T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN BAKIRIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Gurbet CANPOLAT

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Aralık - 2016

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Gurbet CANPOLAT tarafından yapılan **"Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakırın Değerlendirilmesi"** konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan: Prof. Dr. Orhan ACAR

Üye: Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI

Üye: Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU

Üye: Prof. Dr. Ömer YAVUZ

Üye: Doç. Dr. Abdulkadir LEVENT

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 29 /12 / 2016

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

/ /2017

Doç. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Doktora 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.

Doktora çalışmalarım süresince bana laboratuvar ve çalışma olanağı sunan, manevi desteğini esirgemeyen Değerli Hocam Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI' na şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ömer Yavuz, Prof. Dr. Fırat Aydın, Yrd. Doç. Dr. İbrahim Dolak, Yrd. Doç. Dr. Uyan Yüksel, Murat Azizoğlu ve Arş. Gör. Figen Erek'e sonsuz teşekkürlerimi sunarken bu dayanışmadan dolayı mutluluğumu belirtmek isterim.

Ayrıca bu çalışmada FEN-15-017 no'lu proje ile maddi destek sağlayan DUBAP'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve her türlü desteklerini esirgemeyen aileme ve eşim Ömer Canpolat'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR I

İÇİNDEKİLER II

ÖZET VIII

ABSTRACT IX

ÇİZELGE LİSTESİ XI

ŞEKİL LİSTESİ XIII

KISALTMA VE SİMGELER XV

1. GİRİŞ 1

1.1. Tarihte Bakır 2

1.2. Bakırın Fiziksel Özellikleri 3

1.2.1. Elektrik ve Isı İletimi 4

1.2.2. Dayanıklılık 4

1.2.3. Şekillendirilebilirlik 5

1.2.4. Birleştirme 5

1.2.5. Korozyon 5

1.2.6. Gerilme Korozyonu 6

1.2.7. Renk 6

1.3. Bakırın Antimikrobiyal Özelliği 7

1.4. Bakır Alaşımları 7

1.4.1. Pirinç 7

1.4.2. Kalay Pirinçleri 8

1.4.3. Silisyum Bronzlar (Tunç) 8

1.4.4. Nikel Gümüşü 9

1.4.5. Fosfor Tuncu 9

1.4.6. Alüminyum Bronzlar 9

1.4.7. Özel Bakır Alaşımları 10

1.5. Bakır Cevher ve Mineralleri 10

1.5.1. Oksitli Bakır Mineralleri..... 11
1.5.1.1. Krizokol..... 12
1.5.1.2. Malahit..... 13
1.5.1.3. Azurit..... 14
1.5.1.4. Kuprit..... 15
1.5.1.5. Tenorit..... 16
1.5.2. Sülfürlü Bakır Mineralleri..... 16
1.5.2.1. Kalkopirit..... 17
1.5.2.2. Kovellit..... 18
1.6. Bakır Rezervleri..... 18
1.6.1. Dünya Bakır Rezervleri..... 18
1.6.2. Türkiye Bakır Rezervleri..... 19
1.7. Bakırın Geri Dönüşümü..... 21
1.8. Bakır Üretim Yöntemleri..... 21
1.8.1. Pirometalurjik Yöntemler..... 22
1.8.2. Hidrometalurjik Yöntemler..... 22
1.8.2.1. Liç İşlemi..... 24
1.8.2.2. Oksitli Bakır Cevherinin Liçi..... 25
1.8.2.3. Çözücü Ekstraksiyonu ile Liç Çözeltisinin Saflaştırılması..... 27
1.8.2.4. Liç Çözeltisinden Metalin Kazanılması 27
1.8.2.5. Elektroliz..... 28
1.9. Flotasyon..... 29
1.9.1. Flotasyon Çeşitleri..... 31
1.9.1.1. Mekanik Hücre Flotasyon..... 31
1.9.1.2. Kolon Flotasyon..... 31
1.9.1.3. Jet Flotasyon..... 32
1.9.1.4. Pnömatik Flotasyon..... 32
1.9.1.5. Santrifüj Flotasyon..... 33
1.9.1.6. Yüksek Sıcaklık Flotasyon..... 33

1.9.1.7. Taşıyıcı Flotasyon..... 33
1.9.1.8. Çözünmüş Hava Flotasyonu..... 33
1.9.1.9. Elektro Flotasyon..... 33
1.9.2. Flotasyon Reaktifleri..... 34
1.9.2.1. Toplayıcılar.(Kollektör)..... 34
1.9.2.2. Köpürtücüler..... 36
1.9.2.3. Değiştirici Reaktifler..... 37
1.9.3. Doğal Olarak Yüzebilen Minerallerin Flotasyonu..... 38
1.9.4. Oksitli Bakır Minerallerin Flotasyonu..... 38
1.9.5. Sülfürlü Bakır Minerallerin Flotasyonu..... 40
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... 43
3. MATERYAL ve METOT..... 63
3.1. Materyal..... 63
3.1.1. Cevherin Kimyasal Analizi ve Reaksiyona Hazırlanması..... 63
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar..... 66
3.1.3. Kimyasal Çözeltilerin Hazırlanması..... 66
- Cu Standartları..... 66
- Fe Standartları 66
- % 1'lik MIBK Çözeltisinin Hazırlanması 66
- % 1'lik AEROPHINE 3418A Çözeltisinin Hazırlanması 66
- $CuSO_4$ (5 mg/mL) Çözeltisinin Hazırlanması 66
- $BaCI_2$ (0,05 M) Çözeltisinin Hazırlanması 66
- H_2SO_4 (1,0 M, 1,5 M, 2,0 M, 2,5 M) Çözeltilerinin Hazırlanması 67
- Pirit Hazırlanması 67
3.1.4. Sülfürleme İşleminde Kullanılan Piritte Bulunan Kükürtün Tayini 67
3.1.5. Sülfürleme İşlemi..... 68
3.1.6. Kullanılan Cihazlar..... 69
3.1.7. Deneysel Hesaplama Formülleri..... 69
- Flotasyon Veriminin Hesaplanması..... 69

- Özütleme Veriminin Hesaplanması..... 69
- Elektroliz Veriminin Hesaplanması..... 69
- Katotta Toplanan Bakırın Saflığının Hesaplanması..... 69
3.2. Metot..... 70
3.2.1. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Direkt Flotasyonu..... 70
3.2.2. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Sülfürlemeden Sonra Flotasyonu..... 70
3.2.2.1. H_2S Miktarının Flotasyona Olan Etkisinin Tespiti..... 70
3.2.2.2. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Miktarının Etkisi..... 71
3.2.2.3. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Kollektör Miktarının Etkisi..... 71
3.2.2.4. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi..... 71
3.2.3. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Liç Çalışmaları..... 72
3.2.3.1 Asit Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 72
3.2.3.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 72
3.2.3.3. Sıcaklığın Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 72
3.2.3.4. Doymuş $Ca(OH)_2$ Çözeltisi ile Etkileştirilen Cevherin Liçi..... 73
3.2.4. %1,63 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Flotasyon Çalışmaları..... 73
3.2.4.1. Na_2S ile Sülfürleme..... 73
3.2.4.2. Optimum H_2S Çıkaran Sülfürik Asit Derişiminin Belirlenmesi..... 74
3.2.4.3. Optimum H_2S Miktarının Tespiti..... 74
3.2.4.4. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi..... 74
3.2.4.5. $Ca(OH)_2$'in Sülfürlemeye Olan Etkisi..... 75
3.2.4.6. Çözelti Ortamında Sülfürlemenin Flotasyon Verimine Etkisi..... 75
3.2.5. %1,63 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Liç Çalışmaları..... 75
3.2.5.1. Asit Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 75
3.2.5.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 75
3.2.5.3 Reaksiyon Sıcaklığının Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 76
3.2.5.4. Katı /Sıvı Oranının Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 76
3.2.5.5. Tanecik Boyutunun Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 76
3.2.5.6. Yükseltgen Olarak HNO_3 Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 77

- HNO_3'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 77
3.2.5.7. Yükseltgen Olarak H_2O_2 Miktarının Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 77
- H_2O_2 + O_2 Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 78
- H_2O_2'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 78
- Basınçlı Ortamda H_2O_2 + O_2 Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 78
- $Ca(OH_2)$'in H_2O_2 Ortamında Sülfürik Asit Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 79
3.2.5.8. NaOH'in Sülfürik Asit Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 79
- NaOH'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Sülfürik Asit ile Liç İşlemi..... 80
- NaOH ile Ön İşlemden Sonra Sürenin Sülfürik Asit Liçi Üzerine Etkisi..... 80
3.2.6. Elektroliz İle Bakırın Geri Kazanımı..... 80
4. ARAŞTIRMA BULGULARI..…….....…… 83
4.1. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Flotasyon Çalışmaları..... 83
4.1.1. H_2S Miktarının Flotasyona Olan Etkisinin Tespiti..... 84
4.1.2. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Miktarının Etkisi..... 85
4.1.3. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Kollektör Miktarının Etkisi..... 86
4.1.4. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi..... 87
4.2. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Liç Çalışmaları..... 88
4.2.1. Asit Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 88
4.2.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 89
4.2.3. Sıcaklığın Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 90
4.2.4. $Ca(OH)_2$ Çözeltisi ile Etkileştirilen Cevherin Liçi..... 91
4.3. %1,63 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Flotasyon Çalışmaları..... 91
4.3.1. Na_2S ile Sülfürleme..... 91
4.3.2. Optimum H_2S Çıkaran Sülfürik Asit Derişiminin Belirlenmesi..... 92
4.3.3. Optimum H_2S Miktarının Tespiti..... 94
4.3.4. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi..... 95
4.3.5. $Ca(OH)_2$'in Sülfürlemeye Olan Etkisi..... 96
4.3.6. Çözelti Ortamında Sülfürlemenin Flotasyon Verimine Etkisi..... 96
4.4. %1,63 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Liç Çalışmaları..... 98

4.4.1. Asit Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 98
4.4.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 99
4.4.3. Reaksiyon Sıcaklığının Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 99
4.4.4. Katı -Sıvı Oranının Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 100
4.4.5. Tanecik Boyutunun Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 100
4.4.6. Yükseltgen Olarak HNO_3 Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 101
4.4.6.1. HNO_3'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 102
4.4.7. Yükseltgen Olarak H_2O_2 Miktarının Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 102
4.4.7.1. H_2O_2 + O_2 Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 103
4.4.7.2. H_2O_2'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 104
4.4.7.3. Basınçlı Ortamda H_2O_2 + O_2 Liç Verimi Üzerine Etkisi..... 105
4.4.7.4. $Ca(OH)_2$' in H_2O_2 Ortamında Sülfürik Asit Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 105
4.4.8. NaOH' in Sülfürik Asit Liç İşlemi Üzerindeki Etkisi..... 106
4.4.8.1. Sıcaklığın Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 107
4.4.8.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi..... 108
4.5. Elektroliz İle Bakırın Geri Kazanımı..... 108
5. SONUÇ VE TARTIŞMA……..... 111
6. KAYNAKLAR……..……..... 115
ÖZGEÇMİŞ……... 125

ÖZET

OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN BAKIRIN DEĞERLENDİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Gurbet CANPOLAT

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2016

Bu çalışmada Diyarbakır yöresinden temin edilen %2,17 ± 0,11 ve %1,63 ± 0,05 oranında Cu içeren iki ayrı bakır cevheri üzerinde flotasyon ve liçing deneyler yapılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, her iki cevherde de flotasyon yöntemiyle bakırın zenginleştirilmesi düşünülmüştür. Direkt flotasyon yöntemi ile silisik bakır cevherlerinden bakırın geri kazanımı mümkün olmamıştır. Bu nedenle her iki cevher numunesinin Na_2S veH_2S ile sülfürlenmesi yoluna gidilmiştir. Flotasyon deneylerinde canlandırıcının, toplayıcının, sülfürlemede kullanılan $H_2S(g)$ miktarının ve tanecik boyutunun etkisi incelenmiştir. Flotasyon deneylerinde en iyi sonuç %2,17 oranında Cu içeren 100 mesh boyutundaki 500 g cevher örneğinin 8,54 g $H_2S(g)$, %1,63 oranında Cu içeren 100 mesh boyutundaki 500 g cevher örneğinin 9,45 g $H_2S(g)$ ile sülfürlenmesi sonucunda yapılan flotasyonundan elde edilmiştir.

Bu flotasyonda köpürtücü olarak 0,5 mL (%1) MIBK, toplayıcı olarak 12 mL (%1) Aerophine 3418A ve canlandırıcı olarak 3 mL (5 mg/mL) $CuSO_4$ kullanılmış ve pH 9'da sırasıyla %71,0 ve %74,8 verimle bakır zenginleştirilmiştir.

Ayrıca ikinci cevher için (%1,63 Cu), 1,0 M H_2SO_4 çözelti ortamında cevherin sülfürlenmesiyle elde edilen örneğin flotasyon veriminin %82'ye çıktığı ve konsantredeki bakır oranının da %21 civarında olduğu saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise oksitli bakır cevherlerine sülfürik asitle liç işlemi uygulanmış ve bakırın asit çözeltisine yüksek oranda geçmesini sağlamak için çeşitli parametreler incelenmiştir. Bu parametreler asit konsantrasyonu, liç süresi ve sıcaklığı, tanecik boyutu, katı/sıvı oranı, H_2O_2, NaOH, CaO ve O_2 etkisidir. İlk olarak asit derişiminin etkisi incelenmiştir. 0,5 -2,5 M H_2SO_4 ile yapılan özütleme deneylerinde; gerek çalışmanın ekonomik durumu gerekse elde edilen deney sonuçları dikkate alındığı zaman 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda birinci numune için 1,0 M H_2SO_4 asit ortamında 60 dakikada katı-sıvı oranının 1/1 g/mL, tanecik boyutunun 100 mesh, reaksiyon sıcaklığının da oda sıcaklığı olduğu koşulda bakırın %96'sı çözeltiye alınmıştır. İkinci numunede ise aynı koşullar altında 90 dakika içinde bakırın %86'sı özütlendi.

Bütün bunların dışında ikinci cevherin sülfürik asit çözeltisi ile liç işlemi yapılmadan önce 1,0 M NaOH çözeltisi ile etkileştirilmesi ile bakırın %96'sı çözeltiye alındı.

HNO_3, H_2O_2 ve O_2 gibi yükseltgen kimyasalların ayrı ayrı %1,63 Cu içeren cevherde özütleme verimini artırdığı çıkan deneyler sonucunda elde edilmiştir.

Elektroliz işleminde liç çözeltisinden yüksek saflıkta bakır elde edilmiştir. Elektroliz ile bakırı uzaklaştırılan çözeltiden $Al_2(SO_4)_3$ ve H_2SO_4 geri kazanımı çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Flotasyon, Bakır, Liç, Elektroliz

ABSTRACT

EVALUATION OF COPPER IN OXIDIZED ORES

PhD THESIS

Gurbet CANPOLAT

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2016

In this study, flotation and leaching experiments were carried out on two different copper ore samples containing 2.17% and 1.63% Cu, provided from Diyarbakır 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 silicon-oxide copper ores containing copper by flotation method directly was not achieved. Therefore, both ore samples were sulphiditated by H_2S and Na_2S before flotation. The effects of amount of H_2S, refreshing, collector reagents, particle size of on flotation experiments were investigated. In the flotation experiments, the best result was obtained from flotation of 500 g sulphidized ore, containing 2.17% Cu, sized to -100 mesh with 8,54 g H_2S(g) and for ore containing 1.63% Cu sized to -100 mesh with 9.45 g H_2S(g).

Optimum flotation conditions for the ore were found as follows: collector type, diisobutyldithiophosphinate Aero 3418A; amount of collector, (1%) of collector 12.0 mL/100 g ore; 0.5 mL (1%) of MIBC was used as a foam; 3 mL (5 mg / mL) $CuSO_4$ as a refreshing agent. Under the optimum conditions copper yield were obtained as 71.0% and 74.8% yield respectively.

It was also found that the flotation yield of the sulphiditated second ore (1.63% Cu), which is obtained by sulphidizing the ore in the 1.0 M H_2SO_4 solution environment, is 82% and the remaining copper concentration is about 21% in the ore.

In the second part of the study, sulfuric acid leaching was applied and various parameters were examined to ensure that the copper had passed through the acid solution at different parameters. Parameters such as acid concentration, leaching time, leaching temperature, particle size, solid/liquid ratio, H_2O_2, NaOH, CaO and O_2 effects. First of all, the effect of acid concentration was investigated. H_2SO_4 was used at 0.5 to 2.5 M concentration but it was determined that the 1,0 M H_2SO_4 solution was more suitable when considering the economic situation of working in extraction experiments. In the experimental studies for first ore, in 60 minutes 96% of the copper was dissolved in the conditions that the solid-liquid ratio was 1/1 g/mL, the particle size was 100 mesh and the reaction temperature was the room temperature in the 1,0 M H_2SO_4 acid medium. For second ore in 90 minutes % 86 of copper was dissolved at the same conditions.

In addition to all of this, the interaction of the second ore with 1.0 M NaOH solution before leaching with sulfuric acid solution resulted in a yield of 96% Cu.

. It was obtained that HNO_3, H_2O_2 and O_2 increased leaching yield of 1.63% Cu-containing ore.

In the electrolysis process, high purity copper was obtained from the leaching solution. Recovery of $Al_2 (SO_4)_3$ and H_2SO_4 from the decopperized solution by electrolysis was studied.

Key Words: Flotation, Copper, Leaching, Electrolysis

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.	Bakırın Fiziksel Özellikleri	4
Çizelge 1.2.	Başlıca Bakır Mineralleri	11
Çizelge 1.3.	Krizokol Mineralinin Özellikleri	12
Çizelge 1.4.	Malahit Mineralinin Özellikleri	13
Çizelge 1.5.	Azurit Mineralinin Özellikleri	14
Çizelge 1.6.	Kuprit Mineralinin Özellikleri	15
Çizelge 1.7.	Tenorit Mineralinin Özellikleri	16
Çizelge 1.8.	Kalkopirit Mineralinin Özellikleri	17
Çizelge 1.9.	Kovellit Mineralinin Özellikleri	18
Çizelge 1.10.	Ülkelerin Sahip Olduğu Bakır Rezervleri Miktarı	19
Çizelge 1.11.	Türkiye Ekonomik Bakır Rezervleri	20
Çizelge 3.1.	Cevher Örneklerinin XRF ile Yapılan Analiz Sonuçları	63
Çizelge 3.2.	Cevher Örneklerinin Boyut Analizi Sonuçları	64
Çizelge 4.1.	Orjinal Numunenin Flotasyon Sonuçları	84
Çizelge 4.2.	Sülfürleyici Ajan Olarak H_2S Miktarının Flotasyona Etkisi	84
Çizelge 4.3.	Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Miktarının Etkisi	85
Çizelge 4.4.	Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Kollektör Miktarının Etkisi	86
Çizelge 4.5.	Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi	87
Çizelge 4.6.	Asit Derişiminin Liç Üzerine Etkisi	88
Çizelge 4.7.	Sürenin Liç Üzerine Etkisi	89
Çizelge 4.8.	Sıcaklığın Liç Üzerine Etkisi	90
Çizelge 4.9.	$Ca(OH)_2$'in Sülfürik Asit Liçi Üzerine Etkisi	91
Çizelge 4.10.	Sülfürleyici Ajan Olarak Na_2S'ün Flotasyona Etkisi	92
Çizelge 4.11.	Optimum H_2S Çıkaran Sülfürik Asit Derişiminin Belirlenmesi	93
Çizelge 4.12.	Optimum H_2S Miktarının Tespiti	94
Çizelge 4.13.	Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi	95
Çizelge 4.14.	$Ca(OH)_2$'in Sülfürlemeye Olan Etkisi	96

Çizelge 4.15. Çözelti Ortamında Sülfürlemenin Flotasyon Verimine Etkisi 97

Çizelge 4.16. Asit Derişiminin Liç Verimi Üzerine Etkisi 98

Çizelge 4.17. Sürenin Liç Verimi Üzerine Etkisi 99

Çizelge 4.18. Sıcaklığın Liç Verimi Üzerine Etkisi 100

Çizelge 4.19. Katı-Sıvı Oranının Liç Verimi Üzerine Etkisi 100

Çizelge 4.20. Tanecik Boyutunun Liç Verimi Üzerine Etkisi 101

Çizelge 4.21. HNO_3 Derişiminin Liç Verimi Üzerine Etkisi 101

Çizelge 4.22. HNO_3' in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç Verimi Üzerine Etkisi 102

Çizelge 4.23. H_2O_2 Miktarının Liç Verimi Üzerine Etkisi 102

Çizelge 4.24. $H_2O_2 + O_2$ Liç Verimi Üzerine Etkisi 103

Çizelge 4.25. H_2O_2'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç Verimi Üzerine Etkisi 104

Çizelge 4.26. Basınçlı Ortamda $H_2O_2 + O_2$ Liç Verimi Üzerine Etkisi 105

Çizelge 4.27. $Ca(OH)_2$'in H_2O_2 Ortamında Liç Verimi Üzerine Etkisi 106

Çizelge 4.28. NaOH' in Liç Verimi Üzerine Etkisi 106

Çizelge 4.29. Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi 107

Çizelge 4.30. Sürenin Liç Verimi Üzerine Etkisi 108

Çizelge 4.31. Çözeltilerin ICP-OES ile Analizi Sonucunda Bulunan Değerler 109

Çizelge 4.32. Metallerin Alkol Fazındaki Yüzdeleri 109

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Bir Krizokol Minerali Örneği	12
Şekil 1.2.	Bir Malahit Minerali Örneği	13
Şekil 1.3.	Bir Azurit Minerali Örneği	14
Şekil 1.4.	Bir Kuprit Minerali Örneği	15
Şekil 1.5.	Bir Tenorit Minerali Örneği	16
Şekil 1.6.	Bir Kalkopirit Minerali Örneği	17
Şekil 1.7.	Bir Kovellit Minerali Örneği	18
Şekil 1.8.	Türkiye'deki İşletilebilir ve İşletilmekte Olan Bakır Madenleri	20
Şekil 1.9.	Köpük Flotasyonun Prensibi	30
Şekil 1.10.	Mekanik Hücre Flotasyonu	31
Şekil 1.11.	Klasik Kolon Flotasyonu	32
Şekil 1.12.	Kollektörün Hidrofobiteyi Sağladığı Eylem	35
Şekil 1.13.	Ksantat Molekülünün Genel Yapısı	36
Şekil 1.14.	3418A Molekül Yapısı	36
Şekil 1.15.	MIBK Molekül Yapısı	37
Şekil 1.16.	Köpürtücünün Moleküler Yapısı	37
Şekil 3.1.	Birinci Cevher Örneğinin XRD ile Yapılan Analiz Sonucu	64
Şekil 3.2.	İkinci Cevher Örneğinin XRD ile Yapılan Analiz Sonucu	65
Şekil 3.3.	Sülfürleme İşleminin Yapıldığı Otoklav	68
Şekil 4.1.	FAAS ile Lineer Kalibrasyon Grafiği	83
Şekil 4.2.	H_2S Miktarının Flotasyona Etkisi	85
Şekil 4.3.	Canlandırıcı Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi	86
Şekil 4.4.	Kollektör Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi	87
Şekil 4.5.	Tanecik Boyutunun Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi	88
Şekil 4.6.	Bakırın Liç Verimi Üzerine H_2SO_4 Derişiminin Etkisi	89
Şekil 4.7.	Bakırın Liç Verimi Üzerine Sürenin Etkisi	90
Şekil 4.8.	Bakırın Liç Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	90

Şekil 4.9. Bakırın Liç Verimi Üzerine $Ca(OH)_2$'in Etkisi 91

Şekil 4.10. Na_2S'ün Flotasyon Verimine Etkisi 92

Şekil 4.11. H_2S Üretiminde H_2SO_4'ün Etkisi 92

Şekil 4.12. H_2S Miktarının Flotasyon Verimine Etkisi 94

Şekil 4.13. Tanecik Boyutunun Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi 95

Şekil 4.14. CaO'in Sülfürleme Üzerine Olan Etkisi 96

Şekil 4.15. Bulamaç Halindeki Karışımın Sülfürlenmesi Düzeneği 97

Şekil 4.16. Çözelti Ortamında Sülfürlemenin Flotasyona Etkisi 98

Şekil 4.17. Bakırın Liç Verimi Üzerine H_2SO_4 Derişiminin Etkisi 98

Şekil 4.18. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sürenin Etkisi 99

Şekil 4.19. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi 100

Şekil 4.20. Bakırın Liç Verimi Üzerine Yükseltgen HNO_3 'ün Etkisi 101

Şekil 4.21. HNO_3'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç Verimi Üzerine Etkisi 102

Şekil 4.22. Bakırın Liç Verimi Üzerine Yükseltgen H_2O_2'nin Etkisi 103

Şekil 4.23. Bakırın Liç Verimi Üzerine $H_2O_2 + O_2$'in Etkisi 104

Şekil 4.24. H_2O_2'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç Verimi Üzerine Etkisi 104

Şekil 4.25. Basınçlı Ortamda $H_2O_2 + O_2$ Liç Verimi Üzerine Etkisi 105

Şekil 4.26. $Ca(OH)_2$'in H_2O_2 Ortamında Liç Verimi Üzerine Etkisi 106

Şekil 4.27. Bakırın Liç Verimi Üzerine NaOH'in Etkisi 107

Şekil 4.28. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi 107

Şekil 4.29. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sürenin Etkisi 108

KISALTMA VE SİMGELER

FAAS	**:** AtomikAbsorpsiyon Spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon
K/S	: Katı / Sıvı Oranı
XRD	: X-ışınları Difraktometresi
M	: Molar (mol/L)
MIBK	: Metil İzobütil Karbinol
NaOH	: Sodyum Hidroksit
CaO	: Kalsiyum Oksit
$Ca(OH)_2$	: Kalsiyum Hidroksit
HCI	: Hidroklorik Asit
$KClO_3$	: Potasyum Klorat
HNO_3	: Nitrik Asit
H_2SO_4	: Sülfürik Asit
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
F.V.	: Flotasyon Verimi
V	: Volt
mL	: Mililitre
ppm	: Milyonda bir birim
mg	: Miligram
g	: Gram

1.GİRİŞ

Bakır, insanlık tarihinde çıkarılan ve işlenen ilk minerallerden biridir. Binlerce yıl öncesine dayanan (Neolitik Çağ – yaklaşık 10000 yıl önce) bakır madenciliği günümüze kadar süregelmiş ve önemi hiçbir zaman azalmamış, tam tersine kendine yeni ve vazgeçilemez kullanım alanları bulmuştur. Tarihi dönemlerde kolay bulunabilmesi ve işlenebilmesi nedeniyle silah, çeşitli araç-gereç yapımı, sanat eserleri ve süslemecilikte yaygın olarak kullanılmıştır (Tuğ 2016).

Günümüzde ise yıllık tüketimi 13 milyon tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir. Endüstride bakırın vazgeçilmez olmasının nedeni, çok çeşitli özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, çekilebilme, dövülebilme özelliği ve antikorozid özelliği sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup, endüstride değişik amaçlı kullanılmaktadır. Bundan 10 yıl önce bakıra olan ihtiyaç hiç de bu kadar önemli görülmemekte ve bakırın yerine kullanılabilecek birçok ikame maddesi ileri sürülmekteydi. Alüminyum, plastik, fiber-optik gibi malzemeler bakır yerine kullanılmış, ancak bakıra duyulan ihtiyaç ve talepte hiçbir azalma olmamış, bilakis devamlı artma görülmüştür (D.P.T.2001).

Sonuçta, ekonomik gelişmelere bağlı olarak hayat standardının sürekli yükseldiği günümüz dünyasında bakıra olan talebin devamlı olarak artacağı, bazı kullanım alanlarında ikame malzemesi bulunsa bile bakırın güncelliğini daima muhafaza edeceği gerçeği anlaşılmış bulunmaktadır.

Ancak ülkemizin çeşitli bölgelerinde bulunup henüz değerlendirilmeyen milyonlarca ton oksitli bakır cevherleri bulunmaktadır. Bu nedenle atıl halde bulunan cevherlerin ekonomik bir şekilde kazanılarak değerlendirilmeleri büyük bir önem arz etmektedir.

Bakır üretimi, cevherin türüne bağlı olarak pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerle yapılır. Pirometalurjik yöntemler yüksek sıcaklıklarda oluşan kimyasal reaksiyonlar yardımıyla sülfürlü cevherlere uygulanırken; hidrometalurjik yöntemler ise metal yönünden düşük tenörlü ve konsantre edilmeleri güç oksitli ve karbonatlı cevherlere ve sülfürlü cevherlerin az bir kısmına uygulanır (Haghighi ve ark. 2013).

Ancak yüksek tenörlü bakır sülfürlerinin doğal kaynakları gün geçtikçe tükendiğinden karbonat ve silikat içeren oksitli bakır cevherlerinden bakırın kazanımı önem kazanmaktadır (Deng ve ark. 2015). Zenginleştirmede yararlanılan önemli yöntemlerden biri de flotasyon olup esasen sülfürlü cevherlere uygulanır. Oksitli bakır cevherlerinin flotasyonu kompleks olup, yüzdürme esnasında hava kabarcığına tutunmasını zorlaştıran ince bir hidrasyon film yüzeyine sahip olduğundan flotasyondan önce yüzeyinin sürfürlenmesi gerekiyor.

Oksitli bakır cevherlerinin yüksek oranda çözünmesini sağlamak için genellikle hidrometalurjik işlemler uygulanmaktadır (Kiraz 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).

Bu çalışmamızda, Diyarbakır yöresinden temin edilen oksitli-silisli bakır cevherlerinden bakır kazanılması için cevher, direkt ve indirekt (çözelti ortamında) olarak sülfürlenip flotasyonla zenginleştirilmesi yoluna gidilmiştir. Ancak cevherin yapısından kaynaklanan birtakım zorluklar göz önüne alındığı zaman bu yöntemle zenginleştirmenin ekonomik boyutta yapılamayacağı görülmüştür. Bunun üzerine H_2SO_4 ile liç yoluna gidilmiştir. H_2SO_4 ile liç işleminde, asit konsantrasyonunun, katı-sıvı oranının, sıcaklığın, sürenin, tanecik boyutunun, kirecin, NaOH'in, yükseltgen olarak H_2O_2 ve HNO_3'ün etkileri incelenip sonucunda uygun koşullar sağlanarak yüksek verimle çözelti ortamına alınan bakırın elektroliz ile yüksek saflıkta elde edilmesi amaçlanmıştır.

1.1. Tarihte Bakır

Arkeolojik bulgular gösteriyor ki bakır insanlar tarafından kullanılan ilk metallerden olup, en az 10000 yıl önce Batı Asya'da madeni para veya süsleme gibi objelerde kullanılmaya başlanmıştır. Tarih öncesi Kalkolitik Dönem'de (Chalkos - yunanca da bakır kelimesinden türetilmiştir) insanlar bakırın süs eşyası ve alet yapımında kullanılabileceğini öğrenmişlerdir. M.Ö. 4. ile 3. milenyumlar arasında işçiler bakırı İspanya'nın Huelva bölgesinden çıkarmaktaydılar.

Bakırın kalay ile karıştırılması sonucunda bronz elde edileceğinin keşfedilmesi üzerine M.Ö. 2500 senesinde bronz çağı başlamıştır. İsrail'in Timna Valley bölgesi Firavunlara bakır sağlamıştır. Mısırlılara ait papirüs el yazmalarında bakırın enfeksiyonların tedavisinde ve suyun sterilize edilmesinde kullanıldığını göstermektedir. Fenike, Yunan ve Roma uygarlıklarının bakır ihtiyacının çoğunu Kıbrıs sağlamıştır. Bakır, Latince'deki Cyprium kelimesinden türetilmiştir. Yunanistan'daki Aristo döneminde Yunanlılar pirinç ile (değerli bir bakır alaşımı) tanışmışlardır. Orta Çağlar boyunca bakır ve bronz ile yapılan ürünler Çin, Hindistan ve Japonya'da ortaya çıkmıştır. Ampere, Faraday ve Ohm gibi önemli bilim insanlarının 18. yüzyılın sonunda ve 19. yüzyılın başında elektrik ve manyetizma üzerine yapmış oldukları keşifler ve icatlar endüstriyel devrimin gerçekleşmesinde büyük rol oynamıştır ve endüstriyel devrim ışığında bakır yeni bir çağ yaşamaya başlamıştır.

Bakır 10000 yılı aşkın süredir kullanılmakta olmasına karşın günümüzde bakır hala günlük yaşantıda önemli bir rol üstlenmekle beraber, bakıra yönelik inovatif uygulamalar hala geliştirilmektedir. Bu duruma örnek olarak bakır çipler ve yarı iletken endüstrisi gösterilebilir (ICSG 2014).

1.2. Bakırın Fiziksel Özellikleri

Bakırın atom numarası 29 olup atomik ağırlığı ise 63,54 g/mol dür. Ayrıca bakır yüzey merkezli kübik kristal bir yapıya sahiptir. Bakır bir geçiş elementidir ve yarı soy metal olmasından ötürü, doğal olarak, gümüşe ve altına benzer özellikler göstermektedir. Bakırın mükemmel bir şekilde gösterdiği iletkenlik, yumuşaklık, korozyon direnci ve biyofonksiyonel kök özellikleri element orijininden kaynaklanmaktadır. Nikel, çinko, kalay ve alüminyum gibi diğer elementler karşısında bakır yüksek çözünürlük sergilemektedir. Bu katı karışım alfa (α) fazı bakır alaşımlarının gösterdiği yüksek yumuşaklığın temel nedenidir. Çözünürlük limitinin üzerinde gerçekleşen alaşım eklemesi beta (β) fazının ortaya çıkmasına neden olacaktır. Bu faz da hacim merkezli kübik bir yapı oluşumuna neden olacaktır. β fazı yüksek sıcaklık stabilizasyonuna sahiptir ve α+β yapısını gösterebilen bileşimler kusursuz bir biçimde ısıya tabi şekil alma yeteneği göstermektedir. Bakırın özgül sıcaklık kapasitesi 0,385 J/g-°C olup erime noktası ise 1083,2 – 1083,6 °C'dir. Bahsi geçen bütün bu özelikler bakırdan alaşım elde edildiğinde ciddi bir değişime maruz kalmaktadır.

Çizelge 1.1.'de bakıra ait ortak fiziksel özellikleri listelenmektedir (The Copper Advantage 2016).

Çizelge 1.1. Bakırın Fiziksel Özellikleri

ÖZELLİKLER	DEĞER	BİRİM
Atom Numarası	29	
Atom Kütlesi	63,54	g/mol
Yoğunluk	8,92	g/cm3
Erime Noktası	1083	°C
KaynamaNoktası	2595	°C
Erimenin Gizli Isısı	205	J/g
Özgül Sıcaklık Kapasitesi (20°C)	0,386	J/g°C
Isıl İletkenlik (20°C)	3,94	Wcm/cm2 °C
Elektriksel İletkenlik (20°C, tavlı)	58,0 - 58,9	MS/m(mΩmm2)
Elektriksel Özdirenç (20°C, tavlı)	1,7241 - 1,70	μΩ·cm
Elastiklik Modülü (20°C,tavlı)	118000	MPa
Sertlik Modülü (20°C, tavlı)	44000	MPa

1.2.1.Elektrik ve Isı İletimi

Elektrik ve termal iletkenlik bakırı diğer metallerden ayıran birincil karakteristik özelliğidir. Diğer materyallerin elektrik iletkenliği hesaplanırken baz alınan referans değeri olarak 1913 senesinde Uluslararası Tavlı Bakır Standardı (IACS) olarak belirlenen ve %100 iletken sayılan saf bakır iletkenliği kullanılır. Yüksek iletkenliğin yanı sıra dayanma gücü, şekillenebilirlik ve korozyona karşı dayanıklılık bakır alaşımlarını elektrik iletkenliği için benzersiz kılmaktadır. Bu durum da onları bağlantı elemanları ve diğer elektrik/elektronik ürünleri için ideal kılmaktadır.

1.2.2. Dayanıklılık

Bakır, yumuşak ve dövülgen metal olması yanı sıra mükemmel derecede şekillendirilebilirlik özellik taşımaktadır. Bu durum bakırın çatı-duvar kaplamaları, oluklar ve iniş boruları gibi mimari uygulamalarda kullanılmasını uygun kılmaktadır. Bakıra diğer elementlerin eklenmesi ile ortaya çıkan oluşum daha dayanıklı olmakta ve bakır alaşımı olarak adlandırılmaktadır. Bakır alaşımları arasında; pirinç, fosforlu bronz ve bakır nikel gösterilebilir. Bakır alaşımları gerilme kat sayısı bakımından bazı alüminyum alaşımlarından daha yüksek özelliklere sahiptirler. Paslanmaz çeliğe benzer bir yaklaşım gösterirler ve bu nedenle de birçok farklı alanda kullanılabilirler.

Elektronik cihazlar ve onlara ait parçaların minyatürleştirilmesi özel bakır alaşımları tarafından sağlanan yüksek dayanıklılık ve iletkenlik sayesinde gerçekleşmiştir.

1.2.3. Şekillendirilebilirlik

Bakırın olağan üstü şekillendirilebilirliği en iyi olarak, mikron boyutunda kablo üretiminde metal tavlamada gösterdiği minimum yumuşama ile örneklendirilebilir. Genelde bakır alaşımları kullanılan alaşım elementinin miktarına ve cinsine bağlı olarak dayanıklılıkta artış sergilemektedirler. Pirinçte, bronzda, nikel gümüşlerde, bakır nikellerinde ve diğer alaşım sınıflarında dayanıklılık metalin soğuk bir şekilde işlenmesine bağlı olarak artmaktadır. Derin çekme, damgalama, germe ve bükme genelde banyo tesisatlarının ve diğer ev eşyalarının üretiminde kullanılan metotlar arasındadır. Alaşımın derin çekme karakteristiği kartuş pirincine bağlı olarak değişim sergilemektedir.

1.2.4. Birleştirme

Bakır ve bakır alaşımları alışılagelmiş metotlar ile kolaylıkla birleştirilebilmektedirler. Bu metotlar arasında pirinçleme, lehimleme, kaynak yapma, vidalama, perçinleme, sıkma ve yapıştırma sayılabilir. Sıhhi tesisat parçalarının ve bileşenlerinin kurulumu için kullanılan birleştirme metotları, pirinçleme ve lehimleme metotları için tipik örnekler ortaya koymaktadır. Kaynak yapma teknikleri rutin olarak bakırdan ve bakır nikelinden su taşıma sistemleri, ısı esanjörleri ve iklimleme tesisatları yapılırken kullanılır.

1.2.5. Korozyon

Bakır ve alaşımları korozyona karşı gösterdikleri yüksek dirençten ötürü birçok alanda ve uygulamada geniş bir biçimde kullanılmaktadırlar. Bu özelliği onları birçok uygulamada üstün kılmaktadır. Bakır pirinçten ve bronzdan yapılmış olan mimarı parçalar ve bileşenler hem kapalı hem de açık alanlarda hala sıklıkla kullanılmaktadır. Bakır alaşımları kirli hava, su, oksitleyici asitler, birçok tuz çözeltisi, alkali çözelti ve organik kimyasal karşısında ihmal edilebilir oranda aşınma sergilemektedirler. Bakır alaşımından yapılmış olup bin yılı aşkın süredir yerin altında gömülü kalan birçok eser neredeyse hiç bozulmamış olarak bulunmaktadır. Bakırdan yapılmış çatı sistemleri 200 yılda 0,015 inç'ten (0,4 mm) daha az aşınmaya maruz kalmaktadır. Bakır ve bakır

alaşımlarının kapalı ve açık ortamlarda üstün hizmet gösterebildiği alanlar arasında açık alan mimari parçaları, tatlı su besleme hatları, sıhhi tesisat armatürleri, ısı eşanjörleri ve kondenseleri, tatlı su ve deniz suyu donanımları, endüstriyel ve kimyasal işlem ekipmanları, elektrik teli ve kablosu, baskılı devre kartları ve endüstriyel ürünler sayılabilir.

1.2.6. Gerilme Korozyonu

Stres korozyonuna bağlı olarak çatlama (bazen sezonluk çatlama olarak da geçer) hassas bir bakır bileşeninin sürekli olarak gerilme ile kimyasal elementlere kombine bir şekilde maruz kalması sonucunda oluşur. Bakır alaşımları ile ilgili deneyimler sonucunda hafifletici koşullar belirlenmiş ve bu şekilde günümüzde bahsi geçen çatlamalar çok nadir ortaya çıkmaktadır. Amonyak ve amonyum bileşenleri hassas bakır alaşımlarında gerilmeye bağlı korozyonu en sık oluşturan temel bileşenlerdir. Bu bileşenler atmosferde görülebildiği gibi, temizleme ürünlerinde veya su damıtma kimyasallarında da bulunmaktadırlar. Bütün bakır alaşımları bahsi geçen bileşenlere maruz kaldığından, doğru alaşım çeşidini belirlemek ve oluşum sürecini düzgün ayarlamak sorunu hafifletmeye yardımcı olacaktır. Örnek olarak, %15'ten az çinko içeren pirinçler, bakır nikeli, fosforlu bronz ve bakırlar genelde gerilme korozyonuna maruz kalmazlar.

1.2.7. Renk

Bakır ve bakır alaşımları sahip oldukları belirgin renkler sayesinde mimari, müşteri odaklı ürünler ve sanatsal objeler için kullanımları değerli olan yapılardır. Bakır alaşımlarının renk varyasyonları kimyasal bileşenlerindeki farklılıklara bağlı olarak değişmektedir. Alaşım halinde olmayan bakırlar genelde kırmızı tondadır. Başka elementlerin bakıra eklenmesi sonucu renk sarı, bronz, gümüş veya gri tonlarına kaymaktadır. Bakır ve bakır alaşımları atmosferik korozyona karşı oldukça dirençli olmalarına karşın, zaman içerisinde hava ile temas ettiklerinde bakır küfü ve buna bağlı olarak renkte değişim, karartı oluşabilmektedir. Ortaya çıkabilecek renk değişimi alaşımın kimyasal formasyonuna ve maruz kalınan atmosferin bileşimine bağlı olarak değişmektedir.

1.3. Bakırın Antimikrobiyal Özelliği

Bakır ve bakır alaşımlarının doğal olarak gösterdiği antimikrobiyal özellikler yüzyıllardır bilinmektedir. Mısırlılar bakırı içecek kabı olarak kullanarak içtikleri suyu temizlemeyi amaçlamışlardır. Hipokrat Koleksiyonu (M.Ö. 460 ile 380 arası),varisli damarlarla ilintili olarak gelişen ayak ülserine karşın bakır kullanımını önermiştir. Plinius (M.S. 23 ile 79 arası) bağırsak kurtları için bakır oksit ve balı birlikte kullanmıştır. Aztekler bakır içeren bir karışım ile gargara yaparak ağrıyan boğazlarını tedavi etmişlerdir.

Bakır mikro besin özelliğine sahip olup bu özelliğinden ötürü bitki, hayvan ve birçok mikroorganizmanın yaşamsal faaliyetlerine devam edebilmesi için gereklidir. Bakır çeşitli proteinlerin yapısına dahildir ve bu proteinler belirli metabolik fonksiyonların gerçekleşmesini sağlamaktadır. Gerekli bir metal olmasından ötürü günlük beslenmedeki gereksinimi birçok kurum tarafından önerilmektedir. Ayrıca, bakır istenmeyen organizmaların engellenmesi için balık çiftliği gibi birçok deniz uygulamasında kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar hem tatlı sudaki hem de deniz suyundaki bakır kullanımının balığı yiyen bireye ya da balığın kendisine herhangi bir zarar vermediğini göstermiştir (The Copper Advantage 2016).

1.4. Bakır Alaşımları

Bakır, saf ve alaşım yapmamış durumunda yüksek elektrik ve termal iletkenlik sağlamakta ve kusursuz bir korozyon direnci göstermektedir. İçerdiği safsızlık ve bu safsızlık miktarına bağlı olarak birçok alaşım yapmamış bakır sınıfları mevcuttur. Oksijen içermeyen bakır çeşitleri özellikle yüksek iletkenlik ve olağanüstü şekil alma gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir (The Copper Advantage 2016).

1.4.1. Pirinç

Bakır ve çinkodan yapılan bir alaşım olmakla beraber, iyi dayanma gücü ve yüksek şekil alma özelliği göstermektedir. Ayrıca soğuk işlenme yöntemiyle de rahat bir şekilde işlenmesi mümkündür. Bahsi geçen bütün özellikler çinko miktarı arttıkça (%35 içeriğe kadar) artmaktadır. Pirinç renklemesi kırmızdan altın sarısına kadar uzanmaktadır ve rengin tipini alaşımdaki çinko miktarı belirlemektedir. İçerisinde %32 ile %39 arasında çinko içeren pirinçler ısı yöntemiyle işlenme konusunda kusursuz bir

karakteristiğe sahip olmakla beraber soğuk işlenme konusunda sınırlı özellikleri mevcuttur. Muntz metali (dövülebilir pirinç) gibi %39'dan fazla çinko içeren pirinçler oda sıcaklığında daha az çinko içeren pirinçlere göre daha yüksek dayanma gücüne ve daha düşük şekil alma kapasitesine sahiptir. Pirinçler çizim yoluyla kolay imalatları, soğuk işlemlerde gösterdikleri yüksek mukavemetleri ve yüksek korozyon dirençleri ile bağdaşık olarak bilinmektedirler. Pirinçler rutin olarak işlenme, çizilme, para basımında kullanılma ve delinme vasıtası ile yay, yangın söndürücü, takı, radyatör göbeği, mühimmat, esnek hortum ve altın plakalar için altlık yapımında kullanılırlar. Pirinçlerin kusursuz dökülebilme özellikleri vardır. Dökümlü pirinçler sıhhi tesisat armatürleri, dekorasyon gereçleri, mimari süs eşyaları, düşük basınçlı vanalar, dişliler ve mil yataklarında kullanılırlar.

1.4.2. Kalay Pirinçleri

Bakır, çinko (%2 ile %40 arası) ve kalaydan (%0,2 ile %3 arası) yapılmış alaşımlardır. Bu tip alaşımlar yüksek mukavemetli bağlantı elemanları, elektrik bağlantı elemanları, yaylar, korozyona dayanıklı mekanik ürünler, deniz donanımları, pompa şaftları ve makineler için korozyona dayanıklı vida üretiminde kullanılır. Bahsi geçen pirinçler yükseltilmiş korozyon direncine ve düz pirinçlere nazaran daha yüksek dayanma gücüne sahiptirler. Yine bahsi geçen pirinçler sıcak işlemle dövülme ve soğuk işlemlerle şekil alma konusunda da başarılıdırlar. Bu materyaller makul dayanma gücüne, atmosferik ve sulu ortam korozyonuna karşı dirence ve kusursuz elektrik iletkenliğine sahiptir.

1.4.3. Silisyum Bronzlar (Tunç)

Yüksek mukavemetli pirinçlerin bir alt grubudur. Silisyum bronzlar %20'den daha az çinko ve %6'ya kadar silisyum içermektedirler. Silisyum kırmızı pirinçler, vana gövdeleri gibi korozyon direnci ve yüksek mukavemetin önem arz ettiği alanlarda kullanılır. Silisyum kırmızı bronzlar da aynı kategoride bulunmakla beraber, silisyum kırmızı pirinçlerle, düşük çinko konsantrasyonları hariç, oldukça benzerdirler. Rulman, dişli, girift şekilli pompa ve vana parçası yapımında kullanılırlar.

1.4.4. Nikel Gümüşü

Aynı zamanda nikel pirinci olarak ta adlandırılan; bakır, nikel ve çinko içeren bir alaşım türüdür. Gümüş içermemelerine karşın ilgi çekici gümüş parlaklığına, makul derecede yüksek mukavemete ve iyi miktarda korozyon direncine sahiptirler. Yiyecek ve içecek işleme ekipmanları, dekoratif donanım, elektrolitik sofra, optik ve foto grafik ekipman ve müzik aletleri yapımında kullanılırlar. Bakır Nikel alaşımları %2 ile %30 arasında herhangi bir değerde nikel içerebilirler. Ayrıca yüksek korozyon dirençleri ve termal olarak stabilizasyonları mevcuttur. Demir, krom, niyobyum ve/veya manganez eklenmesi vasıtası ile mukavemetleri ve korozyon dirençleri arttırılabilir. Gerilmeye bağlı korozyon çatlamalarına neredeyse bağışıklık kazanmış haldedirler. Ayrıca basınç ve kirli hava karşısında da yüksek oksidasyon direnci sergilerler. Yüksek oranda nikel içeren alaşımlar deniz suyunda ve denizlerin biyolojik kirlenmesine karşı gösterdikleri yüksek korozyon direnci ile bilinirler. Elektrik ve elektronik ürünler, gemilerdeki kondansatörler için borular, açık deniz platformları, enerji santralleri ve vana, pompa, tesisat ile gemi mantolama gibi deniz ürünlerinin yapımında kullanılırlar.

1.4.5. Fosfor Tuncu

Kalay Bronzu olarak ta bilinen alaşımlar %0,5 ile %11 arasında kalay ve %0,01 ile %0,35 arasında fosfor içermektedirler. Kalay onların korozyon direncini ve gerilme mukavemetini arttırmaktadır. Fosfor ise aşınma direncini ve sertliği arttırmaktadır. Fosfor Tunçları mükemmel esneme niteliklerine, yüksek yorulma dayanımına, mükemmel şekillendirilebilirlik ve lehimlenebilirlik özelliklerine ve yüksek korozyon direncine sahiptirler. Öncelikli olarak elektrik ürünlerinin yapımında kullanılırlar. Diğer kullanım alanları arasında korozyona dirençli körükler, diyaframlar ve yaylı rondelalar bulunmaktadır.

1.4.6. Alüminyum Bronzlar

%6 ile %21 arasında alüminyum, %6'ya kadar demir ve nikel içermekte ve yüksek mukavemet ile kusursuz korozyon ve aşınma direnci göstermektedirler. Katı eriyik güçlendirilmesi, soğuk işlenme ve demir açısından zengin fazın çökelmesi bahsi geçen özelliklerin oluşmasına katkı sunmaktadır. Yüksek miktarda alüminyum içeren alaşımları söndürülmüş ve tavlanmış olabilir. Alüminyum bronzlar deniz

donanımlarında, şaftlarda ve pompalarda ve deniz suyu, ekşi maden suları, oksitleyici olmayan asitler ve endüstriyel proses sıvılarını taşıyan sistemlerin valflerinin yapımında kullanılırlar. Ayrıca ağır kol yatakları ve takım tezgahı yolları yapımında da kullanılırlar. Alüminyum bronz dökümleri olağanüstü korozyon direnci, yüksek mukavemet, dayanıklılık ve aşınma direnci göstermektedirler. Ayrıca iyi döküm ve kaynak karakteristikleri de sağlarlar.

1.4.7. Özel Bakır Alaşımları

Bakır-nikel-silisyum ve bakır-nikel-kalay sistemleri gibi, içsel çökelmeye bağlı sertleşmelerine bağlı olarak benzersiz özellik kombinasyonları göstermektedirler. Yüksek şekil almalarının yanı sıra gösterdikleri mukavemet, termal olarak stabil olmaları, elektrik iletkenlikleri gibi özellikleri onları elektrik ve elektronik bağlantı ekipmanları ve donanımlarda kullanım açısından uygun kılmaktadır.

Yukarıda anlatılanlarda da gördüğümüz üzere bakır ve alaşımları geniş bir kimyasal bileşim yelpazesine sahiptirler. Ayrıca günlük yaşamımızı etkileyen ve geliştiren birçok uygulamada da kullanılmaktadırlar. Her bir uygulamada bakırın özelliklerinin verimli bir şekilde kullanıldığı görülür. Bu özellikler mukavemet, iletkenlik, renk, şekil alabilme, birleştirilebilme ve termal olarak stabilize olma olarak sıralanabilir (The Copper Advantage 2016).

1.5. Bakır Cevher ve Mineralleri

Mineraller doğal olarak oluşan materyallerdir. Genelde jeolojik ya da kozmik süreçlerden sonra oluşurlar. Minerallerin keskin bir şekilde belirginlik gösteren kimyasal bileşimleri, içyapıları ve fizikokimyasal özellikleri vardır (Martinez 2015).

Mineraller ve cevherler arasında yapılması gereken önemli bir ayrım bulunmaktadır. Cevherler özellikle dünyanın kabuğundan elde edilmiş ve flotasyon gibi bir izabe sürecinden geçirildikten sonra ekonomik olarak potansiyel teşkil eden materyallere verilen isimdir (Lane1988). Mineraller metal gibi ilgi unsuru elementler içeren yapılara verilen genel isim olduğundan ve dünyanın kabuğunda yaygın bir şekilde bulunduklarından, metal içeren bir cevher genelde birden fazla çeşit mineral içerebilmektedir. Ayrıca, cevherler ilgi unsuru olan metale göre, bakır ya da demir cevheri gibi, karakteristik özelliklerini sağlayan temel kimyasal gruba göre, silisli veya

killi gibi, isimlendirilirler. Bunun yanı sıra ayrılması ve yararlanılması daha kompleks işlemlere tabii olan ve birden fazla ekonomik açıdan uygun metal bulunduran cevherlerde olduğu gibi kompleks cevherler olarak da isimlendirilebilirler (Wills ve Napier-Munn2006).

Günümüzde bakır cevherlerinin yaklaşık %85'inin sülfürlü, %15'inin oksitli mineraller olduğu bilinmektedir. Yaklaşık olarak tanımlanmış 170 çeşit bakır minerali bulunmaktadır. Fakat içlerinden sadece 11 tanesi işlenme ve çıkarma açısından uygun bulunmaktadır (Bulatovic 2007).Çizelge 1.2.'de başlıca bakır mineralleri verilmiştir.

Çizelge 1.2. Başlıca Bakır Mineralleri (Akkaş 2011)

Mineral Adı	**Formülü**	**Cu Miktarı (%)**
Nabit Bakır	Cu	99,9
Kalkosit	Cu_2S	79,9
Kovellin	CuS	66,5
Kalkopirit	$CuFeS_2$	34,6
Bornit	Cu_5FeS_4	55,6
Kuprit	Cu_2O	88,8
Tenorit	CuO	79,9
Malahit	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	57,5
Azurit	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	55,3
Krisokol	$CuSiO_3.2H_2O$	36,2
Kalkantit	$CuSO_4.5H_2O$	25,5
Brokantit	$CuSO_4.3Cu(OH)_2$	56,2
Atakamit	$CuCl_2.3Cu(OH)_2$	59,5
Kronkit	$CuSO_4.Na_2SO_4.3Cu(OH)_2$	42,8
Enargit	Cu_3AsS_4	48,4
Famatinit	Cu_3SbS_4	43,3
Tetrahedrit	Cu_3SbS_3	46,7

1.5.1. Oksitli Bakır Mineralleri

Oksitli bakır, porfiri bakır yataklarının oksitlenmiş bölgelerinde bulunan ve sülfür içermeyen bakır minerallerini tanımlamak için kullanılan yaygın bir terimdir. Örnek olarak; krizokol [$Cu_2H_2Si_2O_5(OH)_4$], malahit [$Cu_2CO_3(OH)_2$], azurit [$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$], kuprit [Cu_2O], atakamit [$Cu_2CI(OH)_3$], tenorit [CuO] ve doğal bakır mineralleri verilebilir (Lee ve ark. 1998).

1.5.1.1. Krizokol



Şekil 1.1 Bir Krizokol Minerali Örneği (MTA 2016)

Kimyasal formülü ($Cu_2H_2Si_2O_5(OH)_4$ olan krizokol, alüminyum ve bakırın hidratlaşmış hidroksil silikat değişken formunda olup bakır yataklarının oksidasyon zonlarında oluşur. Krizokol keskin renkli bir mineraldir. Rengi, mavi ve yeşilin en parlak gölgesi arasında olabilir. Krizokol sıklıkla parlak bir ClearQuartz tabakası ile kaplanır veya Quartz ile birlikte büyütülür (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016). Şekil 1.1.'de krizokol mineralinin görümümü, Çizelge 1.3.'te özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.3. Krizokol Mineralinin Özellikleri (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016)

Kristal Biçimi	İğnemsi, mikroskobik, ışınsal gruplar halinde; opal görünümlü
Kristal Sistem	Ortorombik
Özgül Ağırlık	2,0 - 2,4
Sertlik	2 – 4
Bulunduğu Grup	Silikat

Krizokul'un bazı tipik reaksiyonları

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonu

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

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

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

1.5.1.2. Malahit



Şekil 1.2. Bir Malahit Minerali Örneği (MTA 2016)

Kimyasal formülü $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ olan malahit, bakır yataklarının oksidasyon zonunda oluşan ikincil kökenli tipik bir mineral olup oksitli bakır mineralleri arasında çok fazla bulunur. Yoğun yeşil rengi ve güzel bantlı kitleleri ile çok popüler bir mineraldir. Parlak, açık yeşil bantlı malahit süslere oyulmuş ve binlerce yıldır mücevher olarak kullanılagelmektedir (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016). Şekil 1.2.'de malahit cevherinin görünümü, Çizelge 1.4.'te özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.4. Malahit Mineralinin Özellikleri (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016)

Kristal Biçimi	Genellikle lifsi ve ışınsal, iğnemsi, kısa-uzun prizmatik; çoğunlukla masif, böbreğimsi
Kristal Sistem	Monoklinik
Parlaklık	Donuk, ipeksi, camsı
Sertlik	3,5 – 4
Bulunduğu Grup	Karbonat
Özgül Ağırlık	3,9 - 4,0
Çizgi Rengi	Açık Yeşil

Malahit'in bazı tipik reaksiyonları:

a) Sülfürik asit ile olan reaksiyonu

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

b) Nitrik asit ile olan reaksiyonu

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

c) Hidroklorik asit ile olan reaksiyonu

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

d) Fe(III) Sülfat ile olan reaksiyonu

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

1.5.1.3. Azurit



Şekil 1.3. Bir Azurit Minerali Örneği (MTA 2016)

Kimyasal formülü $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$ olan azurit adını, çok popüler ve tanınmış bir mineral olmasını sağlayan gök mavisi renginden alır. Genellikle malahit minerali ile birlikte bulunur. İki mineral bazen birlikte karıştırılarak veya birlikte toplanarak maden ticaretinde malahit-azurit olarak adlandırılan bileşenini oluşturur. Bazı lokalitelerde azurit bir kimyasal değişim geçirir ve bazı hidroksilleri kaybeder ve azuriti malahite çevirir, ancak orijinal azuritin kristal şeklini korur. Bazen azuritin yalnızca bir kısmı malahite, diğer kısmı azurit olarak kalır. Bu tür örnekler bir yandan yeşil, diğeri mavi renktedir (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016). Şekil 1.3.'te azurit cevherinin görünümü, Çizelge 1.5.'te özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.5. Azurit Mineralinin Özellikleri (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016)

Kristal Biçimi	Kısa prizmatik kristalli, masif, böbreğimsi
Kristal Sistem	Monoklinik
Parlaklık	Camsı veya donuk
Sertlik	3,5 – 4
Özgül Ağırlık	3,7- 3,9
Yarılma	2,1; 3,2
Renk	Mavi veya çok koyu mavi
Çizgi Rengi	Açık mavi
Bulunduğu Grup	Karbonat

Azurit'in bazı tipik reaksiyonları:

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonu

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

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

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

1.5.1.4. Kuprit



Şekil 1.4. Bir Kuprit Minerali Örneği (MTA 2016)

Cu_2O genel formülüne sahip olan kuprit, bakır yataklarında genellikle doğal bakır ile birlikte bulunur. Kübik kristal şeklindedir (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016). Şekil 1.4.'te kuprit cevherinin görünümü, Çizelge 1.6.'da özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.6. Kuprit Mineralinin Özellikleri (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016)

Kristal Biçimi	Kübik ve oktahedral kristalli; masif, tanesel, iğnemsi
Kristal Sistem	İzometrik
Sertlik	3,5 - 4
Özgül Ağırlık	6,1
Renk	Parlak kırmızı, kahverengi-kırmızı, koyu kırmızı, morumsu-kırmızı, koyu gri
Çizgi Rengi	Kahverengimsi kırmızı
Parlaklık	Yarı metalik, elmas gibi

Kuprit'in bazı tipik reaksiyonları:

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonu

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

b) CN^- ile olan reaksiyonu

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

1.5.1.5. Tenorit



Şekil 1.5. Bir Tenorit Minerali Örneği (Tenorite Mineral Data 2016)

Kimyasal yapısı CuO olan tenorit, genellikle hidrotermal bakır yataklarının oksitlenmiş bölgelerinde bulunur. Şekil 1.5.'te tenorit cevherinin görünümü, Çizelge 1.7.'de özellikleri verilmektedir.

Çizelge1.7. Tenorit Mineralinin Özellikleri (Tenorite Mineral Data 2016)

Kristal Sistem	Monoklinik- prizmatik
Sertlik	3,5-4,0
Özgül Ağırlık	6,5
Renk	Siyah çelik gri
Şeffaflık	Opak
Parlaklık	Floresansız
Çizgi rengi	Siyah

Tenorit'in bazı tipik reaksiyonları:

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonu

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

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

$$3CuO + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3CuSO_4 + Fe_2O_3$$

c) CN^- ile olan reaksiyonu

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

1.5.2. 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).

1.5.2.1. Kalkopirit



Şekil 1.6. Bir Kalkopirit Minerali Örneği (MTA)

Kalkopirit ($CuFeS_2$) bakırın sülfürlü mineralleri içerisinde en fazla bulunanı olup hemen hemen her bakır cevher yatağında bulunur. Bu mineralin, bornit, demirli kuprit ve pirit ile beraber diğer sekonder bakır minerallerinin orjinal yapısını oluşturduğu kabul edilmektedir (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016). Şekil 1.6.'da kalkopirit cevherinin görünümü, Çizelge 1.8.'de özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.8. Kalkopirit Mineralinin Özellikleri (The Mineral and Gemstone Kingdom 2016)

Kristal Biçimi	Kristaller tetragonal ve hegzagonalaral benzer, hafif asimetrik, bazen böbreğimsi iri biçimsiz kristaller
Kristal Sistem	Tetragonal
Sertlik	3,5-4,0
ÖzgülAğırlık	4,1-4,3
Renk	Pirinç-altın sarısı, bazen koyu kahverengine giden siyah,
ÇizgiRengi	Yeşilimsi,siyah
Parlaklık	Metalik
Bulunduğu Grup	Basit Sülfür

Kalkopirit'in bazı tipik reaksiyonları:

a) H_2SO_4 ile olan reaksiyonları

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

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

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

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

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

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

1.5.2.2. Kovellit



Şekil 1.7. 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). Şekil 1.7.'de kovellit cevherinin görünümü, Çizelge 1.9.'da özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.9. Kovellit Mineralinin Özellikleri (http://www.minerals.net/mineral/covellite.aspx)

Kristal Biçimi	İnce, levhamsı, hegzagonal kristalleri nadir, genellikle masif ve yapraklanmalı
Kristal Sistemi	Hegzagonal
Sertlik	1,5-2,0
Özgül Ağırlık	4,6- 4,8
Renk	Koyu metalik- mavi ile koyu gri. Yüksek derecede yanar döner parlak mavi; bazen mor,sarı ve kırmızı
Şeffaflık	Opak
Parlaklık	Metalik

1.6. Bakır Rezervleri

1.6.1. Dünya Bakır Rezervleri

Genelde bir mineralin gelecek dönemlerde kullanılabilir olup olmayacağı rezerv ve kaynağın konseptine bağlı olarak değişmektedir. Keşif edilen yataklar değerlendirme sonucu ekonomik olarak madencilik açısından karlı ise rezerv adını alırlar. Kaynaklar ise çok daha büyüktürler ve rezervleri, keşfedilmiş yatakları ve jeolojik araştırmalar sonucunda tahmini olarak varlığı ön görülen keşfedilmemiş yatakları da kapsarlar.

A.B.D Jeolojik Araştırma Ajansı'na göre 690 milyon ton bakır rezervi bulunmaktadır ve tespit edilip keşfedilmemiş bakır kaynakları tahmini olarak 2,1 ile 3,5 milyon ton arasındadır. Bahsi geçen bölüm derin deniz nodüllerinde bulunan, kara kökenli ve denizaltı masif sülfürlerde bulunan bakırı değerlendirme içine dahil etmez (ICSG 2014).

Çizelge 1.10. 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**

1.6.2. Türkiye Bakır Rezervleri

Türkiye'de oksitli, sülfürlü ve nabit bakır cevherleri bulunmaktadır. Türkiye bakır rezervleri açısından Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Bilinen en önemli bakır yatakları Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre'dir. Türkiye görünür bakır rezervi Cu içeriği olarak 1697204 tondur. Ülkemizde bulunan önemli bakır yatakları ile ilgili ayrıntılı bilgi Çizelge 1.11.'de verilmiştir (D.P.T. 2001).

Türkiyede bulunan bakır yataklarının sınıflandırılması şu şekildedir:

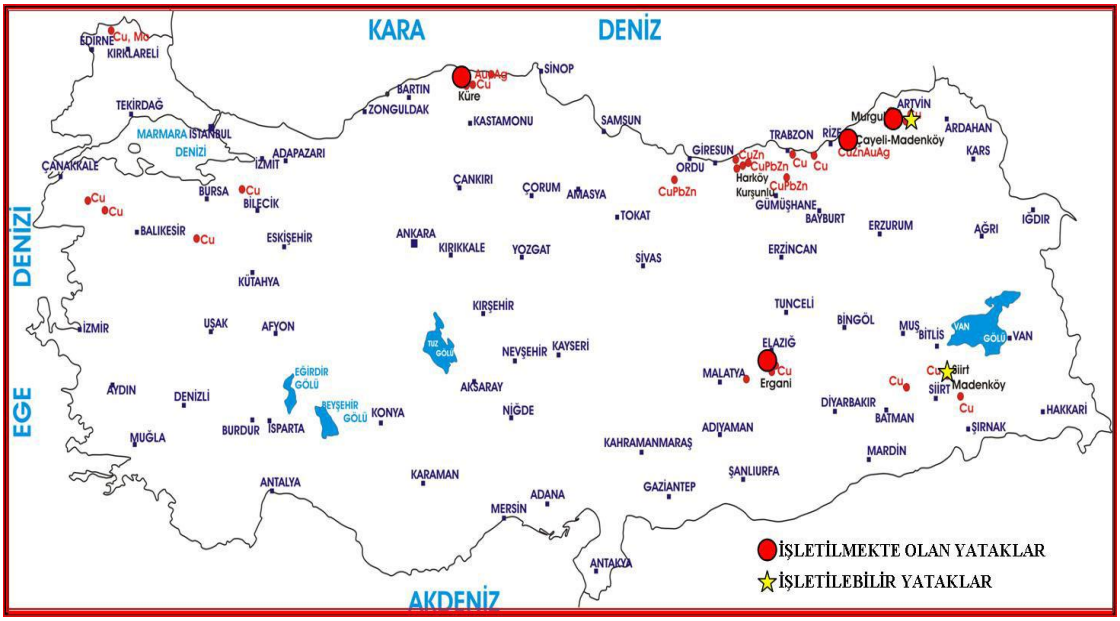
- Porfiri bakır yatakları,
- Masif sülfit yatakları
- Hidrotermal damarlar ve kontakmetasomatik yataklar.

Bu yataklardan hidrotermal ve kontakmetasomatik olanlar sayıca çok olmalarına rağmen rezerv yönünden büyük değiller. Porfiri bakır yatakları ülkemizde işletilebilecek düzeyde değildir. Ülkemizde bulunan masif sülfür bakır yatakları madencilik açısından

önemli olup ülkemizde Artvin-Murgul, Rize-Çayeli-Madenköy, Giresun-Espiye-Lahanos, Elazığ-Ergani, Siirt-Sirvan-Madenköy ve Kastamonu-Küre bölgelerinde bulunmaktadır (D.P.T. 2001).

Çizelge 1.11. Türkiye Ekonomik Bakır Rezervleri (D.P.T. 2001)

İL	KÖY/MEVKİ	REZERV (Bin Ton)	TENÖR				
			Cu(%)	Zn(%)	Au(g/t)	Ag (g/t)	Bakır(Ton)
Artvin	Damar	2,503	1,24	-	-	-	31,137
Artvin	Çakmakkaya	5,714	0,84	-	-	-	47,997
Artvin	Akerşen	582	2,24	4,7	-	219	13
Artvin	Cerattepe	3,9	5,2	-	1,23	25,3	201,8
Artvin	Seyitler	2,465	1,41	-	-	-	34,752
Çanakkale	Arapuçuran	1,23	1,25	-	-	-	15,375
Elazığ	Anayatak	600	1,71	-	-	-	12
Giresun	Lahanos	2,402	2,4	2,42	-	-	57,528
Giresun	Harşıt	498	1,9	-	-	-	8,74
Kastamonu	Küre	12,339	2,05	-	-	-	252,95
Rize	Madenköy	10,9	4,61	7,5	-	-	502,49
Siirt	Madenköy	14,5	3	-	-	-	435
sivas	Kan	964	1,73	-	-	-	16,683
Trabzon	Kotarakdere	963	1,31	2,73	-	-	12,6
Trabzon	Kanköy	3,31	1,11	-	-	-	36,741
Toplam		62,87	2,69	-	-	-	1678794



Şekil 1.8. Türkiye'deki İşletilebilir ve İşletilmekte Olan Bakır Madenleri (MTA)

1.7. Bakırın Geri Dönüşümü

Bakır geri dönüşüm esnasında kimyasal ya da fiziksel özelliklerinde azalma ya da değişim göstermeyen nadir materyallerden bir tanesidir. Bu durum göz önüne alındığında, hali hazırda kullanılan bakır rezervleri dünyadaki total bakır rezervlerinin yeterli kısmını oluşturduğu varsayılabilir. Geçtiğimiz yıllarda sürdürülebilir materyal kullanımı gittikçe daha fazla önem arz etmeye başlamıştır ve bu doğrultuda metallerin tekrar kullanıma ve geri dönüşüme uygun olunması seçim aşamasında ve ürünlerin kabul edilebilir olmasında önemli rol oynamaktadır. Doğru bir şekilde yönetildiği takdirde, geri dönüşüm kaynakların kullanım ömrünü uzatabilme, enerji kullanımını minimuma çekme, emisyonları azaltma, ve atık miktarını düşürme gibi potansiyellere sahiptir. Metal kısır döngüsünü kapatarak tekrar kullanım ve geri dönüşümün arttırılması ile toplam kaynak miktarı üzerindeki verim arttırılabilir. Bu durum toplumun daha sürdürülebilir bir üretim anlayışı ve tüketim mantığı elde etmesinde kilit bir rol oynamaktadır. Geri dönüşümün birincil metal üretimine aykırı olmadığı fakat gerekli ve yararlı bir tamamlayıcı olduğu geniş kitleler tarafından kabul görmektedir. 2012 senesinde ICSG'ye göre total bakır üretiminin %30'undan fazlası bakırın geri dönüşümü ile sağlanmıştır. Bazı ülkelerde bakır gereksinimleri yüksek oranda geri dönüşmüş bakırdan sağlanarak domestik bakır talebi karşılanmaktadır. Fakat geri dönüştürülmüş bakır tek başına toplumun ihtiyaçlarını karşılayamaz, bu yüzden mineral cevherlerinden sağlanan bakır üretimine de ihtiyaç duymaktayız (ICSG 2014).

1.8. Bakır Üretim Yöntemleri

Hammadde olarak kullanılan cevherin özelliğine bağlı olarak çeşitli bakır üretim metotları mevcuttur. Bunlar piro, hidro ve elektrometalürji olarak sınıflandırılabilir. Pirometalurjik yöntemler yüksek sıcaklıklarda sülfürlü bakır cevherlerin işlenmesi için kullanılırken, hidrometalurjik yöntemler ise düşük tenörlü ekonomik açıdan değer taşımayan oksitli ve karbonatlı bakır cevherlerin işlenmesi için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Ancak yüksek tenörlü cevher kaynaklarının nitel ve nicel olarak azalması nedeniyle pirometalurjik yöntemler terk edilmeye başlanmış ve yeni ürün metotları geliştirilmiştir (Ekmekyapar 2003). Dünya bakır üretiminin yaklaşık %15'i hidrometalurjik yöntemlerle yapılmakta olup, genellikle oksitli bakır cevherleri yerinde veya yığın liç işlemleri ile değerlendirilmektedir. Liç işlemleri ile çözeltiye alınan bakır

daha sonra çözeltide çözücü ekstraksiyonu ve elektrolitik kazanım ile metalik bakır olarak kazanılmaktadır (Habashi 1997, DPT 2001). Elektrometalurjik yöntemler de yukarıdaki her iki yöntemin son kademesi olarak uygulanır ve böylelikle saf olmayan bakır elektro kazanım yoluyla katotta saf olarak toplanır.

1.8.1. Pirometalurjik Yöntemler

Günümüzde bakır üretiminin çoğunluğu pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Bir metalin elde edilmesi, cevherin kavrulması ve sonra oksitlerinin indirgenmesi yöntemine dayanmaktadır. "Piro" ön eki yüksek sıcaklık kullanıldığı anlamına gelmektedir. Pirometalurjik olarak bakır eldesinde öncelikle sülfürlü bakır cevher fazla kükürdün uzaklaştırılması için kavrulur veya sinterlenir. Daha sonra cüruf yapıcılarla birlikte ergitilerek elde edilen bakırca zengin mat fazından bakır, havanın oksijeni ile yükseltgenip %98-%99 saflıkta blister bakır üretilir. Elde edilen blister bakır sonrasında ateşle arıtma ve elektrolitik saflaştırma işlemiyle rafine bakıra dönüştürülür (Uçar 2006, Canbazoğlu 2001).

Pirometalurjik yöntemlerde kavurma esnasında fırın bacalarından çıkan ve çevreye zararlı etkilerinden ötürü SO_2 gazının etkilerini yok etmek için hidrometalurjik yöntemler geliştirilmektedir.

1.8.2. Hidrometalurjik Yöntemler

Sıvı ortamlarda yapılan metal değerlerinin kazanım süreçlerinin tamamına genel olarak hidrometalurji denir. Bu yöntem karbonatlı ve oksitlenmiş cevherlere uygulanır. Bunun yanı sıra hidrometalurjik üretim yöntemleri bazı hallerde pirometalurjik üretim yöntemlerine alternatif olarak da kullanılır (Turan 2010).

Önceleri bakır üretiminin çok az bir kısmı hidrometalurjik yöntemlerle yapılıyorken sonraları; sülfürlü cevherlerin giderek azalması buna paralel olarak cevherlerin ihtiva eden gang minerallarin artması pirometalurjik proseslerdeki kullanılan enerji miktarını artırmış ve bu da hidrometalurjiye olan ilgiyi artırmıştır (Akkaş 2011).

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 zararlı etkilerinin olmaması
- Çoğu zaman oda sıcaklığı veya düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi (Erek 2015).

Avantajlı taraflarının yanı sıra hidrometalurjik yöntemlerin dezavantajları da bulunmaktadır.

- Kimyasal madde sarfiyatının fazla olması, bu maddelerin rejenerasyonunu zorunlu kılmakta,
- Bir çok cevherin doğrudan doğruya çözülmeye uygun olmaması ön hazırlık işlemlerini zorunlu kılmakta ve bu da maliyeti artırmaktadır (Gülezgin 2010).

Hidrometalurji genel olarak dört önemli aşamadan oluşur.

- 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.
- İstenilen metalin su, sulu bir çözelti veya organik çözücüyle seçici olarak genellikle çözeltiye alınması olsa da ender olarak çözünmez bir artık olarak da bırakılabilmesi (Liç işlemi),
- Çözücü ektraksiyonu veya sıvı membran yoluyla liç çözeltisinin temizlenip arındırılması ve zenginleştirilmesi (Liç çözeltisinin saflaştırılması ve zenginleştirilmesi),
- Çözeltiye alınmış metalin çöktürme veya elektronik kazanım yoluyla çözeltiden kazanılması (Metalin kazanılması) (Erdemoğlu 2015).

1.8.2.1. Liç İşlemi

Hidrometalurjik üretimin temel aşaması olarak liç işlemi, cüruf, cevher ve konsantrede bulunan değerli metal içeriğini uygun bir reaktifle seçimli olarak çözeltiye alınması veya tam tersi katıda bırakılmasıdır. Bu reaktif su, asit, tuz veya baz çözeltisi olabilir. Liç reaktifinin seçiminde; cevherin kimyasal yapısı, maliyeti, seçici olması, istenilen metali hızlı çözmesi ve rejenere edilebilmesine dikkat edilir (Turan 2010, Aydoğan 2000).

Cevherin sulu ortamda liç edilmesinde etkin değişken parametreler:

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

Bu değişken parametreler, her cevher örneği için uygun bir şekilde belirlenmelidir (Erek 2015).

Liç işleminde üç gerekli koşul vardır. Bunlar; seçici, hızlı ve etkin bir çözünme olmasıdır. Bu koşullar incelendiğinde,

Seçici olması: Cevher içerisinde bulunan değerli minerallerin, gang minerallerine oranla seçici olarak liç işlemine tabi tutulmasıdır. Böylece, reaktif harcamaları sınırlandırılmakta ve çözeltiden metal kazanımı aşamasında, temiz çözeltiler elde edilebilmektedir.

Hızlı olması: Liç işleminin hızlı olması cevherin tesiste bekletilme süresini doğrudan etkileyip tesis hacminin seçilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Etkin olması: Kazanılması istenilen metallerin çözeltiye alınması için yüksek randımanla liç edilebilmesi gerekmektedir. Bu da hidrometalurjik işlemlerin ekonomisini doğrudan etkileyen bir parametredir (Türkmen 2011).

Hidrometalurjide kullanılan liçing uygulamaları 6 başlık altında toplanabilir (Aktaş 2008).

Yerinde Liç

Düşük tenorlü cevherin bulunduğu yer belirli noktalardan kırılır ve hava ile liç çözeltisi bu bölgelerden geçirilip liç çözeltisi bir havuzda değerlendirilir. Böylelikle liç çözeltisi ile maden direkt olarak temas ettirilmiş olur.

Yığın Liçi

Çözücü reaktifi, maden yatağından çıkartılarak bir bölgede yığın haline getirilen cevher üzerinden aralıklı bir şekilde püskürtülür ve liç çözeltisi yığınlar altından pompalanarak alınır.

Perkolasyon Liçi

Bu işlem tabanı geçirimli malzemeyle kaplanmış tanklarda uygulanır. Liç yapılacak kumlu malzeme bu tanklara konur ve liç çözücüsü tankın tepesinden cevher içine dökülür. Bu tanklar birden fazla olup ters akım uygulanacak şekilde sıralanır.

Karıştırma Liçi

Gözenekli olmayan cevherin küçük tanelere öğütüldükten sonra liç çözeltisinin bulunduğu tanklara konulup basınçlı hava ile mekanik olarak karıştırılması esasına dayanmaktadır.

Basınç Altında Liç

Sülfürlü bakır cevherlerine uygulanan bu yöntem oksijenli ve oksijensiz basınç olarak iki şekilde uygulanır. Oksijensiz basınç liçinde cevher kapalı bir kapta çözücü içinde kaynama noktasının üzerinde ısıtılarak yapılır. Oksijenli basınç liçinde, otoklav içindeki basınç oksijen ve çözeltinin toplam basıncıdır.

Bakterilerle Liç

Ekonomik ve çevre için yararlı olan bu liç işleminde katalizör görevi gören Thiobacillusferrooxidans ve thiobacillusthiooxidans türü çeşitli bakteriler kullanılarak metalin çözündürülmesi sağlanır.

1.8.2.2. Oksitli Bakır Cevherlerinin Liçi

Bazı oksidik bakır mineralleri; azurit ($2CuCO_3.Cu(OH)_2$), malahit [$CuCO_3.Cu(OH)_2$], krizokol ($CuSiO_3.2H_2O$), tenorit (CuO) ve kuprittir (Cu_2O). Bu

mineraller sülfürik asit ile kolaylıkla çözünürler. Ancak özellikle fazla sülfürik asit tüketiminden dolayı yüksek kalsiyum ve magnezyum karbonat içeren cevherler için Amonyaklı amonyum karbonat liç çözeltisi daha uygun olmaktadır. Fe(III) tuzlarının kullanıldığı durumlarda, kullanılan asidin sülfürik asit veya hidroklorik asit olmasına bağlı olarak sırasıyla $Fe_2(S0_4)_3$ ve $FeCl_3$kullanılmaktadır (Önol 2010). Oksitli bakır minerallerinin çözünmesi esnasındaki kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibidir (Aktaş 2008).

a) Sülfürik asit ile liç:

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

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

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

Tenorit $CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$

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

b) Demir (III) sülfat ile liç:

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

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

Krizokol $3CuSiO_3.2H_2O + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3CuSO_4 + Fe_2O_3 + 3SiO_2 + 6H_2O$

Tenorit $3CuO + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3CuSO_4 + Fe_2O_3$

c) Amonyak /Amonyum karbonat ile liç

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

Malahit $Cu_2(OH)_2(CO_3) + 6NH_4OH + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2\,[Cu(NH_3)_4]^{+2} + 2CO_3^{-2} + 8H_2O$

1.8.2.3. Çözücü Ekstraksiyonu ile Liç Çözeltisinin Saflaştırılması

Çözücü ekstraksiyonu ile liç işleminden sonra elde edilen çözelti, çözülebilir kirliliklerin seçici olarak uzaklaştırılması ve elektrolitik kazanımı için uygun bir besleme çözeltisi haline getirilir (Aktaş 2008).

Çözücü ekstraksiyonu sulu liç çözeltilerinden bir metalin veya bileşiğin bir organik sıvı ile karıştırılmasıyla metalin sulu çözelti ve organik sıvı arasında dağılması sağlanarak, bu dağılımın da organik faz yönünde olduğu şartlarda ve iki sıvı fazın birbiri içinde çözünmemeleri nedeniyle fiziksel bir ayırımın yapıldığı işlemdir (Bor 1989).

$$2HR_{(organikfaz)} + Cu^{2+}{}_{(su\ fazı)} \rightleftharpoons R_2Cu_{\ (organik\ faz)} + 2H^{+}{}_{(su\ fazı)}$$

Organik faz sulu fazdan ayrıldıktan sonra, yüksek konsantrasyonlu bir asit çözeltisi ile karıştırıldığında, organik sıvı metal iyonlarını sıvı faza vermekte ve hidrojen iyonlarını almakta ve rejenere olmaktadır. Birbirinden ayrılan organik faz tekrar kullanıma gönderilirken, yüksek oranda metal ihtiva eden sulu faz kolaylıkla elektroliz edilerek metal üretilebilmektedir (Tanaydın 2010).

$$R_2Cu + 2H^{+} \longrightarrow 2RH + Cu^{2+}$$

1.8.2.4. Liç Çözeltisinden Metalin Kazanılması

Bu evrede, çeşitli yöntemlerle çözeltiye alınan değerli metal ya da metal bileşikleri çözeltiden kazanılmaktadır. Arta kalan çözelti ayarlanarak tekrar sisteme geri beslenmektedir. Bunun için çöktürme ve elektrolitik kazanım yöntemleri kullanılır.

Çöktürme yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden biri olup, elektrokimyasal işlemlerin temelini oluşturur (Temur ve ark. 2006). Çöktürme işlemi genellikle metallerle yapılmakla beraber son zamanlarda gazlar ve iyonlar vasıtasıyla da yapılmaktadır.

Metal çöktürmede; metal tuzu içeren bir çözeltiye, dışarıdan başka bir metal eklenerek çözeltideki metalin çöktürülmesi sağlanır. Olayda yükseltgenme potansiyeli yüksek olan metal çözeltiye geçerken, daha düşük olan metal çöker. Bakır iyonları içeren çözeltilerden bakırın sementasyonu aşağıdaki reaksiyona göre yazılabilir.

$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$

Demirden başka Al, Zn gibi diğer metaller de bakır sementasyonu için kullanılabilir (Aktaş 2008).

Bu prosesi kontrol eden bazı etken maddeler aşağıda sıralanmıştır.

- Çökelti belli bir pH aralığında meydana gelir, bu aralık dışı değerlerde yeniden çözünme olabilir.
- Çökeltilerin çoğu sıcak suda daha fazla çözündüğünden yüksek sıcaklıklarda yeniden parçalanmalar meydana gelebilir.
- Ortamda çökelti ile kompleks yapacak bir iyonun bulunması halinde çökelme durabilir.
- Ortamda yükseltgeyici ve indirgeyici bir etken olması gerekebilir (Tanaydın 2010).

1.8.2.5. Elektroliz

Bakır üretim proseslerinde elektroliz iki maksatla yapılır. Birincisi; pirometalurjik metot ile elde edilen blister bakır, çözünen anot şeklinde kullanılarak, elektrolitik bir saflaştırma yapılır. Burada indirgenen de yükseltgenen de bakırın kendisidir. İkincisi; hidrometalurjik prosesler sonucunda elde edilen liç çözeltisinin solvent ekstraksiyonu işleminden sonra elektrolitik kazanımla metalik bakır elde edilmesidir (Tanaydın 2010).

Elektrolitik kazanım için gerekli olanlar şunlardır:

- Daldırılmış bir metal katot ve tepkimeye girmeyecek bir anot,
- Anot ve katot arasında uygulanacak bir elektrik potansiyeli,
- Metalik bakırın, katotu kaplamasının sağlanmasıdır (Kökeş 2013).

Katotta meydana gelen reaksiyon;

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^o = +0,34\ V$

Anotta meydana gelen reaksiyon;

$2H_2O \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \quad E^o = -1,23\ V$

Toplam reaksiyon;

$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Cu + O_2 + 4H^+$ $E^o = -0,89V$

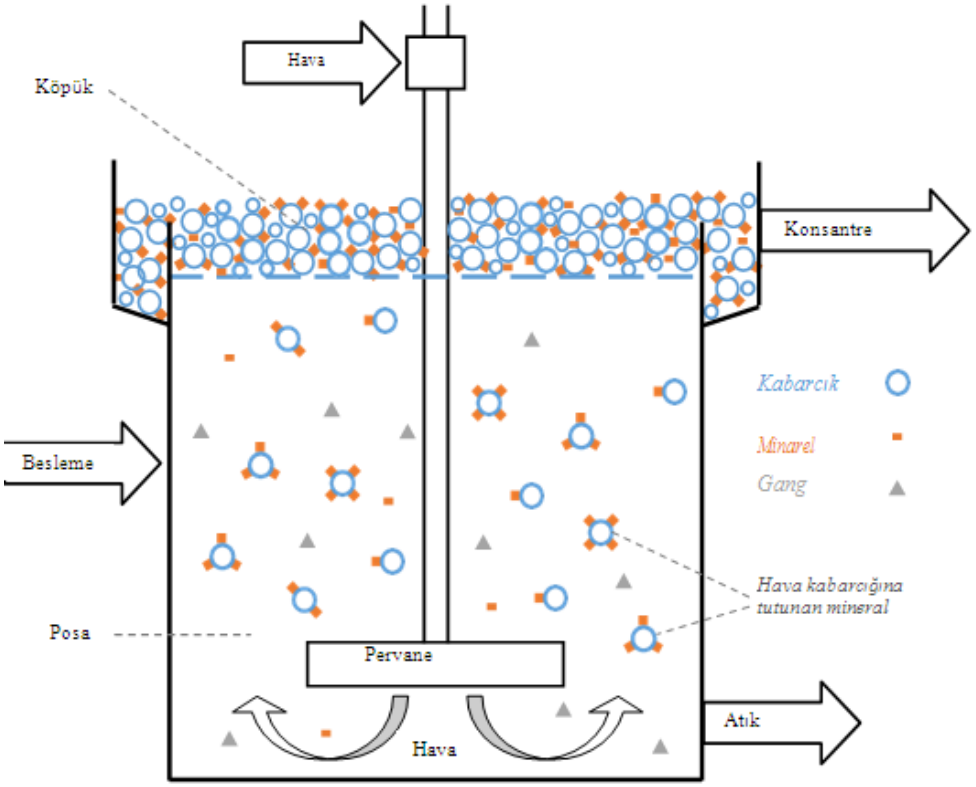
Elektrolitik kazanımla, katotta saf bakır toplanırken çözelti içerisindeki sülfürik asit te tazelenmiş olur. Böylelikle asit, daha önceki prosesler için tekrar tekrar kullanılır.

1.9. Flotasyon

Oksitler ve silikatlar yer kabuğunda bulunan en verimli mineraller arasında bulunmaktadır. Bu minerallerin doğal yapılarından kaynaklanan değerlerinden ve maden filizleri içerisinde bulunan değersiz yığıntıların arasında sıklıkla görülmelerinden ötürü flotasyon (yüzdürme) davranışları önem arz etmektedir (Fuerstenau 1982). Köpük flotasyonu yolu ile minerallerin geri kazanımı tekniği, 1990'lardan önce kullanılagelen ve bugün ise mevcut en önemli zenginleştirme yöntemlerinden biridir**.** Bu yöntem, kompleks yapısı ve/ veya düşük metal içeriğinden dolayı ekonomik olmayan cevherlere uygulanan etkin, verimli ve çok yönlü bir prosestir.

Flotasyon fizyokimyasal bir süreç olup, mineral yüzeylerindeki elektrokimyasal özelliklerin farklılıklarından yararlanmak suretiyle gerçekleşir. Tüm mineraller yüzeyinde "elektriksel çift tabaka" oluşturduğundan ötürü su içerisinde belli bir ölçüde çözünür. Flotasyon davranışları ise direkt olarak mineral-su ara yüzünün özellik ve doğasına bağlı olarak değişmektedir. Bu noktada iki faktör çok önemlidir: (1) su moleküllerinin, mineral yüzeyi ile olan etkileşimi (hem sıvı hem de gaz ortamında) ve (2) katı-sıvı ara yüzündeki elektriksel çift tabaka (Fuerstenau 1982).

Bu yöntemle; su ve hava kabarcıklarıyla etkileştiğinde farklı yüzey özelliği gösteren değerli mineraller gang minerallerinden ayrılmış olur. Tipik bir flotasyon hücresi hem yeterli karıştırma hem de hava kabarcıkları sağlamak için karıştırıcı ve bölmelerden oluşmaktadır. Hücreye hava gönderildiğinde hidrofobik yüzey özelliğine sahip mineraller kabarcıklara tutunur ve posanın üzerinde köpük tabakası oluştururlar. Bu köpük tabakası sıyrılarak uzaklaştırılıp konsantre elde edilirken, hidrofilik mineraller posa içinde flotasyon hücresinde kalır (Tebogo 2010). Şekil 1.9.'da köpük flotasyonun prensibi gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Köpük Flotasyonun Prensibi

Flotasyon işlemi bir yüzyılı aşkın süredir uygulanmakla beraber mekanizması makroskopik düzeyde bilinmesine rağmen bu işlemin kompleks yapısının moleküler bazda aydınlatılması gerekmektedir. Prosesin seçici bağlanma, sürüklenme ve fiziksel tuzak olmak üzere üç farklı olgunun oluşumuyla gerçekleştiği söylenebilir.

Seçici bağlanma, parçacıkların hava kabarcıklarına bağlanıp köpüğe gittiği mekanizmadır. Diğer ikisi farklı sürüklenme mekanizması olup, suda taşınan hidrofilik mineral parçacıkların köpük tabakasına tutunması veya hidrofilik partiküllerin büyük hidrofobik parçacıklar arasında hapsolmasıdır (Wills 1981).

Flotasyon yöntemi sırası ile su işlemleri içerir:

1. Değerli minerallerin gang minerallerinden kurtarmak için cevherin yeterince ince bir boyuta öğütülmesi

2. Değerli minerallerin hava kabarcıklarına tutunabilmesi için uygun yüzey koşullarının oluşturulması

3. Pulpun içindeki hava kabarcıkların yükseltilmesi için bir akımın oluşturulması

4. Pulp yüzeyi üzerinde bir köpük bölgesinin oluşturulması

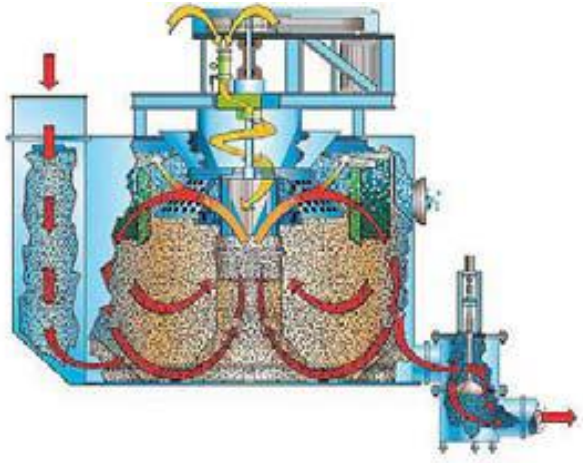
5. Hücrenin üzerinde oluşan köpüğün uzaklaştırılması

Bu işlemler bazen birbirini takip etmek yerine, bir arada da uygulanabilir (Altun 2011).

1.9.1. Flotasyon Çeşitleri

1.9.1.1. Mekanik Hücre Flotasyon

Bu hücreler kullanılan en eski ve en yaygın makinelerdir. Bu makinelerde bir pervane veya rotor aracılığı ile mineral taneciklerin süspansiyonda tutulması sağlanır. Rotorun dönmesiyle oluşan vakum veya pulp içine gönderilen hava ile hava kabarcıkları oluşturulur. En önemli dezavantajı hücre içerisinde oluşan yoğun türbülansın tanecik-kabarcık bağının kopmasına neden olmasıdır (Hacıfazlıoğlu 2007).

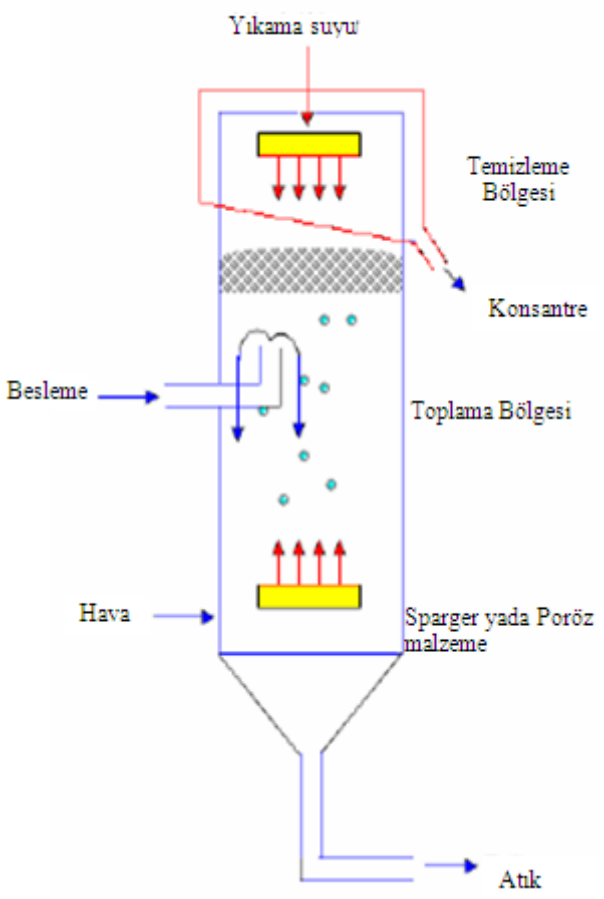


Şekil 1.10. Mekanik Hücre Flotasyonu

1.9.1.2. Kolon Flotasyon

Mekanik hücre flotasyondaki dez avantajları ortadan kaldırılması için geliştirilen uzun ince bir hücredir. Burada herhangi bir karıştırma sistemi mevcut olmamakla beraber kompresörden gelen havanın gözenekli bir malzemeden geçirilerek hücrenin tabanına gönderilmesi ile küçük çaplı kabarcıklar elde edilmektedir. Böylelikle hava kabarcığı ile ince tanelerin temas olasılığı artırılmıştır. Bu teknik iri taneler için etkin olmamakla beraber 0,15 mm'den daha iri tanelerin flotasyonu için uygun değildir. Bu proses başlıca iki bölgeden oluşmaktadır; bunlar yukarıdan aşağıya inen tanecikler ile

aşağıdan yukarıya çıkan hava kabarcıkların temas kurduğu toplama bölgesi ile köpüğün yıkandığı temizleme bölgesidir (Hacıfazlıoğlu 2007).



Şekil 1.11. Klasik Kolon Flotasyonu

1.9.1.3. Jet Flotasyon

Suyun jet hareketinden faydalanarak kabarcık oluşturan makinelerdir. (Hacıfazlıoğlu 2007).

1.9.1.4. PnömatikFlotasyon

Bu makinelerde pervane yoktur; basınçlı hava, pülpü karıştırır ve havalandırır. Gelişmiş tiplerinde yüksek posa hızları sayesinde vakum meydana getirilir ve hava atmosferden venturi etkisi ile içeri çekilerek kabarcık oluşturulur (Hacıfazlıoğlu 2007).

1.9.1.5. Santrifüj Flotasyon

Bu yöntemde yoğunluğu farklı olan tanelerin merkezkaç kuvvetlerinden ve yüzey özelliklerinden faydalanılır (Hacıfazlıoğlu 2007).

1.9.1.6. Yüksek Sıcaklık Flotasyon

Sıcaklığın flotasyon ve adsorpsiyon kinetiği üzerindeki etkisi tam olarak açıklanamamakla beraber sıcaklığın mineral yüzeyinde aktifliği artırarak flotasyonda ince taneler üzerinde olumlu etkisi olduğunu saptanmıştır. Bu şekilde hem iyi bir seçicilik yakalanmış hem de kollektör sarfiyatı azalmıştır (Ateşok 2016).

1.9.1.7. Taşıyıcı Flotasyon

Taşıyıcı flotasyon; yüzebilirliği yüksek olan tanelerin, yüzmesi zor olan çok ince boyutlu taneleri taşıması prensibine dayanır. Tanecik boyutunun çok ince olduğu durumlarda yüzdürülmesi istenen taneciklerin yüzme hızları düşük olur. Böyle durumlarda posa içine reaktifle muamele görmüş uygun boyutta taneler ilave edilir. Bu şekilde taşıyıcı minerale yapışan ince taneler yüzerek ayırım gerçekleşmiş olur. Reaktif olarak genellikle polimerik reçineler, aktif karbon ya da bakteriler kullanılır (Hacıfazlıoğlu 2007).

1.9.1.8. Çözünmüş Hava Flotasyonu

Yüksek basınçlı hava (1-2 atm) su içerisinde ayrı bir kapta çözündürülür ve yüksek basınçla kıvamlandırılmış posanın bulunduğu düşük basınçlı kap içerisine püskürtülür. Bu şekilde ikinci kaptaki alçak basınçta hidrofobik taneler üzerinde çok küçük boyutlu hava kabarcıkları oluşturulur. Bu kabarcıklarda taneleri yüzeye taşırlar. Fazla ekonomik olmamakla beraber belediyelerde atık suların arıtılmasında kullanılır (Rodrigues ve Rubio 2003) .

1.9.1.9. Elektro Flotasyon

Yöntem bir flotasyon hücresi içersinde elektrotlar vasıtasıyla elde edilen gaz kabarcıklarına dayanır. Yüzdürülmesi istenen mineralin yüzeye taşınmasını sağlayan köpükleri, hücre içindeki elektrotlar vasıtasıyla meydana getirilen elektrolitik hidrojen gaz kabarcıkları oluşturur. Hidrojen gaz kabarcıklarının boyutu ortamın asidik, bazik ya

da nötr olma durumuna göre değişiklik gösterir. Asidik ortamda en büyük çaplı, nötr ortamda ise en küçük çaplı kabarcıklar elde edilir. Klasik flotasyona nazaran elektroflotasyon yönteminde daha homojen dağılımlı bir köpük elde edilir. Bu yöntem özellikle süspansiyon içindeki sulu endüstriyel atıkların arıtılması ve küçük miktardaki organik malzemelerin içerdiği kolloidler için geliştirilmiştir (Rodrigues ve Rubio2003).

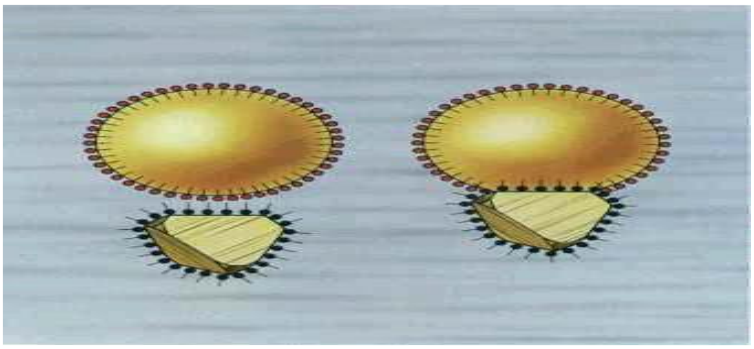
1.9.2. Flotasyon Reaktifleri

Daha önce de belirtildiği gibi, gerekli ayırmaları gerçekleştirebilmek ve flotasyon boyunca uygun köpük özelliğinin sürdürülebilmesi için flotasyon işlemi esnasında farklı kimyasal reaktifler ilave edilir. Bunları toplayıcılar, köpürtücüler ve kontrol reaktifler olarak kategorize edilebilir.

1.9.2.1. Toplayıcılar (Kollektör)

Çoğu mineral doğal olarak hidrofilik özellik göstermektedir. Diğer bir deyişle, moleküler yapılarında polar (kutuplu) özellik gösteren bu tip mineraller hidrofobik duruma geçmek için kolektörlere ihtiyaç duymaktadırlar**.** Toplayıcılar farklı organik bileşiklerin geniş bir grubu olup fonksiyonel inorganik grup ve hidrokarbon grubu taşıyan organik asit, baz ve bunların tuzu olabilir. İnorganik grupların ucundaki polar bağların kararsız dağılımından ötürü grupların uç kısmında elektriksel bir fark ortaya çıkmaktadır. Hidrokarbon zinciri kutupsuz bir yapıda olduğundan ötürü uçlarında herhangi bir elektriksel fark bulunmamaktadır (Tebogo ve ark. 2010). Bunlar tanecik yüzeylerine seçici olarak fiziksel etkileşimlerle ya da kimyasal bağlarla tutunan reaktifler olup mineral yüzeylerde hidrofobiteyi artırıcı etki gösterirler. Polar uç minerale tutunurken karbon zinciri mineral parçacığı çevreleyen bir hidrofobik katman oluşturur. Bu şekilde hidrofob nitelik kazanan mineral, hava kabarcığını çeker.

Mineralin yapısına bağlı olarak farklı toplayıcılar kullanılır. Toplayıcının yeterince seçici olması çok önemlidir ki doğru minerale öncelikle bağlanması gerekir (Andersson 2012). Uygun kolektörü seçmek mineralin yapısı ve pulp kimyasına bağlı olarak değişmektedir.Toplayıcılar; katyonik, anyonik ve bazı durumlarda nötral olabilir.



Şekil 1.12. Kollektörün Hidrofobiteyi Sağladığı Eylem (Tebogo 2010)

Katyonik kolektörler; pozitif yüklü amin gruplar içeren bileşiklerdir. Bu bileşikler; oksit, karbonal, silikat, alkali toprak metalleri (barit, karnalit, sülfinit) flotasyonunda kullanılır. Katyonik toplayıcılar ortamın pH'sına çok hassastır. Az asidik solüsyonlarda çok aktif, kuvvetli baz ve asit ortamlarda aktif değildir (Tekinalp 2008).

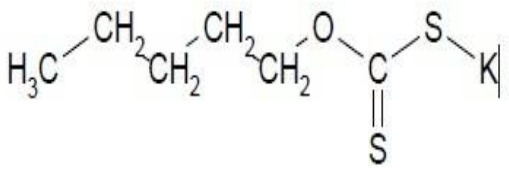
Anyonik kolektörleri; sülfidrilli, oksidrilli ve nötral olmak üzere kendi arasında üçe ayırabiliriz.

Sülfidrilli kollektör, genellikle sülfürlerin ve oksitlenmiş sülfür minerallerinin flotasyonunda kullanılır. Hidrokarbon zincirleri kısa olduğundan kolloid yapıda değillerdir ve hava-su ara yüzeyinde adsorblanmazlar. Genellikle, zayıf asidik karakterde olup alkali metal tuzları halinde kullanılır. Sülfonatlar, sülfatlar, ksantatlar, ditiyofosfatlar;

Ksantatlar, alkollerin sodyum veya potasyum hidroksit ve karbon disülfürle reaksiyonu sonucu oluşurlar.

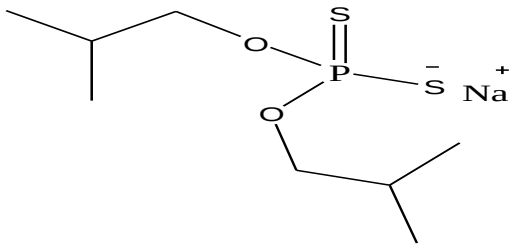
$$ROH + CS_2 + KOH \rightarrow ROCS_2K + H_2O$$

Asidik ortamda hızlı bir şekilde hidroliz olurlar. Bundan ötürü çözeltinin pH 9-12 arasında olması gerekir. Sülfürlü minerallerin flotasyonu için ksantatlar çok sıklıkla kullanılır. Sodyum ve potasyum kullanılan en yaygın iki ksantat tuzu olup nonpolar karbon zincir uzunluğu istenilen seçiciliğe bağlı olmakla beraber genelde beş karbon atomunu aşmamaktadır. Bu tür kolektörler genellikle bakır, nikel, kurşun, gümüş ve çinko sülfürlerin flotasyonunda kullanılır.



Şekil 1.13. Ksantat Molekülünün Genel Yapısı

Ditiyofosfat ve fosfin türevleri, ksantatlardaki karbonun yerini fosforun almasıyla oluşturulmuştur. Bu çalışmada toplayıcı olarak 3418A (Sodyum Diizobutil ditiyofosfinat) kullanılmıştır.



Şekil 1.14. 3418A Molekül Yapısı

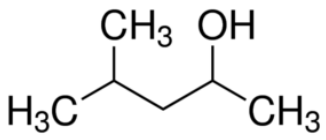
Oksidrilli kollektör; genellikle tuz tipi minerallerin ağır metal oksitlerinin, silikatların flotasyonunda kullanılan kolektörlerdir (Yılmaz 2000).

1.9.2.2. Köpürtücüler

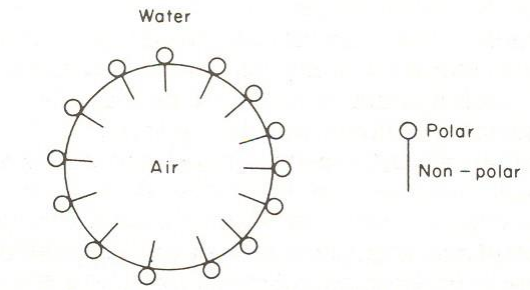
Köpüklü yüzdürmenin en önemli yönlerinden biri de değerli mineralleri flotasyon hücresinden daha da yukarı çıkmasını sağlayan köpüğün oluşumudur. Mineral yüzeyleri kolektör yardımı ile hidrofobik yapıldığı zaman, kazanımlarının sağlanması için stabil bir kabarcığa tutunma zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Kabarcığın ne kadar stabil olduğu kullanılan köpürtücünün cinsine göre değişkenlik gösterir. İyi bir köpürtücü herhangi bir toplayıcı güç göstermemekle beraber, yüzdürülen minerallerin flotasyon hücresinden toplayıcı kanala doğru transfer olmasını sağlayacak kadar stabil olmalıdır. Köpürtücüler hava-su ara yüzünde adsorbe edilebilen heteropolar organik ayraçlar olarak işlev görmektedirler. Köpürtücü moleküllerin heteropolar yapıları, aşağıdaki Şekil 1.16.'da da görülebileceği üzere, kutupsuz grubun havaya ve kutuplu grubun ise suya doğru yönelmesini sağlamaktadır. Köpürtücülerin suda bir ölçüde

çözünebiliyor olmaları gerekmektedir, aksi takdirde sulu çözeltide oldukça düzensiz bir biçimde dağılacak ve yüzey aktif özelliklerini tam anlamıyla efektif bir biçimde piyasada hem doğal hem de sentetik olarak üretilen çok geniş yelpazede köpürtücü türü mevcuttur (Hughes 2005).

Yapısında hidroksit, karboksil, karbonil, amino grubu sülfo grubu içeren köpürtücülerin etkinliği yüksek olup yaygın olarak; MIBC (Metil izobutilkarbinol), Polipropilen, Glikol köpürtücü olarak kullanılmaktadır (Tekinalp 2008). Bu çalışmada MIBK köpürtücü olarak kullanılmıştır.



Şekil 1.15. MIBK Molekül Yapısı



Şekil 1.16. Köpürtücünün Moleküler Yapısı (Tebogo 2010)

1.9.2.3. Değiştirici Reaktifler

Değiştirici (modifiye) reaktifler, pH kontrol reaktifleri, canlandırıcılar ve bastırıcılar olarak sınıflandırılabilirler. Değiştirici ajanların rolü gang mineralleri ile değerli mineraller arasında en iyi ayırmayı sağlayacak pulp ortamını oluşturmaktır. Bu reaktiflerin temel amacı, kollektörün mineral yapısına etkisini kontrol etmek böylelikle flotasyon işleminin seçiciliğini artırmaktır.

pH kontrol reaktifleri,çoğu mineralin yüzey kimyası pH'dan etkilenmektedir. Optimum ayırma için pH'ı optimum aralıkta tutmak son derece önemlidir. 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.

Canlandırıcılar, genellikle kollektörlerin cevher tanecikleri yüzeyine adsorplanmasını mümkün hale getiren spesifik bileşiklerdir.

Bastırıcılar, **k**ollektörlerin tüm minerallere değil de sadece istenilen mineral yüzeyine kolay bir şekilde adsorplanmasını sağlar. Bu sayede minerallerin flotasyonunda seçicilik artırılmaktadır (Andersson 2012). İnorganik bastırıcı olarak Na_2SiO_3, NaCN, CaO, $Ca(OH)_2$, organik bastırıcı olarak nişasta kullanılmaktadır.

1.9.3. Doğal Olarak Yüzebilen Minerallerin Flotasyonu

Bazı mineraller, yukarıda sayılan kolektörlere ve hatta bazen köpürtücü reaktiflere ihtiyaç duymadan yükselen hava kabarcıklarına adsorplanarak yüzeye taşınabilirler. Bunlara örnek olarak atomlar arası bağlar nedeniyle doğal olarak hidrofobik yüzey özelliğine sahip kömür, grafit, kükürt ile asfalt vs. gibi katı hidrokarbonlar verilebilir. Bu minerallerin flotasyonunda yaşanan en önemli sorun yumuşak yapılarından dolayı daha sert olan yantaşın yüzeyleri kaplaması veya çok yumuşak olan minerallerin gang minerali yüzeylerini boyamasıdır. Temizleme kademeleri ile bu sorun giderilebilir. Bu mineraller aynı zamanda yüzeyleri değiştirilerek bastırılabilirler. Yüzey değişimi ya yüksek miktarda oksidasyonla veya organik kolloidlerin yüzeylerine adsorpsiyonu ile gerçekleştirilir. Bunun için oksitleyici olarak, potasyum permanganat, sodyum hipoklorit gibi oksitleyiciler, organik kolloid olarak da nişasta, dekstrin gibi maddeler kullanılır (Atak 1994).

1.9.4. Oksitli Bakır Minerallerin Flotasyonu

Bakır oksit flotasyonu için yaygın olarak iki metot kullanılmaktadır;

Kontrollü potansiyel sülfürleme (CPS): NaHS veya Na_2S gibi bir sülfürleyici ajan ile yapılır. Bu işlem ilk başta kurşun karbonat filizlerine uygulanmıştır. Günümüzde ise en çok bakır oksit filizlerinin yüzdürülmesi için kullanılmaktadır. Bu işlem daha çok seçicilik gösterdiğinden ötürü yağ asidi flotasyonuna göre daha avantajlıdır. Soydum sülfür veya soydum hidrojen sülfür gibi sülfürleştiriciler flotasyon sistemine diğer ayraçlarda (kolektörler, köpürtücüler ve baskılayıcılar) olduğu gibi az dozlarla manuel bir denetleme sistemi ile eklenir (Ray 1979). Bütün işlemler çok safhalı

olarak Soydum sülfür veya soydum hidrojen sülfürün sülfürleştirme aracı olarak kullanılmasını içerir. Bu süreçte ksantat tipli kollektörler ve bazen de toplama sürecini daha güçlü kılmak adına gaz yağı veya gaz yağı ve yağ asidi karışımı gibi toplayıcılar eklenir. Değersiz maden yığının dağılması sodyum silikat takviyesi ile sağlanır. Sülfürleme işlemi başarılı bir şekilde uygulanmakla beraber, ortaya bazı sıkıntılar da çıkmaktadır. Bu sıkıntılardan bazıları ise: farkı oksit minerallerinin sülfürleştirme karşısında verdiği değişken tepkiler, sülfürleme ayraçlarının ortaya çıkardığı koku problemi ve sülfürleştiricinin dozunun belirlenip kontrol edilmesinde ortaya çıkmaktadır. Doz kontrolü büyük önem arz etmektedir çünkü az kullanım verimsizliğe, çok kullanım ise değerli madenlerin baskılanmasına yol açabilmektedir. Bu durum ortaya kontrollü potansiyel sülfürleştirmenin çıkmasına yol açmıştır. Sülfürleştirici dozajı elektrot potansiyeli veya mV değerine göre belirlenmektedir. Sülfürleme metodu değişken bir başarı gösterdiğinden ötürü daha efektif metot olan CPS yöntemi geliştirilinceye kadar araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Jones ve Woodcock1978).

Yağ Asidi/ Karboksilik Asid flotasyonu: Bu işlem palmiye yağının gaz yağı veya dizel petrol ile karıştırılmasıyla sağlanır. Sülfürleme işlemi olmadan okside bakırın flotasyonu için birçok farklı kollektör kullanılmış olup bir seri çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar esnasında ortaya çıkan kolektörler arasında kompleks maddeler, yağ asitleri, yağlı aminler ve petrolsülfonatlar bulunmaktadır (Nagaraj 1987, Deng ve Chen 1991). Laboratuvar ortamında yeterli etkinlik gösteren bu reaktifler tesislerde sınırlı ölçekte başarı gösterebilmişlerdir. Bu sınırlı etkinlik yukarıda sayılan kollektörlerin karbonatlı gang mineralleri üzerindeki zayıf seçiciliklerinden ileri gelmektedir (Lee ve ark. 1988).

Karboksilikasit işlemi Afrika'da 50 yılı aşkın bir süredir kullanılmakla beraber "palmiye yağı" işlemi olarak anılır. Her yıl yaklaşık 5 milyon ton bakır oksit filizi bu işlem yardımı ile ayrıştırılır ve ortaya %25 bakır konsantresi çıkmaktadır. Kullanılan palmiye yağı kolektörü %75 oranında asitliğe sahiptir (oleikasit olarak geçer). Bu işlem için ayrıca alkalilik için soda külü ve değersiz mineral dağılımı ve baskılanması için sodyum silikat gibi reaktifler kullanılmaktadır. Palmiye yağının en temel sorunu seçicilikteki eksikliğidir. Bu durum özellikle de filizin kalsit ve dolomit gibi değersiz karbonat mineralleri içermesi halinde ortaya çıkmaktadır. Bu mineraller değerli mineraller (malahit gibi) karşısında seçildiği için problem ortaya çıkmaktadır. Bu

nedenle yağ asidi işlemi, karbonatlı değersiz mineraller içeren silisli cevherler için sınırlı bir şekilde kullanılmalıdır (Tebogo ve ark. 2010).

1.9.5. Sülfürlü Bakır Minerallerin Flotasyonu

Sülfürleştirme, oksitlenmiş minerallerin sulu sülfür solüsyonunda flotasyon öncesinde işlenmesi sürecine verilen isimdir. Bu ön işlem sayesinde bakır oksit yüzeyinde bakır-sülfür tabakası oluşumu daha kolay hale gelir. Bu durumun flotasyon açısından çok mühim olması işlem sonrasında oluşan yüzeyin hidrofobik özellik taşıması ve bu özellikteki bir yüzeyin geleneksel kolektörler ile daha başarılı bir sonuç oluşturması ile alakalıdır (Barbaro ve ark. 1997). Bakır oksitlerin ksantat kolektörlerine sülfürleştirme sonrasında daha efektif cevaplar verdiği gözlemlenmiştir.

Farklı sülfürleştirme ayraçları kullanılmış olmakla beraber bütün sülfürleştirme süreçlerinde bazı temel benzerlikler gözlemlenmiştir. Sülfürleştirme reaksiyonunun iki adet ikincil reaksiyon ile gerçekleşen heterojen bir reaksiyon olduğu görülmüştür. Başlangıçta, birincil sülfürleşmiş yüzey oluşur. Sülfür emilimi vasıtası ile oluşan birincil sülfürleşmiş yüzeyin oluşumun hızla gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu yüzeyin oluşması için sülfür iyonlarının CuO ile etkileşimi sonrasında reaksiyon gösterdiği ve bakır sülfür oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ortaya çıkan yüzeyin ksantat flotasyonu için büyük öneme sahip olduğu görülmüştür. İkincil sülfürleştirme sürecinin ise ikincil bakır sülfür yüzeyinin ve sülfür-oksit türlerinin oluşumunu içerdiği gözlemlenmiştir. İkincil sülfürleşmiş yüzeyin oluşum süreci bakır iyonlarının birincil sülfürleşmiş yüzeydeki çatlaklardan difüze olması vasıtası ile gerçekleşmiştir.

Sülfürleştirme ayraçları genelde sodyum sülfürün farklı türlerinden oluşmaktadırlar. Bakır oksit minerallerinin flotasyonunu sodyum sülfür tarafından ksantat kolektörleri ile beraber kolektör filminin stabilize edilmesi vasıtası ile gerçekleştirilmektedir.

Sülfürleştirme aracının seçilmesi genelde maliyet ve bölgesel bazda bulunabilirliğe bağlı olarak değişmektedir, çünkü birçok reaktant aynı yüzey aktif iyonları üretmektedirler (Poling, 1973). Sodyum sülfür en çok sülfürleştirme-flotasyon süreçlerinde kullanılmaktadır (Zhouve Chander 1993). Sodyum sülfür kullanılarak gerçekleştirilen flotasyonun formasyonu titiz bir şekilde gerçekleştirilmelidir çünkü tabakanın narin ve kolayca kopabilen bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Diğer olası

ayraçlar arasında sodyum hidrosülfür(NaHS) ve sodyum tetrasülfür (Na_2S_4) sayılabilir. Sodyum tetrasülfür kalın ve stabil şekilde birincil sülfürleştirme yüzeyi oluşturmasından ötürü, sodyum sülfürün yerine kullanılabilirlik açısından belirli bir olasılık göstermiştir.

Bütün bunlardan başka otoklav ortamında H_2S basıncı altında yapılan sülfürleme işlemi çözelti ortamında Na_2S, NaHS ve Na_2S_4 ile yapılan sülfürleme işlemlerine göre çok daha etkili bir şekilde yapılabilmektedir. Çözelti ortamında yapılan sülfürleme ile bir denge reaksiyonuyla oksidik yapı sülfür yapısına dönüşürken hiçbir zaman yüksek flotasyon verimine ulaşılmazken, otoklav ortamında yapılan sülfürleme işleminde etkili sülfürleme ve bir takım kristal yapı değişiklikleriyle yüzey kolayca flote edilebilir yapıya dönüştürülmektedir (Ziyadanoğulları 2009).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Aracena ve ark. (2015) NH_4OH-H_2O sisteminde tenorit örneğinin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Çalışılan sıcaklık arası 5-55 ºC, NH_4OH konsantrasyonu 0,1-0,75 M ve tanecik boyut aralığı ise 5-24 µm'dir. Ayrıca karıştırma hızı, NH_4OH'in pH'sı ve çeşitli reaktiflerin etkisi de incelenmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki tenorit örneğinin liçi, 10,5'e eşit bir pH değerinde 0,45 M NH_4OH çözeltisinde ve 5 µm tanecik boyutunda hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Deney sonuçlarına göre tanecik boyutu azaldıkça, sıcaklık ve NH_4OH konsantrasyonu arttıkça tenorit çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir. Çıkan sonuçlar 0,1 M'dan daha düşük derişimler için CuO'in çözünmesinin neredeyse hiç olmadığını göstermiştir. Karıştırma hızı deneyinde ise 250 rpm ve üzerindeki hızlarda tenoritin çözünme oranının çok fazla değişmediğini tespit etmişlerdir. Liç kinetiği, yüzey kimyası reaksiyon modeline göre incelenmiş olup 5-55 ºC sıcaklık aralığı için aktivasyon enerjisi 59 kj/mol olarak hesaplanmıştır.

Deng ve ark. (2015) oksitli bakır cavherlerinden bakırın ekstraksiyonu için zwitteriyonik (çift kutuplu) yapıya sahip sülfamik asiti ilk kez liç reaktifi olarak kullanmışlardır. Reaksiyon zamanı ve sıcaklığının, tanecik boyutunun, karıştırma hızının, sülfamik asit konsantrasyonunun liç üzerine etkisini incelemişlerdir. Deney sonuçlarına göre tanecik boyutunun azalması, konsantrasyonun, reaksiyon sıcaklığının ve karıştırma hızının artması liç oranını artırmıştır. Reaksiyon sıcaklığının 50-60 ºC, sülfamik asit konsantrasyonunun 0,25- 0,3 M, 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. Malahitin çözünme kinetiği üç boyutlu difüzyon modeliyle gösterilmiş olup aktivasyon enerjisi 33,23 kj/mol olduğu ve çözünme oranının 20-60 ºC arasında çok hassas olduğu tespit edilmiştir.

Ekmekyapar ve ark. (2015) yapmış olduğu çalışmada amonyum sülfat çözeltisi içindeki malahitin liç kinetiğini araştırmışlar ve liç çözeltisinden sementasyon yöntemi ile metalik bakır elde etmişlerdir. Bu arıtılmış bakır izotermal oksidasyonla bakır (II) oksite dönüştürülmüştür. Liç çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı, tanecik boyutu ve karıştırma hızı gibi parametreler incelenmiştir. Sementasyon deneylerinde indirgeyici metal olarak metalik çinko kullanılmıştır. Arıtılmış bakırın termal oksidasyonu izotermal koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda tanecik boyutunun

azalması, karıştırma hızı ve sıcaklığın artması liç oranını artırdığı tespit edilmiştir. Sementasyon yöntemi ile elde edilen metalik ürünün bakır içeriğinin %96'ya kadar arttığı saptanmıştır.

Parhi ve ark. (2015) atıl durumdaki Cu-Cr katalizöründen H_2SO_4 ile bakırı seçici olarak liç etmişlerdir. Birinci 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 sürecinde optimum koşulları 2 saat, 300 ºC, 0,5 M 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.

Ruiz ve ark. (2015**)** kalkopiritin çözünürlüğü üzerine piritin etkisinin değerlendirilmesi amacıyla H_2SO_4-NaCl-O_2 çözelti ortamında kalkopirit konsantresini ve kalkopirit/pirit karışımını liç etmişlerdir. Bu bağlamda pirit/ kalkopirit kütle oranı, pirit konsantresinin tanecik boyutu ve çözeltiye enjekte edilen gazın içindeki oksijen miktarı gibi parametreler incelenmiştir. 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. Ayrıca demir sülfat ilavesi kalkopirit liç oranını etkin bir şekilde artırmıştır.

Chao ve ark. (2014) düşük oranda bakır (%0,71) içeren bakır oksit cevherleri üzerinde çalışmışlardır. Köpüklü flotasyon ve asitli liç işlemlerinin yardımı ile bakır konsantrasyonu elde etmeye çalışmışlardır. Sülfürleştirme ve flotasyon süreçleri ile %15,02 bakır tenörüne sahip %38,55 oranında bakır geri kazanımı elde edilmiştir. Optimum şartlarda (120 kg/ton H_2SO_4, 4:1 sıvı: katı oranı, 120 dakika liç süresi, 500

devinim/dakika karıştırma hızı, 20 ^{o}C) gerçekleştirilen H_2SO_4 asit testlerinde %78,75 geri kazanım sağlanmıştır. Flotasyon sürecinde ortaya çıkan tortulara da liç işleminin uygulanmasının ardından geri kazanım oranı %86.85'e kadar çıkmıştır.

Dong ve Yang (2014) liç reaktifi olarak amonyum klorür çözeltisinin bakır oksit cevheri üzerindeki liç etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık, amonyum klorür konsantrasyonu, ortalama tanecik boyutu ve karıştırma hızının bakır oksit cevherinin liçi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Amonyum klorür konsantrasyonunun, karıştırma hızının, sıcaklığın artmasıyla ve tanecik boyutunun azalmasıyla liç oranının arttığı tespit edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda amonyum klorürün oksitli bakır cevherlerinden bakır ekstraksiyonu için etkili bir liç reaktifi olabileceği sonucu çıkarılmıştır.

Fei ve ark. (2014) bakır konverter cürufundan elde edilen Cu–Co–Fe içeren kükürtlü yapıyı, magnetik ayırma ve sülfürik asit ile liçi ile bakır ve kobaltın geri kazanımını sağlamışlardır. Bu yöntem mineralojik analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir (bakır içeren faz magnetik olmayan bornit ve kalkosit, kobalt içeren faz ise magnetik kobalt-demir alaşımı). Numune kırılıp kurutulduktan sonra manyetik olarak duyarlı bir konsantre elde edilmesi için manyetik ayırma yapılmıştır. Kobaltın %95,75'i manyetik ayırma ile geri kazanılmış, bakırın % 87,8'i demirin ise %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) yaptıkları bu çalışmada Tunceli bölgesinden alınan malahit cevher numunesinden bakır ve demirin geri kazanımını 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 sıcaklığı ve sürenin, asit konsantrasyonun, sıvı/katı oranın ve çalkalama hızının bakır ve demirin çözünme hızına etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla maksimum bakırın çözeltiye geçmesi için optimum koşulları 1,6 M H_2SO_4, 1/4 katı/sıvı oranı, 700 rpm, 70 ºC, 120 dakika olarak tespit etmişlerdir. Çözme işleminin ardından bakır ve demir sülfatlar süzülmüş çözeltinin pH'

sı ayarlanarak demir (III) hidroksitler çöktürülmüştür. Sonuç itibariyle etanol, metanol ve sülfürik asit gibi çöktürücüler kullanılarak bakır sülfat pentahidrat elde edilmiştir.

Liu ve ark. (2014) amonyaklı çözelti içinde amonyum persülfatın yükseltgen olarak kullanıldığı kalkerli bornitten bakırın liçini incelemişlerdir. Karıştırma hızının, liç sıcaklığın, amonyak ve amonyum persülfat konsantrasyonunun, sıvı/katı oranının, bakırın ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkileri çalışılmıştır. Ve sonuçlar liç oranının sıcaklığın, amonyak ve amonyum persülfat konsantrasyonunun artmasıyla artığı, karıştırma hızının da 600 rpm üzeri hızlarda çözünme oranını çok fazla değiştirmediğini göstermiştir.

Oliveira ve ark. (2014) %0,64 oranında bakır içeren malahit $Cu_2CO_3(OH)_2$ ve broşantit $Cu_4SO_4(OH)_6$ kaynaklı düşük tenörlü Brezilya cevherinin liçi için biyojenik sülfürik asit kullanım potansiyelini incelemişlerdir. Cevher elementel sülfür ve sülfür-oksitleme mikroorganizmaları ile karıştırılmıştır. Elementel kükürtün eklenmediği ve sülfürik asit ile liç edilen cevher ile karşılaştırıldığında, cevherin 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. Kükürtün sadece cevherin üst bölgesine eklenmesiyle karşılaştırıldığında kükürtün cevher ile düzgün karıştırılması bakır ekstraksiyon veriminde artış sağlamaktadır. Ayrıca çıkan sonuçlar, yüksek basınçlı silindir ile öğütülen cevherden bakırın ekstraksiyonunun çeneli kırıcı ile öğütülen cevherden daha etkili olduğunu göstermiştir.

Oraby ve Eksteen (2014) altın cevheri içinde bulunan %3,75 oranındaki bakırın uzaklaştırılması için liç işlemini uygulamışlardır. Altın ile beraber bakır minerallerinin varlığı altının siyanürleşmesi sırasında yüksek siyanür tüketimi gibi bir çok zorluğa neden olmaktadır. Bu amaçla içerisinde %3,75 Cu, %11,6 Fe, %11,4 S ve %0,213 Au bulunan bakır-altın konsantresine glisin çözeltisi kullanılarak bakırın alternatif seçimli iki aşamalı liç işlemi geliştirmişlerdir. İlk aşamada cevheri 1 g/L NaCN ile liç etmişler ve ikinci aşamada ise 0,3 M 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. Glisin- peroksit çözeltisinde oda sıcaklığında 48 saat içerisinde kalkosit, kuprit ve metalik bakırın %100' ü, kalkopiritin de yaklaşık %80 'i çözeltiye alınmıştır.

Liç çalışmaları glisin ve peroksit konsantrasyonun artmasıyla bakır ekstraksiyonunu artırdığını göstermekle beraber glisinin peroksit yokluğunda bakırı etkili bir şekilde çözeltiye aldığını göstermiştir.

Xiong ve ark. (2014) alkil-hidroksamat bazlı kenetleme ayraçlarının bakır oksit mineralleri üzerinde çok iyi flotasyon performansı gösterdiğini belirtmişlerdir. Çalışma sonuçları; bakır oksit cevherlerinin flotasyonunda kullanılan kenetleme araçları metal katyonlarına bağlanan atomların tipine ya da kenetleme yüzüklerinin kapanma noktalarına bağlanan atomların tipine göre sınıflandırılabilir. Krizokol flotasyonu için N-O tipli kenetleme ayraçları uygun değildir fakat bu tipteki ayıraçlar malahit üzerinde efektif olarak çalışabilirler. O-O tipli kenetleme ayıraçları ise nabit bakır üzerinde tatmin edici sonuçlar vermektedir. Son yıllardaki üretimlerde sıkça kullanılmakta olan potasyum n-oktil hidroksamat, AM28, bakır oksit mineralleri ve nabit bakır için mükemmel bir kolektör görevi görmekle beraber geniş bir pH aralığında işlev gösterebilmektedir. Ayrıca krizokol flotasyonu için 7-10 pH aralığında efektif sonuçlar vermektedir. S-N tipli kenetleme ayracı feniltiyoüre ise kalkopirit, nabit bakır, kovellin, malahit ve kuprit üzerinde kolektör olarak flotasyon sürecinde efektif bir şekilde işlev göstermekle beraber bakır karbonat ve krizokol üzerinde ise etkisiz kalmaktadır.

Ge ve ark. (2013) çalışmalarını, içinde %0,77 oranında bakır içeren ve Çin'in Yunnan bölgesinden temin ettikleri bakır oksit cevherini üzerinde yapmışlardır. Cevher içerisinde bulunan ana metal mineralleri hematit, pirit, bornit, kovellin ve malahit; ana gang mineralleri ise kuvarsit, dolomit, plajiyoklaz, klorit ve kalsit olarak tespit edilmiştir. Kolektör olarak butil ksantat (90 g/t), köpürtücü olarak çam yağı (35 g/t), sülfürleştirme aracı olarak Na_2S (1000g/t) ve pH düzenleyici olarak kireç (3000g/t) kullanılması vasıtası ile üç aşamalı bir temizleme sonucunda %80,81 geri kazanımla %18,06'lık tenöre sahip konsantre elde edilmiştir.

Haghighive ark. (2013) katot bakır üretimi için hidrometalurjik proses olarak liçing ve elektroliz çalışmaları yapmıştır. Bu amaçla oksitli bakır cevheri ilk önce 100 µm altına öğütülmüş ve 40 dakika boyunca 25 ºC'de H_2SO_4 çözeltisi içinde liçing yapıldığında; bakırın % 95,95 demirin ise % 12,63 oranında geri kazanımını sağlanmıştır. Demiri uzaklaştırmak için NaOH ile çöktürme işlemi yapılmış, 60 ºC ve 60 dakika içinde pH'yı 1,5'dan 3,8'e arttırıp böylelikle %80 üzerinde kazanımla demir çökeleği elde edilmiştir. Konsantre olarak bakır çökeleğini, demiri uzaklaştırılmış çözeltiden aynı yöntem ile elde etmişlerdir. Bakırı %98,69 oranda çöktürmek için gereken optimum koşullar; pH 5,5, 25 ºC ve 25 dakika olarak bulunmuştur. Bu yöntemin en büyük avantajlarından biri ikinci çöktürme işleminden kalan çözeltinin

buharlaştırılmasıyla %99,1 saflıkta Na_2SO_4 elde edilmesidir. Elde edilen bakır konsantresi, ilk liçing basamağı ile aynı koşullarda liç edilmiş ve sonra liç çözeltisi 50 ºC, 300 Am^{-2} akım yoğunluğunda, 2 V'luk potansiyelde altında çelik katot ve antimon içeren kurşun alaşımlı anot ile elektroliz edilmesi sonucunda bakır katotu %99,99 saflıkla elde edilmiştir.

Kökeş (2013) bakır minerali olarak sadece malahit içeren bir oksitli bakır cevherinin H_2SO_4 çözeltisinde liç koşullarını incelemiştir. Katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, çözümlendirme süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş olup liç kinetiği çıkarılmıştır. Bu bağlamda farklı asit konsantrasyonları kullanarak yaptığı deneylerde 0,8 M ve 1,2 M asit konsantrasyonlarda sırasıyla %91 ve %93 bakır kazanımı sağlanmıştır. Sıcaklık-süre deneylerinde oda sıcaklığında yapılan liç işlemleri sonucunda maksimum bakır kazanımı % 95 iken 80 ºC'de %99'dur. Fakat artan sıcaklıkla çözeltiye geçen demir miktarı da büyük oranda artış göstermektedir. 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.

Pang ve ark. (2013) Çin'in Guizhou şehrinden gelen ve %1,15 Cu içeren oksitli bakır cevherleri üzerinde çalışmaları sürdürmüşlerdir. Çalışmada kullanılan cevherde esas sülfür mineral olarak kalkopirit, kalkozin, kovellin ile bornit, gang minerali olarak ta kuvars, dolomit ve mika olduğu görülmüştür. Optimum sülfürlemeden sonra (1000 g/t Na_2S) kollektör olarak (240 g/t) YX-2 kullanımıyla % 88,52 geri kazanımla bakır yüzdesi 22,13 olan konsantre elde edilmiştir.

Wang ve ark. (2013) Çin'in Yunnan bölgesindeki Dali şehrinden gelen bakır oksit cevheri üzerinde çalışmışlardır. Test numunelerinin %0,69 bakır ve 11,24 g/t gümüş içermekte olduğu görülmüştür. Cevher sülfürleştirme ve ksantat ile yüzdürme yöntemiyle deriştirilmiştir. Flotasyon testleri sistematik olarak Na_2S' ün sülfürleştirme aracı ve butil ksantat ile amonyum dibutil ditiofostat kombinasyonu ile elde edilen karışımın kolektör olarak kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Kapalı devre testi uygulanması vasıtası ile %18,34 bakır tenörüne sahip ve %70,13 geri kazanımla konsantre elde edilmiştir. Ayrıca gümüşün de %78,79 verimle geri kazanımı sağlanmıştır.

You-Cai ve ark. (2013**)** atık bakır oksit kalıntısının flotasyon atığından, bakırın kazanımı için sulu amonyak/amonyum karbonat çözeltisi ile çalkalamalı liçini çalışmışlar. Flotasyon atığının içerdiği ana bakır mineralleri kuprit, malahit ve krizokol olup bakır içeriği %1,12'dir. Karıştırma hızı, k/s oranı, reaksiyon sıcaklığı ve liç reaktiflerin konsantrasyonunun bakırın liç oranı üzerine etkisi çeşitli zamanlarda incelemiş olup liç işleminin 90.dakikasından sonra liç oranının etkilenmediğini tespit etmişlerdir. Optimum koşullar altında bakırın liç oranının %70,6 olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca kinetik analizler gösteriyor ki; bakır liç oranı reaksiyonun ilk 60 dakikasında ürün tabakası boyunca difüzyon yoluyla kontrol edilebilmektedir.

Liu ve ark. (2012) Amonyak/amonyum sülfat çözeltisinden Çin'in Yunnan eyaleti Tangdan temin edilmiş oksitli bakır cevherinden malahitin çözünme kinetiğini incelemişler. Bu kapsamda amonyak liçine amonyak ve amonyum sülfat konsantrasyonu, pH, liç süresi, reaksiyon sıcaklığı ve tanecik boyutu gibi parametreler değerlendirilmiştir. Ve sonuçlar gösteriyor ki, amonyak/ amonyum derişimi 3,0 mol/L NH_4OH +1,5 mol/L $(NH_4)_2SO_4$, sıvı/katı oranı 25:1 mL/g, süre 120 dakika, karıştırma hızı 500 devir/dakika, sıcaklık 25 ^oC ve tanecik boyutunun 0,045 mm'den daha düşük olduğu koşullarda bakır kazanımı %96,8'dir.

Ou ve Yin (2012) hem sülfür hem de bakır oksit minerali içeren bakır ve kobalt cevherleri üzerinde çalışmalarını sürdürmüşler. Geleneksel flotasyon yöntemi, yüksek oksidasyon oranı ve büyük miktarda karbon çamuru içermesinden ötürü Co-Cu sülfür-oksit karışımı cevherlerin kazanımında etkili olamamaktadır. Araştırma sonuçları, karbonlu çamurun ön arındırılmasından sonra flotasyon sonuçlarında iyileşme olduğunu göstermiştir. Bakır oksit mineralini aktive etmek için hem sodyum sülfür (Na_2S) hem de sodyum hidrosülfür (NaHS) kullanılmış olup NaHS'ün kobalt-oksidin aktivasyonunda Na_2S'den daha etkili olduğu bulunmuştur. Amil ksantat (AX) köpürtme, toplama ve temizleme aşamalarında kollektör olarak kullanılmıştır. Bakır tenör oranı %21,2 olan ve %88,55 geri kazanımla %2,63 Cu %6,63 C ve %0,04 Co içeren cevherden bakır konsantresi elde edilmiştir.

Xiaofeng ve ark. (2012) Çin'in Yunnan bölgesindeki Yongshan'dan gelen bakır oksit cevherini işlerken flotasyon aşamasında KLY isimli kenetleme maddesi kullanmışlardır. Bu cevher içerisinde %0,88 oranında malahit ve kuprit ile %0,05

oranında nabit bakır gözlenmiştir. 200 mesh tanecik boyutuna elenmiş cevher flotasyon testleri düzenleme aracı olarak soydum silikat ve sodyum sülfür, kenetleme maddesi olarak KLY, kollektör olarak ksantat karışımı ile köpürtücü olarak çam yağının kullanılmasıyla flote edilmiştir. Dört temizleme aşamasının ardından %83,99 geri kazanımla %22,87 bakır tenörüne sahip konsantre elde edilmiştir.

Xiong ve ark. (2012) Çin'in Xinjiang şehrindeki Dishyi Corporation adlı bakır firmasının sağladığı ve % 1,29'luk bakır tenörüne sahip oksitli bakır cevheri üzerinde çalışmışlardır. Cevherdeki oksitli bakır mineralleri ağırlıklı olarak kubrit, malahit, krizokal ve azurit formudur. Düzenleyici ajanların ve öğütme inceliğinin flotasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Cevherde bulunan oksit bakır minerallerin çeşitliliğinden ötürü flotasyon yetersiz kalmıştır. Kolektör olarak sodyum izo-amil ksantat (SIAX), sülfürleştirme ayracı olarak sodyum sülfür (Na_2S), köpürtücü olarak metil izo bütil karbinol (MIBC) ve düzenleyici olarak amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$) çalışmalar esnasında kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda amonyum sülfatın kullanılmasının bakır oksit cevherinin sülfürleştirilmesi açısından yararlı olduğu ortaya konulmuştur. Optimum flotasyon koşullarında (1000 g/t $(NH_4)_2SO_4$, 1000 g/t (Na_2S), 800 g/t (SIAX) ve 40 g/t pinitol yağı) %73,46 geri kazanımla %18,32 bakır tenörüne sahip bakır konsantre elde edilmiştir.

Akkaş (2011) Palu (Elazığ) bölgesinden temin edilen oksitli bakır cevherinden hidrometalurjik yöntemler ile bakır üretim koşullarını optimizasyonu araştırmıştır. Bunun için liç, sementasyon ve solvent ekstraksiyonu yöntemleri kullanılmıştır. Liç deneylerinde sürenin, asit konsantrasyonunun, karıştırma hızının ve katı/sıvı oranının etkisini incelemiştir. 0,3 M 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. Sementasyon deneylerinde stokiometrik demir tozu ilave miktarı ve süre çalışılmış ve optimum olarak stokiometrik %150 demir tozu ilave miktarı ve 9 dakika karıştırma süresi tespit edilirken; solvent ekstraksiyon deneylerinde 1/1 organik-çözelti hacim oranı ve 2,00 pH oranı yükleme işlemi için optimum koşullar olduğu belirlenmiştir.

Yüksel (2011) Kastamonu Küreden temin ettiği bakır cürufundan bakır ve kobaltın yüksek verimle kazanılması ve cevher bünyesinde bulunan Se, Te, Sb ve As uzaklaştırılması çalışmasını yapmıştır. Bakır cürufunda bulunan bakır ve kobaltın

kazanılması için, 100 mesh tanecik boyutuna öğütülmüş cüruf/pirit/bakır konsantresinden belirli oranlarda alarak elde ettikleri homojen karışımları, önce yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutmuş ve 600 ºC'de hava atmosferinde kavrulma işlemi ile bakır %99,6, kobalt %98,4 verimle çözeltiye alınmıştır. Fakat sadece cüruf ve pirit kullanılarak hazırlanan ikili karışımda daha düşük verimle bakır ve kobalt çözeltiye alınmıştır. 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. Son aşamada cevherden uzaklaştırılan Se, Te, Sb ve As içerikli numuneden bu elementlerin birbirinden ayrılması çalışmaları yapılmıştır.

Garlapallı ve ark. (2010) laboratuvar çalışması olarak kalkopirit numunesini NaOCl ile liçi deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Deneyleri iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada kalkopirit ile NaOCl liç edilerek CuO'e dönüştürülmüştür. İkinci aşamada ise CuO 1,0 N H_2SO_4 ile oda sıcaklığında çözündürülmüştür. İlk aşamanın optimum koşulları belirlemek için çalışma aralıkları pH 12,5-13,7, sıcaklık 35 ºC- 75 ºC, NaOCl konsantrasyonu 0,2-0,85 M ve kalkopirit dozajı 1-10 g/500mL olmuş olup optimum dönüşüm pH 13,2 civarında, 0,5 M OCl^- konsantrasyonunda, 1 saat içinde 65 ºC' de % 68,4 olarak gerçekleşmiştir. 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 çözeltisinin yavaş yavaş eklenmesiyle kalkopiritin %98' inin liç edildiği tespit edilmiştir.

Phetla ve Muzanda (2010) içerisinde %4,5 Cu bulunan oksitli bakır cevheri üzerinde çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Çalıştıkları cevher %88 bakır oksit minerali ve %12 oranında sülfür, refrakter ve çözülmez bakır içerdiği tespit edilmiştir. Çalışmalar esnasında sodyum hidrosülfür (NaHS) sülfürleştirici, potasyum amil ksantat (PAX) sülfür kolektörü, n-oktil hidroksamat (AM2), Oleofloat, rinka lore, dizel, sodyum karbonat ve tall yağı oksit kolektörü ayrıca alkol bazlı Dow200 köpürtücü olarak kullanılmıştır. %13 tenöre sahip konsantre %48'lik geri kazanım ile elde

edilmiştir. Ortaya çıkan başarısız sonuç, cevher içerisinde bulunan yüksek miktardaki bakır silikat minerali ile bağdaştırılmıştır.

Yang ve ark (2010) yaptıkları çalışmada smelter bakır curuflarından bakır, kobalt ve çinko gibi metallerin kazanılması için yeni bir hidrometalurjik metot uygulamışlardır. Bu metot sülfürik asit ve sodyum klorat ile liçing, kalsiyum hidroksit ile nötralizasyon kısımlarını içermektedir. Çalışma kapsamında sülfürik asit miktarı, sodyum klorat miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanı olmak üzere dört parametre incelenmiştir. Kalsiyum hidroksit, süzme işleminden önce silikatların ve demir(III) oksit'in çöktürülmesinde çok önemli bir faktördür. Optimize edilen koşullarda kobaltın % 98'i çinkonun %97'si ve bakırın %89'u çözelti ortamına alınmıştır. Demir ve silikatlar ise sadece %0,02 ve %3,2 oranında çözeltiye geçmiştir. Bu yeni hidrometalurjik yöntem ile smelter bakır curuflarındaki bakır, kobalt ve çinko çok yüksek verimle kavurma yapılmaksızın çözelti ortamına alınması sağlanmıştır. Liç işleminin basit ve ekonomik olmasından dolayı bu metot endüstride kolayca uygulanabilir.

Cao ve ark. (2009) Çoğunlukla bakır oksit, az miktarda da bakır sülfür karışımı içeren bakır cevherleri üzerinde çalışmalarını sürdürmüştür. Bunun için flotasyon ve liçing teknikleri beraber kullanılmıştır. Ve butil ksantat ve sodyum sülfür flotasyonu kullanılarak %19,01 bakır içeren konsantre %35,02 geri kazanım oranı ile elde edilmiştir. Cevher artığı 1 saat karıştırma süresi, 25 ºC sıcaklık, 500 dev/dk karıştırma hızı, 1,0M H_2SO_4 konsantrasyonu, s/k oranı 3 olan optimum koşullarda liç edilerek bakır %83.33'ten fazla geri kazanılmıştır.

Habbache ve ark. (2009) kesikli bir reaktör içerisinde CuO'in HCl, H_2SO_4, HNO_3 ve sitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü incelemişlerdir. Bunun için bakırın çözünme oranını etkilediği düşünülen sıcaklık, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu gibi parametreler irdelenmiş olup inorganik asitlerin konsantrasyonlarının 0,5 M, liç sıcaklığının 25 ºC ve sıvı/katı oranının 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. Ayrıca CuO'in çözünme kinetiği heterojen modele göre incelenmiş ve çözünme oranının yüzey kimyasal proses ile kontrol edilebileceği tespit edilmiştir.

Lee ve ark. (2009) yapısında %70 oranında bakır sülfür ve %30 oranında bakır oksit içeren cevheri Kanada'nın Yukon kasabasında bulunan maden ocağından temin etmişlerdir. Yapılan analiz sonuçlarıyla sülfür minerallerinin kalkopirit ve bornit karışımı olduğu oksit minerallerinin ise malahit ve az miktarda azurit içerdiği tespit edilmiştir. Cevherin toplam bakır oranı ise % 3,6'dır. Oksitli bakır cevherleri için kullanılan geleneksel sülfürleme-flotasyon teknikleri bu numune gibi oksit- sülfür karışımı içeren cevherlerde sülfürleyici ajanın sülfür mineralinin flotasyonunda bastırıcı etkisinden ötürü kullanılamaz. AM28 gibi potasyum n-oktil hidroksamat kollektörleri, bakır oksit-sülfür karışımından sülfür minerallerin geri kazanım oranını azaltmadan oksitli bakır minerallerin kazanımında başarılı bir şekilde kullanılır. Bu çalışmada köpürtücü olarak Metil izo-butil karbinol (MIBC), kollektör olarak sağlanan potasyum amil ksantat (PAX) ve potasyum n-oktil hidroksamat (AM28), sülfürleme reaktifi olarak sodyum hidrojen sülfür (NaHS) kullanılmıştır. Toplamda 1200g/t dozunda AM28 ve köpürtücü olarak 50g/t dozunda MIBC kullanılmıştır. Temizleme aşamalarında ayrıca ekstradan 100 g/t AM28 ve 50 g/t MIBC kullanılmıştır. Flotasyon sürecinin ardından %33,9 tenöre sahip ve %78,5 geri kazanım ile bakır konsantre elde edilmiştir.

Rudnik ve ark. (2009) endustriyel konverter cüruftan basit bir hidrometalurjik yöntem ile bakır ve kobaltın secici olarak kazanılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada ilk önce Cu–Co–Fe–Pb dan oluşan alaşım üretimi için indirgenme koşullarında kavurma yapılmıştır, alaşım amonyak-amonyum klorur içinde elektrolitik olarak çözünürleştirilmiştir. Ortama derişik amonyak ilave edilerek demirlerin çöktürülmesi sağlanmıştır. çözelti süzüldükten sonra elektroliz yöntemi ile bakır ve kobalt yüksek saflıkta kazanılmıştır (%99,9 Cu, %92 Co).

Vest ve ark. (2009) bakır ekstraksiyonu işleminde yığın liçinin önemine değinmişlerdir. Çalışmada bahsedildiği üzere dünya üzerindeki bakır üretiminin %20'si hidrometalurjik liç ile gerçekleşmektedir. Bu süreç genelde bakır oksit cevherlerinin sülfürik asit liçi ve ardından solvent ekstraksiyonu kullanımı ile elektro kazanım sürecine tabi tutulması ile gerçekleşir. 100 ppm iyonik olmayan EVD61549 adlı yüzey aktif madde, solvent olarak kullanılmış ve seyreltik sülfürik asit çözeltisinden bakır elde edilmiştir. Son olarak, testlerin sonucunda %75,58 geri kazanımla bakır elde edildiği gösterilmiştir.

Sethu ve ark. (2008) metal hidroksit çamurlarından bakırın geri kazanımı için metot geliştirmesi ve optimizasyonu için deneysel çalışma yapmışlardır. Elektroliz atık sulardan üretilen çamurlar yüksek konsantrasyonda metal içerirler. Bu metallerin geri kazanımı oldukça önem arz etmektedir. Yapılan çalışmalar mineral asit ile liçi veya çözünürlüğüne dayandırılmış, bunun için HCl ve H_2SO_4 asit kullanılmıştır. 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. Daha sonra bu bakır konsantre çözeltileri ısıtılıp $CuSO_4$ kristalleri oluşturulmak üzere kristallendirilmiştir.

Teğin ve Ziyadanoğulları (2008) Hatay'ın Kisecik köyünden aldıkları altın ve bakır içeren bakır cevheri üzerinde çalışmalarını gerçekleştirmişledir. Analiz sonuçları bu cevherde %4,93 Cu, %0,007 Co, %0,92 Zn, %11,41 Fe, %10,72 S, 4,72g/ t Au, 12,80 g/t Ag olduğu tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda numunenin direkt flotasyonu ile altın ve gümüş istenilen flotasyon verimine ulaşamamıştır. Bundan dolayı da cevher flotasyon işleminden önce H_2S ile sülfürlemeye tabi tutulmuştur. Sülfürlenmiş numunenin flotasyonu ile altının hepsi, %96,52 Ag, %98,52 Cu, %97,20 Zn ve %94,77 Co olacak şekilde yüksek verimlerle konsantre fazda toplanmıştır.

Herreros ve Viñals (2007) bakır sülfürü NaCl ve H_2SO_4 ile aglomerasyon önişlemden sonra NaCl–H_2SO_4–O_2 ortamında liç etmişlerdir. Çalışmalarında NaCl miktarı, liçing çözeltisindeki katı oranı, parçacık büyüklüğü ve liç sistemi için çalkalama yöntemi gibi değişkenler değerlendirilmiştir. Ve 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) deneysel çalışmalarında %0,98 Cu, %0,49 Co, %51,47 Fe içeren Küre bakır maden ocağından aldığı cüruf numunesini kullanmıştır. Bu cüruf

numunesinden bakır ve kobaltın kazanımı için direkt asit liçi ve kavurmadan sonra sıcak su liçi olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Direkt asit liçinde bakır ve kobalt 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 ^{o}C'de bir saat kavurma işleminden sonra bakırın %79'u çözünürken, kobaltın %74'ü çözündüğü ve toplamda yaklaşık %50 kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir.

Canbazoğlu ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada bakır minerali olarak sadece malahit içeren oksitli bakır cevherinin amonyak çözeltisinde liç koşullarını incelemişlerdir. Bu amaçla partikül boyutu, amonyum hidroksit + amonyum karbonat derişimi, pH, $[NH_3]/[NH_4^+]$ oranı, liç zamanı, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve karıştırma hızı etkisi parametreleri incelenmiştir. Başlıca liç parametreleri olarak; liç zamanı, amonyak/amonyum karbonat derişim oranı, katı/sıvı oranı, liç sıcaklığı ve tane boyutunu belirlemişlerdir. Liç süresi 180 dakika, amonyak/amonyum karbonat derişim oranı 5 M NH_4OH + 0,3 M $(NH_4)_2CO_3$, karıştırma hızı: 350 rpm, k/s oranı: 1/10 g/ml, liç sıcaklığı: 25 ºC, tanecik boyutu -100 μm olduğu optimum liç koşullarında, bakırın %98'i kazanılmıştır.

Çalban ve ark. (2005) sulu NH_3-$(NH_4)_2SO_4$ çözeltisi içinde oksitli bakır cevherinin liçi sırasında demirin çözünmesini engelleyerek 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. Cevherdeki demirin sadece %0,17'si amonyak ve amonyum sülfat ortamında çözünmüştür. Amonyak konsantrasyonunun 2,824 mol/L, amonyumsülfat 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 bakır kazanımı %98,87 olmuştur.

Ziyadanoğulları ve Aydın (2005) Türkiye'de Ergani Bakır Madeni İşletmeleri'nden temin ettikleri ve yapısında %2,03 oranında bakır, %0,15 oranında

kobalt ve %2,73 oranında sülfür bulunan bakır oksit cevheri üzerine araştırma yapmışlardır. Bu numuneden bakır ve kobaltın hidrometalurjik olarak kazanımını ekonomik olmadığı tespit edildiğinden flotasyon yöntemiyle konsantre edilmesi yoluna gidilmiştir. Bu sebeple H_2S ile otoklav ortamında sülfürleme işlemini yaptıktan sonra numuneyi flotasyona tabi tutmuşlardır. Flotasyon reaktifi olarak pH 8,7'de Dw 250 ve Potasyum Amil Ksantatı kullanmışlardır. Bakır konsantresi içerisinden %9,36 oranında bakır %93,16'lık geri kazanımla elde edilmiştir. Bu şekilde konsantre edilmiş numunede bakır ve kobalt derişiminin normal seviyenin beş katından fazla olduğu hesaplanmıştır.

Bingöl ve Canbazoğlu (2004) oksitli bakır cevherinin öncelikli olarak malahitin sülfürik asit liç kinetiğini incelemişlerdir. Liç süresinin, karıştırma hızının asit konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının, reaksiyon sıcaklığının ve tanecik boyutunun etkisini incelemişlerdir. Optimum koşullarda 180. dakikadan sonra bakır geri kazanımı 25 ºC'de yaklaşık %94,0, 80 ºC'de %99,0 olduğu tespit edilmiştir.

Çolak ve ark. (2003) safsızlık içeren çözeltisinden bakır tozu üretmek üzere bakırı, sülfürleri şeklinde çöktürmüşlerdir. Bu sülfürlü bileşiklerden bakır (I) Sülfat çözeltileri hazırlanmış ve bakır tozları (%99,85 saflıkta) termal reaksiyonla üretilmiştir. 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 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, Asetonitril/H_2O oranı % 41 (v/v) olarak belirlenmiştir. Son aşamada da bakır tozu, 60 ºC' de, azot atmosferinde 175 mmHg basınç altında bakır (I) sülfatın termal disproporsinasyonu yoluyla üretilmiştir.

Aydın (2002) Ergani Bakır İşletmesinden temin ettiği oksitli bakır cevheri ve Küre'den temin ettiği pirit numunesi üzerinde çalışmalarını sürdürmüştür. Oksitli bakır cevherinden bakır ve kobalt kazanımı için flotasyon yöntemi kullanılmış ve %100'e yakın flotasyon verimiyle yüzdürme gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen

konsantre (%10,0 Cu, %0,55 Co ve %25,5 S) 600 C'de kavrulup özel koşullarda işleme sokulup kimyasal yapı değişikliği ile bakır ve kobalt çözeltiye alınmıştır. 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 demirin ayrılması için çalışma yapmışlardır. Bakırı elektroliz ile çözeltiden ayırarak 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 $CoSO_4.6H_2O$'ın kaldığını tespit etmişlerdir.

Banza ve ark. (2002) yapısında %1,4 Cu, %0,7 Co, %8,9 Zn içeren smelter cüruf numunelerinden Cu, Co, ve Zn'in oksidasyon liçi ve çözücü ekstraksiyonu ile çözeltiye alma metotlarını çalışmışlardır. Amorf yapılarından dolayı smelter cürufların direkt sülfürik asit ile liç işlemi zor olup; silika jel, liç çözücüsünün viskozluğunu artırmakta ve süzme işleminde zorluk çıkarmaktadır. Bu sorun sülfürik asit liçinin hidrojen peroksit altında yapılmasıyla çözülmüştür. Liç deneyleri normal basınç altında uygulandıktan sonra elde edilen çözeltiden metallerin ekstraksiyonu için seyreltici olarak Shellsol D70 kullanılmıştır. Bakırın seçici ekstraksiyonu için LIX 984 ve sülfürik asit, geriye kalan çözeltiden kobalt ve çinkoyu ekstrakte etmek için de D2HPA kullanılmıştır. Çinko ve kobaltı ayırmak için de farklı oranlarda sülfürik asit çözeltileri kullanılmış ve sonuçta %80 Cu, %90 Co ve %90 Zn ayrı ayrı çözeltilere alınmıştır. Bunlar da sonradan elektroliz yapıda tuzları seklinde çöktürülerek elde edilebilmektedir.

Kordosky (2002) yayınlamış olduğu çalışmada asit liç tekniğinde ortaya çıkan gelişmeleri göstermiştir. Çalışma içerisinde Rancher Bluebird isimli sülfürik asit liç / solvent ekstrasyon / elektro kazanımlı teçhizatlar üzerinden örnekleme bulunmaktadır. Çalışmaya göre, %0,5'ten daha yüksek bakır tenörüne sahip bakır oksit cevherleri 6 metre yüksekliğinde yığın haline getirilmiş ve seyreltilmiş sülfürik asit cevher üzerine spreyleme vasıtası ile dağıtılmıştır. Yığınlar sülfürik asit vasıtası ile işlendikten sonra eski yığınlar üzerinde yeni yığınlar yerleştirilmiştir. Zengin liç çözeltisi (36 g/L Cu, 3 g/L Fe ve 145 g/L H_2SO_4) yığının yakınına yapılmış havuz içerisinde toplanır ve sonrasında elektrolitik hücrelerden geçirilip %80-85 verimle metal kazanımı sağlanır.

Teğin (2002) Ergani ve Küre Bakır İşletmesinden temin edilen üç ayrı örnek üzerinde çalışmaları sürdürmüştür. 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) sülfürik asit çözeltilerinde malahit içerikli cevherin çözünmesi için optimum koşulları belirlemek amacıyla Taguchi metodunu uygulamışlardır. Deneysel parametreler; reaksiyon sıcaklığı 15-45 ºC, katı/sıvı oranı 1/10-1/3 g/cm^3, asit konsantrasyonu %2- %10 (ağırlıkça), tanecik boyutu ±40- ±3.5 mesh, karıştırma hızı 240-720 rpm ve reaksiyon süresi 5-45 dakika aralığında incelemişlerdir. Optimum koşullar olarak ta 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 dakika belirlemişlerdir. Bu çalışma koşulları altında bakırın çözünme oranı %100 demirinki ise %58'dir. Ayrıca, demirin toplam maliyetini ve çözünmesini azaltacak alternatif çalışma koşulları bulunmuştur.

Aydoğan (2000) Hafik Madentepe bakır cürufunun liçing yöntemiyle zenginleştirilmesini çalışmıştır. Bunun için sülfürik asit, asidik Fe(III) sülfat, O_2 basıncı altında amonyak liçi koşullarını incelemiştir. Yapılan yapı analizleri sonucunda cürufta bakır minerali olarak kalkopirit, tenörit ve bakır matı; demir minerali olarak ta fayalit, manyetit, ojit ve nabit demir bulunduğu tespit edilmiştir. Sülfürik asit liç deneylerinde 20 g H_2SO_4/ L asit derişimi üzerinde bakırın çözünme hızı yavaşlamaktadır. En yüksek bakır çözünmesi 95 ºC'de 8 saatlik liç süresi içinde %99,39 verimle gerçekleştiği bulunmuştur. Asidik ortamda $Fe_2(SO_4)_3$ ile yapılan liç çalışmalarında demir (III) sülfat derişiminin artmasıyla bakır çözünmesi artmakta ve 10 g/L $Fe_2(SO_4)_3$, 95 ºC'de, 24 saat, 1/50 katı/sıvı oranında ve 100 µm tane boyutunda bakır çözünme oranının %92,89 olduğunu belirlemiştir. Amonyak liçi deneylerinde bakır çözünmesinin incelenen O_2 basıncı aralığında O_2 basıncından bağımsız olduğu ve $NH_3/(NH_4)_2CO_3$ oranı artıkça bakır çözünmesinin arttığı belirlenmiştir. Optimum koşul olarak 90 ^oC'de, 8 saat içinde %94,88'lik bakır çözünme oranını elde etmiştir.

Elamari ve ark. (2000) yapısında %28,1 Cu (ana bakır minerali kalkopirit), %26,3 Fe, %5,8 Zn, %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, hidrometalurjik bir yöntem uygulamışlardır. Üç farklı asit ortamı olarak sülfürik asit içerisinde Fe (III) sülfat, hekzaflorosilisik asit içerisinde Fe(III) sülfat, nitrik asit ve hekzaflorosilisik asit kullanmışlardır. Yapılan deneylerde hem sülfürik asit hem hekzaflorosilisik asit içerisinde Fe(III) sülfat kullanıldığında bakır ve demir kazanımı %30 geçmezken çinko kazanımı %90 civarında çıkmıştır. Ancak güçlü asit ve oksitleyici ortamında, nitrik asit ve hekzaflorosilisik asit karışımı, bakırın çözünmesi etkin olmakla beraber seçici olamamıştır. Bu sonuçla 1,0 M nitrik asit ve 1,0 M 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.

Fuerstenau ve ark. (2000) temas açısı ölçümlerine dayanarak bakır oksit ve bakır sülfür minerali için, kollektör olarak bakır kenenetle ajanlarının etkinliğini çalışmışlardır. Bu organik reaktiflerin çözünmez yapıları nedeniyle sulu solüsyonlarının hazırlanması için uygun solvent kullanılması gerekmektedir. Test edilen şelatlama reaktifleri, metal katyonunu bağlayan ve şelat halkasının kapanmasına katılan atomların türüne göre N-0, O-O, S-N, S-S ve N-N olmak üzere beş sınıfa ayrılmıştır. Sadece 1-feniltiyosemikarbazid ve potasyum oktil hidroksamat ile temas açısı sergileyen en dirençli bakır minerali olarak krizokol bulunmuştur. Bu son reaktifin bakır oksit mineralleri ve doğal bakır için alkil zincir uzunluğu nedeniyle mükemmel toplayıcı özelliklere sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Lee ve ark. (1998) yaptıkları çalışma sonucunda alkil hidroksamat ayıracının iyi tanımlanmış bakır mineralleri üzerinde (örnek olarak: malakit, kuprit, vb.) etkin sonuçlar verdiğini raporlamışlardır. Asit içerisinde çözülebilen bazı bakır mineralleri (bakır içeren götit, gang matrisi içerisinde iyice dağılmış kuprit ve düşük miktarda bakır içeriğine sahip krizokol) hidroksamat vasıtası ile flotasyon için uygun değildir.

Antonijević ve ark. (1997) piritin H_2SO_4 içinde hidrojen peroksit ile liçinin kinetik araştırmasını yapmışlardır. Çalışılan parametreler; karıştırma hızı, sıcaklık, tanecik boyutu, H_2SO_4 ve H_2O_2'in konsantrasyonu olmuştur. Ayrıca SO_4^{2-} ve H^+ ilavelerinin etkisi de incelenmişler, H_2SO_4 konsantrasyonu ve karıştırma hızının

artmasıyla liçing oranında azalma görülmüştür. H_2O_2'in tüketimi, katalitik bozulmasından ötürü stokiyometrik oranın üstünde olmuştur. SO_4^{2-} ilavesi liç oranında negatif etki yaratırken H^+ pozitif etki sağlamıştır.

Apaydın (1993) %6,0 Cu, %0,41 Co ve %51,1 Fe içeren Etibank Ergani Bakır Tesisi konverter cüruftan seyreltik asitte çözünebilen metal sülfatlar elde edebilmek için H_2SO_4 ile kavurma deneylerini yapmıştır. Optimum koşul olarak 200 ^oC sıcaklık, 80 dakika kavurma süresinde ve stokiyometrik asit miktarının 1,5 katında; bakırın %83,3, kobaltın ise %79,5 geri kazanımı gerçekleşmiştir. Daha sonra asitle kavrulmuş ve termik olarak parçalanmış cüruf H_2SO_4 ile liçe tabi tutulmuş ve optimum koşullar altında bakırın %98,0'i kobaltın %82,0'si çözeltiye alınmıştır.

Houot ve Duhamet (1993) sülfürlü cevherlerden bakır sülfür flotasyonu için kollektör olarak iyi seçici özellik gösteren dialkil-tiyonokarbomatı kullanmışlardır. Bununla birlikte belirli koşullar altında kalkopirit bastırma imkanları incelenmiştir. ve kalkopirit flotasyon seçiciliğinde bozulmaya neden olan bazı parametreleri belirlenmiştir. Değirmen tipi, pH düzenleyicisi, yüzeysel oksitleme, değirmende demirle kirlenme gibi parametreler dikkate alınmıştır. Ve oksitleyici koşullar, Ca^{2+} iyonları, galen- pirit karışımın varlığı kalkopiriti bastırmada şiddetli etkisi bulunmaktadır.

Ziyadanoğulları (1992) Türkiyede'ki Ergani Madencilik A.Ş.'de stoklanıp dökülen konventör bakır cürufundan çeşitli kimyasal formlarda bulunan bakır ve kobalt kazanımı üzerine bir çalışma yapmıştır. Bunun için ilk olarak, cürufun sülfürik asit çözeltisi içindeki karışımından hidrojen sülfür gazı geçirilip Cu_2S ve CoS'e dönüştürülmüştür. İkinci aşamada ise bulamaç süzülmüş ve çözeltiye eser oranda bakır ve kobalt, %30-40 oranında da demirin geçtiği tespit edilmiştir. Elde edilen liç artığının farklı zaman periyotlarında yaklaşık 600-700 ^oC'de tünel fırında kavurma işlemine tabi tutulması sonucunda ise bakırın tamamına yakını kobaltın ise %70,7'nin çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir.

Hamamcı ve Ziyadanoğulları (1991) yaptıkları çalışmada, Etibank Ergani Bakır A.Ş.'den temin ettikleri ve içerisinde %2,56 Cu ve %0,22 Co içeren konverter bakır cürufunu öncellikle amonyum sülfat ile kavurma işlemine tabi tutmuşlardır. Bunun için sıcaklık (200-600 ^oC), kavurma süresi (15-120 dakika) ve Amonyum Sülfat miktarı

(0,5- 2,5 kat stokiyometrik olarak) gibi parametreler çalışılmıştır. Optimum koşullarda (tanecik boyutu -100 mesh, stokiyometrik oranda amonyum sülfat, kavurma sıcaklığı 400 ^{o}C, süresi 60 dakika) yapılan kavurma işlemi sonucunda bakırın %88'i kobaltın ise %67'si çözelti ortamına alındığı tespit edilmiştir. Benzer çalışmalar derişik sülfürik asit içinde yapılmış ve optimum koşullar (1,5 kat stokiyometrik oranda sülfürik asit, 200 ^{o}C ve 60 dakika kavurma) altında bakırın %88'inin ve kobaltın da %96'sının çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir.

Akdemir (1990) Kutlular (Sürmene) %2,49 Cu ve %32,5 S içeren piritik bakır cevheri için tane boyutu, pH, kollektör çeşidi ve miktarı, flotasyon süresi, köpürtücü türü ve NaCN ilavesi gibi flotasyon parametreleri optimizasyonu için deneyler yapmıştır. Optimum koşullar olarak 81 μm tanecik boyutu, kollektör olarak Hostafloat LSB, pH 11,5, köpürtücü olarak 75 g/ton MIBC ve 10 dakika flotasyon süresinde kaba konsantrenin iki kez temizlenmesi sonucunda %69,11 verimle %19,14 Cu içeren konsantre elde edilmiştir.

Twidle ve Engelbrecth (1984) bakırın köpüklü yüzdürülmesindeki gelişmeler üzerine Black Mountain Mineral Development Company Limited'de çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Twiddle ve Engelbrecth, %0,63 bakır ile beraber kalkopirit, galen ve sfalerit içeren bakır cevherini deriştirmişlerdir. Flotasyon testleri esnasında; etil tiyo-karbamat (çubuklu kırıcıda: 24 g/t, şartlandırıcıda: 16 g/t, ikincil ön köpürtücüde: 6 g/t, öğütme değirmeninde: 4g/t, ve ikincil temizleyicide: 3 g/t), çinko sülfat (çubuklu kırıcıda: 548 g /t ve şartlandırıcıda: 15 g/t), metil izo butil karbinol (şartlandırıcıda: 5 g/t, birincil temizleyicide: 3 g/t, ikincil temizleyicide: 6 g/t), sülfürik asit (deriştiriciler ve temizleyicilerde: 522 g/t) ve kireç (çubuklu kırıcıda: 166 g/t) gibi kimyasallar kullanılmıştır. pH değeri sırasıyla deriştiriciler, ikincil ön köpürtücü, birincil temizleyici, ikincil temizleyici ve üçüncül temizleyici için 6,3- 6,4- 5,9- 5,0- 5,1'dir. %24,15 tenöre sahip ve %65 geri kazanımla bakır konsantre elde edilmiştir.

Rule'nin (1982) çalıştığı cevher toplamda %1,77 oranında bakır içermekteydi ve bu oran içerisinde %1,67'yi bakır oksit, %0,10'u ise bakır sülfür oluşturmaktaydı. Cevher %9 7 oranında ve 100 mesh'lik süzgeç ile öğütülmüştür. Testler esnasında topağın pH seviyesi 8,7 olarak gözlemlenmiştir. 0,18 kg/t potasyum oktil ile 0,36 kg/t potasyum amil ksantat karıştırılmak sureti ile bir ayıraç elde edilmiş ve topak 20 dakika

boyunca bu ayıraç vasıtası ile işleme tabi tutulmuştur. Az miktarda ve 1:1 oranında çam yağı ve metil izobutil karbinol eklenmesinin ardından, %83,86'lık geri kazanımla %6,88 tenöre sahip bakır konsantre elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Cevherin Kimyasal Analizi ve Reaksiyona Hazırlanması

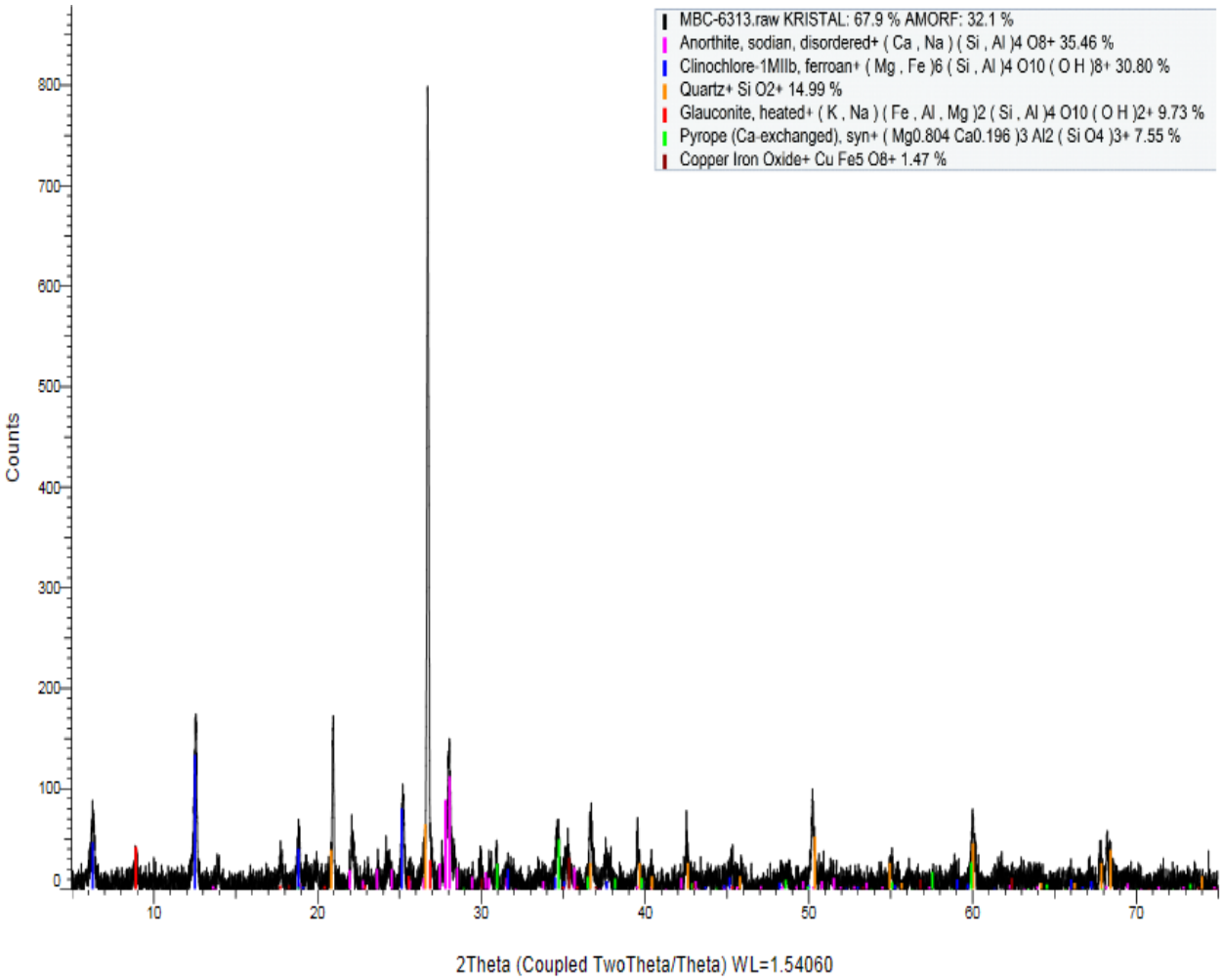
Çalışmalar esnasında kullanılan oksitli bakır cevherleri oldukça geniş bir alana yayılmış olup Diyarbakır ili maden sahasından temin edilmiştir. Bu numuneler kırılıp öğütüldükten sonra -100 mesh tanecik boyutuna getirilerek elenip homojenize edilmiştir. İki ayrı cevher üzerinde çalışmalar sürdürülmüş olup her iki cevherin boyut analizi Çizelge 3.2.'de verilmiştir. 120 ^{o}C'de kurutulup sabit tartıma getirilen numuneler, kral suyunda çözündürülüp gerekli seyreltmelerden sonra Perkin Elmer Marka FAAS ve ICP-OES'de kimyasal analizleri yapılmıştır. XRF sonuçları ise Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Yapılan XRF analizler sonucunda birinci cevherin %1,69 ikinci cevherin ise %2,58 CuO içerdiği tespit edilmiştir. Ancak hesaplamalarda AAS ile yapılan analiz sonuçları değerlendirilmeye tabi tutulmuştur. Bunun için de çözeltiye alınan değerler ve atıkta kalan miktarların analizleri bütün deneyler boyunca ayrı ayrı analiz edilerek hesaplamalar yapılmış olup birinci cevherde %2,17 ± 0,11 Cu, ikinci cevherde ise %1,63 ± 0,05 Cu bulunmuştur. Hiçbir analizde XRF değerleri dikkate alınarak analiz sonuçları verilmemiştir. XRF tablosunda görülen değerler yarı kantitatif analiz sonuçlarını göstermektedir. Her iki cevherin ayrıca XRD analizi yapılarak difraktogramı Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Cevher Örneklerinin XRF ile Yapılan Analiz Sonuçları

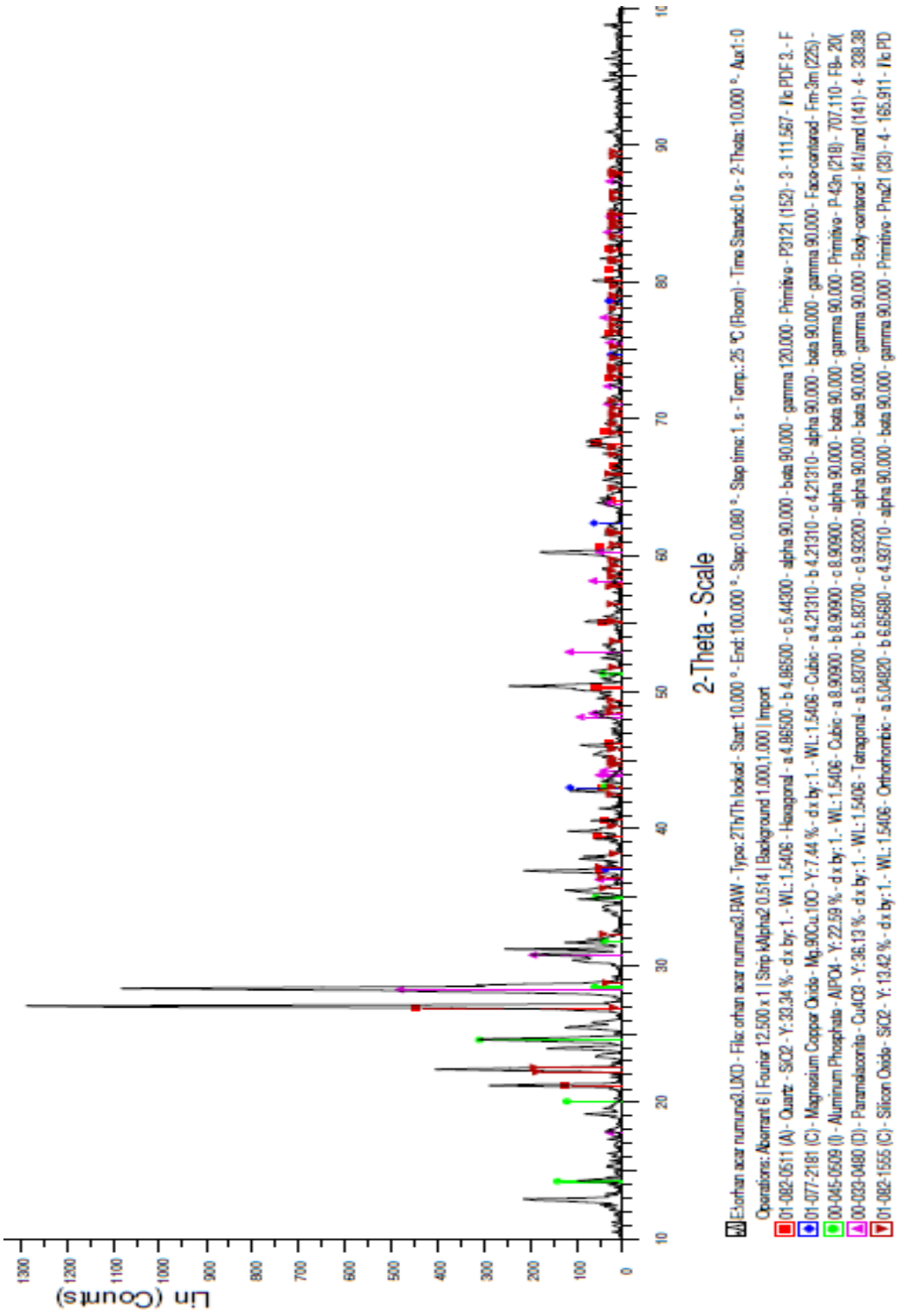
Sembol	Element	I. cevher(%)	II. cevher(%)
SiO_2	Silisyum	58,05	57,47
Al_2O_3	Alüminyum	16,1	16,01
TiO_2	Titanyum	0,82	0,36
Fe_2O_3	Demir	6,85	9,32
CaO	Kalsiyum	3,94	1,58
MgO	Magnezyum	5,91	4,73
K_2O	Potasyum	1,27	0,07
Na_2O	Sodyum	2,23	7,149
CuO	Bakır	1,69	2,58
P_2O_5	Fosfor	-	0,12
MnO	Mangan	-	0,4

Çizelge 3.2. Cevher Örneklerinin Boyut Analizi Sonuçları

Öğütülmüş Örneğin Boyut Analizi (mesh)	I. cevher	II. cevher
-100-150	16,9	18,5
-150-200	12,3	13,1
-200	70,8	68,4
Toplam	100	100



Şekil 3.1. Birinci Cevher Örneğinin XRD ile Yapılan Analiz Sonucu



Şekil 3.2. İkinci Cevher Örneğinin XRD ile Yapılan Analiz Sonucu

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Merck marka %36- 37 HCl, %65 HNO_3, %97-98 H_2SO_4, %30 H_2O_2, Fe Tozu, $CuSO_4.5H_2O$, CaO, $BaCl_2.2H_2O$, Ultra Scientfic marka 1000 µg/mL Fe standardı, Inorganic Ventures marka 1005±3µg/mL Cu standardı, işlem görmüş pirit, Kollektör 3418A (Sodyum Diizobutil ditiyofosfinat), Köpürtücü MIBC (Metil İzobutil Karbinol)

3.1.3. Kimyasal Çözeltilerin Hazırlanması

- **Cu Standartları**

1005 ± 3 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.

- **%1'lik Metil İzobütil Karbinol (MIBK) Çözeltisinin Hazırlanması**

Metil İzobütil Karbinol stok şişesinden 1 mL alınarak bu sıvı saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

- **%1'lik AEROPHINE 3418A Çözeltisinin Hazırlanması**

Aerophine 3418A stok şişesinden 1 mL alınarak bu sıvı saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

- **$CuSO_4$ (5 mg/mL) Çözeltisinin Hazırlanması**

1,955 g $CuSO_4.5H_2O$ tartıldıktan sonra bir miktar saf su ile çözülür. Çözüldükten sonra çözelti hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

- **$BaCl_2$ (0,05 M) Çözeltisinin Hazırlanması**

12,2 g $BaCl_2.2H_2O$ tartıldıktan sonra bir miktar saf su ile çözülüp, çözelti hacmi 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

- **H_2SO_4 (1,0 M, 1,5 M, 2,0 M, 2,5 M) Çözeltilerinin Hazırlanması**

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

- **Pirit Hazırlanması**

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

3.1.4. Sülfürleme İşleminde Kullanılan Piritte Bulunan Kükürtün Tayini

Deneyde kullanılan işlem görmemiş piritten 5,00 g'lık örnekler alındı. Bu örneklerde önce toplam kükürt miktarı tespit edilmiştir. Önce örnekler 20 mL derişik HNO_3 ile kuruluğa kadar kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra örnekler üzerine çok az miktarlarda katı $KClO_3$ ve ters kral suyu ilave edilip kuruluğa kadar tekrar kaynatıldı. Mavi bant süzgeç kağıdı ile çözeltiler süzüldü. Süzülen çözeltilere pH 8 olana kadar derişik NH_3 eklenerek çözeltilerde bulunan demirlerin çökmesi sağlandı. Çözeltiler tekrar süzüldü. Demirleri uzaklaştırılan çözeltilere hafif asidik olacak şekilde derişik CH_3COOH eklendi. Daha sonra çözeltiler kaynama noktasına yakın sıcaklığa kadar ısıtıldı. Sıcak çözeltilere sülfatların çökmesini sağlamak için 0,05 M $BaCl_2$ çözeltisi eklenip oluşan $BaSO_4$ çökelekleri süzüldü ve sabit tartıma getirilmiş porselen krozeler içine süzgeç kağıdı ile konulmuştur. Krozelere alınan süzgeç kağıtları bek alevinde yakıldıktan sonra kül fırınında 650 ºC'de 2 saat bekletildi. Daha sonra krozeler desikatöre alınıp soğumaya bırakıldı. Sonrasında krozelerin tartımı alındı ve 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 alındı ve bu örnekler derişik HCl ile kuruluğa kadar kaynatıldı. Bu işlemden sonra toplam Kükürt tayini için yapılan işlemler aynı şekilde uygulandı. $H_2S_{(g)}$'na dönüşmeyen kükürt miktarı tespit edildikten sonra toplam kükürt miktarı ile aradaki fark $H_2S_{(g)}$'na dönüşen kükürt miktarını verir.

3.1.5. Sülfürleme İşlemi

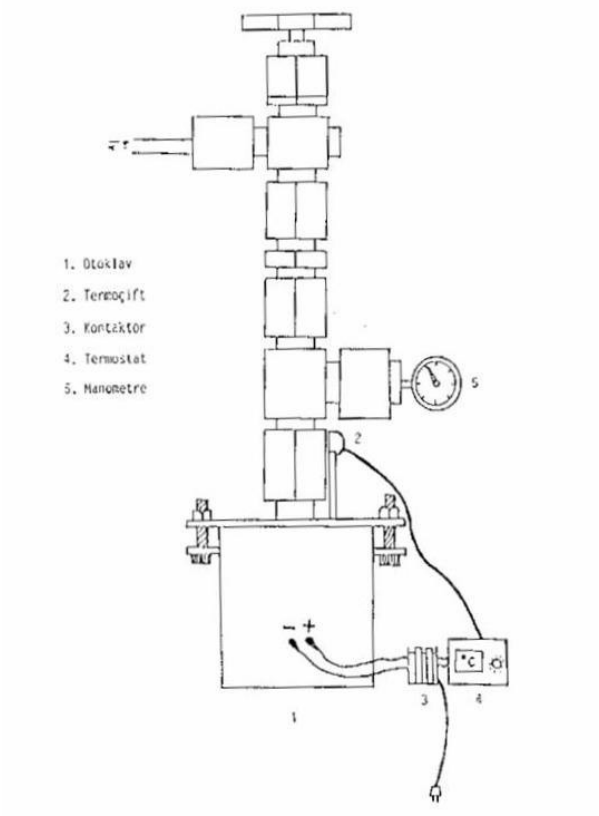
Numunenin sülfürlenmesinde kullanılan H_2S reaktantı için öncelikle pirit numunesi kapalı ortamda 725 ^oC'de 2 saat kavrulup FeS'e dönüştürülmüştür.

$$FeS_2 \longrightarrow FeS + S$$

Sülfürleme işlemi Şekil 3.3.'de gösterilen otoklav ortamında yapılmıştır. İçerisinde 6 M derişimde H_2SO_4 bulunan beher sıvı azot ile dondurulduktan sonra Otoklava konulup, beher içine işlenmiş pirit ve süzgeç kağıdına sarılmış oksitli bakır cevheri yerleştirildikten sonra otoklav hızlı bir şekilde kapatıldı. Aşağıdaki reaksiyon gereğince H_2S üretimi sağlanmıştır.

$$FeS + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2S(g)$$

Bütün deneyler 100 ^oC'de 1 saat 150 ^oC'de 1 saat olmak üzere toplam 2 saat olacak şekilde yapılmıştır. Bu işlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnek flotasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.3. Sülfürleme İşleminin Yapıldığı Otoklav

3.1.6. Kullanılan Cihazlar

Cevherin öğütülmesinde Baysan marka çeneli kırıcı ve pülverizatör, flotasyon işleminde 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 Perkin Elmer marka AAS Analyst 400 ve Perkin Elmer marka ICP-OES Optima 2100 DV ile yapıldı. Mettler Toledo markalı pH metre ile pH ölçümleri yapıldı. Memmert marka çalkalayıcı ise liç deneylerinde kullanıldı. Elektroliz çalışmalarında Thurlby Thandar marka güç motoru kullanıldı. Heidolph Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı elektroliz çözeltisinin deney boyunca karışması, sıcaklık ayarı, çözücü buharlaştırma ve çözme işlemleri için kullanıldı. Kurutma işlemleri Herause markalı etüvle, tartımlar ise Gec Avery markalı elektronik terazi ile yapıldı. Kullanılan saf su Milipore Direct-Q saf su cihazından üretildi. Nabertherm markalı kül fırın kükürt tayininde kullanıldı.

3.1.7. Deneysel Hesaplama Formülleri

- **Flotasyon Veriminin Hesaplanması**

$$\text{Flotasyon Verimi} = \frac{\text{Yüzen Madde içindeki yüzdürülmesi istenen madde miktarı}}{\text{Flotasyonda kullan 1lan madde içindeki yüzdürülmesi istenen toplam madde miktarı}} \times 100$$

- **Özütleme Veriminin Hesaplanması**

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

- **Elektroliz Veriminin Hesaplanması**

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

- **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. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Direkt Flotasyonu

Çalışmalarda ilk olarak Diyarbakır ili maden sahasından temin edilen oksitli bakır cevheri aşağıda verilen koşullarda direkt olarak flotasyona tabi tutulmuştur. 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.'de gösterilmiştir.

Flotasyon koşulları:

Toplam Numune Miktarı	: 100 g
Tanecik Boyutu	: -100 mesh
Katı Oranı	: 100 g/L
pH	: 9,0 (CaO)
Canlandırıcı	: 2 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör	: 12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü	: 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı	:900 devir/dakika

3.2.2. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Sülfürlemeden Sonra Flotasyonu

Oksitli bakır cevherinin direkt flotasyonunda çıkan sonuçlar doğrultusunda flotasyonun klasik yöntemlerle mümkün olamayacağı tespit edilmiş olup yüzeyinin sülfürleyici ajanlarla aktive edilmesi yoluna gidilmiştir. Bu çalışmada sülfürleyici ajan olarak H_2S kullanılmıştır.

3.2.2.1. H_2S Miktarının Flotasyona Olan Etkisinin Tespiti

İç hacmi 1,3 L olan otoklav içine 500 g numune konulup üzerinden 100 ^oC sıcaklıkta 1 saat 150 ^oC sıcaklıkta 1 saat olmak üzere 6,1, 7,32, 8,54 g H_2S ve sırasıyla 83,5 mL, 85,0 mL, 90,0 mL su buharı gönderildi. İşlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnek 2 saat 120 ºC'de kurutulmuştur. Bu işlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnekler flotasyona tabi tutuldu. 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.

3.2.2.2. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Miktarının Etkisi

Canlandırıcı miktarının flotasyona olan etkisinin incelenmesi için, optimum H_2S ile sülfürlenmiş numune üzerinden canlandırıcı miktarı artırılarak optimum $CuSO_4$ 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 4.3.'te gösterilmiştir.

3.2.2.3. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Kollektör Miktarının Etkisi

Kollektör dozajının bakır kazanımına olan etkisini incelemek için flotasyon deneyleri farklı toplayıcı miktarları ile yapılmıştır. Optimum H_2S ile sülfürlenmiş numune üzerinden 3 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 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 4.4.'te gösterilmiştir.

3.2.2.4. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi

100, 150 ve 200 mesh in altına elenen cevherden 500 g alınıp 8,54 g H_2S ve 90 mL su buharı geçirilerek sülfürleme işlemi gerçekleştirildi. Sülfürlenen numune optimum flotasyon koşullarında flotasyona tabi tutuldu. 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.

3.2.3. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Liç Çalışmaları

Çalışmanın bu aşamasında köpük flotasyonuna alternatif olarak cevherin sülfürik asit liçi araştırılmıştır. Bu amaçla bir seri çalışma yapılmış olup asit konsantrasyonu, sıcaklık, süre, katı-sıvı oranı, HNO_3, H_2O_2, $Ca(OH)_2$ ve NaOH gibi parametreler incelendi.

3.2.3.1. Asit Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Liçing çalışmalarında asit çözeltisinin derişimi en önemli parametrelerden biridir. Asit derişiminin etkisi çalışmaları; 0,50 M, 1,0 M, 2,0 M, 2,50 M H_2SO_4 derişimlerinde, asit hacmi/numune ağırlığı 5 mL/5 g oranında olacak şekilde 2 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 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 4.6.'da gösterilmiştir.

3.2.3.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Liçing çalışmalarında süresinin etkisini araştırmak için -100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 karışımları oda sıcaklığında 30, 60, 90, 105, 120 dakika olmak üzere manyetik karıştırıcıda karıştırılıp bir seri çalışma 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 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 4.7.'de gösterilmiştir.

3.2.3.3. Sıcaklığın Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığının liç işlemi üzerine etkisini incelemek için -100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 karışımları 23, 30, 40, 50 ^oC'de 60 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılıp bir seri çalışma

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 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 4.8.'de gösterilmiştir.

3.2.3.4. Doymuş $Ca(OH)_2$ Çözeltisi ile Etkileştirilen Cevherin Liçi

Bu işlemin yapılmasının amacı H_2SO_4 çözeltisi ile çözelti ortamına alınamayan ve bununla ilgili olarak Silisin örgü birimlerinde bulunabilecek bakırın serbest hale geçirip asit liçi ile çözelti ortamına alınabilmesini sağlamaktır. Bunun için de 1-1 oranında doygun kireç çözeltisi ile cevher pH 12,5'tan 10'a düşene kadar belirli sıcaklıklarda (30, 40, 50, 60 ^oC) etkileştirildi. Daha sonra süzülerek bolca çeşme suyu ile yıkanıp kurutuldu. Kurutulan numune daha sonra oda sıcaklığında 1/1 katı sıvı oranında 60 dakika boyunca 0,5, 1,0, 2,0 ve 2,5 M H_2SO_4 ile liç işlemine tabi tutuldu. 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 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 4.9.'da gösterilmiştir.

3.2.4. %1,63 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Flotasyon Çalışmaları

3.2.4.1. Na_2S ile Sülfürleme

5 g/200 mL $Na_2S.xH_2O$ çözeltisi 100 g cevher ile 1 gece boyunca 50 ^oC'de karıştırılmıştır. Çözeltide sülfür iyonlarının kalıp kalmadığı Sodyum Nitroprussid ile denendi. Çözeltinin bu teste cevap vermemesi sülfür iyonlarının tamamının harcandığını gösteriyor. Daha sonra bu karışım uygun fotasyon koşullarında yüzdürüldü. Aynı işlemler 7,5 g/200 mL ve 10 g/200 mL $Na_2S.xH_2O$ deneyleri içinde yapıldı. Çalışma sonuçları Çizelge 4.10.'da gösterilmiştir.

3.2.4.2. Optimum H_2S Çıkaran Sülfürik Asit Derişiminin Belirlenmesi

5,48 g FeS ile 2,55 M, 4,47 M, 5,96 M, 7,16 M 8,14 M, 9,01 M H_2SO_4 kullanılarak üretilen H_2S gazı, İç hacmi 1,3 L olan otoklav içine yerleştirilen 220 g numune ile etkileştirilerek yüzey aktif hale getirildi. İşlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnekler 2 saat 120 ºC'de kurutulmuştur. Bu işlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnekler flotasyona tabi tutuldu. 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 4.11.'de gösterilmiştir.

3.2.4.3. Optimum H_2S Miktarının Tespiti

İç hacmi 1,3 L olan otoklav içine 220 g numune konulup üzerinden 100 ^oC sıcaklıkta 1 saat 150 ^oC sıcaklıkta 1 saat olmak üzere 2,08, 3,12, 3,64, 4,16, 4,68 ve 5,2 g H_2S gönderildi. İşlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnek 2 saat 120 ºC'de kurutulmuştur. Bu işlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş örnekler flotasyona tabi tutuldu. 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 4.12.'de gösterilmiştir.

3.2.4.4. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi

-100, -120, -150, ve -200 mesh tanecik boyutundaki cevherlerden 220 g alınıp 4,16 g H_2S geçirilerek sülfürleme işlemi gerçekleştirildi. Sülfürlenen numune optimum flotasyon koşullarında flotasyona tabi tutuldu. 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 4.13.'te gösterilmiştir.

3.2.4.5. $Ca(OH)_2$'in Sülfürlemeye Olan Etkisi

Bakır cevheri, sülfürlenme işleminden önce doygun kireç ile etkileştirilmiştir. Bu amaçla 1-1 oranında doygun kireç çözeltisi ile cevher oda sıcaklığında reaksiyona sokulmuştur. Ortamın bazikliğini artırmak için ayrıca sırasıyla 0, 0,5, 1,0, 2,0 g kireç ilave edilerek bir seri çalışma yapıldı. Bulamaç halindeki karışım, pH 8'e inene kadar yıkanıp süzüldü ve 120 ^oC'de kurutuldu. Optimum koşullarda sülfürlenip flotasyona tabi tutuldu. Deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4.14.'te verilmiştir.

3.2.4.6. Çözelti Ortamında Sülfürlemenin Flotasyon Verimine Etkisi

320 g cevher ile 320 mL 1,0 M H_2SO_4 üç boyunlu reaktöre konulup 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. H_2S gazı çıkarma reaktörüne (otoklav) 11,95 g FeS 5,96 M 65,0 mL H_2SO_4 konulup H_2S in üretimi sağlandı. Üretilen gaz, bağlantı hortumlarla cam reaktöre kademeli olarak gönderildi. Sülfürleme sonucunda numune vakum altında süzülüp yıkandı. Devamında 120 ^oC'de kurutulan numune optimum koşullarda flotasyona tabi tutuldu. Aynı işlemler 15,94 g ve 18,21 g FeS için uygulandı. Deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4. 15.'te verilmiştir.

3.2.5. % 1,63 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Liç Çalışmaları

3.2.5.1. Asit Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Asit derişimi etkisi çalışmaları; 0,50 M, 1,0 M, 2,0 M, 2,50 M H_2SO_4 derişimlerinde, asit hacmi/numune ağırlığı 5,0 mL/5,0 g oranında olacak şekilde 2 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 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 4.16.'da gösterilmiştir.

3.2.5.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Sürenin liç işlemi üzerine etkisi çalışmaları için - 100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 karışımları oda sıcaklığında 30, 60, 90, 105, 120 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılıp bir seri çalışma yapıldı. Örnekler

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 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.

3.2.5.3. Reaksiyon Sıcaklığının Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının liç işlemi üzerine etkisini incelemek için -100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 karışımları 23, 30, 40, 50, ^oC'de 90 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılıp bir seri çalışma 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 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.

3.2.5.4. Katı /Sıvı Oranının Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Katı/Sıvı oranının liç işlemi üzerine etkisi 1/1, 1/1,25, 1/1,5, 1/1,75 g/mL değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde sülfürik asit konsantrasyonu 1,0 M, madde miktarı 5 g, sıcaklık 23 ^oC, tanecik boyutu - 100 mesh , süre 90 dakika olarak sabit tutuldu. 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 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 4.19.'da gösterilmiştir.

3.2.5.5. Tanecik Boyutunun Liç İşlemi Üzerine Etkisi

-100+120, -120+150, -150+200, -200+230 mesh boyutlarına ayrılan cevher numunelerinden 5,00 gram kadar alınarak 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 karışımları oda sıcaklığında 90 dakika manyetik karıştırıcıda 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 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 4.20.'de gösterilmiştir.

3.2.5.6. Yükseltgen Olarak HNO_3 Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Yükseltgen olarak kullanılan HNO_3'in liç işlemi üzerine etkisini incelemek için -100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 + 0,1 M HNO_3 karışımı oda sıcaklığında 90 dakika boyunca karıştırılmıştır. Aynı işlemler 1,0 M H_2SO_4 + 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 ve 0,6 M HNO_3 için de uygulandı. 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 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 4.21.'de gösterilmiştir.

- **HNO_3'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç İşlemi Üzerine Etkisi**

Reaksiyon sıcaklığının liç işlemi üzerine etkisini incelemek için -100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 + 0,4 M HNO_3 karışımı 23, 30, 40, 50, ^oC'de 90 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılıp bir seri çalışma 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 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 4.22.'de gösterilmiştir.

3.2.5.7. Yükseltgen Olarak H_2O_2 Miktarının Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Yükseltgen olarak kullanılan H_2O_2'in liç işlemi üzerindeki etkisini incelemek için -100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 karışımına 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mL H_2O_2 ilave edilerek oda sıcaklığında 90 dakika boyunca 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 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 4.23.'te gösterilmiştir.

- **H_2O_2 + O_2 Liç İşlemi Üzerine Etkisi**

Yükseltgen olarak kullanılan H_2O_2 in yanında O_2'nin liç işlemi üzerine etkisinin olup olmadığını incelemek için -100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 karışımına 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mL H_2O_2 ilave edilerek her bir karışımdan sürekli olarak O_2 gönderilerek oda sıcaklığında 90 dakika boyunca 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 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 4.24.'te gösterilmiştir.

- **H_2O_2'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç İşlemi Üzerine Etkisi**

H_2O_2'nin sıcaklığa bağlı olarak liç işlemi üzerindeki etkisini incelemek için -100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 ve 0,4 mL H_2O_2 bulunduran karışım 23, 30, 40, 50 ^oC 'de 90 dakika boyunca 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 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 4.25.'te gösterilmiştir.

- **Basınçlı Ortamda H_2O_2 + O_2 Liç İşlemi Üzerine Etkisi**

Bu parametre için 350 ºC ve 250 atm basınca dayanıklı 1 cm et kalınlığında çelikten yapılmış otoklav kullanıldı. -100 mesh tanecik boyutundaki 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 ve 0,4 mL H_2O_2 bulunduran karışım 1,0, 3,0, 7,0 ve 9,0 atm

altında oda sıcaklığında 90 dakika boyunca etkileştirildi. 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 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 4.26.'da gösterilmiştir.

- **$Ca(OH)_2$'in H_2O_2 Ortamında Sülfürik Asit Liç İşlemi Üzerine Etkisi**

Bunun için de 1-1 oranında doygun kireç çözeltisi ile cevher oda sıcaklığında pH 12,5'tan 10'a düşene kadar etkileştirildi. Daha sonra süzülerek bolca çeşme suyu ile yıkanıp kurutuldu. Kurutulan numune daha sonra oda sıcaklığında 1/1 katı sıvı oranında 90 dakika boyunca 1,0 M H_2SO_4 ile liçe tabi tutuldu. Liç verimi % 91,30 çıkmıştır. Akabinde kireçle etkileştirilen numunenin H_2O_2'li ortamda sülfürik asit liçi çalışması yapıldı. Bunun için 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 karışımına 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mL H_2O_2 ilave edilerek oda sıcaklığında 90 dakika boyunca 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 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 4.27.'de gösterilmiştir.

3.2.5.8. NaOH'in Sülfürik Asit Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Bu çalışmada NaOH'in, direkt olarak H_2SO_4 liçi ile çözelti ortamına alınamayan ve bununla ilgili olarak Silisin örgü birimlerinde bulunabilecek bakırın daha verimli bir şekilde serbest hale geçmesini sağlaması amaçlanmıştır. Bunun için 1-1 oranında 0,2, 0,5 ve 1,0 M NaOH çözeltisi ile cevher oda sıcaklığında pH 10'a düşene kadar etkileştirildikten sonra süzülüp bolca çeşme suyu ile yıkanıp kurutuldu. Kurutulan numune daha sonra 1-1 katı sıvı oranında 1,0 M H_2SO_4 oda sıcaklığında 1,5 saat liçe tabi tutuldu Bu şekilde NaOH in asit liçine etkisi incelendi. Çalışma sonuçları Çizelge 4.28.'de gösterilmiştir.

- **NaOH 'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Sülfürik Asit ile Liç İşlemi**

Reaksiyon sıcaklığının dönüşüm üzerine etkisini incelemek için 1,0 M NaOH ile etkileştirilen numune 1/1 katı/sıvı oranında 1,0 M H_2SO_4 karışımları 20, 30, 40, 50, ^oC'de 90 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılıp bir seri çalışma 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 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 4.29.'da gösterilmiştir.

- **NaOH ile Ön İşlemden Sonra Sürenin Sülfürik Asit Liçi Üzerine Etkisi**

Reaksiyon süresinin dönüşüm üzerine etkisi çalışmaları için 1,0 M NaOH ile etkileştirilen numune 1-1 katı-sıvı oranında 1,0 M H_2SO_4 ile oda sıcaklığında 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılıp bir seri çalışma yapıldı. Örnekler 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 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 4.30.'da gösterilmiştir.

3.2.6. Elektroliz İle Bakırın Geri Kazanımı

100 g tartılan cevher 100 mL 1,0 M H_2SO_4 ve 8 mL H_2O_2 oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra vakum altında süzülüp saf suyla yıkandı. Çözelti hacmi 200 mL'e tamamlandı. Bunun gibi aynı koşullarda üç ayrı liç çalışması yapılıp hepsi 50 ^oC'de 2,90 Volt'luk potansiyelde platin elektrotlarla elektroliz edilmiştir. İşlem katotta bakır toplanmayıp gaz çıkışı başlayana kadar yapıldı. Katotta toplanan bakır tartılıp yüzde verim hesabı yapıldı. Bu elektroliz sonrası Bakır'ı uzaklaştırılan çözeltiden H_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$ kazanımı işlemleri gerçekleştirildi. Bunun için;

1. Elektroliz

Elektroliz sonrası sarı renkli çözelti cam balona aktarılıp deriştirildi. Bu vizkoz çözeltinin içine bir miktar Na_2SO_3 ve 0,8733g Fe tozu ilave edilip demirin +2 indirgenmesi sağlandı. İlave edilen demir tozuna eşdeğer oranda H_2SO_4 ilave edildi. Bu karışıma 75 mL % 90'lık etanol eklenip 50 ^oC'de reflux edildikten sonra vakumda süzüldü. Oluşan katı numune 2 saat 120 ^oC kurutuldu. Süzüntü buharlaştırılıp etanol uçurulduktan sonra hem katı fazın hem süzüntü fazın metal analizi ICP-OES'te yapılıp % verim hesaplandı.

2. Elektroliz

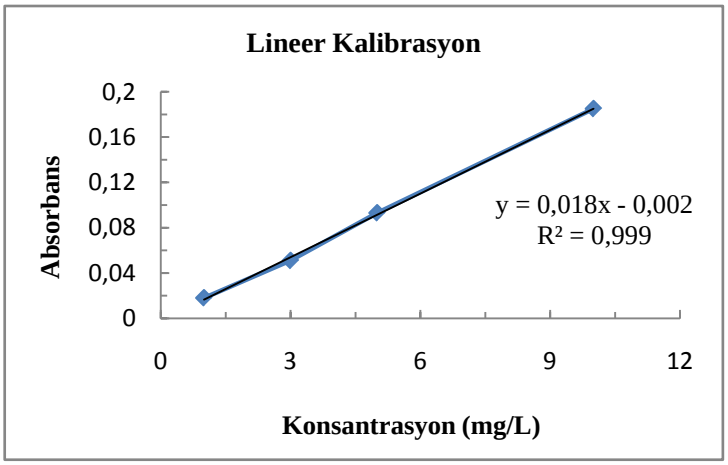
Elektroliz sonrası sarı renkli çözelti cam balona aktarılıp deriştirildi. Bu çözeltinin içine sarı renk kaybolunca kadar 0,3770 g demir tozu ve eşdeğer oranda H_2SO_4 ilave edildi. Bu karışıma 75 mL % 90'lık etanol eklenip 50 ^oC'de reflux edildikten sonra vakumda süzüldü. Oluşan katı numune 2 saat 120 ^oC'de kurutuldu. Süzüntü buharlaştırılıp etanol uçurulduktan sonra hem katı fazın hem süzüntü fazın metal analizi ICP-OES'te yapılıp % verim hesaplandı.

3. Elektroliz

Elektroliz sonrası sarı renkli çözelti cam balona aktarılıp deriştirildi. Bu çözeltinin içine sarı renk kaybolunca kadar 0,6740 g demir tozu ilave edildi. Sonra bu karışıma 75 mL % 90'lık etanol eklenip 50 ^oC'de reflux edildikten sonra vakumda süzüldü. Oluşan katı numune 2 saat 120 ^oC'de kurutuldu. Süzüntü buharlaştırılıp etanol uçurulduktan sonra hem katı fazın hem süzüntü fazın metal analizi ICP-OES'te yapılıp % verim hesaplandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada, Diyarbakır ili maden sahasından temin edilen oksitli bakır cevherinden bakırın ekonomik ölçekli kazanılması amaçlanmış olup bunun için flotasyon ve liçing zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Analizler Perkin Elmer Marka FAAS cihazında yapılmış olup lineer kalibrasyon Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. FAAS ile Lineer Kalibrasyon Grafiği

4.1. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Flotasyon Çalışmaları

Oksitli bakır cevherinin direkt flotasyonunun düşük verimle sonuçlanması, cevherin minerolojik yapısıyla ilişkilendirilmiş olup yüzeyinin modifiye edilerek yüzdürülebilir hale dönüştürülmesi için sülfürleme yoluna gidilmiştir. Bu amaçla optimum sülfürleme koşulları belirlenmiştir. Orjinal numunenin direkt flotasyonu:

Flotasyon Koşulları:

Toplam Numune Miktarı	: 100 g
Tanecik Boyutu	: -100 mesh
Katı Oranı	: 100 g/L
pH	: 9,0 (CaO)
Canlandırıcı	: 2 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör	:12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü	: 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı	: 900 devir/dakika

Çizelge 4.1. Orjinal Numunenin Flotasyon Sonuçları

Yüzen (g)	Atık (g)	Konsantre Cu (%)	Atık Cu (%)	F. V. (%)
5,53	94,5	6,6	2.15	15,8

Çizelge 4.1.'de verilen flotasyon sonuçlarına göre 5,53 g madde yüzerken 94,5 g madde batan kısımda kalmıştır. Flotasyon sonunda bakırın %15,8'nin konsantre faza geçtiği tespit edilmiştir.

4.1.1. H_2S Miktarının Flotasyona Olan Etkisinin Tespiti

6,1, 7,32 ve 8,54 g H_2S ile sülfürlenmiş örnekler aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürülmüştür. Elde edilen değerler Çizelge 4.2.'de verilmiş olup Şekil 4.2.'de grafik haline getirilmiştir.

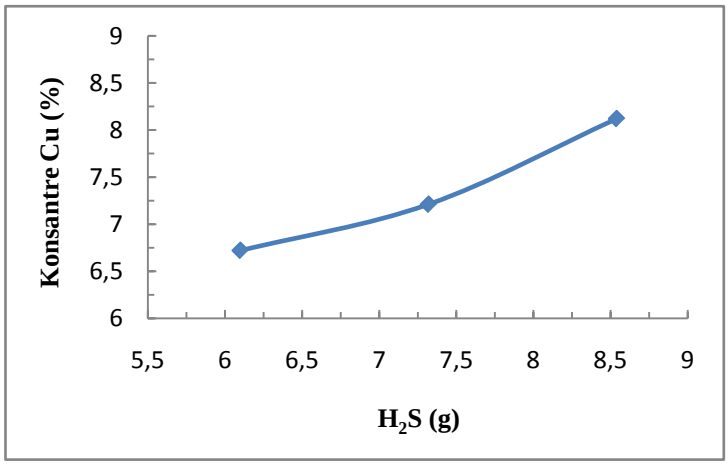
Flotasyon Koşulları:

Toplam Numune Miktarı : 100 g
Tanecik Boyutu : -100 mesh
Katı Oranı : 100 g/L
pH : 9,0 (CaO)
Canlandırıcı : 2 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör : 12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü : 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı : 900 devir/dakika

Çizelge 4.2. Sülfürleyici Ajan Olarak H_2S Miktarının Flotasyona Etkisi

H_2S(g)	**Yüzen (g)**	**Atık (g)**	**Kons. Cu (%)**	**Atık Cu (%)**	**F.V. (%)**
6,1	21,9	78,1	6,72	0,96	66,2
7,32	19,3	80,7	7,21	0,96	64,2
8,54	17,0	83,0	8,12	0,89	65,0

Çıkan sonuçlara göre 8,54 g H_2S gönderiminde en yüksek derişimde konsantre elde edilmiştir. Bu sülfürlenmiş numune üzerinden canlandırıcı miktarı artırılarak optimum $CuSO_4$ miktarı tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. H_2S Miktarının Flotasyona Etkisi

4.1.2. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Miktarının Etkisi

8,54 g H_2S ile sülfürleme işlemi sonrasında elde edilen sülfürlenmiş örnek aşağıda verilen flotasyon koşullarında yüzdürülerek en uygun canlandırıcı miktarı tespit edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.3.'te verilmiş olup Şekil 4.3.'te grafik haline getirilmiştir.

Flotasyon Koşulları:

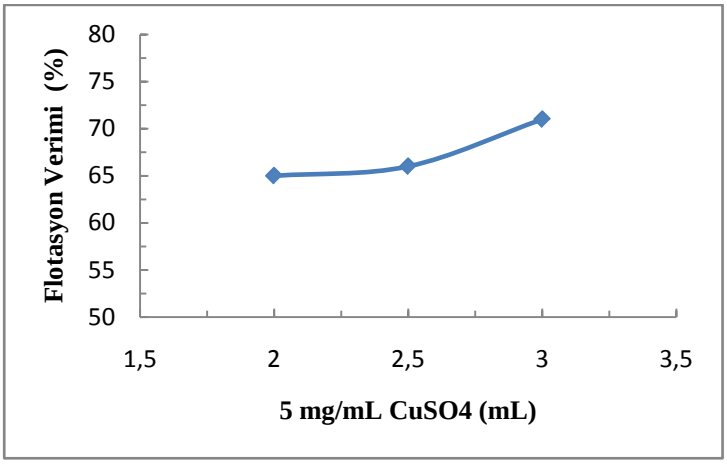
Toplam Numune Miktarı	: 100 g
Tanecik Boyutu	: -100 mesh
Katı Oranı	: 100 g/L
pH	: 9,0 (CaO)
Canlandırıcı	: 2, 2,5, 3 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör	: 12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü	: 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı	: 900 devir/dakika

Çizelge 4.3. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Canlandırıcı Miktarının Etkisi

$CuSO_4$(mL)	Yüzen (g)	Atık (g)	Kons. Cu (%)	Atık Cu (%)	F.V. (%)
2	17,0	83,0	8,12	0,89	65,0
2,5	16,8	83,2	8,00	0,82	66,0
3	17,4	82,6	8,28	0,70	71,0

Çizelge 4.3.'ten de görüldüğü gibi en uygun canlandırıcı miktarının 3 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) olduğu tespit edilmiştir.

Bundan sonraki aşamada kollektör miktarının flotasyon verimine etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.3. Canlandırıcı Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi

4.1.3. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Kollektör Miktarının Etkisi

8,54 g H_2S ile sülfürleme işlemi sonrasında elde edilen sülfürlenmiş örnek aşağıda verilen flotasyon koşullarında yüzdürülerek en uygun kollektör miktarı tespit edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.4.'te verilmiş olup Şekil 4.4.'te grafik haline getirilmiştir.

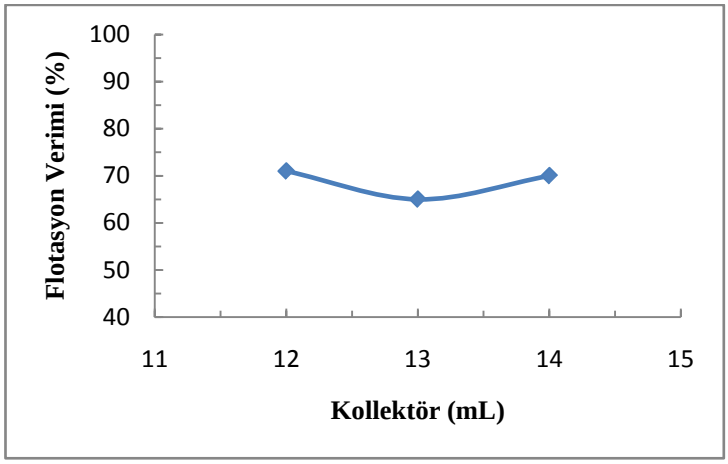
Flotasyon Koşulları:

Toplam Numune Miktarı : 100 g
Tanecik Boyutu : -100 mesh
Katı Oranı : 100 g/L
pH : 9,0 (CaO)
Canlandırıcı : 3 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör : 12, 13, 14 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü : 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı : 900 devir/dakika

Çizelge 4.4. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Kollektör Miktarının Etkisi

Kollektör(mL)	Yüzen (g)	Atık (g)	Kons. Cu (%)	Atık Cu(%)	F. V.(%)
12	17,4	82,6	8,28	0,70	71,0
13	19,0	81,0	7,61	0,99	65,0
14	25,9	74,0	6.1	0,97	70,0

Çizelge 4.4.'te elde edilen sonuçlar doğrultusunda en uygun kollektör miktarının 12 mL olduğu tespit edilmiştir. Bundan sonraki aşamada tanecik boyutunun flotasyon verimine etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.4. Kollektör Miktarının Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi

4.1.4. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi

100, 150 ve 200 mesh altına elenip optimum koşullarda sülfürlenen örnekler aşağıdaki flotasyon koşullarında flotasyona tabi tutulmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.5.'te verilmiş olup Şekil 4.5.'te grafik haline getirilmiştir.

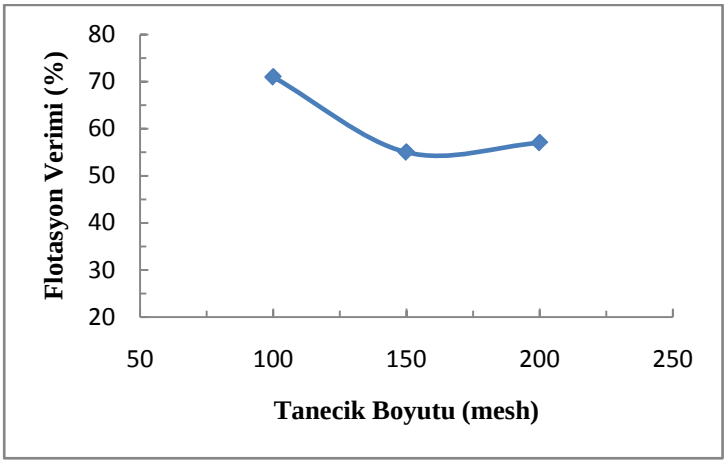
Flotasyon Koşulları:

Toplam Numune Miktarı : 100 g
Tanecik Boyutu : -100, -150, -200 mesh
Katı Oranı : 100 g/L
pH : 9,0 (CaO)
Canlandırıcı : 3 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör : 12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü : 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı : 900 devir/dakika

Çizelge 4.5. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi

Tanecik Boyutu (mesh)	Yüzen (g)	Atık (g)	Kons. Cu (%)	Atık Cu (%)	F. V. (%)
-100	17,4	82.6	8,28	0,7	71,0
-150	16,0	84.0	7,57	1,2	55,0
-200	18,97	81.03	6,91	1,2	57,0

Çizelge 4.5.'te verilen flotasyon sonuçlarına göre tanecik boyutunun azalmasıyla şlam oluşumu etkisiyle flotasyon veriminin düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Tanecik Boyutunun Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi

4.2. %2,17 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Liç Çalışmaları

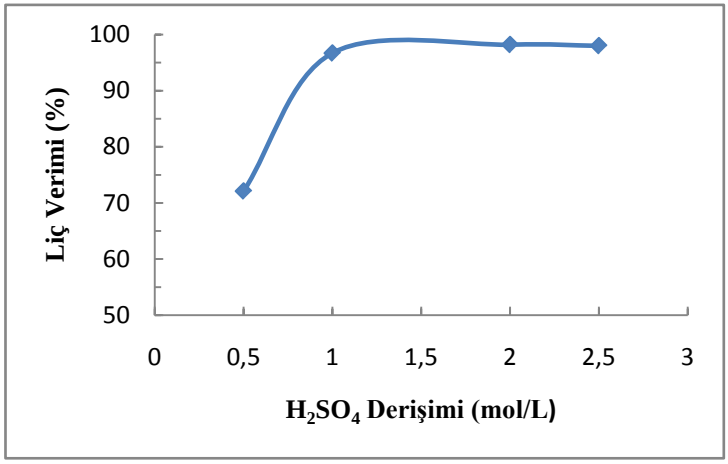
4.2.1. Asit Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Asit derişimi etkisinin incelenmesinde asit derişimleri; 0,50 M, 1,0 M, 2,0 M ve 2,50 M olan H_2SO_4 çözeltileri kullanılmış ve reaksiyonlar oda sıcaklığında yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.6.'da verilmiş olup Şekil 4.6.'da grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.6. Asit Derişiminin Liç Üzerine Etkisi

H_2SO_4 Derişimi (mol/L)	% verim
0,5	72,1
1,0	96,7
2,0	98,2
2,5	98,0

Çizelge 4.6.'da verilen sonuçlara göre asit derişiminin artmasıyla bakırın çözeltiye geçme oranı artmaktadır. Ancak asit sarfiyatının yüksek olmaması amacıyla 1,0 M H_2SO_4 'in en uygun asit derişimi olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Bakırın Liç Verimi Üzerine H_2SO_4 Derişiminin Etkisi

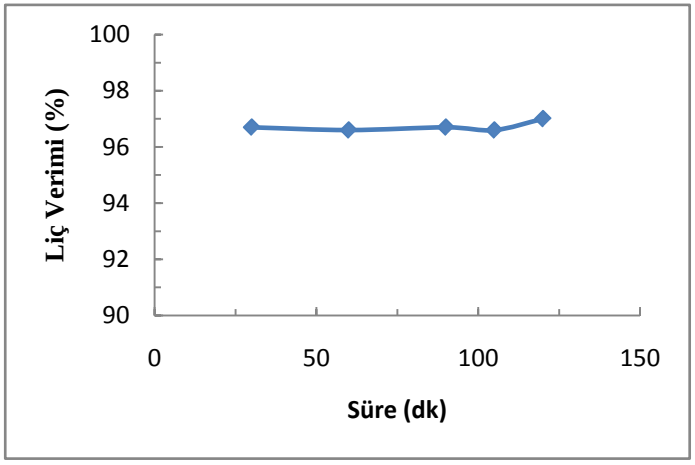
4.2.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Sürenin bakır liçi üzerindeki etkisini araştırmak için 5 g cevher ile 5 mL 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi, oda sıcaklığında 30, 60, 90, 105, 120 dakika boyunca liç edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.7.'de verilmiş olup Şekil 4.7.'de grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.7. Sürenin Liç Üzerine Etkisi

Liç Süresi (dk)	% verim
30	96,7
60	96,6
90	96,7
105	96,6
120	97,0

Çizelge 4.7.'de verilen liç deneyleri sonuçlarına göre bakırın çözeltiye geçme oranı üzerine 30 dakikadan sonra sürenin etkisisin olmadığı tespit edilmiştir. Bundan sonraki özütle çalışmaları için süre olarak 60 dakika uygulanmıştır.



Şekil 4.7. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sürenin Etkisi

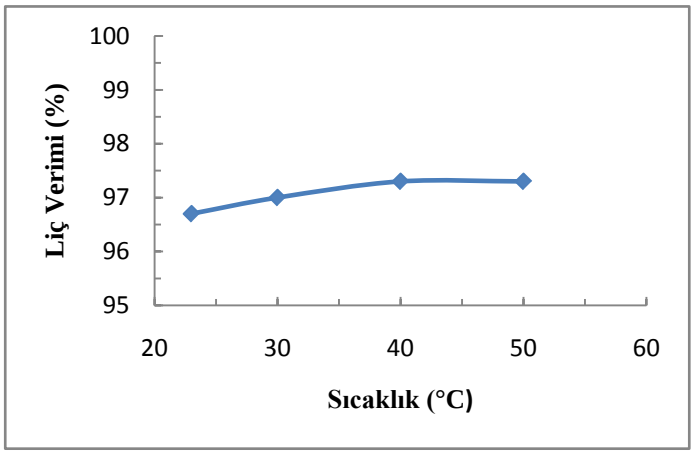
4.2.3. Sıcaklığın Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Bu çalışmada liç işlemi üzerine sıcaklığın etkisi 23, 30, 40, 50, ^{o}C sıcaklıklarda incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.8.'de verilmiş olup Şekil 4.8.'de grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.8. Sıcaklığın Liç Üzerine Etkisi

Liç Sıcaklığı (^{o}C)	% verim
23	96,7
30	97,0
40	97,3
50	97,3

Çizelgeden görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile liç veriminde belirgin bir artış olmamıştır.



Şekil 4.8. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

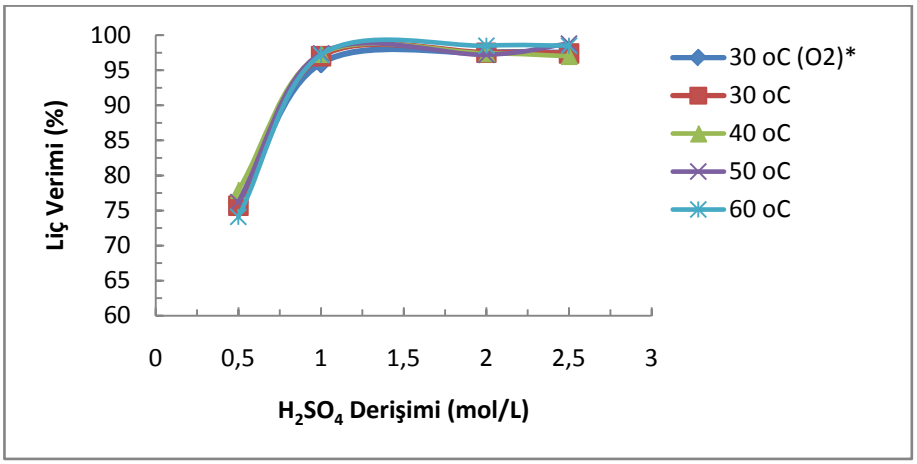
4.2.4. $Ca(OH)_2$ Çözeltisi ile Etkileştirilen Cevherin Liçi

Cevherin Sülfürik Asit ile liç işleminden önce $Ca(OH)_2$ ile etkileştirilerek silis yapısında bulunan bakırın koparılması amaçlanmış olup bunun için numune 30, 40, 50 ve 60 ^oC de doygun kireç ile etkileştirilmiş bir seri ön işlemden sonra 0,5, 1,0, 2,0 ve 2,5 M H_2SO_4 ile liçe tabi tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.9. da verilmiştir.(*yapı içinde bulunan bir miktar Cu^+ şeklinde bulunabileceği düşünülerek 30 ^oC de yapılan uygulamaya ek olarak sürekli hava gönderilen bir deney daha yapılıp O_2 etkisi araştırıldı).

Çizelge 4.9. $Ca(OH)_2$ in Sülfürik Asit Liçi Üzerine Etkisi

H_2SO_4 Derişimi	30 ^oC (O_2)*	30 ^oC	40 ^oC	50 ^oC	60 ^oC
0,5	76,2	75,7	77,9	76,2	74,1
1,0	96,0	97,0	97,3	97,4	97,2
2,0	97,5	97,5	97,4	97,2	98,5
2,5	97,5	97,4	97,0	98,8	98,5

Çözeltiye hava göndermenin verim üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.9. Bakırın Liç Verimi Üzerine $Ca(OH)_2$'in Etkisi

4.3. %1,63 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Flotasyon Çalışmaları

4.3.1. Na_2S ile Sülfürleme

İşlem sonucu elde edilen sülfürlenmiş numune aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürülmüştür. Elde edilen değerler Çizelge 4.10.'da verilmiş olup Şekil 4.10.'da grafik haline getirilmiştir.

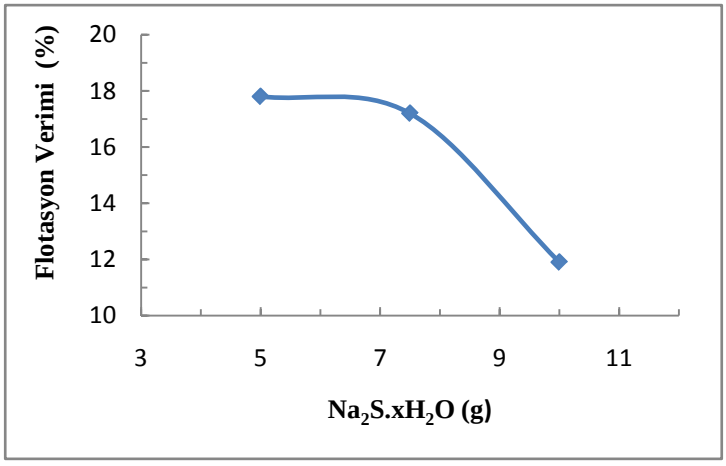
Flotasyon Koşulları

Toplam Numune Miktarı	: 100 g
Tanecik Boyutu	: -100 mesh
Katı Oranı	: 100 g/L
pH	: 9,0 (CaO)
Canlandırıcı	: 4 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör	: 12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü	: 0,5 mL MIBC (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı	: 900 devir/dakika

Çizelge 4.10. Sülfürleyici Ajan Olarak Na_2S'ün Flotasyona Etkisi

$Na_2S.xH_2O$ (g)	Yüzen (g)	Atık (g)	Kons. Cu (%)	Atık Cu(%)	F. V.(%)
5	8,4	91,6	3,38	1,43	17,8
7,5	10,1	89,9	2,78	1,49	17,2
10	9,7	90,3	2,06	1,64	11,9

Çizelge 4.10.'da görüldüğü gibi Na_2S ile sülfürlemenin etkili olmadığı sonucu çıkarılabilir. Bu nedenle oksitli bakır cevheri H_2S ile sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.10. Na_2S'ün Flotasyon Verimine Etkisi

4.3.2. Optimum H_2S Çıkaran Sülfürik Asit Derişiminin Belirlenmesi

Bu çalışmada H_2S üretimi üzerine H_2SO_4 derişimin etkisi 2,55 M, 4,47 M, 5,96 M, 7,16 M 8,14 M, 9,01 M derişimlerde irdelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.11.'de verilmiş ve Şekil 4.11.'de grafik haline getirilmiştir.

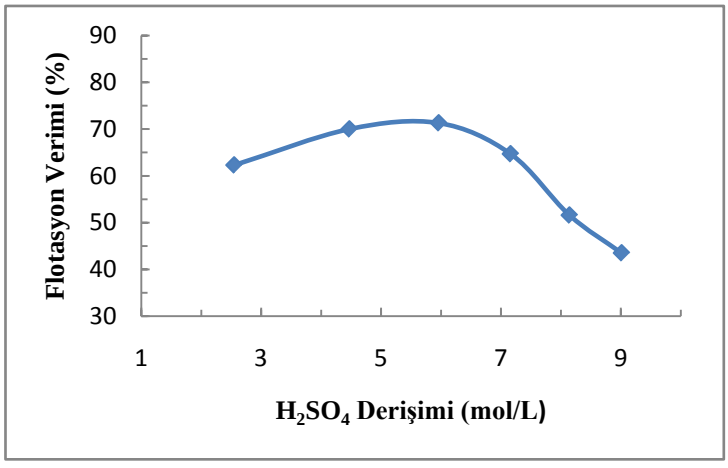
Flotasyon Koşulları:

Toplam Numune Miktarı	: 100 g
Tanecik Boyutu	: -100 mesh
Katı Oranı	: 100 g/L
pH	: 9,0 (CaO)
Canlandırıcı	: 3 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör	: 12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü	: 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı	: 900 devir/dakika

Çizelge 4.11. Optimum H_2S Çıkaran Sülfürik Asit Derişiminin Belirlenmesi

H_2SO_4 (M)	Yüzen (g)	Atık (g)	Kons.Cu(%)	Atık Cu (%)	F. V. (%)
2,55	19,36	78,52	5,27	0,79	62,3
4,47	17,20	81,85	6,54	0,59	70,0
5,96	18,74	78,95	6,11	0,59	71,3
7,16	13,85	85,76	7,66	0,67	64,7
8,14	12,99	86,64	6,53	0,92	51,6
9,01	13,40	85,53	5,43	1,12	43,5

Çizelge 4.11.'de çıkan sonuçlara göre H_2S gönderiminin en yüksek olduğu H_2SO_4 derişimi 5,96 M olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.11. H_2S Üretiminde H_2SO_4'ün Etkisi

4.3.3. Optimum H_2S Miktarının Tespiti

Optimum H_2S miktarının tespiti için 2,08, 3,12, 3,64, 4,16, 4,68 ve 5,2 g H_2S ile sülfürlenmiş örnekler aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürülmüştür. Elde edilen değerler Çizelge 4.12.'de verilmiş olup Şekil 4.12.'de grafik haline getirilmiştir.

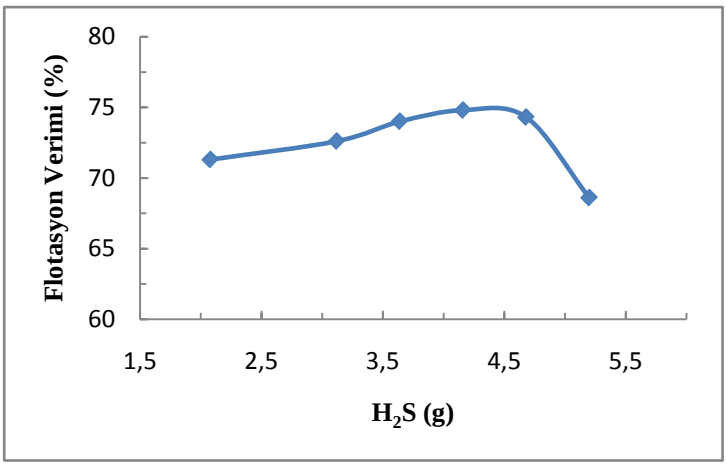
Flotasyon Koşulları:

Toplam Numune Miktarı : 100 g
Tanecik Boyutu : -100 mesh
Katı Oranı : 100 g/L
pH : 9,0 (CaO)
Canlandırıcı : 3 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör : 12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü : 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı : 900 devir/dakika

Çizelge 4.12. Optimum H_2S Miktarının Tespiti

H_2S (g)	Yüzen (g)	Atık (g)	Kons.Cu(%)	Atık Cu (%)	F. V. (%)
2,08	18,7	79,0	6,11	0,59	71,3
3,12	19,6	79,2	5,85	0,54	72,6
3,64	19,6	78,5	5,82	0,52	74,0
4,16	20,2	77,0	5,99	0,53	74,8
4,68	23,2	75,2	5,34	0,57	74,3
5,20	16,8	81,2	6,95	0,66	68,6

Çizelge 4.12.'de çıkan sonuçlara göre optimum H_2S miktarı 4,16 g olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. H_2S Miktarının Flotasyon Verimine Etkisi

4.3.4. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi

Sülfürlenmiş örneğin flotasyonunda tanecik boyutunun etkisinin incelenmesi için -100, -120, -150, ve -200 mesh tanecik boyutlarına elenmiş numuneler optimum H_2S ile sülfürlenip aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürülmüştür. Elde edilen değerler Çizelge 4.13.'te verilmiştir.

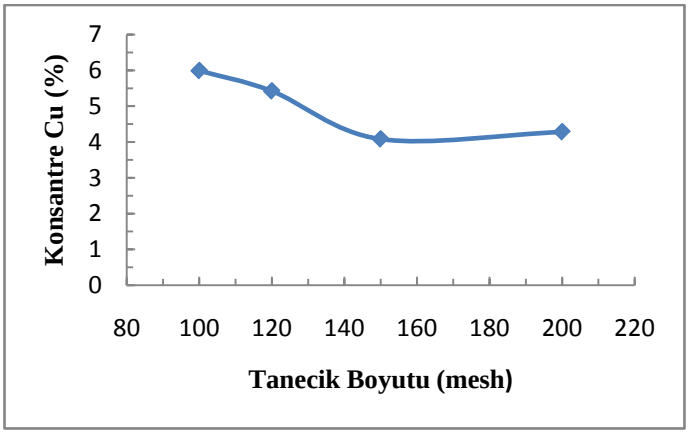
Flotasyon Koşulları:

Toplam Numune Miktarı : 100 g
Tanecik Boyutu : -100,-120, -150, -200 mesh
Katı Oranı : 100 g/L
pH : 9,0 (CaO)
Canlandırıcı : 3 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör : 12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü : 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı : 900 devir/dakika

Çizelge 4.13. Sülfürlenmiş Örneğin Flotasyonunda Tanecik Boyutunun Etkisi

Tanecik Boyutu (mesh)	Yüzen (g)	Atık (g)	Kons. Cu (%)	Atık Cu (%)	F. V. (%)
-100	20,2	77,0	5,99	0,53	74,8
-120	22,2	70,4	5,42	0,55	74,2
-150	31,5	66,4	4,08	0,58	77,2
-200	28,1	68,5	4,28	0,74	70,3

Çizelge 4.13.'ten görüldüğü gibi tanecik boyutunun düşürülmesi, flotasyon veriminde belirli bir değişmeye sebep olmamıştır. Bundan ötürü bundan sonraki çalışmalar, -100 mesh tanecik boyutuna düşürülmüş numune üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13. Tanecik Boyutunun Flotasyon Verimi Üzerine Etkisi

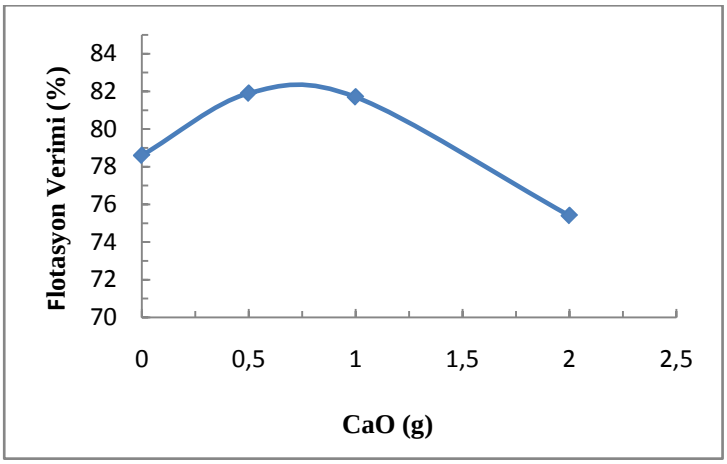
4.3.5. $Ca(OH)_2$'in Sülfürlemeye Olan Etkisi

$Ca(OH)_2$'in sülfürlemeye olan etkisinin araştırılması için doygun kireçli çözelti +0,5, +1,0, ve +2,0 g CaO ile etkileştirilen numune bir seri aşamadan sonra optimum koşullarda sülfürlenip flote edilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 4.14.'te verilmiş ve Şekil 4.14.'te grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.14. $Ca(OH)_2$'in Sülfürlemeye Olan Etkisi

Kireç (g)	Yüzen (g)	Atık (g)	Kons. Cu(%)	Atık Cu (%)	F. V. (%)
0	27,0	69,5	4,50	0,48	78,6
0,5	35,5	61,4	3,57	0,46	81,9
1,0	41,4	56,1	3,06	0,51	81,7
2,0	37,5	61,0	2,98	0,60	75,4

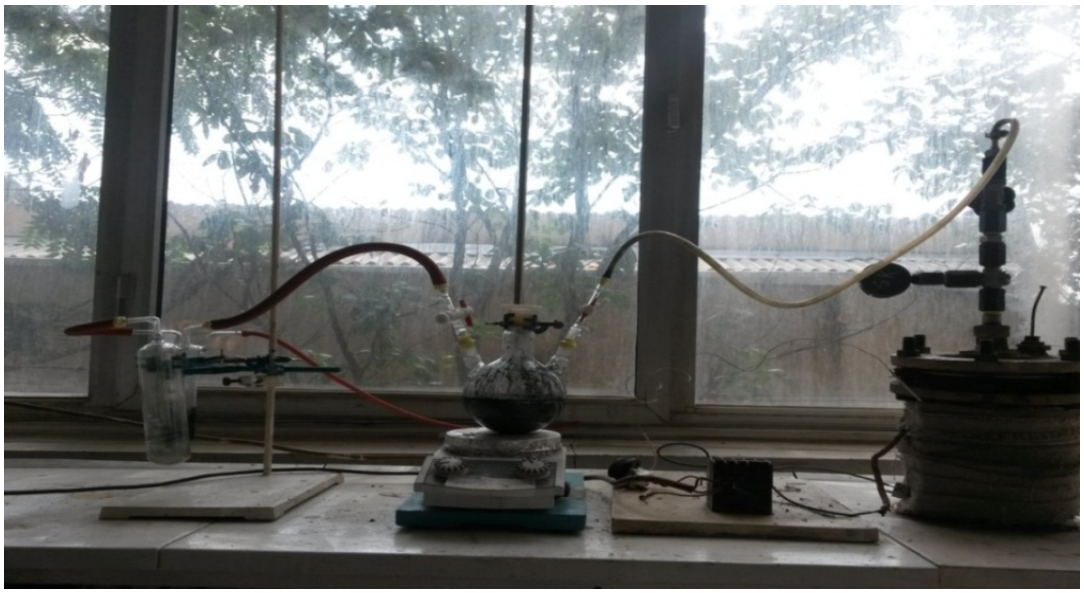
Çizelge 4.14.'te ki sonuçlar doğrultusunda flotasyon veriminin en yüksek olduğu kireç miktarının 0,5 g CaO ilave edilmiş doygun kireç olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.14. CaO'in Sülfürleme Üzerine Olan Etkisi

4.3.6. Çözelti Ortamında Sülfürlemenin Flotasyon Verimine Etkisi

1,0 M H_2SO_4 ile bulamaç haline getirilen numuneye H_2S gazı gönderilerek Şekil 4.15.'te gösterilen düzenek ile numunenin dolaylı olarak sülfürlenmesi sağlandı. Sülfürlenmiş numune daha sonra aşağıdaki koşullarda flote edilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 4.15.'te verilmiş ve Şekil 4.16.'da grafik haline getirilmiştir.



Şekil 4.15. Bulamaç Halindeki Karışımın Sülfürlenmesi Düzeneği

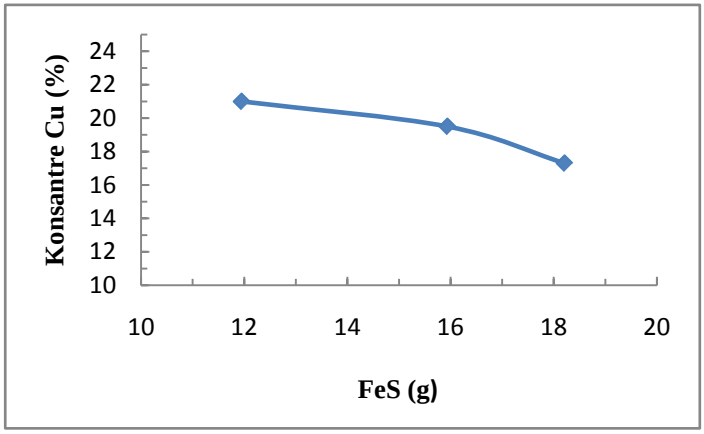
Flotasyon Koşulları:

Toplam Numune Miktarı : 100 g
Tanecik Boyutu : -100,mesh
Katı Oranı : 100 g/L
pH : 9,0 (CaO)
Canlandırıcı : 3 mL $CuSO_4$ (5 mg/mL) 10 dakika karıştırma
Kollektör : 12 mL 3418A(% 1'lik) 3 dakika karıştırma
Köpürtücü : 0,5 mL MIBK (%1'lik) 2 dakika karıştırma
Karıştırma Hızı : 900 devir/dakika

Çizelge 4.15. Çözelti Ortamında Sülfürlemenin Flotasyon Verimine Etkisi

FeS (g)	Yüzen (g)	Atık (g)	Kons.Cu(%)	Atık Cu (%)	F. V.(%)
11,95	5,93	92,0	21,0	0,30	81,7
15,94	6,89	91,3	19,5	0,32	82,1
18,21	7,67	90,7	17,3	0,32	82,2

Çizelge 4.15.'te verilen flotasyon deneyleri sonuçlarına göre %81,7 verimle %21,0 tenörlü Cu elde edilmiştir.



Şekil 4.16. Çözelti Ortamında Sülfürlemenin Flotasyona Etkisi

4.4. %1,63 Cu İçeren Oksitli Bakır Cevherin Liç Çalışmaları

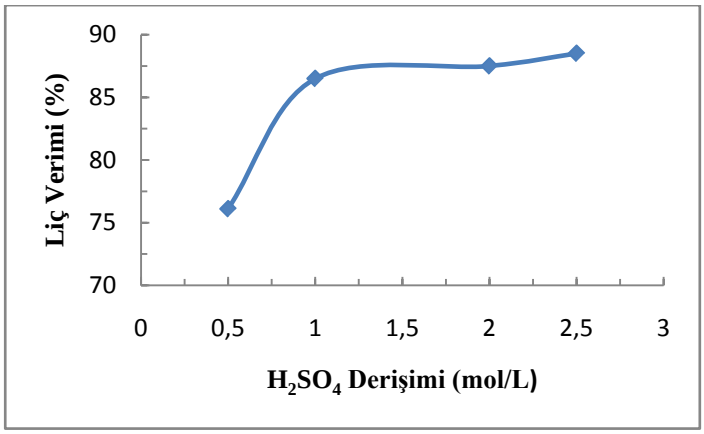
4.4.1. Asit Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Asit derişimi etkisinin incelenmesinde asit derişimleri; 0,50 M, 1,0 M, 2,0 M, 2,50 M olan H_2SO_4 çözeltileri kullanılmış ve reaksiyonlar oda sıcaklığında yapılmıştır.

Çizelge 4.16. Asit Derişiminin Liç Verimi Üzerine Etkisi

H_2SO_4 Derişim (mol/L)	% verim
0,5	76,1
1,0	86,5
2,0	87,5
2,5	88,5

Çizelge 4.16.'da verilen sonuçlara göre asit derişiminin artmasıyla bakırın çözeltiye geçme oranı artmaktadır. Ancak bu artışın önemli oranda olmaması nedeniyle 1,0 M H_2SO_4'in en uygun asit derişimi olduğu uygun görülmüştür.



Şekil 4.17. Bakırın Liç Verimi Üzerine H_2SO_4 Derişiminin Etkisi

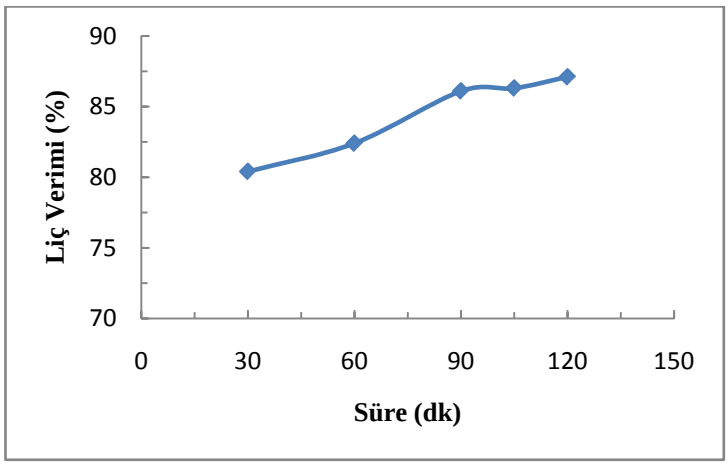
4.4.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Sürenin bakır liçi üzerindeki etkisini araştırmak için 5 g cevher ile 5 mL 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi, oda sıcaklığında 30, 60, 90, 105 ve 120 dakika boyunca liç edilmiştir.

Çizelge 4.17. Sürenin Liç Verimi Üzerine Etkisi

Liç Süresi (dk)	% verim
30	80,4
60	82,4
90	86,1
105	86,3
120	87,1

Çizelge 4.17.'de verilen liç deneyleri sonuçlarına göre sürenin 90 dakikadan sonra bakırın çözeltiye geçme oranı üzerine etkisisin olmadığı tespit edilmiştir. Bundan sonraki özütle çalışmaları için süre olarak 90 dakika uygulanmıştır.



Şekil 4.18. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sürenin Etkisi

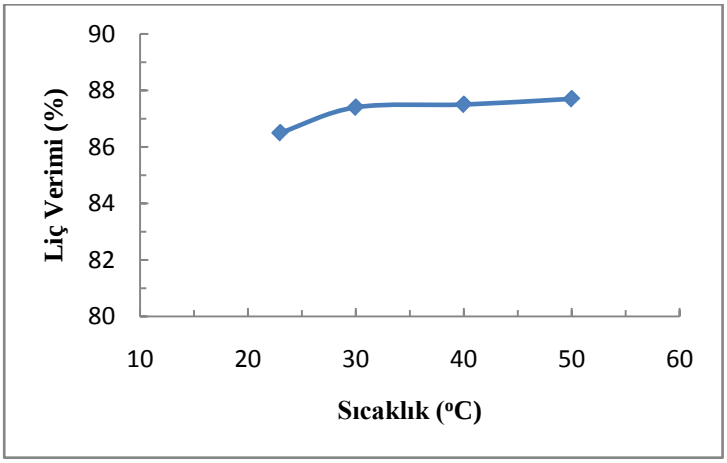
4.4.3. Reaksiyon Sıcaklığının Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Bu çalışmada liçing üzerine sıcaklığın etkisi 23, 30, 40 ve 50 ^oC sıcaklıklarda incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.18.'de verilmiş ve Şekil 4.19.'da grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.18. Sıcaklığın Liç Verimi Üzerine Etkisi

Liç Sıcaklığı (°C)	% verim
23	86,5
30	87,4
40	87,5
50	87,7

Çizelgeden görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile verim değişmemektedir.



Şekil 4.19. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

4.4.4. Katı -Sıvı Oranının Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Kat/Sıvı oranının liç verimi üzerine etkisi 1/1, 1/1,25, 1/1,5, 1/1,75 g/mL değerinde incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.19.'da verilmiştir. Çıkan sonuçlar gösteriyor ki katı/sıvı oranının artması verimde kayda değer bir artış göstermemektedir.

Çizelge 4.19. Katı-Sıvı Oranının Liç Verimi Üzerine Etkisi

Oran (g/mL)	% verim
1 /1	86,8
1/1,25	87,3
1/1,5	87,4
1/1,75	89,0

4.4.5. Tanecik Boyutunun Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Bu çalışmada liç verimi üzerine tanecik boyutunun etkisi -100+120, -120+150, -150+200, -200+230 mesh tanecik boyutlarında incelendi. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.20.'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Tanecik Boyutunun Liç Verimi Üzerine Etkisi

Boyut (mesh)	% verim
-100+120	86,4
-120+150	88,1
-150+200	88,1
-200+230	88,9

Çizelge 4.20.'de verilen sonuçlara göre tanecik boyutunun liç verimine kayda değer bir etkisinin olmadığı en uygun tanecik boyutunun - 100 mesh olduğu sonucuna varılmıştır.

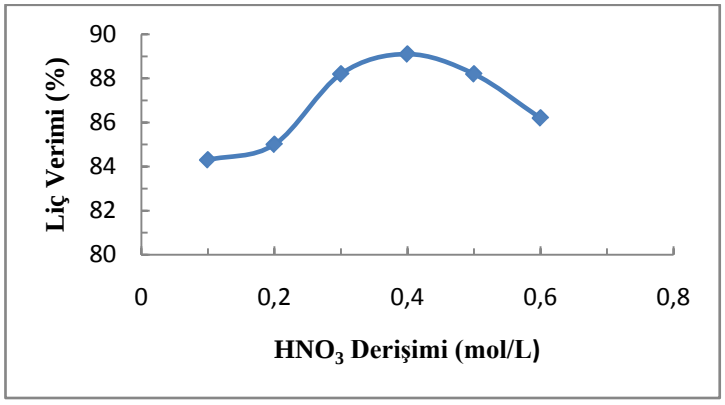
4.4.6. Yükseltgen Olarak HNO_3 Derişiminin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Yükseltgen olarak HNO_3'in liçing üzerindeki etkisi; 1/1 katı/sıvı oranında 5 mL 1,0 M H_2SO_4 + 0,1 M HNO_3, 1,0 M H_2SO_4 + 0,2 M HNO_3, 1,0 M H_2SO_4 + 0,3 M HNO_3, 1,0 M H_2SO_4 + 0,4 M HNO_3, 1,0 M H_2SO_4 + 0,5 M HNO_3 ve 1,0 M H_2SO_4 + 0,6 M HNO_3 değerinde incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.21.'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. HNO_3 Derişiminin Liç Verimi Üzerine Etkisi

HNO_3 (M)	% verim
0,1	84,3
0,2	85,0
0,3	88,2
0,4	89,1
0,5	88,2
0,6	86,2

Çizelge 4.21.'de çıkan sonuçlar gösteriyor ki; 5 mL 1,0 M H_2SO_4 + 0,4 M HNO_3 çözeltisinin en uygun liç çözeltisi olduğudur.



Şekil 4.20. Bakırın Liç Verimi Üzerine Yükseltgen HNO_3 'in Etkisi

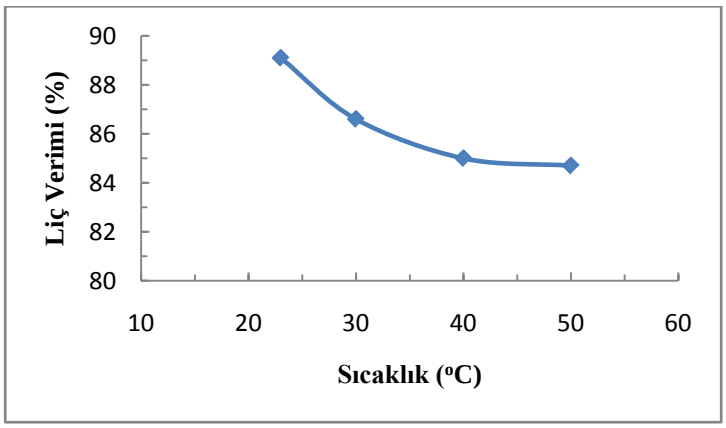
4.4.6.1. HNO_3'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç İşlemi Üzerine Etkisi

HNO_3'in sıcaklığa bağlı olarak liç işlemi üzerine etkisi; 1/1 katı/sıvı oranında 5 mL 1,0 M H_2SO_4 + 0,4 M HNO_3'in 23, 30, 40 ve 50 ^oC değerinde incelenmiştir.

Çizelge 4.22. HNO_3' in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç Verimi Üzerine Etkisi

Liç Sıcaklığı (^oC)	% verim
23	89,1
30	86,6
40	85,0
50	84,7

Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.22.'de verilmiş olup sıcaklığın artmasıyla liç veriminin düştüğü ve en uygun sıcaklığın oda sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.21. HNO_3' in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç Verimi Üzerine Etkisi

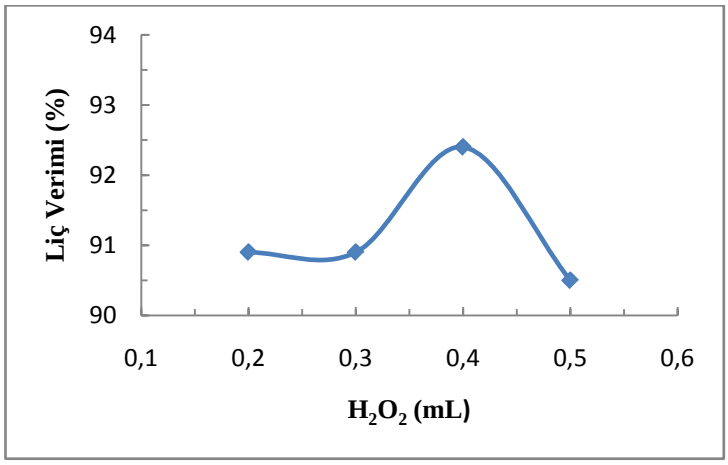
4.4.7. Yükseltgen Olarak H_2O_2 Miktarının Liç İşlemi Üzerine Etkisi

H_2O_2 miktarının liç verimi üzerine etkisi 1/1 katı/sıvı oranında 5 mL 1,0 M H_2SO_4 karışımına 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mL %30'luk H_2O_2 ilave edilerek incelendi. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.23.'te verilmiş ve Şekil 4.22.'de grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.23. H_2O_2 Miktarının Liç Verimi Üzerine Etkisi

H_2O_2 (mL)	% verim
0,2	90,9
0,3	90,9
0,4	92,4
0,5	90,5

Çıkan sonuçlar doğrultusunda 5 g cevher için 0,4 mL H_2O_2'in optimum liç verimi sağladığı söylenebilir.



Şekil 4.22. Bakırın Liç Verimi Üzerine Yükseltgen H_2O_2'nin Etkisi

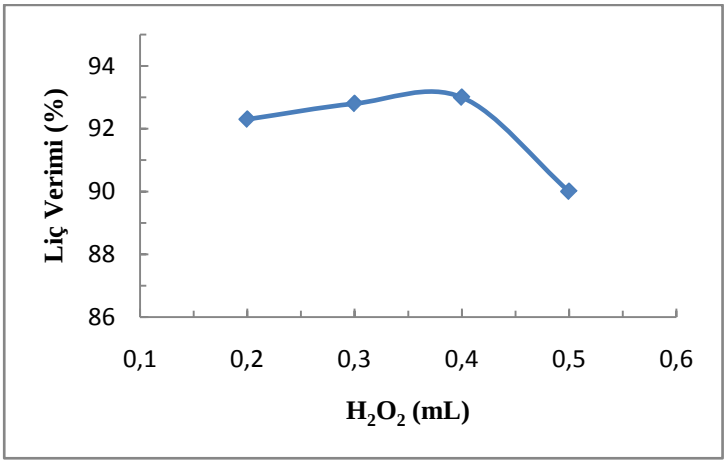
4.4.7.1. H_2O_2 + O_2 Liç İşlemi Üzerine Etkisi

H_2O_2 in yanında O_2'nin liç işlemi üzerine etkisi; 1/1 katı/sıvı oranında 5 mL 1,0 M H_2SO_4 + 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mL H_2O_2 çözeltisine sürekli olarak hava gönderimiyle incelendi. Kör olarak 5 mL 1,0 M H_2SO_4 örnek karışımını içeren çözeltiden sürekli hava gönderimi sağlandı. Kör olarak kullanılan numunenin liç verimi %90 çıkmakla beraber diğer % verim değerleri Çizelge 4.24.'da verilmiş ve Şekil 4.23.'te grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.24. H_2O_2 + O_2 Liç Verimi Üzerine Etkisi

H_2O_2 (mL)	% verim
0,2	92,3
0,3	92,8
0,4	93,0
0,5	90,0

Çizelge 4.24.'te çıkan sonuçlara göre çözeltiye yalnızca hava gönderimin liç verimini artırdığı fakat H_2O_2 ile beraber hava gönderilmesinin kayda değer bir etkisi olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.23. Bakırın Liç Verimi Üzerine H_2O_2 + O_2'in Etkisi

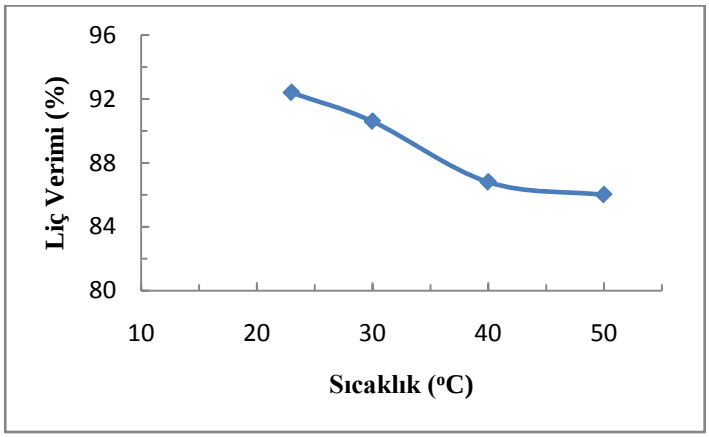
4.4.7.2. H_2O_2'in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç İşlemi Üzerine Etkisi

H_2O_2'in sıcaklığa bağlı olarak liç işlemi üzerine etkisi; 1/1 katı/sıvı oranında 5 mL 1.0 M H_2SO_4 + 0,4 mL H_2O_2'in 23, 30, 40 ve 50 ^oC değerinde incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.25.'de verilmiş olup Şekil 4.24.'te grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.25. H_2O_2' in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç Verimi Üzerine Etkisi

Liç Sıcaklığı (^oC)	% verim
23	92,4
30	90,6
40	86,8
50	86,0

Çıkan Sonuçlar doğrultusunda sıcaklığın artmasıyla liç veriminin düştüğü, en uygun sıcaklığın oda sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.24. H_2O_2' in Sıcaklığa Bağlı Olarak Liç Verimi Üzerine Etkisi

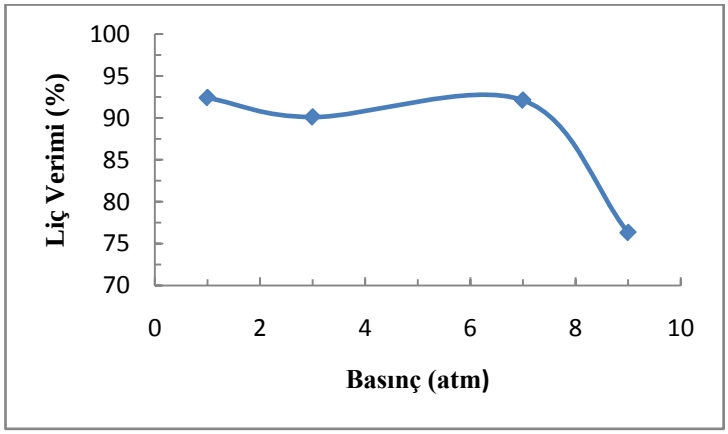
4.4.7.3. Basınçlı Ortamda H_2O_2 + O_2 Liç Verimi Üzerine Etkisi

Bu çalışmada 5,00 g numune ile 5,0 mL 1,0 M H_2SO_4 ve 0,4 mL H_2O_2 bulunduran karışım 1,0, 3,0, 7,0 ve 9,0 atm hava basıncı altında işleme sokulup H_2O_2 + O_2 ile birlikte basıncın etkisi araştırıldı. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.26.'da verilmiş olup Şekil 4.25.'te grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.26. Basınçlı Ortamda H_2O_2 + O_2 Liç Verimi Üzerine Etkisi

Basınç (atm)	% verim
1,0	92,4
3,0	90,1
7,0	92,1
9,0	76,3

Sonuçlar gösteriyor ki; basıncın belli bir değerin üzerine çıkması liç verimini düşürmektedir.



Şekil 4.25. Basınçlı Ortamda H_2O_2 + O_2 Liç Verimi Üzerine Etkisi

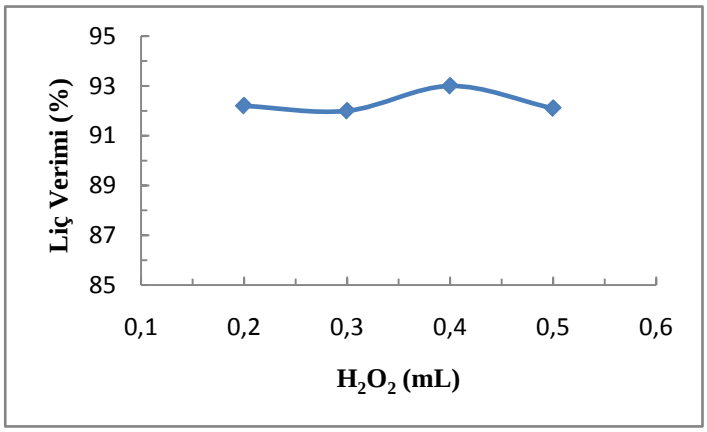
4.4.7.4. $Ca(OH)_2$'in H_2O_2 Ortamında Sülfürik Asit Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Bu çalışmada; sülfürik asit liçinden önce doygun kireç ile etkileştirilmiş numunenin H_2O_2 varlığında H_2SO_4 liçi yapılmıştır. Bunun için 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mL %30'luk H_2O_2 kullanılmış olup deney sonuçları Çizelge 4.27.'de verilmiş olup Şekil 4.26.'da grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.27. $Ca(OH)_2$'in H_2O_2 Ortamında Liç Verimi Üzerine Etkisi

H_2O_2 (mL)	% verim
0,2	92,2
0,3	92,0
0,4	93,0
0,5	92,1

Çıkan sonuçlar doğrultusunda kirecin, liç verimi üzerine bir katkı sağlamamıştır.



Şekil 4.26. $Ca(OH)_2$'in H_2O_2 Ortamında Liç Verimi Üzerine Etkisi

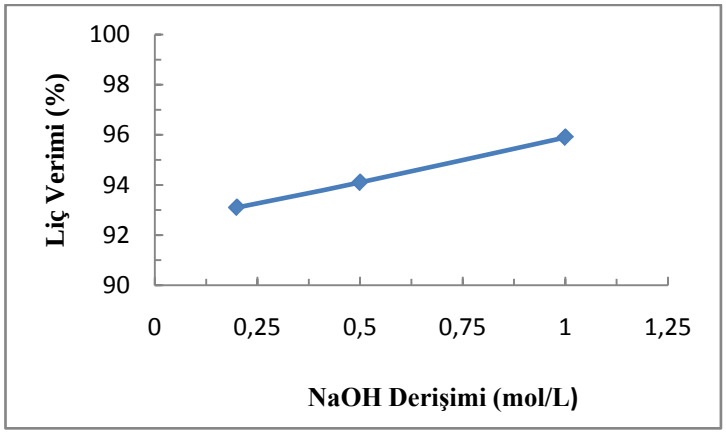
4.4.8. NaOH'in Sülfürik Asit Liç İşlemi Üzerindeki Etkisi

Bu çalışmada NaOH'in Sülfürik asit liçi üzerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bunun için 1-1 oranında 0,2, 0,5 ve 1,0 M NaOH çözeltisi ile cevher etkileştirilip belirli aşamalardan sonra direkt H_2SO_4 ile liçe tabi tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.28.'de verilmiş olup Şekil 4.27.'de grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.28. NaOH' in Liç Verimi Üzerine Etkisi

NaOH (M)	% verim
0,2	93,1
0,5	94,1
1,0	95,9

Çıkan sonuçlar gösteriyor ki; NaOH'in örgü birimlerine hapsolmuş bakırı silis yapısından ayırarak H_2SO_4 liçinde çözeltiye geçmesinde yararlı olmuştur.



Şekil 4.27. Bakırın Liç Verimi Üzerine NaOH'in Etkisi

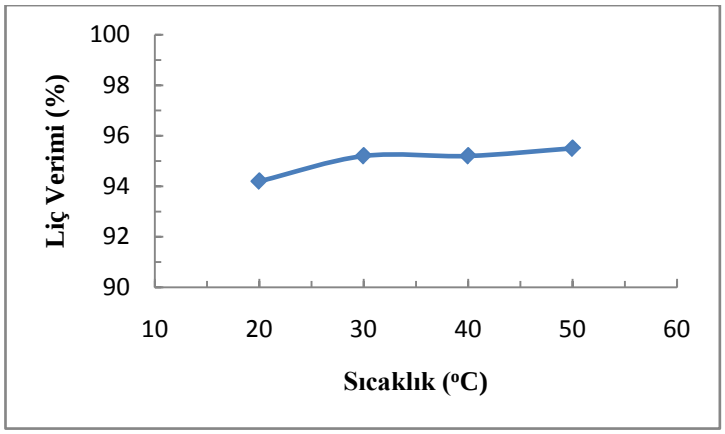
4.4.8.1. Sıcaklığın Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının liç işlemi üzerine etkisinin incelenmesi için; 1 M NaOH ile etkileştirilen numune 1/1 katı/sıvı oranında 5 mL, 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi ile 20, 30, 40, 50, ^oC'de liçe tabi tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.29.'da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi

Liç Sıcaklığı (^oC)	% verim
20	94,2
30	95,2
40	95,2
50	95,5

Çıkan sonuçlar sıcaklığın artmasının, liç verimine belirli bir artış sağlamadığını gösteriyor.



Şekil 4.28. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

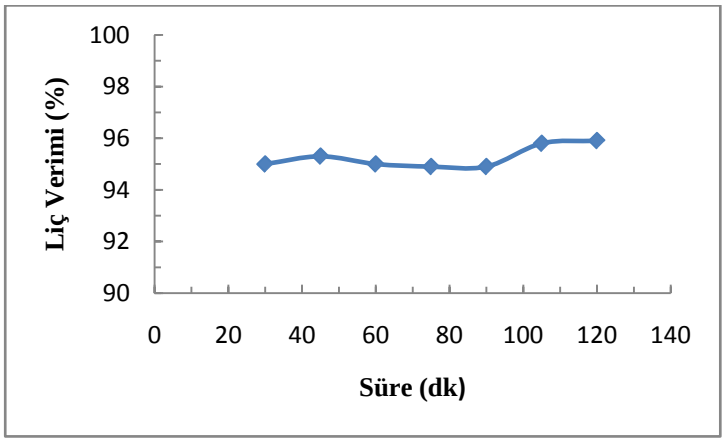
4.4.8.2. Sürenin Liç İşlemi Üzerine Etkisi

Sürenin bakır liçi üzerine etkisinin araştırılması için; 1 M NaOH ile etkileştirilen cevher, 1/1 katı/sıvı oranında 1,0 M H_2SO_4 ile oda sıcaklığında 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 dakika liçe tabi tutuldu. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.30.'da verilmiş olup Şekil 4.29.'da grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.30. Sürenin Liç Verimi Üzerine Etkisi

Liç Süresi (dk)	% verim
30	95,0
45	95,3
60	95,0
75	94,9
90	94,9
105	95,8
120	95,9

Çizelge 4.30.'da verilen liç deneyleri sonuçlarına göre bakırın çözeltiye geçme oranı üzerine sürenin etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.29. Bakırın Liç Verimi Üzerine Sürenin Etkisi

4.5. Elektroliz İle Bakırın Geri Kazanımı

Liç işleminden sonra elde edilen bakırca zengin çözelti 50 ºC sıcaklık ve 2,90 V'luk potansiyelde platin elektrotlarla elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. 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 % verim değerler

Çizelge 4.31.'de verilmiştir. Katotta bakır dışında yalnızca %0,05 civarında Al toplanmış olup katottaki bakırın saflık derecesi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.31. Çözeltilerin ICP-OES ile Analizi Sonucunda Bulunan Değerler

	1. Elektroliz	2. Elektroliz	3. Elektroliz
Cu için özütleme verimi (%)	92,3	92,9	91,9
Cu için elektroliz verimi (%)	99,1	98,5	98,9
Katotta Toplanan Cu Saflığı (%)	99,2	98,8	99,5

Elektroliz ile bakırı uzaklaştırılan çözeltinin deriştirilmesiyle geriye kalan katı ve sülfürik asit içeren karışımının %90'lık etanol ile ekstraksiyonu yapılmış böylelikle sülfürik asit etanol fazına geçerken, büyük oranda Al ve Fe geriye kalmıştır. Çizelge 4.32.'te çıkan sonuçlar etanol fazına sülfürik asit ile beraber eser oranda metal geçtiğini gösteriyor.

Çizelge 4.32. Metallerin Alkol Fazındaki Yüzdeleri

	Alkol Fazına Geçen Elemntler				
	% Al	% Cu	% Zn	% Fe	% Mn
1. Eletroliz	1,98	1,12	1,02	0,51	2,82
2. Eletroliz	1,31	2,06	0,33	0,57	1,86
3. Eletroliz	0,84	0,52	0.,5	0,91	3,72

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, oksidik yapıya sahip olan bakır cevheri üzerinde deneyler flotasyon ve liç işlemleri yapılarak sürdürülmüştür.

Flotasyon çalışmaları, cevherde düşük oranda bulunan bakırın konsantre hale getirilerek ekonomik bir kazanım yöntemini ortaya koymak amacıyla yapılmış olup cevher bünyesinde bulunan bakırın, çeşitli minerolojik yapılar içerisinde bulunmasından ötürü doğrudan flotasyon uygulamalarıyla konsantre elde edilememiştir. Bu nedenle üzerinde çalışma yaptığımız aynı bölgenin çeşitli noktalarından alınan iki ayrı örnek üzerinde ön işlem olarak sülfürleme çalışmaları yapılmıştır.

Sülfürleme işlemi iki farklı yöntemle yapılmış olup biri literatürde mevcut olan Na_2S ile yapılan işlemi, ikincisi de daha önceki çalışmalarımızda uyguladığımız H_2S'ün kapalı sistem ve çözelti ortamında kullanılarak yapılan sülfürleme işlemidir. Na_2S ile yapılan sülfürleme işleminde kayda değer bir sonuç alınmadığından tezin materyal ve metot kısmında açıklandığı için burada ayrıca üzerinde durulmamıştır.

H_2S ile otoklav ortamında yapılan sülfürleme işleminde uygun koşullar belirlenerek yapılan flotasyonda birinci cevher için (%2,17 Cu) %71, ikinci cevher (%1,63 Cu) için %74 flotasyon verimine ulaşılmış, elde edilmiş bakır konsantrelerde ise sırasıyla %8,28, %5,98 Cu olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca ikinci cevher için (%1,63 Cu), 1,0 M H_2SO_4 çözelti ortamında cevherin sülfürlenmesiyle elde edilen örneğin flotasyon veriminin %82 ye çıktığı ve konsantredeki bakır oranının da %21 olduğu saptanmıştır. Bütün bu flotasyon çalışmalarında süpürme ve temizleme işlemleri yapılmaksızın bir aşamada elde edilmiştir.

Bu sonuçlar gösteriyor ki; literatürde yaygınca sülfürleme işleminin yapıldığı Na_2S ile yapılan uygulamaların bu cevher için uygun olamayacağı, uygun bir flotasyon verimine ulaşmak için flotasyon işleminden önce sülfürleme işleminin H_2S ortamında yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Literatürde verilen Na_2S ile yapılan sülfürleme işlemleri daha çok azurit, malahit ve benzeri yapıda olan bakır-oksit yapısındaki cevherler için geçerli olup üzerinde çalıştığımız bu cevher gibi kompleks yapıda bakır içeren cevherlerde başarılı

olunamayacağı sonucuna varılmıştır. Çünkü Na_2S ile yapılan sülfürleme işlemlerinde çözelti ortamında denge sonucu çözünürlüğü fazla olan bir çökeleğin, çözünürlüğü daha az olan çökeleğe dönüşümü söz konusudur. Oysa H_2S ile yapılan işlemde bu dengenin yanında kristal yapının değişimine neden olan bir takım reaksiyonların meydana gelmesi sonucu kompleks yapı içinde bulunan bakırın flote edilebilir yapıya dönüşmesi sağlanarak flotasyon işlemi istenilen düzeye getirilebilmektedir.

Bu çalışmamızda uyguladığımız bu yöntemin optimum noktayı belirlemede bir takım eksiklikler kalmış olabilir ancak bu çalışmanın sonuçları H_2S ile yapılan etkin sülfürleme işlemi sonucunda daha yüksek verimlere ulaşılabilecek flotasyon sonuçlarının alınabileceği işaretini vermektedir. Bu düşünceyle flotasyon çalışmalarını daha fazla sürdürmeden çalışmanın ikinci aşaması olan sülfürik asit çözelti ortamında liç çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla değişik konsantrasyonlarda sülfürik asit çözeltisi, liç sıcaklığı, liç süresi ve tanecik boyutu gibi parametreler incelenmiş ayrıca sülfürik asit yanında yükseltgen olarak HNO_3, H_2O_2 gibi kimyasallar eşliğinde liç çalışmaları gerçekleştirilmiş olup H_2SO_4 çözeltisinden hava geçirilerek yapılan çalışmaların sonuçları irdelenmiştir.

İlk önce sadece sülfürik asit ortamında yapılan liç çalışmalarında 0,5-2,5 M H_2SO_4 kullanılarak çalışmalar sürdürülmüş; gerek çalışmanın ekonomik durumu gerekse elde edilen deney sonuçları dikkate alındığı zaman 1,0 M H_2SO_4 asit ortamında yapılan liç çalışmalarında bakırın çözeltiye geçme değeri uygun olarak görülmüştür. 1,0 M H_2SO_4 asit ortamında katı-sıvı oranının 1/1 g/mL, tanecik boyutunun 100 mesh, çözelti ortamının sıcaklığının da oda sıcaklığı olması birinci cevher için özütleme süresinin 60 dakika, ikinci cevher için ise 90 dakika olması yeterli görülmüştür. Bu koşullarda birinci cevher için çözeltiye alınan bakırın %96, ikinci cevher için %86 olduğu tespit edilmiştir.

İkici cevher için (%1,63 Cu) verimin daha fazla artırılabilmesi için çözelti ortamında belirli oranlarda HNO_3 ve H_2O_2 ilaveleri ile yapılan liç çalışmalarında ortama 1,0 M H_2SO_4 ve 0,4 M HNO_3 içeren 5 mL çözelti konulduğunda %89 bakırın, 0,4 mL %30'luk H_2O_2 konulduğunda %92 bakırın geçtiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ile liç veriminde kayda değer bir artış olduğu söylenip maliyet açısından bu ilavelerin değerlendirilmeye tabi tutulması önerilmektedir.

Bütün bunların dışında mineral yapının çok büyük oranda silis içermesi nedeniyle silisin örgü birimlerinde bulunan bakırın serbest hale getirilmesi için sülfürik asit çözeltisi ile liç işlemi yapılmadan önce cevherin doymuş kireç ve çeşitli konsantrasyonlarda NaOH çözeltisi ile belirli sürelerde işleme tabi tutulup çözeltinin süzülmesi ve daha sonra bolca çeşme suyu ile yıkandıktan sonra kurutularak sabit tartıma getirilen örneklerin sülfürik asit ortamında daha önce belirlenen optimum koşullarda liç çalışmalarında doymuş kireç çözeltisinin liç verimini kayda değer oranda değiştirmezken 1,0 M NaOH ile yapılan işlem sonucunda ikinci cevher için % 96 civarında liç verimine ulaşıldığı saptanmıştır.

Özütleme işleminden sonra elektroliz işlemine geçilmiştir. Çözelti ortamında bulunan iyonların tayini ICP-OES ile yapıldıktan sonra bu çözeltiden alınan 200'er mL'lik üç ayrı çözeltinin elektrolizi, 50 ^{o}C sıcaklık ve 2,9 voltluk potansiyel altında platin elektrotlar kullanılarak yapılmıştır. Bu işlem katotta devamlı gaz çıkışının oluştuğu sürede işleme son verilip, katotta toplanan bakırın analizi ICP-OES ile yapılmış olup bulunan yüzde verim değerleri Çizelge 4.31.'de verilmiştir. Çizelgenin sonuçlarından görüldüğü gibi bakırın elektroliz verimi %99 civarında katotta toplanan bakırın % saflık derecesi de %99-99,5 arasında değiştiği görülmektedir. Bunun yanı sıra katotta %0,05 civarı Al toplandığı saptanmıştır.

Bundan sonraki aşamada bakırı alınmış çözeltinin buharlaştırılmasından sonra geriye kalan büyük oranda $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ ve H_2SO_4 karışımı yanında, az miktarda da çözeltide bulunan $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CuSO_4$ gibi bileşenleri içeren karışımdan Fe^{3+} ve Al^{3+} ün etil alkol ekstraksiyonu ile ayrılıp ayrılamayacağı düşüncesinden yola çıkarak fikir edinme açısında bir deney yapılmıştır. Bunun için de karışımda bulunan Fe^{3+} 'ün Fe ile Fe^{2+} ye indirgenerek bu şekilde elde edilen karışımın % 90 etil alkol ekstraksiyonu yapıldığında etil alkol fazına Al^{3+} iyonunun geçen kısmı çok düşük olduğundan Fe^{3+}'ün indirgenme işlemi yapılmaksızın karışımın etil alkol ekstraksiyonu ile Fe^{3+} ve Al^{3+} ayrılmasının yapılabileceği düşünülmüştür. Bu çalışmanın detaylarının incelenmesi doktoradan sonraya bırakılmıştır. Daha önce uygun koşullar tespit edilerek etil alkol ekstraksiyonu ile Fe^{3+}' ün ekstrakte edilebilirliği tespit edildiğinden bu karışım için de uygun bir yöntem olabileceği düşünülmüştür.

6. KAYNAKLAR

Akdemir, Ü. 1990. Kutlular Piritik Bakır Cevherinin Flotasyonu. Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Ankara.

Akkaş, C. 2011. Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 85.

Aktaş, E. 2008. Malahit Mineralinin Amonyum Nitrat Çözeltileri ile Liç Edilmesi ve Liçing Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya. 83.

Altun, O. 2011. Application of Column Flotation in Copper Circuit in Çayeli Bakır İşletmeleri. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 140.

Andersson, J. 2012. Excessive Foaming in Moybdenum Flotation. Yüksek Lisans Tezi. Luleå University of Technology Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, İsveç. 63.

Antonijević, M.M., Dimitrijević, M., Janković, Z. 1997. Leaching of Pyrite with Hydrogen peroxide in Sulphuric Acid. ***Hydrometallurgy***, 46: 71-83.

Apaydın, Z., 1993. Recovery of Copper and Cobalt from Ergani Copper Conventer Slag. Yükssek Lisans Tezi, ODTÜ, Ankara.

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. ***Chemical Engineering and Technology***, 24 (4): 409-413.

Atak, S. 1974. Flotasyon İlkeleri ve Uygulamaları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.

Ateşok, G. 2016. Bir Ayırma Yöntemi Olarak Elektroflotasyon. Erişim: [http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/95f5e03890b0298_ek.pdf]. Erişim Tarihi: 16.04.2016.

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. 142.

Banza, A.N., Gock, E., Kongolo, K. 2002. Base Metals Recovery from Copper Smelter Slag by Oxidising Leaching and Solvent Extraction. ***Hydrometallurgy***, 67: 63- 69.

Barbaro, M., Herra-Urbina R., Cozza, C., Fuerstenau, D. 1997. Flotation of Oxidized Minerals of Copper Using a New Synthetic Chelating Reagent as Collector. ***International Journal of Mineral Processing***, 50: 275-287.

Bingöl, D., Canbazoğlu, M. 2004. Dissolution Kinetics of Malachite in Sulphuric Acid. ***Hydrometallurgy***, 72: 159–165.

Bor, F.Y. 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul. 195-530.

Bulatovic, S. M. 2007. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry,Theory and Practice, Volume 1, Flotation of Sulphide Ores. Elsevier Science and Technology Books.

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

Canbazoğlu, M., Bingöl, D., Güler, H. 2005. Ammonia / Ammonium carbonate Leaching of Malachite ores. ***The Journal of Ore Dressıng***, 7 (14): 1-17.

Canbazoğlu, M., Girgin, İ. 2001. Cevher Hazırlama El Kitabı, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

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

Castro, S., Goldfarb, J., Laskowski, J. 1974. Sulphidizing Reactions in the Flotation of Oxidized Copper Minerals, I. Chemical Factors in the Sulphidization of Copper Oxide. ***International Journal of Mineral Processing***. 1: 141-149.

Chao, L., Shuming, W., Shaojun, B., Yijie, W., Ciyun, C. 2014. Recovering Copper From Copper Oxide Ore by Flotation and Leaching. ***Applied Mechanics and Materials***, 522-524: 1484-1487.

Çalban T., Çolak, S., Yeşilyurt, M. 2005. 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.

Deng, T., Chen, J. 1991. Treatment of Oxidised Copper Ores with Emphasis on Refractory Ores. ***Mineral Process Extraction Metallurgy***, 7: 175–207.

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

DPT, 2001. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu metal madenler alt komisyonu bakır-pirit çalışma grubu raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Yayın No: DPT 2627-ÖİK; 638.

Ekmekyapar, A., Demirkıran, N., Künkül, A., Aktaş, E. 2015. Leachıng Of Malachıte Ore In Ammonıum Sulfate Solutıons And Productıon Of Copper Oxıde. ***Brazilian Journal of Chemical Engineering***, 32 (1): 155-165.

Ekmekyapar, A., Oya, R., Künkül, A. 2003. Dissolution Kinetics of Oxidized Copper Ore in Ammonium Chloride Solution. ***Chemical and Biochemical Engineering Quarterly***, 17 (4): 261- 266.

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.

Erdemoğlu, M. 2015. Metalurji Ders Notları. İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Erişim: [https://www.inonu.edu.tr/uploads/contentfile/642/files/Temel-Metalurji.pdf]. Erişim Tarihi: 12.07.2016.

Erek, F. 2015. Demir Cevherlerinde Bulunan Bakırın Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır. 105.

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.

Fuerstenau, D.W., Herrera-Urbina, R., McGlashan, D.W. 2000. Studies on the Applicability of Chelating Agents as Universal Collectors for Copper Minerals. ***International Journal of Mineral Processing***, 58: 15- 33.

Fuerstenau, D.W., Fuerstenau, M.C. 1982. Principle of flotation: The Flotation of Oxide and Silicate Minerals. King, R. G. South African Institute of Mining and Metallurgy Monograph Series M3, 109. Johannesburg.

Fuerstenau, D.W. 1982. Principles of flotation: Mineral-Water Interfaces and the Electrical Double Layer. King, R. G. South African Institute of Mining and Metallurgy Monograph Series M3, 17, Johannesburg.

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.

Ge, B., Fu, Y., Li, Q. 2013. A Copper Oxide Ore Treatment by Flotation. ***Advanced Materials Research***, 813: 230-233.

Gülezgin, A. 2010. Malahit Cevherinin Amonyum Asetat Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnönü Üniversitesi, Malatya. 67.

Habashi, F. 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II: Primary Metals Secondary Metals Light Metals, Weinheim, Federal Republic of Germany, 552-553.

Habashi, F.1986. Hidrometalurji. Madencilik, XXV(1). Erişim: [http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/b87582825f9d28a_ek.pdf]. Erişim Tarihi: 21.03.2016.

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

Hacıfazlıoğlu, H. 2007. Alternatif Flotasyon Yöntemlerinin Tanıtılması. Madencilik, 46 (3): 23-41.

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.

Houot, R., Duhamet, D. 1993. Floatability of Chalcopyrite in the Presence of Dialkyl-thionocarbamate and Sodium Sulfite. ***International Journal of Mineral Processing***, 37: 273-282.

Hughes, T.C. 2005. AM-2 A Hydroxamate Flotation Collector Reagent for Oxides and Oxide Mineral Systems. ***Australian Journal of Mining***, 3: 58-59.

ICSG The World Copper Factbook 2014. Erişim:

[http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/1997] Erişim Tarihi: 26.05.2016.

Jones, M.H., Woodcock, J.T. 1978. Optimisation and Control of Laboratory Sulphidisation of Oxidized Copper ore With an Ion Selevtive Electrode. ***Australasian Institute of Mining and Metallurgy***, 266: 11- 19.

Kiraz, E. 2014. Recovery Of Copper From Oxide Copper Ore By Flotation And Leaching. Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Ankara.

Kordosky, G. 2002. Copper Recovery Using Leach/Solvent Extraction/Electrowinnig Technology: Forty Years of Innovation, 2.2 Million Tonnes of Copper Annually. ***The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy***, 445-450.

Kökeş, H. 2013. Oksitli Bakır Cevherlerinin Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Sülfat Kristalleri Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 81.

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.

Lane, K.F. 1988. The Economic Definition of Ore: Cut-Off Grades in Theory and Practice. Mining Journal Books.

Lee, J.S., Nagaraj, D.R., Coe, J.E. 1998. Practical Aspects of Oxide Copper Recovery with Alkyl Hydroxamates. ***Minerals Engineering***, 11 (10): 929–939.

Lee, K., Archibald, D., McLean, J., Reuter, M. 2009. Flotation of Mixed Copper Oxide and Sulphide Minerals with Xanthate and Hydroxamate Collectors. ***Minerals Engineering***, 22 (4): 395-401.

Lee, M.S., Nicol, M.J., Basson, P. 2008. Cathodic Processes in the Leaching and Electrochemistry of Covellite in Mixed Sulfate–Chloride Media***. Journal of Applied Electrochemistry***, 38: 363–369.

Liu, Z.X., Yin, Z.L., Hu, H.P., Chen, Q.Y. 2012. Dissolution Kinetics of Malachite in Ammonia/Ammonium Sulphate Solution. ***Journal of Central South University***, 19: 903-910.

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.

Erişim: [http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php]. Erişim Tarihi: 13.06.2016.

Martínez, A.S. 2015. Rougher Flotation Optimization Using Response Surface Methodology. Master of Science in Technology Espoo, Finland. 95.

Nagaraj, D.R. 1987. The Chemistry and Application of Chelating or Complexing Agents in Mineral Separations. In Reagents in Mineral Technology, Somasundaran, P., Moudgil, B.M. New York. 257–334.

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.

Ou, L.-m., Yin, B.-y. 2012. A Flotation Technique for a Sulfide-Oxidized Cu-Co Mixed Ore. ***Advanced Materials Research***, 402: 564-571.

Önol, K. 2010. Kalkopirit Cevher Ve Konsantrelerinin Liçi Üzerinde Mikrodalga Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 72.

Pang, W., Liu, Q., Ding, P. 2013. Experimental Research on Flotation of Copper Oxide Ore in Guizhou. ***Advanced Materials Research***, 813: 238-241.

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.

Phetla, T.P., Muzenda, E. 2010. A Multistage Sulphidisation Flotation Procedure for a Low Grade Malachite Copper Ore. World Academy of Science, Engineering and Technology. ***International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering***, 4: 580-586.

Ray, M. 1979. Memoirs of Milling and Process Metallurgy: Flotation of Oxidized Ores. ***Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy***, 88: C125-250.

Rodrigues, R.T. ve Rubio, J. 2003. New Basis for Measuring the Size Distribution of Bubbles. ***Minerals Engineering***, 16: 757-765.

Rudnik, E., Burzyniska, L., Gumowska, W. 2009. Hydrometallurgical Recovery of Copper and Cobalt from Reduction-Roasted Copper Converter Slag. ***Minerals Engineering***, 22: 88-95.

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

Rule, W. T. 1982. Patent No. 4,324,654. United States.

Sethu, V.S., Aziz, A.R., Aroua, M.K. 2008. Recovery and Reutilisation of Copper from Metal Hydroxide Sludges. ***Clean Technologies and Environmental Policy***, 10: 131–136.

Tanaydın, M. 2010. Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya. 79.

Tebogo, P., Muzenda, P., Muzenda, E. 2010. Multistage Sulphidisation Flotation Procedure for a Low Grade Malachite Copper Ore. ***International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering***, 4 (9): 580-586.

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

Teğin, İ., Ziyadanoğulları, R. 2008. The Effect of Sulfurization Process on Flotation of Copper Ore Containing Gold and Silver. ***Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering***, 7 (3): 193-202.

Tekinalp, İ. 2008. Flotasyon Performansına Etki Eden Kinetik Özellikleri ile Yüzebilirlik Değişkenleri Arasındaki İlişkinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas. 95.

Temur, H. Yartaşı, A., Kocakerim, M.M. 2006. A Study on the Optimum Conditions of the Cementation of Copper in Chlorination Solution of Chalcopyrite Concentrate by Iron Scraps, ***Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi***, 8, 2.

Tenorit Mineral Data, 2016.
Erişim:[http://www.webmineral.com/data/Tenorite.shtml#.WH3s6lOLTIU]. Erişim Tarihi: 21.06.2016.

The Mineral and Gemstone Kingdom. 2016. Erişim: [http://www.minerals.net/]. Erişim Tarihi:13.06.2016.

The Copper Advantage, A Guide to Working With Copper andCopperAlloys. 2016. Erişim:

[https://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/a1360.pdf].Erişim Tarihi: 26.06.2016.

Tuğ, O.Ç., Yağmur, B., Hallaç, M.Y. 2016. Cevherden Son Ürüne: Madencilik ve Yer Bilimleri Dergisi. Erişim: [https://www.madencilik-turkiye.com/pdfler/mak-1379164684.pdf.] Erişim Tarihi: 23.05.2016.

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

Turan, M. D. 2010. Etkin Yükseltgenler Varlığında Kalkopiritin Basınç Liçinin incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ. 330.

Türkmen, Y. 2011. Sülfürlü Bakır Flotasyon Konsantrelerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Kazanımının Araştırılması. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir. 248.

Twidle, T., Engelbrecht, P. 1984. Developments in the Flotation of Copper at Black Mountain. ***Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy***, 84 (6): 164-178.

Uçar, G. 2006. Samsun Converter Cüruf Flotasyonu Artıklarından Amonyak Liçi ile Bakır Kazanımı Araştırmaları, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Vest, M., Lützerath, A., Friedrich, B., Seelmann-Eggebert, H.P. 2009. Improvements in Copper Heap Leaching by Use of Wetting Agents***. Proceedings of EMC***, 1-12.

Wang, Y., Wen, S., Liu, D., Cao, Q., Feng, Q., Lv, C. 2013. Sulphidizing Flotation of Copper Oxide Ore. ***Advanced Materials Research***, 807-809: 2279-2283.

Wills, B. A., Napier-Munn, T. 2006. Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to The Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery. Butterworth-Heinemann. Burlington, Massachusetts.

Wills, B.A., Napier-Munn, T. 1981. Principles of Froth Flotation. Mineral Processing Technology, second edition, Chapter 12, 267, New York.

Xiaofeng, Y., Quanjun, L., Rongdong, D. 2012. Flotation of Copper Oxide Minerals Using Ethylene Phosphate as Activators. ***Advanced Materials Research***, 581 (582): 975-982.

Xiong, K., Wen, S., Zheng, G., Bai, S., Shen, H. 2012. Flotation Research on Cuprite-type Oxide Copper in XinJiang. ***Advanced Materials Research***, 524 (527): 987-992.

Xiong, F., Li, Y., Zhang, Z., Du, G., Lan, Y. 2014. Application of Chelating Collectors in the Flotation od Copper Minerals. ***Advanced Materials Research***, 868: 417-422.

Yang, Z., Rui-lin, M., Wang-dong, N., Wang Hui, W. 2010. Selective leaching of base metals from copper smelter slag, ***Hydrometallurgy***, 103: 25-29.

Yılmaz, E. 2000. Çayeli Bakır Cevherinin Flotasyonunda Kullanılan Kimyasal Reaktiflerin Zenginleştirmeye Etkisi. Bitirme Tezi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, İstanbul. 120.

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, R., 1992. A New Method for Recovering Fe(II) Sulfate, Copper and Cobalt from Copper Converter Slag. ***Separation Science and Technology***, 27 (3): 389-398.

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

Poling, G.W. 1973. Flotation of Oxidized Copper. First South American Congress of Mineral Processing, Santiago.

Zhou, R., Chander, S. 1993. Kinetics of Sulphidization of Malachite in Hydrosulphide and Tetrasulphide Solutions. ***International Journal of Mineral Processing***, 37: 257-272.

Ziyadanoğulları, R. 2009. Patent No: TR2009/10112B

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Doğum Tarihi: 01.04.1986

Doğum Yeri: Diyarbakır

E-posta: gokalp.gurbet@gmail.com

Eğitim

Lise: Mensucat Santral Lisesi/İST (YDA 2001-2005)

Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2005-2009)

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2009-2011)

İş Deneyimi

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

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Gurbet Canpolat
ÖĞRENCİ NO	11803501
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2016-2017
YARIYIL	Güz
ANABİLİM DALI	Kimya
PROGRAM	Doktora
TEZ KONUSU	Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakırın Değerlendirilmesi
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	125
BENZERLİK ORANI	% 12
RAPORLAMA TARİHİ	27/02/2017

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 125 sayfalık kısmına ilişkin, 27/02/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 12' dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
- ☐ XKaynakça hariç
- ☐ Alıntılar hariç
- ☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Gurbet Canpolat

27/02/2017

Prof. Dr. Recep Ziyadanoğulları
Tez Danışmanı

27/02/2017

Prof. Dr. Ömer Yavuz
Anabilim Dalı Başkanı