T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR CEVHERLERİNDE BULUNAN BAKIRIN KAZANIMI

FİGEN EREK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

HAZİRAN- 2015

T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Figen EREK tarafından yapılan "Demir Cevherlerinde Bulunan Bakırın Kazanımı" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan : Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI

Üye : Prof. Dr. Ömer YAVUZ

Üye : Doç. Dr. İbrahim TUĞLU

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 16/06/2015

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../.../2015

Doç.Dr.Mehmet YILDIRIM

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamı önererek sanayi uygulaması olabilecek bu özgün çalışmayı yapmama olanak sağlayan ve engin bilgi ve tecrübeleri sayesinde bana her türlü desteği sunan Siirt Üniversitesi Kurucu Rektörü Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na müteşekkirim.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bana laboratuvar ve çalışma olanağı sunan, manevi desteğini esirgemeyen Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanı Değerli Hocam Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Fırat AYDIN, Doç. Dr. Ersin KILINÇ, Yrd. Doç. Dr. Elif VARHAN ORAL ve Arş. Gör. Gurbet CANOLAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarken bu dayanışmadan dolayı mutluluğumu belirtmek isterim.

Ayrıca bu çalışmada 14-FF-27 no'lu proje ile maddi destek sağlayan DUBAP'a teşekkürlerimi sunarım

Her zaman yanımda olan ve her türlü desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR ……... I

İÇİNDEKİLER…… II

ÖZET……... VIII

ABSTRACT……..... X

ÇİZELGE LİSTESİ……..... XI

ŞEKİL LİSTESİ…….. XIV

KISALTMA VE SİMGELER…… XVI

1. GİRİŞ …….. 1

1.1.Bakır ……... 2

1.1.1. Bakır Madenciliğinin Tarihçesi ……. 2

1.1.2. Bakırın Genel Özellikleri…… 3

1.1.3.Bakır Alaşımları……... 5

1.1.4. Bakırın Kullanım Alanları……..... 5

1.1.5. Bakırın Jeolojisi…….. 6

1.1.6. Bakır Cevherleri ……. 7

1.1.6.1. Oksitli Bakır Mineralleri…….. 7

- Krizokol ……... 7
- Malahit…….. 8
- Azurit……...…… 9
- Atakamit……..... 10
- Kuprit…… 11
- Psödomalahit……..... 12
- Tenorit ……..... 12

1.1.6.2.Sülfürlü Bakır Mineralleri……. 13

- Kalkopirit…….. 13
- Kovellit……. 14

1.1.7.Dünya Bakır Rezervleri……... 15

1.1.8.Türkiye Bakır Kuşakları……... 16

1.1.9. Keban Yöresi……... 16

1.1.10. Türkiye Bakır Rezervleri…….. 17

1.1.11. Türkiye Bakır Cevheri Ekonomisi…… 19

1.2. Pirometalurji……... 20

1.3. Hidrometalurji…… 21

1.4. Flotasyon…… 22

1.5. Özütleme (Liç)…….. 24

1.5.1. Özütleme (Liç) Aşamaları ……. 24

1.5.1.1. Cevherdeki Değerin Çözeltiye Alınması …… 25

1.5.1.2. Değerlerin Liç Çözeltisinden Kazanılması ……. 27

1.6. Elektroliz…… 28

1.7. Endüstriyel Elektroliz İşlemleri……. 29

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……..……..... 31

3. MATERYAL VE METOT…….……..... 43

3.1. Materyal……. 43

3.1.1. Cevher Numunelerinin Hazırlanması…….. 43

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar …….. 45

3.1.3. Standartların Hazırlanması ……. 45

3.1.4. % 1'lik MIBC Çözeltisinin Hazırlanması……... 45

3.1.5. % 1'lik AEROPHINE 3418A Çözeltisinin Hazırlanması……... 45

3.1.6. 5 mg/mL $CuSO_4$ Çözeltisinin Hazırlanması……. 45

3.1.7. 5.11 mg/mL Na_2SiO_3 Çözeltisinin Hazırlanması…..……... 45

3.1.8. 1.0M, 1.5M, 2.0M, 2.5M H2SO4 Çözeltilerinin Hazırlanması …….…… 46

3.1.9. %1.0’ lik Fenolftalein Çözeltisi Hazırlanması…… 46

3.1.10. % 0.05’ lik Metiloranj Çözeltisi Hazırlanması……. 46

3.1.11. 0.10 M HCl Hazırlanması ve Ayarlanması……... 46

3.1.12. 0.1 M NaOH Hazırlanması ve Ayarlanması……. 46

3.1.13. Pirit Hazırlanması…… 47

3.1.14. Sülfürleme İşleminde Kullanılan Piritte Bulunan Kükürtün Tayini……. 47

3.1.15. Kullanılan Cihazlar……... 47

3.1.16. Flotasyon Veriminin Hesaplanması…….. 48

3.1.17. Özütleme Veriminin Hesaplanması…….. 48

3.1.18. Elektroliz Veriminin Hesaplanması…….. 48

3.1.19. Katotta Toplanan Bakırın Saflığının Hesaplanması…….. 48

3.2. Metot…….. 48

3.2.1. Flotasyon Çalışmaları……. 48

3.2.1.1. Sülfürleme İşleminde Kullanılan H_2S Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Flotasyon Deneylerinde Uygun pH’nın Belirlenmesi…… 48

- 5.259g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu..... 48
- 5.844g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu..... 49

3.2.1.2. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Etkisi……..... 49

3.2.1.3. Sülfürlenmiş Örneğin Canlandırıcı ve Bastırıcı Eşliğinde Yapılan Flotasyonu.. 50

3.2.1.4. Sülfürlenmiş Örneğin Farklı Kollektör ve Köpürtücü Eşliğinde Flotasyonu….. 50

3.2.1.5. 6.428g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu…….. 51

3.2.1.6. Flotasyon Verimine Tanecik Boyutunun Etkisi……... 51

- Sülfürlenmiş -150-200 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyonu…….. 51
- Sülfürleme Oranı Arttırılarak Elde Edilen -100-150 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyonu…… 51

3.2.1.7. 7.0125g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu…….. 52

3.2.1.8. Sülfürleme Oranı Arttırıldığında Canlandırıcı Miktarının Etkisi…… 52

3.2.2. Özütleme Çalışmaları…….. 52

3.2.2.1. Asit Derişiminin Etkisi…… 52

3.2.2.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi…….. 53

- 0.5M H_2SO_4 ile Yapılan Çalışma…… 53
- 1.0M H_2SO_4 ile Yapılan Çalışma……. 53
- 2.0M H_2SO_4 ile Yapılan Çalışma…….. 53

3.2.2.3. Na_2SO_3 Etkisi……... 54

3.2.2.4. SO_2 Etkisi……. 54

3.2.2.5 Sürenin Etkisi…… 54

3.2.2.6. Tanecik Boyutunun Etkisi…… 55

3.2.2.7. Fe Tozu ile Çöktürme……..…… 55

3.2.2.8. Elektroliz ile Bakırın Geri Kazanımı Çalışmaları……. 55

- Birinci Elektroliz……... 55
- Elektroliz Sonrası Çözeltide Kalan Bakırın Fe Tozu ile Çöktürülmesi…... 56
- Elektroliz Öncesi ve Elektroliz Sonrası Çözeltide Asit Tayini……. 56
- Tuz Etkisi…….……. 57
- Birinci Elektroliz ……..... 57
- Elektroliz İşlemi Sonucu Bakırı Uzaklaştırılan Çözeltinin İkinci Özütleme İşlemi için Kullanılması…… 57
- İkinci Elektroliz İşlemi Sonucu Bakırı Uzaklaştırılan Çözeltinin Üçüncü Özütleme İşlemi için Kullanılması…….…….…..... 57

4. ARAŞTIRMA BULGULARI…….. 59

4.1.Flotasyon Çalışmaları……. 59

4.1.1. Sülfürleme İşleminde Kullanılan H_2S Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Flotasyon Deneylerinde Uygun pH'nın Belirlenmesi……..... 59

4.1.1.1. 5.259g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu..... 59

4.1.1.2. 5.844g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu..... 60

4.1.2. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Etkisi……..... 61

4.1.3. Sülfürlenmiş Örneğin Canlandırıcı ve Bastırıcı Eşliğinde Yapılan Flotasyonu…. 62

4.1.4. Sülfürlenmiş Örneğin Farklı Kollektör ve Köpürtücü Eşliğinde Flotasyonu……. 63

4.1.5. 6.428g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu……..... 65

4.1.6. Flotasyon Verimine Tanecik Boyutunun Etkisi……..... 66

4.1.6.1. Sülfürlenmiş -150-200 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyonu…….. 66

4.1.6.2. Sülfürleme Oranı Arttırılarak Elde Edilen -100-150 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyonu…… 66

4.1.7. -100 mesh Boyutundaki Örneğin 7.0125g H_2S Sülfürlenmesi Sonucunda Yapılan Flotasyonlar……..... 67

4.1.8. Sülfürleme Oranı Arttırıldığında Canlandırıcı Miktarının Etkisi……... 68

4.2. Özütleme (Liç) ile Zenginleştirme…...…...…….. 69

4.2.1. Asit Derişiminin Etkisi……... 69

4.2.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi……. 70

4.2.2.1. 0.5M H_2SO_4 Çözeltisinde K/S Oranının Belirlenmesi……. 70

4.2.2.2. 1.0M H_2SO_4 Çözeltisinde K/S Oranının Belirlenmesi…… 70

4.2.2.3. 2.0M H_2SO_4 Çözeltisinde K/S Oranının Belirlenmesi …… 71

4.2.3. Na_2SO_3 Etkisi……..... 72

4.2.4. $SO_{2(g)}$'nın Etkisi…….. 72

4.2.5 Sürenin Etkisi……... 73

4.2.6. Tanecik Boyutunun Etkisi…….. 73

4.2.7. Fe Tozu ile Özütleme Çözeltisindeki Bakırın Çöktürülmesi…….. 74

4.2.8. Elektroliz ile Bakırın Geri Kazanımı Çalışmaları……... 75

4.2.8.1. Birinci Elektroliz……..... 75

4.2.8.2. Elektroliz Sonrası Çözeltide Kalan Bakırın Fe Tozu ile Çöktürülmesi……... 76

4.2.8.3. Tuz Etkisi……. 76

- Birinci Elektroliz ……..... 76
- Elektroliz İşlemi Sonucu Bakırı Uzaklaştırılan Çözeltinin İkinci Özütleme İşlemi için Kullanılması……..… 77
- Elektroliz İşlemi Sonucu Bakırı Uzaklaştırılan Çözeltinin Üçüncü Özütleme İşlemi için Kullanılması……..... 78

5. SONUÇ VE TARTIŞMA……..... 79

6. KAYNAKLAR…… 81

ÖZGEÇMİŞ……. 87

ÖZET

Demir Cevherlerinde Bulunan Bakırın Kazanımı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİGEN EREK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2015

Bu çalışmada Keban yöresinden temin edilen % 0.69 ve % 2.55 oranında bakır içeren iki ayrı demir cevheri üzerinde deneyler yapılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, her iki cevherde de flotasyon yöntemiyle bakırın zenginleştirilmesi düşünülmüştür. Bakır içeren demir cevherlerinin direkt olarak flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi mümkün olmamıştır. Bu nedenle her iki cevher numunesinin H_2S ile sülfürlenmesi yoluna gidilmiştir. Flotasyon deneylerinde pH'nın, canlandırıcının, bastırıcının, sülfürlemede kullanılan $H_2S(g)$ miktarının, tanecik boyutunun, toplayıcı cinsi ve miktarının, köpürtücü cinsi ve miktarının etkisi incelenmiştir. Flotasyon deneylerinde en iyi sonuç % 0.69 oranında Cu içeren 100 mesh boyutundaki 500g cevher örneğinin 7.0125g $H_2S(g)$ ile sülfürlenmesi sonucunda yapılan flotasyonundan elde edilmiştir.

Bu flotasyonda köpürtücü olarak 0.5 mL (%1) MIBC, toplayıcı olarak 12 mL (%1) Aerophine 3418A ve canlandırıcı olarak 3 mL (5mg/mL) $CuSO_4$ kullanılmış ve pH 9-11'de % 89.96 verimle bakır zenginleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise % 2.55 oranında Cu içeren cevhere sülfürik asitle özütleme işlemi uygulanmış ve bakırın asit çözeltisine yüksek oranda geçmesini sağlamak için çeşitli parametreler incelenmiştir. Bu parametreler asit konsantrasyonu, özütleme süresi, tuz etkisi, tanecik boyutu ve katı/sıvı oranı, $SO_{2(g)}$ ve Na_2SO_3 etkisidir. İlk olarak asit derişiminin etkisi incelenmiştir. 1.50M, 2.0M ve 2.50M H_2SO_4 ile yapılan özütleme deneylerinde % 97 üzerinde sonuç elde edilmesine rağmen asit tüketiminin fazla olması nedeniyle 1.0M H_2SO_4 çözeltisinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. İkinci olarak K/S oranı belirlenmiştir. 20 saat sürede 1.0M H_2SO_4 ile K/S oranının 1/1.5 olduğu koşullarda %98 verimle bakır çözelti ortamına alınmıştır. Üçüncü olarak tanecik boyutunun bakırın özütleme verimi üzerine etkisideneyinde cevher örneği -100-150 mesh, -150-200 mesh, -200 mesh boyutlarına ayrılmıştır. Genel olarak 30dk özütleme süresinde tanecik boyutunun azalmasıyla bakırın çözelti ortamına geçme oranı azalmıştır. Optimum tanecik boyutunun -100 mesh olduğu tespit edilmiştir.

Üçüncü aşamada ise çözelti ortamına alınan bakırın elektroliz yöntemi ile elde edilmesi sağlanmıştır. Özütleme sonrası bakırı elektroliz yöntemiyle uzaklaştırılan çözeltinin titrasyon yoluyla tüketilen asit miktarı belirlenmiş ve cevher tarafından tüketilen asit miktarı kadar asit çözeltiye eklenmiştir. Böylece çözeltinin asit derişimi başlangıçtaki gibi 1.0M yapılmıştır. Bu çözelti ikinci bir özütleme için kullanılarak daha önceki özütleme sonucunda cevherin yapısından çözeltiye geçen diğer tuzların bakırın çözeltiye geçme oranına etkisi incelenmiştir. Çözelti üçüncü bir özütleme için hazırlanmıştır. Tuz etkisinin ikinci özütleme için kullanılan çözeltide bakırın çözeltiye geçme oranını artırdığı fakat üçüncü özütleme için kullanıldığında

düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bakırın elektroliz yöntemiyle % 99.9 oranında saf elde edildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Flotasyon, Bakır, Özütleme, Elektroliz

ABSTRACT

Recovery of Copper From Iron Ores

M.Sc. Thesis

FİGEN EREK

DICLE UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2015

In this study, the experiments were carried out on two different iron ore samples containing 0.69 % and 2.55 % copper, provided from Keban region in Turkey.

In the first part of the study, it was aimed to enrich copper in both ore by flotation method. The enrichment of the iron ores containing copper by flotation method directly was not achieved. Therefore, both ore samples were sulfurized by H_2S before flotation. The effects of pH, refreshing and suppressing reagents, amount of H_2S, particle size, type and amount of collector on flotation experiments were investigated. In the flotation experiments, the best result was obtained from flotation of 500 g sulfurized ore containing Cu 0.69 %, sized to -100 mesh with 7.0125g H_2S(g). Optimum flotation conditions for the ore were found as follows: collector type, diisobutyldithiophosphinate Aero 3418A; amount of collector, 0.5 mL/100 g ore (1%); pH, 9-11; amount of H_2S, 7.0125g. Under the optimum conditions copper yield was obtained as 89.96 %.

In the second part of study, leaching was conducted onto the ore containing 2.55 % copper by H_2SO_4 acid, and a variety of parameters such as effect of acid concentration, leaching time, amount of salt, particle size, solid/liquid ratio, $SO_{2(g)}$ and Na_2SO_3 were investigated to enable pass of copper into the acid solution. First of all, the effect of acid concentration was investigated. Although higher than 97% copper yield was obtained by flotation with 1.5M, 2.0M or 2.5M acid concentrations, it has been accepted that 1M acid concentration is more appropriate economically to minimize acid consumption. Secondly, ratio of K/S was determined. The acid leaching test results were indicated that 98 % of copper extraction was possible under the optimum conditions, which were determined as 1.0 M H_2SO_4, 20 h leaching time, room temperature, S/L ratio of 1/1.5 and 100 mesh particle size. Thirdly, the ore was split to -100-150 mesh, -150-200 mesh, -200 mesh to investigate the effect of particle size. In general, copper leaching ratio was decreased with decrease in particle size during 30 min leaching. Furthermore, optimum particle size was determined as -100 mesh.

In the third part of study, electrolysis was carried out to recover of high purity copper from the pregnant copper solution obtained after sulfuric acid (H_2SO_4) leaching. The amount of consumed acid of the solution whose copper were removed by electrolysis after leaching were determined by titration and this amount of acid was added to the solution so that its concentration became 1.0M again. The solution was used for a second extraction so that the effect of other salts passed to the solution from the structure of ore by previous leaching on ratio of copper pass was studied. Then, the solution was prepared for a third extraction. While the leaching ratio increased in the second extraction, it decreased in the third one. Finally, it was found that copper was obtained in 99.9% yield by electrolysis.

Keywords: Flotation, Copper, Leaching, Electrolysis

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Sayfa
Çizelge 1.1. Bakırın Mikroyapısal Özellikleri	3
Çizelge 1.2. Bakırın Temel Özellikleri	4
Çizelge 1.3. Bakırın Elektriksel Özellikleri	4
Çizelge 1.4. Bakırın Mekanik Özellikleri	4
Çizelge 1.5. Bakırın Diğer Özellikleri	4
Çizelge 1.6. Krizokol Mineralinin Özellikleri	7
Çizelge 1.7. Malahit Mineralinin Özellikleri	8
Çizelge 1.8. Azurit Mineralinin Özellikleri	10
Çizelge 1.9. Kuprit Mineralinin Özellikleri	11
Çizelge 1.10. Kalkopirit Mineralinin Özellikleri	13
Çizelge 1.11. Kovellit Mineralinin Özellikleri	14
Çizelge 1.12. Ülkelerin Sahip Olduğu Bakır Rezervleri Miktarı	15
Çizelge 3.1. İkinci Cevher Örneğinin XRF ile Yapılan Analiz Sonuçları	43
Çizelge 3.2. Birinci Cevher Örneğinin Boyut Analizi	44
Çizelge 3.3. İkinci Cevher Örneğinin Boyut Analizi	44
Çizelge 3.4. HCl'in Ortalama Derişimi için Bulunan Titrasyon Sonuçları	46
Çizelge 4.1. 5.259g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Farklı pH'larda Yapılan Titrasyon Sonuçları	59
Çizelge 4.2. 5.844g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Farklı pH'larda Yapılan Titrasyon Sonuçları	60
Çizelge 4.3. 5.844g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonuna Canlandırıcı Reaktifinin Etkisi (pH 11)	61

Çizelge 4.4. 5.844g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonuna Canlandırıcı ve Bastırıcı Reaktiflerinin Etkisi 62

Çizelge 4.5. 5.844g H_2S ile Sülfürlenmiş Örneğin Farklı Kollektör ve Köpürtücü Eşliğinde Yapılan Flotasyon Sonuçları 64

Çizelge 4.6. 6.428g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyon Sonuçları 65

Çizelge 4.7. 6.428g H_2S ile Sülfürlenmiş -150-200 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyon Sonuçları 66

Çizelge 4.8. 7.0125g H_2S ile Sülfürlenmiş -100-150 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyon Sonuçları 66

Çizelge 4.9. 7.0125g H_2S ile Sülfürlenmiş -100 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyon Sonuçları 67

Çizelge 4.10. 7.597g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyon Sonuçları 68

Çizelge 4.11. Asit derişimine bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler 69

Çizelge 4.12. 0.50M H_2SO_4 Çözeltisi ile K/S oranına bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler 70

Çizelge 4.13. 1.0M H_2SO_4 Çözeltisi ile K/S oranına bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler 71

Çizelge 4.14. 2.0M H_2SO_4 Çözeltisi ile K/S oranına bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler 71

Çizelge 4.15. Na_2SO_3 ortamında 1.0. M H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler 72

Çizelge 4.16. 0.50M ve 1.0M H_2SO_4 çözeltilerinden geçirilen $SO_{2(g)}$'nın bakırın özütleme verimi üzerine etkisi 72

Çizelge 4.17. 1.0M H_2SO_4 ile süreye bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler 73

Çizelge 4.18. Tanecik boyutuna bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler 74

Çizelge 4.19. Çözeltilerin ICP-OES ile yapılan analizi sonucunda bulunan değerler 75

Çizelge 4.20. Çözeltilerin titrasyon sonucunda hesaplanan pH değerleri 75

Çizelge 4.21. Çözeltilerin FAAS ile yapılan analizi sonucunda bulunan değerler 77

Çizelge 4.22. Çözeltilerin titrasyon sonucunda hesaplanan pH değerleri 77

Çizelge 4.23. Çözeltilerin FAAS ile yapılan analizi sonucunda bulunan değerler 77

Çizelge 4.24. Çözeltilerin titrasyon sonucunda hesaplanan pH değerleri 77

Çizelge 4.25. Çözeltilerin FAAS ile yapılan analizi sonucunda bulunan değerler 78

Çizelge 4.26. Çözeltilerin titrasyon sonucunda hesaplanan pH değerleri 78

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No **Sayfa**

Şekil 1.1. Bir Krizokol Minerali Örneği 7

Şekil 1.2. Bir Malahit Minerali Örneği 8

Şekil 1.3. Bir Azurit Minerali Örneği 9

Şekil 1.4. Bir Atakamit Minerali Örneği 10

Şekil 1.5. Bir Kuprit Minerali Örneği 11

Şekil 1.6. Bir Psödomalahit Minerali Örneği 12

Şekil 1.7. Bir Tenorit Minerali Örneği 12

Şekil 1.8. Bir Kalkopirit Minerali Örneği 13

Şekil 1.9. Bir Kalkopirit Mineralinin Kristal Yapısı 13

Şekil 1.10. Bir Kovellit Minerali Örneği 14

Şekil 1.11. Türkiye'deki İşletilebilir ve İşletilmekte Olan Bakır Madenleri 18

Şekil 1.12. Son 5 Yıllık Bakır Cevheri İhracatımız (Milyon USD) 19

Şekil 1.13. Bir Elektroliz Şeması 28

Şekil 3.1. İkinci Cevher Örneğinin XRD ile Yapılan Analiz Sonuçları 44

Şekil 4.1. pH'nın Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi (5.259g H_2S ile Sülfürlenmiş Örnek) 60

Şekil 4.2. pH'nın Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi (5.844g H_2S ile Sülfürlenmiş Örnek) 61

Şekil 4.3. Canlandırıcı Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi 62

Şekil 4.4. Kollektör Miktarının flotasyon Verimi Üzerine Etkisi (5.844g H_2S ile Sülfürlenmiş Örnek) 64

Şekil 4.5. Kollektör Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi (6.428g H_2S ile Sülfürlenmiş Örnek) 65

Şekil 4.6. Kollektör Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi (7.0125g H_2S ile Sülfürlenmiş Örnek) 67

Şekil 4.7. Canlandırıcı Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi (7.597g H_2S ile Sülfürlenmiş Örnek) 68

Şekil 4.8. Bakırın Özütleme Verimi Üzerine Asit Derişiminin Etkisi 70

Şekil 4.9. Bakırın Özütleme Verimi Üzerine Sürenin Etkisi 73

Şekil 4.10. Bakırın Özütleme Verimi Üzerine Tanecik Boyutunun Etkisi 74

KISALTMA VE SİMGELER

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ICP-OES : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon

K/S: Katı / Sıvı Oranı

rpm: Revolution Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)

XRD: X-ışınları Difraktometresi

M: Molar (mol/L)

Mpa: Megapascal

Å: Angstrom

FV: Flotasyon Verimi

DO: Derişim Oranı

NAK: Numune Ağırlık Kaybı

HCI: Hidroklorik asit

HNO_3: Nitrik asit

H_2SO_4: Sülfürik Asit

NaOCl: Sodyum Hipoklorit

V: Volt

mA: Miliamper

mL: Mililitre

nm: Nanometre

ppm: Milyonda bir birim

µg: Mikrogram

mg: Miligram

g: Gram

1.GİRİŞ

Bakır, kolay dövülebilirlik, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, korozyona karşı dayanıklılık gibi özellikleri sayesinde alüminyum ve demirden sonra üçüncü sırada yer alarak büyük bir endüstriyel metal haline gelmiştir. (Mineral Commodity and Summaries 2015)

Geri kazanımı en fazla olan metal olması bakırın diğer bir özelliğidir. Atıl durumundaki bakır malzemelerinden bakırın geri kazanımı esnasında fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmemesi bazı uzmanların yenilenebilir kaynak olarak da tanımlamasını sağlamıştır. İkincil bakır olarak da adlandırılan geri kazanılmış bakırın, doğrudan cevherden üretilen birincil bakırdan ayırt edilmesi oldukça güçtür. (Mussina 2010)

Yaygın olarak sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinden elde edilen bakır pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemler yoluyla elde edilir.(Haghighi ve ark 2013)

Pirometalurjik yöntemlerde çok fazla SO_2 üretilmesi nedeniyle istenmeyen bir yöntem olmasına rağmen dünya bakır üretiminin yaklaşık % 80'i bu yöntemlerle yapılmaktadır. (Sokić ve ark. 2009)

Sülfürlü bakır mineralleri oksitli bakır minerallerine göre çok daha iyi flote edilebilme özelliğine sahiptir. Ancak yüksek tenörlü bakır sülfürlerinin doğal kaynakları gün geçtikçe tükenmektedir. Bu nedenle karbonat ve silikat içeren oksitli bakır cevherlerinden bakırın özütlemesi ve ayrımı üzerine çalışmalar önem kazanmaktadır. (Deng ve ark. 2015)

Oksitli bakır minerallerinin flotasyonu kompleks bir yöntemdir. Oksitli bakır cevherleri, flotasyon esnasında oluşturulan hava kabarcıklarıyla etkileşimi zorlaştıran ince bir hidrasyon film yüzeyine sahip olduğundan flotasyon işleminden önce sülfürleme işlemine tabi tutulmalıdır. Oksitli bakır cevherilerinin yüksek oranda çözünmesini sağlamak için genellikle hidrometalurjik işlemler uygulanmaktadır.(Kiraz 2014)

Özellikle düşük tenörlü cevherler için asidik yığın liçi veya yığın biyoliçi, solvent ekstraksiyonu, elektroliz ile kazanım gibi hidrometalurjik işlemler kullanılarak dünya bakır üretiminin % 20'den fazlası yapılmaktadır. (Oraby ve Eksteen 2014)

Hidrometalurji bazı durumlarda kırma, öğütme ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerine gerek duyulmaksızın metallerin eldesine olanak sağlayan tek yöntemdir. Bu durumda cevher sadece parçalanır, yerinde sulu çözeltilerle özütlenerek değerlendirilir ve böylece önemli giderlerden kaçınılır. (Habashi 1986)

Hidrometalurji, genellikle oksitli bakır cevherlerinden bakırı özütlemek için kullanılır. İlk zamanlarda özütleme, sülfürik asit, hidroklorik asit ya da nitrik asit gibi kuvvetli asitlerle yapılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda amonyak da özütleme reaktifi olarak kullanılmıştır. Günümüzde özütleme teknolojileri prensip olarak asit ve amonyak özütlemesini içerir. Ancak son zamanlarda çok az çalışmalar olsa da özütleme reaktifinin tüketimini azaltmak ve etkinliğini artırmak için yeni özütleme teknolojileri ve reaktifleri geliştirilmektedir. (Deng ve ark. 2015)

Türkiye'de hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimi yapan bir tesis bulunmamaktadır. Türkiye'de bakır cevherleri tenörlerinin oldukça düşük olduğu ve bu cevherlerin pirometalurjik yöntemlerle işlenmesinin hem zor ve hem de pahalıya mal olduğu bilinmektedir. (Aktaş 2008)

Bu çalışmamızda, Keban yöresinden temin edilen demir cevherlerinden bakır kazanılması için çok farklı koşullarda cevherin sülfürlenerek flotasyonuyla zenginleştirilmesi yoluna gidilmiştir. Ancak ikinci cevherin yapısından kaynaklanan birtakım zorluklar göz önüne alındığı zaman bu yöntemle zenginleştirmenin ekonomik boyutta yapılamayacağı görülmüştür. Bunun üzerine H_2SO_4 ile özütleme yoluna gidilmiştir. H_2SO_4 ile ekstraksiyon işlemi sonucunda uygun koşullar sağlanarak yüksek verimle çözelti ortamına alınan bakırın elektroliz ile yüksek saflıkta elde edilmesi amaçlanmıştır.

1.1.Bakır

1.1.1. Bakır Madenciliğinin Tarihçesi

Arkeolojik bulgular, bakırın insanoğlu tarafından kullanılan ilk metallerden biri olduğunu ve en az 10.000 yıl önce Batı Asya'da süs eşyası ve para olarak kullanıldığını göstermektedir. Yunanca' da bakır olan "chalkos" tan adını alan Kalkolitik Dönemde insanlar süs eşyası ve araç-gereç yapmak için bakırın elde edilebildiğini ve kullanılabildiğini keşfetmişlerdir. Bakıra kalayın karıştırılmasıyla bronz elde edilmiş ve

Bronz Devri başlamıştır. Daha sonraki dönemlerde bakırın diğer alaşımlarının keşfiyle kullanım alanı daha da genişlemiştir. Orta Çağ'da bakır ve alaşımı ile ilgili çalışmalar Çin, Japonya ve Hindistan'da gelişmiştir. 18.yüzyıl sonu ve 19. Yüzyıl başlarında elektrik ve magnetiklik ile ilgili keşifler ve icatlar Sanayi Devrimine yol açmış ve bakırın yeni alanlarda kullanımını sağlamıştır. Bugün ise bakır toplumun ihtiyaçlarına hizmet etmeye devam etmektedir.(ICSG The World Copper Factbook 2014)

Parlaklığı ve rengi ile dikkat çeken bakır önceleri triyaj adı verilen ve optik görünümden yararlanılarak uygulanan yöntemlerle zenginleştirilmiştir. Daha sonraları, özgül ağırlıkla zenginleştirme yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır. Medeniyet ilerledikçe yeni yöntemler geliştirilmiş ve yıllar boyunca kullanılan özgül ağırlık farklarından yararlanılarak yapılan bu zenginleştirme yönteminin yerini 1900'lü yılların başlarında bulunan flotasyon yöntemi almıştır.(Yazan ve ark.)

1.1.2. Bakırın Genel Özellikleri

Periyodik cetvelde 1 B geçiş grubu metalleri içerisinde yer alan bakır, kahverengi, manyetik duyarlılığı olmayan, yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine sahip bir elementtir. Bakırın alaşım haline getirilmesiyle sert ve dayanıklı olması sağlanabilmektedir.

Bakırın tüm özellikleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir:

Çizelge 1.1.Bakırın Mikroyapısal Özellikleri (Jain 2007)

Mikroyapısal Özellikleri	
Kristal Yapısı	Yüzey Merkezli Kübik
Atomik Çapı	1.35 Å
Atom numarası	29
Atom Ağırlığı	63.546 $g.mol^{-1}$
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Çizelge 1.2. Bakırın Termal Özellikleri (Jain 2007)

Termal Özellikleri	
Özgül Sıcaklık Kapasitesi	0.385 J/g-°C
Termal İletkenlik	1083.2 – 1083.6 °C
Erime Noktası	1083.2 – 1083.6 °C
Termal Genleşme	(25 °C) 16.5 μm·m−1·K−1

Çizelge 1.3. Bakırın Elektriksel Özellikleri (Jain 2007)

Elektriksel Özellikleri	
Electrisel Direnç	1.7e-006 ohm-cm

Çizelge 1.4. Bakırın Mekanik Özellikleri (Jain 2007)

Mekanik Özellikleri	
Elastiklik Modülü	110Gpa
Esneklik Modülü	140Gpa
Poisson Oranı	0.343
Kesme Modülü	46Gpa
Sertlik, Vickers	369Mpa
Çekme Kuvveti, Yield	33.3Mpa
Kopma Esnemesi	% 60

Çizelge 1.5. Bakırın Diğer Özellikleri (Jain 2007)

Diğer Özellikleri	
Tane Sınırı Enerji	625mJ/m^2
İstif Bozukluğu Erki	45 mJ/m^2
İkiz Sınırı Enerjisi	24 mJ/m^2

1.1.3. Bakır Alaşımları

Bakır alaşımlarını, alaşıma katılan elementlere göre sınıflandırmak yaygın olarak kullanılmaktadır.

Al, Zn, Sn, ve Ni bakırın teknolojik ve mekanik özelliklerini artırmaya katkısı olan başlıca alaşım elementleridir. Bakırın çinko ile yaptığı alaşımlar Pirinç olarak adlandırılır. Bu alaşımlar kullanım alanlarının genişliği ve teknolojik özelliklerinin farklılığı ile dikkat çekmektedirler. Diğer temel elementlerle oluşturulan Cu alaşımlarında bakır oranı % 60 ise genel olarak Bronz adı verilir; temel alaşım elementine göre örneğin Al-Bronzu, Be- Bronzu, P-Bronzu gibi adlandırılmaktadır.

Yapısal özellik farklılıkları dikkate alınarak bakır alaşımları iç yapılarına göre de "tek fazlı veya homojen" ve "çift fazlı veya heterojen" alaşımlar olarak da sınıflandırmaktadır. Cu-Ni alaşımları tamamen tek fazlı iken, başta pirinçler (Cu-Zn) olmak üzere, Al, Sn bronzları da hem tek cins katı eriyiklerden hem de oda sıcaklığında çift faz yapısına sahip olabilmektedirler. Her iki faz yapısının da özellikle kullanıldığı uygulama alanları bulunmaktadır. (Eker 2008)

1.1.4. Bakırın Kullanım Alanları

Bakır, hem metalik formuyla hem de bileşikleriyle metalürji, kimya, boya ve tarım endüstrisi gibi birçok uygulama alanına sahiptir.(Kökeş ve ark 2014)

Elektriğin üretilmesinde, iletilmesinde ve tüketilmesinde en iyi ekonomik iletken olan rafine bakır vazgeçilemez stratejik bir metaldir. Elektrikli makinalar da bakırın kullanıldığı önemli üretim araçlarıdır. Bu elektrikli makinalarda bakır, elektriğin tüketimi ve dahili iletimi amacına hizmet eder. Gemi, tren, otomobil türünden ulaşım araçlarında da bakırın elektriğin üretiminde, iletiminde ve tüketiminde hizmet ettiği bilinmektedir.

Mobilya malzemesi olarak pirinç ve uzun ömürlü çatı kaplaması olarak bakır levha kullanılmaktadır.

Çağdaş yaşamın gerektirdiği tüm cihazlar ve donanımlar bakır sayesinde insanlığın hizmetindedir.

Dünya genelinde üretilen bakırın yaklaşık olarak % 80' i elektrik-elektronik sektöründe kullanılmaktadır. kalan % 20' si ise pirinç, bronz gibi alaşım halinde genelde makina sektöründe; boru ve ısı eşanjörlerinde ve mobilya sanayisinde, levha halinde inşaat ve makina sektöründe kullanılmaktadır. (TMMOB 2003)

Bakır içeren bileşiklerin sanayide çok farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Örneğin Kupröz oksit bazı boyalarda çürümeyi önleyen reaktif olarak kullanılmaktadır. Bazı pigmentlerin üretiminde ise Kuprik Klorür kullanılmaktadır. Bakır Sülfat bileşiği ise saf bakırın elektrolitik üretiminde ve ayrıca kurutucu olarak da kullanılmaktadır. Arsenik içeren Bakır bileşikleri insektisit olarak kullanılmaktadır. Diğer birçok bakır bileşikleri gibi Bakır karbonatlar da pigment üretiminde kullanılmaktadır. (Kiraz 2014)

1.1.5. Bakırın Jeolojisi

Bakır yatakları, kayaç türü dahil olmak üzere genel olarak jeolojik oluşumlarına göre sınıflandırılmaktadır. Kayaçlar volkanik, tortul, metamorfik olmak üzere üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Her bir sınıf kendi içinde minerolojik özellikleri ve yapıları gibi farklı sınıflara ayrılır. Volkanik kayaçlar genellikle lav gibi erimiş kütlelerden oluşmuştur. Tortul kayaçlar su ve rüzgarla taşınan materyallerin yığılmasıyla oluşmuştur. Metamorfik kayaçlar ise diğer kayaçlara basınç ve sıcaklığın etki etmesi sonucu oluşmuştur. Bakır yatakları üç ana sınıfa ayrılmaktadır:

a) Porfiri tipi yataklar: En yaygın bulunan bakır yataklarıdır. Dünya bakır rezevlerinin % 45'ini oluşturmaktadır. Porfiri tipi yataklar birbiriyle bağlantısı olmayan kesikli kuşaklar oluşturmuştur. Kanada'dan aşağı doğru Güney A.B.D., Kuzey Meksika, Orta Amerika ve Peru, Şili, Batı Arjantin boyunca Güney Amerika'ya kadar uzanmaktadır. Diğer bir porfiri kuşağı Papua Yeni Gine, Endonezya ve Filipinler boyunca Çin ve Sibirya'ya kadar uzanmaktadır. Diğer bir porfiri kuşağı ise Güneydoğu Avrupa, İran ve Pakistan boyunca uzanmaktadır. Bu bakır yatakları bakır sülfür minerallerinin yayıldığı volkanik entrüsif kayaçlardan oluşmaktadır.

b) Strata-bound tipi yataklar: Porfiri bakır yataklarına göre daha az bulunmaktadır. Bakırlı silikatlar, karbonatlar, sülfürler eski deniz tortuları içinde bulunmaktadır. Zambiya, Zaire, Avrupa ve Kuzey Orta A.B.D'de bulunmaktadır.

c) Masif sülfür yatakları: Bakır, Çinko, Kurşun, Nikel gibi metallerin sülfürlü minerallerinin karışımının oluşturduğu çok karmaşık yapıya sahiptir. Kanada, Batı A.B.D., Avustralya, Güney Afrika, Filipinler ve Kıbrıs önemli masif sülfür yataklarıdır. Bakır bu yataklarda diğer minerallerin değerli yan ürünü olarak üretilir. (Copper: Tecnology and Competitiveness 2015)

1.1.6. Bakır Cevherleri

Günümüzde bakır cevherlerinin yaklaşık % 85'inin sülfürlü, % 15'inin oksitli mineraller olduğu bilinmektedir. Yaklaşık 200 mineralin bakır ihtiva ettiği ve doğada en çok rastlanan 30-40 kadar mineralin olduğu bilinmektedir**.** (TMMOB 2003)

1.1.6.1. Oksitli Bakır Mineralleri

Oksitli bakır, porfiri bakır yataklarının oksitlenmiş bölgelerinde bulunan ve sülfür içermeyen bakır minerallerini tanımlamak için kullanılan yaygın bir terimdir. Bu sülfürsüz bakır mineralleri, malahit [$Cu_2CO_3(OH)_2$], psödomalahit [$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$], azurit [$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$], krizokol [$Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$], kuprit [$Cu_2O$], atakamit [$Cu_2CI(OH)_3$], paratakamit [$Cu_2(OH)_3CI$], tenorit [CuO] ve doğal bakır gibi mineralleri içermektedir.(Lee ve ark. 1998)

Krizokol



Şekil 1.1 Bir Krizokol Minerali Örneği (MTA)

Krizokol, kimyasal formülü $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ olan alüminyum ve bakırın hidratlanmış hidroksi silikatıdır.(Frost ve Xi 2012)

Çizelge 1.6. Krizokol Mineralinin Özellikleri (MTA)

Kristal Biçimi	İğnemsi, mikroskobik, ışınsal gruplar halinde; kriptokristalin; opal görünümlü
Özgül Ağırlık	2.0 - 2.4
Sertlik	2 – 4
Renk ve Şeffaflık	Mavinin değişik tonları; mavimsi yeşil, yeşil; Yarı şeffaf - opağa yakın
Parlaklık	Camsı, toprağımsı
Bulunuşu	Bakır yataklarının oksidasyon zonlarında yaygın olarak oluşan bir mineraldir

Bazı tipik reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonu:

$CuSiO_3.2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SiO_2 + 3H_2O$ (Gülezgin 2010)

b) $NH_3.\ H_2O$ - $(NH_4)_2CO_3$ olan reaksiyonu:

$CuSiO_3 \cdot 2H_2O + 2NH_3.\ H_2O + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4CO_3 + H_2SiO_3 + 4H_2O$

(You-Cai ve ark 2013)

c) $Fe_2(SO_4)_3$ ile olan reaksiyonu

$3CuSiO_3.2H_2O + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3CuSO_4 + 3SiO_2 + 6H_2O + Fe_2O_3$ (Aktaş 2008)

Malahit



Şekil 1.2. Bir Malahit Minerali Örneği (MTA)

Kimyasal formülü $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ olan malahit, bakırın monoklinik hidroksi-karbonatıdır.

Çizelge 1.7. Malahit Mineralinin Özellikleri (MTA)

Kristal Biçimi	Çok nadir ve küçük kristalli, genellikle lifsi ve ışınsal, iğnemsi, kısa-uzun prizmatik; çoğunlukla masif, böbreğimsi
İkizlenme	{100} yüzeyinde olağan
Sertlik	3.5 – 4
Özgül Ağırlık	4 - 4.05
Renk ve Seffaflık	Parlak yeşil, siyahımsı yeşil; yarı şeffaf-opak
Çizgi Rengi,	Soluk yeşil
Parlaklık	İğnemsi kristalleri ipeğimsi, masif olanlar donuk-mat, diğerleri elmas parıltılı, camsı
Ayırıcı Özellikleri	Rengi, böbreğimsi formu ve HCl'de çözünülürlüğü
Bulunuşu	Malahit, bakır yataklarının oksidasyon zonunda oluşan ikincil kökenli tipik bir mineraldir. Azurit, kuprit ve bakır ile birlikte bulunur. Topluluk oluşturduğu diğer mineraller kalsit, krizokol ve limonit dir.

Bazı tipik reaksiyonları:

a) Sülfürik asit ile olan reaksiyonu:

$Cu_2(OH)_2CO_3 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ CuSO_4 + CO_2 + 3\ H_2O$ (Gülezgin 2010)

b) Nitrik asit ile olan reaksiyonu:

$Cu_2(OH)_2CO_3 + 4\ HNO_3 \rightarrow 2\ Cu(NO_3)_2 + CO_2 + 3\ H_2O$ (Shabani ve ark 2012)

c) Hidroklorik asit ile olan reaksiyonu:

$Cu_2(OH)_2CO_3 + 4\ HCl \rightarrow 2\ CuCl_2 + CO_2 + 3\ H_2O$ (Shabani ve ark 2012)

d) Sitrik asit ile olan reaksiyonu:

$Cu_2(OH)_2CO_3 + 2\ C_6H_8O_7 \rightarrow 2\ CuC_6H_6O_7 + CO_2 + 3\ H_2O$ (Shabani ve ark 2012)

e) Sülfamik asit ile olan reaksiyonu:

$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_{3(s)} + 4\ H_3NSO_{3(s)} \rightarrow 2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 4\ NH_2SO_{3(aq)} + 3\ H_2O_{(aq)} + CO_{2(g)}$

(Deng ve ark 2015)

f) Amonyum nitratla olan reaksiyonu:

$CuCO_3Cu(OH)_2 + 4\ NH_4NO_3 \rightarrow 2\ Cu^{2+} + 4\ NH_3 + 4\ NO_3^- + CO_2 + 3\ H_2O$

g) Amonyakla olan reaksiyonu

$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_{3(s)} + 8\ NH_3 \rightarrow 2\ [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)}$

h) Fe(III) Sülfat ile olan reaksiyonu

$3\ [Cu_2(OH)_2(CO_3)] + 2\ Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 6\ CuSO_4 + 2\ Fe_2O_3 + 3\ CO_2 + 3\ H_2O$

Azurit



Şekil 1.3. Bir Azurit Minerali Örneği (MTA)

Kimyasal formülü $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$ olan azurit bakırın monoklinik hidroksi-karbonatıdır.

Çizelge 1.8. Azurit Mineralinin Özellikleri (MTA)

Kristal Biçimi	Genellikle levhamsı ya da kısa prizmatik kristalli ; masif, böbreğimsi
İkizlenme	Nadir
Sertlik	3.5 – 4
Özgül Ağırlık	3.773
Renk ve Şeffaflık	Açık mavi, lacivert, çivit mavisi ; şeffaf-opağa yakın
Çizgi Rengi	Mavi
Parlaklık	Camsı
Ayırıcı Özellikleri	Rengi, nitrik asit ya da hidroklorik asitte çözünebilirliği
Bulunuşu	Malahit gibi ikincil bir bakır mineralidir. Bakır yataklarının oksidasyon zonunda oluşur. Malahit'in aksine çok iyi kristal formları sergiler. Malahit kadar yaygın değildir.

Bazı tipik reaksiyonları aşağıda verilmiştir:

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonu

$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 3\ CuSO_4 + 2\ CO_2 + 4\ H_2O$ (Gülezgin 2010)

b) $Fe_2(SO_4)_3$ ile olan reaksiyonu

$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3\ CuSO_4 + Fe_2O_3 + 2\ CO_2 + H_2O$

Atakamit



Şekil 1.4. Bir Atakamit Minerali Örneği (wikipedia)

Kimyasal formülü $Cu_2Cl(OH)_3$ olan atakamit, bu yapının ortorombik kristal şekline sahiptir. (Sharkey ve Lewin 1971)

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonu

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

b) NaOH ile olan reaksiyonu

$Cu_2(OH)_3Cl + 3\ NaOH \rightarrow 2Cu(OH)_2 + NaCl$

c) HCl ile olan reaksiyonu

$Cu_2(OH)_3Cl + 3\ HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$

Kuprit



Şekil 1.5. Bir Kuprit Minerali Örneği (MTA)

Cu_2O genel formülüne sahip olan kuprit, kübik kristal şeklindedir.

Çizelge 1.9. Kuprit Mineralinin Özellikleri (MTA)

Kristal Biçimi	Kübik ve oktahedral kristalli; masif, tanesel, iğnemsi
Sertlik	3.5 - 4
Özgül Ağırlık	6.14 - 6.15
Renk ve Şeffaflık	Kahverengimsi kırmızı, kırmızı ve morumsu kırmızının değişik tonları; şeffaf-yarı şeffaf
Çizgi Rengi	Kahverengimsi kırmızı
Parlaklık	Yarı metalik, elmas parlaklığında
Ayırıcı Özellikleri	Hematit ve sinobar'a benzerlik gösteren kuprit, hematit'den yumuşak, sinobar'dan sert olması ve çizgi rengiyle ayrılır.
Bulunuşu	Bakır yataklarının oksidasyon zonlarında ikincil mineral olarak oluşur. Genellikle azurit, malahit ve kalkozin ile birlikte bulunur

Bazı tipik reaksiyonları aşağıda verilmiştir:

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonu:

$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow Cu + CuSO_4 + H_2O$ (Gülezgin 2010)

b) CN^- ile olan reaksiyonu:

$2Cu_2O + 4[Cu(CN)_3]^{2-} + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2CuO + 6[Cu(CN)_2]^- + 2OH^-$

Psödomalahit



Şekil 1.6. Bir Psödomalahit Minerali Örneği (wikipedia)

Psödomalahit mineroloji literatüründe ehlit, lunnit, prazin, fosforokalsit, taljit gibi çeşitli isimlere sahiptir. Genellikle malahit ile aynı renkte olan psödomalahit ($Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$) temelde bir bakır hidroksi fosfat mineralidir. Monoklinik prizmatik kristal yapısına sahiptir. (Berry)

Tenorit



Şekil 1.7. Bir Tenorit Minerali Örneği (hu.wikipedia.org/wiki/Tenorit)

Genellikle hidrotermal bakır yataklarının oksitlenmiş bölgelerinde bulunur. Kimyasal yapısı CuO olan tenorit monoklinik yapıdadır.

Bazı tipik reaksiyonları aşağıda verilmiştir:

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonu:

$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$ (Gülezgin 2010)

b) $Fe_2(SO_4)_3$ ile olan reaksiyonu:

$3CuO + Fe_2(SO4)_3 \rightarrow 3CuSO_4 + Fe_2O_3$ (Aktaş 2008)

c) NH_4OH ile olan reaksiyonu:

$2CuO + NH_4OH + 3NH_4^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + 4NH_3 + 2H_2O + OH^-$ (Aracena ve ark. 2015)

d) CN^- ile olan reaksiyonu:

$2CuO + 5CN^- + H_2O \rightarrow 2[Cu(CN)_2]^- + OCN^- + 2OH^-$

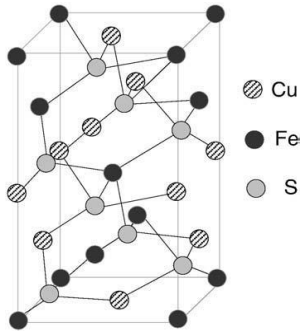
1.1.6.2.Sülfürlü Bakır Mineralleri

Kalkopirit ($CuFeS_2$), bornit (Cu_5FeS_4), kalkosit (Cu_2S), kubanit ($CuFe_2S_3$), kovellit (CuS) ve enarjit (Cu_3AsS_4) sülfürlü bakır mineralleri içerisinde yer almaktadır. (Tunç ve Yıldız 2014)

Kalkopirit



Şekil 1.8. Bir Kalkopirit Minerali Örneği (MTA)



Şekil 1.9. Kalkopirit Mineralinin Kristal Yapısı (Córdoba ve ark 2008)

Kalkopirit($CuFeS_2$), bakırın sülfürlü mineralleri içerisinde en fazla bulunanıdır ve ticari bakır üretimi için esas kaynaktır. (Acero ve ark 2009)

Çizelge 1.10. Kalkopirit Mineralinin Özellikleri (MTA)

Kristal Biçimi	Tetrahedral kristaller seklinde, genelliklemasif
İkizlenme	{112} ve {012} yüzeylerinde yaygın
Sertlik	3.5-4.0
ÖzgülAğırlık	4.35-4.40
Renk ve Şeffaflık	Pirinç sarısı; opak
ÇizgiRengi	Yeşilimsi,siyah
Parlaklık	Metalik
Ayırıcı Özellikleri	Rengi, çizgi rengi; yumuşaklığı ile pritten, sertliği ile altından ayrılır

Kalkopiritin bazı önemli reaksiyonları:

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonları:

$CuFeS_2 + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2S + 2H_2O$

$CuFeS_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2H_2S$

$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + SO_2 + 2H_2O$

$2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3SO_2 + 2H_2O$

b) Fe (II) ve Fe (III) tuzları ile olan reaksiyonları:

$CuFeS_2 + 3FeCl_3 \rightarrow CuCl + 4FeCl_2 + 2S$

$CuFeS_2 + 4FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + 5FeCl_2 + 2S$

$CuFeS_2 + FeCl_2 + l/2O_2 + 3H_2O \rightarrow CuCl_2 + 2Fe(OH)_3 + 2S$

Kovellit



Şekil 1.10. Bir Kovellit Minerali Örneği (MTA)

Kimyasal formülü CuS olan kovellit bakırın önemli mineral kaynağıdır ve pigment, katalizör, güneş ışını absorblayıcısı olarak kullanılır. Sentetik kovellit, sülfür iyonu veya H_2S gazı ile Cu^{2+} iyonu çöktürülerek elde edilir. Mineral kovellit genel olarak bornit, kalkosit, kalkopirit gibi diğer bakır sülfürlerle ilişkilendirilir. Kovellit, kalkosit, bakır matları ve diğer kompleks bakır sülfürlerinin özütlemesi sırasında bir ara ürün olarak oluşturulabilir.(Lee ve ark 2008)

Çizelge 1.11. Kovellit Mineralinin Özellikleri (MTA)

Kristal Biçimi	İnce, levhamsı, hegzagonal kristalleri nadir, genellikle masif ve yapraklanmalı
Sertlik	1.5-2.0
Özgül Ağırlık	4. 681 - 4.76
Renk ve Şeffaflık	Açık-çok koyu çivit mavisi; opak Çizgi Rengi, Koyu parlak gri-siyah
Parlaklık	Metalik
Ayırıcı Özellikleri	Kalkozinden rengi ile, bornitten mükemmel dilinim göstermesi ile ayrılır.

Kovellitten elementel Kükürt veya sülfat üretme reaksiyonları:

a) $CuS + 2Fe3^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+} + S^o$

b) $CuS + 8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow Cu^{2+} + 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$

(Padilla ve ark 2008)

1.1.7. Dünya Bakır Rezervleri

United States Geological Survey 2012 raporuna göre dünyada toplam 690 000 000 ton bakır rezervi vardır. En fazla rezerve sahip ilk üç ülke sırasıyla Şili, Avustralya ve Peru'dur.(Kiraz 2014)

Çizelge 1.12. Ülkelerin Sahip Olduğu Bakır Rezervleri Miktarı

Ülkeler	**(Ton)**
Şili	190 000 000
Avustralya	87 000 000
Peru	70 000 000
A.B.D.	39 000 000
Meksika	38 000 000
Çin	30 000 000
Rusya	30 000 000
Endonezya	28 000 000
Polonya	26 000 000
Kongo	20 000 000
Zambiya	20 000 000
Kanada	10 000 000
Kazakistan	7 000 000
Türkiye	3 700 000
Diğer Ülkeler	91 300 000
Toplam	**690 000 000**

1.1.8. Türkiye Bakır Kuşakları

Türkiye Alp orojenez kuşağında yer almaktadır. Ekonomik değeri bilinmeyen 650 bakır cevherleşmesi incelenmiş ve 4 ana metalojenik provens içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

1. Makedonya-Balkanlardan gelen Istranca'dan sonra Sinop dolaylarından Doğu Karadeniz boyunca devam ederek Kafkaslar ve İran'dan Himalayalara kadar uzanan kuşaktır. Bu kuşakta porfiri bakır yatakları ve Kuroko tipi masif sülfürlü yataklar yaygındır. Bu kuşak üzerinde yer alan porfiri bakır yatakları Dereköy-Kırklareli, Ulutaş-İspir, Güzelyayla, Maçka, Bakırçay (Merzifon) ve Ballıca-Yusufeli-(Artvin)'dir. Bunların ortalama bakır tenörleri Balkanlardaki porfiri bakır yataklarına göre düşüktür. Ayrıca bu kuşak üzerinde bulunan Çayeli, Murgul, Espiye-Lahanos, Cerattepe ve Kutlular volkanik masif sülfür yataklarıdır.

2. Kıbrıs'dan İskenderun – Hakkari boyunca devam ederek İran'a geçen Güneydoğu Anadolu Ofiyolit Kuşağı içerisinde ise Kıbrıs tipi bakır yatakları yer almaktadır. Siirt - Madenköy ve Ergani bakır yatakları bu kuşağın önemli cevherleşmeleridir.

3.Kıbrıs tipi yatakların bulunduğu Batı Karadeniz Bölgesindeki Küre Bakır yatağıdır.

4. Asidik plütonizmaya bağlı hidrotermal damar ve kontakmetasomatik bakır-çinko-kurşun yataklarının yer aldığı Kuzeybatı Anadolu Bölgesi'dir.

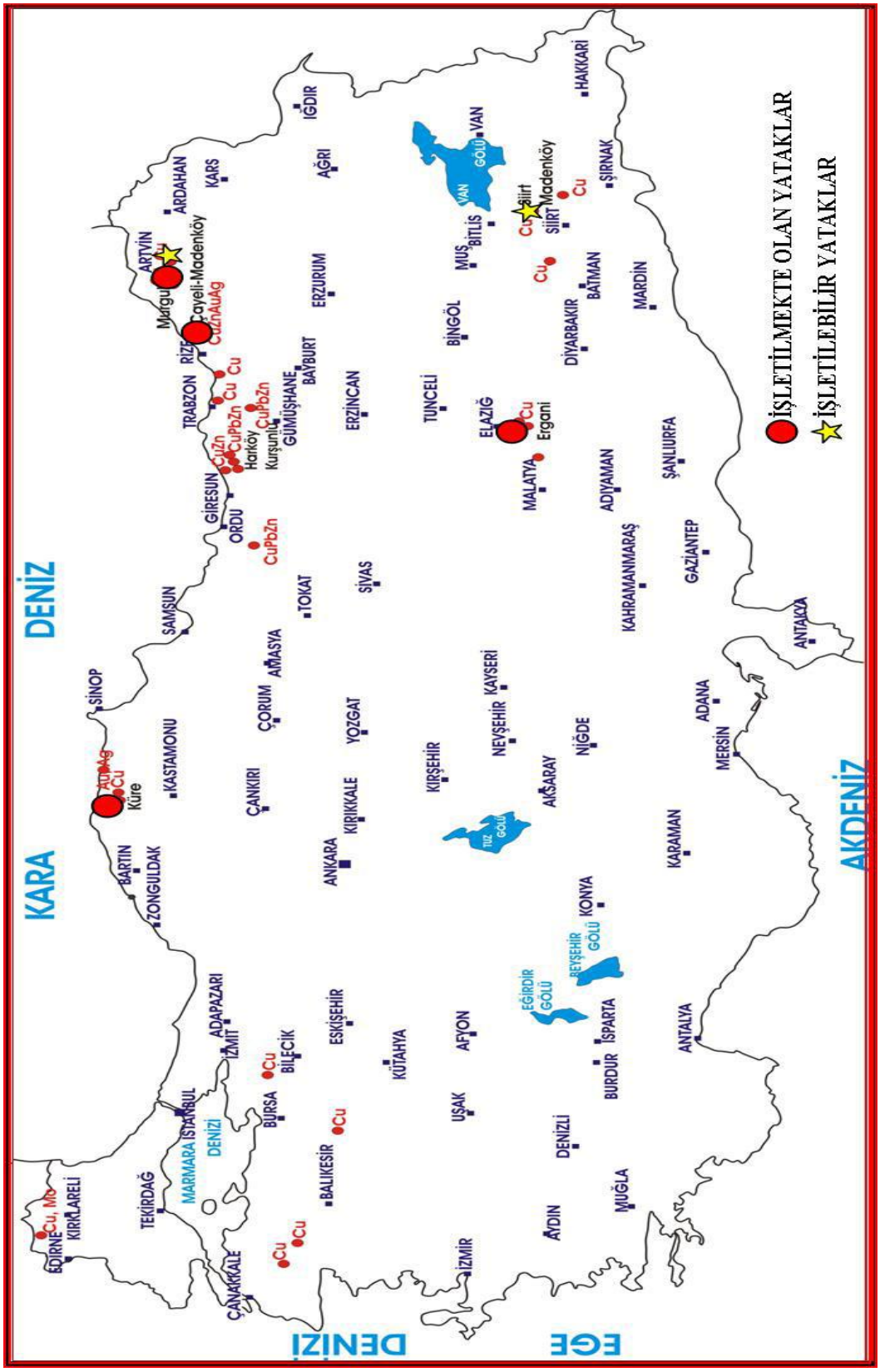
1.1.9. Keban Yöresi

Polimetalik cevher provensi olan Keban (Elazığ) bölgesi, Ag, Au, Cu, Pb, Zn ve Mn'ca zengin cevherleşmelerinin bulunması nedeniyle binlerce yıl öncesinden günümüze kadar madencilik faaliyetlerine sahne olmuştur. Keban bölgesinde 40 $km^{2'}$ lik bir alanda mevcut olan yüzlerce eski imalat galerileri ve paşaları Keban ilçesinde son zamanlarda yıkılan kalhane ve 40-50 m kalınlıkta cüruflar, eski imalat galerileri ve paşaları içerisinde gözlenen seramik parçaları, tahkimat direkleri, tahta kürekler, taştan yapılmış çekiçler, dibekler ile diğer buluntular ilk madencilik çalışmalarının Î.Ö. 2000 yıllarında Hititlere ait olduğu ileri sürülmüştür. (Kalender ve Hanelçi 2001)

Öztunalı (1989), tarafından polimetalik bir cevher provensi olarak nitelendirilen Keban bölgesi Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, F, W, Mo, Au, ve Ag elementlerinin değişik sülfür ve oksit minerallerinden oluşan birincil ve ikincil cevherleşmeler ile Doğu Anadolu'nun en önemli metalik maden yatakları bölgesi olarak bilinmektedir. (Kalender ve Hanelçi 2001)

1.1.10. Türkiye Bakır Rezervleri

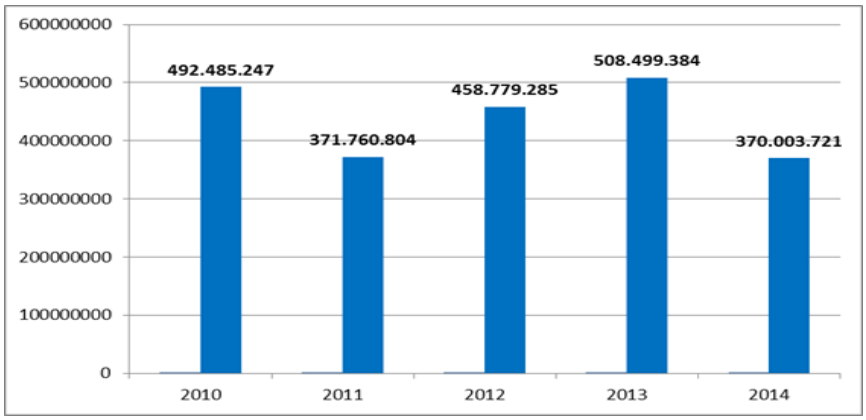
Türkiye'de oksitli bakır, sülfürlü bakır ve nabit bakır cevherleri bulunmaktadır. Cengiz Holding A.Ş.'ye bağlı bir kuruluş olan Eti Bakır A.Ş., First Quantum Minerals Ltd'in alt kuruluşu olan Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş., Ciner Holding A.Ş.'nin alt kuruluşu olan Park Elektrik Üretim Madencilik Sanayii ve Ticaret A.Ş. Türkiye'de bakır üretiminde lider kuruluşlardır. Türkiye, Karadeniz ve Güneybatı Anadolu bölgelerinde bulunan 15 800 000 ton toplam rezerv miktarına sahip iken 3 700 000 ton bakır metali rezervine sahiptir. (Kiraz 2014)



Şekil 1.11. Türkiye'deki İşletilebilir ve İşletilmekte Olan Bakır Madenleri (MTA)

1.1.11. Türkiye Bakır Cevheri Ekonomisi

Bakır Cevheri ihracatımız, 2014 yılında bir önceki yıla oranla miktarda %20.19 değerde ise %27.24 oranında azalarak, 342 bin ton karşılığı 370 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. Bakır Cevheri ihracatımızda Çin Halk Cumhuriyeti 219 milyon dolarla (%45.2 azalış) ilk sırada yer alırken, bu ülkenin ardından 64.8 milyon dolarla Bulgaristan (%21.17 azalış) ve 22.4 milyon dolarla Filipinler gelmektedir.



Şekil 1.12. Son 5 Yıllık Bakır Cevheri İhracatımız (Milyon USD)

(İMMİB İstanbul Maden İhracatçıları Birliği (Türkiye Geneli) – Aylık)

1.2. Pirometalurji

Bir metalin elde edilmesi, cevherin kavrulması ve sonra oksitlerinin indirgenmesi yöntemine dayanmaktadır. "Piro" ön eki yüksek sıcaklık kullanıldığı anlamına gelmektedir.

Pirometalurjinin bazı özellikleri şunlardır:

- Düşük tenörlü minerallerin zenginleştirilmesi sırasında çok miktarda artık madde ortaya çıkar
- Kavurma ve indirgenme işlemleri için yüksek sıcaklık gerektirir
- Kavurma esnasında çıkan SO_2 gazlarının çevreye zararlı etkileri nedeniyle kontrol altında tutulması gerekir

Bakır Eldesi: Genellikle demir içeren sülfürlü bakır cevherlerinde zenginleştirme yüzdürme ile yapılır ve daha sonra kavrulma işlemine tabi tutulur. Kavrulma esnasında sıcaklık 800 ºC altında ise demir sülfürler demir oksitlere dönüşür. Kavrulma işleminden sonra sıcaklık 1400 ºC ye çıkarıldığında madde sıvılaşır ve tabakalara ayrılır. Alt tabaka **bakır matı** adı verilen demir ve bakır sülfürleri içerir. Üst tabaka ise Fe, Ca, Al oksitlerinin ortamda var olan ya da sonradan eklenen SiO_2 oluşturdukları silikat cürufudur.

$$FeO_{(k)} + SiO_{2(k)} \rightarrow FeSiO_{3(s)}$$

Başka bir fırında erimiş ham bakır matı içinden hava kabarcıkları geçirilir. Bu işleme **dönüştürme** adı verilir. Burada kalan demir sülfür önce demir oksite sonra cürufa ($FeSiO_3$) dönüşür. Bu cüruf atılır ve fırına yeniden hava verilir. Aşağıdaki tepkimelere göre yaklaşık % 98-99 saflıkta Cu elde edilir:

$$2Cu_2S + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_{2(g)} \quad (1)$$

$$2Cu_2O + CuS \rightarrow 6Cu_{(s)} + SO_{2(g)} \quad (2)$$

Bu (2) no'lu tepkimenin ürününe **blister bakır** denir. Çünkü içinde donmuş $SO_2(g)$ kabarcıkları vardır. Yüksek saflık istemeyen alanlarda bakırın bu hali kullanılabilmektedir.(Petrucci ve ark 2002)

1.3. Hidrometalurji

Hidrometalurjik işlemeler metallerin konsantreler, düşük tenörlü cevherlerinden veya matlar, izabe ara ürünlerinden seçimli olarak çözünmesini ve bu çözeltilerden metallerin saf olarak kazanılmasını kapsamaktadır.

Hidrometalurjinin avantajları ve üstünlüğü:

- Düşük tenörlü ve kompleks cevherlerindeki metallerin her birinin yüksek verimle elde edilmesi
- Reaksiyonların hızlı, homojen olması
- Liç artığı ile çözeltinin kolayca ayrılabilmesi
- Ekonomik bir yöntem olması
- Çevre açısından zaralı etkilerinin olmaması
- Çoğu zaman oda sıcaklığı veya düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi

Hidrometalurjik işlem aşamaları aşağıda verilmiştir:

a) Konsantre veya cevher numunesi önce işlem görecek hale getirilir. Bu aşama kırma, öğütme ve kurutma işlemlerini içerir. Bazı durumlarda kırma ve öğütme işlemine gerek duyulmayabilir.

b) Numune asit veya alkali bir çözelti ile muamele edilmesi (liç)

c) Çözeltiden metal iyonlarının ayrımı (sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi)

d) Metalin elektroliz veya pirometalurjik işlemlerle kazanımı

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 işlemler bazı koşullarda kavrulmuş sülfürlü cevherlerin karıştırmalı liçinde de kullanılmaktadır. (Aydın 2002)

1.4. Flotasyon

Flotasyon, sulu bir ortam içerisinde bir minerali yüzdürerek cevher yapısında bulunan diğer minerallerden ayırma ve zenginleştirme işlemidir.(Hacifazlioglu 2006)

Flotasyon, film, yağ ve köpük flotasyonu olmak üzere üç şekilde uygulanmaktadır. Yağ ve film flotasyonu günümüzde uygulanmamaktadır. Köpük flotasyonu, endüstriyel ölçekte uygulanan ve en yaygın kullanılan flotasyon yöntemidir. Köpük flotasyonu fizikokimyasal bir yöntem olup, teknik bakımdan üç kısma ayrılır:

1. Minerallerin reaktiflerle (kimyasallarla) etkileştirilmesi
2. Sulu bir ortamda hava kabarcıklarının oluşturulması
3. Kabarcık - tanecik temasının sağlanması

Kabarcıklar çeşitli flotasyon makinelerinde farklı şekillerde oluşturulabilmektedir. Örneğin Jameson hücresinde suyun jet hareketiyle, konvansiyonel flotasyon hücrelerinde (Denver ve Wedag gibi) kabarcıklar mekanik karıştırma yöntemiyle oluşturulur. Kolon flotasyonunda ise gözenekli malzemeye ya da sparger denen özel hava üreteçlerine kompresörden hava verilerek kabarcık oluşturulmaktadır. (Hacifazlioglu 2011)

Flotasyon işleminin uygulanmasında önemli etkenler aşağıda verilmiştir.

Fiziksel Etkenler:

a. Sıcaklık
b. Pulp yoğunluğu
c. Köpük büyüklüğü
d. Flotasyon süresi
e. Fiziksel adsorpsiyon

Kimyasal Etkenler:

a. Fazlar (katı,sıvı,gaz ve kombinasyonları)
b. Kimyasal reaktifleri
c. Kimyasal adsorpsiyon
d. pH değeri

e. Yüzey Hazırlama İşlemleri

Köpük flotasyonunda cevherlerin direkt olarak zenginleştirilmesi nadiren gerçekleşmektedir. Taneciklerin hidrofobikliğini kontrol etmek ve flotasyon boyunca uygun köpük özelliğini sürdürebilmek için kimyasallara gerek duyulmaktadır. Bundan dolayı köpük flotasyonunda çok farklı reaktifler kullanılmaktadır. Bu reaktifler aşağıda anlatılmıştır.(Kawatra)

- **pH Ayarlayıcıları**

Çoğu mineralin yüzey kimyası pH'dan etkilenmektedir. Genellikle düşük pH'larda yüzey pozitif yüklenirken yüksek pH'larda negatif yüklenmektedir. pH ayarlayıcı olarak ucuz asit ve bazlar kullanılmaktadır. Asit olarak genellikle H_2SO_4, baz olarak CaO, $Ca(OH)_2$, NaOH, Na_2CO_3 kullanılmaktadır.

- **Bastırıcılar**

Belirli mineral yüzeylerine kollektörlerin adsorplanmasını önlemektedir. Bu sayaede minerallerin flotasyonunda seçiciliği artırmaktadır. İnorganik bastırıcı olarak Na_2SiO_3, NaCN, CaO, $Ca(OH)_2$, organik bastırıcı olarak nişasta kullanılmaktadır.

- **Canlandırıcılar**

Canlandırıcılar, normal olarak cevher tanecikleri yüzeyine adsorplanmayan kollektörlerin adsorplanmasını mümkün hale getiren spesifik bileşiklerdir.

- **Toplayıcılar (Kollektörler)**

Tanecik yüzeylerine seçici olarak fiziksel etkileşimlerle ya da kimyasal bağlarla tutunan reaktiflerdir. Tanecik yüzeyinde ince bir hidrofobik hidrokarbon tabaka oluştururlar. Kollektörler, anyonik, katyonik ve nötral olmak üzere yüklerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Anyonik kollektörlere Sülfonatlar, Sülfatlar, Ksantatlar, Ditiyofosfatlar; nötral kollektörlere Fuel Oil, Kerosen; katyonik kollektörlere pozitif yüklü amin gruplar içeren bileşikler örnek olarak verilebilir.

- **Köpürtücüler**

Köpürtücüler, hava kabarcıklarını stabilize eden bileşiklerdir. Yaygın olarak kullanılan köpürtücüler: MIBC (Metilizobutilkarbinol), Polipropilen Glikol'dür.(Kawatra)

1.5. Özütleme (Liç)

Cevher yapısında bulunan değerli metal ya da metal gruplarının, kimyasal çözünürlük farklarından yararlanılarak, uygun bir çözücü içinde seçimli olarak çözelti ortamına alınması ve kazanılması işlemine özütleme denilmektedir.(Önal 1985).

Bir özütleme işlemi esnasında seçimlilik, etkin ve hızlı bir çözünme önemli etkenler olarak karşımıza çıkmaktadır. Özütleme işleminin seçimli olması, cevher yapısında bulunan değerli minerallerin gang minerallerine kıyasla seçilerek çözeltiye alınması anlamını taşır. Liç işleminin hızı ise tesis hacmini belirlemede önemli bir etkendir. Çözünmenin etkinliği ise yüksek verimlerde metal ya da metal gruplarının çözeltiye alınmasını sağlamaktadır. (Canbazoğlu 2001).

Cevherin sulu ortamda özütlenmesinde etkin değişken parametreler:

a. Cevherin tanecik boyutu
b. Çözücü cinsi ve değişimi
c. Çözücü ile cevherin temas süresi (özütleme süresi)
d. Özütleme sıcaklığı
e. Katı/Sıvı oranı

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

1.5.1. Özütleme (Liç) Aşamaları

Özütleme işlemi iki esas aşamadan oluşmaktadır; cevherdeki metalin çözeltiye alınması ve çözeltiden kazanım. Bununla beraber cevheri ocak üretiminden itibaren, özütleme işlemine hazırlamak için yapılan ön işlemler de bulunmaktadır. Bunlar boyut küçültme, sınıflandırma, zenginleştirme ve nihai olarak kimyasal ve ısıl işlemler olup, bu işlemlerin birkaçı ya da tamamı cevhere özütleme öncesinde uygulanmaktadır. (Utku 2011)

1.5.1.1. Cevherdeki Değerin Çözeltiye Alınması

Kazanılması istenen metalin özelliklerine göre, farklı kimyasal çözücü ve yöntemlerin uygulanarak, çözeltiye alındığı aşamadır. Liç sistemleri farklı şekilde isimlendirilmektedir. (Utku 2011)

Kullanılan Çözücü Cinsine Göre Liç Sistemleri

Kullanılan çözücü cinsine göre asit liçi, bazik liç, tuzlar yardımıyla yapılan liç ve su ile liç olmak üzere liç sistemleri dört farklı gruba ayrılmaktadır. Yurdumuzda Kayseri Çin-kur'da uygulanan liç sistemi, asit liçine örnek olarak verilebilir. Sistemin bir aşamasında sülfürik asit ilavesiyle kurşun çinko kompleksi çözeltiye alınarak elektroliz evresine hazırlanmaktadır. Diğer yandan Seydişehir Alüminyum tesisinde bazik liç işlemi uygulanmaktadır. Bu tesiste uygulanan Bayer prosesinin bir evresinde kireç ve soda ilavesiyle cevher çözündürme işlemine tabi tutulmaktadır

Yerinde liç

Doğrudan doğruya cevher yatağına ya da eski madenlere uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde çözücü kimyasal sulama yöntemiyle ilgili alana verilir. Cevher yatağından geçen çözelti drenaj kanallarıyla toplanır. Çözeltiye alma süresinin uzun olması sistemin dezavantajıdır. Çözünme süresini kısaltmak için sisteme ferrobacillus ferrooksidan, tiobacillus ferrooksidan gibi bakteriler ilave edilebilmektedir. Yerinde liç işleminde bu bakterilerin özellikle bakır sülfürlerin liçinde etkili olduğu bilinmektedir.

Yığın liçi

Maden stok sahalarında -15 cm'ye indirgenmiş cevher yığın haline getirilerek bir kimyasal çözücüyle işleme tutulması esasına dayanan bir liç yöntemidir. Cevhere geçirgen olmayan bir zemin üzerine yığılır ve sulama, yağmurlama gibi yöntemlerle taze çözelti cevher yığınına beslenir. Yüklü çözelti drenaj kanallarıyla alınır.

Yığın liçi bakır, uranyum, altın ve gümüş gibi cevherlere uygulanabilmektedir. Uygulamalarda bakterilerden de yararlanılabilmektedir.

Tank liçi

Belirli bir boyutun altına indirgenmiş (-5mm) cevherin 20-40 saat süreyle bir tank içinde kimyasal çözücülerle işleme tutulmasına dayanan bir liç yöntemidir. Özütleme süresini kısaltmak amacıyla, cevhere indirgeme veya oksitleme gibi ön işlemler uygulanabilmektedir.

Süzülme liçi

Kimyasal bir çözücünün sabit bir cevher yatağından aşağıya veya yukarıya doğru geçirilmesi ile yapılan işleme, süzülme liçi denilmektedir. Ortalama 5 cm boyutundaki cevherlere uygulanır. Ayrıca özütleme süresini kısaltmak amacıyla cevhere ısıl işlemler de uygulanabilir.

Karıştırma liçi

Küçük boyuttaki cevherlerin (-0.5 mm) uygun bir tank içinde, atmosferik basınç ya da farklı basınçlarda, mekanik ya da pnömatik olarak karıştırılmasıyla yapılan liçe karıştırma liçi denilmektedir. Bu yöntemin, diğer yöntemlere kıyasla oldukça kısa bir liç süresine sahip olması (maksimum 10 saat) ve yüksek metal kazanma verimine olanak tanıması nedeniyle, günümüzde endüstriyel uygulamaları oldukça yaygındır.

Mekanik karıştırmalı liç; yüksek hızda dönen bir pervane yardımıyla gerçekleştirilirken, pnömatik liç; Pachua Tankı adı verilen kapalı tanklarda, yüksek basınçta yapılan liçler ise otoklav adı verilen kapalı tanklarda uygulanmaktadır. Söz konusu tanklardan ilk ikisi korozyon ve sıcaklığa üçüncüsü bunlara ilaveten basınca dayanıklı olmalıdır.

Basınç altında liç

Yüksek sıcaklık ve basınç altında uygulanan liçe basınç altında liç denilmektedir. Bu liç şekli sülfür cevherlerinden Al, Ni, Co, Cu, Zn, ve bazı uranyum cevherlerinden uranyum konsantrelerinin kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfür cevherlerine uygulanan basınçlı liçte oksijenden başka reaktife gereksinim duyulmayıp; oksijen, genellikle yükseltgen olarak kullanılmaktadır.

1.5.1.2. Değerlerin Liç Çözeltisinden Kazanılması

Bu evrede, çeşitli yöntemlerle çözeltiye alınan değerli metal ya da metal bileşikleri çözeltiden kazanılmaktadır. Arta kalan çözelti ayarlanarak tekrar sisteme geri beslenmektedir. İşlem ya katı-sıvı ayırma ya da çöktürme ile gerçekleştirilmektedir.

Katı-sıvı ayırma

Liç esnasında çözünmeyen katı kısımların ayrılması için çöktürme, koyulaştırma, filtreleme, yıkama ve berraklaştırma işlemlerinin uygulandığı evredir.

Karıştırma liçi dışındaki sistemlerde katı-sıvı ayırma işlemi çöktürme ile gerçekleştirilmektedir. Karıştırma liçinde ise ayırma filtreleme ya da ters akımlı yıkama ile yapılmaktadır.

Berraklaştırılmış Çözeltiden Değerlerin Kazanılması

Berraklaştırılmış çözeltideki metallerin metal ya da metal bileşikleri olarak kazanımı çöktürme yoluyla gerçekleştirilmektedir. Çöktürmenin başarılı olabilmesi için metal iyon konsantrasyonlarının yüksek olması gerekmektedir. Bu amaçla çözeltideki iyon değiştirme ve organik faza alma gibi yöntemler uygulanarak çözeltideki metal iyon konsantrasyonları arttırılmaktadır. (Utku 2011)

Çöktürme

Uygun konsantrasyondaki çözeltiden metal kazanmak amacıyla uygulanan yönteme çöktürme denir. Çöktürme kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki şekilde uygulanır. (Utku 2011)

Kimyasal çöktürmede ya çözeltinin pH'ı ayarlanarak ya da bazı kimyasal reaktifler ilavesiyle değerli metalin oksit, hidroksit ya da tuz olarak çöktürmesi sağlanır. Buna örnek olarak asit liçinden sonra uranyumun oksitleri olarak çöktürülmesi verilebilir.

Çözeltiden bakırı çöktürmek için H_2S de kullanılabilir. Fakat H_2S'in zararlarından ve kabarcık oluşturmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaz. Çöktürücü olarak SO_2 gazı da kullanılabilir. Basınç altında aşağıdaki reaksiyona göre $CuSO_4$'ı metalik bakıra indirger.

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

Elektrokimyasal çöktürme ise metal iyonun, dışarıdan gerekli iyonların ilavesiyle, indirgenerek metal halinde çöktürülmesi işlemidir. Bu çöktürme ya sementasyon ya da elektroliz yoluyla yapılmaktadır.

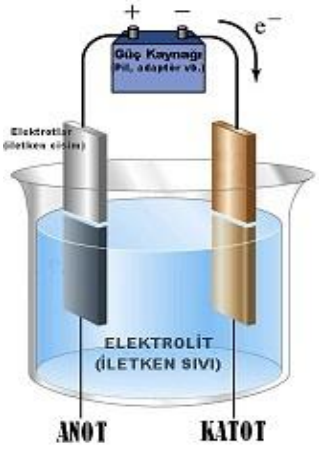
Sementasyonda çözeltiden kazanılacak metal iyonundan daha aktif bir metal iyonu ortama verilir. Böylece kazanılması istenen metal çöktürülür. Örneğin siyanür liçinden sonra çözeltideki altın ve gümüş, daha aktif olan çinko ilavesiyle ortamda çöktürülerek kazanılır. Aynı şekilde özütleme çözeltisindeki bakır, daha aktif olan demir ilavesi ile ortamda metal olarak çöktürülür. (Utku 2011)

Bakırın Fe tozu ile çöktürülmesi reaksiyonu:

$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$

1.6. Elektroliz

Kendiliğinden oluşmayan bir kimyasal tepkimenin elektrik enerjisi ile yürütülmesi işlemi olarak bilinmektedir. Elektron akış yönü tersine çevrilerek volta hücresi bir elektroliz hücresine dönüştürülür.



Şekil 1.13. Bir Elektroliz Şeması

Elektroliz işleminde anotta yükseltgenme, katotta 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: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Anotta: $SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{\bullet} + 2$ e- olusur.

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

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

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

Termodinamik verilere göre reaksiyon endotermiktir (Aydın 2002, Petrucci ve ark 2002).

Metallerin elektrolizle üretilmesi çözeltilerde ve eriyiklerde olmak üzere iki şekilde olur. Çözeltilerde elektroliz işleminin uygulanması bilhassa hidrometalurjik olarak metal eldesinde liç çözeltilerinin metalce zengin kısımlarındaki metalin kazanılması için kullanılır. Bundan dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Metallerin gravimetrik tayini için elektrolitik çöktürrme bir yüzyıldan fazla bir zamandır kullanılmaktadır. Çoğu uygulamalarda metal, tartılmış bir platin katot üzerinde toplanır ve kütledeki artış belirlenir. Akım yoğunluğu, sıcaklık, ortamda bulunan kompleksleştirici maddeler çökeleklerin fiziksel özelliklerini etkileyen başlıca faktörlerdir.

Elektroliz devresi doğru akım kaynağı, ampermetre, voltametre, hücre ve elktrotlardan oluşmaktadır.

Elektrot olarak genellikle platin kullanılır. Bakır, pirinç, ve başka metaller de nadiren kullanılır. Platin elektrotların nispeten aktif olmama gibi bir üstünlüğü vardır ve bu elektrotlar çökeleğin fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek herhangi bir yağ, organik madde veya gazları uzaklaştırmak için yakılabilirler. Bazı metaller (özellikle Bi, Zn, Ga) elektroda kalıcı bir hasar vermeden platin üzerinde doğrudan çöktürülmezler. Böyle durumlarda bu metallerin elektrolizinden önce platin elektrotun üzeri daima bakır ile kaplanır. (Skoog ve ark.)

1.7. Endüstriyel Elektroliz İşlemleri

Yüksek saflıkta bakır, blister bakırın veya liç sonucu kazanılan bakır çözeltilerinin elektrolizi ile elde edilmektedir. (Petrucci ve ark 2002)

Elektroarıtım: Metal iyonlarını içeren çözeltiden katotta saf metal biriktirilmesi işlemidir. Anot olarak saf olmayan büyük bir bakır parçası, katot olarak ise ince bir saf bakır levha kullanılır. Elektroliz boyunca anotta oluşan Cu^{2+} sulu sülfürik asit-bakır sülfat çözeltisine karışarak, katotta $Cu_{(k)}$' ya indirgenir. Saf olmayan bakır parçası tüketilirken, saf bakır katotun boyutu büyür. Elektroliz, 0.15-0.30 V'luk düşük bir potansiyelde gerçekleştirilir. Yükseltgenmeyen safsızlıklar (Ag, Au, Pt) anot çamuru adı verilen sulu bir çamur halinde tankın dibinde toplanır. Sn, Bi, Sb yükseltgenmelerine rağmen oksitler ve hidroksitler halinde çökerler. Pb yükseltgenir fakat $PbSO_4$(k) olarak çöker. As, Fe, Ni, Co, Zn yükseltgenip elektrolit çözeltisinde kalırlar. (Petrucci ve ark 2002)

Elektrokaplama: Bir metal genellikle daha ucuz başka bir metal üzerine elektrolizle kaplanır. Bu işlem dekoratif amaçla veya alttaki metali korozyondan korumak için yapılır. Elektrokaplamada kaplanacak parçalar elektroliz hücresinin katotudur. Elektrolit kaplanacak metal iyonlarını içerir. Bu iyonlar katoda yönelerek burada metal atomlarına indirgenirler. Bakır kaplamadaki elektrolit genellikle bakır sülfattır. Gümüş kaplamadaki elektrot çoğunlukla $K[Ag(CN)_2](aq)$'dır. Krom kaplama görünüşü kadar korozyona dayanıklılığı için de yararlıdır. Metal kaplama plastiklere bile uygulanır. (Petrucci ve ark 2002)

Elektrosentez: Elektroliz tepkimeleriyle maddeler oluştruma yöntemidir. Bu yöntem tepkime koşullarının dikkatlice kontrol edildiği çeşitli sentezler için yararlıdır. Mangan dioksit doğal olarak piroluzit minerali şeklinde bulunmaktadır. Küçük kristal yapısı ve örgü hataları bu malzemeyi alkali piller gibi bazı modern uygulamalar için yetersiz kılar. MnO_2'in elektro sentezi $MnSO_4$'ın H_2SO_4 ile içerisindeki çözeltisinde gerçekleştirilir. Saf $MnO_{2(k)}$, grafit gibi bir soy elektrotta Mn^{+2} nin yükseltgenmesi ile oluşur. (Petrucci ve ark 2002)

Klor-Alkali İşlemi: $NaCl_{(aq)}$ nın elektrolizi endüstriyel boyutta yapıldığında klor ve alkali $NaOH_{(aq)}$ iki ana ürün olduğundan işlem klor-alkali işlemi olarak bilinmektedir.

Diyafram hücresinde $Cl_{2(g)}$ katot bölmesinde $H_{2(g)}$ ve $NaOH_{(aq)}$ ise anot bölmesinde üretilir.(Petrucci ve ark 2002)

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Aracena ve ark (2015) NH_4OH-H_2O oramında tenorit örneğinin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmalarında sıcaklık olarak 5-55 ºC, NH_4OH konsantrasyon olarak 0.1-0.75M ve tanecik boyutu olarak 5-24 nm aralığını seçmişlerdir. Ayrıca karıştırma hızı, NH_4OH'in pH'sı ve çeşitli reaktiflerin etkisini de incelemişlerdir. Deney sonuçlarına göre tanecik boyutu azaldıkça, sıcaklık ve NH_4OH konsantrasyonu arttıkça tenoritin çözünürlüğünün arttığını tespit etmişlerdir. Karıştırma hızı deneyinde ise 250 rpm ve üzerindeki hızlarda tenoritin çözünme oranının çok fazla değişmediğini tespit etmişlerdir.

Deng ve ark. (2015) Çin Yunnan'ın Kuzeydoğusundaki bakır yataklarından aldıkları malahit örneğinde sülfamik asiti ilk kez liç reaktifi olarak kullanmışlardır. Reaksiyon zamanının ve sıcaklığının, tanecik boyutunun, karıştırma hızının, sülfamik asit konsantrasyonunun liç üzerine etkisini incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının 50-60 ºC, sülfamik asit konsantrasyonunun 0.25-0.3M, karıştırma hızının 1000 rpm ve tanecik boyutunun 53 µm olduğu her bir koşul için ilk 15 dakika içinde liç oranının % 100'e yaklaştığını tespit etmişlerdir.

Ruiz ve ark. (2015) H_2SO_4-NaCl-O_2 çözelti ortamı içinde kalkopirit konsantresini ve kalkopirirt/pirit karışımını liç etmişlerdir. Bu çalışmayla kalkopiritin çözünürlüğü üzerine piritin etkisini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Buldukları deney sonuçları, kısa bir liç süresi içinde ortama pirit eklenmesinin kalkopiritin çözünürlük oranını artırdığını fakat reaksiyon ilerledikçe piritin katalitik etkisinin azaldığını göstermiştir. Bu deneysel kanıtlara dayanarak kalkopiritin liçi sırasında, piritin H_2SO_4-NaCl-O_2 çözelti ortamı içinde bulunması (varlığı) kalkopirit ve pirit arasındaki galvanik etkileşim boyunca bakırın çözünürlüğünün arttığı sonucunu çıkarmışlardır.

Parhi ve ark. (2015) atıl durumdaki Cu-Cr katalizöründen H_2SO_4 ile bakırı liç etmişlerdir. İlk çalışmada direkt, ikinci çalışmada ise kavurma işleminden sonra H_2SO_4 ile liçi yapmışlardır. Asit konsantrasyonu, pulp yoğunluğu, sıcaklık, tanecik boyutu gibi farklı parametrelerin etkisini her iki çalışmada da incelemişlerdir. İlk çalışmada tane boyutunun 45-53 µm, sıcaklığın 90 ºC, pulp yoğunluğunun % 2.5, karıştırma hızının 600 rpm, H_2SO_4 konsantrasyonunun 0.75 M olduğu koşullarda, 180 dakika içinde bakırı % 67.25, kromu ise % 2.3 oranında ekstrakte etmişlerdir. Kavurma süresinde optimum

koşulları 2 saat, 300 ºC, 0.5M H_2SO_4, kavurma işleminden sonraki liç koşullarını 35 ºC, 60 dakika, % 4 H_2SO_4, % 2.5 pulp yoğunluğu olarak belirlemişlerdir. Bu optimum koşullar altında kavurma-liç işleminin bakırın çözünmesinde daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Kavurma-liç yöntemi ile bakırın % 99.9'unu, kromun ise % 1.2'sini özütlemişlerdir.

Dong ve Yang (2014) liç reaktifi olarak kullandıkları amonyum klorür çözeltisinin bakır oksit cevheri üzerindeki liç etkisini incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, amonyum klorür konsantrasyonu, ortalama tanecik boyutunun bakır oksit cevherinin liçi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Karıştırma hızının, amonyum klorür konsantrasyonunun, sıcaklığın, artmasıyla ve tanecik boyutunun azalmasıyla liçing oranının arttığını tespit etmişlerdir. Bu verilere göre amonyum klorürün oksitli bakır cevherlerinden bakır ekstraksiyonu için etkili bir liç reaktifi olabileceği sonucunu çıkarmışlardır.

Oraby ve Eksteen (2014) altın cevheri içinde bulunan %3.75 oranındaki bakırın uzaklaştırılması için alkali glisin çözeltileri kullanarak alternatif seçimli iki aşamalı liç işlemi geliştirmişlerdir. İlk aşamada cevheri 1 g/L NaCN ile liç etmişler ve ikinci aşamada ise 0.3M glisin, % 1 H_2O_2, pH 11, 23 ºC ve pulp yoğunluğunun %16 (w/v) olduğu koşullarda 48 saat içinde bakırın % 98'inin ekstrakte edildiğini tespit etmişlerdir.

Liu ve ark. (2014) amonyaklı çözelti içinde amonyum persülfatın yükseltgen olarak kullanıldığı kalkerli bornitten bakırın liçini incelemişlerdir. Karıştırma hızının, sıcaklığın, amonyak ve amonyum persülfat konsantrasyonunun, sıvı/katı oranının, bakırın ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkilerini çalışmışlardır. Bornit cevheri için % 88.9 maksimum bakır ekstraksiyonu sağlayan optimum koşulları 313.8 K (40 ºC), 4 saat, 600 r/min, s/k oranı 7/1 cm^3/g, amonyağın başlangıç konsantrasyonu 2.0 mol/L ve amonyum persülfatın 3.0 mol/L olarak belirlemişlerdir.

Fei ve ark. (2014) bakır konverter cürufundan elde edilen Cu–Co–Fe içeren kükürtlü yapıyı magnetik ayırma ve sülfürik asit ile liç etme suretiyle değerli metal olan bakır ve kobaltın geri kazanımını sağlamışlardır. Bu yöntem mineralojik analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Numune kırılıp kurutulduktan sonra manyetik olarak duyarlı bir konsantre elde edilmesi için manyetik ayırma yapmışlardır. Kobaltın

%95.75'i manyetik ayırma ile geri kazanılmıştır, bakırın %87.8'i demirin % 44.39'u cüruf artığında kalmıştır. Konsantre numune daha sonra sülfürik asit ile liç edilmiştir. 1.15 kat sülfürik asit, 1 saat liç süresi ve 80 ºC optimum koşullar altında konsantredeki kobaltın % 99.81'i seçimli olarak liç edilirken kalıntıda bakırın % 99.86'sı kalmıştır. Büyük oranda kalkosit ve bornit içeren cüruf atığı ve bakır esaslı liç kalıntısı bakır konsantresi ile birlikte ayarlanan cevher ile muamele edilmiş ve bakır ergitme fırınında ergitilmiştir. Bu yöntemle bakırın %99.98'i, kobaltın ise % 95.75'i geri kazanılmıştır.

Kökeş ve ark. (2014) Tunceli bölgesinden alınan malahit cevher numunesinden bakır ve demirin geri kazanımı için kimyasal bir işlemi araştırmışlardır. İlk aşamada bakır ve demirin çözülmesi için H_2SO_4 ile liç yapmışlar ve çözeltiye geçen Fe^{+2}'yi Fe^{+3}'e yükseltgemek için H_2O_2 kullanmışlardır. Reraksiyon sıcaklığının ve süresinin, asit konsantrasyonunun, sıvı/katı oranının, çalkalama hızının bakır ve demirin çözünme hızına etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla maksimum bakırın çözeltiye geçmesi için optimum koşulları 1.6M H_2SO_4, 1/4 katı/sıvı oranı, 700 rpm, 70 ºC, 120 dk olarak tespit etmişlerdir. Çözme işleminin ardından bakır ve demir sülfatlar süzülmüş çözeltinin pH'sı ayarlanarak demir (III) hidroksitler çöktürülmüştür. Sonuç itibariyle etanol, metanol, sülfürik asit gibi çöktürücüler kullanılarak bakır sülfat pentahidrat elde edilmiştir.

Oliveira ve ark. (2014) malahit $Cu_2CO_3(OH)_2$ ve broşantit $Cu_4SO_4(OH)_6$ kaynaklı % 0.64 oranında bakır içeren düşük tenörlü Brezilya cevherinin liçi için biyojenik sülfürik asit kullanım potansiyelini incelemişlerdir. Cevher elementel sülfür ve sülfür-oksitleme mikroorganizmaları ile karıştırılmıştır. Aşısız ve elementel kükürtün eklenmediği ve sülfürik asit ile liç edilen cevher ile karşılaştırıldığında, cevhrin 1 tonu için 6.67 kg elementel kükürt ile karıştırılıp aşılanan cevherden bakır ekstrasiyonunun çok daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Cevherin tonu başına % 13.3 kg elementel kükürt ilavesi ile yapılan biyoliçinde 9. haftadan sonra bakırın % 88'i ekstrakte edilmiştir.

You-Cai ve ark. (2013**)** bakır oksit kalıntısının flotasyon atığından bakır kazanmak için sulu amonyak/amonyum karbonat çözeltisi içinde çalkalama liçini uygulamışlardır. Flotasyon artığının içerdiği bakır mineralleri kuprit, malahit ve krizokoldur. K/S oranının, karıştırma hızının, reaksiyon sıcaklığının, liç reaktiflerinin

konsantrasyonunun bakırın liç oranı üzerine etkilerini çeşitli zamanlarda incelemişlerdir. Liç işleminin 90. dakikasından sonra oranının etkilenmediğini tespit etmişlerdir. Optimum koşullar altında bakırın liç oranının % 70.6 olduğunu bulmuşlardır.

Kökeş (2013) ince taneli cevher numunelerine asit konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve karıştırma hızının etkisini incelemiştir. Farklı asit konsantrasyonları kullanılarak yaptığı deneylerde 1.6M ve 2M asit konsantrasyonunda maksimum bakır kazanımı (%95.1) elde etmiştir. Fakat 0.8 ve 1.2M asit konsantrasyonlarında da % 90 verimin üzerine çıkılabilmiştir. Çözeltiye geçen demir miktarı da artan asit kontrasyonuyla birlikte artış göstermektedir. Sıcaklık-süre deneylerinde 80 ºC'de 2 saat süren deneyde % 99 verime ulaşmıştır. Fakat buna paralel olarak da % 40'a yakın demirin de çözeltiye geçtiğini tespit etmiştir. Katı/sıvı oranının deneylere fazla etkisinin olmadığını, karıştırma hızı deneylerinde karıştırma hızı arttıkça bakır kazanımının arttığını ve 600 rpm'den sonra değişiklik olmadığını tespit etmiştir. Çözeltiye geçen demir miktarının da buna paralellik gösterdiğini bulmuştur.

Haghighi ve ark. (2013) Chodarchai Mine [Zanjan (İran)]'dan aldıkları cevheri ilk önce 100 μm altına öğütmüşler ve 40 dakika boyunca 25 ºC'de H_2SO_4 çözeltisi içinde liçing yapmışlardır. Bu yöntemle bakırın % 95.95, demirin % 12.63 oranında geri kazanımını sağlamışlardır. Demiri uzaklaştırmak için NaOH ile çöktürme işlemi yapmak suretiyle 60 ºC ve 60 dakika içinde pH'yı 1.5'dan 3.8'e arttırmışlardır. Böylelikle % 80 üzerinde kazanımla demir çökeleği elde edilmiştir. Konsantre olarak bakır çökeleğini, demiri uzaklaştırılmış çözeltiden aynı yöntem ile elde etmişlerdir. Bakırı % 98.69 çöktürmek için gereken optimum koşulların pH 5.5, 25 ºC ve 25 dakika olduğunu bulmuşlardır. Bu yöntemin en büyük avantajlarından biri ikinci çöktürme işleminden kalan çözeltinin buharlaştırılmasıyla % 99.1 saflıkta Na_2SO_4 elde edilmesidir. Elde edilen bakır konsantresini ilk liçini basamağı ile yaklaşık aynı koşullarda liç etmişler ve sonra liç çözeltisini 50 ºC, 300 Am^{-2} akım yoğunluğunda, 2 V'luk potansiyelde altında çelik katot ve antimon içeren kurşun alaşımlı anot ile elektroliz etmişlerdir. Bakır katotunu % 99.99 saflıkla elde etmişlerdir.

Akkaş (2011) ilk aşamada Elazığ bölgesinden temin edilen oksitli bakır cevherindeki bakırın liç yöntemi ile çözeltiye alınması koşullarını araştırmıştır. Bu

amaçla sürenin, asit konsantrasyonunun, karıştırma hızının ve katı/sıvı oranının etkisini incelemiştir. 0.3M H_2SO_4 konsantrasyonunda, 60 dakika liç süresinde, 400 dev/dk karıştırma hızında ve 1/5 K/S oranında % 92.83'lük bakır kazanımı elde etmiştir.

Yüksel (2011) yaptığı çalışmada; cüruf numunesi, pirit ve bakır konsantresi numuneleri kullanmıştır. Bakır cürufunda bulunan bakır ve kobaltın kazanılması için, 100 meshe öğütülmüş cüruf/pirit/bakır konsantresinden belirli oranlarda alarak elde ettikleri homojen karışımları, önce yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutmuştur. Bu numunelerden alınan 10'ar gramlık örnekler 600 ºC'de hava atmosferinde kavrulma işlemine tabi tutulmuş ve bu sayede bakırı ve kobaltı çözeltiye almıştır. Cüruf ve pirit karışımına belirli oranlarda bakır konsantresi ilave ederek homojen bir üçlü karışım elde etmiştir. Oluşturulan bu üçlü homojen karışımlardan bakır içeriği % 8.1 olan karışım gerekli önişlemler ve kavurmalar yaptıktan sonra % 99.6 Cu ve % 98.4 Co verimle çözelti ortamına alındığını tespit etmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, üçlü homojen karışımdan yüksek verimle Se, Te, Sb ve As ayrılmasını sağlamak amacıyla üçlü homojen karışım içerisine belirli miktarlarda Fe tozu ilave etmiştir. Sonuç olarak 2.2 g Fe tozu ilavesi ile karışımdan Se, Te, Sb ve As'in yüksek verimle uzaklaştığını tespit etmiştir. Bu koşullarda bakır ve kobaltın da daha yüksek verimlerle çözelti ortamına alındığını tespit etmişlerdir.

Garlapallı ve ark. (2010) Wards Mineral (Rochester, NY)'den satın alınan kalkopirit numunesini NaOCl ile liç etmişlerdir. Deneyleri iki aşamada gerçekleştirmişlerdir. İlk aşamada NaOCl ile kalkopirit liç edilerek CuO (kuprik oksit)'e dönüştürülmüştür. İkinci aşamada ise CuO (kuprik oksit) 1.0 N H_2SO_4 ile oda sıcaklığında çözmüşlerdir. İlk aşamadaki liç işleminde optimum koşulları belirlemek için seçtikleri parametreler ve çalışma aralıkları pH 12.5-13.7, sıcaklık 35 ºC- 75 ºC, NaOCl konsantrasyonu 0.2-0.85 M ve kalkopirit dozajı 1 g /500 mL-10 g /500 mL. Liç dönüşümü pH 13.2 civarında, 0.5 M OCl^- konsantrasyonunda, 1 saat içinde 65 ºC'de maksimum % 68.4 oranında gerçekleşmiştir. Reaktif tüketim oranı kalkopiritin 1 molünü liç etmek için tüketilen hipokloritin mol sayısı olarak belirlenip 8.5 katından çok daha yüksek çıkmıştır. Katı dozajı 1 g/500mL olduğunda reaktif tüketim oranı % 57.6, katı dozajı 10 g/500 mL'ye artırıldığında 12.92'a düşmüştür. Kalkopiritin liç oranı, ilk aşamada aktivasyon enerjisi 50.2 kJ/mol (12.0 kcal/mol) olan bir kimyasal

reaksiyon ile kontrol edilmiştir. 3 saatten daha az bir sürede hipoklorit stok çözeltisi eklenerek kalkopiritin % 98'inin liç edildiği bir liç işlemi tanımlanmıştır.

Cao ve ark. (2009) daha çok bakır oksitlerini içeren Meksika bakır cevheri oksitli ve sülfürlü bakır cevherinin bir karışımı olduğundan flotasyon ve liç tekniklerini birlikte incelemişlerdir. Sonuçlar, % 19.01 bakır içeren cevherden butil ksantat ve sodyum sülfür flotasyonu kullanılarak % 35.02 geri kazanım oranı elde edildiğini göstermiştir. Cevher artığı uygun koşullarda liç edilerek bakır oksitin % 83.33'ünün fazlası geri kazanılabilir. Bu uygun koşullar 1 saat karıştırma süresi, 25 ºC sıcaklık, 500 dev/dk karıştırma hızı, 1.0M H_2SO_4 konsantrasyonu, s/k oranı 3 olarak belirlenmiştir. Cevherden kazanılan toplam bakır verimi % 89.18'dir

Habbache ve ark. (2009) bakırın çözünme oranını etkilediği düşünülen sıcaklık, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu gibi parametrelerin uygulanabildiği bir kesikli reaktör içinde HCl, H_2SO_4, HNO_3 ve sitrik asit çözeltilerindeki CuO'in çözünmesini incelemişlerdir. İnorganik asitlerin konsantrasyonlarının 0.5M, liç sıcaklığının 25 ºC ve sıvı/katı oranının l/s = 10 ml/g olduğu koşullarda 14 dk'dan sonra bakırın % 99.95'inin çözündüğünü fakat sitrik asit ile aynı çözünme etkinliğine ulaşmak için daha şiddetli koşulların gerektiğini bulmuşlardır.

Razavizadeh ve Afshar (2008) İran Kerman'daki Sarcheshmeh madeninden alınan % 2-4.1 oranında (asitte çözünebilen) bakır oksit cevherini sülfürik asit ile çalkalayıcıda liç etmişlerdir. Cevher üzerinde asit konsantrasyonu 10-20 g/L, sıcaklık 15-50 ºC aralığında maksimum 3 saate olacak şekilde bir seri deney yapmışlardır. İlk aşamada yüksek oranda bakır çözeltiye geçtikten sonra yavaş bir reaksiyon oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Asit konsantrasyonu ve sıcaklığı artırarak bakırın çözünme oranını hızlandırmışlardır. Fakat asit konsantrasyonu artınca asit tüketiminin de arttığını tespit etmişlerdir. İlk aşamada malahit çözünmesinin yaklaşık % 85'inin, ikinci aşamada ise kalıntının % 15'inin gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. İlk aşamadaki difüzyon kontrollü reaksiyonun aktivasyon enerjisinin 20.6 kJ/mol, ikinci aşamada kimyasal kontrollü reaksiyonun aktivasyon enerjisinin 87.6 kJ/mol olduğunu göstermişlerdir.

Sethu ve ark. (2008) yerel bir elektrokaplama işletmesinden aldıkları yüksek konsantrasyonda bakır içeren hidroksitli metal çamur örneğinden bakırın geri kazanımı için bir metot geliştirmişlerdir. Bakırın ekstrakte edilebilirliğini karşılaştırmak için

sülfürik asit ve hidroklorik asit kullanmışlardır. Geri kazanılabilir maksimum asit miktarını belirlemek için çeşitli asit konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda deneyleri uygulamışlardır. 10.0 M H_2SO_4 ve 110 ºC'de, 400 rpm ve k/s oranı 1/4 ve 4 saat içinde bakırın % 95'i çözünmüştür. Aynı koşullarda 10 M HCl için bakırın çözünme oranı yaklaşık % 85'tir.

Elamari ve ark. (2007) % 28.1 Cu, % 5.8 Zn, % 26.3 Fe, % 1.9 Pb, % 33.7 S ve çok az miktarda Ag (269 g/t) ve Ni (219 g/t) içeren Hajar Mine Bakır Konsantresine (HMCC), Morocco, hidromtalurjik bir yöntem uygulamışlardır. Sülfürik asit içerisinde Fe(III) sülfat, hekzaflorosilisik asit içerisinde Fe(III) sülfat, nitrik asit ve hekzaflorosilisik asit karışımlarından oluşan üç farklı asit ortamı kullanmışlardır. 1.0M Nitrik asit ve 1.0M hekzaflorosilisik asit karışımından oluşan ortamda yapılan liçte 80 ºC'de, s/k oranı 11 iken 5 saat sonunda % 92 Cu, % 89 Fe, % 98 Zn geri kazanılmıştır fakat bu ortamın seçiciliğinin olmadığı sonucuna varmışlardır.

Herreros ve Viñals (2007) NaCl ve H_2SO_4 ile önişlemden sonra NaCl–H_2SO_4–O_2 ortamında sülfürlü bakırı liç etmişlerdir. Uyguladıkları liçing işleminde en önemli parametrelerin çalkalama türü ve tanecik boyutu olduğunu bulmuşlardır. Bakır ekstraksiyonunun toplam yüzdesinin mekanik karıştırma kullanıldığında % 70, basınçlı hava ile çalkalama kullanıldığında % 78'e arttığını bulmuşlardır. Tüm taneciklerin 1.65 mm çapından küçük olduğu, 20 ºC oda sıcaklığında ve 3 g/L klorür konsantrasyonunda bakır ekstraksiyonunun en iyi olduğunu tespit etmişlerdir.

Bulut (2006) Küre bakır maden ocağından aldığı cürufa iki farklı metot uygulamıştır. İlk metotta direkt asit liçingini ikinci metota asitle kavurmadan sonra sıcak su liçingini uygulamıştır. Direkt asit liçinde Cu ve Co çözünme etkinliği üzerine sıcaklığın, asit konsantrasyonunun, sürenin etkisini incelemiştir. Bu çalışmada optimum liç koşullarını 2 saat, asit konsantrasyonunu 120 g/L, sıcaklığı 60 ºC olarak belirlemiştir. Bu koşullar altında Cu'ın % 78'ini, Co'ın % 90'ını ekstrakte etmiştir. Asitle kavurma + sıcak su ile liç deneyinde 3:1 asit: cüruf oranında, 200 C'de 1 saat kavurma işleminden sonra bakırın % 79'u çözünürken, kobaltın % 74'ü çözündüğünü ve toplamda yaklaşık % 50 kütle kaybı olduğunu tespit etmiştir.

Ziyadanoğulları ve Aydın (2005) Ergani Bakır İşletmesinden temin edilen oksitli bakır cevheri üzerinde yeni bir metot uygulamışlardır. Yapılan analizlere göre cevher

numunesi % 2.03 bakır, % 0.15 kobalt, % 3.73 oranında kükürt içermektedir. 100 mesh boyutuna öğütülen cevher numunesini sülfürlendikten sonra flotasyona tabi tutmuşlardır. Flotasyon reaktifi olarak pH 8.7'de Dw 250 ve Potasyum Amil Ksantatı kullanmışlardır. Bakırı % 93.16 oranıyla kazandıkları % 9.36 oranında bakır içeren bir konsantre elde etmişlerdir.

Canbazoğlu ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada bakır minerali olarak sadece malahit içeren bir oksitli bakır cevherinin sulu amonyak çözeltilerinde liç koşullarını incelemişlerdir. Bu kapsamda amonyak liçinde tane boyu, amonyum hidroksit + amonyum karbonat derişimi, $[NH_3]/[NH_4^+]$ oranı, liç zamanı, , pH, k/s oranı ve sıcaklığın, karıştırma hızı etkisi parametrelerini incelenmişlerdir. Başlıca liç parametreleri olarak; liç zamanı, amonyak/amonyum karbonat derişim oranı, k/s oranı, liç sıcaklığı ve tane boyu belirlemişlerdir. Çalışmaları oksitli bakır cevherlerinden bakırın $NH_4OH/(NH_4)_2CO_3$ liç ile yüksek verimlerle kazanılabileceğini ortaya koymaktadır. Optimum liç koşullarında (liç süresi: 180 dakika, amonyak/amonyum karbonat derişim oranı: 5M NH_4OH + 0.3M $(NH_4)_2CO_3$, karıştırma hızı: 350 rpm, k/s oranı: 1/10 g/ml, liç sıcaklığı: 25ºC, tane boyu: -100 μm) bakırın % 98'i kazanılmıştır. Amonyak liçinde oksitli bakır cevherinde bulunan gang mineralleri çözünmezken bakır, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ kompleksi şeklinde çözeltiye alınmıştır.

Çalban ve ark. (2005) sulu NH_3-$(NH_4)_2SO_4$ çözeltisi içinde oksitli bakır cevherinin liçingi sırasında demir çözünmesine engellemek için bakırın seçimli liçini çalışmışlardır. Amonyak ve amonyum sülfat konsantrasyonu, liç süresi, katı/sıvı oranı gibi liç parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. Bakırın liç üzerinde en etkili parametrelerin amonyak konsantrasyonu ve liç süresi olduğunu elde etmişlerdir. Amonyak konsantrasyonunun 2.824 mol/L, amonyum sülfat konsantrasyonunun 0.236 mol/L, k/s oranının 0.167 g/mL ve liç süresinin 2 saat, 2.8 mm tanecik boyutu, oda sıcaklığı ve 500 rpm karıştırma hızının olduğu koşullarda bakırın %98.87'sinin liç edildiğini belirlemişlerdir.

Carranza ve ark. (2004) kalkopirit ve ikincil bakır sülfür ya da kalkopirit ve sfalerit karışımını içeren bir bakır konsantresi için BRISA prosesinin teknik uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Bu prosesi hızlandırmak için, Fe(III) ile yapılan özütlem iki aşamada uygulanmıştır. İlk aşamada kalkopirit ile ilgili metalik sülfürler liç

edilmiş, ikinci aşamada ise katalizör olarak kullanılan Ag^+ ile liç edilmişitr. Çalışılan tüm konsantreler için bu liç işleminin sırayla uygulanmasıyla 20 saat içinde bakır ekstraksiyonu % 96 üzerinde sağlanmıştır.

Bingöl ve Canbazoğlu (2004) oksitli bakır cevherinin öncelikli olarak malahitin sülfürik asit liçinginin kinetiğini incelemişlerdir. Liç süresinin, karıştırma hızının asit konsantrasyonunun, K/S oranının, reaksiyon sıcaklığının ve tanecik boyutunun etkisini incelemişlerdir. En iyi şartlar kullanıldığında 180. dakikadan sonra bakır geri kazanımı 25 ºC'de yaklaşık % 94, 80 ºC'de % 99 olduğunu bulmuşlardır.

Ekmekyapar ve ark. (2003) amonyum klorür içerisindeki malahit cevherinin çözünme kinetiğine amonyum klorürün konsantrasyonu, tanecik boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ile ilgili etkisini incelemişlerdir. Amonyum klorür konsantrasyonu, karıştırma hızı, ve reaksiyon sıcaklığı artışı ile çözünme oranının arttığını fakat tanecik boyutunun ve k/s oranının artışının çözünme oranını azalttığını tespit etmişlerdir. Çözünme reaksiyonu için aktivasyon enerjisini 71 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

Çolak ve ark.(2003) safsızlık içeren çözeltiden bakır tozu üretmek için sülfitleri şeklinde bakırı çöktürmüşlerdir. Çalışma dört aşamada uygulanmıştır. İlk aşamada cevher sülfürik asit ile çözülmüştür. İkinci aşamada bakır Chevreul tuzu (Cu_2SO_3_$CuSO_3$_$2H_2O$) şeklinde amonyak ve kükürt dioksit kullanılarak çöktürülmüştür. Chevreul tuzunun (Cu_2SO_3_$CuSO_3$_$2H_2O$) optimum çökme koşulları pH 4, 600 rpm karıştırma hızı, 60 ºC sıcaklık, SO_2'nin geçiş süresi 1 dk, reaksiyon zamanı ise SO_2 geçtikten 6 dk sonra olarak belirlemişlerdir. Üçüncü aşamada süzme işleminden sonra Chevreul tuzu azot ortamında asetonitril-su sistemi içinde çözülmüştür. Chevreul tuzunun optimum çözünme koşullarını 65 ºC, pH 2.5, 700 rpm karıştırma hızı, AN/H_2O oranı % 41 (v/v) olarak belirlemişlerdir. Son aşamada da bakır tozu, 60 ºC'de, azot atmosferinde 175 mmHg basınç altında bakır (I) sülfatın termal disproporsinasyonu yoluyla üretilmiştir. Bakır (I) sülfat çözeltisi bakırın sülfitlerinden hazırlanmıştır. Bakır tozu % 99.85 saflıkta elde edilmiştir.

Aydın (2002) Ergani Bakır İşletmesinden temin edilen oksitli bakır cevheri ve Küre'den temin edilen pirit numunesi üzerinde çalışmışlardır. 600 C'de hava atmosferinde cevherin kavrulması sonucunda bakır ve kobaltın çözeltiye alınması için

bir yöntem geliştirmişlerdir. Kavrulmuş cevher numunesinden flotasyon yöntemiyle bakır ve kobalt içeren bir konsantre elde etmişler ve bu konsantrenin bakır ve kobaltının % 100'e yakın bir verimle yüzdürüldüğünü tespit etmişlerdir. Pirit örneğinde ise numuneden H_2S üretimini sağlamışlardır. H_2S üretiminden sonra pirit numunesinden kalan atıktan bakır ve kobaltın kazanımı için çalışmışlardır. Oksitli bakır cevherinden ve pirit numunesinden yararlanılarak çözelti ortamına aldıkları bakır, kobalt ve demiri ayırma çalışması yapmışlardır. Bakırı elektroliz ile çözeltiden yüksek saflıkla elde etmişlerdir. Çözeltiyi buharlaştırarak elde ettikleri katı numuneyi % 96'lık etil alkol ile muamele ederek demirin organik faza geçişini sağlamışlardır. Katı fazda ise yüksek saflıkta $CoSO_4.7H_2O$'ın kaldığını tespit etmişlerdir.

Teğin (2002) Ergani ve Küre Bakır İşletmesinden temin edilen üç ayrı örneği çeşitli oranlarda H_2O + H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutmuştur. Sülfürlenmiş numuneyi flotasyon yöntemiyle zenginleştirmiştir. Ergani Bakır İşletmesinden alınan örneğin optimum sülfürleme koşullarında bakır ve kobalt flotasyon verimlerinin sırasıyla % 91.96, % 80.50; Küre Bakır İşletmesinden alınan birinci örneğin optimum sülfürleme koşullarında bakır ve kobalt verimlerinin sırasıyla % 88.41, % 66.22; ikinci örneğin ise optimum sülfürleme koşullarında bakır ve kobalt verimlerinin sırasıyla % 98.27, % 68.07 olduğunu tespit etmiştir.

Ata ve ark. (2001) H_2SO_4 çözeltilerinde malahitin çözünmesi için optimum koşulları kesinleştirmek amacıyla Taguchi metodunu uygulamışlardır. Reaksiyon sıcaklığını 15-45 ºC, asit konsantrasyonunu % 2-% 10 (ağırlıkça), katı/sıvı oranını 1/10-1/3 g/cm^3, tanecik boyutunu 40-3.5 mesh, karıştırma hızını 240-720 rpm ve reaksiyon süresini 5-45 dk aralığında incelemişlerdir. Optimum koşulları reaksiyon sıcaklığı 40 ºC, k/s oranı 1/3 g/cm^3, asit konsantrasyonu ağırlıkça % 10, karıştırma hızı 480 rpm, tanecik boyutu ±30 mesh reaksiyon süresi 45 dk olarak belirlemişlerdir. Bu çalışma koşulları altında bakırın çözünme oranı % 100 demirinki ise % 58'dir.

Ziyadanoğulları (2000) konventer cürufundan ve flotasyonla zenginleştirilmiş konsantreden bakır ve kobaltın hidrometalurjik yöntemlerle kazanımı üzerine bir çalışma yapmıştır. Cüruf numunelerini Ergani Bakır İşletmsi' nden temin etmiştir. Numunelerdeki bakır ve kobaltı sülfat bileşiklerine dönüştürmek için numuneleri sülfürleme ve su ile liç işleminden sonra kavrurmuştur. Kavrulmuş numuneler su ile

muamele edilerek Cu ve Co'ın çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. % 0.2-0.3 oranında demirin de çözeltiye geçtiğini saptamıştır. Optimum koşullar altında hemen hemen tüm bakır ve kobaltın çözündüğünü ayrıca yüksek saflıkta ve yüksek verimle elde edildiğini tespit etmiştir.

Aydoğan (2000) Hafik Madentepe bakır cürufunun sülfürik asit, asidik Fe(III) sülfat, amonyak liçi koşullarını incelemiştir. Asitin 1g H_2SO_4 / L'den 20 g H_2SO_4 / L'ye kadar olan derişimlerinde bakırın çözünme oranının arttığını bulmuştur. 8 saatlik liç süresi içide 100 µm tane boyutunda, 1/50 k/s oranında ve 95 ºC'de bakırın %99.39'unun çözeltiye geçtiğini belirlemiştir. $Fe_2(SO_4)_3$ ile yapılan liçlerde demir (III) sülfat derişiminin 10 g/L, 95ºC'de, 24 saatte, 1/50 katı/sıvı oranında ve 100 µm tane boyutunda bakır çözünme oranının % 92.89 olduğunu belirlemiştir. Amonyak liçi deneylerinde 90 ^{0}C'de, 8 saat içinde % 94.88'lik bakır çözünme oranını elde etmiştir.

Sitil ve ark. Küre kalkopirit konsantresinden sülfürik asit çözeltisinde hava oksijeni kullanarak bakırın ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Deneylerin tamamı atmosfer basıncı altında geri soğutucu ile teçhiz edilmiş üç boyunlu balonun ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildiği bir liç sistemi ile gerçekleştirmişlerdir. Yükseltgen liç ortamı sağlamak üzere gerekli olan hava, bir pompa yardımıyla ve ona bağlı rotametreden çıkan havanın liç çözeltisine temas ettirilmesi ile sağlanmıştır. Liç verimi üzerine etkisi incelenen parametreler, sülfürik asit konsantrasyonu, hava debisi, liç süresi, S/K oranı ve karıştırma hızıdır. Elde edilen liç çözeltisinin bakırca zengin olması amacıyla liçing sıcaklığı 95 ºC, liç süresi 120 dakika, 400 mL/dk hava debisi, 3M H_2SO_4 konsantrasyonu, karıştırma hızı 400 dev/dk, S/K oranı 10 olmak suretiyle optimum şartlarda bakırın % 31.8'i ekstrakte edilirken çözeltiye geçen demirin % 3 civarında olduğunu belirlemişlerdir.

Ziyadanoğulları (1992) Ergani bakır cürufundan bakır ve kobalt kazanımı üzerine bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, öncelikle, cürufun sülfürik asit çözeltisi içindeki karışımdan hidrojen sülfür gazı geçirilip akabinde metaller liç edilmiş işlem sonunda metallerin çok sınırlı sayıda çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir. Elde edilen liç artığının 600-700 ºC'de kavurma işlemine tabi tutulması sonucunda ise bakırın tamamına yakını kobaltın ise %70,7'nin çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir.

Ziyadanoğulları ve Hamamcı (1991) yaptıkları çalışmada, Ergani'den temin edilen konverter bakır curufunu öncellikle amonyum sülfat ve sülfürik asitle kavurma işlemine tabi tutmuşlar ve akabinde su ile lic edilerek metaller çözelti ortamına alınmıştır. Optimum koşullarda amonyum sülfatla yapılan kavurma işlemi sonucunda bakırın % 88'i kobaltın ise % 67'si çözelti ortamına alınmıs, Sülfürik asit ile yapılan kavurma işlemi sonucunda ise bakırın % 88'inin ve kobaltın da % 96'sının çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir

Topkaya ve Çokgör (1990) Küre yöresinde uretilen Aşıköy pirit konsantresinden sülfatlayıcı kavurma ve liç çözeltisinden bakır ve kobaltın Solvent ekstraksiyonu (SX) ile kazanılma ve ayırma işlemlerini yapmışlardır. Yaptıkları calışma 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 etmislerdir. Böylece elektrolitik kobalt ve bakır üretimine uygun çözeltiler elde edebilmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

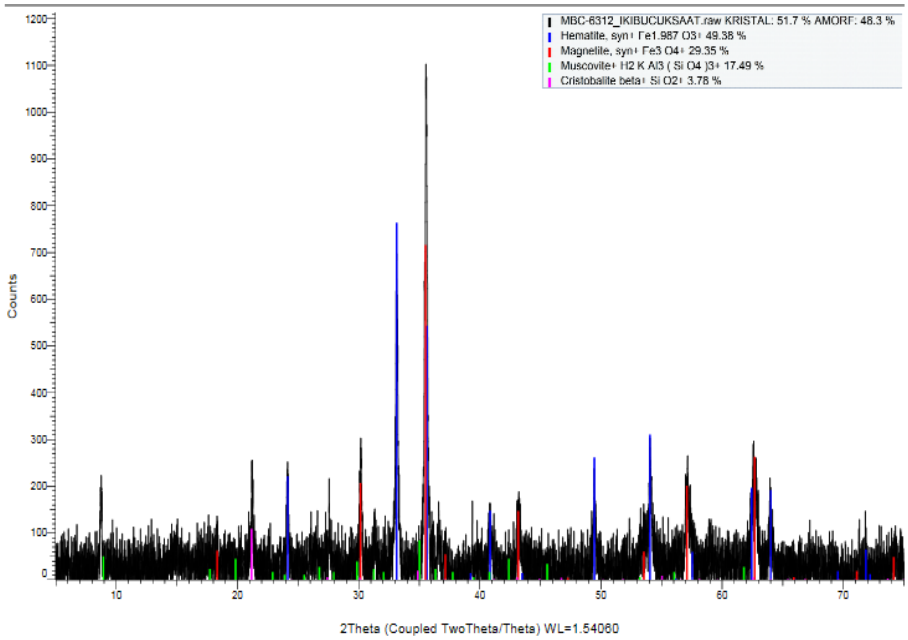
3.1. Materyal

3.1.1. Cevher Numunelerinin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan cevherler Keban yöresinden temin edilmiştir. Numuneler 120 ^{o}C'de 2 saat kurutulduktan sonra kırılıp öğütülerek 100 mesh elekten geçirilmiştir. Elenen numunelerin 1.00 gramı HCl - HNO_3 (kral suyu) karışımında çözülmüştür. Çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdında süzüldükten sonra hacimleri 250 mL'ye tamamlanmıştır. Gerekli seyreltmelerden sonra Perkinelmer Marka FAAS ve ICP-OES'de kimyasal analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda birinci cevherin % 0.69 Cu ve % 48.7 oranında Fe içerdiği tespit edilmiştir. İkinci cevherin ise % 2.55 Cu ve % 57.9 oranında Fe içerdiği tepit edilmiştir. İkinci cevher numunesinin XRF, XRD sonuçları sırasıyla Çizelge 3.1, Şekil 3.1'de verilmiştir. Her iki cevherin boyut analizi sırasıyla Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.1. İkinci Cevher Örneğinin XRF ile Yapılan Analiz Sonuçları

Numune	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**TiO_2**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**	**SO_3**	**CuO**	**Toplam**
(%)	8.90	2.59	0.04	81.92	0.87	1.39	0.62	0.54	0.06	3.19	100.0



Şekil 3.1.İkinci Cevher Örneğinin XRD ile Yapılan Analiz Sonuçları

Çizelge 3.2. Birinci Cevher Örneğinin Boyut Analizi Sonuçları

Öğütülmüş Örneğin Boyut Analizi (mesh)	**(%)**
-100-150	22.82
-150-200	9.21
-200	67.97
Toplam	**100**

Çizelge 3.3. İkinci Cevher Örneğinin Boyut Analizi Sonuçları

Öğütülmüş Örneğin Boyut Analizi (mesh)	**(%)**
-100-150	21.46
-150-200	8.79
-200	69.75
Toplam	**100**

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Merck marka % 36-37 HCl, % 65 HNO_3, %97-98 H_2SO_4, NaOH, Na_2CO_3, $NaNO_3$, KF, Metiloranj, Fenolftalein, Fe Tozu, Na_2SO_3, $CuSO_4.5H_2O$, CaO kimyasal maddeleri, Ultra Scientfic marka 1000 µg/mL Fe standardı, Inorganic Ventures marka 1005±3µg/mL Cu standardı, işlem görmüş pirit, Kollektör olarak Z_5 (Potasyum Amil Ksantant) ve Aerophine 3418A (Sodyum diizobutil ditiyofosfinat), köpürtücü olarak Dw 250 ve MIBC(Metil izobutil karbinol) kullanılmıştır.

3.1.3. Standartların Hazırlanması

- **Cu Standartları**

1000 ppm'lik (mg/L) standart Cu çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 1, 3, 5, 10 ppm'lik standartlar hazırlanmıştır.

- **Fe Standartları**

1000 ppm'lik standart Fe çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 1, 3, 5, 10 ppm'lik standartlar hazırlanmıştır.

3.1.4. %1'lik MIBC Çözeltisinin Hazırlanması

MIBC stok şişesinden 1 mL alınarak saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.1.5. %1'lik AEROPHINE 3418A Çözeltisinin Hazırlanması

Aerophine 3418A stok şişesinden 1 mL alınarak saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanır.

3.1.6. 5 mg/mL $CuSO_4$ Çözeltisinin Hazırlanması

1.955 g $CuSO_4.5H_2O$ tartıldıktan sonra bir miktar saf su ile çözülür. Çözüldükten sonra çözelti hacmi 250 mL'ye saf su ile tamamlanır.

3.1.7. 5.11 mg/mL Na_2SiO_3 Çözeltisinin Hazırlanması

1.277 g Na_2SiO_3 tartıldıktan sonra bir miktar saf ile çözülür. Çözüldükten sonra çözelti hacmi 250 mL'ye saf su ile tamamlanır.

3.1.8. 1.0M, 1.5M, 2.0M, 2.5M H_2SO_4 Çözeltilerinin Hazırlanması

Yoğunluğu 1,84 g/mL, yüzdesi 98 olan Merck marka stok H_2SO_4 çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak çözeltiler hazırlandı.

3.1.9. %1.0'lik Fenolftalein Çözeltisi Hazırlanması

1.0 gram fenolftalein bir miktar % 95'lik etil alkolde çözüldü. Çözeltinin hacmi 100 mL'ye %95'lik etil alkol ile tamamlandı.

3.1.10. % 0.05'lik Metiloranj Çözeltisi Hazırlanması

0.125 gram metiloranj 50 mL kadar % 95'lik etilalkolde çözüldü. Daha sonra saf su ile çözelti hacmi 250 mL'ye tamamlandı.

3.1.11. 0.10 M HCl Hazırlanması ve Ayarlanması

Yoğunluğu 1.19 g/mL, yüzdesi 37 olan Merck marka stok HCl çözeltisinden 8.29 mL alınıp saf su ile 1L'ye tamamlandı.

240 ^{o}C'de 1 saat kurutulan Na_2CO_3'tan 0.1005 gram alınmıştır. Bir-iki damla metiloranj indikatörü ilave edilerek HCl çözeltisi ile titre edildi. 18.2 mL HCl sarfiyatı olmuştur. Aynı deney 0.1030 g ve 0.1098 g Na_2CO_3 alınarak iki kez daha tekrarlandı. Sırasıyla 18.6 ve 19.9 mL sarfiyat olmuştur. HCl'in ortalama derişimi hesaplandı.

Çizelge.3.4. HCl'in Ortalama Derişimi için Bulunan Titrasyon Sonuçları

Na_2CO_3(g)	**HCl(mol/L)**
0.1005	0.1042
0.1030	0.1045
0.1098	0.1039
Ortalama	**0.1042**

3.1.12. 0.1 M NaOH Hazırlanması ve Ayarlanması

0.1 M NaOH için, Sigma Aldrich marka NaOH peletlerinden 4.0832 gram alınarak bir miktar saf içinde çözülüp hacmi 1.0 L'ye tamamlandı.

Ayarlama için 5.0 mL NaOH çözeltisi metiloranj indikatörü yanında ayarlı HCl ile titre edilmiştir. 4.90 mL HCl sarfiyatı olmuştur. Aynı deney iki kez daha tekrarlandı. Her iki titrasyonda da sırasıyla 4.85, 4.90 mL sarfiyat olmuştur. NaOH'in ortalama derişimi 0.1018 M bulunmuştur.

3.1.13. Pirit Hazırlanması

Küre Bakır İşletmesinden temin edilen işlem görmemiş pirit örneğinden 220 g alınarak bu örnek 725 ºC'de 2 saat kavrulur. Kavrulan pirit sülfürleme işlemi için kullanılmıştır.

3.1.14. Sülfürleme İşleminde Kullanılan Piritte Bulunan Kükürtün Tayini

Deneyde kullanılan işlem görmemiş piritten 5.00 g'lık örnekler alınır. Bu örneklerde önce toplam Kükürt miktarı tespit edilir. Önce örnekler 20 mL derişik HNO_3 ile kuruluğa kadar kaynatılır. Örnekler soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra örnekler üzerine çok az miktarlarda katı $KClO_3$ ve ters kral suyu ilave edilir. Çözeltiler kuruluğa kadar tekrar kaynatılır. Mavi bant süzgeç kağıdı ile çözeltiler süzülür. Süzülen çözeltilere pH 8 olana kadar derişik NH_3 eklenerek çözeltilerde bulunan demirlerin çökmesi sağlanır. Çözeltiler tekrar süzülür. Demirleri uzaklaştırılan çözeltilere hafif asidik olacak şekilde derişik CH_3COOH eklenir. Daha sonra çözeltiler kaynama noktasına yakın sıcaklığa kadar ısıtılır. Sıcak çözeltilere sülfatların çökmesini sağlamak için 0,05M $BaCl_2$ çözeltisi eklenir. Oluşan $BaSO_4$ çökelekleri süzülür ve sabit tartıma getirilmiş porselen krozeler içine süzgeç kağıdı ile koyulur. Krozelere alınan süzgeç kağıtları bek alevinde iyice yakılır ve sonra kül fırınında 650 ºC'de 2 saat bekletilir. Süre sonunda krozeler desikatöre alınır ve soğumaya bırakılır. Daha sonra krozelerin tartımı alınır ve krozelerin kendi ağırlıkları ile aradaki fark oluşan $BaSO_4$ çökeleğinin ağırlığını verir. Hesaplamalar sonucunda piritteki toplam Kükürt miktarı bulunmuştur.

Toplam Kükürt miktarı tespit edildikten sonra piritte, H_2SO_4 ile muamele sonucunda $H_2S_{(g)}$'na dönüşmeyen Kükürt miktarı tayin edilmiştir. Bunun için 5.00 g'lık örnekler alınır ve bu örnekler derişik HCl ile kuruluğa kadar kaynatılır. Bu işlemden sonra toplam Kükürt tayini için yapılan işlemler aynı şekilde uygulanır. H2S(g)'na dönüşmeyen Kükürt miktarı tespit edildikten sonra toplam Kükürt miktarı ile aradaki fark $H_2S(g)$'na dönüşen Kükürt miktarını verir.

3.1.15. Kullanılan Cihazlar

Cevherin öğütülmesinde Baysan Marka çeneli kırıcı ve pülverizatör; flotasyon isleminde Denwer tipi flotasyon cihazı kullanıldı. Sülfürleme işlemleri için 1.3 L iç hacme sahip 350 ºC ve 250 atm basınca dayanıklı 2 cm et kalınlığında çelikten yapılmış

otoklav kullanıldı. İşlenmemiş pirit için kavurma işlemleri Carbolite firması yapımı tünel fırında yapıldı. Kimyasal analizler Perkinelmer marka AAS Analyst 400 ve Perkinelmer marka ICP-OES Optima 2100 DV ile yapıldı. NEL pH890 ile pH ölçümleri yapıldı. Memmert marka çalkalayıcı ise liç deneylerinde için kullanıldı. Elektroliz çalışmalarında Thurlby Thandar marka güç motoru kullanıldı. Chiltern Hotplate Magnetik karıştırıcı elektroliz çözeltisinin deney boyunca karışması, sıcaklık ayarı, çözücü buharlaştırma ve çözme işlemleri için kullanıldı.

3.1.16. Flotasyon Veriminin Hesaplanması

$$\text{Flotasyon Verimi} = \frac{\text{Yüzen Madde içindeki yüzdürülmesi istenen madde miktarı}}{\text{Flotasyonda kullan1lan madde içindeki yüzdürülmesi istenen toplam madde miktarı}} \times 100$$

3.1.17. Özütleme Veriminin Hesaplanması

$$\text{Özütleme verimi} = \frac{\text{Çözeltiye geçen madde miktarı}}{\text{Özütleme yapılan cevher numunesindeki toplam madde miktarı}} \times 100$$

3.1.18. Elektroliz Veriminin Hesaplanması

$$\text{Elektroliz Verimi} = \frac{\text{Katotta Toplanan Madde Miktarı}}{\text{Elektroliz İşleminde Kullanlan Çözeltideki Maddenin Başlangıç Miktarı}} \times 100$$

3.1.19. Katotta Toplanan Bakırın Saflığının Hesaplanması

$$\text{Bakırın Saflığı} = \frac{\text{Katotta Toplanan Bakır Miktarı}}{\text{Katotta Toplanan Toplam Madde Miktarı}} \times 100$$

3.2. Metot

3.2.1. Flotasyon Çalışmaları

3.2.1.1. Sülfürleme İşleminde Kullanılan H_2S Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Flotasyon Deneylerinde Uygun pH'nın Belirlenmesi

5.259 g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu

500 g numune 5.259 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnek 2 saat 120 ºC'de kurutulmuştur. Bu kurutulmuş numuneden 100 g alınmış ve aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürülerek en uygun pH tespit edilmiştir.

Flotasyon Koşulları:

- Tanecik boyutu: -100 Mesh
- Katı Oranı: 100 g / 1 L
- Kollektör: 0.2 g Z_5 (Potasyum Amil Ksantat)
- Köpürtücü: 0.5 mL Dw 250 (% 1'lik)
- Karıştırma Hızı: 900 dev/dk

Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numune desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

5.844 g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu

500 g numune 5.844 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürlenmiş numune etüvde 120 ºC'de 2 saat kurutulmuştur. Kurutulan numuneden 100 g alınarak flotasyona tabi tutulmuştur. Bu flotasyonda uygun pH belirlenmiştir. Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

3.2.1.2. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Etkisi

500 g numune 5.844 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnek 2 saat 120 ºC'de kurutulmuştur. Bu kurutulmuş numuneden 100 g alınmış ve canlandırıcı eşliğinde flotasyon yapılmıştır. Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

3.2.1.3. Sülfürlenmiş Örneğin Canlandırıcı ve Bastırıcı Eşliğinde Yapılan Flotasyonu

500 g numune 5.844 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnek 2 saat 120 ºC'de kurutulmuştur. Bu kurutulmuş numuneden 100 g alınmış canlandırıcı ve bastırıcı eşliğinde flotasyon yapılmıştır. Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

3.2.1.4. Sülfürlenmiş Örneğin Farklı Kollektör ve Köpürtücü Eşliğinde Flotasyonu

500 g numune, 5.844 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnek 2 saat 120 ºC'de kurutulmuştur. Bu kurutulmuş numuneden 100 g alınmış ve aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürülerek 2 mL $CuSO_4$ (5mg / mL) çözeltisi eşliğinde en uygun kollektör miktarı tespit edilmiştir. Bu çalışmada kollektör olarak MIBC (%1'lik) ile köpürtücü olarak Aerophine 3418A (%1'lik) kullanılmıştır.

Flotasyon Koşulları:

- Tanecik Boyutu: -100 mesh
- Katı Oranı: 100 g / 1 L
- Köpürtücü: 0.5 mL MIBC (%1)
- Kollektör: Aerophine 3418A (%1)
- Karıştırma Hızı: 900 dev / dk

Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

3.2.1.5. 6.428 g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu

500 g numune 6.428 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucu elde edilen örnek bir önceki deneylerle aynı flotasyon koşullarında yüzdürülerek 2 mL (5mg/mL) $CuSO_4$ çözeltisi eşliğinde en uygun kollektör miktarı tespit edilmiştir. Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

3.2.1.6. Flotasyon Verimine Tanecik Boyutunun Etkisi

- **Sülfürlenmiş 150-200 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyonu**

500 g numune, 6.428 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürlenmiş numunenin flotasyonunda uygun canlandırıcı ve kollektör miktarı tespit edilmiştir. Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

- **Sülfürleme Oranı Arttırılarak Elde Edilen 100-150 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyonu**

500 g numune 7.0125 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucu elde edilen örneğin flotasyonunda en uygun canlandırıcı $CuSO_4$ (5mg/mL) miktarı tespit edilmiştir. 12 mL kollektör çözeltisi kullanılmıştır. pH 9 ile pH 11 aralığında toplama yapılmıştır. Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

3.2.1.7. 7.0125 g H_2S ile Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonu

500 g numune 7.0125 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucu elde edilen örnek aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürülerek en uygun canlandırıcı miktarı tespit edilmiştir. Bu çalışmada kollektör 12 mL kullanılmıştır. Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

3.2.1.8. Sülfürleme Oranı Arttırıldığında Canlandırıcı Miktarının Etkisi

500 g numune 7.597 g H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucu elde edilen örnek aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürülerek en uygun canlandırıcı $CuSO_4$ (5mg/mL) miktarı tespit edilmiştir. 12 mL kollektör kullanılmıştır. Flotasyon sonunda toplanan madde ve atık madde adi süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve sonra 120 ºC'de kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden desikatörde soğuduktan sonra 0.50 g alınarak kral suyunda çözülmüştür. Çözeltiler 250 mL'ye tamamlanarak FAAS ile analizleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

3.2.2. Özütleme Çalışmaları

3.2.2.1. Asit Derişiminin Etkisi

Asit derişiminin etkisi çalışmaları; 0.50M, 1.0M, 1.50M, 2.0M, 2.50M H_2SO_4 derişimlerinde, asit hacmi/numune ağırlığı 5mL/5g oranında olacak şekilde 20 saat süreyle oda sıcaklığında yapıldı. Karışımlar mavi bant süzgeç kağıtları ile süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan atık numuneler saf su ile yıkandı. Yıkama sularıyla birlikte süzüntülerin hacmi 250 ml'ye saf su ile tamamlandı. Atık numuneler 120 ºC'de 2-3 saat kurutulduktan sonra ağırlık kaybını belirlemek için tartımları alındı. Bu atık numunelerin 1.00 gram kadarı HCl-HNO_3(kral suyu) karışımında çözüldü. Sonra çözeltiler süzülerek 250 mL'ye seyreltildi. Hazırlanan tüm çözeltilerin bakır analizi FAAS ile yapıldı. Çalışma sonuçları Çizelge 4.11'de gösterilmiştir.

3.2.2.2. Katı / Sıvı Oranının Etkisi

0.5M, 1.0M, 2.0M H_2SO_4 çözeltilerinden katı /sıvı oranının katları olacak şekilde belirli hacimlerde alınarak numuneye etkisi incelenmiştir.

- 0.50 M H_2SO_4 ile Yapılan Çalışma

5.00 g'lık numunelere 0.50 M H_2SO_4 çözeltisinden 10-12.5-15-17.5-20 mL eklenerek 20 saat süreyle oda sıcaklığında çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen özütleme çözeltileri mavi bant süzgeç kağıtları ile süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan atık numuneler saf su ile yıkandı. Yıkama sularıyla birlikte süzüntülerin hacmi 250 ml'ye saf su ile tamamlandı. Atık numuneler 120 ºC'de 2-3 saat kurutulduktan sonra ağırlık kaybını belirlemek için tartımları alındı. Bu atık numunelerin 1.00 gram kadarı HCl-HNO_3 (kral suyu) karışımında çözüldü. Sonra çözeltiler süzülerek 250 mL'ye seyreltildi. Hazırlanan tüm çözeltilerin bakır analizi FAAS yapıldı. Çalışma sonuçları Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

- 1.0 M H_2SO_4 ile Yapılan Çalışma

5.00 g'lık numunelere 1.0 M H_2SO_4 çözeltisinden 7.5-10.0-12.5-15.0 mL eklenerek 20 saat süreyle oda sıcaklığında çalkalayıcıda karıştırıldı. Elde edilen özütleme çözeltileri mavi bant süzgeç kağıtları ile süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan atık numuneler saf su ile yıkandı. Yıkama sularıyla birlikte süzüntülerin hacmi 250 ml'ye saf su ile tamamlandı. Atık numuneler 120 ºC'de 2-3 saat kurutulduktan sonra ağırlık kaybını belirlemek için tartımları alındı. Bu atık numunelerin 1.00 gram kadarı HCl-HNO_3 (kral suyu) karışımında çözüldü. Sonra çözeltiler süzülerek 250 mL'ye seyreltildi. Hazırlanan tüm çözeltilerin bakır analizi FAAS ile yapıldı. Çalışma sonuçları Çizelge 4.13'te gösterilmiştir.

- 2.0 M H_2SO_4 ile Yapılan Çalışma

5.00 g'lık numunelere 1.0 M H_2SO_4 çözeltisinden 7.5-10. eklenerek 20 saat süreyle oda sıcaklığında çalkalayıcıda karıştırıldı. Elde edilen özütleme çözeltileri mavi bant süzgeç kağıtları ile süzüldü. Süzgeç kağıtlarında kalan atık numuneler saf su ile yıkandı. Yıkama sularıyla birlikte süzüntülerin hacmi 250 ml'ye saf su ile tamamlandı. Atık numunelerin 120 ºC'de 2-3 saat kurutulduktan sonra ağırlık kaybını belirlemek için

tartımları alındı. Bu atık numunelerin 1.00 gram kadarı HCl-HNO_3 (kral suyu) karışımında çözüldü. Sonra çözeltiler süzülerek 250 mL'ye seyreltildi. Hazırlanan tüm çözeltilerin bakır analizi FAAS ile yapıldı. Çalışma sonuçları Çizelge 4.14'te gösterilmiştir.

3.2.2.3. Na_2SO_3 Etkisi

Çalışmada kullanılan cevher numunesinden 5.00 g alındı. Alınan numune üzerine kantitatif oranda katı Na_2SO_3 ilave edildi. Homojen şekilde karışması sağlanarak üzerine 7.5 mL 1.0 M H_2SO_4 çözeltisi eklendi. Oluşturulan bu karışım 1 saat çalkalayıcıda karıştırıldı ve daha sonra süzüldü. Atık numune iyice yıkandıktan sonra süzüntünün hacmi 250 mL'ye tamamlandı. Bu işlem sonrasında süzgeç kağıdında kalan atık numune 120 ^oC de 2-3 saat kurutulduktan sonra tartımı alındı. Bu atık numunenin 1.00 g kadarı HCI-HNO_3 (Kral suyu) karışımında çözüldü. Sonra çözelti süzülerek 250 mL'ye seyreltildi. Hazırlanan tüm çözeltilerin bakır analizi FAAS ile yapıldı. Çalışma sonuçları Çizelge 4.15'te gösterilmiştir.

3.2.2.4. SO_2 Etkisi

SO_2 gazı, 5.00 g numune ile 7.5 mL 1.0M H_2SO_4 karışımı üzerine gönderildi. Karışım mavi bant süzgeç kağıdında süzüldü. Atık numune iyice yıkandıktan sonra süzüntünün hacmi 250 mL'ye tamamlandı. Bu işlem sonrasında süzgeç kağıdında kalan atık numune 120 ^oC'de 2-3 saat kurutulduktan sonra tartımı alındı. Bu atık numunenin 1.00 g kadarı HCI-HNO_3 (Kral suyu) karışımında çözüldü. Sonra çözelti süzülerek 250 mL'ye seyreltildi. Hazırlanan tüm çözeltilerin bakır analizi FAAS ile yapıldı. Çalışma sonuçları Çizelge 4.16'da gösterilmiştir.

3.2.2.5. Sürenin Etkisi

5.00 g numune ile 7.5 mL 1.0 M H_2SO_4karışımları 30-60-90-120-150-180-210-240-300-360 dakika çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Karışımlar mavi bant süzgeç kağıtları ile süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan atık numuneler saf su ile yıkandı. Yıkama sularıyla birlikte süzüntülerin hacmi 250 ml'ye saf su ile tamamlandı. Atık numuneler 120 ºC'de 2-3 saat kurutulduktan sonra ağırlık kaybını belirlemek için tartımları alındı. Bu atık numunelerin 1.00 gram kadarı HCl-HNO_3(kral suyu) karışımında çözüldü.

Sonra çözeltiler süzülerek 250 mL'ye seyreltildi. Hazırlanan tüm çözeltilerin bakır analizi FAAS ile yapıldı. Çalışma sonuçları Çizelge 4.17'de gösterilmiştir.

3.2.2.6 Tanecik Boyutunun Etkisi

100-150 mesh, 150-200 mesh , -200 mesh boyutlarına ayrılan cevher numunelerinden 5.00 gram kadar alınarak 7.5 mL H_2SO_4 ile karıştırılmıştır. 30-60-90 dakika çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Karışımlar mavi bant süzgeç kağıtları ile süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan atık numuneler saf su ile yıkandı. Yıkama sularıyla birlikte süzüntülerin hacmi 250 ml'ye saf su ile tamamlandı. Atık numuneler 120 ºC'de 2-3 saat kurutulduktan sonra ağırlık kaybını belirlemek için tartımları alındı. Bu atık numunelerin 1.00 gram kadarı HCl-HNO_3 (kral suyu) karışımında çözüldü. Sonra çözeltiler süzülerek 250 mL'ye seyreltildi. Hazırlanan tüm çözeltilerin bakır analizi FAAS ile yapıldı. Çalışma sonuçları Çizelge 4.18'de gösterilmiştir.

3.2.2.7. Fe Tozu ile Çöktürme

5.00 g numune, 7.5 mL 1.0 M H_2SO_4 ile bir saat işleme tabi tutulmuştur. Çözeltiler süzülerek hacimleri 250 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltilerin bakır analizi yapılmıştır. Birinci çözeltiye içerisindeki bakır ile aynı oranda, ikinci çözeltiye 1.5 katı ve üçüncü çözeltiye 2 katı olacak şekilde demir tozu eklenmiştir. Çökme bittikten sonra çökelekler, tartımı alınmış gooch krozesi ile süzülmüş ve yıkanmıştır. Süzüntü ve yıkama suları birleştirilerek son hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Çökelekler 2 saat 120 ºC'de kurutulduktan sonra tartımları alınmıştır. Çökelekler Merck marka % 37'lik HCl'den geçirilmiş ve saf su ile yıkanmıştır. HCl çözeltileri ile yıkama suları birleştirilmiş son hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kalan çökelekler Merck marka % 65'lik HNO_3 ile çözülmüştür. HNO_3 içeren çözeltilerin son hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan dokuz çözeltinin bakır analizi yapılmıştır.

3.2.2.8. Elektroliz ile Bakırın Geri Kazanımı Çalışmaları

- **Birinci Elektroliz**

2 saat 120 ºC'de kurutulan 100 mesh tanecik boyutundaki cevherden desikatörde tutulduktan sonra 100 gram alınmış ve 1.0 M 150 mL H_2SO_4 ile 1 saat kadar işleme tabi tutulmuştur. Süzülüp yıkanan atık 120 ºC'de iki saat kurutulmuştur. Elde edilen atık

desikatörde soğutulduktan sonra yaklaşık 1.00 gram kadar alınmış ve HCl-HNO_3 karışımında çözülmüştür. Süzme işleminden sonra son hacmi 250 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Yıkama sularıyla hacmi artan elektroliz çözeltisi son hacmi 250 mL olana kadar buharlaştırılmıştır. Kimyasal analiz ve titrasyonla pH belirlemek için bu elektroliz öncesi çözeltiden 20 mL alınmıştır. Çözelti 50-60 ºC'de 2.85-2.90 Volt'luk potansiyelde platin elektrotlarla elektroliz edilmiştir. Bu işleme katotta bakır toplanmayacak süreye kadar devam edilmiştir. Bunun için de elektrotta sürekli gaz çıkışı oluşumuyla elektrolize son verilmiştir. Çözeltilerin kimyasal analizi ICP-OES ile yapılmıştır.

- **Elektroliz Sonrası Çözeltide Kalan Bakırın Fe Tozu ile Çöktürülmesi**

Elektroliz sonrası çözeltinin kimyasal analizi yapılmıştır. Çözeltiden 50 mL'lik üç ayrı numune alınmıştır. Her bir çözeltiye içerisindeki bakır ile aynı oranda olacak şekilde Fe tozu eklenmiştir. Demir tozu ile çöktürme işlemi 10 - 30 - 60 dk sürelerle incelenmiştir. Çökelekler tartımı alınmış gooch krozelerinde süzülüp yıkandıktan sonra kurutularak sabit tartıma getirilmiştir. Süzüntü ise yıkama suları ile birleştirilerek son hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır. Çökelekler kurutulup tartımı alındıktan sonra Merck marka %37 HCl ile yıkandıktan sonra süzüntü hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Kalan çökelekler Merck marka % 65 HNO_3 ile çözüldükten sonra çözeltinin son hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır.

- **Elektroliz Öncesi ve Elektroliz Sonrası Çözeltide Asit Tayini**

Elektroliz öncesi çözeltiden 5 mL alınarak bir miktar KF ilave edilmiştir. İyice karıştırıldıktan sonra fenolftalein indikatörü eşliğinde ayarlı NaOH ile titre edilmiştir. Elektrolizden sonra çözelti 250 mL'ye tamamlanıp 5 mL'sine bir miktar kadar $NaNO_3$ eklenip ısıtıcı üzerinde 10 dk kadar kaynatılmıştır. Çözeltiye bir miktar KF eklendikten sonra iyice karıştırılarak fenolftalein indikatörü eşliğinde ayarlı NaOH ile titre edilmiştir.

- **Tuz Etkisi**

Birinci Elektroliz

2 saat 120 ºC'de kurutulan 100 mesh tanecik boyutundaki cevherden desikatörde soğuduktan sonra 100 gram alınmış ve 1.0 M 150 mL H_2SO_4 ile 1 saat kadar karıştırılmıştır. Süzülüp yıkanan artık 120 ºC'de iki saat kurutulmuştur. Desikatörde soğuduktan sonra yaklaşık 1.00 gram kadar alınmış ve HCl-HNO_3 karışımında çözülmüştür. Süzme işleminden sonra son hacmi 250 mL ye saf su ile tamamlanmıştır. Yıkama sularıyla hacmi artan elektroliz çözeltisi son hacmi 250 mL olana kadar buharlaştırılmıştır. Kimyasal analiz ve titrasyonla pH belirlemek için bu elektroliz öncesi çözeltiden 20 mL alınmıştır. Çözelti 50-60 ºC'de 2.85-2.90 Volt gerilim altında platin elektrotlarla elektroliz edilmiştir.

Elektroliz İşlemi Sonucu Bakırı Uzaklaştırılan Çözeltinin İkinci Özütleme için Kullanılması

Elektroliz sonunda çözelti hacminin 150 mL olması için buharlaştırma yapılmıştır. Buharlaştırma işlemi sırasında oluşan beyaz çökelekler süzülmüştür. Bu çözeltinin titrasyonu sonucunnda pH'sı hesaplandıktan sonra üçüncü bir özütleme işleminde kullanılabilmesi için tüketilen asit miktarı kadar asit eklenmiştir. Ayrıca bu deneyde birinci özütleme işleminde çözeltiye geçen tuzların ikinci özütleme ve elektroliz verimine etkisi incelenmiştir.

İkinci Elektroliz İşlemi Sonucu Bakırı Uzaklaştırılan Çözeltinin Üçüncü Özütleme için Kullanılması

Elektroliz sonunda çözelti hacminin 150 mL olması için buharlaştırma yapılmıştır. Buharlaştırma işlemi sırasında oluşan beyaz çökelekler süzülmüştür. Bu çözeltinin titrasyonu sonucunnda pH'sı hesaplandıktan sonra üçüncü bir özütleme işleminde kullanılabilmesi için tüketilen asit miktarı kadar asit eklenmiştir. Ayrıca bu deneyde birinci ve ikinci özütleme işleminde çözeltiye geçen tuzların üçüncü özütleme ve elektroliz verimine etkisi incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Flotasyon Çalışmaları

Keban Yöresinden temin edilen bakır içerikli demir cevheri üzerinde yürütülen çalışmalarda numune önce aşağıda verilen koşullarda flotasyona tabi tutulmuş ancak zenginleştirme işlemi sonuç vermediğinden sülfürleme işlemine geçilmiştir. Farklı sülfürleme işlemi sonucu elde edilen örnekler flotasyona tabi tutularak optimum flotasyon koşulları belirlenmiştir.

4.1.1 Sülfürleme İşleminde Kullanılan H_2S Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Flotasyon Deneylerinde Uygun pH'nın Belirlenmesi

4.1.1.1 5.259 g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu

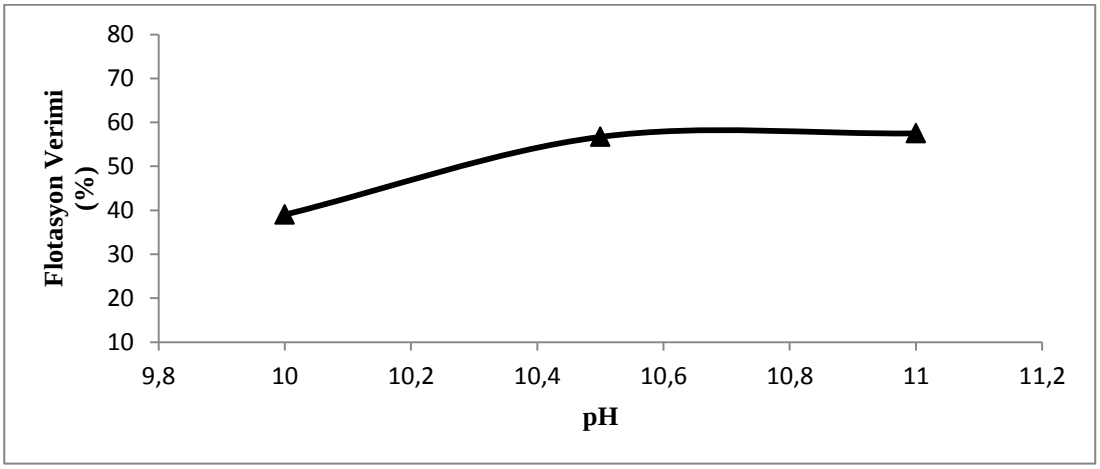
İşlem sonucu elde edilen örnek aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürülerek en uygun pH tespit edilmiştir. Flotasyon koşulları aşağıda verilmiştir.

- Tanecik boyutu: -100mesh
- Katı Oranı: 100 g / 1 L
- Kollektör: 0.2 g Z_5 (Potasyum Amil Ksantat)
- Köpürtücü: 0.5 mL Dw 250 (% 1'lik)($CH_3 – (O-C_3H_6)_n-OH$)
- Karıştırma Hızı: 900 dev/dk
- pH Ayarlama: CaO

Çizelge 4.1. 5.259g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Farklı pH'larda Yapılan Flotasyon Sonuçları

pH	Toplanan madde (g)	Atık (g)	Kons.Cu (%)	Atık Cu (%)	Flotasyon Verimi (%)	Derişim Oranı
10	6.31	91.81	3.48	0.34	39	6.17
10.5	13.02	86.11	2.6	0.31	56.7	4.28
11	8.72	89.49	4.2	0.27	57.5	6.59

Çizelge 4.1'de verilen flotasyon sonuçlarına göre en uygun pH'nın 11 olduğu tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi istenilen verime ulaşılmamış olsa da pH 10 ve pH 11'de % 57 seviyesine çıkılabilmiştir. İkinci flotasyonda sülfür oranı arttırılarak flotasyon çalışmalarına devam edilmiştir.



Şekil 4.1. pH'nın Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi (5.259g H_2S ile Sülfürleme)

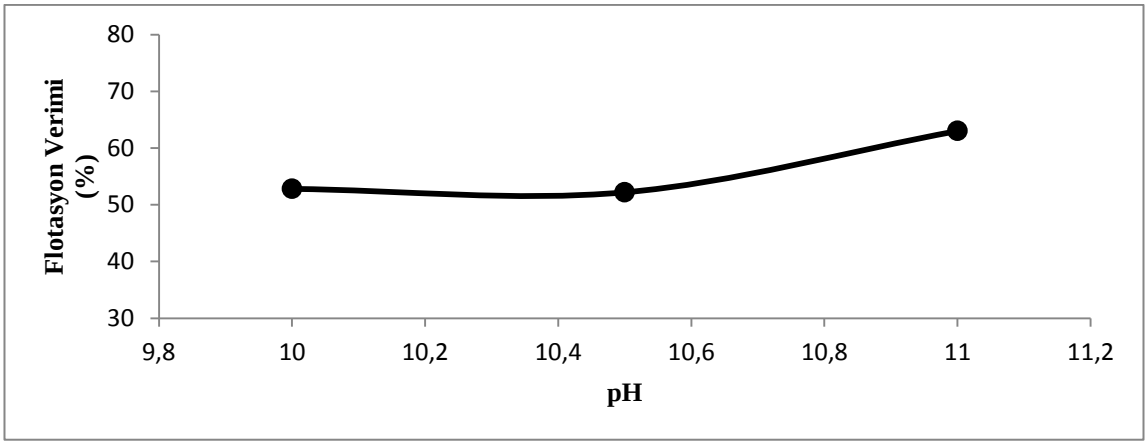
4.1.1.2. 5.844 g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu

İşlem sonucu elde edilen örnek 4.1.1.1.'deki ile aynı flotasyon koşullarında yüzdürülerek en uygun pH tespit edilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 5.844g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Farklı pH'larda Yapılan Flotasyon Sonuçları

pH	Toplanan madde (g)	Atık(g)	Kons.Cu (%).	Atık Cu (%)	Flotasyon Verimi (%)	Derişim Oranı
10	19.72	77.59	1.69	0.38	52.8	2.68
10.5	15.31	80.72	2.16	0.30	52.2	3.41
11	16.10	80.13	2.51	0.294	63	3.92

Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi flotasyon veriminde az bir artış olup pH 11'de % 63 verimine ulaşılmıştır. Bundan sonraki çalışmalar pH 11'de yapılmıştır. Bu sülfürleme oranı sabit tutularak canlandırıcı eşliğinde flotasyona devam edilmiştir.



Şekil 4.2. pH'nın Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi(5.844g H_2S ile Sülfürleme)

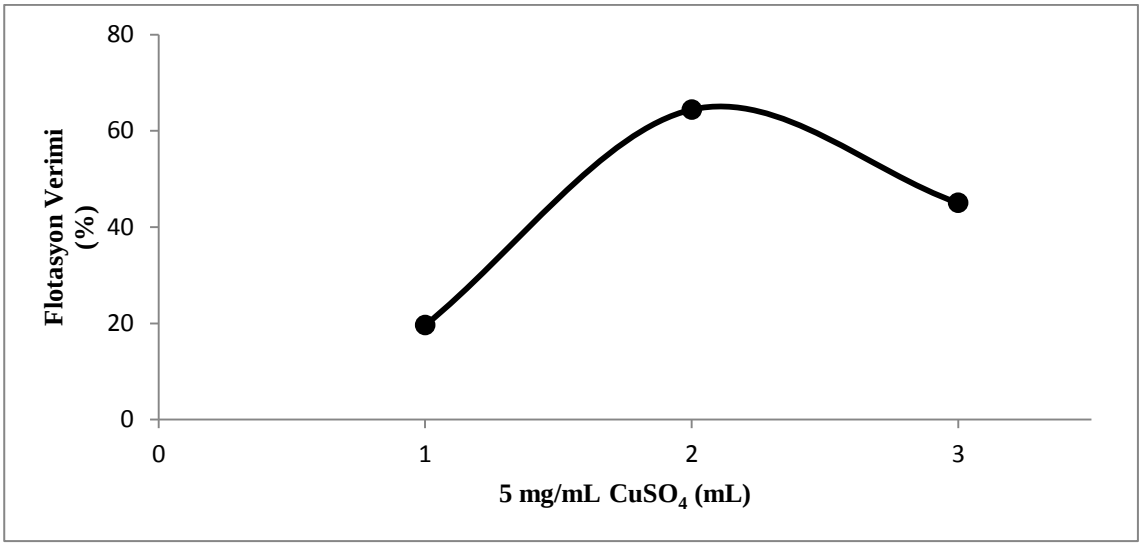
4.1.2. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Etkisi

5.844 g H_2S ile sülfürleme işlemi sonrasında elde edilen sülfürlenmiş örnek bir önceki deneylerle aynı flotasyon koşullarında yüzdürülerek en uygun canlandırıcı miktarı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. 5.844 g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonuna Canlandırıcı Reaktifinin Etkisi(pH 11)

$CuSO_4$ (mL)	Toplanan madde (g)	Atık madde (g)	Kons.Cu (%)	Atık Cu (%)	F. V. (%)	D. O.
1.0	2.24	95.81	4.63	0.44	19.6	8.77
2.0	10.09	87.96	4.17	0.26	64.4	6.33
3.0	5.32	93.26	5.26	0.37	45	8.45

Çizelge 4.3'ten de görüldüğü gibi canlandırıcı etkisi ile belirgin bir artış olmamıştır. Bunun üzerine bir sonraki çalışmada sülfürlenmiş örnek canlandırıcı yanında bastırıcı ilavesi ile flotasyona tabi tutulmuştur.



Şekil 4.3. Canlandırıcı Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi

4.1.3. Sülfürlenmiş Örneğin Canlandırıcı ve Bastırıcı Eşliğinde Yapılan Flotasyonu

5.844 g H_2S ile sülfürleme işlemi sonrasında elde edilen sülfürlenmiş örnek bir önceki deneylerle aynı flotasyon koşullarında çeşitli miktarlarda (5mg/mL) $CuSO_4$ çözeltisi kullanılarak bastırıcı Na_2SiO_3 (5.11mg/mL) miktarının etkisi tespit edilmiştir. pH 9-11 aralığında yüzdürme yapılmıştır.

Flotasyon çalışmalarında önce optimum miktar olan 2 mL $CuSO_4$ ile deneyler yapılmıştır. Daha sonra canlandırıcı miktarı artırılarak deneylere devam edilmiştir.

Çizelge 4.4. 5.844 g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonuna Canlandırıcı ve Bastırıcı Reaktiflerinin Etkisi

	pH 9 Toplanan madde (g)	**pH 11 Toplanan madde (g)**	**Atık (g)**	**Kons.Cu (%)**	**Atık Cu (%)**	**F. V. (%)**	**D. O.**
2mL $CuSO_4$ 0.5mL Na_2SiO_3	5.05	5.44	86.67	3.99	0.22	68.2	5.8
2 mL $CuSO_4$ 1mL Na_2SiO_3	4.31	6.08	86.80	3.85	0.22	67.9	5.58
2mL $CuSO_4$ 1,5mL Na_2SiO_3	4.79	2.75	91.45	3.7	0.41	54.7	7.06
2.5mL$CuSO_4$ 1.5mLNa_2SiO_3	8.27	1.01	89.7	3.12	0.38	46.2	4.5
3mL$CuSO_4$ 1mLNa_2SiO_3	3.96	0.65	94.64	4.4	0.44	32.9	6.41
3mL $CuSO_4$ 1.5mLNa_2SiO_3	1.89	0.51	96.55	4.04	0.67	13.1	5.85

Çizelge 4.4.'te verilen flotasyon sonuçlarına göre bastırıcı miktarının arttıkça verimi düşürdüğü tespit edilmiştir.

Bundan sonraki flotasyon çalışmaları farklı bir kollektör ve köpürtücü eşliğinde yapılmıştır. Bu kollektör ve köpürtücü ile yapılan flotasyon çalışmalarında pH 9 ile 11 aralığında toplama işlemi yapılmıştır.

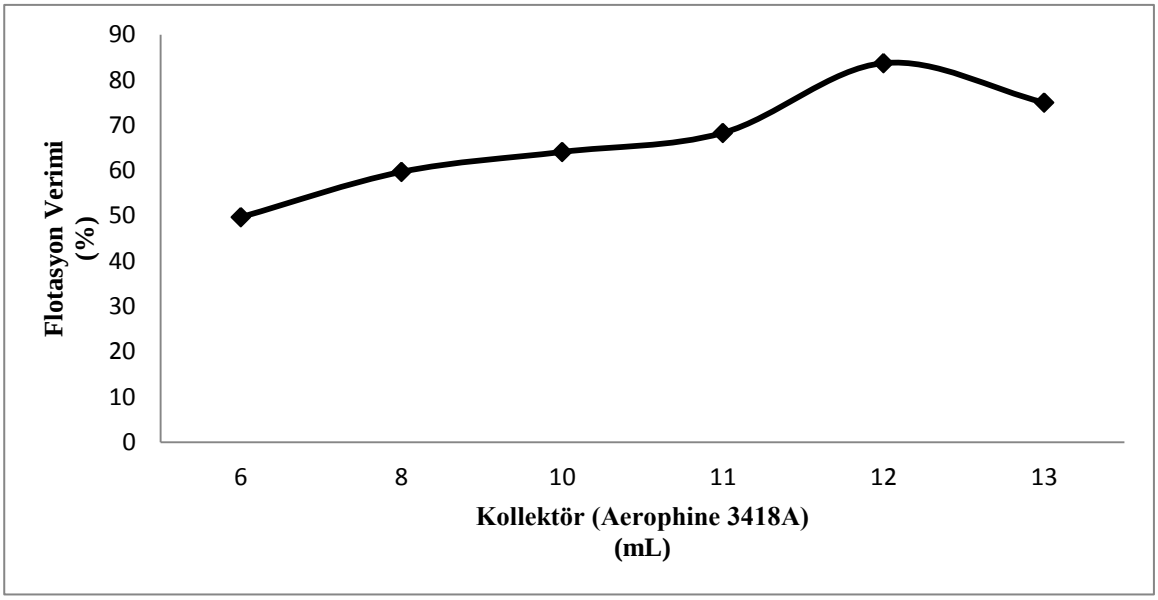
4.1.4. Sülfürlenmiş Örneğin Farklı Kollektör ve Köpürtücü Eşliğinde Flotasyonu

Sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonunda en uygun kollektör miktarı tespit edilmiştir. Flotasyon koşulları aşağıda verilmiştir:

- Tanecik Boyutu: -100 mesh
- Katı/Sıvı Oranı: 100 g / 1 L
- Köpürtücü: 0.5 mL %1'lik MIBC (Metilizobutilkarbinol)
- Kollektör: %1'lik Aerophine 3418A (Sodyum Diizobutilditiyofosfinat)
- Canlandırıcı: 2mL $CuSO_4$ (5mg/mL)
- Karıştırma Hızı: 900 dev / dk
- pH ayarlama: CaO (kireç)

Çizelge 4.5. 5.844 g H_2S ile Sülfürlenmiş Örneğin Farklı Kollektör ve Köpürtücü Eşliğinde Yapılan Flotasyon Sonuçları

Kollektör (mL)	pH 9 Toplanan madde (g)	pH 11 Toplanan madde (g)	Artık (g)	Kons.Cu (%)	Atık Cu (%)	F. V. (%)	D. O.
6	7.41	2.72	88.64	3.2	0.37	49.7	4.96
8	10.22	2.53	85.90	3.05	0.31	59.7	4.68
10	15.56	2.23	81.08	2.75	0.31	64.1	3.6
11	13.29	2.32	83.36	2.99	0.26	68.3	4.4
12	28.82	1.20	67.94	2.03	0.17	83.7	2.79
13	22.51	2.27	75.16	2.02	0.21	75	3.16



Şekil 4.4. Kollektör Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi (5.844 g H_2S ile sülfürlenmiş örnek)

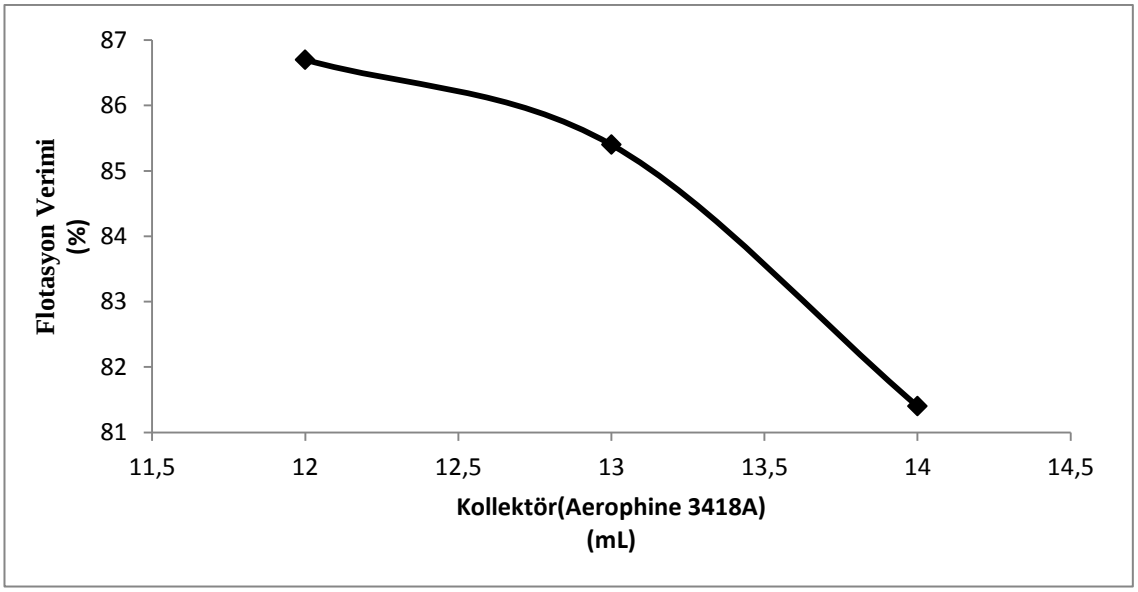
Çizelge 4.5.'te verilen flotasyon sonuçlarına göre en uygun kollektör miktarının 12 mL olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda verimin % 83.7 olduğu görülmektedir. Ancak konsantredeki bakır %'si istenilen seviyede olmamıştır. Bunun üzerine sülfürleme oranı arttırılarak flotasyona devam edilmiştir.

4.1.5. 6.428g H_2S ile Sülfürleme Sonucunda Elde Edilen Örneğin Flotasyonu

Sülfürleme sonucu elde edilen örneğin bir önceki deneylerle aynı flotasyon koşullarında yüzdürülmesi ile en uygun kollektör miktarı tespit edilmiştir

Çizelge 4.6. 6.428 g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyon Sonuçları

Aerphine3418A (%1) Kollektörü (mL)	pH 9 Toplanan madde (g)	pH 11 Toplanan madde (g)	Atık (g)	Kons.Cu (%)	Atık Cu (%)	F. V. (%)	D. O.
12	18.75	4.49	75.52	3.31	0.16	86.7	3.72
13	20.71	0.93	76.57	4.08	0.197	85.4	3.96
14	22.78	0.49	75.56	3.11	0.219	81.4	3.5



Şekil 4.5. Kollektör Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi(6.428 g H_2S ile Sülfürlenmiş Örnek)

Çizelge 4.6.'da verilen flotasyon sonuçlarına göre konsantredeki bakır yüzdesini arttığı gözlemlenmiştir. Flotasyon verimini en yüksek olduğu kollektör miktarının en uygun (12 mL) kollektör miktarı olduğu tespit edilmiştir. Bundan sonraki aşamada tanecik boyutunun flotasyon verimine etkisi incelenmiştir.

4.1.6. Flotasyon Verimine Tanecik Boyutunun Etkisi

4.1.6.1. Sülfürlenmiş -150-200 mesh Boyutundaki Numunenin Fotasyonu

Sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonunda en uygun kollektör ve canlandırıcı miktarı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7. 6.428 g H_2S ile Sülfürlenmiş 150-200 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyon Sonuçları

	pH9 Toplanan madde (g)	**pH11 Toplanan madde (g)**	**Atık (g)**	**Kons.Cu (%)**	**Atık Cu (%).**	**F. V. (%)**	**D. O.**
2mL $CuSO_4$ 15mL kollek.	14.34	9.02	75.42	2.66	0.38	68.5	2.94
2.5mL$CuSO_4$ 12mLkollek.	15.62	Toplanmadı	84.18	38	0.40	63.6	4.05
3mL $CuSO_4$ 12mL kollek.	8.80	2.36	88.65	4.41	0.50	52.5	4.7
3.5mL$CuSO_4$ 12mL kollek.	11.03	1.06	86.75	4.9	0.44	61	5.05
4.0mL$CuSO_4$ 12mL kollek	10.68	1.91	86.73	4.0	0.45	56	4.5

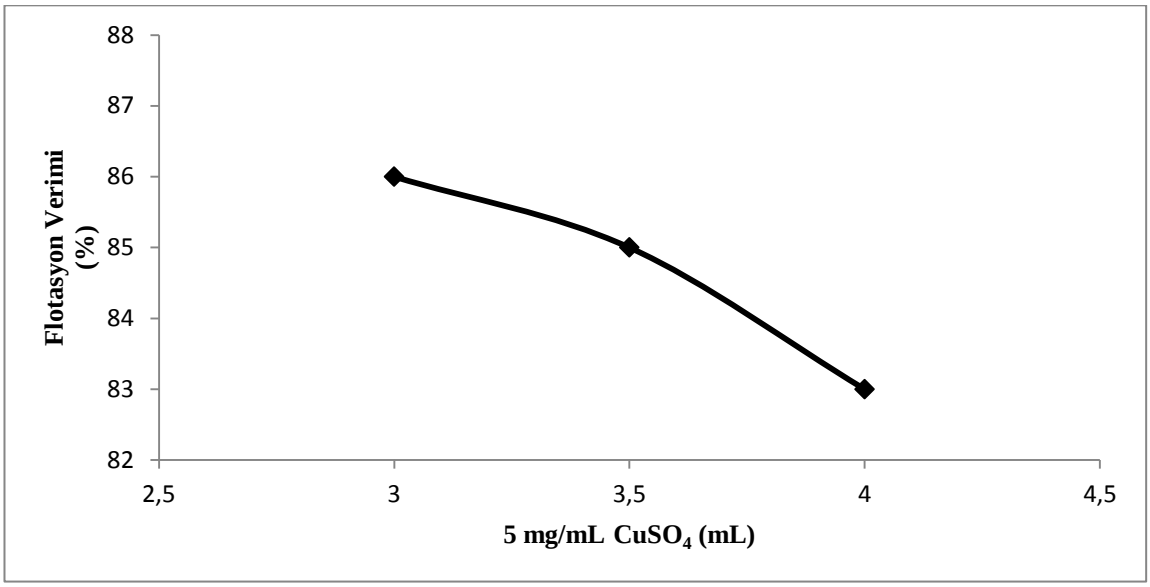
Çizelge 4.7.'de verilen flotasyon sonuçlarına göre tanecik boyutunun azalmasıyla flotasyon veriminin düştüğü tespit edilmiştir. Konsantredeki bakır oranı, 3-3.5-4 mL $CuSO_4$ eşliğinde yapılan flotasyon çalışmalarında oldukça yüksektir. Bundan sonraki aşamada bu miktarlarda canladırıcı kullanılarak flotasyon çalışmalarına devam edilmiştir.

4.1.6.2. Sülfürleme Oranı Arttırılarak Elde Edilen -100-150 mesh Boyutundaki Numunenin Flotasyonu

Çizelge 4.8. 7.0125 g H_2S ile Sülfürlenmiş -100-150 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyon Sonuçları

$CuSO_4$(5mg/mL) (mL)	**pH 9 Toplanan madde (g)**	**pH 11 Toplanan madde (g)**	**Atık madde (g).**	**Kons.Cu (%)**	**Atık Cu (%)**	**F. V. (%)**	**D. O.**
3	14.52	4.04	80.65	4.4	0.17	86.0	4.6
3.5	15.8	1.93	81.3	4.8	0.18	85.0	4.9
4	15.03	1.02	83.8	5.05	0.19	83.0	5.2

Çizelge 4.8.'de verilen flotasyon sonuçlarına göre en uygun canlandırıcı $CuSO_4$ (5mg/mL) miktarının 3 mL olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Kollektör Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi(7.0125 g H_2S ile Sülfürlenmiş Örnek)

4.1.7. -100 mesh Boyutundaki Örneğin 7.0125 g H_2S ile Sülfürlenmesi Sonucunda Yapılan Flotasyonlar

Çizelge 4.9. 7.0125 g H_2S ile Sülfürlenmiş -100 mesh Boyutundaki Örneğin Flotasyon Sonuçları

$CuSO_4$(5mg/mL)	pH 9 Toplanan madde (g)	pH 11 Toplanan madde (g)	Atık (g)	Kons.Cu (%)	Atık Cu (%)	F. V.(%)	D. O.
2.5mL	15.92	2.77	79.87	4.31	0.11	89.2	4.8
3.0mL	14.91	2.507	79.91	4.53	0.102	89.96	5.1

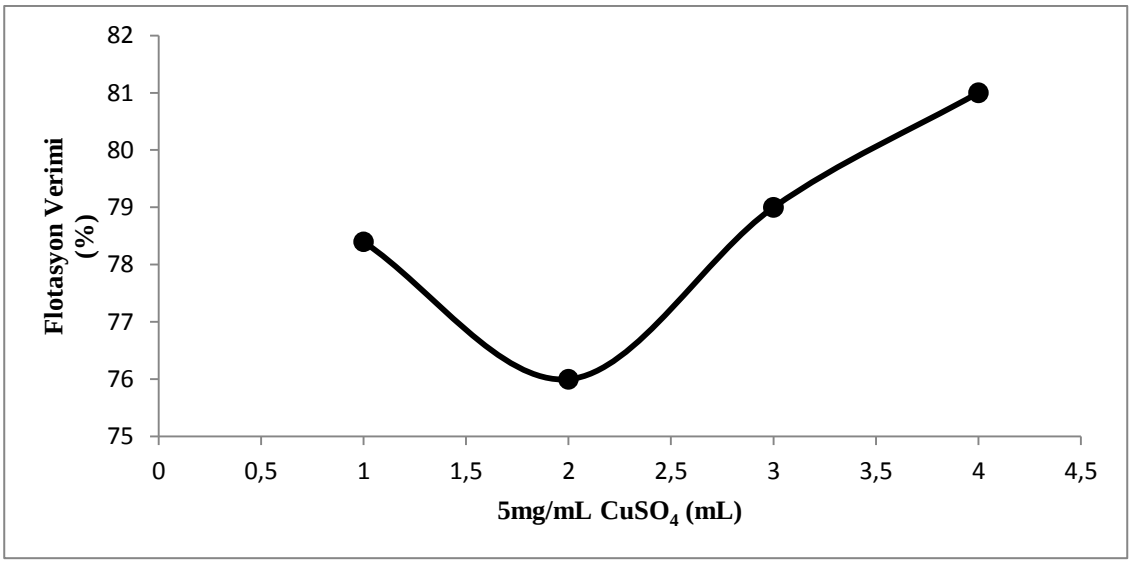
Çizelge 4.9.'da verilen flotasyon sonuçlarına göre en uygun canlandırıcı miktarının 3 ml $CuSO_4$ (5mg/mL) olduğu tespit edilmiştir. Bu canlandırıcı miktarı ile yapılan flotasyon çalışması sonrasında % 4.53 oranında bakır içeren konsantre elde edilmiştir.

4.1.8 Sülfürleme Oranı Arttırıldığında Canlandırıcı Miktarının Etkisi

Elde edilen değerler Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. 7.597 g H_2S ile Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyon Sonuçları

. CuSO4(5mg/mL)	pH 9 Toplanan madde (g)	pH 11 Toplanan madde (g)	Atık (g)	Kons.Cu (%)	Atık Cu (%).	F. V. (%)	D. O.
2.5mL	15.06	1.334	82.5	4.8	0.21	78.4	3.2
3.0mL	16.62	2.44	78.85	3.3	0.26	76.0	3.9
3.5mL	17.44	1.18	81.70	3.48	0.21	79.0	4.25
4.0mL	19.2	0.83	78.7	3.4	0.20	81	4.05



Şekil 4.7. Canlandırıcı Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi (7.597 g H_2S ile Sülfürlenmiş Örnek)

Çizelge 4.10.'da verilen flotasyon sonuçlarına göre flotasyon veriminin en yüksek olduğu en uygun canlandırıcı $CuSO_4$ (5mg/mL) miktarının 4 mL olduğu tespit edilmiştir. 4 mL canlandırıcı eşliğinde yapılan flotasyon çalışması sonrasında flotasyon verimi % 81'e ve elde edilen konsantrenin bakır oranı ise % 3.4'e düşmüştür.

Ancak sülfürleme oranının arttırılması verimin artmasını sağlamamıştır. Bütün bu çalışmalar sonucunda yapılan zenginleştirmelerde en uygun flotasyon koşulu Çizelge 4.9.'da elde edilmiştir.

% 0.69 oranında bakır içeren demir cevheri ile yapılan flotasyon çalışmalarına burada son verilmiştir.

Deneylere % 2.55 oranında bakır içeren ikinci demir cevheri ile devam edilmiştir. % 0.69 oranında Cu içeren cevhere uygulanan flotasyon çalışmaları aynı şekilde 2.55 oranında bakır içeren cevhere de uygulanmıştır. Ancak flotasyonla zenginleştirme sonucu geriye kalan atığın demir üretiminde kullanılması pek uygun olmayacağı gözönünde tutularak bu cevherin bünyesinde bulunan bakırın kazanılması sonucu geriye kalan atığın demir üretiminde kullanılmasına olanak sağlayacak bir yöntemin uygulanması yoluna gidilmiştir. Bunun için de H_2SO_4 çözeltisi ile özütleme çalışmaları yapılmıştır.

4.2. Özütleme (Liç) ile Zenginleştirme

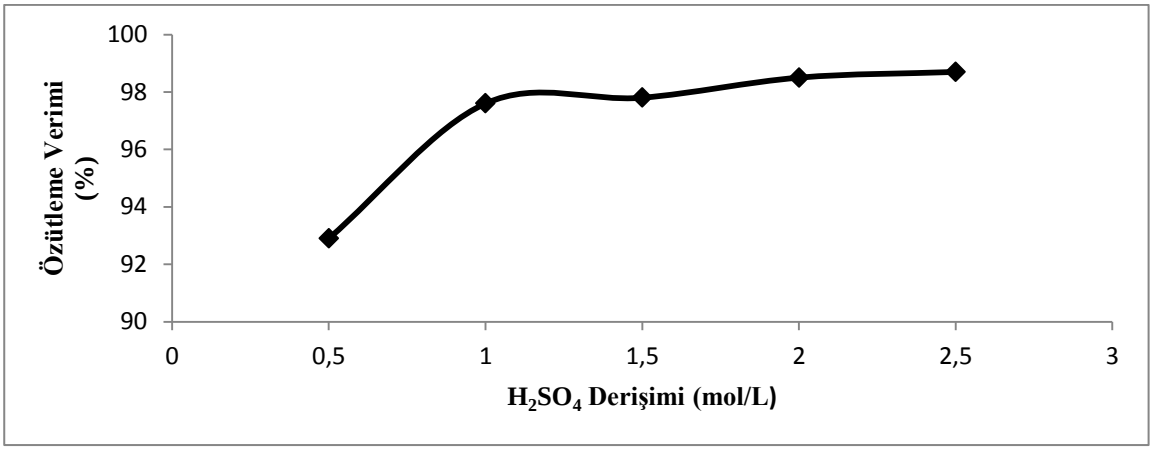
4.2.1. Asit Derişiminin Etkisi

Asit derişimi etkisinin incelenmesinde asit derişimleri; 0.50M, 1.0M, 1.50M, 2.0M, 2.50M olan H_2SO_4 çözeltileri kullanılmış ve K / S oranı 1 olacak şekilde 20 saat süreyle oda sıcaklığında deneyler yapılmıştır.

Çizelge 4.11. Asit derişimine bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değereler

H_2SO_4(mol/L)	**0.5**	**1.0**	**1.5**	**2.0**	**2.5**
Verim(%)	92.9	97.6	97.8	98.5	98.7
Numune Ağırlık Kaybı(%)	7.29	9.20	9.66	11.27	11.38

Çizelge 4.11.'de verilen liç sonuçlarına göre asit derişimi arttıkça bakırın çözeltiye geçme oranı artmaktadır. Ancak asit tüketimi açısından değerlendirme yapıldığında yüksek derişimler uygun olmadığından 1.0M H_2SO_4 çözeltisinin çalışılacak en uygun asit derişimi olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. Bakırın Özütleme Verimi Üzerine Asit Derişiminin Etkisi

4.2.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

0.5M-1.0M-2.0M H_2SO_4 çözeltilerinden katı /sıvı oranının katları olacak şekilde belirli hacimlerde alınarak numuneye etkisi incelenmiştir.

4.2.2.1. 0.50 M H_2SO_4 Çözeltisinde K/S Oranının Belirlenmesi

K/S oranları 1/2 -1/ 4 aralığında olacak şekilde 20 saat süreyle oda sıcaklığında deneyler yapılmıştır.

Çizelge 4.12. 0.50M H_2SO_4 çözeltisi ile K/S oranına bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler

Katı/Sıvı	**1/2**	**1/2.5**	**1/3**	**1/3.5**	**1/4**
Verim(%)	97.2	96.9	96.6	96.8	97.0
N. A. K.(%)	7.45	7.75	7.65	7.35	7.58

Çizelge 4.12.'de verilen özütleme deneyleri sonuçlarına göre 0.50 M H_2SO_4 çözeltisi için K/S oranının bakırın çözeltiye geçme oranını fazla değiştirmediği belirlenmiştir.

4.2.2.2. 1.0M H_2SO_4 Çözeltisinde K/S Oranının Belirlenmesi

K/S oranı 1/1.2 – 1/3 aralığında olacak şekilde 20 saat süreyle deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır.

Çizelge 4.13. 1.0 M H_2SO_4 çözeltisi ile K/S oranına bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler

K/S	1/1.2	1/1.4	1/1.5	1/1.6	1/1.7	1/1.8	1/1.9	½	1/2..5	1/3
Verim(%)	97	97.7	98	96.9	96.9	96.9	96.9	96.6	97.1	97.4
N. A. K. (%)	8,5	8,67	10,0	8,15	7,76	7,87	8,57	10,17	8,75	8,67

Çizelge 4.13.'te verilen özütleme deneyleri sonuçlarına göre 1.0 M H_2SO_4 çözeltisi için bakırın çözeltiye geçme oranının en yüksek olduğu K/S oranının 1/1.5 olduğu tespit edilmiştir.

4.2.3. 2.0 M H_2SO_4 Çözeltisinde K/S Oranının Belirlenmesi

K/S oranı 1/1.5-1/2 arlığında olacak şekilde 20 saat süreyle oda sıcaklığında deneyler yapılmıştır.

Çizelge 4.14. 2.0M H_2SO_4 çözeltisi ile K/S oranına bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler

K/S	1/1.5	1 / 2
Verim(%)	98.4	98.5
N. A. K.(%)	12.30	13.02

Çizelge 4.14.'te verilen özütleme deneyleri sonuçlarına göre 2.0M H_2SO_4 çözeltisi için K/S oranının bakırın çözeltiye geçme oranını etkilemediği tespit edilmiştir.

K/S oranının bakırın çözeltiye geçme oranı üzerine etkisi deneylerinde en uygun koşulların 1.0M H_2SO_4 çözeltisinde K/S oranının 1/1.5 olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı bakırın çözeltiye geçme oranı üzerine tanecik boyutunun ve sürenin etkisi deneyleri bu koşullar altında yapılmıştır.

Yapılan özütleme deneyleri sonucunda atık maddede çok düşük oranlarda bakırın kaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki aşamada tüm bakırın çözelti ortamına alınması için özütleme deneyleri Na_2SO_3 ortamında yapılmıştır.

4.3. Na_2SO_3 Etkisi

Daha önce elde edilen sonuçlara göre çözeltiye geçmeyen Cu miktarı ile stokiyometrik oranda katı Na_2SO_3 liç işleminden önce numune ile karıştırılarak deney yapılmıştır.

4.3.1. 1.0 M H_2SO_4 Çözeltisi ile Yapılan Deney

Çizelge 4.15. Na_2SO_3 ortamında 1.0 M H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler

K /S	**1/1.2**	**1/1.4**
Verim(%)	97.4	97.4
N. A. K.(%)	8.40	9.12

Çizelge 4.15.'te verilen özütleme deneyleri sonuçlarına göre Na_2SO_3 ortamında bakırın çözeltiye geçme oranının, Çizelge 4.13'te verilen değerlerle kıyaslandığında K/S oranının 1/1.2 olduğu koşulda çak az arttığı fakat K/S oranının 1/1.4 olduğu koşulda çok az azaldığı tespit edilmiştir. Bu deneylerde belirgin sonuçlar elde edilemediğinden bir sonraki aşamada aynı amaçla çözelti ortamından $SO_2(g)$ geçirilmiştir.

4.4. $SO_{2(g)}$'nın Etkisi

Çözelti ortamından $SO_2(g)$ geçirilerek aynı koşullarda deney yapılmış ve bulunan değerler Çizelge 4.16.'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. 0.50 M ve 1.0 M H_2SO_4 çözeltilerinden geçirilen $SO_{2(g)}$'nın bakırın özütleme verimi üzerine etkisi

K /S	**1/2 (0.50 M H_2SO_4)**	**1/1.5 (1.0 M H_2SO_4)**
Verim(%)	96.8	98
N. A. K.(%)	7.33	11.20

Çizelge 4.16.'da verilen özütleme deneyleri sonuçlarına göre çözelti ortamından geçirilen $SO_2(g)$'nın bakırın çözelti ortamına geçme oranını değiştirmediği tespit edilmiştir.

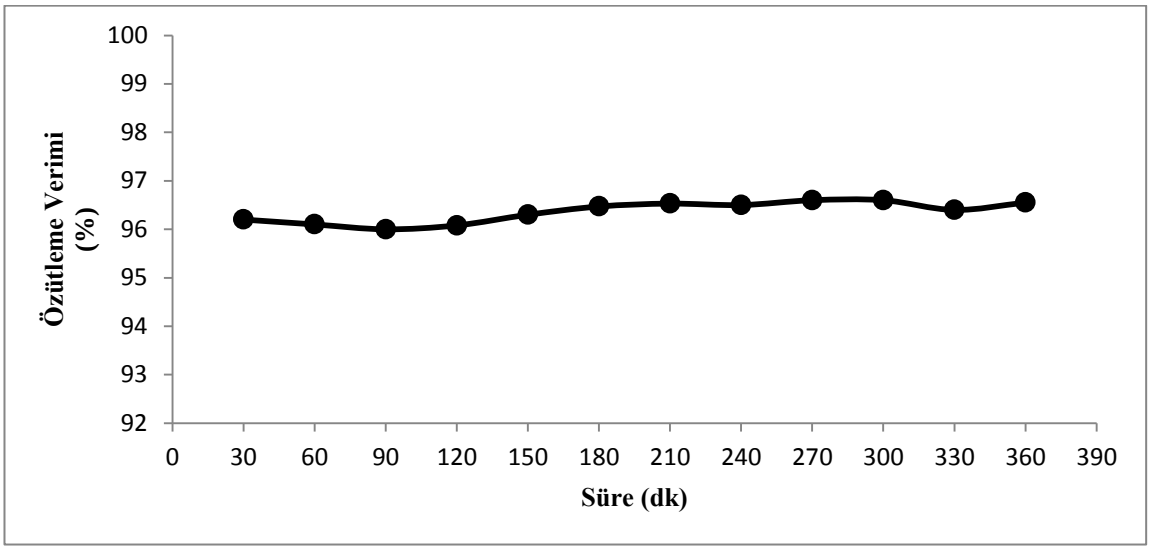
4.5. Sürenin Etkisi

1.0 M H_2SO_4 çözeltisi ile süreye bağlı olarak yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen değerler Çizelge 4.17.'de verilmiştir. Bunun için 5.00 g örnek 1.0 M 7.5 mL H_2SO_4 ile işleme sokularak çalışmalar yapılmıştır.

Çizelge 4.17. 1.0 M H_2SO_4 ile süreye bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler

K/S	**1/1.5 (1.0M H_2SO_4)**											
Süre(dk)	**30**	**60**	**90**	**120**	**150**	**180**	**210**	**240**	**270**	**300**	**330**	**360**
Verim(%)	96,2	96,1	96,0	96,08	96,3	96,47	96,53	96,5	96,6	96,6	96,4	96,55
N. A. K.(%)	8,08	6,85	7,5	7,29	7,29	7,28	7,12	7,07	7,11	7,32	6,89	7,53

Çizelge 4.17.'de verilen özütleme deneyleri sonuçlarına göre bakırın çözeltiye geçme oranı üzerine sürenin etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. Bakırın Özütleme Verimi Üzerine Sürenin Etkisi

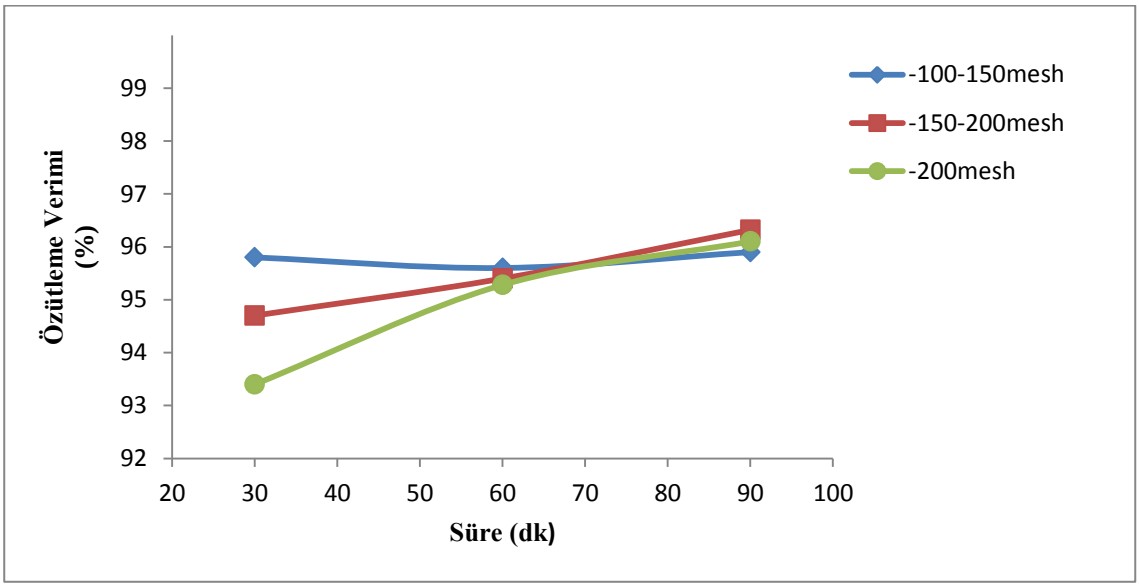
4.6. Tanecik Boyutunun Etkisi

-100-150 mesh, -150-200 mesh ve -200 mesh tanecik boyutlarındaki 5.00 g numuneler 7.5 mL 1.0 M H_2SO_4 ile süreye bağlı olarak ekstrakte edilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 4.18.'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Tanecik boyutuna bağlı olarak yapılan özütleme işlemi sonucu elde edilen değerler

Tanecik Boyutu	**-100-150 (mesh)**			**-150-200 (mesh)**			**-200 (mesh)**		
Süre(dk)	**30**	**60**	**90**	**30**	**60**	**90**	**30**	**60**	**90**
Verim(%)	95,8	95,6	95,9	94,7	95,4	96,32	93,4	95,28	96,1
N. A. K. (%)	7,19	7,13	7,18	6,30	6,12	6,30	6,59	6,84	7,22

Çizelge 4.18.'de verilen özütleme deneyleri sonuçlarına göre tanecik boyutu azaldıkça ilk 30 dk içinde bakırın çözeltiye geçme oranında düşüş olmuş ancak -150-200 mesh ve -200 mesh boyutlarındaki örneklerde 60 ve 90 dk sürelerle yapılan özütleme deneylerinde artış olmuştur.



Şekil 4.10. Bakırın Özütleme Verimi Üzerine Tanecik Boyutunu Etkisi

Özütleme çözeltilerinden bakırın saf halde elde edilmesi için Fe tozu ile bakırın çöktürülmesi deneylerine geçilmiştir.

4.7. Fe Tozu ile Özütleme Çözeltisindeki Bakırın Çöktürülmesi

Fe Tozu / Bakır Oranının İncelenmesi

5.00 g cevher örneği, 7.5 mL 1.0 M H_2SO_4 çözeltisi ile karıştırılarak üç ayrı numune hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler çalkalayıcıda bir saat karıştırılmıştır. Çözeltiler süzülerek hacimleri 250 mL ye tamamlanmıştır. Çözeltilerin ilk olarak bakır analizi yapılmıştır. Daha sonra birinci çözeltiye içerisindeki bakır ile aynı oranda, ikinci

çözeltiye 1.5 katı ve üçüncü çözeltiye 2 katı olacak şekilde demir tozu eklenmiştir. Fe tozu eklendikten sonra çökelekler süzülmüş ve önce derişik HCl çözeltisi ile sonra da derişik HNO_3 ile yıkanmıştır. Daha sonra ilk süzüntü, HCl ve HNO_3 çözeltilerinin Cu ve Fe analizleri yapılmıştır.

Özütleme çözeltilerindeki bakırı çöktürmek için eklenen Fe tozunun bakırı saf elde etmek için uygun bir yöntem olmadığı tespit edilmiştir. Çünkü özütleme çözeltilerinde yüksek oranda bakır kalmış ve bakır çökelekleri derişik HCl çözeltisi ile yıkansa bile HNO_3 ile çözüldükten sonra çok düşük oranda demir içerdiği görülmüştür. Fe tozu ile çöktürme deneylerinde bakır saf halde elde edilemediği için elektroliz ile bakırın elde edilmesi işlemine gidilmiştir.

4.2.8. Elektroliz ile Bakırın Geri Kazanımı Çalışmaları

4.2.8.1. Birinci Elektroliz

Özütleme sonrasında elde edilen bakırca zengin çözeltiye 50-60ºC sıcaklık ve 2.85-2.90V'luk potansiyelde platin elektrotlarla elektroliz işlemi yapılmıştır. Bu işleme katotta bakır toplanmayacak süreye kadar devam edilmiştir. Bunun için de elektrotta sürekli gaz çıkışı oluşumuyla elektrolize son verilmiştir. Elektroliz öncesinde ve sonrasında çözeltilerin kimyasal analizi yapılmış ve elde edilen değerler Çizelge 4.19'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. Çözeltilerin ICP-OES ile analizi sonucunda bulunan değerler

Cu için Özütleme Verimi(%)	96,7
Cu için Elektroliz Verimi(%)	98,9
Katotta Toplanan Cu Saflığı(%)	99,98
Kütle Kaybı (%)	6.083

Çizelge 4.20. Çözeltilerin titrasyon sonunda hesaplanan pH değerleri

	Elektroliz Öncesi Çözelti pH	Elektroliz sonrası Çözelti pH
1.Elektroliz	0.27	0.16

Çizelge 4.19.'da verilen sonuçlara göre bakır % 99.98 saflıkta elde edilmiştir.

Elektroliz ile bakırı uzaklaştırılan çözelti çok düşük oranda bakır içermektedir. Bir sonraki aşamada bu çözeltiden bakırın uzaklaştırılması için Fe tozu ile çöktürme deneyleri yapılmıştır.

Elektroliz sonrasında çözeltide kalan bakır, demir tozu ile çöktürülmüştür. Demir tozu ile çöktürme işlemi 10 - 30 - 60 dk sürelerle 50 mL çözeltilerde yapılmıştır. Çökelekler vakum altında süzülmüş ve iyice yıkandıktan sonra kurutulup sabit tartıma getirilmiştir. Süzüntünün hacmi yıkama suları ile birleştirilerek 100 mL'ye tamamlanmıştır. Çökelekler kurutulup sabit tartıma getirildikten sonra Merck marka % 37 HCl ile yıkanarak süzüntü hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Kalan çökelekler Merck marka % 65 HNO_3 ile çözüldükten sonra çözeltinin son hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır.

4.2.8.2. Elektroliz Sonrası Çözeltide Kalan Bakırın Fe Tozu ile Çöktürülmesi

Elektroliz işleminden sonra çözeltide kalan bakır Fe tozu ile çöktürülmüştür. Bakırın büyük bir kısmı çöktürülmüş ancak çökelekler derişik HCl çözeltisi ile yıkansa bile eser miktarda demir içermektedir. Bakırı saf elde etmek için elektroliz yönteminin daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

4.2.8.3. Tuz Etkisi

Birinci Elektroliz

Birinci elektroliz işleminde uygulanan koşullarda ikinci kez elektroliz işlemi sürdürülmüş bir taraftan I. elektroliz sonucu elde edilen değerlerle karşılaştırma yapılması diğer taraftan elektroliz sonucu elde edilen çözeltinin ikinci ve üçüncü kez özütleme işleminde kullanılması ile çözeltinin çözücü etkisini incelemek amacıyla yapılmıştır. Bu deneylerle asit sarfiyatının mümkün olduğunca minimum seviyeye düşürülmesi amaçlanmıştır. İlk özütleme çözeltisinin elektrolizi sonunda elde edilen değerler Çizelge 4.21'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.21. Çözeltilerin FAAS ile analizi sonucunda bulunan değerler

Cu için Özütleme Verimi(%)	96.4
Cu için Elektroliz Verimi(%)	99.1
Katotta Toplanan Cu Saflığı(%)	99.98
Kütle Kaybı (%)	6.834

Çizelge 4.22. Çözeltilerin titrasyon sonunda hesaplanan pH değerleri

	Elektroliz Öncesi Çözelti pH	Elektroliz sonrası Çözelti pH
1.Elektroliz	0.29	0.17

Elektroliz öncesi ve sonrasındaki çözeltilerin titrasyonu ile pH'ları hesaplanmıştır.

Elektroliz İşlemi Sonucu Bakırı Uzaklaştırılan Çözeltinin İkinci Özütleme İşlemi için Kullanılması

100g örnek tarafından tüketilen asit miktarı tespit edilmiş ve tüketilen miktar kadar asit eklenerek çözeltinin H_2SO_4 derişimi 1.0 M yapılmıştır. Bu çözelti aynı koşullar altında ikinci kez özütleme işleminde kullanılmıştır. Özütleme çözeltisinin elektrolizi sonucu elde edilen değerler Çizelge4.23 ve Çizelge.4.24'ta verilmiştir.

Çizelge 4.23. Çözeltilerin FAAS ile analizi sonucunda bulunan değerler

Cu için Özütleme Verimi(%)	97.2
Cu için Elektroliz Verimi(%)	99.4
Katotta Toplanan Cu Saflığı(%)	99.97
Kütle Kaybı (%)	5.922

Çizelge 4.24. Çözeltilerin titrasyon sonunda elde edilen pH değerleri

	Elektroliz Öncesi Çözelti pH	Elektroliz sonrası Çözelti pH
2.Elektroliz	0.39	0.24

Çizelge 4.23.'te verilen sonuçlara göre ikinci kez kullanılan özütleme çözeltisinin bakırı çözmede daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ancak katotta toplanan bakırın saflığı % 99.4 oranına düşmüştür.

İkinci elektroliz yapıldıktan sonra çözeltinin pH'sı titrasyon sonucunda hesaplanmıştır.

Elektroliz İşlemi Sonucu Bakırı Uzaklaştırılan Çözeltinin Üçüncü Özütleme İşlemi için Kullanılması

100g örnek tarafından tüketilen asit miktarı tespit edilmiş ve tüketilen miktar kadar asit eklenerek çözeltinin H_2SO_4 derişimi 1.0 M yapılmıştır. Bu çözelti aynı koşullar altında üçüncü kez özütleme işleminde kullanılmıştır. Böylece çözeltinin üçüncü kez özütleme işlemi için çözücü etkisi incelenmiştir. Özütleme çözeltisinin elektroliz sonucu elde edilen değerler Çizelge 4.25. ve Çizelge 4.26.'da verilmiştir.

Çizelge 4.25 Çözeltilerin FAAS ile analizi sonucunda bulunan değerler

Cu için Özütleme Verimi(%)	94.7
Cu için Elektroliz Verimi(%)	99.96
Katotta Toplanan Cu Saflığı(%)	99.2
Kütle Kaybı (%)	5.23

Çizelge 4.25.'te görüldüğü gibi çözeltinin üçüncü kez özütleme işleminde kullanılması çözücü etkisini azaltmıştır. Bu çözeltinin elektroliz veriminin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ancak katotta toplanan bakırın saflığı % 99.2 oranına düşmüştür.

Çizelge 4.26. Çözeltilerin titrasyon sonunda hesaplanan pH değerleri

	Elektroliz Öncesi Çözelti pH	Elektroliz sonrası Çözelti pH
3.Elektroliz	0.26	0.19

Çizelge 4.26.'da çözeltilerin titrasyon sonunda hesaplanan pH'ları görülmektedir. Çözeltinin çözücü etkisi azaldığı için özütleme deneyine son verilmiştir.

Çözeltiye geçen metal tuzlarının elde edilmesi yoluna gidilmiştir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu araştırmada bakır içeren demir cevheri üzerinde yapılan flotasyon ve özütleme işlemleri sonucunda aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır:

Önce bakır içeren demir cevherlerinden bakırın flotasyon işlemiyle kazanımından tespit edilmiş önemli bulguları açıklamaya çalışalım.

Bakır içeren demir cevheri normal koşullarda flotasyonu yapılamayan ve içeriğinde % 0.69 ve % 2.55 oranında Cu bulunan iki farklı cevherlerdir. Bu cevherlerin yapısında bulunan bakırın kazanılması için ekonomik bir zenginleştirme yönteminin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla flotasyonla zenginleştirme işleminin yapılması yoluna gidilmiştir.

Sülfürleme yöntemi ile cevher yapısındaki yüzdürülmesi istenen taneciklerin kimyasal yolla serbestleşme derecelerinin yükseltilmesi sağlanmaktadır.

Cevherler yüzdürülebilen bir yüzey özelliğine sahip olmadığından önce flotasyona uygun bir yüzey oluşturulması için sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürleme işlemleri bir otoklav içerisinde H_2S ile yapılmıştır. Bunun için % 0.69 Cu içeren 100 mesh boyutundaki 500 g cevher örneğinin 7.0125 g H_2S ile sülfürlenmesi sonucu elde edilen numunelerin pH 9-11'de flotasyonu yapıldığında % 90'a yakın bir flotasyon verimi elde edilmiştir. Bu şekilde bir işlemle % 4.53 oranında Cu içeren bir konsantre elde edilmiştir.

% 2.55 oranında Cu içeren cevherin flotasyonla zenginleştirilmesi sonucu iyi verim elde edilememiş ve geriye kalan atığın demir üretiminde kullanılması pek uygun olmayacağı gözönünde tutularak bu cevherin bünyesinde bulunan bakırın kazanılması sonucu geriye kalan atığın demir üretiminde kullanılmasına olanak sağlayacak hidrometalurjik bir yöntemin uygulanması yoluna gidilmiştir. Bunun için de H_2SO_4 çözeltisi ile özütleme çalışmaları yapılmıştır.

Özütleme işleminde ilk olarak farklı asit derişimlerinin cevher üzerine etkisi incelenmiş ve 0.5M-2.5M H_2SO_4 aralığında yapılan deneylere göre asit derişimi arttıkça bakırın çözeltiye geçme oranı artmıştır. Ancak 1.0M ile yapılan özütlemede bakırın çözeltiye yüksek oranda geçmesi nedeniyle üretim açısından bu asit derişiminin uygun olacağı düşünülmüştür.

K/S oranının cevher üzerine etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek bakır kazanımı 1/1.5 (g/mL) oranında elde edilmiştir. Tanecik boyutunun etkisinin incelendiği deneylerde 100 mesh boyutlarındaki numune ile yapılan özütleme deneyleri ile kıyaslandığında tanecik boyutu azaldıkça 30 dk'lık özütleme süresinde bakırın çözeltiye geçme oranında düşüş olmuştur. -200-150 mesh ve -200 mesh boyutlarındaki örneklerde 60 ve 90 dk sürelerle yapılan özütleme deneylerinde artış olmuştur. -150-100 mesh boyutundaki numune ile yapılan özütleme deneylerine sürenin etkisi olmamıştır.

Elektroliz işleminin ilk aşamasında özütleme çözeltisinden yüksek saflıkta bakır elde edilmiştir. Elektroliz ile bakırı uzaklaştırılan çözelti de çok az miktarda bakır kalmıştır. Bu çözeltiden bakırın ayrılması için Fe tozu ile çöktürme yoluna gidilmiştir. Ancak çöktürülen bakırın düşük miktarda Fe içerdiği tespit edilmiştir. İkinci aşamada ise cevherin özütlenmesiyle bakırca zengin çözelti elde edilmiş ve bu çözelti ilk elektroliz ile aynı koşullarda elektrolize tabi tutulmuştur. Bu çözelti, elektroliz ile bakırı uzaklaştırıldıktan sonra ikinci bir özütleme işleminde kullanılmış ve bu şekilde çözeltinin çözücü etkisi incelenmiştir. Çözeltinin ikinci özütlemede bakırı çözme etkisinin arttığı tespit edilmiştir. Bu çözelti üçüncü bir özütleme işleminde kullanılarak çözücü etkisi tekrardan incelenmiştir. Yapılan analizler çözeltinin üçüncü kez özütlemede kullanılmasının çözücü etkisinin azaldığını göstermiştir. Daha sonraki aşamada cevherden bu çözeltiye geçen metallerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir.

6. KAYNAKLAR

Acero, P., Cama, J., Ayora, C., Asta, M. P. 2009. Chalcopyrite dissolution rate law from pH 1 to 3. Geologica Acta, 7 (3): 389-397.

Akçıl A. 2002. Technical Note A Preliminary Research on Acid Pressure Leaching of Pyritic Copper Ore in Kure Copper Mine, Turkey. Minerals Engineering, 15: 1193–1197.

Akkaş, C. 2011. Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Aktaş, E. 2008. Malahit Mineralinin Amonyum Nitrat Çözeltileri ile Liç Edilmesi ve Liçing Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Aracena, A., Vivar, Y., Jerez, O., Vásquez, D. 2015. Kinetics of Dissolution of Tenorite in Ammonium Media, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 36: 317–323.

Ata, O. N., Çolak S., Ekinci, Z., Çopur, M. 2001. Determination of the Optimum Conditions for Leaching of Malachite Ore in H_2SO_4 Solutions. Chem. Eng. Technol. 24 (4): 409-413.

Aydın, F. (2002). Oksitli Bakır Cevheri ve Piritin Değerlendirme Yollarının Araştırılması. Doktora Tezi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Diyarbakır, 112.

Aydoğan, S. 2000. Hafik Madentepe Bakır Cüruflarının Sülfürik Asit, Asidik Ferrik Sülfat ve Amonyak Liçi Koşullarının Belirlenmesi. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Berry, L. G. On Pseudomalachite And Cornetite. 365-385.

Bingöl, D., Canbazoğlu, M. 2004. Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid. Hydrometallurgy, 72: 159–165.

Bulut, G. 2006. Recovery of Copper and Cobalt from Ancient Slag. Waste Management &Research, 24: 118–124.

Canbazoğlu, M., 2001, Çözelti Madenciliği ders notları, Cumhuriyet Üniversitesi Müh. Fak., Maden Mühendisliği Bölümü, 18-24, Sivas.

Canbazoğlu, M., Bingöl, D., Güler, H. 2005. Ammonia / ammonium carbonate leaching of malachite ores. The Journal of ORE DRESSING, 7(14): 1-17.

Cao Z. F., Zhong H., Liu G. Y., Zhao S. J.2009. Techniques of Copper Recovery from Mexican Copper Oxide Ore. Mining Scienceand Technology, 19: 0045–0048.

Carranza, F.,Iglesias, N.,Mazuelos,A.,Palencia,I.,Romero, R. 2014. Treatment of Copper Concentrates Containing Chalcopyrite and Non-Ferroussulphides by The BRISA Process. Hydrometallurgy, 71: 413–420.

Copper: Tecnology and Competitiveness: http://www.princeton.edu/~ota/disk2/1988/8808/880807.PDF, Erişim Tarihi: 27.04.2015.

Córdoba , E.M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., Ballester, A. 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General Aspects. Hydrometallurgy 93: 81–87.

Çalban T.,Çolak, S., Yeşilyurt, M.2006. Optimization of Leaching of Copper from Oxidized Copper Ore in NH_3-$(NH_4)_2SO_4$ Medium. Chemical Engineering Communications, 192: 1515–1524.

Çolak, S., Çalban, T., Yeşilyurt, M., Ekinci, Z. 2003. Recovery of Copper Powders from Leach Solutions Containing Copper by Means of Ammonia, Sulphur Dioxide and Acetonitrile. Powder Technology, 134: 65– 71

Deng, J. S., Wen, S., Deng, J. Y., Wu, D. 2015. Extracting Copper From Copper Oxide Ore by a Zwitterionic Reagent and Dissolution Kinetics. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 22(3): 241-248.

Dong, H. S., Yang, J. 2014. The Leaching of Copper Oxide Ore in Ammonium Chloride Solution. Applied Mechanics and Materials, 675-677: 1459-1462.

Eker, A. A. 28.11.2008 Bakır ve Bakır Alaşımları Ders Notları: http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/malzeme2/Bakir_ve_Bakir_Alasimleri.pdf. Erişim Tarihi: 15.02.2015

Elamari, K., Jdid, E. A., Blazy, P. Bouhafid, A., El Meray M., Akalay, I. 2000. Acid and Oxidizing Leaching of Chalcopyrite Concentrate by Ferric Sulphate and Fluorosilicic-Nitric Media. Separation Science and Technology, 35 (13): 2143-2158.

Ermiş, İ. U. 2011. Stronsiyum Sülfat Konsantresinden Liçing Yöntemiyle Amonyum Sülfat ve Stronsiyum Karbonat Üretimi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Fei Y., Peng X., Qiang L., Chengyan W., Zhong W. 2014. Magnetic Separation Sulphuric Acid Leaching of Cu–Co–Fe Matte Obtained From Copper Converter Slag For Recovering Cu and Co.Hydrometallurgy, 149: 189–194.

Frost, R. L., Xi Y., Woodb B. J. 2012. Thermogravimetric Analysis, PXRD, EDX and XPS Study of Chrysocolla $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$-Structural Implications, Thermochimica Acta 545 (2012) 157– 162.

Garlapallı, R. K., Cho, E. H., Yang, R. Y. K. 2010. Leaching of Chalcopyrite with Sodium Hypochlorite. Metallurgical and Materials Transactions B, 41b: 308-317.

Gülezgin, A. 2010. Malahit Cevherinin Amonyum Asetat Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Habbache, N.,Alane, N., Djerad S., Tifouti, L. 2009. Leaching of Copper Oxide with Different Acid Solutions. Chemical Engineering Journal, 152: 503–508.

Habashi, F. 1986. Hidrometalurji. Mehmet Canbazoğlu, Madencilik XXV: 1

Hacıfazlıoğlu, H., (2006). Jameson flotasyon hücresi ile Zonguldak kömür şlamının zenginleştirilmesi. ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak, s.86.

Hacıfazlıoğlu, H. 2011. Jameson hücresinde bitümlü şlam kömürün flotasyonu için en uygun köpürtücü ve toplayıcı tipinin araştırılması. Dicle Üniv. Müh. Fak. Dergisi, 2(1): 33-43.

Haghighi, H. K., Moradkhani, D., Sedaghat, B., Najafabadi, M. R. Behnamfard, A. 2013. Production of Copper Cathode from Oxidized Copper Ores by Acidic Leaching and Two-Step Precipitation Followed by Electrowinning. Hydrometallurgy, 133: 111–117.

Hamamcı, C., Ziyadanoğulları, B., 1991, Effect of Roasting with Ammonium Sulfate and Sulfuric Acid on the Extraction of Copper and Cobalt from Copper Converter Slag. Seperation Science and Technology, 26 (8): 1147-1154.

Herreros, O.,Viñals, J. 2007. Leaching of Sulfide Copper Ore in a $NaCl–H_2SO_4–O_2$ Media with Acid Pre-Treatment. Hydrometallurgy, 89: 260–268.

ICSG The World Copper Factbook 2014:
http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/1997. Erişim Tarihi: 09.03.2015.

İstanbul Maden ve Metaller İhracaçıları Birlikleri Genel Sekreterliği:
www.immib.org.tr/tr/birliklerimiz-istanbul-maden-ihracacilari-birligi-maden-sektoru-ihracatinin-degerlendirilmesi.html, Erişim Tarihi: 22.05.2015.

Jain, V.V. 2007. Microstructure And Properties of Copper Thin Films on Silicon Substrate. Texas A&M University, Master of Science.

Kalender, L.,Hanelçi, Ş. 2001. Keban (Elazığ) Civarı Eski İmalat Paşalarında Au, Ag, Pb, Zn Cevherleşmelerinin Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri.Türkiye Jeoloji Bülteni (Geological Bulletin of Turkey), 44 (2): 91-104.

Kawatra, S.K.. Flotation Fundamentals:

www.chem.mtu.edu./chem_eng/faculty/kawatra/Flotation_Fundamentals.pdf 24.06.2015.

Kiraz, E. 2014. Recovery Of Copper From Oxide Copper Ore By Flotation And Leaching.

Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Ankara.

Kökeş, H., Morcali. M.H., Acma E. 2014. Dissolution of Copper and İron From Malachite Ore and Precipitation of Copper Sulfate Pentahydrate by Chemical Process. Engineering Science and Technology, an International Journal, 17: 39-44.

Kökeş, H. 2013. Oksitli Bakır Cevherlerinin Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Sülfat Kristalleri Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Lee, J. S., Nagaraj, D. R., Coe, J. E. 1998. Practıcal Aspects of Oxide Copper Recovery with Alkyl Hydroxamates. Mineral Engineering, 11(10): 929-939.

Lee, M. S., Nicol, M. J., Basson, P. 2008. Cathodic processes in the leaching and electrochemistry of covellite in mixed sulfate–chloride media. J Appl Electrochem, 38: 363–369.

Liu, Z. X,, Yin, Z. L., Xiong, S. F., Chen, Y. G., Chen,Q. Y. 2014. Leaching and Kinetic Modeling of Calcareous Bornite in Ammonia Ammonium Sulfate Solution with Sodium Persulfate. Hydrometallurgy, 144–145: 86–90.

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü:
http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php . Erişim Tarihi: 09.01.2015.

Mussina, D. 2013. İkincil Kaynaklardan Bakır Üretimi Ve Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul,28.

Oliveira, D. M., Sobral, L.G.S., Olson, G. J., Olson, S. B. 2014. Acid Leaching of a Copper Ore by Sulphur-Oxidizing Microorganisms. Hydrometallurgy, 147–148: 223–227.

Oraby, E.A.,Eksteen, J.J. 2014. The Selective Leaching of Copper from a Gold–Copper Concentrate in Glycine Solutions. Hydrometallurgy, 150: 14–19.

Önal, G., 1985. Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri kitabı (II. baskı), İTÜ Maden Fakültesi ofset atölyesi, Maçka.

Önol, K. 2010. Kalkopirit Cevher ve Konsantrelerinin Liçi Üzerinde Mikrodalga Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,

Padilla, R., Pivas, C. A., Ruiz, M. C. 2008. Kinetics of Copper Dissolution from Sulfidized Chalcopyrite at high pressure H_2SO_4-O_2. Hydrometallurgy 91: 113–120.

Parhi, P.K., Sethy, T.R., Rout, P.C., Sarang, K. 2015. Selective Dissolution Of Copper From Copper-Chromium Spent Catalyst by Baking–Leaching Process. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21: 604–609.

Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F. G. 2002. Elektrokimya. Uyar, T., Aksoy, S. Genel Kimya 2. 856-858-960, 1160, Ankara

Razavizadeh, H. Afshar, M.R. 2008. Leaching Of Sarcheshmeh Copper Oxide Ore in Sulfuric Acid Solution. Minerals & Metallurgical Processing, 25 (2): 85-90.

Ruiz, M. C., Montes, K. S., Padilla, R. 2015. Galvanic Effect of Pyrite on Chalcopyrite Leaching in Sulfate-Chloride Media. Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 36: 65–70.

Sethu, V.S., Aziz, A. R., Aroua, M.K. 2008. Recovery and reutilisation of copper from metal hydroxide sludges. Clean Techn Environ Policy 10: 131–136.

Seuk, K.M., Lee, J., Ki, J.J., 2012. A Comparative Study of Acid Leaching Behavior of Copper Waste. Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers , 49 (4): 479-486.

Shabani, M. A., Irannajad, M., Azadmehr, A. R. 2012. Investigation on Leaching of Malachite by Citric Acid. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 19 (9): 782.

Sharkey, J. B., Lewin, S. Z. 1971. Conditions Governing The Formation of Atacamite and Paratacamite, The American Mineralogist, 56: 179-192.

Sitil, B.,Keskina, E., Turan, M. D., Altundoğan, H. S. Sülfürik Asit Varlığında Hava Oksijeni Kullanarak Küre Kalkopirit Konsantresinden Bakırın Ekstraksiyonu

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. Analitik Kimya Temelleri. Editörler: Kılıç, E., Köseoğlu, F. Ankara, 496 sayfa-441.

Sokić, M. D., Marković, B., Živković, D. 2009. Kinetics of Chalcopyrite Leaching by Sodium Nitrate in Sulphuric Acid. Hydrometallurgy, 95: 273–279.

Topkaya, Y. A., Çokgör, O. 1990. Bakır ve Kobalt'ın Sülfatlı Lic Çözeltisinden Solvent Ekstraksiyonu Yöntemi ile Kazanılması. Doğa-Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 14: 442-463.

Tunç, T., Yıldız, K.2014. Structural Alterations in Mechanically Activated Malachite. Acta Physica Polonica A,125 (2) :177-179

Teğin, İ. 2002. Konverter Curufun Flotasyonuyla Bakır ve Kobaltın Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 69.

TMMOB Bakır Raporu 2003: http://www.metalurji.org.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=61:bakir-raporu&catid=41:sabit-yazilar Erişim Tarihi: 30.04.2015

USGS Mineral Commodity and Summaries: http://www.usgs.gov/newsroom/article.asp?ID=4169#.VazVgqTtmkp, Erişim Tarihi: 31.03.2015

Wikipedia: hu.wikipedia.org/wiki/Tenorit, Erişim Tarihi: 28.04.2015

Yazan, H. A., Akar, A U., Özmerih, L. Bakır Zenginleştirme Teknolojisinin Tarihsel Gelişimi: http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/048ff4e8cb07aa6ek.pdf. Erişim Tarihi: 30.05.2015

You-Cai, L., Wei, Y., Jian-Gang, F., Li-Feng, L., Dong, Q. 2013. Leaching Kinetics of Copper Flotation Tailings in Aqueous Ammonia/Ammonium Carbonate Solution. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 91: 770-775.

Yüksel, U. 2011. Kastamonu-Küre'den Temin Edilen Bakır Cüruflarının Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 150.

Ziyadanoğulları, B. 2000. Recovery of Copper and Cobalt from Concentrate and Converter Slag Separation Science and Technology, 35 (12), 1963–1971.

Ziyadanoğulları, R., 1992, A New Method for Recovering Copper and Cobalt from Copper Converter Slag, 389-398.

Ziyadanoğulları, R., Aydın, F. (2005). A New Application for Flotation of Oxidized Copper Ore. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 4(2), 67-73.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Doğum Tarihi: 18.04.1985

Doğum Yeri: Adana/Ceyhan

E-posta: figen.erek@dicle.edu.tr

Eğitim

Lise: Adana Erkek Lisesi (YDA 1999-2003)

Lisans: Çukurova Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2004-2008)

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2012-2015)

İş Deneyimi

2011 yılında Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Arş. Gör. olarak atandı ve hala aynı bölümde görevine devam etmektedir.