T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ FLOTASYON ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE CEVHERDEN ÇIKILARAK Se, Te, Sb, As UZAKLAŞTIRILMASI VE SELENYUM İLE TELLÜR'ÜN SAFLAŞTIRILMASI

Remziye GÜZEL

DOKTORA TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR
MART 2008

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Remziye GÜZEL tarafından yapılan "Çeşitli Flotasyon Atıklarının Değerlendirilmesi ve Cevherden Çıkılarak Se, Te, Sb, As Uzaklaştırılması ve Selenyum ile Tellürün Saflaştırılması" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Üye: Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI (Danışman)

Üye: Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU

Üye: Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Üye: Doç. Dr. Ömer YAVUZ

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 14/03/2008

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2008

Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve Doktora öğrenimim esnasında, tez konusu önererek yardım ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum Danışman Hocam Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na teşekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Doktora çalışmalarım süresince manevi desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Değerli Hocam Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na teşekkürlerimi sevgilerimle sunarım.

Doktora çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Ömer YAVUZ, Yrd. Doç. Dr. Fırat AYDIN, Yrd. Doç. Dr. Işıl AYDIN, Yrd. Doç. Dr. İbrahim TEĞİN, Arş. Gör. İbrahim DOLAK, Arş. Gör. Hüseyin ALKAN ve Kimya Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarımızı destekleyen DÜAPK'ne teşekkür ederiz.

Her zaman yanımda olan ve her türlü desteklerini esirgemeyen annem, babam ve kardeşlerime, özellikle Sema GÜZEL'e

Teşekkür'ü bir borç bilirim. İyi ki varsınız…

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
AMAÇ vi
ÖZET vii
SUMMARY ix
1. GİRİŞ 1
1.1. KOBALT 1
1.1.1. Tarihçe 1
1.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 1
1.1.3. Kobalt Mineralleri 2
1.1.4. Oluşum ve Yatak Şekilleri 3
1.1.5. Teknolojisi 6
1.1.6. Oksitli Kobalt Yataklarının Değerlendirilmesi 6
1 1.7. Kullanım Alanları ve İkame Maddeleri 9
1.1.9. Dünyada Kobalt 12
1.2. BAKIR 14
1.2.1. Bakır Hakkında Genel Bilgiler 14
1.2.2. Türkiye'de Bakır 22
1.2.3. Dünya'da Bakır 23
1.2.4. Türkiye'de Bakır Üretimi 23
1.2.5. Dünya ve Türkiye'de Bakır Tüketimi 23
1.3. HİDROMETALURJİ 24
1.4. LİÇİNG 26
1.4.1. Liçing'den İstenenler 26
1.4.2. Liçingi Etkileyen Faktörler 27
1.4.3. Liçing Uygulamaları 27
1.4.4. Liçing Öncesi İşlemler 27
1.5. FLOTASYON 29
1.5.1. Flotasyon İçin Gerekli Reaktifler 32
1.5.2. Kollektörlerin (Toplayıcıların) Özellikleri 33
1.5.3. Köpürtücülerin Özellikleri 33
1.5.4. Kompleks Sülfür Cevherini Oluşturan Minerallerin Flotasyon Özellikleri 33
1.5.5. Dünya Kompleks Sülfür Cevherlerini Zenginleştiren Tesislere Ait Örnekler 36

1.5.6. Flotasyon Reaktifleri 36
1.5.7. Bakır Flotasyonu 36
1.5.8. Flotasyonu Etkileyen Parametreler 37
1.6. SELENYUM ve TELLÜR 38
1.6.1. Selenyumun Tarihi 38
1.6.2. Ticari Sınıfları, Şekilleri ve Özellikleri 40
1.6.3. Selenyumun Kaynakları 40
1.6.4. İkincil Selenyum 41
1.6.5. Üretim Teknolojileri 42
1.6.6. Kullanım Alanları 44
1.6.7. Toprakta Bulunan Selenyum Formları 46
1. 6. 8. Mevcut Durum ve Sorunlar. 51
1.6.9. Selenyum ve Tellür Reaksiyonları 58
1.6.10. Sorunlar 67
1.7. ANTİMON 68
1.7.1. Antimon Mineralleri 69
1.7.2. Antimon Cevherleri 70
1.7.3. Antimon Konsantrelerinde Aranan Özelikler 72
1.7.4. Antimon Kullanım Alanları 74
1.7.5. Antimon Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri 75
1.7.6. Antimon Cevherlerinin Zenginleştirilmesi Uygulamaları 77
1.8. ARSENİK 82
1.8.1. Arsenik Cevherleri ve Zenginleştirme Yöntemleri 82
1.8.2. Arsenik Mineralleri 82
1.8.3. Arsenik Cevherleri 82
1.8.4. Arsenik Konsantrelerinde Aranan Özellikler 83
1.8.5. Arsenik Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri 83
1.8.6. Yan Ürün Olarak Arsenik tri Oksit Üretimi Uygulamaları 84
1.9. KÜKÜRT 88
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 91
3. MATERYAL VE METOD 101
3.1. Standartların Hazırlanması 101
3.2. Kullanılan Cihazlar 102
4. BULGULAR 107

4.1. Flotasyon Artıklarından Cu ve Co Kazanılması 107
4.1.1. Numunenin sülfürlenmesi ve flotasyonu 109
4.1.1.1. Sülfürleme İşlemi 109
4.1.1.2. Optimum pH Tayini İçin Yapılan Flotasyon Deneyleri 110
4.1.1.3. Tanecik Boyutunun Flotasyona Etkisi 112
4.1.1.4. Köpürtücü Çeşidinin Flotasyona Etkisi 113
4.1.1.5. Canlandırıcının Flotasyona Etkisi 114
4.1.1.6. Pülp Yoğunluğunun Etkisi 115
4.1.1.7. Kollektör Miktarının Etkisi 116
4.1.2. Konsantrenin Kavrulması 117
4.2. Cevherden Se, Te, Sb ve As Uzaklaştırılması 119
4.2.1. Kavurmaya Pirit Etkisi 120
4.2.2. Kavurmaya Kükürt Etkisi 121
4.3. Se, Te, Sb ve As'nin Ayrılması 125
4.3.1. CS_2 ekstraksiyonuyla yapılan ayırma işleminde karıştırmanın etkisi 126
4.3.2. CS_2 ekstraksiyonuyla yapılan ayırma işlemi 126
4.3.3. Otoklavda yapılan ayırma işlemine Na_2SO_3 miktarının etkisi 127
4.3.4. Se, Te, Sb ve As ayrılmasında farklı reaktantlar kullanarak yapılan basamaklı ekstraksiyon işlemi 128
4.3.5. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin otoklavda işleme tabi tutulmasından sonra CS_2 ile ekstrakte edilmesi 130
4.3.6. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin otoklavda farklı basınçlardaki oksijen atmosferinde işleme tabi tutulması 130
4.3.7. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin otoklavda farklı sıcaklıklarda işleme tabi tutulması 131
4.3.8. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin arka arkaya iki kez otoklavda işleme tabi tutulması 131
4.3.9. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin farklı oranlarda HNO_3 ve H_2SO_4 ile otoklavda işleme tabi tutulması 132
4.3.10. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin farklı konsantrasyonlarda HNO_3 kullanılarak mikrodalga fırında çözünürleştirilmesi 134
4.3.11. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin derişik H_2O_2 ve farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 karışımı kullanılarak mikrodalga fırında çözünürleştirilmesi 134

4.3.12. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması 135
4.3.13. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak kapalı ortamda 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması 136
4.3.14. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin H_2SO_4 çözeltisi ile oksijen atmosferinde 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması 136
4.3.15. Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı oranlarda H_2O_2 ilavesi yapılıp akabinde H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek oksijen atmosferinde etkileştirilmesi 137
4.3.16. Se, Te, Sb ve As içeren numuneye H_2O_2 ilavesi yapılıp akabinde farklı oranlarda H_2SO_4 çözeltisi ilave edildikten sonra 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması 139
4.4. II. Fazda Toplanan Örnekten Selenyum ve Kükürt Ayrılması 143
4.4.1. Se ve S içeren numunenin farklı oranlarda HNO_3 ve HCl içeren çözelti kullanılarak mikrodalga fırında çözünürleştirilmesi 143
4.4.2. II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının H_2SO_4 ortamında işleme tabi tutulması 144
4.5. III. Faza Geçen Çözeltiden Tellür Ayrılması 148
4.6. Çözeltiden As ve Sb Ayrılması 149
5. SONUÇ ve TARTIŞMA 149
6. KAYNAKLAR 155
7. TABLO LİSTESİ 159
8. ŞEKİL LİSTESİ 162
9. RESİM LİSTESİ 164
ÖZGEÇMİŞ 171

AMAÇ

Bu çalışmanın amacı iki farklı örnek üzerinde yapılan çalışmalar dikkate alındığında birincisi; selenyum ve tellürün cevherden direkt olarak kazanımını sağlamak olmuştur. Selenyum ve tellür uygulanan yöntem itibariyle cevherden uzaklaşırken, beraberinde arsenik, antimon ve kükürdün bir kısmının cevherden ayrılarak uzaklaştırılması ile ilgili koşullar belirlenmiştir. Bu işlem sonucunda geriye kalan konsantredeki bakır ve kobaltın da çok yüksek verimlerle çözelti ortamına alınabildikleri görülmüştür. İkicisinde ise; oksitli bakır cevherlerinin düşük flotasyon verimiyle konsantre edilmesinde geriye kalan atıktan bakır ve kobaltın kazanılması amaçlanmıştır. Oksitli bakır cevherinin orijinal şekliyle flotasyonunun yapılması durumunda flotasyon veriminin düşük olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kollektif ve selektif flotasyon atıklarının uygun yüzey oluşturularak yapılan flotasyonlarında bu atıklar içine geçen bakır ve kobalt değerlerinin yüksek flotasyon verimleriyle tenörleri 2,5-3 kat artırılarak konsantre fazda toplanabildikleri ve bu konsantrelerin uygun sıcaklık ve sürelerle kavrulmaları sonucu yüksek verimlerle çözelti ortamına alınabildikleri koşulların saptanılması için çeşitli parametreler incelenmiştir.

ÖZET

Bu çalışma; flotasyon atıklarının değerlendirilmesi ve bakır cevherinden Se, Te, Sb ve As uzaklaştırılması amacıyla yapılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında Elazığ Maden Bakır İşletmelerinin üç farklı noktasından temin edilen ve oksitli bakır cevherinin flotasyonunda atık olarak atılan pirit atıkları kullanılmıştır. Bu numuneler -100 mesh'in altına kadar öğütülüp 110 ^{0}C'de kurutulmuştur. Numunelerin analizi sonucunda; kollektif pirit atığının % 0,64 Cu, % 0,021 Co ve % 7,79 S içerdiği, selektif pirit atığının % 0,59 Cu, % 0,28 Co ve % 39,53 S içerdiği, kollektif ve selektif pirit atığının birleştiği noktadan alınan örneğin ise % 1,17 Cu, % 0,07 Co ve % 7,26 S içerdiği tespit edilmiştir.

Kollektif ve selektif pirit atıklarından bakır ve kobalt kazanılması için örnekler kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulan numunelerden alınan 10'ar gramlık örneklerin 600 ^{0}C'de hava atmosferinde kavrulmaları sonucu bakır ve kobalt çözeltiye alınmıştır.

İkinci bir işlem olarak pirit atığı sülfürleme işlemine tabi tutulmuş, sülfürlenen numune flotasyonla zenginleştirilip elde edilen konsantre 600 ^{0}C'de kavrulup, kavurma sonucu elde edilen örneklerden bakır ve kobaltın çözeltiye alınması şeklinde bir yol izlenmiştir. Konsantrenin doğrudan kavrulması sonucu istenilen verim elde edilememiş, ancak özel koşullar altında yapı değişikliği sağlanarak yapılan kavurma sonucunda bakır ve kobaltın % 100'e yakın verimlerle çözeltiye alınması sağlanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında Hatay İline bağlı Kisecik Köyünden temin edilen bakır cevherinden Se, Te, Sb ve As'nin uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Temin edilen numune -150 mesh'in altına kadar öğütülüp 110 ^{0}C'de kurutulmuştur. Numunenin analizi neticesinde 14,1 ppm Se, 5,3 ppm Te, 19,4 ppm Sb, % 5,83 As ve % 10,72 S içerdiği tespit edilmiştir.

Hatay yöresinden temin edilen cevherin uygun yüzey ve kristal yapısı elde edildikten sonra uygun flotasyon koşulları sağlanarak elde edilen konsantreden bakır ve kobalt kazanımından önce uygun görülen ön işlemle cevherden Se, Te, Sb ve As uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Konsantreden Se, Te, Sb ve As

uzaklaştırılırken, geriye kalan örneğin kavurma işlemine tabi tutulması sonucu bakır ve kobaltın istenilen düzeyde çözelti ortamına alınması amaçlandığından üç farklı işlem yapılmıştır.

Birinci işlemde, flotasyonla zenginleştirilen konsantreye değişik miktarlarda ham pirit ilave edilerek homojen bir karışım oluşturulduktan sonra ön işleme tabi tutularak konsantreden uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As değerleri tespit edilmiştir.

İkinci işlemde, flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreden Se, Te, Sb ve As uzaklaşması için ortama değişik miktarlarda elementel kükürt konularak ön işleme tabi tutulmuştur.

Üçüncü işlemde, konsantreye değişik miktarlarda elementel demir tozu ilave edilerek homojen bir karışım oluşturulmuş ve karışım ön işleme tabi tutulmuştur.

Son aşamada konsantreden uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As içerikli numuneden bu elementlerin birbirinden ayrılmasına çalışılmıştır. Elde edilen numunenin analizi sonucu 690 ppm Se, 220 ppm Te, 390 ppm Sb, % 30,5 As ve % 65,4 S içerdiği saptanmıştır.

SUMMARY

This study was carried out in order to evaluate flotation residues and removal of Se, Te, Sb and As from the copper ore.

In the first stage of the study, the pyrite residues provided from three different sites of Elazığ-Maden Copper Business Enterprise and removed as waste from flotation of oxidized copper ore there were used. These samples were ground until below -100 mesh and dried at 110 ^{0}C. It was determined that the collective pyrite residue contained 0.64 % Cu, 0.021 % Co and 7.79 % S, the selective pyrite residue contained 0.59 % Cu, 0.28 % Co and 39.53 % S, while the sample taken from the site where the collective and selective pyrite residues were brought together contained 1.17 % Cu, 0.07 % Co and 7.26 % S.

The samples were treated with roasting process in a closed system in order to recover copper and cobalt from the collective and selective pyrite residues. Copper and cobalt were taken into solution by roasting of 10 g of samples at 600 ^{0}C in air atmosphere.

As a second process, the pyrite residue was treated with sulfurization process, the sulfurized sample was enriched by flotation, the obtained concentrate was roasted at 600 ^{0}C, and copper and cobalt were taken into solution from the samples obtained by the result of roasting. The desired yield was not obtained by direct roasting of the concentrate, but taking of copper and cobalt into solution was achieved in nearly 100 % yields by the roasting performed by making structural modification under special conditions.

In the second part of the study, ıt was tried to remove Se, Te, Sb and As from the copper ore provided from Kisecik village of Hatay. The provided sample was ground until below -150 mesh and dried at 110 ^{0}C. It was established that the sample contained 14.1 ppm Se, 5.3 ppm Te, 19.4 ppm Sb, 5.83 % As and 10.72 % S by analysis of the sample.

After obtaining proper surface and crystal structure of the ore provided from the vicinity of Hatay, the studies on the removal of Se, Te, Sb and As from the ore were carried out by a pre-process found appropriate, before the recovery of copper and cobalt

from the obtained concentrate by providing proper flotation conditions. Se, Te, Sb and As were removed from the concentrate and three different processes were carried out since ıt was aimed to take copper and cobalt into solution in a desired level by treatment of the remaining sample with roasting procedure.

In the first process, after making a homogeneous mixture by addition of various amounts of crude pyrite into the concentrate enriched by flotation, amounts of Se, Te, Sb and As removed from the concentrate were determined by the pre-process.

In the second process, ın order to removal of Se, Te, Sb and As from the concentrate enriched by flotation, ıt was treated with the pre-process by addition of various amounts of elemental sulfur into the medium.

In the third process, a homogeneous mixture was formed by adding various amounts of elemental iron powder into the concentrate and the mixture was treated with the pre-process.

In the final stage, ıt was tried to seperate Se, Te, Sb, As and S from each other in the sample containing these elements and had been removed from the concentrate previously. It was ascertained that the sample contained 690 ppm Se, 220 ppm Te, 390 ppm Sb, 30.5 % As and 65.4 % S by the analysis of the sample.

1. GİRİŞ

1.1. KOBALT

Kobalt, sert, işlenebilen, tel haline gelebilen, güçlü mıknatıslık özelliği olan, açık mavimsi beyaz renkli bir metaldir. Metalürjik uygulamalarda büyük ticari önemi vardır. Kobalt, savunmaya yönelik kullanım alanlarından dolayı ve A.B.D.'nin yüksek ithalat güvencesi dolayısıyla stratejik ve kritik bir metal olarak görülmektedir.

1.1.1. Tarihçe

Kobalt ismi, Almanca'daki 'Kobold' kelimesinden türetilmiştir ve bu isim zamanla kobalt mineralleri için kullanılmaya başlanmıştır. Orta çağlardaki ilkel izabe yöntemleriyle kobalt minerallerinden metal elde edilememiş ve kobalt bileşikleri halinde kullanılmıştır. Milattan önce, kobalt mineralleri, çömlekçilikte ve cam eşya yapımında boya maddesi olarak kullanılmıştır. Mısır mezarlarında ve Truva harabelerinde, eski Yunanlılar ve Romalılar tarafından kullanılan birçok renk verici madde kobalt içermekteydi. Ancak eski insanlar, kullandıkları maddelerin verdiği renklerin kobalttan kaynaklandığını bilmiyorlardı. Kobalt metali, 18. yüzyılın ortalarında, 1735 tarihinde Brandt tarafından bulununcaya kadar minerallerinden ayrılamamıştır ve dolayısıyla metal olarak tanınmamıştır. Kobalt bileşikleri ise, Almanya'daki Schneebertg'deki gümüş-kobalt yataklarının 1470 tarihinde işletilmeye başlamasıyla ufak çapta üretilmiştir. 19. yüzyıl ortalarında İngiltere'de bazı firmalar, kobalt ürünlerinin rafinasyonu ile ilgilenmişler ve 1866 yılından itibaren kobalt oksit İngiltere'de seramik endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır.

1.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kobalt metali, renk olarak nikele benzer, ancak hafif mavi tondadır. Özgül ağırlığı 8,9 g/cm^3, sertliği Brinell ölçeğine göre 124'tür. Erime noktası 1495 ^{0}C ve kaynama noktası 2900 ^{0}C'dır. Atom numarası 27, atomik ağırlığı 58,94'tür. Kobalt, 1100 ^{0}C'ye kadar olan ısılarda manyetik özelliğe sahiptir.

Kobaltın yer kabuğundaki dağılımı 20 ppm olarak tahmin edilmektedir. Doğal olarak oluşmuş altı tane kobalt izotopu bulunmaktadır (Co^{54}, Co^{55}, Co^{56}, Co^{57}, Co^{58}). Co^{60}, Co^{61}, Co^{62}, Co^{64} ise kobaltın suni olarak elde edilen izotoplarıdır. Bunlardan Co^{60}, kobaltın çok önemli bir radyo aktif izotopudur.

1.1.3. Kobalt Mineralleri

Doğada, kobaltın esas olarak veya önemli miktarlarda bulunduğu yaklaşık 70 kadar minerali bulunmaktadır. Ayrıca 100 kadar mineral içinde de az miktarda veya eser miktarda bulunmaktadır. Kobalt doğada, Ni^{+2}, Fe^{+2} ve Mn^{+4} ile birlikte bulunmaktadır. Kobalt yönünden zengin, işlenebilen veya konsantre edilebilen mineraller Tablo 1'de gösterilmiştir (1).

Tablo 1: Kobalt mineralleri (1)

Mineral	**Kobalt %**
Linneit, Co_3S_4	58,0 (Teorik)
Siejenit, $(Co,Ni)_3S_4$	20,4-26,0
Karolit, $(Co_2,Cu)S_4$	35,2-36,0
Kobaltit, (Co,Fe)AsS	26,0-32,4
Saflorit, $(Co,Fe)As_2$	13,0-18,6
Glaucodot, (Co,Fe)AsS	12,0-31,6
Scutterudit, $(Co,Fe)As_3$	10,9-20,9
Heterojenit, CoO(OH)	64,1(Teorik)
Asbolit, (Manganez oksitler + Co)	0,5-5,0
Eritrit, $(Co,Ni)_3(AsO_4)_2.8H_2O$	18,7-26,3
Gersdorfit, (Ni,Co)AsS	(Düşük)
Pirotin, $(Fe,Ni,Co)_{n-1}S_n$	1,00 (Maksimum)
Pentlandit, $(Fe,Ni,Co)_8S_8$	1,50 (Maksimum)
Pirit, $(Fe,Ni,Co)S_2$	13,00 (Maksimum)
Sfalerit, Zn(Co)S	0,30 (Maksimum)
Arsenopirit, Fe(Co)AsS	0,38 (Maksimum)
Mangan Oksit Mineralleri	0,10-1,00 (Veya daha fazla)

Ayrıca kobalt sülfür, selenürler, sülfat tuzları, hidro sülfatlar ve arsenatlar nispeten büyük miktarlarda kobalt içerirler, ancak bu mineraller çok seyrek bulundukları için ticari önemleri bulunmamaktadır.

1.1.4. Oluşum ve Yatak Şekilleri

Kobalt, yerkabuğunda en çok mafik ve ultramafik kayaçlarda bulunur. Ayrıca bir miktar sedimanter ve metamorfik kayaçlarda da bulunabilir.

Kobalt, mineral yataklarından esas ürün ve yan ürün olarak elde edilebilir. Ancak dünya piyasalarına sunulan kobaltın çoğu; bakır, nikel ve gümüş cevherlerinden, bir miktar da demir, krom, kurşun, çinko, uranyum ve manganez yataklarından yan ürün olarak elde edilmektedir.

Okyanus diplerinde de nodül ve tabaka halinde potansiyel kobalt oluşumları bulunmaktadır. Manganez, nikel, bakır ve kobalt içeren deniz dibi nodülleri okyanuslarda oldukça yaygın alanlarda bulunur.

Ekonomik değeri muhtemelen olan yataklar, numune alma, fotoğraf çekme ve favori sahaların televizyon kameralarıyla taranması yoluyla belirlenir. Nodüllerin bileşimi bölgelere ve yörelere göre değişir. Toplam dünya nodül kobalt kaynakları yaklaşık olarak 80 milyar ton kadardır. Pasifik Okyanusunun kuzey-batısındaki kazanılabilme ihtimali olan potansiyel kaynaklar 2,3 milyar ton olarak tahmin edilmektedir. Pasifik Okyanusundan alınan nodüllerin analizinde % 21,6 manganez, % 0,9 nikel, % 0,66 bakır ve % 0,26 kobalt bulunmuştur. Kobalt yatakları jönez ve oluşumlarına göre yedi grupta toplanabilir;

1.1.4.1. Hipojen-Magmatik Yataklar

Kobalt içeren masif ve disemine demir-nikel-bakır sülfür yatakları önemli hipojen yataklar olup, mafik magmatik yataklarla birlikte bulunurlar. Bu tip yataklarda kobalt, izomorf olarak pentlanditin ve piritin kristal yapısına girmekte, bazen de sukuterüdit ve kobaltit şeklinde görülmektedir.

Magmatik sülfür yatakları, sülfür içeren bazik ve ultrabazik magmaların kristalleşmesi sonucunda oluşurlar. Bu yatakların kobalt konsantrasyonları % 0,01-0,2 arasında değişir. Dünya'da önemli nikel-bakır-kobalt sülfür yatakları, Kanada'da Sudbury, Lynnlake, Abitibi ve Thompson yörelerinde, Bağımsız Devletler Topluluğunda Norilsk sahasında, Güney Afrika'da Bushveld kompleksinde ve Batı Avustralya'da bulunmaktadır.

Ayrıca Minesota'daki Duluth kompleksleri ve Alaska'daki Brady Glacier yatakları da önemli magmatik sülfür yataklarıdır.

Kanada'daki Sudbury yatakları bakır ve nikel açısından zengindir. % 0,07 kadar da kobalt içermektedir. Bu yataklardaki diğer cevher mineralleri pirotin, pentlandit, pirit, markazit, manyetit ve kobaltitdir. Mineraller küme, mercek, damar ve disemine tanecikler halinde; norit, kuvars diorit, mikropegmatit tabakaları içinde oluşmuşlardır.

1.1.4.2. Metamorfik Yataklar:

Karbonatlı kayaçların sil ve dayklar tarafından kontak metamorfizmaya uğratılmasıyla oluşmuş, kobalt içeren manyetit, kalkopirit, kobaltlı demirli pirit yataklarıdır. Bu tip yataklarda kobalt, piritin yapısına izomer olarak girmektedir. Dünya'daki en iyi örnek A.B.D.'deki Cornwall manyetit yatağıdır.

1.1.4.3. Lateritik Yataklar:

Lateritik yataklar, volkanik kayaçların tropik iklimlerdeki aşırı yağışların etkisiyle bozunmaya uğramaları sonucunda oluşurlar. Bozunma sürecinde, magnezyum ve silisyum selektif olarak liç olurlar ve nispeten aşağı seviyelerde toplanırlar veya tamamen ortamdan uzaklaşırlar. Nikel ise liç olarak kobalt oluşumunun alt seviyelerinde toplanır. Bu tip yataklardaki kobalt tenörü % 0,1 civarındadır. Dünya'da yüksek kobalt içeriği olan lateritik kobalt yatakları, Avustralya, Küba, Yeni Kaledonya, Endonezya, Filipinler, Brezilya ve B.D.T.'da bulunmaktadır.

Türkiye'de ise bu tip yataklar, Çaldağ ve Yunus Emre yörelerinde bulunmaktadır.

1.1.4.4. Masif Sülfür Yatakları:

Bu tip yataklar metamorfik kayaçlar içinde oluşmuşlardır. Masif sülfür yataklarında kobalt; bravoit, linneit, karolit, kobalt-nikel pentlandit, glaukodit gibi minerallere bağlı olarak bulunmaktadır. En tipik örnekler Finlandiya'da Outo-Kumpu, Türkiye'de Kastamonu-Küre ve Ergani-Maden yataklarıdır.

Bu yataklar genellikle sülfür, demir, bakır, bir miktar da çinko, nikel ve kobalt içerdikleri için işletilirler.

1.1.4.5. Hidrotermal Yataklar:

Kobalt içeren hidro termal solüsyonların etkisiyle oluşmuş olup, damar, raplasman ve disemine tipte oluşumlar halinde görülürler.

A.B.D.'deki Blackbird yöresinde, Idaho damar tipi yatakları, % 1,6 Cu, % 0,6 Co ve bir miktar da nikel ve kıymetli metalleri içerirler. Nevada'da Goodspring yöresinde, heterojenit, bakır minerallerinin etrafını zarf şeklinde sarmış durumdadır. Bir çok küçük yatakta, geniş kaya kütleleri % 0,3-0,5 kadar kobalt içerirler. Idaho'da Coer d'Alene yöresinde de bazı metal damarlarında kobalt görülür. New Mexico'da Blackhowk yöresinde, uranyum, çinko, gümüş, nikel ve kobalttan (% 0,09 Co) oluşan damarlar vardır.

New Mexico'da Luis Lopez'de kobaltlı (% 0,01-0,5 Co) manganez cevheri bulunmaktadır. Kanada'da Ontario'da Cobalt-Gowganda yöresindeki büyük gümüş-arsenik yataklarında tenörü % 10'a varan kobalt oluşumları vardır. Fas'ta Azzer bölgesinde, ortalama % 1,2 Co tenörlü nikel, demir ve gümüş damarları bulunmaktadır. Türkiye'de ise Sivas-Divriği-Güneş yöresindeki nikel-kobalt yatakları damar tipi yataklardır.

Burma'daki Bawdwin yatağı ise kobalt mineralleri içeren raplasman bir yatak tipidir. Cevher yatağı, gümüş, kurşun, çinko mineralleri içermektedir. Cevherin kobalt içeriği ortalama % 0,5'tir, fakat izabe sırasında % 3-4 değerine kadar yükselir. Finlandiya'da Outo-kumpu'daki bakırca zengin sülfür yatakları % 0,2 Co içermektedir. Missisippi vadisindeki yataklardaki kurşun, çinko, demir ve bakır sülfürler arasında bazı yörelerde kobalt ve nikel oluşumları bulunmaktadır.

1.1.4.6. Tabakalar Arası Oluşmuş Yataklar:

Bu tip yataklar, çeşitli yaşlardaki kayaçlarda, stratigrafik bir yerleşme gösterirler. Genellikle bakır, kurşun, gümüş, kadmiyum ve diğer elementler görülür. Bu tip yatakların en önemli örnekleri Zaire ve Zambiya'da bulunur. Kıvrımlanmış şev ve dolomit tabakaları

arasında kalkopirit, bornit, kalkozit ve linneit, karrolit ile kobalt içeren diğer bazı mineraller bulunmaktadır. Yatak bazı yerlerde % 3,5 Cu, bazı yerlerde ise % 2 Cu, % 2 Co içermektedir. Zaire ve Zambiya'daki yataklar halen dünyanın en büyük kobalt kaynaklarıdır, dünya kobalt ihtiyacının yarısına yakın miktarı bu yataklardan elde edilmektedir.

1.1.4.7. Kimyasal Çökelti Yatakları:

Kimyasal yolla oluşmuş kobalt yatakları, deniz altındaki manganez nodülleriyle birlikte bulunur. Pasifik Okyanusundaki nodüllerde % 0,35 tenörlü 5,8 milyar tonluk kobalt kaynağı bulunmaktadır. Bakır, nikel ve kobalt oranı 3:4:1 dir. Bu kaynaklardan kobalt yan ürün olarak elde edilebilir.

1.1.5. Teknolojisi

Kobalt, genellikle bakır ve nikel yataklarından yan ürün olarak elde edilmektedir. Kobalt üretiminde, eldeki cevherin kimyasal ve minerolojik yapısına bağlı olarak değişik teknolojiler uygulanmaktadır. Cevhere; arsenikli, oksitli veya sülfürlü oluşuna göre ve minerolojik yapısına göre, gravimetrik, manyetik ayırma veya flotasyon yöntemleri uygulanır. Cu-Co, Ni-Co veya Cu-Zn-Co konsantreleri elde edilir.

Türkiye'de kobalt üretimi yapılmamaktadır. Bu yüzden ülkemiz için herhangi bir teknolojiden bahsetmek olanaklı değildir. Dünya kobalt teknolojisi ise şu şekilde özetlenebilir:

1.1.6. Oksitli Kobalt Yataklarının Değerlendirilmesi

1.1.6.1. Pirometalurjik Yöntemler

1.1.6.1.1. Yüksek Fırında İzabe Yöntemi

Kompleks arsenitli-oksitli kobalt cevherleri zenginleştirildikten sonra kok, hurda, demir ve limestone ile birlikte yüksek fırına beslenir. Arsenitlerin bir kısmı buharlaştırılarak ortamdan uzaklaştırılır. Yüksek fırında, en üstte cüruf olmak üzere, cüruf, mat, arsenikli kobalt ve ham gümüş tabakaları oluşur. Elde edilen % 20 Co, % 12 Ni,

% 23 As, % 18 Fe, % 2 Cu, % 1 Sb ve % 2,7 Ag içeren karışım reverbere gönderilerek arsenik ve sülfürlerden arındırılır. Reverberden alınan üründen siyanürleme ile Au ve Ag ayrılır. Geride kalan karışım, klorlama veya sülfatlama yöntemleri ile liç edilir ve çözeltiye alınan kobalt kazanılır.

1.1.6.1.2. Elektrikli Fırında İzabe Yöntemi:

Oksitli kobalt cevherleri (% 5 Cu ve % 7-8 Co) elektrikli fırınlara verilir. İki ayrı mat ve cüruf elde edilir. Üstte oluşan % 15 Cu, % 42 Co, % 35 Fe, % 1,6-2 Si içeren beyaz mat, kok ile birlikte elektrik fırınlarına verilerek Fe-Co-Cu alaşım elde edilir (Zaire, Jadetville). Altta oluşan kırmızı mat % 89 Cu, % 4,5 Co ve % 4 Fe içerir, reverber ve konverterlerden geçirilerek bakır ve kobalt elde edilir.

1.1.6.2. Hidrometalurjik Yöntemler

1.1.6.2.1. İndirgeyici Liç Yöntemi:

Oksitli bakır-kobalt cevherleri (% 5 Cu, % 0,2-0,3 Co) flotasyonla zenginleştirildikten sonra açık havada $H_2SO_4 + FeSO_4$ çözeltisi ile liç edilir, bakır ve kobalt sülfat şeklinde çözeltiye alınır. Çözeltiden elektroliz yoluyla bakır ve kobalt üretilir (Zaire, Kelwezi).

1.1.6.2.2. Asit Liçi Yöntemi

Lateritik nikel cevherleri otoklavda H_2SO_4 ile liç edilerek Ni ve Co üretilir (Küba, Meabay).

1.1.6.2.3. Amonyak Liçi Yöntemi

Lateritik nikel cevherleri, indirgeyici kavurmadan sonra amonyak ile liç edilir, Ni ve Co birlikte üretilir (Küba, Nicaro).

1.1.6.3. Sülfürlü Kobalt Yataklarının Değerlendirilmesi

1.1.6.3.1. Pirometalurjik Yöntemler :

Flotasyonla elde edilen Cu-Co konsantreleri, reverber konverter süreciyle değerlendirilir. % 5-10 Co içeren konverter cürufları öğütülüp kokla karıştırılarak ark fırınlarına verilir. % 12-15 Cu, % 37-43 Co, % 40-50 Fe içeren Cu-Co-Fe alaşımı elde edilir (Kuzey Rodezya).

1.1.6.3.2. Hidrometalurjik Yöntemler

1.1.6.3.2.1. Sülfatlayıcı Kavurma

Sülfürlü Cu-Co cevherleri flotasyonla zenginleştirildikten sonra elde edilen % 45 Cu, % 1-3 Co, % 12 Fe, % 12 S içeren konsantre, 650-700 ^{0}C'de sülfatlayıcı kavurmaya tabi tutulur. Kavrulan malzeme liç edilerek çözeltiye alınan Cu ve Co elektroliz yoluyla kazanılır (Zaire, Kelweyzi, Luilo). Cu, Co, Ni, Zn cevherleri de benzer yöntemle değerlendirilmektedir (Finlandiya, Outo Kumpu-Oy).

1.1.6.3.2.2. Amonyak Liçi

Sülfürlü Cu-Ni-Co konsantreleri, otoklavda $NH_3 + O_2$ ile basınç altında liç edilerek, Cu, Ni ve Co amin kompleksleri şeklinde çözeltiye alınır. Çözeltiden Cu, Ni ve Co kazanılır (Kanada, Sherit-Gordon Mine Ltd., Lyna Lake).

1.1.6.4. Pirit Küllerindeki Kobaltın Değerlendirmesi

Pirit küllerindeki kobalt, hidrometalurjik yöntemlerle kazanılmaktadır.

1.1.6.4.1. Klorlayıcı Kavurma

Pirit külü, 700-800 ^{0}C'de klor gazı ile kavrularak demir-dışı metallerin buharlaştırılması sağlanır. Elde edilen kalsine, asitle liç edilerek kobalt kazanılır.

Diğer bir uygulamada ise, pirit külü, NaCl ile karıştırılarak 550-600 ^{0}C'de kavrulur ve H_2SO_4 + H_2SO_3 + HCl ile liç edilir. Çözeltiye alınan Co, Cu, Ni, Mo ve Cd kazanılır (Duisburger, Kubperhutte).

1.1.6.4.2. Sülfatlayıcı Kavurma

Pirit külü, H_2SO_4 ile karıştırılarak kavrulur, daha sonra suda liç edilir. Cu, Zn, Co çözeltiye geçer ve kazanılır (Kowa Seiko Co Ltd.).

Dünyada uygulanan kobalt üretim teknolojileri incelendiğinde, Türkiye'deki kobaltlı cevherler için hidrometalurjik yöntemlerin uygun olabileceği görülmektedir.

1 1.7. Kullanım Alanları ve İkame Maddeleri

Kobalt, öncelikle ısıya ve korozyona dayanıklı alaşımlarda, kesme ve aşınmaya dayanıklı alaşımlarda ve manyetik alaşımlarda kullanılır. Önemli miktarlarda kobalt, boyalarda kurutucu olarak, katalizör olarak ve bazı kimyasal uygulamalarda kullanılır. Kobaltın kullanım alanları aşağıdaki gibi sınıflanabilir.

1.1.7.1. Uçaklarda ve Diğer Motorlu Araçlarda

Süper alaşımlarda kullanılan kobaltın çoğu, yüksek ısıda basınca tabi olan jet uçak parçalarının yapımında kullanılır. Süper alaşımlar % 1,65 arasında değişen oranlarda kobalt içerirler, 1600 ^{0}F derecede 10.000 p.s.i.'lik düşük sayılan bir basınca, 1800 ^{0}F de ise orta şiddetli sayılan 20.000 p.s.i.'lik bir basınca dayanıklıdırlar. Bu özelliklerinden dolayı türbinlerde kullanılırlar. Kobalt ayrıca nikelli süper alaşımlarda da kullanılır. Son zamanlarda endüstride kullanılan türbinlerde, uçak türbinlerinde, doğal gaz boru hatlarında ve deniz ekipmanlarında kullanımı yaygınlaşmıştır. Süper alaşım olarak kullanılan kobaltın % 20'si uçak endüstrisi dışındaki türbinlerde kullanılır.

1.1.7.2. Elektrikli Ekipmanlarda

Elektrikli ekipman yapımında sabit mıknatısların kullanımı çok yaygındır. Mıknatıslara kobalt ilavesi, manyetik özelliğin ve Curie ısısının diğer ferromanyetik

malzemelerden daha yüksek olmasını sağlar. Kobalt içeren mıknatıslar, telekomünikasyonda, manyetik kaplinglerde, metrelerde, hoparlörlerde, sabit mıknatıslı motorlarda ve geri tepmeli aygıtlarda kullanılır. Kobaltlı mıknatısların % 25'i mekanik aletlerde, % 20'si metrelerde, % 11'i motorlarda, % 10'u radar ve komünikasyonda, % 5'i hoparlör yapımında, % 29'u da diğer alanlarda kullanılır.

1.1.7.3. Aletlerde

Çok fazla kuvvet ve yüksek aşınma direnci gerektiren yerlerde, kobalt çok önemli bir bileşendir. Kesici aletlerde matris olarak veya tungsten karbid, titanyum karbid ve tantalyum, titanyum ve vanadyum ile alaşım yapılmış tungsten karbidlerde bağlayıcı olarak kullanılır. Bu alanlarda kullanılan kobalt % 10-15 oranındadır. Kobalt, ayrıca karbid çekme (hadde) lokmasında (% 30'a kadar Co), testere, zımba ve silindirlerde kullanılır. Demir, çelik ve demir dışı metallerin işlenmesinde kullanılan yüksek devirli çeliklerde de kobalt kullanılır.

1.1.7.4. İnşaat ve Madencilikte

Madencilikte sondaj çalışmalarında; matkap uçlarında, logging ekipmanlarında kuyu başlarındaki vana sistemlerinde % 35,3 Co içeren bir alaşım kullanılır. Kobalt alaşımla kaplama, aşınmaya, ısıya, darbeye ve korozyona dayanıklılık sağlar. Örneğin otomobil ve petro kimya endüstrisinde, zincirli testerelerde, ekskavatörlerde kepçe dişlerinde, kömür rendelerinin yüzeyinde kaplama olarak kullanılır. İnşaat sektöründe ise inşaat makinalarının tamirinde kobalt alaşımları toz halinde termal sprey uygulamalı kullanılır.

1.1.7.5. Boya Endüstrisinde

Kobalt oksitler ve organik bileşikleri; boya endüstrisinde, renk gidericilerde, boya, pigment, oksitleyici olarak kullanılır. Kobalt, kaplama olarak kullanıldığında emayenin çeliğe girişimini engeller. Lastik endüstrisinde kullanılan organik kobalt bileşikleri, çeliğin lastiğe yapışmasını önler. Bu alanlarda kullanılan kobalt içeriği % 12-18 arasında değişmektedir.

1.1.7.6. Çeşitli Kimyasal Ürünler

Kimyasal proseslerde (hidrojenasyon) kobalt, katalizör olarak kullanılır. Kimyasal alanda diğer kullanım yerleri; hidrasyon, desülfürleme, oksitleme, redükleme ve hidrokarbonların sentezinde kullanılır. Kobalt-Molibden-Alümina bileşiği bilinen bir petrol desülfürleme katalistidir.

1.1.7.7. Diğer Kullanım Alanları

Hayvan yemi olarak kullanılan bitkilerin toprağına kobalt ilave edilirse besleyici değeri artar. Eser miktarlarda bile olsa kobalt eksikliği, koyun ve sığırlarda hastalığa yol açar. Kobalt, insanlar için de B 12 vitamininin bir bileşeni olarak gereklidir (etten ve sütlü besinlerden üretilir) ve tehlikeli bir çeşit kansızlık hastalığını önleyici etkisi vardır. Kobalt 60 izotopu, Gamma radyasyonunun nispeten ucuz bir kaynağıdır; fiziksel, kimyasal ve biyolojik araştırmalarda, endüstriyel radyografide metallerin fiziksel yapılarını ve bozukluklarını saptamada kullanılır. Ayrıca kobalt, önemli miktarlarda korrozyona dayanıklı protez cinsi aletlerde (kalça ve dirseklerde) ve dişçilik alanında alaşımlarda kullanılır.

1.1.8. İkame Maddeleri

Bazı kullanım alanlarında kobalt yerine nikel kullanılabilir. Ancak elde edilen son ürünün özelliklerinde, kobalt kullanımına göre farklı değişiklikler olduğundan, daha ucuz olsa bile genellikle tercih edilmez. Son zamanlardaki eğilim, alaşımlarda kobaltın kaldırılmasından çok, daha az miktarlarda kullanılmasına doğrudur. Bu uygulama, aşınmaya dayanıklı kullanımlarda, süper alaşımlarda görülür. Türbinlerde, bazı demirli ısıya dayanıklı alaşımlar kobalt yerine kullanılabilir. Katalizör ve boyalarda kurutucu olarak kobalt yerine kullanılan ikame maddeleri, genellikle etkili değillerdir. Kurutma uygulamalarında, manganez ve kurşun ya ikame maddesi olarak yada tamamlayıcı olarak kullanılabilirler. Katalizör olarak kullanıldığında, molibden ve alüminyum tamamlayıcı olarak, nikel ve tungsten ise birlikte kobalt ikame maddesi olarak kullanılabilirler. Matkap uçlarındaki kullanımda ise kobaltın yerine kullanılabilecek iyi bir ikame maddesi bulunamamıştır.

1.1.9. Dünyada Kobalt

1.1.9.1. Rezerv

Dünyada en çok kobalt rezervi olan ülkelerin başında Zaire gelmektedir, bunu Küba, Zambiya, Yeni Kaledonya ve Endonezya takip etmektedir. Dünya rezervlerinin % 38'i Zaire'ye, % 29'u Küba'ya ve % 10'u Zambiya'ya ait bulunmaktadır.

Deniz dibi çamur ve nodülleri de potansiyel kobalt kaynaklarıdır. Deniz diplerindeki nodül kaynakları yaklaşık 80 Milyar ton civarındadır. En ümitli bölge olan Kuzey Batı Pasifik'te bulunan kazanılabilecek potansiyel kaynak olan 2.3 Milyar ton nodül, 9 Milyar Pound kobalt ihtiva etmektedir. Dünya kobalt kaynakları Tablo 2'de görülmektedir (2).

1.1.9.2. Üretim

Kobalt, esas olarak bakır ve nikel madenciliğinde yan ürün olarak elde edildiğinden, üretilen miktar, bu metallerin üretim hızına bağlıdır. Dünya kobalt üretiminin yaklaşık % 80'i gelişmekte olan ülkeler tarafından sağlanmaktadır.

1990 yılı itibarı ile, en çok kobalt cevheri üreten ülkeler 10,033 ton ile Zaire (% 40,5), 4844 ton ile Zambiya (% 19,5), 2400 ton ile SSCB (% 9,7), 2291 ton ile Kanada (% 9,2), 1600 ton ile Küba (% 6,45) ve 1100 ton ile Avustralya (% 4,4)'dır.

Dünyada en çok kobalt metali üreten ülkeler ise 10,033 ton ile Zaire (% 38,6), 4844 ton ile Zambiya (% 18,6), 4500 ton ile SSCB (% 17,3), 2062 ton ile Kanada (% 7,9), 1830 ton ile Norveç, 1220 ton ile Finlandiya (% 4,5)'dır (3).

Tablo 2: Dünya kobalt kaynakları (Milyon Paund) (2)

	Rezerv	**Potansiyel**
Kuzey Amerika :		
ABD	---	1,900
Kanada	100	570
Küba	2,300	4,000
Toplam	**2,400**	**6,470**
Güney Amerika :		
Brezilya	10	60
Guatemala	---	100
Peru	---	200
Toplam	**10**	**360**
Avrupa :		
Finlandiya	50	75
Yunanistan	30	275
B.D.T.	300	500
Yugoslavya	20	100
Toplam	**400**	**950**
Afrika :		
Botswana	20	60
Fas	---	10
G.Afrika Cumhuriyeti	40	150
Uganda	---	40
Zaire	3,000	4,600
Zambiya	800	1,200
Zimbabwe	5	10
Toplam	**3,865**	**6,070**
Asya		
Hindistan	40	90
Endonezya	400	1,200
Filipinler	300	880
Toplam	**740**	**2,170**
Okyanusya		
Avustralya	50	200
Yeni kaledonya	500	1,900
Papua New Guinea	---	300
Toplam	**550**	**2,400**
Dünya Toplam (deniz dibi kaynakları hariç)	**8,000**	**18,400**

1.2. BAKIR

1.2.1. Bakır Hakkında Genel Bilgiler

Bakır; insanın ilk tanıdığı ilk metallerden biridir. İlk insanlar doğada saf olarak buldukları bakırı dövmek suretiyle sertleşmesini sağlayarak silah ve kap yapımında kullanmışlardır. İleri sürülen teorilere göre taş devrinin sonundaki neolitik devir bakırın bulunduğu zamandır.

Bakır ve öteki madenler Kıbrıs ve Anadolu'da çıkarılmış ve Mısır, Girit ve Mezopotamyadaki maden işçileri tarafından işlenmiştir. Bakırın yabancı dillerdeki adı da "Kıbrıs"tan gelmektedir (Yunanca Kyprious, Fransızca Cuivre, Latince Cuprum, İngilizce Copper, Almanca Kupfer) (4).

1.2.1.1. Bakırın Hidrometalurjisi

Bakırın hidrometalurjisi, bakır ihtiva eden numunelerin çözünürleştirilmesiyle birlikte sulu çözücülerin kullanılmasıyla başarılmaktadır. Sonuç olarak metalik bakır veya zenginleştirilmiş bakır bileşiği, artık maddelerden bakırın elektrolitik veya kimyasal çöktürülmesinden sonra kazanılır. Bu işlemler tenör yada bileşiminden dolayı ekonomik konsantrasyon yöntemleri ve pirometalurjik işleme uygun olmayan bakır ihtiva eden materyaller için genellikle sınırlandırılmıştır.

Genellikle hidrometalurjik yöntemler, düşük tenörlü doğal bakırlar, oksitli yada karışık mineraller olarak adlandırılan oksit-sülfür cevherlerine uygulanmaktadır. Bu materyaller işlem maliyetlerinin çok yüksek olmasından yada bakırın kazanılma veriminin düşük olmasından dolayı diğer konsantrasyon yöntemlerine göre uygun değildir. Oksitli minerallerin kazanılması için hidrometalurjik yöntemlerin birleştirilmesine, sülfürlü kısımların kazanılması için de flotasyon yöntemleri ile birleştirme eğilimi vardır.

Bakır 15. Yüzyılda Macaristan'da küçük ölçüde hidrometalurjik yöntemlerle özütlenmiş, bazı sahalarda da yaş yöntemlerle kazanılmıştır. Bu yöntemlerin uygulama alanı bulamaması metalurjik problemlerin karmaşıklığından değil, büyük hacimli çözeltiler ve düşük tenörlü büyük tonajlı bakır cevherlerinin işlenme zorluklarındandır.

Bakır ve değerli metallerin özütlenmesinde tatmin edici bir çözücü bulunmamıştır. Bir işlem olarak kıymetli metallerin yeterince yüksek tenörlü olması halinde ikili bir özütleme işleminin yapılması uygun olabilir. Bu durumda bakır bir çözücü ile ekstrakte edilir, sonra altın ve gümüşün ekstraksiyonu için bir özütleme işlemi gerekir. Böyle bir işlemin karmaşıklığı ve maliyeti, kıymetli metallerin kazanılmasını garanti etmeyecek kadar yüksek olursa genellikle pirometalurjik yöntemler uygulanır.

Genelde gang mineralleri ya silisli yada çoğu kez daha az dolomit veya kireç taşı halindedir. Dolomit veya kireç taşı gangı doğrudan doğruya asidik çözücülerle ayrılmaktadır. Bu çözücülerin bakır üzerinde selektif bir etkisi yoktur. Uygulamada ticari önemi olan üç çözücü bulunmuştur. Bunlar H_2SO_4, H_2SO_4-$Fe_2(SO_4)_3$, NH_3-$(NH_4)_2CO_3$'dır. HCl, H_2SO_3, $FeCl_2$, $FeCl_3$, CuCl, HNO_3 ve bunların çeşitli kombinasyonları da ticari olarak önerilmiş fakat bunların kullanımı genellikle pilot tesis ve laboratuar koşullarında sınırlandırılmıştır.

Özütlemeden önce kavurmayı içeren diğer işlemlerde, az çözünen CuS mineralleri oksitlerine dönüştürülür.

1.2.1.2. Doğal Bakır (Elementel Bakır)

Amonyaklı $(NH_4)_2CO_3$, doğal bakır için temel bir çözücüdür. Çözünme sonucu $Cu(NH_3)_4CO_3$ çözeltisi oluşur. Kompleksin hidrolizini önlemek için NH_4^+'un aşırısı gereklidir. Bunun için amonyaklı $(NH_4)_2CO_3$ kullanılır. Reaksiyonun tamamlanması için çözeltiden hava geçirilir. Reaksiyon aşağıda verilmiştir.

$$Cu + Cu(NH_3)_4CO_3 \longrightarrow Cu_2(NH_3)_4CO_3$$

$$2\ Cu_2(NH_3)_4CO_3 + 4\ (NH_4)_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 4\ Cu(NH_3)_4CO_3 + 2\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Bakır benzer şekilde diğer bileşikleri ile yükseltgenme indirgenme reaksiyonu verir. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$Cu + CuCl_2 \longrightarrow 2\ CuCl$$

$$Cu + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2\ FeSO_4 + CuSO_4$$

$$Cu + CuSO_4 + FeCl_2 \longrightarrow 2\ CuCl + FeSO_4$$

1.2.1.3. Oksitli Bakır Mineralleri :

Azurit [$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$] ve malahit [$Cu_2(OH)_2CO_3$], karbonatların bozulmasıyla oluşan CO_2'in uzaklaştırılmasıyla geriye kalan bakır bileşiği seyreltik asitlerde kolaylıkla çözülür. Amonyaklı çözeltilerde $Cu(NH_3)_4^{2+}$ tuzu oluşturmak üzere çözünür. Amonyak sadece reaksiyon için değil aynı zamanda hidrolizi önlemek için gereklidir. Tipik reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 3\ CuSO_4 + 2\ CO_2 + 4\ H_2O$$

$$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 + 10\ NH_4OH + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 3\ Cu(NH_3)_4CO_3 + 12\ H_2O$$

$$Cu_2(OH)_2(CO_3) + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ CuSO_4 + CO_2 + 3\ H_2O$$

$$Cu_2(OH)_2(CO_3) + 6\ NH_4OH + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2\ Cu(NH_3)_4CO_3 + 8\ H_2O$$

1.2.1.3.1. Tenorit (CuO)

Tenorit seyreltik asitlerde kolaylıkla çözünür. Ayrıca NH_3'lı çözeltilerde sınırlı bir miktarda çözünür. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

$$CuO + 2\ NH_4OH + 2\ (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4CO_3 + 3\ H_2O$$

1.2.1.3.2. Kuprit (Cu_2O)

Kuprit tenorit gibi seyreltik asitlerde çözünmez. Aşağıdaki reaksiyona göre; bakırın 1/2 kadarı çözünür geriye elementel bakır olarak kalır.

$$Cu_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Cu + CuSO_4 + H_2O$$

$Fe_2(SO_4)_3$ gibi yükseltgen maddeler elementel bakırın çözünmesini kolaylaştırır. Yükseltgeyici maddeler bakırın çözünürlüğünü ve çözünme hızını arttırmak için kullanılır.

1.2.1.3.3.Krisokolla ($CuSiO_3.2H_2O$)

Saf krisokolla seyreltik asitlerde kolayca çözünür. Krisokolla terimi çoğu kez tüm bakır silikatlar için de kullanılır. Çalışma için saf örnekler elde etmek güç olduğundan dolayı bir çok bakır silikatın çözünürlük kimyası saptanamamıştır. Tipik bir reaksiyon aşağıda verilmiştir.

$$CuSiO_3.2H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SiO_2 + 3\ H_2O$$

1.2.1.3.4. Broşantit [$Cu_4(OH)_6SO_4$]

Broşantit aşağıdaki reaksiyona göre seyreltik H_2SO_4'te çözünebilen bazik bir sülfat tuzudur.

$$Cu_4(OH)_6SO_4 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 4\ CuSO_4 + 6\ H_2O$$

Oksitli cevherlerdeki bakır, hidrometalurjik yöntemle % 98 oranında kazanılabilir. Oksit cevherleri ile birlikte bulunan bazı sülfürler, $Fe_2(SO_4)_3$'ün liç maddesi olarak kullanılmasıyla ekstrakte edilebilirler. Bu çözücü, sülfür mineralleri bölümünde ayrıntılı olarak incelenecektir.

1.2.1.3.5. Kalkantit ($CuSO_4.5H_2O$)

Kalkantit suda çözünebilen bir bakır mineralidir. Bu suda çözünen bakır minerali, maden sularındaki mevcut bakırın çoğunu oluşturur. Bu mineral bakır sülfür minerallerinin hava, su ve demir tuzları ile yükseltgenmesi sonucu oluşabilir.

1.2.1.3.6. Atasamit [$Cu_2Cl(OH)_3$]

Atasamit, bazı oksitlenmiş bakır minerallerinin küçük bir kısmıdır. Asitte çözünebilir. Asitte çözündüğü zaman Cl^- iyonları çözeltiye geçer. Reaksiyon aşağıda verilmiştir.

$$Cu_2Cl(OH)_3 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ CuSO_4 + HCl + 3\ H_2O$$

1.2.1.4. Sülfür Mineralleri

Temel metal sülfürler, seyreltik asitlerde çözünmezler. Bu sülfürlerin bozunmalarını sağlamak için kuvvetli yükseltgen maddeler kullanmak gerekir. Derişik HNO_3 gibi yükseltgeyici asitler liç maddeleri olarak uygulamada pek kullanılmaz. Bu maksatla HNO_3-H_2SO_4 karışımı kullanılır. H_2SO_4 ile HNO_3 bozulmasından oluşan NO_2 yükseltgeyici olarak sülfürleri yükseltger. Bu işlemler analitik amaçlar için laboratuarda kullanılmakta fakat ticari olarak pek kullanılmamaktadır. Bazı bakır sülfürleri aşağıda verilmiştir.

1.2.1.4.1. Kovellit (CuS)

Kovellit aşağıdaki reaksiyona göre demir (III) sülfatta çözünür.

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow CuSO_4 + 2\ FeSO_4 + S$$

Reaksiyon oda sıcaklığında yavaş yürür.

1.2.1.4.2. Kalkosit (Cu_2S)

Kalkosit $Fe_2(SO_4)_3$'de iki basamakta çözünür. İlk basamak oldukça hızlıdır. İkinci basamak daha yavaş yürür. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow CuS + CuSO_4 + 2\ FeSO_4$$

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow CuSO_4 + 2\ FeSO_4 + S$$

Kovellit liç yöntemleriyle ekstraksiyona pek uygun değildir. Başlıca sülfür minerali olarak kalkosit içeren cevher bu yöntemlerle işlenebilir.

1.2.1.4.3. Bornit (Cu_6FeS_4)

Bornit kalkosit ile aynı davranışı gösterir. H_2SO_4-hava karışımının kalkosit üzerine çok az tesiri vardır. Kovellit üzerine çok az tesiri vardır. Böylece kalkosit ve kovellitin demir tuzları ile yükseltgenme işlemi uygun bir liç işlemi olarak görünür.

Enerjit (Cu_3AsS_4), tennantit ($Cu_6As_2S_7$) ve tetrahedrit ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$) de az miktarda bulunan sülfür minerallerinin demir tuzlarındaki çözünürlüğü sınırlı olarak gürünüyor.

Düşük tenörlü sülfür mineralleri oksitli minerallerle birlikte bulunmadıkça, konsantrasyonu ekonomik yöntemlere ve pirometalurjik yöntemlere uygun olduğundan hidrometalurjik yöntemler göz önüne alınmazlar. Bununla beraber sülfür mineralleri oksitli mineraller ile birlikte bulundukları zaman demir tuzları ile liç edilmeleri mümkün olmaktadır. Bu tür çözücülerde, H_2SO_4 oksitli bakır kısmını, demir sülfat ise sülfür kısmını çözer. H_2SO_4 içinde belirli miktarda demir sülfat tuzları daima mevcuttur ve bu da bakır minerallerinin çözünmesini kolaylaştırır. $FeSO_4$'ün yükseltgeyici özelliği yoktur. Fakat H_2SO_4'lı ortamda havayla $Fe_2(SO_4)_3$'a yükseltgenir. Reaksiyon aşağıda verilmiştir.

$$4\ FeSO_4 + 2\ H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

1.2.1.5. Özütleme Yöntemleri

Özütleme işleminde kullanılan yöntemler dört guba ayrılır.

1-Yerinde liç
2-Yığın liçi
3-Süzmeyle liç veya kum liçi
4-Çalkalamayla liç veya çamur liçi

Her biri minimum maliyetle maksimum ekstrasiyon verimi elde etmek için mineral ve lixivalent arasında uygun ilişkiyi göz önüne almak gerekir.

1.2.1.6. Çözeltiden Bakır Kazanılması

Doymuş çözeltilerden bakır kazanılması için yöntemler, kimyasal çöktürme ve elektrolit çöktürme içinde sınıflandırılabilir. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları vardır.

1.2.1.7. Kimyasal Çöktürme

Teorik olarak indirgenme elektrot potansiyeli bakırın altında olan her metal bakır tuzunu içeren çözeltilerden bakırı çöktürmek için kullanılabilir. Çöktürme işleminde ticari önemi olan tek metal hurda demirdir. Ayrıca doğal gaz, kömür, kok kömürü, demir oksitlerinin indirgenmesiyle üretilen demir süngeri gibi indirgeyici maddeler kullanılmaktadır. Kaliteyi arttırmak için magnetik ayırma kullanılabilir. Çünkü hem demir süngerinin, hem de H_2SO_4 üretimi için kaynak SO_2 gazıdır. Çöktürme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

$$CuSO_4 + Fe \longrightarrow Cu + FeSO_4$$

Böylece % 50-90 arasında değişen toz bakır elde edilebilir. Çözeltideki serbest asit ve Fe^{3+} tuzları aşağıdaki reaksiyona göre demirin harcanmasına neden olabilir.

$$H_2SO_4 + Fe \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \longrightarrow 3\ FeSO_4$$

Çöktürme işlemleri, yerinde liç, yığın liç ve maden sularından elde edilen çözeltilerden bakırı çöktürmek için başarılı bir şekilde kullanılır. Çözeltideki bakır, bakır (I) tuzları olarak bulunursa, demirin bir eşdeğer gramı bakırın iki eşdeğer gramını çöktürebilir. Klorür iyonları ortamında toz bakır, $CuSO_4$ veya $CuCl_2$'yi çözünürlüğü az CuCl'ye indirger.

$$Cu + CuSO_4 + FeCl_2 \longrightarrow 2\ CuCl + FeSO_4$$
$$Cu + CuCl_2 \longrightarrow 2\ CuCl$$

CuCl aşağıdaki reaksiyona göre çökebilir.

$$2\ CuCl + FeCl_2 + Fe \longrightarrow 2\ Cu + 2\ FeCl_2$$

Çözeltiden bakırı çöktürmek için H_2S de kullanılabilir. Fakat H_2S'in zararlarından ve kabarcık oluşturmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaz.

Çöktürücü olarak SO_2 de kullanılabilir. Basınç altında aşağıdaki reaksiyona göre $CuSO_4$'ı metalik bakıra indirger.

$$CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Cu + 2\ H_2SO_4$$

1.2.1.8. Amonyak ile Çöktürme

Amonyak çözeltisinde çözünen bakır, bakır (II) amonyum tuzları kompleksini oluşturur ve ortamda serbest amonyağın aşırısı olmazsa hidrolizlenir. Amonyağın aşırısı ısıtılarak ayrılırsa kompleks bakır tuzlarına dönüşebilir. Karbonat anyon olarak kullanılırsa Cu, $CuCO_3$'ün bozunması ile CuO'ya dönüşür. Karbonat kullanmanın avantajı hem amonyak hem de CO_2'in geri kazanılabilmesidir.

1.2.1.9. Elektrolitik Çöktürme

Çözünmeyen anotlar kullanılarak yapılan elektrolizde, sülfat çözeltilerinden bakırın çöktürülmesi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Elde edilen bakırın saflığı çok yüksektir.

1.2.1.10. Elektroliz

Elektroliz işleminde anotta yükseltgenme, katotda indirgenme meydana gelir. Bakır sülfat çözeltisinden elektrolitik bakır kazanmak için $CuSO_4$ yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına uğrar.

$CuSO_4$'deki Cu^{2+} iyonu ve SO_4^{2-} iyonları;

Katotta

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

Anotta

$SO_4^{2-} \longrightarrow SO_4^{\bullet} + 2\ e^-$ oluşur.

Oluşan sülfat radikali kararlı değildir. H_2SO_4 oluşturmak üzere H_2O ile reaksiyona girer ve aşağıdaki reaksiyona göre O_2 meydana gelir.

$$SO_4^{\bullet} + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 1/2\ O_2$$

$$CuSO_4 + H_2O \longrightarrow Cu + H_2SO_4 + 1/2\ O_2$$

Termodinamik verilere göre reaksiyon endotermiktir (5).

1.2.2. Türkiye'de Bakır

Türkiye 2.8 milyon tonluk rezerv ile dünya rezervinin ancak % 0,55'ine sahiptir. Dünyada yılda 8 milyon ton bakır üretilirken Türkiye'de yılda 30.000 ton civarında üretim yapılmaktadır.

Türkiye'de en önemli bakır ve bakırlı pirit yatakları Murgul-Antakya, Çakmakkaya, Ergani-Maden, Sürmene-Kutlular, Küre-Aşıköy, Küre-Balibaba ve Siirt Madenköy'de bulunmaktadır. Artvin bölgesi en büyük rezerv ile birinci sırayı almaktadır. Ancak Ergani-Maden bilinen en eski yatak olması ve en büyük zenginleştirme tesislerinden biri olması nedeniyle ayrı bir öneme sahiptir. Bilinen metal içeriğine göre bakır rezervleri Tablo 3'te verilmiştir (6).

Tablo 3: Türkiye'deki bakır rezervleri

Metalin Adı	Rezerv (Ton)	
	Görünür	Toplam
Bakır	788.624	1.379.553

1.2.3. Dünya'da Bakır

Avrupa topluluğu ve ABD başta olmak üzere Japonya, Avustralya, Kanada şirketleri dünya cevher üretiminde söz sahibidir.

Tablo 4: Dünya'da bakır üretimi

Ülke Adı	**Miktar (Ton)**
	Bakır
ABD	1.275.000
Kanada	754.000
Meksika	240.000
Peru	371.000
Avustralya	220.000
Belçika	-
Fransa	-
Almanya	-
İtalya	-
Hollanda	-
İngiltere	-
Finlandiya	-
İspanya	-
Norveç	-

1.2.4. Türkiye'de Bakır Üretimi

Türkiye'de 516.000 ton/yıl sülfürlü, 153.000 ton/yıl karbonatlı cevher tüvenan olarak üretilmektedir. Toplam 40 kuruluşun çalıştığı sektörde 17'si sülfürlü, 5 adedi karbonatlı cevherlere ait olmak üzere 22 adet zenginleştirme tesisi vardır. Türkiye'de metal olarak 19.113 ton/yıl bakır üretimi yapılmaktadır.

1.2.5. Dünya ve Türkiye'de Bakır Tüketimi

Elektrik endüstrisi, yapı endüstrisi, nakil vasıtaları, endüstriyel makinalar, silah ve harp sanayi, boya sanayi, madeni para, pirinç alaşımları, motor sanayi, bakır tuzları (Tarımsal ilaçlar) ve bronz alaşımları yapımında kullanım alanına sahiptir.(6)

Tablo 5: Dünya ve Türkiye'de bakır tüketimi

Metal	Miktar (Ton)	
	Dünya	Türkiye
Bakır	7.886.000	31.000

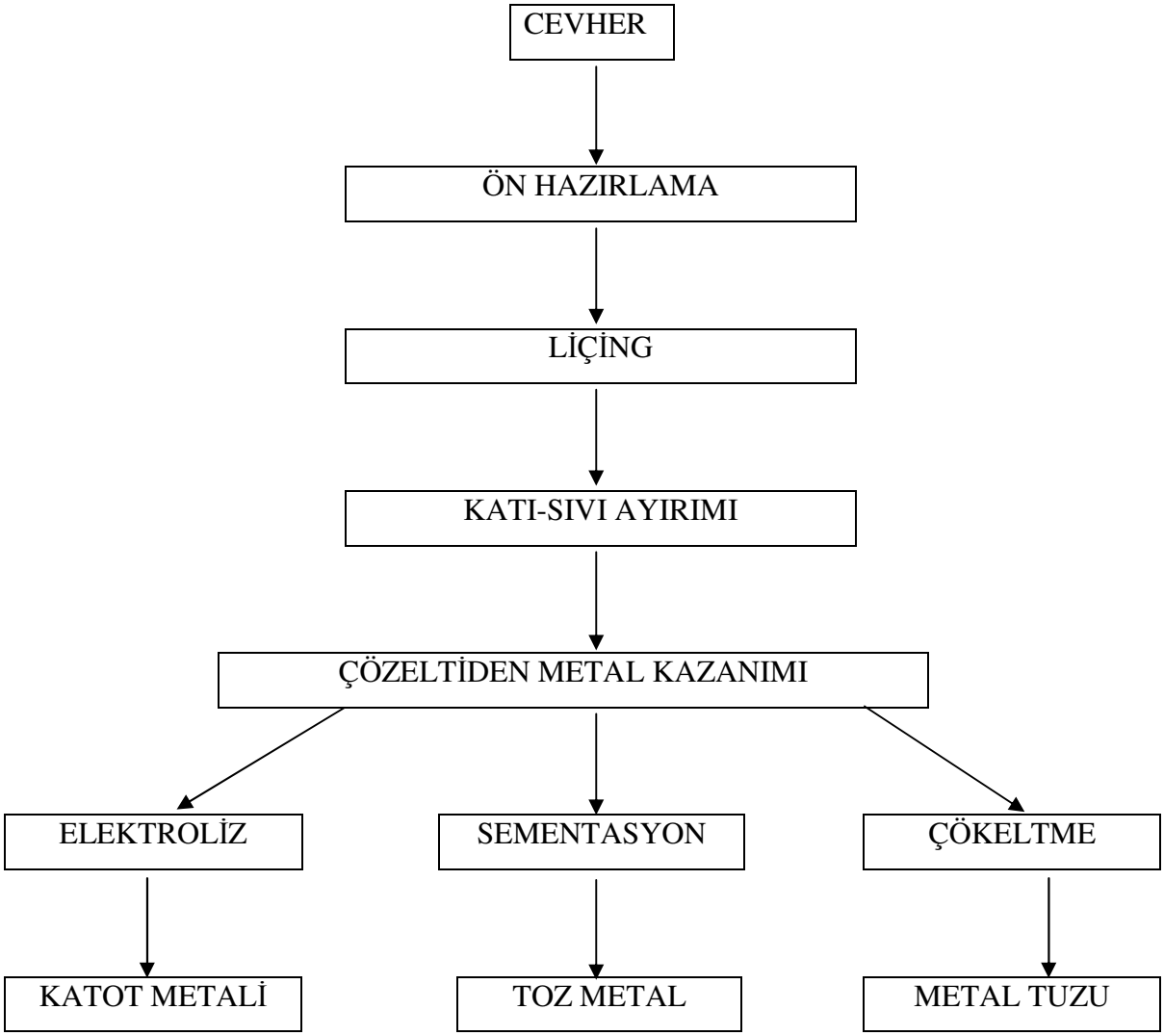
1.3. HİDROMETALURJİ

Sıvı ortamlarda yapılan çeşitli metalürjik işlemlerle metal değerlerinin kazanılmasına "Hidrometalurji" denir.

Hidrometalurji genel olarak iki önemli aşamadan oluşmaktadır: Cevherdeki metalik değerlerin su, sulu bir çözelti yada organik çözücüler ile seçmeli olarak çözündürüldüğü liçing ve çözeltiye alınan metalik değerlerin seçmeli olarak kazanılmaları aşamalarıdır. Bu iki aşama arasında liç çözeltisi sık sık temizlenmek ve konsantre edilmek zorundadır. Bu uygulamalara ait akım şeması Şekil 1'de verilmiştir

Hidrometalurjik metal üretiminde, eski bir yöntem olan pirometalurjiye oranla yeni gelişmektedir. Hidrometalurjik yöntemler, cevher tenörlerinin yüksek olması, hammadde olanaklarının geniş olması, uygun kimyasal reaktiflerin bulunmaması ve bu tür yöntemlerin ekonomikliği konusunda kesin bir düşüncenin yerleşmemiş olması gibi nedenlerle son yıllara kadar ileri düzeyde uygulanamamıştır. Günümüzde hammadde kaynaklarının gittikçe azalması sonucu kompleks düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Hidrometalurji, bazı durumlarda kırma, öğütme ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemleri gerektirmeden metallerin kazanımını sağlayan tek yöntemdir. Bakır, hidrometalurjinin uygulandığı ilk metaldir. Hidrometalurji, oksitli bakır cevheri için eskiden beri uygulanmakla birlikte kompleks cevherlere uygulanması, Arbiter, Cymet ve Clear yöntemleri ile yaygınlaşmıştır. Oksitli bakır cevherlerine düşük tenörlü oksitlere ve sülfürlü maden artıklarına bakır kazanımı için uygulanan hidrometalurjik yöntemler bazı durumlarda kavrulmuş sülfürlü cevherlerin karıştırmalı liçinde de kullanılmaktadır.

En iyi Hidrometalurjik yöntemin seçimi, cevherin özelliklerine, tesisin kurulacağı yere ve elde edilip satılabilecek olan yan ürünlere bağlıdır (7).



Şekil 1 : Hidrometalurjik Uygulama Akım Şeması

1.4. LİÇİNG

Cevherdeki minerallerin çözücü bir sıvı ile karşılıklı etkileşmesi sonucunda metal değerlerinin seçimli olarak çözülmesi işlemine "LİÇİNG" denir. Liçing işleminde kullanılan çözücü; su, asit, baz, tuz vb, liç edilen madde ise cevher, konsantre, serbest metal, sülfür, karbonat, silikat, oksit ve sülfat gibi çeşitli bileşimdeki hammaddeler veya baca tozu, ara ürün ve metal içeren her türlü artık olabilir.

Liçing için gerekli işlem basamakları sırası ile şöyledir;

1-Liç etkenlerinin (yükseltgenme yada indirgenme etkenleri, kompleksleşen ligantlar, hidroksil yada hidrojen iyonları) mineral yüzeyine difüzyonu,

2-Liç etkenlerinin, yüzeye adsorbsiyonu,

3-Kimyasal tepkimenin, yüzey üzerinde gerçekleşmesi,

4-Tepkime ürünlerinin, yüzeyden desorbsiyonu,

5-Tepkime ürünlerinin, yüzeyden çözeltiye difüzyonu.

Liçing anında, çözünür minerallerin açık yüzey alanı ister istemez küçülür, daha küçük serbest parçacıklar meydana gelir ve daha küçük parçacıklar da yok olurlar.

1.4.1. Liçing'den İstenenler

Liçing'de amaç, seçici çözünme, çabuk çözünme ve toplam çözünme verimini arttırmaktır.

1.4.1.1. Seçici Çözünme

Faydalı mineralleri, gang minerallerine oranla seçici olarak çözündürmektir. Seçici çözündürmenin amacı:

-Reaktif harcamalarını sınırlamak,

-Liç çözeltisine sonraki zenginleştirme işlemleri için avantaj sağlamaktır.

1.4.1.2. Çabuk Çözünme

Liçing işlemi, tesis hacminin ve cevherin bekletilme süresinin sınırlandırılabilmesi için hızlı bir şekilde olmalıdır. Çabuk çözünme, yöntemin masraflarını azaltır.

1.4.1.3. Toplam Çözünme

Tüvenan cevherin genellikle düşük tenörlü olması nedeniyle faydalı minerallerin tamamen çözündürülmesi gerekir.

1.4.2. Liçingi Etkileyen Faktörler

Cevherin sulu ortamda liçinde etkin parametreler,

- Cevher tane iriliği
- Çözücü türü ve değişimi
- Çözücü ve cevherin temas süresi
- Liç sıcaklığı
- Katı-sıvı oranıdır.

Bu parametreler, her cevher örneği için uygun bir şekilde belirlenmelidir.

1.4.3. Liçing Uygulamaları

Liçing uygulamaları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir;

- Yerinde (In-situ) liçing,
- Yığma yada yığın (Heap) liçing,
- Tank (Reaktör) liçing.

1.4.4. Liçing Öncesi İşlemler

Liçing öncesi yapılan işlemler, kırma-öğütme, zenginleştirme ve kavurmadır.

1.4.4.1. Kırma-Öğütme

Cevherler tane iriliği ve mineral içeriği yönünden heterojen bir yapı gösterirler. Bu nedenle cevher, liçing işleminden önce serbestleşme sağlanıncaya kadar kırılıp öğütülmeli ve bazen de sınıflandırılmalıdır. Böylece daha hızlı bir çözünme ve daha az çözücü kullanımı sağlanmış olur.

Liçing, flotasyon ve diğer zenginleştirme işlemlerinden farklıdır ve minerallerin tamamen serbestleşmesine gerek duyulmaz. Bu durum öğütmenin ekonomik limiti kavramı ile açıklanabilir. Öğütmenin ekonomik limiti, daha fazla verim için ilave öğütme maliyetinin karşılanamadığı yada verimdeki artışın yan tepkimelerdeki çözücü kaybının artması ile dengelendiği noktadır. Bu nokta çözücülerin temas edebileceği bir yüzeyin açığa çıktığı daha iri bir tane boyutu kullanılır. Daha ince öğütme ile artan tepkime hızı, daha ince gang parçacıklarının mineral yüzeyini kaplaması nedeniyle azalır ve daha ince öğütme ayrıca katı-sıvı ayrımı aşamasında da zorluk çıkarır. Minerolojik çalışmalar çoğunlukla öğütme gereksinimlerinin değerlendirilmesinde iyi bir yol göstericidir. Örneğin gözenekli oksitli cevherlerin liçi için yeterince ince olan ikinci bir kırma yeterli iken altın cevherleri gibi bazı cevherlerin çözücü ile etkileşmeden önce çok ince öğütülmesi gerekmektedir.

1.4.4.2. Zenginleştirme

Zenginleştirme yöntemleri, hammaddeyi yönteme uydurmak, hacim tonajını azaltmak yada zararlı kirlilikleri uzaklaştırmak için kullanılır. Uygulanacak ön-zenginleştirme yöntemi, cevherin yapısına göre fiziksel yada fiziko-kimyasal zenginleştirme yöntemlerinden biri olabilir. Böylece daha az miktarda cevhere liçing işlemi uygulanacağından daha az çözücü tüketimi olacak ve istenmeyen mineraller artıkta kalarak uzaklaştırılmış olacağından daha iyi liçing koşulları sağlanacaktır.

1.4.4.3. Kavurma

Cevherin elde edilecek ürüne göre belli bir ortamda (oksitlenme, indirgenme, sülfatlama ve klorlama vb.) ve belli bir sıcaklıkta işlenmesine "Kavurma" denir. Kavurma işleminde amaç, metali daha çözünür bir duruma getirmek, bazı safsızlıkları buharlaştırarak bundan sonraki liçing işlemi için zararsız hale gelmelerini sağlamak ve metal bileşiklerini gözenekli hale getirip çözünmeyi kolaylaştırmaktır. Örneğin, kalkopirit minerali ve sfalerit minerali suda ve asitte çözünmez iken, bir sülfatlaştırıcı kavurmadan geçirilerek bakır ve çinko sülfatları haline dönüştürülerek her ikisi de kolaylıkla ve yüksek bir verimle çözeltiye alınabilir. Kavurma işlemi daha çok sülfürlü mineralleri oksitli hale dönüştürmede kullanılır. Böylece cevherdeki sülfür içeriği % 33'ten % 8'e indirilir ve bakır ile demir sülfürler oksitlerine dönüşür (7).

1.5. FLOTASYON

Flotasyon olarak bilinen işlem; yani çeşitli tiplerdeki katı parçacıklarının birbirinden yüzdürülerek ayrılması, yüzey kimyasının çok önemli fakat oldukça karışık bir uygulamasıdır. Bu genel madencilik endüstrisinde çok önemlidir. Bununla istenilen mineral, diğer minerallerden (gang) yada mineral olmayan madde içeriğinden ayrılarak parçalanmış karışık filizlerin ekonomik işlemlerine geniş çapta olanak sağlamaktadır. İlk kez, bazı sülfür ve oksit filizlerine uygulanmıştır. Flotasyon işlemleri yalnız bunlar için değil, diğer birçok durumlarda da kullanılır. Ticari olarak böyle bir işlemin uygulandığı metal filizlerinin bir kısmının listesi; kalsit, fluorit, barit (baryum sülfat), şelit (Kalsiyum tungstat), mangan karbonat ve oksitleri, demir oksitleri, gomet (laltaşı), demir, titan oksitleri, silis ve silikatlar, kömür, grafit, kükürt ve silvit (potasyum klorür) gibi suda çözünen tuzları olduğu kadar nikel ve altını da içerir. Maden filizlerinin yaklaşık olarak yılda 10^9 tonu bugün devamlı olarak flotasyon yöntemleri ile işlenmektedir.

1920'lerden önce flotasyon işlemleri oldukça kolaydı ve ilkel gözlemlere dayanıyordu. Bakır ve çinko-kurşun filiz lapaları (suyla karışmış öğütülmüş filiz) büyük miktarda yağ ve yağlı maddelerle işlenerek mineral içeriği arttırılabiliyordu. Mineral parçacıkları yağlı tabakada toplanarak, mineral karışımından (gang) ve sudan ayrılabiliyordu. O zamandan beri, bu yağ flotasyon işleminin yerini genellikle köpük flotasyonu olarak bilinen flotasyon almıştır. Burada yalnız az miktarda yağ kullanılır ve madde içinde hava kabarcıkları geçirmekle yada karıştırmakla köpük oluşturulur. Yağlı köpük, toplanan mineral parçacıklarını içerir ve sonra köpük ayrılıp alınır.

Çok önceleri kullanılan yağların bileşiminde yapılan oldukça küçük değişikliklerin uygulamada büyük farklılıklar yapabildiği gözlenmiştir. Bazı temel yönler oldukça iyi anlaşılmıştır. Temas açısında istenen temel değişiklikleri yapmak için mineral parçacıkları üzerinde adsorblanan toplayıcılar, toplayıcıların seçme etkisini arttıran canlandırıcılar, bunların etkisini seçici olarak azaltan bastırıcılar ve köpük oluşumunu arttıran köpürtücüler gibi çok çeşitli katkı maddeleri vardır. Daha sonra, köpürtücülerin flotasyonda doğrudan bir rol oynayabildiği de görülmüştür (8).

Flotasyon yöntemi sırasıyla şu işlemleri içerir;

1- Cevherin maksimum 0,5-0,2 mm gibi bir boyutun altına öğütülmesi
2- % 15-35 arasında katı içerecek şekilde sulandırılması
3- Pülpe, bir veya birkaç çeşit inorganik kontrol reaktifinin çok az miktarda ilavesi (Canlandırıcı, bastırıcı vs.)
4- Mineral yüzeyini kaplayarak köpüğe yapışmasını sağlayacak toplayıcı (Kollektör) reaktifin ilavesi
5- pH ayarlayıcı ilavesi
6- Karıştırma yoluyla veya basınçlı hava sevki ile köpüğün oluşturulması
7- Mineral taşıyan köpük zonu ile, köpüğe yapışmayan mineralleri bulunduran pülpün birbirinden ayrılması

Bu işlemler bazen birbirini takip etmek yerine bir arada da uygulanabilir. Örneğin birinci işlemi oluşturan öğütme sırasında üçüncü ve dördüncü işlemler yapılabilir veya pülpün katı oranının ayarlanması (2. işlem) öğütme sonrası siklon veya klasifikatör devrelerinde sağlanabilir.

Flotasyon, genelde farklı yüzey özelliğine sahip minerallerin zenginleştirilmesinde uygulanan bir yöntemdir. Örneğin doğal yüzebilme yeteneği olan kömür, grafit, kükürt gibi mineraller yantaştan kolayca flotasyonla ayrılır. Sülfürlü mineraller bazen doğrudan doğruya, bazen de toplayıcı (Kollektör) reaktiflerin yardımı ile yantaştan ayrılabilir. Çeşitli kontrol reaktiflerinin yardımı ile değişik sülfürlü mineraller de birbirinden kolaylıkla ayrılabilmektedir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından benzer yapıda olan diğer oksit, silikat ve tuz gibi mineraller de uygun kontrol reaktifleri ve toplayıcılarla zenginleştirilebilmektedir.

Flotasyon 0,5 mm'den kolloid büyüklüğe (1-2 mikrometre) kadar değişen boyutlardaki cevhere uygulanabilir. 0,2 mm'den daha iri parçalarda, özgül ağırlık fazla ise, köpükle taşıma zorlaşabilir. Kolloid boyutlu malzemenin yüksek oranda bulunması ise, flotasyonu güçleştirebilir ve bazen imkansız hale getirebilir (9).

Flotasyon, düşük tenörlü bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde kullanılan ve bütün dünyada başarı ile uygulanan bir metottur. Flotasyon, özellikle sülfürlü cevherlerin

zenginleştirilmesinde çok fazla uygulama alanı bulmuştur. Bunun sebebi ise düşük tenörlü cevherlerden, yüksek tenör ve verimde konsantre kazanmaktır. Flotasyon, gravite yöntemleri ile zenginleştirilemeyen düşük tenörlü kıymetsiz kabul edilen kompleks yapılı cevherlerin zenginleştirilmesine imkan sağlar.

Flotasyon, minerallerin yüzey ve ara yüzey özelliklerinden yararlanılarak fiziko-kimyasal temellere dayanan bir konsantre elde etme metodudur.

Fiziko-kimyasal özellikler;

-Islanabilirlilik
-Yapışkanlık
-Kutuplaşabilme
-Yüzeylerin değme açısı
-Yüzey gerilimi şeklinde özetlenebilir.

Flotasyonda yukarıdaki özelliklerin hepsinden yararlanılmaktadır. Flotasyon önceki bölümde de belirtildiği gibi, bazı mineral yüzeylerinin ıslanmaz özellik kazanması ve diğerlerinin suda ıslanabilmesinden faydalanılarak mineralleri ayırma usulüdür. Mineral yüzeyinin ıslanmaz özellik kazanması, kontrol ve kollektör reaktiflerinin etkisi ile olur. Cevher tek mineralden ibaret olduğu zaman kimyasal ve fiziksel etkiler sonucu yüzey ıslanmaz hale gelir. Fakat flotasyon devrelerinde bulunan katı parçacıkların önemli bir kısmı birden fazla mineralden meydana gelmiştir. Bunların köpüğe yapışma şansı saf mineralden daha azdır. Buna rağmen değişik tane büyüklüğündeki parçalar, yüzeyleri aynı olmasına rağmen aynı flotasyon özelliklerini göstermezler. Bu sebeple flotasyona karşı taneler, yüzeylerin kimyasal bileşenleri ve tane büyüklüğü bakımından çeşitli farklar gösterirler. Cevher içindeki minerallerin tane büyüklüğü ayırma usulü seçiminde çok önemlidir. Bazı cevherlerin içindeki mineraller çok ince yapılı olabilir. Bu durumda normal flotasyon büyüklüğündeki serbestleşmeye erişilmediğinden, elde edilen konsantre aslında ara ürün demektir. İyi bir zenginleştirme için cevherin çok daha fazla öğütülmesi gerekir.

Flotasyon pülpündeki cevher tanelerinin hepsi serbest taneler olmadığı için bağlı tanelerin durumunun incelenmesi, flotasyon sonuçlarını kıymetlendirme bakımından önemlidir. Flotasyonda ilk önce serbest taneler yüzer. Flotasyon zamanı uzadıkça bağlı

taneler köpükte toplanmaya başlar. Randımanı arttırmak için süpürme devresinde hücre sayısını arttırmak gerekir. Süpürme devresinden alınan konsantrenin öğütme devresine gönderilmesi lazımdır. Kaba flotasyon devresine verilirse, bağlı taneler metal tenörünü çok düşürür.

1.5.1. Flotasyon İçin Gerekli Reaktifler

Flotasyonda cevheri oluşturan minerallerin yüzme davranışlarını olumlu yönde etkileyen kimyasal reaktiflerin flotasyon devrelerine hazırlanışları ve beslenişleri ile miktarları cevher yapılarına bağlı olup belirli sistem içinde sağlanır. Bu reaktifler belirli bir sıra içinde devrelere verilmektedir. Eğer kısa etkileşim süresi gösteriyorsa, direkt flotasyon hücrelerine ilave edilir. Eğer etkileme süresi uzunsa, öğütme devrelerine (değirmenlere, klasifikatörlere ve kıvamlaştırıcılara) verilerek yapılır. Özellikle pH ayarlayıcılar bu devrelere öncelikle verilir. Flotasyonda cevherlerin yüzey kimyası, fiziko-kimyasal özelliklere dayalı olarak flotasyona hazırlanışı belirli bir reaktif sırasını gerektirir. Bu reaktif sıralamasını aşağıdaki gibi yapmak mümkündür.

-Ayarlayıcı reaktifler
-pH ayarlayıcılar
-Bastırıcılar
-Canlandırıcılar
-Toplayıcı reaktifler
-Köpürtücüler

pH ayarlamada bazik ortam için, cevher yapısına bağlı olarak; $Ca(OH)_2$, NaOH, KOH, Na_2CO_3 (Soda) asidik ortam ayarlama için ise başlıca H_2SO_4, HCl nadir olarak da HF kullanılır.

Bastırıcı ve canlandırıcı olarak toplayıcı ve köpürtücülerde olduğu gibi çeşitli firmalar tarafından imal edilen ve patent adı altında satılan ayarlayıcı reaktifler mevcuttur. Gang bastırmada $NaSiO_3$ veya $Ca(OH)_2$, sfalerit bastırmada $ZnSO_4$, pirit bastırmada NaCN gibi reaktifler kullanılmaktadır. Aynı şekilde farklı minerallerin canlandırılmasında pirit ve sfalerit için $CuSO_4$ antimonit canlandırmak için $Pb(NO_3)_2$ veya $CuSO_4$ gibi değişik reaktifler kullanılmaktadır. Flotasyonda en etkin reaktif çeşidi ise toplayıcılardır. Genelde

bastırıcı ve canlandırıcılar % 5, toplayıcılar % 1, köpürtücüler ise % 0,1 çözeltide hazırlanır.

1.5.2. Kollektörlerin (Toplayıcıların) Özellikleri

Kollektörler, mineral yüzeyine bağlanarak, yüzeyi hidrokarbon tabakası ile kaplayan ve mineralin hava kabarcığına yapışmasını temin eden kimyasal maddelerdir. Kollektör molekülünün bir hidrokarbon grubu ihtiva etmesi gerekir. Aynı zamanda hidrokarbon grubu ihtiva etmesi kollektör olması için yeterli değildir.

1- Bu maddenin, mineral yüzeyine bağlanacak özellikte olması,
2- Kollektörün istenen mineral yüzeyi ile, kimyasal ve fiziko-kimyasal bakımdan ilgisi olması,
3- Çözelti oluşturabilmesi,
4- Ucuz olması gerekir.

1.5.3. Köpürtücülerin Özellikleri

Flotasyonda kullanılan köpürtücüler aşağıdaki belirtilen koşullarda olmalıdır:

1- İyonik olmamalı, düşük konsantrasyonlarda köpük oluşturabilmeli,
2- Köpürtücüler toplayıcı özelliği göstermemeli,
3- Köpük kararlılığı pH ve çözeltinin iyon şiddetine bağlı olmamalıdır.
4- Köpük yapısı iyi bir ikincil zenginleştirilmeye elverişli olmalıdır.
5- Köpük stabilitesi, flotasyon süresince kararlı, üniform, ancak işlem bittikten sonra da kırılır, dağılabilir olmalıdır.

1.5.4. Kompleks Sülfür Cevherini Oluşturan Minerallerin Flotasyon Özellikleri

1.5.4.1. Galen (PbS) Flotasyon Özellikleri

PbS, % 86,60 Pb, % 13,40 S içerir. Sertlik 2, yoğunluk 7,58, parlaklık metalik ve renk koyu gridir. Genellikle bakır sülfürler, çinko sülfürler, piritlerle birlikte bulunur. Çok yumuşak özelliği olduğundan diğer minerallerle öğütme yapılırken dikkat edilmediği

taktirde çok fazla şlam meydana gelir. Aynı zamanda çok fazla oksitlenme özelliğine sahiptir. Değirmende öğütülme esnasında dahi oksitlenebilir. Galen genellikle pH 7-10 arasında yüzdürülür. Hem iyi yüzme özelliğine sahip, hem de istenildiği zaman çok çabuk bastırılır. Galen yüzdürülürken etil ksantat gibi çok zayıf bir kollektör kullanmak faydalıdır. Her türlü köpürtücü ile yüzdürülür. Diğer minerallerin bastırılmasında kullanılan sodyum siyanür (NaCN)'den etkilenmez. Köpüğe yapışan galen koyu gri rengi andırır. Galen mineralini bastırmak için Sodyum kromat veya sodyum bikromat kullanılır. Pb-Cu minerallerini birbirinden ayırmak için sodyum kromat veya bikromat kullanılarak Pb bastırılır ve Cu yüzdürülür. Genellikle sülfürlü cevherlerde oksitlenme görüldüğünde öğütme esnasında sodyum sülfür kullanılır. Böylece oksitlenen minerallerin yüzeyi sülfürle kaplanır. Direkt Pb-Zn flotasyonunda galen yüzdürülüp, sfalerit bastırılır. Pb yüzdürülürken pH'ı soda ile ayarlamak faydalıdır.

1.5.4.2. Sfalerit (ZnS) Flotasyon Özellikleri

Sfalerit (ZnS) % 67,1 Zn, % 32,9 S içerir. Sertlik 3,5-4, yoğunluk 3,9-4,1 arasında değişir, parlaklığı reçine, rengi kahve, siyah, sarı, kırmızı veya yeşil olabilir. Sfaleritin maksimum demir içeriği % 26 olup kristofit olarak adlandırılır. Sfalerit çoğu kez % 2,5-10 kadmiyum, % 1'den fazla indium, galyum içerir. pH 10-11 arasında en iyi yüzme özelliği gösterir. Sfalerit her türlü ortamda siyanür ile bastırılır. Sfalerit alkali bir ortamda ise çinko sülfat veya demir sülfat'la bastırılır. Sodyum sülfit ve sülfiroz asitin sfaleriti bastırma olanağı vardır. pH'ı yükseltmek için kireç kullanılır. Kireç aynı zamanda salkımlaşmayı önleyerek köpüğün daha serbest olmasını sağlar. Böylece mineral köpüğe yapışarak taşınır. Kireçle aynı zamanda yüksek pH'ta pirit bastırılır. Sfaleritin aktivasyonu için bakır sülfat kullanılır. Bakır sülfat sfalerit için iyi bir canlandırıcıdır. Bakır sülfat sfaleriti canlandırırken fazla kullanıldığı zaman piriti de canlandırarak sfaleritin tenörünü düşürür. Sfaleriti canlandırma süreci çok yavaş olduğundan kondisyon süresi 10-25 dakika tutulmalıdır. Bunun için iki kondisyoner tank kullanılarak gerekli olan süre yakalanmalıdır. Kollektörler bakır sülfatla canlandırıldıktan sonra verilmelidir. Daha uzun karbon zincirli bir ksantatın kullanılması faydalıdır. Amil ksantat veya izopropil ksantat kullanılabilir. Az miktarda köpürtücü ile sfaleritin iyi bir ortamda yüzme olanağı sağlanır.

1.5.4.3. Kalkopirit ($CuFeS_2$) Flotasyon Özellikleri

Kalkopirit ($CuFeS_2$) % 34,6 Cu, % 30 Fe, % 35 S içerir. Renk yeşile yakındır. Aynı zamanda altın rengine de benzemektedir. Kalkopirit en çok rastlanan bakır mineralidir. pH 7-10 arasında yüzme yeteneği artmaktadır. Kısa karbon zincirli bir ksantatla (etil ksantat) iyi bir sonuç verir. Ancak bakır yüzeyi bir oksite maruz kalmışsa o zaman daha ağır moleküllü ksantatların kullanılması gerekmektedir (Amil ksantat gibi). Bakır ortamında piriti bastırmak için sodyum siyanür (NaCN) kullanılır. Fazla miktarda siyanür bakır minerallerini de bastırır. Aynı zamanda oksitlenmiş bakır minerallerinin yüzeyini sodyum sülfürle kaplarken sodyum sülfürün fazla miktarda kullanılması gerekir. Oksitlenmiş bakır mineralleri piritin canlandırılmasına yardımcı olur. Bunun için de oksitli bakır minerallerini de kazanırken ortamın pH'ının yüksek tutulması gerekmektedir. Bakır mineralleri kurşun mineralleri ile birlikte rahat kazanılır.

1.5.4.4. Pirit (FeS_2) Flotasyon Özellikleri

Pirit (FeS_2) % 46 Fe, % 53,3 S içerir. Sertlik 6-6,5 ve parlaklık metalik, renk açık turunç sarısıdır. Genellikle Au, Ag, Cu ve Ni gibi safsızlıkları çok ince enklüzyonlar halinde içerir. Çok hızlı oksidasyona eğimlidir. Çok iyi bir yüzme yeteneğine sahiptir. Ancak alkali bir ortamda bastırılır. Asidik ortamda çok iyi yüzer. Su içerisinde oksitlenen bir pirit minerali kollektöre bağlanmaz. Pirit yüzeyi Na katyonlarını çok az miktarda adsorbe eder. NaOH, hidroksil iyonlarına bağlı olarak piriti bastırır. Pülpte mevcut HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonları piriti canlandırır. Sodanın canlandırma etkisi pirit belli bir miktarda oksidasyona maruz kalmışsa görülür. Ancak sodanın bastırıcı etkisi canlandırıcı etkisinden fazladır. Hidroksil ve kalsiyum iyonları piriti bastırmada aktif rol oynar. Kireç'in varlığı pirit yüzeyine adsorbe olacak ksantat'ın miktarını azaltır, % 90 veya daha fazla pirit kireçli bir ortamda amonyum klorür veya nitrat kullanılarak bastırılabilir.

Siyanür çok iyi bir pirit bastırıcıdır. NaCN veya KCN'nin hidrolizi ile OH^- iyonları oluşur. Siyanür iyonları kollektör iyonlarının pirite bağlanmasını engeller. Cu^{2+} iyonları ile çok çabuk canlandırılır.

1.5.5. Dünya Kompleks Sülfür Cevherlerini Zenginleştiren Tesislere Ait Örnekler

-Boliden Flotasyon tesisi
-Koyulhisar Flotasyon tesisi
-Vihanti Flotasyon tesisi
-Rommelsberk Flotasyon tesisi

1.5.6. Flotasyon Reaktifleri

Flotasyon yönteminde, işlemin etkinliğinin arttırılması için birçok katkı maddelerinin kullanılması gerekmektedir. Bu maddelerin önemli bir grubu, flotasyonda kararlı bir köpük elde etmek amacıyla kullanılan köpük yapıcıları oluşturmaktadır. Köpük yapıcı maddeler genel olarak; suyun yüzey gerilimini düşüren, iyonik olmayan kısa bir alkil zinciri veya aromatik bir halkaya bağlı polar veya iyonlaşan kısımlar ihtiva eden yüzey aktif maddelerdir (10).

1.5.7. Bakır Flotasyonu

Bakır sülfürlerin flotasyonu genellikle kolay, ucuz ve randımanlı bir hazırlama işlemidir. Belli başlı problem, piritin bastırılmasıdır. Kireç kullanılarak ortamı alkali yapmakla (pH 10-12) pirit bastırılabilir. Piriti bastırmak için, şiddetli karıştırma ile pülpe hava vermek, böylece bakır minerallerine nazaran daha kolaylıkla oksitlenen pirit yüzeylerini oksitleyerek flotasyonu önlemek mümkündür. pH'ı yükseltmekle beraber, bir miktar alkali siyanür ilavesi de piritin bastırılmasını kolaylaştırabilir. Fakat siyanür, kirece nazaran pahalı olduğundan ve fazlasının bakırı da bastıracağı düşünülerek az miktarlarda kullanılmalıdır (5-20 gram/ton). Pirit bastırıldıktan sonra ksantat ve ditiofosfat tipi kollektörler ve bir köpürtücü kullanarak bakır mineralleri yüzdürülür.

Günde 1850 ton cevheri zenginleştiren Ergani Bakır İşletmesinde cevherin tenörü % 1,65 Cu'dur. Bu cevherin flotasyonunda, Murgul cevherinden farklı bir yol izlenir. İlk flotasyon devresinde kollektif flotasyonla karışık bakır-pirit konsantresi alınır. Bu devrenin artığı atılır. Karışık konsantre yeniden öğütüldükten sonra, kireçle (5,5 kg/ton) muamele edilerek, pirit bastırılır. Yüzen kısım bakır konsantresini meydana getirir. Bu konsantre iki defa temizlenerek, % 80 randımanla % 16 Cu tenörlü bakır konsantresi elde edilir.

Kollektör olarak Z-3, Z-5 ve Z-9 ksantatları karışımı 100 gram/ton mertebesinde kullanılır. Köpürtücü ise flotigol CS ve flotanol F karışımıdır. Cevher tonu başına enerji sarfiyatı 30 Kwh olup, 5 m^3 su kullanılır (10).

Kullanılan reaktifleri aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür.

1-Ayarlayıcı reaktifler.

a-pH ayarlayıcıları

b-Bastırıcılar

c-Canlandırıcılar

2-Toplayıcı reaktifler.

3-Köpürtücüler.

4-Flotasyon zehirleri ve karşıt zehirler.

1.5.8. Flotasyonu Etkileyen Parametreler

Flotasyon işleminin uygulanmasında fiziksel ve kimyasal etkenler önemlidir.

1.5.8.1. Kimyasal Etkenler

-Fazlar (katı, sıvı, gaz ve kombinasyonları)
-Kimyasal reaktifleri (Toplayıcılar, köpürtücüler, ayarlayıcılar)
-Kimyasal adsorpsiyon
-pH değeri
-Yüzey hazırlama işlemleri

1.5.8.2. Fiziksel Etkenler

-Sıcaklık
-Pülp yoğunluğu
-Katı
-Köpük büyüklüğü
-Flotasyon süresi
-Fiziksel adsorpsiyon (11).

1.6. SELENYUM ve TELLÜR

Selenyum periyodik tabloda VI. grupta kükürdün altında bulunmakta olup atom ağırlığı 78,96 g'dır. 1817 yılında Berzelius tarafından kurşun odalar çamurundan elde edilmiştir. Eser miktarda hemen hemen bütün sülfürlerde bulunmaktadır. Selenyumun üç kırmızı ve iki siyah modifikasyonu vardır. Kırmızılardan ikisi [alfa (α) ve beta (β)] kristal yapılı biri amorfdur. Kırmızı modifikasyonların hepsi CS_2'de çözünür ve elektriği iletmezler. Siyah modifikasyonlardan biri cam olup 60 ^{0}C dolayında kauçuk özelliği gösterir. Cam şeklinde olan selenyum 72 ^{0}C'nin üstünde hegzagonal kristal şekline döner ki buna lamda veya metalik selenyum denir (Ergime Noktası 144 ^{0}C, Kaynama noktası 688 ^{0}C dir).

Tellür elementini F. Müller Von Reichenstein 1782 yılında keşfetmiştir. Yedi dağlar'daki (Transilvanya) Altın-Tellür cevherindeki metalik problemi çözerek, Tellür'ün özel bir element olduğunu ispatlamıştır. Tellür (Te) elementlerin peryodik sisteminde VI-A grubunda Kükürt ve Selenyum'un altında bulunur. Her iki element tabiatta bulunuş ve kimyasal özellikler yönünden benzerlik göstermektedir.

Tellür'ün atom ağırlığı 127,6 g olup hegzagonal kristal yapısında veya nadir olarak amorf halde bulunur. Düşük sıcaklıklarda kristal dönüşümü yavaştır. Kolayca tek kristalli metal olarak teşkil ettirilebilir. Sertliği az fakat gevrektir. Kolayca toz haline getirilebilir. Tellür kimyasal yönden Selenyum'un benzeridir. Katı halde yavaş, ergimiş halde hızlı oksitlenme göstererek, uçucu oksit oluşturarak yanar. Nitrik asit, kral suyu, derişik sülfürik asit ve alkali solüsyonlarda kolayca çözündüğü halde, hidroklorik asit ve karbon sülfürde (CS_2) çözünmemektedir. Sodyum sülfit çözeltisinde çözünmemesi ise, selenyumdan ayırma olanağı sağlamaktadır. Tellür, selenyum ve kükürt gibi 2-, 2+, 4+, 6+ değerlerini almakta ve selenyum gibi amfoter bir özellik göstermektedir. Tellür dioksit (TeO_2), kimyasal bağ yönünden zayıftır. SeO_2'den daha az buharlaşmaktadır. Ancak 700 ^{0}C'nin üzerinde kayda değer buhar basıncına sahiptir. Hidrojen ve karbonla TeO_2 kolayca elementel hale indirgenebilmektedir (12).

1.6.1. Selenyumun Tarihi

Selenyum İsveç, Fahlun'dan çıkarılan piritten yapılmış olan sülfürik asitteki kırmızı bir artıktan izole edilen J. J. Berzelius ve J. G. Gahn tarafından keşfedilmiştir. Adını birkaç

yıl önce keşfedilen ve Latincedeki tellus'tan (Dünya) alan tellüre olan kimyasal özelliğinden dolayı Yunanca'daki selene (ay) kelimesinden almıştır.

Her ne kadar Willaughby Smith 1873'de selenyum metalinde fotoiletken etkiyi ve potansiyel kullanım alanlarını gösteren diğer özelliklerini gösterdiyse de selenyum için önemli ticari kullanım alanları bulunmadan önce bir yüzyıl geçti. İlk olarak 1915'te ABD'de mangan dioksit yerine camın rengini giderici olarak kullanıldı. l. Dünya Savaşı' ndan dolayı manganın en büyük üreticisi olan Rusya'dan manganı elde etmek zorlaşmıştı. Yine de ABD'deki ticari selenyum üretimi 1910'da bakır rafinerisi anot çamurlarından 5 ton selenyum ekstraksiyonuyla bir kaç yıl önce başlamıştı. Bu selenyumun çoğu, kırmızı cam ve seramik sırlar için pigment olarak kullanılmaktaydı. 1918 itibarıyla boya giderici olarak yeni kullanım ihtiyacını karşılamak üzere yıllık iç üretim 50 tona çıkmıştı. Her ne kadar barışın sağlanmasından sonraki yıllarda camın rengini giderme, selenyum ana iç kullanım alanını oluşturmaya devam etse de, cam endrüstrisi, bakır elektrorafinasyonundan elde edilen selenyumun tümünü harcayamıyordu. Bu rafine hücrelerinden elde edilen ve selenyum içeren anot çamurlarının bir kısmı savaş yılları boyunca depolandı. 1940'larda selenyum pazarı daha çok genişlediğinde depolanan anot çamurları yavaş yavaş işlendi.

Kadmiyum sülfoselenür (CdSSe) pigmentleri, 20. yüzyılın ilk on yılında ressamların resim pazarına girdi. Bu pigmentler pahalı olduğundan daha büyük bir pazara genişlemesi, daha ekonomik kadmiyum litopon pigmentleri (ZnS-$CdSSe$-$BaSO_4$) üretmek amacıyla 1920'lerin sonunda baryum sülfat ile çinko sülfürün birlikte çöktürülmesi yönteminin geliştirilmesini beklemiştir. 2. Dünya Savaşı'nın son yıllarında hızla gelişen plastik endüstrisi ışığa dayanıklı kadmiyum sülfoselenür pigmentleri için ana pazarı oluşturdu. Bununla birlikte 1990'larda kamuoyunun çevrede bulunan toksik kadmiyum hakkındaki endişelerini karşılamak amacıyla bu pigmentlerin bazı kullanım alanları sınırlandı.

1933'te icat edilen selenyum regülatörü, 1940'lardan 1960'lara kadar yaygın olarak kullanıldı. Bu regülatörün kullanılması radyo ve televizyon setlerinin güç kaynaklarında yaygın olarak kullanıldığı 1950'lerde (en azından birim sayısına göre) zirve yaptı ve aynı zamanda doğru akım ark kaynağı gibi yüksek akım kullanım alanlarında kullanıldı. Günümüzdeki kullanımı azalmış olmakla beraber önemli sayıdadır.

Çalışması için selenyum fotoiletken özelliğine bağlı olan ilk ticari fotokopi makinesı 1959'da piyasaya sürüldü. Bu düz kağıt fotokopi makinaları kullanımı işyerlerinde hızla yayıldı ve selenyumun en büyük kullanım alanı oldu. 1990'larda selenyum fotoreseptörleri büyük oranda yeni kopyalayıcılara yenildi ve organik bileşikler ve amorf silikon ile yer değiştirdiler. Bu nedenle şimdiki fotokopi piyasası yer değiştirme piyasasıdır.

1.6.2. Ticari Sınıfları, Şekilleri ve Özellikleri

Selenyum 4 sınıfta satılır. Rafine edilmiş ticari selenyum ağırlıkça minimum % 99,5 Selenyum içerir ve granül ve yığın şeklinde var olmasına rağmen, temelde toz olarak pazarlanır. Pigment derecesi ağırlıkça en az % 99,7 Selenyum içerir. Saflık derecesi ağırlıkça % 99,999'dur ve safsızlık olarak milyonda bir-iki civarında arsenik, demir, civa ve tellür içerir. Ultra yüksek safsızlık derecesi % 99,999'dan % 99,9999'a kadar selenyum içerir.

1.6.3. Selenyumun Kaynakları

1.6.3.1. Birincil Selenyum, Jeokimyası

Selenyum, doğada yaygın olarak sülfürle birlikte bulunur. Se^{2-} anyonunun yarıçapı S^{2-} anyonun yarıçapından biraz büyük (% 8) olduğundan, selenyum sülfür minerallerinin yapısında bulunan sülfürün yerine kolaylıkla geçer. Sülfür minerallerinin geniş bir dizilişinin bir bileşeni olduğu volkanik patlamalar yoluyla gaz SeO_2 ve H_2Se şeklindeki volkanizmayla ve bir kaç yüz ppm'lik derişimlere kadar volkanik camlar yoluyla yerkabuğuna çıkar. Sülfür minerallerindeki ortalama 0,05 ppm'lik derişimi yerkabuğunda bulunma oranının bir temsilcisi olarak kabul edilir. Yerkabuğunda bulunma oranına ilişkin diğer tahminleri 0,03 ppm'den 0,08 ppm'e kadar değişir.

Yerkabuğu maddelerinde bulunan selenyum içeriğinin bazı temsili örnekleri ppm olarak şöyledir: Volkanik kayalar 0,05; kum taneleri 0-0,5; kireçtaşı 0,08; toprak 0,2. Bununla birlikte selenyum içeriği bir kayadan diğerine ya da bir toprak türünden diğerine önemli oranda değişebilir. Sulu ortamlarda kükürt, selenyumdan çok daha çözünür olduğundan tortul kayaların oluşumunda öncül bir işlem olan kurutma işlemi sırasında bu

iki element ayrılmaya eğilimlidir. Bu nedenle selenyum, sülfat tortularında ve bazı kükürt tortu türlerinde bulunmaz. Selenyum, bitki beslenmesinde bir rol oynamasa da, bazı bitkiler tarafından alınır ve bu nedenle organik maddelerin yoğunlaştığı yerlerde birikir. Örneğin kömürlerde ve koyu kayalarda birikir. Koyu kayalar bölgesel olarak 20 ppm selenyum içerebilir ve bazen 1500 ppm'e kadar çıkabilir. Ev kömürleri ortalama olarak 1,5 ppm selenyum içerir ve kömürler genellikle 0,5 ile 12 ppm selenyum içerir. Ham petrol genellikle 0,5 ppm'den az selenyum içerir. Deniz suyunun sadece 0,5 ppb selenyum içerdiği tahmin edilmektedir ve içme suyu genellikle 1 ppb'den az selenyum içerir.

1.6.3.2. Birincil Selenyum Jeolojisi

Birincil selenyum metal çıkarılma ve işlemesinin yan ürünü olarak üretilir. % 90'dan fazlası bakır cevherleri ve diğer % 10'nunun çoğu kurşun cevherlerinden elde edilir. Selenyum cevherleri yada tortuları yoktur, ancak çoğunlukla sülfür olmak üzere minerallerin alt bileşimi olarak bulunur. Ticari olarak selenyum dağınık bir element olsa da temel bileşeni olduğu bir çok mineral oluşturabilir. Bu nedenle jeolojik olarak hem dağınık hem de mineral oluşturan bir elementtir.

1.6.4. İkincil Selenyum

Tüketilen selenyumun yaklaşık % 90'ı çevreye verilmektedir ve bu yüzden geri kazanılmamaktadır. Cam ve serbest makine alaşımlarının selenyum içeriği bu maddelerin geri dönüşümü sırasında hesaba katılmaz ve muhtemelen eritme işlemi sırasında uçmaktadır. Elektronik kullanımı selenyum atığının muhtemel bir kaynağıdır ve aslında fotokopi makinalarında ve lazer yazıcılarda kullanılan selenyumun büyük bir yüzdesi geri kazanılıp ikincil selenyum olarak işlenmektedir. Şimdiki tüketim hızıyla bu demektir ki yıllık iç tüketimin yüzde ondan daha azı yani 50 ton selenyum, ikincil selenyum olarak geri kazanılmaktadır.

1.6.5. Üretim Teknolojileri

1.6.5.1. Birincil Selenyum

Üretilen selenyumun % 90'dan daha fazla kaynağı olan bakır rafineri anot çamurları genellikle, gümüş (Ag_2Se), bakır (x 1'den daha az olmak üzere) ($Cu_{2-x}Se_x$) ve bakır- gümüş (CuAgSe) selenürler olarak ağırlıkça % 5'den % 25'e kadar selenyum içerir. Kurşun rafineri tortulları genellikle az miktarlarda selenyum içerir ve bazen bakır çamurlarıyla birlikte işlem görür. Çamurların işlenmesindeki birincil ticari amaç değerli metalleri geri kazanmaktır. Bu işlem sülfürik asit liç yöntemiyle bakırın çoğunun uzaklaştırılmasıyla başlar, sonra selenyum, tellür ve değerli metaller bakırı uzaklaştırılmış çamurlardan ekstrakte edilirler.

Aşağıdaki tasvir yalnızca selenyum ve tellürün ekstraksiyonundan bahseder;

Bu işlem özet olarak şunlardan oluşmaktadır;

-Selenyum bakırı uzaklaştırılmış anot çamurlarından karışık formda ekstrakte edilir ve tellür ve katışıklarından aynı zamanda ayrılır.

-Selenyum elementel selenyuma indirgenir.

-Elementel selenyum saflaştırılır.

1. basamak genellikle şu metotlardan biriyle yapılır. (Soda külü kavrulması, klorlama ya da bakır -kurşun çamurlarının etkileştirilmesi)

1.6.5.1.1. Soda Külü Kavrulması

Bakırı uzaklaştırılmış çamurlar bir hamur oluşturmak amacıyla sodyum karbonat, bağ yapıcı bir kil ve su ile karıştırılır. Sonra bu hamur peletleştirilir, kurutulur ve selenyum ve tellürün tamamını çözünebilen ve altı değerlikli bir hale dönüştürmek için düşük bir sıcaklıkta (530-650 ^{0}C) kavrulur.

Kavrulan peletler öğütülür ve su ile liç edilir. Selenyum (Sodyum selenat Na_2SeO_4 olarak) çözeltiye geçerken; tellür alkali çözeltide çözünmez bu nedenle iki element bu basamakta ayrılır. Sonra sodyum selenat çözeltiden çökertilir, mangal kömürü ile karıştırılır ve selenüre (Na_2Se) dönüştürmek için ısıtılır. Selenür su ile liç edilir ve sonra elementel selenyumu çöktürmek için çözeltiye hava gönderilerek yükseltgenir.

1.6.5.1.2. Sülfatlaştırıcı Kavurma

Kurutulmuş ve bakırı alınmış çamur, selenyumu SeO_2 ve tellürü TeO_2'e dönüştürmek için 500-600 ^{0}C arasında H_2SO_4 ile kavrulur. SeO_2 bu sıcaklıkta uçucu hale gelip gaz halinde toplanırken, TeO_2 çamurda kalır. Çıkan gaz sıcaklığın düşük olduğu su tutucuya gönderilerek yükseltgenme reaksiyonu tersine döndürülür, yani SeO_2 su ve SO_2 ile reaksiyona girerek H_2SO_4 ve elementel selenyuma dönüşür.

1.6.5.1.3. Islak Klorlama

Bakırı alınmış çamurlar yaklaşık 100 ^{0}C sıcaklıktaki hidroklorik asit yada su içinde bulamaç haline getirilir. Klor ve asitten klor açığa çıkaran sodyum klorat yada hidrojen peroksit gibi yükseltgeyiciler bulamaçlardan geçirilir. Selenyum, tellür ve değerli metaller ve diğer safsızlıklar klorür olarak çözeltiye geçerler. Selenyum ve değerli metaller SO_2 ile çözeltiden seçici olarak çöktürülürler. Selenyum geri kazanılır ve eş zamanlı olarak vakum destilasyonuyla değerli metallerden ayrılır.

1.6.5.1.4. Bakır-Kurşun Çamurlarının Etkileştirilmesi

Bakır çamurları ve kurşun çamurları bazen birlikte etkileştirilirler. Bu çamurlar düşük bir erime sıcaklığı sağlayan kurşunlu maddelerle karıştırılırlar; Selenyum, erimiş kurşun karışımına hava gönderilerek uçucu hale getirilir ve sonra baca gazlarından geri kazanılır.

1.6.5.2. Saflaştırma

Selenyumu ana safsızlıktan (tellür) ve daha az olan bazı diğer safsızlıklardan ayırmak için en azından üç metot kullanılmaktadır. 1. metot, tellür ile karşılaştırıldığında selenyum uçuculuğunun daha büyük olmasına dayanır. Bu nedenle selenyum 300-400 ^{0}C'lik bir sıcaklık aralığında vakumla destillenebilir ya da daha yüksek sıcaklıkta atmosferik basınçta destillenir. 2. metot, selenyumu sodyum ve potasyum nitrat karışımında bir eritişle yaklaşık 300 ^{0}C'de ısıtmaktır. Selenyum ve değerli metal safsızlıkları eritişle reaksiyon vermez, oysa tellür ve diğer safsızlıkların bazıları eritiş yapılan maddeye absorplanır. Eğer değerli metal safsızlıkları sorun oluyorsa, bu

safsızlıkları saflaştırılmış selenyumdan ayırmak için bir basamak daha gerekli olur. 3. metot, selenyum, sodyum selenosülfür oluşturmak üzere sıcak sodyum sülfür çözeltisi içinde çözülürken, tellür çözünmez. Sıcak çözelti süzülür ve soğurken reaksiyon, sodyum sülfür ve saflaştırılmış elementel selenyumu vermek üzere tersine döner.

1.6.5.3. İkincil Selenyum

İkincil selenyum neredeyse tamamı yani 100 metrik ton kadar az bir kısmı fotokopi kartuşlarından geri kazanılmaktadır. Selenyum tabakası ya mekanik olarak parçalanıp yıkanır ve yeniden eritilir yada sodyum sülfit veya diğer çözücülerde çözüldükten sonra çöktürülür.

1.6.6. Kullanım Alanları

Selenyum duruma göre iletken yada yalıtkan, yükseltgeyici yada indirgeyici, renklendirici yada renk giderici, kristal yada amorftur. Bu değişik özellikleri selenyumun geniş bir kullanım alanı bulmasına yol açmıştır.

1.6.6.1. Cam

Selenyum bazı camların rengini gidermek, diğer bazı camları renklendirmek bazı seramik ürünleri kaplamak için kullanılan camsı sırları renklendirmek için kullanılmaktadır.

Karışık halde Fe(II) ve Fe(III), yükseltgenme halindeki demirin yüzde birkaçı silika camı için kullanılan yüksek derecedeki kumda bile safsızlık olarak bulunur ve ham camlara çamurlu bir renk verir. Fe(II) iyonlarının yoğunluğunu azaltmak için arseniktrioksit gibi oksitler eriyiğe eklenir. Oluşan ürün mat sarısı yeşil renkli bir camdır. Sonra elementel selenyum, baryumselenit ($BaSeO_3$) ya da Sodyumselenit (Na_2SeO_3) olarak selenyum, artık rengi gidermek için eriyiğe eklenir ve böylelikle çoğu kap olarak kullanılan açık renksiz bir cam elde edilir. Camın diğer içeriğine bağlı olarak her metrik ton cam için 10-30 gram selenyum eklenir. Bunun yaklaşık yüzde 20'si camın içinde kalır. Geriye kalanı eriyikten uçarak uzaklaşır. Kobaltoksit, Fe(III) oksit ve kadmiyumsülfür ile birlikte kullanılan selenyum yaklaşık 1 kg/t'luk derişimde otomobil camlarında ve modern

ofis camlarında kullanılan nötral gri ısı absorplayıcı düz camın rengini giderir. Selenyumun kobalt oksit ya da demir oksit ile birlikte eklenmesi siyah ya da bronz renkli mimari camları üretmek için kullanılır. Camlar yükseltgenme koşulları altında eriyiğe % 0,05-1 selenyum eklenerek pembe renkli yapılır. Selenyum oksitin antimon, arsenik, bizmut, kobalt ya da demir oksitler ile değişik bileşimleri siyah mor ya da sarı camı oluşturur. Selenyum, silisyum ve başka bir üçüncü katkı maddesi kehribar, yakut, zümrüt gibi diğer renkleri verir. Turuncu-sarıdan yakut kırmızısına kadar değişik renklerdeki camları üretmek için selenyum, kadmiyum sülfür ile birlikte kullanılır.

1.6.6.2. Kimyasal Maddeler

Selenyum, selenyumdioksit ve diğer selenyum bileşikleri yükseltgenme hidrojenlenme, izomerleşme ve polimerleşme gibi birçok organik kimyasal reaksiyonda katalizör ya da yükseltgeyici madde olarak kullanılır. Bunların bazı örnekleri şunlardır:

Olefinlerin olefin oksitlere ve doymamış aldehitlere yükseltgenmesi; alkil aromatların aromatik asitlere yükseltgenmesi; ketonların dallı ya da halkalı ketonlara yükseltgenmesi ve asetaldehidin asetik aside yükseltgenmesi; naftanın yeniden oluşması reaksiyonunda selenyumun teşvik edici olarak kullanılması. Bu ve diğer birçok spesifik uygulaması, kimyasal madde ve pigment kategorisinde kullanılan selenyumun yaklaşık üçte ikisini meydana getirir.

Selenyum'un kimyasal madde olarak; kauçuk katkısı, silah boyası, katalistler, kepek oluşumunu engelleyen şampuanları, hayvansal besin katkıları ve insanlar için vitamin katkıları, eczacılık, ziraat gibi alanlarda kullanılmaktadır. Metalurji sanayiinde ise, makinada-işlenebilirlik, döküm ve şekil oluşturma özelliklerini geliştirmek amacıyla bakır, kurşun ve çelik alaşımları yapısında kullanılmaktadır.

1.6.6.3. Pigmentler

Selenyumun kullanıldığı pigmentlerin nerdeyse hepsi kadmiyum sülfoselenür pigmentleridir. Bu pigmentler, içerilen kükürt ve selenyumun göreceli oranına göre renk olarak sarıdan kestane rengine kadar değişir. Bu pigmentler parlaktır, ışık ve kimyasal etkiye karşı oldukça dayanıklıdır, yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ve oldukça opaktır. Bu

pigmentlerin şimdiye kadar en yaygın kulanım alanı plastikleri özellikle yüksek yoğunluklu polietilen, akrilonitril-bütadien-stiren ve propilen gibi göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda işlenilen ve kullanılan plastikleri renklendirmektir. Bunlar pahalı pigmentler olduklarından özellikle rengin bozulmasını önlemenin önemli olduğu kablo plastiği, buhar hattı plastiği ve diğer ürünler gibi rengin görsel bir emniyet kodunun parçası olduğu yüksek sıcaklık şartlarında (500 ^{0}C'ye kadar) kullanılan plastik ürünler ve 400 ^{0}C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılan plastikler için ayrılır (13).

1.6.6.4. Selenyum sülfür ve Kullanım Alanları

Selenyum sülfür pratik olarak suda ve organik çözücülerde çözünmeyen, kokusuz, turuncu sarı bir toz ya da tablet olarak bulunur. Alkolde ve 118 ^{0}C'den yüksek sıcaklıklarda bozunur. Gümüş oksitle öğütüldüğü zaman tutuşabilir. Sıcakta bozunduğunda kükürt oksitlerinin zehirli gazlarını ve selenyum yayar. Selenyum sülfür mantara karşı kullanılır. Kepeğe karşı şampuanlarda bir deterjan ile birlikte yada gözkapağı ve derinin mantar enfeksiyonlarında merhem olarak kullanılır. Reçeteye dayalı olan ve reçeteye dayanmayan ilaçla tedavi maddeleri sırasıyla % 2,5 ve % 1 Selenyum sülfür içerir. Ek olarak selenyum sülfür egzama ve dermatolojik veteriner ilaçlarında kullanılır (14).

1.6.7. Toprakta Bulunan Selenyum Formları

Volkanik püskürmelerin ve maden yataklarının yakınlarında oluşan topraklarda selenyum fazla miktarda bulunur. Ana materyalin parçalanmasıyla selenyum toprağa geçer ve bitkiler tarafından alınır. Hayvanlar tarafından da bitkiler aracılığı ile alınır. Bazı bitkiler selenyumu bünyelerinde biriktirirler. Bunlara konsantratör bitkiler denir. Bu bitkiler diğer bitkilere göre topraktan daha fazla selenyum alırlar ve daha sonra tekrar toprağa verirler. Hayvanlar bu bitkilerden de selenyumu alır. Bu bitkilerle selenyum atmosfere de ulaşır. Atmosferden konsantratör bitkiler selenyumu alır, daha sonra da selenyum toprağa geri döner.

Toprakların selenyumca toksik etkide olması selenyum miktarından çok toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Selenyumlu topraklar için özel terimler kullanılır; Pedokals-toksik selenyumlu topraklar, Pedofers-toksik etkisi olmayan selenyumlu topraklar. Anderson'un (1961), belirttiğine göre topraklarda selenyumun

toksisitesi birkaç faktöre bağlıdır. Birincisi selenyumun topraktaki hareketinin ve bitkiler tarafından alınmasının pH'ya bağlı olmasıdır. Selenyumlu toksik topraklara hafif alkali ve alkali özellikte olan, Kanada, Güney Amerika ve İsrail'de bulunan bazı topraklar örnek olarak gösterilebilir. Bu topraklarda pH 7,8-8,2 arasındadır. Bu tip topraklarda selenyum selenit (SeO_3^{2-}) iyonu şeklinde bulunur. Bu form sadece alkali pH'da yararlı durumdadır. Nötral veya asidik topraklarda selenyum elementel halde bulunur. Bu form bitkilere yarayışlı değildir. Selenyum ya atmosfere uçar yada derinlere iner. Selenyumun topraktaki hareketi toprak nemiyle yakından ilişkilidir. Yalnız nemli ve alkali topraklarda selenyum selenata oksitlenir. Asidik topraklarda selenyumun selenat formunda bulunması mümkün değildir. Az yağış alan bölgelerdeki alkali selenyumlu topraklarda selenyum $CaSeO_3$ (Ca-selenit) şeklinde bulunur. Ca-selenit suda çok iyi çözünür ve bitkiler bunu kolaylıkla kullanabilir. Yağışı bol olan, asitli toprak tarafından topraktan selenyumun alınması esas olarak iklim ve ana materyale bağlıdır.

Anderson (1961), iyi kurutulmamış göl topraklarında organik madde miktarı ile birlikte selenyum miktarının da fazla olduğunu, fakat bunların yakınlarında iyi drene edilmiş topraklar varsa bunlarda selenyum miktarının az olduğunu belirtmişlerdir. Selenyumca toksik topraklarda selenyum organik maddelerle bağlı bulunmaktadır. Üst horizonda organik maddenin fazla olduğu topraklarla, düşük pH'lı topraklarda selenyumun suda çözünen miktarı çok azdır. Suda çözünen selenyumun miktarı profilden aşağıya inildikçe (organik madde azaldıkça) artar, bu durum da alkali pH ile ilişkilidir. Buna göre asitli topraklara organik gübreleme, kireçleme yapılması selenyumun toprakta hareket etmesine ve kalsiyum selenatın oluşarak, bitkiler tarafından kullanılabilir hale gelmesine neden olur. Asidik topraklarda selenyumun hareket etmesi toprağın pH'sına ve toprakta Al ve Fe'in bulunmasına bağlıdır. Bu tip topraklarda selenyum, demir ve alüminyumla $[Fe(OH)_4Se_3)]$, $[A1(OH)_4Se_3]$ gibi çözünmeyen bileşikler oluşturur. Toprakta bulunan selenyum üzerine çok fazla çalışma yoktur. Bu tür çalışmalar daha çok Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılmıştır. Amerika Birleşik Devletleri topraklarında yapılan analizlerde selenyum miktarı genelde 0,01-0,011 mg/kg olarak bulunmuştur.

Selenyumlu topraklarda toprak pH'sı alkali, $CaCO_3$ içeriği fazla olur. Selenyum organik maddelerle bağlı, selenat formunda bulunur. Az miktarda selenit iyonu şeklinde olabilir. Azerbaycan yaz ve kış otlaklarının toprak, bitki ve sularında yapılan bir araştırmada topraklarda selenyum miktarlarının farklı bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

Bu dağılım yaz otlakları (dağ bölgesi) topraklarının üst katmanlarında % $6x10^{-6}$-$1x10^{-5}$, kış otlaklarında ise (çöl bölgesi) üst katmanlarında % $9.7x10^{-6}$-$1.7x10^{-5}$ şeklindedir. Halilova (1973)'e göre Yermekov'unda (1966), belirttiği gibi selenyum üst katmanda organik madde ile akümüle olmaktadır. Karbonatlı topraklarda ise $CaCO_3$ esas rolü oynamaktadır. Çünkü bu topraklarda kalsiyum selenit oluşur. Kalsiyum selenit çabuk çözünebilirliği dolayısıyla hareketli olduğu için üst katlardan aşağıya doğru yıkanır ve aşağıda toplanır.

Toprak kolloidleri selenyumu adsorbe eder ve bitki bundan yararlanamaz. Watkinson (1962)'un, yaptığı araştırmalara göre Yeni Zelanda topraklarında selenyum miktarı 0,1-2 mg/kg'dır. Diğer araştırıcılardan Wells (1967), Yeni Zelanda topraklarında üst horizonlarda her zaman selenyum miktarının ana materyalden fazla olduğunu belirlemiştir. Selenyumun üst katmanda fazla olması ana materyale bağlıdır. Killi ana materyale sahip oldukça alkali topraklardaki selenyum asidik topraklara göre daha fazladır. Wells (1967), illuviyal horizonda selenyumun konsantre olduğunu belirtmiştir. Bağımsız Devletler Topluluğu (Eski Rusya) topraklarında selenyum miktarı Yermakov (1966) tarafından araştırılmış, Zvenigorot'un çayır topraklarında selenyum miktarı 0,012 mg/kg olarak bulunmuştur. Üst katmanı zayıf podzol topraklarda selenyum miktarı nispeten fazladır (10.02 mg/kg gibi). Özbekistan'ın koyu sierozem topraklarında selenyum miktarı 0,16 mg/kg'dır. Killi çernozyem topraklarında selenyum miktarı 0,37 mg/kg'dır. Selenyumun yüksek konsantrasyonda olduğu koyu kestane renkli topraklarda, selenyum miktarı % $8,8x10^{-5}$-1.1x10-^{4}'tür. Açık kestane ve kestane renkli topraklarda selenyum miktarı % $9,0x10^{-6}$-$8,0x10^{-5}$'tir. Yermakov yaptığı çalışmalarda selenyumun toprak profilinde toprağın en alt horizonunda (100-120 cm) toplandığını belirtmiştir. Bu durum aslında karbonat içeren topraklarda görülür. Yani karbonatlı horizonda selenyumun miktarı fazladır. Çeşitli peat topraklarda selenyum miktarı 0,59-1,01 mg/kg arasındadır (15).

1.6.7.1. Selenyumun Bitkilerde Bulunuşu

İlk defa selenyum bitkilerde Fransız kimyacısı Teybori (1932), tarafından bulunmuştur ve ilk defa bitkilerdeki selenyum miktarı Robinson (1935), tarafından belirlenmiştir. Eski Sovyetler Birliği'nde ise ilk defa bitkide selenyum tayini Bobko (1940; 1941), tarafından yapılmıştır. Bobko otsu bitkilerde ve astragalyusta ilk kez analiz yapmıştır. Kovalskiy (1968), tarafından yapılan analiz sonucu bitkilerde selenyumun ortalama miktarının % $nx10^{-6}$ olduğu ortaya konmuştur. Beath (1934), bitkileri topraktan

selenyum alışlarına göre üç gruba ayırmıştır. Birinci gruptaki bitkiler selenyumu pek sevmeyen bitkilerdir. Örnek olarak soya bitkisi verilebilir. Bu bitkilerde bulunan selenyum miktarı topraktaki selenyum miktarına göre daha azdır. İkinci gruptaki bitkiler normal tüketimde bulunan yani biyolojik tüketim sabiti (bts)1'e yakın bitkilerdir. Bu gruba örnek olarak buğdaygiller, ayçiçeği ve bazı astralar verilebilir. Üçüncü grup bitkilere selenyumu konsantre edici (konsantratör) bitkiler denir. Bu gruba cruciferae, baklagiller ve compositae bitkileri örnek verilebilir. Bitkiler selenyumu organik ve mineral formda alır. Bazı bitkiler inorganik formu organik forma veya organik formu inorganik forma çevirirler. Örneğin arpa, buğday, şalgam, ayçiçeği vb. Çoğunlukla bitkiler selenyumu bu iki formda alır. Bazı buğdaygillerde de selenyum yalnız organik formda alınır.

Selenyum floralarının keşfedilmesi için büyük araştırmalar yapılmıştır. Aşağıdaki bitkiler selenyumun indikatörleridir. Astragallus, Pectinatus, Astragalus thoposonae, Alpipappus temonzi, kırmızı mantar (amonita misearie). Selenyum miktarı kırmızı mantarda % $1{,}68x10^{-3}$'tür. Beyaz mantarda selenyum miktarı 4,2 mg/kg'dır. Çalı bitkilerinde örneğin böğürtlende selenyum miktarı 0,05-0,09 mg/kg'dır. Akasya'da 0,16 mg/kg'dır. Rusya'nın Tuva eyaletinde mantarlarda selenyum miktarı daha fazladır. Yermakov'a göre (1996), selenyum sadece zehirli mantarlarda değil, yenen mantarlarda da fazla miktarlarda bulunur, % $5x10^{-4}$'dür. Selenyum miktarı samanda çok az 0,50-0,058 mg/kg'dır. Beyaz Rusya'da yem bitkilerinde selenyum miktarı % $1x10^{-6}$-$7x10^{-6}$'dır. Yonca samanında % $2x10^{-3}$-$5x10^{-4}$'dür. Artemicia Glause Pall bitkisinde de % $5{,}8x10^{-4}$'tür. Selenyum miktarı fazla olan topraklarda yetişen bitkilerde selenyum miktarı fazla olur. Bitkide yapraklarda kloroz ve nekroz görülür. Örneğin, Caragona Bungi bitkisinde yaprakta kloroz ve nekroz görülür. Bu selenyumun yaprakta fazla olduğunu gösterir (% $7{,}1x10^{-4}$). Bu bitkinin yetiştiği topraklarda ise selenyum miktarı bitkiden azdır ve % $9{,}6x10^{-5}$'tir. Anderson (1961), Yermakov'a (1996), göre böyle bitkilerde selenyumun miktarı bitkinin yaşına bağlıdır. Bitki ne kadar yaşlı ise selenyum miktarı fazlalaşır. Selenyumun bitkilerce alınmasında pH, organik madde miktarı, sülfat ve demirin miktarı önemlidir. Bitkiler için bütün elementler açısından toprağın üst katı önemlidir. Selenyum miktarı bitkinin çeşidine bağlıdır. Yapılan bir araştırmada selenyumun en az sazlık ve bataklık bitkilerinde, sonra otsu bitkilerde ve en çok selenyum ise ceviz ve pelit ağaçlarında bulunduğu ortaya konmuştur. Yukarıda bahsedilen birinci grup bitkiler için bitki tüketim katsayısı 0,013-0,08, ikinci grup bitkiler için 0,82-0,95'tir. Ceviz, pelit

ağaçlarının ise 1'den fazladır. Bu değerler bu bitkilerde selenyum tüketiminin topraktaki selenyuma nazaran daha fazla olduğunu göstermektedir.

Azerbeycan'da yapılan araştırmalarda Halilova (1974, 1976) ve Dilbazi (1969), tarafından büyükbaş hayvanlarda adele ağarması hastalığı belirlenmiştir. Selenyumun hayvanların gıda rasyonunda az olması, hayvanlarda adale ağarması hastalığını ortaya çıkarır. Hasta hayvanlarda protein, mineral ve vitaminlerin değişimi gözlenir. Genel protein, karotin miktarı azalır, idrarda protein miktarı fazlalaşır. Şeker ve aseton bileşikleri çoğalır. İdrar tortusunda triple fosfat, epitik, lökosit, eritrosit ve silis olur. Hayvanlarda adale ağarması hastalığı görülen yerlerdeki bitkilerle, sağlıklı hayvanların bulunduğu yerlerdeki bitkilerin selenyum analizleri yapılmıştır. Buğday, arpa, saman, pamuk, çiğit kabuğu ve diğer otlar incelenmiştir. Yapılan analizler selenyum miktarının her iki yerde de çok fazla olmadığını göstermiştir. Ancak sağlıklı hayvanların bulunduğu yerdeki bitkilerde, diğer yerden alınan bitkilerden nispeten fazla olduğu (0,96-1,90 mg/kg'dır), hastalığın görüldüğü yerdeki bitkilerde ise 0,03-0,80 mg/kg olduğu saptanmıştır. Aynı bitkilerin farklı yetiştirme ortamlarında selenyum içerikleri farklıdır. Mandalarda adale ağarma hastalığı olan ve olmayan yerlerde yetişen bitkilerdeki selenyum miktarı aşağıdaki şekildedir: Yapılan analizler sonucunda adale ağarması hastalığı olmayan yerde selenyum miktarı 0,06-1,19 mg/kg bulunmuştur. En çok pamuk çiğiti, yonca ve yonca samanındadır. Ancak yonca camızlar tarafından gıda olarak yenmez, yalnız suda yetişen sazları yerler, bu da hastalığa neden olur. Ancak koyunlar tarafından yonca ilk kar düştükten sonra yenir. Bu nedenle Azerbeycan'da koyunlarda adale ağarması hastalığı görülmez. Bu yerlerdeki bataklık bölgelerde selenyum miktarı 0,03'tür. Buna göre de bu yerlerde adale ağarması hastalığı görülür. Ancak bitkilerde selenyum miktarı bataklıkta yetişen bitkilerin toplanma mevsimine bağlıdır. Bu yem bitkilerinde normal selenyum miktarı olması için bitkilerin zamanında toplanması gerekir. Geç toplanan (yağış alan ya da güneş altında kalan) bitkilerde selenyum miktarı azalır.

Doğal renkli bitkilerde (kırmızı elma, kırmızı turp, kırmızı havuç, kırmızı lahana) selenyum kabuktadır. Havuçta, üstteki renkli kısımda, yumuşak katında, sert kısmında; kırmızı lahanada, yaprağın iç ve dış kısmında; elmada, kırmızı kabukta, iç kısmında ve yaprağında; turpta, üst ve iç yumuşak kısmında selenyum analizleri yapılmıştır. Kırmızı turpta kabukta selenyum miktarı % $2,7x10^{-5}$'dir. Kırmızı Havuçta, kırmızı renkli kabukta % $3,5x10^{-6}$, sert kısmında % $2,5x10^{-6}$, yumuşak kısmında % $3,3x10^{-6}$'dır. Yine kırmızı

turpta beyaz kısımda % $8{,}0x10^{-6}$, yaprakta ise % $2{,}7x10^{-5}$'dir. Elmada beyaz kısımda kabuğa göre azdır, kabukta % $9x10^{-6}$'dır. Araştırmalara göre kırmızı renkli bitkilerde selenyumun miktarı, kırmızı kısmında, iç katına (renksiz) göre daha fazladır. Sonuç olarak neredeyse kırmızı bitkilerde selenyum kırmızı renk oluşumunda rol oynamaktadır (16).

1. 6. 8. Mevcut Durum ve Sorunlar.

1.6.8.1. Dünyadaki Durum

Rezervler: Selenyum ve tellür, sırası ile yer kabuğunda milyonda 0,05 ve milyarda 0,5-10 oranında bulunan nadir elementlerdir. Selenyum sık sık metal sülfür mineralleri içinde bulunur. Burada benzer kristal-kimyası izomorfoz olarak kristal çatısındaki sülfürün yerini almasını sağlar. Bunun yanı sıra selenyumun aksine tellür, sülfürün yerini kolaylıkla almaz, fakat sülfürlü mineral topluluğu içinde dikkate değer mineraller veya mikrosegragasyonlar (mikro bölünmeler) olarak bulunur. Elementel tellürün yer yer gözlenilmesine karşın, tellürün oluşumu ve daha çok altın veya gümüş tellürür bileşiği şeklindedir.

Selenyum ve tellürün dünya rezervlerinin hesabı birlikte bulundukları bakır rezervlerine bağlı olarak yapılmaktadır. Altın, çinko ve kurşun yataklarında bulunan selenyum ve tellür, bu rezervler içinde hesaba katılmaktadır. Selenyum ve tellürün toplam rezervleri sırasıyla 71 000 ton ve 19 900 tondur. Dünya selenyum ve tellür rezervleri Tablo 6'da, verilmiştir (12).

Tablo 6: Dünya selenyum ve tellür rezervleri (bin ton) (12)

Ülke	**Selenyum**	**Tellür**
Afrika		
Kongo	3	-
Güney Afrika	1	-
Zaire	-	1,7
Zambia	3	2
Diğer	1	0,3
Asya		
Çin	1	-
Hindistan	1	-
Endenozya	2	-
İran	1	-
Kazakistan	2	-
Mongolya	1	-
Filipinler	2	0,7
Diğer	2	1,9
Avrupa		
Polonya	2	-
Rusya	2	0,8
Diğer	2	1,6
Kuzey Amerika		
Kanada	7	0,7
A.B.D.	10	3
Orta ve Güney Amerika		
Şili	19	5,5
Meksika	3	-
Peru	2	0,5
Diğer	1	0,3
Okyanusya		
Avustralya	2	0,5
Diğer	1	0,4
TOPLAM	71	19,9

Selenyumun önemli mineralleri ve kimyasal formülleri Tablo 7'de (17), tellürün önemli mineralleri ve formülleri Tablo 8'de (18) verilmiştir.

Tablo 7: Başlıca selenyum mineralleri ve kimyasal formülleri (17)

Se Mineralleri	**Formülleri**
Achavalite	FeSe
Aguilarite	Ag_2SeS
Ahlfeldite	$NiSeO_3.\ 2H_2O$
Berzelianite	Cu_2Se
Blockite	$NiSe_2$
Bohdanowiczite	$AgBiSe_2$
Bornhardite	Co_3Se_4
Cadmoselite	CdSe
Chalcomenite	$CuSeO_3.\ 2H_2O$
Clausthalite	PbSe
Cobaltomenite	$CoSeO_3.\ nH_2O$
Crookesite	$(Cu,Tl,Ag)_2Se$
Eskebornite	Fe_3CuSe_4
Eucairite	CuAgSe
Ferroselite	$FeSe_2$
Freboldite	CoSe
Guanajuatite	Bi_2Se_3
Hastite	$CoSe_2$
Hydrogenselenide	H_2Se
Jermoite	$As(S,Se)_2$
Kerstenite	$PbSeO_4.\ 2H_2O$
Klockmannite	CuSe
Kullerudite	$NiSe_2$
Laitakariite	Bi_4Se_2S
Makinenite	٧-NiSe
Molybdomenite	$PbSeO_3.\ nH_2O$
Naummannite	Ag_2Se
Onofrite	Hg(S,Se)
Palladiumselenite	PdSe
Paraguanajuatite	Bi_2SeS
Platinite	$PbBi_2(S,Se)_3$
Selenolite	SeO_2
Selenotellurıum	TeSe
Stillete	ZnSe
Tiemannite	HgSe
Trogtalite	$CoSe_2$
Tyrellite	$(Cu,Co,Ni)_4Se_4$
Umangite	Cu_3Se_2
Weibullite	$PbBi_2(S,Se)_4$
Wittite	$Pb_3Bi_6(S,Se)_4$

Tablo 8: Başlıca tellür mineralleri ve kimyasal formülleri (18)

Te Mineralleri	**Formülleri**
Stutzite	Ag_4Te
Empressite	Ag_2Te
Sylvanite	$(Au,Ag)Te_4$
Antamokite	(Au,Ag)Te
Goldschmidtite	$(Au,Ag)_2Te$
Speculite	(Au,Ag)Te
Nagyagite	$Au_2Pb_{10}Te_6Sb_2S_{15}$
Vandiestite	$(Au,Ag)_5BiTe_4$
Hessite	Ag_2Te
Petzite	$(Au,Ag)_2Te$
Muthmannite	(Au,Ag)Te
Krennerite	$(Au,Ag)Te_2$
Calaverite	$AuTe_2$
Niggliite	$PtTe_3$
Telluriumsilver	$Ag_2Bi_2Te_2S$
Tetradymite	Bi_2Te_2S
Wehrlite	Bi_3Te_2
Grunlingite	Bi_4S_3Te
Oruetite	Bi_3S_4Te
Tellurobismuthite	Bi_2Te_3
Joseite	$Bi_3Te(S,Se)$
Weissite	Cu_5Te_3
Altaite	PbTe
Coloradoite	HgTe
Colusite	$(Cu,Fe,Mo,Sn)_4(S,As,Te)_{3-4}$
Piccardite	Cu_4Te_3
Melonite	$NiTe_2$
Goldfieldite	$5Cu_2S(Sb,Bi,As)_2(S,Te)_3$
Arsenotellurite	$As_2S_7Te_2$
Selenotellurium	Se_2Te_3
Tellurite	TeO_2
Emmonsite	$Fe_2O_3.\ TeO_2$
Magnolite	Hg_2TeO_4
Ferrotellurite	$FeTeO_4$
Durdenite	$Fe_2(TeO_3)_3.\ 4H_2O$
Montanite	$BiTeO_6.\ 2H_2O$

Üretim Yöntemi ve Teknoloji: İlk Selenyum, ABD'de elektrolitik bakır rafinasyonundan elde edilmiştir: (Amarillo'daki ASARCO İncorp., El Paso'daki Phelps Dodge Refinig Corp., Magna, UT'deki TX ve Rio Tinto Zinc. Corp. Ltd. ve Kennecott rafinerisi) Ticari derecede tellür ve tellurdioksit Asarco tarafından üretilmiştir. ABD'deki diğer bakır

rafinerilerinde üretilen selenyum ve tellürü içeren anot çamurları veya artıkları proses amacıyla ihraç edilmiştir. Selenyum ve tellür üretim rakamları Tablo 9 ve Tablo 10'da verilmiştir. 1999 yılı toplam Se ve Te üretimi sırasıyla 3000 ton ve 500-600 ton civarındadır.

Tellür'ün önemli konsantrasyonlarda bulunduğu Altın yataklarından kazanılması, günümüzde uygulanmamaktadır. Çünkü, altın telluritler kullanılan siyanür çözeltilerinden ve amalgamasyon metotlarından hiç etkilenmezler.

Selenyum ve tellür esas olarak, bakır elektrolizi sırasında elde edilen anot çamurundan üretilmektedir. Elektroliz yapılan blister bakırlar % 0,1'e kadar tellür ve selenyum içerirler. Anot çamurunda Tellür içeriği % 3'ün üzerine çıkmaktadır. Selenyum, bakır izabesi sırasında üretilmektedir.

Sektörde Üretim Yapan Önemli Kuruluşlar: Tellür üreticilerini bakır üreten firmalar teşkil etmektedir. Tellür üreten ülkeleri ve şirketleri şöylece sıralayabiliriz.

Belçika: Metalurgie Hoboken-Hoboken

Kanada: Canadian Copper Rafiners, Montreal east(Quebec), Internatıonal Nickel Co.Of Canada, Copper dift (Ontario)

Almanya: Norddeutsche Affinerie, Hamburg Wacker Chemie GmbH. (Saf Tellur üretimi)

Japonya: Mitsubishi Metal Mining Co., Osaka Mitsui Mining and Smelting Co., Takehara Nippon Mining Co., Hitachi, Ogoy, Saganoseki

Peru: Cerro de Pasco Corp., Oroya

B.D.T.: Kamenogorsk (Türkistan), Kyschtim (Urallar) ve Moskova'da üretilmektedir.

A.B.D.: American Metal Climax İnc. Carteret (New jersey), American Smelting and Refining Co. Baltimore, International Smelting and Refining Co. Pert Amboy (New Jersey), Kennecott Copper Corp. Garfield (Utah), Phelps Dodge Refining Corp. Laurel Hill (Newyork),United States Smelting, Refining and Mining Co., East Chikago (İndiana) Penn Rare Metals Inc. Revere (Pensilvanya)

İngiltere: Consolidated Mining and Smelting Co.,Johnson, Matthey and Co.

Kolombiya: Consolidated Mining And Smelting Co. (12)

Tablo 9: Selenyum: Ülkelere göre dünya rafineri üretimi (ton Selenyum) (12)

ÜLKELER	1986	1987	1988	1989	1990	1995	1996
Belçika	250	230	250	250	250	200	200
Kanada	345	300	321	270	389	561	670
Şili	47	59	47	47	50	19	19,5
Finlandiya	5,7	10	29	25	25	30	30
Almanya	100	100	100	100	101	100	100
Hindistan	4,8	4	5,1	4,3	4,3	4,3	4,3
Japonya	427	481	471	470	495	548	587
Meksika	23	29	13	20	18	-	-
Peru	12	11	5	5	5	54,4	44
Filipinler	82	72	58	55	70	-	-
İsveç	24	31	30	30	30	30	30
ABD	-	-	286	254	287	373	379
Yugoslavya	54,4	66,4	60,8	60	60	-	-
Zambia	22,2	26,8	24,1	25	25	17,7	19,6
TOPLAM	1397,1	1420,2	1700	1613,3	1818,3	1937,4	2083,4

Tablo 10: Tellür: Ülkelere göre dünya rafineri üretimleri (ton Tellür) (12)

ÜLKELER	1986	1987	1988	1989	1990	1995	1996
Kanada	20	13	19	8	3	102	62
Japonya	55,6	53,3	55,2	51	49,7	43	38
Peru	9,8	7,5	4,1	5	4,3	22	11
ABD	-	-	-	-	-	50	50

Tellür Tüketimi

Tellür prensip olarak, % 0,1 kadar tellürün ilave edildiği düşük-karbonlu çeliklerin üretiminde bir alaşım elementi olarak kullanılmıştır. Genellikle kurşunla bileşiminde mekanik kabiliyeti (makina ile işlenirliği) büyük ölçüde geliştirir. Aynı şekilde, bakır ve diğer demirsiz alaşımlara tellürün ilavesi bunların mekanik gücünü, dayanıklılığını ve korozyon mukavemetini artırır. Tellür, hidrojenasyon, halojenasyon ve klorinasyon reaksiyonlarında, tellür kimyasalları, kauçuk terkibinde iyileştirici ve hızlandırıcı maddeler olarak kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki tellür için elektronik yarı kondüktör uygulamaları, düz kağıt kopye makinalarında fotokondüktör olarak, civa-kadmiyum-tellür (MCT) termal görüş cihazları ile termoelektrik ve fotoelektrik cihazlarında kızılötesi ışına hassas malzeme olarak selenyum ile birlikte kullanılmaktadır (12).

Çevre:

Çevre koruma acentası (EPA), kaynakları koruma ve iyileştirme kanunun (RCRA) yetkisi altında tehlikeli atıkların araziye salınması konusunda, ABD kongesi kararıyla çıkartılan yasakları kapsayan son beş kanun 8 Mayıs 1990 itibarıyla yönetmelik şeklinde yayımlanmıştır. Selenyum bu kanunla belirtilen toksik (zehirli) elementlerden birisidir. İnsanların ve hayvanların diyetlerinde kullanılmasına rağmen selenyumun yüksek dozlarda zehirli olduğu düşünülmüştür. Mayıs 1992 de tamamen işlerlik kazanan yeni yönetmelik ile, selenyum ve bileşiklerinin atılması standartları belirlenmiştir. EPA, artık suların içerdiği selenyum için 1,0 mg/L selenyumlu artık suyunun atımı için standart tesbiti yapmıştır (12).

1.6.8.2. Türkiye'de Durum

Selenyum, selenür şeklinde pirit, bakır, kurşun, altın ve gümüş cevherlerinde bulunmasına rağmen, ana kaynak bakır rafinasyonunda yan ürün olarak elde edilen anot çamurlarıdır. Anot çamurlarında Se oranı hammaddeye bağlı olarak % 10'a kadar çıkabilmektedir. Türkiye'de anot çamurlarında Se oranı % 2-4 mertbesinde seyretmektedir. Ülkemizde toplam kurulu rafinasyon kapasitesi 190 000 t/y olmakla birlikte özellikle ham bakır teminindeki güçlükler nedeniyle bu kapasite tam kullanılmamakta ve ancak 120 000 t/y mertebesinde bakır katod üretimi yapılabilmektedir. Ülkemizdeki toplam anot çamuru miktarının yılda 1000 ton civarında olduğu kabul edilebilir.

Tellür bakır rafinasyonunda yan ürün olarak çıkan anot çamurlarında diğer metallerin yanında selen ile birlikte bulunur. Ülkemizde anot çamurlarında % 1-2 mertebesinde Te bulunmaktadır, ancak bu oran esas itibari ile kullanılan blister bakırın kimyasal bileşimi ile doğrudan ilgili olup önemli farklılıklar gösterebilmektedir. Örneğin KBİ (Karadeniz Bakır İşletmeleri) blisterlerinde tellür 250-500 g/t civarında değişmektedir. İthal edilen blister bakır değerlendirme dışı bırakıldığında yaklaşık 35 000 t/y'lık yerli blister üretimine göre bakır içinde 3,5-7,0 ton Te ve 8,75-17,5 ton Se yerli bakır cevherlerinden kaynaklanmaktadır. Anot çamurları yurt içinde değerlendirilemediğinden bu elementler değerlendirmeyi gerçekleştiren yabancı izabe tesislerinde kalmaktadır. Ülkemizdeki bakır rafinasyon sektöründe yıllık 1000 ton kadar anot çamuru elde edildiği tahminine göre 10 ila 20 t/y Te milli ekonomiye kazandırılamamaktadır (12).

1.6.9. Selenyum ve Tellür Reaksiyonları

Selenyum ve tellür genellikle anot çamurlarından kazanılır. Anot çamurları Ag, Au, Se ve Te kazanılması için genellikle işlenir. Anot çamurlarının işlenmesi için literatürlerde belirlenen yöntemler, bu yöntemlerin endüstriyel önemi ve uygulanması temeline göre seçilmiştir. Anot çamurlarının işlenmesi için literatürlerde belirlenen yöntemler başlıca şunlardır:

1. Sülfatlayıcı kavurma
2. Yükseltgeyici kavurma
3. Soda kavurması
4. O_2 varlığında H_2SO_4 ile özütleme
5. Bazik ortamda yapılan özütleme
6. Diğer yöntemler

1.6.9.1. Sülfatlayıcı Kavurma

Sülfatlayıcı kavurmada yükseltgen olarak hava varlığında H_2SO_4 kullanılır, temel metaller sülfatlanırken selenyum ve tellür SeO_2 ve TeO_2'e yükseltgenir. Selenyum, SeO_2 halinde uçurulur ve SeO_2'i H_2SeO_3'e dönüştüren tuzaklardan geçirilir. Bu işlemin avantajı kavurma esnasında meydana gelen SO_2'nin tuzak çözeltisindeki selenöz asidi elementel selenyuma indirgemesi ve kavurma esnasında harcanan H_2SO_4'ün tekrar rejenere edilmesidir.

Outo-Kumpu, selenyumun etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını ve kazanılmasını mümkün kılan değişik sülfatlayıcı bir kavurma yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde yaş pasta haline getirilmiş bakırsız anot çamuru, 600 ^{0}C'de sirkülasyonu sağlayan gaz atmosferinde kavrulur. SO_2 ile birlikte O_2 gazı kavurucuya gönderilir ve kavurma sonucu oluşan gazlar sirkülasyon çözeltisine gönderilir. Burada aşağıdaki reaksiyon sonucu, SeO_2 elementel selenyuma dönüşür.

$$SeO_2 + 2\,SO_2 + H_2O \longrightarrow Se + 2\,H_2SO_4$$

SO_2 miktarı sirkülasyon çözeltisinde indirgenen selenyum miktarına bağlıdır. Bu yöntem, düşük miktarda selenyum ihtiva eden çamurlar için uygun değildir. Outo-Kumpu Fabrikası'nda yüksek miktarda selenyum içeren çamurlar işlenir.

Anot çamurlarının sülfatlayıcı kavurması Ishihara tarafından çalışılmıştır. Ishihara, çamurları derişik H_2SO_4 ile muameleye tabi tutmuş ve daha sonra hava veya azot atmosferi altında 110-300 ^{0}C arasında ısıtılmıştır. İşlem sonucu oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

$$Se + H_2SO_4 \longrightarrow SeSO_3 + H_2O \quad (65–140\ ^0C)$$
$$SeSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow SeO_2 + SO_2 + H_2O \quad (200–280\ ^0C)$$
$$Cu_2Se + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow CuSe + CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O \quad (110\ ^0C)$$
$$CuSe + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SeSO_3 + SO_2 + 3\ H_2O \quad (300\ ^0C)$$
$$Ag_2Se + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + SeSO_3 + SO_2 + 3\ H_2O \quad (130\ ^0C)$$

Ayrıca sülfatlayıcı kavurmada, aşağıdaki reaksiyona göre selenürlerin sülfatlara dönüştüğü belirtilmiştir.

$$MSe + 4\ H_2SO_4 \longrightarrow MSO_4 + SeO_2 + 3\ SO_2 + 4\ H_2O \quad (600\ ^0C) \qquad M: Metal$$

Tellür ve tellürürlerin sülfatlaştırılma işlemi sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki aşamalardan birisi ile meydana gelir. Elementel tellür yaklaşık olarak 30 ^{0}C, Cu_2Te, Ag_2Te ve $AuTe_2$ ise 150-200 ^{0}C arasında aşağıdaki denklemlere göre sülfatlanır.

$$Te + H_2SO_4 \longrightarrow TeSO_3 + H_2O$$
$$Te + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow TeO_2 + 2\ SO_2 + 2\ H_2O$$
$$Cu_2Te + 5\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ CuSO_4 + TeSO_3 + 2\ SO_2 + 5\ H_2O$$
$$Ag_2Te + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + TeSO_3 + SO_2 + 3\ H_2O$$
$$AuTe_2 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow Au + 2\ TeSO_3 + H_2O$$

Sülfatlaştırma 200 ^{0}C'nin altında yavaştır ve tellür sülfit ($TeSO_3$) bazik tellür sülfata dönüşür.

$$2\ TeSO_3 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ TeO_2.SO_3 + 4\ SO_2 + 3\ H_2O$$

400 ^{0}C'ye kadar ısıtma bazik tellür sülfat üzerine çok etki etmez. 430 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bazik tellür sülfat bozunur.

$$2\ TeO_2.SO_3 \longrightarrow 2\ TeO_2 + SO_3$$

Elementel tellür, tellür sülfat ile reaksiyona girdiği zaman

$$2\ (2\ TeO_2.SO_3) + Te \longrightarrow 5\ TeO_2 + 2\ SO_2$$

Reaksiyonu gerçekleşir. Bazik tellür sülfatın bozunması ve Cu_2Te'ün sülfatlaştırılması esnasında $CuTeO_3$ meydana gelir. $CuTeO_3$ suda çözünmez (19).

1.6.9.2. Yükseltgeyici Kavurma

Yükseltgeyici kavurmada, anot çamurunda Cu, Ni ve Te asitte çözünebilen bileşiklerine dönüştürülür. Ayrıca yükseltgeyici kavurma, anot çamurlarının H_2SO_4 özütlenmesinden elde edilen bakırı alınmış anot çamurundaki selenyumu uzaklaştırmak için kullanılır (20).

Ag_2Se, Cu_2Se ve $Ag_2Se.Cu_2Se$ değişik sıcaklıklarda yükseltgeyici kavurmaya tabi tutulmuştur. Yükseltgenme esnasında hem SeO_2 hem de selenit meydana geldiği ve 555 ^{0}C'nin üzerinde selenitlerin bozunarak SeO_2 halinde ortamdan uzaklaşarak geriye CuO ve Ag kaldığı belirtilmiştir (21).

Aşağıda belirtildiği gibi, Ishihara (21) tarafından gözlenen reaksiyonlar sıcaklığa bağlı olarak aşağıda verilmiştir.

$$Cu_2Se + 2\ O_2 \longrightarrow 2\ CuO.\ SeO_2 \qquad (300–500\ ^0C)$$

$$Cu_2Se + 2\ O_2 \longrightarrow 2\ CuO + SeO_2 \qquad (300–600\ ^0C)$$

$$2\ CuO.\ SeO_2 \longrightarrow 2\ CuO + SeO_2 \qquad (500–600\ ^0C)$$

$$2\ Ag_2Se + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ Ag_2SeO_3 \qquad (300–500\ ^0C)$$

$$2\ Ag_2SeO_3 \longrightarrow 4\ Ag + 2\ SeO_2 + O_2 \qquad (550–650\ ^0C)$$

$$2\ Ag_2Se.2\ Cu_2Se + 7\ O_2 \longrightarrow 2\ Ag_2SeO_3 + 4\ CuO + SeO_2 \qquad (400–450\ ^0C)$$

Her ne kadar Ishihara'nın belirttiği gibi Ag_2SeO_3 oluşumu istenmeyen bir durum ise de bundan ancak 550 ^{0}C'nin üzerinde kavurma yapmaktan sakınılır. Bu sıcaklık kritik bir sıcaklık olarak görülür, çünkü 550 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çamurlar eriyerek bir yumru ve kabuk meydana getirebilir bu da selenyumun SeO_2 olarak uçması için gerekli gözenekli yapının kaybolmasına neden olur (20).

Loeschau (22), 400 ^{0}C'de Ag_2Se'ün hemen hemen yarısının Ag katalizör kullanılarak Ag_2SeO_3'e dönüştüğünü, selenat ve uçucu SeO_2'in meydana gelmediğini bulmuştur. Ayrıca bakır ve bakır oksitleri Ag_2Se'ün Ag_2SeO_3'e dönüşümünü katalizler. Gümüş ilave edilmesi halinde katalitik etki daha da büyür.

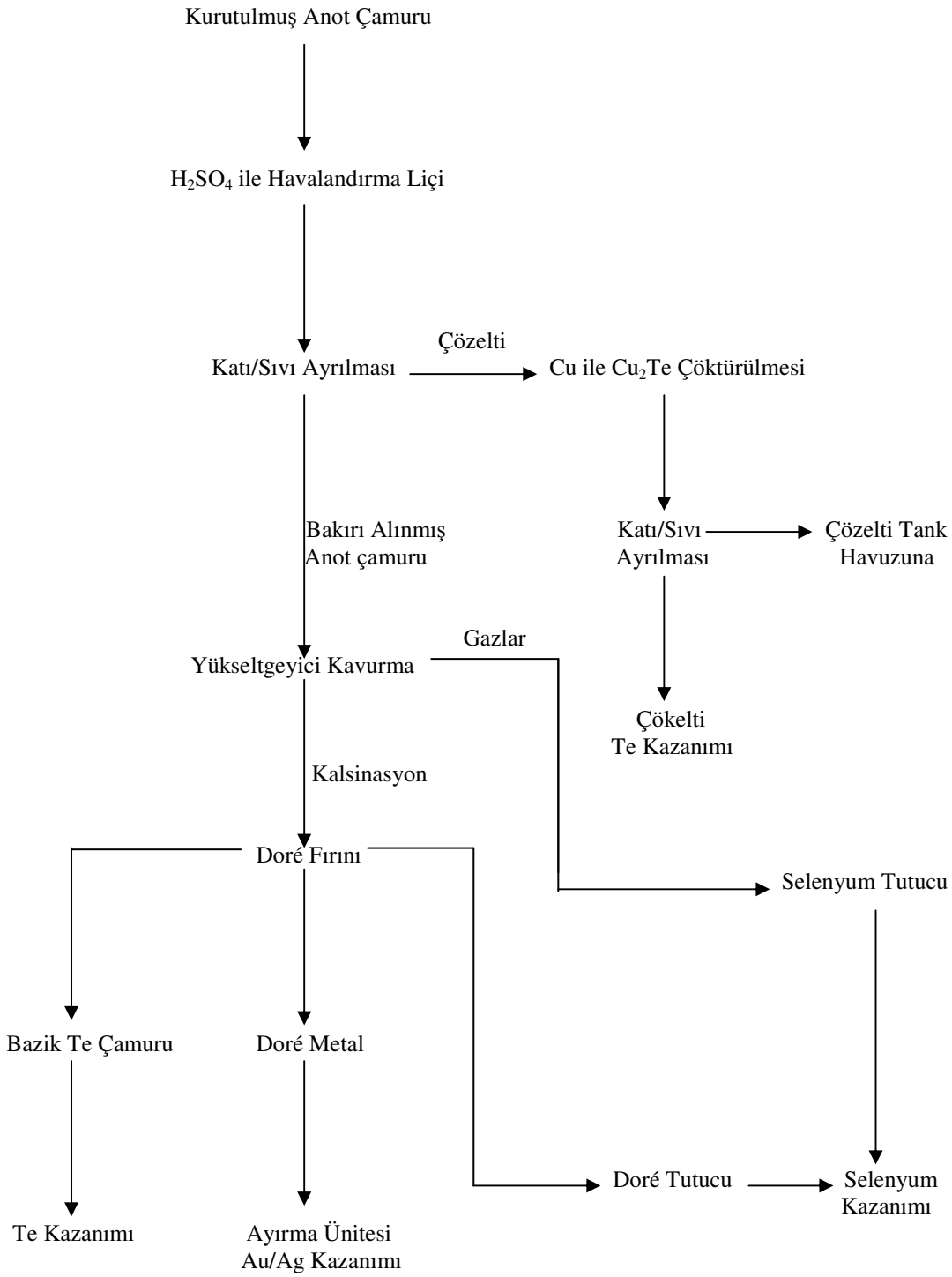
Akışkan bir yataktaki yükseltgeyici kavurma, işlemin sürekliliğini ve sıcaklık kontrolünün daha kolay olmasını sağlar. Fakat kıymetli metallerin tozunun kaybına neden olur. En iyi sonuçlar briketleme veya pelet haline getirilmiş çamurlarla sağlanır. 700–800 ^{0}C'e aralığındaki döner bir fırında granüler çamurların kavrulması sonucu selenyumun % 95'ten fazlası SeO_2 halinde uzaklaştırılmıştır. Selenyumu kazanmak için SeO_2 buharı NaOH veya Na_2CO_3 çözeltisinde tutulur (23).

Mitsubishi's Osaka Fabrikası 600–800 ^{0}C'de kısa ve dönen bir fırında çamurların yükseltgen kavrulmasından iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Maksimum selenyum uçuculuğunun 700 ^{0}C'de gerçekleştiği belirtilmiştir (24).

Anot çamurları için kullanılan H_2SO_4 özütlemesi ve yükseltgeyici kavurma içeren akım şeması Şekil 2'de verilmiştir (20).

1.6.9.3. NH_3 ile Özütleme

Hidrometalürjik olarak, anot çamurunda bulunan değerli metalleri safsızlıklardan ayırmak için NH_3 özütlemesi kullanılabilir. Yüksek miktarlarda kurşun içeren anot çamurları için Tan ve Bedard basınç altında NH_3 özütlemesini geliştirmişlerdir (20). % 14 Ag, % 20 Cu, % 22 Pb ve % 27 Se ihtiva eden çamurun NH_3'lı $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi ile 3,5 atm oksijen basıncı altında 75 ^{0}C'de özütlenmesi sonucu, bakırın % 99,5'i, selenyumun % 65 ve gümüşün % 1 oranında çözündüğü belirtilmiştir. Gümüşün daha yüksek oranlarda özütlenmesi, ancak daha yüksek sıcaklık, basınç ve daha uzun sürelerde özütlenmesi ile gerçekleştirilebilir. Özütlenmeyen selenyum, Ag_2Se ve $PbSeO_3$ olarak bulunur.



Şekil 2: Anot çamurları için kullanılan H_2SO_4 ile özütleme ve yükseltgeyici kavurmayı içeren akım şeması (20).

1.6.9.4. Soda Kavurması

Na_2CO_3 ile kavurma, başlangıçta H_2SO_4 ile özütlenerek bakır ve tellürü uzaklaştırılmış anot çamurlarındaki selenyumu uzaklaştırmak için kullanılır (25).

Inco soda yöntemi, kavurmadan önce çamuru peletleştirmeyi öngörür. Sülfatlaştırma reaktöründen elde edilen çamur Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ ile nötralleştirilir ve yatak sıcaklığı 80–120 ^{0}C olan bir peletleştiriciye gönderilir. Peletleşme esnasında % 10–25 nem içeren bir ürün meydan gelir. Bu elde edilen yüksek gözeneğe sahip peletler soda ile karıştırılarak 350–500 ^{0}C'de kavrulur. Selenyum tamamen selenata yükseltgenir. Bu esnada SeO_2 uçuculuğu yoktur (20).

Anot çamurlarının soda ile kavrulması sonucu selenyum, suda çözünebilen Na_2SeO_3 ve Na_2SeO_4'a dönüşür. Her ne kadar bu yöntem gaz tutucularını gerektirmez ise de selenyumu kazanmak için selenatı indirgemek gibi bir dezavantaja sahiptir. Na_2SeO_3 ve Na_2SeO_4 oluşumu ile sonuçlanan soda kavrulmasına özgü koşullar Tishchenko ve Smirnov tarafından çalışılmıştır (26, 27).

Ag_2Se'ün 650 ^{0}C'de Na_2CO_3 ile sinterleşmesi sonucu selenyumun % 73'ü selenit, % 3'ü selenat ve % 24'ün SeO_2'i oluşturduğu belirtilmiştir. Bu sıcaklıkta Ag_2SeO_3 ve Ag_2SeO_4 oluşmaz.

Aşağıdaki reaksiyona göre, Na_2CO_3 miktarı % 150-175'i geçmemelidir.

$$M_2Se + Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 2\,M + Na_2SeO_3 + 4\,CO_2$$

Daha fazla Na_2CO_3 alınırsa, metal selenit ($MSeO_3$) ve selenat ($MSeO_4$) oluşmaz. Fakat Na_2SeO_3 Na_2SeO_4'a yükseltgenir. Bundan dolayı soda kavurmasında selenürlerin davranışı sıcaklığa ve Na_2CO_3 miktarına bağlıdır. Tishchenko ve Smirnov'a göre gümüş ve bakır selenürlerin soda kavurması için en uygun sıcaklık 650–700 ^{0}C'dir. Soda kavurması yöntemi, tellür ve metal tellürürlerin atmosferik oksijen varlığında ısıtılması sonucu şartlara bağlı olarak Na_2TeO_3 ve Na_2TeO_4 oluşumuna dayanır. Bu yöntemde karşılaşılan reaksiyonlar şunlardır (27).

$Te + O_2 \longrightarrow TeO_2$

$Te + 3/2\ O_2 \longrightarrow TeO_3$

$MTe + 3/2\ O_2 \longrightarrow MO + TeO_2$

$MTe + 2\ O_2 \longrightarrow MO + TeO_3$

$TeO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2TeO_3 + CO_2$

$TeO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2TeO_4 + CO_2$

$2\ Te + 2\ Na_2CO_3 + 2\ O_2 \longrightarrow Na_2TeO_4 + CO_2$

$Cu_2Te + Na_2CO_3 + 2\ O_2 \longrightarrow Na_2TeO_3 + 2\ CuO + CO_2$

$Cu_2Te + Na_2CO_3 + 5/2\ O_2 \longrightarrow Na_2TeO_4 + 2\ CuO + CO_2$

$Ag_2Te + Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 2\ Ag + Na_2TeO_3 + CO_2$

$Ag_2Te + Na_2CO_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow 2\ Ag + Na_2TeO_4 + CO_2$

$AuTe + Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow Au + Na_2TeO_3 + CO_2$

$Au_2Te + Na_2CO_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow 2\ Au + Na_2TeO_4 + CO_2$

TeO_3**,** Na_2TeO_4 ve $CuTeO_4$ suda çözünmez. Fakat Na_2TeO_3 suda kolaylıkla çözünür. TeO_3 kararsızdır ve 350 ^{0}C'de bozunmaya başlar (28).

Altın ve gümüş tellürürleri 400-450 ^{0}C'de soda ile sinterleştirildiği zaman tellürün tümü Na_2TeO_3'e yükseltgenir. Sıcaklığın daha fazla artması Na_2TeO_3 ile birlikte Na_2TeO_4'ın meydana gelmesine neden olur. Çamurlarda genellikle bakır bulunduğundan dolayı basit tellüritler yanında kompleks sodyum ve bakır tellüritler de oluşabilir. Bu yöntem H_2SO_4 üreten fabrikalardan elde edilen çamurların işlenmesi için daha uygundur. Çünkü bu çamurlar bakır ihtiva etmezler ve tellür elementel halde bulunur. Kavurma, Na_2TeO_3'ın Na_2TeO_4'a yükseltgenmesini önlemek için nispeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir (28).

Tellürün soda sinterleşmesinden çözeltiye geçme derecesi soda kavurması esnasında oluşan Te (IV) ve Te (VI) oranına bağlıdır. Serbest oksijen varlığında tellürün hemen hemen tümü Te (VI)'a dönüşür. CO_2 ve N_2 atmosferinde 750 ^{0}C'de tellürün yaklaşık % 85'i Te (IV) halindedir. İnert atmosferdeki kavurma sonucu tellürün Te (IV)'e dönüşmesi aşağıdaki denklemin

$Na_2TeO_4 \longrightarrow Na_2TeO_3 + 1/2\ O_2$

Sağa kayması ile açıklanabilir.

Na_2CO_3 varlığında Na_2TeO_4 metal tellürürlerle reaksiyona girerek Na_2TeO_3 oluşturur.

$$3\ Na_2TeO_4 + M_2Te + Na_2CO_3 \longrightarrow 4\ Na_2TeO_3 + M_2O + CO_2$$

Benzer şekilde Na_2SeO_4'da Na_2CO_3'lı ortamda metal tellürürlerle reaksiyona girer.

$$3\ Na_2SeO_4 + M_2Te + Na_2CO_3 \longrightarrow 3\ Na_2SeO_3 + Na_2TeO_3 + M_2O + CO_2$$

Aynı şekilde, Na_2TeO_4'da Na_2CO_3'lı ortamda metal selenürler tarafından indirgenir.

$$3\ Na_2TeO_4 + M_2Se + Na_2CO_3 \longrightarrow 3\ Na_2TeO_3 + Na_2SeO_3 + M_2O + CO_2$$

Bu reaksiyonlar tellür ihtiva eden çamurların kavrulmasında önemlidir (28).

1.6.9.5. Oksijen Varlığında H_2SO_4 ile Özütleme

Oksijen varlığında H_2SO_4 özütlemesi, anot çamurlarından bakırı uzaklaştırmak için sıcak seyreltik H_2SO_4 ile süspansiyon haline getirilmiş çamurlara hava veya oksijen gönderilmesinden ibarettir (29, 30). De Decker ve arkadaşları, seyreltik H_2SO_4 ile havalandırmanın yüksek miktarlarda selenyum ve nikel ihtiva eden çamurlar hariç, çoğu çamurlardan bakırı uzaklaştırmak için yararlı bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Başlangıç aşamasında çamurların derişik H_2SO_4 ile direkt olarak özütlenmesinde bakır ve nikel bileşiklerinin çözünmesi sağlanır (20).

Morrison (31), oksijen basıncı altında H_2SO_4 özütlemesi ile tellürün % 85'ten fazlasının çözeltiye alındığını ve çözeltiye geçen tellürün bakır plakalar kullanılarak Cu_2Te halinde çöktürülebileceğini belirtmiştir.

Yüksek miktarlarda nikel ihtiva eden çamurları işlemek için Inco, çamurların derişik H_2SO_4 ile temasını sağlayan bir sülfatlayıcı reaktör tasarlamıştır. Bakır ve nikelin sırayla % 98 ve % 95 oranında, selenyum ve tellürün ise az bir miktarının çözündüğünü bulmuşlardır. Artığın su ile özütlenmesinden sonra selenyum ve tellür çözeltiden bakır ile

çöktürülerek ayrılır. Arta kalan selenyum daha sonra kavurma veya Doré fırını işleminden geçirilir (20).

1.6.9.6. Basınç Altında NaOH ile Özütleme

Çamurların ilk aşamada basınç altında NaOH ile özütlenmesi selenyumun çözünmesini sağlar. Bakır ve tellür ikinci bir özütleme aşamasında uzaklaştırılır. Basınç altında NaOH özütlemesi, Canadian Copper Refineries (CCR) tarafından selenyum ve tellürce zengin çamurlar için pilot tesislerde gerçekleştirilmiştir (20). Ayrıca basınç altında NaOH özütlemesi başka araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Bu yöntemin dezavantajı işlem esnasında selenyumun bir kısmının Na_2SeO_4'a yükseltgenmesidir. Bu da ikinci bir selenyum indirgenmesine ihtiyaç gösterir. Selenyumun basınç altında NaOH özütlemesi ile kazanılmasının en büyük dezavantajı bu yöntemin endüstriyel ölçüde kullanılmamasıdır (31, 32).

1.6.9.7. Diğer Yöntemler

Sülfür Yöntemi

Sülfür yöntemi, elementel tellürün, TeO_2 ve $Te(OH)_4$ halinde bulunan materyallerin işlenmesinde kullanılır. Elementel tellür ihtiva eden materyaller Na_2S çözeltisi ile muamele edilir. Tellür, sodyum tellürosülfür (Na_2STe_4) şeklinde özütlenir. Eğer ortamda elementel kükürt varsa sodyumpolisülfür (Na_2S_X) oluşabilir.

Tellür ve selenyumun Na_2S ile reaksiyon mekanizması,

$$Na_2S + n\ Te \longrightarrow Na_2STe_n \qquad (n: 1\text{-}6)$$
$$Na_2S + n\ Se \longrightarrow Na_2SSe_n$$

denklemleri ile ifade edilebilir. Tellür ve selenyumun Na_2S'de çözünmesinden sonra çözeltinin saflaştırılması, çözeltiye hava püskürtülmesi ile yapılır. Selenyum ve kükürdün bir kısmı çöker. Bu esnada tellür çözeltide kalır. Çözeltide bulunan tellürün reaksiyon mekanizması belirgin değildir. Te(IV), Na_2TeO_2S, Na_2TeOS_2 ve Na_2TeS_3 tipinde bileşikler oluşturarak yükseltgenir (28).

Sülfür yöntemi, TeO_2 ihtiva eden materyallerin işlenmesinde bile kullanılabilir. Na_2S yükseltgenmiş tellür bileşikleri [Te(IV)] için iyi bir çözücüdür ve Na_2SO_3 ilave

edilmesi ile tellür elementel halde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılabilir. Bu esnada selenyum çözeltide kalır.

$$TeO_2 + Na_2S \longrightarrow Na_2TeO_2S$$
$$TeO_2 + 2\ Na_2S + H_2O \longrightarrow Na_2TeOS_2 + 2\ NaOH$$
$$TeO_2 + 3\ Na_2S + 2\ H_2O \longrightarrow Na_2TeS_3 + 4\ NaOH$$
$$TeO_2 + 5\ Na_2S + 2\ H_2O \longrightarrow Na_6TeS_5 + 4\ NaOH$$
$$Na_2TeS_3 + 2\ Na_2SO_3 \longrightarrow Te + 2\ Na_2S_2O_3 + Na_2S$$

Tellür ihtiva eden materyalin 175–310 g/L Na_2S çözeltisi ile özütlenmesi sonucu tellürün % 93'ü çözeltiye alınabilir. Na_2S sarfiyatı 5–6 kg Na_2S/kg tellürdür. Daha yüksek Na_2S konsantrasyonlarında polisülfürlerin oluşması nedeniyle bir sonraki işlemde tellürün çökmesinde güçlüklere neden olur (28).

1.6.10. Sorunlar

Bakır anot çamurları henüz ülkemizde değerlendirilememektedir, oysa günümüz teknolojisinde anot çamurundaki Cu, Ni, Se, Te, Au, Ag, Pt ve Pd ekonomik olarak elde edilebilmektedir. Genelde yurtdışına işlenmek üzere ihraç edilen anot çamurlarından döviz kazancı sağlanmakla birlikte içindeki elementler de o ülkeye transfer edilmiş olmaktadır (12).

1.7. ANTİMON

Antimon yerküresinde yüz milyonda 65 oranında bulunur. Antimon minerallerinden stibnit (Sb_2S_3) ilk ve orta çağda kaş ve kirpik boyası olarak kullanılmıştır. M.Ö 3000 yıllarından beri tanınan Mısırlılar ve Çinliler tarafından antimon metali ve antimon bronzu üretiminde kullanılan antimon cevherlerinden M.S 1870 yılında ilk defa saf antimon metali üretilebilmiştir. Gümüş renginde metalik parlaklık gösteren antimon metalinin yoğunluğu 6.69 g/cm^3, ergime sıcaklığı 631 ^{0}C'dir. Elektrik ve ısı iletkenliği az olan antimon, kırılgandır ve kolayca toz haline gelebilir. Soğuk hidroklorik asit ve seyreltik sülfürik asit antimonu etkilemezler. Antimon metali yüksek ısıda oksitlenir. Bu arada oluşan oksitlerden Sb_2O_3, 350-450 ^{0}C sıcaklıkların üzerinde buharlaşır.

Orta çağda, bileşikleri bazı hastalıkların tedavisinde kullanılan antimonun, kurşunla alaşım yaptığı ve onu sertleştirdiği saptanmıştır. Antimonun kurşun ve çinko gibi yumuşak metallerle sert alaşımlar yapması, hem kendisine hem de alaşım yaptığı metallere ve bilhassa kurşuna yeni tüketim olanakları kazandırmıştır. Antimonla sertleştirilmiş kurşun harp sanayiinin, akümülatör üretiminin vazgeçilmez hammaddesidir. Bu nedenle harp yıllarında antimon ve kurşun talepleri hızla yükselmiştir. Cephane yapımında kullanılan kurşunda % 8-10, akümülatörlerin kurşun plakalarında % 4-6 antimon bulunmaktadır. Ayrıca antimon; kalay, bakır, çinko ile sertlikleri yüksek önemli alaşımlar yapar. Antimon alaşımları sertlikleri nedeniyle, matbaa harfleri yapımında ve makine endüstrisinde yatak imalinde kullanılır.

Antimon oksit (Sb_2O_3) klor ve brom gibi halojenlerle bileşikler yaparak yanmayı geciktiren özellik kazandığından tekstil ve kablo üretiminde de tüketilmektedir. Antimon trioksit; beyazlığı, az yağ emme ve iyi havalandırma özeliklerinden dolayı aranan bir pigmenttir. Ayrıca deniz altı kabloların dış kaplamaları sertleştirilmiş Pb-Sb alaşımıdır. Kibrit ve iz mermilerinin yapımında yüksek tenörlü stibnit (Sb_2S_3) kullanıldığı da göz önüne alınarak antimonun; antimon sülfür, antimon oksit ve metalik antimon olarak üç farklı şekilde kullanıldığı söylenebilir. Antimon üretiminin büyük bir kısmı antimon içeren hurdalardan sağlanmaktadır. Antimon tüketiminin yaklaşık % 55'i boya, lastik, plastik, kağıt, tekstil sanayiinde ateşe dayanıklılığı sağlayıcı madde olarak, %15'i boya sanayiinde pigment, cam ve seramik sanayinde katkı maddesi olarak (sırlama, boyama) antimon trioksit şeklinde, % 15'i akümülatör üretiminde ve % 15'i de alaşım yapımında kullanılır (33).

1.7.1. Antimon Mineralleri

Doğada 150 kadar Sb içeren mineral bilinmesine karşın, metal üretiminde ve hammadde olarak kullanımda başta antimonit (Sb_2S_3), senarmontit (Sb_2O_3), valentinit (Sb_2O_3), servantit (Sb_2O_4) ve kermesit ($2Sb_2S_3.Sb_2O_3$) mineralleri önem taşımaktadır. En çok bulunan minerali antimonittir (Sb_2S_3). Bünyede bulunan istenmeyen elementler ise As, Pb, Hg ve Fe'dir.

Antimon, kükürde olan afinitesi ve bakır, kurşun ve gümüş gibi metalik elementlerle bileşik oluşturma yeteneği nedeniyle doğada ender olarak nabit halde bulunur. Başlıca antimon mineralleri, kimyasal formülleri ile birlikte aşağıda verilmiştir (34).

Tablo 11: Başlıca antimon mineralleri, kimyasal formülleri

Antimonit (Stibnit)	:Sb_2S_3
Servantit	:Sb_2O_4
Senarmontit	:Sb_2O_3
Valentinit	:Sb_2O_3
Tetrahedrit	:$4Cu_2S.Sb_2S_3$
Jamesonit	:$Pb_2Sb_2S_5$
Burnonit	:$PbCuSbS_3$
Gudmundit	:$MoSb_5$
Livingstonit	:$HgSb_4S_7$
Metastibnit	:Sb_2S_3
Kermezit	:Sb_2S_2O
Bertiyerit	:$FeS.Sb_2S_3$
Ailemontit	:AsSb
Stibikonit	:$Sb_2O_4.H_2O$

Tablo 12: Antimonun piyasada tanımlama ve pazarlama şekilleri

% Sb tenörü	Verilen Ticari İsim
1-8	Tüvenan cevher
50-65	Konsantre
70	Ham antimon (crudum)
99-99.8	Regülüs
99.8 den yukarı Rafin	Rafine antimon

1.7.2. Antimon Cevherleri

Antimon cevherleri sülfürlü, oksitli ve (sülfürlü-oksitli) karışık antimon cevherleri olarak faydalı antimon minerallerine göre gruplandırıldığı gibi, sade antimon cevherleri ve kompleks antimon cevherleri olarak iki gruba ayrılabilir. Kompleks antimon cevherlerinde antimon minerallerinin yanı sıra, altın, gümüş, bakır, civa, volfram, nikel mineralleri de bulunur. Bunlar bazı hallerde ekonomik olarak değerlendirilirler.

Ekonomik olarak değerlendirilen sade antimon cevherlerinde antimonit, antimonitin oksidasyon ürünleri ile pirit ve bazen arsenopirit bulunur. Bu cevherler 2 farklı şekilde oluşmuşlardır. Geçirgen-geçirgen olmayan, tabaka bağımlı 2 farklı kayacın temas yüzeyleri boyunca (şist-kireçtaşı kontağı), hidrotermal etkilenme ile, önce kireç taşları tahrip olur, silisleşir. Bu metazomatik değişime uğramış bölgelerde antimon mineralizasyonu oluşur. Bu oluşumda tabaka bağımlı bazen emprengnasyon, bazen ağ ve mercekler şeklinde antimon mineralleri gözlenir. Bu tip antimonla cevherleşmiş zon 3-4 metre kalınlığında geniş alanlar kaplar. % 10-12 antimon içeren kısımlara rastlanırsa da genelde antimon tenörleri % 2-5'tir. Bu tip yataklarda büyük antimon rezervlerine rastlanır. San Jose/Meksika, Hsi Kuang/Çin Zajatscha/Yoğuslavya'daki antimon yatakları bu tipin belirgin örnekleridir.

Yalnızca, antimon mineralleri yönünden değerlendirilen diğer antimon oluşumları gang tipi antimon yataklarında görülür. Bu tip yataklanmalarda bir veya daha fazla fayın bulunduğu bölgede çatlak ve yarıklarda, sütunlar, mercekler şeklinde antimonit oluşmuştur. Çok yoğun antimon cevherleşmesinin bulunduğu bu sütunlarda % 10'un üzerinde Sb-tenörlerine rastlanır. Bu yataklarda yapılan işletmelerde tavuklama ile % 45-55 Sb-tenörlü parça cevherler üretilebilir. Bolivya'daki antimon yatakları bu tipin en belirgin örnekleridir. Ödemiş-Emirli antimon yatağı da, Emirli fayının çatlak ve yarıklarında oluşmuş antimonitleri içerir. Bu yatakta % 10-20 Sb-tenörlü kısımlara rastlanır. Genelde % 3-5 Sb-tenörlüdür.

Kompleks antimon cevherleri; antimon harici değerlendirilecek mineral türlerine göre çeşitli antimon cevherleri olarak düşünülür ve aşağıdaki gibi gruplandırılır (33).

a-Altın içerikli antimon yatakları

Bu tip yataklar altın-antimon-kuars gangları olarak oluşmuşlardır. Nabit ve arsenoprite bağlı olarak altın içerirler. Ayrıca ekonomik olabilecek oranda antimonit bulunur. Örneğin Kuzey Transvall'daki bu tip bir yatakta yıllarca altın-kuars gangından altın üretilmiş ve antimonit artıkta bırakılmıştır. 1940'lı yıllarda antimon talebinin artmasıyla, işletmeye kapatılmış, altını alınmış yatağın artıkları zenginleştirilerek antimon konsantreleri üretilmiştir. Bu tip yataklara, Bolivya, Fransa ve Yugoslavya'da rastlanır.

b-Gümüş-kurşun –antimon yatakları

Gang tipindeki bu yataklar bulanjerit, jamesonit gibi kompleks sülfür mineralleri içerirler. Gümüş içerikleri yönünden entresandır. Üretilen kollektif konsantrelerden izabehanelerde gümüş kazanıldığı gibi, antimon ve kurşunu da değerlendirilerek antimonlu sert kurşun üretilebilir.

c-Antimon-civa yatakları

Bu yataklarda antimonitten başka zinaber, realger, orpiment, pirit, florit, minerallerine rastlanır. Nadiren değerlendirilir.

d-Antimon-nikel yatakları

Bu yataklarda antimonitin yanında nikel minerallerine de rastlanır. Nikel yönünden önemsizdir. Antimon üretiminde değerlendirilebilirler. Nadir rastlanan yataklardandır.

e-Antimon-bakır yatakları

Bu bakır yataklarında antimon mineralleri de bulunur. Nadiren % 20'lere varan antimon tenörlerine de rastlanır. Cezayir, Çekoslavakya ve Bolivya'da örnekleri bulunan bu tip yataklarda barit de bulunmaktadır.

f-Antimon-wolfram yatakları

Bolivya, Rusya, Yugoslavya'da küçük rezervli örnekleri bulunan bu tip yataklar, antimonitle birlikte ferberit ($FeWO_4$) bazen altın içerirler.

g-Antimonit-Realger yatakları

Antimonitle beraber realger içeren, küçük boyutlu bu tip yataklara çok nadiren rastlanır(Alschar ve Lojene/Yugoslavya) (33).

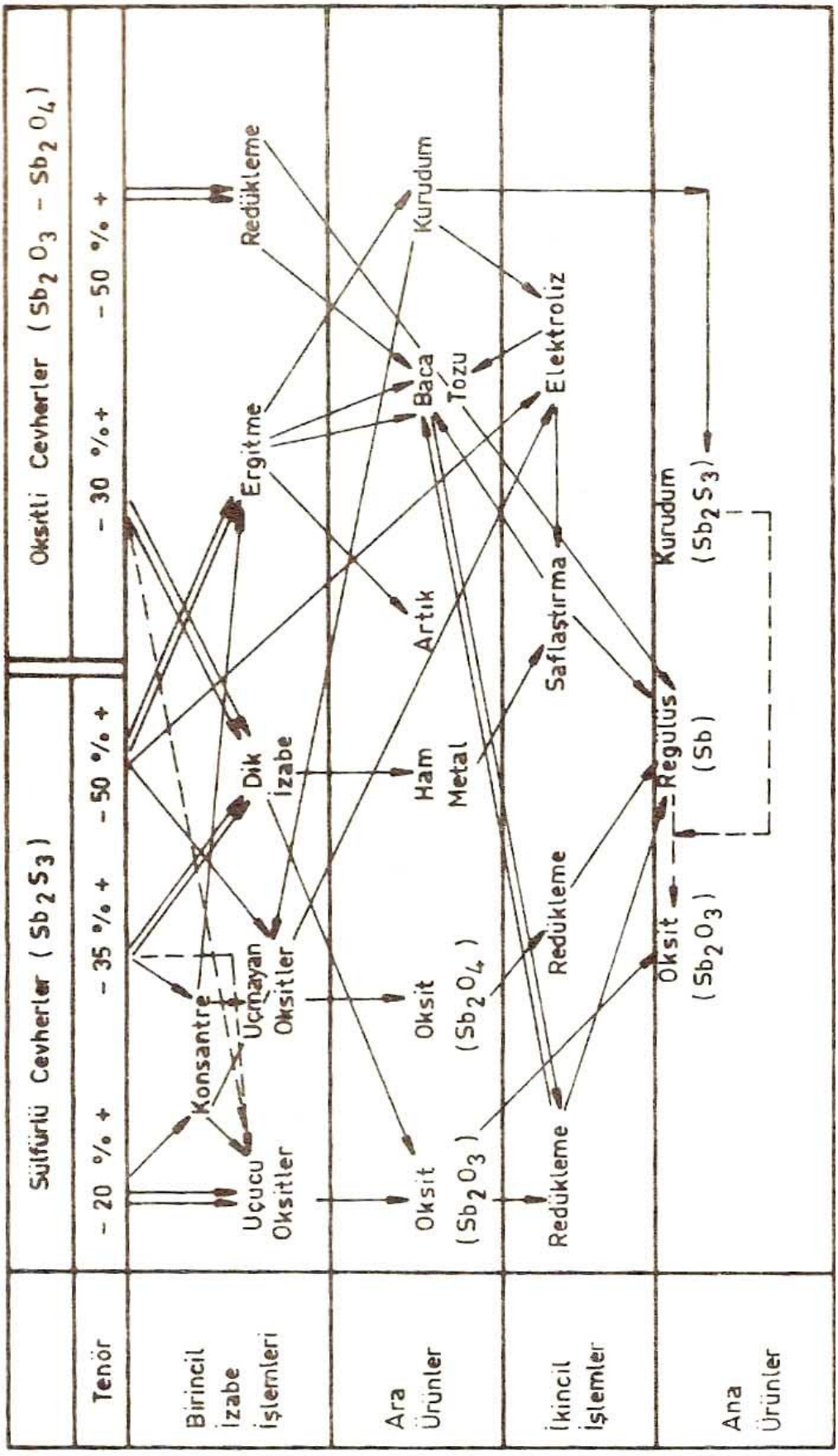
1.7.3. Antimon Konsantrelerinde Aranan Özelikler

Antimon cevherlerinden; demirle indirgeme, liç-elektroliz, oksidasyon kavurması-redüksiyon işlemleriyle metalik antimon üretilir. Liç-elektroliz yöntemiyle metal üretimi gümüş içeren tetrahedritli-kompleks sülfür konsantrelerine uygulanırsa da yaygın değildir.

Demirin kükürtle olan afinitesi antimonun kükürte olan afinitesinden çok yüksektir. Bu özellikten yararlanılarak, yüksek Sb-tenörlü antimon sülfür cevherleri veya kosantreleri, demir talaşı ve katkı maddeleri ile karıştırılarak reverberlerde ergitilir. Bu işlemde oluşan metalik antimon ile demir- kükürt esaslı cürufun fırından ayrı fazlar halinde alınmasıyla antimon matı elde edilir. Daha sonra antimon matından rafinasyon izabesiyle % 99,5 Sb-tenörlü antimon metali üretilir. İzabe masraflarının fazlalığı (demir hurdası tüketimi) ve yalnızca % 45-60 Sb-tenörlü stibnit konsantrelerinin kullanılması nedeniyle bu yöntem yaygın olarak kullanılmamaktadır (Şekil 3).

Oksidasyon kavurması-redüksiyon işleminde; % 15-20 Sb-tenörlü parça cevherler (oksitli, sülfürlü) veya yüksek Sb-tenörlü konsantreler, döner fırınlarda, akışkan yataklı fırınlarda, çok katlı fırınlarda kavrularak Sb_2O_3 ve Sb_2O_5'e dönüştürülür. Daha sonra antimon oksitler karbon ilavesiyle indirgenip rafine edilerek % 99,5 - % 99,9 Sb-tenörlü metale dönüştürülür (Şekil 3).

İzabesinde uygulanabilecek yöntemlere göre; parça antimon cevherleri ve konsantreler farklı tenörlerde alınır satılırlar. Genelde % 17-20'den fazla antimon içeren parça cevherler izabehanelerde işlenir. % 15-17'den düşük tenörlü cevherler zenginleştirilir. Zenginleştirilen antimon konsantrelerinin % 45-50'den fazla antimon içermesi istenir. % 60'tan fazla antimon içeren konsantreler tercih edilir. Kibrit üretiminde kullanılan yüksek antimon tenörlü stibnit konsantrelerinin % 90'nın 150 mikrometreden, % 50'sinin 63 mikrometreden ince olması istenir. % 45-60 Sb-tenörlü konsantrelerde, arsenik % 0,2'den, kurşun % 0,3'den, bakır % 0,3'den az olmalıdır. Sb_2O_3 olarak satışa sunulan antimon oksit % 81-83 Sb-tenörlü olmalı ve % 0,2'den az arsenik içermelidir (33).



Şekil 3: Antimon Cevherlerine Uygulanan Metalurjik Yöntemler (33).

1.7.4. Antimon Kullanım Alanları

Antimon, endüstride metalik olarak ya da türevleri şeklinde kullanılmaktadır. Ancak türevleri şeklinde kullanımı çoğunluktadır.

a) Metalik Antimon Kullanımı:

Metalik antimon, sağladığı avantajlar nedeniyle kurşun ve diğer metallerle alaşım oluşturarak akümülatör imali, lehimcilik, matbaa harfi imali, askeri amaçlı malzemeler ve metal yatak imalinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Akümülatör sanayiinde kullanımı son zamanlarda azalmıştır. Antimon Şarapnel mermileri, zırhlı yüzeye nüfuz etme yönünden en iyi cephanedir. Antimonun sağlamış olduğu sertlik kurşun-antimon alaşımlarının sürtünmesiz yataklarda daha uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır. Dökümcülükte ise sertliği arttırdığı, kayıpları azalttığı ve alaşımın ergime noktasını düşürdüğü için kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek saflıktaki antimon, yarı iletken olarak elektronik ve termoelektrik alt üreticileri tarafından metaller arası alaşım imalatında kullanılmaktadır.

b) Metal Dışı (Ürünleri Şeklinde) Kullanımı:

Türevleri arasında sülfürleri ve oksitleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Antimonlu pentasülfür lastik endüstrisinde volkanizasyon aracı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca izli merminin dip kısmında ışık saçan bir antimon karışımı bulunur, bu da merminin fırlatma sonrası çizdiği rotanın izlenmesini sağlar. Antimon sülfür yandığında kesif beyaz bir duman çıkardığından deniz işaretleri, görülebilir sinyaller ve yangın kontrollerinde kullanılır. Ayrıca cephane imalatında da kullanımı mevcuttur.

Ticari olarak çeşitli antimon oksitler mevcuttur. Bunlardan antimon trioksit plastikle, metal kaplamada, seramik ve emayede, boya sanayiinde beyaz boya maddesi olarak kullanılmaktadır. Sb_2O_3 silika gibi cama şekil vermede sağladığı yarar ve ışığı geçirme özelliğinden dolayı tercih edilmektedir. Değişik kimyasal bileşimlerdeki oksitler değişik renklerin eldesinde de kullanılmaktadır. Tekstil, plastik ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanımı mevcuttur.

Antimonun 2/3'ünden fazlası türevleri şeklinde, özellikle de oksitleri olarak kullanıldığından, antimon oksitlerin çeşitli kullanım alanları aşağıda verilmiştir (34).

- Yangın geciktirici olarak,
- Tekstil sanayiinde
- Pigmentlerde,
- Seramik ve cam yapımında

ABD'de kullanılan antimon alanları itibariyle dökümü Tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 13: Antimonun kullanım alanları

Alan	%
Alev geciktirici	55
Ulaşım	18
Kimyasal	10
Seramik ve Cam	7
Diğer	10

Kaynak: Minerals Handbook, 1998-1999

1.7.5. Antimon Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri

Antimon cevherlerinin oluşum şekilleri nedeniyle cevherleşmenin bazı kısımları, yüksek tenörlü oluğundan, gerek sülfürlü gerekse oksitli cevherler tavuklama veya jig ile zenginleştirilerek parça cevher üretilebilmektedir. Üretilen iri taneli ve % 15-20'den fazla antimon tenörlü parça cevherler oksidasyon kavurması-redüksiyon işlemiyle değerlendirilirler. Zengin Stibnit cevherleri 540-600 ^{0}C'de oksijensiz ortamda ısıtılırsa Sb_2S_3 eriyerek ergime kabının altında % 85-90 Sb_2S_3 tenörleriyle toplanır. Bu zengin konsantreye kurudum denir. Eskiden zengin cevherlere uygulanan bu yöntem günümüzde terk edilmiştir.

Tavuklama ve jig artıkları, ufalanarak sallantılı masalarda zenginleştirilebilirse de zenginleştirme verimleri oldukça düşüktür. Zira aşırı kırılgan olan antimon sülfür ve antimon oksit mineralleri hızla şlam inceliğine ufalandıklarından gravite zenginleştirilmesinde fazla miktarda artığa geçerler.

% 15-20'den az antimon içeren konsantre ve cevherler metalurjik olarak değerlendirilemediğinden, genelde % 8'den az antimon tenörlü cevherler basit bir tavuklama veya jig zenginleştirilmesinden sonra, zenginleştirme artıklarındaki antimonit flotasyonla yüzdürülerek konsantre edilir.

Çin, Meksika ve Bolivya'da oksitli veya sülfürlü cevherlerin tavuklama ve jig ile zenginleştirildikten sonra artıklarındaki antimon minerallerinin sallantılı masalarla kısmen kazanıldığı işletmeler vardır. Hatta ülkemizde selektif madencilik ve tavuklama yöntemiyle değerlendirilen birkaç ufak zuhur bulunmaktadır. Bu tarz işletilebilecek yataklarda zararlı elementlerin katlanılabilir sınırlar altında olması gerekir. Büyük boyutlu antimon zenginleştirmesi flotasyon yöntemiyle veya gravite-flotasyon kombinasyonu ile yapılmaktadır.

Antimon cevherlerinin zenginleştirilmesini, cevherin strüktürü, tekstürü, minerolojik ve kimyasal yapısı etkiler. Sülfürlü cevherler, yoğunluğa göre veya flotasyonla zenginleştirilirler. Flotasyon işlemiyle, istenmeyen elementler büyük oranda konsantreden uzaklaştırılabilirler.

Oksitli cevherler iri taneli serbestleşiyorlarsa, ancak tavuklama ve yoğunluğa göre (yüksek olmayan kazanma verimleriyle) zenginleştirilebilirler. Karma antimon cevherlerinin (Sb_2S_3 + Sb_2O_3) ekonomik zenginleştirilebilirlikleri cevherin Sb_2S_3 tenörlerine, kollektif serbestleşme tane iriliklerine ve ufalanma dayanımlarına bağlıdır. Biraz zor ufalanan, iri tanede serbestleşebilen antimon mineralleri (Sb_2S_3 + Sb_2O_3) tavuklama ve yoğunluk zenginleştirmesi ile ön zenginleştirilir. Bu işlemlerin artıklarındaki Sb_2S_3 flotasyonla kazanılır, Sb_2O_3 flotasyon artığına kaçar. Karma antimon cevherleri biraz önceki şartlara sahip değilse ve Sb_2S_3-tenörü uygunsa yalnızca antimonit flotasyonla konsantreye alınabilir. Ayrıca antimonitle birleşik tane halinde kalabilen antimon oksitler de konsantreye geçer.

Kompleks antimonit cevherlerinin (realgerli, tetrahedritli, zinaberli) değerlendirilmeleri oldukça güçtür. Arsenopiritli olanlar altın da içeriyorlarsa bazen ekonomik olarak değerlendirilebilirler. (Şekil 4) Yüksek oranda zararlı element içeren antimon cevherlerinin değerlendirilmeleri de olanaksız denilecek düzeyde çok zordur.

Flotasyon yöntemiyle stibnit cevherlerinin zenginleştirilmesi, Bolivya, Avusturalya, A.B.D, Güney Afrika Cumhuriyeti ve Türkiye de yaygın olarak yapılmaktadır. Flotasyonla zenginleştirilecek cevher, serbestlik tane iriliğine (genelde –0.200 mm) öğütüldükten sonra, stibnit kurşun nitratla (zararlı element mineralleri yoksa $CuSO_4$ ile) canlandırıldıktan sonra, toplayıcı olarak K-etilksantant, ditiyofosfatlar ve köpürtücü olarak

çamyağı veya MBIK kullanılarak yüzdürülür. Gang mineralleri Na_2SiO_3 ve kil mineralleri dekstrin ile bastırılır. Pirit ve arsenoprit NaCN ile bastırılabilirse de, stibnit oluşumlarının çoğu ancak pH 5-6.5 arasında yüzdüklerinden genelde tehlikelidir. NaCN'ün bu pH'da etkisi de görülmez. Uygulamalar bölümünde Idaho Tesisinde olduğu gibi antimon konsantresine karışan pirit, arsenopirit, antimonit bastırılarak temizlenebilir (Şekil 5). Pirit ve arsenoprite karşı aktif olmayan toplayıcılar kullanılarak veya kondüsyonerlere basınçlı hava verip arsenopirit yüzeylerini oksitleyerek arsenopiritin, antimonit konsantresine yüzmesi önlenebilir. Akar, A. ile Halıköy-Ödemiş Flotasyon tesisinde yapılan uygulamalarda Aeroprometer 3477 reaktifinin arsenopirite karşı fazla aktif olmadığı saptanmıştır. Konsantrenin As-tenörü % 0,25'e kadar düşmüştür. Kondüsyonerlere basınçlı hava verilmesi veya temizleme kademelerinin fazlalılığı konsantrenin arsenik tenörlerini azaltmaktadır. Antimonit yüzdürme işlemlerinde % 60-65 Sb-tenörlü konsantreler % 90-95 Sb-kazanma verimleriyle üretilebilmektedir.

Batı Avusturya'daki altınlı pirit, arsenopirit, antimonit cevherinin flotasyonunda hiçbir pirit arsenopirit bastırıcısı kullanmadan 30 g/t okaliptus yağı ile Sb_2S_3'ün başarı ile yüzdürüldüğünü Petersen açıklamaktadır. Daha sonra kısmen oksitlenmiş arsenopiritler de az miktarda Na_2S ilavesiyle sülfürlendikten sonra etil ksantant ve köpürtücü ilavesi ile arsenopirit yüzdürülüp, altınlı arsenopirit konsantresi üretilmiştir. Litaretürde kolay oksitlenen arsenopiritleri bastırmak için NaOCl, $FeCO_3$ kullanıldığından veya kondüsyonlamada elektrik akımı uygulanabileceğinden bahsedilmektedir (33).

1.7.6. Antimon Cevherlerinin Zenginleştirilmesi Uygulamaları

Antimon üretiminde kullanılan parça cevherler küçük boyutlu işletmelerde, selektif işletmecilik, tavuklama, jig zenginleştirilmesi ile üretilir. Bolivya, Çin, Meksika'daki bu uygulamalar cevher zenginleştirme yönünden çok önemli değildir. Büyük boyutlu antimon madenciliğinde, zenginleştirme işlemi olarak daha ziyade flotasyon tercih edilmektedir. Öğütülmeye dayanıklı karma cevherlerde antimon oksit ve sülfür mineralleri yoğunluğuna göre zenginleştirildikten sonra, gravite zenginleştirmesi artıklarındaki stibnitler, flotasyonla yüzdürülerek ince taneli yüksek tenörlü antimonit konsantresi üretilmektedir.

Büyük boyutlu antimon madenciliği yapan bazı tesislerin zenginleştirme uygulamaları aşağıda verilmektedir. Bu tesisler genelde flotasyon tesisleridir. Ülkemizde

Amasya/Turhal'daki ve Balıkesir/İvrindi'deki arseniksiz antimonit cevherleri flotasyonla zenginleştirilerek değerlendirilmiştir. Bunların flotasyonunda Na_2SiO_3, $CuSO_4$, KEX ve çamyağı veya flotanol kullanılarak % 60-65 Sb-tenörlü % 80-90 Sb-kazanma verimleriyle antimonit konsantreleri üretilmiştir (33).

1.7.6.1. Hillogrove-New Sout Walles/Avustralya Antimon Zenginleştirme Tesisi

Avustralya'da Armidale kasabasının 30 km batısındaki Hillogrove Antimon zenginleştirme tesisinde % 4-4.5 Sb ve 9 g/t Au içeren cevher zenginleştirilir. 30-40 cm kalınlığındaki hidrotermal gangta stibnit (Sb_2S_3), arsenopirit, pirit, nabit altın, kuars, az miktarda şelit, klorit, kalsit bulunur. 1750 t/ay kapasiteli tesiste, gravite zenginleştirmesi, flotasyon ve liç işlemleri uygulanır (Şekil 4). 3 mm'nin altına öğütülen cevher sınıflandırılarak –3 +0.100 mm tane sınıfı reichert konları, spiral konsantratörlerde işlenerek cevherden 2000 g/t altın tenörlü gravite konsantresi üretilir. Gravite zenginleştirmesi artıkları değirmen-siklon devresinde öğütülür. % 60'ı –0.074 mm olan siklon üst çıkışı antimonit flotasyonuna beslenir. Antimonit flotasyonun da canlandırıcı olarak $Pb(NO_3)_2$, toplayıcı olarak Na-etil ksantat ve köpürtücü olarak MBIK kullanılır. Antimonit flotasyonunda, üretilen konsantreye karışan bir miktar klorit mineralinin; liç işleminde altın iyonlarını adsorpladığı saptandığından, antimonit flotasyonunda kloriti bastırmak için Aero Depresant 633 kullanılır. Flotasyonla yüzdürülen antimon konsantresindeki ince taneli nabit altınlar ve bir kısım arsenopirit iki aşamalı sallantılı masa temizlemesiyle kazanılarak gravite konsantresine karıştırılır (Şekil 4). İki aşamalı antimonit zenginleştirmesinin antimon kazanma verimi % 95'tir. % 68 Sb-tenörlü bu konsantre 30-40 g/t altın içerdiğinden liç ünitesinde thiourea liçi-karbon yöntemiyle altın liç edilir (Şekil 4).

Cevherdeki altın içeriğinin % 30'u antimonit konsantresinin liçinde kazanılır. Altın adsorplanmış karbon 6-8 kg/t altın içerir. Thiourea liçinde H_2SO_4 ile pH 1,4'e ayarlanır. Thiourea tüketimini minimalize etmek için $FeCl_3$, kloriti etkisiz hale getirmek için az miktarda fuel oil ilave edilir. Antimonit konsantresinin liçinde % 1'lik thioure konsantrasyonu ile çalışılır. 15 dakika süren liç işleminde 2 kg/t kons. thiourea tüketilir. Karbonla altını alınmış thiourea çözeltisi hidrojen peroksit ile rejenere edilir.

Antimonit flotasyonu artığı arsenopirit kazanımı için flote edilir. Flotasyonla üretilen arsenopirit konsantresi % 15-20 As, % 5 Sb, % 15-20 Au-tenörlüdür. Antimonit flotasyonu artığındaki altının % 70'i bu konsantreye alınabilmektedir. Bu konsantre Fransa'da metalurjik yöntemlerle değerlendirilir. Arsenopirit flotasyonu artığı, artık kontrol ünitesindeki klasifikatör-siklon-spiral konsantratör sallantılı masalarda işlenip fakir bir konsantre daha kazanıldıktan sonra atılır. Tesisin genel altın kazanma verimi % 85'tir.

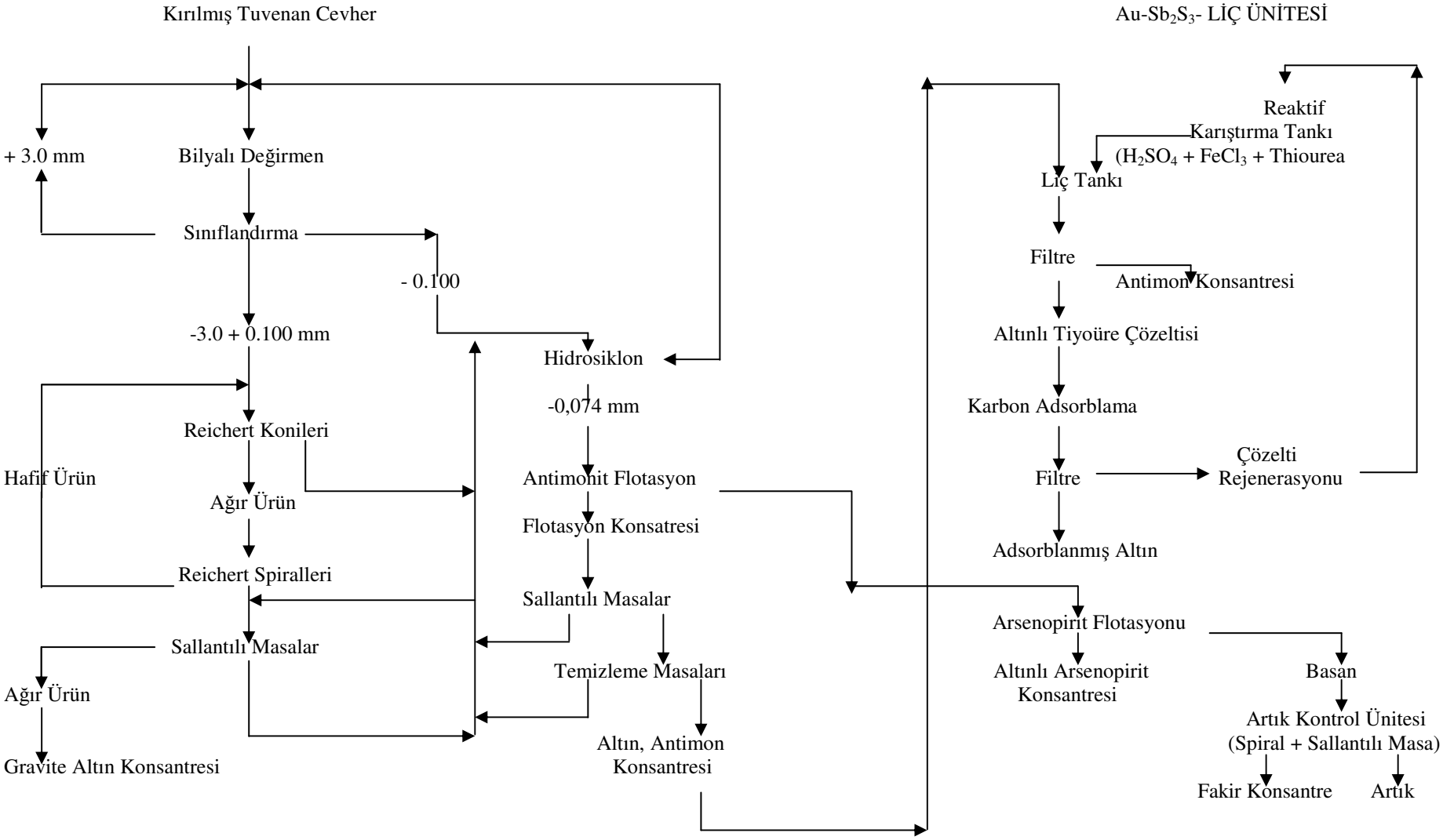
1.7.6.2. İdaho/A.B.D. Antimon-Altınlı Pirit Zenginleştirme Tesisi

% 1,3 antimon tenörlü, antimonit ve altınlı pirit, arsenopirit içeren cevher kollektif serbestlik iriliğine kadar öğütülür. Soda (Na_2CO_3) ile pH'ı 9,8'e ayarlanan pülp $CuSO_4$, kurşun asetat, ksantat, çamyağı reaktif B23 ilave edilerek kondüsyonlanır. 4 kademeli kollektif flotasyon devresinde antimonit ve piritli altın yüzdürülüp kaba artık atılır. Kaba kollektif konsantre ince öğütme ünitesinde selektif serbestlik iriliğine öğütülür. İnce kollektif kaba konsantre kollektif flotasyon şartlarında kondüsyonlanır ve temizleme flotasyonu ile temizlenir (Şekil 5).

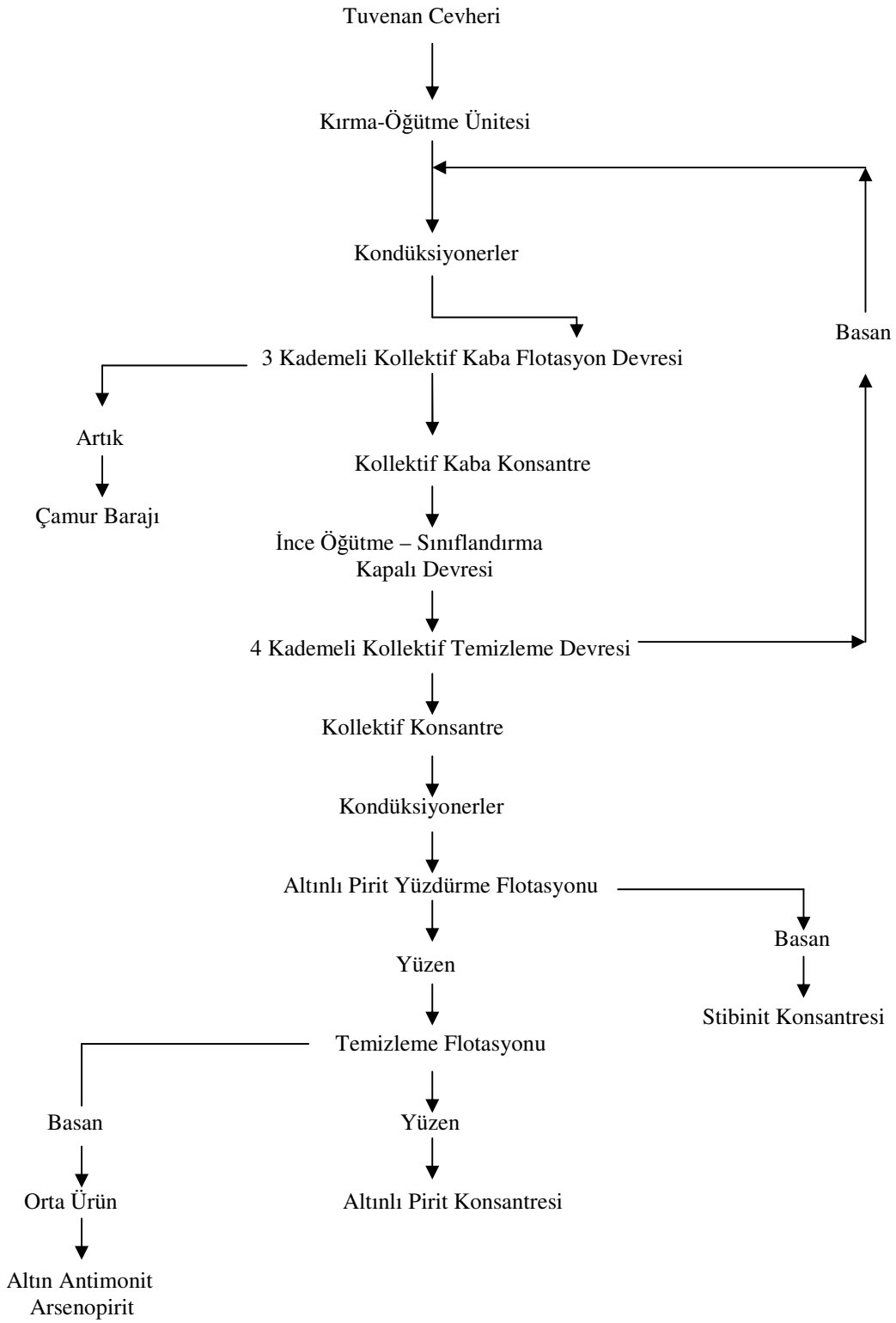
Temizlenmiş antimonit-altınlı pirit konsantresinin pH'sı Na_2CO_3 ile 11,5'e ayarlanıp, Na_2S ilave edilerek Sb_2S_3 hidrofil hale getirilir. Antimoniti bastırmak için kondüsyonere ayrıca basınçlı hava basılır. $CuSO_4$ ile canlandırılan pirit, arsenopirit ksantat ilavesi ile yüzdürülür (Şekil 5). Arsenopirit–pirit kaba konsantresi temizlenerek; temiz antimonit, altınlı antimonit, altınlı pirit-arsenopirit konsantreleri üretilir. Antimonit konsantresi % 51 Sb-tenörlüdür.

1.7.6.3. Etibank-Halıköy/Ödemiş/Türkiye Antimon Zenginleştirme Tesisi

% 4-8 Sb, % 0,6-0,9 As-tenörlü Ödemiş/Emirli cevheri antimonit, pirit, arsenopirit, kuars, şist, mika ve kil içermektedir. Bazı zonlarda cüzi miktarda altına rastlanmıştır. Sülfürlü cevher bazen tavuklanarak parça cevher üretildikten sonra, genelde tavuklama yapılmadan Ödemiş-Halıköy'deki flotasyon tesisine beslenmektedir (33).



Şekil 4: Hillgrove-New Wales/Avustralya antimon zenginleştirme tesisi akım şeması (33).



Şekil 5: İdaho/ABD antimon-altınlı pirit zenginleştirme tesisi akım şeması (33).

1.8. ARSENİK

1.8.1. Arsenik Cevherleri ve Zenginleştirme Yöntemleri

Yoğunluğu 5,72 g/cm^3, atom ağırlığı 74,91 olan arseniğin metalik cevher madenciliğine fazla önemi yoktur. Civa, antimon cevherleri gibi oluşması, altın-gümüş madenciliğindeki altınlı arsenopirit üretimi nedeniyle; birlikteliği sağlamak ve arsenik madenciliğinin kayda değer bir önemi olmadığını vurgulamak için arsenik zenginleştirilmesinden kısaca bahsedilecektir.

Arsenik az miktarda çeşitli alaşımların yapımında, kırmızı-sarı pigmentler olarak boya ve seramik sanayiinde, ayrıca bilhassa haşere öldürücü olarak, ziraatte kullanılır. Gerek üretimde çevreyi kirletmesi ve gerekse kullanıldıktan sonra ortaya çıkan çevre kirlenmesi nedeniyle arsenik ürünlerinin kullanımından çekinilmektedir.

Arsenik genelde metal madenciliğinde istenmeyen bir elementtir. Hatta denilebilir ki metal madenciliğinin öncüsüdür. Diğer yönden arsenik tarihimizin inert metalleri altın ve gümüşle yakın arkadaş gibi sıkıca beraber bulunan bir metaldir. Bu nedenle altın-gümüş cevherleri değerlendirilmesinde yan ürün olarak ortaya çıkar. Üreten kuruluş bu yan ürünü pazarlayabilirse değerlendirilir. Değerlendirmenin olanaksız olduğu durumlarda, yan ürün olarak ortaya çıkan arsenikli malzemelerin doğal şartlarda çözünmeyecek, çevreye zarar vermeyecek şekilde, ocaklarda veya diğer yerlerde stoklanması gerekir.

1.8.2. Arsenik Mineralleri

Metalik cevher madenciliğinde en sık karşılaşılan arsenik minerali arsenopirittir (FeAsS). Daha az bulunan mineraller olarak enargiti (Cu_3AsS_4), tennantite [$(CuFe)_{12}$ As_4S_{13}], colusiti ($Cu_3SnFe,V,As)S_4$, proustiti (Ag_3AsS_3) sayabiliriz.

1.8.3. Arsenik Cevherleri

Arsenik cevherleri, sülfürlü arsenik cevherleri ve sülfürlü-oksitli arsenik cevherleri olarak görülür. Arsenik cevherleşmesinde, pirit ve bazen demir oksit, antimon, civa minerallerine rastlanır. Arsenik cevherlerinin en büyük özelliği içerisinde az veya çok

altının bulunmasıdır. Arsenik cevherleşmeleri civa ve antimon cevherleşmelerine benzer daha ziyade hidrotermal ganglarda ve kontakt zonlarında bulunurlar. Diğer metalik sülfür mineralleri ile beraber oluşmuş arsenik minerallerine de rastlanır (örneğin demir, bakır, antimon, nikel mineralleri).

1.8.4. Arsenik Konsantrelerinde Aranan Özellikler

Hiçbir maden yatağı arsenik cevheri olarak işletilemez. Zira altın üretiminde ve EI Indio bakır madenciliğinde olduğu gibi ortaya çıkan yan ürün, As_2O_3 konsantresi olarak satılabilir. Alıcı bulabilecek arsenik oksit konsantrelerinin % 95-99'dan fazla As_2O_3 içermesi istenir.

1.8.5. Arsenik Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri

Yukarıda da vurgulandığı üzere arsenikli cevherler yalnızca arsenik oksit üretimi için değerlendirilemezler. Ekonomik oranda altın içeren arsenopirit cevherleri ve nadiren El İndio'daki gibi arsenikli-altınlı-gümüşlü bakır cevherleri değerlendirilirler. El İndio bakır konsantresinin kavrularak yan üründe As_2O_3 eldesi detaylı olarak uygulamalarda açıklanmıştır.

30-50 g/t Au içeren arsenopirit cevherlerinin iri tanede serbestleşen masif kısımları ve bu masif kısımların oksidasyon ürünleri tavuklama, gravite yöntemleriyle zenginleştirilerek 150-250 g/t'dan fazla altın içeren iri taneli, parça arsenopirit konsantreleri elde edilir. İnce tanede serbestleşen 30-50 g/t'dan fazla altın içeren arsenopirit cevherleri flotasyonla zenginleştirilerek 150-300 g/t altın içeren arsenopirit konsantreleri haline dönüştürülürler.

Altınlı arsenopirit konsantreleri piro metalurjik yöntemle veya NaCN-liçi yöntemi ile zenginleştirilecekse her iki işlemde de arsenik zararlı olduğu için; konsantre kavrularak arsenik As_2O_3, şeklinde uçurulur. Akışkan yataklı fırınlarda ve çok katlı fırınlarda 450-600 ^{0}C arasında kavrulan konsantrelerden gaz olarak çıkan As_2O_3, soğutucu ve filtreler yardımıyla tutulur. As_2O_3 yan ürününü satma olanağı varsa % 95-99'dan fazla As_2O_3 içermesi sağlanacak şekilde proses dizayn edilir. Aksi halde açığa çıkan As_2O_3 ürünü çevreye zarar vermeyecek şekilde uygun stok sahalarında imha edilir.

1.8.6. Yan Ürün Olarak Arsenik tri Oksit Üretimi Uygulamaları

Genelde altınlı arsenopirit ve pirit konsantrelerinden altın üretiminde ve nadiren diğer metal sülfür konsantrelerinin saflaştırılmalarında arsenik tri oksit yan ürün olarak kazanılmaktadır. Güney Afrika'daki New Consort Tesislerinde, altınlı arsenopirit konsantrelerinin değerlendirilmesinde ve Şili'deki El İndio Tesisinde altınlı-gümüşlü bakır konsantresinin arsenikten arındırılmasında yan ürün olarak arsenik tri oksit üretilir. Akışkan yatakta kavurma işlemlerinin uygulandığı bu iki tesis uygulamaları aşağıda örnek olarak verilmektedir.

1.8.6.1. New Consort/Güney Afrika Altınlı Arsenopirit Kavurma Tesisi

New Consort tesisinde; Güney Afrika Cumhuriyetinin Barberton bölgesindeki Agnes, Sheba, New Consort altın işletmelerinin gravite orta ürünleri ile flotasyon konsantreleri değerlendirilir. Bu bölgedeki cevherler serbest altın, arsenopiritlere, piritlere ve az miktarda pirotine bağlı altın içerirler. Cevherde değişken oranlarda altın mineralleri ile kenetlenmiş organik karbon bulunur. Agnes, Sheba, New Consort işletmelerinin üretimleri önce gravite zenginleştirilmesiyle konsantre orta ürün ve artığa ayrılır. Gravite artıklarındaki sülfürler, sülfür flotasyonu ile yüzdürülür. Flotasyon artıklarında oldukça elementel altın kaldığından siyanür liçi uygulanır.

Bu işletmelerde ortaya çıkan gravite konsantrelerinden pirometalurjik yöntemle altın üretilir. Gravite orta ürünleri ve flotasyon konsantreleri, önce akışkan yataklı fırınlarda kavrulduktan sonra siyanür liçi uygulanır. Siyanür liçi çözeltisinden CİP yöntemiyle altın elde edilir.

Şekil 6'da verilen akım şemasına göre yapılan kavurma işleminin amacı, siyanürlemede zararlı olan arsenik ile organik karbonu liç edilecek malzemeden uzaklaştırmak ve konsantredeki kükürtü sülfürik asit üretiminde değerlendirmektir. Kavurma işlemi, iki adet akışkan yataklı fırında yapılır.

Birinci kavurma fırınına 2 mm'den ince olarak hazırlanmış orta ürün ve flotasyon konsantresi beslenir. Birinci fırındaki kavurma sıcaklığı 600 ^{0}C'nin biraz altındadır. Arsenik penta oksitlerin (As_2O_5) ve ferro arsenatların ($FeAsO_4$) oluşmasını önlemek için

fırın ısısı otomatik kontrol edilir, gerekirse su ile soğutulur. Zira işlemde tutuşma sağlandıktan sonra fazla ek ısı gerekmez. İstenmediği halde oluşacak As_2O_5 ve $FeAsO_4$ liç işlemini olumsuz etkiler. İkinci akışkan yataklı kavurmada; birinci işlemde kavrulmayan (bilhassa organik karbonları) malzemeyi kavurmak için 700 ^{0}C kavurma sıcaklığı uygulanır. Kalsine ürün ve hidrosiklonlarda, duşlu kondenserlerde tutulan altınlı kavrulmuş ince ürünler çamur havuzlarında toplanıp siyanür liçi tesisine pompalanır (Şekil 6). 120 ^{0}C de katı tanelerden arındırılmış gazda gaz halinde As_2O_3 ve SO_2 bulunur. Bu gaz hava ile soğutularak arsenik oksitleri katılaştırılıp, toz halinde toz filtrelerinde tutularak, arsenik tri oksit konsantresi üretilir. Arseniksiz SO_2 gazı asit fabrikasına pompalanır (Şekil 6). 100 t/gün kapasiteli New Consort kavurma tesisinde % 97 As_2O_3-tenörlü arsenik tri oksit konsantresi üretilir.

1.8.6.2. El İndio/Şili Arsenikli Bakır Konsantresi Kavurma Ünitesi

Bu ünitede, Şili'deki El İndio bakır cevherleri zenginleştirme tesisinin bakır konsantresi aşırı arsenikten arındırılır. El İndio tesisinde flotasyonla üretilen bakır konsantresinde % 8,5 arsenik bulunur. Bakır konsantrelerinde istenmeyen yüksek oranda arseniği konsantreden uzaklaştırmak için, konsantre (Şekil 7) de akım şeması verilen kavurma ünitesinden geçirilir. Kavurma ünitesi çok katlı fırın, toz tutucu havalı siklonlar, soğutucular ve filtrelerden oluşur. Kavurma sıcaklığı 600 ^{0}C civarında tutularak katı arsenik penta oksit (As_2O_5) ve ferro arsenatların ($FeAsO_4$) oluşumu önlenir. Fırına beslenen gazda maksimal % 2 oksijen olmasına dikkat edilir. Zira bu kavurma işleminde yalnızca konsantredeki arsenik elementinin As_2O_3 olarak uçurulması amaçlanır. Gaz halinde As_2O_3 beraberindeki tozlar, siklonlar ve toz tutucularla tutulurken bu arada fırın çıkışı 125-115 ^{0}C'ye soğutulur. Daha sonra bez filtre girişinde hava ile biraz daha soğutulan gaz halindeki As_2O_3 sublime olarak, bez filtrelerde toplanır (Şekil 7).

Çok katlı kavurma fırınında; 600 ^{0}C civarında kontrolü az miktarda oksijenle, konsantredeki minerallerin reaksiyona girmesi sonucu aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar oluşur.

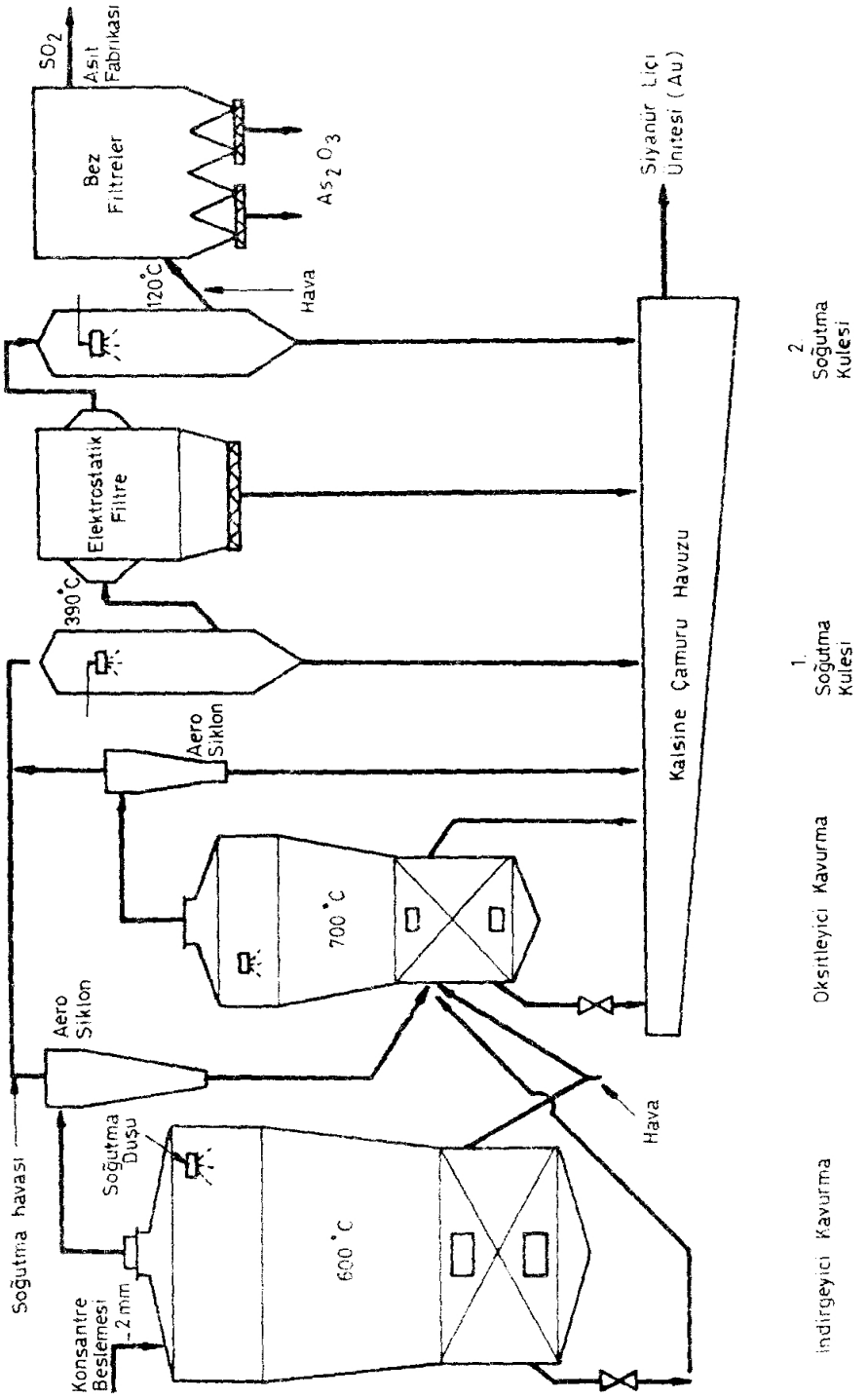
$$4\ Cu_3AsS_4 \longrightarrow 6\ Cu_2S + 2\ As_2S_3 + 2\ S_2$$

$$4\ Cu_3AsS_4 + 12\ FeS_2 \longrightarrow 12\ CuFeS_2 + 2\ As_2S_3 + 5\ S_2$$

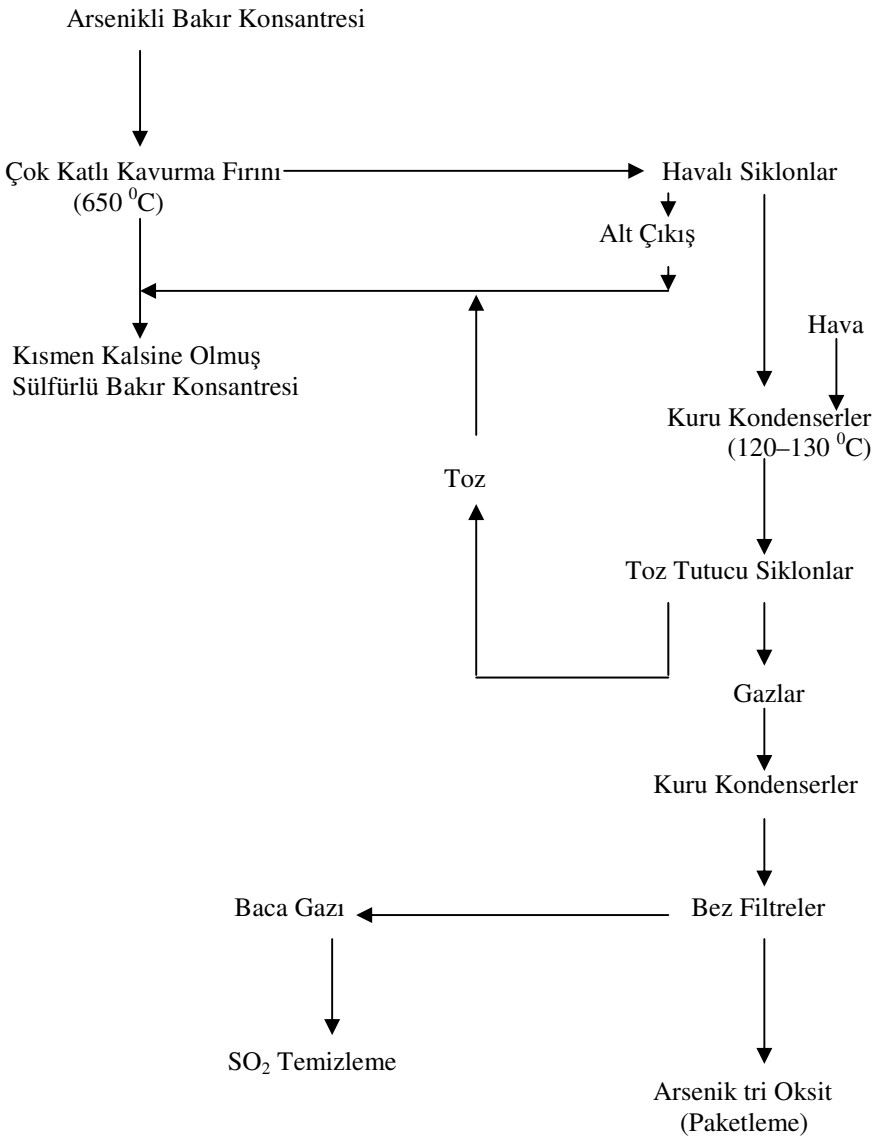
$$As_2S_3 + 9/2\ O_2 \longrightarrow As_2O_3 + 3\ SO_2$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

Bu işlemler sonunda % 8,5 arsenik içerikli bakır konsanteresi kısmen kalsine edilerek arsenik tenörü % 0,3 e indirilir. Paketlemeye gönderilen arsenik oksit konsantresi % 95 As_2O_3-tenörlüdür (35).



Şekil 6: New Consort/Güney Afrika Altınlı Arsenopirit Kavurma Ünitesi Akım Şeması (35).



Şekil 7: El İndio /Şili Arsenikli bakır konsantresi kısmi kavurma ünitesi akım şeması (35).

1.9. KÜKÜRT

Kükürt, antikçağda bilinen dokuz yalın cisimden biriydi. Kükürdün kimyasal bir element olduğunu 1777'de Lavoisier ortaya attı. 1810'a doğru Gay Lussac ile Thenard tarafından deneysel olarak doğrulandı. Kükürt, limon sarısında ametal, yalın katı cisimdir (simgesi S olan bir elementtir). Kükürt doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir (yerkürenin % 0,06'sını oluşturur). Özellikle en önemli kükürt yataklarının yer aldığı Sicilya, Louisiana ve Japonya'da eski volkanların yakınında, alçı taşı ya da kireç taşı katmanları arasında doğal halde bulunur. Çoğunlukla metallerle birleşmiş olarak görülür; demir, bakır, kurşun ve çinko sülfürler, bu metallerin en önemli cevherleridir, kalsiyum sülfatı yada başka deyişle alçıtaşını da saymak gerekir.

Kükürt tatsız kokusuz bir katıdır, ısı ve elektriği iyi iletmez. Sıcak suya bir parça kükürt atıldığında hafif çatırtılar çıkar, ısıtıldığında 113 ^{0}C'ye doğru eriyerek açık sarı bir sıvı verir, bu sıvı daha yüksek sıcaklıkta ağdalı bir kıvama erişerek esmerleşir. 220 ^{0}C'ye doğru kararır ve akışkanlığını yitirir. Daha sonra akışkanlığını yeniden kazanmasına karşın rengini korur ve 446,6 ^{0}C'de kaynar. Buharının yoğunluğu sıcaklığa göre değişir. Kükürt molekülündeki atom sayısının değiştiğini de gösterir. Suda çözünmemesine karşın benzende hafifçe çözünür ama en önemli çözücüsü karbon sülfürdür.

Kükürt kimyasal olarak oksijenle birçok benzerlik gösterir ve bileşiklerde oksijenin yerine geçer. Ama daha az elektronegatifdir. Metaller, oksijenle olduğu gibi kükürt buharında yanarak sülfürleri meydana getirir. Nitekim demir talaşı ve kükürt çiçeği hafifçe ısıtıldığında akkor hale gelerek yapay demir sülfürüne dönüşür. Kükürt oksijen ve halojenlere karşı elektropozitiftir. Kükürt kolay alev alır ve kısa mavi bir alevle yanarken kükürtlü bir duman verir. Çok zehirli olan bu gazlar boğucu ve aşındırıcıdır; fabrika bacalarından savrularak atmosferi kirletir ve çinko damları aşındırır

Doğada çeşitli bileşikler halinde bulunan kükürt haricen hafif laksatif olarak kullanılır. Dıştan sürüldüğü zaman (losyonlar, merhemler) asalakları öldürücü seboreyi giderici ve keratin eritici nitelikler gösterir. Pek çok maddelerin moleküllerinde bir ya da birden çok kükürt atomu bulunur. Kükürdün varlığı bu maddelere sülfamit örneğinde olduğu gibi bakteri öldürücü özellikler kazandırır (36).

1.9.1. Sülfürik asit ve Kibrit

Doğada çok yaygın olan kükürt, madenlerle karışık olarak sülfür (pirit, galen) veya sülfat halinde (jips), bazı doğal gazlarda ise kükürtlü hidrojen halinde bulunur. Taşkömüründen ve petrolden de kükürt çıkartılır. Doğal haliyle kükürt ancak volkanik bölgelerde bulunur; en önemli doğal yataklar Louisiana (A.B.D), Sicilya, Japonya ve Türkiye'dedir (Keçiborlu ve Sarayköy). Ham kükürtten kimya sanayinde çok kullanılan sülfürik asit elde edilir. Elementel kükürt, kibrit ve barut yapımında kullanılır; çeşitli ilaçların bileşimine de girer (37).

1.9.2. Kükürt üretimi

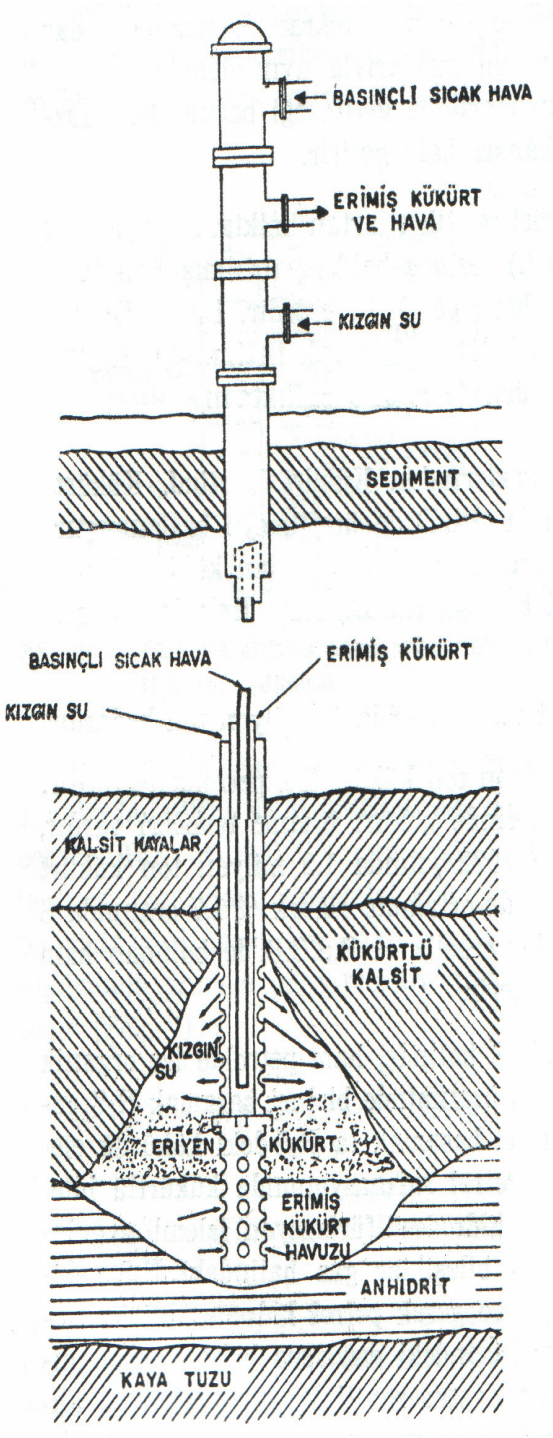
Elementel saf kükürt, en düşük kalitelisi % 15-20 S olmak üzere, kükürt cevherlerinden elde edilir.

Frasch Prosesi:

Dünyadaki elementel kükürdün büyük bir kısmı (gittikçe azalan miktarlarda olarak) Texas, Louisiana ve Meksika'daki kükürt yataklarından Frasch prosesi ile elde edilmektedir. A.B.D'deki yataklar, 600 metreye kadar olabilen derinliklerde ve ortalama 40 m kalınlığındadır. İlk olarak yapılan geleneksel madencilik girişimleri başarısızlıkla sonuçlanmış ve 1894'de Frasch prosesinin gelişmesiyle işletilmeye başlanmıştır. Frasch, kükürdü yeraltında veya denizin altında eritip sonra erimiş kükürdü yüzeye pompalama metodunu icad etmiştir. Yeraltında 150-750 m derinliklere kadar olan kükürt yataklarının dibine erişmek için kuyular açmak üzere normal petrol kuyuları donatımları kullanılır. İç içe geçmiş üç borudan (çapları 20 cm'den 3.75 cm'ye kadar değişen) ibaret olan Frasch tulumbası kuyudan aşağıya indirilir. Bu tulumbanın 20 cm çapındaki dış borusu, Şekil 8'de gösterildiği gibi, kükürtlü tabakanın içinden geçer ve anhidrit tabakasının üst kısmına kadar dayanır. 20 cm'lik dış borunun içinden 10 cm'lik bir boru, ikisi arasında halka şeklinde bir boşluk meydana getirerek, hemen hemen kükürtlü yatağın dibine kadar uzatılır ve iki boru arasındaki boşluğu kapatan bir halkaya kadar iner, 3.75 cm çapındaki bir hava borusu en içte olarak, yukarıda sözü edilen halkanın bir miktar daha yukarısındaki bir derinliğe kadar uzatılmıştır. 20 cm'lik boruda iki farklı bölümde delikler açılmıştır. Deliklerden bir kısmı, iki dış boru arasındaki boşluğu kapatan halkanın üst bölümünde, diğer delikler ise halkanın alt bölümlerinde bulunur. Üst kısımdaki delikler, sıcak su

buharının dış borudan çıkarak kükürdü eritmesine yarar. Erimiş olan kükürt ise alt bölümdeki deliklerden boru sistemine girer.

Çalışma şu şekilde yapılır: Dış ve orta boru arasındaki boşluktan yaklaşık 160-170 ^{0}C de kızgın su gönderilir. Bu, deliklerin içinden kuyunun tabanına yakın yerden poröz kükürt tabakasına yayılır ve sıcaklığı, kükürdün erime sıcaklığı olan 119 ^{0}C'nin üzerine çıkartarak kükürdü eritir ve erimiş kükürt sudan daha ağır olarak kuyunun taban kısmında bir havuz meydana getirir ve buradan alt bölümdeki deliklerden içeri girerek 10 cm ve 3.75 cm lik boruların arasındaki boşluktan yukarı yükselir ve kızgın suyun basıncı yardımıyla yaklaşık yarı yüksekliğe kadar çıkar. En içteki boru vasıtasıyla gönderilen 35-40 atm basıncındaki hava, erimiş kükürtle bir emülsiyon oluşturup 10 cm' lik orta borudan erimiş kükürdü de yükselterek tekrar yukarıya gelir. Erimiş kükürt, içerisindeki çözünmüş havadan kurtarılmak için, su buharı ile ısıtılan borulardan geçirilir ve yüzlerce, binlerce tonluk çok büyük depolama havuzlarına alınarak solidleşmesi sağlanır ve sonradan mekaniksel olarak kırılıp gönderilir. Basınçlı hava miktarı, kükürt erime oranına göre ayarlanır ve böylece havuzdaki kükürdün tükenmemesine dikkat edilir. Eğer havuzdaki kükürt tükenirse, yukarıya su gelmeye başlar ve böyle durumlarda hava verilmesi durdurulur ve kızgın su verilir. Bu işleme havuzun tekrar dolmasına kadar devam edilir. Pompalanan kızgın su miktarıyla aynı debide su geri çekilmelidir. Aksi takdirde, suyun meydana getireceği basınç daha fazla kızgın su verilmesini imkansız hale getirir. Frasch prosesiyle elde edilen kükürt, %99-99.9 saflıktadır (38).



Şekil 8: Frasch Prosesinin şematik gösterilişi (38).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Pirit, kontakt yataklarda bulunan ve doğada en çok dağılmış bir demir filizi olmakla birlikte, bakır cevherinin flotasyonundan elde edilen ve flotasyon sonrası geriye kalan atık bir kütle olup bünyesinde belli oranda bakır ve kobalt bulunmaktadır (5).

Selenyum sık sık metal sülfür mineralleri içinde bulunur. Benzer kristal kimyası izomorfoz olarak çatısındaki sülfürün yerini almasını sağlar. Selenyumun aksine tellür, sülfürün yerini kolaylıkla almaz, fakat sülfürlü mineral topluluğu içinde dikkate değer mineraller veya mikrosegragasyonlar olarak bulunur. Selenyum ve tellürün dünya rezervlerinin hesabı birlikte bulundukları bakır rezervlerine bağlı olarak yapılmaktadır (12)

Y. Topkaya ve O. Çokgör; Küre yöresinde üretilen Aşıköy pirit konsantresinden sülfatlayıcı kavurma ve liç çözeltisinden bakır ve kobaltın Solvent ekstraksiyonu (SX) ile kazanılma ve ayırma işlemlerini yapmışlardır. Yaptıkları çalışma ile en iyi yolun öncelikle bakırın % 7,5'lik LİX 84 organik reaktifiyle pH 1,7 civarında alınması, daha sonra pH 3,5 civarında % 2'lik DEHPA reaktifiyle çözeltinin Fe, Zn ve Al gibi safsızlıklardan arındırılması ve son olarak kobaltın yüksek pH'da (5,5-6,0) % 2,5'lik DEHPA kullanılarak zenginleştirilmesi olduğunu tespit etmişlerdir. Böylece elektrolitik kobalt ve bakır üretimine uygun çözeltiler elde edebilmişlerdir (39).

% 6,0 Cu, % 0,41 Co ve % 51,1 Fe içeren Etibank Ergani Bakır Tesisi konverter cürufundan seyreltik asitte çözünebilen metal sülfatları elde edebilmek için, cürufun H_2SO_4'te pişirilerek kobalt ve bakırın sülfatlaşması araştırılmıştır. H_2SO_4 miktarının optimum koşulları olarak 200 ^{0}C sıcaklık, 80 dakika kavurma süresi ve stokiyometrik asit miktarının 1,5 katında elde edilen kazanımlar bakır ve kobalt için sırasıyla % 83,3 ve % 79,5 olarak bulunmuştur. Demirin ise % 98,5'i çözeltiye geçmektedir. Daha sonra, asitte kavrulmuş ve termik olarak parçalanan cürufun H_2SO_4 içerisindeki liç özellikleri (sıcaklık, zaman, asit konsantrasyonunun bakır ve kobalt liçi üzerindeki etkileri) incelenmiş ve optimum koşullar altında bakırın % 98,0'i kobaltın ise % 82,0'si konverter cüruftan çözeltiye alınmıştır (40).

M. M. Antoni Jevik ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmalar ile; H_2SO_4 ve H_2O_2 ortamında piritin liçing kinetiğini araştırmışlar, H_2SO_4 konsantrasyonu ve karıştırma

hızının arttırılmasıyla liçing oranının azaldığını tespit etmişlerdir ve buna uygun bir reaksiyon mekanizması geliştirmişlerdir (41).

F.Tümen ve N.T.Bailey; dört farklı cüruf ve pirit numunesinden Cu, Co, Ni, Zn ve Fe metallerini çözelti ortamına almak için kavurma.yapmışlar. Liç işlemi ile Cu'ın yüksek ve Fe'in ise düşük verimle çözelti ortamına alınabildiğini tespit etmişlerdir. Kavurmanın optimum koşulları; cürufun 550 ^{0}C'de 60 dk. ön kavrulması ve cüruf - pirit karışımının (pirit/cüruf oranı: 0,25) 550 ^{0}C'de 60 dakika kavrulması olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda Cu % 95 oranında Co, Ni, Zn düşük miktarda çözelti ortamına alınabilmiştir (42).

P.K. Acherman ve çalışma arkadaşları; kalkopirit, kalkosit, kovellit, bornit ve piritin flotasyonu için farklı ksantojenat kollektörlerini kullanarak, pH 5-10,5'te araştırma yapmışlardır ve belirledikleri optimum koşullarda özellikle piritin flotasyon veriminin arttırıldığı tespit edilmiştir (43).

H. Mordoğan, Küre-Bakibaba piritli bakır cevherindeki kobaltın dağılımını incelemiş, flotasyon yöntemiyle cevher zenginleştirilip kalkopirit ve pirit konsantreleri elde edilerek kobaltın kazanılma olanakları araştırılmıştır. Cevher % 11,27 kalkopirit ve % 67,37 pirit, % 3,90 Cu, % 0,182 Co, % 40,05 S ve % 38,75 Fe içermektedir. Yapılan flotasyon deneyleri sonunda, kobaltın % 75'inin pirit konsantresinde, % 18-20'sinin kalkopirit konsantresinde toplandığı görülmüş ve pirit konsantresindeki kobalt tenörü % 0,22 Co, bakır konsantresinde % 0,14 Co değerinde olduğu tespit edilmiştir (44).

V. Çakın, % 3,7 kalkopirit, % 10,6 pirit, % 1,27 Cu, % 6,12 Fe ve % 78,95 SiO_2 tenöründeki Murgul-Çakmakkaya bakır cevheri üzerinde flotasyon deneyleri yaparak, elde ettiği verileri iki farklı yöntem kullanarak kapalı devre flotasyon deney sonuçlarını değerlendirmiştir. Bu flotasyon çalışmalarında kollektif aşama sonunda elde edilen konsantrenin tenörü % 9,36 Cu (kollektif aşama randımanı % 91,83) olarak tespit edilmiştir (45).

Ü. Akdemir, Kutlular (Sürmene) piritik bakır cevherinin flotasyon parametrelerinin optimizasyonu üzerine yaptığı çalışmada; % 2,49 Cu ve % 32,5 S içeren numune üzerinde tane boyutu, pH, kollektör çeşidi ve miktarı, flotasyon süresi, köpürtücü türü ve NaCN ilavesinin konsantre tenör ve verim üzerine etki eden parametreleri incelemiştir. 81 mikron

tanecik boyutu, Hostafloat LSB (Sodium di-secondarybutyl dithriophosphate) kollektörü, pH 11.5, MBIK köpürtücü 75 g/ton, LSB kollektör miktarı ile 10 dakika flotasyon süresi optimum koşul olarak belirlenmiştir. Elde edilen kaba konsantrenin iki kez temizlenmesi ile % 19,14'lük bir Cu konsantresi % 69,11'lik bir verimle elde edilmiştir (46).

A. Özer, Etibank Ergani Bakır İşletmelerinin pirit konsantresinin kimyasal analizini yaparak, içerdiği kobaltın kazanılmasını incelemiştir. % 42,9 Fe, % 0,230 Co (2300 mg/kg) % 0,048 Cu (480 mg/kg), % 0,044 Ni (440 mg/kg) ve % 43,60 S içeren pirit numunesi, optimum koşul olarak belirlenen (120 dk kavurma süresi ve oda sıcaklığında 30 dk liç işlemi) 500 ^{0}C'de yapılan kavurma sonucu Co, Cu, Ni ve Fe'in % 75,4, % 67,3, % 12,2 ve % 3,4'ünün çözeltiye alındığı tespit edilmiştir (47).

İ. Cöcen; % 1,83 Cu, % 12,57 S ve % 0,10 Co içeren Ergani-Maden bakırlı pirit cevherinin flotasyonu ile izabe sonucu meydana gelen 3 farklı konverter cürufun flotasyon yoluyla değerlendirilmesi için gerekli koşulları araştırmış ve belirlenen optimum koşullar altında % 86 oranında bakır flotasyon verimini sağlamıştır (48).

E. Caner Orhan; pirit (FeS_2) flotasyonu için en uygun yolun selektif flotasyon yöntemi olduğunu ve bu yöntemde pH'ın H_2SO_4 ile ayarlanarak 5-6 olması gerektiğini belirtmiştir. Tanecik boyutunun 180 mikrona getirilerek flotasyon yapıldığında bakır kazanımının % 90'ların üzerine çıktığını tespit etmiştir (49).

S.K. Kawatra ve T.C. Eisele; kömür flotasyonundan piritin kazanılması amacıyla çeşitli yöntemler araştırmışlardır. Hidrofobik karakterli oldukları için pirit partiküllerinin yüzdükleri zaten bilinmektedir. Mineral piritle yapılan flotasyon çalışmalarında optimum koşul pH 2,0'de % 99 olarak tespit edilmiş ve mekanizma açıklanmıştır (50).

M. R. Aboutalebi, M. Isac ve R.I.L. Guthrie; çelik eriyiklerine mangan ilavesinin yaygın olduğunu, özel durumlarda elektrolitik derecede metal kullanıldığını ve Çin'in mangan kaynaklarının belli örneklerinde hemen hemen 1000 ppm'e varan düzeyde selenyum kirliliğinin mevcut olduğunu belirlemişlerdir. Selenyumun toksik özelliğinden dolayı çelik eriyiklere selenyum bulaşmış mangan eklenmesi sırasında selenyumun davranışlarını değerlendirmek için bir çalışma yapmışlardır. Selenyum kazanımını araştırmak için; Mangan, alüminyum ve selenyum tozlarının yoğun karışımlarından imal

edilen (ağırlıkça % 0,05'den % 25'e varan oranda Se içeren) briketlerin 1600 ^{0}C'deki çelik eriyiklerinde tutulması sağlanmıştır. Çelik oluşum sıcaklığında selenyumun yüksek buhar basıncı yüzünden, eriyiğe ilave edilen Selenyumun kayda değer miktarı atmosfere salıverilmiştir. Bu buhar Selenyum dioksit oluşturmak üzere hava oksijeniyle etkileştirilmiştir. Çelik numunelerinin SEM analizleri çelikte bulunan selenyumun temel olarak mangan selenür (MnSe) şeklinde olduğunu göstermiştir. Bu çelik eriyiklerinde oluşma ihtimali en yüksek olan selenyum bileşiklerinin termodinamik bir değerlendirmesi, deneysel sonuçlara uygun olarak MnSe'nin en kararlı bileşik olduğunu göstermişlerdir (51)

L.G. Twidwell, J. Mc Closkey, P. Miranda ve M. Gale yaptıkları çalışmalar ile; maden sularından selenyumun uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Bazı teknolojiler selenyumu düşük µg/L aralığına, örneğin 10 µg/L'den daha düşük bir miktara kadar uzaklaştırmak için maden sularına uygulama yönünden umut vaat ettiğini ve selenyumu etkili bir şekilde uzaklaştırmadaki başarının işlenecek atık suyun bölgenin özel niteliklerine bağlı olacağını ifade etmişlerdir. Şu anda uygulanmakta olan ve umut vaat eden teknolojilerin sırasıyla; Ferrihidrit adsorpsiyonu, emülsiyon sıvı zarları, nanofiltrasyon, iyon değişimi, indirgeyici dönüşüm ve biyolojik indirgenme olduğunu vurgulamışlardır (52).

A.W. Breed, S.T.L. Harrison ve G.S. Hansford; Fe(III) kullanılarak piritin liç edilmesi üzerindeki çalışmaların literatürde çok bulunmasına rağmen, Fe(III) kullanılarak arsenopiritin kimyasal liç edilmesi ile ilgili çok az çalışma mevcut olduğunu belirtmişlerdir. Demir liçi deneylerinde; her biri 48 saat süren yığın liçi kapalı, çalkalanan kaplar içerisinde yapılmıştır. 0'dan 0,54 M'a kadar değişik miktarlardaki Fe(III) 10 g/L konsantre içeren bir çamura ilave edilmiştir. Redox potansiyeli sürekli olarak izlenmiştir. Örnekler belli aralıklarla alınmıştır ve toplam Fe ve As konsantrasyonları belirlenmiştir. Sonuçlar Fe(III)'ün yokluğunda liçin meydana gelmediğini göstermiştir. Bununla birlikte Fe(III)'ün eklendiği reaktörlerde önemli oranda arsenik liçi sağlanmıştır. Buna ilaveten sonuçlar kimyasal liç hızının mutlak Fe(III) konsantrasyonunun değil, redoks potansiyelinin bir fonksiyonu olabileceğini göstermiştir. Arsenopiritin demir liçi için belirlenen stokiyometri, önceki araştırmacılar tarafından önerilen stokiyometri ile uyumludur.

$$FeAsS + 5\ Fe^{+3} \longrightarrow S^{0} + As^{+3} + 6\ Fe^{+2}$$

Ayrıca elde edilen sonuçların arsenopiritin liçi, As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesi, pirit liçi ve demir arsenatın çöktürülmesinin var olan Fe (III) için yarıştığı hipoteziyle uyum içinde olduğunu belirlemişlerdir (53).

F. Arslan, C. Arslan ve M.S. Çelik; Türkiye'deki bazı bor cevherlerinin yüksek bor içermelerine rağmen, önemli miktarda arsenik içerdiğini, bor minerallerinde arsenik bulunmasının piyasada olumsuz karşılık gördüğünü ve bu nedenle uzaklaşmasının gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmanın amacının kolemanitin bozunma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ayrışmaya uğradığından, uzaklaşan arseniğin miktarını belirlemek olduğunu ifade etmişlerdir. Sıcaklığın etkisi, tutulma zamanının ve parçacık boyutunun etkisi araştırılmış ve arseniğin uzaklaşma derecesi ve kolemanit konsantresinin kalitesi belirlenmiştir. Sonuçlar, arseniğin % 95-98 oranında uzaklaştığını ve kolemanit konsantresinde yalnızca % 0,02 kadar As kaldığını ortaya çıkarmıştır (54).

Elektrolitik bakır rafinerisinin çamurları ilk olarak çamur içinde bulunan bakır ve tellürün çoğu çözünene kadar 50 psi'lik kısmi oksijen basıncı ve yüksek sıcaklık altında seyreltik sülfürik asitle liç edilmiş ve liç sıvısını liç çamurundan ayırmak amacıyla bu şekilde üretilen liç çamurunun sıvı-katı şeklinde ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra tellürü, Bakır telllürite dönüştürmek için liç sıvısı metalik bakır ile muamele edilmiş ve bakır tellürit, bakır sülfatın üretimi için kullanılan çözeltiden ayrılmıştır. Liç çamurlarını başlıca selenyum, kurşun, gümüş, altın ve diğer safsızlıklar oluşturmaktadır. Liç çamurları kurutulmuş, bir karıştırıcı ile karıştırılmış, peletleştirilmiş ve sonra selenyumu, selenyum dioksit olarak uzaklaştırılmak için peletler kavrulmuştur. Son olarak, kavrulmuş peletler kalan safsızlıkları uzaklaştırmak için temelde altın ve gümüşten oluşan metalleri geriye bırakarak eritilmiştir (55).

R. Ziyadanoğulları ve Ö. Yavuz yaptıkları çalışmalar ile; anot çamurundan elementel selenyum ve tellür kazanılmasını amaçlamışlardır. Bunun için anot çamurunun 280 ^{0}C, 300 ^{0}C ve 350 ^{0}C sıcaklıklarda altı atmosfer azot basıncı altında H_2SO_4'li ortamda reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bu koşullardaki H_2SO_4/Anot çamuru oranları değiştirilmiştir. Ham anot çamuru ile ham çamur içinde bulunan selenyuma eşdeğer miktarda kavrulmuş anot çamuru ve eşdeğer miktarının beş katı H_2SO_4 karışımının otoklavda altı atmosfer azot basıncı altında 350 ^{0}C'de bir saat tutulmasıyla selenyumun % 80, tellürün ise % 97 kadarının elementel hale dönüştürüldüğü saptanmıştır. İşlem

sonunda oluşan elementel selenyumu Na_2SO_3, tellürü ise Na_2S çözeltisi ile özütleyerek kazanmışlardır (56).

D.K. Mandal ve arkadaşları; hidroklorik asit içindeki selenyum ve ksilen içindeki tri-izo-oktilaminin (TIOA) klorür tuzlarının denge dağılımını çalışmışlardır. Ekstraksiyon maddelerinin stokiyometrisini belirlemek için deneysel verileri grafiksel ve sayısal olarak incelemişlerdir. Ekstraksiyon reaksiyonunun endotermik (ΔH= +17,060 kj/mol) olduğunu bulmuşlardır. Selenyum ekstraksiyonu üzerine; ekstraktant konsantrasyonu, denge süresi, çözücüler, farklı iyon ve sıyırma maddelerinin etkisini çalışmışlardır. Denge sabiti ve termodinamik parametreler Entalpi (ΔH), Entropi (ΔS) ve serbest enerji (ΔG) hesaplanmıştır (57).

R. Ziyadanoğulları ve Ö. Yavuz yaptıkları çalışmalar ile; Ag_2Se, Cu_2Se, NiSe, CoSe, PbSe gibi ağır metal selenürlerinden elementel selenyum elde etmek için bir metot geliştirmişlerdir. Bunu yapmak için, ilk önce selenür bileşiklerini hazırlamışlar, daha sonra üç reaksiyon tipi denemişlerdir. (i) Selenür bileşiklerini 300 ^{0}C sıcaklıkta bir otoklavda sekiz atmosfer oksijen basıncı altında sülfürik asit içinde bir saat kadar tutmuşlardır. (ii) Benzer reaksiyonları, reaksiyon karışımına selenyum dioksit ilave ederek de yapmışlardır. (iii) Selenür bileşiklerini 3. kez 300 ^{0}C sıcaklıkta sekiz atmosfer azot basıncı altında bir saat kadar tutmuşlardır. Özellikle Cu_2Se, NiSe, CoSe ve ZnSe'den kantitatif ölçüde elementel selenyum elde etmişlerdir (58).

M. A. Anuse ve arkadaşları; hidroklorik asit ortamından Sb(III)'ün ayrılmasında ekstraksiyon için ksilen içindeki N-*n*-oktil-anilini kullanmışlardır. Sb(III)'ü ksilen içindeki 10 mL % 4'lük N-*n*-oktil-anilin ile kantitatif olarak ekstrakte etmişlerdir. Sb(III) 0,5 M NH_3 ile organik fazdan sıyrılmış ve iyodür metoduyla fotometrik olarak belirlenmiştir. Ayrıca, metal iyonu, asit konsantrasyonu ve çeşitli yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Bu metodla, Te(IV), Se(IV), Pb(II), Bi(III), Sn(IV), Ge(IV), Co(II), Au(III), Fe(III) ve Zn(II)'den Sb(III)'ün ikili ve üçlü olarak ayrılmasını sağlamışlardır. Metot, ayrıca sentetik karışımların, alaşımların ve yarı iletken ince filmlerin analizine uygulanabilmiştir. Metodun bunun yanında hızlı, doğru ve kesin olduğunu belirtmişlerdir (59).

S. Wang, B. Wesstrom ve J. Fernandez yaptıkları çalışmalar ile; bakır rafinerisinde elde edilen anot çamurlarının basınç etkisiyle yapılan yükseltgenme liçinde, bakırın

uzaklaştırılması esnasında tellürün % 65'den fazlasını ekstrakte etmişlerdir. Selenyumun da yaklaşık % 10-15'i aynı liç koşullarında eşzamanlı olarak çözülmüştür. Liç için yapılan bu işlemde, bir bakır dönüşüm yatağı vasıtasıyla liç çözeltisi devamlı olarak sirkülasyon yapılmıştır. Tellür ve selenyum, bakırtellürür ve bakırselenür olarak liç çözeltisinde çöktürülmüş ve süzülerek çözeltiden ayrılmıştır. Reaksiyon verimini arttırmak ve bakır ilavesini minimuma indirmek, alıkoyma zamanını azaltmak ve enerji tüketimini düşürmek gibi işlem maliyetlerini azaltmak için bir kimyasal indirgeyici madde kullanılmış ve güçlendirme işlemi laboratuarda test edilmiştir. Bu çalışmada test sonuçları sunulmuş ve işlem kimyası anlatılmıştır (60).

M.Mihalyevic, L. Sisr, V. Ettler, O. Sebek ve J. Prusa; Mokrsko-West depozitelerinin Au ihtiva eden sülfür cevherlerinden arseniğin uzaklaşma hızının tayin edilmesi ile ilgili çalışmışlardır. Bu depozit Prag için bir içme suyu kaynağı olan Vltava Nehrine çok benzediğinden cevherdeki yüksek As içeriği ve olası As mobilizasyonu da hesaba katılmıştır. Öğütülmüş ve homojenleştirilmiş cevher numunesi sabit kimyasal ve minerolojik bileşim gösteren tane boyutlu dört parçaya ayrılarak kolon ve yığın liç deneylerine maruz bırakılmıştır. Liçi kontrol eden en önemli reaksiyonlar arasında şunlar vardır.

i) Sülfürlerin yükseltgenmesi, ii) Karbonat dengesi iii) Hidratlı demir oksitlerin çöktürülmesi

Hidratlı demir oksitlerin mobilize arseniğin sorbentleri olduğu bulunmuştur. Liçteki As'nin en yüksek konsantrasyonu 64-100 µm fraksiyondan elde edilmiştir. Çalkalanan yığın deneyinin sülfat derişimlerine dayalı olarak hesaplanan yükseltgenme hızı statik kolon deneyinin hızından 89.6×10^{-10}-7.4×10^{-9} mol SO_4^{-2} $h^{-1}g^{-1}$) daha yüksektir. (3.8×10^{-9}-4.4×10^{-8}) Yığın deneylerini yükseltgenme hızının yüksek olması yükseltgenme ürünlerinin temel olarak hidratlı ferrik oksitler aşınmasıyla ve sülfür tanelerinin reaksiyon yüzeylerinin daha fazla olmasıyla açıklanmıştır (61).

S. Ubaldini, F. Veglio, P.Fornari ve C. Abbruzzese yaptıkları çalışma ile; Güney Amerika'dan temin ettikleri altın içerikli Sb_2S_3 (% 13,25 Sb_2S_3; 30 g t(-1)Au)'nin alkali liçi için laboratuar ölçeğinde en iyi koşulları belirlemeye çalışmışlardır. Çözücüleri sodyum sülfür (Na_2S) ve sodyum hidroksit (NaOH)'ten oluşmuştur. Çalışılan temel parametreler şunlardır: Na_2S konsantrasyonu, pülp yoğunluğu ve sıcaklık. Liçten sonra altın ekstraksiyonunun ekonomik değerini artırmak için antimon elektrolizle kazanılmıştır.

Uygun liç koşulları ve elektrolitik kazanımda yaklaşık % 70 Sb kazanılmıştır. Metalik antimon yüksek saflıkta elde edilmiştir (62).

Y.Y. Vin ve S. M. Khopkar yaptıkları çalışmalar ile; Antimonun Kromatografik yöntemle ayrılması için yeni bir metot önermişlerdir. Antimon, bis(2-etilhekzil) fosforik asitle tutturulmuş silika jel kolondan 0,001-0,5 M HCI ile ekstrakte edilmiş; 2-8 M HCI, nitrik ya da sülfürik asitle sıyrılmış ve spektrofotometrik olarak 555 nm'de fenilflorür ile kompleks oluşturularak belirlenmiştir. Antimon bu yolla demir, mangan, bakır ve talyumu içeren çok sayıda elementten ayrılabilmiştir. Arsenik, antimon, bizmut ve kalay aynı anda ayrılabilmiştir (63).

A. Chatterjee, K. J. Irgolic yaptıkları çalışmalar ile; Borhidrür ile uçucu aktif bileşik oluşturabilme potansiyeline sahip olan 12 selenyum bileşiğinin [selenöz asit, selenik asit, selenosistin, selenohomosistin, selenometiyonin, selenoetiyonin, trimetilselenyum iyodür, selenosistayonin, selenosistamin, selenoüre, selenokolin ve dimetil(3-amino 3-karboksi 1-propil)selenyumiyodür] bir FI-HG sistemi ile farklı sodyum-borhidrür konsantrasyonunda 3 M HCl asit varlığında spesifik dedektör olarak Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanarak selenyumu araştırmışlardır. % 0,1 Sodyumhidroksit ile kararlı hale getirilen % 0,3'lük borhidrür varlığında selenik asit, Secys, Sehcys, Semet, Seet, TmSe, Secysta, Seur, Sech ve DmpSe'nin selenöz asite göre kazanma yüzdeleri sırasıyla % 0, 10.3, 19.7, 23.5, 32.4, 13.7, 16.5, 11.3, 5.6 ve 7.7'dir. Borhidrür derişimleri artırıldığında TmSe, Dmpse, Sech, Sehcys ve Secysta'nın kazanma yüzdeleri düşmüştür. Ancak Secys ve Secystha'nın kazanma yüzdeleri; tüm borhidrür aralığında neredeyse sabit kalmıştır (64).

LH. Madkour, IA. Salem yaptıkları çalışmalar ile; Mısır'ın doğu çöl bölgesinde bulunan Wadi Abu Quraiya'daki Stibnit cevherinin petrografik, minerolojik, Infrared, X-Ray Diffraction, kimyasal ve spektral analizini yapmışlardır. Hidrometalurjik işleyişi asitlerle liç yapma, çöktürme ve cevherden metalin elektrolitik olarak toplanmasına dayalı olan hidrometalurjik bir işlem geliştirmişlerdir. Metali ya liç sıvısından doğrudan doğruya ya da kompleksleştirici maddenin varlığında katotta toplamak için uygun elektrolitik hücre bulmak için çalışmalar yapmışlardır. Elektrolit çözeltisinden elementin elektrolitik çöktürme işlemi üzerinde çeşitli faktörlerin etkisi anlatılmıştır. Stibnit cevherinden antimonun çöktürülmesi için uygun elektrolite bağlı çeşitli yaklaşımlar ve akışyüzeyinin

avantajları araştırılmıştır. Spektrofotometrik ve kimyasal analiz sonuçları metalin saflığının % 99'dan fazla olduğunu göstermiştir (65).

D.R Swinbourne, A. Yazawa ve G.G Berbante; çözünen anot bakırın elektrolitik arıtımının bir yan ürünü olan anot çamuru; gümüş, selenyum ve bakırın kayda değer miktarını ve altın gibi diğer az bulunan elementleri içeren bir çamurdur. Çamurlar genellikle gümüş ve altını kazanmak için eritilirler. Selenyumca zengin bu maddelerin erimesinin termodinamiği pek ilgi çekmemiştir ve yapılan az sayıdaki çalışmaların yanlış tahminlere yol açtığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada önceden yayınlanan gözlemleri başarılı bir şekilde açıklayan bir kimyasal potansiyel diyagramı geliştirilmiştir. Çamurların eritilmesi bilgisayarlı bir termodinamik paketiyle de modellenmiştir. Tüm maddelerin aktivite katsayılarının yükseltgenme boyunca sabit kaldığını varsayan model basitliğine rağmen erime sırasında tüm fazların bileşimi için farklı çalışmalarda yayınlanan deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içindedir. Kullanılan model saf oksijen yerine hava kullanmanın çamurun sadece selenyum içeriğini önemli oranda etkilediğini ve selenyumu düşük değerlere indirgediğini göstermiştir. Test edilen erime sıcaklık aralığının önemli bir işlem değişkeni olmadığı gösterilmiştir (66).

I. Peker; Elektrolitik yollarla yüksek saflıkta bakırın üretilmesi sırasında bir yan ürün olarak oluşan anot çamurundan değerli metalleri kazanmak için kullanılan metotları incelemiş ve elde edilen ürünleri araştırmıştır. Elektroliz edilen bakırın özellikleri çamurda bulunan Cu, Se, Te, Zn, Pb, Fe, Ni, Ag, Au, ve Pt metal grubunun türünü ve miktarlarını belirler. Bir anot çamurunda bulunan Zn, Sb ve Se'nin çözünürlükleri, çözücünün derişimleri, sıcaklık ve sürenin etkisi için sülfürik asit kullanılarak incelenmiştir. Sıcaklığın ve sürenin artırılması selenyumun çözünürlüğünü artırmış ve selenyumun % 80'i çözeltiye geçmiştir (67).

M.A Fernandez, M. Segerra, F. Espiell yaptıkları çalışmalar ile selenyum, tellür, gümüş ve altın elektro arıtımının anot çamurlarından kazanıldığını ve seçici liç edilebilir bileşikler elde etmek için, gümüş-bakır ile selenür-tellür fazlarının önceden yükseltgenmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Anot çamurlarından As ve Sb'nun yükseltgenmiş bileşikleri olarak bulunan arsenik ve antimon 80 ^{0}C'de 0,4 M KOH içinde seçici olarak ve neredeyse tamamen çözülmüştür. Bu ekstraksiyondan sonra 600 ^{0}C'de K_2CO_3 varlığında anot çamurlarının alkali kavrulması selenyumun % 99'nu çözerken arseniğin % 2'den azını ve

antimon % 0,1'ni çözebilmiştir. Selenyum liçinden sonra bakır ve tellür 25 ^{0}C'de 1,2 M HCl içinde ve $CuSO_4$-H_2SO_4 çözeltisinde çözünebilmiştir. Artık $BaSO_4$, $PbSO_4$, SiO_2, Au, Ag ve az miktarda Se, Te ve Cu içerir ve klasik elektro arıtım işlemi ile Ag ve Au kazanılması için bir külçe elde etmek amacıyla eritilmiştir (68).

New Meksiko'nun Morrison ve Galisteo formasyonlarından alınan Selenyum içerikli kumtaşı cevherlerinin basit köpük flotasyonuna uygun olduğu çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Kullanılan yaygın flotasyon reaktifleri, soda külü, sodyum silikat, nötral bir yağ (kerosen), bir ksantat ve bir köpürtücüdür. Flotasyondan önce pülpün özellikle kumtaşı aşırı miktarda yapışkan kil içeriyorsa daha iyi bir duruma getirilmesi işlemde önemli bir rol oynar. Optimum koşullar altında selenyum flotasyonu hızlı ve seçicidir. % 85'in üzerinde selenyumu kazanmak mümkündür ve % 4'ün üzerinde kabul edilebilir bir konsantrasyon derecesi elde edilebilir. Ekonomik bakımdan selenyumun flotasyonla kazanılması etkileyici görünür. Selenyumun ana cevher olarak kazançlı geri kazanılması için gerekli olan yeterli derecede yer altı ve açık maden işlemleri için sırasıyla % 0,12 ve % 0,04'tür. Diğer yandan diğer maden işletmelerinin bazılarından örneğin uranyum madeni üretiminin bir yan ürünü olarak selenyum kazanıldığı zaman yeterli derecede yalnızca % 0,01'dir. Eğer bir elementin sihirli özelliklere sahip olduğu söylenilebilseydi, yüksek saflıkta selenyum bu tanıma en çok uyardı. Bu katkıya rağmen selenyum, etkileyici olmayan geçmişe, bilinmeyen ve tahmin edilemeyen geleceğe sahip olan bir metal olarak kalmaktadır. Selenyum yerkabuğundaki yaygın dağılımına rağmen, bilinen kaynaklar ya çok az ya da yalnızca selenyum için ekonomik bir işlem olmayacak kadar düşük derecededir. Yıllar önce selenyumun tek kaynağı kükürt cevherlerini kullanan metalurjik işlemlerden elde edilen toz olarak düşünülüyordu, ancak günümüzde bu kaynağın kazanılması neredeyse hiç yoktur. Elektrolitik bakır rafinerilerinin anot çamurları şu anda dünya selenyum kaynağının çoğunu oluşturmaktadır ve selenyum üretimi dünyanın sanayileşmiş uluslarındaki bu rafinelerde yoğunlaşmıştır. Selenyum endüstrisinin karşı karşıya olduğu en ciddi problem elektrolitik bakır arıtılmasına bağımlı olmasıdır. Çünkü bu yan ürün kaynağı normal bir arz-talep dengesini sağlayacak kadar yeterince esnek değildir (69).

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada; flotasyon artıklarının değerlendirilmesi ve cevherlerden selenyum, tellür, antimon, arseniğin uzaklaştırılması ve söz konusu elementlerin birbirinden ayrılması amaçlanmıştır.

3.1. Standartların Hazırlanması

- **Bakır analizi:**

AAS ile yapılan metal analizlerinin belki de en basit, en iyi netice vereni ve aynı zamanda interferans etkilerinden uzak olanı bakır analizidir. Farklı karakterdeki numunelerin kolorimetrik, spektral ve AAS analiz neticeleri karşılaştırılırsa aralarında büyük bir uyum olduğu görülebilir. AAS metodunun etkinliğini gösteren bu durum sonuçların kesinliklerinin iyi oluşlarıyla da dikkati çeker.

Bakır için hassasiyet yönünden uygun dalga boyları şunlardır: 324,75 nm (en hassası); 327,40; 222,57; 249,21; 224,43; 244,16 nm.

Cu standartları:

1000 ppm'lik (mg/L) standart Cu çözeltisi için 0,50 g bakır 1:1'lik nitrik asitte çözülmüş ve 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bakır için 2.5, 5.0, 7.5 ve 10 ppm ve 25, 50, 75, 100 ppm'lik standartlar kullanılmıştır. Tayin sınırı 0,025 mg/L.

- **Kobalt analizi:**

Karbonatlarda kobalt tayini kalsiyumun moleküler absorpsiyonundan bir miktar etkilenmekle beraber, elde edilen sonuçlar jeokimyasal prospeksiyon gayesi için tatminkârdır. Silikatlarda fazla bir girişim gözlenmemiştir.

Kobalt için uygun dalga boyları: 240,73 (en hassası); 242,49; 252,14; 352,69 nm'dir.

Co standartları:

1000 ppm'lik Co standart çözeltisi için 2,02 g kobalt klorür ($CoCl_2.6H_2O$) 500 mL 1:1'lik nitrik asitte çözülmüştür. Diğer Co standartları bu stok standarttan 1:1'lik nitrik asitle seyreltilerek hazırlanmıştır. Kobalt için 5, 10, 20, 40 ppm'lik standartlar kullanılmıştır. Tayin sınırı 0,053 mg/L.

- **Selenyum analizi:**

  Selenyum için uygun dalga boyları: 196,0 (en hassası); 204,0; 206,5; 207,5 nm'dir.

  Se standartları:

  1000 ppm'lik Merck marka Se standart çözeltisi satın alınmıştır. Diğer Se standartları bu stok standarttan 0,5 M'lık nitrik asitle seyreltilerek hazırlanmıştır. Se için 5, 10, 15, 20, 40, 60 ppm'lik standartlar kullanılmıştır. Tayin sınırı 0,30 mg/L.

- **Tellür analizi:**

  Tellür için uygun dalga boyları: 214,3 (en hassası); 225,9; 238,5; 238,3 nm'dir.

  Te standartları:

  1000 ppm'lik Merck marka Te standart çözeltisi satın alınmıştır. Diğer Te standartları bu stok standarttan 0,5 M'lık nitrik asitle seyreltilerek hazırlanmıştır. Te için 5, 10, 15, 20, 40 ppm'lik standartlar kullanılmıştır. Tayin sınırı 0,20 mg/L.

- **Antimon analizi:**

  Antimon için uygun dalga boyları: 217,6 (en hassası); 231,1; 206,8 nm'dir.

  Sb standartları:

  1000 ppm'lik Merck marka Sb standart çözeltisi satın alınmıştır. Diğer Sb standartları bu stok standarttan 2 M'lık HCl asitle seyreltilerek hazırlanmıştır. Sb için 5, 10, 15, 20, 40 ppm'lik standartlar kullanılmıştır. Tayin sınırı 0,30 mg/L.

- **Arsenik analizi:**

  Arsenik için uygun dalga boyları: 193,7 (en hassası); 197,2; 235,0 nm'dir.

  As standartları:

  1000 ppm'lik Merck marka As standart çözeltisi satın alınmıştır. Diğer As standartları bu stok standarttan 0,5 M'lık nitrik asitle seyreltilerek hazırlanmıştır. As için 5, 10, 25, 50, 75, 100 ppm'lik standartlar kullanılmıştır. Tayin sınırı 0,59 mg/L.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Cevherin öğütülmesinde Baysan Marka çeneli kırıcı ve pülverizatör; flotasyon işleminde Denwer tipi flotasyon cihazı kullanıldı. Kavurma işlemleri Carbolite firması yapımı tünel fırınla yapılmıştır. Bakır, kobalt, selenyum, tellür, antimon ve arsenik

analizleri Unicam 929 AAS ve PerkinElmer 400 AAS ile; kükürt tayini gravimetrik olarak yapılmıştır. Cevherin sülfürlenmesinde 1,3 L iç hacminde 350 ^{0}C sıcaklık ve 250 atm basınca dayanıklı 2 cm et kalınlığında çelikten yapılmış otoklav (Resim 1) kullanılmıştır. Ayrıca selenyum, tellür, antimon ve arseniğin birbirinden ayrılması için çeşitli düzenekler kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasallar

Deneylerde, % 98'lik H_2SO_4, % 37'lik HCl, % 65'lik HNO_3, %30'luk H_2O_2, $BaCl_2$, NH_3, Na_2SO_3, $KClO_3$, NaOH, CaO, CS_2, C_2H_5OH ve FeS gibi Merck Marka kimyasal maddeler ve işlem görmüş pirit kullanılmıştır.

Flotasyon Veriminin Hesaplanması

$$\textbf{Flotasyon verimi} = \frac{\text{Yüzen Madde içindeki yüzdürülmesi istenen madde miktarı}}{\text{Flotasyonda kullanılan madde içindeki yüzdürülmesi istenen toplam madde miktarı}} x100$$

Formülüne göre istenen madde için hesaplanmıştır.



Resim 1: Sülfürleme işlemlerinin yapıldığı Otoklav

Çalışmanın 1. kısmı; Kollektif ve Selektif pirit atığında kalan bakır ve kobaltın ekonomik ölçekli kazanılması amacıyla yapılmıştır. Elazığ Maden Bakır İşletmelerinde büyük miktarda atık halde bulunan kollektif-selektif pirit atığı büyük bir alanda birikmiş halde bulunmaktadır. Çalışmada kullanılan Pirit atığı, Maden Bakır İşletmelerinin 3 farklı noktasından; 1) Kollektif Flotasyon çıkışından alınan pirit atığı 2) Selektif flotasyon çıkışından alınan pirit atığı ve 3) Kollektif ve Selektif Flotasyon Pirit atıklarının birleştiği çıkış noktasından temin edilmiştir. Bu numuneler -100 mesh'in altına kadar öğütülüp 110 ^{0}C'de bir gün bekletilerek kurutulmuştur. Numunelerin analizi sonucunda; kollektif pirit atığının % 0,64 Cu^{2+}, % 0,021 Co^{2+} ve % 7,79 S içerdiği, Selektif Pirit atığının % 0,59 Cu^{2+}, % 0,28 Co^{2+} ve % 39,53 S içerdiği, karışımın ise % 1,17 Cu^{2+}, % 0,07 Co^{2+} ve % 7,26 S olduğu saptanmıştır. Bakır ve kobalt analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile, kükürt tayinleri de gravimetrik analiz yöntemi ile yapılmıştır.

Bu çalışmada pirit artıklarından bakır ve kobalt kazanılması için örnekler kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulup akabinde 10'ar gramlık örnekler alınarak 600 ^{0}C'de farklı sürelerde kavrulmaları sonucu bakır ve kobalt çözelti ortamına alınmıştır.

İkinci bir işlem olarak pirit atığı iç hacmi 1,3 litre olan bir Otoklavda sülfürleme işlemine tabi tutulmuş, sülfürlenen numune flotasyonla zenginleştirilip elde edilen örnek 600 ^{0}C'de kavrulmuş, kavurma sonucu elde edilen örnekler su ile ekstrakte edilip kobalt ve bakırın çözelti ortamına alınması sağlanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında kullanılan selenyum, tellür, antimon ve arsenik içeren cevher Hatay iline bağlı Kisecik köyünde bulunan yöreden temin edilmiştir. Temin edilen numune -150 mesh'in altına kadar öğütülüp 110 ^{0}C'de kurutulmuştur. Yapılan analiz sonucunda numunenin 14,1 ppm Se, 5,3 ppm Te, 19,4 ppm Sb, % 5,8 As ve % 10,7 S içerdiği tespit edilmiştir.

Hatay Bölgesinden temin edilen cevherden (Resim 2) alınan örnek uygun yüzey ve kristal yapısı elde edildikten (Resim 3) sonra uygun flotasyon koşulları (Resim 4) sağlanarak elde edilen konsantreden (Resim 5) bakır ve kobalt kazanımından önce uygun görülen ön işlemle cevherden Se, Te, Sb ve As ayrılması için çalışmalar yapılmıştır.



Resim 2: Ana numune



Resim 3: Sülfürlenmiş numune



Resim 4: Uygun yüzey ve kristal yapısı elde edildikten sonra yapılan flotasyon işleminde yüzen konsantre





Resim 5: Uygun flotasyon koşullarında elde edilen konsantre ve artık

Birinci işlemde, flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda ham pirit ilave edilerek homojen bir karışım oluşturulduktan sonra ön işleme tabi tutularak konsantreden ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri tespit edilmiştir.

İkinci işlemde flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreden Se, Te, Sb ve As'nin ayrılması için ortama değişik miktarlarda elementel kükürt bırakılması yoluna gidilmiştir.

Ham pirit, S_2^{2-} içerdiğinden reaksiyon esnasında Se, Te, Sb ve As'i yükseltgeyerek ve sülfür bileşikleri oluşturularak bu elementleri sülfür bileşikleri şeklinde ortamdan uzaklaştırıyor. Yapılan 2. işlemde de Se, Te, Sb ve As'nin konsantreden uzaklaştığı ancak bu elementlerin uzaklaşmasından sonra geriye kalan konsantredeki bakır ve kobaltın kazanılması amaçlanmasına rağmen birinci ve ikinci işlemden sonra yapılan kavurma sonucu bakır ve kobaltın çözelti ortamına tamamen alınamaması nedeniyle 3. bir yöntem kullanılmıştır. 3. işlemde konsantreye değişik miktarlarda elementel demir tozu ilave edilerek homojen bir karışım oluşturulmuş ve ön işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra selenyum, tellür, antimon ve arsenik konsantreden uzaklaşırken geriye kalan örneğin kavurma işlemine tabi tutulması sonucu bakır ve kobaltın çözelti ortamına istenilen oranda alınması sağlanmıştır.

Son aşamada geliştirilen yöntemle cevherden ayrılarak uzaklaştırılan Se, Te, Sb, As ve S içerikli numuneden bu elementlerin birbirinden ayrılması için çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen özel numunenin yapılan analizi sonucu 690 ppm Se, 220 ppm Te, 390 ppm Sb, % 30,5 As ve % 65,4 S içerdiği saptanmıştır (Resim 6).



Resim 6: Cevherden ayrılarak uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As içeren numune

4. BULGULAR

4.1. Flotasyon Atıklarından Cu ve Co Kazanılması

Elazığ İli Maden İlçesinde Oksitli Bakır cevherinin flotasyonu sonrası geriye kalan kollektif pirit atığı, selektif pirit atığı ve fabrika çıkışı kollektif ve selektif pirit atığının birleştiği noktadan alınan numuneler üzerinde yapılan çalışma sonuçları aşağıda verilmiştir.

Bu amaç için; Kollektif pirit atığı (% 0,64 Cu^{2+}, % 0,021 Co^{2+} ve % 7,79 S) ve selektif pirit atığı (% 0,59 Cu^{2+}, % 0,28 Co^{2+} ve % 39,53 S) numuneleri ilk önce doğrudan doğruya 600 ^{0}C'de farklı sürelerde kavrularak çözeltiye geçen bakır ve kobalt değerleri saptanmıştır. Bu kavurma için 10'ar gramlık alınan örnekler farklı sürelerde fırında kavrulmuş, kavrulma sonrası alınan örnekler suda çözülmüştür. Katı içinde suda çözünen bakır ve kobalt kalmayıncaya kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Bu çözeltilerin hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Geriye kalan katı ikinci bir işlemle yaklaşık 100 mL 0,1 M H_2SO_4 çözeltisiyle yıkanmıştır. Geriye kalan çökelek 10 mL derişik HNO_3 ile kuruluğa kadar buharlaştırılıp, daha sonra $KClO_3$ akabinde 10 mL HNO_3 ilave edilerek ısıtılmıştır. Bundan sonra HCl ilave edilip nitratlar uzaklaşıncaya kadar buharlaştırılmış ve saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra numunedeki demir NH_3 ile çöktürülüp ayrıldıktan sonra numunelerin analizi yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 14'de verilmiştir.

Tablo 14: Selektif pirit ve kollektif pirit atığının 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bulunan değerler

Numune	**Element %**	**6 saat kavurma**			**7 saat kavurma**		
		a	**b**	**c**	**a**	**b**	**c**
Selektif Pirit atığı	Cu^{2+}	85,1	1,7	13,2	90,9	0,5	8,5
	Co^{2+}	64,2	0,1	35,7	70,7	-	29,3
Kollektif Pirit atığı	Cu^{2+}	79,8	1,4	18,7	83,3	1,2	15,6
	Co^{2+}	72,6	-	27,4	73,9	-	26,0

a = Saf su ile çözeltiye alınan kısım

b = 0,1 M H_2SO_4 ile çözeltiye alınan kısım

c = Artıkta kalan kısım

Bundan sonraki çalışmada; Selektif pirit atığının ve kollektif pirit atığının ayrı ayrı kapalı sistemde 2 saat süreyle kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 ^{0}C'de farklı sürelerde kavrulmaları sonucu çözelti ortamına alınabilen bakır ve kobalt değerleri incelenmiş ve bununla ilgili değerler Tablo 15'de verilmiştir.

Tablo 15: Selektif pirit atığı ve kollektif pirit atığının kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 ^{0}C'de kavrulmasıyla çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri

Numune	Element %	6 saat kavurma			7 saat kavurma			8 saat kavurma		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c
Selektif Pirit atığı	Cu^{2+}	89,3	0,6	10,1	88,4	0,4	11,2	91,5	0,3	8,2
	Co^{2+}	68,9	-	31,0	67,9	-	32,1	67,5	-	32,5
Kollektif Pirit atığı	Cu^{2+}	84,6	0,6	14,9	80,4	0,8	18,8	78,1	0,9	21,0
	Co^{2+}	70,8	-	29,1	64,5	-	35,5	66,7	-	33,3

a, b ve c Tablo 14'de tanımlanmıştır. Selektif ve kollektif pirit atığının farklı kükürt oranları oluşturacak şekilde karıştırılmaları sonucu kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16: Selektif ve kollektif pirit atığının farklı kükürt oranları oluşturacak şekilde karıştırılmaları sonucu kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri

S Oranı %	Element %	6 saat kavurma			7 saat kavurma			8 saat kavurma		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c
18,37	Cu^{2+}	83,9	0,7	15,4	86,3	1,4	12,4	79,5	1,2	19,3
	Co^{2+}	69,3	-	30,7	74,6	-	25,4	77,4	-	22,6
20,49	Cu^{2+}	90,4	0,7	8,9	85,8	0,8	13,3	80,2	1,1	18,7
	Co^{2+}	79,4	-	20,5	73,7	-	26,3	73,2	-	26,8
23,66	Cu^{2+}	87,7	0,7	11,5	88,5	1,0	10,5	77,4	1,3	21,2
	Co^{2+}	65,8	-	34,2	81,6	-	18,4	65,2	-	34,8
28,95	Cu^{2+}	85,2	3,3	11,5	84,2	1,1	14,7	81,9	1,1	16,9
	Co^{2+}	66,0	0,2	33,8	69,4	-	30,6	67,0	-	33,0

Yapılan deneyler neticesinde kollektif ve selektif pirit atığının kükürt oranı % 23,66 olacak şekilde karıştırılmaları ile kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 ^{0}C'de 7 saat kavrulmaları sonucu bakırın % 89,5'i, kobaltın ise % 81,6'sı çözelti ortamına alınmıştır. Oksitli bakır cevherinin klasik yöntemle flotasyonu yapıldıktan sonra elde edilen selektif ve kollektif flotasyon atıklarının kavrulmalarıyla istenilen sonuçların alınamadığı görülmüştür. Aslında bu tür cevherlerin sülfürleme işleminden sonra flotasyonu yapılarak bakır ve kobaltın % 100'e yakın değerlerde yüzdürülebildiği saptanmıştır (70). Ancak klasik yöntemle yapılan flotasyon sonucu elde edilen atıklarda yüksek oranda bakır ve kobalt kaçağı olduğu da görülmüştür.

Bu nedenle tesisin çıkışından selektif ve kollektif pirit atığının birleştiği noktadan alınan karışımın konsantre hale gelmesi için çeşitli işlemlere tabi tutulduktan sonra flotasyonla zenginleştirme yoluna gidilmiştir. İlk önce 100 g'lık numunenin direkt flotasyonu yapılmıştır. 31,35 g madde yüzdürülürken, geriye 67,65 g maddenin kaldığı saptanmıştır. Flotasyon sonunda; kobaltın % 77,4'ü, bakırın da % 70,0'nin konsantre faza geçtiği saptanmıştır.

4.1.1. Numunenin Sülfürlenmesi ve Flotasyonu

4.1.1.1. Sülfürleme İşlemi

İç hacmi 1,3 litre olan bir otoklav içine 500 g pirit numunesi bırakılıp üzerinden 100 ^{0}C'de 1 saat ve 150 ^{0}C'de 1 saat farklı miktarlarda H_2S ve 100 mL su buharı geçirilmiştir. Bu işlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnekler flotasyon işlemine tabi tutulmuştur.

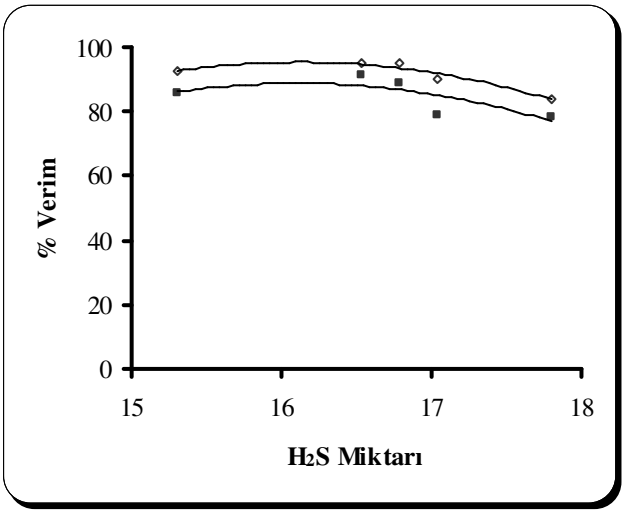
Flotasyon Koşulları:

Tane İriliği	: -100 mesh
Katı oranı	: 100 g/L
Kollektör	: 0,2 g Z_5 – 3 dk karıştırıldı
Köpürtücü	: 0,5 mL Dw 250 (%1'lik), 2 dk karıştırıldı
Karıştırma Hızı	: 900 dev/dk

pH 11'e ayarlandıktan sonra (71) hava gönderilerek köpük oluşması sağlanmıştır. Ortamda yüzen konsantre 3 dakika süresince (köpük berrak oluncaya kadar) toplanmıştır. Bu koşullar altında yapılan çalışma sonuçları Tablo 17'de verilmiştir.

Tablo 17: Farklı miktarlarda H_2S kullanılarak sülfürlenmiş örneklerin pH=11'de flotasyonu sonucunda bulunan değerler

H_2S Miktarı	Toplanan Madde Miktarı (g)	Artıktaki Madde Miktarı (g)	Flotasyon Verimi (%)		Konsantrede Bulunan (%)		Artıkta Kalan (%)	
			Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	$Co^{2+}.10^{+2}$
15,30	34,8	63,5	92,5	85,5	3,5	0,3	0,1	2,0
16,53	35,8	63,0	94,9	91,4	3,4	0,2	0,2	2,0
16,78	44,8	53,2	94,8	88,7	2,6	0,2	0,1	3,0
17,04	45,1	56,3	90,1	79,8	2,6	0,2	0,3	3,0
17,80	36,7	64,9	81,1	78,4	3,1	0,2	0,2	2,0



Şekil 9: Farklı miktarlarda H_2S kullanılarak sülfürlenmiş örneklerin flotasyona etkisi Cu: ◊, Co: ■

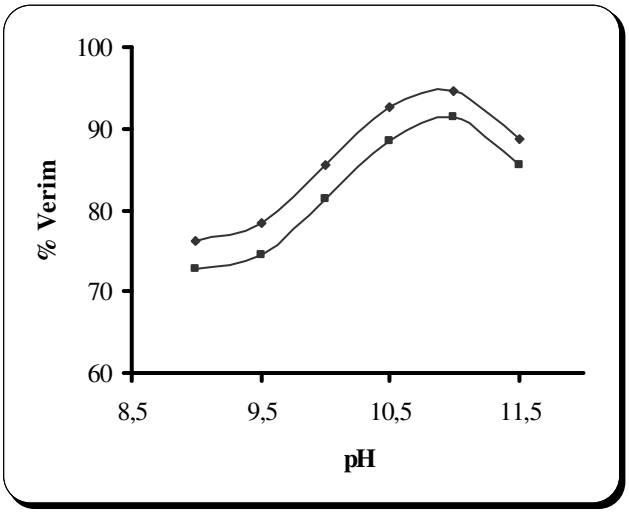
4.1.1.2. Optimum pH Tayini İçin Yapılan Flotasyon Deneyleri

Tablo 17 incelendiğinde 16,53 g H_2S/100 mL su kullanılarak gerçekleştirilen sülfürleme işleminin akabinde yapılan flotasyon sonucu, flotasyon veriminin arttığı görülmektedir. Bu nedenle 500 g'lık örnekler 16,53 g H_2S/100 mL su kullanılarak

100 ^{0}C'de 1 saat ve 150 ^{0}C'de 1 saat sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürleme işlemine tabi tutulan numune farklı pH'larda flotasyon işlemine tabi tutularak optimum pH belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen deney sonuçları Tablo 18'de verilmiştir

Tablo 18: Sülfürlenmiş örneğin farklı pH'larda flotasyonu sonucu bulunan değerler

pH	Toplanan Madde Miktarı (g)	Artıktaki Madde Miktarı (g)	Flotasyon Verimi (%)		Konsantrede Bulunan (%)		Artıkta Kalan (%)	
			Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	$Co^{2+}.10^{+2}$
9,00	22,4	76,4	78,5	72,8	4,5	0,3	0,3	3,0
9,50	22,2	76,5	78,1	74,6	4,6	0,3	0,4	3,0
10,0	22,6	76,2	85,4	81,4	4,1	0,3	0,2	3,0
10,5	29,9	68,5	92,7	88,5	3,9	0,2	0,1	4,0
11,0	34,8	64,0	94,5	91,4	3,5	0,2	0,1	4,0
11,5	27,0	71,8	86,1	74,3	4,1	0,3	0,2	4,0



Şekil 10: pH'ın flotasyon verimine etkisi Cu: ♦, Co: ■

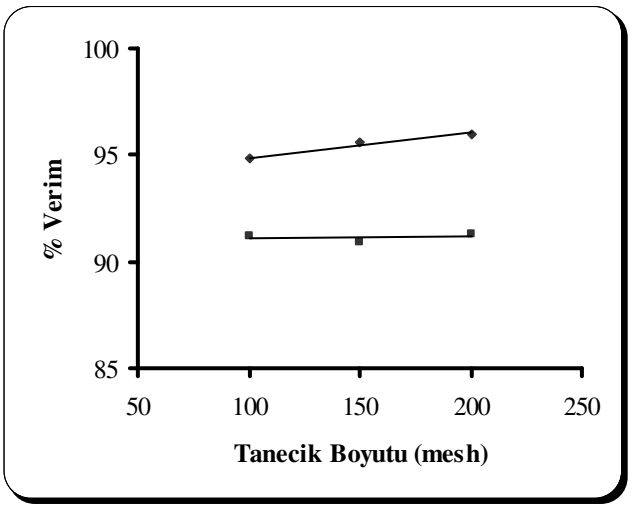
Tablo 18 ve Şekil 10 incelendiğinde pH'nın artışıyla flotasyon veriminin de arttığı görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki flotasyonlar pH=11'de yapılmıştır.

4.1.1.3. Tanecik Boyutunun Flotasyona Etkisi

Tanecik boyutunun flotasyon işlemindeki etkisini incelemek için, numune üç farklı boyutta (100 mesh, 150 mesh ve 200 mesh) öğütülmüştür. 3 farklı boyuta öğütülen numuneden alınan 500 g'lık örnekler 16,53 g H_2S ve 100 mL su buharı bulunan bir ortamda 100 ^{0}C'de 1 saat ve 150 ^{0}C'de 1 saat sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürleme işlemine tabi tutulan örnekler aynı flotasyon koşullarında yüzdürülmüştür. Elde edilen deney sonuçları Tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19: Farklı tanecik boyutlarında sülfürlenmiş örneklerin pH=11'de flotasyonu sonucunda bulunan değerler

Tanecik Boyutu (mesh)	Toplanan Madde Miktarı (g)	Artıktaki Madde Miktarı (g)	Flotasyon Verimi (%)		Konsantrede Bulunan (%)		Artıkta Kalan (%)	
			Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	$Co^{2+}.10^{+2}$
100	35,7	63,1	94,8	91,2	3,4	0,2	0,2	2,0
150	44,8	53,7	95,6	90,9	2,6	0,2	0,2	3,0
200	49,6	48,8	96,0	91,3	2,4	0,1	0,3	3,0



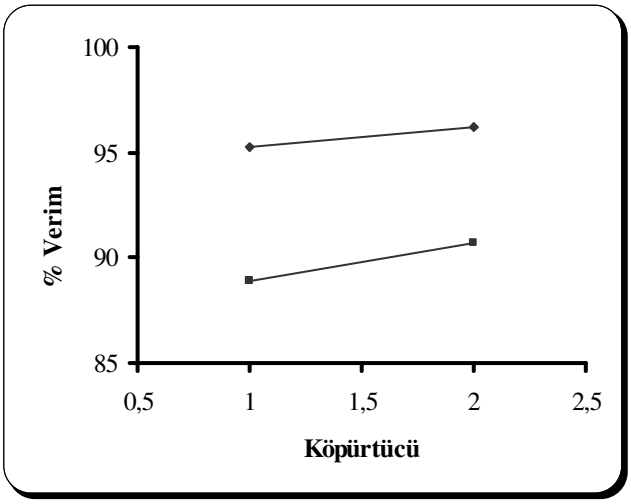
Şekil 11: Tanecik boyutunun flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

4.1.1.4. Köpürtücü Çeşidinin Flotasyona Etkisi

Tablo 19 incelendiğinde, yüzey alanının büyümesiyle şlam oluştuğundan flotasyon veriminde beklenen artışın görülmediği sonucuna varılmıştır. Köpürtücü cinsinin flotasyon verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 150 mesh boyutuna öğütülmüş örnek Dowfroth 250 ve Aeroflot 65 reaktifleri kullanılarak flotasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kullanılan köpürtücüler % 0,5'lik çözelti olarak hazırlanmıştır. Elde edilen deney sonuçları Tablo 20'de verilmiştir.

Tablo 20: Köpürtücü çeşidinin flotasyon verimine etkisi

Köpürtücü	Toplanan Madde Miktarı (g)	Artıktaki Madde Miktarı (g)	Flotasyon Verimi (%)		Konsantrede Bulunan (%)		Artıkta Kalan (%)	
			Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	$Co^{2+}.10^{+3}$
Dowfroth 250 (1)	43,1	55,2	95,3	88,9	2,8	0,2	0,1	0,7
Aeroflot 65 (2)	52,5	46,3	96,2	90,7	2,4	0,1	0,1	0,8



Şekil 12: Köpürtücü çeşidinin flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

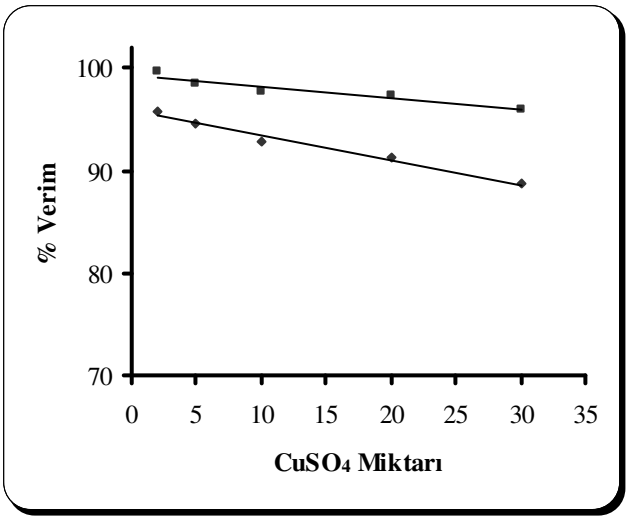
Tablo 20 incelendiğinde; köpürtücünün flotasyon verimini artırmada pek fazla etkisinin olmadığı, ayrıca tanecik boyutunun küçülmesiyle şlam oluştuğundan flotasyon veriminde beklenen artışın görülmediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bundan sonraki sülfürleme ve flotasyon işlemleri 100 mesh boyutuna öğütülmüş örnekler üzerinde sürdürülmüştür.

4.1.1.5. Canlandırıcının Flotasyona Etkisi

100 mesh boyutuna öğütülmüş pirit numunesinden alınan 500 g'lık örnek 16,53 g H_2S ve 100 mL su buharı bulunan bir ortamda 100 ^{0}C'de 1 saat ve 150 ^{0}C'de 1 saat sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürleme işlemine tabi tutulan örnek canlandırıcı eşliğinde flotasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bunun için örnek aynı flotasyon koşullarında çözelti ortamına 2.5 mg, 5 mg, 10 mg, 20 mg ve 30 mg $CuSO_4$ (Canlandırıcı) ilave edilerek işlemler yapılmış ve deney sonuçları Tablo 21'de verilmiştir

Tablo 21: $CuSO_4$'ın flotasyona etkisinin sonuçları

Canlandırıcı miktarı (mg)	Toplanan Madde Miktarı (g)	Artıktaki Madde Miktarı (g)	Flotasyon Verimi (%)		Konsantrede Bulunan (%)		Artıkta Kalan (%)	
			Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	$Co^{2+}.10^{+3}$
2,5	46,2	52,8	95,8	99,6	2,6	0,2	0,1	0,6
5,0	46,8	51,9	94,5	98,1	2,5	0,2	0,2	4,8
10	44,2	54,3	92,8	97,7	2,7	0,2	0,1	3,6
20	38,7	59,9	91,2	97,7	3,1	0,2	0,1	3,3
30	36,5	62,4	88,7	95,9	3,4	0,3	0,3	5,7



Şekil 13: $CuSO_4$'ın flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

Canlandırıcı eşliğinde yapılan deneylerde, flotasyon işleminde verimle beraber yüzen madde miktarının arttığı görülmektedir.

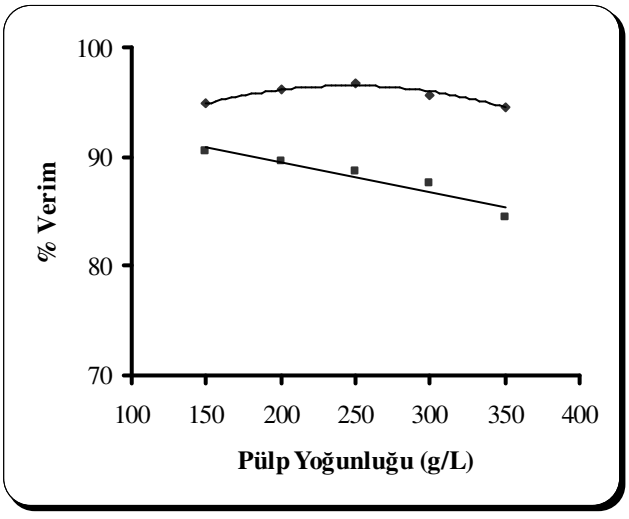
4.1.1.6. Pülp Yoğunluğunun Etkisi

Pülp yoğunluğuna bağlı olarak yapılan flotasyon işlemlerinin 2. Sülfürleme (16,53 g H_2S/100 mL su) koşullarında elde edilen örnekler ile yapılmasına karar verilmiştir.

Flotasyon veriminin en uygun olduğu pH=11'de 2. sülfürleme koşullarında hazırlanan örneklerden 100, 200, 250, 300 ve 350 g'lık tartımlar 1 Litre flotasyon çözeltisine konularak çalışmalar yapılmış ve elde edilen deney sonuçları Tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22: 2. Sülfürleme koşullarında hazırlanan örneklerin pülp yoğunluğuna bağlı olarak yapılan flotasyonu sonucu elde edilen değerler

Pülp Yoğunluğu (g/L)	**Toplanan Madde Miktarı (g)**	**Artıktaki Madde Miktarı (g)**	**Flotasyon Verimi (%)**		**Konsantrede Bulunan (%)**		**Artıkta Kalan (%)**	
			Cu^{2+}	**Co^{2+}**	**Cu^{2+}**	**Co^{2+}**	**Cu^{2+}**	**$Co^{2+}.10^{+2}$**
100	35,8	63,0	94,5	92,4	3,5	0,2	0,1	4,0
200	74,0	123,4	95,2	87,4	3,2	0,2	0,1	3,0
250	96,0	151,5	96,7	87,1	3,1	0,2	0,1	3,0
300	102,7	194,7	95,7	86,3	3,5	0,2	0,1	3,0
350	112,8	234,8	94,6	81,5	3,9	0,2	0,1	4,0



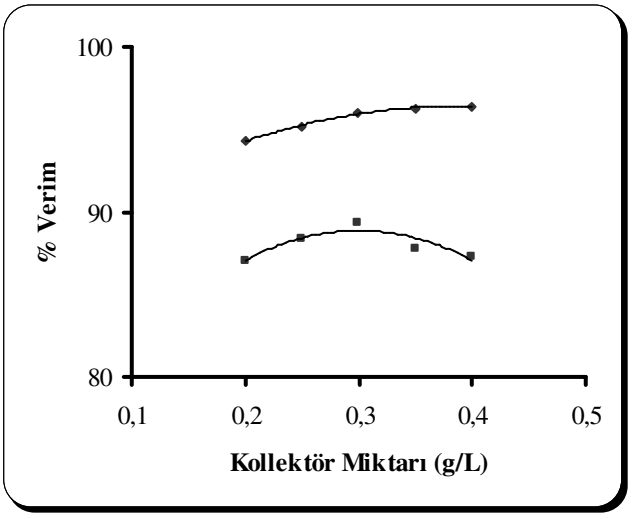
Şekil 14: Pülp yoğunluğunun flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

4.1.1.7. Kollektör Miktarının Etkisi

Tablo 22 ve Şekil 14 incelendiğinde örneğin pülp yoğunluğu 300g örnek/1L çözelti olan koşulda çalışılarak uygun flotasyon verimine ulaştığı görülmektedir. Bu çalışmadan sonra kollektör miktarını belirlemek amacıyla çalışmalar sürdürülmüştür. Bu bağlamda 2. Sülfürleme koşullarında hazırlanan 300 g'lık örnekler; 0.2, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 g'lık Z5 ile 1 Litre flotasyon çözeltisine konularak etkileştirilmiş ve deney sonuçları Tablo 23'de verilmiştir.

Tablo 23: 2. Sülfürleme koşullarında hazırlanan örneklerin 300 g'lık pülp yoğunluğunda kollektör miktarına bağlı olarak yapılan çalışmalarda elde edilen değerler

Kollektör miktarı (g/L)	**Toplanan Madde Miktarı (g)**	**Artıktaki Madde Miktarı (g)**	**Flotasyon Verimi (%)**		**Konsantrede Bulunan (%)**		**Artıkta Kalan (%)**	
			Cu^{2+}	**Co^{2+}**	**Cu^{2+}**	**Co^{2+}**	**Cu^{2+}**	**$Co^{2+}.10^{+2}$**
0,20	102,4	195,3	95,1	87,2	3,9	0,3	0,1	3,0
0,25	104,5	193,4	95,2	87,4	3,8	0,2	0,1	2,0
0,30	111,3	186,4	95,7	89,3	3,5	0,2	0,1	2,0
0,35	115,7	182,5	96,3	87,8	3,5	0,2	0,1	2,0
0,40	116,7	181,5	96,4	87,3	3,4	0,2	0,1	2,0



Şekil 15: Kollektör miktarının flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

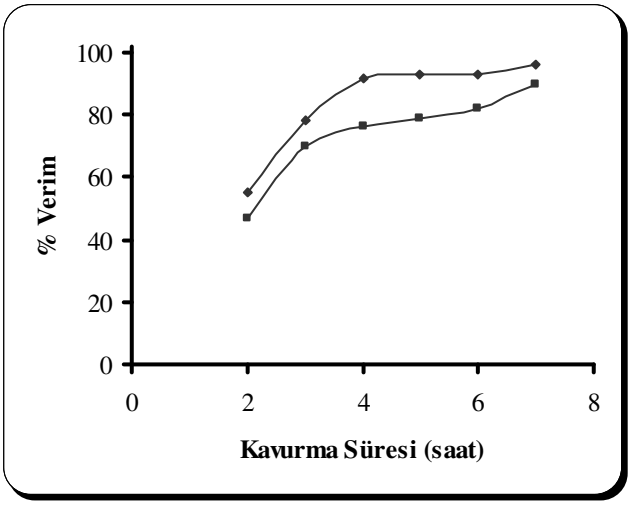
Tablo 23 ve Şekil 15 incelendiğinde örneğin 300 g/L'lık pülp yoğunluğunda 0,20 g'lık kollektörle uygun sayılabilecek flotasyon verimine ulaştığı söylenebilir.

4.1.2. Konsantrenin Kavrulması

2. Sülfürlemeyle hazırlanan örneklerin pH=11'de yapılan flotasyonu sonucu elde edilen konsantrenin kavrulmasıyla çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri incelenmiştir. Bu amaçla ilk kavurma işlemi, konsantrenin doğrudan 600 ^{0}C'de kavrulmasıyla çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerlerinin incelenmesi olmuştur. Bunun için 10'ar gramlık örnekler 600 ^{0}C'de kavurma işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen deney sonuçları Tablo 24'de verilmiştir.

Tablo 24 : Konsantrenin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bulunan değerler

Kavurma Süresi (saat)	% Cu			% Co		
	a	b	c	a	b	c
2	55,3	25,7	18,1	46,8	3,7	49,2
3	78,5	7,3	14,1	69,8	0,1	29,4
4	91,9	1,7	6,2	76,5	-	23,5
5	92,9	1,9	5,1	78,7	-	21,1
6	92,2	1,8	6,0	82,4	-	17,0
7	96,1	1,3	2,5	90,1	-	9,8

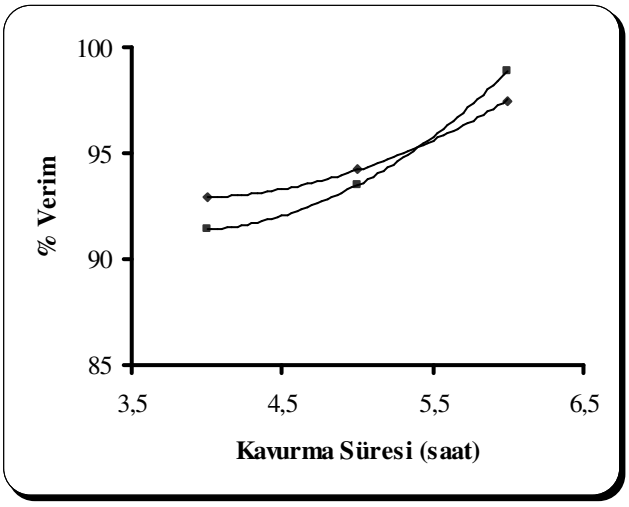


Şekil 16: Konsantrenin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bulunan değerler Cu:♦, Co: ■

Tablo 24 incelendiğinde en iyi verimin 7 saatlik kavurmayla sağlandığı görülmektedir. Bu koşullarda bakırın % 97,4'ü çözeltiye alınırken, kobaltın ancak % 90,1'i çözeltiye alınmıştır. Kobalt veriminin düşük olması sebebiyle konsantre, kapalı sistemde 2 saat kavurma işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen örneğin 2. işlem olarak 600 ^{0}C'de hava atmosferinde kavrulması incelenmiştir. Örneğin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu çözeltiye geçen bakır ve kobalt değerleri Tablo 25'de verilmiştir.

Tablo 25 : Kapalı ortamda kavurma işlemine tabi tutulan konsantrenin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bulunan değerler

Kavurma Süresi (saat)	**% Cu**			**% Co**		
	a	**b**	**c**	**a**	**b**	**c**
4	92,9	1,9	5,2	91,4	-	8,6
5	94,2	1,8	4,0	93,5	-	6,6
6	97,5	1,6	0,9	98,9	-	1,1



Şekil 17: Kapalı ortamda kavurma işlemine tabi tutulan konsantrenin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bulunan değerler Cu:♦, Co: ■

a = Saf su ile çözeltiye alınan kısım

b = 0,1 M H_2SO_4 ile çözeltiye alınan kısım

c = Artıkta kalan kısım

Tablo 25'den görüldüğü gibi 6 saatlik kavurma sonucu bakırın % 97,5'i, kobaltın ise % 98,9'u su ile çözeltiye alınabilmiştir. Deney iki kez tekrarlanmış ve aynı sonuçların elde edildiği görülmüştür.

4.2. Cevherden Se, Te, Sb ve As Uzaklaştırılması

Çalışmanın ikinci kısmı Hatay İline bağlı Kisecik köyünde bulunan yöreden temin edilen selenyum, tellür, antimon ve arsenik içeren bakır cevheri üzerinde sürdürülmüştür. Bunun için Hatay bölgesinden temin edilen cevherden alınan örneğin uygun yüzey ve kristal yapısı oluşturulduktan sonra uygun flotasyon koşulları sağlanarak elde edilen konsantreden bakır ve kobalt kazanımından önce uygun görülen ön işlemle cevherden Se, Te, As ve Sb ayrılması için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreden alınan 160 g'lık örnek 700 ^{0}C'de kapalı ortamda ön işleme tabi tutulmuş ve konsantreden ayrılan madde miktarının 10,6009 g olduğu saptanmıştır. Bundan sonra konsantreden ayrılan numune ve geriye kalan numuneden 3'er g'lık tartımlar alınarak 10 mL HNO_3 ile kuruluğa kadar buharlaştırılıp, daha sonra $KClO_3$ akabinde 10'ar mL HNO_3 ilave edilerek ısıtılmıştır. Bundan sonra HCl ilave edilerek nitratlar uzaklaşıncaya kadar buharlaştırılmış ve numuneler saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Deney sonuçları, konsantreden Se, Te, Sb ve As'in sırasıyla % 79, % 100, % 21,3 ve % 95,2'lik verimlerle ayrıldıklarını göstermiştir.

Bundan sonra flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda Fe tozu ilave edilerek homojen bir karışım oluşturulmuş sonra ön işleme tabi tutularak konsantreden ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri incelenmiş ve deney sonuçları Tablo 26'da verilmiştir.

Tablo 26: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda Fe tozu ilave edilerek elde edilen homojen karışımın ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Konsantre miktarı (g)	İlave Edilen Fe miktarı (g)	İşlem Sonunda Konsantreden Ayrılan Madde Miktarı (g)	VERİM %			
			Se	Te	Sb	As
158,0	2,0	8,2475	100	100	10,4	97,9
157,5	2,5	7,6806	100	100	18,8	97,9
157,0	3,0	7,6440	100	100	23,6	97,3
155,0	5,0	8,6413	100	100	20,1	98,3
152,5	7,5	8,5722	100	100	27,1	99,0
150,0	10,0	7,7806	40,8	100	28,0	95,4
147,5	12,5	6,6464	21,1	100	31,0	97,6

Bundan sonraki aşamada flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda ham pirit ilave edilerek homojen bir karışım oluşturulduktan sonra ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri incelenmiş ve deney sonuçları Tablo 27'de verilmiştir.

Tablo 27: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda ham pirit ilave edilerek oluşturulan homojen karışımın ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Konsantre miktarı (g)	**İlave Edilen Ham Pirit miktarı (g)**	**İşlem Sonunda Konsantreden Ayrılan Madde Miktarı (g)**	**VERİM %**			
			Se	**Te**	**Sb**	**As**
157,5	2,5	13,1140	80,2	100	60,4	99,8
155,0	5,0	15,1438	100	100	52,4	97,9
152,5	7,5	12,6337	100	100	40,7	99,5
150,0	10,0	7,5087	100	100	18,2	98,9
145,0	15,0	6,1397	100	100	14,1	98,9
140,0	20,0	10,1356	100	100	13,3	99,9

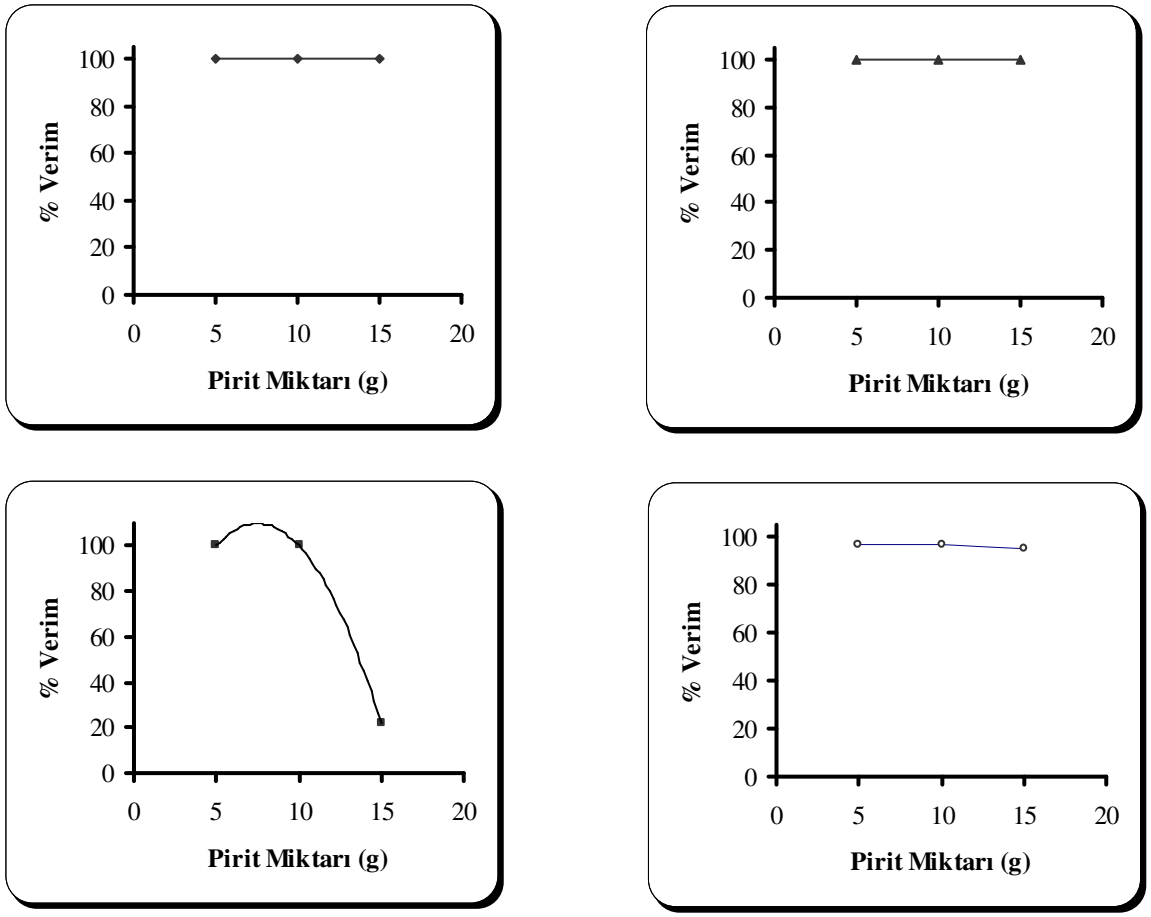
Sonuçları Tablo 26 ve Tablo 27'de verilen deneyler otoklav içerisinde kapalı ortamda yapılmıştır. Ancak deneysel çalışma esnasında otoklavın kapağına monteli 40 cm uzunluğundaki borunun çapının (0,8 cm) dar olması nedeniyle madde boru içerisinde tıkanmaya yol açmıştır. Mevcut problemin giderilmesine çalışılmıştır. Bunun için çapı 1,5 cm uzunluğu 40 cm olan yeni bir boru yapılmıştır. Bu şekilde, deneysel çalışmada söz konusu boru içerisindeki madde tıkanması önlenmiştir. Konsantreden uzaklaştırılan antimonun veriminin düşük olması itibariyle bundan sonraki çalışmalar iç çapı 1,5 cm olan borunun monte edildiği kapak kullanılarak sürdürülmüştür.

4.2.1. Kavurmaya Pirit Etkisi

Bu amaçla flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda ham pirit ilave edilerek homojen bir karışım oluşturulduktan sonra numune otoklava alınıp ön işleme tabi tutularak konsantreden ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri incelenmiş ve deney sonuçları Tablo 28 ve Şekil 18'de verilmiştir.

Tablo 28: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda ham pirit ilave edilerek oluşturulan homojen karışımın ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Konsantre miktarı (g)	İlave Edilen Ham Pirit miktarı (g)	İşlem Sonunda Konsantreden Ayrılan Madde Miktarı (g)	VERİM %			
			Se	Te	Sb	As
155	5	15,0142	100	100	100	96,7
150	10	13,5138	100	100	100	96,3
145	15	10,6161	100	100	21,8	94,9



Şekil 18: Konsantreye değişik miktarlarda pirit ilave edilerek kavurma işlemine tabi tutulması sonucu bulunan değerler (Se: ♦, Te: ▲, Sb: ■, As: ○)

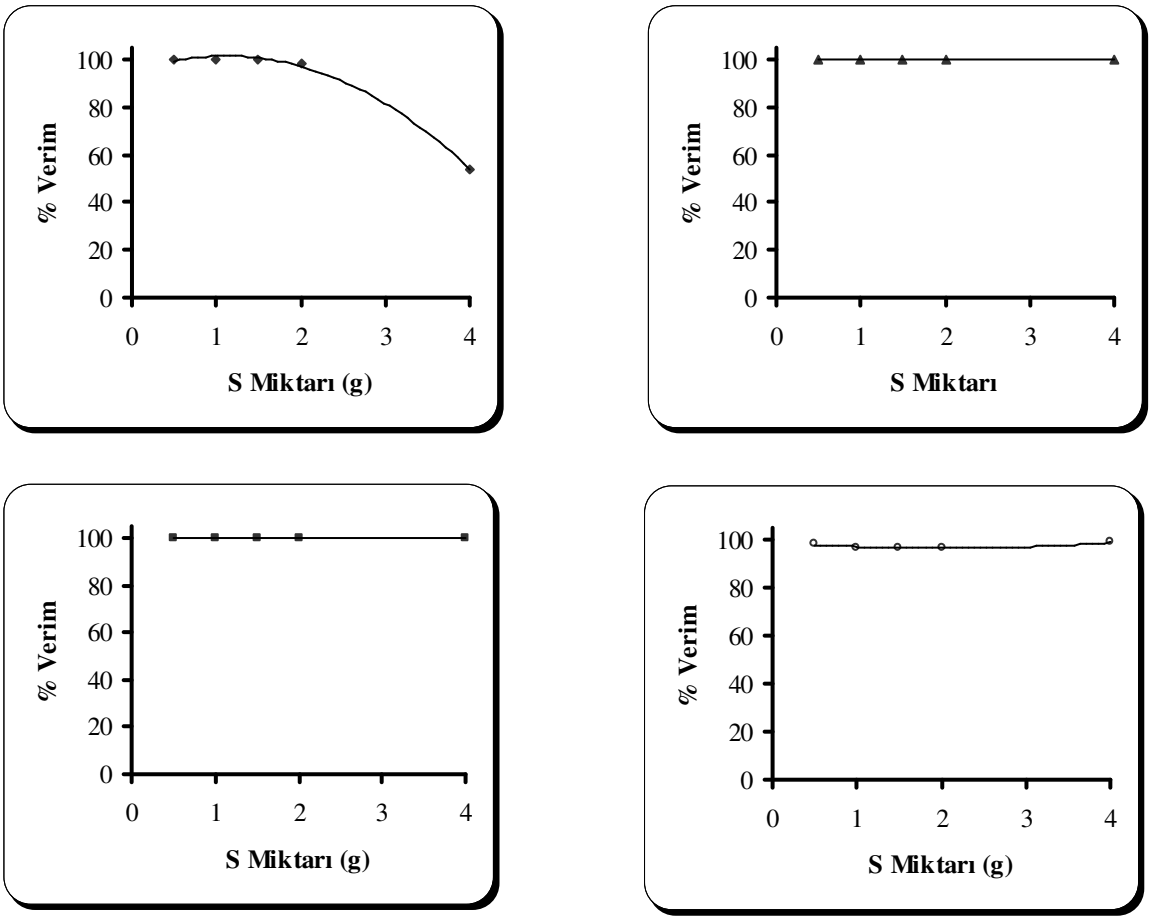
4.2.2. Kavurmaya Kükürt Etkisi

Tablo 28 ve Şekil 18 incelendiğinde 5 g ham piritin konsantreden Se, Te ve Sb'nin ayrılmasında etkili olduğu ancak As'nin tamamının ayrılmadığı dikkate alındığında yeni bir işlem denenmiştir. Değişik miktarlarda kükürt otoklava bırakıldıktan sonra flotasyonla

zenginleştirilmiş konsantrenin otoklava ilave edilerek ön işleme tabi tutulmasıyla konsantreden ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri incelenmiş ve deney sonuçları Tablo 29 ve Şekil 19'da verilmiştir.

Tablo 29: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda kükürt ilave edilerek ön işleme tabi tutulmasıyla konsantreden uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Konsantre miktarı (g)	İlave Edilen Kükürt miktarı (g)	İşlem Sonunda Konsantreden Ayrılan Madde Miktarı (g)	VERİM %			
			Se	Te	Sb	As
159,5	0,5	14,6664	100	100	100	98,3
159	1,0	9,4909	100	100	100	96,4
155	1,5	14,1954	100	100	100	96,5
155	2,0	9,9451	100	100	100	96,8
158	2,0	14,5110	90,0	100	100	99,1
130	4,0	14,7189	53,9	100	100	98,8



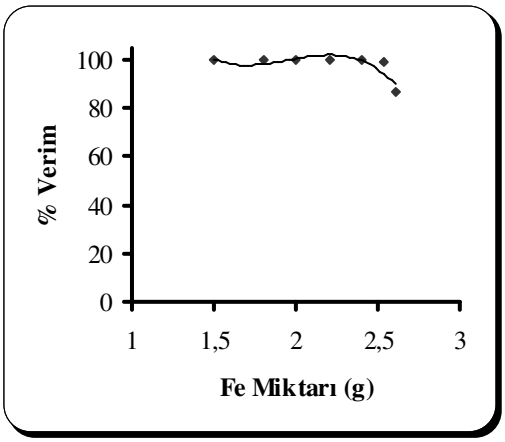
Şekil 19: Konsantreye değişik miktarlarda kükürt ilave edilerek kavurma işlemine tabi tutulması sonucu bulunan değerler (Se: ♦, Te: ▲, Sb: ■, As: ○)

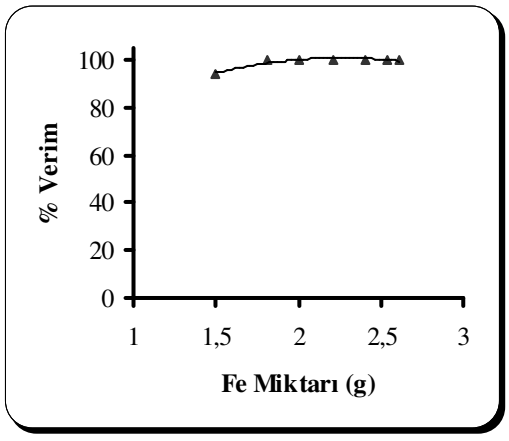
4.2.3. Kavurmaya Fe Tozunun Etkisi

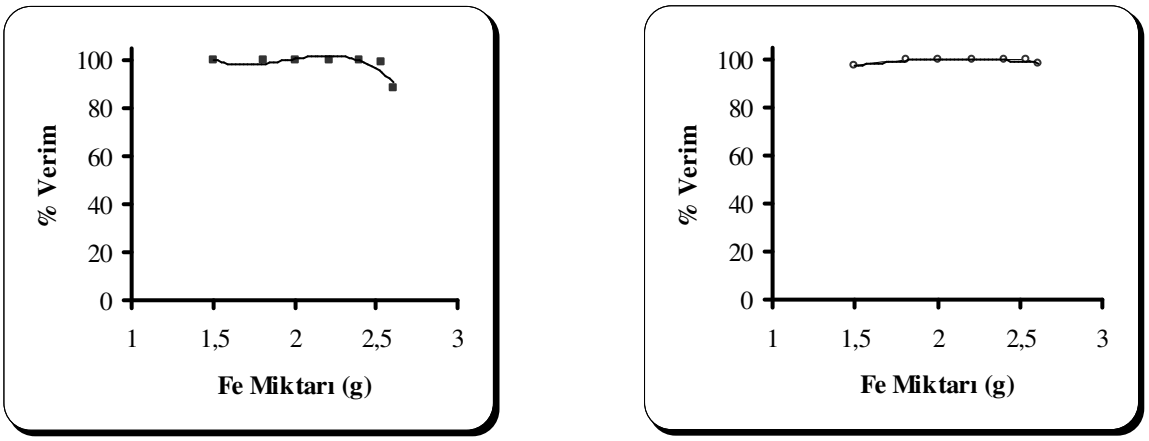
Deney sonuçları incelendiğinde ham piritin ve elementel kükürdün konsantreden Se, Te, Sb ve As ayrılmasında büyük bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ancak yapılan deneylerde konsantreden Se, Te, Sb ve As'nin ayrıldığı şartlarda geriye kalan numunedeki bakır ve kobaltın kavurma sonucu çözeltiye alınması amaçlandığından ve bu şartlarda bakır ile kobaltın istenilen düzeyde çözelti ortamına alınamaması sebebiyle flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda demir tozu ilave edilip homojen bir karışım oluşturulduktan sonra ön işleme tabi tutulması yoluna gidilmiştir. Elde edilen bulgular Tablo 30 ve Şekil 20'de verilmiştir.

Tablo 30: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda Fe tozu ilave edilerek homojen bir karışım oluşturulduktan sonra ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Konsantre miktarı (g)	İlave Edilen Fe miktarı (g)	İşlem Sonunda Konsantreden Ayrılan Madde Miktarı (g)	VERİM %			
			Se	Te	Sb	As
155	1,5002	12,1833	100	94,3	100	97,4
155	1,8088	10,6737	100	100	100	99,9
155	2,0019	10,5017	100	100	100	99,9
155	2,2129	11,6678	100	100	100	99,9
155	2,4022	10,8788	100	100	100	99,3
155	2,5388	11,1583	100	100	100	99,9
155	2,6085	10,8565	86,4	100	88,0	98,0







Şekil 20: Konsantreye değişik miktarlarda demir tozu ilave edilerek kavurma işlemine tabi tutulması sonucu bulunan değerler (Se: ♦, Te: ▲, Sb: ■, As: ○)

Tablo 30 incelendiğinde 2-2,5 gram arasında değişen oranlarda kullanılan demir tozunun 155 g konsantreye karıştırılıp homojen bir karışım oluşturulduktan sonra ön işleme tabi tutulması sonucu spinel yapı bozunduğu için konsantreden Se, Te, Sb ve As ayrılırken, geriye kalan numunenin kavurma işlemine tabi tutulması sonucu bakır ve kobaltın çözelti ortamına istenilen düzeyde alınması da sağlanabilmiştir. Geriye kalan örneklerin 600 ^{0}C'de 6 saat kavrulmaları sonucu 155 g konsantre ve 2,5388 g Fe tozundan elde edilen karışıma ait örnekteki bakır ve kobalt sırasıyla % 97,9 ve % 100 verimle çözelti ortamına alınabilmiştir (71). Se, Te, Sb ve As'nin konsantreden ayrıldığı koşullarda, geriye kalan örnekten de 3 g'lık tartımlar alınarak analiz edilmiş ancak tayin sınırı içerisinde bu elementler tespit edilemediğinden verimler % 100'e yakın kabul edilmiştir.

Konsantreden ayrılarak elde edilen numuneler birleştirilip analiz edilmiştir. Ana numunenin ve konsantreden ayrılarak elde edilen örneğin analiz sonuçları Tablo 31'de verilmiştir.

Tablo 31: Ana numune ve konsantreden ayrılarak elde edilen örneğin analiz sonuçları

ELEMENT	Ana Numune	Konsantre
Se (ppm)	14,1	690
Te (ppm)	5,3	220
Sb (ppm)	19,4	390
As (%)	5,8	30,5
S (%)	10,7	65,4

4.3. Se, Te, Sb ve As'nin Ayrılması

Bundan sonraki aşamada selenyum, tellür, arsenik, antimon ve kükürdün birbirinden ayrılması yoluna gidilmiştir. 690 ppm Se, 220 ppm Te, 390 ppm Sb, % 30,5 As ve % 65,4 S içeren numuneden selenyumun ayrılması için ilk defa katı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak deneyler sürdürülmüştür. Bu amaçla 10,02 g numune bir kartuşa bırakılıp, balona 250 mL CS_2 ilave edilerek Soxlet ekstraksiyon metodu kullanılarak ekstrakte edilmiştir. İşleme CS_2'nin rengi berraklaşıncaya kadar (11 kez) devam edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra CS_2 fazında sarı-turuncu renkli bir tortu birikti. CS_2 fazı buharlaştırılarak CS_2 fazında çözünen numune ayrılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 32'de verilmiştir.

CS_2 fazında çözünen madde miktarı: 1,06 g
Geriye kalan madde miktarı: 8,94 g

Tablo 32: CS_2 ile Soxlet düzeneğinde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

CS_2 fazına Geçen %				**Geriye Kalan %**			
Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
15,1	11,1	2,1	28,4	84,8	88,9	97,9	71,6

Soxlet ekstraksiyonu ile ayırma işleminin yapılamadığı anlaşıldığından 1,50 g numune bir balona alınıp üzerine 10 mL CS_2 ilave edildikten sonra balona geri soğutucu takılmıştır. İşlem esnasında CS_2'nin renginin koyulaştığı görülmüştür. Bu nedenle CS_2 çözeltisi katıdan ayrılıp numuneye tekrar 10 mL CS_2 ilave edilmiştir. Bu işleme CS_2'nin rengi berraklaşıncaya kadar (12. işlemden sonra berraklaştı) devam edilmiştir. CS_2 fazları birleştirilip buharlaştırılarak CS_2 fazında çözünen numune ayrılmıştır. CS_2 fazına geçen ve geriye kalan numune çözünürleştirilip analiz edilmiştir.

CS_2 fazında çözünen madde miktarı: 0,43 g
Geriye kalan madde miktarı: 1,06 g

Tablo 33: CS_2 ile geri soğutucu eşliğinde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

CS_2 fazına Geçen %				**Geriye Kalan %**			
Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
42,1	22,4	14,9	46,7	57,9	77,6	85,1	53,2

4.3.1. CS_2 ekstraksiyonuyla yapılan ayırma işleminde karıştırmanın etkisi

CS_2 ile geri soğutucu eşliğinde yapılan ekstraksiyonda ekstraktantları karıştırmanın ekstraksiyon verimine olan etkisini incelemek için 2,01 g numune bir balona alınıp üzerine 20 mL CS_2 ilave edildikten sonra balona geri soğutucu takılmıştır. Düzenek magnetik karıştırıcıda karıştırılarak örnek ekstrakte edilmiştir. CS_2 çözeltisi berraklaşıncaya kadar işleme devam edilmiştir (4 kez). 4. işlem sonunda CS_2 çözeltileri birleştirilip buharlaştırılarak CS_2 fazında çözünen numune ayrılmıştır. CS_2 fazına geçen ve geriye kalan numune çözünürleştirilip analiz edilmiştir.

CS_2 fazında çözünen madde miktarı: 0,32 g
Geriye kalan madde miktarı: 1,68 g

Tablo 34: CS_2 ile geri soğutucu eşliğinde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

CS_2 fazına Geçen %				**Geriye Kalan %**			
Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
22,1	8,8	5,4	47,7	77,9	91,2	94,5	52,3

4.3.2. CS_2 ekstraksiyonuyla yapılan ayırma işlemi

Numunenin CS_2 fazıyla direkt temasından olumlu bir sonuç alınamamıştır. Bu nedenle bir sonraki işlemde 2,01 g numune bir kartuşa bırakılıp, kartuş balona yerleştirildikten sonra 20 mL CS_2 ilave edilmiştir. Balona geri soğutucu takılarak, işleme CS_2'nin rengi berraklaşıncaya kadar devam edilmiştir. İşlem sonunda CS_2 buharlaştırılıp CS_2 fazına geçen ve geriye kalan madde analiz edilmiştir.

CS_2 fazında çözünen madde miktarı: 0,98 g
Geriye kalan madde miktarı: 1,02 g

Tablo 35: CS_2 ile geri soğutucu eşliğinde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

CS_2 fazına Geçen %				**Geriye Kalan %**			
Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
65,8	39,4	7,6	47,9	34,1	60,5	92,4	52,0

Selenyumla beraber diğer bileşenlerin CS_2 fazında çözünmesi, numunedeki selenyumun diğer bileşenlerle kovalent bağ yaptığı için bu çözücüde birlikte çözündüğü sonucunu doğurmuştur. Bu nedenle yapının bozulması için farklı işlemler yapılması yoluna gidilmiştir.

4.3.3. Otoklavda yapılan ayırma işlemine Na_2SO_3 miktarının etkisi

Bunun için 2 g örnek 2 g Na_2SO_3 ile karıştırıldıktan sonra bir deney tüpüne alınmıştır. Üzerine 15 mL 3 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edildikten sonra deney tüpü otoklava yerleştirilip otoklavın kapağı gaz kaçağı olmayacak şekilde kapatılmıştır. Otoklav 120 ^{0}C'deki kum banyosunda 1 gün boyunca bekletilmiştir. İşlem sonunda deney tüpü çıkarılıp H_2SO_4 çözeltisi ayrıldıktan sonra geriye kalan numune saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Geriye kalan 1,78 g'lık örnek 1 M Na_2SO_3 çözeltisi ile 5 kez ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra geriye kalan numune saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. 1. işlemde H_2SO_4 çözeltisine geçen, 2. işlemde Na_2SO_3 çözeltisine geçen ve geriye kalan örnekteki Selenyum analiz edilmiştir.

H_2SO_4 çözeltisine geçen % Se: 0,9
Na_2SO_3 çözeltisine geçen % Se: 12,6
Geriye kalan % Se: 86,4

Bir sonraki deney Na_2SO_3 miktarı artırılarak yapılmıştır. 2 g örnek, 3 g Na_2SO_3 ile karıştırılıp bir deney tüpüne alındıktan sonra üzerine 15 mL 3 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edilmiştir. Deney tüpü otoklava yerleştirilip, otoklav 120 ^{0}C'deki kum banyosunda bir gün boyunca bekletilmiştir. İşlem sonunda deney tüpü çıkarılıp H_2SO_4 çözeltisi ayrıldıktan sonra geriye kalan numune saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Geriye kalan 1,68 g'lık örnek 2 M Na_2SO_3 çözeltisi ile 5 kez ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra geriye kalan numune saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. 1. işlemde H_2SO_4 çözeltisine geçen, 2. işlemde Na_2SO_3 çözeltisine geçen ve geriye kalan örnekteki Selenyum analiz edilmiştir.

H_2SO_4 çözeltisine geçen % Se: 0,6
Na_2SO_3 çözeltisine geçen % Se: 31,3
Geriye kalan % Se: 68,0

Otoklav işleminden sonra yapının kısmen de olsa bozunduğu düşünülerek, otoklav işleminden sonra geriye kalan numunenin CS_2 ile ekstrakte edilmesi yoluna gidilmiştir. Bunun için 2 g örnek 3 g Na_2SO_3 ile karıştırılıp bir deney tüpüne alındıktan sonra üzerine 15 mL 5 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edilmiştir. Deney tüpü otoklava yerleştirilip, otoklav 120 ^{0}C'deki kum banyosunda bir gün boyunca bekletilmiştir. İşlem sonunda deney tüpü çıkarılıp H_2SO_4 çözeltisi ayrıldıktan sonra geriye kalan numune saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Geriye kalan 1,75 g'lık örnek kartuşa bırakıldıktan sonra balona yerleştirilmiştir. Balona 10 mL CS_2 çözeltisi bırakıldıktan sonra geri soğutucu takılmıştır. CS_2 çözeltisi berraklaşıncaya kadar (8 kez) ekstraksiyona devam edilmiştir. İşlem sonunda CS_2 buharlaştırılıp CS_2 fazına geçen ve geriye kalan madde ile 1. işlemde H_2SO_4 çözeltisine geçen örnek analiz edilmiştir.

CS_2 fazında çözünen madde miktarı: 0,96 g

Geriye kalan madde miktarı: 0,78 g

Tablo 36: Otoklav işleminden sonra yapılan CS_2 ile Soxlet sisteminde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

H_2SO_4 çözeltisine geçen %				**CS_2 fazına geçen %**				**Geriye kalan %**			
Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
-	13,4	32,1	21,5	66,4	52,4	17,4	43,0	33,6	34,3	50,5	35,4

4.3.4. Se, Te, Sb ve As ayrılmasında farklı reaktantlar kullanarak yapılan basamaklı ekstraksiyon işlemi

1. İşlem

3,08 g numune bir erlene alınıp 25 mL 2 M Na_2SO_3 çözeltisi ilave edildikten sonra magnetik karıştırıcı kullanılarak ekstrakte edilmiştir. 25 mL 2 M Na_2SO_3 çözeltisi kullanılarak yapılan ekstraksiyon işlemine çözelti berraklaşıncaya kadar (8 kez) devam edilmiştir. İşlem sonunda Na_2SO_3 çözeltileri birleştirilip, geriye kalan numune saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Bu aşamada numunede elementel halde bulunan kükürtlerin uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

2. İşlem

Geriye kalan 2,45 g'lık örnek 3,50 g Na_2SO_3 ile karıştırılıp bir deney tüpüne alındıktan sonra üzerine 15 mL 5 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edilmiştir. Deney tüpü otoklava yerleştirilip, otoklav 120 ^{0}C'deki kum banyosunda bir gün boyunca bekletilmiştir. İşlem sonunda deney tüpü çıkarılıp H_2SO_4 çözeltisi ayrıldıktan sonra geriye kalan numune saf su ile yıkanıp kurutulmuştur.

3. İşlem

2. işlemden geriye kalan 2,31 g'lık numune 2 M Na_2SO_3 çözeltisi ile numunede serbest hale geçen selenyum ve kükürdü ayırmak amacıyla tekrar ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra numune saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra CS_2 ile işleme tabi tutulmuştur.

4. İşlem

3. işlemden geriye kalan 1,93 g numune bir kartuşa bırakılıp kartuş balona yerleştirildikten sonra 10 mL CS_2 ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemine CS_2'nin rengi berraklaşıncaya kadar devam edilmiştir. CS_2 fazına geçen örnek CS_2 fazı buharlaştırılarak ayrılmıştır.

CS_2 fazında çözünen madde miktarı: 0,70 g

Geriye kalan madde miktarı: 1,23 g

1. ve 3. işlemde Na_2SO_3 çözeltisine geçen, 2. işlemde H_2SO_4 çözeltisine geçen, 4. işlemde CS_2 fazına geçen ve geriye kalan Se, Te, Sb ve As miktarları Tablo 37'de verilmiştir.

Tablo 37: Numunenin basamaklı olarak farklı reaktantlarla işleme tabi tutulduktan sonra CS_2 ile ekstraksiyonunda bulunan değerler

1. ve 3. işlemde Na_2SO_3 çözeltisine geçen %				**2. işlemde H_2SO_4 çözeltisine geçen %**				**4. işlemde CS_2 fazına geçen %**				**Geriye kalan %**			
Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
6,7	-	9,4	9,3	-	6,7	10,1	12,7	49,1	17,9	20,4	42,4	44,2	75,4	60,2	35,6

4.3.5. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin otoklavda işleme tabi tutulmasından sonra CS_2 ile ekstrakte edilmesi

3 g numune 3 g Na_2SO_3 ile karıştırılıp bir deney tüpüne alındıktan sonra üzerine 15 mL 15 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edilmiştir. Deney tüpü otoklava yerleştirilip, otoklav 140 ^{0}C'deki kum banyosunda bir gün boyunca bekletilmiştir. İşlem sonunda deney tüpü çıkarılıp H_2SO_4 çözeltisi ayrıldıktan sonra geriye kalan numune saf su ile yıkanıp kurutulmuştur.

Geriye kalan 2,68 g numune bir cam krozeye alınıp cam kroze Soxlet ekstraktörüne yerleştirilip CS_2 ile ekstrakte edilmiştir. CS_2 fazına geçen örnek CS_2 buharlaştırılarak ayrılmıştır. H_2SO_4 çözeltisine geçen, CS_2 fazına geçen ve geriye kalan örnek analiz edilmiştir.

CS_2 fazında çözünen madde miktarı: 1,30 g
Geriye kalan madde miktarı: 1,36 g

Tablo 38: Otoklav işleminden sonra yapılan CS_2 ile ekstraksiyonda bulunan değerler

H_2SO_4 çözeltisine geçen %				**CS_2 fazına geçen %**				**Geriye kalan %**			
Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
-	-	66,7	24,9	54,6	40,6	-	38,1	45,4	59,4	33,3	37,0

Bütün bu çalışmalar sonucunda etkin bir ayırma yapılamadığından farklı yollarla ayırma işlemine geçilmiştir.

4.3.6. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin otoklavda farklı basınçlardaki oksijen atmosferinde işleme tabi tutulması

İkişer gramlık altı numune alınmıştır. Her bir numune üzerine 10 mL 15 M H_2SO_4 ilave edilmiştir. Her bir deney tüpü otoklava yerleştirilip 120 ^{0}C'deki kum banyosunda 2 saat işlem görmüştür. İşlem esnasında her bir numune için otoklava sırasıyla farklı basınçlarda oksijen gazı gönderilmiştir. İşlem sonunda deney tüpleri çıkarılıp H_2SO_4 çözeltisi ayrıldıktan sonra geriye kalan numuneler saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Çözeltiye geçen ve geriye kalan örneklerin analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 39'da verilmiştir.

Tablo 39: Farklı O_2 basınçlarında yapılan otoklav işleminden sonra bulunan değerler

Numune	O_2 Basıncı (atm)	Çözeltiye geçen %				Geriye kalan %			
		Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
1	1	-	1,2	27,1	13,3	100	98,8	72,9	86,7
2	2	-	1,8	25,7	12,8	100	98,2	74,2	87,2
3	3	-	2,9	26,0	13,4	100	97,0	74,0	86,6
4	4	-	2,2	25,7	12,4	100	97,7	74,3	87,5
5	5	-	3,3	25,5	12,8	100	96,7	74,4	87,2
6	6	-	2,7	30,6	12,6	100	97,2	69,3	87,4

İşlem sonunda geriye kalan örnekler 2 M Na_2SO_3 çözeltisi ile ekstrakte edilmiştir. Ektraksiyon işlemi neticesinde selenyumun ayrılmadığı görülmüştür.

4.3.7. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin otoklavda farklı sıcaklıklarda işleme tabi tutulması

İkişer gramlık 3 numune alınıp her bir numune deney tüplerine bırakılmıştır. Üzerine 15 mL 15 M H_2SO_4 ilave edilmiştir. Deney tüpleri otoklava yerleştirilip, otoklava 5 atm O_2 gazı gönderilerek farklı sıcaklıklarda 2 saat işlem görmüştür. İşlem sonunda deney tüplerindeki H_2SO_4 çözeltisi ayrılıp geriye kalan örnekler saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Çözeltiye geçen ve geriye kalan örneklerin analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 40'da verilmiştir.

Tablo 40: Farklı sıcaklıklarda yapılan otoklav işleminden sonra bulunan değerler

Numune	Sıcaklık (^{0}C)	Çözeltiye geçen %				Geriye kalan %			
		Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
1	140	-	-	21,9	12,8	100	100	78,0	87,2
2	160	-	-	26,0	12,7	100	100	73,9	87,2
3	180	-	-	39,3	15,6	100	100	60,7	84,3

4.3.8. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin arka arkaya iki kez otoklavda işleme tabi tutulması

5 g numune bir deney tüpüne alınıp üzerine 15 mL 15 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edilmiştir. Deney tüpü otoklava yerleştirilip 120 ^{0}C'deki kum banyosunda 2 saat işlem

görmüştür. İşlem esnasında otoklava 5 atm O_2 gazı gönderilmiştir. İşlem sonunda numune süzülüp geriye kalan örnek saf su ile yıkanıp kurutulmuştur.

Geriye kalan 4,52 g numune deney tüpüne alınıp üzerine 15 mL 15 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edilip otoklavda aynı koşullarda işleme tabii tutulmuştur. İşlem sonunda numune süzülüp geriye kalan örnek yıkanıp kurutulmuştur. Çözelti ortamına geçen ve geriye kalan örneklerin analiz sonuçları Tablo 41'de verilmiştir.

Tablo 41: Arka arkaya 2 kez otoklavda yapılan işlemden sonra bulunan değerler

I. İşlemde Çözeltiye geçen %				**II. İşlemde Çözeltiye geçen %**				**Geriye kalan %**			
Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
-	-	-	15,0	-	2,9	100	4,5	100	97,0	-	80,4

Geriye kalan örnek 2 M Na_2SO_3 çözeltisi ile ekstraksiyona tabi tutulmuş ve selenyumun ayrılmadığı görülmüştür. Bir sonraki aşamada Se, Te, Sb ve As içeren numuneden 5'er gramlık örnekler alınarak iç hacmi 1,3 L olan sıcaklık kontrollü otoklav ortamında 15 M H_2SO_4 ile çeşitli parametreler incelenerek işleme tabi tutulmuştur. Çalışılan parametreler; Sıcaklık, Basınç ve Çözücü miktarıdır. Birinci aşamada, sıcaklık ve çözücü miktarı sabit tutularak otoklava farklı basınçlarda O_2 gazı gönderilerek ve O_2 gazı gönderilmeksizin ayırma işleminin mümkün olup olmadığı incelenmiştir. İkinci aşamada, oksijen basıncı ve çözücü miktarı sabit tutulup otoklavın sıcaklığı değiştirilerek sıcaklığın ayırma işlemindeki etkisi incelenmiştir. Üçüncü aşamada ise sıcaklık ve basınç sabit tutularak farklı miktarlarda 15 M H_2SO_4 kullanılarak asit miktarının etkisi incelenmiştir. İncelenen her üç parametre sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan örneklerin analizi yapılmıştır. Geriye kalan örnekler 2 M Na_2SO_3 çözeltisi ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonunda yapının kısmen bozunduğu, ancak selenyumun etkili bir şekilde ayrılamadığı anlaşıldığından analiz sonuçlarının tablolar halinde verilmesine gerek duyulmamıştır. Bunun üzerine farklı işlemler yapılarak çalışmalar sürdürülmüştür.

4.3.9. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin farklı oranlarda HNO_3 ve H_2SO_4 ile otoklavda işleme tabi tutulması

3'er gramlık 6 örnek beherlere alınıp, örneklerin her birine 5 mL 14,72 M H_2SO_4 ve değişen oranlarda derişik HNO_3 ilave edilmiştir. Örnekler iç hacmi 1,3 litre olan bir

otoklav içine yerleştirilip 210 ^{0}C'de 2 saat süreyle 5 atm O_2 gönderilmiştir. İşlem sonucu numuneler süzülüp, çözeltiye geçen ve geriye kalan numunelerin analizi yapılarak deney sonuçları Tablo 42'de verilmiştir.

Tablo 42: Otoklav işleminden sonra HNO_3 + H_2SO_4 çözeltisine geçen Se, Te, Sb ve As değerleri

HNO_3 Miktarı (mL)	**Çözeltiye Geçen %**				**Geriye Kalan %**			
	Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
0,5	-	11,6	79,3	4,7	100	88,3	20,7	95,2
0,6	-	8,6	76,1	6,4	100	91,4	23,9	93,5
0,7	-	11,8	80,4	8,2	100	88,2	19,6	91,8
0,8	-	6,2	83,1	11,1	100	93,8	16,8	88,9
0,9	-	6,3	76,1	7,5	100	93,6	23,8	92,5
1	0,5	12,4	69,8	8,0	99,5	87,5	30,1	91,9

İşlemden sonra geriye kalan örnekler 2 M Na_2SO_3 çözeltisi ile ısıtılmak suretiyle ekstrakte edilmiş ve ekstraksiyon sonrası yapılan analiz neticesinde çözeltiye Se geçmediği, bu nedenle selenyumun elementel hale dönüşmediği sonucuna varılmıştır. Bir başka deney de sülfürik asitin yetersiz geldiği düşünüldüğünden nitrik asit miktarını sabit tutup sülfürik asit miktarı değiştirilerek yapılmıştır. Benzer şekilde 3'er gramlık 6 numune beherlere alınıp her birine 1 mL derişik HNO_3 ve değişen oranlarda 14,72 M H_2SO_4 ilave edilmiştir. Numuneler otoklava yerleştirilip 210 ^{0}C'de 2 saat süreyle 8 atm O_2 gazı gönderilmiştir. İşlem sonucu numuneler süzülüp, çözeltiye geçen ve geri kalan numunelerin analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 43'de verilmiştir.

Tablo 43: Otoklav İşlemi sonucu çözeltiye geçen Se, Te, Sb ve As değerleri

H_2SO_4 Miktarı (mL)	**Çözeltiye Geçen %**				**Geriye Kalan %**			
	Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
6	-	-	95,2	8,9	100	100	4,8	91,0
7	-	1,3	100	11,2	100	98,6	-	88,7
8	-	3,6	100	12,6	100	96,3	-	87,4
9	-	3,2	100	13,6	100	96,8	-	86,4
10	-	2,4	100	12,7	100	97,6	-	87,3
11	-	1,8	100	14,4	100	98,2	-	85,5

İşlemden sonra geriye kalan örnekler 2 M Na_2SO_3 çözeltisi ile ısıtılmak suretiyle ekstrakte edilmiş ve ekstraksiyon sonrası yapılan analiz neticesinde çözeltiye selenyumun geçmediği görülmüştür. Numunenin rijit yapısından ötürü farklı bir ayırma işlemi yapılması yoluna gidilmiştir.

4.3.10. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin farklı konsantrasyonlarda HNO_3 kullanılarak mikrodalga fırında çözünürleştirilmesi

Birer gramlık 4 örnek alınıp örneklerin her birine farklı konsantrasyonlarda 10'ar mL HNO_3 ilave edilerek mikrodalga fırında 100 ^{0}C'de 10 dk., 180 ^{0}C'de 30 dk., 100 ^{0}C'de 10 dk. koşulunda çözünürleştirildi. Çözünürleştirme sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan maddelerin analizi yapılarak sonuçlar Tablo 44'de verilmiştir

Tablo 44: Mikrodalga da yapılan çözünürleştirme sonuçları

HNO_3 Derişimi (M)	Çözeltiye Geçen %				Geriye Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
1	100	100	100	100	-	-	-	-
1/2	95,6	100	93,5	100	4,3	-	6,5	-
1/3	94,8	100	94,4	100	5,1	-	5,5	-
1/4	89,3	100	62,2	97,6	10,7	-	37,7	2,3

4.3.11. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin derişik H_2O_2 ve farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 karışımı kullanılarak mikrodalga fırında çözünürleştirilmesi

Birer gramlık 4 örnek alınıp örneklerin her birine 2 mL derişik H_2O_2 ve farklı konsantrasyonlarda 8 mL H_2SO_4 ilave edilerek mikrodalga fırında 100 ^{0}C'de 10 dk., 180 ^{0}C'de 30 dk., 100 ^{0}C'de 10 dk. koşulunda çözünürleştirildi. Çözünürleştirme sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan maddelerin analizi yapılarak sonuçlar Tablo 45'de verilmiştir.

Tablo 45: Mikrodalga da yapılan çözünürleştirme sonuçları

H_2SO_4 Derişimi (M)	Çözeltiye Geçen %				Geriye Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
2	-	-	26,1	25,2	100	100	73,8	74,7
3	-	-	24,6	17,2	100	100	75,3	82,7
4	-	10,4	19,1	14,3	100	89,6	80,8	85,6
5	-	13,9	24,8	17,1	100	86,0	75,1	82,8

Tablo 44 ve 45 incelendiğinde mikrodalga fırında yapılan çözünürleştirme ile etkili bir ayırmanın yapılamadığı görülmüştür. Bu nedenle bundan sonraki aşamada farklı bir ayırma işlemi denenmiştir.

4.3.12. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması

3'er gramlık 3 numune porselen krozeye alınıp numunelerin her birine değişen miktarlarda 14,72 M H_2SO_4 ilave edilmiştir. Numuneler sıcaklık kontrolü yapılabilen bir fırına yerleştirilip 350 ^{0}C'de 1,5 saat süreyle fırına kompresörle hava gönderilerek işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda numuneler süzülüp çözeltiye geçen ve geriye kalan numuneler analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 46'da verilmiştir.

Tablo 46: Numunenin 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulduktan sonra çözeltiye geçen Se, Te, Sb ve As değerleri

H_2SO_4 Miktarı (mL)	Çözeltiye Geçen %				Geriye Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
4	-	65,0	22,7	22,3	-	34,9	77,2	77,6
5	-	54,1	35,3	23,5	-	45,8	64,6	76,5
6	-	52,2	42,1	19,6	-	47,7	57,8	80,3

Tablo 46 incelendiğinde Selenyumun kompresörle verilen havanın da etkisiyle SO_2 gazıyla beraber sürüklendiği, selenyum kaybından dolayı krozede yapılan deneylerin sağlıklı olmadığı ve bundan sonraki deneylerin kapalı bir sistemde yapılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

4.3.13. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak kapalı ortamda 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması

Selenyum kaybından dolayı krozede yapılan deneylerin sağlıklı olmadığı ve kapalı ortamda yapılması gerektiği sonucuna varıldığından, bu nedenle 4 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında bir deney tüpüne 3 g numune bırakılıp, numune 2 mL 14,72 M H_2SO_4 ile ıslatıldıktan sonra deney tüpüne iç çapı 0,5 cm olan 20 cm uzunluğunda bir cam boru kaynaklanarak monte edilmiştir. Düzenek 350 ^{0}C'de SO_2 gazı çıkışı bitene kadar (45 dk) işleme tabi tutulmuştur. Çıkan SO_2 gazı saf suya gönderilmiştir. İşlem sonrası numune üzerine saf su konularak, Suya geçen ve geriye kalan numunenin analizi yapılmıştır. Ancak bu reaksiyonda asit miktarının yetersiz geldiği düşünülerek II. bir deney için 3 g numune 50 mL'lik bir balona alınıp üzerine 10 mL 14,72 M H_2SO_4 ilave edildikten sonra balona iç çapı 0,5 cm olan 70 cm uzunluğunda cam boru kaynaklanarak monte edilmiş ve deney aynı koşullarda yapılmıştır. İşlem sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan numune analiz edilmiştir. Her iki deneye ait analiz sonuçları Tablo 47'de verilmiştir.

Tablo 47: Numunenin 350 ^{0}C'de kapalı ortamda işleme tabi tutulduktan sonra çözeltiye geçen Se, Te, Sb ve As değerleri

Deneyler	Çözeltiye Geçen %				Geriye Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
I. Deney	-	-	74,3	48,1	100	100	25,6	51,8
II. Deney	73,3	37,9	83,8	26,6	26,6	62,0	16,1	73,8

4.3.14. Se, Te, Sb ve As içeren numunenin H_2SO_4 çözeltisi ile oksijen atmosferinde 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması

Bundan sonraki aşamada üçer gramlık örnekler çift boyunlu bir balona bırakılıp, örneklere sırasıyla 10, 15, 20 mL 14,72 M H_2SO_4 ilave edilerek 350 ^{0}C'de 1 saat, 400 ^{0}C de 1 saat süreyle numuneye 1 atm O_2 gazı gönderilerek işleme tabi tutulmuştur. Çıkan SO_2 gazı saf suya gönderilmiştir. İşlem esnasında her bir örnek 4 farklı fazda toplanmıştır. Her faz analiz edilerek analiz sonuçları Tablo 48'de verilmiştir.

1. Faz: Çıkan SO_2 gazıyla saf suya taşınanlar
2. Faz: Elementel kükürdün ayrılması ve elementel kükürtle taşınanlar
3. Faz: H_2SO_4' te çözünenler
4. Faz: Katı fazda geriye kalanlar

Tablo 48: Numunenin oksijen atmosferinde H_2SO_4 ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

2. Fazda Toplanan Madde Miktarı (g)	1. Faza Geçen %				2. Faza Geçen %				3. Faza Geçen %				4. Fazda Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
0,1320	-	2,9	-	1,8	51,7	8,9	-	0,1	38,8	47,2	88,2	42,8	9,4	40,8	11,8	55,3
0,1166	22,1	10,2	-	0,2	51,0	10,6	-	0,4	26,9	59,5	94,2	60,2	-	19,7	5,8	39,2
0,1330	-	-	4,1	-	73,9	0,8	-	0,3	26,1	36,4	95,9	38,1	-	62,8	-	61,6

4.3.15. Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı oranlarda H_2O_2 ilavesi yapılıp akabinde H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek oksijen atmosferinde etkileştirilmesi

İkişer gramlık örnekler çift girişli balona bırakılıp örneklerin her birine sırasıyla 1, 1.5, 2, 2.5, 3 mL % 30'luk H_2O_2 ilave edildikten sonra örneklere 10 mL 14,72 M H_2SO_4 ilavesi yapılmıştır. Örneklere 350 ^{0}C'de 1 saat süreyle < 1 atm O_2 gazı gönderilmiştir. Çıkan SO_2 gazı saf suya aktarılmıştır. İşlem sonunda her bir örnek 4 farklı fazda toplanmıştır. Analiz sonuçları Tablo 49'da verilmiştir.

1. Faz: Çıkan SO_2 gazıyla saf suya taşınanlar
2. Faz: Elementel kükürdün ayrılması ve elementel kükürtle taşınanlar
3. Faz: H_2SO_4'te çözünenler
4. Faz: Katı fazda geriye kalanlar

Tablo 49: Numunenin oksijen atmosferinde farklı oranlarda H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu bulunan değerler

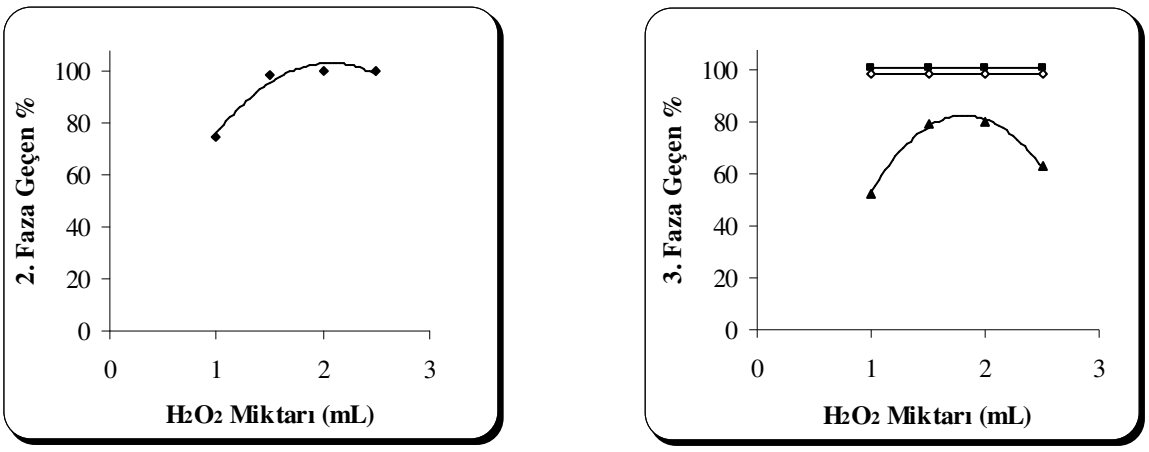
2. Fazda Toplanan Madde Miktarı (g)	1. Faza Geçen %				2. Faza Geçen %				3. Faza Geçen %				4. Fazda Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
0,1494	-	-	-	-	79,4	13,2	-	0,1	6,0	81,2	100	87,9	14,6	5,6	-	12,1
0,1144	-	2,7	-	0,1	91,8	13,2	-	0,1	-	75,7	100	88,9	8,2	8,3	-	10,9
0,1049	-	-	-	0,6	92,3	22,9	-	0,1	-	42,6	100	71,5	7,7	34,6	-	27,7
0,1002	-	4,6	-	0,6	100	16,0	-	-	-	79,4	100	89,8	-	-	-	9,5
0,078	-	12,4	-	0,1	100	11,1	-	-	-	76,5	100	99,1	-	-	-	0,7

Bundan sonra deneylere O_2 gazı gönderilmeksizin reaksiyonun aynı şekilde gerçekleşip gerçekleşmediği test edilmiştir. Bu amaçla; ikişer gramlık örnekler bir balona alınıp her birine sırasıyla 1, 1.5, 2, 2.5 mL % 30'luk H_2O_2 ve 10 mL 14,72 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edilip 350 ^{0}C'de 1 saat süreyle işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda numuneler analiz edilerek sonuçlar Tablo 50'de verilmiştir. 2. ve 3. fazda ayrılma işlemi bariz bir şekilde gerçekleştiğinden bu fazlara ait grafikler Şekil 21'de verilmiştir.

1. Faz: Çıkan SO_2 gazıyla saf suya taşınanlar
2. Faz: Elementel kükürdün ayrılması ve elementel kükürtle taşınanlar
3. Faz: H_2SO_4' te çözünenler
4. Faz: Katı fazda geriye kalanlar

Tablo 50: Oksijen gönderilmeksizin numuneye farklı oranlarda H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu bulunan değerler

2. Fazda Toplanan Madde Miktarı (g)	1. Faza Geçen %				2. Faza Geçen %				3. Faza Geçen %				4. Fazda Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
0,1645	-	-	-	0,1	75,2	-	-	0,1	-	100	100	52,8	24,8	-	-	47,0
0,1587	-	-	-	0,1	100	-	-	0,1	-	100	100	79,6	-	-	-	20,2
0,1528	-	-	-	0,3	100	-	-	0,2	-	100	100	79,2	-	-	--	20,2
0,1412	-	-	-	1,2	100	-	-	0,1	-	100	100	62,9	-	-	-	35,8



Şekil 21: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı miktarlarda H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu ayrılarak 2. ve 3. faza geçen değerler (Se: ♦, Te:◊, Sb: ■, As: ▲)

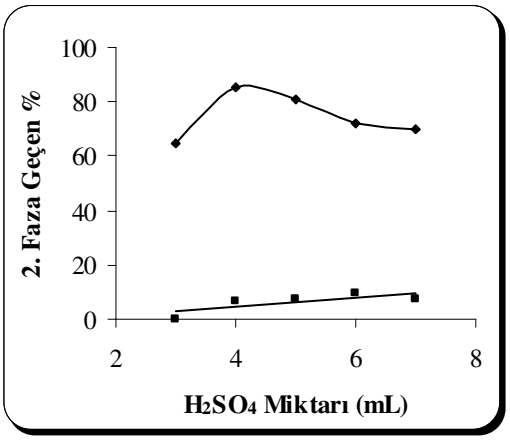
4.3.16. Se, Te, Sb ve As içeren numuneye H_2O_2 ilavesi yapılıp akabinde farklı oranlarda H_2SO_4 çözeltisi ilave edildikten sonra 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması

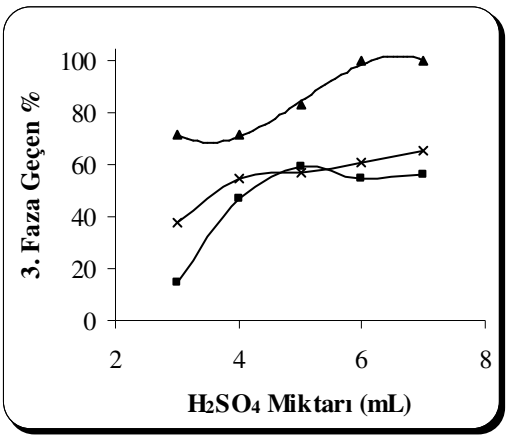
İki gram numune için, 1,5 mL H_2O_2 miktarının ayırma işleminde yeterli olduğu anlaşıldığından H_2O_2 miktarı sabit tutulup, H_2SO_4 miktarı üzerinde yoğunlaşılmıştır. İkişer gramlık örnekler balona alınıp her birine 1,5 mL % 30'luk H_2O_2 ve sırasıyla 3, 4, 5, 6, 7 mL 14,72 M H_2SO_4 ilave edilerek 350 ^{0}C'de 1 saat süreyle işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda numuneler analiz edilerek analiz sonuçları Tablo 51'de verilmiştir.

1. Faz: Çıkan SO_2 gazıyla saf suya taşınanlar
2. Faz: Elementel kükürdün ayrılması ve elementel kükürtle taşınanlar
3. Faz: H_2SO_4' te çözünenler
4. Faz: Katı fazda geriye kalanlar

Tablo 51: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye H_2O_2 ilavesi yapılıp akabinde farklı oranlarda H_2SO_4 ilave edildikten sonra 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

2. Fazda Toplanan Madde Miktarı (g)	1. Faza Geçen %				2. Faza Geçen %				3. Faza Geçen %				4. Fazda Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
0,2209	-	-	-	0,1	64,6	-	-	-	3,2	14,5	71,8	37,7	32,2	85,5	28,2	62,2
0,2218	-	-	-	0,2	85,1	6,6	-	-	5,8	47,3	71,9	55,1	9,0	46,1	28,1	44,9
0,1508	-	-	-	0,2	80,7	6,8	-	-	10,5	59,1	83,1	56,9	8,7	34,0	16,9	41,7
0,1571	-	-	-	0,1	72,2	9,5	-	-	-	54,9	100	61,1	26,5	35,5	-	38,2
0,1284	-	-	-	0,1	70,0	7,3	-	-	-	56,1	100	65,5	30,0	36,5	-	34,4





Şekil 22: Numuneye H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra farklı oranlarda H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu ayrılarak 2. ve 3. faza geçen değerler (Se: ♦, Te: ■, Sb: ▲, As: x)

Yapılan deneylerde Se, Te, Sb ve As içeren numunedeki bileşenlerin birbirinden ayrılmasında en etkili ayırma işleminin sülfürik asit ve hidrojen peroksit çözeltilerinin kullanılması sonucu ortaya çıktığı görülmüştür. Ayırma işleminde maksimum H_2SO_4 ve H_20_2 miktarını tespit etmek için deneylere devam edilmiştir. Bu aşamaya kadar yapılan ayırma işlemlerinde numuneye önce hidrojen peroksit ilave edilip akabinde sülfürik asit ilave edilmiştir. Bir sonraki aşama, hidrojen peroksitin numuneye sülfürik asit ilavesinden önce ve sonra yapılmasının Se, Te, Sb ve As'nin ayrılmasında nasıl bir etkiye sahip olacağını incelemek amacıyla yapılmıştır. Bu nedenle ikişer gramlık örnekler balona alınıp her birine aşağıdaki tabloda verilen miktarlarda önce % 30'luk H_2O_2, sonra 14,72 M H_2SO_4 ilave edilip 350 ^{0}C'de bir saat süre ile işleme tabi tutulmuştur. Çıkan SO_2 gazı NaOH çözeltisine gönderilmiştir. İşlem sonunda dört ayrı fazda toplanan Se, Te, Sb ve As değerleri de Tablo 52'de verilmiştir.

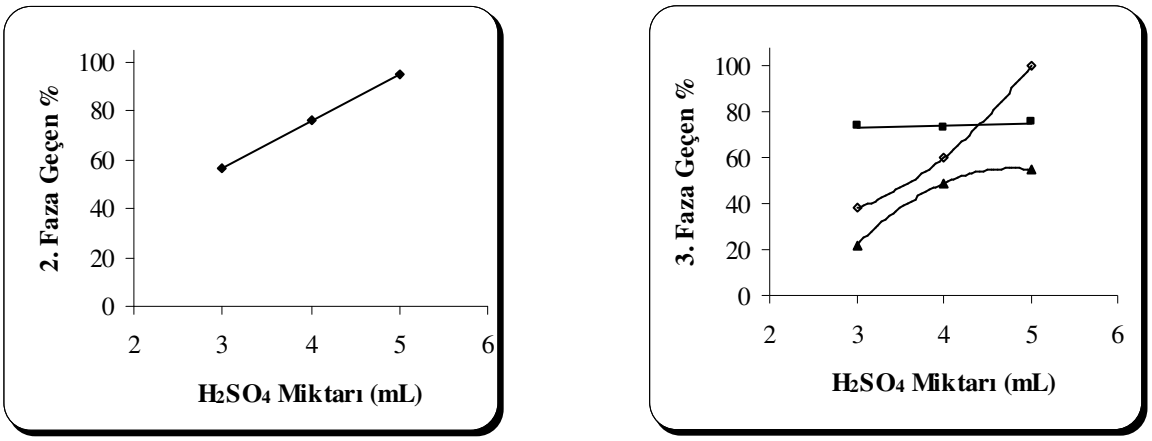
H_2SO_4 Miktarı (mL)	**H_2O_2 Miktarı (mL)**
3	3
4	3
5	3
3	4

1. Faz: Çıkan SO_2 gazıyla NaOH çözeltisine taşınanlar
2. Faz: Elementel kükürdün ayrılması ve elementel kükürtle taşınanlar
3. Faz: H_2SO_4'te çözünenler
4. Faz: Katı fazda geriye kalanlar

Tablo 52: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı oranlarda önce H_2O_2 akabinde H_2SO_4 ilave edildikten sonra işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

2. Fazda Toplanan Madde Miktarı (g)	**1. Faza Geçen %**				**2. Faza Geçen %**				**3. Faza Geçen %**				**4. Fazda Kalan %**			
	Se	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**	**Se**	**Te**	**Sb**	**As**
0,1717	-	-	-	0,6	56,2	4,4	-	0,2	-	38,2	73,8	21,9	43,8	57,4	26,2	77,3
0,1420	-	-	-	1,2	75,9	6,9	-	0,1	-	59,1	73,1	48,9	24,1	34,0	26,9	49,4
0,1547	-	-	-	-	94,8	-	-	-	-	100	75,8	56,9	5,2	-	24,2	43,0
0,1420	-	-	-	-	80,9	-	-	-	-	94,9	85,8	78,8	19,1	5,1	14,2	21,1

Ayrılma işleminin gerçekleştiği 2. ve 3. faza ait grafikler Şekil 23'de verilmiştir.



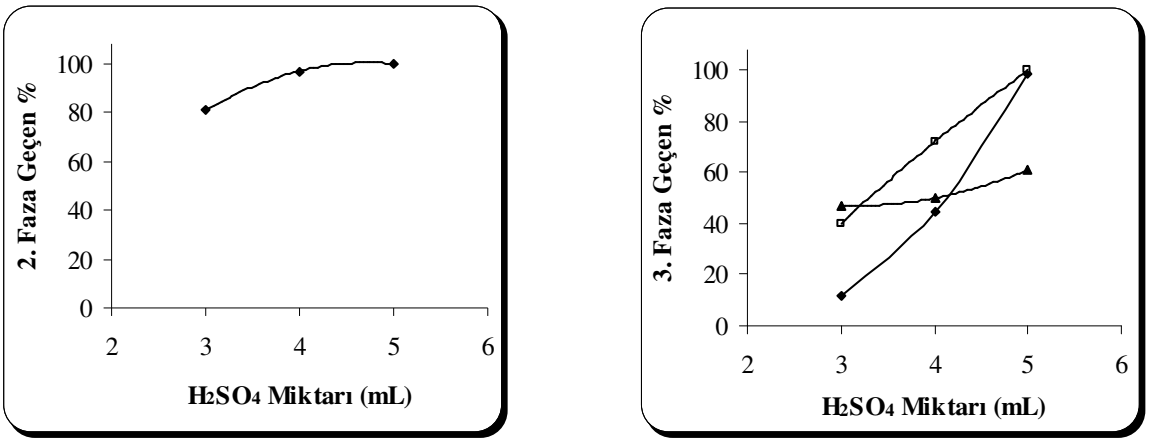
Şekil 23: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu ayrılarak 2. ve 3. faza geçen değerler
(Se: ♦, Te:◊, Sb: ■, As: ▲)

Tablo 52 incelendiğinde 3 mL H_2O_2 ve 5 mL 14,72 M H_2SO_4 miktarının selenyumun örnekten ayrılmasında etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca örnek üzerine aynı miktarlarda önce H_2SO_4, sonra H_2O_2 ilavesiyle yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo 53'de verilmiştir.

Tablo 53: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı oranlarda önce H_2SO_4 akabinde H_2O_2 ilave edildikten sonra işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

2. Fazda Toplanan Madde Miktarı (g)	1. Faza Geçen %				2. Faza Geçen %				3. Faza Geçen %				4. Fazda Kalan %			
	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As	Se	Te	Sb	As
0,1253	-	-	-	-	81,0	15,0	-	0,2	-	12,0	44,1	47,2	19,0	73,0	55,9	52,6
0,1849	-	-	-	-	96,9	3,3	-	0,1	-	45,2	72,1	50,3	3,0	51,4	27,8	49,5
0,1827	-	-	-	-	100	-	-	-	-	100	100	61,4	-	-	-	38,5
0,2243	-	-	-	0,1	98,6	-	-	0,2	1,4	64,6	75,6	51,7	-	35,4	24,3	48,0

Ayrılma işleminin gerçekleştiği 2. ve 3. faza ait grafikler Şekil 24'de verilmiştir.

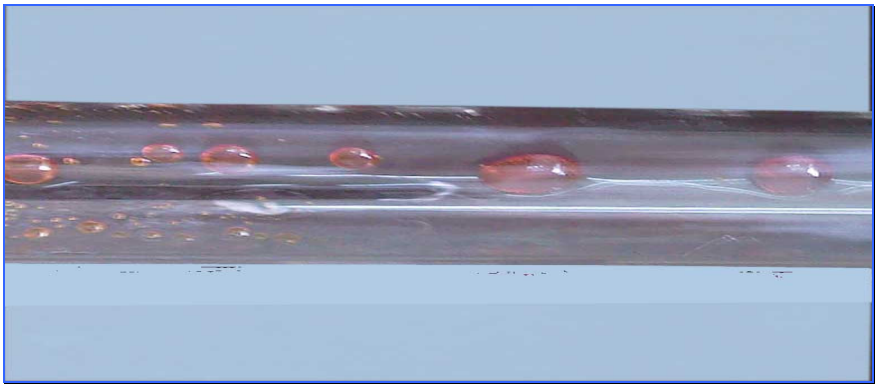


Şekil 24: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı miktarlarda H_2SO_4 ilavesi yapıldıktan sonra H_2O_2 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu ayrılarak 2. ve 3. faza geçen değerler (Se: ♦, Te: ◊, Sb: □, As: ▲)

Tablo 53 incelendiğinde hidrojen peroksitin numuneye sülfürik asit ilavesinden sonra yapılmasının Se, Te, Sb ve As ayrılmasında daha etkili olduğu görülmektedir. Bundan sonraki aşamada kükürtle beraber ikinci faza taşınan selenyumun kükürtten ayrılmasına, çözeltiye geçen tellür, antimon ve arseniğin birbirinden ayrılmasına çalışılmıştır.

4.4. II. Fazda Toplanan Örnekten Selenyum ve Kükürt Ayrılması

690 ppm Se, 220 ppm Te, 390 ppm Sb, % 30,5 As ve % 65,4 S içeren 2 gram numunenin 5 mL 14,72 M H_2SO_4 ve 3 mL % 30'luk H_2O_2 ile 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması sonucu selenyumun tamamen, kükürdün ise % 42,4'ünün yapıdan ayrılarak ikinci fazda toplandığı görülmüştür (Resim 7). Bu aşamada selenyumla beraber II. faza taşınan kükürdün selenyumdan ayrılmasına ve selenyumun saflaştırılmasına çalışılmıştır.



Resim 7: II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımından oluşan örnek

Bu amaçla selenyum-kükürt karışımından alınan örnekler 25-30 cm uzunluğunda bir cam tüpün içinde 200, 250 ve 300 ^{0}C'de bölgesel eritme işlemine tabi tutulmuştur. Cam tüp içerisinde iki farklı faz halinde toplanan örnekler, cam tüp ortasından kesilmek suretiyle fazlar birbirinden ayrılarak analiz edilmiştir. Yapılan analiz neticesinde sıcaklık farkından yararlanılarak etkili bir ayırma işleminin gerçekleşmediği anlaşıldığından, deney sonuçları verilmemiştir.

4.4.1. Se ve S içeren numunenin farklı oranlarda HNO_3 ve HCl içeren çözelti kullanılarak mikrodalga fırında çözünürleştirilmesi

Selenyum ve kükürt karışımından alınan 0,05 g'lık örneklere değişen oranlarda derişik nitrik ve hidroklorik asit çözeltileri ilave edilerek mikrodalga fırında 180 ^{0}C'de çözünürleştirildi. Çözünürleştirme işlemi sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan maddelerin analizi yapılarak sonuçlar Tablo 54'de verilmiştir.

Tablo 54: Se ve S içeren numunenin farklı oranlarda HNO_3 ve HCl içeren çözelti kullanılarak mikrodalga fırında çözünürleştirilmesi sonucu bulunan değerler

HNO_3 hacmi (mL)	HCl hacmi (mL)	Çözeltiye Geçen %		Geriye Kalan %	
		Se	S	Se	S
2	-	50,0	15,6	50,0	84,3
1,75	0,25	100	36,7	-	63,2
1,5	0,5	100	37,7	-	62,2
1	1	100	39,0	-	60,9
0,8	0,8	100	56,4	-	43,5
0,5	0,5	82,9	22,3	17,0	77,6

Tablo 54 incelendiğinde mikrodalga fırında yapılan çözünürleştirme işlemi sonucu, 1,75 mL HNO_3 ve 0,25 mL HCl asit karışımının selenyum ve kükürt ayrılmasında etkili olduğu görülmüştür. Bu nedenle deneyler 1,75 mL HNO_3 ve 0,25 mL HCl asit karışımı kullanılarak sürdürülmüştür.

% 1 Selenyum ve % 99 kükürt içeren 0,05 g'lık örnekler deney tüplerine alınarak her birine farklı miktarlarda 1,75-0,25 mL oranında karıştırılmış HNO_3-HCl çözeltisi ilave edildikten sonra, örnekler kapalı ortamda 150, 180 ve 200 ^{0}C'de işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan örnekler analiz edilmiştir. Yapılan analiz neticesinde selenyum-kükürt ayrılması istenilen düzeyde gerçekleşmediği için analiz sonuçlarının tablolar halinde verilmesine gerek duyulmamıştır.

4.4.2. II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının H_2SO_4 ortamında işleme tabi tutulması

HNO_3/HCl çözeltisinden yararlanılarak yapılan ayırma işleminde istenilen sonuç alınamadığından farklı bir çözücü kullanılmasına karar verilmiştir.

% 1 Selenyum ve % 99 kükürt içeren karışımdan 0,1 g'lık iki numune beherlere alınıp her birine farklı konsantrasyonlarda (10 M ve 15 M) 10'ar mL H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek açık atmosferde 120 ve 150 ^{0}C'deki kum banyosunda üçer saat işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan örneklerin analizi neticesinde

etkili bir ayırma işlemi gerçekleşmediğinden, deneylerin kapalı ortamda yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Bu amaçla % 1 selenyum ve % 99 kükürt içeren 0,1 gramlık örnekler 25 mL'lik balonlara bırakılıp örneklere sırasıyla 10'ar mL 14,94 M, 16,93 M ve 18,4 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edildikten sonra balonlara çapı 0,5 cm olan 70 cm uzunluğunda cam boru kaynakla monte edilmiştir. Hazırlanan düzenekler 250 ^{0}C'de tünel fırında işleme tabi tutulmuştur. İşlem esnasında çıkan SO_2 gazı saf suya gönderilmiştir. İşlem sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan örnekler analiz edilmiş ve analiz sonuçları Tablo 55'de verilmiştir.

Tablo 55: II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının 250 ^{0}C'de farklı konsantrasyonlarda sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

H_2SO_4 Konsantrasyonu (M)	**Çözeltiye Geçen % Se**	**Geriye Kalan % Se**
14,94	-	100
16,93	-	100
18,40	13,4	86,5

H_2SO_4 konsantrasyonunun artmasıyla selenyumun çözelti ortamına geçtiği görülmüştür. Bu nedenle bundan sonraki aşamada farklı hacimlerde 18,4 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak selenyum ve kükürt karışımından oluşan örnekler 300 ^{0}C'de aynı koşullarda işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda fazlar ayrılarak analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda sıcaklığın artmasıyla çözelti ortamına geçen selenyum miktarının arttığı görülmüştür. Çıkan SO_2 gazının etkisiyle selenyumun % 70'i kükürtle beraber ayrı bir faz halinde balona monte edilen 70 cm uzunluğundaki boruya taşınmıştır.

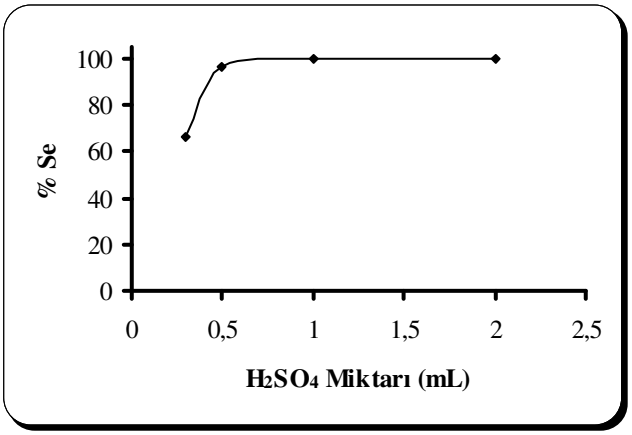
Yapılan deneyler neticesinde 18,4 M sülfürik asit çözeltisinin selenyum ve kükürt karışımının ayrılmasında etkili olduğu, ancak açık atmosferde H_2SO_4 ile yapılan işlemlerde istenilen sonuç alınamadığından örnek otoklav ortamında H_2SO_4 ile işleme tabi tutulmuştur. Bunun için de 10 mL iç hacminde, basınca dayanıklı 2 cm et kalınlığında çelik bir sistem yaptırılmıştır.

% 1 Selenyum ve % 99 kükürt karışımından oluşan 0,05 g'lık örnekler çapı 2 cm, uzunluğu 5 cm olan deney tüplerine alınarak her birine farklı miktarlarda 18,4 M H_2SO_4

çözeltisi ilave edilmiştir. Bu tüpler yukarıda tanımlanan otoklav içerisine yerleştirilip otoklav kapatıldıktan sonra 300 ^{0}C'de işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda selenyum-kükürt karışımından oluşan numunelerin tamamı H_2SO_4 çözeltisinde çözünmüştür. Saf su ile seyreltilince kırmızı renk alan çözelti (Resim 8-a) ısıtılarak selenyumun çökmesi sağlanmıştır. Çökme tamamlandıktan sonra elementel selenyum cam krozeden süzülerek, krozedeki selenyum saf su ile yıkanmıştır. Bundan sonra selenyum alkolle, ardından saf eterle yıkanıp 110 ^{0}C'de kurutularak sabit tartıma getirilmiştir. Çöken selenyum ve süzüntü analiz edilerek analiz sonuçları Tablo 56 ve Şekil 25'de verilmiştir.

Tablo 56: II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının 300 ^{0}C'de kapalı ortamda sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

H_2SO_4 Hacmi (mL)	**Çöktürülen % Se**	**Çözeltide kalan % Se**
0,3	66,1	33,8
0,5	100	-
1,0	100	-
2,0	100	-



Şekil 25: II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu oluşan elementel Se

Çöktürülerek H_2SO_4 çözeltisinden ayrılan selenyumun saflık derecesini kontrol etmek için, elementel selenyumun çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen çözelti HCl ile asitlendirildikten sonra çözeltiye $BaCl_2$ ilave edilerek ortamda kükürtten ileri gelen bir çökmenin olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan işlem neticesinde ortamda

kükürt olmadığı görülmüştür. Kükürtten ayrılarak saflaştırılan selenyum Resim 8-b'de verilmiştir.

Yapılan deney sonucunda; ikinci fazda toplanan %1 selenyum ve % 99 kükürt karışımının 0,05 gramının 18,4 M 0,5 mL H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak kapalı ortamda 300 ^{0}C'de işleme tabi tutulması sonucu selenyumun % 100'e yakın bir saflıkla kükürtten ayrıldığı görülmüştür. İşlem sonunda ~% 100 yakın saflıkta 1 g selenyum elde etmek için 10,92 g (18,4 M) H_2SO_4 sarf edilmesi gerekmektedir. Otoklav ortamında gerçekleşen reaksiyonların aşağıda verildiği şekilde meydana geldiği düşünülmüştür.

$$4\ H_2SO_4 + SeS_2 \longrightarrow 6\ SO_2 + Se + 4\ H_2O$$

$$2\ H_2SO_4 + S \longrightarrow 3\ SO_2 + 2\ H_2O$$

Oluşan elementel selenyum derişik H_2SO_4'te H_2SeSO_3 şeklinde çözünür. Su ilavesiyle H_2SO_4 çözeltisi seyreltilince elementel selenyum çökerek çözeltiden ayrılır. Yapılan işlem sonunda selenyumun çökmesi için ~10 mL su kullanılmıştır. İşlem esnasında ortamda oluşan SO_2 gazı iyodometrik olarak tayin edilmiştir. Yapılan analiz neticesinde kükürdün tamamının SO_2'ye dönüştüğü anlaşılmıştır. Selenyum ve kükürt karışımını ayırmak için kullanılan 18,4 M 0,5 mL H_2SO_4 çözeltisinin 0,04 mL'si SO_2'ye dönüşürken, geriye 0,46 mL asit çözeltisi kalmıştır. Geriye kalan H_2SO_4 çözeltisinin Na_2CO_3 ile yapılan titrasyonu sonucu derişiminin 18,19 M olduğu görülmüştür.



Resim 8-a



Resim 8-b

4.5. III. Faza Geçen Çözeltiden Tellür Ayrılması

690 ppm Se, 220 ppm Te, 390 ppm Sb, % 30,5 As ve % 65,4 S içeren 2 gram numune üzerine 5 mL 14,72 M H_2SO_4 ve 3 mL H_2O_2 konularak 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması sonucu çözeltiye geçen tellür, antimon ve arseniğin birbirinden ayrılmasına çalışılmıştır. Birinci aşamada tellürün, antimon ve arsenikten ayrılması amaçlanmıştır. Bunun için çözeltinin pH'ı ölçülmüştür. Çözeltinin pH'nın 1,01 olduğu belirlenmiştir. Asidik ortamdaki çözeltiye çökme oluncaya kadar Na_2SO_3 ilave edilerek ısıtılmıştır. Çözeltide siyah renkli bir çökme meydana gelmiş olup, çöken tellür süzüntüden ayrılmıştır. Etil alkol ve saf su ile yıkandıktan sonra kurutulup çözünürleştirilmiştir. Çöken tellür ve geriye kalan süzüntünün analizi yapılmıştır. Yapılan analiz neticesinde geriye kalan süzüntüde tellür, çöken tellürün yanında ise antimon ve arsenik tespit edilememiştir.

Yapılan işlem neticesinde tellürün antimon ve arsenikten ayrılması için kullanılan madde miktarları aşağıda belirtildiği gibi tespit edilmiştir. Çözeltinin pH'ı NaOH ile 1,45'e getirilerek Na_2SO_3 ilavesi ile tellür çöktürülmüştür. $1{,}4x10^{-3}$ g tellürü çöktürmek için 1,05 g Na_2SO_3 kullanılmıştır. Bu koşullarda As ve Sb çözelti ortamında kalmıştır. Çözeltinin son pH'ı 5,33 olarak tespit edilmiştir. Antimon ve arsenikten ayrılarak saflaştırılan tellür Resim 9'da gösterilmektedir.



Resim 9: Çözeltiden ayrılarak saflaştırılan tellür

4.6. Çözeltiden As ve Sb Ayrılması

690 ppm Se, 220 ppm Te, 390 ppm Sb, % 30,5 As ve % 65,4 S içeren 2 gram numune üzerine 5 mL 14,72 M H_2SO_4 ve 3 mL H_2O_2 konularak 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması sonucu çözeltiye geçen tellür, antimon ve arseniğin birbirinden ayrılması işlemlerine devam edilmiştir. İkinci aşamada tellürü uzaklaştırılmış çözeltiden arsenik ve antimonun ayrılmasına çalışılmıştır. Bu nedenle arsenik ve antimon çöktürülüp, akabinde antimonun ekstraksiyonla çözeltiye alınması sağlanmıştır. Çözeltiye H_2S gazı gönderilerek antimon ve arsenik sülfürleri halinde çöktürülmüştür. Bu işleme çökme tamamlanıncaya kadar devam edilmiştir. Çökelek süzülerek ayrılmıştır. Ayrılan çökelek 6 M H_2SO_4 ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan örnekler analiz edilmiştir. Antimon ve arsenik sırasıyla % 100 ve % 4,4 verimle çözeltiye alınmıştır.

Antimonun, arsenikten tamamen ayrılması için deneyler sürdürülmüştür. Bir başka çözeltiye benzer işlemlerle tellürü uzaklaştırılmış çözeltiye H_2S gazı gönderilerek antimon ve arseniğin sülfürleri halinde çöktürülmesi tekrar sağlanmıştır. Çökme işlemi tamamlanınca çökelek süzülerek ayrılmıştır. Çökelek bu defa 6 M HCl ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonunda çözeltiye geçen ve geriye kalan örnekler analiz edilmiştir. HCl asitle yapılan ekstraksiyon işlemi sonucunda antimon % 100 verimle çözelti ortamına alınırken, arseniğin tamamı katı fazda geriye kalmıştır.

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu araştırmada flotasyon atıklarından elde edilen piritten bakır ve kobalt kazanılması ve altın içerikli bakır cevherinden selenyum, tellür, antimon ve arsenik uzaklaştırılması için yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda verilen hususların değerlendirilmesi şeklinde sıralanabilir.

Pirit atıklarından bakır ve kobalt kazanılması ile ilgili tespit ettiğimiz önemli bulgular şunlardır:

Pirit atıkları, Maden Bakır İşletmelerinde atıl halde bulunan, normal koşullarda flotasyonu yapılamayan ve içeriğinde % 0,64 Cu, % 0,021 Co ve % 7,79 S bulunan kollektif pirit atığı, % 0,59 Cu, % 0,28 Co ve % 39,53 S bulunan selektif pirit atığı ve % 1,17 Cu, % 0,07 Co ve % 7,26 S bulunan selektif-kollektif pirit atıklarının karışımından oluşan üç numuneden ibarettir. Kolektif ve selektif pirit atıkları ilk önce doğrudan 600 ^{0}C'de farklı sürelerde kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Bir sonraki aşamada kollektif ve selektif pirit atıkları farklı kükürt oranları oluşturacak şekilde karıştırılıp kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra, 600 ^{0}C'de kavrulup bakır ve kobaltın çözelti ortamına alınması sağlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda kollektif ve selektif pirit atığının kükürt oranı % 23,66 olacak şekilde karıştırılmaları ile kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 ^{0}C'de 7 saat kavrulmaları sonucu bakırın % 89,5'i, kobaltın ise % 81,6'sı çözelti ortamına alınabilmiştir.

Oksitli bakır cevheri yüzdürülebilen bir yüzey özelliğine sahip olmadığından, cevherin klasik yöntemle flotasyonu yapıldıktan sonra elde edilen kollektif ve selektif flotasyon atıklarının kavrulmalarıyla istenilen sonuçların alınamadığı görülmüştür. Bu tür cevherlerin sülfürleme işleminden sonra flotasyonu yapılarak bakır ve kobaltın % 100'e yakın değerlerde yüzdürülebildiği saptanmıştır (70). Bu nedenle tesisin çıkışından kollektif ve selektif pirit atıklarının birleştiği noktadan alınan karışımın konsantre hale gelmesi için çeşitli işlemlere tabi tutulduktan sonra flotasyonla zenginleştirilmesine çalışılmıştır. Bunun için de uygun koşullar sağlanarak H_2S ile sülfürleme işlemleri yapılmıştır. Bu işlemler bir otoklavda uygun oranda Numune/(H_2S + H_2O) ile sağlanmıştır. Bu amaçla 100 mesh'e öğütülmüş 500 g numune 16,53 g H_2S ve 100 mL H_2O ortamında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin pH = 11'de flotasyonu yapıldığında bakır ve kobalt için % 100'e yakın bir flotasyon verimine ulaşılmıştır.

Yüksek flotasyon verimiyle elde edilen konsantreden bakır ve kobalt kazanılması için örneklerin 600 ^{0}C'de hava atmosferinde kavrularak sülfat bileşiklerinin oluşumuna çalışılmıştır (72). Bu şekilde yapılan kavurma sonucunda bakır % 97,4 verimle $CuSO_4$'a dönüşürken, kobaltın ise % 90,1 verimle $CoSO_4$'a dönüştüğü saptanmıştır. Kobaltın çözelti ortamına daha yüksek bir verimle alınması için konsantre kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 ^{0}C'de hava atmosferinde 6 saat süreyle tekrar kavrulması sonucu hem bakır, hem de kobaltın % 100'e yakın verimlerle sülfat bileşiklerine dönüştükleri görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında altın içerikli bakır cevherinden selenyum, tellür, antimon ve arsenik ayrılması için aşağıdaki proses izlenmiştir.

Hatay yöresinden temin edilen cevherin analizinde 14,1 ppm Se, 5,3 ppm Te, 19,4 ppm Sb, % 5,83 As ve % 10,72 S içerdiği saptanmıştır. Cevherin uygun yüzey ve kristal yapısı elde edildikten sonra uygun flotasyon koşulları sağlanarak elde edilen konsantreden bakır ve kobalt kazanımından önce uygun görülen ön işlemle cevherden Se, Te, Sb ve As ayrılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

İlk olarak flotasyonla zenginleştirilmiş konsantre 700 ^{0}C'de kapalı ortamda ön işleme tabi tutulmuş ve konsantreden ayrılan 10,6009 g örnek incelenmiştir. Deney sonuçları konsantreden Se, Te, Sb ve As'nin sırasıyla % 79, % 100, % 21,3 ve % 95,2'lik verimlerle ayrıldıklarını göstermiştir. Geriye kalan örneğin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bakır ve kobaltın sırasıyla % 94,0 ve % 90,8 verimlerle çözelti ortamına alınması sağlanmıştır.

Konsantrenin doğrudan ön işleme tabi tutulmasıyla Se, Te, Sb ve As'nin konsantreden tamamen uzaklaşmadığı ve geriye kalan konsantrenin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bakır ve kobaltın sülfat bileşiklerine istenilen düzeyde dönüşmedikleri görülmüştür. Bu nedenle flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda ham pirit ilave edilerek homojen karışım oluşturulduktan sonra ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As değerleri incelenmiştir. Ham pirit S_2^{2-} içerdiğinden reaksiyon esnasında Se, Te, Sb ve As'i yükseltgeyerek ve sülfür bileşikleri oluşturularak, bu elementler sülfür bileşikleri halinde ortamdan uzaklaşıyor. 5 g ham piritle 155 g konsantrenin karıştırılması sonucu elde edilen homojen karışımın ön işleme tabi tutulması

sonucu konsantreden Se, Te, Sb ve As'nin sırasıyla % 100, % 100, % 100, % 96,7 verimlerle uzaklaştığı görülmüştür. Konsantreden geriye kalan örneğin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bakır ve kobaltın ise % 90,8 ve % 95,2 verimlerle çözelti ortamına alınması sağlanmıştır.

Ham piritin konsantreden Se, Te ve Sb'nin ayrılmasında etkili olduğu, ancak As'nin tamamının ayrılmadığı dikkate alınarak yeni bir işlem denenmiştir. Bu amaçla değişik miktarlarda kükürt otoklava bırakıldıktan sonra flotasyonla zenginleştirilmiş konsantre otoklava ilave edilerek ön işleme tabi tutulmuştur. 159,5 g konsantre ve 0,5 g kükürt karışımının ön işleme tabi tutulmasıyla konsantreden Se, Te, Sb ve As'nin sırasıyla % 100, % 100, % 100, % 98,3 verimlerle ayrıldığı görülmüştür. Konsantreden geriye kalan örneğin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bakır ve kobaltın ise % 92,4 ve % 100 verimlerle çözelti ortamına alınması sağlanmıştır.

Gerek ham piritin, gerekse elementel kükürdün konsantreden Se, Te, Sb ve As ayrılmasında büyük bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ancak yapılan deneylerde konsantreden Se, Te, Sb ve As'nin uzaklaştığı şartlarda geriye kalan örnekte bakır ve kobaltın istenilen düzeyde çözelti ortamına alınamaması sebebiyle flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda Fe tozu ilave edilip homojen bir karışım oluşturulduktan sonra ön işleme tabi tutulması yoluna gidilmiştir. 155 g konsantre ve 2,5388 g Fe tozunun homojen karışımının ön işleme tabi tutulması sonucu spinel yapı bozunduğu için Se, Te, Sb ve As'nin sırasıyla % 100, % 100, % 100, % 99,9 verimlerle yapıdan uzaklaştığı, geriye kalan numunenin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu ise bakır ve kobaltın sırasıyla % 98,0 ve % 100 verimlerle çözelti ortamına alınması sağlanmıştır. Aynı işlemler Se, Te, Sb ve As içeren farklı bir örnek üzerinde denenmiştir. İşlem neticesinde Se, Te, Sb ve As'nin yapıdan tamamen ayrıldığı ve geliştirilen yöntemin tekrarlanabilir olduğu anlaşılmıştır.

Konsantreden ayrılarak elde edilen numuneler birleştirilip analiz edilmiştir. Analiz neticesinde örneğin 690 ppm Se, 220 ppm Te, 390 ppm Sb, % 30,5 As ve % 65,4 S içerdiği saptanmıştır.

Bir sonraki aşamada Selenyum, tellür, antimon, arsenik ve kükürdün birbirinden ayrılmasına çalışılmıştır. Se, Te, Sb ve As içeren numuneden 2 gram tartım alıp 50 mL'lik

bir balona konularak üzerine 5 mL 14,72 M H_2SO_4 ve 3 mL derişik H_2O_2 ilave edildikten sonra balona çapı 0,5 cm olan 70 cm uzunluğunda cam boru kaynaklanarak monte edilip 350 ^{0}C'de 1 saat işlem görmüştür. İşlem neticesinde selenyumun tamamen, kükürdün ise % 42,4'ünün yapıdan ayrılarak ayrı bir faz halinde toplandığı görülmüştür. Yapıdan ayrılan selenyum ve kükürdün SeS_2 bileşiğine dönüştüğü düşünülmektedir.

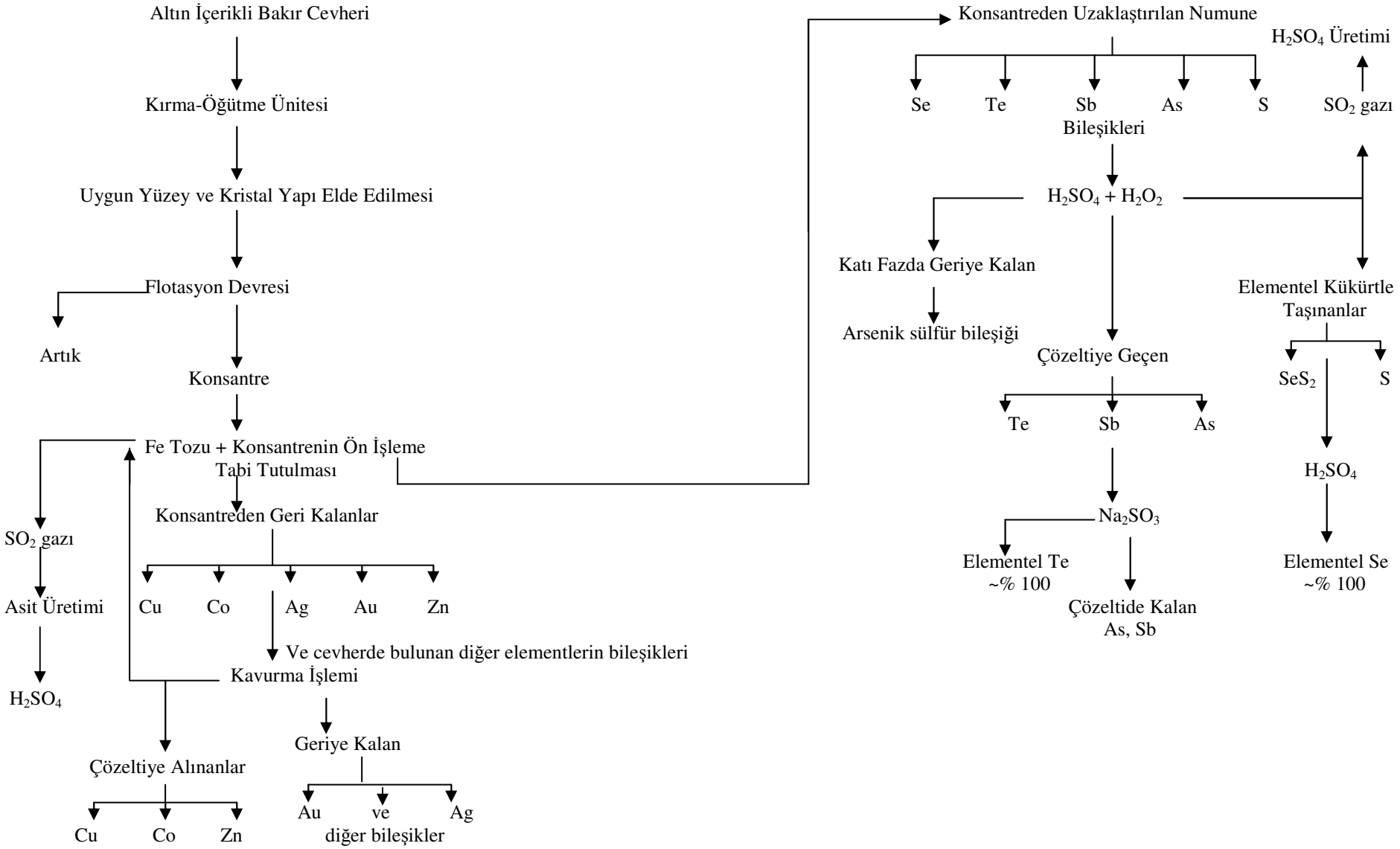
Ayrı bir faz halinde toplanan selenyum ve kükürt karışımından alınan 0,05 g'lık örneğin 0,5 mL 18,4 M H_2SO_4 ile 300 ^{0}C'de kapalı ortamda işlem görmesi sonucu selenyum ve kükürdün birbirinden ayrıldığı görülmüştür. Elementel halde çöken selenyum etil alkol ve eterle yıkanarak % 100'e yakın bir saflıkta elde edilmiştir.

Selenyumun yapıdan tamamen ayrıldığı koşullarda, tellür, antimon ve arsenik sırasıyla % 100, % 100 ve % 65 verimlerle çözelti ortamına alınmıştır. Birinci aşamada tellürün, antimon ve arsenikten ayrılmasına çalışılmıştır. Çözeltinin pH'ı NaOH ile 1,5'e getirilerek 1,05 g Na_2SO_3 ile tellürün tamamı çöktürülmüştür. Bu koşullarda As ve Sb çözelti ortamında kalmıştır. Çöken tellür etil alkol ve saf su ile yıkanarak % 100'e yakın bir saflıkta kazanılmıştır.

Çözeltide kalan antimon ve arseniğin birbirinden ayrılması için çözeltiye H_2S gazı gönderilmiştir. Sülfürleri halinde çöktürülen antimon ve arsenik 6 M HCl ile ekstrakte edilerek, antimonun çözelti ortamına alınması sağlanmıştır.

Son aşamada katı fazda geriye arsenik ve kükürtten oluşan kütle kalmıştır.

Bu çalışma, sonuçları itibariyle değerlendirildiğinde, cevherden doğrudan Se ve Te kazanılmasına ilişkin yeni bir yöntemin ortaya konulduğunu ve Cu ile Co'nın hidrometalurjik yolla çözelti ortamına çok yüksek verimlerle alınabildiğini ve işlemin başlangıcında yüzey geliştirilerek yapılan flotasyon işleminde yüksek verimlerle cevherde bulunan değerli elementlerin zenginleştirilmelerinin yapılabileceğini göstermektedir. Geliştirdiğimiz altınlı bakır cevheri zenginleştirme yöntemi ile ilgili akım şeması Şekil 26'da verilmiştir.



Şekil 26: Altınlı bakır cevheri zenginleştirme tesisi akım şeması

6. KAYNAKLAR

1. Donalt, A. Brobst & Walden, P. Praft, 1973, United States Mineral Resources, Geogicial Survay Professional Paper 820.

2. Mineral Fect and Problems, 1985.

3. Dünyada ve Türkiye'de Kobalt, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 1992, Ankara.

4. Ziyadanoğulları, B., 1990, Konverter Curuftan Bakır ve Kobalt Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi.

5. Aydın, F., 2002, Oksitli Bakır Cevheri ve Piritin Değerlendirme Yollarının Araştırılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.

6. Kuvvetli, A., Koyulhisar Cu-Pb-Zn Kompleks Cevherinin Selektif Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi.

7. Bingöl, D., 1993, Oksitli Bakır Cevherinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi.

8. Baykut, S., Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası, 243-244.

9. Önal, G., Ateşok, G., 1994, Cevher Hazırlama El Kitabı, İstanbul.

10. Atak, S., 1982, Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İstanbul.

11. Aydın, I., 2001, Güneydoğu Anadolu Asfaltit Külünden U, Ni, Mo ve V Kazanılmasında Yeni Uygulamalar, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.

12. Selenyum ve Tellür, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Metal Madenler Alt Komisyonu İleri Teknoloji Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2001, Ankara.

13. Butterman, W.C., Brown, R.D., 2004, Mineral Commodity Profiles, U.S. Department of The Interior U.S. Geological Survey, Report 03-018.

14. Selenyum sülfür ve Kullanım Alanları, First Listed in The Third Annual Report on Carcinogens, CAS No: 7446–34–6.

15. Toprakta Bulunan Selenyum Formları, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü.

16. Selenyumun Bitkilerde Bulunuşu, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü.

17. Somer, G., Aydın, H., 1995, Encyclopedıa of Analytıcal Scıence, 4568, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.

18. Chızhıkov, D.M., Shchastlıvyı, V.P., Tellurıum and Tellurıdes.

19. Yavuz, Ö., 1991, Anot Çamurundan Değerli Elementlerin Kazanılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.

20. Cooper, W. C., 1990, The Treatment of Copper Refinery Anode Slimes, J. of Metals, 45-49.

21. Ishihara, T., 1961, The Fundementals of Selenium Metallurgy, I. Oxidizing Roasting of Silver

and Copper Selenides, Kyushu Kozan Gakkai-Shi, 28, 519-533, Chem. Abs., 55:13783.

22. Loeschau, L., 1961, Beitrage Zur Gewinnug Von Selen aus Anodenschlammen, Freiberger Forschungshefte, 60, 7-30.

23. Grevier, T.N., 1974, Optimum Temperature Conditions for The Roasting of Copper Electrolyte Slurries, Tsvetn, Met., 6, 16-18, Chem. Abs., 18:17925, 1975.

24. Fujimura, I., Katai, A., 1982, Selenium Recovery from Copper Electrolysis Slime at Mitsubishi Osaka Refinery, TMS Paper A, 82-12.

25. Buketov, E. A., 1965, Shaft Furnace Sintering of Electrolytic Copper Slimes, Tsvent, Met., 38 (4), 28-31, Chem., Abs., 63:12722.

26. Tishchenko, A. A., Smirnov, V. I., Thermodynamics and Experimental Investigation of The Formation of Sodium Selenites and Selenates by Sintering Copper Selenide with Soda Ash, Dok. Akad. Nau., SSR, 145, 863-866, Chem., Abs. 58.2171.

27. Tishchenko, A. A., Smirnov, V. I., 1963, Study Conditions for The Formation of Sodium Selenite and Selenates by Sintering Silver and Copper Selenides with Sodium Carbonate, Zh. Prikl. Chim., 36 (11), 2363-2367, Chem., Abs., 60:6511.

28. Chizikov, D. M., Shchastlivyi, V.P., 1970, Tellurium and Tellurides, Trasltated by E. M. Elkin, Collet's Publishers Ltd., London and Wellington, 57-61.

29. Yıldırım, G., Bor, F.Y., 1985, Hydrometallurgical Treatment of a Copper Refinery Slime Rich in Selenium and Tellurium, Erzmetall, 38 (4), 196-199.

30. Rao, G. S., Gokhale, Y. W., 1976, Gupta, S. S., Recovery of Selenium and Tellurium from Anode Slime, Indian Journal Technology, 14, 201-203.

31. Morrison, B. H., 1976, Recovering and Seperration of Selenium and Tellurium by Pressure Leaching of Copper Refinery Slime, Met. Soc. Conf., 14, 227-249.

32. Subramanian, K. N., Nissen, N. C., Illis, A., Thomas, J. A., 1978, Recovery of Selenium from Copper Anode Slimes, 107 th AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, Feb. 26-March 2.

33. Çilingir, Y., 1990, Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, D.E.Ü. Yayınları, İzmir. and Copper Selenides, Kyushu Kozan Gakkai-Shi, 28, 519-533, Chem. Abs. 55:13783, 1961.

34. Antimon, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Metal Madenler Alt Komisyonu Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2001, Ankara.

35. Çilingir, Y., 1990, Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, D.E.Ü. Yayınları, İzmir.

36. Kükürt, Vikipedi-Özgür Ansiklopedi.

37. Sülfürik asit ve Kibrit, http://bilim.ansiklopedisi.net.

38. Sanıgök, Ü., Anorganik Endüstriyel Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 263-266.

39. Topkaya, Y.A., Çokgör, O., 1990, Bakır ve Kobalt'ın Sülfatlı Liç Çözeltisinden Solvent Ekstraksiyonu Yöntemi ile Kazanılması, Doğa-Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 14, 442-463.

40. Apaydın, Z., 1993, Recovery of Copper and Cobalt from Ergani Copper Converter Slag, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ.

41. Antoni Jevik, M.M., Dimitrijevic M., Jankovic Z., 1997, Leaching of Pyrite with H_2O_2 in H_2SO_4, Hydrometallurgy, 46 (1-2), 71-83.

42. Tümen, F., Bailey, N.T., 1990, Recovery of Metal Values from Copper Smelter Slags by Roasting with Pyrite, Hydrometallurgy, 25, 317-28.

43. Ackerman, P.K., Haris, G.H., Klimpel, R.R., Aplam F.F., 2000, Use of Xanthogen Formates as Collectors in The Flotation of Copper Sulphides and Pyrite, J. Mineral Processing, 58 (1-4), 13.

44. Mordoğan, H., 1989, Kastamonu-Küre-Bakibaba Piritli Bakır Cevherindeki Kobalt Dağılımı ve Kazanılma Olanağı, Doğa T.U. Kim. D. 13, 1.

45. Çakın, V., Murgul-Çakmakkaya Bakır Cevherinin Flotasyonu ve Tesis Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.

46. Akdemir, Ü., 1990, Kutlular Piritik Bakır Cevherinin Flotasyonu, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ.

47. Özer, A., 1991, Bakır İşletmeleri Flotasyon Artığı Piritten Kobalt Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.

48. Cöcen, İ., 1986, Ergani-Maden Bakırlı Pirit Cevheri ile Konverter Cürufun İmal Flotasyon Şartlarının ve Kobalt Dağılımının Araştırılması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.

49. Eren, C.O., 1996, Küre Copper Works, Hacettepe Üniversitesi.

50. Kawatra, S.K., Eisele, T.C., 1997, Pyrite Recovery Mechanisms in Coal Flotation, Int. J. Miner. Process, 50, 187-201.

51. Aboutalebi, M.R., Isac, M., Guthrie, R.I.L., 2004, The Deportment of Selenium during The Addition of Selenium-Containing Manganese Briquettes to Steel Melts, Steel Research Internatıonal, 75, 366-372.

52. Twidwell, L.G., McCloskey, J., Miranda, P., Gale, M., 1999, Technologıes and Potentıal Technologıes for Removing Selenium from Process and Mine Wastewater, Montana Tech of The University of Montana Butte, Montana.

53. Breed, A.W., Harrıson, S.T.L., Hansford, G.S., 1997, Technıcal Note A Prelımınary Investıgatıon of The Ferric Leachınf of A Pyrıte/Arsenopyrıte Flotatıon Concentrate, Minerals Engineering, 10 (9), 1023-1030.

54. Arslan, F., Arslan, C., Çelik, M.S., 1999, Arsenic Removal Through The Decrepitation of Colemanite Ores, Powder Technology, 103, 260-264.

55. Slimes Treatment Process, Document Type and Number: Unıted States Patent 4047939, Link to This Page; http://www.freepatentsonline.com/4047939.html.

56. Ziyadanoğulları, R., Yavuz, Ö., 1990, Anot Çamurundan Selenyum ve Tellür Kazanılması, Doğa-Tr. J. of Chemistry, 14, 165-172, TÜBİTAK.

57. Mandal, D.K., Bhattacharya, B., Das, R.D., 2004, Thermodynamics of Exraction of Selenium

by Tri-iso-octyl Amine (TIOA) from Chloride Medium, Separation Science and Technology, 39, 2207-2221.

58. Ziyadanoğulları, R., Yavuz, Ö., 1989, Bazı Metal Selenürlerin Otoklav Koşullarındaki Reaksiyonları, Doğa TU. Kim. D. 13, 1.

59. Sargar, B.M., Rajmane, M.M., Anuse, M.A., 2004, Selective Liquid-liquid Extraction of Antimony (III) from Hydrochloric Acid Media by N-*n*-octylaniline in Xylene, J. Serb. Chem. Soc., 69 (4), 283-298.

60. Wang, S., Wesstrom, B., Fernandez, J., 2003, Novel Process for Recovery of Te and Se from Copper Slimes Autoclave Leach Solution, Journal of Mineral & Materials Characterization & Engineering, 2 (1), 53-64.

61. Mihaljevic, M., Sisr, L., Etler, V., Sebek, O., Prusa, J., 2004, Oxidation of As-bearing Gold Ore-a Comparison of Batch and Column Experiments, Journal of Geochemıcal Exploration, 81, 59-70.

62. Ubaldini, S., Veglio, F., Fornari, P., Abbruzzese, C., 2000, Process Flow-Sheet for Gold and Antimony Recovery from Stibnite, Hydrometallurgy, 57 (3), 187-199.

63. Vin, Y.Y., Khopkar, S.M., 2005, Reversed Phase Partition Chromatographic Separation of Antimony (III) with bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, Journal Microchimicia Acta, 107,49-54.

64. Chatterjee, A., Irgolic, K.J., 1998, Behaviour of Selenium Compunds in FI-HG-AAS, Anal. Communıcation, 35, 337-340.

65. Madkour, L.H., Salem, I.A., 1996, Electrolytic Recovery of Antımony from Natural Stibnite Ore, Hydrometalurgy, 43 (1-3), 265-275.

66. Swinbourne, D.R., Yazawa, A., Barbante, G.G., 1997, Thermodynamic Modeling of Selenide Matte Converting, Metallurgical and Materials Transactions, 28 (5), 811-819.

67. Peker, I., 2007, The Solubilities of Zn, Sb and Se Found in Anode Slime, Asian Journal of Chemistry, 11 (3), 979-986.

68. Fernandez, M.A., Segarra, M., Espiell, F., 1996, Selective Leaching of Arsenic and Antimony Contained in The Anode Slimes from Copper Refining, Hydrometalurgy, 41 (2-3), 255-267.

69. Cırcular 58-Economic Recovery of Selenium by Flotation from Sandstone Ores of New Mexico, 2006, New Mexico Bureau of Geology & Mineral Resources, New Mexico Institute of Mining & Technology, 801 Leroy Places Socorro.

70. Ziyadanoğulları, R., Aydın, F., 2005, A New Application For Flotation of Oxidized Copper Ore, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 4 (2), 67-73.

71. Teğin, İ., 2007, Hatay Yöresinde Bulunan Altın İçerikli Bakır Cevherinin Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.

72. Ziyadanoğulları, R., 1992, A New Method for Recovery Fe(II) sulphate, Copper and Cobalt from Converter Slag, Separatıon Science and Technology, 27 (3), 389-398.

73. Güngör, G., Öcal, M., Gök, M. Ş., Resimli Madencilik Terimleri Sözlüğü.

7. TABLO LİSTESİ

Tablo 1: Kobalt mineralleri

Tablo 2: Dünya kobalt kaynakları (Milyon Paund)

Tablo 3: Türkiye'deki bakır rezervleri

Tablo 4: Dünya'da bakır üretimi

Tablo 5: Dünya ve Türkiye'de bakır tüketimi

Tablo 6: Dünya selenyum ve tellür rezervleri (bin ton)

Tablo 7: Başlıca selenyum mineralleri ve kimyasal formülleri

Tablo 8: Başlıca tellür mineralleri ve kimyasal formülleri

Tablo 9: Selenyum: Ülkelere göre dünya rafineri üretimi (ton Selenyum)

Tablo 10: Tellür: Ülkelere göre dünya rafineri üretimleri (ton Tellür)

Tablo 11: Başlıca antimon mineralleri, kimyasal formülleri

Tablo 12: Antimonun piyasada tanımlama ve pazarlama şekilleri

Tablo 13: Antimonun kullanım alanları

Tablo 14: Selektif pirit ve kollektif pirit atığının 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bulunan değerler

Tablo 15: Selektif pirit atığı ve kollektif pirit atığının kapalı sistemde kavurma işlemine tabii tutulduktan sonra 600 ^{0}C'de kavrulmasıyla çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri

Tablo 16: Selektif ve kollektif pirit atığının farklı kükürt oranları oluşturacak şekilde karıştırılmaları sonucu kapalı sistemde kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu çözeltiye alınan bakır ve kobalt değerleri

Tablo 17: Farklı miktarlarda H_2S kullanılarak sülfürlenmiş örneklerin pH=11'de flotasyonu sonucunda bulunan değerler

Tablo 18: Sülfürlenmiş örneğin farklı pH'larda flotasyonu sonucu bulunan değerler

Tablo 19: Farklı tanecik boyutlarında sülfürlenmiş örneklerin pH=11'de flotasyonu sonucunda bulunan değerler

Tablo 20: Köpürtücü çeşidinin flotasyon verimine etkisi

Tablo 21: $CuSO_4$'ın flotasyona etkisinin sonuçları

Tablo 22: 2. Sülfürleme koşullarında hazırlanan örneklerin pülp yoğunluğuna bağlı olarak yapılan flotasyonu sonucu elde edilen değerler

Tablo 23: 2. Sülfürleme koşullarında hazırlanan örneklerin 300 g'lık pülp yoğunluğunda kollektör miktarına bağlı olarak yapılan çalışmalarda elde edilen değerler

Tablo 24: Konsantrenin 600 ^{0}C de kavrulması sonucu bulunan değerler

Tablo 25 : Kapalı ortamda kavurma işlemine tabi tutulan konsantrenin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bulunan değerler

Tablo 26: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda Fe tozu ilave edilerek elde edilen homojen karışımın ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Tablo 27: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda ham pirit ilave edilerek oluşturulan homojen karışımın ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Tablo 28: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda ham pirit ilave edilerek oluşturulan homojen karışımın ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Tablo 29: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda kükürt ilave edilerek ön işleme tabi tutulmasıyla konsantreden uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Tablo 30: Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreye değişik miktarlarda Fe tozu ilave edilerek homojen bir karışım oluşturulduktan sonra ön işleme tabi tutulmasıyla ortamdan ayrılan Se, Te, Sb ve As değerleri

Tablo 31: Ana numune ve konsantreden ayrılarak elde edilen örneğin analiz sonuçları

Tablo 32: CS_2 ile Soxlet düzeneğinde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

Tablo 33: CS_2 ile geri soğutucu eşliğinde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

Tablo 34: CS_2 ile geri soğutucu eşliğinde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

Tablo 35: CS_2 ile geri soğutucu eşliğinde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

Tablo 36: Otoklav işleminden sonra yapılan CS_2 ile Soxlet sisteminde yapılan ekstraksiyonda bulunan değerler

Tablo 37: Numunenin basamaklı olarak farklı reaktantlarla işleme tabi tutulduktan sonra CS_2 ile ekstraksiyonunda bulunan değerler

Tablo 38: Otoklav işleminden sonra yapılan CS_2 ile ekstraksiyonda bulunan değerler

Tablo 39: Farklı O_2 basınçlarında yapılan otoklav işleminden sonra bulunan değerler

Tablo 40: Farklı sıcaklıklarda yapılan otoklav işleminden sonra bulunan değerler

Tablo 41: Arka arkaya 2 kez otoklavda yapılan işlemden sonra bulunan değerler

Tablo 42: Otoklav işleminden sonra HNO_3 + H_2SO_4 çözeltisine geçen Se, Te, Sb ve As değerleri

Tablo 43: Otoklav İşlemi sonucu çözeltiye geçen Se, Te, Sb ve As değerleri

Tablo 44: Mikrodalga da yapılan çözünürleştirme sonuçları

Tablo 45: Mikrodalga da yapılan çözünürleştirme sonuçları

Tablo 46: Numunenin 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulduktan sonra çözeltiye geçen Se, Te, Sb ve As değerleri

Tablo 47: Numunenin 350 ^{0}C'de kapalı ortamda işleme tabi tutulduktan sonra çözeltiye geçen Se, Te, Sb ve As değerleri

Tablo 48: Numunenin oksijen atmosferinde H_2SO_4 ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

Tablo 49: Numunenin oksijen atmosferinde farklı oranlarda H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu bulunan değerler

Tablo 50: Oksijen gönderilmeksizin numuneye farklı oranlarda H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu bulunan değerler

Tablo 51: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye H_2O_2 ilavesi yapılıp akabinde farklı oranlarda H_2SO_4 ilave edildikten sonra 350 ^{0}C'de işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

Tablo 52: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı oranlarda önce H_2O_2 akabinde H_2SO_4 ilave edildikten sonra işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

Tablo 53: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı oranlarda önce H_2SO_4 akabinde H_2O_2 ilave edildikten sonra işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

Tablo 54: Se ve S içeren numunenin farklı oranlarda HNO_3 ve HCl içeren çözelti kullanılarak mikrodalga fırında çözünürleştirilmesi sonucu bulunan değerler

Tablo 55: II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının 250 ^{0}C'de farklı konsantrasyonlarda sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

Tablo 56: II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının 300 ^{0}C'de kapalı ortamda sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu bulunan değerler

8. ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1: Hidrometalurjik Uygulama Akım Şeması

Şekil 2: Anot Çamurları için kullanılan H_2SO_4 ile özütleme ve yükseltgeyici kavurmayı içeren akım şeması

Şekil 3: Antimon Cevherlerine Uygulanan Metalurjik Yöntemler

Şekil 4: Hillgrove-New Wales/Avustralya antimon zenginleştirme tesisi akım şeması

Şekil 5: İdaho/ABD antimon-altınlı pirit zenginleştirme tesisi akım şeması

Şekil 6: New Consort/Güney Afrika altınlı arsenopirit kavurma ünitesi akım şeması

Şekil 7: El İndio /Şili Arsenikli bakır konsantresi kısmi kavurma ünitesi akım şeması

Şekil 8: Frasch Prosesinin şematik gösterilişi

Şekil 9: Farklı miktarlarda H_2S kullanılarak sülfürlenmiş örneklerin flotasyona etkisi Cu: ◊, Co: ■

Şekil 10: pH'ın flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

Şekil 11: Tanecik boyutunun flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

Şekil 12: Köpürtücü çeşidinin flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

Şekil 13: $CuSO_4$'ın flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

Şekil 14: Pülp yoğunluğunun flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

Şekil 15: Kollektör miktarının flotasyon verimine etkisi Cu:♦, Co: ■

Şekil 16: Konsantrenin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bulunan değerler Cu:♦, Co: ■

Şekil 17: Kapalı ortamda kavurma işlemine tabi tutulan konsantrenin 600 ^{0}C'de kavrulması sonucu bulunan değerler Cu:♦, Co: ■

Şekil 18: Konsantreye değişik miktarlarda pirit ilave edilerek kavurma işlemine tabi tutulması sonucu bulunan değerler (Se: ♦, Te: ▲, Sb: ■, As: ○)

Şekil 19: Konsantreye değişik miktarlarda kükürt ilave edilerek kavurma işlemine tabi tutulması sonucu bulunan değerler (Se: ♦, Te: ▲, Sb: ■, As: ○)

Şekil 20: Konsantreye değişik miktarlarda demir tozu ilave edilerek kavurma işlemine tabi tutulması sonucu bulunan değerler (Se: ♦, Te: ▲, Sb: ■, As: ○)

Şekil 21: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı miktarlarda H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu ayrılarak 2. ve 3. faza geçen değerler (Se: ♦, Te:◊, Sb: ■, As: ▲)

Şekil 22: Numuneye H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra farklı oranlarda H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu ayrılarak 2. ve 3. faza geçen değerler (Se: ♦, Te: ■, Sb: ▲, As: x)

Şekil 23: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye H_2O_2 ilavesi yapıldıktan sonra H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu ayrılarak 2. ve 3. faza geçen değerler (Se: ♦, Te: ◊, Sb: ■, As: ▲)

Şekil 24: Se, Te, Sb ve As içeren numuneye farklı miktarlarda H_2SO_4 ilavesi yapıldıktan sonra H_2O_2 çözeltisi ilave edilerek etkileştirilmesi sonucu ayrılarak 2. ve 3. faza geçen değerler (Se: ♦, Te: ◊, Sb: □, As: ▲)

Şekil 25: II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımının sülfürik asit ile işleme tabi tutulması sonucu oluşan elementel Se

Şekil 26: Altınlı bakır cevheri zenginleştirme tesisi akım şeması

9. RESİM LİSTESİ

Resim 1: Sülfürleme işlemlerinin yapıldığı Otoklav

Resim 2: Ana numune

Resim 3: Sülfürlenmiş numune

Resim 4: Uygun yüzey ve kristal yapısı elde edildikten sonra yapılan flotasyon işleminde yüzen konsantre

Resim 5: Uygun flotasyon koşullarında elde edilen konsantre ve artık

Resim 6: Cevherden ayrılarak uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As içeren numune

Resim 7: II. Fazda toplanan selenyum-kükürt karışımından oluşan örnek

Resim 8: Kükürtten ayrılarak saflaştırılan selenyum

Resim 9: Çözeltiden ayrılarak saflaştırılan tellür

SÖZLÜK

AMALGAMASYON: Altın ve gümüş ihtiva eden öğütülmüş cevherlerden civa yardımı ile altın ve gümüşün civa içerisine alınması işlemidir. Bu işlemden sonra bir yandan civa tekrar kazanılır; diğer yandan kıymetli metaller elde edilir.

BRİNEL SERTLİĞİ: Sertleştirilmiş çelik bir bilyenin muayyen bir yükle (P) sertliği ölçülecek cismin yüzeyine bastırılarak bilyenin cisim yüzeyine meydana getirdiği küçük daire şeklindeki çukurun

HB = $[2P/\Pi D(D-\sqrt{D^2 - d^2}]$ formülü ile bulunmuş kg/mm^2 cinsinden değeri . D = Bilyenin, d = Daire şeklindeki çukurun çaplarıdır.

CÜRUF: 1) Katı yakıtların yanması sonucu artakalan, eriyip katılaşmış maddeler. 2) Metallerin izabesinde fırında en üst kısımda toplanan ve yerine göre atılan veya özel işleme tabi tutularak inşaat kumu, kaldırımtaşı, cüruf çimentosu vb. imalatta kullanılabilen artık.

DAYK: 1) Kayaç çatlaklarına yerleşmiş genellikle tabla şeklindeki dolgu. 2) Gang.

DİSEMİNE: Genellikle sülfürlü minerallerin gang içine veya yantaşa ince taneler halinde serpilmiş hali.

FLOTASYON: Farklı yüzey özelliklerine sahip minerallerinden bir kısmımı sulu bir bulamaç içerisinde yüzdürmek, diğerlerini çöktürmek yoluyla yapılan bir ayırma ve zenginleştirme işlemi.

GANG: 1) Bir cevher yatağında cevherle birlikte bulunabilen ve ekonomik değeri olmayan madde. 2) Damartaşı.

GRAVİMETRİ METODU: Yerkabuğu içinde bulunan yoğunluğu çevresine göre az veya yüksek bir kütle o yörenin yerçekimi ölçümlerinde farklılıklara sebep olması esasına dayanılarak yeryüzünün muhtelif noktalarında yerçekimi ölçülüp farklılıkların saptanmasıyla kabuk içinde mevcut olabilecek bir kütlenin tespitine dayanan jeofizik maden arama metodu.

HİDROJENASYON: Kömürün termik olarak reaktif parçalara ayrılması. Son denemelerde % 86,5 karbon içeren 100 g kömür üzerine 325 ^{0}C sıcaklıkta 400 atmosfer basınç altında tetralin ve kalay klorür tipi katalizörlerin varlığında 40 g hekzan, 18 g etan, 45 g kalıntı; kalıntının tekrar hirojenasyonunda 14 g hekzan, 5.5 g eter, 11 g benzen ve 18 g kalıntı elde edilmiştir. Hidrojenasyon petrole karşı bir alternatiftir.

HİDROTERMAL MADEN YATAKLARI: Arz kabuğu içine sokulmuş bir magma parçası olan intruzif kütlenin soğuyup normal kristalleşerek katılaşması sırasında (pegmatitik fazdan sonra) hidrotermal fazda su ve uçucu madde bakımından zenginleşmiş bakiye eriyiklerin; (intrüsif kütleden) çeşitli uzaklıklarda ve daha düşük sıcaklıklarda (400 ^{0}C'nin altında) oluşturduğu maden yatakları. Hidrotermal maden yatakları teşekkül sıcaklıklarına göre katatermal - (300-400 ^{0}C), mesotermal - (200-300 ^{0}C), epitermal - (100-200 ^{0}C) ve teletermal - (-100 ^{0}C) isimlendirilir. Hidrotermal cevher yatakları, cevher cinslerine görede: altın ve gümüş oluşumu, bakır ve pirit oluşumu, kurşun-gümüş-çinko oluşumu, gümüş-kobalt-nikel-bizmut-uranyum oluşumu, antimon-civa-arsenik-selenyum oluşumu, oksidik demir-magnezyum-mangan oluşumu, cevhersiz oluşum diye tanımlanır.

İZABE: Eritme, Eritilme, Ergitme.Yüksek tenörlü veya zenginleştirilmiş cevherden metallerin elde edilmesi ile ilgili yapılan işlemler. Metalurji.

İZABE FIRINLARI: Cevherlerin izabesinde kullanılan fırınlar. Bunlar;

1) Tekneli Fırınlar
    a) Vater Jacket Fırını
    b) Yüksek Fırın
    c) Kupol Fırını
2) Alev Fırınları
    a) Reverler Fırını
    b) Siemens-Martin Fırını
3) Potalı Fırınlar
4) Elektrik Fırınları
    a) Arklı
    b) Dirençli
    c) Endüksiyonlu (yüksek veya alçak frekanslı) fırınlar olmak üzere çeşitli sistem ve tiplerde kurulur.

JİG: Yoğunlukları farklı karışık maddelerin darbeli su veya hava akımları ile yoğunluklarına göre, tabakalar haline getirilerek ayrılmasını sağlayan düzen.

KONSANTRE: Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemine tabi tutulan ham cevherden ayrılması amaçlanan minerallerin zenginleştirilmesi suretiyle elde edilen ürün veya ürünler.

KONVERTER: 1) Uzun ekseni üzerine asılı, iç yüzü refrakter malzeme ile kaplı, oval veya silindirik şekilde olan ve yatay bir eksen etrafında dönerek boşaltma pozisyonuna getirilebilen özel pota. Potada metaller veya diğer malzemenin bir şekilden veya durumdan başka bir duruma dönüştürülmesi sağlanır. Kavurma konverteri ve eritme konverteri olamk üzere iki tipte yapılır. Kavurma konverterinde hava üflenerek, sülfürlü cevherin kükürt oranı düşürülür. Eritme, yani tasfiye konverterinde cihaz ısıtılmaz. Cihazın içinde bulunan erimiş maddeye hava üflenerek oksitlenme sağlanır ve bu suretle teşekkül eden ısı, maddeyi erimiş halde tutar. Konventer içinde pik demir Bessemer prosesi ile çeliğe, bakır matı blister bakıra dönüştürülür. 2) Dönüştürücü.

LATERİT: 1) İyi drene edilmiş rutubetli, tropik, subtropik bölgelerde teşekkül eden ayrışmış kırmızı toprak. Lateritin silisyumu ayrışmış ve özellikle demir ve aliminyum hidrositle konsantre olmuş bir muhtevası bulunduğundan uygun bir ortamda laterit demir, aliminyum, manganez veya nikel cevheri haline gelebilir. 2) Hindistan'da altere olmuş bazaltik kayaç.

MAGMATİK KAYAÇLAR: Magmanın yer kabuğu içinde (derinlik kayaçları) veya yeryüzünde (volkanik kayaçlar) soğuyup katılaşması ile meydana gelen kayaçlar. Magmatik kayaçlar dokularına, ihtiva ettikleri minerallere ve menşelerine göre isimlendirilirler. Bünyelerinde bulunan silis miktarına göre asit, bazik ve nötr diye bünyelerinde bulunan taş yapıcı minerallere göre dokusu büyük taneli olanlar granit, siyenit, diorit, gabro ve peridodit; dokusu küçük taneli olanlar riyolit (granit ve siyenit karşılığı), andezit (diorit karşılığı), bazalt (gabro karşılığı); dokusu camsı olanlarda sünger taşı, obsidiyan ve takilit diye isim alırlar.

MANYETİK AYIRMA: Farklı manyetik özellikteki mineral tanelerinin kuvvetli veya zayıf bir manyetik alandan geçirilirken, ayrılmalarını ve zenginleştirilmelerini sağlama işlemi.

METAMORF MADEN YATAKLARI: Magma ile ilgili veya sedimanter (tortul) maden yataklarının; sıcaklık, basınç değişimi, mekanik ve kimyasal etkiler sonucu bünyesinin değişmesi ile meydana gelen maden yatağı.

METAZOMATİK: Yüksek sıcaklıkta minerallerin kayaçlara kimyasal nüfüzu, yani mineraller ile yan kayaçlar arasında madde alışverişi sonunda kayaçların değişmesi olayı. Bu olay sonucu teşekkül eden maden yataklarına da metazomatik maden yatakları denir.

MİNERAL: Muayyen bir kimyasal formülle ifade edilebilen, kendine mahsus fiziki özellikler gösteren, yerkabuğunun tabii unsurlarından biri olan ve organik menşeli olmayan madde. Mineraller genellikle kristal yapısında yani kendisini teşkil eden atomlar ve iyonlar, mineraloji ilminin kanunlarına uygun belirli kafes yapısı nizamında dizilmişlerdir.

NABİT: Tabiatta saf olarak bulunan metalleri nitelendirmek için kullanılan sıfat. (nabit altın, nabit bakır gibi).

ÖĞÜTME: Boyutu düşürülmek istenen parçacıkların, en büyük boyutunun yaklaşık 5 mm'den daha az olduğu durumlardaki yüzey büyültme işlemi. Her ne kadar teknik uygulamada her durum için geçerli olan kabullere varılmışsa da ilk yaklaşım olarak, öğütme aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

Kaba Öğütme	:5-0,5 mm arası
İnce Öğütme	:500-50 mikron arası
Çok ince Öğütme	:50-5 mikron arası
Kolloid Öğütme	:<5 mikron

PELETLEME: Tanelerin diğer küçük taneler üzerinde yuvarlanarak büyüyüp bir araya getirilmesi şeklinde bir aglomerasyon işlemi.

PİROMETALURJİ: Yüksek sıcaklıkta ergitme ve redükleme yoluyla metal veya alaşımlarının üretim tekniği.

PULP: İnce taneli bir katı maddenin su içine dağılmasıyla ortaya çıkan karışım. Her pulpte bir kısım katı ve bir kısım su bulunur. Toplam pulp ağırlığı ve hacmi, su ve katı maddenin ağırlık ve hacimleri toplamına eşittir.

REVERBER: Yatay konumda çalışan, değişik boyutta imal edilebilen ve farklı metalurjik işlemlerde kullanılan fırın tipi. Reverber fırın bir eritme fırınıdır. Derin bir taban kısmı, yan duvarları, ön ve arka duvarı ve tavandan meydana gelmektedir. Fırın dikdörtgen bir prizma şeklindedir. Ön duvara yerleştirilmiş brülörler vasıtası ile ısıtırlar. Uzun alevli yakıtlar (gaz, akaryakıt veya pulvarize kömür) kullanılıp alevlerin şarjedilmiş olan malzemeyi yalaması arzu edilir. Tavan, alevlerin sağladığı ısı ile ısınmakta ve radyasyon yoluyla şarjı ısıtmaktadır. Yakıt veya yanma ürünleri ile fırın içindeki şarj arsında yok denecek kadar az reaksiyon olur. Yakıt, fırına gerekli ısıyı sağlamak amacıyla kullanılır ve temin ettiği ısı daha çok radyasyon yoluyla şarja geçer. Reverber fırından çıkan gazların sıcaklığı çok yüksektir. Bu yüzden reverber fırınların termik randımanları düşüktür.

REZERV: Bir maden yatağında ya da havzasında henüz işletilmemiş maden miktarının kısa vadede ekonomik olan ve belirlilik gösteren kısmı. Rezerv hem ekonomik açıdan, hem de

varlığının belirliliği açısından sınırlandırılmış olup, kaynağın ancak belirli bir bölümünü temsil eder. Genel bir ifade ile rezerv, varlığı arama çalışmaları ile belirlenmiş ve işletilebilirliği değerlendirme etütleriyle saptanmış olan tüm kaynağın bir bölümüdür. Rezerv; görünür, muhtemel ve mümkün olmak üzere üçe ayrılmak suretiyle sınıflandırılır. Bu sınıflandırmanın dayandığı kriter, rezervin varlığının belirlilik derecesi, yani varlığı hakkında elde edilen bilgilerin yeterliliği ve duyarlılığıdır. Diğer bir ifadeyle rezerv faydalı, topuk ve faydasız olmak üzere 3 grupta toplanır. Jeolojik yapının verdiği imkan nispetinde yeryüzünden itibaren maden işletmecilik tekniğiyle işletilebilecek azami derinliğe kadar bulunan rezerve faydalı rezerv, çeşitli zorluklar nedeniyle üst katlarda bırakılmış rezervede faydasız rezerv denir.

SEDİMANTER MADEN YATAKLARI: Gerek fiziksel ve gerekse kimyasal olaylar nedeniyle çökelme sonucu meydana gelen maden yatakları (kömür, kayatozu, demir vb.)

SELEKTİF FLOTASYON: Çok sayıda mineral ihtiva eden cevherin flotasyonu sırasında bir tanesinin yüzdürülerek veya çöktürülerek elde edilmesi işlemi.

SELEKTİF MADENCİLİK: Maden yatağından zengin cevher kısımlarının dışarıya çıkarılıp fakir cevher kısımlarının yerinde bırakılması veya bunların ayrı ayrı üretilmesi suretiyle yapılan madencilik.

SERTLİK: 1) Mineralojide, minerallerin çizilmeye karşı gösterdiği direnç. Bunlar için 'Mohs Cetveli' kullanılır. 2) Teknikte sertlik denildiği zaman genellikle bir cismin içine diğer bir cismin gömülmesine karşı gösterdiği direnç anlaşılır. Böyle bir sertlik muayenesi hiçbir fiziksel özellik ifade etmez, fakat teknolojik bir değeri vardır.

STRÜKTÜR: 1) Jeolojide, bölgenin jeolojik yapısını oluşturan kayaçların durumları, özellikleri ve varsa deformasyonlarını ifade eden kavram. 2) Petrografide kayaç kitlesinin yataklanma, sürüklenme, birleşme, kırılma, kaynaşma gibi belirginliklerini açıklayan kavram.

ŞİST: İnce, paralel, tabakamsı yapısından dolayı yaprak şeklinde kolayca birbirinden ayrılabilen plakalardan oluşan kristalin kayaç. Şistler, genellikle makaslama kuvveti ve basınç altında yeniden kristalize olmuş sekonder kayaçlardır.

ŞLAM: 1) Toz halindeki cevher veya kömürün su ile karışmış şekli. 2) Bulamaç 3) Çamur.

ŞEV: Açık işletmede, iki basamak arasındaki eğik yüzey.

TAVUKLAMA: Cevher veya kömürün dış görünüşüne göre elle seçilerek veya küçük çekiçler kullanılarak ayrılması işlemi.

TENÖR: Cevherde bulunan veya cevherin zenginleştirilmesi veya işlenmesi sonucunda elde edilen ürün içerisindeki kıymetli elementin yüzdesel bir oran olarak ifadesi.

TEKSTÜR: 1) Bir kayacı teşkil eden parçalar veya kristallerin kompozisyonu, fiziksel yapısı ve görünüşü. 2) Betonda agregayı teşkil eden (çakıllı kum, taş kırığı vb.) parçacıkların karekteri, düzeni ve dokusu. 3) Doku. Tekstür (doku) ve strüktür (yapı) kelimeleri az veya çok değişik anlamda kullanılmakla beraber, esas olarak 'Strüktür' kelimesi yeryüzünde bir kayaç kitlesini nitelendirmek, 'Tekstür' kelimesi de bir parça kayaç numunesini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Bir kayacın strüktürü onun tabakalaşmış, kayganlaşmış, şistleşmiş veya breşleşmiş olduğunu, tekstürü ise onun kırıntılı, tortul veya kristalli veya camsı olduğunu ifade eder.

TÜVENAN: Maden ocağından çıkarılan ve herhangi bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmamış cevher veya kömür. Ham cevher.

YÜKSEK FIRIN: Pik demir üretiminde en çok kullanılan, üstten şarj edilen ve alttan boşaltılan dikey bir eritme fırını. Hava (veya diğer gazlar) fırın tabanına yakın yerden, alttan fırına üflenip, şarj kitlesi arasından yukarı doğru yükselir. Yukarıdan inen katı şarj maddesi ile yukarıya yükselen gazlar arasında kimyasal reaksiyonlar olur. Fırına yakıt verildiğinde, o da şarj ile birlikte üstten doldurulur. Yüksek fırınlarda yakıt olarak kok kullanılır. Fırındaki şarjın eriyip, taban kısmındaki haznede toplanması ve alttan alınması arzu edilir. Genellikle fırının en sıcak kısmı, hava borularının bulunduğu düzeyin biraz yukarısına rastlar. Bu bölgeye ergitme zonu denir. Yüksek fırınların termik randımanları yüksektir. Yüksek fırınların en iyi örneğini demir ve çelik ergitme tesisilerinde kullanılan düşey fırın teşkil eder ve ortalama 28-30 metre yüksekliktedir. Bakır, kurşun, nikel ve çinko cevherlerinin ergitmesinde 5-6 metre yükseklikteki yüksek fırınlar kullanılır.

ZPC (Zero Point of Charge): Yüzey şarjını sıfır yapan pH derecesine ZPC denilir. ZPC değeri altındaki pH'larda katını yüzeyi pozitif, bunun üstündeki pH'larda ise yüzey negatif işaretlidir. Bu noktada ne çözeltiden katıya, ne de katıdan çözeltiye iyon transferi olmaz. Ama yüzeydeki bu duruma şarjın sıfır noktası denilir.

ZUHUR: Yerkabuğundaki ve/veya bölgesel olarak sınırlanmış jeolojik yapıdaki belirli bir maden oluşumu (73).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı:	Remziye GÜZEL
Doğum Yeri ve Tarihi:	Diyarbakır-21.08.1977
Mesleği ve Ünvanı:	Kimyager-Arş. Gör.
Adres:	Dicle Üniversitesi
	Eğitim Fakültesi 21280
Telefon:	0412 248 80 01/8895-3085
Mail Adresi:	guzelr@dicle.edu.tr

Eğitim ve Akademik Kariyer

1991-1994	Ticaret Lisesi (Bankacılık Bölümü)
1995-1999	Dicle Üniversitesi Lisans (Kimya Bölümü)
1998-2000	TÜBİTAK Üniversite Öğrencileri İçin Araştırma Projeleri Destekleme Programında 'Çeşitli Şekillerde Modifikasyona Uğratılmış İyon Değiştirici ile Kurşun ve Kadmiyumun Birarada İken Uzaklaştırılması' Konulu Proje Çalışması
1998-1999	Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi (Öğretmenlik Formasyon Eğitimi)
1999-2002	Dicle Üniversitesi Yüksek Lisans (Analitik Kimya)
1-4 Mayıs 2001	UNDP Küresel Çevre Fonu Küçük Destek Programı Kapsamında Türkiye Doğal Hayatı Koruma Derneği İşbirliğinde Çevre Koruma Projeleri Geliştirme Eğitimi
4-7 Mart 2002	Diyarbakır Valiliği İl Savunma Müdürlüğü Biyolojik Terörle Mücadele Eğitimi
2002-	Dicle Üniversitesi Doktora (Analitik Kimya)

İş Deneyimi

1992-1994	Halk Bankası Merkez Şube (Staj)
2000-2003	Diyarbakır Valiliği Çevre Koruma Vakfı (Kimyager)
2003-	Dicle Üniversitesi Z.G. Eğitim Fakültesi (Arş. Gör.)