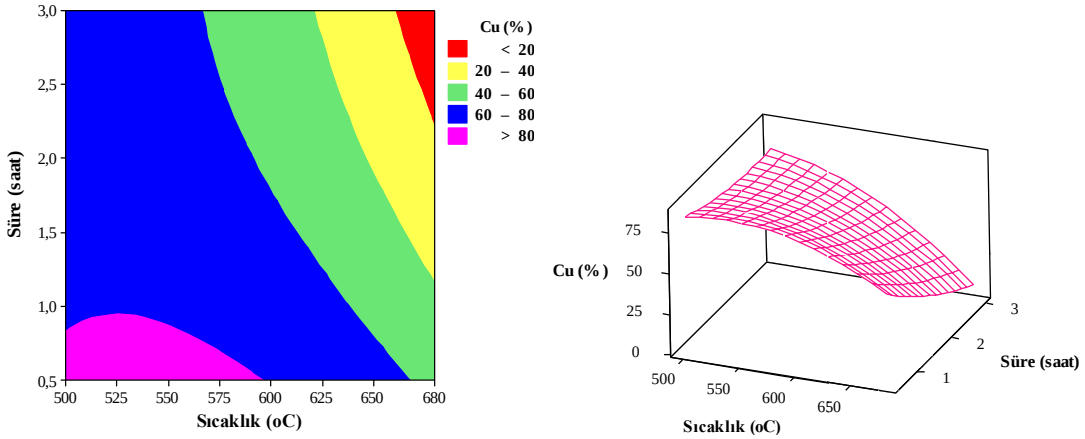
4.7 Küre Flotasyon Artığı İle Gerçekleştirilen Deneyler

Küre flotasyon tesisinde kalkopirit ve pirit konsantresi dışında elde edilen artık, deneysel çalışmalarda artık karakterli diğer bir numune olarak kullanılmıştır. Ana minerali pirit ve kuvars olan ve bunun yanında kovelin, jarosit ve klorit-serpantin ve kobalt silikat mineralleri ihtiva eden artık numunesi %0,45 Cu, 2220 ppm Co, %0,052 Zn ve %29,83 Fe içeriğine sahiptir. Metal çözünme verimleri açısından optimum kavurma süresi ve sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.7 : Küre flotasyon tesisi artığı ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

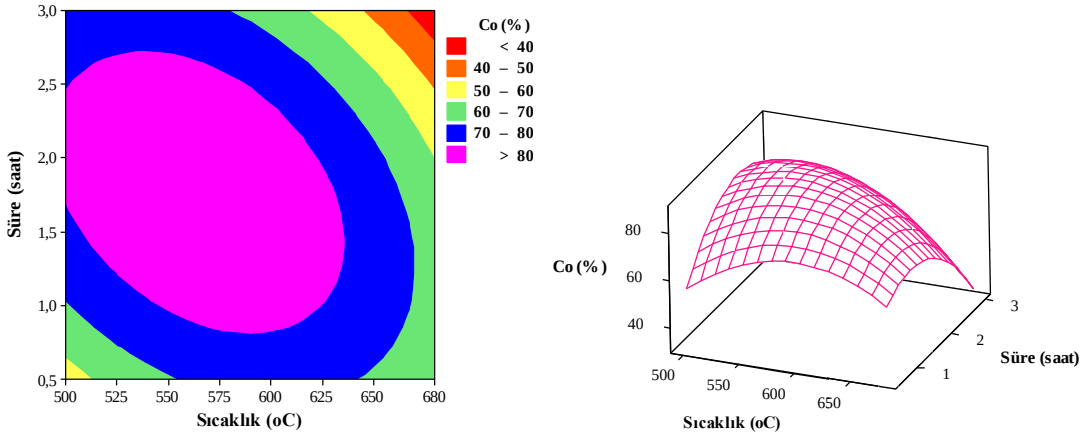
Sıcaklık	Süre, saat	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	12,27	30,44	22,62	0,18
	2,5	13,88	42,16	24,39	0,2
	2	19,99	57,65	31,42	0,22
	1	47,77	77,4	60,26	0,54
	0,5	51,7	54,72	55,55	1,09
650 ºC	1	56,54	78,65	73,45	0,50
600 ºC	3	47,94	79,09	48,90	0,69
	2,5	48,45	79,50	49,26	0,89
	2	60,59	81,94	67,22	1,60
	1	73,98	84,93	76,20	5,14
	0,5	79,70	61,32	60,40	6,17
550 ºC	1	76,12	81,55	77,25	8,52
500 ºC	3	72,90	78,58	72,46	13,04
	2,5	73,06	79,67	81,20	13,57
	2	73,21	83,37	85,40	13,88
	1	78,76	79,27	86,58	14,84
	0,5	82,67	55,53	70,05	16,54

Gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen metal çözünme verimleri Cu, Co, Zn ve Fe metalleri için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sıcaklık ve süre gibi kavurma koşullarının Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimleri üzerine etkisinin gösterildiği 3 boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.25, 4.26, 4.27 ve 4.28'de verilmiştir.



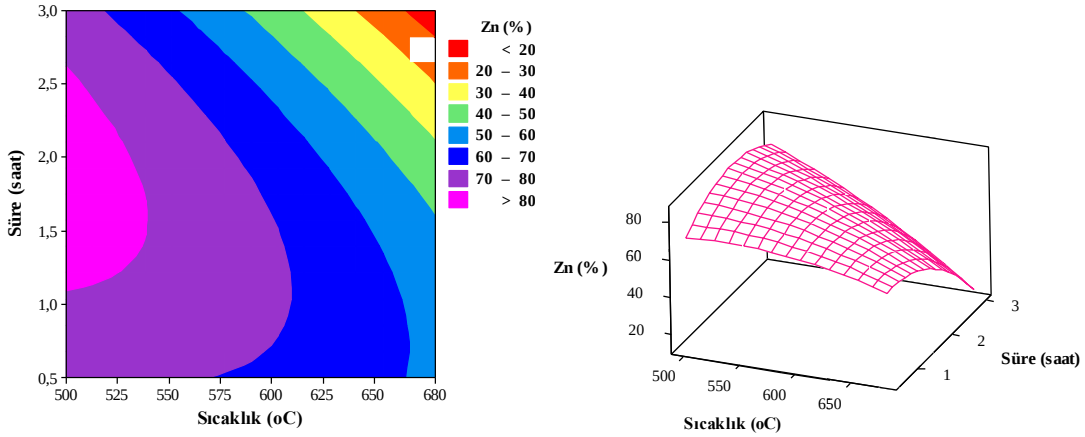
Şekil 4.25 : Küre flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.

Küre flotasyon tesis artığının, Cu çözünme verimlerinin sıcaklık ve süre gibi kavurma koşulları ile ilişkilerini özetleyen Şekil 4.25'den izleneceği üzere, %80'den yüksek çözünme verimleri düşük kavurma sıcaklığı arasında (500^{o}C-595^{o}C) 1 saatten daha küçük kavurma sürelerinde elde edilmektedir. Kavurma sıcaklığı açısından bir değerlendirme yapılacak olursa, bu cevher numunesi ile yapılan sülfatlayıcı kavurma işlemi düşük sıcaklıklarda yüksek çözünme verimleri verirken sıcaklığın artması, çözünme verimlerini düşürmektedir. Süre açısından bakıldığında ise 500^{o}C-595^{o}C sıcaklıkları arasında 0,5 ile 0,9 saat arasında maksimum çözünme verimleri elde edilmektedir. 0,9 saat den sonra çözünme verimleri düşmektedir. Kontur grafiği incelendiğinde, 500^{o}C'de 0,8 saatten sonra Cu çözünme verimi düşerken, 525^{o}C'de 0,9 saat, 550^{o}C'de 0,8 saatten sonra verim düşüşleri görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklar dikkate alındığında (>595^{o}C) kavurma süresinin artışı, Cu çözünme verimini düşürme eğiliminde olmaktadır.



Şekil 4.26 : Küre flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.

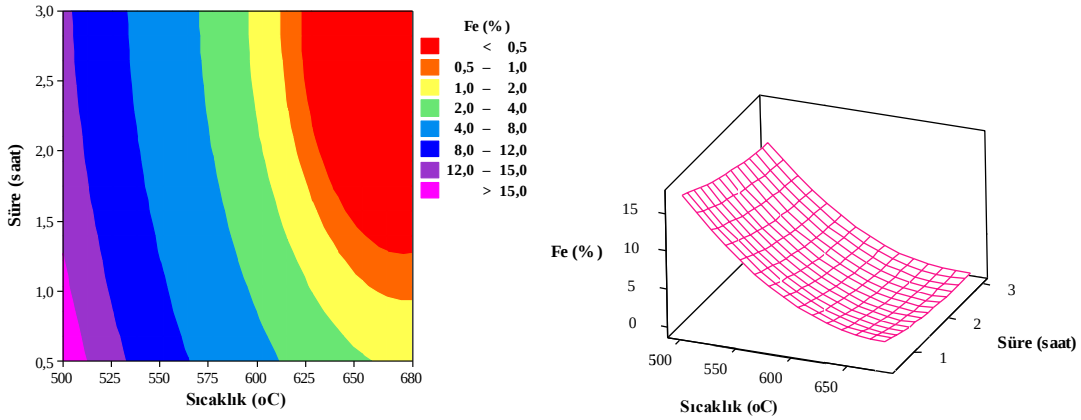
Şekil 4.26'den izleneceği üzere, 500°C-635°C arasında %80'den yüksek Co çözünme verimleri elde edilirken, bu sıcaklık aralığından sonraki sıcaklıklarda verim düşme eğilimi göstermektedir. Süre açısından bir değerlendirme yapıldığında ise %80'den daha yüksek verimler 0,8 saat ile 2,70 saat kavurma süreleri arasında elde edilmekle birlikte, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 500°C'de dar bir aralıkta 1,6-2,5 saat arasında elde edilen yüksek verim, 550°C'de 1,0-2,7 saat aralığında, 600°C'de 0,8-2,4 saat süre aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 500°C'de 2,0 saat kavurma süresinde elde edilen %80'den büyük Co çözünme verimleri, 550°C'de 1,9 saatte, 600°C'de ise 1,6 saat kavurma sürelerinde elde edilmektedir.



Şekil 4.27 : Küre flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.

Zn çözünme verimleri açısından değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.27), sıcaklık değerinin 540°C olduğu noktaya kadar Zn çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte bu sıcaklıktan sonra çözünme veriminde düşme izlenmektedir. Kavurma süresi açısından bir değerlendirme yapıldığında 540°C'den yüksek kavurma sıcaklıklarında sürenin artışı ile çözünme veriminde düşüşler görülmektedir. 540°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında ise belli sürelere kadar olan verim artışı bu sürelerden sonra düşüş eğilimi göstermektedir. Örneğin 500°C'de 1,10-2,65 saat kavurma süreleri arasında maksimum (>%80) olan çözünme verimi 2,65 saatten sonra düşüşe geçmekte, 525°C'de 1,20-2,15 arasındaki maksimum verim, 2,15 saatten sonra düşmektedir. Bunun yanı sıra, 550°C sıcaklıkta 2,6 saat süresine kadar %70-%80 arası çözünme verimleri bu süreden sonra düşmekte, 615°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise Zn çözünme verimleri sürenin artması ile devamlı düşme eğiliminde olmaktadır. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere ortalama olarak, 500°C'de

1,9 saat kavurma süresinde elde edilen %80'den büyük Zn çözünme verimleri, 525^{o}C'de 1,55 saat kavurma süresinde elde edilmektedir



Şekil 4.28 : Küre flotasyon artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

Fe çözünme verimleri açısından bir değerlendirme yapıldığında ise (Şekil 4.28), Küre artık numunesinin sülfatlayıcı kavurma işlemi sonunda %17 gibi çok yüksek Fe çözünme verimleri, düşük sıcaklıklarda elde edilirken, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça Fe çözünme verimleri %0,5 değerlerinin altına inmektedir. Bunun yanında her sıcaklık için, kavurma süresinin artması Fe çözünme verimlerini düşürmektedir.

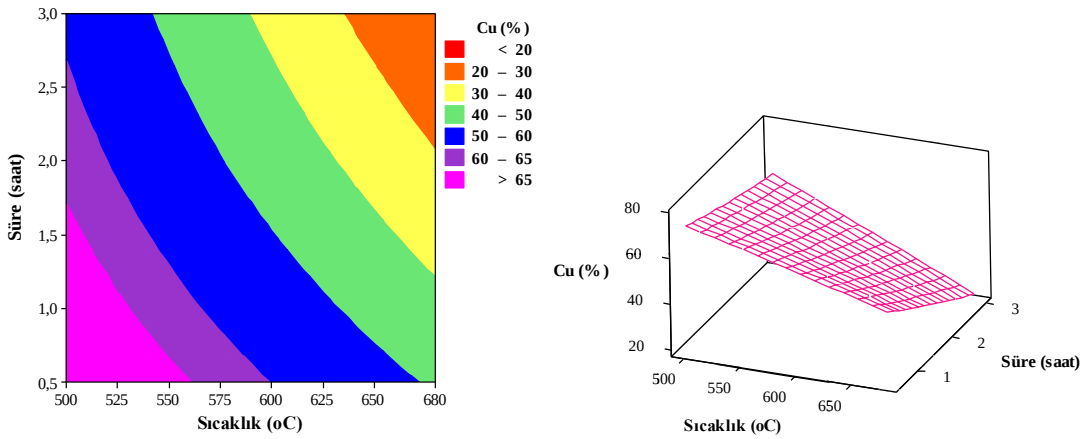
4.8 Lefke Artığı ile Gerçekleştirilen Deneyler

1974'lü yılların öncesinde, Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti-Lefke'de üretilen bakır cevherinin zenginleştirilmesi sonucunda elde edilen artık, aynı bölgede atık stoklarında depolanmış halde bulunmaktadır. Uzun yıllardan beri doğal ortamda stoklanmış bu numunelerin kavurma koşullarını belirlemek amacıyla farklı karakterde bir artık örneği olarak bu çalışmada kullanılmıştır. Pirit, kalkopirit kovelin, sülfat (jips, demir sülfat ve alunit gibi), silikatlar ve götit tipi demir oksitler ihtiva eden bu artık numunesi, %0,40 Cu, 283 ppm Co, %0,048 Zn ve %22,60 Fe içeriğine sahiptir. Metal çözünme verimleri açısından optimum kavurma süresi ve sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen metal çözünme verimleri Cu, Co, Zn ve Fe metalleri için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sıcaklık ve süre gibi kavurma koşullarının Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimleri üzerine etkisinin gösterildiği 3 boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.29, 4.30, 4.31 ve 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 : Lefke artık numunesi ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

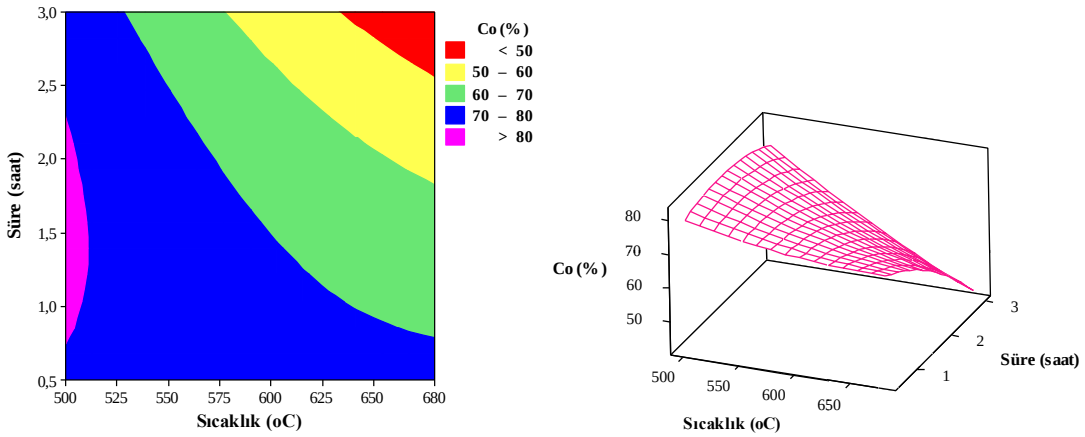
Sıcaklık	Süre	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	21,02	41,96	29,92	0,54
	2,5	21,15	53,58	30,30	0,50
	2	32,95	59,51	48,18	1,00
	1	44,83	68,87	50,10	2,48
	0,5	44,14	73,38	55,57	3,05
650 ºC	1	53,00	73,90	50,80	2,98
600 ºC	3	38,18	59,73	33,59	0,92
	2,5	40,82	62,27	35,07	1,17
	2	46,66	64,56	40,24	1,78
	1	55,93	74,00	51,51	4,77
	0,5	58,81	65,54	52,78	5,31
550 ºC	1	59,19	72,00	54,10	16,50
500 ºC	3	59,82	76,96	54,13	11,22
	2,5	60,70	78,42	56,21	13,03
	2	60,42	82,11	55,21	15,78
	1	69,81	81,00	59,55	21,23
	0,5	74,56	73,76	58,90	21,83



Şekil 4.29 : Lefke artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.

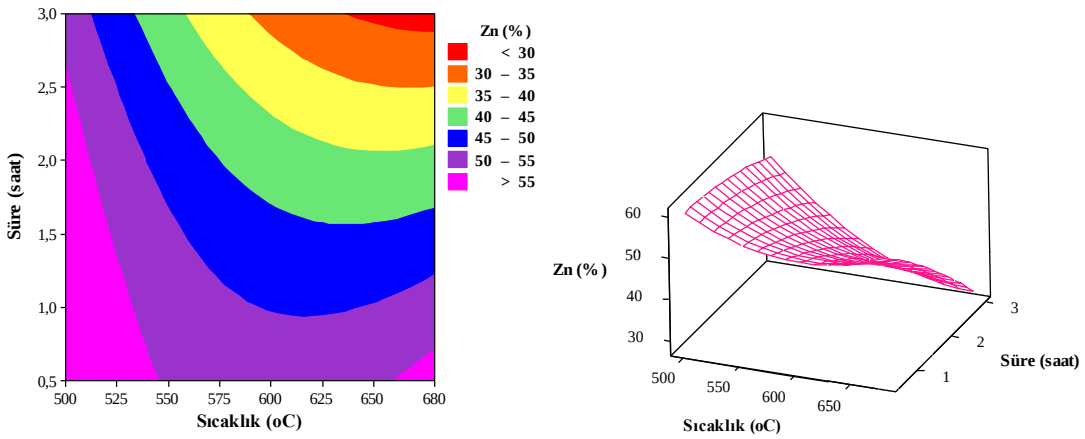
Farklı karakterde olan Lefke artık numunesinin, Cu çözünme verimlerinin sıcaklık ve süre gibi kavurma koşulları ile ilişkilerini özetleyen Şekil 4.29'dan izleneceği üzere, %65'den yüksek çözünme verimleri düşük kavurma sıcaklığı arasında (500^{o}C-560^{o}C) 1,75 saatten daha küçük kavurma sürelerinde elde edilmektedir. Kavurma sıcaklığı açısından bir değerlendirme yapılacak olursa, bu cevher numunesi ile yapılan sülfatlayıcı kavurma işlemi düşük sıcaklıklarda yüksek çözünme verimleri

verirken sıcaklığın artması, çözünme verimlerini düşürmektedir. Süre açısından bakıldığında ise 500°C-560°C sıcaklıkları arasında 0,5 ile 1,75 saat arasında maksimum çözünme verimleri elde edilmektedir. 1,75 saatten sonra çözünme verimleri düşmektedir. Kontur grafiği incelendiğinde, 500°C'de 1,75 saatten sonra Cu çözünme verimi düşerken, 525°C'de 1,15 saat, 550°C'de 0,65 saatten sonra verim düşüşleri görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklar dikkate alındığında (>560°C) kavurma süresinin artışı, Cu çözünme verimini düşürme eğiliminde olmaktadır.



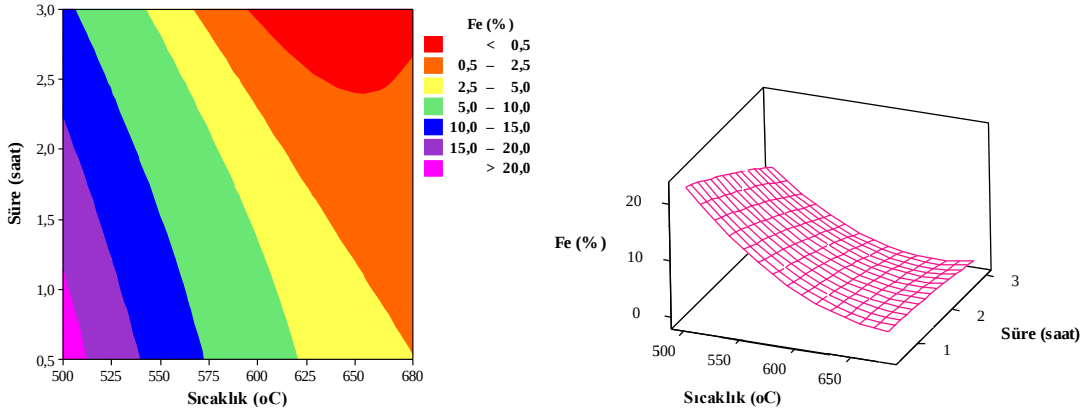
Şekil 4.30 : Lefke artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.

Co çözünme verimleri açısından değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.30), 0,75-2,25 saat aralığında ve 500°C-510°C dar bir sıcaklık aralığında maksimum Co çözünme verimine (>%80) ulaşılmaktadır. Sıcaklık değerinin 510°C'den itibaren artması ile birlikte çözünme veriminde bir düşüş ortaya çıkmaktadır. Kavurma süresi açısından bir değerlendirme yapıldığında 510°C'den yüksek kavurma sıcaklıklarında sürenin artışı ile çözünme veriminde düşüşler görülmektedir.



Şekil 4.31 : Lefke artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.

Zn çözünme verimlerinin sıcaklık ve süre gibi kavurma koşulları ile ilişkilerini özetleyen Şekil 4.31'den inceleneceği üzere, %55'den yüksek çözünme verimleri, 500°C-545°C sıcaklığı arasında ve 660°C-680°C sıcaklıkları arasında elde edilmektedir. Kavurma süresi açısından bakıldığında ise 500°C-545°C sıcaklıkları arasında 0,5 ile 2,6 saat arasında maksimum çözünme verimleri elde edilmektedir. 2,6 saatten sonra çözünme verimleri düşmektedir. Kontur grafiği incelendiğinde, 500°C'de 2,6 saatten sonra Zn çözünme verimi düşerken, 525°C'de 1,25 saatten sonra verim düşüşleri görülmektedir. Çözünme veriminin yüksek olduğu bölgelerden biri olan 660°C-680°C sıcaklık aralığında, çok kısa kavurma sürelerinde (<0,7 saat) yüksek verimler elde edilebilmektedir.



Şekil 4.32 : Lefke artığının kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

Fe çözünme verimlerinin süre, sıcaklık gibi değişkenlere bağlı değişiminin incelenmesi durumunda (Şekil 4.32), düşük sıcaklıklarda elde edilen %22 Fe çözünme verimleri, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça %0,5 değerlerinin altına inmektedir. Bunun yanında her sıcaklık için, kavurma süresinin artması Fe çözünme verimlerini düşürmektedir.

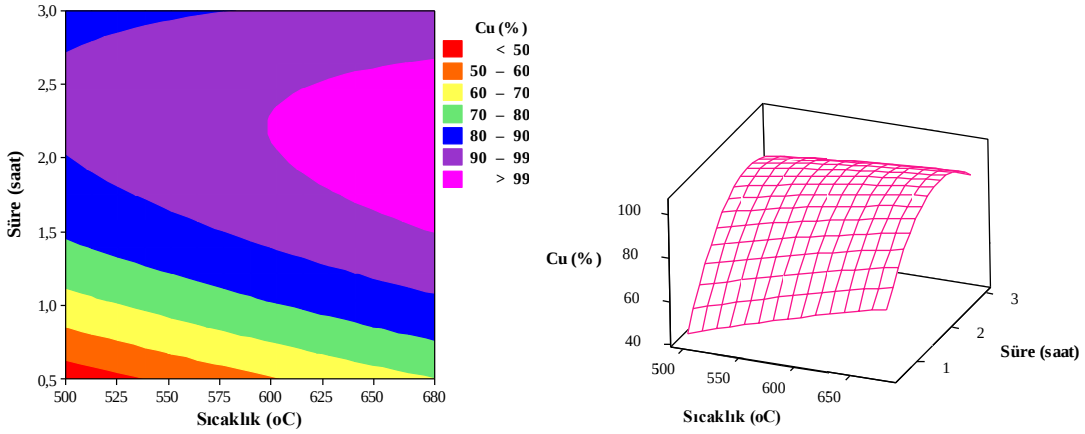
4.9 Murgul Kalkopirit Konsantresi ile Gerçekleştirilen Deneyler

Murgul Flotasyon tesisinden elde edilen kalkopirit konsantresi, deneysel çalışmalarda farklı yapıdaki bir başka numune olarak kullanılmıştır. Pirit ve kalkopirit minerallerini ihtiva eden bu numune %14,35 Cu, 114,5 ppm Co, %9,54 Zn ve %26,67 Fe içeriğine sahiptir. Metal çözünme verimleri açısından optimum kavurma süresi ve sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.9 : Artvin-Murgul flotasyon tesisi kalkopirit konsantresi ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

Sıcaklık	Süre	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	94,63	82,48	81,96	0,31
	2,5	99,21	97,37	98,45	0,38
	2	99,85	98,38	98,55	1,05
	1	89,89	89,35	74,21	2,59
	0,5	64,89	49,75	50,70	3,79
650 ºC	1	89,92	85,98	75,60	3,25
600 ºC	3	94,03	86,05	82,01	2,75
	2,5	99,11	97,03	82,62	3,48
	2	98,84	98,76	80,02	4,07
	1	79,76	79,56	66,86	6,01
	0,5	54,77	54,65	39,51	6,02
550 ºC	1	78,44	75,68	58,46	11,48
500 ºC	3	89,61	85,11	72,11	11,95
	2,5	94,61	94,18	65,23	12,25
	2	86,57	90,50	61,79	12,96
	1	65,79	73,99	49,51	13,04
	0,5	42,05	46,21	20,86	13,09

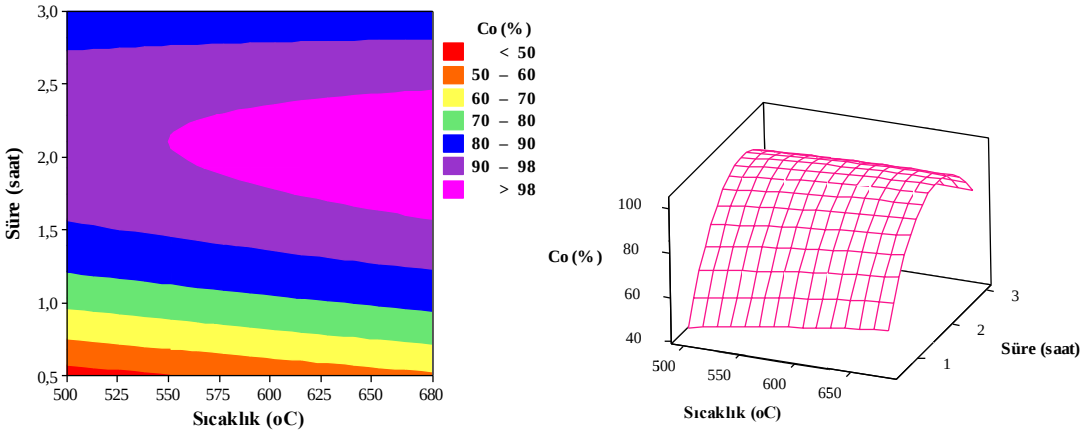
Gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen metal çözünme verimleri Cu, Co, Zn ve Fe metalleri için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sıcaklık ve süre gibi kavurma koşullarının Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimleri üzerine etkisinin gösterildiği 3 boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.33, 4.34, 4.35 ve 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.33 : Murgul kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.

Kalkopirit konsantrelerinden birini temsil eden Murgul flotasyon tesisi ürününün, Cu çözünme verimleri açısından değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.33),

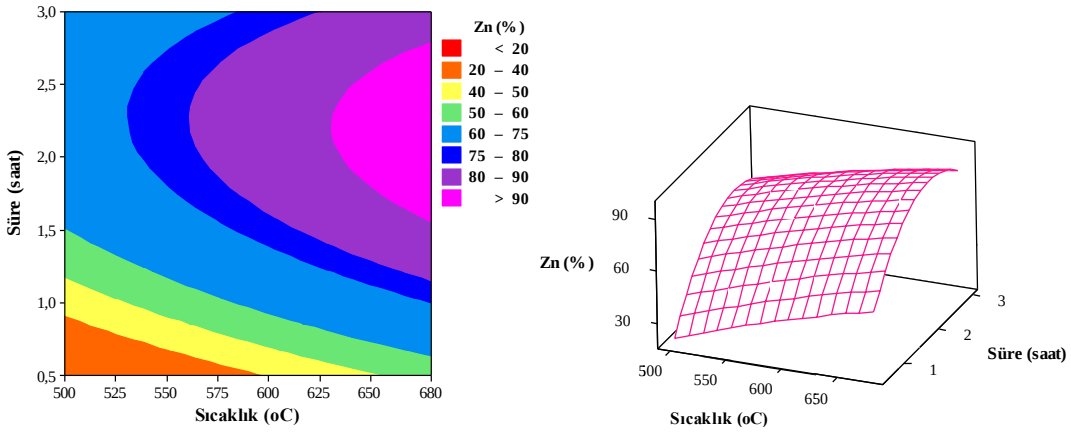
Sülfatlaşmanın ve buna bağlı olarak da Cu çözünme veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 600°C'den daha yüksek olan sıcaklıklardır. Bu sıcaklık değerlerinde, kavurma süresinin artması ile Cu çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte, belli sürelerden sonra bu artış düşme eğilimine geçmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %99'dan daha yüksek verimler 1,50-2,70 saat aralığında elde edilirken, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 625°C'de 1,8-2,5 saat arasında elde edilen yüksek verim, 650°C'de 1,6-2,6 saat, 680°C'de 1,5-2,7 saat aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 625°C'de 2,15 saat kavurma süresinde elde edilen %99'dan büyük Cu çözünme verimleri, 650°C'de 2,10 saat, 680°C'de 2,10 saat kavurma süresinde elde edilmektedir. Daha düşük kavurma sıcaklıklarında ise süreye bağlı daha düşük çözünme verimleri elde edilmekle birlikte sürenin artması ile artış görülmektedir.



Şekil 4.34 : Murgul kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.

Co çözünme verimleri açısından değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.34), Co çözünme veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 550°C'den daha yüksek olan sıcaklıklardır. Bu sıcaklık değerlerinde, kavurma süresinin artması ile Co çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte, belli sürelerden sonra bu artış düşme eğilimine geçmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %98'den daha yüksek verimler 1,55-2,45 saat aralığında elde edilirken, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 600°C'de 1,80-2,35 saat arasında elde edilen yüksek verim, 650°C'de 1,60-2,45 saat, 680°C'de 1,55-2,45 saat aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 600°C'de 2,10 saat kavurma süresinde elde edilen %98'den büyük Co çözünme verimleri, 650°C'de 2,05 saat, 680°C'de 1,95 saat kavurma süresinde elde edilmektedir. Daha düşük kavurma sıcaklıklarında ise

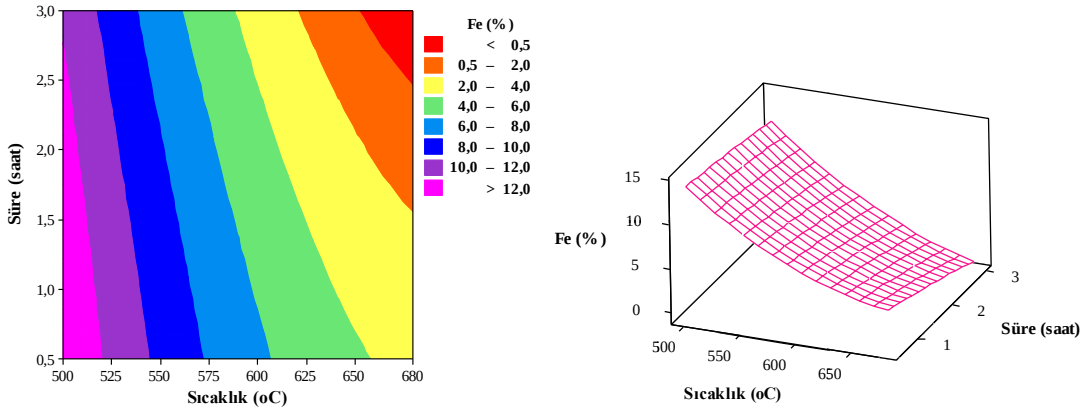
süreye bağlı daha düşük çözünme verimleri elde edilmekle birlikte sürenin artması ile artış görülmektedir.



Şekil 4.35 : Murgul kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.

Zn çözünme verimlerinin sıcaklık ve süre gibi kavurma koşulları ile ilişkilerini özetleyen Şekil 4.35 inceleneceği üzere, Zn çözünme veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 630^{o}C'den daha yüksek olan sıcaklıklardır. Bu sıcaklık değerlerinde, kavurma süresinin artması ile Zn çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte, belli sürelerden sonra bu artış düşme eğilimine geçmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %90'dan daha yüksek verimler 1,55-2,85 saat aralığında elde edilirken, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 650^{o}C'de 1,80-2,55 saat arasında elde edilen yüksek verim, 680^{o}C'de 1,55-2,85 saat aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 650^{o}C'de 2,20 saat kavurma süresinde elde edilen %90'dan büyük Zn çözünme verimleri, 680^{o}C'de 2,15 saat kavurma süresinde elde edilmektedir. Daha düşük kavurma sıcaklıklarında ise süreye bağlı daha düşük çözünme verimleri elde edilmekle birlikte sürenin artması ile artış görülmektedir.

Şekil 4.36'daki grafikler incelendiğinde demirin çözünme verimlerinin en düşük olduğu koşullar maksimum sıcaklık ve maksimum kavurma süreleridir. Bu da demirin yüksek sıcaklıklarda oksit haline dönüştüğünü göstermektedir. Düşük sıcaklıkta %13'lerde olan Fe çözünme verimi yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman %0,5'den küçük değerlere indirilebilmektedir.



Şekil 4.36 : Murgul kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

4.10 Küre Kalkopirit Konsantresi İle Gerçekleştirilen Deneyler

Deneysel çalışmalardaki bir diğer kalkopirit konsantresini temsil eden Küre flotasyon tesisinden elde edilen kalkopirit konsantresi, pirit, kalkopirit ve kuvars minerallerini ihtiva etmektedir. Ayrıca kimyasal açıdan, %16,52 Cu, 1220 ppm Co, %2,39 Zn ve %29,88 Fe içeriğine sahiptir. Metal çözünme verimleri açısından optimum kavurma süresi ve sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.10'da verilmektedir.

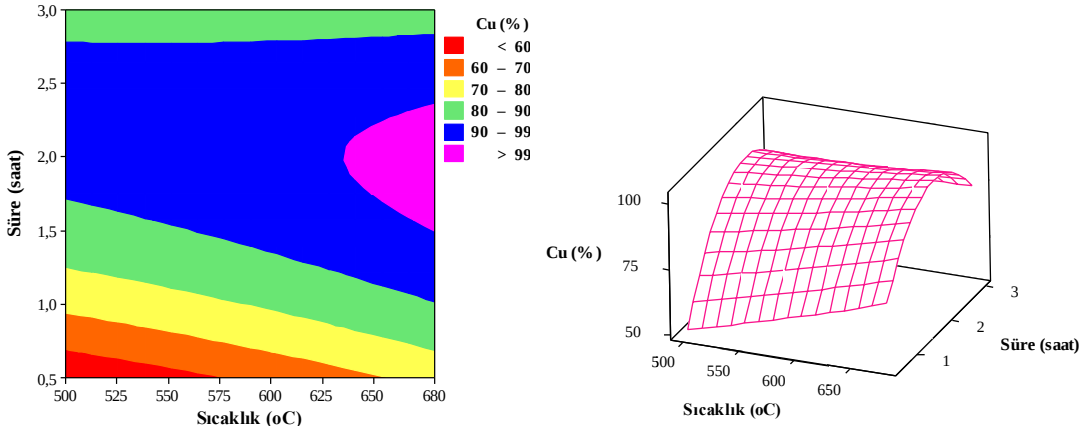
Gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen metal çözünme verimleri Cu, Co, Zn ve Fe metalleri için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sıcaklık ve süre gibi kavurma koşullarının Cu, Co, Zn ve Fe çözünme verimleri üzerine etkisinin gösterildiği 3 boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40'da verilmiştir.

Şekil 4.37'den Küre flotasyon tesisi ürünlerinden biri olan kalkopirit konsantresinin Cu çözünme verimi açısından değerlendirilmesi yapıldığında, sülfatlaşmanın ve buna bağlı olarak da Cu çözünme veriminin %99'dan yüksek olduğu, sıcaklık değeri 635^{o}C'den daha yüksek olan değerlerdir. Bu sıcaklık değerlerinde, kavurma süresinin artması ile Cu çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte, belli sürelerden sonra bu artış düşme eğilimine geçmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %99'dan daha yüksek verimler 1,50-2,30 saat aralığında elde edilirken, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 650^{o}C'de 1,75-2,2 saat arasında elde edilen yüksek verim, 680^{o}C'de 1,5-2,3 saat aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 650^{o}C'de 2,0 saat kavurma süresinde elde edilen %99'dan büyük Cu çözünme verimleri, 680^{o}C'de 1,9 saat kavurma süresinde

elde edilmektedir. Daha düşük kavurma sıcaklıklarında ise süreye bağlı daha düşük çözünme verimleri elde edilmekle birlikte sürenin artması ile artış görülmektedir.

Çizelge 4.10 : Kastamonu-Küre flotasyon tesisi kalkopirit konsantresi ile gerçekleştirilen kavurma+çözündürme deney sonuçları.

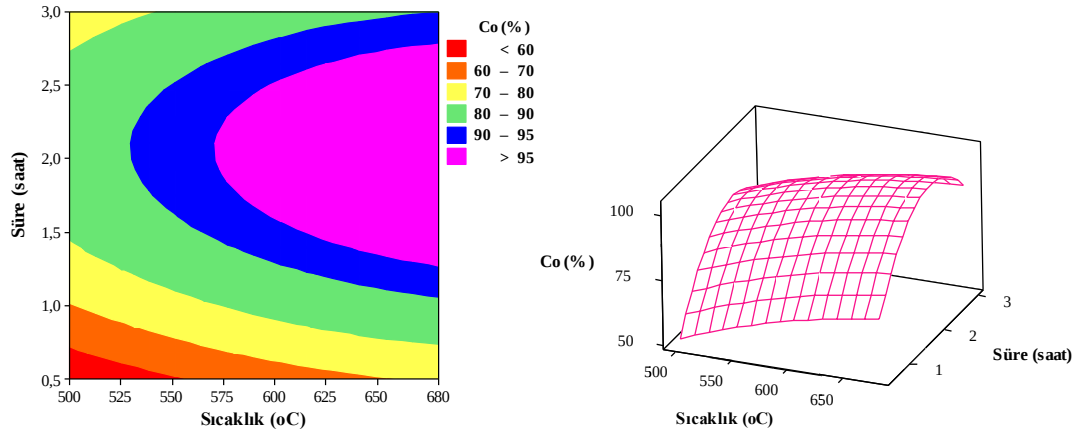
Sıcaklık	Süre, saat	Metal Çözünme Verimi, %			
		Cu	Co	Zn	Fe
680 ºC	3	83,02	91,16	63,27	0,10
	2,5	91,05	96,98	71,20	0,16
	2	99,53	99,77	85,28	0,57
	1	90,88	89,79	78,96	1,32
	0,5	71,2	71,30	64,60	4,13
650 ºC	1	89,12	89,60	80,12	2,98
600 ºC	3	92,03	87,97	69,96	1,36
	2,5	94,86	94,90	78,99	1,52
	2	94,22	99,03	78,58	1,81
	1	89,11	80,12	70,26	3,54
	0,5	60,24	60,87	40,82	5,39
550 ºC	1	78,36	77,50	64,70	9,29
500 ºC	3	89,49	79,74	78,91	9,66
	2,5	91,23	81,74	75,95	10,42
	2	90,01	80,25	73,65	12,33
	1	78,30	72,68	60,45	16,07
	0,5	50,27	54,17	40,40	17,01



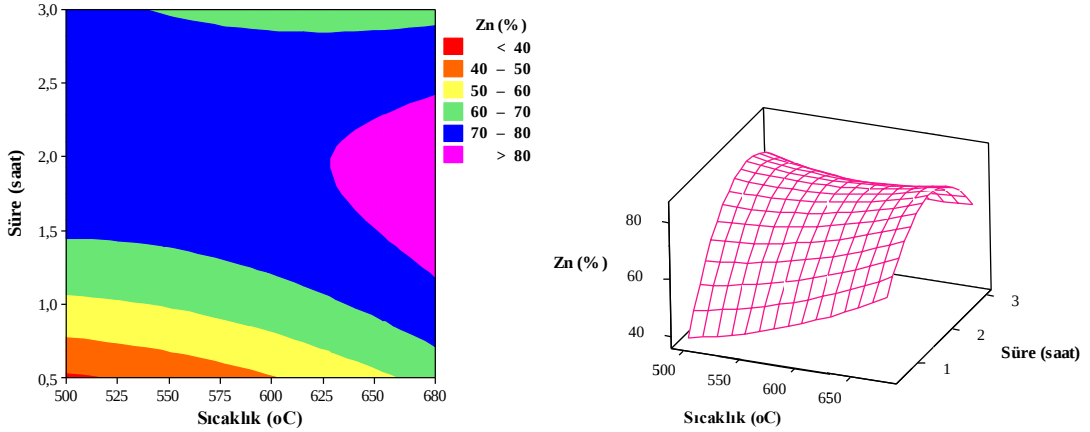
Şekil 4.37 : Küre kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Cu çözünme veriminin değişimi.

Co çözünme verimleri açısından değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.38), Co çözünme veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 570^{o}C'den daha yüksek olan sıcaklıklardır. Bu sıcaklık değerlerinde, kavurma süresinin artması ile Co çözünme

veriminde bir artış olmakla birlikte, belli sürelerden sonra bu artış düşme eğilimine geçmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %95'den daha yüksek verimler 1,3-2,8 saat aralığında elde edilirken, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 600°C'de 1,6-2,5 saat arasında elde edilen yüksek verim, 650°C'de 1,40-2,75 saat, 680°C'de 1,3-2,8 saat aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 600°C'de 2,10 saat kavurma süresinde elde edilen %99'dan büyük Co çözünme verimleri, 650°C'de 2,10 saat, 680°C'de 2,05 saat kavurma süresinde elde edilmektedir. Daha düşük kavurma sıcaklıklarında ise süreye bağlı daha düşük çözünme verimleri elde edilmekle birlikte sürenin artması ile artış görülmektedir.



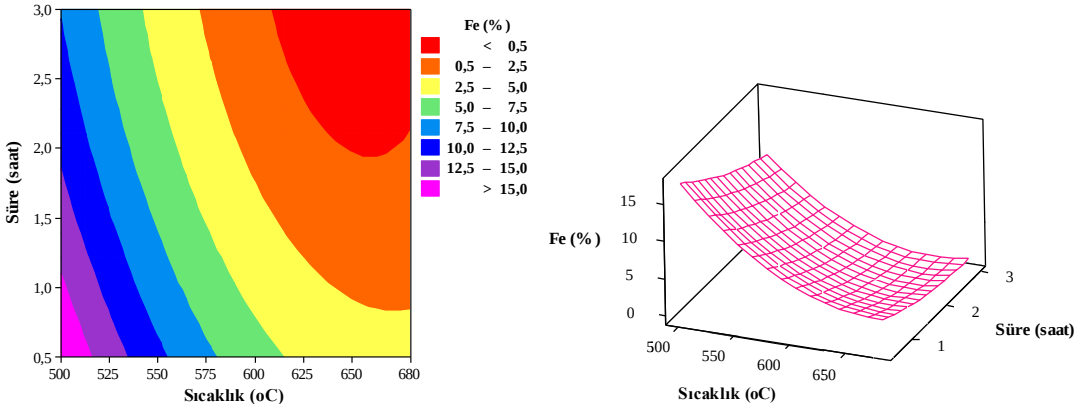
Şekil 4.38 : Küre kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Co çözünme veriminin değişimi.



Şekil 4.39 : Küre kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Zn çözünme veriminin değişimi.

Zn çözünme verimlerinin sıcaklık ve süre gibi kavurma koşulları ile ilişkilerini özetleyen Şekil 4.39'den görüleceği üzere, Zn çözünme veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 627°C'den daha yüksek olan sıcaklıklardır. Bu sıcaklık değerlerinde,

kavurma süresinin artması ile Zn çözünme veriminde bir artış olmakla birlikte, belli sürelerden sonra bu artış düşme eğilimine geçmektedir. Kontur eğrisinden görüldüğü üzere %80'den daha yüksek verimler 1,25-2,45 saat aralığında elde edilirken, bu süreler sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Örneğin, 650°C'de 1,50-2,25 saat arasında elde edilen yüksek verim, 680°C'de 1,25-2,45 saat aralığında elde edilmektedir. Bu değerlendirmeye göre ortalama olarak, 650°C'de 1,9 saat kavurma süresinde elde edilen %80'den büyük Zn çözünme verimleri, 680°C'de 1,65 saat kavurma süresinde elde edilmektedir. Daha düşük kavurma sıcaklıklarında ise süreye bağlı daha düşük çözünme verimleri elde edilmekle birlikte sürenin artması ile artış görülmektedir.



Şekil 4.40 : Küre kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak Fe çözünme veriminin değişimi.

Şekil 4.40'daki grafikler incelendiğinde demirin çözünme verimlerinin en düşük olduğu koşullar maksimum sıcaklık ve maksimum kavurma süreleridir. Bu da demirin yüksek sıcaklıklarda oksit haline dönüştüğünü göstermektedir. Düşük sıcaklıkta %17'lerde olan Fe çözünme verimi yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman %0,5'den küçük değerlere indirilebilmektedir.

4.11 Kavurma ve Çözündürme Deney Sonuçlarının Toplu Değerlendirilmesi

Farklı orijinli ve yapısal özelliğe sahip 10 adet deney numunesi ile yapılan kavurma-çözündürme deney sonuçları incelendiğinde, her numune için sülfatlaşmanın ve buna bağlı olarak da metal çözünme verimlerinin farklılık gösterdiği ortaya koyulmuştur. Yapılan kavurma-çözündürme deneylerinin sonucunda, her numune için elde edilen en yüksek Cu, Co ve Zn çözünme verimleri ve bu sonuçların elde edildiği optimum kavurma sıcaklığı ve süreleri Çizelge 4.11'de verilmektedir.

Yapılan bu genel değerlendirme sonucunda, farklı orijinli numunelerin kavurma işleminde sülfatlaşma ve buna bağlı olarak sülfatlaşma sonrası metal çözünme verimleri farklı kavurma sıcaklığı ve sürelerinde elde edilmektedir. Numunelerin farklı yapıda olmaları, onların bir ısıl işlem olan kavurma prosesinde farklı davranış göstermelerine neden olmaktadır. Örnek olarak maksimum sülfatlaşma ve maksimum metal çözünme verimi sağlayan sıcaklık kalkopirit konsantreleri için yüksek sıcaklıklarda (680^{o}C) elde edilirken, artık karakterli ve düşük metal içerikli numunelerde elde edilen maksimum verimler, düşük sıcaklıklarda (500^{o}C) elde edilmektedir. Bunun yanı sıra farklı bölgelerden temin edilen tüvenan karakterli numuneler için elde edilen en optimal kavurma sıcaklığı ise Gümüştaş ve Murgul cevheri için 600^{o}C, küre cevheri için ise 550^{o}C olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.11 : Kavurma-çözündürme deneylerinin optimum şartları ve sonuçları.

Numune	Cu Çözünme Verimi	Co Çözünme Verimi	Zn Çözünme Verimi
Murgul Tüvenan (No:1)	%92,13 600^{o}C 2 saat	%83,84 600^{o}C 2 saat	%80,44 680^{o}C 2 saat
Küre Tüvenan (No:2)	%94,73 550^{o}C 2 saat	%81,04 600^{o}C 2 saat	%60,83 680^{o}C 2 saat
Gümüştaş Tüvenan (No:3)	%96,50 600^{o}C 2saat	%44,99 550^{o}C 2,5 saat	%80,38 550^{o}C 3 saat
Küre Pirit Konsantresi (No:4)	%84,82 550^{o}C 1 saat	%91,20 600^{o}C 2 saat	%60,44 550^{o}C 3saat
Divriği-Tesis Artığı (No:5)	%75,96 550^{o}C 2 saat	%64,29 550^{o}C 2 saat	%99,04 680^{o}C 2 saat
Murgul Flotasyon Artığı (No:6)	%85,43 500^{o}C 2,5 saat	%71,86 500^{o}C 2,5 saat	%75,84 500^{o}C 3 saat
Küre Flotasyon Artığı (No:7)	%82,67 500^{o}C 0,5 saat	%84,93 600^{o}C 1 saat	%86,58 500^{o}C 1 saat
Lefke Artık Numunesi (No:8)	%74,56 500^{o}C 0,5 saat	%82,11 500^{o}C 2 saat	%59,55 500^{o}C 1 saat
Murgul Kalkopirit Konsantresi (No:9)	%99,85 680^{o}C 2 saat	%98,38 680^{o}C 2 saat	%98,55 680^{o}C 2 saat
Küre Kalkopirit Konsantresi (No:10)	%99,53 680^{o}C 2 saat	%99,77 680^{o}C 2 saat	%85,28 680^{o}C 2 saat

5. KAVURMA VE ÇÖZÜNDÜRME DENEYİ SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Yapılan kavurma ve çözündürme deneyleri, yüksek sülfatlaşma ve buna bağlı olarak da yüksek metal çözünme verimlerini veren kavurma şartları, farklı yapıdaki hammaddeler için değişiklik göstermektedir. 10 farklı karakterde numune kullanılarak yapılan bu deneyler sonucunda elde edilen bu sonuçların açıklanabilmesi amacıyla, numunelerin ısıl analizleri yapılarak, ısıl açıdan bir değerlendirme yapılmıştır. Bunun ardından, farklı yapıdaki bu hammaddelerin, farklı sıcaklıklarda yapılan kavurma işlemleri sonucunda, mineral yapısında meydana gelen değişimleri ortaya koymak amacıyla da mineralojik açıdan bir değerlendirme yapılarak sonuçların irdelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalara esas olan numunelerde, Co ve Zn içeriklerinin daha düşük değerlerde olması, bu numunelerin ağırlıklı olarak Cu metali içermesinden dolayı kavurma deneyleri ve sonuçlarının açıklanması amacıyla gerçekleştirilen ısıl analizler ve mineralojik değerlendirmeler bakırın sülfatlaşması açısından değerlendirilmiştir.

5.1 Sonuçların Isıl Açıdan İrdelenmesi

10 adet farklı yapı ve karakterdeki, sülfürlü metal içeren numunelerin sülfatlaştırıcı kavurma işleminde davranışlarını ortaya koyabilmek amacıyla, bu numunelere ait ısıl analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla numuneler üzerinde SII EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazı ile 800^{o}C sıcaklığına kadar 10^{o}C/dakika ısıtma hızında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DTA, TG ve DTG eğrileri yorumlanarak her numune için, oluşan tepkimeler ve bu tepkimelerin oluştuğu sıcaklık bölgeleri ortaya koyulmuştur.

Özellikle kalkopirit cevheri için yapılan bir kavurma işleminde, sıcaklığın değişimi ile mineralin sülfürlü yapıdan sülfatlı yapıya geçiş süreci ve sonraki oluşan

reaksiyonlar aşağıda verilmektedir (Shah ve Khalafalla, 1970, Addemir, 1977, Sargsyan ve Hovhanniyan, 2010).

$$2CuFeS_2 + O_2(g) \rightarrow Cu_2S + 2FeS + SO_2(g) \quad \textbf{(5.1)}$$

$$2\ FeS_2 + O_2(g) \rightarrow 2FeS + 2SO_2(g) \quad \textbf{(5.2)}$$

$$FeS + 2O_2(g) \rightarrow 2FeSO_4 \quad \textbf{(5.3)}$$

$$2FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2(g) + SO_3(g) \quad \textbf{(5.4)}$$

$$Cu_2S + SO_2(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CuSO_4 \quad \textbf{(5.5)}$$

$$2Cu_2S + SO_2(g) \rightarrow 2CuO.CuSO_4 \quad \textbf{(5.6)}$$

$$CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_3(g) \quad \textbf{(5.7)}$$

$$FeSO_4 + Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 + SO_3(g) \quad \textbf{(5.8)}$$

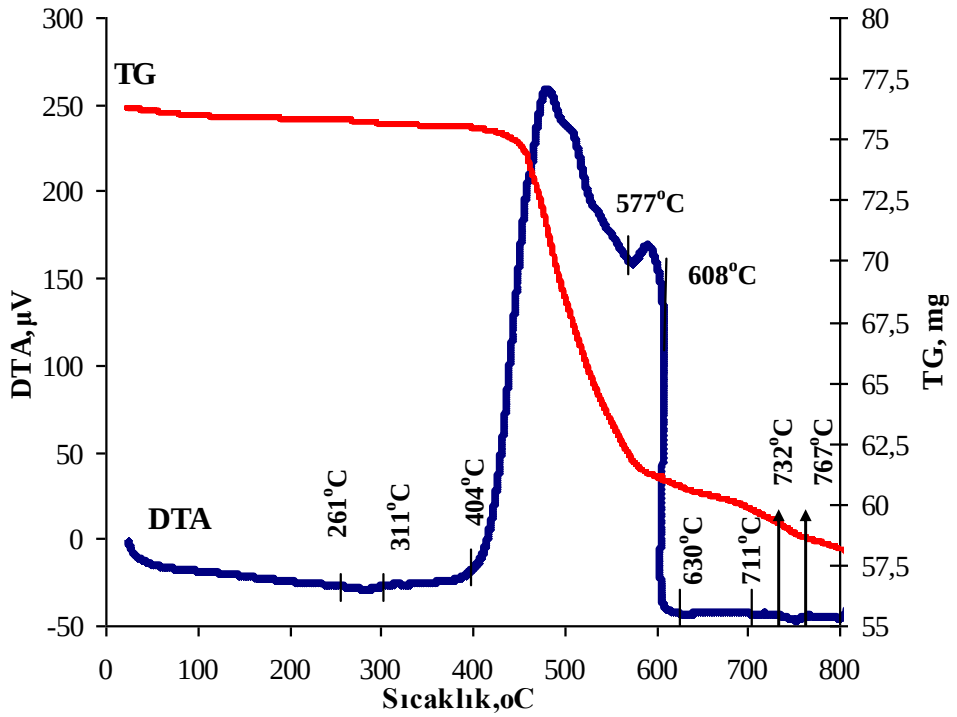
$$CuO + Fe_2O_3 \rightarrow CuFe_2O_4 \quad \textbf{(5.9)}$$

DTA, TG ve DTG eğrilerinde görülen endotermik veya exotermik pikler, kütle değişimleri hangi reaksiyonların hangi sıcaklık aralığında meydana geldiğini ifade edebilmektedir (Okunev ve Popovkina, 1959, Strbac ve diğ., 2006, Sargsyan ve Hovhanniyan, 2010).

5.1.1 Murgul tüvenan cevherinin ısıl analizi

Deneysel çalışmalarda, tüvenan cevher örneğini temsil eden Murgul numunesinin ısıl analizinin yapılması amacıyla gerçekleştirilen Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.1'de, DTG eğrisi ise Şekil 5.2'de verilmiştir.

Şekil 5.1'deki DTA eğrisindeki düşük sıcaklık aralığında (261^oC-311^oC) görülen küçük exotermik pik metal sülfürlerin yüzey oksidasyonuna **(5.1)** işaret etmektedir. TG eğrisinde bu sıcaklık aralığında belirgin bir kütle değişimi gözlenmemektedir.



Şekil 5.1 : Murgul tüvenan cevher numunesine ait TG ve DTA eğrileri.

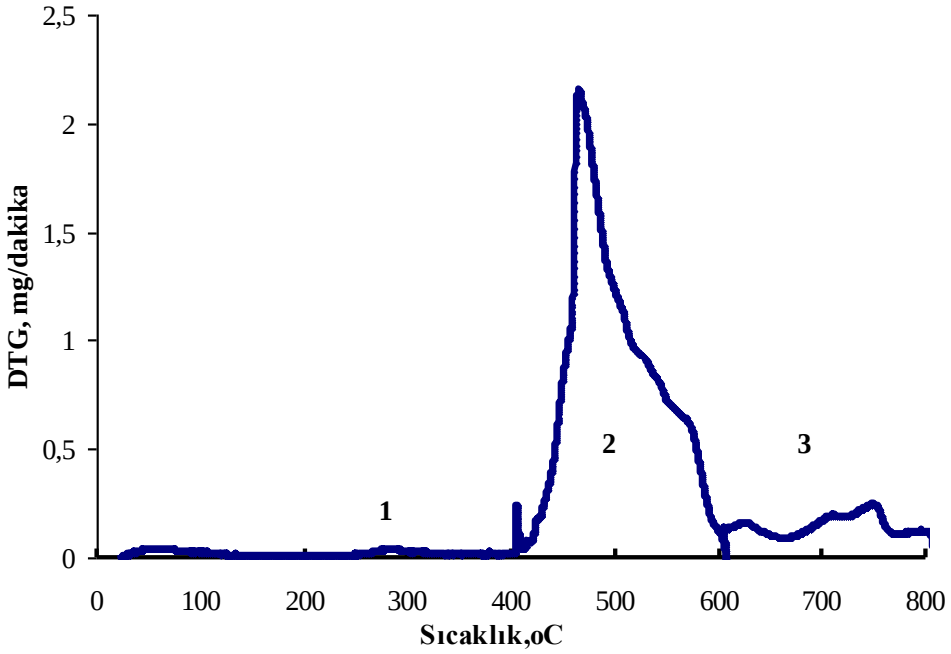
Bunu takip eden sıcaklıklarda en büyük exotermik pik 404°C-577°C arasında görülmekte olup maksimum etki 481°C sıcaklığındadır. Bu sıcaklık aralığında %17,7 oranında bir kütle kaybı maksimum düzeydedir. Bu bölgede, piritlerin bozunması **(5.2)**, demir sülfatların **(5.3)** ve hematitin (Fe_2O_3) oluşumu **(5.4)** gerçekleşmektedir.

Sıcaklığın 577°C'den itibaren yükselmesi ile TG ve DTG eğrisinden de görüleceğe üzere, kütle değişim hızı düşüş eğilimine geçmektedir. Ayrıca DTA eğrisinde görülen, 577°C - 608°C sıcaklığı aralığındaki exotermik pik bakır sülfat ve bakır oksi (bazik) sülfat oluşum **(5.5 - 5.6)** reaksiyonlarını ifade etmektedir.

Numunenin bileşiminde renkli metaller olarak adlandırılan (Cu, Co ve Zn) metal sülfürlerin miktarı oldukça az olduğundan meydana gelen metal sülfat bileşikleri de çok baskın değildir. 630°C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça bu metal sülfatların ve demir sülfatların parçalanma reaksiyonları **(5.7-5.8)** gerçekleşmektedir. Bunlar DTA eğrisinde iki küçük endotermik reaksiyon pik ile (630°C-711°C) ve (738°C - 767°C) sıcaklık aralığında görülmektedir.

Şekil 5.2'deki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere; 261°C-311°C arasında 1. reaksiyon bölgesi, 404°C'den 608°C ye kadar geniş 2. reaksiyon bölgesi ve bu sıcaklıktan sonraki 3. bir reaksiyon bölgesi Murgul tüvenan cevherinin ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. 1.bölgede metal sülfürlerin oksidasyonu gerçekleşirken,

2. bölgede piritin bozunması, metal (bakır-demir) sülfatların ve hematit oluşum reaksiyonları, 3. bölgede ise bakır parçalanması gerçekleşmektedir.



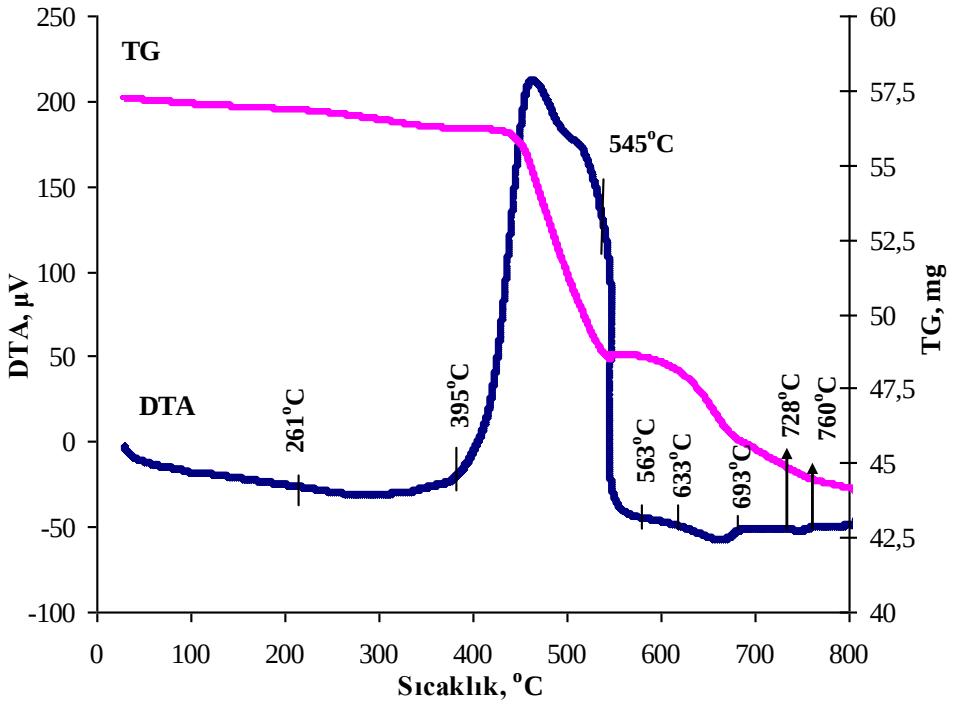
Şekil 5.2 : Murgul tüvenan cevher numunesine ait DTG eğrisi.

5.1.2 Küre tüvenan cevherinin ısıl analizi

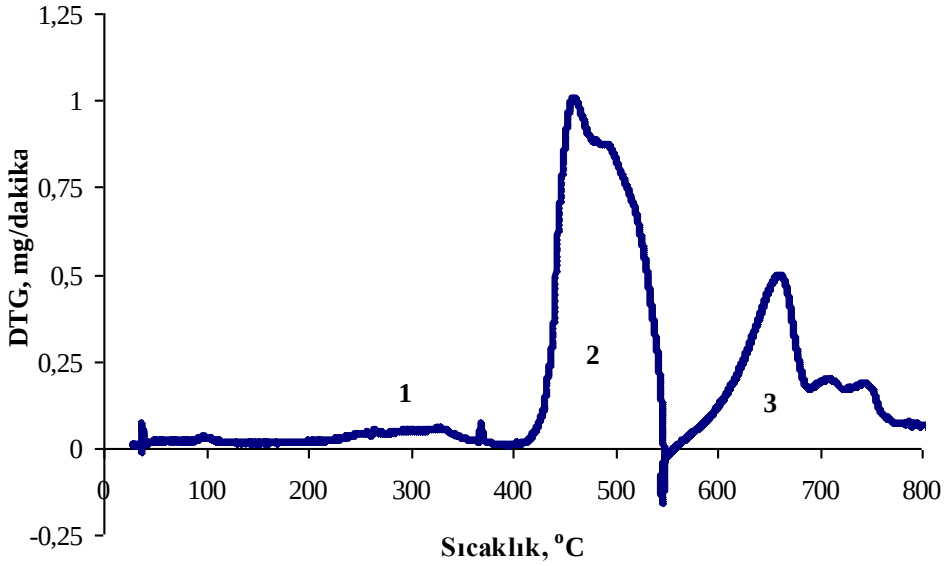
Türkiye'nin önemli bakır cevherlerinden biri olan Küre bölgesi cevher numunesinin ısıl analizinin yapılması amacıyla gerçekleştirilen Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.3'de, DTG eğrisi ise Şekil 5.4'de verilmiştir.

Küre bölgesi sülfürlü bakır cevherini temsil eden 2 no'lu numunenin ısıl analizi yapıldığında (Şekil 5.3 ve Şekil 5.4), 207^{o}C-395^{o}C sıcaklıkları arasında metal sülfürlerin oksidasyon reaksiyonu **(5.1)** gerçekleşmektedir. Bu exotermik reaksiyon piki DTA eğrisinden (Şekil 5.3) net bir şekilde tespit edilememekle birlikte, DTG eğrisinde görülebilmektedir. Ayrıca Şekil 5.3'deki TG eğrisi incelendiğinde bu sıcaklık aralığında bir kütle değişimi olmamaktadır.

DTA eğrisinden görüldüğü üzere en büyük exotermik reaksiyon piki 395^{o}C-545^{o}C sıcaklık aralığında (maksimum etki: 464^{o}C) görülmektedir. Ayrıca en büyük kütle azalmasının %13,5 oranı ile bu sıcaklık aralığında gerçekleştiği TG eğrisinden görülebilmektedir. Bu süreçte piritin bozunması **(5.2)** demir sülfat oluşumu **(5.3)** ve hematit oluşum **(5.4)** reaksiyonları gerçekleşmektedir.



Şekil 5.3 : Küre tüvenan cevher numunesine ait TG ve DTA eğrileri.



Şekil 5.4 : Küre tüvenan cevher numunesine ait DTG eğrisi.

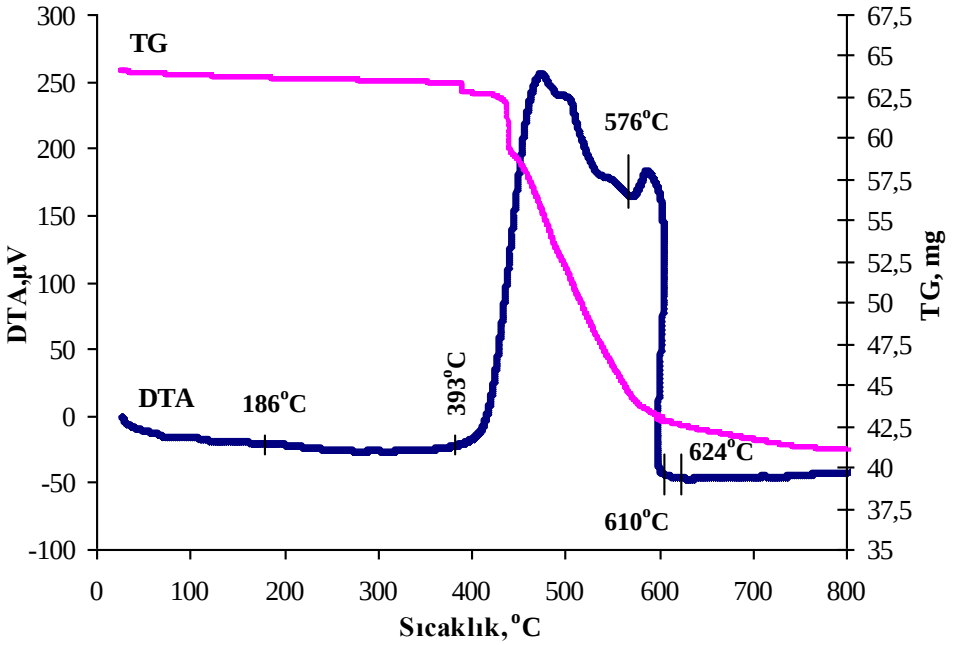
545°C'den sonraki sıcaklıklarda kütle artış hızı belirgin bir şekilde düşmekte, hatta hafif bir kütle artışı TG eğrisinden görülmektedir. 545°C-563°C sıcaklığı arasında gözlenen bu durum bakır ve bakır oksi (bazik) sülfatların oluşumuna **(5.5 - 5.6)** işaret etmektedir.

DTA eğrisinde 633°C-693°C arasında belirgin bir endotermik reaksiyon piki bakır sülfatların parçalanmasını **(5.7)**, 728°C-760°C arasında görülen diğer bir endotermik pik ise demir sülfatların parçalanarak manyetite dönüşmesini **(5.8)** ifade etmektedir.

Şekil 5.4'deki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere 207°C-395°C arasında bir reaksiyon bölgesi, 395°C'den 563°C ye kadar geniş bir 2.reaksiyon bölgesi ve 563°C'den sonraki 3. bir reaksiyon bölgesi Küre tüvenan cevherinin ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. 1.bölgede metal sülfürlerin oksidasyonu, 2.bölgede piritin bozunması, metal (bakır-demir) sülfatların ve hematitin oluşması gerçekleşirken, 3. bölgede ise bakır sülfatların parçalanması gerçekleşmektedir.

5.1.3 Gümüştaş tüvenan cevherinin ısıl analizi

Tüvenan cevherlerden üçüncüsü olan Gümüşhane bölgesi Gümüştaş cevher numunesinin ısıl analizinin yapılması amacıyla gerçekleştirilen Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.5'de, DTG eğrisi ise Şekil 5.6'da verilmiştir.

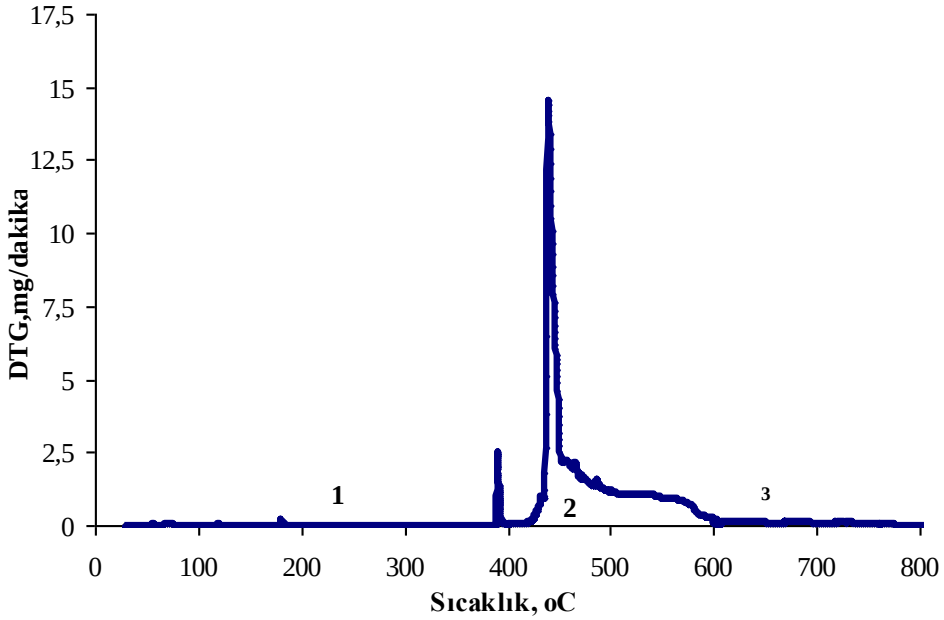


Şekil 5.5 : Gümüştaş tüvenan cevher numunesine ait TG ve DTA eğrileri.

3 nolu Gümüştaş cevherinin ısıl analizi yapıldığında, 186°C-393°C sıcaklık aralığında, TG eğrisinden görüldüğü üzere bir kütle değişi olmamakla birlikte bu süreçte sülfürlü metallerin oksidasyonu **(5.1)** gerçekleşmektedir. Şekil 5.5'deki DTA eğrisinden görüldüğü üzere, en belirgin exotermik reaksiyon pik 413°C-576°C

aralığında (maksimum etki: 478^{o}C) görülmektedir. %30.1 oranında bir kütle azalmasının gerçekleştiği bu sıcaklık bölgesinde piritin bozunması **(5.2)**, demir sülfat **(5.3)** ve hematit **(5.4)** oluşum reaksiyonları gerçekleşmektedir.

Sıcaklığın daha da artması ile kütle değişiminin sabitlendiği sıcaklık aralığı 576^{o}C-610^{o}C'de bakır sülfatların oluşumu **(5.5)(5.6)** gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde bu sıcaklık aralığındaki exotermik reaksiyon piki bunu ayrıca ortaya koymaktadır. Şekil 5.6'da DTG eğrisi incelendiğinde, 624^{o}C'den sonra bakır sülfatların parçalanma reaksiyonu **(5.7)** ve manyetit oluşum reaksiyonu **(5.8)** meydana gelmektedir.

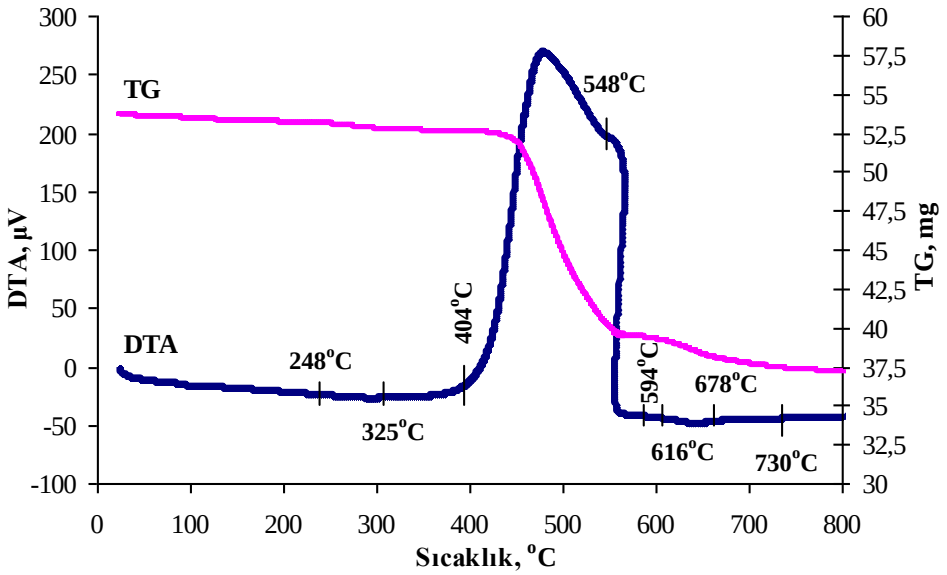


Şekil 5.6 : Gümüştaş tüvenan cevher numunesine ait DTG eğrisi.

Şekil 5.6'daki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere, 393^{o}C'ye kadar birinci bölge, 413^{o}C'den 610^{o}C ye kadar geniş bir reaksiyon bölgesi ve 604^{o}C'den sonraki 3. bir reaksiyon bölgesi Gümüştaş tüvenan cevherinin ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. 1.Bölgede metal sülfürlerin oksidasyonu, 2.bölgede piritin bozunması, demir sülfatların, hematitin ve bakır sülfatların oluşumu gerçekleşirken, 3. bölgede bakır sülfatların parçalanması gerçekleşmektedir.

5.1.4 Küre pirit konsantresinin ısıl analizi

Bir zenginleştirme tesisi ürünü olan Küre flotasyon tesisi pirit konsantresinin Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.7'de, DTG eğrisi ise Şekil 5.8'de verilmiştir.



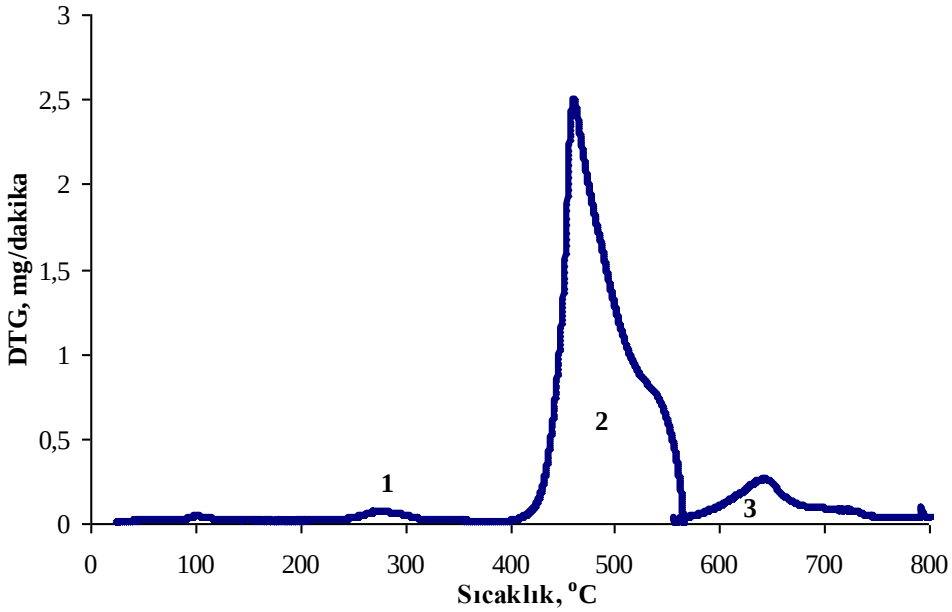
Şekil 5.7 : Küre pirit konsantre numunesine ait TG ve DTA eğrileri.

Flotasyon yöntemi ile Küre bakır cevherinden elde edilen pirit konsantresi için ısıl analiz yapıldığında, Düşük sıcaklıklarda (248°C-325°C) Şekil 5.7'deki TG eğrisinden görüldüğü üzere belirgin bir kütle değişimi görülmemektedir. Şekil 5.8'de daha net gözüken exotermik pik bu sıcaklık bölgesinde, sülfürlü metal yüzeylerinin yüzey oksidasyonunun **(5.1)** gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 5.7'deki DTA eğrisi incelendiğinde, numuneye ait en büyük pik, 404°C-548°C bölgesinde görülmekte, maksimum etki ise 484°C sıcaklığında olmaktadır. TG eğrisinde aynı bölgedeki durum incelenirse, kütle azalmasının maksimum olduğu %24,4 değeri hesaplanmaktadır. Bu veriler ışığında, piritin bozunması **(5.2)**, demir sülfatların oluşması **(5.3)** ve hematit oluşumu **(5.4)** gibi reaksiyonların bu sıcaklık aralığında vukuu bulduğu söylenebilmektedir.

Şekil 5.7'deki TG eğrisinden görüldüğü üzere, 565°C'den 594°C sıcaklıkları arasında çok hafif bir kütle artışı söz konusu olmaktadır. Bu artış bu sıcaklık bölgesinde bakır sülfatların **(5.5)** ve bakır oksi sülfatların **(5.6)** oluşumuna işaret etmektedir.

Sıcaklığın artması ile birlikte, DTA eğrisinden görüldüğü üzere endotermik reaksiyon pikleri ortaya çıkmaktadır. Bunlardan birincisi oluşan bakır sülfatların parçalandığı **(5.7)** 616°C-678°C sıcaklık aralığıdır. İkincisi ise 730°C'den sonra manyetit oluşumunu **(5.8)** ifade etmektedir.



Şekil 5.8 : Küre pirit konsantre numunesine ait DTG eğrisi.

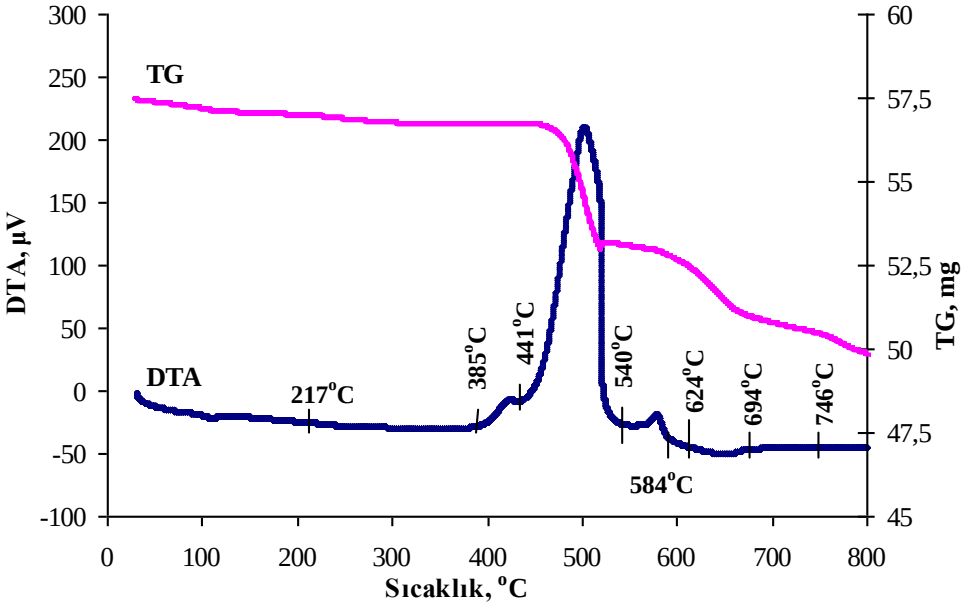
Şekil 5.8'deki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere; 248°C-325°C arasında birinci reaksiyon bölgesi, 403°C'den 570°C ye kadar geniş bir ikinci reaksiyon bölgesi ve 570°C'den sonraki üçüncü bir reaksiyon bölgesi ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. Genel olarak, 1.bölgede metal sülfürlerin oksidasyonu, 2.bölgede piritin bozunması, metal sülfatların (demir, bakır) ve hematitin oluşumu gerçekleşirken, 3. bölgede ise bakır sülfatların parçalanması gerçekleşmektedir.

5.1.5 Divriği tesis artığının ısıl analizi

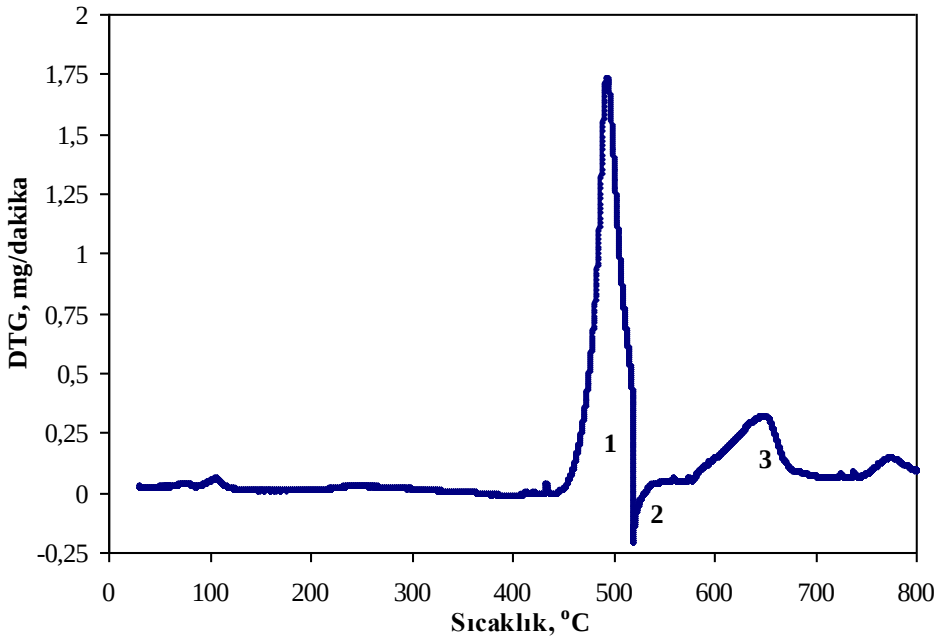
Bir demir zenginleştirme tesisi ürünü olarak deneysel çalışmalarda kullanılan Divriği tesis artığının Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.9'da, DTG eğrisi ise Şekil 5.10'da verilmiştir.

Metal sülfürler içeren artık karakterli numunelerden biri olan 5 nolu Divriği tesis artığı numunesi üzerinde yapılan ısıl analizler sonucunda; Şekil 5.9'da görülen TG eğrisinden, 217°C-385°C arasında belirgin bir kütle değişiminin olmadığı, bu bölgede sadece metal sülfürlerin oksidasyonunun **(5.1)** gerçekleştiği görülmektedir. Aynı şekildeki DTA eğrisi incelendiğinde, 385°C-441°C arasında küçük bir exotermik reaksiyon piki ile 441°C-540°C sıcaklıkları arasında en büyük exotermik reaksiyon piki görülmektedir. Bu bölgelerde, metal sülfürlerin iç tabaka oksidasyonu **(5.1)**, piritin bozunması **(5.2)**, demir sülfatların **(5.3)** ve hematitin oluşum **(5.4)**

reaksiyonları oluşmaktadır. Ayrıca TG eğrisinden 441°C-521°C arasındaki kütle değişimi incelenirse, maksimum kütle kaybının (%6,3) bu sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Sıcaklığın artması ile kütle azalışı düşmekte, 540°C'den sonra ise hafif bir kütle artışı meydana gelmektedir.



Şekil 5.9 : Divriği tesis artığı numunesine ait TG ve DTA eğrileri.



Şekil 5.10 : Divriği tesis artığı numunesine ait DTG eğrisi.

Şekil 5.9'deki DTA eğrisinden görüleceği üzere, 540°C-584°C arasındaki exotermik pik bakır sülfatların **(5.5)** ve bakır oksi (bazik) sülfatların **(5.6)** oluşumunu ortaya

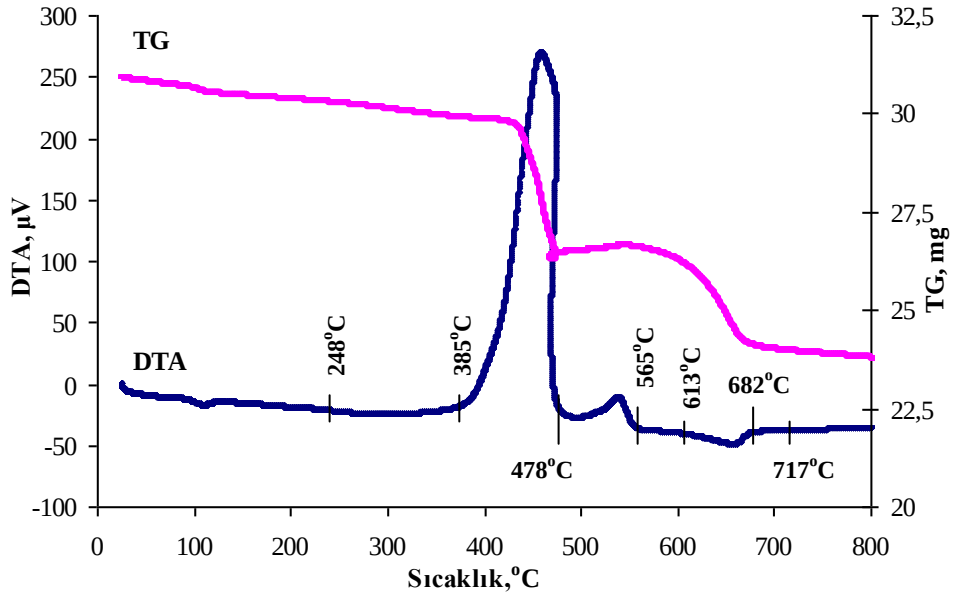
koymaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise meydana gelen endotermik pik (624^{o}C-694^{o}C) metal sülfatların parçalanmasını **(5.7)** ifade ederken, >746^{o}C dereceden yüksek sıcaklıklarda ise manyetit oluşumu **(5.8)** gerçekleşmektedir.

Şekil 5.10'deki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere 0^{o}C-800^{o}C arasında, 441^{o}C'den 540^{o}C ye kadar geniş 1. reaksiyon bölgesi ve 540^{o}C-584^{o}C sıcaklıkları arasında 2. reaksiyon bölgesi ile 584^{o}C'den sonraki 3. bir reaksiyon bölgesi ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. Genel olarak, 1.bölgede metal sülfürlerin oksidasyonu, piritin bozunması, demir sülfatların ve hematitin oluşumu gerçekleşirken, 2. bölgede bakır sülfatların oluşumu, 3. bölgede ise bakır sülfatların parçalanması ve manyetit oluşumu gerçekleşmektedir.

5.1.6 Murgul flotasyon tesis artığının ısıl analizi

Artık karakterli bir numune olarak deneysel çalışmalarda kullanılan Murgul flotasyon tesisi artığının Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.11'de, DTG eğrisi ise Şekil 5.12'de verilmiştir.

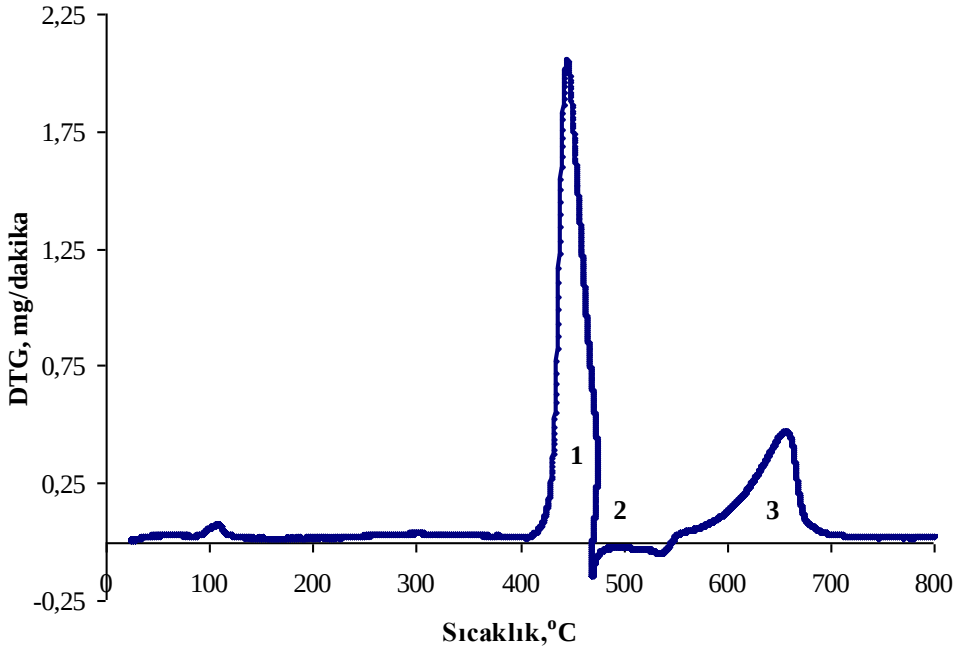
Murgul flotasyon tesisi ürünlerinden biri olan artık numunesinin ısıl analiz sonuçlarının verildiği Şekil 5.11'deki TG eğrisinden görüldüğü üzere; çok fazla bir kütle artışının da olmadığı 248^{o}C-385^{o}C sıcaklıkları arasında metal sülfürlerin oksidasyonu **(5.1)** gerçekleşmektedir.



Şekil 5.11 : Murgul flotasyon tesisi artığı numunesine ait TG ve DTA eğrileri.

Şekil 5.11'deki DTA eğrisi incelendiğinde, en belirgin exotermik pikin 385°C-478°C arasında olduğu görülmektedir. TG eğrisi incelenirse, %11,6 oranı ile en büyük kütle kaybının olduğu sıcaklık aralığı bu bölgedir. Bu sıcaklık aralığında, piritin bozunması **(5.2)**, demir sülfatların **(5.3)** ve hematitin **(5.4)** oluşumları gerçekleşmektedir. 478°C sıcaklığından sonra bir kütle artışı başlamaktadır. Bu kütle artışının olduğu 478°C-565°C sıcaklıkları arasında bakır sülfat **(5.5)** ve bakır oksi (bazik) sülfatların **(5.6)** oluşması muhtemeldir.

613°C-682°C sıcaklık aralığında DTA eğrisinde görülen endotermik pik, metal sülfatların parçalanmasıyla bakır oksit oluşumunu **(5.7)** işaret etmektedir. Sıcaklığın artması ile (>717°C) manyetit oluşumu **(5.8)** gerçekleşecektir.

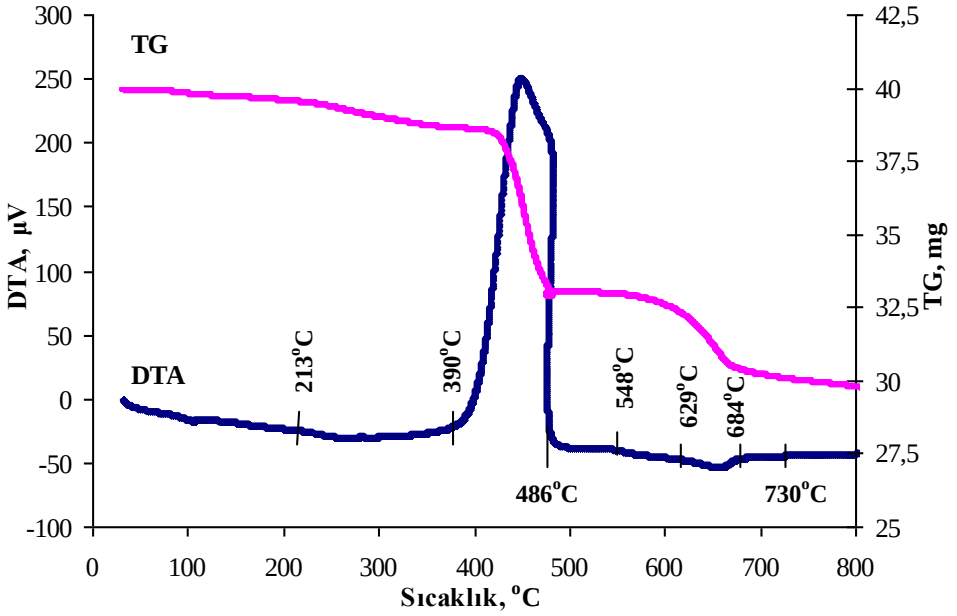


Şekil 5.12 : Murgul flotasyon tesisi artığı numunesine ait DTG eğrisi.

Şekil 5.12'deki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere; 0°C-800°C arasında, 395°C'den 478°C ye kadar geniş 1. reaksiyon bölgesi ve 478°C-565°C sıcaklıkları arasında 2. reaksiyon bölgesi ile 565°C'den sonraki 3. bir reaksiyon bölgesi ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. Genel olarak, 1.bölgede metal sülfürlerin oksidasyonu, piritin bozunması, demir sülfatların ve hematitin oluşması gerçekleşirken, 2. bölgede bakır sülfatların oluşumu, 3. bölgede ise bakır sülfatların parçalanması ve manyetit oluşumu gerçekleşmektedir.

5.1.7 Küre flotasyon tesis artığının ısıl analizi

Artık karakterli diğer bir numune olarak deneysel çalışmalarda kullanılan Küre flotasyon tesisi artığının Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.13'de, DTG eğrisi ise Şekil 5.14'de verilmiştir.



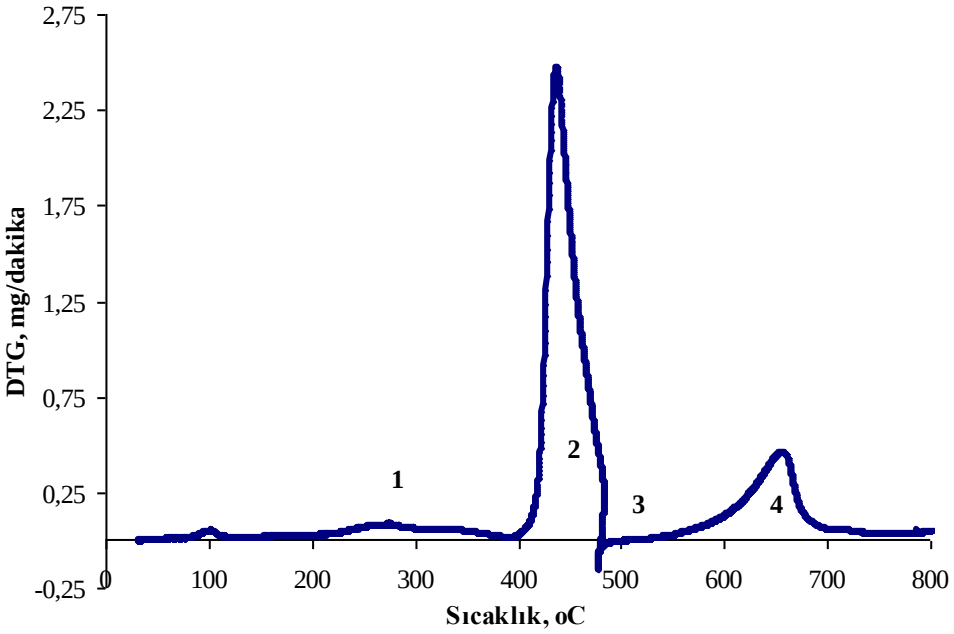
Şekil 5.13 : Küre flotasyon tesisi artığı numunesine ait TG ve DTA eğrileri.

Diğer bir artık numunesi olan Küre flotasyon tesisi artığının ısıl analiz sonuçlarına göre; metal sülfürlerin ısıl etki ile birlikte 213°C-390°C sıcaklıkları arasında başlangıçta bir oksidasyona **(5.1)** uğradığı Şekil 5.13'deki DTA ve TG eğrilerinden görülmektedir. Bunu takiben ve en belirgin exotermik reaksiyon piki 390°C-486°C arasında (maksimum etki 464°C) görülmektedir. En büyük kütle azalması da yine bu sıcaklık aralığında %14.6 oranında gerçekleşmektedir. Bu bölgede oluşan reaksiyonlar, piritin bozunması **(5.2)**, demir sülfatların **(5.3)** ve hematitin **(5.4)** oluşmasıdır.

TG eğrisinden görüldüğü üzere (Şekil 5.13), 486°C'den sonra küçük miktarda bir kütle artışı başlamaktadır. Kütle artışının meydana geldiği 486°C-548°C sıcaklık aralığında, bakır sülfatlar **(5.5)** ve bakır oksi (bazik) sülfatlar **(5.6)** oluşmaktadır.

Sülfatlaşmanın gerçekleştiği bu sıcaklık aralığından itibaren sıcaklığın artması ile 2 adet endotermik reaksiyon piki (629°C-684°C),(>730°C) sıcaklık bölgelerinde

görülmektedir. Sırasıyla bu süreçlerde sülfatların parçalanması **(5.7)** ve manyetit oluşum **(5.8)** reaksiyonları gerçekleşmektedir.



Şekil 5.14 : Küre flotasyon tesisi artığı numunesine ait DTG eğrisi.

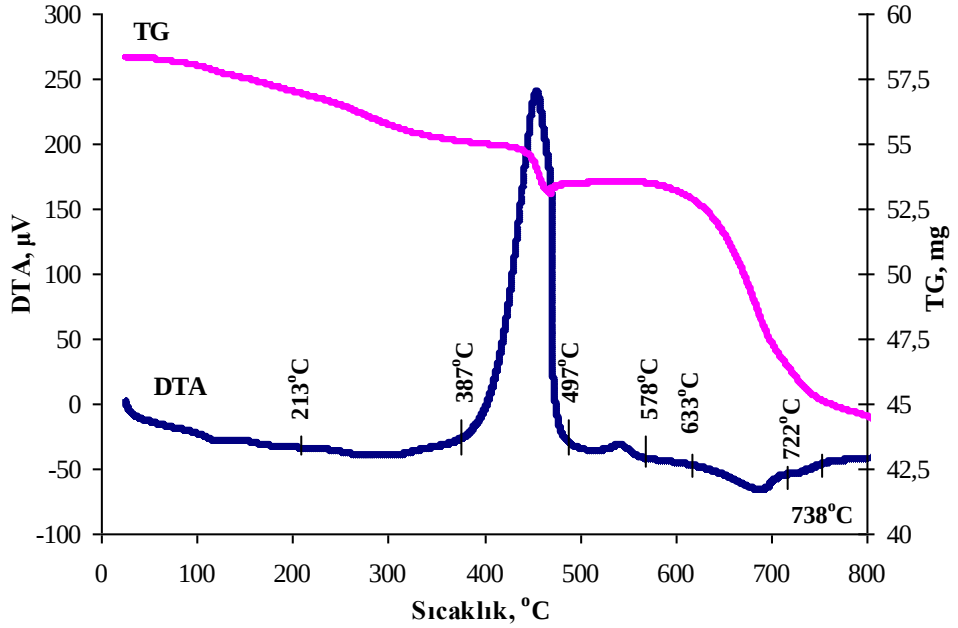
Şekil 5.14'deki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere; 213^{o}C-390^{o}C arasında birinci reaksiyon bölgesi, 390^{o}C'den 486^{o}C ye kadar geniş 2. reaksiyon bölgesi, 486^{o}C-548^{o}C sıcaklıkları arasında 3. reaksiyon bölgesi ile 548^{o}C'den sonraki 4. bir reaksiyon bölgesi ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. Genel olarak, 1.Bölgede metal sülfürlerin oksidasyonu, 2.bölgede piritin bozunması, demir sülfatların ve hematit oluşumu, 3. bölgede bakır sülfatların oluşumu, 4. bölgede ise bakır sülfatların parçalanması ve manyetit oluşumu gerçekleşmektedir.

5.1.8 Lefke artık numunesinin ısıl analizi

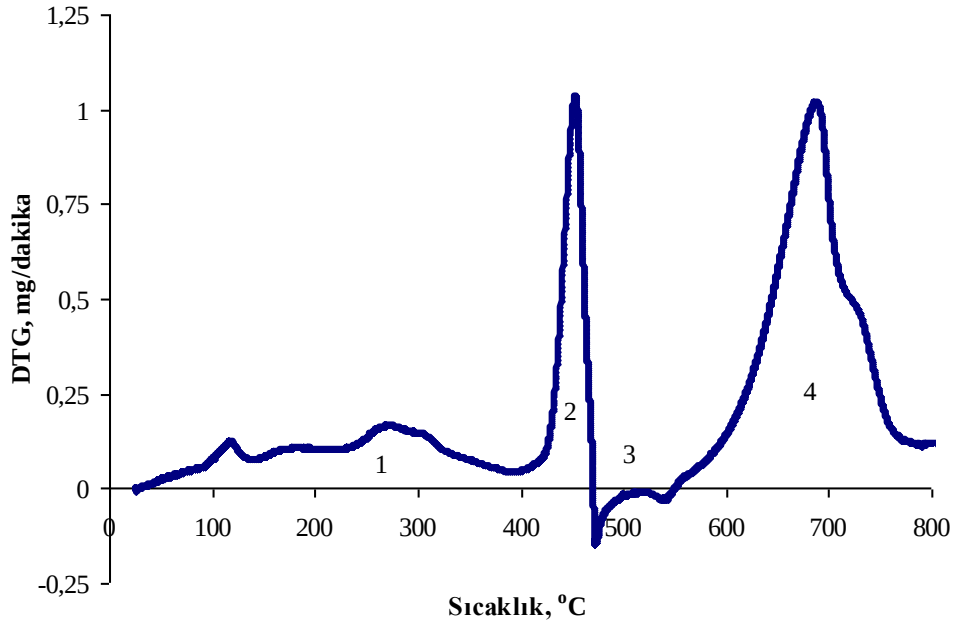
Artık karakterli diğer bir numune olarak deneysel çalışmalarda kullanılan Lefke eski flotasyon tesisi artığının Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.15'de, DTG eğrisi ise Şekil 5.16'da verilmiştir.

Şekil 5.15'deki DTA eğrisinden izleneceği üzere; 213^{o}C- 387^{o}C sıcaklığı arasında metal sülfürlerin oksidasyonu **(5.1)** gerçekleşmektedir. 387^{o}C-497^{o}C sıcaklığı arasında görülen en büyük exotermik reaksiyon piki piritin bozunması **(5.2)**, demir sülfatlar **(5.3)** ve hematit oluşumuna **(5.4)** işaret etmektedir. TG eğrisine bakıldığında sıcaklığın en başından itibaren bir kütle azalması 471^{o}C'ye kadar devam etmekle

birlikte en keskin ağırlık kaybı 444°C ile 471°Carasında meydana gelmektedir. %6.2 miktarında bir kütle kaybı ilk etapta (0-444°C) olurken ikinci etaptaki (444°C-471°C) kayıp %2,7 olmaktadır.



Şekil 5.15 : Lefke artık numunesine ait TG ve DTA eğrileri.



Şekil 5.16 : Lefke artık numunesine ait DTG eğrisi.

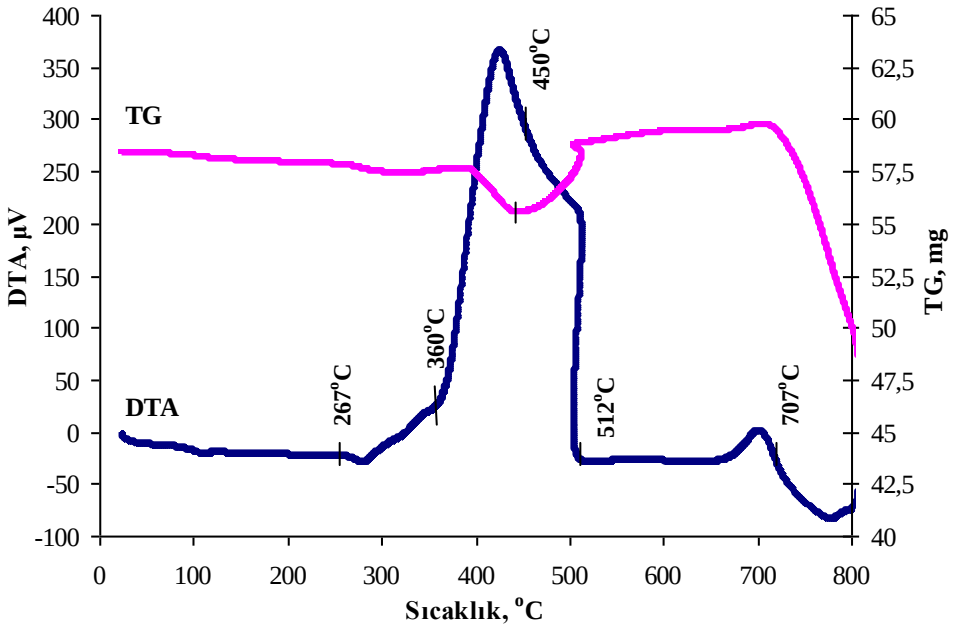
TG eğrisi incelendiğinde 497°C sıcaklığından sonra bir kütle artışı görülmektedir. Bu sıcaklıktan 578°C'ye kadar olan bölgede bu kütle artışı, bakır sülfatlar **(5.5)** ve bakır oksi sülfatların **(5.6)** oluşumuna işaret etmektedir. 633°C'den 722°C'ye olan sıcaklık

bölgesinde görülen endotermik reaksiyon piki bakır sülfatların parçalanmasını **(5.7)** göstermektedir. 738^{o}C'den sonra ise manyetit oluşumu **(5.8)** gerçekleşmektedir.

Şekil 5.16'daki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere; 0^{o}C-800^{o}C arasında, 35^{o}C'den 387^{o}C ye kadar geniş 1. reaksiyon bölgesi, 387^{o}C-497^{o}C sıcaklıkları arasında 2. reaksiyon bölgesi, 497^{o}C-578^{o}C sıcaklıkları arasında 3. reaksiyon bölgesi ile 578^{o}C'den sonraki 4. bir reaksiyon bölgesi ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. Genel olarak, 1.bölgede nemin uzaklaşması, metal sülfürlerin oksidasyonu, 2. bölgede piritin bozunması, demir sülfatların ve hematitin oluşumu, 3. bölgede bakır sülfatların oluşumu, 4. bölgede ise bakır sülfatların parçalanması ve manyetit oluşumu gerçekleşmektedir.

5.1.9 Murgul kalkopirit konsantresinin ısıl analizi

Murgul flotasyon tesisinden elde edilen kalkopirit konsantresinin Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.17'de, DTG eğrisi ise Şekil 5.18'de verilmiştir.

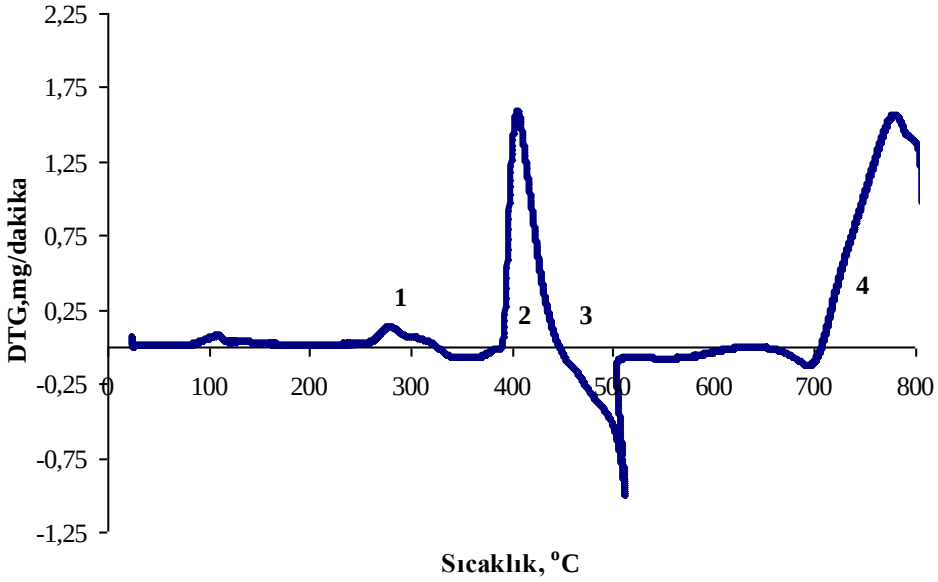


Şekil 5.17 : Murgul kalkopirit konsantre numunesine ait TG ve DTA eğrileri.

Kalkopirit konsantrelerinden biri olarak deneysel çalışmalarda kullanılan 9 no'lu Murgul kalkopirit konsantresinin ısıl analiz sonuçları ışığında; Şekil 5.17'deki DTA eğrisinde 267^{o}C-284^{o}C sıcaklığı aralığında metal sülfürlerin yüzey oksidasyonunu **(5.1)**, 284^{o}C-360^{o}C sıcaklık aralığında ki bir başka exotermik pik ise metal sülfürlerin iç tabaka oksidasyonunu **(5.1)** göstermektedir. Sıcaklığın artması ile

360^{o}C-512^{o}C sıcaklığı arasında en büyük exotermik pik görülmektedir. Bu sıcaklık bölgesinde oluşan reaksiyon ise piritin bozunması **(5.2)**, demir sülfatların **(5.3)** ve hematitin **(5.4)** oluşumu ile alakalıdır.

Şekil 5.17'deki TG eğrisinden görüldüğü üzere, 450^{o}C sıcaklığına kadar meydana gelen kütle azalması bu sıcaklıktan sonra kütle artışını göstermektedir. Kütle artışı 707^{o}C sıcaklığına kadar devam etmektedir. Bu süreçte sırasıyla, 450^{o}C-512^{o}C sıcaklık aralığında demir sülfatların oluşması **(5.3)**, 512^{o}C-707^{o}C sıcaklık aralığında ise bakır sülfatlar **(5.5)** ve bakır oksi (bazik) sülfatların **(5.6)** oluşumu gerçekleşmektedir. 707^{o}C'den yüksek sıcaklıklarda DTA eğrisinden görüldüğü üzere sülfatların parçalanması **(5.7)** ve manyetit **(5.8)** oluşumu gerçekleşmektedir.

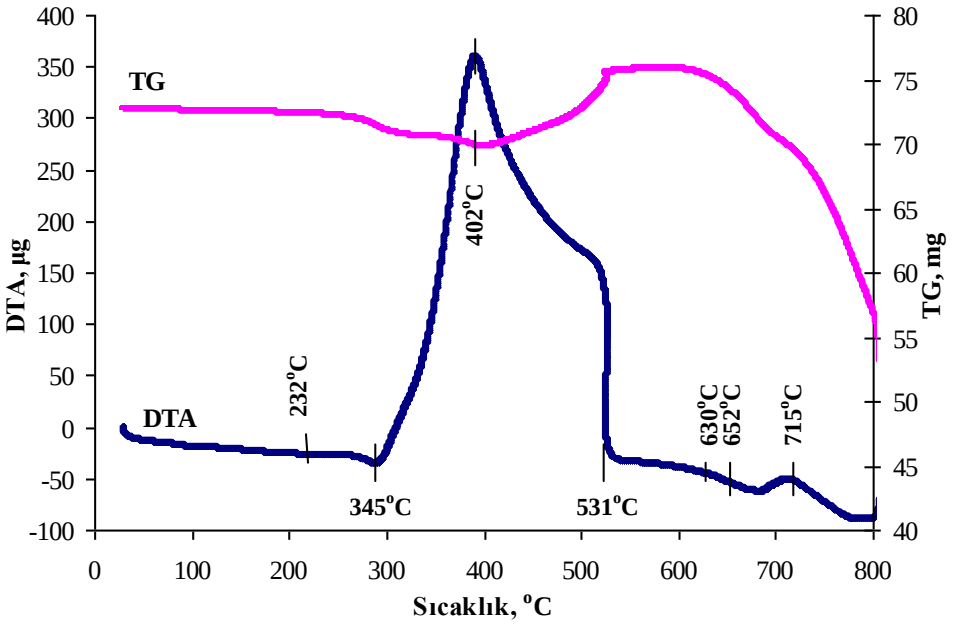


Şekil 5.18 : Murgul kalkopirit konsantre numunesine ait DTG eğrisi.

Şekil 5.18'deki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere 0^{o}C-800^{o}C arasında, 267^{o}C'den 391^{o}C ye kadar geniş 1. reaksiyon bölgesi, 391^{o}C-450^{o}C sıcaklıkları arasında 2. reaksiyon bölgesi, 450^{o}C-707^{o}C sıcaklıkları arasında 3. reaksiyon bölgesi ile 707^{o}C'den sonraki 4. bir reaksiyon bölgesi ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. Genel olarak, 1.Bölgede metal sülfürlerin oksidasyonu, 2. bölgede piritin bozunması 3. bölgede demir sülfatların oluşumu, hematit ile bakır sülfatların oluşumu, 4. bölgede ise bakır sülfatların parçalanması ve manyetit oluşumu gerçekleşmektedir.

5.1.10 Küre Kalkopirit Konsantresinin Isıl Analizi

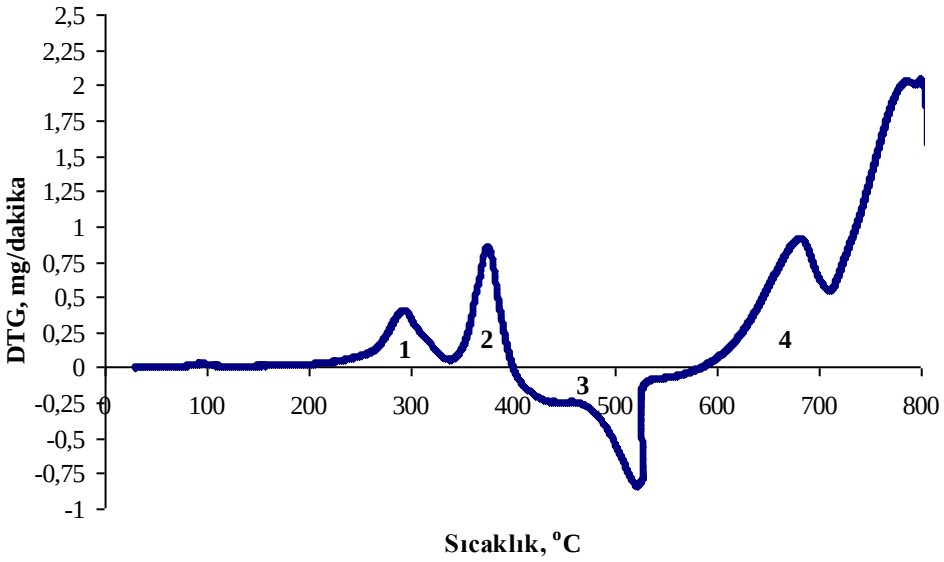
Küre flotasyon tesisinden elde edilen kalkopirit konsantresinin Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) analiz sonuçlarından elde edilen DTA ve TG eğrileri Şekil 5.19'de, DTG eğrisi ise Şekil 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5.19 : Küre kalkopirit konsantre numunesine ait TG ve DTA eğrileri.

Kalkopirit konsantrelerinden biri olarak deneysel çalışmalarda kullanılan 10 no'lu Küre kalkopirit konsantresinin ısıl analizi sonuçları ışığında; Şekil 5.19'daki DTA eğrisinde 232°C-296°C sıcaklığı aralığında meydana gelen exotermik pik, metal sülfürlerin yüzey oksidasyonunu **(5.1)**, 296°C-345°C sıcaklık aralığındaki bir başka exotermik pik ise metal sülfürlerin iç tabakalarının oksidasyonunu **(5.1)** göstermektedir. Sıcaklığın artması ile 345°C-531°C sıcaklığı arasında en büyük exotermik pik görülmektedir. Bu sıcaklık bölgesinde oluşan reaksiyon ise piritin bozunması **(5.2)**, demir sülfatların **(5.3)** ve heatitin oluşumu **(5.4)** ile alakalıdır.

Şekil 5.19'daki TG eğrisinden görüldüğü üzere, 407°C sıcaklığına kadar meydana gelen kütle azalması bu sıcaklıktan sonra kütle artışını göstermektedir. DTA eğrisinde 407°C-531°C sıcaklık aralığında demir sülfatların oluşumu **(5.3)** ve hematit oluşumunu **(5.4)** meydana gelirken, 531°C-652°C aralığındaki exotermik pik ise bakır sülfat **(5.5)** ve bakır oksi (bazik) sülfat (3.6) oluşumu ile alakalıdır. Bu sıcaklıktan sonra 652°C-715°C arasında sülfatların parçalanması **(5.7)**, >715°C sıcaklığından sonra ise manyetit oluşum **(5.8)** reaksiyonları meydana gelmektedir.



Şekil 5.20 : Küre kalkopirit konsantre numunesine ait DTG eğrisi.

Şekil 5.20'deki DTG eğrisinden de görüldüğü üzere; 0°C-800°C arasında, 232°C'den 345°C ye kadar geniş 1. reaksiyon bölgesi, 345°C-402°C sıcaklıkları arasında 2. reaksiyon bölgesi, 402°C-590°C sıcaklıkları arasında 3. reaksiyon bölgesi ile 590°C'den sonraki 4. bir reaksiyon bölgesi ısıl analizi sonucu ortaya çıkmaktadır. Genel olarak, 1.Bölgede metal sülfürlerin oksidasyonu, 2. bölgede piritin bozunması, 3. bölgede demir sülfatların oluşumu, hematit oluşumu, bakır sülfatların oluşumu ve 4. bölgede ise bakır sülfatların parçalanması ve manyetit oluşumu gerçekleşmektedir.

5.1.11 Isıl analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Farklı yapısal özellikli ve orijinli 10 adet numunenin kavurma karakteristiklerini ortaya koymak için yapılan bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen ısıl analizleri incelendiğinde, her numune için farklı ısıl koşullarda, farklı sonuçlar elde edilmiştir. Metal sülfürlerin sülfatlaştırıcı kavurmasında oluşan reaksiyonların meydana geldiği sıcaklık aralıkları toplu bir değerlendirme yapmak amacıyla Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1'de (5.5 ve 5.6) numaralı bakır sülfatlar ve bakır oksi (bazik) sülfatların oluşum reaksiyonlarının sıcaklıkları incelendiğinde, bakır sülfatların elde edildiği sıcaklık aralıkları kalkopirit konsantreleri için daha geniş aralıkta olmakla birlikte, diğer numunelerde daha dar sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir. Artık karakterli numuneler de metal sülfatların oluşumu daha düşük sıcaklıklarda başlamakla birlikte,

daha düşük sıcaklıklarda sona ermektedir. Buna bağlı olarak oluşan metal sülfatların parçalanma reaksiyonları da daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır.

Çizelge 5.1 : Numuneler üzerinde gerçekleştirilen ısıl analizlerin toplu değerlendirilmesi.

Numune Kodu	5.1	5.2+5.3+5.4	5.5+5.6	5.7	5.8
No 1	261°C-311°C	404°C-577°C	577°C-608°C	630°C-711°C	732°C-767°C
No 2	207°C-395°C	395°C-545°C	545°C-563°C	633°C-693°C	728°C-760°C
No 3	186°C-393°C	413°C-576°C	576°C-610°C	>624	
No 4	248°C-325°C	404°C-548°C	548°C-594°C	616°C-678°C	>730
No 5	217°C-441°C	441°C-540°C	540°C-584°C	624°C-694°C	>747
No 6	248°C-384°C	385°C-478°C	478°C-565°C	613°C-682°C	>717
No 7	213°C-390°C	390°C-486°C	486°C-548°C	629°C-684°C	>730
No 8	213°C-387°C	387°C-497°C	497°C-578°C	633°C-722°C	>738
No:9	267°C-360°C	360°C-512°C	512°C-707°C	>707°C	
No:10	274°C-345°C	413°C-531°C	531°C-652°C	652°C-715°C	>782

Çözündürme ve kavurma deneyi sonuçlarını doğrulayan nitelikteki bu bulgular farklı orijin ve yapılı hammaddelerin sülfatlayıcı kavurma işleminde farklı davranışlar gösterdiğini ortaya koymaktadır. Yapılan kavurma-çözündürme deneyleri sonucunda elde edilen maksimum Cu çözünme verimleri artık karakterli numuneler için (No:6, No:7, No:8) düşük kavurma sıcaklığında (500°C) elde edilmiştir (Çizelge 4.11). Buna paralel olarak bu numuneler için ısıl analiz sonuçları değerlendirilirse, sülfatlaşma reaksiyonlarının gerçekleştiği sıcaklık aralıkları (**5.5-5.6**), Murgul artık numunesi (No:6) için 478°C-565°C, Küre artık numunesi (No:7) için 486°C-548°C, Lefke artık numunesi (No: 8) için ise 497°C-578°C sıcaklıkları arasında olmaktadır. Çizelge 4.11'ten görüldüğü üzere, farklı orijinli olan Divriği Tesis artığı (No:5) numunesi için, en yüksek Cu çözünme verimini veren kavurma sıcaklığı 550°C iken, ısıl analiz sonucunda elde edilen sülfatlaşma reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklık aralığı 540°C-584°C olarak saptanmıştır.

Tüvenan yapıdaki işlem görmemiş numune örneklerinden olan No:1 (Murgul Tüvenan), No:2 (Küre Tüvenan) ve No:3 (Gümüştaş) cevher numuneleri için elde

edilen optimum kavurma sıcaklığı sırasıyla, 600^{o}C, 550^{o}C, 600^{o}C olarak elde edilirken (Çizelge 4.11), bu numuneler için sülfatlaşma reaksiyon sıcaklık aralığı sırasıyla (577^{o}C-608^{o}C), (545^{o}C-563^{o}C), (576^{o}C-610^{o}C) olarak saptanmıştır.

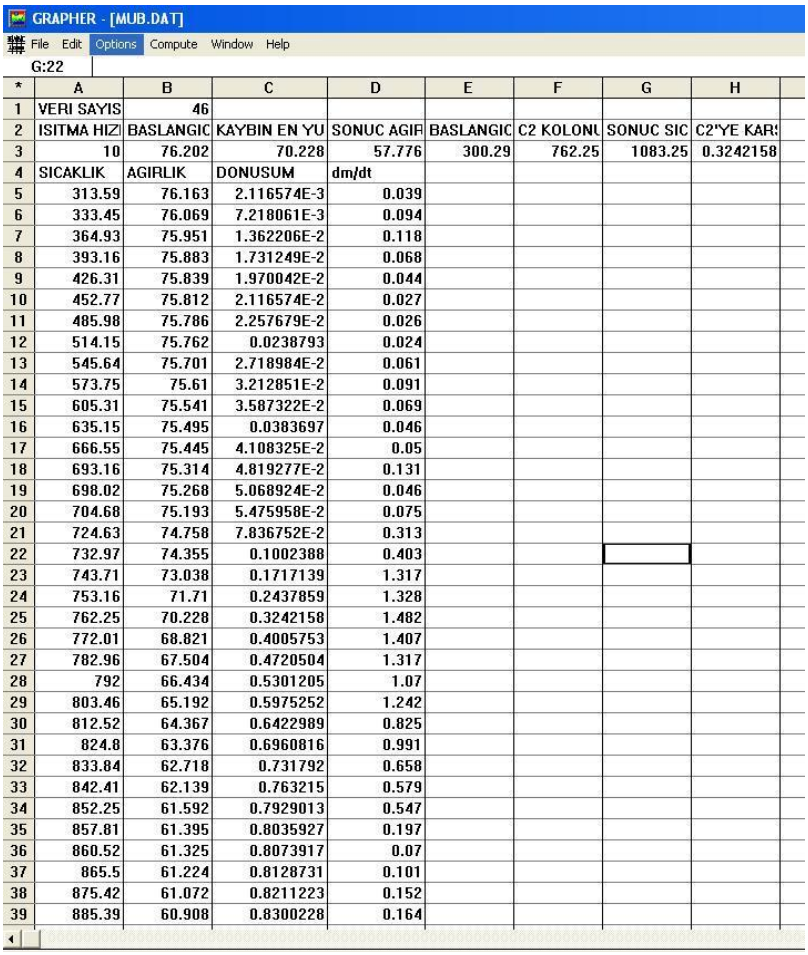
Deneysel çalışmalarda kullanılan, flotasyon tesislerinden elde edilen pirit konsantresi, kalkopirit konsantreleri için bir değerlendirme yaparsak, optimum kavurma sıcaklığı Küre pirit konsantresi (No:4) için 550^{o}C iken, ısıl analiz sonucu elde edilen sülfatlaşma sıcaklık aralığı 548^{o}C-594^{o}C olarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra Murgul ve Küre kalkopirit konsantreleri için (No:9 ve No:10) optimum kavurma sıcaklığı 680^{o}C olarak en yüksek değer çıkmıştır. Yapılan ısıl analiz sonucu da kalkopirit konsantreleri için sülfatlaşma sıcaklık aralığının ise geniş bir bölgeyi kapsadığı ve yüksek sıcaklıklara kadar sülfatlaşmanın devam ettiği görülmektedir (Murgul konsantresi için 512^{o}C-707^{o}C, Küre konsantresi için ise 531^{o}C-652^{o}C).

5.2 Sonuçların Kavurma Kinetiği Açısından İrdelenmesi

Termogravimetrik analiz (TG) eğrileri kullanılarak, kavurma kinetiği Bölüm 2'de açıklanmış olan yöntemlerden biri olan Coats-Redfern yöntemi ile incelenerek, 0-810^{o}C sıcaklık aralığındaki aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Kalkopirit konsantreleri hariç olmak üzere, 8 adet numune için elde edilen sonuçlar irdelenerek değerlendirmeleri yapılmıştır.

Kinetik hesaplamalar bilgisayar programı vasıtası ile (referans) gerçekleştirilmiştir. Programa veri olarak, sabit ısıtma hızı, numunenin tepkime öncesi ve sonrası ağırlıkları, TG eğrilerinden hesaplanan dönüşüm değerleri (α) ile bu dönüşümlere karşılık gelen sıcaklıklar (T), dm/dt ve dα/dt değerleri girilmiştir (Şekil 5.21). Her yöntem için belirtilen sıcaklık aralığındaki aktivasyon enerjileri, frekans faktörleri, kinetik model ve korelasyon katsayıları elde edilmiştir (Şekil 5.22).

Farklı karakterdeki numuneler için elde edilen farklı sülfatlaşma koşulları yapılan ısıl analizler sonucunda elde edilen bulgular ile açıklanabilmektedir. Buna ilaveten bu numunelerin aktivasyon enerjileri arasında bir ilişki kurmak amacıyla, sekiz adet numuneye ait termogravimetrik analiz sonuçları kullanılarak kinetik hesaplamalar yapılmıştır.



GRAPHER - [MUB.DAT]

File Edit Options Compute Window Help

G:22

*	A	B	C	D	E	F	G	H
1	VERI SAYIS	46						
2	ISITMA HIZI	BASLANGIC	KAYBIN EN YU	SONUC AGIR	BASLANGIC	C2 KOLONU	SONUC SIC	C2'YE KARS
3	10	76.202	70.228	57.776	300.29	762.25	1083.25	0.3242158
4	SICAKLIK	AGIRLIK	DONUSUM	dm/dt				
5	313.59	76.163	2.116574E-3	0.039				
6	333.45	76.069	7.218061E-3	0.094				
7	364.93	75.951	1.362206E-2	0.118				
8	393.16	75.883	1.731249E-2	0.068				
9	426.31	75.839	1.970042E-2	0.044				
10	452.77	75.812	2.116574E-2	0.027				
11	485.98	75.786	2.257679E-2	0.026				
12	514.15	75.762	0.0238793	0.024				
13	545.64	75.701	2.718984E-2	0.061				
14	573.75	75.61	3.212851E-2	0.091				
15	605.31	75.541	3.587322E-2	0.069				
16	635.15	75.495	0.0383697	0.046				
17	666.55	75.445	4.108325E-2	0.05				
18	693.16	75.314	4.819277E-2	0.131				
19	698.02	75.268	5.068924E-2	0.046				
20	704.68	75.193	5.475958E-2	0.075				
21	724.63	74.758	7.836752E-2	0.313				
22	732.97	74.355	0.1002388	0.403				
23	743.71	73.038	0.1717139	1.317				
24	753.16	71.71	0.2437859	1.328				
25	762.25	70.228	0.3242158	1.482				
26	772.01	68.821	0.4005753	1.407				
27	782.96	67.504	0.4720504	1.317				
28	792	66.434	0.5301205	1.07				
29	803.46	65.192	0.5975252	1.242				
30	812.52	64.367	0.6422989	0.825				
31	824.8	63.376	0.6960816	0.991				
32	833.84	62.718	0.731792	0.658				
33	842.41	62.139	0.763215	0.579				
34	852.25	61.592	0.7929013	0.547				
35	857.81	61.395	0.8035927	0.197				
36	860.52	61.325	0.8073917	0.07				
37	865.5	61.224	0.8128731	0.101				
38	875.42	61.072	0.8211223	0.152				
39	885.39	60.908	0.8300228	0.164				

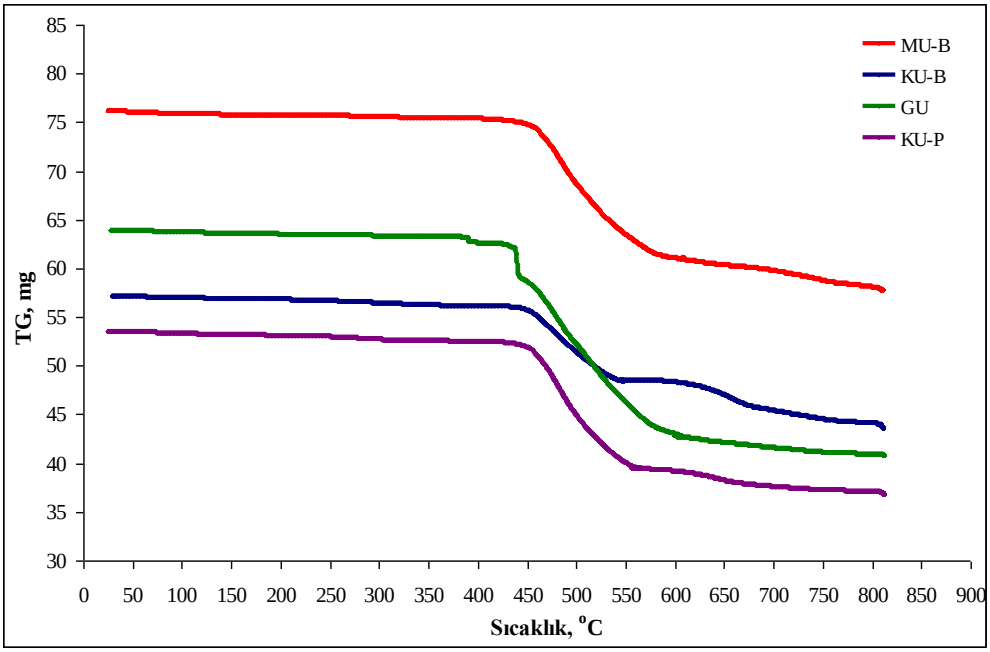
Şekil 5.21 : TG eğrisinden elde edilen dataların grapher programı ile girişi.



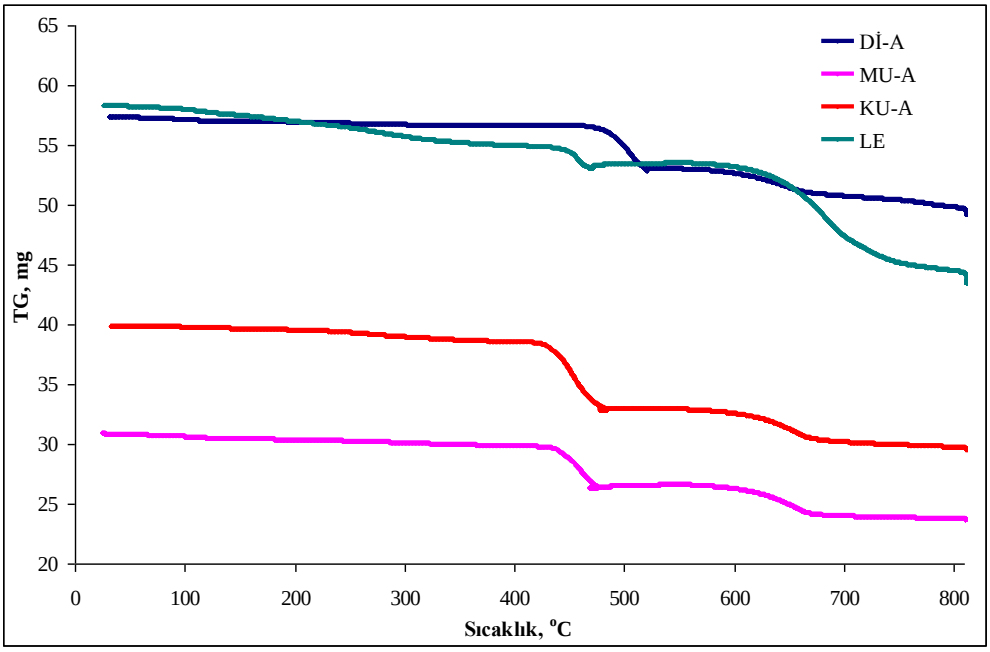
Şekil 5.22 : Çıktıların alındığı programın çalıştırılmasına bir örnek.

Kinetik çalışmalarda, Murgul tüvenan (MU-B), Küre tüvenan (KU-B), Gümüştaş tüvenan (GU) ve Küre pirit konsantresi (KU-P), Divriği tesis artığı (DİA), Murgul tesis artığı (MUA), Küre tesis artığı (KUA) ve Lefke artık numunelerinin Termogravimetrik analiz (TG) eğrileri kullanılmıştır (Şekil 5.23 ve Şekil 5.24).

Bilgisayar programı ile Coats-Redfern yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen çıktılar Çizelge 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.23 : Tüvenan cevherler ve küre pirit konsantresinin TG eğrileri.



Şekil 5.24 : Artık karakterli numunelerin TG eğrileri.

Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, kullanılan 8 farklı karakterli numuneler için elde edilen aktivasyon enerjilerinin değişiklikler gösterdiği görülmektedir (Çizelge 5.2). Şekil 5.23 ve 5.24'de numunelerin kütle değişimlerini gösteren TG eğrileri incelendiğinde, bu numuneler için kütle değişim eğilimlerinin farklılığını net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.23'de Murgul tüvenan (MU-B), Gümüştaş tüvenan

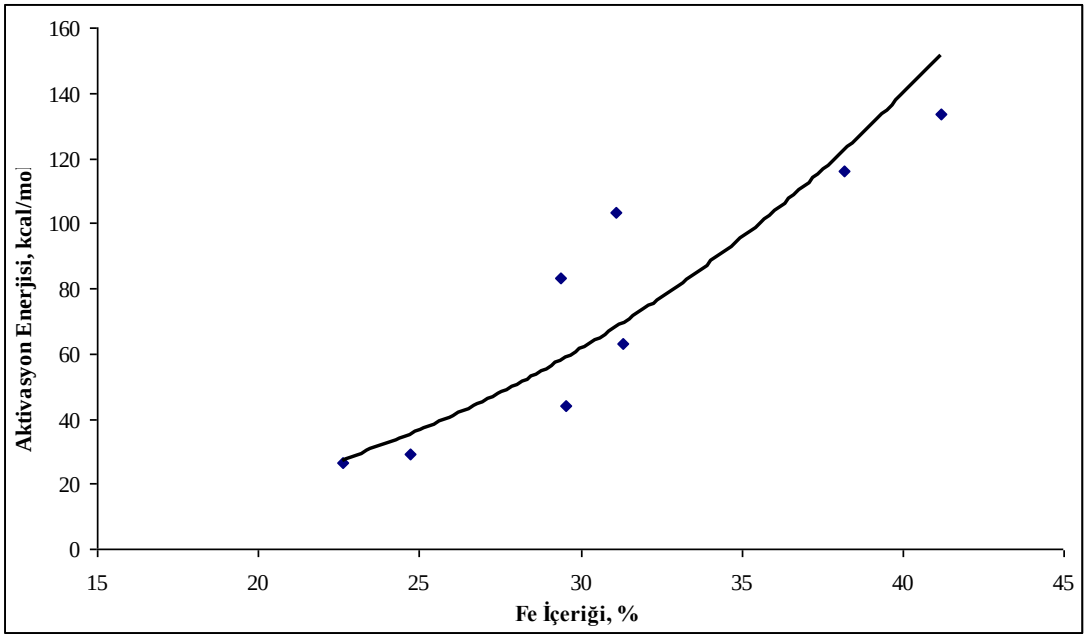
(GU) ve Küre pirit konsantresi (KU-P) TG eğrileri benzer karakteristikte olmakla birlikte, Küre tüvenan (KU-B) numunesinde bunlardan farklı olarak, başlangıçta daha az bir kütle kaybı görülmekte ve belli sıcaklıktan sonra bir kütle artışı daha net ortaya çıkmaktadır. Bu da daha düşük bir değer olarak (63,27 kJ/mol) aktivasyon enerjisine yansımaktadır. Diğer numunelerin aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 103,56, 133,61 ve 115,81 kJ/mol değerleri ile Küre tüvenan (KU-B) numunesinden daha yüksek değerde hesaplanmıştır.

Bunun yanı sıra Şekil 5.24'de Divriği tesis artığı (DİA), Murgul tesis artığı (MUA), Küre tesis artığı (KUA) ve Lefke artık numunelerinin TG eğrilerinde benzer bir eğilim görülmektedir. Belli sıcaklıktan sonra meydana gelen kütle artışı açısından baktığımızda bu eğrilerden Divriği tesis artığı (DİA) numunesinde daha az bir kütle artışı görülebilmektedir. Bunun sonucu olarak bu numune için hesaplanan aktivasyon enerjiside 83,06 kJ/mol değeri ile diğer artık karakterli numunelerden daha yüksek değerdedir.

Çizelge 5.2 : Yapılan kinetik hesaplamaların sonuçları.

Numuneler	Korelasyon Katsayısı **r**	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol **E**	Frekans Faktörü **Log A**
Murgul Tüvenan No:1	0,8756	103,56	5,133
Küre Tüvenan No:2	0,92280	63,27	3,613
Gümüştaş Tüvenan No:3	0,9008	133,61	6,314
Küre Pirit Konsantresi No:4	0,8881	115,81	5,712
Divriği Tesis Artığı No:5	0,8559	83,06	4,457
Murgul Flotasyon Artığı No:6	0,9077	28,91	2,487
Küre Flotasyon Artığı No:7	0,9552	43,94	2,839
Lefke Artık No:8	0,9448	26,61	2,306

Sülfatlayıcı kavurma işleminde önemli bir unsur olan kimyasal özelliklerin, aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisini görmek amacıyla, kinetik hesaplamaları yapılan bu numunelerin Fe, S ve SiO_2 içeriklerine bağlı olarak, aktivasyon enerjilerindeki değişimleri sırasıyla Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de verilmiştir.

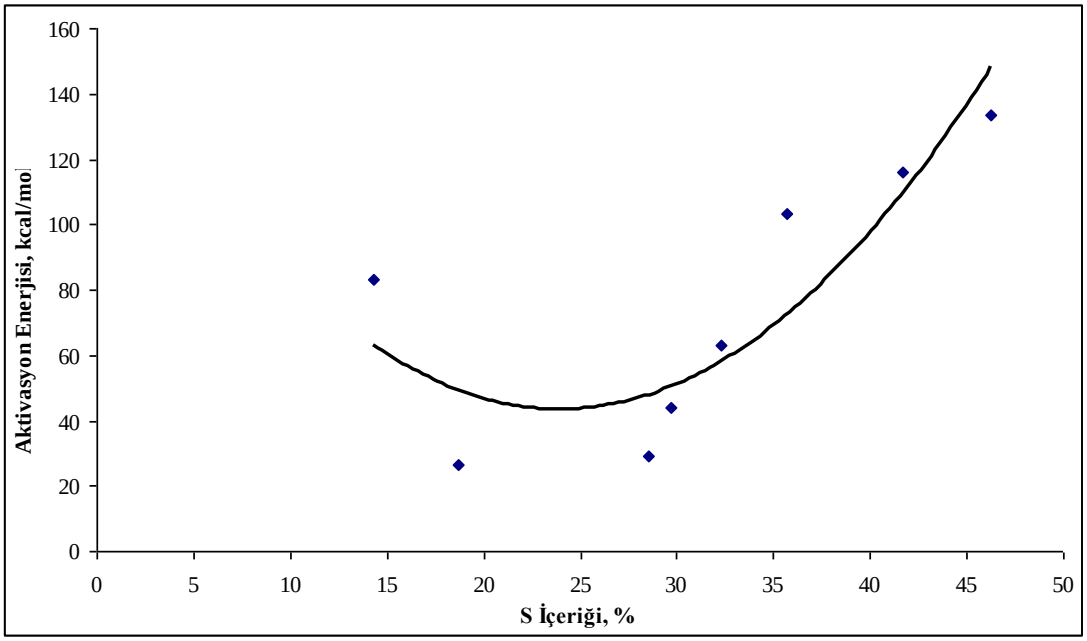


Şekil 5.25 : Demir içeriğinin aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi.

Şekil 5.25'den görüldüğü üzere, numunelere ait Fe içerikleri arttığı zaman, aktivasyon enerjisinde bir artış söz konusu olmaktadır. Genel olarak bakıldığında en yüksek aktivasyon enerjisinin elde edildiği tüvenan cevher en yüksek Fe içeriğinde sahip Gümüşhane-Gümüştaş tüvenan cevheri olmaktadır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin Fe içeriği yapılan mineralojik etüdler ile açıklandığı üzere de ağırlıklı olarak sülfürlü ve sülfatlı yapılardan kaynaklanmaktadır. Bu numunelerden Divriği tesis artığı numunesi oksitli mineraller içerdiğinden Fe varlığı bu yapılardan kaynaklanmaktadır. Bu durum da bu artık karakterli numunenin gerek kavurma+çözündürme deneyleri, gereksede yapılan ısıl analizlerde diğer artık karakterli numunelerden farklı davranış göstermesine neden olmaktadır. Diğer artık karakterli numuneler için maksimum sülfatlaşma sağlayan sıcaklık 500^{o}C olmakla birlikte, Divriği artık numunesinde bu sıcaklık değeri daha yüksek (550^{o}C) olarak elde edilmiştir. Bunun yanı sıra yapılan ısıl analizde sülfatlaşma Murgul, Küre flotasyon tesisi artığı ve Lefke artığı için ortalama 490^{o}C'lerden başlamakla birlikte Divriği artık numunesinde 540^{o}C'den

başlamaktadır. Yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda aynı farklılık aktivasyon enerjileri için tespit edilmiştir. Divriği tesis artığının aktivasyon enerjisi 83,06 kJ/mol değeri ile diğer artık karakterli numunelerden daha yüksek olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.26 : Kükürt içeriğinin aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi.

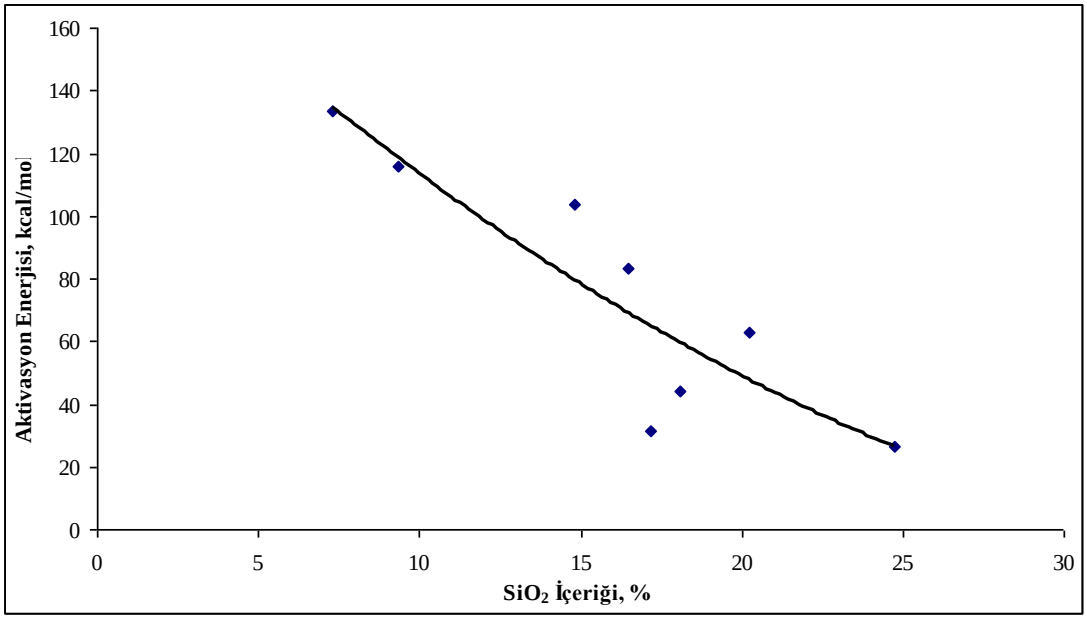
Kükürt içeriğine bağlı olarak aktivasyon enerjisinin değişiminin gösterildiği Şekil 5.26'dan görüleceği üzere, kükürt içeriği aktivasyon enerjisini arttırıcı bir rol oynamaktadır. Numunelerin mineralojik özelliklerine bakıldığında, deney numunelerindeki kükürt kaynakları, genelde pirit, kalkopirit, kovelin gibi sülfürlü mineralleri ile demir, bakır ve çinko içeren sülfat mineralleridir.

Numuneler üzerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmalar sonunda elde edilen aktivasyon enerjileri, sülfürlü yapıdaki minerallerden oluşan numunelerde daha yüksek düzeylerde olmaktadır. Genel olarak bakıldığında, daha çok sülfatlı minerallerden oluşan Lefke artık numunesinin aktivasyon enerjisi daha düşük düzeylerdedir. Bunun yanı sıra pirit konsantresinin daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olması sülfürlü demir minerali olan piritin aktivasyon enerjisini arttırıcı bir unsur olduğunu ortaya koymaktadır.

Artık karakterindeki numuneler göz önüne alındığında ise, daha çok sülfatlı yapıda minerallerden oluşan Lefke artık numunesinde daha küçük aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Burada sonuç olarak aktivasyon enerjisini arttırıcı bir unsur olan kükürt içeriğinin kaynağı önemli olmaktadır.

Eğer kükürt kaynağı sülfürlü bir mineral ise, aktivasyon enerjisindeki artış daha yüksek olmakta, sülfatlı bir yapı gösteriyorsa daha düşük düzeyde olmaktadır.

Şekil 5.27'den aktivasyon enerjisinin SiO_2 içeriğine bağlı olarak değişimi incelendiğinde, ısıl anlamda daha kararlı bir yapıda olan silisyum dioksit minerali kuvarsın varlığı aktivasyon enerjisini düşürmektedir. Çizelge 5.2'deki aktivasyon enerjileri değerleri incelendiğinde daha yüksek SiO_2 içeriğine sahip olan artık karakterli numunelerde aktivasyon enerjileri daha düşük olmaktadır. Bunun yanında tüvenan cevherlerden biri olan Küre cevheri Murgul ve gümüştaş cevherlerinden daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olmaktadır. Buda bu cevher numunesinin diğerlerine göre sahip olduğu yüksek silis içeriğinden (%20,23) kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.27 : SiO_2 içeriğinin aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi.

5.3 Sonuçların Mineralojik Açıdan İrdelenmesi

Farklı orijinli hammaddelerin sülfatlaştırıcı kavurma işleminde ısıl analizleri ve kavurma kinetiği açısından değerlendirilmesinin yapılmasından sonra, kavurma işleminin mineral yapısında meydana getirdiği değişimleri ortaya koymak amacıyla, farklı sıcaklıklarda 1 saat süre ile gerçekleştirilen kavurma işlemi sonunda elde edilen ürünlerin XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve değelendirilmesi yapılmıştır. Tüm yapılan XRD incelemelerinde tespit edilen oluşumların isimleri kimyasal bileşimleri ve kodları Çizelge 5.3'de verilmiştir. Tüm yapılan XRD çekimlerinde pikler çizelgedeki kodları ile belirtilmiştir.

Tüvenan cevher örneklerinden Murgul tüvenan cevherinin orijinal halde, düşük sıcaklıkta (500^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve yüksek sıcaklıkta (680^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak mineral tanımlamaları Şekil 5.28'de verilmiştir.

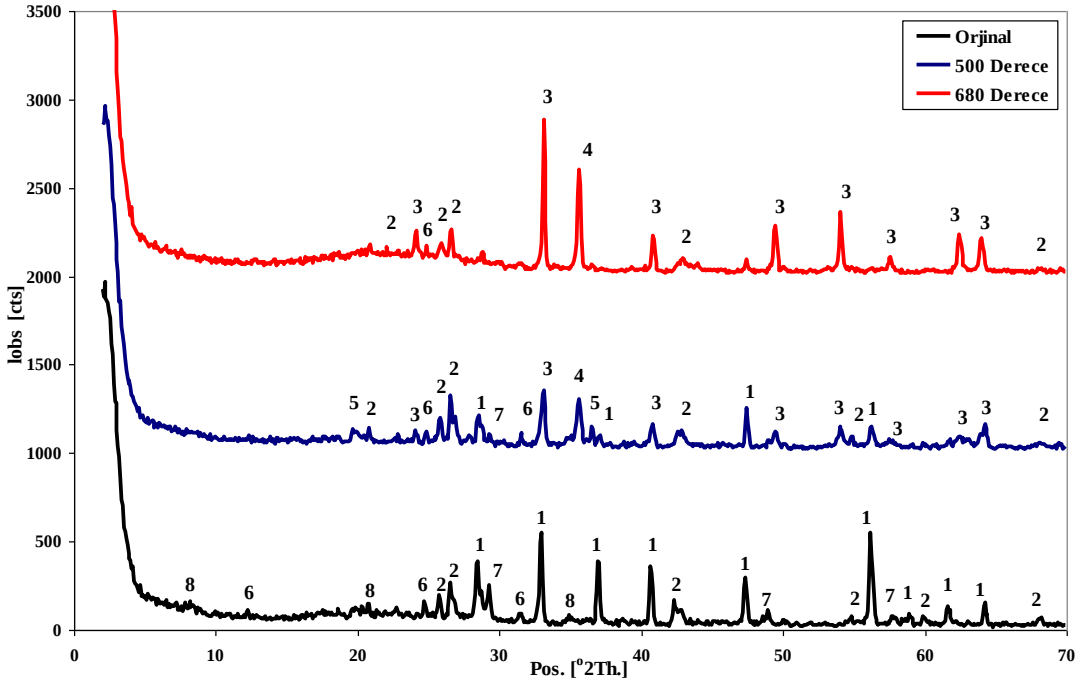
Çizelge 5.3 : XRD analizi sonucunda tespit edilen mineraller ve kodları.

Mineralin Kodu	Mineralin Adı	Kimyasal Bileşimi
1	Pirit	FeS_2
2	Kuvars	SiO_2
3	Hematit	Fe_2O_3
4	Maghemite	γ- Fe_2O_3
5	Rozanite	$FeSO_4.4H_2O$
6	Greendalite	$Fe_3Si_2O_5(OH)_4$
7	Kalkopirit	$CuFeS_2$
8	Muskovit	$KAl_2(Al_2\ Si_3\ O_{10})\ (OH)_2$
9	Brochantite	$Cu_4SO_4(OH)_6$
10	Cyanochroite	$K_2Cu(SO_4)_2.6H_2O$
11	Klorit-serpantin	$(Mg,Al)_6\ (Si,Al)_4\ O_{10}\ (OH)_8$
12	Kovelin	CuS
13	Jarosit	$KFe_3\ (SO_4)_2\ (OH)_6$
14	Tennandite	$(Cu,Ag,Fe,Zn)_{12}As_4S_{13}$
15	Wroewolfeit	$Cu_4(OH)_6(SO_4)(H_2O)_2$
16	Manyetit	Fe_3O_4
17	Pirotin	FeS
18	Szomolnokite	$FeSO_4.\ H_2O$
19	Siderit	$FeCO_3$
20	Plancheite	$Cu_8(Si_4O_{11})_2(OH)_4(H_2O)_{0.43}$
21	Langite	$Cu_4(OH)_6SO_4(H_2O)_2$
22	Guildite	$CuFe(SO_4)_2OH.\ 4H_2O$
23	Saflorit	(Fe, Co) As $_2$
24	Anhidrit	$CaSO_4$
25	Kobalt-Silikat	$Co_2(SiO_4)$
26	Ramsbeckite	$(Cu,\ Zn)_{15}(SO_4)_4(OH)_{22}.\ 6H_2O$
27	Hydronium Jarosite	$Fe_3(SO_4)_2(OH)_5.2H_2O$
28	Çinko Melanterite	$(Zn,Cu,Fe)SO_4{\cdot}7H_2O$
29	Chalcokyanite	$CuSO_4$
30	Tenorite	CuO
31	Gunningite	$(Zn,Mn^{2+})SO_4{\cdot}H_2O$

5.3.1 Murgul tüvenan Cevher

Şekil 5.28'den de görüleceği üzere, daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda 600^{o}C'de sülfatlaşmanın meydana geliği Murgul tüvenan cevherinde meydana gelen sülfatların çok az miktarlarda olması XRD çekimlerinde görülmemesinin nedenidir. Fakat sıcaklığa bağlı olarak elde edilen bileşikler incelendiğinde, cevher yapısında bulunan

pirit mineralinin (1) düşük sıcaklıktan itibaren bozunmaya uğrayarak hematit mineraline (3) dönüştüğü görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta (680^{o}C) ise daha kararlı halde olan greendalite (6) ve kuvars minerali (2) ve piritin bozunması ise oluşan hematit oluşumu gözlenmiştir.



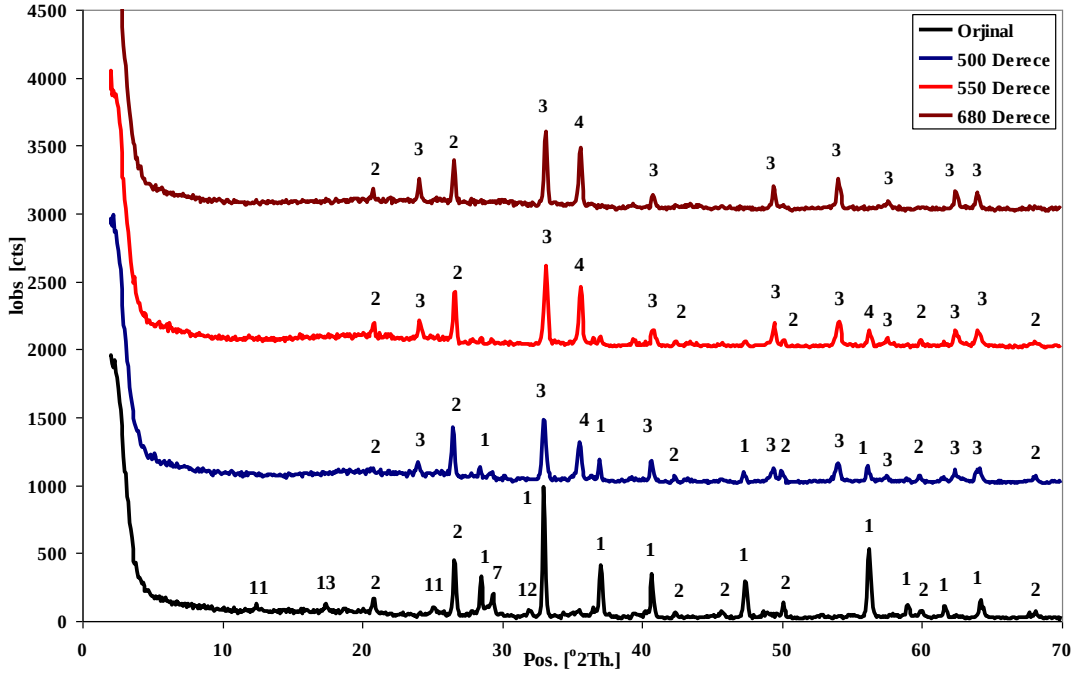
Şekil 5.28 : Murgul tüvenan cevherine ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

5.3.2 Küre tüvenan cevher

Diğer bir tüvenan cevher örneği olan Küre tüvenan cevherinin (No:2) orijinal halde, düşük sıcaklıkta (500^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe, maksimum sülfatlaşmanın meydana geldiği sıcaklıkta (550^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve yüksek sıcaklıkta (680^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak meydana gelen bileşiklerin tanımlamaları Şekil 5.29'da verilmiştir.

Şekil 5.29 incelendiğinde, cevher yapısında bulunan pirit mineralinin düşük sıcaklıktan itibaren bozunmaya uğrayarak hematite (3) dönüştüğü görülmektedir. Bunun ardından hematitin γ- Fe_2O_3 bileşimine sahip maghemite de (4) dönüşümü meydana gelmektedir. Sülfatlaşmanın bu cevher numunesi için başladığı 550^{o}C sıcaklığında sülfatlı yapıların görülmemesi miktarlarının çok az olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklık ve daha yüksek sıcaklık olan 680^{o}C'de cevherin

başlangıcında yapısında bulunan ve daha kararlı olan kuvars (2), piritin bozunması ile oluşan hematit (3) ve maghemite (4) piklerine rastlanılmıştır.



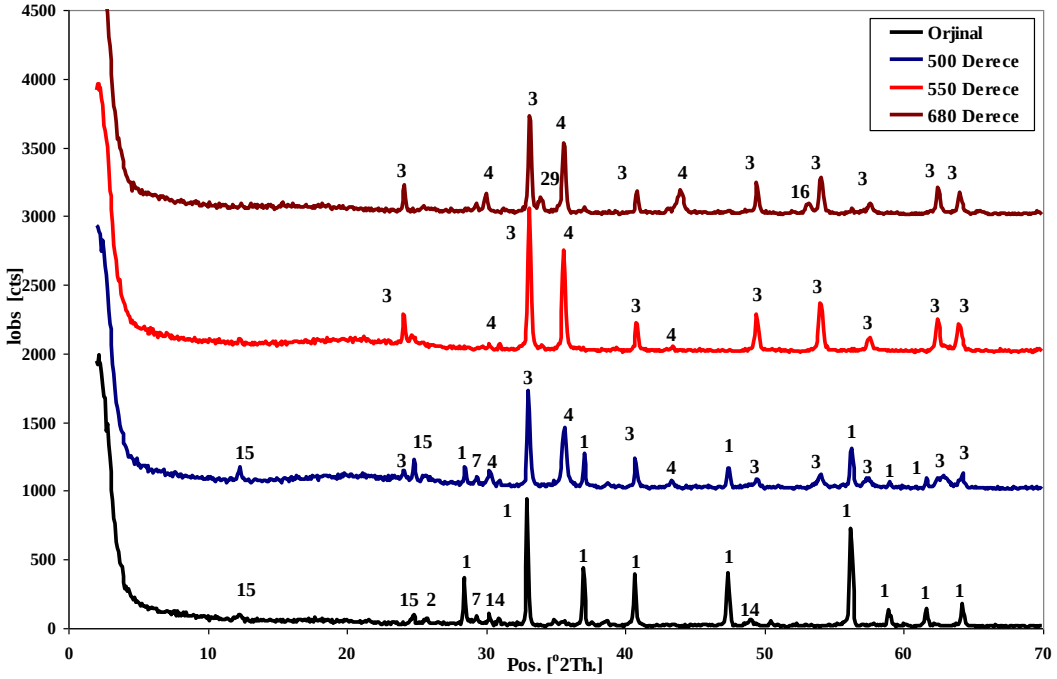
Şekil 5.29 : Küre tüvenan cevherine ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

5.3.3 Gümüşhane Gümüştaş tüvenan cevheri

Yüksek pirit minerali içeriğinden dolayı Fe ve S içerikleri yüksek olan Gümüşhane bölgesi Gümüştaş cevheri diğer tüvenan cevherlerden farklı olarak çalışmalarda kullanılmıştır. Bu cevherin orijinal halde, düşük sıcaklıkta (500^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe, ara sıcaklıkta (550^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve yüksek sıcaklıkta (680^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak oluşan piklerin tanımlamaları Şekil 5.30'da verilmiştir.

Şekil 5.30 incelendiğinde, cevher yapısında bulunan pirit mineralinin düşük sıcaklıktan itibaren bozunmaya uğrayarak hematite (3) dönüştüğü görülmektedir. 500^{o}C sıcaklığından itibaren γ- Fe_2O_3 bileşimine sahip maghemite ara geçiş bileşiği (4) meydana gelmektedir. Bu minerale daha yüksek sıcaklıklarda da rastlanılmakla birlikte, en yüksek sıcaklık olan 680^{o}C'de bu mineralin yanı sıra manyetit (16) oluşumu görülmektedir. 500^{o}C'de miktarı azalmakla birlikte pirit (1), kalkopirit (7), wroewolfeit (15), ikincil oluşum olarak hematit (3), maghemit (4) pikleri görülürken, 550^{o}C'de sadece hematit ve maghemite oluşumları tespit edilmiştir. Son olarak 680^{o}C'de az miktarda bir sülfatlaşma oluşumu olan chalcokyanite (29) ile hematit

(3), maghemite (4) ve manyetit (16) piklerine rastlanılmıştır. Genel olarak bakıldığında yapılan ısıl analiz sonuçlarında da olduğu gibi pirit mineralinin bozunması ile başlayan hematit-maghemite-manyetit oluşum sırası ortaya koyulmaktadır.



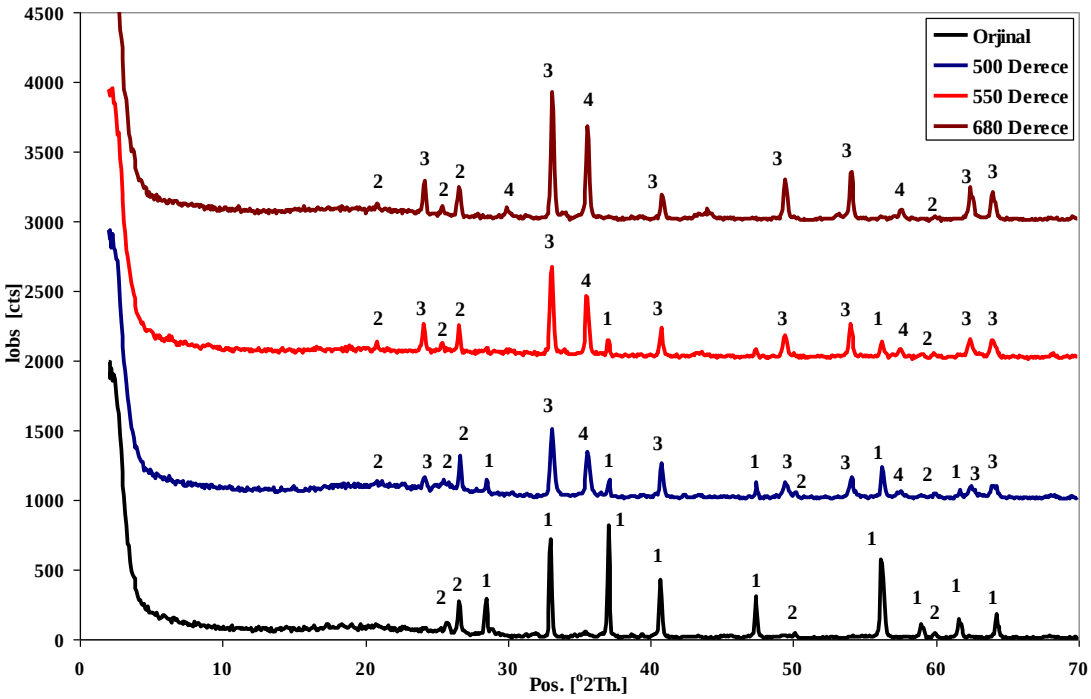
Şekil 5.30 : Gümüştaş cevherine ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

5.3.4 Küre flotasyon tesisi pirit konsantresi

Orijinal yapısında pirit ve kuvars minerallerini içeren ve farklı bir ürün örneği olarak deneysel çalışmalarda kullanılan Küre flotasyon tesisi pirit konsantresinin (No:4) orijinal halde, düşük sıcaklıkta (500^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe, maksimum sülfatlaşmanın meydana geldiği sıcaklıkta (550^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve yüksek sıcaklıkta (680^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak mineral tanımlamaları Şekil 5.31'de verilmiştir.

Şekil 5.31'deki mineral pikleri incelendiğinde, orijinal yapısında pirit (1) ve kuvars (2) içeren bu deney numunesinin farklı sıcaklıklarda kavurulması ile elde edilen pikler ısıya karşı daha kararlı olan kuvars (2) ve ikincil oluşum olarak hematit (3), ara geçiş oluşumu olarak maghemit (4) olmaktadır. Sıcaklığın yükselmesi ile azalma eğilimindeki pirit pikleri yerini hematit piklerine bırakmaktadır. Sıcaklığın daha da artası ile hematit sonrası oluşan maghemite (4) minerali pikleri görülmeye

başlamaktadır. Oldukça az miktarda olan Cu miktarı nedeni ile oluşan bakır sülfat oluşumları XRD çekiminde net bir şekilde görülememektedir.



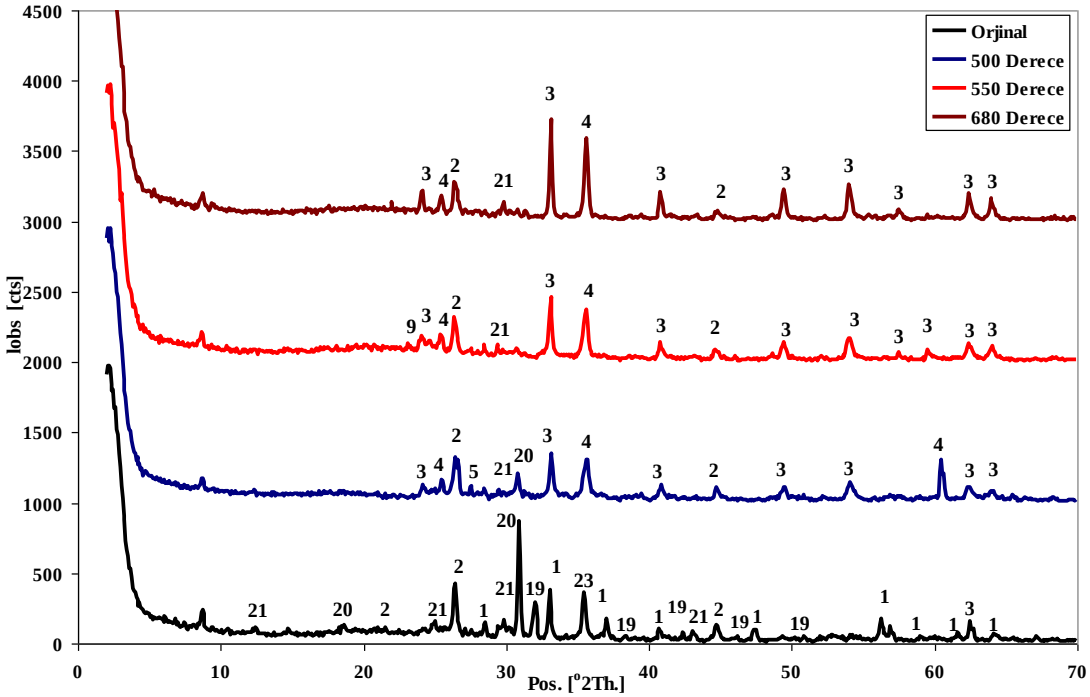
Şekil 5.31 : Küre pirit konsantresi ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

5.3.5 Divriği zenginleştirme tesisi artığı

Bir demir zenginleştirme tesisi ürünü olan Divriği tesis artığı numunesi içerdiği renkli metaller ile deneysel çalışmalara esas numunelerden birini teşkil etmiştir. Orijinal XRD çekiminde, pirit (1), kuvars (2), hematit (3), siderit (19), plancheite (20), langite (21), saflorit (23) mineral pikleri görülen numunenin, düşük sıcaklıkta (500^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe, maksimum sülfatlaşmanın meydana geldiği sıcaklıkta (550^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve yüksek sıcaklıkta (680^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak meydana gelen oluşumların ve minerallerin tanımlamaları Şekil 5.32'de verilmiştir.

Şekil 5.32'deki Divriği tesis artığı numunesinin farklı sıcaklık ürünlerine çekilen XRD analiz sonuçları incelendğinde, 500^{o}C'de pirit mineralleri (1) yerini hematit (3) ve maghemite (4) oluşumlarına bırakmış ve bu sıcaklıkta çok küçük bir pik olarak rozanite (5) minerali ortaya çıkmıştır. Orijnal yapısında bulunan Langite(21) minerali bu sıcaklıkta görülmekle birlikte, plancheite (20) minerali pikleri azalmış bir şekilde tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra ısıya kararlı kuvars (2) minerali her sıcaklıkta

görülmektedir. 550°C'de kuvars (2), hematit (3), maghemite (4) ve langite (21) mineralinin yanı sıra çok küçük bir pik olarak brochantite (9) de görülmektedir. Sıcaklığın en yüksek olduğu 680°C'de ise kuvars (2), hematit (3), maghemite (4) ve langite (21) tespit edilen pikler olmuştur.



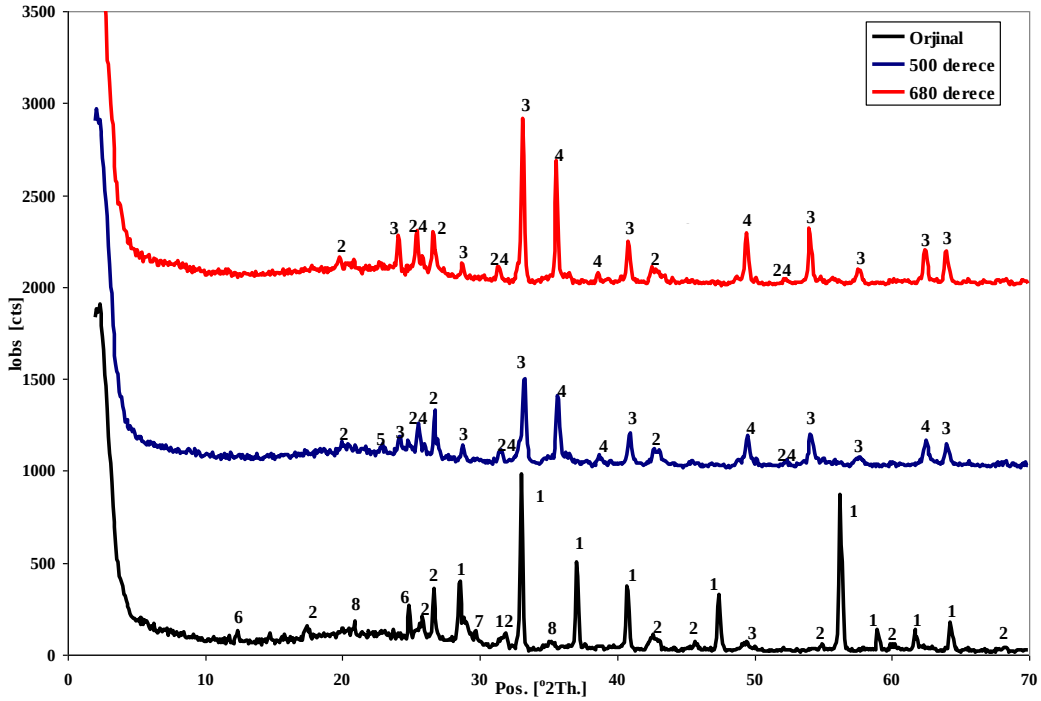
Şekil 5.32 : Divriği tesis artığı ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

5.3.6 Murgul flotasyon tesisi artığı

Artık karakterli bir ürün olarak deneysel çalışmalarda kullanılan Murgul flotasyon tesisi artığı (No:6) numunesinin orijinal halde, düşük sıcaklıkta (500°C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve yüksek sıcaklıkta (680°C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak meydana gelen bileşik ve minerallerin tanımlamaları Şekil 5.33'de verilmiştir.

Şekil 5.33 incelendiğinde, cevher yapısında bulunan pirit mineralinin düşük sıcaklıktan itibaren bozunmaya uğrayarak hematite (3) dönüştüğü görülmektedir. Bunun yanı sıra oluşan hematitin γ- Fe2O3 bileşimine sahip maghemite de (4) dönüşümü meydana gelmektedir. 500°C sıcaklığında elde edilen ürüne yapılan XRD çekimi sonrası ağırlıklı olarak hematit (3), maghemit (4), kuvars (2) olmak üzere demir sülfat bileşimine sahip olan rozanit (5) ve kalsiyum sülfat bileşimine sahip olan anhidrit (24) mineral piklerine rastlanılmıştır. Yüksek sıcaklıkta (680°C) ise maghemite (4) miktarında bir artış görülmekle birlikte hematit ve maghemit pikleri

başta olmak üzere, kararlı yapıdaki kuvars (2) ve anhidrit (24) pikleri gözlenmektedir.

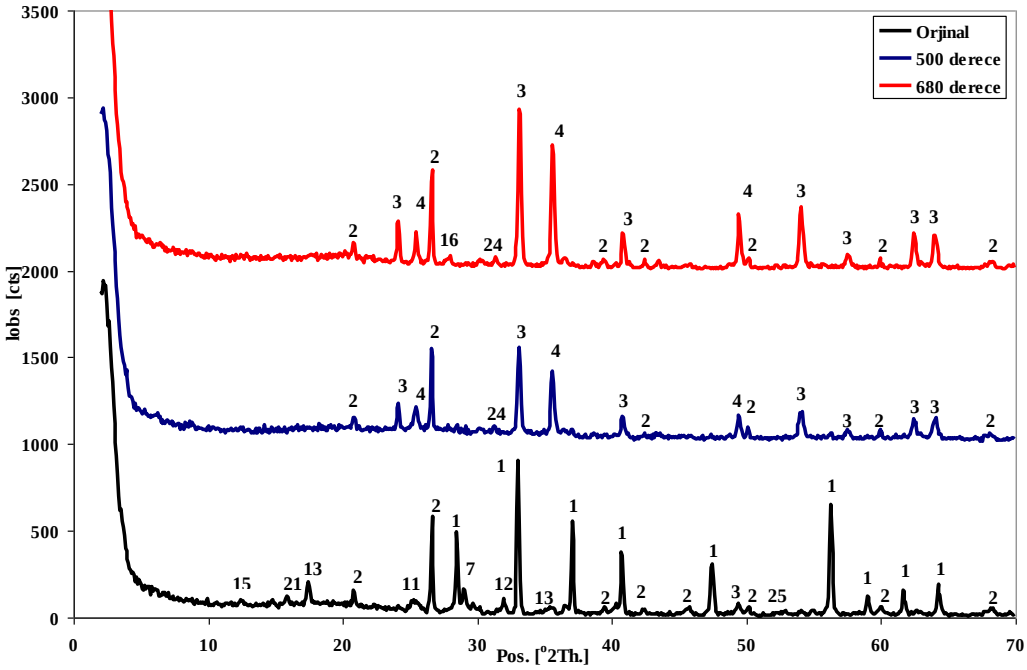


Şekil 5.33 : Murgul flotasyon artığı ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

5.3.7 Küre flotasyon tesisi artığı

Diğer bir artık karakterli ürün olarak deneysel çalışmalarda kullanılan Küre flotasyon tesisi artığı (No:7) numunesinin orijinal halde, düşük sıcaklıkta (500^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve yüksek sıcaklıkta (680^{o}C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak mineral tanımlamaları Şekil 5.34'de verilmiştir.

Şekil 5.34 incelendiğinde, orijinal yapısında pirit (1), kuvars (2), hematit (3), Kalkopirit (7), kovelin (12), jarosit (13), wroewolfeit (15), klorit (11) ve kobalt silikat (25) gibi birden fazla mineral piki tespit edilen deney numunesinde, 500^{o}C'de yapılan kavurma işlemi sonunda hematit (3), maghemite (4), rozanit (5), anhidrit(24) ve kuvars (2) pikleri görülmüştür. Sıcaklığında daha da yükselmesi ile (680^{o}C) maghemite (4) pik şiddetleri artarak görülmektedir. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklıkta oluşan manyetit (16) oluşumu bu sıcaklıkta küçük bir pik olarak tespit edilmiştir. Görülen diğer pikler, hematit (3), anhidrit (24) ve kararlı yapıdaki kuvars (2) olmaktadır.



Şekil 5.34 : Küre flotasyon artığı ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

5.3.8 Lefke artık numunesi

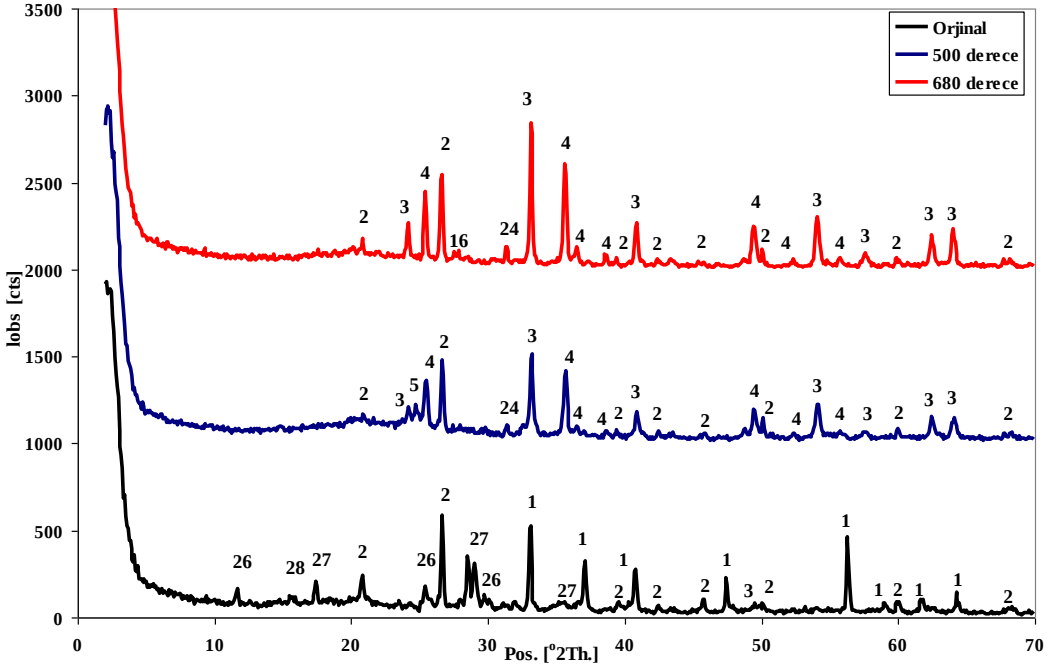
Farklı karakterde ve orijinli diğer bir artık numunesi olarak deneysel çalışmalarda kullanılan Lefke artık numunesinin orijinal halde, düşük sıcaklıkta (500°C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve yüksek sıcaklıkta (680°C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak mineral ve yeni oluşumların tanımlamaları Şekil 5.35'de verilmiştir.

Şekil 5.35'den görüldüğü üzere, orijinal yapısında pirit (1), kuvars (2), hematit (3) gibi oksitli ve sülfürlü minerallerin yanı sıra ramsbeckite (26), hydronium jarosite (27) ve çinko melanterite (28) mineral pikleri rastlanan Lefke numunesinde 500°C sıcaklığında, pirit mineralinin bozunması sonrası oluşan hematit, maghemite (4), ikincil oluşum olarak anhidrit (24) ve rozanit (5) pikleri ile daha kararlı yapıdaki kuvars minerali tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıkta (680°C) hematit (3) ve maghemitten (4) pikleri dışında manyetit (16) tespit edilmiştir.

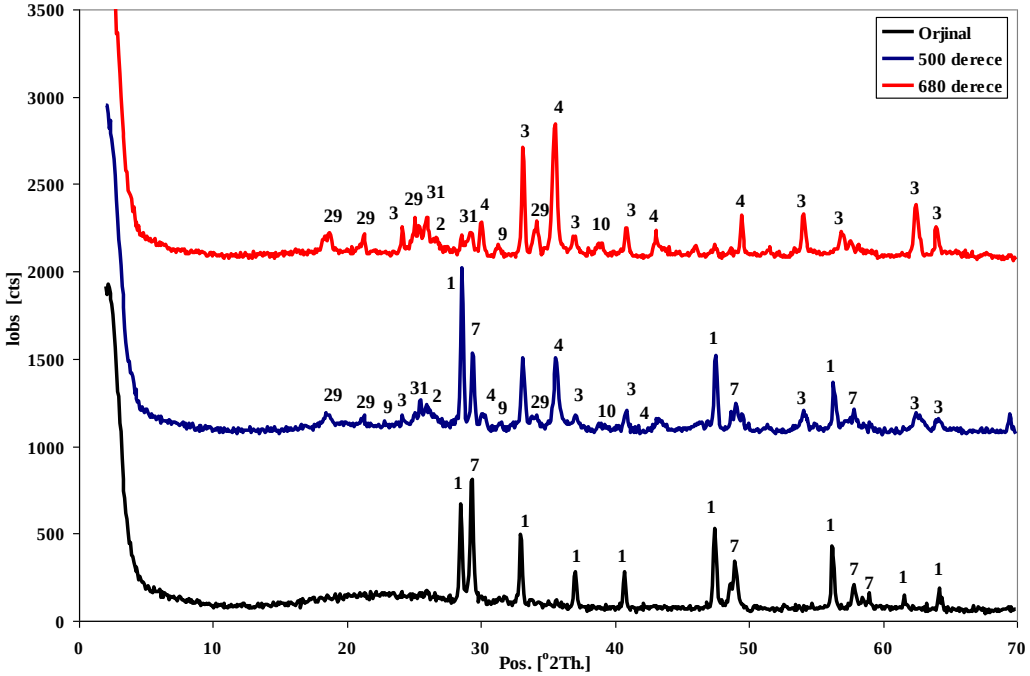
5.3.9 Murgul flotasyon tesisi kalkopirit konsantresi

Tüvenan karakterli ve artık karakterli düşük Cu içeriğine sahip deney numunelerin yanı sıra Cu içeriği yüksek, ağırlıklı olarak kalkopirit mineralinden oluşan konsantre numunelerinden biri olan Murgul flotasyon tesisi kalkopirit konsantresinin (No:9), orijinal halde, düşük sıcaklıkta (500°C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve

yüksek sıcaklıkta (680°C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak mineral ve meydana gelen oluşumların tanımlamaları Şekil 5.36'da verilmiştir.



Şekil 5.35 : Lefke artık numunesi ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

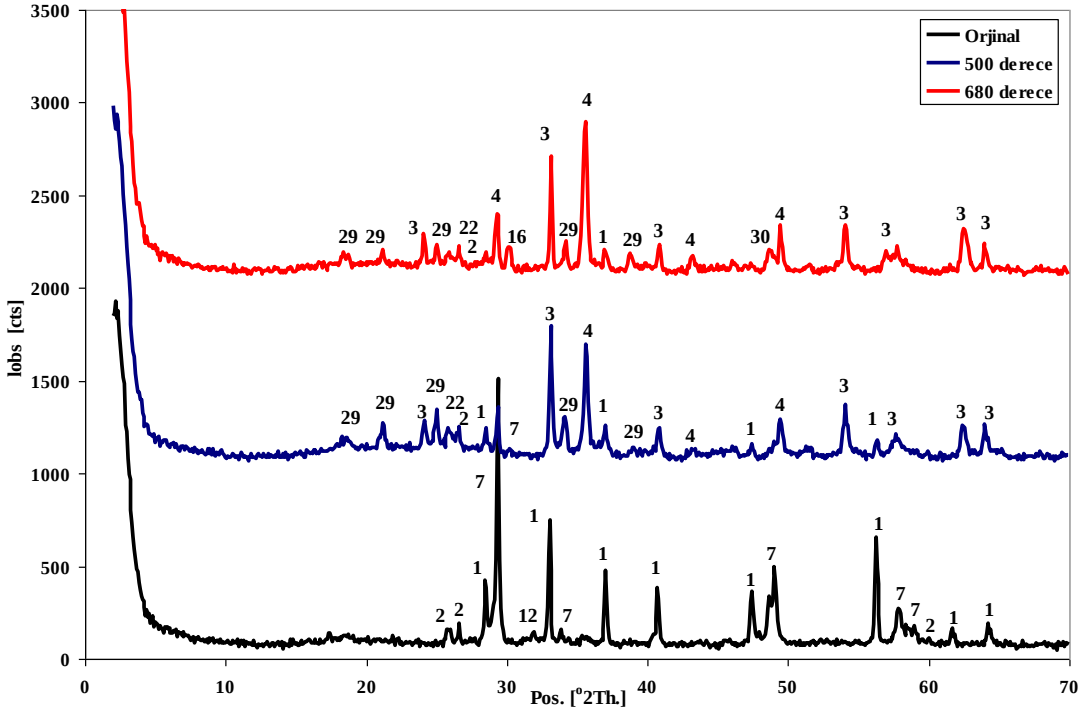


Şekil 5.36 : Murgul kalkopirit konsantresi ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

Şekil 5.36'daki XRD analiz sonuçları incelendiğinde, önceki numunelerden farklı olarak yüksek Cu içeriğinden dolayı sıcaklıklarla birlikte oluşan bakır sülfat oluşum pikleri rahatlıkla gözlenebilmektedir. Orijinal yapısında kalkopirit (7) ve pirit (1) mineral piklerine sahip olan numunenin 500°C'de yapılan kavurma işlemi sonunda, pirit miktarında bir azalma görülmekte, bununla birlikte piritin bozunması süreciyle oluşan hematit (3) ve maghemit (4) oluşumları gözlenmektedir. Bun yanı sıra kalkopirit (7) pik şiddetleri düşerken sıcaklıkla birlikte Brochantite (9), Cyanochroite (10), Chalcokyanite (29) ve Gunningite (31) gibi bakır sülfat oluşumları görülmeye başlanmıştır. Sıcaklığın yükselmesi (680°C) ile birlikte bu sülfat oluşumları daha da artmakta pirit ve kalkopirit pikleri yok olmaktadır. Bu sıcaklıkta görülen diğer pikler ise, kuvars (2), hematit (3), maghemite (4) oluşumlarına ait piklerdir.

5.3.10 Küre flotasyon tesisi kalkopirit konsantresi

Diğer bir kalkopirit konsantresi olarak deneysel çalışmalarda kullanılan Küre kalkopirit konsantresinin (No:10) orijinal halde, düşük sıcaklıkta (500°C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe ve yüksek sıcaklıkta (680°C) gerçekleştirilen kavurma sonrası ürününe XRD analizleri yapılarak mineral tanımlamaları Şekil 5.37'de verilmiştir.



Şekil 5.37 : Küre kalkopirit konsantresi ve kavurma ürünlerine yapılan XRD analiz sonuçları.

Şekil 5.37'deki XRD analiz sonuçları incelendiğinde, orijinal yapısında kalkopirit (7), kovelin (12), pirit (1) ve kuvars (2) mineral piklerine sahip olan numunenin 500^{o}C'de yapılan kavurma işlemi sonunda, pirit miktarında bir azalma görülmekte, bununla birlikte piritin bozunması süreciyle oluşan hematit (3) ve maghemit (4) mineralleri gözlenmektedir. Bunun yanı sıra kalkopirit pik şiddetleri düşerken sıcaklıkla birlikte guildite (22) ve chalcokyanite (29) gibi bakır sülfat oluşumları görülmeye başlanmıştır. Sıcaklığın yükselmesi (680^{o}C) ile birlikte bu sülfat oluşumları daha da artmakta pirit ve kalkopirit pikleri yok olmaktadır. Bunun yanı sıra bakır sülfat oluşumlarının oksitlenme süreci başlayarak çok küçük tenorite (30) mineral piki görülmektedir. Bu sıcaklıkta görülen diğer pikler ise, kuvars, hematit, maghemite minerallerine ait piklerdir.

5.3.11 XRD sonuçlarının değerlendirilmesi

Toplu bir değerlendirme yapabilmek amacıyla, her numune için farklı sıcaklıklarda yapılan kavurma sonucu tespit edilen mineral ve oluşumların listesi toplu halde Çizelge 5.4'de verimiştir.

Çizelge 5.4'den genel bir değerlendirme yaparsak, 500^{o}C sıcaklığına kadar piritin bozunması ve bunun ardından demir sülfatların oluşması gerçekleşmektedir. XRD analizlerinde özellikle demir sülfatların (rozanite) oluşmasına örnek olarak Divriği tesis artığı, Murgul flotasyon artığı, Lefke artık numunesinin 500^{o}C sıcaklığındaki XRD sonuçları gösterilebilir. Diğer numunelerde daha az oranda oluşan bu bileşik gözlenememiştir. Bunun ardından 500^{o}C sıcaklığına kadar olan bölgede hematit mineralinin oluşumu ve bunu takiben maghemite mineralinin oluşumu tüm numunelere ait XRD çekimlerinde gözlenebilmektedir. Pirit mineralinin tamamen bozunması artık karakterli numunelerde (No:5,6,7,8) 500^{o}C sıcaklığına kadar olan bölgede, tüvenan karakterli numuneler ve pirit konsantresinde (No:1,2,3,4) ise 550 ^{o}C sıcaklığına kadar tamamlanmaktadır. Kalkopirit konsantrelerinde (No:9 ve No:10) ise 500^{o}C sıcaklığında çok az miktarda pirit izlenmiş, bu sıcaklıktan biraz daha yüksek sıcaklıklarda tamamen bozunacağı muhtemeldir.

Piritin bozunması, demir sülfatların oluşumu, hematit oluşumu, maghemite oluşumu sırasını takip eden bu süreçten sonra, her numune için bakır sülfatların oluşumu gerçekleşmektedir. Özellikle Cu içeriği daha yüksek olan kalkopirit konsantrelerinin XRD grafiklerinde net bir şekilde gözlenen bakır sülfat oluşumları, Murgul

konsantresi için 500^{o}C sıcaklığında daha yoğun miktarda görülmektedir. Küre konsantresi için ise kavurma işleminin 500^{o}C sıcaklığında daha az miktarda sülfat minerallerine rastlanılmıştır. Her iki numune için sıcaklığın artması ile sülfat mineral pikleri daha da yoğunlaşmaktadır. Bu numuneler için 680^{o}C de yapılan kavurma işlemi sonrası ürünlerinin XRD analizi sonuçları bunu ortaya koymaktadır.

Bakır sülfatların oluşum sürecinden sonraki aşamada, oluşan bakır sülfatların bakır oksit haline dönüşmesi gerçekleşmektedir. Isıl analizine göre 685^{o}C'de başlayan **(5.7)** olarak adlandırılan bakır oksit oluşum reaksiyonu Küre konsantresinde tespit edilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde 680^{o}C de bakır oksit minerali tenorite oluşumu Küre konsantresinde gözlenmiştir. Diğer numunelerin XRD grafiklerinde tenorite oluşumunun gözlenmemesi çok az miktarda ki bakır sülfatların varlığından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca yüksek sıcaklıkta meydana gelen bir başka reaksiyon ise manyetit oluşumudur. Gümüştaş cevheri, Küre flotasyon artığı, Lefke artık numunesi ve Küre kalkopirit konsantresinin 680^{o}C'de kavurulması sonucu elde edilen ürünlerde yapılan XRD analiz sonuçları bunu ortaya koymaktadır.

Tüm bu sonuçların ışığında kavurma işlemi boyunca gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi sıralanabilir,

- Piritin bozunması, demir sülfatların oluşumu ve parçalanması, hematitin oluşumu, maghemit ara mineralinin oluşumu ve son olarak manyetit oluşumu.
- Bakır sülfürlerin oksidasyonu, bakır sülfatların oluşumu, bakır oksitlerin oluşumu ve son olarak bakır ferrit oluşumu.

Çizelge 5.4 : Numunelerin farklı sıcaklıklarda kavurulmasında elde edilen mineraller.

Numune Adı	Orijinal	500°C	550°C	680 °C
(1) Murgul Tüvenan	Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Muskovit, Greendalite	Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Greendalite, Hematit, Maghemite, Rozanite	-----	Kuvars Greendalite Hematit Maghemite
(2) Küre Tüvenan	Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Klorit, Kovelin, Jarosit	Pirit, Kuvars, Hematit Maghemite	Kuvars, Hematit Maghemite	Kuvars Hematit Maghemite
(3) Gümüştaş Tüvenan	Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Wroewolfeit, Tennadite	Pirit, Hematit, Maghemite, Kalkopirit Wroewolfeit	Hematit Maghemite	Hematit Maghemite Manyetit Chalcokyanite
(4) Küre Pirit Konsantresi	Pirit, Kuvars, Jarosit	Pirit, Kuvars, Hematit Maghemite	Kuvars Hematit Maghemite	Kuvars Hematit Maghemite Pirotit
(5) Divriği Tesis Artığı	Pirit, Plancheite, Langite, Siderit, Saflorit, Hematit	Kuvars, Hematit, Maghemite, Rozanite, Plancheite, Langite	Kuvars Hematit Maghemite Langite Brochantite	Kuvars Hematit Maghemite Langite
(6) Murgul Tesis Artığı	Pirit, Kuvars, Hematit, Kalkopirit, Greendalite, Muskovit, Kovelin	Kuvars, Hematit, Maghemite, Rozanite Anhidrit	-----	Kuvars Hematit Maghemite Anhidrit
(7) Küre Tesis Artığı	Pirit, Kuvars, Hematit, Kovelin, Jarosit, Wroewolfeit, Klorit, Co-Silikat	Kuvars, Hematit, Maghemite, Anhidrit	-----	Kuvars Hematit Maghemite Manyetit Anhidrit
(8) Lefke Artığı	Pirit, Kuvars, Hematit Ramsbeckite, H.Jarosite Çinko Melanterite	Kuvars, Hematit, Maghemite, Rozanite, Anhidrit	-----	Kuvars Hematit Maghemite Manyetit Anhidrit
(9) Murgul Kalkopirit Konsantresi	Pirit Kalkopirit	Pirit (çok az), Kalkopirit Kuvars, Hematit, Maghemite, Brochantite Cyanochroite, Gunningite Chalcokyanite	-----	Kuvars Hematit Maghemite Brochantite Cyanochroite Gunningite Chalcokyanite
(10) Küre Kalkopirit Konsantresi	Pirit, Kuvars, Kalkopirit, Kovelin	Pirit (çok az), Kuvars, Hematit Kalkopirit, Guildite Chalcokyanite	-----	Kuvars Hematit Maghemite Manyetit Guildite Chalcokyanite Tenorite

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı orijinli ve yapısal özellikteki sülfürlü renkli metalleri içeren hammaddelerin kavrulma karakteristiklerinin ortaya koyulması amacıyla gerçekleştirilen bu çalışma da işlem görmemiş tüvenan yapıda, artık karakterli yapıda, pirit konsantresi ve kalkopirit konsantresi olmak üzere 4 ayrı grupta toplam 10 adet numune kullanılmıştır. Artvin-Murgul, Kastomu-Küre ve Gümüşhane bölgelerinde bulunan sülfürlü bakır yataklarından alınan numuneler, tüvenan karakterdeki numunelerdir. Divriği demir zenginleştirme tesisinden, Küre flotayon tesisinden, Murgul flotasyon tesisinden elde edilen artıklarla, uzun seneler önce KKTC-Lefke bölgesindeki flotasyon tesisinden elde edilmiş ve uzun süreden beri atmosferik ortamdaki havuzlarda bekletilen artık numunesi, artık karakterli numuneleri temsil etmektedir. Bunun yanı sıra Küre flotasyon tesisi pirit konsantresi ile Murgul ve Küre flotasyon tesislerinden elde edilen kalkopirit konsantreleri diğer grup deney numunelerini oluşturmaktadır.

Temin edilen 10 adet farklı yapıdaki bu numunelerin kimyasal, fiziksel ve mineralojik özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen analizlerin sonuçları, kavurma-çözündürme deneylerinin sonuçları, her numune için yapılan DTA, TG analizleri kullanılarak gerçekleştirilen ısıl analizlerin sonuçları ve farklı kavurma koşullarında elde edilen kavurma ürünlerine yapılan XRD analizlerinin sonuçları toplu olarak aşağıda verilmektedir;

1. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde; 10 adet numunenin Cu içeriği %0,168-%16,52, Co içeriği %0,0029-0,222, Zn içeriği %0,0028-%9,54 ve Fe içeriği %22,6-%41,17 aralığında değişim göstermektedir. Bunun yanı sıra sülfatlaştırıcı kavurma işleminde etkisi olduğu düşünülen S içeriğinin %14,28-46,28 aralığında, SiO_2 içeriğinin ise %0,58-24,75 aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir.

2. Numunelerin mineralojik özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD analiz sonuçlarına göre her deney numunesi için tespit edilen mineraller Çizelge 6.1'verilmektedir.

Çizelge 6.1 : Numunelerin XRD analiz sonuçları.

Murgul Tüvenan	Küre Tüvenan	Gümüştaş	Küre Pirit Konsantresi	Divriği Artık
Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Muskovit, Greendalite	Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Klorit, Jarosit, Kovelin	Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Wroewolfeit, Tennadite	Pirit, Kuvars, Jarosit,	Pirit, Plancheite, Langite, Siderit, Saflorit, Hematit
Murgul Flotasyon Artığı	Küre Flotasyon Artığı	Lefke Artık Numunesi	Murgul Kalkopirit Konsantresi	Küre Kalkopirit Konsantresi
Pirit, Kuvars, Hematit, Kalkopirit, Greendalite, Muskovit, Kovelin	Pirit, Kuvars, Hematit, Kovelin, Jarosit, Wroewolfeit, Klorit, Co-Silikat	Pirit, Kuvars, Hematit Ramsbeckite H.Jarosite Çinko Melanterite	Pirit, Kalkopirit,	Pirit, Kalkopirit, Kuvars

Çizelge 6'dan görüldüğü üzere kuvars, pirit ve kalkopirit mineralleri genelde her numunede tespit edilmekle birlikte, kalkopirit minerali, artık karakterli numunelerde ve Küre pirit konsantresinde saptanamamıştır. Bunun yanı sıra en karakteristik durumlardan biri de artık karakterli numunelerde Fe_2O_3 kimyasal formülü ile hematit minerali tespit edilirken diğer numunelerde bu mineral gözlenememiştir. Bir demir zenginleştirme tesisi artığı olan Divriği artık numunesi diğer numunelerden farklı olarak plancheite, langite, siderit, saflorit minerallerini ihtiva etmektedir. Bunun yanı sıra uzun seneler atmosfere açık ortamlar olan havuzlarda muhafaza edilen Lefke eski flotasyon tesisi artığı numunesinde ramsbeckite, h.jarosite, çinko melanterite gibi sülfatlı ikincil oluşumlar tespit edilmiştir.

3. Numunelerin mineralojik özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen mineralojik incelemeler sonunda Murgul tüvenan, Küre tüvenan, Küre pirit konsantresi, Murgul kalkopirit konsantresi ve Küre kalkopirit konsantresi numunelerin her birinin yapısındaki pirit genelde özşekilsiz şekilde kalkopirit minerali ile iç içe gözlenmiştir. Kalkopirit minerali pirit tarafından ornatılmıştır

ve kalkopirit çatlakları ve kenarlarında boyunca ayrışarak kovelin ve kalkozine dönüşmüştür. Farklı bir yapıda bulunan Gümüştaş cevherinin mineralojik incelemeleri sonucu, fazla miktarda bulunan pirit özşekilsiz taneler şeklinde gang mineralleri içinde dağılmıştır. Ayrıca hematit mineralleri tespit edilmiş, gözlenen kalkopirit minerali ise tennandit matriksi içinde ince kapanımlar halinde ve pirit ile dokanak halindedir. Farklı bir orijinli olan Divriği zenginleştirme tesisi artığında pirit mineralleri manyetit, hematit ve limonit içinde özşekilsiz bir şekilde gözlenmiştir. Pirit çatlaklarında kalkopirit ve gang mineralleri bulunmaktadır. Manyetit minerali kısmen ve tamamen martitleşerek hematite dönüşmektedir. Limonit ve götit mineralleri hematitin boşluklarında ve pirit, kalkopirit çatlaklarında gözlenmiştir. Flotasyon tesisi artıklarından Küre ve Murgul artıklarında ise piritler özşekilsiz ve serbest taneler topluluklar halinde kümelenmiştir. Kalkopirit miktarı çok az ve pirit tarafından ornatılmıştır. Atmosferik koşullarda artık havuzlarında bulunan Lefke artık numunesi içinde ise sülfürlü ve sülfat halinde mineraller tespit edilmiştir. Sülfürlü minerallerin ayrışması ve bozunması sonucu oluşan sülfatlı yapılar gözlenmiştir.

4. Yapısal özellikleri ortaya koyulan farklı orijinli deney numunelerinin, farklı koşullarda sülfatlaştırıcı kavurma ve bunu takiben çözündürme deneyleri gerçekleştirilerek, kavurma koşullarının metal çözünme veriminde meydana getirdiği değişimler ortaya koyulmuştur. Maksimum sülfatlaşma (bakır, kobalt, çinko için maksimum çözünme verimi) ve demir oksit oluşumunun (minumun demir çözünme verimi) sağlandığı kavurma koşulları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Cu Açısından değerlendirme;

Çizelge 6.2'den görüleceği üzere, bakır (Cu) metalinin sülfatlaşmasının maksimum olduğu kavurma koşulları her numune için farklı olmaktadır. Numunelerin farklı yapıda olmaları, onların bir ısıl işlem olan kavurma prosesinde farklı davranış göstermelerine neden olmaktadır. Örnek olarak maksimum sülfatlaşma sağlayan sıcaklık kalkopirit konsantreleri için yüksek sıcaklıklarda (680^oC) elde edilirken, artık karakterli ve düşük metal içerikli numunelerde düşük sıcaklıklarda (500^oC) elde edilmektedir. Bunun yanı sıra farklı bölgelerden temin edilen tüvenan karakterli numuneler için elde edilen en optimal kavurma sıcaklığı, Gümüştaş ve Murgul cevheri için 600^oC, Küre cevheri için ise 550^oC olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 6.2 : Maksimum sülfatlaşmanın ve ve demir oksit oluşumunun (minumun demir çözünme verimi) gerçekleştiği kavurma koşulları.

Numune	Cu		Co		Zn		Fe	
	Sıcaklık (^oC)	Süre (Saat)	Sıcaklık (^oC)	Süre (Saat)	Sıcaklık (^oC)	Süre (Saat)	Sıcaklık (^oC)	Süre (Saat)
Murgul Tüvenan	600	2	600	2	680	2	600	3
Küre Tüvenan	550	2	600	2	680	2	600	3
Gümüştaş Tüvenan	600	2	550	2,5	550	3	600	2
Küre Pirit Konsantresi	550	1	600	2	550	3	600	2,5
Divriği-Tesis Artığı	550	2	550	2	680	2	600	2,5
Murgul Flotasyon Artığı	500	2,5	500	2,5	500	3	600	3
Küre Flotasyon Artığı	500	0,5	600	1	500	1	650	1
Lefke Artık Numunesi	500	0,5	500	2	500	1	680	2
Murgul Kalkopirit Konsantresi	680	2	680	2	680	2	680	2,5
Küre Kalkopirit Konsantresi	680	2	680	2	680	2	680	2

Co Açısından değerlendirme;

Maksimum kobalt (Co) çözünme verimi veren kavurma sıcaklığı Murgul tüvenan cevheri, Küre tüvenan cevheri ve Küre flotasyon tesisinden elde edilen pirit konsantresi ile aynı tesisin ürünü olan artık numunesi için 600^{o}C olarak tespit edilmiştir. Maksimum kobalt (Co) çözünme verimi Murgul ve Küre kalkopirit konsantreleri için yüksek sıcaklıklarda (680^{o}C) elde edilirken, farklı yapıdaki Divriği tesis artığı ve Gümüştaş cevheri için bu sıcaklık 550^{o}C olmaktadır. Daha çok sülfatlı yapıda mineraller içeren Lefke artık numunesi için maksimum kobalt (Co) çözünme verimi düşük sıcaklıklarda (500^{o}C) elde edilmiştir.

Zn Açısından değerlendirme;

Maksimum çinko (Zn) çözünme verimi sağlayan sıcaklık Murgul ve Küre tüvenan cevherleri ile kalkopirit konsantreleri için yüksek sıcaklıklarda (680^{o}C) elde edilirken, Divriği tesis artığı dışındaki artık karakterli ve düşük metal içerikli numunelerde düşük sıcaklıklarda (500^{o}C) elde edilmektedir. Divriği için elde edilen optimum sıcaklık ise 680^{o}C olmaktadır. Bunun yanı sıra farklı yapıdaki bir

başka tüvenan cevher olan Gümüştaş cevheri ile Küre pirit konsantresi için maksimum sülfatlaşma sağlayan sıcaklık 550^{o}C olarak tespit edilmiştir.

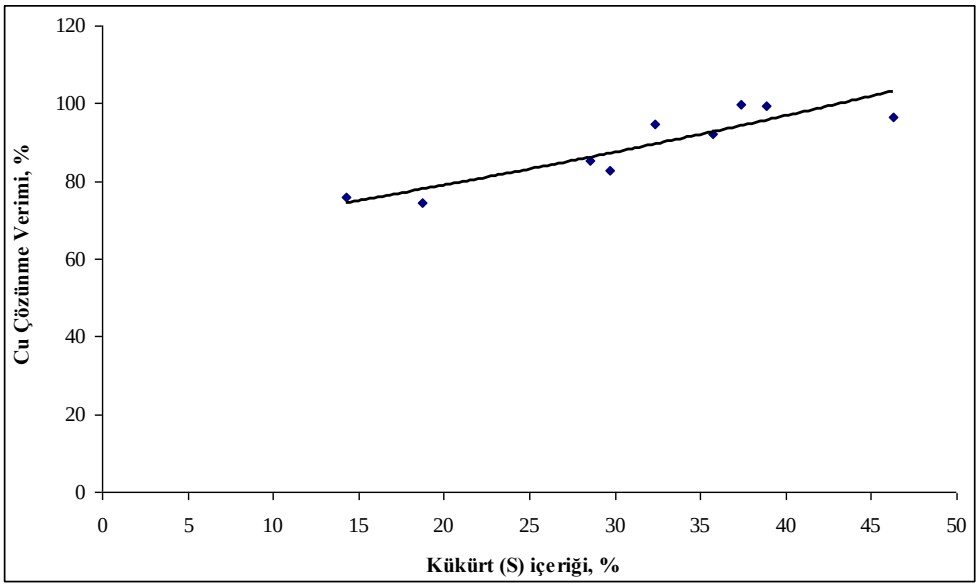
Fe Açısından değerlendirme;

Sülfürlü cevherlerin sülfatlaştırma amaçlı kavrulmasında, gerçekleşmesi istenen en önemli durum, demirin sülfatlar halinde değil oksit halinde çözünmeyen yapıda kalmasıdır. Deneyler sonucunda, %0,5 Fe çözünme verimlerinden daha küçük değerler veren kavurma koşulları optimum koşullar olarak alınmıştır. Genel olarak baktığımızda demir sülfatların oksitli bir yapıya dönüşümleri için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bunun yanı sıra, daha uzun kavurma süreleri de bu yapıyı sağlamak için etkili olmaktadır. Örneğin, yüksek sıcaklıklarda kısa sürede elde edilen düşük demir (Fe) çözünme verimleri daha düşük sıcaklıklarda yüksek kavurma sürelerinde elde edilebilmektedir. Çizelge 6.2'de görüldüğü üzere Küre flotasyon tesis artığı, Lefke artık numunesi, ve Murgul ile Küre kalkopirit konsantreleri için %0,5 demir (Fe) çözünme verimlerinden daha küçük değerler 680^{o}C kavurma sıcaklığında elde edilirken diğer numunelerde 600^{o}C'de elde edilmektedir.

5. Bu çalışma kapsamındaki sülfatlaştırıcı kavurma deneyleri ve sonunda gerçekleştirilen çözündürme deneyleri değerlendirilirken, çözeltiye geçen metallerin toplam metallere oranı (metal çözünme verimi) bakır (Cu), kobalt (Co) ve çinko (Zn) metalleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Fakat genel olarak, deneysel çalışmalarda kullanılan bu hammaddelerin renkli metal içeriklerine bakıldığında bakır (Cu) içeriği diğer metallere göre daha yüksektir. Co ve Zn içeriklerinin çok düşük değerlerde olması nedeniyle, elde edilen sonuçlar bakır metali açısından değerlendirilerek yorumlanmıştır.

6. Gerçekleştirilen kavurma çözündürme deneyleri sonunda elde edilen optimum kavurma sıcaklıklarının yanında, ulaşılan maksimum bakır (Cu) çözünme verimleri de farklılıklar göstermektedir. Genel olarak elde edilen maksimum bakır çözünme verimleri her numune için değerlendirildiğinde, kavurma deneylerinde kullanılan numunelerin kükürt içerikleri arttıkça ulaşılan Cu çözünme verimlerinde de bir artış görülmektedir (Şekil 6.1).

7. Farklı yapısal özelliklere sahip numunelerle gerçekleştirilen kavurma-çözündürme deneylerinde elde edilen sonuçların değerlendirilmesi amacıyla her numuneye DTA ve TG analizleri gerçekleştirilerek ısıl analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ısıl analiz sonuçlarına göre; bakır sülfatlar ($CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_{3(g)}$) ve bakır oksi (bazik) sülfatların ($2Cu_2S + SO_{2(g)} \rightarrow 2CuO.CuSO_4$) oluşum reaksiyonlarının meydana geldiği sıcaklık aralıkları; kalkopirit konsantreleri için daha geniş aralıkta olmakla birlikte, diğer numunelerde daha dar sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir. Artık karakterli numuneler de metal sülfatların oluşumu daha düşük sıcaklıklarda başlamakla birlikte, daha düşük sıcaklıklarda sona ermektedir. Buna bağlı olarak oluşan metal sülfatların parçalanma reaksiyonları da daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır.



Şekil 6.1 : Kükürt içeriğinin sülfatlaştırıcı kavurmada Cu çözünme verimine etkisi.

Tüm numunelere ait bakır sülfatın ve bakır oksi sülfatların oluşum sıcaklık aralıkları aşağıda verilmektedir;

Murgul tüvenan cevheri : 577^oC-608^oC

Küre tüvenan cevheri : 545^oC-563^oC

Gümüştaş tüvenan cevheri : 576^oC-610^oC

Küre pirit konsantresi : 548^oC-594^oC

Divriği tesis artığı : 540^oC-584^oC

Murgul artık numunesi : 478^{o}C-565^{o}C

Küre artık numunesi : 486^{o}C-548^{o}C

Lefke artık numunesi : 497^{o}C-578^{o}C

Murgul kalkopirit konsantresi : 512^{o}C-707^{o}C

Küre kalkopirit konsantresi : 531^{o}C-652^{o}C

8. Gerçekleştirilen ısıl analizler sonunda bakır sülfatların oluştuğu sıcaklık aralıkları tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular kavurma-çözündürme deneyi sonuçlarını doğrular nitelikte olmaktadır. Murgul kalkopirit konsantresi üzerinde gerçekleştirilen DTA ve TG analizleri ışığında tespit edilen sülfatlaşma reaksiyonu düşük sıcaklıkta başlayarak (512^{o}C), yüksek sıcaklıklara kadar (707^{o}C) devam etmektedir. Bu numunenin kavurma çözündürme deneyleri sonuçlarına bakıldığında ise düşük sıcaklıklardan (500^{o}C) itibaren meydana gelen bakır (Cu) çözünme verimi %80 düzeylerinde olmakta, daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça bakır (Cu) çözünme veriminde yükselişler görülmektedir. Sıcaklığın en yüksek olduğu 680^{o}C'de ise maksimum sülfatlaşma ve buna bağlı olarak da maksimum bakır (Cu) çözünme verimi (%99,85) elde edilmektedir. Gerçekleştirilen ısıl analiz sonuçlarına göre daha yüksek sıcaklıklardan (>707^{o}C) itibaren oluşan sülfatların parçalanması ve bunun sonucu da CuO'nin oluşumu gerçekleşmekte ve bununla birlikte bakır (Cu) çözünme verimleri düşecektir. Küre kalkopirit konsantresi üzerinde gerçekleştirilen deneylerde aynı doğrultuda sonuçlar verirken, artık karakterli numuneler için meydana gelen sülfatlaşma düşük sıcaklıklarda başlayarak, daha dar bir aralıkta devam etmektedir. Kalkopirit konsantrelerine göre daha düşük sıcaklıklarda sona ermektedir. Bunun için Murgul flotasyon tesisi artığı örnek olarak verilirse, bu numune için gerçekleştirilen ısıl analizler sonucunda bakır sülfat ve bakır oksi (bazik) sülfatların oluşumu 478^{o}C'de başlamakta, 565^{o}C'ye kadar devam etmektedir. Bu sıcaklıktan sonra bakır sülfatların parçalanması gerçekleşmektedir. Buna paralel olarak, bu numune ile gerçekleştirilen sülfatlaştırıcı kavurma ve çözündürme deneyleri de sülfatlaşmanın buna bağlı olarak da bakır (Cu) çözünme veriminin maksimum olduğu sıcaklığı 500^{o}C olarak ortaya koymaktadır.

600^{o}C'den daha yüksek sıcaklılarda ise elde edilen bakır (Cu) çözünme verimlerinde sülfatların parçalanması ve CuO oluşumundan dolayı belirgin bir düşüş eğilimi görülmektedir.

Tüvenan karakterli cevher numuneleri ile gerçekleştirilen ısıl analiz sonuçları değerlendirildiğinde; Murgul ve Gümüştaş cevherleri için bakır sülfat ve bakır oksi (bazik) sülfatların oluşumu yaklaşık 575^{o}C'lerde başlamakta, Murgul tüvenan cevherinde 608^{o}C'den, Gümüştaş cevherinde ise 610^{o}C'den sonraki sıcalıklarda bakır sülfat oluşumları yerini bu sülfatların parçalanmalarına bırakmaktadır. Bu numunelerin sülfatlaştırma ve çözündürme deney sonuçları ısıl analiz sonuçlarını doğrulamakla birlikte, gerçekleştirilen deneyler sonunda maksimum sülfatlaşma ve buna bağlı olarak bakır (Cu) çözünme verimi düşük sıcaklıklardan itibaren bir yükseliş eğilimindedir. Bu yükseliş 600^{o}C'de maksimum seviyelere çıkmakta, 650^{o}C'den sonra bakır sülfatların parçalanması ve bunu müteakiben CuO oluşumları bakır (Cu) çözünme veriminde ani bir düşüşe neden olmaktadır.

Küre pirit konsantresi ve Küre tüvenan cevheri üzerinde gerçekleştirilen ısıl analiz sonuçlarına göre bu numuneler için bakır sülfat ve bakır oksi (bazik) sülfatların oluştuğu sıcaklık aralıkları sırasıyla (548^{o}C-594^{o}C), (545^{o}C-565^{o}C) olmaktadır. Gerçekleştirilen kavurma ve çözündürme deneyleri sonunda elde edilen sonuçlar da bu doğrultuda çıkmakta, maksimum bakır (Cu) çözünme veriminin elde edildiği sıcaklık 550^{o}C olarak tespit edilmiştir. Sülfatların parçalanması sonucu bakır (Cu) çözünme verimlerinde meydana gelen düşüşler 650^{o}C'den sonra daha belirgin görülmektedir. Diğer artık karakterindeki numunelerden daha farklı yapıdaki Divriği artık numunesi ile gerçekleştirilen kavurma-çözündürme deneyi sonuçlarına göre 550^{o}C'de maksimum olan bakır (Cu) çözünme verimi 600^{o}C'den sonra ani bir düşüş eğilimine geçmektedir. Gerçekleştiren ısıl analiz bu durumu doğrular nitelikte olmakta, bakır sülfat ve bakır oksi (bazik) sülfatların oluştuğu sıcaklık aralığı (540^{o}C-584^{o}C) olarak görülmektedir.

9. Farklı yapısal özellikteki numunelerin sülfatlaştırıcı kavurma işleminde davranış farklılıklarını ortaya koymak amacıyla, kalkopirit konsantreleri dışında kalan 8 adet numunenin kinetik çalışmaları gerçekleştirilerek, 0-810^{o}C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Coats-Redfern yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen kinetik çalışma neticesinde numunelere ait aktivasyon enerjisi değerleri aşağıda verilmektedir.

Murgul tüvenan cevheri : 103,56 kJ/mol

Küre tüvenan cevheri : 63,27 kJ/mol

Gümüştaş tüvenan cevheri : 133,61 kJ/mol

Küre pirit konsantresi : 115,81 kJ/mol

Divriği tesis artığı : 83,06 kJ/mol

Murgul artık numunesi : 28,91 kJ/mol

Küre artık numunesi : 43,94 kJ/mol

Lefke artık numunesi : 26,61 kJ/mol

Gerçekleştirilen kinetik çalışmalar sonunda elde edilen bulgular, gerek kavurma-çözündürme gerekse de ısıl analiz sonuçlarını doğrular niteliktedir. Daha önceki tespitlerde de görüldüğü üzere farklı sülfatlaşma özelliği gösteren artık karakterli numuneler için kinetik hesaplamalar sonunda elde elde edilen aktivasyon enerjileri diğer numunelere göre daha düşük seviyelerde hesaplanmıştır. En yüksek aktivasyon enerjisi Gümüştaş cevheri için 133,61 kJ/mol olarak elde edilirken, en düşük aktivasyon enerjisi Lefke artık numunesi için 26,61 kJ/mol olarak tesbit edilmiştir.

10. Deneysel çalışmalara esas teşkil eden orijinal numune ve farklı sıcaklıklarda yapılan kavurma sonucu ürünler üzerinde gerçekleştirilen XRD analizleri sonuçlarına göre sıcaklık değişimlerinde (farklı sıcaklıklarda) meydana gelen yeni oluşumlar Çizelge 6.3'de verilmektedir.

    Tüm yapılan ürünlerde gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda gözlemlendiği üzere, her sıcaklıkta tespit edilen temel dönüşüm minerali hematittir. Ayrıca piritin oksidasyonu sonrası meydana gelen hematit ile manyetit oluşumu öncesi geçiş minerali γ-Fe_2O_3 kimyasal formülüne sahip maghemit de hematit ile birlikte pik vermiştir. Bunun yanı sıra en son aşamada yüksek sıcaklıklarda meydana gelen manyetit minerali Gümüştaş cevheri, Küre flotasyon tesisi artığı, Lefke artık numunesi ve Küre kalkopirit konsantresinin 680^oC kavurma ürününde gözlenmiştir. Fe metalinin daha düşük sıcaklıklarda, gaz fazı ile reaksiyonu

sonucu oluşan Fe sülfat mineraline örnek ise Murgul tüvenan cevheri, Murgul flotasyon tesisi artığı, Lefke artık numunesi ve Divriği tesis artığının 500^{o}C sıcaklığında yapılan kavurma sonucu ürünlerinde tespit edilen rozanit oluşumudur.

Çizelge 6.3 : Farklı kavurma sıcaklıklarında XRD analizleri sonucu tespit edilen dönüşüm mineralleri.

Numune Adı	Orijinal	500^{o}C'de oluşan dönüşüm mineralleri	550^{o}C'de oluşan dönüşüm mineralleri	680 ^{o}C'de oluşan dönüşüm mineralleri
(1) Murgul Tüvenan	Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Muskovit, Greendalite	Hematit, Maghemite, Rozanite	-----	Hematit Maghemite
(2) Küre Tüvenan	Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Klorit, Kovelin, Jarosit	Hematit Maghemite	Hematit Maghemite	Hematit Maghemite
(3) Gümüştaş Tüvenan	Pirit, Kalkopirit, Kuvars, Wroewolfeit, Tennadite	Hematit, Maghemite	Hematit Maghemite	Hematit Maghemite Manyetit Chalcokyanite
(4) Küre Pirit Konsantresi	Pirit, Kuvars, Jarosit	Hematit Maghemite	Hematit Maghemite	Hematit Maghemite
(5) Divriği Tesis Artığı	Pirit, Plancheite, Langite, Siderit, Saflorit, Hematit	Hematit ,Maghemite, Rozanite	Hematit Maghemite Brochantite	Hematit Maghemite
(6) Murgul Tesis Artığı	Pirit, Kuvars, Hematit, Kalkopirit, Greendalite, Muskovit, Kovelin	Hematit, Maghemite, Rozanite, Anhidrit	-----	Hematit Maghemite Anhidrit
(7) Küre Tesis Artığı	Pirit, Kuvars, Hematit, Kovelin, Jarosit, Wroewolfeit, Klorit, Co-Silikat	Hematit, Maghemite, Anhidrit	-----	Hematit Maghemite Manyetit Anhidrit
(8) Lefke Artığı	Pirit, Kuvars, Hematit Ramsbeckite, H.Jarosite Çinko Melanterite	Hematit, Maghemite, Rozanite, Anhidrit	-----	Hematit Maghemite Manyetit Anhidrit
(9) Murgul Kalkopirit Konsantresi	Pirit Kalkopirit	Hematit, Maghemite, Brochantite Cyanochroite, Gunningite Chalcokyanite	-----	Hematit Maghemite Brochantite Cyanochroite Gunningite Chalcokyanite
(10) Küre Kalkopirit Konsantresi	Pirit, Kuvars, Kalkopirit, Kovelin	Hematit Kalkopirit, Guildite Chalcokyanite	-----	Hematit Maghemite Manyetit Guildite Chalcokyanite Tenorite

Cu, Zn, Co gibi renkli metallerin içerisinde, en yüksek metal içeriğine sahip bakır metaline ait sülfat oluşumları gözlenebilmiştir. Guildite, chalcokyanite, brochantite, cyanochroite, gunningite gibi bakır sülfat oluşumları düşük sıcaklık (500^{o}C) ve (yüksek sıcaklıkta 680^{o}C) kalkopirit konsantrelerinde net bir şekilde tespit edilmiştir. Sülfat oluşumlarının kalkopirit konsantrelerinde görülmeleri sahip oldukları yüksek Cu içerikleri ile alakalıdır. Bunun yanı sıra Gümüştaş cevherinin 680^{o}C kavurma ürününde de küçük bir pik olarak cyanochroite tespit edilmiştir.

6.1 Sonuçların İrdelenmesi

Farklı yapısal özellikte 10 adet hammadde örneğinin sülfatlaştırıcı kavurma karakteristiklerinin incelendiği bu çalışmada, gerek kavurma-çözündürme deneyleri gerekse tüm numuneler üzerinde gerçekleştirilen ısıl analizler neticesinde farklı karakterdeki bu hammaddelerin mineralojik ve kimyasal özellikleri ile orijinine bağlı olarak farklı sülfatlaşma özellikleri sergilediği ortaya koyulmuştur.

Gerçekleştirilen kavurma-çözündürme deneyleri ile ısıl analiz sonuçlarına göre elde edilen, bakır sülfat oluşum sıcaklıklarındaki tespit edilen farklılıklar numunenin tamamen orijini ve yapısı ile alakalı olmaktadır. Yüksek bakır (Cu), çoğunlukla $CuFeS_2$ formülüne sahip kalkopirit minerali ve FeS_2 kimyasal formüle sahip pirit minerallerini içeren kalkopirit konsantrelerinde 680^{o}C'ye kadar bir sülfatlaşma sağlanmıştır. Yapısında diğer numunelerden farklı olarak Fe_2O_3 kimyasal yapısıyla hematit bulunduran artık karakterindeki numunelerde ise, sülfatlaşma daha düşük sıcaklıklarda maksimum seviyede olup, kalkopirit konsantrelerine göre daha düşük sıcaklıklarda sülfatlaşma sona erip, sülfatların parçalanması başlamaktadır. Bunun sebeplerinden biride, sülfatlaştırıcı kavurma prosesindeki oluşan bakır sülfatların parçalanmasında hematitin (Fe_2O_3) katalizör görevi görmesidir (Addemir, 1977, Pandher, 2010).

$$2CuSO_4+Fe_2O_3 \rightarrow 2CuFeO_2+2SO_2+3/2O_2 \quad \textbf{(6.1)}$$

$$CuO.CuSO_4+Fe_2O_3 \rightarrow 2CuFeO_2+SO_2+O_2 \quad \textbf{(6.2)}$$

Artık karakterindeki numunelerin, zaten yapısında bulunan hematit ile mevcut bulunan pirit mineralinin ısıl etkiyle oksidasyonu sonucu oluşan ikincil hematitin varlığı, düşük sıcaklıklarda meydana gelen bakır sülfatların parçalanmasını kolaylaştırmaktadır.

Bunun yanı sıra farklı orijinli bir numune olarak kullanılan Lefke artık numunesi mineralojik açıdan incelendiğinde, uzun süre atmosferik koşullarda depolanan, bunun sonucunda sıcaklık ve diğer atmosferik etkilere maruz kalarak mineral yapısında dönüşümler meydana gelmiş bir örneği temsil etmektedir. Bu numune üzerinde gerçekleştirilen mineral tanımlamaları sonunda da, sülfürlü yapıdaki minerallerin yanı sıra hematit, kuvars gibi oksitli mineraller ve ikincil oluşum hidrate metal sülfatları ihtiva ettiği tespit edilmiştir. Kavurma işlemi gerçekleşmeksizin çözünebilir yapıda olan bu artık numunesi düşük sıcaklıktan itibaren sülfatlaşma reaksiyonunu tamamlamaktadır. Yapısında mevcut bulunan bakır sülfatlar ve ikincil olarak oluşan bakır sülfatların parçalanması, hematitin varlığı ile düşük sıcaklıklarda başlamaktadır.

Divriği tesis artığı diğer artık karakterli numunelerden farklı özellikte olan bir numune olup, hidroksil yapıdaki bakır minerali (plancheite) ile hidroksil-sülfat yapıdaki bakır mineralinden (langite) oluşmaktadır. Ayrıca yapısında mineralojik açıdan diğer numunelerden farklı olarak demir karbonat olan siderit minerali ile demir-kobalt-arsenik minerali olan saflorit ihtiva etmektedir. Kükürt içeriğine bakınca en düşük kükürt (S) içeriğine sahip bu mineralin daha az miktarda pirit içerdiğini, mevcut olan demirin daha çok oksitli ve karbonatlı yapılardan kaynaklandığı söylenebilir. Bu numunenin diğer artık karakterli numunelerden farkı, sülfatlaşmanın başladığı sıcaklık (540^{o}) olmaktadır. Sülfatlaşmanın sonlandığı, bakır sülfatların parçalandığı sıcaklık diğer artık numuneleri ile yakın seviyelerdedir. Bu numunenin mineralojik yapısına bakarak mevcut bulunan hidroksil ve su ihtiva eden bakır minerallerinin varlığı sülfatlaşma reaksiyonunun diğer numunelere göre daha yüksek sıcaklıklarda başlamasına neden olduğu söylenebilir.

Tüvenan karakterli deney numuneleri ile Küre pirit konsantresinde sülfatlaşma reaksiyonları Küre cevheri için 545^{o}C'den, Murgul cevheri için 577^{o}C'den, Küre pirit konsantresi için 548^{o}C'den, Gümüştaş cevheri için ise 576^{o}C'den başlamaktadır. Tüvenan karakterli cevherlerin artık karakterli diğer numunelere göre farkı, sülfatlaşma reaksiyonunun daha yüksek sıcaklıklarda başlıyor olmasıdır. Bu durum

tüvenan cevherlerin daha yüksek Fe ve S içeriğine (buna bağlı olarak daha yüksek miktarda pirit varlığı) sahip olması ile ilişkilendirilebilir.

Genel olarak elde edilen maksimum Cu çözünme verimleri her numune için değerlendirildiğinde bunun kükürt (S) içeriği ile alakalı olduğu düşünülebilir. Kükürt içeriğinde meydana gelen artış elde edilen Cu çözünme verimini de arttırmaktadır. Bir cevherin sülfatlaştırıcı kavrulması işleminde en önemli etkenlerden biride S içeriğidir. Çünkü sülfatlaşmayı sağlayan katı-gaz reaksiyonundaki gazın bir bileşenide kükürt olmaktadır. Hatta daha yüksek sülfatlaşma sağlamak için S içerikli eklentiler varlığında yapılan çalışmalar ve uygulamalar mevcuttur (Marcuson, 1980, Ying ve Zheng, 1991).

Elde edilen aktivasyon enerjileri ile numunelere ait kimyasal özellikleri arasında bir ilişki kurulduğunda; kükürt (S) ve pirite bağlı demir (Fe) içeriği sülfatlaştırıcı kavurma işleminde aktivasyon enerjisini arttırıcı bir rol oynamaktadır. Ayrıca sülfürlü metal içeren numuneler içerisinde gang olarak bulunan kuvars mineralinin (SiO_2) artması ile aktivasyon enerjisinde bir düşüş eğilimi görülmektedir (Şekil 5.25, 5.26, 5.27).

Artık karakterli numunelerin yüksek SiO_2 içeriğine sahip olması düşük aktivasyon enerjilerine sebebiyet vermiştir. Bunu destekleyen bir bulgu olarak; Küre, Murgul ve Gümüşhane tüvenan cevherinin aktivasyon enerjisinin SiO_2 içeriği ile değişimi gösterilebilir. Bu üç tüvenan cevherin %SiO_2 içerikleri sırasıyla (%20,23, %14,8 ve %7,3) iken elde edilen aktivasyon enerjileri aynı sıra ile (63,24 kJ/mol, 103,56 kJ/mol ve 133,61 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır.

Bunun yanı sıra demir (Fe) ve kükürt (S) içeriğinin yükselmesi aktivasyon enerjisini yükseltici bir unsur olmaktadır. Mineralojik açıdan baktığımızda da pirit içeriğinin fazla olduğu numunelerde sülfatlaşma daha yüksek seviyelerde başlamakta ve buna bağlı olarak da aktivasyon enerjileri yüksek olmaktadır. Küre pirit konsantresi için hesaplanan yüksek aktivasyon enerjisi (115,81 kJ/mol) bunu doğrular niteliktedir. Bunun yanı sıra maksimum aktivasyon enerjisine sahip (133,61 kJ/mol) Gümüştaş cevheri, pirite bağlı Fe içeriği en yüksek numune olarak görülmektedir.

Meydana gelen sülfatlaşma ve bu sülfatların bozunma koşulları farklı olmakla birlikte gerçekleştirilen XRD analizleri ile sülfatlaştırıcı kavurma işleminde bütün

numuneler için oksidasyon, sülfatlaşma ve sülfatların bozunması aşağıdaki sıra ile gerçekleşmektedir;

- Piritin bozunması, demir sülfatların oluşumu ve parçalanması, hematitin oluşumu, maghemit ara mineralinin oluşumu ve son olarak manyetit oluşumu.
- Bakır sülfürlerin oksidasyonu, bakır sülfatların oluşumu, bakır oksitlerin oluşumu ve son olarak bakır ferrit oluşumu.

Ancak bu temel reaksiyon sıralarının hızları hammaddelerin yapılarına ve mineralojik özelliklerine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

6.2 Genel Sonuçlar ve Öneriler

Farklı yapısal özellikte ve orijinli hammaddelerin sülfatlaştırıcı kavurma işleminde davranışları, kavurma koşullarına bağlı olarak sülfatlaşmanın ve buna bağlı olarak renkli metallerin çözünme verimlerindeki değişimleri farklılıklar göstermektedir. Tespit edilen temel farklılıklar aşağıda belirtilmektedir;

- Artık konumunda olup doğada uzun süre bekletilen ve sülfürlü mineraller içeren hammaddeler, hava, nem, CO_2 gibi atmosferik etkilerden dolayı yüzeysel hidrate sülfatlar meydana getirmektedir. Oluşan bu yapı sülfatlayıcı kavurma işleminde, renkli metal sülfatların düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini teşvik etmektedir.
- Yine artık karakterli hammaddelerde demirin çoğu oksitlenmiş durumda olduğundan sülfatlayıcı kavurmada Fe_2O_3'ün SO_3'ü parçalama etkisinden dolayı mevcut veya düşük sıcaklıklarda oluşan renkli metal sülfatların daha çabuk parçalandığı tespit edilmiştir.
- Tüvenan hammaddelerde, hammaddenin içerdiği pirit miktarı arttıkça sülfatlaşmanın başlangıç sıcaklığı yükselmektedir.
- Tüvenan cevherlerde doğal SiO_2 ve Fe_2O_3 miktarları arttıkça sülfatlaşma hızı ve sülfatlaşma sıcaklıkları azalmaktadır.
- Konsantre edilmiş hammaddelerin kavrulmasında da kalkopirit minerali miktarının artması ile düşük sıcaklıklarda başlayan sülfatlaşma reaksiyonunun daha yüksek sıcaklıklara kadar devam ettiği tespit edilmiştir.

- Bütün numunelerde tespit edilen en önemli bulgulardan biri, yapıda bulunan serbest SiO_2 ve Fe_2O_3 miktarının artması ile oluşan sülfatların parçalanmaya başladığı sıcaklıkta önemli bir düşüşün gerçekleşmesidir. Bu nedenle ısıl analizlere dayanılarak yapılan kinetik çalışmalarda, tüvenan veya konsantre durumundaki (pirit konsantresi) hammaddelerin sülfatlaşmalarının yüksek aktivasyon enerjilerinde gerçekleştirildiği (100 kJ/mol-130 kJ/mol), artık karakterli hammaddelerde ise daha çok yayınım kontrollü olarak gerçekleşen sülfatlaşma olayının (25 kJ/mol-85 kJ/mol) aktivasyon enerjisi aralığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu genel saptama Küre tüvenan cevheri için farklılık göstermektedir. Bunun sebebi Küre cevherinde sülfürlü bakır minerallerinin pirit içinde çok ince dağıldığı ve gang minerali olan kuvarsın daha yüksek oranlarda olmasıdır.

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm bu tespitlerin ışığında; doğa tarafından altere edilmiş sülfürlü renkli mineralleri içeren hammaddelerin daha düşük sıcaklıkta sülfatlaştığı ortaya çıkmıştır. Bu türlü artık karakterli hammaddelerin 500^oC-600^oC sıcaklık aralığında sülfatlaştırılarak değerlendirilmesi uygulanabilir. Bunun yanı sıra altere olmuş bu tür artıkların sülfatlaştırıcı kavurmaya tabii tutulmasındaki en önemli dezavantaj yüksek Fe_2O_3 içermeleridir. Oluşan sülfatların parçalanmalarını teşvik eden bu yapının oluşturduğu dezavantaj ilave kükürt (S) katkısı (pirit veya alkali sülfat) ile aşılabilir.

Hammadde içinde bulunan doğal SiO_2 miktarının artması ile sülfatlaşmanın hızlandığı tespit edilmiştir. Sülfatlayıcı kavurma metal üretim proseslerinde, disemine yapıdaki kopleks sülfürlü cevherlerin ve bunlardan elde edilen flotasyon konsantrelerinin metallere dönüştürülmesinde en temel proseslerden biridir. Bu tür hammaddeler ve konsantrelere ilave edilecek kuvars (SiO_2) ile sülfatlaşma reaksiyonun hızı arttırılabilir.

KAYNAKLAR

Achar, B.N.N., Brindley, G.W., Sharp, J.H. (1966). Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, III. application and limitation of dynamic methods. *Proceedings of International Clay Conference,* **1**, 67-73, Jerusalem.

Açma E., Oktaybaş C., Sesigür H., Addemir O. (1995). Beneficiation of Divriği talings by flotation-sulfatizing roasting-leaching-H_2S precipitation. *Erzmetall,* **48**(8), 572-577.

Açma, H. (1998). *Kömürün mineral içeriğinin yanma özelliklerine etkisi*. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Addemir O. (1977). *Kompleks sülfürlü cevherlerin sülfatlayıcı kavurma yolu ile doğrudan metalurjik değerlendirilmesi ve Lahanos cevheri üzerine incelenmesi.* İTÜ Doktora Tezi.

Agarwal, G.S. and Gupta, S.K. (1976). Oxidation kinetics study of chalcopyrite concentrate in a fluidised bed reactor. *Chem. Era.*, **12**(3), 106.

Ahmed, M., Sahi, M.A. and Qureshi, A.A. (1967). Exploitation of indigenous copper ore. *Pakistan Journal of Scientific Research,* **19**(2), 57-60.

Aneesuddin, M., Char, P.N., Hussain, M.R. and Sexena, E.R. (1983). Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **26**(2), 205-215.

Asaki, Z., Matsumoto, K., Tanabe, T. and Kondo, Y. (1983). Oxidation of dense iron sulphide. *Metallurgical Transaction B,* **14**, 109-116.

Aslanov, N.N. (1977). Roasting an acid free method of leaching copper sulphide concentrates. *Prom-st. Arm.* **1**, 35-38.

Ateşok, G. (2008a). KKTC Lefke bölgesinde bulunan eski bakır artıklarının değerlendirmesi ile ilgili olarak boyut küçültme-dağıtma ve doğal metal sülfatlardan bakır-çinko üretilebilirliğinin araştırılması projesi. *İTÜ Maden Fakültesi proje raporu.*

Ateşok, G. (2008b). KKTC Lefke bölgesinde bulunan eski bakır artıklarının değerlendirmesi ile ilgili olarak sülfatlaştırma sonrası bakır ve kobalt'ın üretilebilirliğinin araştırılması projesi. *İTÜ Maden Fakültesi proje raporu.*

Ateşok, G., Açma, E., Özer, M., Dinçer, H. (2010). Evaluation of old copper mines tailings in Cyprus Lefke Gemikonağı by water leaching. *Proceeding of the XIIth International Mineral Processing Symposium,* Cappadocia, Nevşehir, 559-567.

Babenko, A.R. and Smirnov, V.I. (1958). Kinetics of sulphide oxidation in fluidised layer. *Byull. Tsvetnoi Met.*, **6**, 23-25.

Balarini, J.C., De Oliveira Polli, L., Miranda, T.L.S., De Castro, R.M.Z., Salum, A. (2008). Importance of roasted sulphide concentrates characterization in the hydrometallurgical extraction of zinc. *Mineral Engineering,* **21**(1), 100-110.

Bayer, G. and Wiedemann, H.G. (1992). Thermal analysis of chalcopyrite roasting reactions. *Thermochimica Acta,* **198**(2), 303-312.

Bor F. Y. (1989). *Ekstraktif Metalurji Prensipleri-Kısım:2*. İTÜ Matbaası, 1989.

Buerger, N.W. (1941). The chalcocite problem. *Economic Geology,* **36**(10), 19-44.

Bulut G. (2006). Recovery of copper and cobalt from ancient slag. *Waste Management Researh,* **24**(2), 118-124.

Canbazoğlu, M. (1979). Sülfürlü cevherlerin hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi. *T.M.M.O.B.Maden Müh.Odası, Madencilik Dergisi*, **18**(4), 9-20

Canbazoğlu, M., Uzun, M., Çelik, Ö. ve Köse, M. (1985). Küre piritli bakır cevherlerinden kobalt, bakır, altın ve gümüşün hidrometalurjik süreçlerle kazanılma olanakları. *T.M.M.O.B. Maden Müh.Odası, 9. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi,* 59-74, Ankara.

Cankut S. (1972). *Ekstraktif Metalurji*, İTÜ Matbaası, 1972.

Cankut S. (1974). Türkiye bakır teknolojisi. *T.M.M.O.B.Maden Müh.Odası, Madencilik Dergisi*, **13**(2).

Cavanagh, R.L. and Last, A.J. (1961). Experimental and commercial magnetic roasting. *Transactions,* **64,** 351-358.

Chakravortty, M., Srikanth, S. (2000). Kinetics of salt roasting of chalcopyrite using KCl. *Thermochimica Acta,* **362**, 25-35.

Chaubal, P.C. and Sohn, H.Y. (1984). Kinetics and thermodynamics of chalcopyrite oxidation. *In Proceedings Physical Chemistry of Extractive Metallurgy,* Kudry, V.R. & Rat, Y.K. ed., The Metallurgical Society of AIME, New York, 63-78.

Chaubal, P.C. and Sohn, H.Y. (1986). Intrinsic kinetics of the oxidation of chalcopyrite particles under isothermal and non-Isothermal conditions. *Metallurgical Transactions B,* **17**(1), 51-60.

Clevenger, G.W. (1970). Recovery of copper from sulphide concentrate, *U.S.Patent,* no. 3,524,802.

Coats. A.W. and Redfern, J.P. (1965). Kinetics parameters from thermogravimetric data. *Nature,* **201**, 68-69.

Colombo, U., Fagherazzi, G., Gazzarrini, F., Lanzavecchia, G. and Sironi, G. (1964). Mechanisms in the first stage of oxidation of magnetites. *Nature.,* **202**, 175-176.

Colson, J.C., Delafosse, D. and Barret, P. (1965). Comparative kinetics of the sulfurization of anhydrous cobalt chloride and cobalt oxide by gaseous H_2S. *Comptes Rendus,* **260**, 3397-3400.

Coombs, P.G. and Munir, Z.A. (1989). The mechanism of oxidation of ferrous sulphide (FeS) powders in the range of 608 to 923 K. *Metallurgical Transactions B,* **20**(1), 661-670.

Coyle, T.J., Statham, E.F. and Howat, D.D. (1966). Some thermodynamic and kinetic aspects of the refining of gold. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, **66**, 297-316.

Crowley, H.L. (1955). Low-temperature reduction of iron oxides in the presence of halides. *U.S. Patent,* No, 2,716,601.

Cullom, J.T. (1972). Recovering copper and elemental sulphur from sulphide ore. *U.S.Patent,* no. 3,703,366.

Das, S.N. and Venkatachalam, S. (1978). Roast-leach process for copper recovery from chalcopyrite concentrate. *Journal Institute Engineer (India),* **59**(1), 14-17.

Delmon, B. (1965). Kinetics of chemical processes involving solids. *Rev. Inst. Franc. Petrole Ann. Combust. Liquides*, **20**, 615-634.

Desai, M.N. (1967). Extracting copper from chalcopyrite. *Indian Patent,* no. 100,356.

Diev, N.P. and Pavlov, F.N. (1956). Spontaneous ignition of sulphide ores. *Priroda,* **45**(6), 82-84.

Dimitrov, R. and Boyanov, B. (1983). Investigation of the oxidation of metal sulphides and sulphide concentrates. *Thermochimica Acta,* **64**(1-2), 27-37.

Dugdale, R. and Habashi, F. (1975). Copper and iron extraction from chalcopyrite. *U.S.Patent,* no., 2,102,576.

Dunn, J.G. (1997). The oxidation of sulphide minerals. *Thermochimica Acta,* **300**(1), 127-139.

Ebrahimi-Kahrizsangi, R. and Abbasi, M. H. (2008). Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China,* **18**, 217-221.

Elder, T. (1965). Particle-size effect in oxidation of natural magnetite. *Journal Applied Physics,* **36**(3), 1012-1013.

Esdaile, J.D. (1968). Sulphation roasting of copper sulphide concentrates. *Aust. Inst. Mining Met. Proc.,* **227**, 39-44.

Feinman, J. (1964). Kinetics of hydrogen reduction of iron ore in a batch-fluidized bed. *I and EC Process Design and Development,* **3**, 241-247.

Feinman, J., Smith, N.D. and Muskat, D.A. (1965). Effect of gas flow-rate on the kinetics of reduction of iron oxide pellets with hydrogen. *I and EC Process Design and Development,* **4**, 270-274.

Ferron, C.J. and De Cuyper, J. (1992). The recovery of copper and zinc from a sulphide concentrate using sulphate roasting, acid leaching and solution purification. *International Journal of Mineral Processing,* **35**(3-4), 225-238.

Filin, N.A., Zykov, A.M., Afanas'ev, V.N. and Mamontov, V.V. (1963a). Kinetics of sulfidation of nickel and cobalt with sodium sulfate in the presence of carbon. *Tr. Leningr. Politekhn. Inst.,* **223**, 161-173.

Filin, N.A., Zykov, A.M., Ivanov, E.V. and Krasavin, V.V. (1963b). Sulfidation of oxidized nickel-cobalt ores with sodium sulphate, *Tr. Leningr. Politekhn. Inst.* **223**, 174-189.

Fine, M.M. and Landstorm, A.B. (1970). Oxidation roasting of chalcocite concentrate. *U.S. Dept. of Bureau of Mines Report, number:* **RI 7339**, 1-19.

Flynn, G.H. and Wall, L.A. (1960). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Research of the National Bureau of Standarts,* **70**(A), 487-495.

Fredrickson, R.E. and Erhard, A.E. (1969). Improving the conversion of copper in sulphide ores to soluble sulphate by roasting. *U.S.Patent,* no. 3,441,403.

Frohberg, M.G., and Leygraf, H. (1964). Comparative considerations of kinetics of iron ore reduction. *Tech. Mitt.,* **57**, 478-481.

Ganguly, N.D. and Mukherjee, S.K. (1967). Studies on the mechanism and kinetics of the oxidation of copper sulphide-I: Oxidation of copper sulphide in fixed bed. *Chemical Engineering Science,* **22**(8), 1091-1105.

Gonzalec, J., Ortega, B. and Jaramillo, A.M. (1982). Sulphuric acid leaching of previously roasted chalcopyrite concentrate. Geomimet, **115**, 104-108.

Grandos, C.L. (1979). Direct production of copper sulphate from chalcopyrite concentrates. *Rev. Ion.*, **5**(15), 67-88.

Griffith, W.A et al. (1975). Development of the roast-leach-electrowin process for Lakeshore. *J.Metals.* **27**(2), 17-25.

Habashi, F. (1997). *Copper, Handbook of Extractive Metallurgy*. pp.491, Wiley VCH ISBN-3-527-28792-2.

Hansen, J.P., Bitsianes, G. and Joseph, T.L. (1960). A study of the kinetics of magnetic roasting, Blast Furn. *Coke Oven and Raw Mat. Comm. Proc.*, **19**, 185-205.

Hauffe, K. (1965). *Oxidation of metals.* New York, Plenum Press,

Hirschwald W., Knacke, O. and Reinitzer, P. (1957). Thermodynamische daten und gleichgewichtsdiagramme metallurgischer systeme. *Z.Erzbergbau Metallhüttenwesen,* **10**, s.315.

Hocking, M.G. and Alcock, C.B. (1966). The kinetics and mechanism of formation of sulphates on cuprous oxide. *Transactions of the Metallurgical Society of the AIME,* **236**, 635-642.

Hoerbe, R. and Roeder, A. (1973). Sulphatising roasting of calcined pyrite containing non-ferrous metals. *Ger. Often Patent,* no. 2,146,334.

Holeczy, J., Schmiedl, J. and Sehnalek, F. (1963). Theory and pilot-plant tests on continuous treatment of copper mattes in a converter. *Hutnicke Listy.* **18**(2), 102-109.

Horvath, Z. (1964). The theory of sulphatising roasting. *Nehezipari Muszaki Egyet*, **24**, 99-109.

Hua, Y., Cai, C., Cui, Y. (2006). Microwave-enhanced roasting of copper sulfide concentrate in the presence of $CaCO_3$. *Separation and Purification Technology*, **50**, 22–29.

Huhn, H.J. (1985). Thermoanalytical investigation of the oxidative decomposition of mechanically activated chalcopyrite. *Thermochimica Acta*, **93**, 709-712.

Ingraham, T.R. and Kellogg, H.H. (1963). Thermodynamic properties of zinc sulphate, zinc basic sulphate and the system Zn-S-O. *Transactions of the Metallurgical Society of the AIME,* **227**, 1419-1426.

Ingraham, T.R., and P. Marier. (1963). Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate. *Canadian Journal of Chemical Engineering,* **41**,170-173.

Ingraham, T.R. (1965). Thermodynamics of Thermal Decomposition of Cupric Sulfate and Cupric Oxysulfate. *Transactions of Metallurgical Society of the AIME*, **233**, 359-363.

Ingraham, T .R. (1966). Thermodynamics of the Mn-S-O system between 1000 K and 1250 K. *Canadian Metalurgical Quartely.* **5**(2), 109-122.

Ingraham, T .R. and Kerby, R. (1967). Roasting in extractive metallurgy a thermodynamic and kinetic review. *Canadian Metallurgical Quarterly,* **6**(2), 89-119.

Ingraham, T.R. and Hotz, M.C.B. (1968). Equilibria in the sodium oxide-sulphur trioxide-water system. *Canadian Metallurgical Quarterly,* **7**(3), 139-145.

Ishikawa, T., and Yoshizawa, S. (1963). Thermal decomposition of pyrite, its chlorination for sulfur monochloride formation and conversion of sulfur monochloride to CCl_4 and sulphur. *Kogyo Kagazu Zasshi*. **66**, 342-347.

Isokova, S. (1985). Phase changes in copper burden when roasted in oxygen enriched air. *Metallurgia (Sofia)*, **40**(6), 10-14.

Ito, H., Yanagase, T. and Miyamoto, O. (1965). Fundamental studies on chloridizing roasting. Thermal decomposition of NaCl. *Kyushu Kozan Gakkai-shi.*, **33**, 323-331.

Ito, K. (1964). Studies of the extractive metallurgy of complex sulfide ores. I. The behaviour of copper sulfate and zinc sulfate in weakly reducing atmospheres, *Nippon Kogyo Kaishi*, **80**, 28-34.

Jain, R.C., Madhavan, S., Acharjee, D.K. and Sengupta, P. (1982). Optimum performance data for the leaching of roasted chalcopyrite concentrate in a jet contactor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **60**(4), 516-521.

Janaf, (1971,1974-1978). *Thermochemical Tables and Supplements*. NSRDS-NBS 37.

Jena, K.N., Sahoo, P.K., Jena, P.K. and Ray, H.S. (1992). Sulphation of cupric oxide by some sulphates. *Transactions Indian Institute Metals*, **45**(4), 215-218.

Kaduskar, P.S., Pathere, S.A., Deodhar, S.R. and Natu, G.N. (1991). Effect of $CuO.CuSO_4$ film on the kinetics of sulphation of CuS. *Proceeding of the 8'th National symposium on thermal analysis*, Bhubaneswar, India, 79-84 (Dec.19-21).

Karwan, T. (1965). Mechanism and kinetics of metallic copper formation in oxidation of copper sulfide. *Rudy Metale Niezelazne*, **10**, 3-11.

Keattch, C.J. and Dollimore, D. (1975). *An introduction to thermogravimetry*, Second Edition, Heyden, London, 41-47.

Kellogg, H.H. and Basu, S.K. (1960). Thermodynamic properties of the system Pb-S-O to 1100 K. *Transactions of Metallurgical Society of the AIME*, **218**, 70-81.

Kellogg, H.H. (1964). A critical review of sulphation equilibria. *Transactions of Metallurgical Society of the AIME*, **230**, 1622-1634.

Kennedy, T. and Sturman, B.T. (1975). The oxidation of iron (II) sulphide. *Journal of Thermal Analysis*, **8**(2), pp. 329-337.

Khalafalla, S.E., Schultz C. W. and Rushton, T.N. (1966). Adsorption phenomena and the reduction of iron oxides, *U.S. Dept. of Bureau of Mines Report*, **RI 6832.**

Khalafalla, S.E. and Shah, I.D. (1970). Oxidative roasting of covellite with minimal retardation from the $CuO.CuSO_4$ film. *Metallurgical and Materials Transactions*, **1**, 2151-2156.

Khundkar, M.H., and Talukdar, M.I. (1963). Chlorination of chromite with CCl_4 and C_2C1_4. *Chemistry and Industry*, 530-531.

Kissinger, H.E. (1957). Reactions kinetics in DTA. *Analytical Chemistry*, **29**(11), 1702-1706.

Kondakov, V.V. Ryzhonkov, D.I. and Golenko, D.M. (1960). Kinetics of reduction of iron oxide with solid carbon at temperatures above 1400°C. *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chern. Met.*, **4**, 23-28.

Koshkarov, V.Y., Linkov, V.A., Vdovichenko, N.S., Okunev, A.I., Churkin, V.I., Vaulina, A.A.,Lutokhin, D.I. and Ushakov, A.K. (1969). Reduction of sodium sulphate by high-sulfur petroleum coke. *U.S.S.R. Patent*, no. 256,260.

Kolta, G.A., El-Tawil, A.A., Ibrahim, A.A., Felix, N.S. (1981). Kinetics and mechanism of copper ferrite formation. *Thermochimica Acta*, **43**(3), 279-287.

Krishnaswamy, P. and Venkatachalam, S. (1978). Recovery of copper from chalcopyrite concentrate by a roast-leach procedure. *Indian Journal of Technology*, **16**(7), 286-288.

Kullerud, G. (1955). The Cu_2S-CuS System. Carnegie Institution of Washington Yearbook, **55**, 180-181.

Kurian, E.M. (1978). Sulphuric acid from sulphur values in chalcopyrite ore. *Indian Patent*, no. 145,573.

Kurian, E.M. and Tamhankar, R.V. (1971). Differential thermal analysis of the transformations of some copper bearing Indian minerals--the roasting reaction. *Trans. Indian Inst. Metals*, **24**(2), 17-21.

Kushima, I., Moriomto, Y. and Moriyama, J. (1950). Oxidation of chalcopyrite by roasting. *Suiyakwai-Shi.*, **11**, 522-525.

LeFevre, M., Lemmerling, J. and Tiggelen, A.V. (1957). Oxidation reactions of several sulphide ores. *Chemistry and Ind. (Paris)*, **78**, 107-114.

Leung, L.S. (1975). The overall kinetics of roasting of chalcopyrite. *Metallurgical AND Materials Transactions B*, **6**(2), 341-343.

Levenspiel, O. (1999). *Fluid-Particle Reactions: Kinetics, in Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., New York: Wiley, **25**, 566-588.

Li, T. and Hager, J.P. (1986). The use of oxygen enriched air in the selective sulphation roasting of chalcopyrite. *In Conf. Gas-Solid reactions in Pyrometallurgy*, W.Lafayette ed., USA.

Lisnyak, S.S., Belikov, A.M. and Morosov, A.N. (1961). Kinetics and mechanism of chromite reduction by means of solid carbon. *Sb. Nauchn. Tekhn. Tr., Nauchn.-Issled. Inst. Met. Chelyab. Sovnarkhosa*, **4,** 3-11.

Lueger, O., Ehrhardt, A. and Franke, H. (1963), Lueger Lexikon der Technik, Bd.5, Stuttgart.

Mandre, N.R. and Sharma, T. (1992). Sulphation roasting and leaching of high grade zinc concentrate. *Proceedings of National seminar on Research and Process Development in Mineral Preparation*, Jamshedpur, 128-133.

Marcuson, S.W. (1980). Roasting of copper concentrate in presence of additives. *Mineral Science and Engineering*, **12**, 21-36.

Martinez, E. and Hollander, M.L. (1964). Reaction of metal oxides and sulphur studied by thermoanalysis-copper oxides. *Transactions of Metallurgical Society of the AIME*, **229**, 300-306.

Masset, P., Poinso, J.Y. and Poigner, J.C. (2006). TG/DTA/MS study of the thermal decomposition of $FeSO_4.6H_2O$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **83**(2), 457-462.

McCahe, C.L. and Morgan, J.A. (1956). Mechanism of sulphate formation during the roasting of cuprous sulphide. *J.Metals*, **8**, 800A.

McKewan, W.M. (1960). Kinetics of iron oxide reduction. *Transactions of Metallurgical Society of the AIME*, **218**, 2-6.

Meunier, L. and Vanderpoorten, H. (1957). Roasting reactions of chalcopyrite. *ATB Met.*, **1**, 31- 35.

Milyutin, V.N. and Rostovtsev, S.T. (1966). Kinetics of reduction of fluxed ore pellets by CO and blast-furnace-type gas mixtures. *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chern. Met.*, **9**, 10-14.

Mwalula, J.B., Paulin, A. and Podgornik, A. (1970). Kinetics of roasting of copper ores in fluidised bed. *Rud-Met. Zb.*, **2**(3), 203-213.

Naves, P.C.A. and Lakschevitz, A.J. (1975). Thermoanalytical study of chalcopyrite roasting. *Metal ABM*, **31**, 367-369.

Neou-Syngouna, P. and Scordilis, D. (1990). Sulphation of Greek complex sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*, **25**(3), 367-374.

Nicholson, D. (1965). Variation of surface area during the thermal decomposition of solids. *Transactions of Faraday Society*, **61**, 990-998.

Niwa, K., Wada, T. and Shiraishi, Y. (1957). Roasting reaction of ferrous sulphide. *J.Metals*, **9**, 269-273.

Norman, T.E. (1975). Non-polluting autogenous desulphurizing process recovers metals, elemental sulphur. *Engineering Mining Journal*, **176**(1-4), 92-97.

Okunev, A.I. and Popovkina, L.A. (1959). Experimental investigation of process of oxidation of sulphides by thermogravimetric method. *Tsvetnye Metall.*, **32**(5), 38-45.

Opera, F. (1963). Mechanism of the oxidation of iron and copper sulphides. *Mining and Metallurgy Quarterly.*, **3**, 193-212.

Outotec, (2009). *Project Report.* Outotec Research Oy / Jussi Liipo, **08100-ORC-M,** October 27.

Ozawa, T. (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**(11), 1881-1886.

Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2**(3), 301-324.

Palit, S.K., De, A. and Maiti, D. (1987). Direct sulphation of Indian sphalerite for recovery of zinc and sulphur. *Indian J.Tech.*, **25**, 125-128.

Panda, S.C., Sukla, L.B. and Jena, P.K. (1990). Sulphation kinetics of zinc sulphide with ammonium sulphate and ammonium bisulphate. *Canadian* Metallurgical Quarterly, **29**(2), 141-146.

Pandher, R. (2010). *Sulphation and Sulphate Decomposition in Roasted Nickel Concentrates.* Master thesis of Applied Science Graduate Department of Materials Science and Engineering University of Toronto.

Pannetier, G., Bugli, G. and Courtine, P. (1963). Hydrogen reduction of Co_9S_8. *Bull. soc. chim.*, France, 1146-1151.

Pawlek, F. (1983). *Metallhüttenkunde.* Walter de Grayter Verlag, Berlin – New York, s.104

Penzimonzh, I.I. (1956). The ignition of metallic sulphides. *Tsvetnye Metal.*, **29**(9), 54-62.

Perez-Tello, M., Sohn, H. Y., Löttiger, J. (1999). Determination of the oxidation characteristics of solid copper matte particles by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. **16**(2), 1-7.

Piskunov, I.N., Bumazhnov, F.T. and Lenchev, A. (1971). Kinetics of the sulphatising roasting of chalcopyrite according to the fluidised bed process. *Dokl. Bolg. Akad. Nauk*, **24**(2), 199-202.

Poolen, H.K.V. and Huff, R.V. (1975). Oxidation of sulphide deposits containing copper values. *U.S.Patent*, no. 3,881,774.

Prasad, S., Pandey, B.D. and Palit, S.K. (1994). Direct sulphation of chalcopyrite with steam and oxygen. *Trans IMM, Section C*, **103**, 69-75.

Prasad, S., Pandey, B.D. and Palit, S.K. (1996a). Sulphation of chalcopyrite with steam and oxygen in the presence of some additives. *Materials Transactions Japan Inst. Metals (JIM),* **37**(6), 1304-1310.

Prasad, S., Pandey, B.D. and Palit, S.K. (1996b). Kinetics of sulphation of chalcopyrite with steam and oxygen in the presence of ferric oxide. *Metallurgical and Materials Transactions B,* **27**(3), 465-474.

Prasad, S. and Pandey, B.D. (1998). Alternative Processes For Treatment Of Chalcopyrite-A Review. *Minerals Engineering,* **11**(8), 763-781.

Prasad, S. and Pandey, B.D. (1999). Thermoanalytical studies on copper-iron sulphides, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* **58**(3), 625-637.

Ramakrishna Rao, V.V.V.N.S. and Abraham, K.P. (1971). Kinetics of oxidation of copper sulphide. *Metallurgical and Materials Transactions,* **2**, 2463-2470.

Razouk, R.I., Farah, M.Y., Mikhall, R.S. and Kolta, G.A. (1962). The roasting of precipitated copper sulphide. *Journal of Applied Chemistry,* **12**(4), 190-196.

Razouk, R.I., Kolta, G.A. and Mikhail, R.S. (1965). The roasting of copper sulphides. II Natural copper sulphides. *Journal of Applied Chemistry,* **15**(11), 433-536.

Remiroz, R. (1969). Shorter path to copper recovery. *Chemical Engineering,* **76**(19), 96-98.

Roberts, M.W. (1962). Metal oxidation. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **16**(1), 71-99.

Roberts, D.B. and Williams, D.J. (1976). Reaction of steam with chalcopyrite. *Transactions of The Institution of Mining and Metallurgy, Metallurgy* Section C, **85**, 133-138.

Robie, R.A., and Waldbaum, D.R. (1968). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K (25.0^{o}C) and 1 atmosphere (1.013 bar) pressure and at higher temperatures, *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1259-1565.

Rohrmann, C.A., Fullman, H.T. and Roberts, F.P. (1974). Control of sulphur dioxide emissions from smelter I: Steam oxidation of pyrite copper concentrates. *U.S.N.T.LS. PB Report*, **237,748**.

Roine, A. (2002). *Outokumpu HSC Chemistry for Windows,* Version 5.0, Pori, Finland.

Rosenqvist, T. (1974). Roasting of Sulfides. *Principles of Extractive Metallurgy*, New York, USA: McGraw-Hill, ch. 8, sec. 4, pp. 245-254.

Rostoker, W. and Shen, G. (1984). Copper sulphate as an ancient source of copper. *Historical Metallurgy,* **18**(1), 13-20.

Saddington, R.R., Curlook, W. and Roorda, H.J. (1961). Roasting practices at International Nickel. *Trans. CIMM. LXIV*, 359-366.

Sargsyan, L. Ye. and Hovhannisyan, A. M. (2010). Activated sulfating roasting of the chalcopyrite concentrate for sulfuric-acid leaching. ISSN 1067-8212, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals,* **51**(5), 386–388.

Sargsyan, L. Ye. and Hovhannisyan, A. M. (2010). Investigation of chalcopyrite cuprum concentrate roasting by thermogravimetric and differentatial-thermal analysis. *Metallurgical and Mining Industry,* **2**(3), 225-229.

Schackman, H. (1967). Neuere entwicjlung bei der aufarbeitung NE-metallhaltiger Schwefelkiesabbrinde. *ErzMetall,* **20**, 499-511.

Schaeffer, H. (1964). *Chemical transport reactions*. New York, Academic Press.

Schmahl, N.G. (1954). Das system Fe-S-O und seine bedeutung als grundlage der umsetzungen von Fe-sülfiden mit SO_2 zu Fe-Oxyden und S-dampf. *Arch. Eisenhüttenwesen*, **25**, 315-331.

Schwab, G.M. and Philinis, J. (1947). Roasting of iron sulphide using thermobalance. *Journal of American Chemical Society*, **69,** 2588-2596.

Sehnalek, F., Holeczy, J. and Schmiedl, J. (1964). A new process: continuous converting of copper mattes. *J. Metals.*, **16**, 416-420.

Selivanov, E. N., Gulyaeva, R. I. and Vershinin, A. D. (2007). Thermal Expansion and Phase Transformations of Copper Sulfides. *Inorganic Materials*, **43**(6), 573–578.

Shah, I.D., Khalafalla, S.E. (1970). Chemical Reactions in the Roasting of Copper Sulfides, *Bureau of Mines Report of Investigations*, **RI:7459**, U.S. Dept.of the Interior, Bureau of Mines.

Shamsuddin, M., Nogc, N.V. and Prasad, P.M. (1990). Sulphation roasting of an off-grade copper concentrate. *Met. Mater. Processes*, **1**(4), 275-292.

Smithon, G.R.Jr. and Hanway, J.E.Jr. (1962). Bench-scale development of a sulphation process for complex sulphide ores. *Transactions of Metallurgical Society of the AIME*, **224**, 827-834.

Sohn, H.Y. and Kim,D. (1986). Intrinsic kinetics of the reaction between zinc sulphide and water vapour. *Met. Trans.*, **18B**, 451-457.

Sokic, M., Ilic, D., Zivkovic, D., Vuckovic, N. (2008). Investigation of mechanism and kinetics of chalcopyrite concentrate oxidation process. *METABK* **47**(2), 109-113.

Spasov, A., and Manchova, I.I. (1962). Reduction of sintered copper and nickel oxides with hydrogen. *Godishnik Sofiskiya Univ. Kl. Okhridski Khim. Fak.*, **57**, 133-148.

Stone, F.S. (1961). The kinetics and mechanisms of the reactions of solids In Reactivity of solids. *Proc. 4th Int. Symp. React. Solids*, Ed. by J .H. de Boer, Amsterdam.

Strbac, I., Mihajlovic, I., Zivkovic, D., Zivkovic, Z., Andelic, B. (2006). Thermodynamic and kinetic analysis of the Cu-Fe-S system oxidation process. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **41**(2), 161-166.

Sukla, L.B., Panda, S.C. and Jena, P.K. (1982). Low temperature sulphation of some base metal sulphides. *Transactions of lndian lnstitute of Metals*, **35**(2), 162-166.

Thornhill, P.G. and Pidgeon, L.M. (1957). Micrographic study of sulfide roasting. *Transactions of Metallurgical Society of the AIME*, **209**, 989-995.

Townend, R.S., Fander, H.W. and Young, P.A. (1966). Oxidation of chalcopyrite, copper-ironsulphide. *Aust. Miner. Dev. Lab. (AMDEL) Bull.*, **2**, 1-11.

Tumarev, A.S., Panyushin, L.A. and Pushkarev, V.A. (1965). Kinetics of nickel oxide reduction. *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met.*, **8**, 3-44.

Turkdogan, E.T. and Rice, B.B. (1976). Copper recovery from lead sulphide ores. *U.S.Patent*, no. 3,833,013.

Tümen, F. and Bailey, N.T. (1990). Recovery of metal values from copper smelter slags by roasting with pyrite. *Hydrometallurgy*, **25**(3), 317-328.

Umetsu, Y. and Suzuki, S. (1952). The roasting of complex sulphide ores. *J.Min. Inst. Japan,* **68**, 163-169.

Urbanovici, E., Popescu, C. and Segal, E. (1999). Improved iterative version of the Coats-Redfern method to evaluate non-isothermal kinetic parameters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* **58**(3), 683-700.

Van Gool, W. (1966). *Principles of defect chemistry of crystalline solids.* New York, Academic Press.

Wadsworth, M.E., Leiter, K.L., Porter, W.H. and Lewis, J.R. (1960). Sulphatising of cuprous sulphide and cuprous oxide. *Transactions of Metallurgical Society of the AIME,* **218**, 519-525.

Warner, N.A. (1964). Reduction kinetics of hematite and the influence of gaseous diffusion. *Transactions of Metallurgical Society of the AIME,* **230**, 163-176.

Wentland, W.W. (1986). *Thermal analysis.* John Wiley and Sons, Inc., Third Edition, New York, **9**, 57-83.

Willie, R.J.M. (1970). World Mining, 44-47.

Willis, G.M. and Toguri, J. M. (2009). Yazawa's Diagram. *The AusIMM Metallurgical Society Special Paper,* September 2009.

Yakhontova, L.K., Grudev, A.P. and Nesterovich, L.G. (1978). Mechanism of the natural oxidation of chalcopyrite. *Vestn. Mosk. Univ. Ser.*, **3**, 66-70.

Yannopoulos, J.C., and Themelis, N.J. (1965). A rate equation for the reduction of ferrous chloride by hydrogen. *Can. J. Chern. Eng.,* **65**, 173-177.

Ying, B. and Zheng, X. (1991). Effect of sodium sulphate addition on the sulphatising roasting of refined multi metal sulphide ore. *Zhejiang Sichou Geng. Xuebao,* **8**(1), 55-59.

Zivkovic, Z., Zivkovic, D., Grujicic, D., Savovic, V. (1998). Kinetics of the oxidation process in the system Zn-Fe-S-O. *Thermochimica Acta,* **315**, 33-37.

Url1<:*http://biomine.skelleftea.se/html/BioMine/HYDROMETALLURGY%203)%20%20PRE-TREATMENT/index.htm,* FP6 BioMInE project, funded by the European Union, 2 Şubat 2011.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Mustafa ÖZER

Doğum Yeri ve Tarihi: Küre, 02/11/1975

Adres: İTÜ Maden Fakültesi, 34469, Maslak-İstanbul

E-Posta: ozermust@itu.edu.tr

Lisans: İ.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher Hazırlama Programı

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

1999-2005 Araştırma Görevlisi, İTÜ Maden Fakültesi

2005-halen Maden Yüksek Mühendisi, İTÜ Maden Falültesi

En İyi Yüksek Lisans Tezi Ödülü, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 2002

Yayın ve Patent Listesi:

1. Ateşok, G., **Özer, M.**, Burat, F., and Dincer Atesok, H., Investigation on Interaction of Combustion Parameters of Coal- Water Mixtures Used in Fluidized Bed Combustor, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 32:57–68, 2012
2. N. Acarkan; O. B. Hundemir ; O. Kökkiliç; A. A. Sirkeci; **M. Özer**, "Study Of The Settlıng Of Tıncal Mıneral partıcles In Dıfferent Fluıd Medıa", Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 29: 98–103, 2008.
3. GÜL, A.E. YÜCE, A.A. SIRKECI AND **M. ÖZER**, "Use Of Non-Toxıc Depressants In The Selectıve Flotatıon Of Copper-Lead-Zınc Ores", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 47, No 2 pp 00-00, 2008.
4. Feridun BOYLU, Gündüz ATEŞOK, **Mustafa ÖZER** "Kömür-su karışımları teknolojisinde farklı yapıdaki Türk kömürlerinin yanma özellikleri" Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Dergisi, volume: 26 no:1 Nisan 2005
5. Gündüz ATEŞOK, **Mustafa ÖZER** & Fırat BURAT "Toz Özelliğindeki Şırnak Asfaltitlerinin Katkı Maddesiz Olarak Briketlenmesi", Yerbilimleri /Geosound, Sayı:46, ISSN 1019-1003, pp: 245-256, Haziran 2005
6. G. Atesok , **M. Ozer**, F. Boylu, H. Dincer, "The effect of anionic dispersants on grindability of different rank coals" Int. J. Miner. Process. 77 (2005) 199– 207.

7. G. ATEŞOK, **M. ÖZER**, F. BURAT, J. GÜLEN, G.ÖNAL ”Briquetting of fine size asphaltite without binder” Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 26: 187–201, 2005
8. G.Ateşok, H.Dinçer, **M.Özer**, A.Mütevellioğlu, “The Effect of Dispersants (PSS-NSF) Used in Coal-Water Slurries on the Grindability of Coals of Different Structures” Fuel, 84(2005), 801-809.
9. **M. ÖZER,** F. ARSLAN, G. ÖNAL, “Sedimentation of Clays Prior to Ceramic Production”, Key Engineering Materials, 264-268, pp: 1439-1442, 2004.
10. G. ÖNAL, **M. ÖZER,** F. ARSLAN,” Sedimentation Of Clay In Ultrasonic Medium”,Minerals Engineering 16 (2003) 129-134.