



**KALKOPRİT KONSANTRESİ LİÇ
ÇÖZELTİLERİNDEN BAKIR ELEKTROKAZANIMI**

**2022
DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Güldane ATEŞOĞLU

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. İsmail ATILGAN**

**KALKOPRİT KONSANTRESİ LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN BAKIR
ELEKTROKAZANIMI**

Güldane ATEŞOĞLU

Tez Danışmanı

Prof. Dr. İsmail ATILGAN

T.C.

**Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak HazırlanmıŐtır**

KARABÜK

Aralık 2022

Güldane ATEŞOĞLU tarafından hazırlanan “KALKOPRİT KONSANTRESİ LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN BAKIR ELEKTROKAZANIMI” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İsmail ATILGAN

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 07/12/2022

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Fatih HAYAT (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. İsmail ATILGAN (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. İlyas UYGUR (DÜ)

Üye : Doç. Dr. Elif UZUN(MÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Süleyman YAŞIN (KBÜ)

07/12/2022

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Müslüm KUZU

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Güldane ATEŞOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

KALKOPRİT KONSANTRESİ LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN BAKIR ELEKTROKAZANIMI

Güldane ATEŞOĞLU

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmail ATILGAN

Aralık 2022, 111 sayfa

Bu çalışmanın ilk aşamasında sülfürlü minerallerden kalkopirit konsantresinin sülfürik asit bazlı liç çözeltisindeki Cu/Fe oranlarının yani çözünürlükleri oranlarının maksimum olduğu koşullar amaçlanmış ve bu aşamanın sonunda çözeltiliye alınan bakır elektrokazanımla geri kazanılmıştır. Kalkopiritin çözünürlüğünün optimizasyon doğrultusunda arttırılması için 350 ila 600°C arasında 50 °C 'lık aralıklı 6 değişik sıcaklıklarda kavurma işlemi yapılmış ve mineralin yapısındaki değişimler analiz edilmiştir. Verilen sıcaklık aralığı belirlenirken bakır ve demirin oksitli ve sülfatlı bileşenlerine dönüşüm sıcaklıkları esas alınmıştır. Kalkopirit konsantresinin kavrulduğunda element içeriğindeki ve yapısal özelliklerindeki değişimler incelenmiş ve liç prosesine katkıda bulunan ana tepkimeler tekrar gözden geçirilmiştir. İlk olarak, sülfürik asit liç çözeltisi ile tepkimeye giren türlerin tipini etkileyen kavurma sıcaklıklarını belirlemek için TG/DTA ölçümleri yapılmıştır.

Çıktıları sonraki liç işlemini etkileyebilecek ana tepkimelerin sıcaklıkları, analiz edilmiştir ve genel olarak literatürde bulunan sıcaklık değerlerinden daha düşük olduğu sonucuna varıldı. İkinci olarak, elde edilen sonuçlar, 50 °C 'lik artışlarla 350 ve 600 °C arasındaki sıcaklıklarda kavrulmuş konsantre üzerinde görüntüler ve XRD ölçümleri ile doğrulanmıştır. Son olarak, karıştırılan sülfürik asit çözeltisinde kavrulmuş numunelerin liç davranışı incelenmiş ve Cu/Fe seçiciliği araştırılmış olup, sülfatlaşma-oksitlenme tepkimeleri bağlamında yüklü çözeltideki maksimum Cu/Fe oranının hangi kavurma sıcaklıkları altında elde edileceği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda demir sülfatın oksitlenme sıcaklığı bakır sülfatın oksitlenme sıcaklığından daha küçük olduğu ve buna bağlı olarak 500 °C nin altındaki bir kavurma sıcaklığında en yüksek Cu/Fe çözünme oranı olduğu gösterilmiştir. Analiz sonuçlarına göre düşük sıcaklıklarda(350° ve 400°C lerde) elde edilen Cu ve Fe ekstraksiyon hızlarının benzerliği, bu sıcaklıklarda Cu ve Fe in sülfür ve sülfat formlarından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık yükselirken, sülfat formlarından daha düşük çözünürlüğe sahip CuO ve Fe₂O₃ oluşturmak üzere sülfat formları oksitlenmeye başladıklarında, çözünme hızları 400°C civarında maksimuma ulaşmakta ve yine aynı sıcaklıkta Cu ekstraksiyonu 99,5% in üzerindedir. Bu şekilde yüklü çözeltide Cu/Fe seçiciliği artar ve 450°C de tepe noktasına ulaşır. Bu sıcaklık civarında manyetit oluşumu Fe'nin çözünme davranışını da azaltabilir. Böylece Hanönü bakır cevherinin kullanıldığı ve daha düşük maliyetle bakır üretimini mümkün kılacak ekstraksiyon oranını max a ulaştırabilecek bir optimum sıcaklık 450°C bulunmuştur. Bulunan sıcaklıklar literatürde uygulanan sıcaklığın altındadır. Bu da SO₂ ve SO₃ emisyonu açısından uygulanabilirliğini göstermektedir. Elektrokazanım için kurulan elektroliz hücrelerinde uygulanan gerilim değerlerinin katotta kaplanan bakır miktar ve özelliklerine etkisi başta voltammetrik ölçümler olmak üzere gerektiğinde empedans/admittans(EIS) ölçümleri de kullanılarak çeşitli iyonların yüzeyde oluşturdukları uzay yükü potansiyelleri ve akım-voltaj ilişkileri araştırılmıştır. Denemeler sırasında polarizasyon yüklerinin etkisiyle bakırın ve hidrojenin indirgenme potansiyellerinde kaymalar olmuş -1,23 V ta gerçekleşen H indirgenme reaksiyonu 0,15 V ta, 0,34 V ta gerçekleşen Cu indirgenme reaksiyonu ise 0,5 V ta gerçekleşmiştir. Ölçümler sonrasında cihaza tanımlanan gerilim değerleri sistemden çok fazla akım çekmiş ve miktarı fazla gelen akım değerleri sonrasında katot bakırında 0,4 V bandında dökülmeler olmuştur. Cihazın da uyarı verdiği bu noktalarda kazanım

durumunun sürekliliği bozulmuş ve bu sırada akım dökülen parçaların üzerinden geçtiği için grafiklerde de kesintiler olmuştur. Yapılan elektrokazanım denemelerinde grafit anot ve paslanmaz çelik katot kullanılmıştır. Böylece bakır, paslanmaz çelik katot üzerinde biriktirilmiştir. 1,2 V ve 2,0 V olarak belirlenen uygulama potansiyelleri sonucu katot bakır üzerinde biriktirilen bakırın kalınlık değeri her iki değeri için de katot plakanın ön ve arka yüzeyinde farklı değerler elde edilmiştir. 2,0 V ta ön katot yüzeyi 247 µm iken arka katot yüzeyi 149 µm dir. 1,2 V ta yapılan denemelerde ise ön katot yüzeyine kaplanan bakır kalınlığı 42 µm iken arka yüzeyde 29 µm kalınlığında bakır elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler : Kalkopirit konsantresi, liç, sülfatlaştırıcı kavurma, TG/DTA, XRD, elektrokazanım, voltametrik ölçüm.

Bilim Kodu : 91530

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

**COPPER ELECTROWINNING FROM CHALCOPRITE CONCENTRATE
LEACH SOLUTIONS**

Güldane ATEŞOĞLU

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Material Engineering

Thesis Advisor:

Prof. Dr. İsmail ATILGAN

Aralık 2022, 111 pages

In this study, in the first stage, it was aimed to increase the solubility of chalcopyrite, that is, the leaching efficiency, and at the end of this stage, the copper taken into the leach solution was recovered by electrowinning. In order to increase the solubility of chalcopyrite, roasting is done at temperatures ranging from 350 to 600°C than the changes in the mineral's structure were analyzed. While determining these 6 different temperature values, the conversion temperatures of copper and iron into oxidized and sulfated components were taken as basis. The changes in the elemental contents and the structural properties of chalcopyrite concentrate when roasted were studied and the main reactions contributing to the leaching process revisited. Firstly, TG/DTA measurements were performed to identify the roasting temperatures that influenced the type of species reacting with sulphuric acid leaching liquor. The temperatures of main reactions, whose output may effect the subsequent leaching process, were analyzed for the concentrate at hand, and concluded to be generally lower than those reported in

literature. Secondly, the obtained results were confirmed by images and XRD measurements on the roasted concentrate at temperatures in between 350 and 600 °C with increments of 50 °C. Finally, the leaching behaviour of the roasted specimens in a stirred sulphuric acid solution examined and the Cu/Fe selectivity investigated that the maximum Cu/Fe ratio in the pregnant solution would nearly be achieved for the roasting temperatures lower than 500 °C, since the oxidation temperature of iron sulphate is found lower than that of copper sulphate. According to the analysis results, the similarity of the extraction rates of Cu and Fe obtained at low temperatures (at 350° and 400°C) is due to the sulfur and sulfate forms of Cu and Fe at these temperatures. As the temperature rises, when sulphate forms begin to oxidize to form CuO and Fe₂O₃, which have lower solubility than sulphate forms, dissolution rates reach a maximum around 400°C, and Cu extraction is over 99.5% at the same temperature. In this way, the selectivity of Cu/Fe increases in the pregnant solution and reaches its peak at 450°C. Magnetite formation around this temperature can also reduce the dissolution behavior of Fe. Thus, an optimum temperature of 450°C has been found, where Hanönü copper ore is used and which can maximize the extraction rate, which will enable copper production at a lower cost. The temperatures found are below the temperature applied in the literature. This shows its applicability and preferability in terms of SO₂ and SO₃ emissions. Afterwards, the effects of applied voltages in the electrolysis cell established on the cathode to the amount and properties of copper coated, the space charge potentials created by various ions on the surface and current-voltage relations were investigated by using voltammetric measurements, and when necessary, impedance/admittances (EIS) measurements. During the experiments, the reduction potentials of copper and hydrogen shifted under the influence of polarization charges, and the H reduction reaction at -1.23 V occurred at 0.15 V, and the Cu reduction reaction at 0.34 V at 0.5 V. After the measurements, the voltage values defined to the device drew too much current from the system and after the current values, which were too high, there were spills in the 0.4 V band on the cathode copper. Graphite anode and stainless-steel cathode were used in the electrowinning measurements and copper was deposited on the stainless-steel cathode. As a result of the application potentials determined as 1.2 V and 2.0 V, the thickness value of the copper deposited on the cathode copper, different values were obtained on the front and back surfaces of the cathode plate for both values. At 2.0 V, the front cathode

surface is 247 μm , while the rear cathode surface is 149 μm . In the experiments carried out at 1.2 V, the thickness of the copper coated on the front cathode surface was 42 μm , while 29 μm thick copper was obtained on the rear surface.

Keywords : chalcopyrite concentrate, leaching, sulphatization roasting, TG/DTA, XRD, electrowinning, voltametric measurements.

Science Code : 91530

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim boyunca bana yol gösteren, yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. İsmail ATILGAN' a, tez izleme jürimde bulunan kıymetli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Elif UZUN ve Prof. Dr. Fatih HAYAT hocalarıma yardım ve katkılarından dolayı teşekkür ederim. Tecrübelerini benimle paylaşan değerli Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI' ya teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarında sağladıkları maddi destek için Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Projeler Koordinatörlüğü'ne ve günün her saati laboratuvarlarında çalışma imkanı veren Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü personeli hocalarıma çok teşekkür ederim. Hayatım boyunca her zaman arkamda olan ve her zaman bana güvenen canım anneme ve babama, 5 sene boyunca tatillerinden ve hayatından ödün veren biricik eşim Şaban ATEŞOĞLU' na ve saatler süren çalışmalarım boyunca beni evde sabırla bekleyen oğlum Kağan ATEŞOĞLU' na çok teşekkür ediyorum. Onun için bütün zaferlerim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ ONAY SAYFASI	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	6
GENEL BİLGİLER	6
2.1. GİRİŞ.....	6
2.2. BAKIRIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	7
2.3. BAKIR MİNERALLERİ	10
2.3.1. Kalkoprit Minerali	13
2.4. BAKIR CEVHERLERİ.....	15
2.5. BAKIR REZERVLERİ	16
2.6. TÜRKİYE'DEKİ BAKIR MADEN YATAKLARININ YERİ VE ÖNEMİ	19
BÖLÜM 3	22
BAKIR ÜRETİMİ.....	22
3.1. METALURJİK ÖN İŞLEMLER: KAVURMA.....	24
3.1.1. Oksitleyici Kavurma.....	25
3.1.2. Manyetikleştirici Kavurma	27
3.1.3. Hematitleştirici Kavurma.....	27

	<u>Sayfa</u>
3.1.4. Sülfatlaştırıcı Kavurma.....	28
3.2. PİROMETALURJİK YÖNTEMLER.....	28
3.3. HİDROMETALURJİK YÖNTEMLER.....	31
3.3.1. Liç İşlemi.....	33
3.3.2. Liç Yöntemleri.....	35
3.4. ELETROMETALURJİK YÖNTEMLER.....	38
3.4.1. Elektrorefinasyon İşlemi.....	39
3.4.2. Elektrokazanım İşlemi.....	43
BÖLÜM 4.....	51
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
4.1. KULLANILAN MADDELER.....	51
4.2. UYGULANAN ANALİZLER.....	52
4.2.1. Nem Ölçümü.....	52
4.2.2. Isıl İşlem.....	52
4.2.3. Elementel Ölçüm.....	53
4.2.4. DTA Ölçümü.....	58
4.2.5. Optik Ölçüm.....	61
4.2.6. XRD Ölçümü.....	61
4.2.7. UV/VIS Spektrofotometresi Ölçümü.....	62
4.2.8. Elektrokazanım Ölçümleri.....	63
4.3. UYGULANAN METOD ve PROSEDÜR.....	67
BÖLÜM 5.....	73
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	73
5.1. ELEMENTAL ANALİZ.....	74
5.2. MİKROYAPI ANALİZİ.....	75
5.5. DTA ANALİZİ.....	80
5.4. XRD ANALİZİ.....	84
5.6. Atmosferik Asit Liçi.....	86
5.6. UV/VIS Spektroskopileri.....	88
5.7. ELEKTROKAZANIM DENEYLERİ.....	90

	<u>Sayfa</u>
SONUÇ	100
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Bakır kullanım alanları	7
Şekil 2.2. Kalkopiritin kristal yapısı	14
Şekil 2.3. Dünya bakır rezervleri (Cu içeriği, 106 ton).....	17
Şekil 2.4. Türkiye işletilebilir bakır yatakları	20
Şekil 3.1. Bakır cevherlerinden bakır üretim yöntemleri şeması.....	23
Şekil 3.2. Metalik bakır üretim şeması[MTA].	30
Şekil 3.3. Cevherden hidrometalurjik yöntemlerle metal kazanımı.....	32
Şekil 3.4. Bakır cevherine yığın liçi yapan bir tesisin görünümü.	35
Şekil 3.5. a) Dorr ajitatörü, (b) Pachuca tankı, (c) Denver ajitatörü.	37
Şekil 3.6. Sherrit Gordon basınç otoklavı	38
Şekil 3.7. Bakır elektrorafineri akış şeması	40
Şekil 3.8. Çin'de modern bir bakır elektrorafinasyon tesisi.	40
Şekil 3.9. (a) Bakır anot ve paslanmaz çelik katot. (b) Hücre içi bağlantı şeması.....	42
Şekil 3.10. Bakır elektrorafinasyon tüm hücre şematik gösterimi.	43
Şekil 3.11. ~Teorik güç gereksinimi	46
Şekil 3.12. Paslanmaz çelik katot levhası	48
Şekil 3.13. Elektrokazanım hücresinin şematik görünümü.....	49
Şekil 5. 1. Farklı sıcaklıklarda ön ısıtma işlemi yapılan numunelerin mikroyapı görüntüleri a. Nemi alınmış, b. 350° c. 400°, d. 450°, e. 500°, f. 550° g. 600°	79
Şekil 5. 2. Nemi alınmış kalkopirit konsantresinin TG/DTA ölçümleri; a) TG ve DTG, b) DTA ve DDTA	83
Şekil 5. 3.Kalkoprit konsantresinin XRD kırınım deseni.	85
Şekil 5. 4. Kavurma sıcaklığının liç işleminin ekstraksiyon yüzdelere etkisi.....	87
Şekil 5. 5. Liç likörünün UV soğurma spektrumları.....	89
Şekil 5.6. -1 - 0 V arası gerilim uygulayarak yapılan lineer voltametrik ölçüm.....	90
Şekil 5. 7. -1 – 1 V arası gerilim uygulayarak yapılan cyclic voltametrik ölçüm.....	92
Şekil 5. 8. 0-2 V arası gerilim uygulayarak yapılan döngüsel voltametrik ölçüm.....	92
Şekil 5. 9. 0-1,2 V arası gerilim uygulayarak yapılan cyclic voltametrik ölçüm.....	93

Sayfa

Şekil 5. 10. Sabit 0.6 V gerilim altında empedans - frekans bağımlılığı	94
Şekil 5. 11. Sabit voltaj altında akımdaki değişim, a); I _o akımları için I-V grafiği, b); Logaritmik zaman bağımlılığı, c).....	96
Şekil 5. 12. 200 mA de galvanostatik ölçüm	97
Şekil 5. 13. Kaplanan bakır	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bakır temel, fiziksel, kimyasal özellikleri	9
Çizelge 2.2. Bazı önemli bakır minerallerinin ve bakır içerikleri.....	11
Çizelge 2.3. Bazı önemli bakır minerallerinin ve mineralojik özellikleri.....	12
Çizelge 2.4. Kalkopirit genel özellikleri.	15
Çizelge 2.5. Ülkelere göre dünya bakır üretim ve rezervlerinin dağılımı (Bin ton) ..	18
Çizelge 2.6. Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri	19
Çizelge 3.1. Liç işleminin uygulama alanları.....	34
Çizelge 4.1. Alev Türleri ve Sıcaklıkları	55
Çizelge 5.1. XRF spektrometresi ile ölçülen kalkopirit konsantresinin elementel bileşimi (%0.05'ten daha az konsantrasyona sahip elementler gösterilmemiştir) ve mineralojik analiz sonuçları.	75
Çizelge 5.2. Cu ve Fe in liç sonucu ekstraksiyon yüzdeleri.....	87
Çizelge 5.3. Kazanılan bakırın profilometre kalınlık ölçüm sonuçları	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Cu	: bakır
Fe	: demir
S	: kükürt
O ₂	: oksijen
Sc	: skandiyum
Ti	: titanyum
V	: vanadyum
Cr	: krom
Mn	: mangan
Ni	: nikel
Ag	: gümüş
Au	: altın
P	: fosfor
Mn	: mangan
Mg	: magnezyum
Al	: alüminyum
Co	: kobalt
Se	: selenyum
Te	: tellür
Ne	: neon
Ar	: argon

KISALTMALAR

TG : Termogravimetrik Analiz

DTA :Diferansiyel Termal Analiz

XRD : X-Ray Difraktometresi

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

UV/VIS : Ultraviolet-Visible Spektroskopisi

MTA : Maden Teknik Arama

IACS : International Annealed Copper Standart

EIS : Empedans/Admittans Ölçümleri

OFHC : Oxygen-Free High Conductivity/Oksijensiz Yüksek İletkenlikte

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sülfürlü cevherler ve bunların zenginleştirilmesiyle elde edilen konsantreler bakır gibi temel metallerin üretiminde en önemli hammaddelerdir. Doğada bakır cevherleri sülfürlü ve oksitli olmak üzere iki şekilde bulunur. Bunun önemli bir kısmını sülfürlü cevherler oluşturmaktadır [1] Bakır içeren mineraller arasında en kolay bulunabilen ve ısıya direnci en yüksek olan sülfatlı bakır bileşiği kalkopirittir [2].

Cevherden bakır üretimi yapılırken pirometalurjik, hidrometalurjik, biyometalurjik ve elektrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır [3]. Günümüzde bakır üretiminin %80 ini geleneksel pirometalurjik yöntemler; yani flotasyon-eritme-arıtma oluşturmaktadır. Sülfür minerallerinin pirometalurjik yöntemlerle üretiminin tercih edilmesinin esas nedeni çözünürlüklerinin oldukça düşük olmasıdır [4]. Bununla beraber pirometalurjide eritme işlemi sırasındaki SO₂ salınımı üzerindeki kısıtlamalar, yine klasik izabe yönteminde yan ürün olarak elde edilen SO₂ ye talebin azalması, istenilen zenginlikte bakır konsantrelerinin eldesindeki zorluk ve bu işlemi yapacak yeni tesislerin kurulmasının yüksek maliyetli olması nedeniyle hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimine ilgi hızla artmaktadır [2].

Hidrometalurjik uygulamalarda temel prensip cevherdeki istenen bileşeni mümkün olan en seçici çözücü ile çözeltilmeye almaktır. Sülfürlü bakır cevherleri yükseltgen maddelerin bulunduğu liç çözeltilerinde veya kompleksleştirici maddelerin olduğu çözeltilerde liç edilmektedir. Yöntem yataktan çıkan cevherin kırılması öğütülmesi ve sonra uygun liç çözeltilisiyle çözüdürerek elde edilen çözeltiden metalik bakır üretilmesi şeklinde olup süreçler pirometalurjide karşılaşılan problemlerden kısmen uzaktır [3]. Kalkopirit bakır sülfür mineralleri içerisinde en zor çözünenlerden biridir. Pirometalurjik yöntem oksitli cevherlerde yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak dünyadaki oksitli bakır cevherlerinin azalması ve sülfürlü cevherlerin bol bulunmasından ötürü liçi kolay olmasa da sülfürlü cevherler üzerindeki araştırmalar

önem kazanmıştır. Kalkopiritten hidrometalurjik olarak bakır üretimi için araştırılan yöntemler birkaç kategoride incelenebilir. Bunlar; direk liç yöntemleri, kavurma ön işlemini takiben elde edilen ürünün liçini kapsayan kombine yöntemler, otoklavda oksitleyici basınçlı liç ve bakteriyolojik liç yöntemleridir. Kalkopirit ya yükseltgen bir ortamda liç edilerek ya da liç öncesi kalsine edilerek çözünebilir [1].

Hidrometalurjik yöntemlerle kalkopritten bakır eldesi için kullanılan liç solüsyonları klorid/klorin karışımı, sülfürik asit, nitrik asit ve amonyaklı solüsyonlardır [2]. Bunların arasında en umut verici olan sülfürik asittir, çünkü cevher önemli miktarda kükürt içerdiğinden daha düşük maliyetlerle kolayca üretilebilir [5]. Ayrıca çevre dostu olması, daha az korozyon problemi ve elektroliz sırasında yenileme kolaylığı nedeniyle kalkoprit liçi için uzun zamandır araştırılmaktadır [2]. Öte yandan sülfürik asit tek başına kullanıldığında nitrik asit ve hidroklorik asit gibi daha güçlü asitler kadar etkili değildir [6]. Genel olarak kalkoprit sülfürik asit içerisinde oldukça yavaş çözünür. Bunun 2 sebebi vardır. İlki yüzeydeki elementel sülfür, polisülfid ve disülfid formlarındaki pasif tabaka ikincisi ise yüksek sıcaklıkla üretim sırasında kalkoprit parçalarının etrafında oluşan sıvı elementel kükürttür. Bahsedilen bu sıvı elemental kükürt kısa sülfidasyon sürelerinde sülfüde partiküllerin yüzeyinde henüz buharlaşmamış sıvı kükürt tarafından oluşturulan ve liç işlemini engelleyen tabakadır yaklaşık 350-375°C civarı çalışma sıcaklıklarında gözlemlenir [7].

Kalkoprit reaktivitesini arttırmak için çeşitli teknikler mümkündür; organik ekstrakt ilaveleri, sülfürleştirme, mekanik aktivasyon, ozon kullanımı, yüzey aktifleştirici, karbon parçaları ve hematit ilavesi, kavurma/kalsinasyon, otoklav liçi işleminden sonra liç vb işlemler kalkopiritin çözünmesini kolaylaştıran işlemlerdir. Isıl işlem genellikle metalürji endüstrisinde mineral sülfidleri oksitlere veya metallerin daha ileri işlemde geçirilmesi ve geri kazanımı için uygun sülfatlar gibi diğer bileşiklere dönüştürmek için kullanılır [2]. Ayrıca kalkopirit kavrulduğunda sıfır değerlikle elementel kükürt uzaklaştırılır ve böylelikle pasif tabaka kaldırılmış olur [5]. Sülfürlü bakır cevherleri kavuruldukları zaman önemli değişikliklere uğramaktadır. Bu değişimler mineralin yapısına ve kavurma atmosferine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu cevherler hava veya oksijen atmosferinde kavrulduğunda oluşan $CuSO_4$ kolayca çözünebildiği halde daha yüksek sıcaklıklarda oluşan $CuFe_2O_4$ ise

kolayca çözünmez. Sülfürlü bakır cevherlerinde bulunan CuFeS_2 , Cu_2S , CuS ve FeS ısıtıldıklarında SO_2 gazı oluşmaktadır. Ortamda Fe_2O_3 bulunduğunda SO_2 gazı SO_3 gazına dönüşüp CuO ile CuSO_4 oluşturmaktadır [8–11].

Bakır konsantrelerinin hidrometalurjik olarak işlenmesinin yukarıda da bahsedildiği üzere birçok avantajları bulunmaktadır fakat liç işlemi sırasında demirin bakırla birlikte çözünmesi oldukça büyük bir sorundur [12]. Bakır yapısının içerisinde demirin bulunması istenmeyen bir durumdur. Bakırın tercih sebeplerinin başında gelen ve oldukça karakteristik olan iyi elektriksel özelliklerini kötüleştirmektedir. Bu sebeple Fe içeriği mümkün olduğu kadar düşük tutulmalıdır [5]. Kalkopirit cevherinin kavurma sıcaklıklarının optimize edilmesiyle ya da diğer bir deyişle doğru sıcaklık aralıklarında kavurulmasıyla bakırın maksimum oranda çözünürlüğüne karşın demirin çözünmeden çöktürülmesi mümkün değildir. Burada amaç bakırın çözünebilir sülfatlı bileşikler yapılarında iken demirin çözünmeyen veya az çözünen oksitli yapılarına dönüştürerek bakırın yüksek oranda geri kazanımının sağlanmasıdır. Bakırın büyük bir kısmının CuSO_4 veya CuO (bakır sülfat oluşturabilmek için) olarak demirin ise büyük bir kısmının Fe_2O_3 (hematit) ve FeO (ferrik oksit) olarak elde edilmesi için cevher sürekli olarak karıştırılarak oksitli ortamda kavurulur. Bu şekilde nihai üründe bakırın CuSO_4 (suda çözünür bakır sülfat veya CuO (seyreltik sülfürik asitte çözünür bakır oksit) olarak, demirin ise tümünün kırmızımsı ve manyetik olmayan Fe_2O_3 (hematit, seyreltik sülfürik asit çözeltisinde çözünmeyen) olarak bulunması ile başarılı bir kavurma işlemi yapılmış olur [13]. Bakırın bu şekilde seçimli kazanımı daha evvelki çalışmalarda da gerçekleştirilmesinin yanı sıra uzun zamandır bilinen bir uygulamadır [14–17].

Kalkopiritin kavurulmasıyla bakır geri kazanımına dair birçok çalışma olmasına rağmen bu konuda hala bilgi eksikliği ve karmaşası vardır. Sülfürün oksidasyonu doğası gereği süreç oldukça karmaşıktır ve tam olarak gerçek seyrini tahmin etmek çok zordur. Meydana gelen ara ürün veya ürünler hemen bir diğerini tetiklemekte ve sonucunda bir veya birden fazla başka tepkime oluşmaktadır [11]. Sıcaklığa ve atmosfere bağlı olarak kalkopirit farklı ürünlere bozunabilir [10].

Bu çalışmada amaç bakır ve demirin çözünebilir oksitli ve sülfatlı bileşenlerine dönüşüm sıcaklıkları ve aralıklarındaki farklılıklarından faydalanarak Fe oranı düşük Cu oranı yüksek çözeltiler elde etmektir. Bu doğrultuda kalkopirit yüzeyindeki 0 değerlikli S tabakasının uzaklaştırılması ve demir ve bakırın uygun formlarının ve bileşiklerinin eldesi için kalkopirit cevheri farklı sıcaklıklarda kavruarak ön ısıtma işlemi tabii tutulacaktır. Amaç nihai üründe bakırın $CuSO_4$ (suda çözünür bakır sülfat veya CuO (seyreltik sülfürik asitte çözünür bakır oksit) olarak, demirin ise tümünün kırmızımsı ve manyetik olmayan Fe_2O_3 (hematit, seyreltik sülfürik asit çözeltisinde çözünmeyen) olarak bulunmasıdır. Elimizde bulunan kalkopirit cevherinin DTA/TGA analizi ile farklı sıcaklıklara göre oluşan yapı ve gerçekleşen tepkimeleri saptanmıştır ve analiz sonuçlarına göre belirlenen kavurma sıcaklıklarında karıştırmalı atmosferik kavurma işlemi yapılmıştır. Kavurulan cevher sülfürik asit liçi ile çözeltiye alınmıştır. Çözeltiye alma işlemi sonrası yüklü çözeltiye geçen ve süzüntüde bulunan demir ve bakır miktarları AAS ve ICP/OES ile ölçülerek yüksek oranda bakır düşük oranda demir ihtiva eden yüklü çözeltiler elde edilmiştir. Elde edilen bu çözeltiler bakır elektrokazanımında kullanılacak ve yüksek saflıkta bakır tozu elde edilecektir. Çalışmanın devamında kalkopiritin H_2SO_4 ile liç edilmesi sonucu elde edilen bu yüklü çözeltiler banyo olarak kullanılmış ve kurulan elektroliz hücresinde bakırın uygun katotlar üzerine kaplanmıştır. Kurulan elektroliz hücresinde farklı elektrodların, uygulanan gerilim değerlerinin ve bu hazırlanmış olduğumuz farklı bakır içerikli çözeltilerin katotta kaplanan bakır miktar ve özelliklerine etkisi başta voltammetrik ölçümler olmak üzere gerektiğinde empedans/admittans(EIS) ölçümleri de kullanılarak çeşitli iyonların yüzeyde oluşturdukları uzay yükü potansiyelleri ve akım-voltaj ilişkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak yapılan elektrokazanım deneyleri sırasında tasarlanan hücreye ve uzaklıklara göre belirlenen voltaj değerlerinin sistemden çektiği akımlar fazla gelmiş, katot bakırında dökülmeler olmuştur. Oksijen oluşum tepkimelerinin de hemen katotun yakınlarında olması katot bakırının özelliklerini olumsuz etkilemiş ve kaplanan bakırın oldukça gözenekli ve mekanik dayanımı düşük elde edilmiştir. Bakır plaka olarak değil toz halinde elde edilmiş olsa da paslanmaz çelik katot plakasından sıyrılması oldukça kolaydır. Ayrıca toz halinde elde edilen bakırın oksijen afinitesi oldukça yüksektir ve hemen oksitlenmektedir.

Yapılan bu tezde 2. Bölümde bakır elementi ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Genel özellikleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanım alanları ayrı başlıklar halinde incelenmiştir. Bakır mineralleri doğada bulunuşu ve yoğunlukları anlatılmış, Dünya genelinden Türkiye'deki bakır rezervleri üretim ve tüketim miktarları ayrı ayrı belirtilmiştir.

Bakırla alakalı verilen bu geniş bilgilerin ardından 3. Bölümün ilk kısmında bakır cevherlerine yapılan metalurjik ön işlemler konusu ayrıntılı ele alınmıştır. Bu ön işlemlerin ne amaçla ve hangi cevherlere uygulandığı ve ön işlem sırasındaki kimyasal tepkimeler bu bölümde verilmiştir. Ardından bakır üretim yöntemleri oldukça geniş yelpazede ele alınmış, tercih sebepleri, üstünlükleri ve yöntemlerin avantajları ve dezavantajlarından bahsedilmiştir.

Yapılan literatür araştırmaları eşliğinde 4. Bölümde tez çalışması sırasında yapılan deneyler ve uygulanan tüm yöntemler anlatılmıştır. İlk aşamada kullanılan kimyasalların ve cevherin tanımı yapılmış ardından yapılan analizler deneysel metot ve prosedürler akış şemaları ve fotoğraflarıyla ayrıntılı irdelenmiştir.

5. Bölümde deneysel çalışmaların sonrasında elde edilen sonuçlar ve bu sonuçların tartışılması yapılmıştır. Numune tanımlama ile başlayan bölümde tez çalışması süresince yapılan deneylerin koşulları ve sonuçları literatürle desteklenerek açıklanmıştır. Konsantre halinde olan numunenin 4. Bölümde anlatılan deneysel metotlar doğrultusunda ön ısıtma işlemi yapılarak liç işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen solüsyonlardan elektrokazanımla bakır eldesi sağlanmıştır.

Tez çalışmasında yapılan deneyler, analizler ve sonuçların ayrıntılı karşılaştırılması ve toplu değerlendirilmesi 6. Bölümde verilmiştir. Bu bölümde deney ve metot parametreleri üzerinden tartışılmış ve optimum değerler vurgulanmıştır.

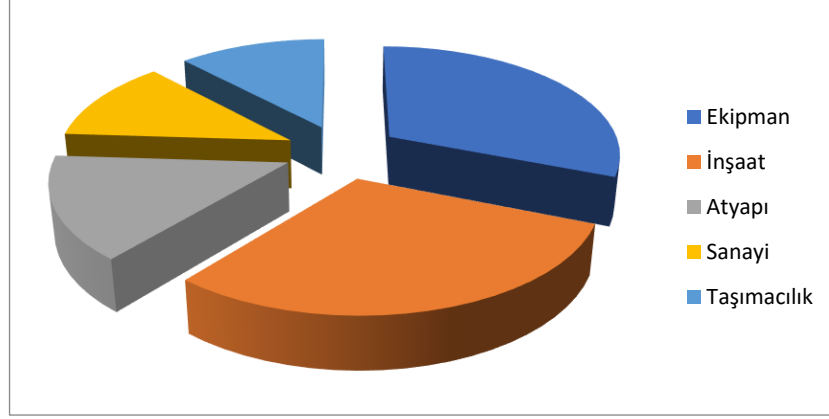
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. GİRİŞ

Bakır ilk sıra geçiş elementi üyesidir. Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag ve Au elementleriyle beraber periyodik cetvelin 1B grubunda bulunur. Bakır insanlar tarafından kullanılan ilk metallere birisidir ve uygarlığın başlangıcından bu yana yaşamı sürdürmek ve geliştirmek için çok önemli katkılarda bulunmuştur. Bakır ilk olarak sikke ve süslemelerde kullanılmış ve bu araçlar medeniyetin Taş devrinden çıkmasına neden olmuştur. Bakırın teneke ile alaşımlanması ile bronz üretilmiş ve bu keşifle bronz çağı başlamıştır. Yine diğer alaşımları (bronz, pirinç vb.) halinde kullanıldığı bilinmektedir. On dokuzuncu yüzyılın ikinci yarısından itibaren kullanılmaya başlanan elektrik üretimi ve nakli için gerekli en önemli malzeme olması bakıra olan ihtiyacı daha da arttırmıştır [18,19]. Bakır kullanım alanları sektörel dağılımı verilen şekildeki grafikte sektörün yaklaşık 31% ini ekipman kısmı oluşturmakta hemen peşinden 30% luk bir oranla inşaat sektörü takip etmektedir. Alt yapı sektöründe 15% i, 12% si sanayi de ve kalan 12% si de taşımacılık sektöründe kullanılmaktadır.

Bakır kolayca esner, kalıplanır, şekillendirilir, korozyona karşı dayanıklıdır. Ayrıca ısı ve elektriği oldukça iyi ileten bakır günümüzde elektrik, konstrüksiyon, endüstri, ulaşım, mühimmat ve genel mühendislik alanlarında kullanılmaktadır [2].



Şekil 2.1. Bakır kullanım alanları[MTA].

2.2. BAKIRIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Atom numarası 29, atom ağırlığı 63,87 olan bakır periyodik cetvelde 1 B grubunun ilk elementidir. Yüzey merkezli sistemde kristalleşen bakırın 63 Cu ve 65 Cu olmak üzere 2 adet izotopu bulunmaktadır. Bu izotoplar yaklaşık %69 63 Cu ve %31 65 Cu oranlarında bulunur [19]. Kendine has bir rengi olan bakırın çoğu karakteristik özelliği saflığı ile ilişkilidir. İletkenlik özelliği, kinetik özellikleri, korozyon özellikleri kristal yapısındaki kusurlarla ve saflığıyla direk olarak alakalıdır. Buradan yola çıkarak yüksek saflıktaki bakırın çok sünek olması onun işlenebilirlik özelliğini ön plana çıkarır. Ağırdır, döverek şekillendirilebilir, tel halinde çekilebilir, manyetik değildir ve hepsinden önemlisi yüksek elektrik iletkenliği olan bir metaldir [20,21].

Çizelge 2.1 'de bakırın iletkenliğine, yoğunluğuna ve diğer fiziksel özelliklerine dair sayısal değerler verilmiştir. Tabloda özellikle dikkat çeken bakırın ısı iletkenliğinin altın ve gümüşten sonra en yüksek değere sahip oluşudur. Her ikisinden de oldukça ucuz olan bakırın ısı iletkenliğinin bu kadar iyi olması gelecekte güneş enerjisi ile çalışan sistemlerde büyük önem kazanması beklenmektedir [22–28].

Saf bakır 1083 °C ta ergir ve bu sıcaklıkta metalik forma gelirken geçirdiği katılaşma süresince bünyesinde hapsolmuş gaz fazlarını da eritir ve bünyesinde olan bu gazlar uzaklaşırken metal yapının gözenekli olmasına sebep olmaktadır. Öte yandan bakır sıcakta hemen oksitlenir ve oluşan bu oksit yapısı bakır içinde erir bu sebeple bakır ergime sıcaklığı teorik olarak belirtilen 1083 °C'nin epey altındadır.

Bakırın bünyesinde var olan oksitli bileşiminin ergime sürecinin saf bakır ile tamamen aynı olmasından dolayı bakırın dökümü oldukça zor yapılır. Bu ötekiğin varlığı bakırın en temel fiziksel özelliklerine olumsuz etkide bulunur. Örneğin bakır tanelerinin birbirinden ayrılmasına neden olan bu durum metalin yoğurulabilme, haddeden çekilebilme özelliklerini ve mukavemetini oldukça düşürür. Dolayısı ile pratikte, endüstriyel uygulamalarda bu oksit oranı düşürülmeye çalışılır ve bunun için P, Mn, Mg ve Al gibi redükleyici elementler kullanılır [29].

Bakırın elektriksel iletkenliği oldukça yüksektir ve bu değer yüzde IACS (International annealed copper standart) birimi ile ifade edilir. Tavlanmış saf bakırın iletkenliği (5.8108×10^7 S/m) 20°C 'de %100 IACS olarak tanımlanır. Bu standart 8.9g/cm^3 yoğunluğunda, 1 metre uzunluğunda, 1 gram ağırlığında, 0.15328 ohm direncindeki tavlanmış bir bakır tel için geçerlidir. Bütün diğer iletkenlik değerleri, bakırın bu tavlanmış iletkenlik değerine bağlıdır. İletkenlik değerleri Simens/metre' den % IACS'ye 1.7241×10^{-6} – ile çarpılarak çevrilebilir. IACS değeri ne kadar yüksekse malzeme o kadar iletkenidir [14].

Çoğu metalde olduğu gibi metalik bakırın mekanik özelliklerinden sertliği ve çekme dayanımı gördüğü soğuk işlem ve yapısında katı çözeltiler oluşturarak empüriteler ile artar. Dolayısı ile sertlik arttıkça bakırın saflığı ve buna bağlı olarak iletkenliği düşer. Bakırın aşınma direncini yüzeyinde oluşan bakır oksit tabakası belirler. Isıtılması halinde oluşan bu bakır oksit tabakası, bakır (II) oksit tabakası takip eder. Oluşan bu tabakalar metali korur ve aşınmasını önler [20].

Çizelge 2.1. Bakır temel, fiziksel, kimyasal özellikleri [30].

Maddenin Hali	Katı
Simgesi	Cu
Renk	Kırmızı
Sertlik	2,5-3
Yoğunluk	Metalik kahverengi
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,02 gr/cm ³
Ergime Noktası	1083.0 °C (1356.15 K, 1981.4 F)
Kaynama Noktası	2567.0 °C (2840.15 K, 4652.6 F)
Ergime ısısı	43 k.cal (1 kg'ının ergimesi için gerekli ısı)- 13,26kj/mol
Isı kapasitesi	24,440 (25°C)J/(mol.K)
Kristal şekli	Kübik (YMK)
Değerliği	1-2
Atom ağırlığı	63
Atom numarası	29
Spesifik direnci	0,0178
Elektrik iletme özelliği	%99.95
Elektrik direnci	16,78 nΩ.m(20°C'de)
Isıl iletkenlik (20°C'de)	394 W/(m.K)
Lineer genleşme katsayısı (20°C'de)	1,65x10 ⁻⁵
Katı bakırın özgül ısısı (cal/g)	0,112
Elektrod potansiyeli ,V (25°C'de)	

$\text{Cu}^+ / \text{Cu}^0$	-0,52
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0$	-0,337

2.3. BAKIR MİNERALLERİ

Bakır yer kabuğunda farklı biçimlerde dağılmıştır; sülfürler, karbonatlar, klorürler, silikatlar ve oksitler. Bakır içeren 160 tan çok mineral bilinmektedir. Bunlardan 30-40 kadarı doğada daha yaygın bulunmaktadır. En önemli mineralleri sülfürlü olanlarıdır; kalkopirit (CuFeS_2) ve bornit (Cu_5FeS_4) tir. Diğer bakır mineralleri tabloda verilmiştir [31]. Dünya bakır yataklarının yarısı kalkopirit filizi biçimindedir. Magma tabakasından yukarıya, yer kabuğuna doğru sıvı sızması sonucu ağır metal sülfürleri ayrışır, en çok rastlanan kalkopirit minerali de CuFeS_2 (%34,6 Cu), primer olarak bu şekilde oluşmuştur. Nabit bakır (metalik bakır) ise kızgın doğal buharların ya da doğal sülfat çözeltilerin sülfürlü mineraller üzerine sızmasıyla doğal sülfat çözeltilerinin kimyasal etkisiyle oksitlenme ve redüklenme sonucu sekonder olarak oluşur. Bu sebeptendir ki yataklarda yüzeydeki oksitli bakır mineralleri alınıp derinlere inildikçe sülfürlü cevherlere ulaşılır. Bilinen pek çok önemli mineralin bileşeni bakırdır. Dünyada bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık %50 sini kalkozit (Cu_2S), %25'ini kalkopirit (CuFeS_2), %3'ünü enargit (Cu_3AsS_4), %1'ini diğer sülfür mineralleri, %6- 7'sini nabit (doğal) bakır ve %15'ini de oksit mineralleri oluşturur. 200 civarında mineralin bakır ihtiva ettiği, bunlardan 30- 40 kadarının doğada daha yaygın bulunduğu bilinmektedir. Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri ile minerolojik özellikleri sırasıyla Çizelge 2.2 ve 2.3'de görülmektedir [32–34].

Çizelge 2.2. Bazı önemli bakır minerallerinin ve bakır içerikleri [32–34].

Mineral	Formülü	% Cu
Nabit Bakır	Cu	99,9
Sülfürler		
Kalkosit	Cu ₂ S	79,9
Kovellit	CuS	66,5
Kalkopirit	CuFeS ₂	34,6
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	63,3
Oksitler		
Kuprit	Cu ₂ O	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 ₂ O	36,2
Kalkantit	CuSO ₄ ·5H ₂ O	25,5
Brokantit	CuSO ₄ ·3Cu(OH) ₂	56,2
Atakamit	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	59,5
Kronkit	CuSO ₄ ·Na ₂ SO ₄ ·3Cu(OH) ₂	42,8
Diğerleri		
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	48,4
Famatinit	Cu ₃ SbS ₄	43,3
Tetrahedrit	Cu ₃ SbS ₃	46,7
Tenantit	CuAs ₃	52,7

Çizelge 2.3. Bazı önemli bakır minerallerinin ve mineralojik özellikleri [34.]

Mineral	Formülü	Kristal yapısı	Renk	Sertlik (Mohs)
Sülfürlü Mineraller				
Bornit	Cu_5FeS_4	Kübik	Bakır kırmızısı kahverengi	3
Kalkopirit	$CuFeS_2$	Tetragonal	Açık sarı	3,5-4
Enarjit	$Cu(As_2Sb)S_4$	Ortorombik	Gri siyah-demir siyahı	3
Tetraedit	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	Kübik	Gri-siyah	3-4,5
Tennantit	$Cu_{12}As_4S_{13}$	Kübik	Siyah-kurşun grisi	3-4,5
Kalkosit	Cu_2S	Ortorombik	Siyahımsı-kurşun grisi	2,5-3
Kovallit	CuS	Hekzagonal	Mavi-siyah	1,5-2
Kompleks Mineraller				
Famantinit	$Cu_3(Sb, As)S_4$	-	Bakır kırmızısı-gri	3,5
Bournanit	$PbCuSbS_3$	Ortorombik	Çelik grisi	2,5-3
Oksitli Mineraller				
Kuprit	Cu_2O	Kübik	Kırmızı	3,5-4
Tenorit	CuO	Monoklinik	Griden siyaha	3,5
Malahit	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	Monoklinik	Açık yeşil	3,5-4
Azurit	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	Monoklinik	Mavi	3,5-4
Antlerit	$Cu_3SO_4(OH)_2$	Ortorombik	Yeşil	3,5-4
Brokontit	$Cu_4SO_4(OH)_6$	Monoklinik	Yeşil	3,5-4
Atakamit	Cu_2ClOH_3	Ortorombik	Yeşil	3-3,5
Krisokol	$CuSiO_3.2H_2O$	Ortorombik	Yeşil-mavi	2-4
Metalik				
Tabii Bakır	Cu	Kübik	Kırmızımsı	2,5-3

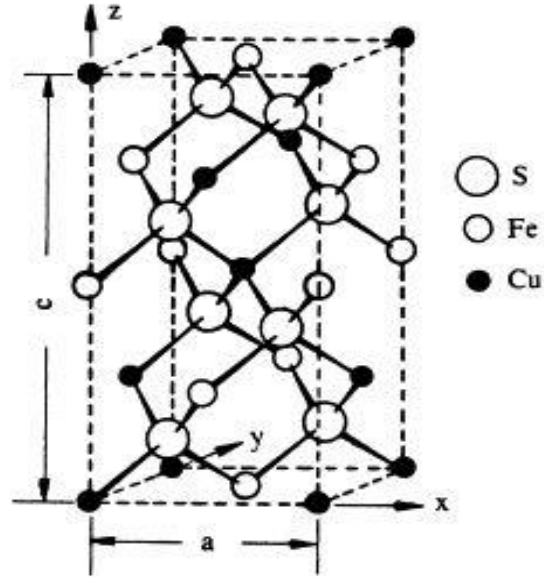
2.3.1. Kalkoprit Minerali

Kalkoprit Yunancada bakır anlamına gelen ‘chalkos’ ve ateş etmek anlamına gelen ‘pyrite’ kelimelerinden türemiştir ve aynı zamanda ‘bakır pirit’ olarak da bilinir. Rengi pirinç gibi altın sarısına benzer mineral ilk olarak 1847 yılında Polk ülkesinde keşfedilmiştir [34]

Kalkoprit (CuFeS_2) dünyadaki bakır rezervlerinin yaklaşık % 50'ini oluşturan en önemli bakır cevheridir [32] Birincil olarak magmatik kayalarda ve hidrotermal damarlarda pirit, pirotin, kassiterit, sfalerit, galenit gibi cevher mineralleri ve kuvars, kalsit, dolomit gibi gang mineralleri ile birlikte bulunur. Kalkopirit, “Porfiri bakır” yataklarında oluşan önemli bir mineraldir. Mineral, bakır, çinko, sülfür ve demir gibi birçok element içerir. İçeriğe bakıldığında doğal kalkopritlerle ideal kalkopritler biraz farklılık gösterebilir. Kimyasal bileşiminde %34.6 Cu, %30.6 Fe, %35 S içeren kalkopritin yapısında birçok element oldukça düşük miktarlarda bulunabilir. Bu kristal örgüde Fe ve Cu çok az oranda Co, Ni, Mn, Zn, Ag, Au, Pb ve Cr ile S ise Se ve Te ile yer değiştirmiş olarak bulunabilmektedir. Kalkopirit oldukça geniş pH lı indirgenme şartlarında duyarlı gözükürken düşük pH lı indirgenme şartlarında çözültide Cu^{+2} ve Fe^{+3} oluşur, yüksek pH değerlerinde kuprit ve tenorit çöker. Kalkopirit hava ve su veya hafif ısıtma ile demir ve bakır sülfatları 14 okside olur. Doğal şartlarda daha sonra çoğunlukla karbonatlar, hidroksitler ve oksitler değişime uğrar.

Kalkopirit en çok bulunan bakır sülfür olmasının yanında yapısal konfigürasyonundan dolayı aynı zamanda en kararlı mineraldir. Kalkopiritin kimyasal formülünün en güzel ifadesi $\text{Cu}^+ \text{Fe}^{3+} \text{S}_2^{2-}$ dir [26,27]. Kristal yapısı ise basit tetragonal kafes şeklinde olmakla birlikte kübik kafese çok yakındır [28,29]. Şekil 2.2’de görülen kristal yapısında her bir sülfür iyonu dört tane bakır iyonu ile çevrelenmiş, demir iyonu ise tetrahedron köşelerinde yerleşmiş durumda bulunmaktadır. Tetragonal prizma şeklindeki kristal sisteminin en üst yüzü olan birinci yüzeyde ve en alt yüzü olan beşinci yüzeyde demir iyonları karenin köşelerine, bakır iyonları ise yüzeylerin tam ortasına yerleşmiş şekildedir. Prizmanın ortasındaki üçüncü yüzeyde bu düzen tam tersi şeklinde oluşmuştur.

İkinci ve dördüncü yüzeylerde ise iki tane bakır iyonu iki demir iyonu ile bağ yapmış şekildedir ancak, ikinci yüzeyde demir iyonlarının altında bakır katyonları bulunurken dördüncü yüzeyde tam tersi bir durum söz konusudur.



Şekil 2. 2. Kalkopiritin kristal yapısı.

Çizelge 2.4 'te kalkopirit mineralin kimyasal formülü, bileşimi, kristal sistemi, sertlik değeri, özgül ağırlığı, çizgi rengi gibi fiziksel özellikleri ve değerleri verilmiştir. Çizelgede belirtilen çizgi rengi ve sertliği, mineral görünümü açısından kendisine çok benzeyen kalkopirit cevherinin gang minerali olan piritten ayıran en önemli özelliklerindedir [35].

Çizelge 2. 4. Kalkopirit genel özellikleri [36].

Kimyasal formül:	$CuFe^{+2}S_2$
Bileşimi:	Gm 183,53 molekül ağırlığı
	Demir 30,43 % Fe,
	Bakır 34,63 % Cu,
	Kükürt 34,94 % S
Adı kökeni:	Yunanca chalkos, ‘bakır’ bundan dolayı ‘bakır prit’
Kimyasal bileşimi:	$CuFeS_2$
Kristal sistemi:	Tetragonal
Kristal biçimi:	Tetrahedral kristaller şeklinde, genellikle masif
İkizlenme:	{112} ve {012} yüzeylerinde yaygın
Sertlik:	3,5 - 4,0
Özgül ağırlık:	4,35 - 4,40
Yönlenim:	{001}
Renk, şeffaflık:	Pirinç sarısı, opak
Çizgi rengi:	Yeşilimsi, siyah
Parlaklık:	Metalik
Ayırıcı özellikleri:	Rengi, çizgi rengi, yumuşaklığı ile pritten, sertliği ile altından ayrılır.

2.4. BAKIR CEVHERLERİ

Yer kabuğunda en fazla bulunan elementlerin arasında ortalama % 0,01 lik bir oranda bakır 25. sıradadır. Bakır maden yataklarının dağılımından dolayı bakır üretimi dünyada yalnızca belirli bölgelerde yapılmaktadır. Dünyanın çeşitli yerlerinde bulunan bakır cevherlerini 3 ayrı sınıfta incelemek mümkündür. Bunlar; sülfürlü bakır cevherleri, oksitli bakır cevherleri ve nabit bakır cevherleridir [20,21.]

Daha evvel de bahsettiğimiz gibi oluşum sırasından dolayı primer ve sekonder cevherler magmada belirli bir sırada bulunur. Sekonder cevherlerin oluşmasını primer cevherler sağladığından maden yataklarında oksitli bakır mineralleri üstlerde yüzeye yakında bulunurken daha derinlerde, alt katmanlarda sülfürlü cevherler bulunur. Bilinen bakır cevherlerinin yaklaşık % 85 i sülfürlü % 15 i oksitlidir.

Yaklaşık 200 mineralin bakır içerdiği bunların 30-40 tanesinin doğada daha yaygın olarak bulunduğu bilinmektedir [21]. Sülfürlü bakır cevherleri, en çok bulunan bakır cevherleridir. Orta, düşük ve yüksek tenörlü olarak bulunabilirler. Bunlardan yüksek tenörlü olanları doğrudan ergitilebilirken orta, düşük ve yüksek bakır tenörlü olanların zenginleştirilmesi gerekmektedir. Oksitli bakır cevherlerinin yüksek tenörlü olanları hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik yöntemlerle üretimi yapılabilir. Fakat öte yandan düşük tenörlü oksitli bakır cevherleri sadece hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilebilir [20].

Bakır yatakları oluşma şekli göz önüne alındığında 3 ana grupta incelenebilir.

1. Magmatik bakır yatakları
2. Tortul bakır yatakları
3. Metamorfik bakır yatakları

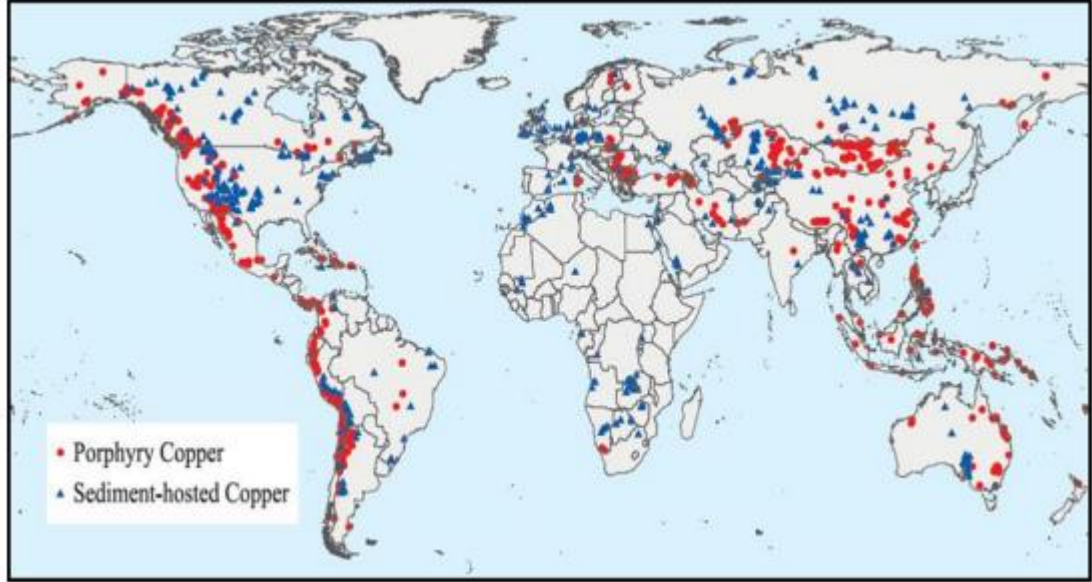
Bakır yatakları tenörlerine göre de 3'e ayrılır.

1. Porfiri tip bakır yatakları (sülfürler), dünya üzerindeki yatakların % 40-45 ini oluşturan bu yatakların bakır içeriği % 0,03-2 civarındadır.
2. Volkanojenik masif sülfür yatakları, yeryüzündeki rezervlerin % 30-45 ini oluştururlar. Bakır tenörleri %2-6 dır.
3. Damar tipi bakır yatakları, dünya rezervlerinin %20-30 unu oluşturur (DPT, 1996)

2.5. BAKIR REZERVLERİ

Dünya üzerindeki bakır rezervlerinin yaklaşık 550 milyon ton civarında olduğu düşünülmektedir [33] Bunun 340 milyon tonunun işletilebilir rezerv olduğu kabul edilmektedir. Dünya bakır rezervleri Şekil 2.3'teki haritada gösterilmiştir. Bu rezervleri porfiri, volkanojenik, masif sülfür ve sedimenter bakır yatakları oluşturur [36] Bu rezervlerin yoğun olarak bulunduğu bölge Amerika'nın batısı boyunca Şili, Peru, Meksika'yı içine alan sonrasında Amerika, Arizona, New Mexico, Nevada, Utah ve Kanada'yı kapsayan kuşaktır. Pasifik halkasının güney batısı boyunca porfiri bakır rezervleri bulunur. Bu bölgenin içindeki ülkeler Endonezya, Papua Yeni Gine ve

Filipinlerdir. Yine oksitli bakır cevherler içeren başka bir bölge de Avrupa'nın güney doğusundan İran ve Pakistan'a uzanır. Sedimenter bakır kuşağı olarak bilinen önemli bakır rezervleri ise Afrika kıtası ortasında yer almaktadır [DPT 2021] [36].



Şekil 2. 3. Dünya bakır rezervleri (Cu içeriği, 106 ton).

Bulunan bir bakır cevher yatağının rezerv ve tenörünün tespiti için 5-7 yıl kadar süre gerekmektedir. Bununla beraber fizibilite çalışması, kapsamlı mühendislik projeleri, mevzuata uygun koşulların yerine getirilmesi ile yapılan hazırlıklar ve tesis için gerekli yatırımların tamamlanması da 2-4 yıl sürmektedir. Bu sebeple halihazırda var olan bulunanların dışında yeni yatakların işletmeye alınması demek yaklaşık 10 yıl gibi bir süre demektir [23].

Çizelge 2. 5 Ülkelere göre dünya bakır üretim ve rezervlerinin dağılımı (Bin ton)[20].

Ülke	Bakır Üretimi		Rezervler
	2008	2009(Tahmini)	
A.B.D	1,310	1,190	35,000
Avusturalya	886	900	24,000
Kanada	607	520	8,000
Şili	5,330	5,320	160,000
Çin	950	960	30,000
Endonezya	651	950	31,000
Kazakistan	420	410	18,000
Meksika	247	250	38,000
Peru	1,270	1,260	63,000
Polonya	430	440	26,000
Rusya	750	750	20,000
Zambiya	546	655	19,000
Türkiye	83	85	4,500
Diğer ülkeler	2,030	2,180	70,000
Dünya toplamı	15,400	15,800	540,000

Bakır standartları ise;

- Blişter bakır: % 97-98 saflıktadır. Fe, S, Au, Ag, Se, Te ve Ni içerir.
- Ateşte rafine edilmiş bakır: % 98-99 saflıkta olması istenir.
- Elektrolitik bakır: % 99,9 saflıkta olması istenir.
- OFHC (Oxygen-Free High Conductivity, oksijensiz yüksek iletkenlikte) bakır: % 99,99 saflıkta olması istenir şeklindedir [37].

2.6. TÜRKİYE'DEKİ BAKIR MADEN YATAKLARININ YERİ VE ÖNEMİ

Ülkemizde bilinen bakır rezervleri batı karadeniz, doğu karadeniz, doğu ve güneydoğu anadolu ve daha az miktarda da batı anadolu bölgelerinde bulunmaktadır. Bu bölgelerden başka daha düşük tenörlü bakır rezervlerinin ülkemizin birçok köşesinde bulunmaktadır [20] Türkiye görünür bakır rezervi Cu içeriği olarak 1.7×10^6 tondur [DTP, 2001].

Türkiye'de bakır cevheri ve rezerv çalışmaları Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü, Etibank ve Karadeniz Bakır işletmeleri ve özel sektör tarafından gerçekleştirilmektedir [36] Ülkemizde ilk 1937 senesinde Kuvarshan Bakır İşletmesi tarafından bakır üretimi yapılmıştır. Sonrasında Etibankta işlenen Ergani bakır işletmesi devreye girmiştir [Çizelge 2.6].

Çizelge 2. 6. Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri, (DTP, 2001) [36].

İli	İlçesi	Köy/mevki	Rezervx10 ³	Tenör				
				Cu	Zn	Au	Ag	Bakır
				g/t	g/t	g/t	g/t	tonx10 ³
Artvin	Murgul	Damar	2,503	1,24	-	-	-	31,137
Artvin	Murgul	Çakmakaya	5,714	0,84	-	-	-	47,997
Artvin	Murgul	Akerşen	582	2,24	4,7	-	219	13,000
Artvin	Merkez	Cerattepe	3,900	5,20	-	1,23	25,3	202,800
Artvin	Merkez	Seyitler	2,465	1,41	-	-	-	34,752
Çanakkale		Arapuçuran	1,230	1,25	-	-	-	15,375
Elâzığ	Ergani	Anayatak	600	1,71	-	-	-	12,000
Giresun	Espiye	Lahanas+Kızılkaya	2,402	2,40	2,42	-	-	57,528
Giresun	Tirebolu	Horköy	498	1,90				8,740
Kastamonu	Küre	Bakibaba+Asiköy	12,339	2,05	-	-	-	252,950
Rize	Çayeli	Madenköy	10,900	4,61	7,5	-	-	502,490
Siirt	Şirvan	Madenköy	14,500	3,00		-	-	435,000
Sivas	Koyuluhisar	Kan	964	1,73	-	-	-	16,683
Trabzon	Of	Kotarakdere	963	1,31	2,73	-	-	12,600
Trabzon	Yomra	Kanköy	3,310	1,11	-	-	-	36,741
Toplam			62,870					1,679,793



Şekil 2. 4. Türkiye işletilebilir bakır yatakları [MTA].

Şekil 2.4 te verilen ülkemizdeki işletilebilir bakır yatakları harita üzerinde gösterilmiştir. Buna göre Karadeniz bölgesinde Kastamonu Küre’ de Rize Çayeli, Madenköy, Artvin Murgul, Elazığ Ergani buralar işletilmekte olan maden yataklarımızdır. Bunların yanı sıra işletilebilir maden yataklarımız Artvin Merkez ve Siirt Madenköy’ dür.

2.7. KASTAMONU-HANÖNÜ MADEN YATAĞI GENEL BİLGİLER

Kastamonu Hanönü ilçesi sınırlarında bulunan Asya Maden tarafından keşfedilmiş bu maden yatağının tahminen 50 milyon ton (20 milyon tonu akredite olmuş) bakır üretebilmesi mümkün olan kalkopirit içeren cevherin çıkartılması aşamasındadır. Bununla beraber çıkartılan cevherden yerinde bakır elde edilebilmesi için flotasyonla zenginleştirme tesisi planlamasına geçilmiş pirometalurjik ve hidrometalurjik bakır eldesi basamakları için çalışmalar sürdürülmektedir [38].

Bölgedeki kayaçların içerisindeki katmanlar % 10 a kadar sülfürler içermektedir. Rengi gri-sarıdır. Makroskobik olarak incelenebilir mineraller pirit, kalkopirit, nadiren kuvars ve ana kayacın damarlarında ve minerallerinde kalsittir. Bölgeden alınan numunelerin işlenebilir olup olmadığını saptamak amacıyla yapılan birçok analiz neticesinde mineral tane boyutlarının işlenebilmeye uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Cevherleşmeye genel olarak bakıldığında pirit en bol sülfür mineralidir. Bunu kalkopirit ve ardından da sfalerit takip eder. Kalkopirit genellikle soğumada bir

kalkopirit çözünmesi şeklinde pirit tanelerinin sınırları üzerindedir. Kalkopiritlerin tane sınırları net bir şekilde görünmediği için tek tek tane boyutlarının ayırt edilmesi olanaksızken piritin tane büyüklüğü dağılımı <0,1-1 mm arası çapındadır.

Asya Maden A.Ş. nin keşfettiği Kastamonu Hanönü Bakır yatağı için devam eden araştırmalar sonunda flotasyon devresi çalışmaları bitmek üzere iken, sonraki izabe ya da liç yöntemlerle katodik bakır eldesi için çalışmaları da tamamlanarak Türkiye’de madenden bakır üretimi yapan ilk ve tek tesis olma yolunda ilerlemektedir [39].

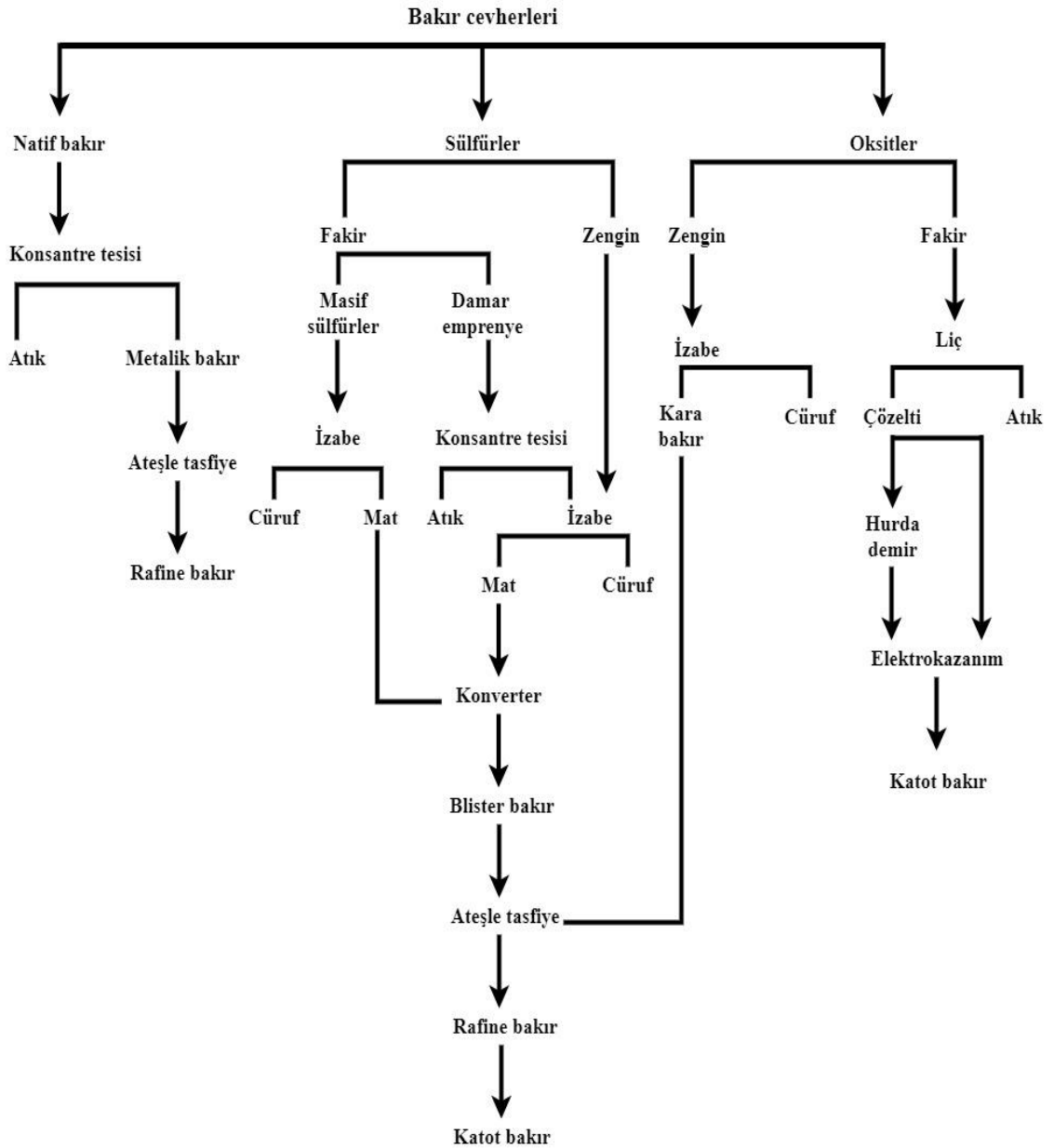
BÖLÜM 3

BAKIR ÜRETİMİ

Günümüzde bakır pirometalurjik, hidrometalurjik ve elektrometalurjik yöntemlerle cevherden ve hurdadan üretilmektedir [33]. Üretim yöntemi cevherin türüne göre değişiklik gösterir. Bu yöntemler şekilde verilmiştir. Bu bağlamda sülfürlü, oksitli ve de natif bakır cevherlerinde pirometalurjik yöntemler kullanılırken, düşük tenörlü oksitli bakır cevherleri için hidrometalurjik yöntemler kullanılır [20]. Elektrometalurjik yöntem ise genellikle bunların her birinde üretilen bakırın tam saflaştırılması için kullanılan son basamak olarak kullanılmaktadır [40].

Günümüzde bakır üretiminin %80 ini geleneksel pirometalurjik yöntemler; yani flotasyon-eritme-arıtma oluşturmaktadır. Sülfür minerallerinin pirometalurjik yöntemlerle üretiminin tercih edilmesinin esas nedeni çözünürlüklerinin oldukça düşük olmasıdır. Bununla beraber pirometalurjide eritme işlemi sırasındaki SO₂ salınımı üzerindeki kısıtlamalar, yine klasik izabe yönteminde yan ürün olarak elde edilen SO₂ ye talebin azalması, istenilen zenginlikte bakır konsantrasyonlarının eldesindeki zorluk ve bu işlemi yapacak yeni tesislerin kurulmasının yüksek maliyetli olması nedeniyle hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimine ilgi hızla artmaktadır. Hidrometalurjik süreçler, pirometalurjide karşılaşılan problemlerden nispeten uzaktır ve oksijen içeren cevherler (kuprit, tenorit, malakit, vb) için başarıyla uygulanabilmektedir [4–10]. Elektrometalurjik yöntemler de hem hidrometalurjik hem de pirometalurjik yöntemlerin son basamağı olarak her ikisine de uygulanır. Pirometalurjik yöntemlerde elde edilen bakır matı elektrolitik arıtmaya tabii tutularak saf bakır elde edilir. Benzer şekilde hidrometalurjik yöntemlerle sulu çözeltiye alınan bakır elektro kazanım yoluyla katotta saf olarak toplanabilmektedir [41]. Şekil 3.1 de bakır üretim yöntemleri gösterilmektedir. Natif bakır, sülfürler, oksitler şeklinde 3 ana başlığa ayrılan bakır cevherlerinin üretim yöntemleri kısaca özetlenmiştir. Natif bakır konsantrasyon tesisinde işlendikten sonra atık kısmı ayrıldıktan sonra kalan metalik bakır

klasik pirometalurjik yöntemlerle rafine bakır elde edilir. Sülfürlü bakırlar zengin olanları direk izabe yöntemiyle üretime giderken, sülfürce düşük olanlar zenginleştirilip sürece dahil olurlar. Oksitli cevherlerin düşük tenörlü olanları izabe yöntemiyle üretilirken, düşük oksitli cevherler hidrometalurjik yöntemlerle üretilirler.



Şekil 3.1. Bakır cevherlerinden bakır üretim yöntemleri şeması [15].

3.1. METALURJİK ÖN İŞLEMLER: KAVURMA

Sülfür ve karbonat yapılı metalik minerallerin çözeltiliye alınma işlemi (liçi) nispeten zordur. Bu tarz minerallerin çözünebilir olması için sülfür ve karbonatların oksit, sülfat ve kloritler halinde dönüştürülmesi gerekmektedir. Sülfürlü minerallerin ön ısı işlemiyle sülfatlı bileşenlere dönüşmesine kavurma, karbonat yapıdaki malzemeler için yapılan ön işleme ise kalsinasyon denir.

Metalik mineraller arasında dünyadaki en büyük paya sahip olanlar bakır, kurşun, çinko, kadmiyum, kobalt ve nikelidir. Kavurma işlemlerindeki esas amaç cevher bileşenlerinin ayrılarak yeni bileşiklere dönüştürülmesidir. Bu amaçla sıcak atmosferik gaz ortamında oluşacak ve ayrılacak bileşiklerin istenilen amaç doğrultusunda olup olmayacağı büyük önem taşır [42].

Metalurjide kazanılmak istenen elemanın bağlantısını değiştirmek amacıyla kavurmadaki kimyasal dönüşümlerden faydalanılır. Cevher içindeki istenen bileşenin sahip olduğu kimyasal durumu üretimi teknik veya ekonomik açıdan imkansızlaştırabilir. Bu aşamada imkân yaratmak ve çalışmayı kolaylaştırmak amacıyla bu tepkimelerin uygulanması gerekebilir [27,43].

Sülfürlü minerallerin tümü pratik olarak ateş alıp yanabilmektedir. Özellikle yüksek oranda kükürt içeren cevherler kendiliğinden (otojen olarak) kavrulabilirler. Yani sülfürlü cevherlerin yanması sonucu ortaya çıkan ısı tepkimelerinin kendiliğinden ilerlemesini sağlar. Fakat bazı durumlarda bu açığa çıkan ısı yeterli olmaz ve sisteme dışardan ısı vermek gerekebilir. Bir cevher veya konsantrenin kendiliğinden yanması 3 ana etkene bağlıdır [44].

1. Cevherdeki sülfür mineralinin tipi,
2. Cevherdeki sülfür mineralinin miktarı,
3. Kavurma işlemi için kullanılan fırının cinsi.

Cevherlerin kavurulmasının amacı sülfürleri sonraki aşamalardaki üretim basamaklarına uygun olarak oksit ve sülfatlı bileşenler haline getirmektir. Bu oksitleme işlemi sırasında sülfürlerin erimesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra kavurma sırasında bazı istenmeyen yabancı maddelerin buharlaşarak cevherin yapısından ayrılması ve kavurulan cevherin gözenekli bir yapıya geçmesi de istenen diğer hususlardandır. Kullanılan fırın tipinden bağımsız amaç sülfür bileşenlerinin havayla yakılmasıdır [45].

Kavurma şekilleri çeşitlilik gösterir en önemlileri aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

3.1.1. Oksitleyici Kavurma

Oksitleyici kavurma sırasında metal sülfürlerin oksitleyici hava ortamı içerisinde yüksek sıcaklığa ısıtılması bunun sonucunda sülfürlü cevherin oksijenle yükseltgenerek metal oksitlere dönüşürken yapıda bulunan kükürdün SO₂ formunda uzaklaşmasıdır. İşlem sırasında verilen tepkimelere uygun katı-gaz tipi tepkimeler oluşur.



Öte yandan kavurma sırasında bazı MeS_{2(k)} tipi sülfürler



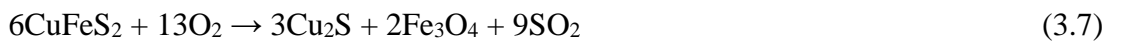
Verilen tepkimelere göre kükürtlü bileşen kükürdünü vermekte kükürt gaz-gaz tepkimesiyle oksitlenerek uzaklaşmaktadır.

Oksitleyici kavurma ‘kısmi oksitleyici kavurma’ ve ‘tam oksitleyici kavurma’ olmak üzere 2 ye ayrılır. Kavurmanın kısmi mi tam mı yapılacağı sonraki basamaklardaki metalurjik işlemlere uygunluğuna göre belirlenir [27].

Oksidasyon egzotermik bir olaydır ve 1 g kükürt oksitlenirken 2200 kcal ısı verir. Verilen tepkimelerde hem metal oksitlerin hem de kükürt dioksitin oluşum ısıları paralel açığa çıktıklarından total miktar oldukça büyüktür. Doğal olarak bu ısılar sadece tepkimelerin yeterli bir hıza sahip olmalarıyla anlam kazanacağından, sülfürlerin ‘ateş alma sıcaklıkları’ tanımını ile bir arada düşünülmesi gerekir. Sülfürlerin ateş alma sıcaklıkları katı maddenin parçacık boyutuna bağlıdır [27]. Oksidasyon bir katı-gaz tepkimesidir ve katı olan sülfür parçalarının yüzeyi ile gaz yani hava oksijenin teması sonucu gerçekleşir. Bu sebeple sülfürlü cevher ne kadar ince taneli ise tepkime yüzeyi o kadar geniş olacaktır. Bu oksidasyon sonucu katı sülfürlerin yüzeyinde oluşan oksit tabakası zamanla tepkimenin ilerlemesini engeller. Oksijenin bu tabakadan geçerek sülfürü bağlaması ve oluşan kükürt dioksitin yine bu tabakadan geçerek serbest kalması güçleşir. Taneler ne kadar büyükse ve oluşan oksit ne kadar yüksek özgül kütlede ise tepkimenin oluşumu da aynı oranda azalır. Birçok metalin oksitlerinin özgül kütlesi sülfürlerininkinden daha fazla olduğu için oluşan oksit zarı çatlamakta ve gözenekler oluşmaktadır. Tepkimenin gerçekleşmesine yardımcı olan bu gözenek oluşumu özellikle demir sülfür-demir oksit için geçerlidir [27].

3.1.1.1. Kısmi Oksitleyici Kavurma

Sülfürün yalnızca bir kısmının oksitlenmesidir. Kabaca verilen tepkimeyle ifade edilir. Tepkimede de görüldüğü üzere kalkopiritin oksijenle temas etmesi sonucu demir oksitlenerek manyetiti oluşturmuş, sülfürün bir kısmı kükürt dioksite dönüşmesiyle kalkozit (Cu₂S) minerali ortaya çıkmıştır.



3.1.1.2. Tam Oksitleyici Kavurma

Oksitleyici kavurma türlerinden olan tam oksitleyici kavurma da kükürdün tamamı okside edilip uzaklaştırılabilir. Aşağıdaki tepkimede görülen piritin kavurulması bu tip kavurmaya örnektir. Piritin kavurulmasında amaç sülfürlü çinko konsantresinden sülfürik asit ile çözündürülmesinin ardından elektroliz ile metal üretimi ve sülfürik asit kazanımıdır [46].



3.1.2. Manyetikleştirici Kavurma

Oksijen ortamında kalkopirit içerisinde bulunan piritin ve demirin oksijenle tepkimeye girerek kükürdünden tamamen uzaklaşması ile manyetit oluşturmasıdır. Bahsedilen manyetit oluşumunun tepkimesi aşağıda verilmiştir [48].



3.1.3. Hematitleştirici Kavurma

Hematit oluşumunu amaçlayan kavurma cinsidir. Aşağıda verilen tepkimede de görüldüğü gibi kalkopiritin ve piritin oksijenle yükseltgenerek hematit (Fe_2O_3) oluşturması ve kükürdün de SO_2 olarak sistemden uzaklaşması işlemidir.



Verilen tepkimede kükürdün tamamı SO_2 olarak sistemden uzaklaştırılırken, demir sülfür oksijenle tepkimeye girerek hematit oluşmaktadır. Hematit düşük sülfürik asit derişimi ve düşük sıcaklıklardaki liç işlemlerinde çözünmeden katı atık fazında kalmakta ve seçimli çözündürme işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Dolayısıyla hematitleştirici kavurma hidrometalurjik yöntemlerle zenginleştirilen sülfürlü cevherler için uygun bir kavurma yöntemidir diyebiliriz.

3.1.4. Sülfatlaştırıcı Kavurma

Sülfatlaştırıcı kavurmanın yapılması, ısı işlem sonrası cevherin hidrometalurjik bir yöntemle zenginleştirileceğinin bir göstergesidir. Verilen tepkimede kalkopirit gibi sülfürlü bir cevherin oksijen varlığında sülfatlaşması görülmektedir [35,47–49]



Çinko, bakır ve kobalt içeren metal sülfatlar su ile çok kolay şekilde çözünebilir yapıdadırlar ve bu yöntem bu metallerin kazanımına yönelik liç işlemleri için oldukça uygun bir yöntemdir. Doğada bulunan cevherler kazanılması istenen metalin sülfürü yanında diğer metal sülfürlerini de içerirler. Örneğin sülfürlü bakır cevherinde bakır taşıyan ana mineral kalkopirittir (CuFeS_2) ve bu mineral içinde bakır ve demir iç içedir. Bakır minerallerine ilaveten cevherlerin tümü bol miktarda da pirit (FeS_2) içerirler [44].

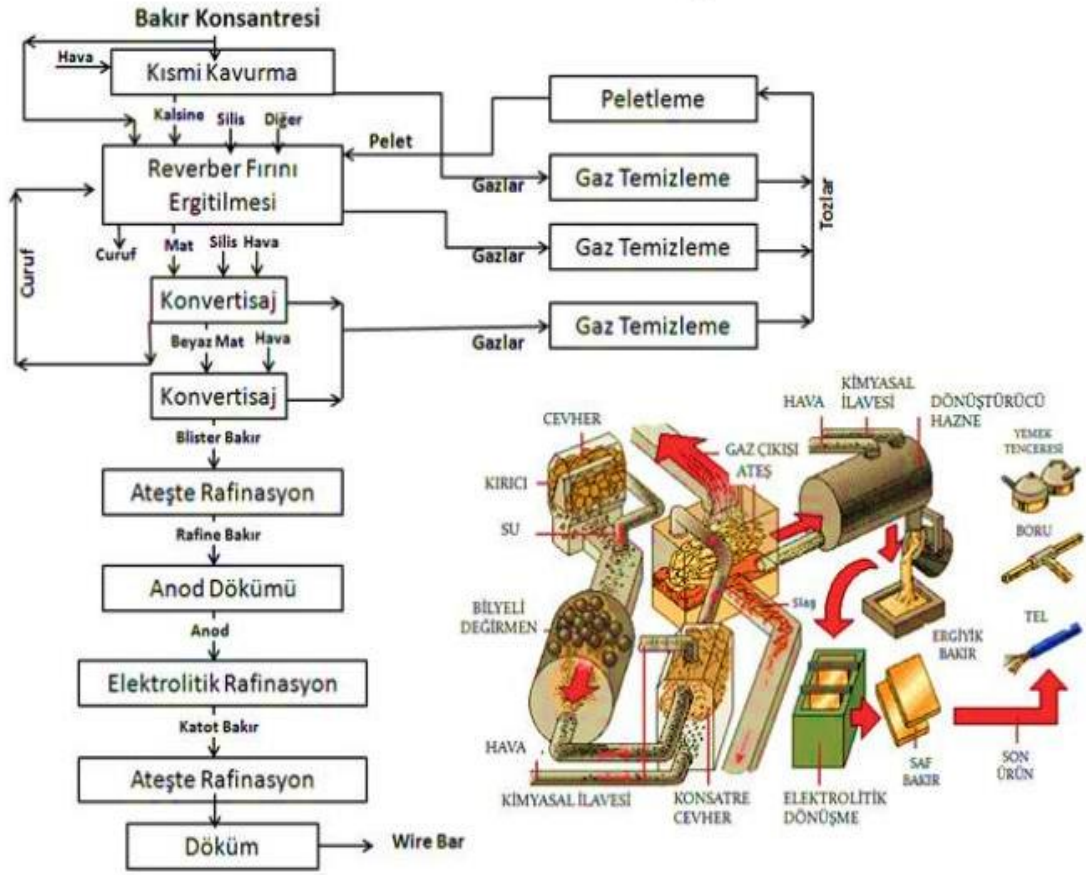
Cevherin kazanılması istenen metalin (bakır) sülfat, yan metalin (demir) oksit şeklinde üretilmesi bakır cevherlerinden sülfatlayıcı kavurma sonunda hidrometalurjik bir çözümlendirme yöntemi ile bakır kazanılmasını sağlar. Su veya seyreltik bir asit çözeltisiyle (örneğin %5 H_2SO_4) yapılacak bir çözümlendirme işlemi sonunda kalsinedeki bakır tümüyle çözeltiye geçerken demir çözünmez ve artıktadır. Böylece bakır ve demirin ayrılması mümkün olur. Sülfatlayıcı kavurma işlemi günümüzde daha çok Cu-Co gibi birden fazla metal içeren cevherlere uygulanmaktadır. Sülfürlü bir bakır-kobalt cevherinin sülfatlayıcı kavurmasının 16 sonucunda bakır ve kobaltın çözünebilir, demirin ise çözünmez bileşikler haline dönüşebileceği görülür [43,44].

3.2. PİROMETALURJİK YÖNTEMLER

Dezavantajlarından dolayı hidrometalurjik yöntemler gün geçtikçe daha çok tercih edilse de bakır üretiminin %80'ini hala pirometalurjik yöntemler oluşturmaktadır. Şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilen bu yöntemde sülfürlü ve yüksek tenördeki oksitli cevherler fırın içerisinde yüksek sıcaklıkta cüruf yapıcılarla beraber ergitilir.

Amaç ilk olarak yüksek oranda bakır ihtiva eden bir mat üretilip cürufu uzaklaştırmak sonra da bu fazdaki bakırın oksijenle yükseltgenmesiyle %98-99 saflıkta blister bakır üretmektir. Daha sonrasında blister bakırın önce ateşle arıtma ardından elektrolitik saflaştırması ile rafine bakır üretilir [50].

İlk aşamada bakır matı kısmen kavrulur. Bu kısmen kavrulma meselesi konsantrenin mat ergitmesine tabi tutulmaları sebebiyle cevherdeki kükürdün bir kısmının yakılması fakat belirli miktarının da kalsinede kalması zorunlu olduğu için cevherde tutulması gerekmektedir. Bu kısmen kavrulma sırasında As, Bi, Sb gibi oksitlenen maddeler ayrılır. Bugünün endüstrisinde kavurma işlemi pek yaygın olmayıp flaş ergitme tipi fırınlarda doğrudan ergitme işlemi gerçekleştirilir. Ergitme işleminde ısı etkisiyle konsantre ile cüruf yapıcı silis ve kalkerin ayrılması yapılır. Oluşan ürünler mat, cüruf ve baca gazlarıdır. Mat ve cüruf yoğunluk farkıyla birbirinden ayrılır. Gang mineralleri cürufta toplanır. Sıvı alaşım halinde Cu_2S - FeS bakır matını oluşturur ve %20-65 Cu içerir. Konvertisaj işleminde mat ve silis (flax olarak) konvertörlere şarj edilir ve tüyerlerden gönderilen sıcak hava ile yakılarak Fe ve S ün oksidasyonu gerçekleştirilir. FeS oksitlenerek cürufa geçer ve cüruf alındıktan sonra devam eden işlem Cu_2S in oksitlenerek blister bakır kalıncaya kadar devam eder. Üretilen bakır %97-98,5 saflıktadır. Rafinasyon işlemi, saflığı %99 a ulaşılmasına rağmen içinde bulunan az miktardaki safsızlıkların bakırın iletkenliğine olumsuz etkisini ortadan kaldırmak için gereklidir. 2 yolla yapılır. İlki ateşle rafinasyon olup basınçlı hava ile SO_2 nin atılıp Zn, Sn ve Pb nin az da olsa buharlaşması sağlanır. İşlem sonunda %99,2- 99,6 Saflıkta bakır elde edilir. İkinci yöntem ise elektrolitik rafinasyondur ve elde edilen bakırın elektrolize tabi tutulmasıyla %99.9 saflıkta katot bakır üretilir[MTA]. Elektrorafinasyondan bölümün ilerleyen kısımlarında ayrıntılı bahsedilmiştir.



Şekil 3. 2. Metalik bakır üretim şeması [MTA].

Bakır cevherinin tenörü düşüktür. Üretimden önce zenginleştirme işlemleri ile tenör değeri %25 e kadar arttırılabilir. Bu işlem de cevher öncelikle kırıcılarda kırılır ve belirli bir boyuta getirilir. Sonrasında değirmenlerde kuru ve yaş olarak öğütülen cevherin gang kısmı ayrılır [40] Sırada flotasyon vardır. Flotasyonla zenginleştirme daha çok sülfürlü cevherlere uygulanır. Oksitli bakır cevherleri izabeyle zenginleştirilir. Flotasyon işleminde toplayıcı ve köpük oluşturucu maddelerle birlikte hava kullanılır. Oluşturulan hava kabarcıklarıyla yüzdürülen sülfür mineralleri ganglarından ayrıştırılarak zenginleştirilir. Köpük oluşturucu ve toplayıcı maddeler yardımıyla sülfür mineralleri yüzeydeki köpük tabakasında kalırken silis gibi gang mineralleri tabanda kalır[33].

Elde edilen konsantre bakır cevheri bakır harici sülfür minerallerini ve özellikle soy metallerin minerallerini bulundurur. Flotasyon sonunda konsantreden yan ürün olarak pirit elde edilir. Ayrıca bileşime bağlı olarak konsantre içindeki molibden

dekstrin ilavesi ile konsantre bakırdan ayrı bir şekilde koloidal bir fazda toplanarak ayrılır.

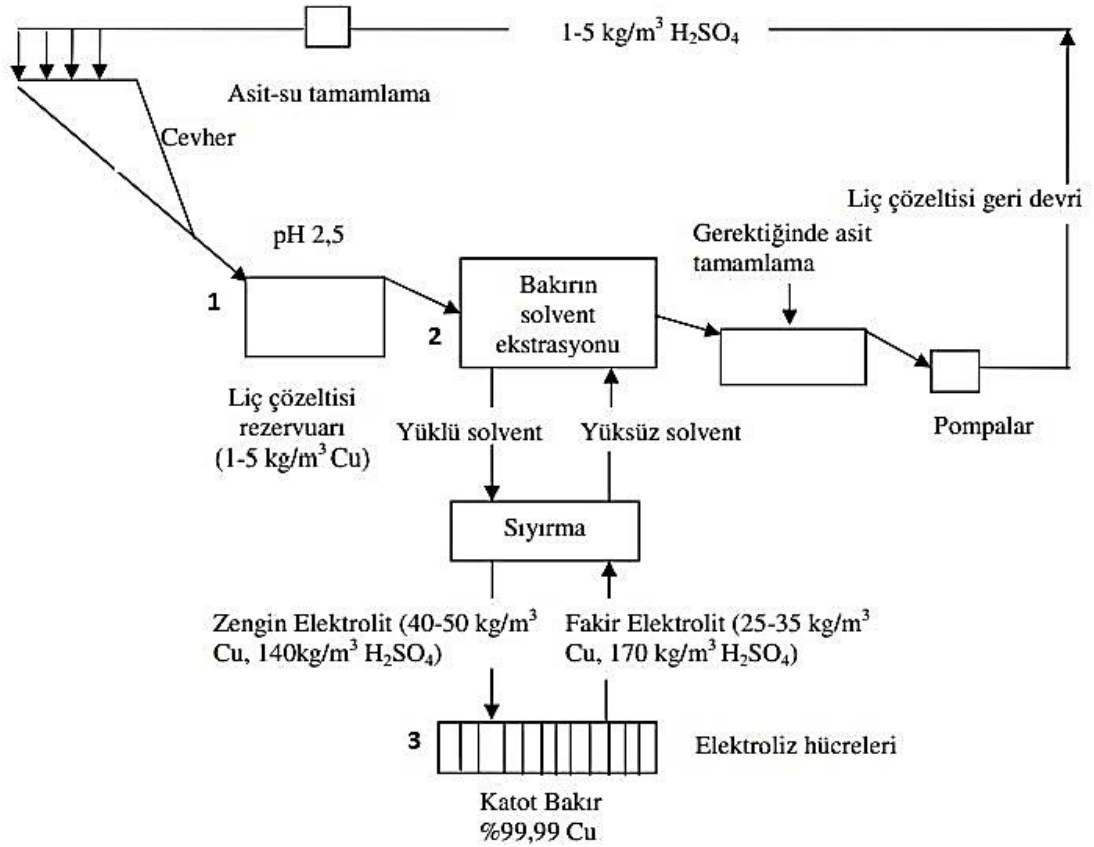
Üretilen konsantre bakır cevherlerinin nakliye ve ticareti, düşük tenörlü bakır cevherlerine göre daha uygundur. Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi çıkartıldıkları maden yataklarının yakınında yapılırken konsantre haline geldikten sonra işlenmesi daha uzaktaki bir tesiste yapılabilir [33].

Ergitme aşamasında kükürdün oksijenle tepkimesi sonucu açığa çıkan SO₂ gazının atmosferle karışmadan tahliye edilmesi gerekmektedir. Dolayısı ile açığa çıkan SO₂ gazı tahliye bacalarından toplanarak sülfürik asit üretimi için tesislere gönderilmektedir. Ayrıca yine ısıl işlem sonrası oluşan cüruf katı fazda ve stabil olduğundan atık sahalarına boşaltılır. Elektrolitik saflaştırma işlemi sonrası anot çamuru olarak belirtilen hücrenin tabanında toplanan karışımda Au,Ag,Pt vb değerli metalleri de içermektedir ve tekrar kazanılmak üzere depolanmaktadır.

3.3. HİDROMETALURJİK YÖNTEMLER

Yakın geçmişte dünya bakır üretiminin yaklaşık %80-90'ı pirometalurjiyle yapılmaktaydı [33]. Fakat, bakır konsantrelerinin geleneksel pirometalurjik yöntemlerle işlenmesinde birçok dezavantaj bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık gerektiren izabe prosesiyle bakır üretiminde maliyetin yüksek olmasının yanında çevresel yan etkiler ve bu yan etkilerinin optimize edilmesi de bu maliyeti artırmaktadır. Minerallerin yüksek sıcaklıkta yakılması sonucunda açığa çıkan yüksek oranda SO₂ gazı ile sera gazının doğaya etkisi ve atmosfere açık koşullarda kuru toz halinde beslenen konsantrenin tozuması gibi etkenler çevresel şartları olumsuz etkilemektedir. Tam bu noktada bakırın hidrometalurjik yöntemlerle üretimi çevreye duyarlı olması sebebiyle oldukça dikkat çekici bir yöntem olmuş giderek son yıllarda bu süreçlerin gelişiminde önemli bir artış görülmüştür. Çünkü, hidrometalurjik prosedürler süreçler, metallerin düşük tenörlü hammaddeden geri kazanılmasını ve geleneksel pirometalurji ile basit veya ekonomik olarak işlenemeyen karmaşık konsantrelerden üretilmesini sağlar [51] Bakır sülfür cevherlerini veya konsantrelerini işlemek için hidrometalurjik proses süreçlerin en önemli avantajı, izabe proses süreçleri ile üretilen SO₂ emisyon probleminin ortadan kaldırılmasıdır [52].

Bu yöntemde sürecin sulu ortamda gerçekleşmesi, malzeme ve kimyasal taşınımının boru hatlarıyla yapılması, kullanılan kimyasalın hem cevherden elde edilebilmesi hem de yüksek saflıkta arııldıktan sonra tekrar kullanımı da avantajlarındandır [39]. Dahası, hidrometalurjik yöntemler kompleks sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesinde pirometalurjiden daha selektif bir ayırma ışık tutabilecek ekonomik bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır [43].



Şekil 3.3. Cevherden hidrometalurjik yöntemlerle metal kazanımı.

Hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimi genel olarak Şekil 3.3 te görüldüğü gibi 3 basamakta yapılır. Bunlar Liç, solvent ekstraksiyon ve elektrokazanımdır. İlk aşamada istenen metali çözeltilmeye almak için metal cevherin veya zenginleştirilmiş cevherin ya da diğer metalurjik süreçlerin ürün ya da artıklarınının liç edilmesidir. Bu işlemde cevher çözeltilmeye alınabilmeye beraber çözünmeyip atık olarak kalabilmektedir. Bu işlemden sonra çözelti arıtılır ve çözeltilmeye alınmış metal çözeltilmeden kazanılır [50].

3.3.1. Liç İşlemi

Hidrometalurjide bakır üretiminin en önemli aşaması liç işlemidir ve kırma, öğütme işlemlerinden hemen sonra gelir. Bu işlem bir konsantre veya cevherden istenen metal bileşenini çözeltiliye almak yahut katıda bırakmak amacıyla uygun bir reaktifle tepkimeye sokulması demektir. Konsantre yapısında bulunan değerli metaller bir çözücü sıvı ile seçimli olarak çözeltiliye alınır ve katının süzülmesi sağlanır [20,50]

Liç işlemi metallere, oksitlere ve hidroksitlere, sülfürlere vs gibi çeşitli metal ve bileşikleri ile değişik karakterli cevherlere yaygın olarak uygulanabilmektedir [52] Bakır cevheri liç uygulamaları için birçok liç reaktifi bulunmaktadır. Bu reaktifler; H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, KCN , $NaCN$, çözeltilerinin yansıra SO_2 , Cl_2 , H_2 gibi endüstride uygulaması olan gazlardır. Reaktifler ve cevherler belli konsantrasyonlarda tepkimeye girerek çözme işlemi gerçekleşir [40].

Liç işleminin uzun sürmesi ve reaktif konsantrasyonunun artması liç verimini artırabilirken demir ve alüminyum gibi metallerin çözeltiliye fazla miktarda geçişine neden olabilir. Bu nedenle zaman ve konsantrasyonun kontrollü olması gerekir. Sıcaklığın artması da liç verimini yükseltir fakat aynı zamanda maliyetin de artmasına neden olur [40].

Reaktif seçiminde cevherin fiziksel ve kimyasal özelliği, reaktif maliyeti, toksik olmamasına, tekrar tekrar kullanılabilmesine ve kazanılmak istenen metale göre reaktifin seçici olmasına dikkat edilmelidir. Liç reaktifleri ve kullanım alanları Tablo 3.1 de gösterilmiştir. Tablo 3.1 de özetlendiği gibi liç reaktiflerini 4 başlığa ayırabiliriz. Bunlar asitler, bazlar, tuz çözeltileri ve su dur. Asitler sülfürik asit(seyreltik ve derişik olmak üzere), hidroklorik asit, hidroflorik asit, nitrik asit veya bunların belirli bir oranda karıştırılmasıyla elde edilen kral suyu metaller, oksitler ve sülfürlerin liçinde kullanılırken boksit, nikel sülfür konsantrelerinin liçinde sodyum hidroksit amonyum hidroksit gibi bazlar kullanılır. Fosfat ve silikatlı bileşenlerin liçinde tuz çözeltileri reakte ederken klorür ve sülfatlarda su yeterlidir.

Çizelge 3. 1. Liç işleminin uygulama alanları [40].

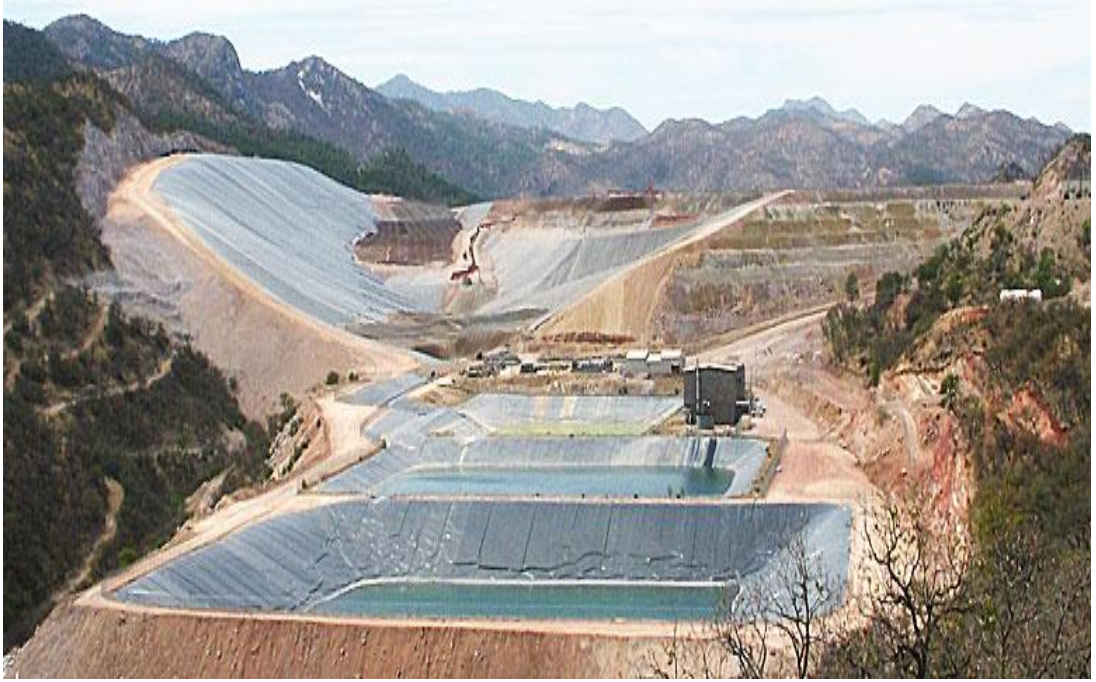
Liç Uygulanabilen hammaddeler	Örnekler	Liç Etkenleri	Uygulama Alanları	
Metaller	Nabit altın, gümüş, bakır ve platin grubu metaller, oksitlerin indirgenmesi ile üretilmiş bakır, nikel ve kobalt	Asiter	Seyreltik sülfürik	Bakır oksit yatakları, çinko oksit
Oksitler ve Hidroksitler	Boksit, bakır oksit yatakları, uranyum çinko yatakları ve kalsinleri, magnezyum yatakları ve kalsinleri		Seyreltik sülfürik+yükseltgen derişik sülfürik asit	Uranyum yatakları, sülfür konsantreleri, lateritler
Kompleks Oksitler	Kromit, niyobit, tantanit, piroklorürü ilmenit, volframit, şelit		Hidroklorik, nitrik, hidroflorik	İlmenit, uranyum konsantreleri
Sülfürler	Bakır, nikel, kurşun veya çinko gibi primer metallerin sülfürleri		Kral suyu	Külçe altın ve platin metalleri
Selenit ve tellüritler	Bakır elektrolizinde anot çamurunda	Bazlar	Sodyum hidroksit, amonyum hidroksit+hava	Boksit, nikel sülfür konsantreleri
Arsenitler	Arsenikli nikel ve kobalt yatakları, arsenikli hammaddeler			
Fosfatlar	Fosfat kayaları, monazit, kumlar	Tuz Çöz.	Ferrik klorür	Bakır sülfür konsantreleri
Silikatlar	Killer, nephelin siyenit, berilyum yatakları, serpantin		Sodyum karbonat, sodyum karbonat+yükseltgen	Tungsten, uranyum yatakları
Klorür ve Sülfatlar	Sülfatlayıcı ve klorlayıcı kavurma uygulanan pirit külleri	Su		Altın gümüş yatakları ve klorürler

Liç yöntemleri; yerinde liç, yığın liç, süzme liç, karıştırmalı liç, basınç liç ve bakteriyel liçdir.

3.3.2. Liç Yöntemleri

3.3.2.1. Yerinde Liç: Nakliye ve madencilik giderlerini karşılamayacak kadar düşük tenörlü bakır cevherleri için tercih edilir. Cevher geçirgen olmayan bir tabakayla çevrelenmiş yatağın içinde parçalanır ve liçi yapılır. Bu tabaka sayesinde liç esnasında kullanılan reaktif sistem içerisinde tutulur ve uzun süreler boyunca kullanılır. Ayrıca geçirgen olmayan bu tabaka sayesinde reaktifin yer altı sularına karışması engellenir [53].

3.3.2.2. Yıgın Liçi: Gözeneksiz, geçirimsiz bir asfalt, kil, beton vs zemin üzerinde hazırlanmış bir yığın üzerine boru veya fiskiyeyle $H_2SO_4-H_2O$ çözücü tasfiye ederek istenen bileşenin arazide kazanılmasını sağlayan liç uygulamasıdır. Bu yöntemde yığınlar şeklindeki minerallerin içindeki bakır çözeltiliye geçer [54,55].



Şekil 3. 4. Bakır cevherine yığın liçi yapan bir tesisin görünümü.

3.3.2.3. Süzme Liçi: Bu yöntemde tabanına geçirgen malzeme kaplanmış tanklar kullanılır. Batondan yapılan ve birbirine ser bağlı 4-7 tanktan oluşan bu sistemde yukardan verilen çözeltiliye liç reaktifinin ilavesiyle liç işlemi yapılır. Tabandaki

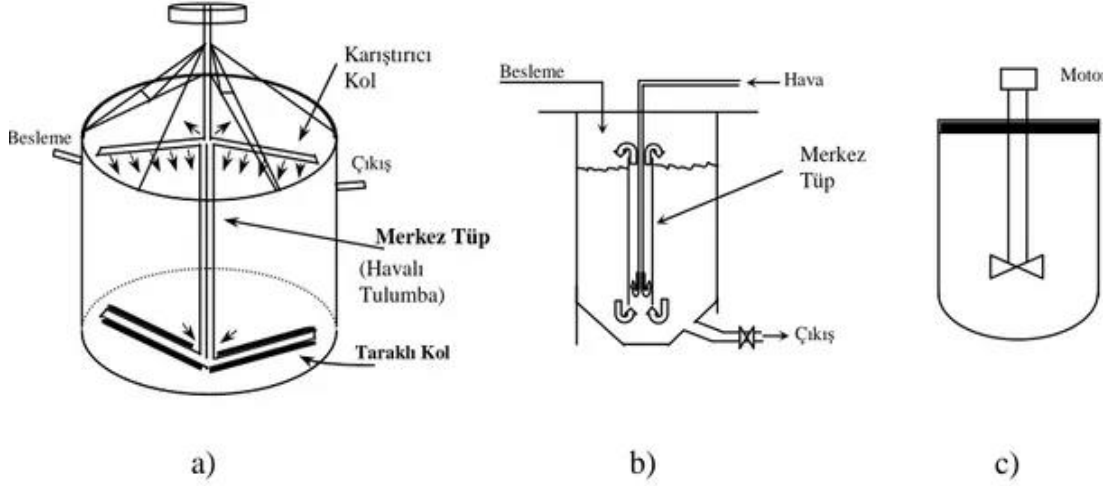
geçirgen tabaka filtre işlevindedir. Tanka beslenecek olan cevherin bakır oranı %1-2 iken boyutu -1 cm ye kadar öğütülmüş olmalıdır [20,56].

3.3.2.4. Karıştırma Liçi: Bu sistemde yeterli çözünme sağlanabilmesi için uygun bir çözücü ile % 40-70 katı bileşen içerecek şekilde hazırlanan çözeltiler karıştırma işlemine tabii tutulurlar. Karıştırma prosesi mekanik, pnömatik ve mekanik-pnömatik olmak üzere 3 farklı şekilde yürütülebilir. En yaygın sistemleri ise şekil 3.5. de görüldüğü üzere denver ajitatörü, Pachua tankı ve Dori ajitatörüdür[36,56].

Dorr ajitatörü, en kapsamlı olanıdır. Şekil 3.4 a 'da gösterildiği üzere karıştırma işlemi mekanik olarak yapılabilirken ayrıca karıştırıcı ekipman üzerinde bulunan hava deliklerinden hava verilerek yapılabilir. Sisteme verilen gaz türü değiştirilerek oksitleyici yahut indirgeyici atmosfer sağlanabilmektedir. Ayrıca karıştırma işlemi hem dikey hem yatay düzlemde yapılabilir.

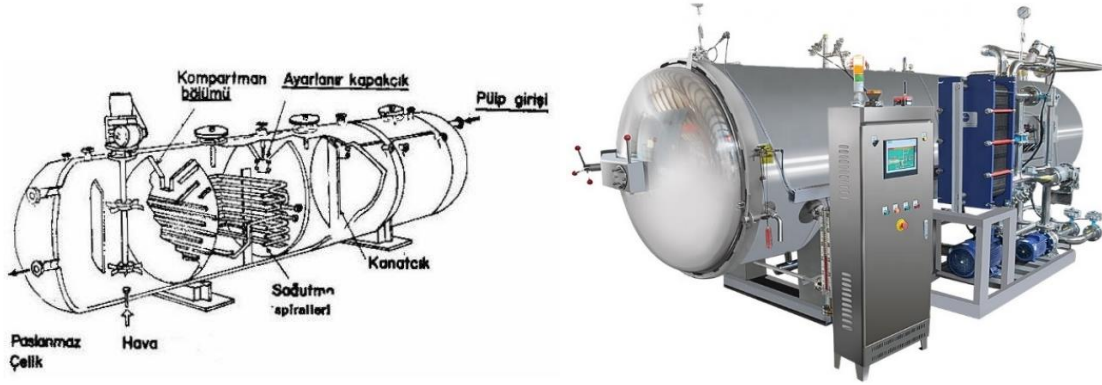
Pachuca tankı, şekil 3.5 b de görüldüğü gibi konik tabanlı silindirik bir liç tankı ve bu tank ile eş eksenli ve her iki ucu açık bir borudan oluşur. Temel prensip boruya verilen hava sayesinde sürekli bir karışımın sağlanmasıdır Oluşan basınçtan kaynaklı yoğunluk farkından dolayı sistemde doğal bir malzeme sirkülasyonu söz konusudur [57].

Denver ajitatörü, kullanılan tanklar arasında en basit olarak tasarlanmış olanıdır. Şekil 3.5 c 'de görüldüğü üzere karıştırma tank içerisine yerleştirilmiş bir pervane ile yatay düzlemde gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 3. 5. a) Dorr ajitatörü, (b) Pachuca tankı, (c) Denver ajitatörü [54].

3.3.2.5. Basınç Liçi: Çözünmesi zor ve refrakter karakterli materyallerin çözeltiliye alınması için çoğunlukla basınç liçi tercih edilir (Canbazoglu ve Girgin, 2001). 2 türde basınç liçi vardır. Birincisi cevherin oksijenle temasının kesildiği kapalı bir kapta, bir reaktan yardımıyla ısıtılarak suyun kaynama noktası noktasının üzerine gelinerek yüksek tepkime hızlarına ulaşılması amacına dayanır. İkinci türdeki basınç liçi ise çoğunlukla sülfürlü bakır cevherlerine uygulanan bir yöntemdir ve oksijen gazı kullanılır. Buharlaşan çözelti ile oksijenin basıncı toplam otoklavın içerisindeki basıncı oluşturur. Basınç liçinin en önemli avantajı metallerin ekstraksiyonunu atmosferik koşullarda yapılabildiği için daha kısa sürede tamamlamasıdır. Öte yandan yatırım ve işletme maliyetleri oldukça yüksektir. Endüstride basınç liçi için kullanılan Sherrit Gordon basınç otoklavı Şekil 3.6'da görülmektedir. Bu sistem yüksek basınç altında karıştırılmalı liç yöntemini kullanır. Basınç liçi işlemlerinde en büyük avantajı tepkime hızını arttırarak cevherden metal kazanımını atmosferik koşullara göre daha kısa zamanda gerçekleştirilmesidir.



Şekil 3. 6. Sherrit Gordon basınç otoklavı[53].

3.3.2.6. Bakteri Liçi: Bakteriler kullanılarak sülfürlü cevherlerden metallerin kazanımına bakteriyel liç denir. Özellikle düşük tenörlü cevherlerin normal basınç altında ve 5 ila 90°C sıcaklık aralığında mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak sülfürlü cevher veya konsantrelerden metalik bileşiklerin çözündürülmesi işlemi olup, basit ekonomik ve çevreye dost bir yöntemdir.

Bakteriler 0,5-2 mikron büyüklüğündeki mikroorganizmalardır. Su, hava ve toprakta fazlaca bulunur. Sülfürlü metal minerallerini yükseltgeyen bakteriler; thiobacillus thiooxidans, thiobacillus concretivarius, thiobacillus ferrooxidans ve ferrobacillus ferrooxidans'tır. Bakteriler tenör oranı düşük olan sülfürlü cevherlerin içinde kullanılan ferrik asit ve ferrik sülfat üretmektedirler [58–60].

Hidrometalurjik yöntemler kompleks sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesinde pirometalurjiden daha selektif bir ayırma ışık tutabilmekte ve ekonomik bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır [44]. Bakır sülfid mineralleri: kalkosit (Cu_2S), bornit (Cu_5FeS_4), kovelit (CuS) ve kalkoprit (CuFeS_2) tir. Liçleşmeye karşı en dirençli olan bakır minerali de kalkoprittir [61].

3.4. ELETROMETALURJİK YÖNTEMLER

Hidrometalurjik ve pirometalurjik işlemlerden sonra saf bakır eldesi için elektrometalurjik yöntemler kullanılır [63]. Cevherden elektrolizle bakır üretimi saf olmayan anottan elektro kazanım veya liç çözeltisinden elektro rafinasyon yöntemi olmak üzere 2 yolla yapılır.

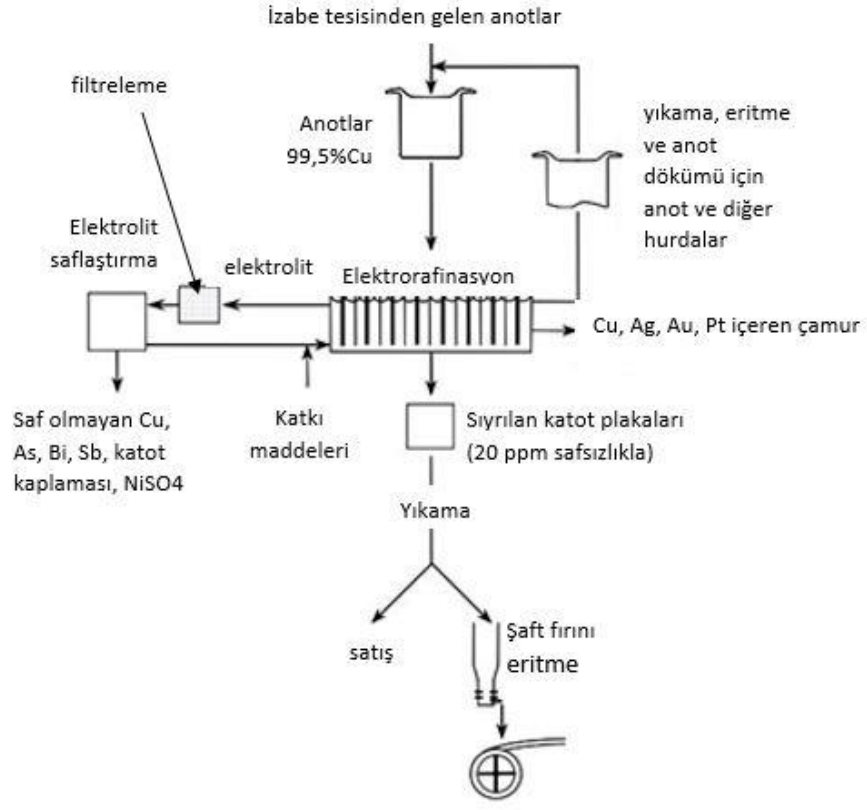
3.4.1. Elektrolizasyon İşlemi

Katot bakırın çoğunluğunu üreten elektro rafinasyon temel olarak 2 amaçla uygulanır. Bunlar istenmeyen safsızlıkların giderilmesi ve safsızlıkların içinden değerli metallerin ayrılmasıdır.

Sürecin en önemli teknik faktörleri katot saflığı, üretim hızı ve enerji tüketimidir. Bu teknik faktörlerde anot kalitesinden elektrolit özelliğinden ve katot akım yoğunluğuyla yakından alakalıdır. Bakırın elektrolizasyon işlemi sulu çözelti içerisinde yürütülür. Anot burada saf olmayan bakırdır. Safsızlıklar ya elektrolit içerisinde birikir ya da hücre içerisinde tabaka olarak birikir ve bu biriken önemli maddelerin geri kazanımı için işlem devam edilebilir[61].

Elektro arıtma, ilk aşamada bakırın, saf olmayan bakır anotlardan CuSO_4 ve H_2SO_4 içeren bir elektrolit içerisinde elektrokimyasal olarak çözülmesini ve sonrasında anot safsızlıkları olmadan bu elektrolitten saf bakırın seçici olarak elektro kaplanmasını gerektirir. Böylece, tipik saflığı %98,5-99,5 Cu olan bakır anotlar, saflığı > %99,97 Cu olan katotlar üretmek için elektro-rafine edilir. Eritilmiş ve dökülmüş elektro-rafine bakır, milyonda 20'den (ppm) daha az safsızlık ve eser miktarda (yaklaşık %0.018-0.025 arası) oksijen içerir. Sonuç olarak safsızlıklardan arınmış bakır üretir ve yan ürün olarak geri kazanım için altın ve gümüş gibi değerli safsızlıkları bakırdan ayırır.

Elektrolizasyon işleminin basit bir akış şeması Şekil 3.7 de verilmiştir. Saf olmayan bakır anotlar, bir CuSO_4 ve H_2SO_4 elektrolitinde elektrolitik olarak çözülür ve saf bakır, çözeltiden katot olarak kaplanır. Elektrolit saflaştırma devresi elektrolitin küçük bir kısmını işler. Geri kalan kısım doğrudan arıtmaya geri gönderilir (reaktif ilaveleri ve ısıtmadan sonra).



Şekil 3. 7. Bakır elektrorefineri akış şeması[31].

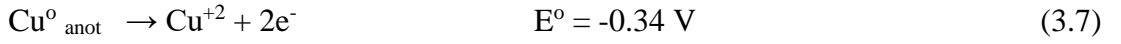
Modern bir elektrorefinasyon tesisinin fotoğrafı ise Şekil 3.8 de gösterilmiştir. Bu tesiste anotlar ve katotlar şekilde görülen tavan vinçleriyle hareket ettirilmektedir. Ayrıca arka planda görülen ve hücrelerin bir kısmını kaplayan plastik levhalar, buharlaşma ve ısı kayıplarını en aza indirerek enerji tüketimini en aza indirmektedir.



Şekil 3. 8. Çin'de modern bir bakır elektrorefinasyon tesisi.

Elektrorefinasyon işleminde, CuSO₄ ve H₂SO₄ içeren bir elektrolitte bir bakır anot ile bir metal katot arasında bir elektrik potansiyeli uygulanır. Aşağıdaki işlemler gerçekleşir;[62–65].

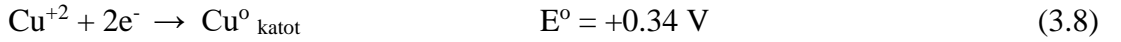
a) Bakır, anottan elektrokimyasal olarak, elektrolite çözülür bu şekilde bakır katyonları ve elektronlar üretilir.



b) Yukarıdaki tepkime 3.7 tarafından üretilen elektronlar, harici devre ve güç kaynağı yoluyla katoda doğru iletilir.

c) Elektrolitteki Cu⁺² katyonları konveksiyon ve difüzyon yoluyla katoda göç eder.

d) Elektronlar ve Cu⁺² iyonları katot yüzeyinde yeniden birleşerek bakır metali oluşturur (anot safsızlıkları olmadan):



Tepkime 3.7 ve 3.8 i toplarsak total tepkime aşağıda verilmiştir ve bu tepkime bakırın elektrorefinasyonunu temsil eder.



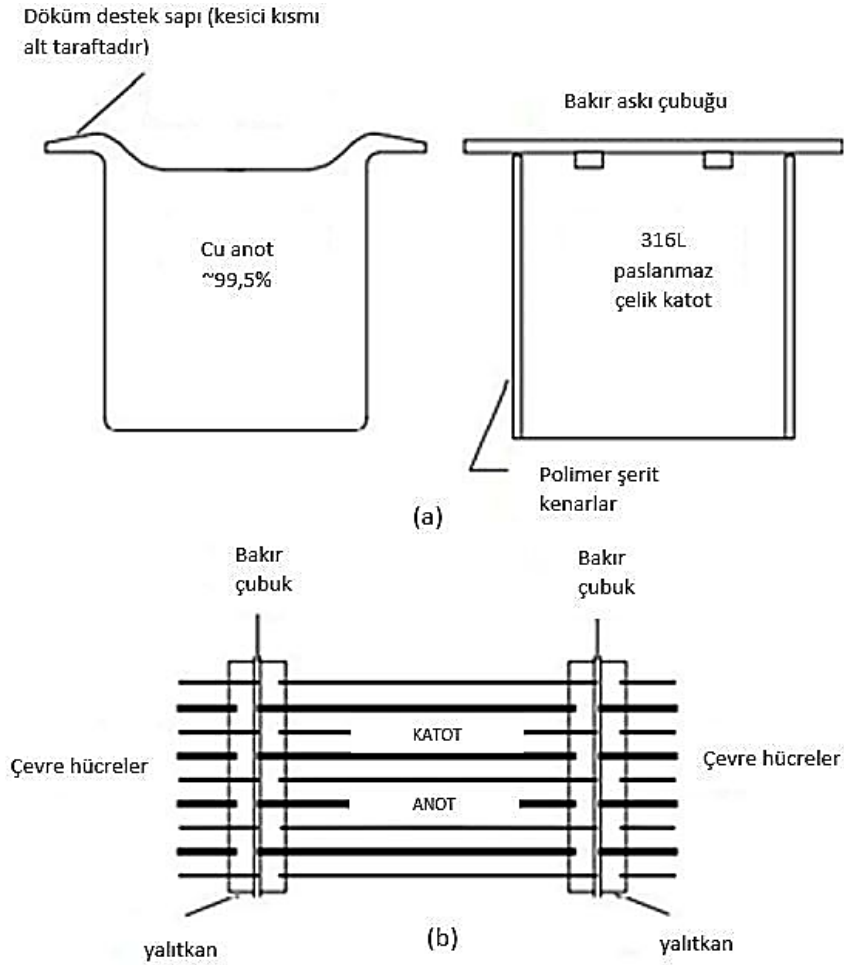
Pratikte, anot ve katot arasında bir potansiyel uygulanarak akım akışına karşı direncin üstesinden gelinmelidir. Katot üzerindeki bakır levhaya (~0,05 V gibi) küçük voltajlar uygulanmalı ve bakır anottan çözmelidir (~0,1 V). Elektrolit ve elektrik kontakları boyunca Ohmik düşüşlerde söz konusudur. Uygulanan endüstriyel anot katot potansiyelleri ~0,3 V'dir[62].

Proseste, anottaki safsızlıklar ya çözünmez ya da katotlarda kaplanmaz, bu nedenle katotlara kaplanmış bakırın saflığı anot başlangıç malzemesinden çok daha yüksektir.

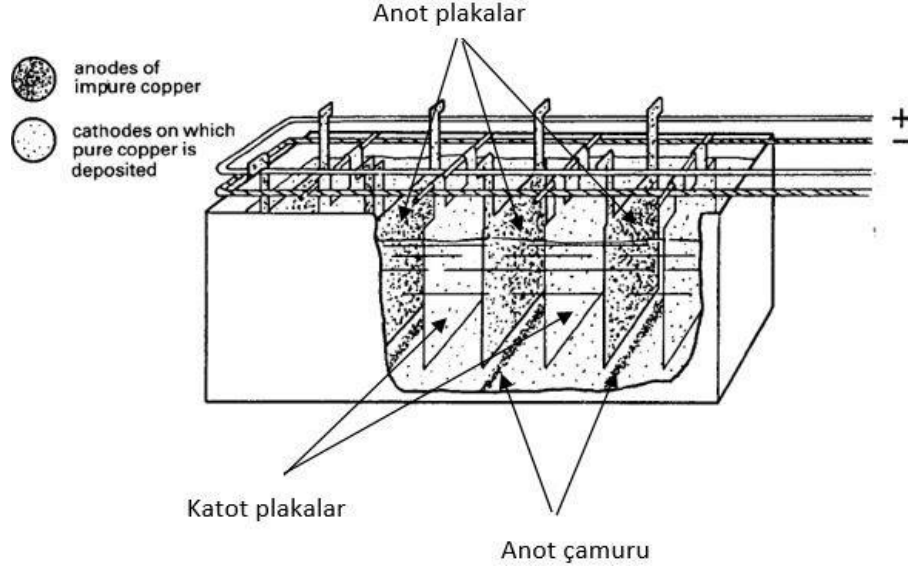
Süreç ekipmanlarından bahsedecek olursak endüstriyel ölçekte bir elektro refinasyon prosesinde Şekil 3.9 b 'de hücre içi bağlantı şeması gösterilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi elektrolitle dolu bir hücrede yaklaşık 50 mm aralıklı büyük (~1 m x 1 m), ince

(40-50 mm) bakır anotlar ve ince (1-10 mm) katotlar kullanır. Anotlar ve katotlar arasındaki akımın iletilmesi elektrolitle sağlanır. Hücredeki anotların hepsi aynı potansiyelindedir: katotların hepsi farklı ve daha düşük potansiyelindedir. DC Güç bir doğrultucu tarafından sağlanır. Anotlar ve katotlar, tüm elektrotlara akımın eşit dağılımını sağlamak için hücre boyunca eşit aralıklarla yerleştirilmiştir. Şekil 3.9 a 'da şematik gösterilmiş olan katot alanı yaklaşık 1 m² dir. Anot ise biraz daha küçüktür.

Elektrotların hücrelere yüklenmesi veya boşaltılması dışında süreç sürekli dir. CuSO₄ ve H₂SO₄ içeren elektrolit sürekli olarak her hücrenin alt ucundan girer. Hücrenin diğer ucundan sürekli olarak bir elektrolit toplama sistemine dolarak hücreleri (biraz daha az saf) bırakır. Anotlar sürekli olarak çözünür ve saf bakır katotlar üzerinde sürekli olarak kaplanır.



Şekil 3. 9. (a) Bakır anot ve paslanmaz çelik katot. (b) Hücre içi bağlantı şeması.



Şekil 3. 10. Bakır elektrolitasyon tüm hücre şematik gösterimi.

Bakırın elektrolitik arıtımının yapıldığı hücrelerin tamamının yapısını gösteren (Şekil 3.9 un tüm hücre hali) diyagram ise Şekil 3.10 görülmektedir. Burada Anot ve katot sırasıyla + ve - akım hatlarına bağlanır. Cu'dan daha asil olan elementler ve bileşikler, anot altındaki hücrelerin tabanında anodik olarak çözünmez ve 'anodik çamur' olarak çökelirler. Şekilde, 'anodik çamurlar' tam anot plakalarının altında koyu renkli birikintiler olarak gösterilmiştir. ve bakır katotun anodun saflığına kıyasla daha büyük bir saflıkta olduğunu gösterebilmek adına anot plakaların üzeri daha çok noktalanmıştır[61,66–68].

3.4.2. Elektrokazanım İşlemi

Elektrokazanım yüksek saflıkta metallerin üretimi için kullanılan en popüler elektrokimyasal işlemdir ve aynı zamanda, saf ve seçici biçimde metalleri geri kazanmanın en basit yollarından biridir. Bu yöntem, bakırın yanı sıra, nikel, alüminyum, kurşun, altın ve gümüş cevheri üretmek içinde kullanılır. Elektrokazanımda, bir elektrolit içinde çözülmüş bakır metal iyonları katot yüzeylerinde indirgenerek metalik levhalar üretilir. İndirgeme işlemi anotlar ve katotlar arasında bir dc akım uygulandığında gerçekleşir. Endüstriyel olarak bu işlem yaklaşık olarak 150 saat sürer ve 45 kg ve %99,99 saflıkta bakır levhalar üretir [61].

Elektrokazanım işlemi, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı, elektrolit konsantrasyonu ve katkı maddelerinin konsantrasyonu gibi işlem parametrelerinden önemli ölçüde etkilenir. Endüstriyel uygulamalarda uygulanan yüksek akım yoğunluğunda yüksek bir bakır üretim oranı elde edilebilir. Ancak yüksek akım yoğunluğu operasyon sırasında katotta dendritler ve diğer çıkıntılı elektro-çökelmiş yapılar oluşturur. Bu tür yapılar katottan anoda kadar büyüyebilir ve kısa devreye neden olabilir. Guar gibi bir katkı maddesi genellikle katot yüzeyinde istenmeyen büyümeyi yavaşlatmak için elektrokazanım hücresine eklenir. Bununla birlikte, yüksek akım yoğunluğu sıklıkla bükülmüş ya da yanlış hizalanmış katot nedeniyle hücrede kısa-devre oluşturur. Elektrokazanım hücresindeki kısa devre, yüksek enerji tüketimi ve bakır üretiminde kayıplara neden olur. İstenmeyen dışa doğru büyümenin bir sonucu olarak elektrokazanım hücresinde oluşan kısa devre, bakır üretim maliyetlerini artırır[69] Bununla birlikte endüstriyel olmayan daha ufak ölçekli elektrokazanım uygulamalarında elektrolitin pH değeri, katot malzemesi ve yaşı gibi faktörlerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Elektrokazanım işleminde katotlar genellikle paslanmaz çelik kütüklerdir. Anotlar ise inert (ancak iletken) olup genellikle haddelenmiş Pb alaşımlı levhalardır. Katotlar ve anotlar CuSO_4 ve H_2SO_4 içeren saflaştırılmış bir elektrolit içine daldırılır ve böylece aralarındaki elektrolitten akımın geçmesini sağlayan dış kaynaktan doğrusal elektrik akımı uygulanır. Böylece, Cu^{2+} iyonlarının Cu metaline indirgenmesi için elektrik akımının enerjisini kullanarak elektrolitteki saf metalik bakırın katotlara kaplanması sağlanır. Süreçte 6-7 gün boyunca katotlara elektrolizle bakır kaplanır, ardından kaplanmış bakır paslanmaz çelik katot boşluklarından makineyle sıyrılır ve yıkanır. Bu yöntem ile örneğin 2010 yılında yaklaşık 4,5 milyon ton bakır üretilmiştir (ICSG, 2010). Sonuçta elektrokazanım teknolojisi, bakır üretimi için bir proses teknolojisi olarak liç işleminin büyümesi nedeniyle artmaya devam etmektedir.

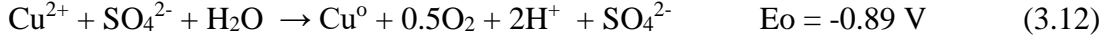
Elektrokazanım işleminde katot tepkimesi elektrorafınasyonla tamamen aynıdır[31,66,70].



Ancak anot tepkimesi tamamen farklıdır. Su, oksijen gazı oluşturmak ve protonları serbest bırakmak için inert anotta ayrıştırılır:



Genel elektrokazanım tepkimesi, sülfat iyonlarının varlığında tepkime 3.10 ve 3.11 in toplamıdır.



Yukarıda verilen tepkimeler sonucu katotta saf bakır metali, anotta oksijen gazı ve elektrolitte tekrar tekrar oluşan sülfürik asit elde edilir. Sonrasında bakır, katot boşluğundan sıyrılır, yıkanır, paketlenir ve 1-3 t'lik demetler halinde sarılır ve piyasaya gönderilir. Oksijen kabarcıkları elektrolitin yüzeyinde patlar ve atmosfere salınır. Asit, Cu-tüketilmiş kullanılmış elektrolit içinde devreye geri döndürülür, burada serbest H⁺, Cu²⁺'nin yüklü organik fazdan ileri elektrolite ayrılması için kullanılır.

Elektrokazanım için gereken hücre voltajı elektrorafinasyon işlemine kıyasla biraz daha yüksektir elektro arıtma işleminde yaklaşık 0.3 V olan bu değer elektrokazanım işleminde 2.0 V tur. Bu değeri hesaplamak için aşağıdakiler kullanılır;

Tepkime 3.12 için teorik voltaj değeri: $E^0 \sim 0.9 \text{ V}$

Katotta bakır birikimi için aşırı gerilim, $\eta_c \sim 0.05-1.0 \text{ V}$

Anotta oksijen oluşumu için aşırı gerilim $\eta_a \sim 0.05-1.0 \text{ V}$

Elektrolit boyunca ohmik potansiyel düşüşü, $V_s \sim 0.25-0.3 \text{ V}$

Ohmik potansiyel, hücre donanımı ve doğrultucu boyunca düşer, $V_h + V_r \sim 0.3 \text{ V}$

Elektrokazanım için akım gereksinimi;

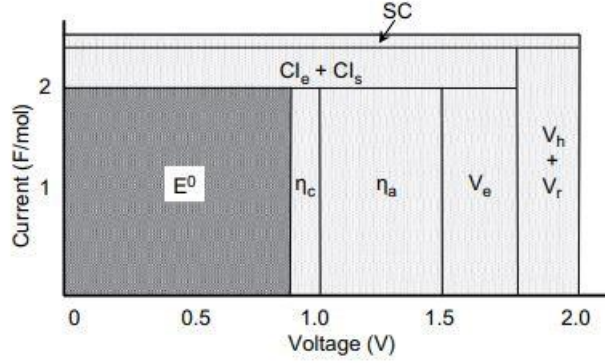
Denklem 3.10 için stokiyometrik akım gereksinimi, nF

Yan tepkimelerden kaynaklanan verimsizlikler, C_{le}

Kısa devrelerden kaynaklanan verimsizlikler, C_{ls}

Hücredeki kaçak akımlar, SC

Şekil 3.11 de teorik güç gereksiniminin hesaplanması gösterilmiştir akım voltaj grafiği değerleri ve belirtilen alanlara göre 750 kWh/t Cu (koyu gölgeli alan) olmasına rağmen, gerçek güç gereksinimleri yaklaşık 2000 kWh/t (karanlık + açık gölgeli alan) ve yaklaşık %30'luk bir enerji verimliliğidir. Yan tepkimelerin, kısa devrelerin ve kaçak akımların etkilerini en aza indirmenin önemi ortadadır.



Şekil 3. 11. ~Teorik güç gereksinimi[31].

Güç gereksinimi, akım ve voltajın (Eşitlik 3.13)) çarpımıdır ve Şekil 3.11'deki grafiğin altındaki toplam alana eşittir.

$$P = V \times I \quad (3.11)$$

Çözeltiden Cu kazanım oranı Faraday yasası ile belirlenir,

$$m = MI\xi/nF \quad (3.12)$$

Burada m, Cu kaplamanın (g) kütlesidir; M, Cu'nun molar kütlesidir (63.55 g/mol); I geçen akımdır (A); t, akımın geçtiği zamandır (s); x, akım verimliliğidir (yani, Cu üretiminde kullanılan toplam akımın oranıdır); n, Cu kaplamasında yer alan elektronların sayısıdır (Eşitlik (3.10)'dan 2'ye eşittir); ve F, Faraday sabitidir (96 485 C/mol yük= 96 485 A/mol)

Bir ton bakırın kaplanması için teorik enerji tüketimi örneği aşağıda verilmiştir;

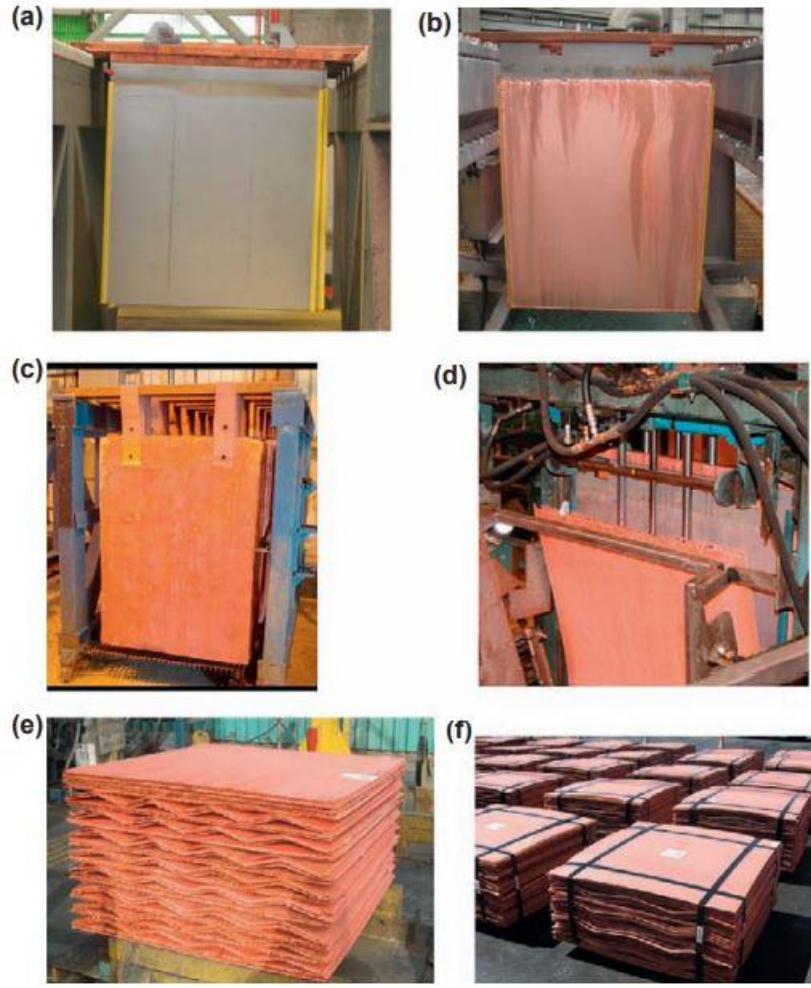
$$P = (1.23 - 0.34) \text{ V} \times 2/\text{mol} \times 96,485 \text{ A}/(63.54 \text{ g/mol}) = 2703 \text{ W/g} = 754 \text{ kWh/t Cu}$$

Bununla birlikte, pratikte elektrokazanım için enerji gereksinimi ~2000 kWh/t'dir. Bu, bakırın elektro rafinasyonundan (200-300 kWh/t Cu) çok daha fazladır.

Bu fark, akım kayıplarının yanı sıra, elektrokazanım için büyük voltaj gereksinimlerinden kaynaklanmaktadır. Cu elektrokazanım enerji verimliliği bu nedenle %30 civarındadır[31].

Elektrokazanım işleminin ekipmanlarından bahsedecek olursak, elektrorafinasyon katotlarıyla neredeyse aynı olan yeniden kullanılabilir 316L paslanmaz çelik katotlar kullanılır. Bu kalıcı katot teknolojisi olarak bilinir. Katotların boyutu, endüstri standartlarına (nakliye konteynırlarına verimli bir şekilde sığdırmak için) ve bakırın yeniden eritileceği fırınlardaki açıklıklara göre belirlenir. Anot malzemesi olarak ise %1.35 Sn ve %0.07-0.08 Ca ile alaşımlı soğuk haddelenmiş kurşun (Pb) kullanılır. Sn, mukavemet, korozyon direnci ve korozyon tabakası iletkenliği sağlar. Ca mekanik özellikleri iyileştirir ve anot potansiyelini azaltır. Soğuk haddeleme güçlendirir[71] Pb-Sn veya Pb-Sb alaşımlarını kullanan tesisler bulunmaktadır ancak bunlar da yavaş yavaş Pb-Sn-Ca anotlarına geçiş yapmaktadır.

Şekil 3.12 de elektrokazanım işleminde katot plakasının aşama aşama görüntüleri verilmiştir. 3.12 a da kaplamadan yani elektrokazanımdan önceki fotoğrafı görülmektedir. Paslanmaz çelik katot levha kaplamadan önce askılı çubuklara bağlanmış ve hücreye yerleştirilmiştir. 3.12 b de elektrokazanımdan sonra bakır kaplanmış katot plakalar gösterilmiştir. 3.12 c de bakır başlangıç levhası fotosu gösterilirken d, e, f de bakır katot levhalar, bir otomatik sıyırma makinesi tarafından boşluktan sıyırılır, (e) oluklu parçalarla paketlenir ve (f) nakliye için sarılır. Oluklar, katotlar eritilip döküldüğünde katot yığınının daha kolay erimesi için yerleştirilmiştir.

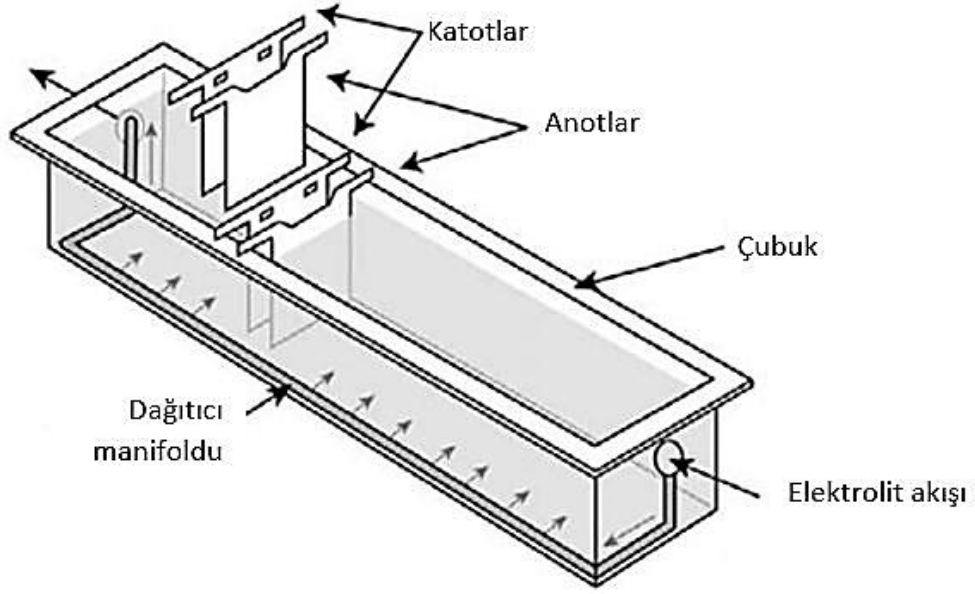


Şekil 3. 12. Paslanmaz çelik katot levhası

Anotlar ve katotlar, elektro rafınasyonda olduğu gibi yerleştirilir. Bir hücredeki anotların hepsi aynı potansiyeldedir. Katotların hepsi farklı ve anottan daha düşük potansiyelde. Her hücredeki elektrotlar paralel olarak bağlanır, ancak bütün hücreler seri olarak bağlanır. Akım, elektrotlar arasında ve bakır barlar kullanılarak hücreler arasında taşınır. Barlardaki ısı kayıplarını en aza indirmek için akım $1-1.2 \text{ A/m}^2$ katot yüzeyi ile sınırlıdır. Paralel barların çalıştırıldığı yerlerde, aralarında havanın soğumasını sağlamak için bir hava boşluğu vardır.

Elektrolit, aktif bir depolama tankından sürekli olarak hücrenin altındaki bir dağıtıcı vasıtasıyla her hücreye akar (Şekil 3.13). Hücreyi bir toplama sistemine taşır ve sonunda Cu^{2+} yenilemesi için SX'e geri döner. Elektrolit, her hücreye $\sim 15 \text{ m}^3/\text{saat}$ hızla eklenir. Bu, tüm katotların yüzeyleri üzerinde sıcak, yüksek Cu^{2+} elektrolitin sürekli kullanılabilirliğini sağlar.

Katodun yüzeyinden geçen elektrolitin spesifik akış hızı tipik olarak katot alanının m^2 'si başına $0,08 m^3/sa$ olarak tasarlanır [72] Şekil 3.13 te görüldüğü üzere hücrede anotlar ve katotlar dönüşümlü olarak düzenlenmiştir. Elektrik teması baralar üzerinden sağlanır. Elektrolitin tüm katot yüzleri üzerinde düzgün bir şekilde dağıtılması için bir elektrolit giriş manifoldu gösterilmiştir. Hücre tabanında tek, çok delikli yatay borular da kullanılmaktadır.



Şekil 3. 13. Elektrokazanım hücresinin şematik görünümü.

Elektrolitin bir hücredeki tüm katotlara verimli sirkülasyonu, iyi katot kalitesi için kritik öneme sahiptir. Elektrot aralık mesafeleri azaldıkça ve akım yoğunlukları arttıkça bu daha da önemli hale gelir. Modern hücre tasarımları, elektroliti, hücrenin tabanındaki bir manifolddan veya bir hücrenin yan veya ucundaki besleme noktalarından hücrenin çeşitli yerlerine dağıtabilir.

Sonuç olarak elektrokazanımla elde edilen bakır, elektrorafınasyonla elde edilmiş bakır kadar saf ve hatta daha saftır. Tek önemli safsızlıkları S (4 veya 5 ppm) ve Pb ve Fe'dir (her biri 1 veya 2 ppm). Yöntemde dikkatli kontrol ve detaylara gösterilen özen, bu safsızlık konsantrasyonlarını verilen aralıkların alt sınırına kadar düşürebilir. Bakır elektrokazanımdaki modern eğilimler arasında akım yoğunluğunun $450 A/m^2$ 'nin

üzerine çıkarılması, enerji tüketiminin azaltılması, prosesin otomasyon ve robotik kontrolünün ve izlenmesinin artırılması ve yeni nesil anotların kullanılması yer almaktadır[31].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. KULLANILAN MADDELER

Bu çalışmada Kastamonu-Hanönü 'n de çıkarılan cevherden alınan numunelerin kullanıldığı pilot boyutta bir cevher hazırlama tesisinde flotasyon ile zenginleştirilen yaklaşık 20 kg kalkopirit konsantresi kullanılmıştır. Flotasyondan sonra kurutulan konsantre Şekil 4.1 de görüldüğü gibi az da olsa içerdiği nemden dolayı topaklaşmış halde olup grimsi yeşil renktedir ve beyaz ortama koyu gri renkte leke bırakmaktadır.

Liç uygulamaları süresince Merck kalitede sülfürik asit (96%, d:1.84 g/cm³) ve ultra saf su kullanılmıştır. Sülfürik asit, çözeltinin asit kaynağıdır ve liç uygulamaları sırasında konsantre numunesini iyonik faza geçirmek için kullanılmıştır. Saf su, deneysel çalışmalar boyunca çözeltinin derişimini ayarlamak, filtreleme sonrası yıkama, seyreltme ve kullanılan her türlü ekipmanı yıkamak için kullanılmıştır.



Şekil 4. 1. Kastamonu-Hanönü kalkopirit konsantresi.

4.2. UYGULANAN ANALİZLER

4.2.1. Nem Ölçümü

Metalin çözeltiliye alınması (liç) sırasında en önemli değişken asit derişimidir ve çözücü derişiminin hassas bir otomasyon sistemi ile kontrolü sürecin önceliklerindedir. Çözücü yani asit derişimini etkileyen faktörlerin en başında nem oranı gelir. Kullanılan malzemenin nem oranı liç sisteminin asit derişimini önemli oranda etkiler. Bunu örneklendirecek olursak 50 g katı konsantre %50 nemli ise ve 500 ml asit çözeltilisi kullanılırsa, bu durumda çözeltili 1/10 g/ml değil 1/20 g/ml olur. Küçük ölçekli laboratuvar koşullarında 30 ml'lik su miktarı, endüstriyel ölçekli ele alındığında ve saatte 100-180 ton katı besleme yapıldığı takdirde bu yaklaşık 50-90 ton su ilavesi anlamına gelmektedir. Bu ilave su, liç için hazırlanan çözeltilinin derişimini ve çözünme davranışını etkilemektedir. Sonuç olarak numunedeki nem miktarı asit yani çözücü derişimini değiştirdiğinden dolayı liç işleminin kontrolünü güçleştirir. Bu bağlamda deneylere başlamadan önce konsantre numunesine yapılan ilk analiz nem analizi olmuştur. Konsantreden tartılan numuneler 24 saat boyunca 60 °C sıcaklıkta etüvde bekletilmiş işlem sonrası desikatörde bekletilerek saklanmıştır. Konsantrenin bağıl nem oranını hesaplamak için ise ilk tartımı alınan numuneler fiziksel suyunu uzaklaştırmak için 0 °C-250 °C sıcaklıkları arasında ±5 °C hassasiyetle çalışan Microtest MST-120D marka etüvde 24 saat boyunca 60 °C sıcaklıkta bekletilmiş ve sonrasında desikatörde nemsiz ortamda soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra tekrar tartılan numune (Ns) için % nem değeri $\%Nem=(N_0-N_s)/N_0$ formülü ile hesaplanmıştır.

4.2.2. Isıl İşlem

Çalışmamızda liç işlemi yani kalkopiritin çözeltiliye alınma süresince çözünme davranışının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kalkopirit yüzeyindeki sülfür mineralinin 0 değerlikli olması sebebiyle bu noktada pasif alan oluşturmaktadır ve çözünme davranışını olumsuz etkilemektedir. Kükürdün (S) oluşturduğu bu pasif yüzey liç işlemi süresince anodik tepkimenin gerçekleşmesini engelleyerek ya da yüksek oranda yavaşlatarak bakırın iyonik hale geçişini zorlaştırmaktadır.

Bahsedilen yüzeyin uzaklaştırılması ve kalkopirit çözünürlüğünün artırılması adına birçok uygulama söz konusudur. Kalkopiritin çözündürme davranışını geliştiren bu uygulamalar, oksitleyici kimyasallar, pirit ilavesi ile anodik tepkimenin hızlandırılması, basınçlı asit liçi, bakteri liçi vb. uygulamalar çözünme davranımını iyileştirebilmiştir [73–78] Bu çalışmalara dayanarak işletilen bazı tesislerde yüksek maliyet düşük verim nedeniyle başarı sağlanamamış ve bu tesisler kapatılmıştır. S 'in oluşturduğu pasif yüzeyin giderilmesi için yüksek sıcaklıklarda oksitleyici kavurma yapılmış ve yüzeydeki 0 değerlikli S tabakası O₂ ile bağlanarak uzaklaştırılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Öte yandan kavurma sıcaklığının 900 °C ve üzerinde olması hem SO₂ salınım miktarını arttırmış hem de maliyeti oldukça yükseltmiştir [35,36,42,49,73,76,79].

Isıl işlem için kullanılan fırın kamara tipidir ve 1800 °C 'ye kadar 2 °C hassasiyetle çıkabilmektedir. Isıl işlem proses için fırının sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşip sabitlendiğinde fırına konsantre yüklemesi yapılır. 2 saat boyunca her 15 dakika da bir konsantre karıştırılarak ısıl işlemin homojen olarak yapılması sağlanmıştır.

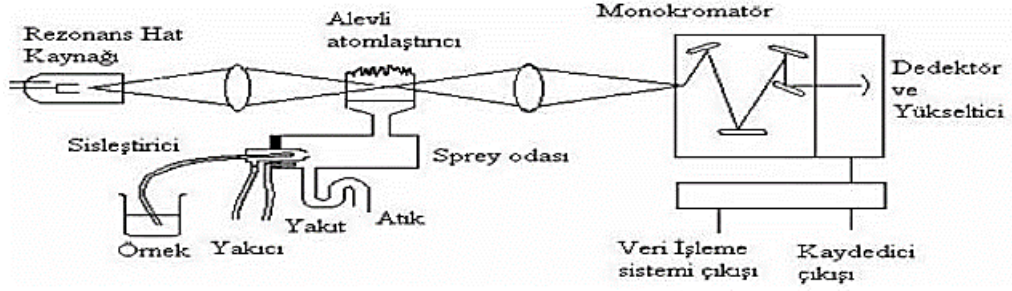
4.2.3. Elementel Ölçüm

Liç deneyleri öncesi kalkopirit konsantrasyonunun elementel analizi için XRF cihazı kullanılarak içeriğindeki demir, bakır ve diğer elementlerin konsantrasyonu belirlenmiştir. Elektrokazanım deneyleri öncesinde liç likörlerinin ve katı atıkların bakır konsantrasyonlarına atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile bakılmıştır. AAS numunedeki elementlerin içeriğini (konsantrasyonunu) pikogram seviyesinde belirleyebilen oldukça hassas bir elementel analiz yöntemidir.

AAS ölçümü elementlerin kantitatif analizi için kullanılan spektro analitik bir yöntemdir. Cihaz, optik radyasyonun serbest gaz atomları tarafından absorpsiyonuyla ölçüm yapar. Çalışma prensibi, bu optik radyasyon serbest gaz atomlarının olduğu bir hücreden geçer ve daha sonra ışına yapar. Bu absorpsiyonu yapan gaz fazına dönüştürülmüş analitin derişimi, doğrudan ışına şiddetindeki düşüşü etkiler. Element haline getirildikten sonra gaz fazına getirilen analit, ışın demetine tutulur ve kaynaktan gelen bu ışını absorplar. Çözelti durumundaki analit bir aleve püskürtülür.

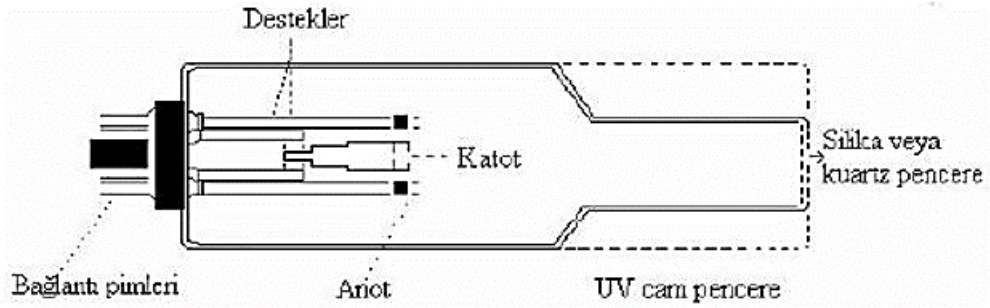
Sulu numunenin gaz fazında serbest atomlara dönüştürülmesi için bir atomlaştırıcıya ihtiyaç vardır [80,81].

AAS cihazı, Şekil 4.1 de şematik olarak gösterilmiştir. Görüldüğü üzere cihazın bileşenleri ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kayıt sistemidir.



Şekil 4. 2. Atomik absorpsiyon spektrometresinin kısımları.

4.2.3.1. Işın Kaynakları: AAS cihazında kullanılan ışın kaynakları sürekli ışık kaynakları, elektrotsuz boşalım lambaları, buhar boşalım lambaları ve oyuk katot lambalarıdır. En yaygın kullanılan türü oyuk katot lambalarıdır. Şekil 4.3 'te şematik görüntüsü verilen bu lambalarda, anot titanyum, tungsten gibi elementlerden yapılmıştır. Katot fincan şeklindedir ve analitin absorplayabileceği ışığı üretebilen bir maddeden yapılmıştır. Analizi yapılacak olan elementin gelen ışığı absorplayabilmesi için katot aynı elementten yapılmış olmalıdır. Lambanın dışını saran bir cam çeper vardır ve içi düşük basınçta Ar veya Ne gibi asal gaz içerir.



Şekil 4. 3. Oyuk katot lambası.

Katotlar arasına 100-400 V 'luk gerilim ve 1-50 mA 'lik akım uygulandığında ilk olarak çeper içerisindeki asal gaz atomları iyonlaşır. İyonlaşan gaz atomları hızla katota çarpar ve yüzeyindeki atomlardan bir kısmını koparıp gaz haline geçirir. Bu olaya tozlaşma denir. Bu katot yüzeyindeki atomların bir kısmı elektron ve iyonlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarıldıktan sonra temel hal durumuna dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

Atomlaştırıcılar; AAS 'de ikinci önemli kısımdır. AAS 'de bir analizin başarılı olmasında atomlaştırıcının verimi çok büyük bir etkiye sahiptir. Görevi, analitteki iyon veya molekülleri gaz fazında temel düzeyde atom durumuna getirmektir. Dolayısı ile analizin duyarlılığı ölçümü yapılan metalin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır. Atomlaştırıcılar alevli veya alevsiz olmak üzere 2 çeşittir[43] Alevli olanlarda, tayin elementinin bulunduğu örnek çözelti halinde alevli oluşturan gaz karışımı içine çekilir. Bu karışım içinde analit çözeltisinin sis halinde dağılması sağlanır. Oluşan gaz karışımı yanmanın gerçekleştiği alev başlığına ulaştırılır. Atomlaşma işlemi burada alev içerisinde gerçekleştirilir. Alevli oluşturan gaz karışımındaki yanıcı ve yakıcı gaz türleri alev sıcaklığını belirler. En çok kullanılan atomlaştırıcı gaz karışımı hava/asetilendir. Kullanılan diğer gaz karışımları ve alev sıcaklıkları Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Alev Türleri ve Sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazatoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Doğal Gaz	Hava	1800

Oldukça basit kullanımları ve maliyeti düşük bir analiz yöntemi olduğu için alevli atomlaştırıcılar çok fazla kullanılmaktadır. Fakat bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlar, her elementin analizinin yapılamaması, az miktarda örneğin analiz edilememesi, vakum ultraviyole görünür bölgede çalışmaya uygun olmaması ve

gözlem ve duyarlılıkta sınırlı olmasıdır. Bu tür sorunlara çözüm olması için alevsiz atomlaştırıcılar geliştirilmiştir.

Alevsiz atomlaştırıcıların en çok kullanılan türü elektrotermal atomlaştırıcılardır. L 'vov'un 1959 yılında geliştirdiği, uzunluğu 5 cm, iç çapı 0,5 cm olan silindirik boru formundaki grafit tüp içerisine elektrik akımının verilmesiyle atomlaştırma gerçekleştirilmiştir. Analitten mikropipet yardımıyla alınan 5-10 µl miktarındaki numune grafit tüp içerisine enjekte edilir. Tüp, üzerinden geçirilen akımla ısınır ve gereken sıcaklığa ulaşmak için verilen akımda gerekli değişiklikler yapılabilir. Grafit platformlu tüplerde içene numunenin enjekte edildiği grafitten yapılmış bir platform bulunmaktadır. Diğer grafit tüplü atomlaştırıcıda olduğu gibi bu grafit platform da akımla ısıtılır. Yalnız atomlaşma doğrudan tüp duvarında değil platform üzerinde olacağı için atomlaşma biraz geç olur. Sonuç olarak atomlaşma, sıcaklığın hızlı değişmediği bir ortamda gerçekleşir ve tekrarlanabilir pikler elde edilir [44]

Elektrotermal atomlaştırıcıların alevli olanlara göre en önemli üstünlüğü eser miktarda analit (örneğin nanogram/litre (ng/l=ppb)) seviyesinde ölçümlerin gerçekleştirilebilmesidir. Soğuk buhar atomlaştırma tekniği birkaç elementin analizinde kullanılmasın da mümkün olsa da en çok civa ölçümünde kullanılır. Hidrür atomlaştırma tekniği As, Pb, Sb gibi ona yakın elementin analizinde başarıyla kullanılmaktadır.

AAS 'de analitin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzenek bulunmaktadır bu düzeneklere monokromatör denir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS ölçüm yöntemine çok büyük avantaj sağlar. Monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştürürken dedektörler kullanılır. AAS 'de ışığı elektrik sinyaline dönüştürürken çoğunlukla fotoçoğaltıcılar kullanılır. Dedektörlerde fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar 'dinot ('dynod') adlı yüzeylere bir elektrik alan yardımıyla hızlandırılır ve dinoda çarparlar. Çarpan her elektron dinottan birkaç elektron koparır. Bu şekilde sayıları gittikçe artan elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına dönüşür.

4.2.3.2. AAS 'de Girişimler

Girişim, element ya da bileşiklerin başka bir elementin sinyalinini bozmasına denir. AAS 'de bu girişim türleri; kimyasal girişimler, iyonlaşma girişimleri, spektral girişimler, fiziksel girişimler ve zemin girişimleridir. Bunlar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

Kimyasal Girişimler; Atomlaştırıcıda meydana gelen kimyasal tepkimeler bu girişimlere neden olur. Alevli AAS 'de analit elementin oksijenle kararlı bileşikler oluşturması sonrasında atom derişimi düşer ve absorbans değeri de olması gerekenden daha düşük elde edilir. Grafit AAS 'de kimyasal girişimler analitin henüz atomlaşma sıcaklığına gelmeden uçucu bileşikler halinde kısmen veya tamamen grafit tüpten ayrılması, atomlaşma sıcaklığında ya da daha önce analit ve atomlaşmadan kalan matriks bileşenlerinin kararlı bileşikler oluşturarak atomlaşmayı geciktirmesi veya önlemesinden kaynaklanır. Kimyasal girişimleri engellemek için birkaç yöntem vardır. Bunlar, fırın (alev veya grafit) sıcaklığını arttırmak, kimyasal çevre değiştirmek veya analiti maskeleyen ya da girişim yapan türleri engelleyen reaktiflerin analite ilave edilmesidir.

İyonlaşma Girişimleri; Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklıkla iyonlaşabilirler ve bunun sonucu olarak temel haldeki atom sayısı düşer ve analitin sinyali küçülür. Bu girişimin engellene bilmesi için atomlaştırıcı sıcaklığını ayarlamak ve iyonlaşmayı engellemek adına analitten daha kolay iyonlaşan reaktif ilavesi yapılabilir.

Spektral Girişimler; İki ayrı element atomunun yahut bir element atomu ile çok atomlu bir bileşenin aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması (pozitif hataya)veya yaymasıyla (negatif hataya) bu girişim oluşur. Bu girişimi önlemek için analiz edilecek elementin diğer hattı seçilir.

Fiziksel Girişimler; Analizi yapılacak olan çözeltinin fiziksel özelliklerinin, kalibrasyon grafiğinin elde edilmesinde kullanılan standart çözeltilerinin fiziksel özelliklerinden farklı olmasından kaynaklanan girişimlerdir. Bu fiziksel özellikler; yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi vb. dir. Fiziksel girişimler, analit ile standart

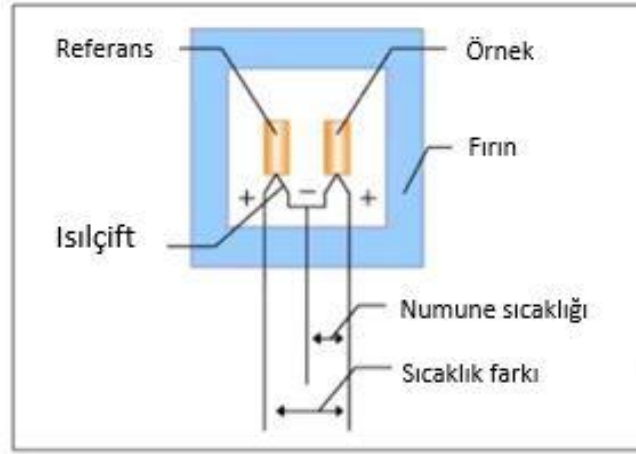
çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek önlenebilir. Bunun için de ya örnek seyreltilebilir ya da standart çözeltiler aynı matris de hazırlanabilir. Ayrıca bu girişimleri engellemenin en iyi yolu standart ekleme yöntemidir.

Zemin Girişimleri; Bu tür girişimler çözeltide bulunan molekül veya radikaller gibi çok atomlu bileşenlerin ışığı absorplamasıyla oluşur. Bunun yanında küçük parçacıkların ışığı saçması da zemin girişimlerinin en önemli kaynaklarından. Bu girişimleri önlemek için bazı özel yöntemler vardır. Bunlar; çift hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir[82]

4.2.4. DTA Ölçümü

Bölüm 5'te verilen kavurma tepkimelerinin sıcaklığa bağımlılığını ve farklı ön ısıtma basamaklarının konsantreye olan etkisini ele almak için, nemi alınmış konsantrenin TG/DTA ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sırasında kavurma ortamı şartlarının sağlanması açısından 50 cc/dk gaz karışımını (15 cc/dk O₂ ve 35 cc/dk N₂) 5°C/ dk sıcaklık taramasıyla gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel termal analiz (DTA), en basit ve en yaygın kullanılan termal analiz tekniğidir. Numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı, her ikisi de aynı ısıtma programına tabi tutulurken cihaz tarafından kaydedilir. Şekil 4.4 'de şematik olarak gösterilen 'klasik' DTA cihazlarında, numune ve referans için simetrik boşluklara sahip tek bir blok fırın vardır ve referans ve numune burada ısıtılır. Blok, uygun bir ısı emici görevi görecektir şekilde seçilir ve bir termal olay sırasında yeterli bir diferansiyel sıcaklık sinyali sağlamak için blok ve numune arasında düşük termal iletkenliğe sahip bir numune tutucu dahil edilir. Cihaza girilen sıcaklık programı tarafından kontrol edilen fırında numunenin ve referans malzemesinin sıcaklıkları değişir. Bu işlem sırasında, numune ile referans arasındaki sıcaklık farkını ölçmek esas olduğu için buraya bir ısıtma çift yerleştirilir [83].

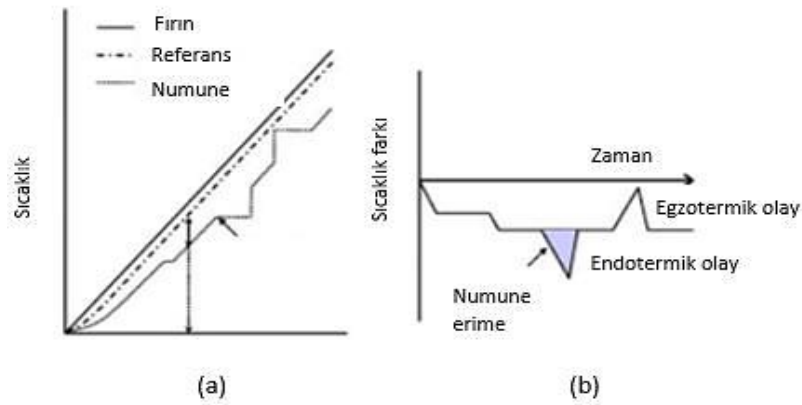


Şekil 4. 4. DTA şematik gösterimi[83].

Numune ile referans arasındaki bu sıcaklık farkını ölçmek için 2 yöntem vardır. İlk yöntemde 2 adet termometre kullanılır. Kullanılan termometrelerden biri numunenin sıcaklığını ölçerken diğer termometre fırının sıcaklığını veya fırınla aynı şartlarda ısı verilen referans numunesinin sıcaklığını ölçer. İkinci yöntemde tek bir tane termometre ile numune ile referans numunesi arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. İkinci yöntem daha sık kullanılır. Çoğu zaman termometre değil ısı çifti tercih edilir. Bu ısı çiftinin bir ucu numunede diğer ucu referansta ölçüm yaptığından aradaki ısı farkı sebebiyle oluşan elektrik akımı galvanometre ve amplifer aracılığı ile bir kaydediciye aktarılarak diferansiyel termal analiz eğrisi elde edilir. Numune ve referans arası sıcaklık farkı 0 iken net voltaj çıkışı 0 olur. Diğer durumlarda da sıcaklık farkı kadar voltaj çıkışı olur. Bu sıcaklık farkının zamana, numune veya referansın sıcaklığına göre değişimini gösteren grafik DTA termal bozunma eğrisini oluşturur. Sıcaklık değişimi numunede fiziksel veya kimyasal değişime neden olur. Bu değişimler DTA termogramında tepeler, pikler oluşturur. Bu pikler yardımıyla sıcaklık ve dönüşümün türü ve hızı hakkında yorum yapılabilir. Piklerin boyut, şekil ve konumları yalnızca tepkime sıcaklığıyla alakalı değildir. Isıtma derecesi, ısı çiftlerinin özelliği, numune tutucusu malzemesinin yapısı, şekli, boyutu, kaydedicinin özellikleri vs. gibi değişkenler de piklerin durumunu etkiler. Referans malzemesinin 2 veya 3 analizden sonra bozulabilme ihtimaline karşı her ölçüm öncesi yenisi hazırlanmalıdır [84,85]

Şekil 4.5 Grafik (a) fırının, referansın ve numunenin zamana karşı sıcaklık değişimini göstermektedir. Şekil 4.5 Grafik (b), diferansiyel ısı çifti ile algılanan zamana karşı

sıcaklık farkının (ΔT) değişimini gösterir. ΔT sinyaline DTA sinyali denir. Ölçüm sıcaklık aralığında değişmeyen maddeler (genellikle α -alümina) referans olarak kullanılır. Fırın ısıtması başladığında, referans ve numune, ilgili ısı kapasitelerine bağlı olarak hafif bir gecikmeyle ısınmaya başlar ve sonunda fırın sıcaklığına göre ısınır. ΔT , ısıtma başladıktan sonra statik bir duruma ulaşılan kadar değişir ve kararlılığa ulaştıktan sonra, numune ile referans arasındaki ısı kapasitesi farkı miktarına ulaşır. Statik durumdaki sinyal, taban çizgisi olarak bilinir. Örneğin sıcaklık yükseldiğinde ve numunede erime meydana geldiğinde, grafik (a)'da gösterildiği gibi sıcaklık artışı durur ve ΔT artar. Erime sona erdiğinde, sıcaklık eğrisi hızla taban çizgisine döner. Bu noktada, ΔT sinyali grafik (b)'de gösterildiği gibi zirveye ulaşır. Bundan, numunelerin geçiş sıcaklığını ve tepkime sıcaklığını ΔT sinyalinden (DTA sinyali) tespit edebiliriz. Grafik (b)'de numunenin endotermik değişiminden kaynaklanan sıcaklık farkı negatif yön olarak, numunenin ekzotermik değişiminden kaynaklanan sıcaklık farkı ise pozitif yön olarak gösterilmiştir [84].



Şekil 4. 5. DTA ölçüm prensipleri.

DTA, montmorillonit, vermikülit, illit ve diğer mika benzeri kil minerallerinin kantitatif analizlerinde hassas bir şekilde kullanılamaz. Çünkü bunlara ait DTA eğrileri kristal şebeke suyunun çıkışına ait endotermik tepkimesi tam olarak göstermezler. Diferansiyel termal analizde numune ile termal olarak inert olan bir karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanır ve ikisi arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Genellikle numune ve referans maddesi, numunenin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde ısıtılır (Yıldız 1997, Skoog and Leary 1991). DTA tekniğinde

numunenin ve termal olarak inert olan bir referans maddesinin içine birer diferansiyel ısılıçift daldırılır ve sıcaklık ölçümü bu sistemle gerçekleştirilir[85]

4.2.5. Optik Ölçüm

Konsantrenin tane boyut dağılımı ısı işlem gören cevherin mineralojik yapısındaki değişiklikler kavurmanın etkisinin ve tane boyut dağılımının analizi için Şekil 4.4 te resmi görülen Nikon ShuttlePix P-400R LED aydınlatma entegreli optik mikroskop kullanılmıştır. Bu mikroskop lens değişimine gerek kalmaksızın 20X-400X arası büyütme ile çok çeşitli gözlemleri olanak verir. Zoom Kamera Başlığı ve Motorize Odak Standı ile 75mm x 50mm x 148 mm boyutlarına kadar büyük numunelerin görüntülerinin alınması mümkündür. Ayrıca renklendirme ve led aydınlatması sayesinde yakalandığı görüntüler oldukça canlı olup mikroskopla analize oldukça farklı bir boyut kazandırmaktadır.



Şekil 4. 6. Shuttle-pix optik mikroskop

4.2.6. XRD Ölçümü

Cevherin mineralojik analizi ve ön ısı işlem sonrası kavrulmuş konsantrenin mineralojik içeriğine ön ısı işlemin etkisini görebilmek için X ışını kırınımı (XRD) analizi Rigaku Primus IV marka cihaz ile yapılmıştır. Kullanılan bu cihaz düşey tip, 150 mm yarıçapında, -3 ile 145° (2θ) tarama alanına sahip ve $0,01-100^\circ/\text{dk}$ (2θ) tarama hızında $\pm 0,02^\circ$ hassasiyete sahiptir. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik 58 dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır.

Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasına olanak sağlar[86].

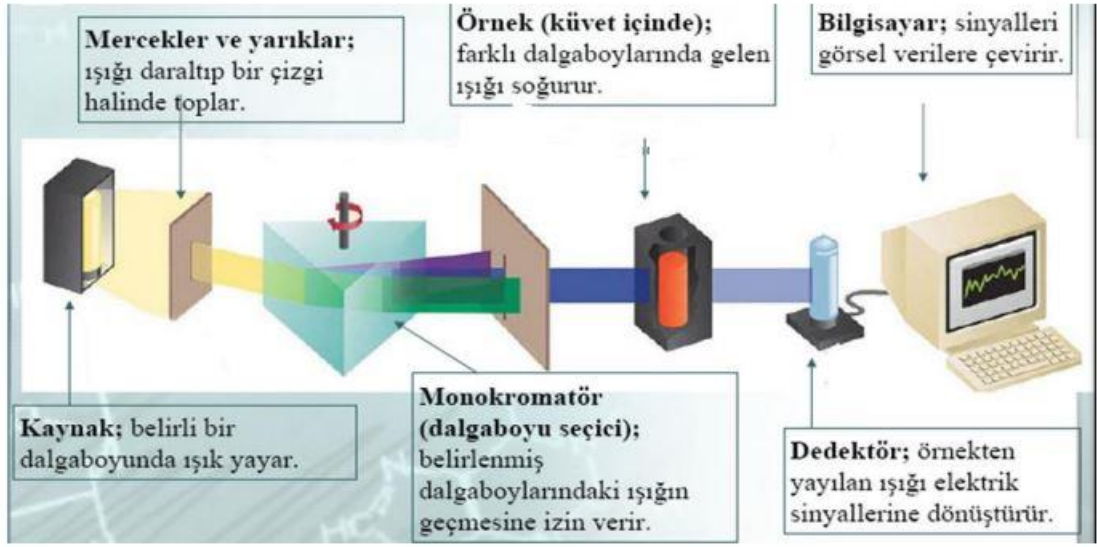
4.2.7. UV/VIS Spektrofotometresi Ölçümü

Hazırlanan liç çözeltilisinde ve elektrokazanım sonrası kalan çözeltide bakır ve sülfürik asit konsantrasyonlarına ve bu konsantrasyon değerlerinin değişimine bakmak için UV/VIS spektrofotometresi ölçümü yapılmıştır. Ölçüm Agilent Cary 60 UV-VIS marka 190-1100 nm dalga boyu aralığında çalışan döteryum ve tungsten lamba ışık kaynağı kullanan tek ışınımlı bir cihazda yapılmıştır.



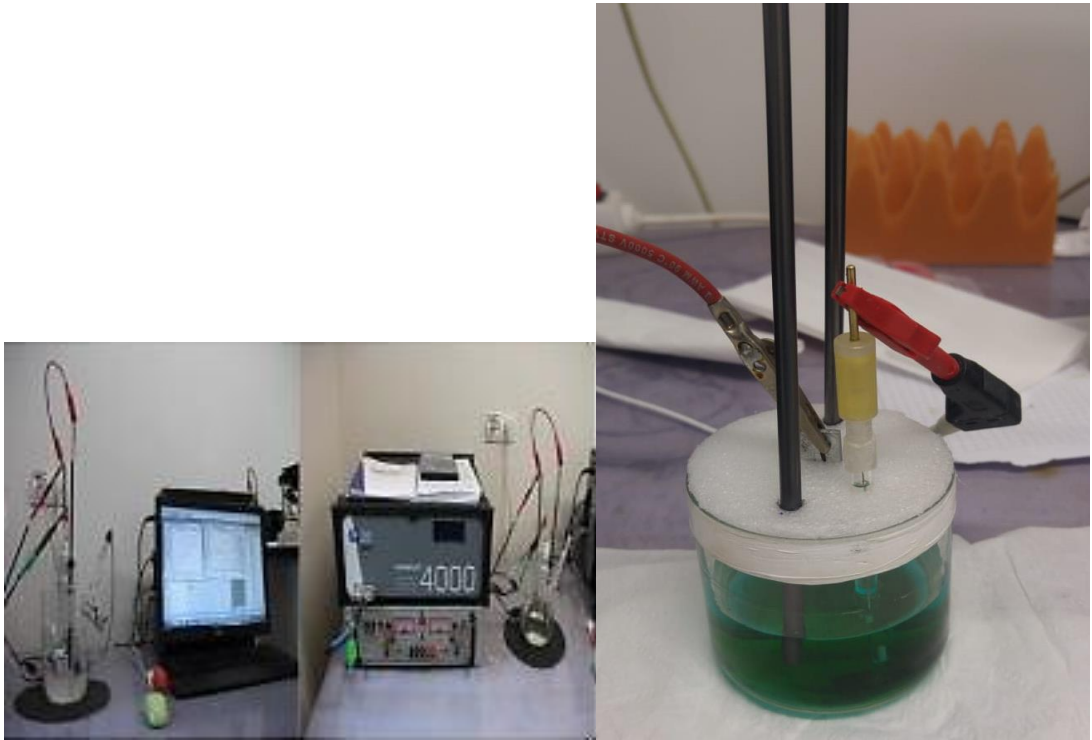
Şekil 4. 7. Ölçümlerin yapıldığı UV-VIS spektrofotometresi

Şekil 4.8 de bir UV/VIS spektrofotometresinin kısımları ve çalışma prensibi verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere bir kaynaktan çıkan ışın giriş yarığından geçtikten sonra bir prizma yardımı ile 200 ile 800 nm aralığında dalga boyuna sahip ışınlar dönüştürülür. Her nanometre aralığında oluşan ışın, çıkış yarığından geçerek dikdörtgen prizma şeklinde genellikle kuvars bir küvetten geçerek içerisindeki numune ile etkileşime girmesi sağlanır. Etkileşime giren ışın bir dedektör aracılığı ile ölçülür. Numune olan küvete paralel ikinci bir küvetten aynı ışın geçirilerek numuneden çıkan ışın ile ikinci küvetteki ışının absorbans bantları sayısal hâle getirilerek çeşitli hesaplama yöntemi ile grafikler oluşturulur. Bu oluşan grafiklerdeki değerler ile moleküllerin yapısı hakkında bilgiler elde edilmeye çalışılır (Owen, 1996).



Şekil 4. 8. UV/VIS spektrometresi kısımları ve çalışma prensibi.

4.2.8. Elektrokazanım Ölçümleri

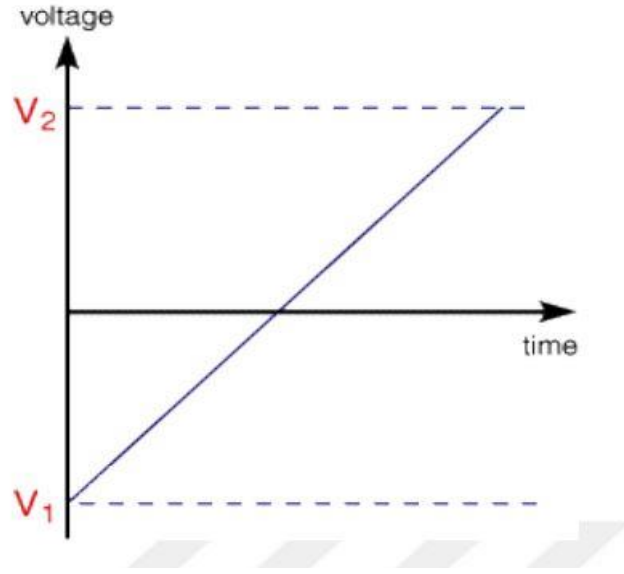


Şekil 4. 9. Potansiyostat-Galvanostat-EIS Analizörü ve hazırlanan elektrokazanım hücresi

Şekil 4.9'a da verilen PARSTAT 4000 (Potansiyostat-Galvanostat-EIS Analizörü) cihazı ve bilgisayara bağlı bir sisteme bütünleşik Gamry yazılımı sayesinde elektrokazanım sırasında akım voltaj eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.9 b de hazırladığımız elektrokazanım hücresi gösterilmiştir. Hücreye karşılıklı aralarında ~7 cm olacak yerleştirilen grafik anotlar paslanmaz çelik katodunun her 2 tarafının da bakır kaplanabilmesi için bu grafit anotların tam ortalarına yerleştirilmiştir. Tam ortalarında duran cam elektrod ise Ag/AgCl kalomel (Referans) elektrottur. Referans elektrod pek çok elektrometalurjik uygulamada kullanılır. Bunun sebebi ölçüm sırasında elektrodlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin bilinmesi, sabit olması ve ortamdaki çözeltinin bileşiminden etkilenmemesi arzu edilir. Dolayısı ile bütün bu koşullara uygun bir elektrot seçilir ve buna 'referans elektrod denir. Elektrokazanım ölçümleri sırasında çizilen eğrilerin eksen parametreleri, uygulanan akım, voltaj en düşük ve en büyük değer aralıkları ve sürelerine göre belli rejimlerde voltammetrik ölçümler yapılır. Bunlar aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

4.2.8.1. Doğrusal Taramalı Voltametrik Ölçüm

Gerilimin doğrusal olarak artarken yahut azalırken, sistemden çektiği akımın ölçülmesine dayanan yöntemdir ve en yaygın kullanılan elektrokimyasal ölçüm yöntemlerinden biridir. Bu elektrokimyasal ölçüm yöntemi kullanılarak incelenen elektrotun (çalışma elektrotu) hidrojen oluşum tepkimesine veya oksijen oluşum tepkimesine göre aktif olup olmadığı belirlenebilir. Bu teknikte, ölçülen çalışma elektrotu üzerinde potansiyel, sabit bir hızda değiştirilebilir, böylece Şekil 4.10 da gösterildiği gibi üst ve alt potansiyel değerleri arasındaki tarama doğrusal olarak gerçekleştirilebilir. Potansiyel değer, çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında doğrusal olarak değişir ve bu anda çalışma elektrotu boyunca akım değeri ölçülür[87]. Doğrusal taramalı voltametrik ölçüm elde edilen sonuçlar akıma karşı potansiyel olarak çizilir.



Şekil 4. 10. Doğrusal taramalı voltammetrik ölçüm şematik gösterimi.

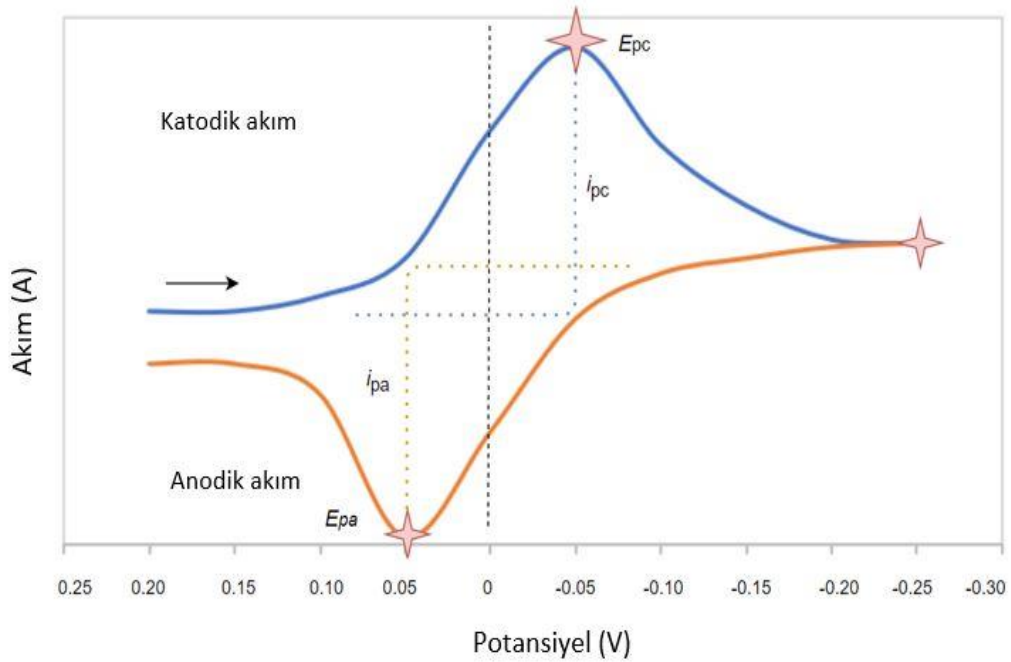
Yaptığımız doğrusal taramalı voltammetrik ölçümü sırasında -1 – 0 V arası gerilim uygulanıp sistemden ne kadar akım çektiğine bakılmıştır.

4.2.8.2. Çevrimli Voltammetrik Ölçüm

Çevrimli voltammetrik ölçüm yöntemi redoks potansiyelleri hakkında kapsamlı bilgi edinmek, tepkime ara ürünlerinin saptanmasında ve elektrodlarda elde edilen ürünlerin oluşum sonrası tepkimelerin incelenmesinde oldukça yaygın olarak kullanılır. Bu metotta cihazın programına girilen 2 adet gerilim değeri arasında 2 yönde tarama yapılır. Uygulanan gerilim ilk olarak bir yönde, sonrasında ters yönde taranırken akım değeri ölçülür. Tarama sırasında tek tam bir döngü, yarım döngü veya birkaç döngü kullanılabilir. Tarama sonunda, uygulanan akımın bir sonucu olarak çalışma elektrodunun yüzeyi ile çözeltideki türler arasında elektron transferi gerçekleşmesiyle meydana gelen akımın, uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak değişimini gösteren grafikler elde edilir.

Çevrimli voltammetrik ölçümde voltaj tarama hızında yapılan değişikliklerle elde edilen grafiklerin pik yüksekliklerinin değişimi gözlemlenir ve tepkimenin adsorpsiyon, difüzyon ve elektron transfer durumuna eşlik eden kimyasal tepkimelerin özellikleri belirlenebilir [88].

Şekil 4.11 de akımın uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedildiği çevrimli voltametrik ölçüm şematik gösterimi verilmiştir. Çevrimli voltametrik ölçümlerde en önemli parametreler katodik tepe potansiyeli E_{pc} , anodik tepe potansiyeli E_{pa} , katodik tepe akımı i_{pc} ve anodik tepe akımı i_{pa} dır. Bu parametreler, Şekil 4.11'de görülebilir. Ölçüm genellikle potansiyel 0 olduğunda başlatılır. Şeklin sağ tarafındaki üçüncü yıldız, potansiyelin ters yöne çevrildiği noktayı tanımlar. Ok, ölçümün yönünü gösterir. Şekilde 0.05 V/s hızla 0.21- -0.25 V arasında çevrimli voltametrik ölçüm yapılmıştır[89].



Şekil 4. 11. Çevrimli voltametrik ölçüm şematik gösterimi

Deneysel çalışmalarımız sırasında yapılan çevrimli voltametrik ölçümde -1 – 1 V arası, 0- (-2 V) arası ve 0-1.2 V arası gerilim değerleri kullanılmış ve bu değerlerin sistemden ne kadar akım çektiği gözlemlenmiştir.

4.2.8.3. Galvanostatik Ölçüm

Bu yöntemde sabit akım uygulanır. Anodik yahut katodik yöntemde uygulanan sabit akımda elektrodun potansiyel değişimi ölçülür. Uygulanan akım miktarının sebep olduğu aşırı gerilimler grafiğe yansır. 2 çeşit galvanostatik ölçüm yöntemi vardır.

Biri üç elektrotlu bir diğeri 2 elektrotlu galvanostatik ölçümdür[90,91]. Biz deneysel çalışmamız sırasında yapılan galvanostatik ölçümde 200 mA lik akım kullandık.

4.3. UYGULANAN METOD ve PROSEDÜR

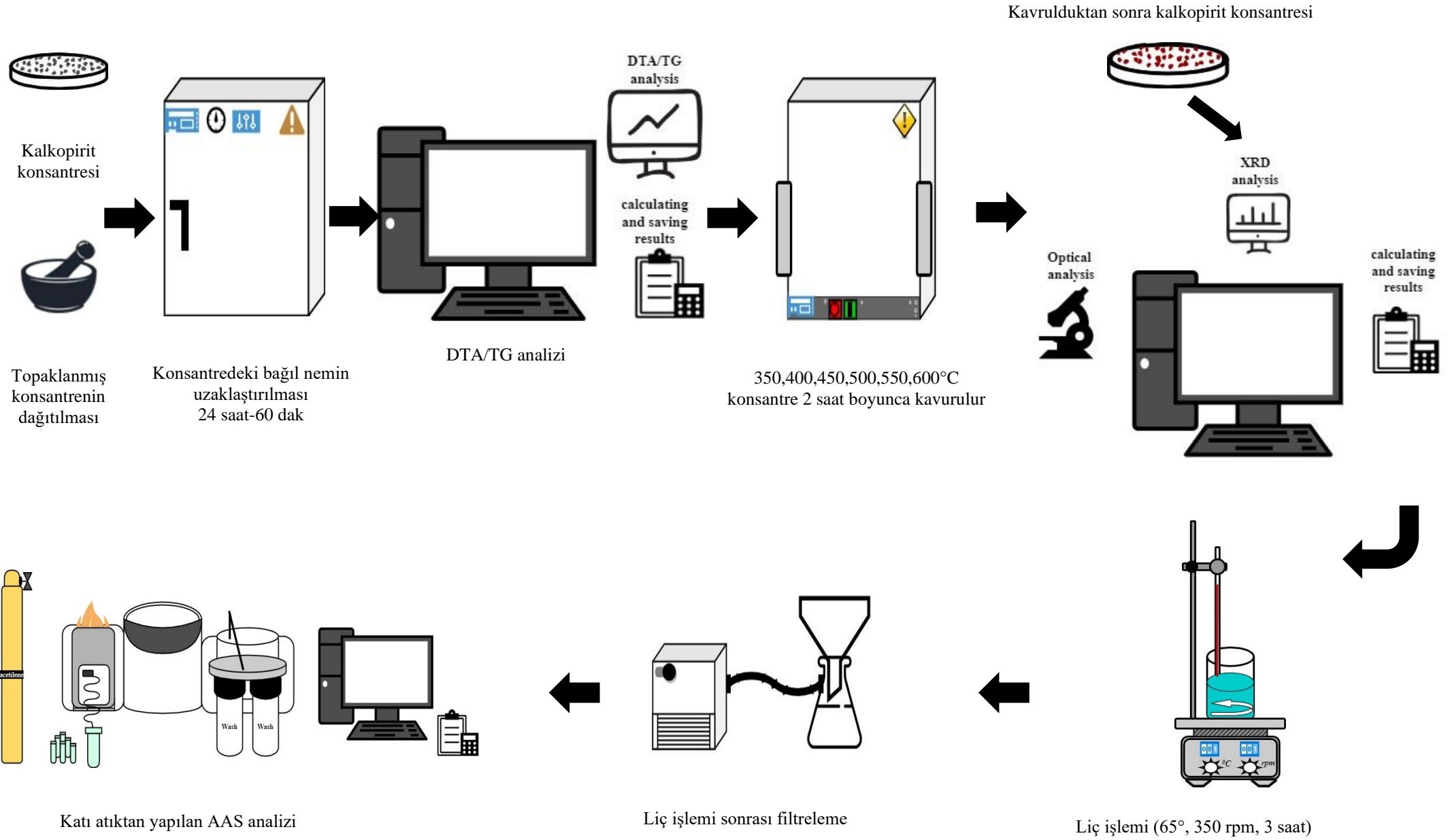
Deneysel çalışmaların başlıca aşamaları Şekil 4.12 'teki akış şemasında resmedilmiştir. Öncelikle, kullanılan konsantre numunesi topaklı bir yapıda olup sahip olduğu bu nemden kurtulması için etüvde 24 saat boyunca 60 °C de bekletilmiş fiziksel suyu uzaklaştırılmış sonra soğuyana kadar desikatörde bekletilmiştir. Daha sonra yüzeyindeki pasif tabakanın uzaklaştırılması ve demir-bakır bileşenlerinin faz dönüşümleri için kalkopirit konsantresi farklı sıcaklıklarda kavurulmuştur. Ön ısıl işlem sıcaklık değerleri belirlenirken bakırın sülfatlı bileşenlerine demirin ise kararlı oksitli bileşenlerine dönüştüğü sıcaklıklar göz önüne alınmıştır. Buna göre belirlenen sıcaklık değerleri 350, 400, 450, 500, 550, 600 °C 'dir. Böylelikle farklı sıcaklıkların geri kazanım verimliliğindeki etkisi incelenmiştir. 2 saat süren kavurma işlemi sırasında fırının içindeki sıcaklığın cevherin her noktasına eşit olarak etkimesi için her 15 dakikada bir cevherin karıştırılması sağlanmıştır.

Kavurma işlemi sonrası fırından alınan konsantre paketlenmiş ve her birinden 5 er gram alınıp XRD analizine gönderilmiştir. Bu analizde ön ısıl işlem sonrası cevherin yapısındaki değişiklikler, demir ve bakırın oksitli ve sülfatlı formlarının tayini ve sonraki aşama olan liç işlemi sırasındaki çözünme kinetiğine dair bulgular ortaya çıkarılmıştır.

Sıcaklıkla cevherin yapısında meydana gelen kimyasal tepkimeler için hem kurutulmuş hem de ısıl işlemde geçirilmiş numuneler DTA/TG analizine tabi tutulmuş, kalkopiritin çözünme kinetiği araştırılmıştır. Böylelikle ısıl işlemle meydana gelen tepkimeler ayrıntılı gözden geçirilmiş ve XRD deki fazların karşılıkları tek tek ayrıntılı incelenmiştir.

Ön ısıl işlemler numuneye yapılan bu analizler sonrasında liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Liç çalışmaları için 500 ml 'lik borosilikat cam beher kullanılmıştır. İşlem sırasında sıcaklığın beherin her köşesine homojen dağılması için ısıtıcı manyetik karıştırıcının

üzerine yerleştirilen banyo düzeneği 65 °C ye ayarlandıktan sonra işlem başlatılmıştır ve 180 dakika boyunca 350 rpm de karıştırma işlemi sürdürölmüştür. Liç işlemi boyunca 10 dakika aralıklarla cam baget termometre ile çözeltilinin anlık sıcaklık değerini ölçölerek sıcaklık kontrolöl yapılmıştır. Liç süresi tamamlandıktan sonra çözeltili manyetik karıştırıcıdan alınır ve filtreden geçirilir. Filtrelenen numunelerin kurutulup tartılması ve elementel analizlerinin yapılması geri kazanım ve ekstraksiyon yüzdelerinin hesaplanmasında kullanılır.



Şekil 4. 12. Deneysel çalışmalar akış şeması.

Yukarıda aşama aşama verilen süreçte filtreleme işleminden sonra elde edilen bakır içeren yüklü elektrolit Şekil 4.6 da gösterilen elektroliz hücresinde elektrolit olarak kullanılmıştır. Genel anlamda elektrolitik kazanımda liç çözeltisinden bakırın tekrar geri alınmıştır. Bu işlemde serbest sülfürik asit ($\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ elektrolit) içeren bir sulu sülfat çözeltisinde metal katotlar ve inert, iletken anotlar daldırılarak anotlar ve katotlar arasında bir elektriksel potansiyel uygulayarak, elektrolitten katotlar üzerine saf metalik bakır kaplanması sağlanır.

Süreçte anot ve katot olarak paslanmaz çelik plakalar kullanılmıştır. Bu plakalar 1 cm^2 yüzey alanına sahip olup 7 cm uzunluğundadır (Şekil 4.6). Elektrodlar büyük bir plakadan verilen ölçülerde kesilmiş temizlenmiş çapağı alınmış seyreltik nitrik asit (%55) çözeltisinde üzerindeki kalıntılardan temizlenmiş ve etüvde kurutulmuş böylelikle elektrokazanım için temiz bir yüzey elde edilmiştir.

Bakırın elektrolizi sırasında, elektrotlarda aşağıdaki tepkimeler meydana gelir.

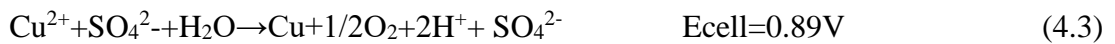
Katot:



Anot:

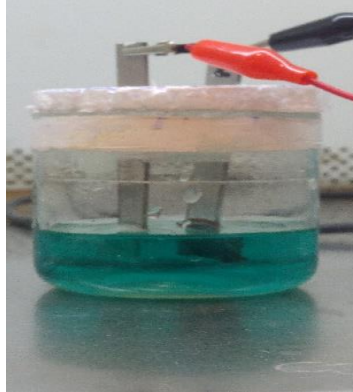
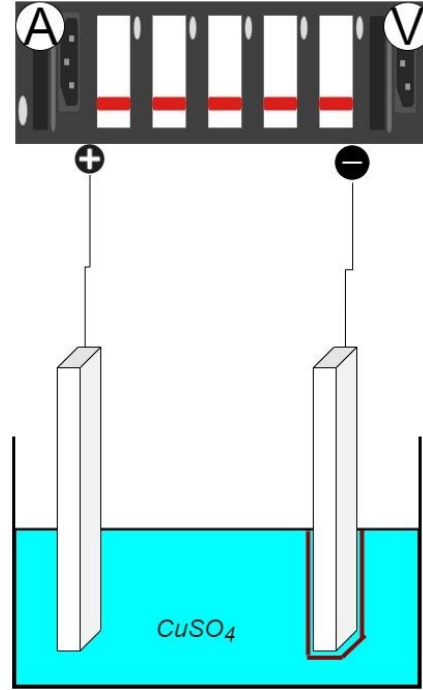


Yukarıdaki iki anot ve katot tepkimesinin birleşiminde sülfat iyonları varlığında genel elektrolitik kazanım tepkimesi ise şöyledir:



Temel olarak elektrokazanım sistemlerinde saf bakır metali paslanmaz çelik katotta birikir. Anotta ise oksijen açığa çıkar ki bu oksijen genellikle havaya salınır.

Tepkimeler sonucu çözültide oluşan sülfürik asit solvent ekstraksiyon devresinde dolaştırılır.



Şekil 4. 13. Hazırlanan elektrokazanım hücre denemelerinden biri.

Ayrıca bilgisayara bağlı bir sistem ve Gamry yazılımı sayesinde elektrokazanım sırasında akım voltaj eğrileri elde edilmiştir. Bu eğriler Bölüm 5' te ayrıntılı olarak gösterilmiştir ve yorumlamaları yapılmıştır.

Bu çalışmada amacımız yüksek bakır içerikli çözeltiler hazırlamak olduğu için kalkopiriti ekstrakt ederken olabildiğince fazla miktarda bakırı çözeltiliye alabilmemiz oldukça önemlidir. Bu nedenle kalkopiritin çözünürlüğünü arttırmak için numune

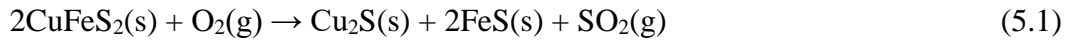
düşük sıcaklıklarda kavurulmuştur. Bahsedilen ısıl işlem 350°C den 600°C ye kadar 50°C 'lik farklarla toplam 6 ayrı sıcaklıkta yapılmış bu sıcaklıkların çözeltiliye geçen bakırın miktarına etkisi belirlenmiş ve ekstraksiyon yüzdesi en yüksek olan çözeltili veya çözeltilerden elektrokazanım yöntemiyle katot paslanmaz çelik plakalarda bakır elde edilmiştir.

BÖLÜM 5

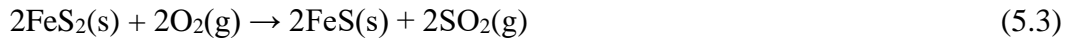
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda liç işleminde yani kalkopiritin çözeltiliye alınma süresince çözünme davranışının geliştirilmesi amaçlanmış ve kavurma işleminde doğru parametreler için denemeler yapılmıştır. Kalkopirit yüzeyindeki sülfür mineralinin 0 değerlikli olması sebebiyle bu noktada pasif alan oluşturmaktadır ve çözünme davranışını olumsuz etkilemektedir. Kükürdün (S) oluşturduğu bu pasif yüzey liç işlemi süresince anodik tepkimenin gerçekleşmesini engelleyerek ya da yüksek oranda yavaşlatarak bakırın iyonik hale geçişini zorlaştırmaktadır. Bahsedilen yüzeyin uzaklaştırılmasının bir yöntemi Bölüm 3 te anlatıldığı gibi konsantrenin ön ısıtma işleme alınmasıyla gerçekleştirilebilir. Kalkopirit konsantresinin söz konusu gidermek için bu çalışmada yapılan kavurma işlemlerinde elde edilen kalkopirit dönüşümlerinin incelenebilmesi amacıyla Bölüm 3 te verilen literatür araştırmasında elde edilen sıcaklığa bağlı tepkimelerin başlıca olanları listelenmiştir[14,92–94]

330-357 °C sıcaklıkları arasında,



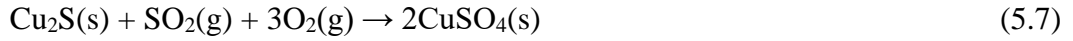
404-440 °C sıcaklıkları arasında,



474 °C sıcaklığında,



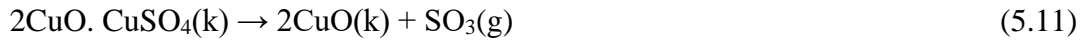
502-555 °C sıcaklıkları arasında,



555-613 °C sıcaklıkları arasında,



750 °C 'nin üzerinde,



Bu çalışmada uygulanan kavurma işlemleri yukarıda verilen tepkimeler açısından incelenerek liç çözeltisindeki bakır oranını artırıp Fe oranını düşürebilecek tepkime sıcaklığı araştırılmıştır.

5.1. ELEMENTAL ANALİZ

Bu çalışmada öncelikle konsantre numunesinin elementel analizi bordan(B) uranyuma(U) kadar element taraması yapan yarı-kantitatif cihaz XRF ile yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.1 de verilmiştir. Konsantre esas olarak Cu (%22,37), Fe (%38.07), S (%35.04) ve Zn (%2.85) den oluşmaktadır. Bunun yanında konsantrasyonları %1 den az olan arsenik (As) ve selenyum (Se) bulunmaktadır.

Bu sonuç, konsantrenin yalnızca pirit, kalkopirit ve küçük sfalerit tepelerinin ayırt edilebilir olduğunu gösteren X-ışını kırınım (XRD) spektroskopisi ile doğrulanmıştır.

Deneylerde kullanılan kalkopirit cevherinin mineralojik analizi Elif Uzun'un çalışmasında verilmiştir. Konsantrenin tamamı 100 µm'den küçük, tane boyutları 1 µm-60 µm dağılıma sahip ve yaklaşık %80'i 45 µm nin altındadır. Mineralojik analizler sonucunda kalkopirit içeriğinin numunenin yarısından fazla oranda (%65) bulunmaktadır[39].

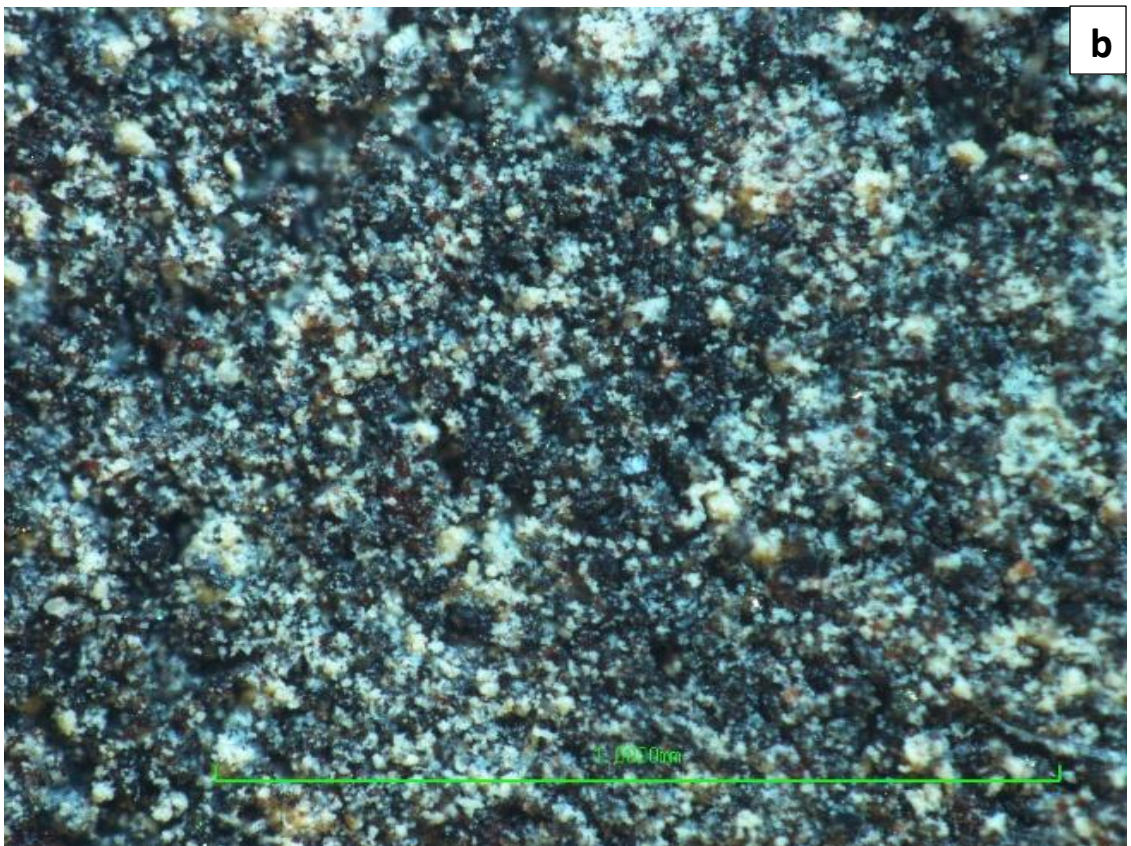
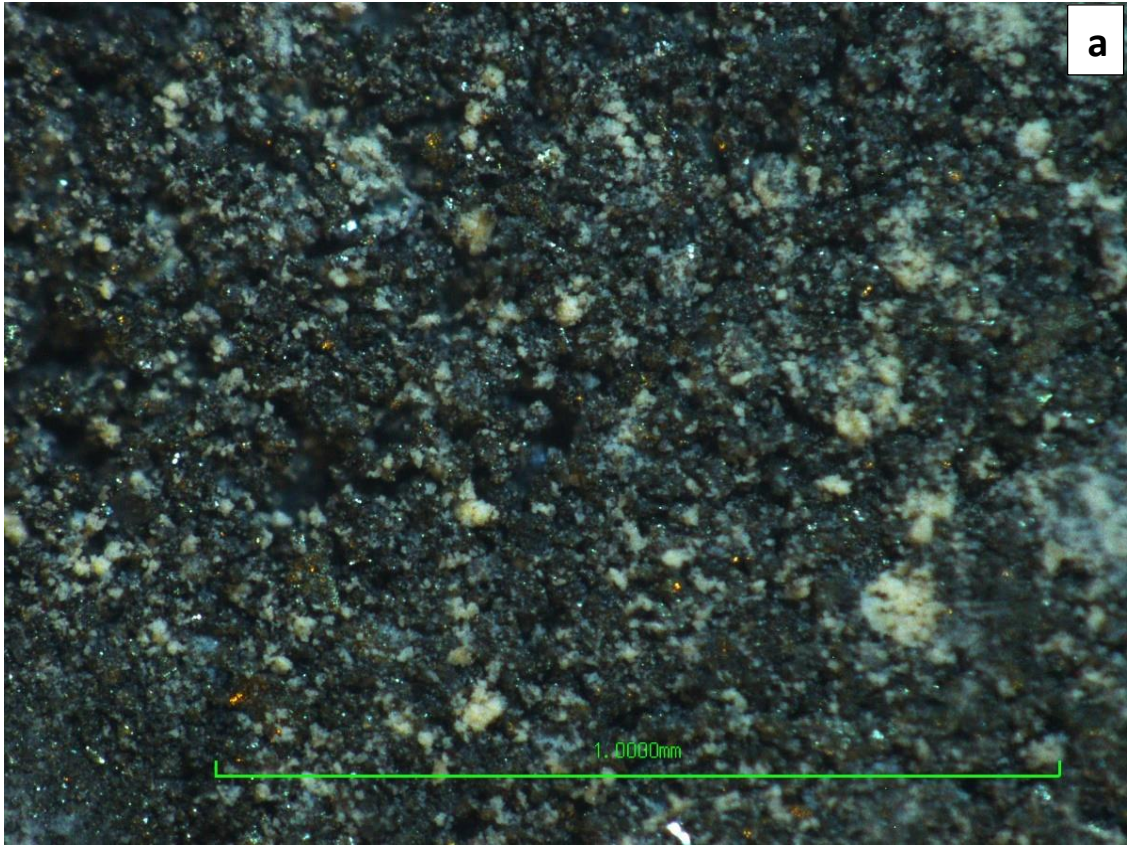
Çizelge 5. 1 XRF spektrometresi ile ölçülen kalkopirit konsantresinin elementel bileşimi (%0.05'ten daha az konsantrasyona sahip elementler gösterilmemiştir) ve mineralojik analiz sonuçları [39].

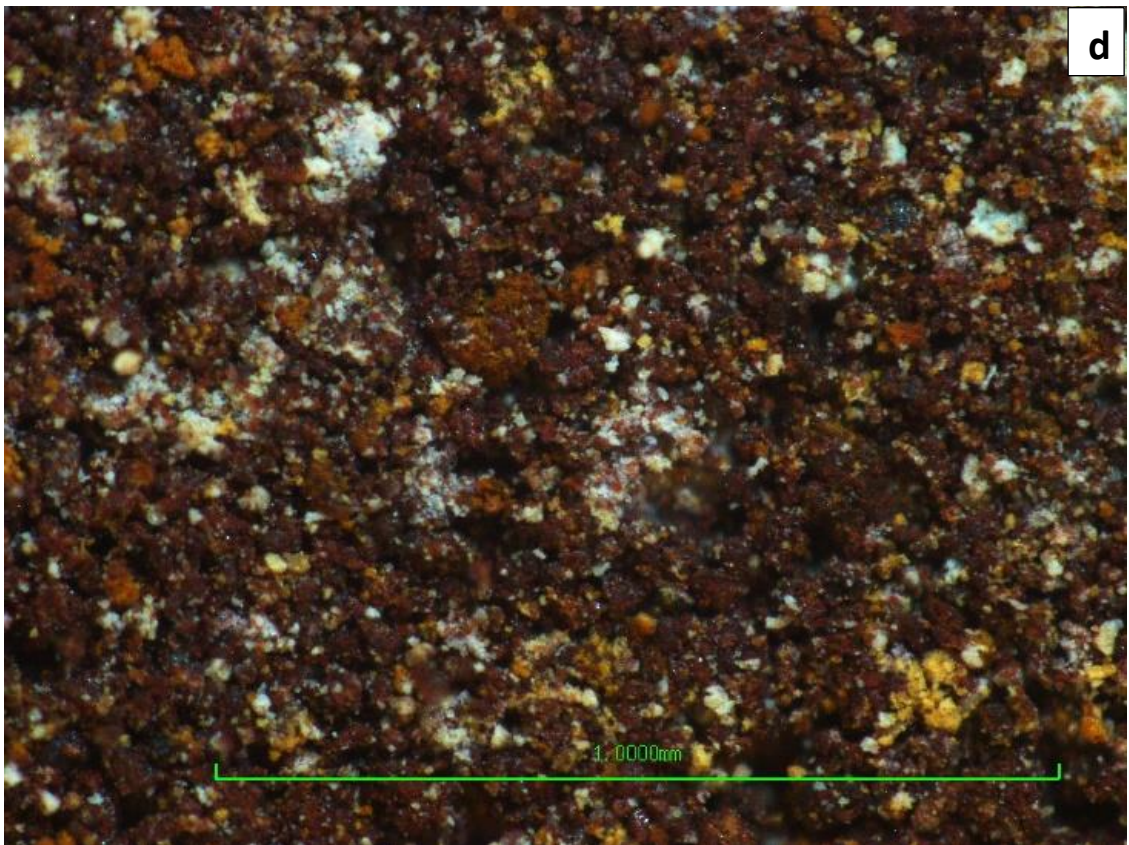
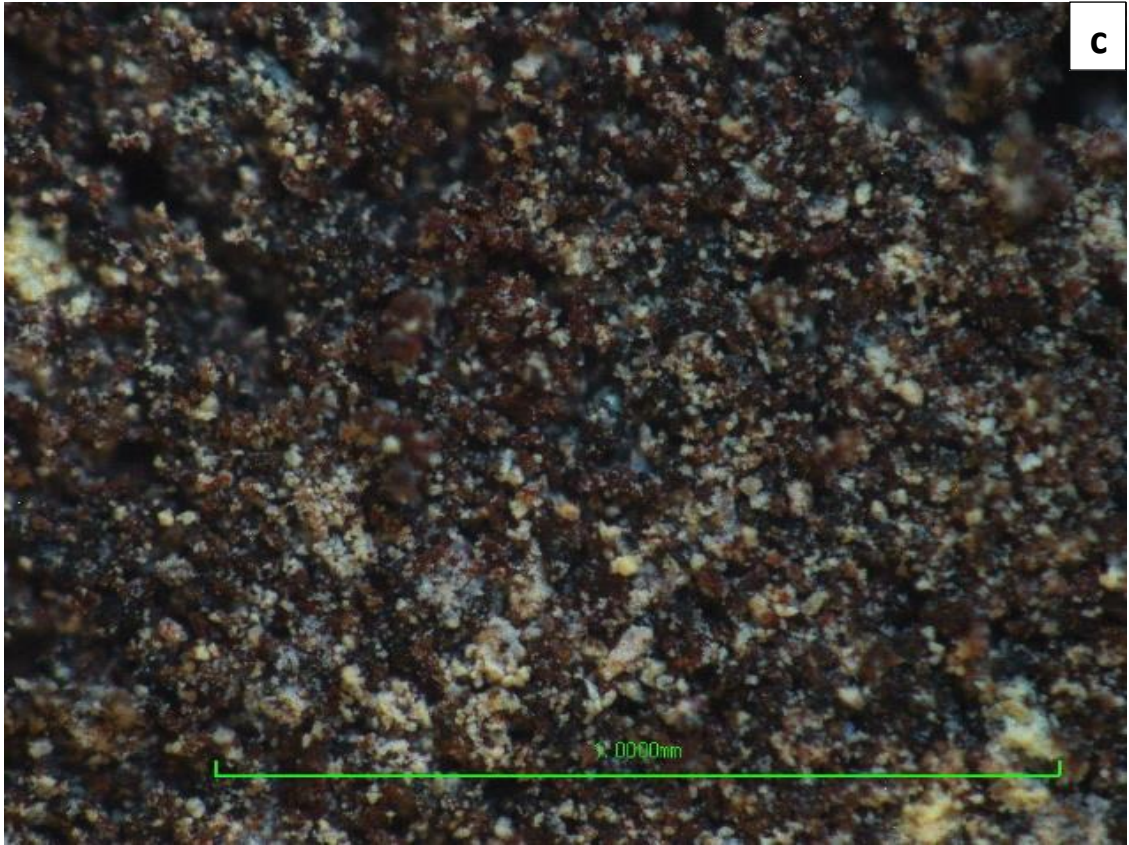
Element	%	Element	%	Element	%
Fe	38,06	Zn	2,85	Co	0,25
S	35,04	Si	0,89	Ca	0,17
Cu	22,36	Al	0,30	As	0,05

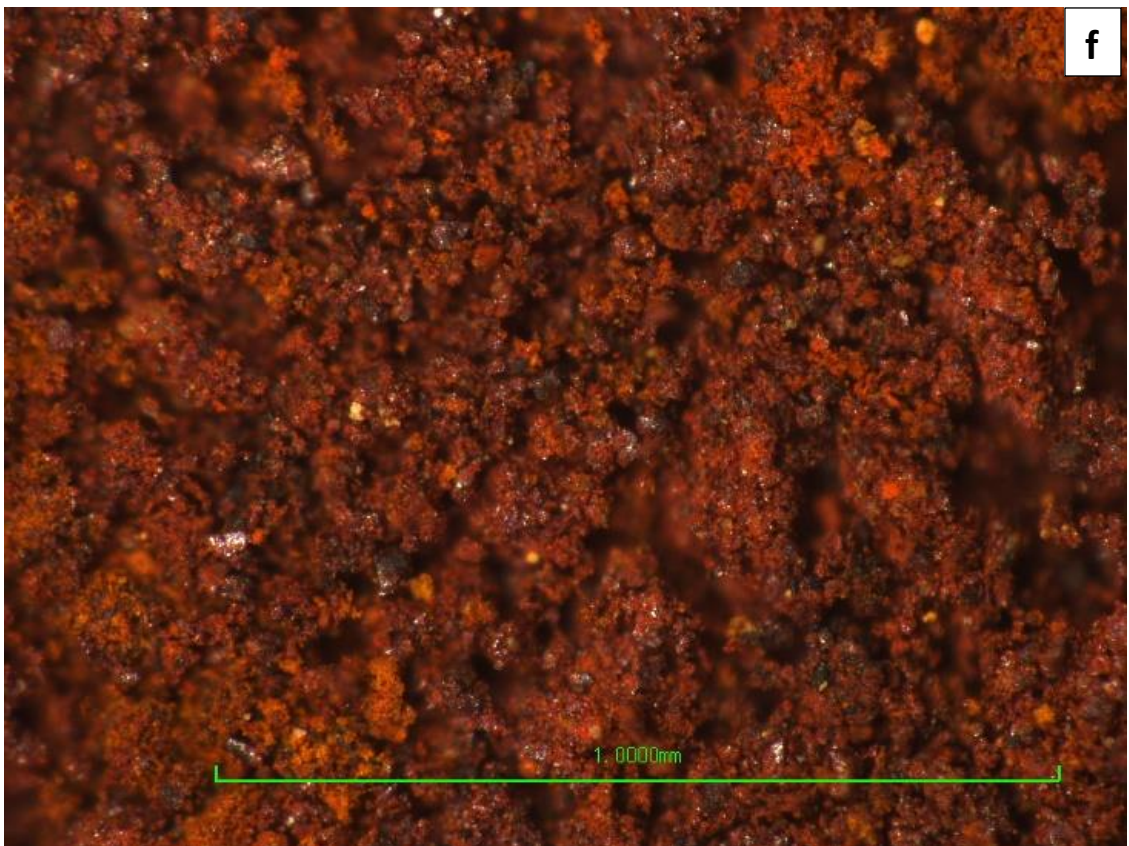
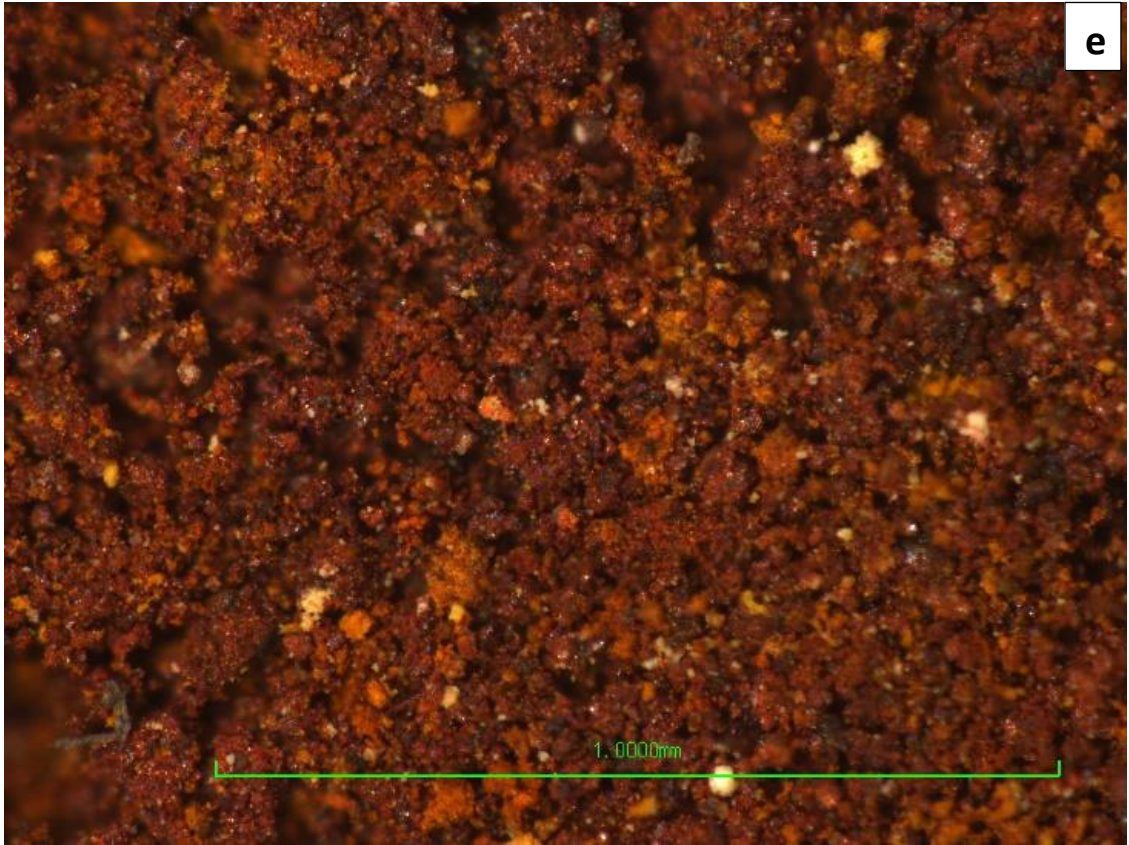
Mineral	CuFeS ₂	FeS ₂	ZnS	SiO ₂
%	65	30	5	1.12

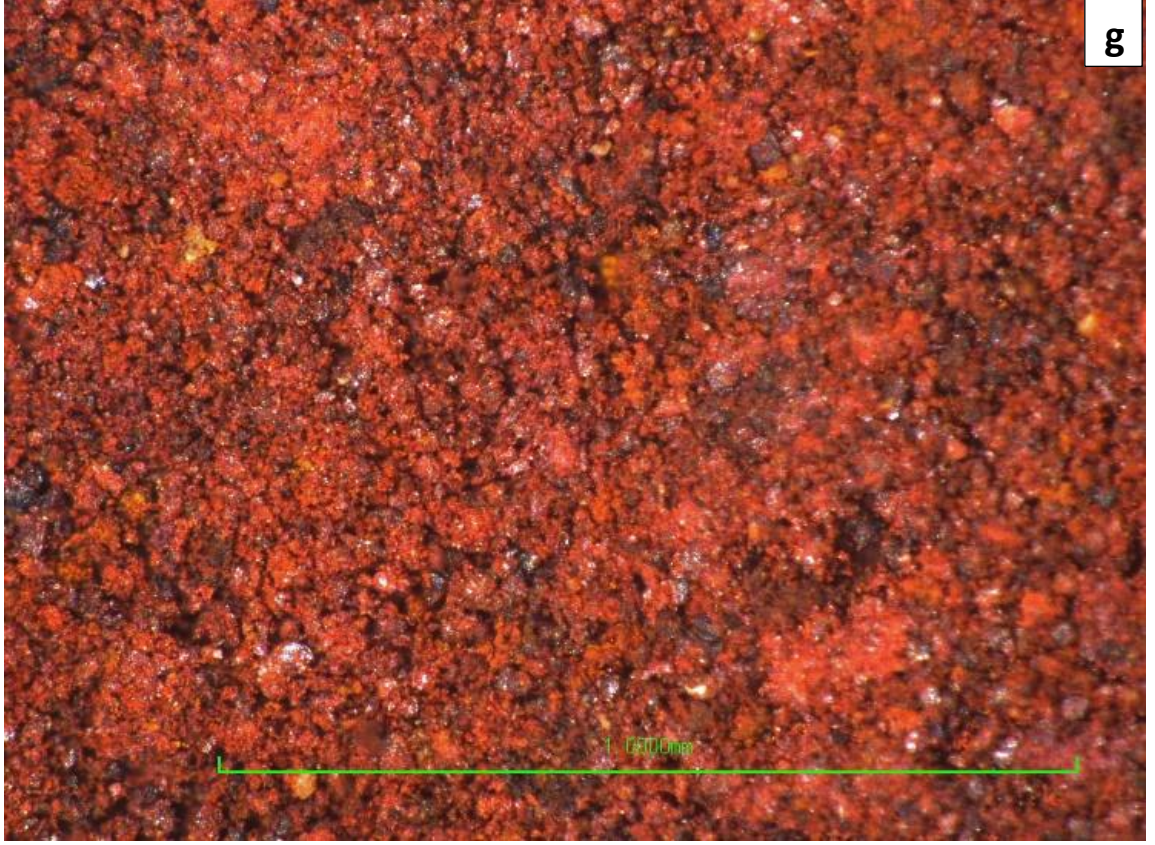
5.2. MİKROYAPI ANALİZİ

Şekil 5.2 de farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi yapılan toz konsantrelerin mikroyapıları verilmiştir. Verilen mikroyapı fotoğraflarında görüldüğü üzere ön ısıtma işlemi (kavurma) sıcaklığı arttıkça tozların partikül boyutları azalmaktadır. Başka bir deyişle kavurma sıcaklığı arttıkça tozların büyüklüğü azalmakta ve boyut dağılımı daha homojen olmaktadır.









Şekil 5. 1. Farklı sıcaklıklarda ön ısıtma işlemi yapılan numunelerin mikroyapı görüntüleri a. Nemi alınmış, b. 350° c. 400°, d. 450°, e. 500°, f. 550° g. 600°

Sadece nemi alınan numunenin fotoğrafı Şekil 5.1. a da verilmiştir. Yapıdaki tane boyut dağılımı oldukça düzensizdir. Konsantre 350 °C de kavrulunca Şekil 5.1. b ‘de görüldüğü üzere demir henüz hematitleşme sıcaklığına gelmediği tozda sülfürlü yapıları görmek mümkündür. Şekil 5.1 c de 400 °C de kavurulan konsantrede oluşan yapının mikroyapı fotoğrafı verilmiştir. Numunede yer yer görünen kırmızıya dönük kahverengi yapılar konsantre içerisindeki demirin hematit formuna dönüşmeye başladığını göstermektedir. Şekil 5.1 d 450 °C de ön ısıtma işlemi yapılan numunenin mikroyapısında hematit oluşumundaki artış dikkat çekmektedir. 500 °C de kavurulan numune Şekil 5.1 de görüldüğü üzere kahverengi hematit renklerinin tüm fotoğrafı kaplaması, konsantrede bulunan demirin tamamen hematit formuna dönüştüğünün işaretidir. Aynı zamanda, boyut dağılımındaki homojenlik de artmıştır. 550 °C deki artan hematitleşme oranı Şekil 5.1 e deki kahverengi tonlarda açıkça görülmektedir. Bu sıcaklıktaki kavurma işleminde daha küçük boyutlu bir toz yapısı elde edilmiştir.

Büyüküğü değişen partiküllerin boyutsal dağılımındaki farklar oldukça azdır. 600 °C de ısıt işlemleri yapılan numunenin Şekil 5.1.f de gösterilen mikroyapısı neredeyse tamamen homojen ve küçük tanelidir. Numunedeki demirin tamamı hematit formundadır. Tane boyutu, parçacık boyutu, parçacık miktarı, kimyasal bileşen gibi değişkenler farklı türdeki malzemelerin hemen hemen her tür mekanik özelliklerini çok önemli derecede etkilemektedir [95–101].

Mikroyapı görüntülerindeki önemli renk değişimlerine göre ısıt işlem görmemiş konsantrede pirit ve kalkopiritin gri rengi, Şekil 5.1 b 'de gösterildiği gibi 350 °C 'de çoğunlukla yerini yeşil renge bırakmıştır. Bu da piritin troilite (FeS) ve demir sülfata (FeSO₄) ve kalkopiritin bakır sülfürlere (CuS, Cu₂S) dönüşümünü gösterir. Ancak kalkopiritin sarımsı renkleri hala görüldüğü için dönüşümün tamamlanmadığı söylenebilir. Kavurma sıcaklığı 450 °C'ye yükseltildiğinde, sarımsı renk azalmıştır ve Şekil 5.1 d'de gösterildiği gibi kırmızı-kahverengi bir renk baskın olmaya başlamıştır, bu da troilit ve demir sülfatın çoğunun muhtemelen hematit formlarına oksitlendiğini gösterir. Bunun yanı sıra küçük mavi bölgelerin varlığı bakır sülfat oluşumunu göstermiştir. Şekil 5.1 f'de sadece kırmızı- kahverengi renkler görüldüğünden 550 °C kavurma işleminde hem bakır hem de demir sülfatların oksitlenmesinin kuprit ve hematit oluşturma süreçlerinin tamamlandığını söyleyebiliriz.

5.5. DTA ANALİZİ

DeneySEL sonuçlar ve tartışma bölümünün başında 5.1-5.11 seri tepkimelerin sıcaklığa bağımlılığını ele almak için, nemi alınmış konsantrenin TG/DTA ölçümleri, 50 cc gaz karışımı akışı altında 5 °C/dk sıcaklık taraması ile gerçekleştirilmiştir; 15 cc O₂ ve 35 cc N₂. Gaz karışımı, kavurma hava ortamında yapıldığından, O₂ ve N₂ karışımının sırasıyla yaklaşık %21 ve %78 olduğu atmosferik koşullara benzeyecek şekilde alınmıştır. TG-DTG ve DTA-DDTA 'nın sıcaklığa karşı ölçülen spektrumları sırasıyla Şekil 5.3 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 5.3 (a) da görülen grafikte numunenin kütledeki değişiklik, 280 °C de gözlenen kütle kazancının hemen ardından 350 °C'ye kadar kademeli kütle kaybı açıkça görülmektedir. Sıcaklık arttıkça, numunenin kütle daha hızlı artar ve bu artışın hemen sonrasında 2 adım halinde devasa kütle kayıplarını görebiliriz.

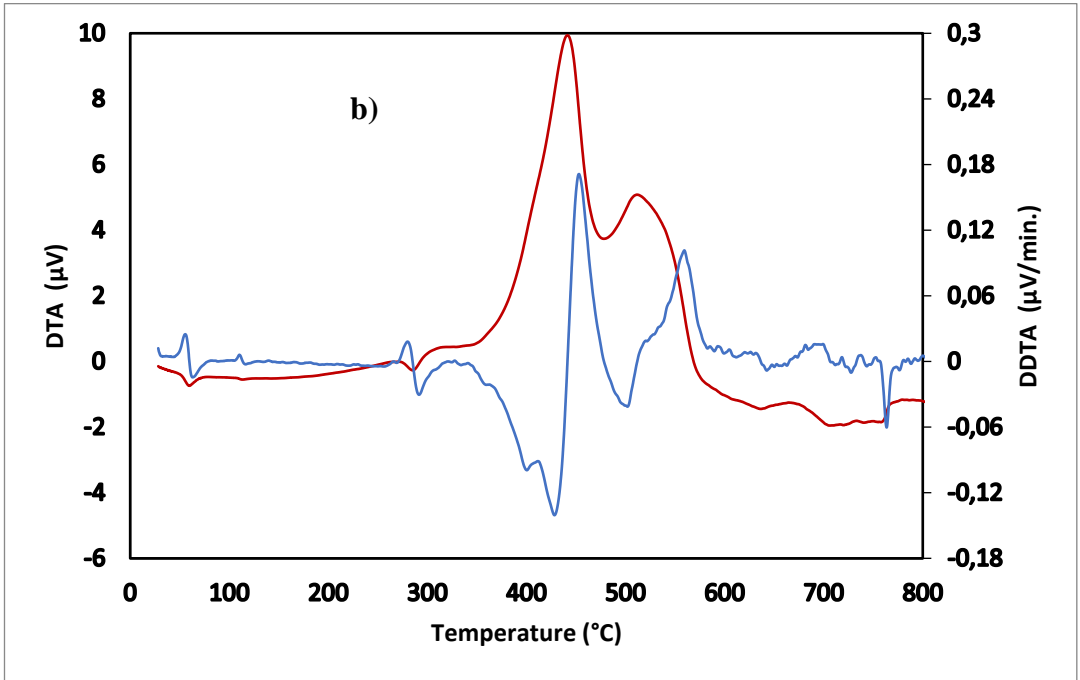
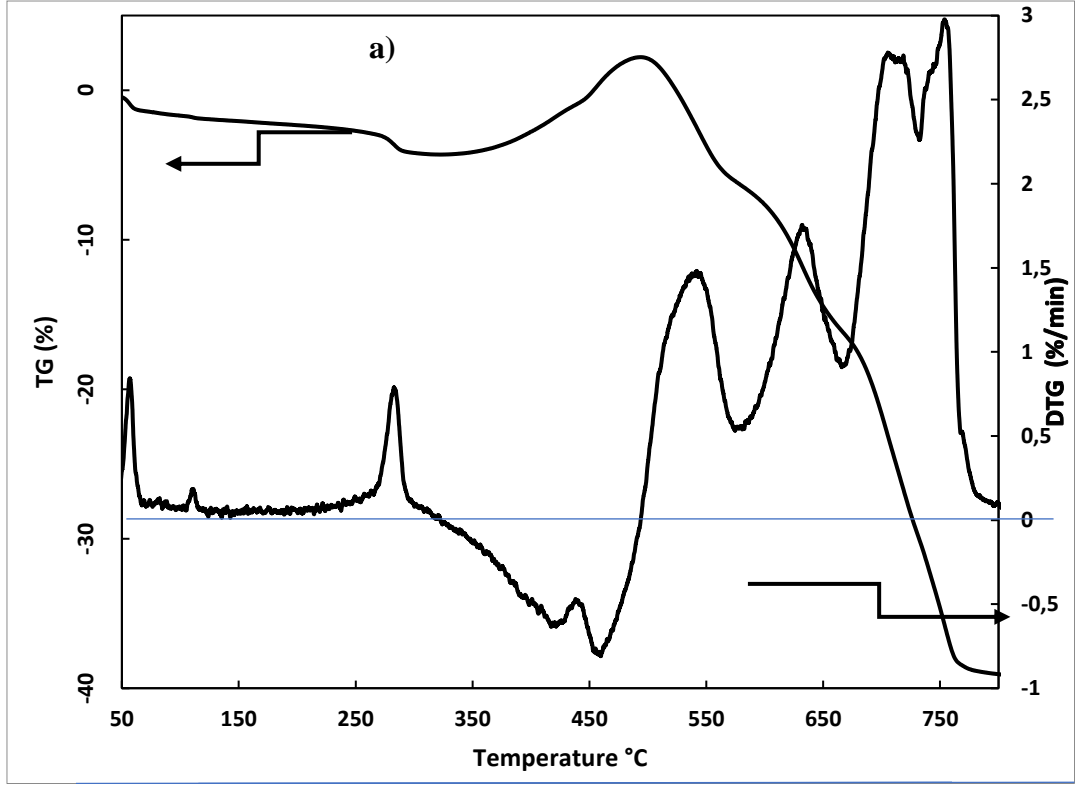
Bu kütle kayıpları kükürdün oksijenli bileşeni halinde (SO_2) yapıdan uzaklaşmasını sağlayan farklı tepkimelere aittir. $780\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar toplam kütle %38 in üzerindedir. Bu da konsantrenin S içeriğinden (%35) daha fazladır. Bu duruma göre $260\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında %3 lük ilk kütle kaybı su kaybıyla alakalıdır. Bu sonuçtan yola çıkarak yapı içerisindeki S 'ün neredeyse tümü oksitlenip SO_2 ye dönüştüğünü söylemek mümkündür.

Daha kapsamlı bir analiz için Şekil 5.2(a) 'da ki TG sinyalinin zamana göre türevi alınarak DTG eğrisi elde edilmiş kütle değişim kütle değişim oranlarının maksimum olduğu pik noktalarının konumları daha net bir şekilde görülmüştür. 58 ve $110\text{ }^\circ\text{C}$ de görülen 2 pik bir kavanoz içinde nemsiz bir durumda muhafaza edilse bile cevherin ortam atmosferinin neminden aldığı su ile alakalıdır. $280\text{ }^\circ\text{C}$ deki pike kadar gözlemlenen kademeli kütle kaybı yapıdan uzaklaşan nem ile alakalı olabilir. Hemen ardından $300\text{ }^\circ\text{C}$ de tepkime 5.1 gereği kütle kazanımı başlamıştır. Bu pik görünüşte başka bir pikle çakıştığı için tepkime 5.1'deki gibi oksidasyon ve oksijen-sfalerit tepkimesi olan tepkime 5.2 de muhtemelen burada başlar. Grafikte $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde grafikte 4 pik görülmektedir. Bu piklerin üçü (yaklaşık 360 , 405 ve $460\text{ }^\circ\text{C}$) SO_2 salınımından önce sülfatlaşma tepkimelerini (tepkime 5.6, 5.7 ve 5.8) göstermektedir. Diğer pik ise yaklaşık $440\text{ }^\circ\text{C}$ dedir ve buradaki kütle kaybı muhtemelen tepkime 5.9 ile alakalıdır. Burada 5.1-5.3 no 'lu oksidasyon tepkimeleri kütle kaybına neden olmuş olabilir. Bununla birlikte; grafikte O_2 ye kıyasla SO_2 'nin daha düşük olan difüzyon hızından dolayı meydana gelen kütle artışı görülmektedir. Yani SO_2 yapıyı terk etmeden önce muhtemelen sülfatlaşma tepkimeleri (5.6, 5.7 ve 5.8) gerçekleşmiş ve grafikte görülen kütle kazanımına sebep olmuştur. Kütle kaybının sabit bir oranda arttığı 540 ve $650\text{ }^\circ\text{C}$ üzerindeki sıcaklıklarda bakır sülfat bileşenleri SO_3 gazı açığa çıkaran tepkime 5.10 ve 5.11 aracılığıyla oksitlenmiştir. $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde oksijen kaybı kademeli bir şekilde gerçekleşmektedir ve tepkime 5.12 de verilen yapısal dönüşümlerin tamamlandığı bu sırada kütle kaybı hızı düşmüştür.

Yukarıda verilen tepkimelerin termal davranışlarını ele almak için bir DTA ölçümü yapılmıştır. Şekil 5.2(b) 'deki DTA sinyalinin zamana göre türevi alınmış ve DTA eğrisi elde edilmiştir. Bu şekilde piklerin yeri ve konumu daha açık gözükmemektedir. Grafikte görülen ilk 3 pik endotermiktir ve yapıdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

300 °C civarındaki geniş egzotermik pik ikisi 300 ve 310 °C de olmak üzere en az 3 pikten oluşur. Bunlardan biri 270 °C civarında olmalıdır. Fakat 285 °C deki geniş endotermik pik tarafından gölgelenmektedir. Bu pikler muhtemelen tepkime 5.1, 5.2 ve 5.3 ile alakalıdır. Endotermik pik yapı tarafından absorplanan suyu göstermektedir. Dahası 360, 408 ve 443 °C deki geniş egzotermik pikleri tepkime 5.6, 5.7 ve 5.8'i işaret etmektedir ki bu tepkimeler demir ve bakırın sülfatlaşma tepkimeleridir ve literatürde bu sıcaklık değerinin yaklaşık 100°C üstünde gerçekleşmektedir[14,92–94]. Burada son pikin büyüklüğünün sebebi tepkime 5.4'ü de kapsamından kaynaklanıyor olabilir. Buna ek olarak 470 °C civarında küçük bir endotermik pik, DTA eğrisinde keskin bir düşüşe ve TG eğrisinde 480 °C'ye doğru kütle artışına neden olabilir. Bu bahsedilen pik tepkime 5.5' e manyetitten hematite dönüşüm tepkimesine ait olabilir. Kütle kaybına neden olan kükürt gazı çıkışı belirgin hale geldiğine göre 510 °C deki egzotermik pik tepkime 5.9 ile alakalıdır. Sıcaklık arttıkça, tepkimeleri tek tek ayırmak zor olsa da tepkime ürünlerinin ilgili sıcaklıkta varlığını doğrulamak için XRD ölçümleri üzerinde konuşmak oldukça yerinde olacaktır. Numunenin yapısından S' ün neredeyse tamamen uzaklaştığı büyük kütle kayıpları dikkate alındığında tepkime 5.10 ve 5.11'in endotermik pikleri, bakır sülfatın oksitlerinde dönüşümünün 540 ve 690 °C civarında olduğu söylenebilir. 770 °C ye kadar uzanan 2. Pikte kütle kaybı maksimum ve sabit bir eğimdedir. Bu sebeple tepkime 5.10' a ait olduğu görünmektedir. Bu durumda 660 °C' deki küçük egzotermik pik tepkime 5.12 ile ilgilidir.

Kalkopiritin kavurma parametreleri, mekanizması ve kalkopiritin oksidasyonu ile alakalı yapılan çalışmalarda meydana gelen tepkime ve faz değişimlerinde ufak tefek farklılıklar olsa da reaksiyonlar verildiği gibi gerçekleşir. Yapılan çalışmalarda Fe₂O₃ ve CuSO₄ oluşumu 773 K civarlarında gerçekleşmiştir. Bizim yaptığımız çalışmada bu sıcaklığın yaklaşık 400°C-450°C civarında olması kavurmanın hava ortamında karıştırılarak yapılması ve sıcaklığın homojen dağılmasından kaynaklı olduğunu düşündürmektedir.

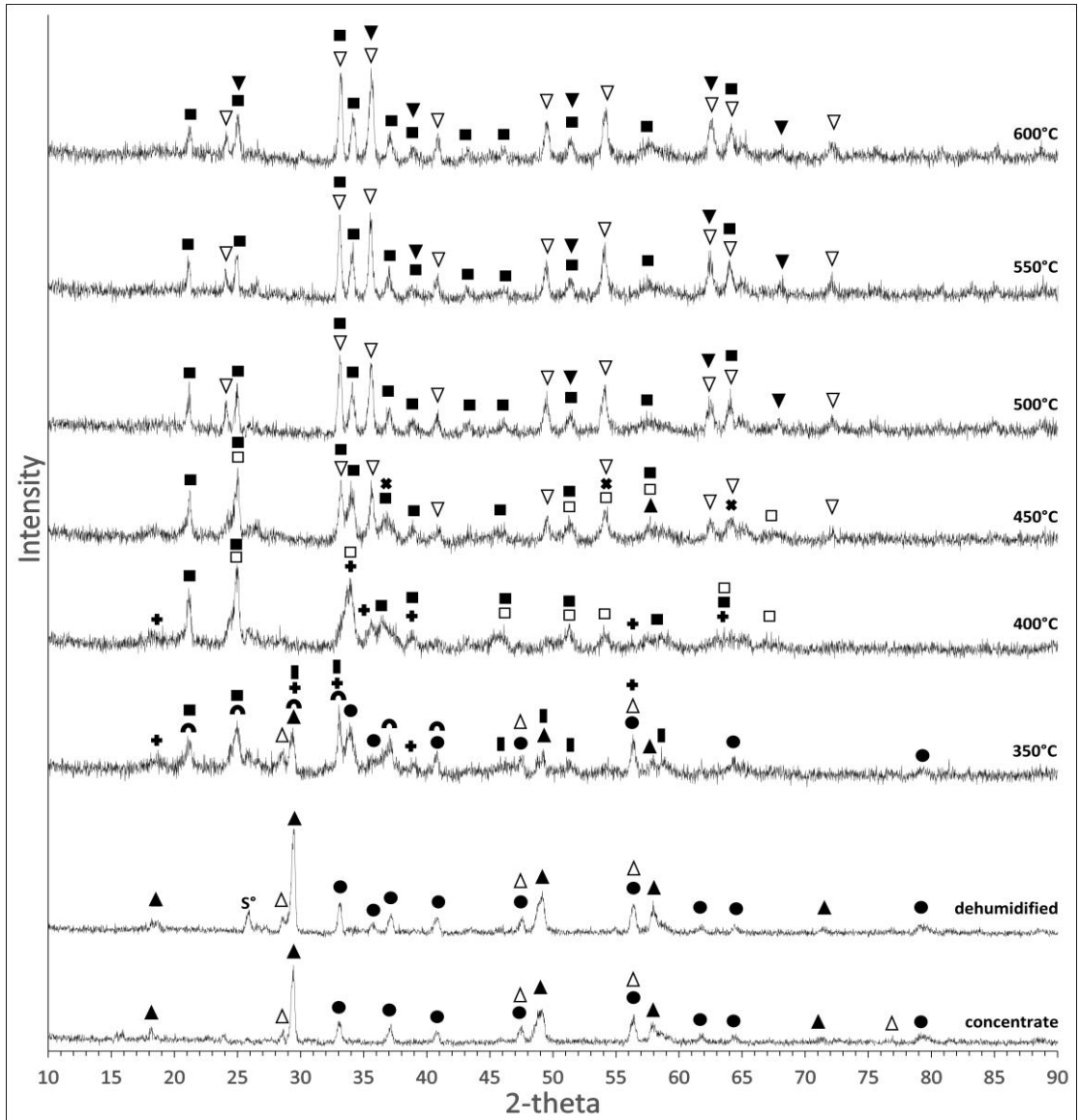


Şekil 5. 2 Nemi alınmış kalkopirit konsantresinin TG/DTA ölçümleri; a) TG ve DTG, b) DTA ve DDTA

5.4. XRD ANALİZİ

Ham konsantre, nemi alınmış konsantre ve sonrasında verilen sıcaklıklarda ön ısıl işlemi yapılmış numunelere ait XRD çıktıları Şekil 5.3 'de verilmiştir. Kavrurma sıcaklığının konsantrenin yapısı üzerindeki etkisi, ilk olarak Şekil 5.3 'de gösterildiği gibi XRD ölçümleri ile analiz edilmiştir. Ham ve nemi alınmış konsantrenin spektrumları, konsantrenin esas olarak kalkopirit, pirit ve sfaleritten oluştuğunu ve bunların piklerinin en yüksek seviyede olduğunu göstermektedir. Nemi alınmış konsantrenin spektrumunda görülen daha keskin pikler, muhtemelen tane sınırlarında ve kristalitlerde azalan su içeriğinin sonucudur. Kavrurma sıcaklığı 350 °C'ye yükseltildiğinde, tepkime 5.1'deki gibi kalkopirit mineralinin kalkosit, kovellit ve troilite dönüşmesinden dolayı, tüm kalkopirit pikleri neredeyse kaybolmuş, kovellit ve tirolit pikleri görünmeye başlamıştır ve 400 °C'de de tamamlanmış ve kaybolmuştur. Ek olarak, piritie ait piklerin de şiddeti azalmış ve sfaleritinkiler çoğunlukla ortadan kalkmıştır. Bu sonuçlar, TG/DTA sonuçlarına benzer şekilde, tepkime 5.2 ve 5.3'ün 400 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştiğini açıkça kanıtlamaktadır. 400 °C'de sülfat içeren türlerin dönüşümünün tamamlandığı ve sülfatlı bileşenlerin oluştuğunu gösteren piklerin yoğun bir şekilde spektrumda görülmektedir. Bunun ışığında, yukarıda verilen tepkime 5.6, 5.7 ve 5.8 literatürde [14,92–94] 5.8'in her ikisi de benzer ürünlere sahip olduğundan dolayı sıcaklıklarını ayırt etmek kolay değildir. Ara ürün troilitin sadece bu sıcaklıkta bulunması, tepkime 5.6'nın sıcaklığının 400 °C civarında olduğunu ortaya koymaktadır. Kavrurma sıcaklığı arttıkça, 450 °C'de bakır ve demir sülfatların yanı sıra hematit pikleri de görülmeye başlar; dolayısıyla numunedeki demir sülfat yüzdesi bir maksimum noktasına gelir. Burada hematit oluşumu, literatürde bildirilenden yaklaşık 100 °C daha düşük sıcaklıklarda tepkimeler 5.4, 5.5 ve 5.9 da gösterildiği gibi başlamıştır. Sadece tepkime 5.5'in 474 °C'de gerçekleştiği literatürde belirtilmiştir. Bu sıcaklıkta görülen zayıf manyetit pikleri, 500 °C'de kaybolmaya başlamıştır; bu, sırasıyla 440 ve 470 °C'de meydana gelen tepkime 5.4 ve 5.5'in gerçekleştiğinin kanıtıdır. Sıcaklık 500 °C'nin üzerine çıkarıldığında, tüm demir tepkime 5.4, 5.5 ve 5.9 yoluyla hematite dönüşmekte ve aynı zamanda, bakır sülfat bu sıcaklıkta hala yapıda bulunmaktadır. Sıcaklıktaki daha fazla artış, tepkime 5.10 ve 5.11 yoluyla 600 °C'ye kadar bakır sülfatın tenorite dönüştüğü söylendiği için bu sıcaklıklarda bakır sülfat piklerinin maksimumuna ulaşmıştır [14,92–94]. Şekil 5.3 'de

görülen 540 ve 670 °C'deki ekzotermik tepe noktalarının tepkime 5.10 ve 5.11 ile ilişkili olabileceği ve 632 °C'deki endotermik tepe noktasının tepkime 5.12 ile ilgili olabileceği de TG/DTA tarafından onaylanmıştır. Bu çalışmada görülen ve literatürde belirtilen tepkime sıcaklıkları arasındaki fark, numunedeki tüm partikülleri homojen olarak ortam havasına maruz bırakmak için kavurma sırasında numunelerin karıştırılmasından kaynaklanmış olabilir. Bu durumda döner fırın (sanayide kullanılan fırınlar gibi) kavurma verimini daha da artıracaktır.



Şekil 5. 3 Kalkoprit konsantresinin XRD kırınım deseni.

- ▲ : kalkopirit ● : pirit △ : sfalerit ■ : bakır sülfat □ : demir sülfat
 ▽ : hematit + : tirolit × : manyetit ▼ : tenorit | : kalkosit ◐ : kovelit

5.6. Atmosferik Asit Liçi

Liç işlemi, başka bir yerde bildirilen optimize edilmiş parametreler kullanılarak gerçekleştirildi [5] 65 °C'de 180 dakika boyunca 120g/dm³ H₂SO₄ konsantrasyonuna sahip sürekli karıştırılan bir asit çözeltisinde liç yapıldı. Liç işlemi için öncelikle sıcaklık kontrollü banyo olarak kullanılan daha büyük bir 500 cm³ Pyrex beher içine yerleştirilmiş Pyrex reaktörde 100 cm³ 'lük çözelti (hacimce 93.5cm³ H₂O ve 6.5cm³ H₂SO₄) hazırlandı. İkinci olarak, üzerine banyo yerleştirilen sıcak tablanın (Isolab manyetik karıştırıcı ve sıcak tabla) sıcaklığı 65 °C 'ye ayarlandı ve sıcaklık, bir ısı çift (termokupl) tarafından algılanıp elektronik ortamda düzeltilmesi vasıtasıyla, 1 °C hatayla sürekli olarak kontrol edildi. Üçüncü olarak banyo sıcaklığı 65 °C durağan hale gelince, 10 g (±0.05 g hata) konsantre ilave edilerek liç başlatıldı. Liç süresince banyo 300 rpm'de sürekli karıştırıldı. 180 dakika geçince, reaktör banyodan çıkarıldı ve içeriği, yüklü liç likörünü elde etmek için vakum altında 100 meshlik bir filtreden süzüldü. Böylece çözünmemiş liç atığı filtre kâğıdı üzerinde kalmıştır. Liç atığının net ağırlığı 60 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra toplam ağırlıktan daha evvelden tartılıp kaydedilen filtre kağıdının ağırlığı çıkarılarak belirlendi. Daha sonra Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) analizi için katı liç atığı kullanıldı ve böylece Cu ve Fe içerikleri buna göre hesaplandı. Son olarak, yüklü solüsyondaki ekstraksiyon yüzdesi (Y) aşağıdaki formülle belirlendi;

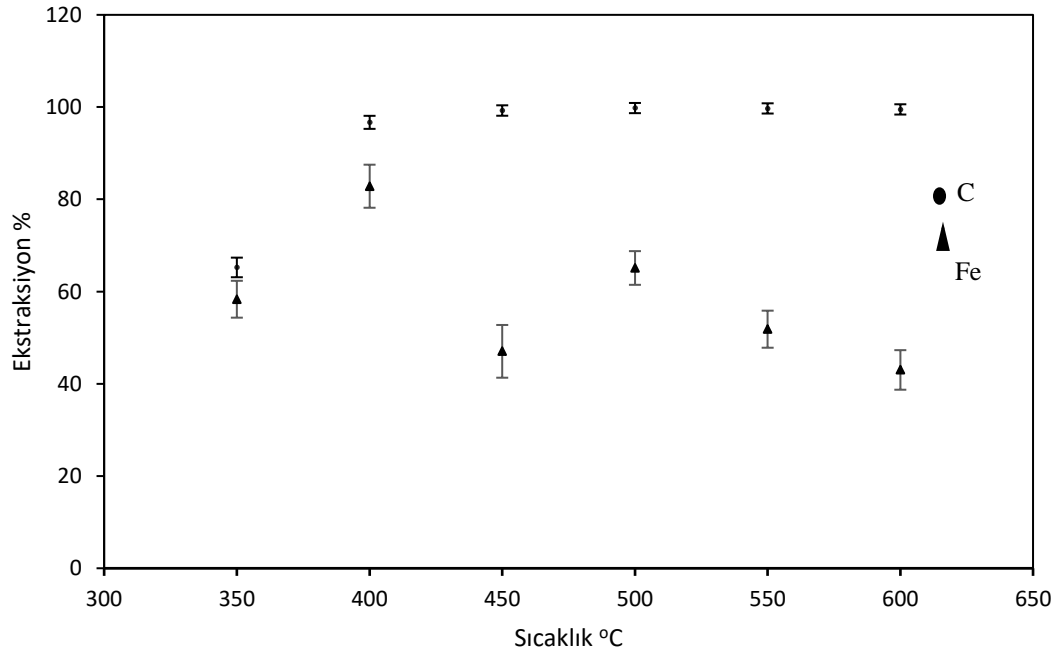
$$Y = \frac{M_0 - M_s}{M_0} , \quad (5.1)$$

Burada M_0 ve M_s , sırasıyla liç işleminden önce ve sonra elementin (Cu veya Fe) ağırlıklarıdır. 10 ± 0.05 g liç edilmemiş konsantre içindeki Cu ve Fe'nin M_0 ağırlıkları sırasıyla 2.24 ± 0.011 g ve 3.81 ± 0.019 g olarak hesaplanmıştır. Belirlenen ağırlıklar ve ekstraksiyon sonuçları Tablo 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 2 Cu ve Fe in liç sonucu ekstraksiyon yüzdeleri.

Kavurma Sıcaklığı (°C)	Katı atık kütlesi ±0.05 (g)	AAS Ölçümü		Atıktaki kütlesi		Liç yüzdesi	
		Fe(%)	Cu(%)	Fe(g)	Cu(g)	Fe(%)	Cu(%)
350	3.78	41.95	20.53	1.586±0.02	0.776±0.01	58.3±3.9	65.2±2.1
400	1.18	55.36	6.33	0.651±0.03	0.073±0.003	82.8±4.7	96.7±1.4
450	2.64	76.37	0.63	2.016±0.04	0.017*	47.1±5.7	99.2±1.1
500	3.79	35.4	0.12	1.326±0.02	0.005*	65.1±3.7	99.8±1.1
550	4.33	42.33	0.15	1.830±0.02	0.011*	51.8±4.0	99.7±1.1
600	4.54	47.79	0.25	2.171±0.02	0.006*	43.0±4.3	99.5±1.1

* Hesaplanan hatalar <0.003 g idi ve liç kalıntısındaki çok düşük yüzdeleri (<%1) nedeniyle dahil edilmedi.



Şekil 5. 4 Kavurma sıcaklığının liç işleminin ekstraksiyon yüzdelerine etkisi

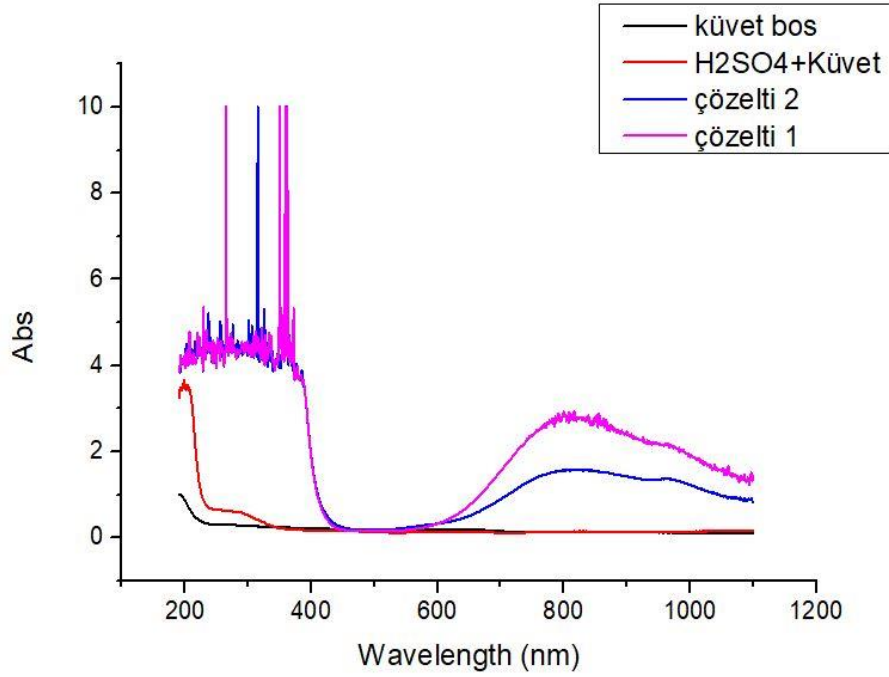
Tablo haline getirilmiş sonuçlar, Cu ve Fe arasındaki liç hızındaki farklılıkları göstermek için Şekil 5.4 'te gösterilmektedir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen, çözeltiye geçme (ekstraksiyon) hızlarının benzerliği, bu sıcaklıklarda bulunan sülfür (CuS, Cu₂S ve FeS) ve sülfat (CuSO₄ ve FeSO₄) formlarından kaynaklanabilir.

Sıcaklık yükselirken, Sülfat formlarından daha düşük çözünürlüğe sahip CuO ve Fe₂O₃ oluşturmak üzere sülfat formları oksitlenmeye başladıklarında, çözünme hızları 400 °C civarında bir tepe noktasına ulaşır. Bu sıcaklıkta Cu ekstraksiyonu %99,5'in üzerinde artar ve demir sülfat oksidasyonunun düşük sıcaklığı Fe ekstraksiyonunda azalmaya neden olur. Böylece, yüklü çözeltilerde Cu ve Fe arasındaki ekstraksiyon oranı (Cu/Fe'nin seçiciliği) artmaya başlar. Bu oran, demir sülfatın oksitlendiği ve bakır sülfatın varlığının sürdüğü 450 °C civarında tepe noktasına ulaşır. Bu sıcaklık civarında manyetit oluşumu Fe'nin çözünmesini de daha fazla azaltabilir, böylece Hanönü bakır cevherinin kullanıldığı daha düşük maliyetle bakır üretimini mümkün kılacak ekstraksiyon oranını maksimuma ulaştırabilen bir optimum sıcaklık bulunabilir. Bulunan sonuç tamamen cevher tipine bağlı olduğundan ötürü bulunan optimum sıcaklık her cevher ve konsantre için farklı olup ayrıca belirlenmelidir.

Yapılan bir çalışmada Kastamonu Küre'den alınan kalkopirit konsantresinin liç özellikleri sülfürik asit liçiyle incelenmiştir. Çalışma liç sıcaklığı, mekanik aktivasyon ve mikrodalga enerji etkisini içermektedir. Bu çalışma sonucunda bakır ekstraksiyonu maksimum % 53,74 e yükselmiştir [2]. Kalkopirit konsantresinin liç kinetiğinin araştırıldığı bir başka çalışmada liç için sülfürik asit ve sodyum nitrat kullanılmıştır. Liç işlemi sırasında bakır, bakır(II)sülfat oluşturur ve sülfürik asit ve sodyum nitrat miktarı arttıkça bakırın çözünürlüğü artmış ve maksimum 75% e ulaşmıştır. Maksimum liç ekstraksiyon koşulları 240 dakika liç süresi, 90°C liç sıcaklığıdır. Öte yandan yapılan bir diğer çalışmada 99% un üzerinde bakır geri kazanımının yaklaşık 500°C de ön kavurma işlemiyle elde edilmiştir [5,39].

5.6. UV/VIS Spektroskopileri

Elektrokazanım deneylerinden önce UV spektrometresiyle çözeltilerin optik geçirgenlik/soğurma ölçümleri alınmış, elde edilen pikler analiz edilmiştir. Şekil 5.5 'te verilen grafikler, hazırladığımız bakır sülfat çözeltileri ve 500°C de ön ısıtım işlemi görmüş örnek ile yapılan liç işlemi sonrası elde edilen liç likörü UV soğurma spektrumlarıdır.



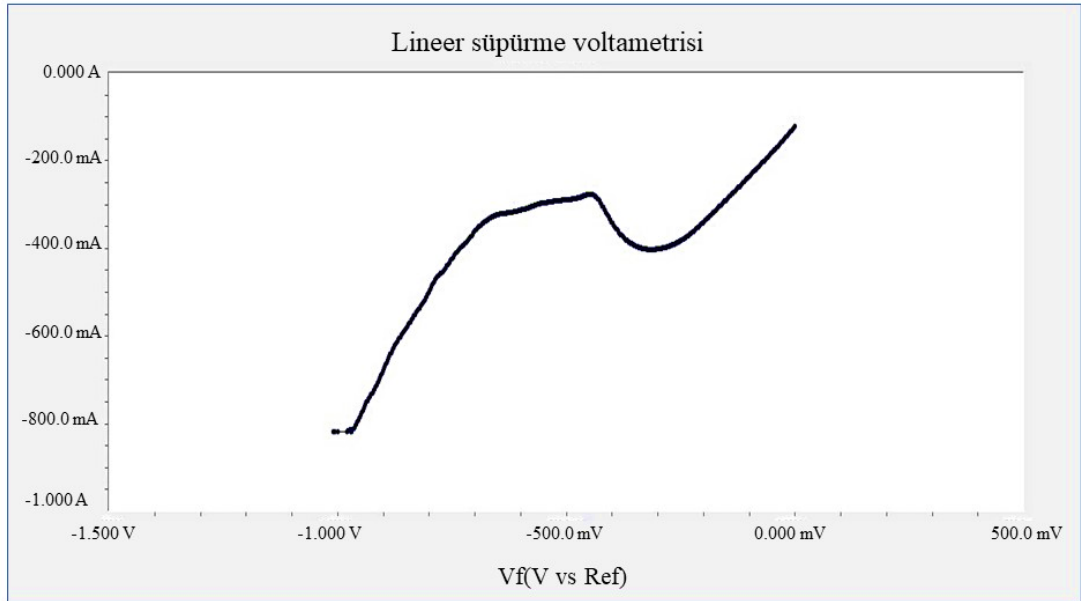
Şekil 5. 5 Liç likörünün UV soğurma spektrumları

Şekil 5.5'teki spektrumlarda boş küvet ve sadece sülfürik asite ait ölçümler de mevcuttur. Çözelti 1 ilk hazırlanan kalkopirittin liçiyle elde edilen çözelti, çözelti 2 ise bir defa bakır kazanımı yapılmış çözeltilerdir. Sadece sülfürik asite yapılmış taramadan da görüldüğü üzere sülfürik asite ait tepelik bulunmamaktadır. Yapılan literatür araştırmasına göre UV bölgede demir elementinin de görülür bir tepeliği bulunmamaktadır. Bu sebeple her iki grafikte de 810 nm ve 980 nm civarında görülen tepeliklerin CuSO_4 e ait olduğu saptanmış olup elektrokazanım sonucu maksimum değerlerin düşmesi çözelti içindeki bakır sülfat oranının azaldığını göstermektedir. Özellikle tepelik altındaki alanın yarıya yakın azalmış olması çözelti içindeki Cu elementinin yarısının ilk elektrokazanım sonucu elde edilmiş olduğunun göstergesidir.

5.7. ELEKTROKAZANIM DENEYLERİ

Çalışmanın bu aşamasında liç likörlerinden (yükü çözeltilerden) elektrokazanım ile bakır elde edilmiştir. Elektrokazanım deneylerinde hem anot hem katot paslanmaz çelik plakalardır. PARSTAT 4000 (Potansiyostat-Galvanostat-EIS Analizörü) cihazı ile elektrokazanım denemeleri yapılmıştır yapılan denemelerde kaplama kalitesi ve dayanıklılığı gözlemlenerek çalışılacak akım voltaj değerleri incelenmiştir.

Elektrokazanım işlemi elektrodlar arasındaki yük transferiyle birlikte iyon elektrod etkileşimiyle gerçekleşir, ki bu etkileşimler 3.10, 3.11 ve 3.12 no'lu tepkimelerde verilmiştir. Söz konusu tepkimeler voltaj gerilimi altında gerçekleştiğinden öncelikle anot ve katot polarizasyon voltajları ve tepkime voltajlarının incelenmesi doğrusal (lineer) ve çevrimli (cyclic) voltametri ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir.



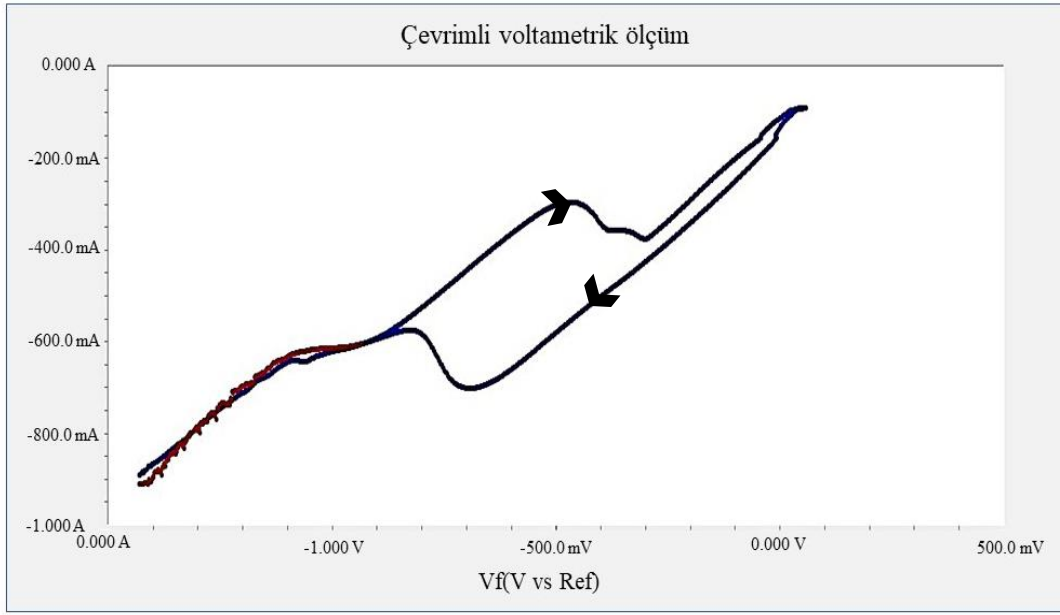
Şekil 5. 6 -1 - 0 V arası gerilim uygulayarak yapılan lineer voltametri ölçüm.

Çalışma elektrodundaki akımın ölçüldüğü lineer süpürme voltametri ölçümünde 0 V ve -1.0 V arası gerilim 20 mV/s hızında taranarak elde edilen grafik Şekil 5.6 da gösterilmiştir. Başlangıçta 125 mA olan akım -0,4 V a kadar lineer artmış ve -0,34 V değerinde -400 mA yüksekliğinde tepe oluşturmuştur. Bu noktada azalmaya başlayan yük transferi -0.4 V tan sonra tekrar yükselme eğilimine geçerek -0.45 ile -0.65 V arasında plato oluşturmuştur. Bu plato yük transferinin yüzey tepkimesinden çok

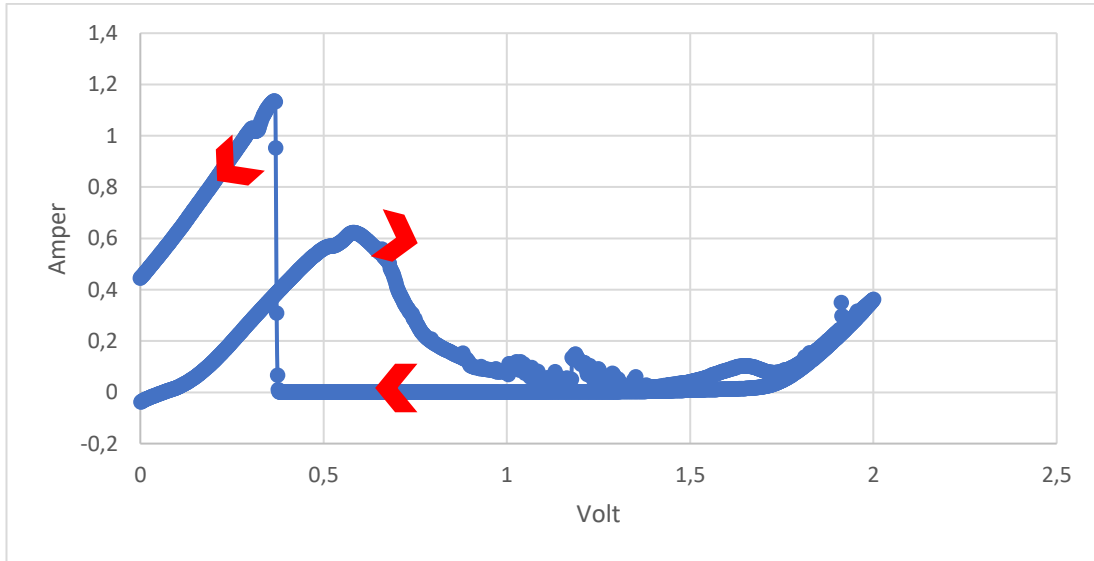
difüzyon ile gerçekleştiğinin göstergesidir. Uygulama voltajı -0.7 V 'un üzerine çıkınca akım hücrenin lineer karakteristiğine dönmüştür. Şekil 5.6 da görülen lineer karakteristik kullanılarak hücre ohmik direnci 0.6Ω olarak hesaplanmıştır.

Çevrimli voltametrik ölçüm ise aynı hızda -1,000 V ve 1,000V arası yapılarak elde edilen grafik Şekil 5.7 de gösterilmiştir. Bu grafikte çevrim tam olarak tamamlanıp kapalı bir döngü elde edilmiştir. Voltaj -1,000 V tan -0,6 V a yükselirken akım da hücrenin ohmik davranışına uygun şekilde doğrusal + yönde yükselmiştir. Voltaj -0.6 V un üstüne çıkınca negatif yöndeki akım artışı ya da yük yığılması grafikte -0.6 V ile -0.4 V arasında görülen platoyu oluşturmuştur. Burada akımın eski bölgesine dönmemesi ve sanki 0.16 V + yönde ötelenmiş olarak ohmik davranış göstermesi yüzeyde oluşan gaz kabarcıkları çevresinde biriken yük miktarıyla ilişkilidir. Uygulanan voltaj + polariteye geçince yaklaşık 0.05 V civarında akım azalmaya başlamış ve 0.15 V ta küçük bir tepecik oluşturarak ötelenmiş ohmik forma dönmüştür. Bu ötelenme 0.38 V civarı olup elektrod yüzeyindeki polarite değişiminden kaynaklıdır, ancak küçük tepecik hidrojen kaynaklı olabilir. Voltaj taraması eksiye dönünce ohmik özellik son polarite değişimini -0.2 V a kadar izlemiştir. Burada yük değişiminden kaynaklı polarizasyondan ötürü eksi yöndeki akımın azalıp ilk döngü değerlerine ulaşması elektrodlardaki polarizasyonun eski haline döndüğünü gösterir. Sonuçta elektrodlardaki tepkimelerin yanında elektrod çevresinde toplam 0.54 V değerinde potansiyel kayması oluşturan polarizasyon yükleri olduğu anlaşılmaktadır.

Bakırın elektrokimyasal yöntemlerle geri kazanımını gerçekleştiren çalışmada H_2SO_4 , $CuSO_4$, ve NaCl içeren bir çözelti çift bölmeli bir elektrokimyasal hücreden bakırın saflaştırılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre galvanostatik tarama daha yüksek kalitede bakır birikimi sağlarken potansiyodinamik tarama daha hızlı bakır biriktirme ve liç çözeltisi rejenerasyonu sağlar. Bir diğer çalışmada çeşitli katkı maddelerinin varlığında kontamine olan bakırın saflaştırılması için katodik polarizasyon ve çevrimli voltametrik yöntem kullanılmıştır. Sonuç olarak bakırın bu katkı maddelerinden uzaklaştırılmasında uygulanan voltajın önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur [102,103].



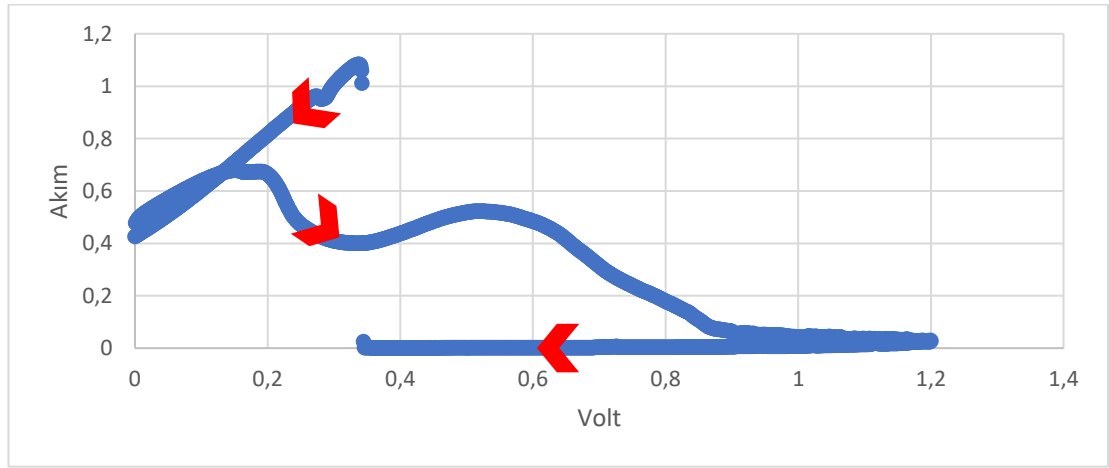
Şekil 5. 7 -1 – 1 V arası gerilim uygulayarak yapılan çevrimli voltametrik ölçüm



Şekil 5. 8 0-2 V arası gerilim uygulayarak yapılan çevrimli voltametrik ölçüm

Bakır elektrokazanımı katotta gerçekleştiğinden ötürü çevrimli voltammetrik ölçüm su elektrolizini de kapsayacak biçimde 0 ile 2 V arasında tekrar edilmiş ve elde edilen grafik Şekil 5.8 de verilmiştir. Ölçüm başlangıcında polarizasyon etkisinden ötürü akım eksi değerlerde başlamış ve katotta 0.34 V civarı beklenen bakır iyonu indirgenme tepkimesi (tepkime 3.1) sonucu 0.5 V civarı tepecik oluşmuştur. Buradaki maksimumun birden fazla tepecik içermesi aynı zamanda Fe^{3+} ve H^+ iyonlarının da indirgendiğinin göstergesidir.

Voltaj yükselirken akımın fazla düşmesinin sebebi elektrod yüzeylerinin gaz baloncukları ile kaplanması sonucu oluşan potansiyel engeli olabilir. Bu engel aynı zamanda tepkime 3.3 ün tepciğini de görünmez duruma getirebilir. Uygulanan voltaj 1.5 V un üstüne çıktığında oluşan küçük tepecik oksitlenmeyi, akımın sürekli yükselmesi ise H₂O moleküllerinin 1.2 V civarı beklenen ayrıştırılmasını gösterdikleri düşünülebilir. Ancak uygulanan gerilim tekrar 1,5 V civarına düşünce 0.4 V a kadar akımın neredeyse durması yukarıda söz edilen baloncuk etkisinin sonucu olabilir ki bu noktada elde edilen kaplamada dökülmeler başlayınca akım tepkimelerden bağımsız hücrenin ohmik özelliğine (R= 0.6 Ω) uyumlu duruma gelmiştir.

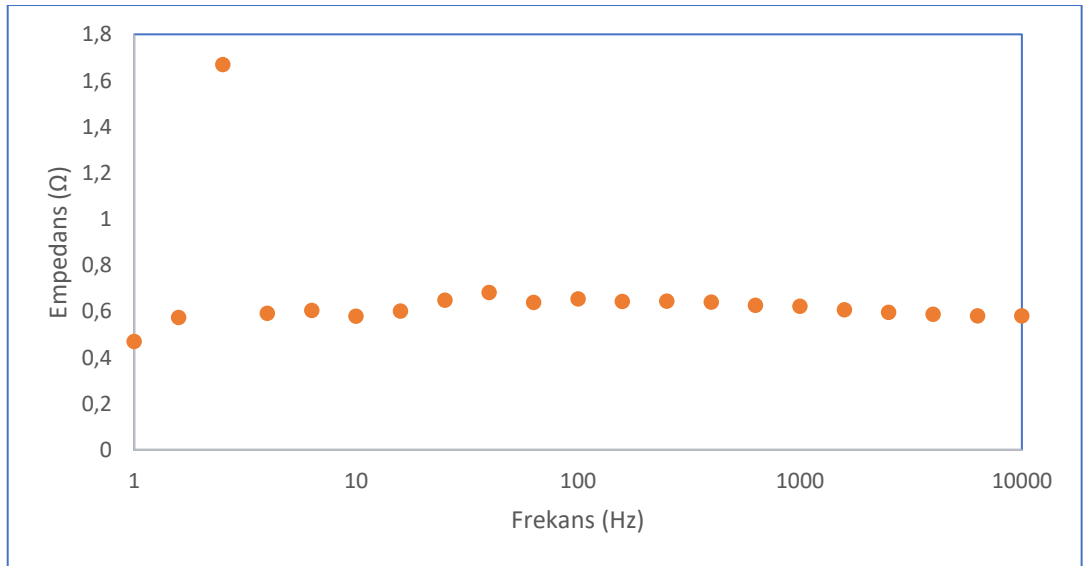


Şekil 5. 9 0-1,2 V arası gerilim uygulayarak yapılan çevrimli voltametrik ölçüm

Şekil 5.9 da verilen çevrimli voltametrik tarama sonucunda katot üzerindeki baloncukların ve dökülmelerin sebeplerinden biri olarak yüksek voltajın aynı oranda yüksek akım çekmesi olduğu düşünülerek çevrim voltaj değerinin tepe noktası 1,2 V a düşürülüp ölçüm yinelenmiştir. Şekil 5.9 da grafiği verilen bu ölçümde polarizasyon yükleri gene etkili olmuş ve akım 0.5 A civarında başlamıştır. Fakat bu ölçümde Cu⁺² ve H⁺ indirgenme voltajlarının 0.15 V ve 0.5 V olarak ayrıştığı ele alınabilir. Elde edilen voltajlardaki bu fark polarizasyon sonucu voltajdaki kayma ile açıklanabilir. Özellikle H baloncukları tüm katot yüzeyini kaplayınca akım gene sıfır civarına düşmüştür. Bu durum, uygulanan voltaj, su elektrolizi voltajından daha düşük olduğu için katota yapışan hidrojen baloncuklarının yüzeyinde biriken ters elektrik yüklerinin potansiyel engeli oluşturmasıyla açıklanabilir.

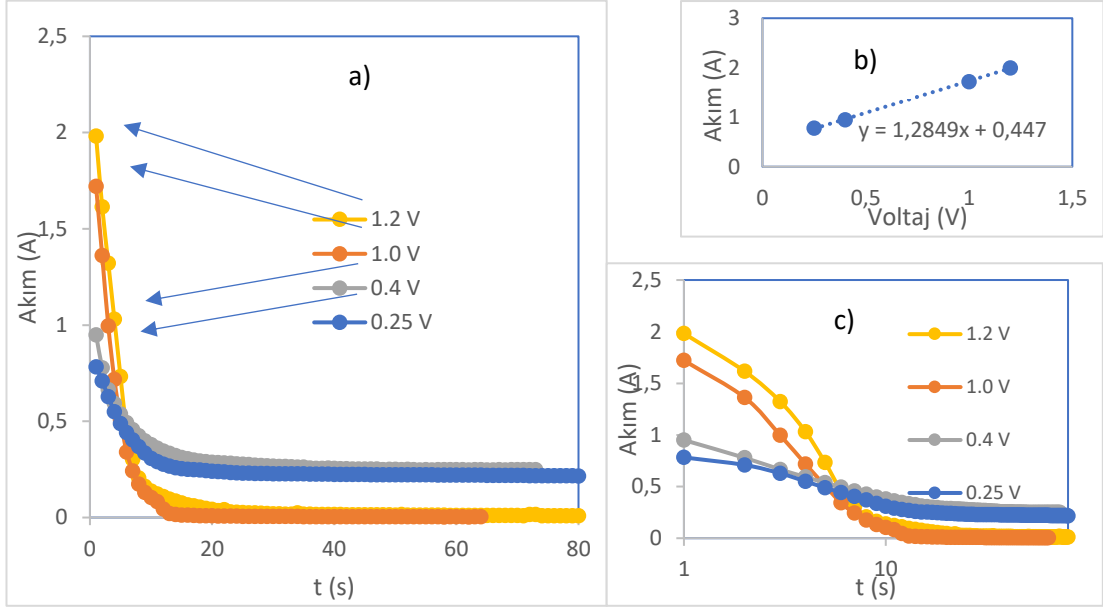
Çünkü bu durum yaklaşık 0.4 V civarında kaplamanın dökülüp katot metalinin çözeltiyle temasına kadar sürmektedir. Dahası elektrot çözeltiye temas edince yüzey polarizasyonu da kalmadığı için akım voltaj eğrisi hücrenin ohmik özelliklerini yansıttığı gözlenmiştir.

Elektrod çevresinde oluşan polarizasyonun frekans bağımlılığını incelemek için 0.6 V sabit gerilim altında EIS frekans taraması yapılmış olup Şekil 5.10 da empedans spektrumu verilmiştir. Bilindiği gibi ohmik dirençlerde frekans bağımlılığı yoktur. Ancak ölçüm ortamında yük polarizasyonu, potansiyel değişimi ve engeli türünden anomaliler varsa elde edilen dirençte frekans bağımlılığı ortaya çıkar. Şekil 5.10 da verilen spektrumda ortalama empedans 0.6 civarında olmasına rağmen yaklaşık 80 Hz civarında maksimumu olan geniş bir tepelik formu görülmektedir. Kısaca yüksek frekanslarda polarize olan uzay yükü bölgesinin sınırlarındaki yük taşıyıcılar ölçüm frekansını takip edemediğinden faz farkı oluşturmazlar ve ölçülen direnç azalma eğilimi gösterir. Düşük frekans tarafında ise tam tersi olup taşıyıcılar yük bölgesinden geçebilir ve dirençte azalma olur. Ayrıca düşük frekans tarafında tepkimeler ve iyonlar da iletme katkıda bulunabilir. Bu iki bölgenin ortasında kalan frekanslarda ise iki olay da biraz olunca ölçülen empedans maksimumdan geçer. Yaklaşık 2.5 Hz de görülen dar tepe ise düşük frekans tarafında beliren gürültü sinyallerinden kaynaklıdır.



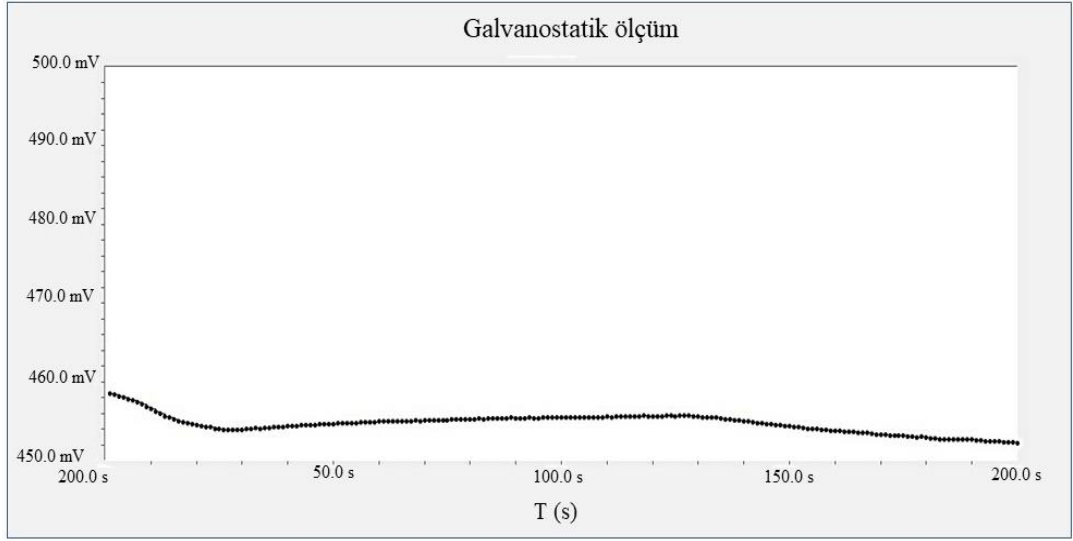
Şekil 5. 10 Sabit 0.6 V gerilim altında empedans - frekans bağımlılığı

Çözelti yenilenmesi olmayan tank içinde yapılan elektrokazanım deneylerinde sabit potansiyel uygulanınca zaman içinde çözeltideki bakır oranı azalacağı için hücreden geçen akımın da azalması beklenir. Bu özellik çeşitli sabit voltaj altında akımın zaman işlevinde ölçülmesiyle incelenip elde edilen I-t grafikleri Şekil 5.11 de verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi akımlar sabit kalmayıp hızlı biçimde düşmüştür. Ancak akımların çok hızlı ve neredeyse paralel azalması çözeltideki CuSO_4 azalmasından daha çok yüzeyde biriken kabarcıklardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Burada ilk saniyelerdeki akım azalması 7 'nci saniyeye kadar lineer olmuş ve daha sonra Şekil 5.11 (c) de gösterildiği gibi logaritmik bağımlılığa dönüşmüştür. Kısaca ilk saniyelerde etkili olmayan elektrot yüzeyindeki hava kabarcıkları zaman ilerledikçe akım geçişine potansiyel engeli oluşturmaya başlamıştır. Elektrod yüzeyinde henüz gaz kabarcıkları oluşmadan 1 inci saniyedeki akım değerleri kullanılarak, Şekil 5.11 (b) de verilen I-V grafiğinden hücre direnci 0,64 olarak hesaplanmıştır. Bu direnç değeri hem voltammetrik hem de EIS ölçümlerinde elde edildiğinden ötürü, kullanılan elektrokazanım hücresinin direncinin hesaplandığının kanıtıdır.



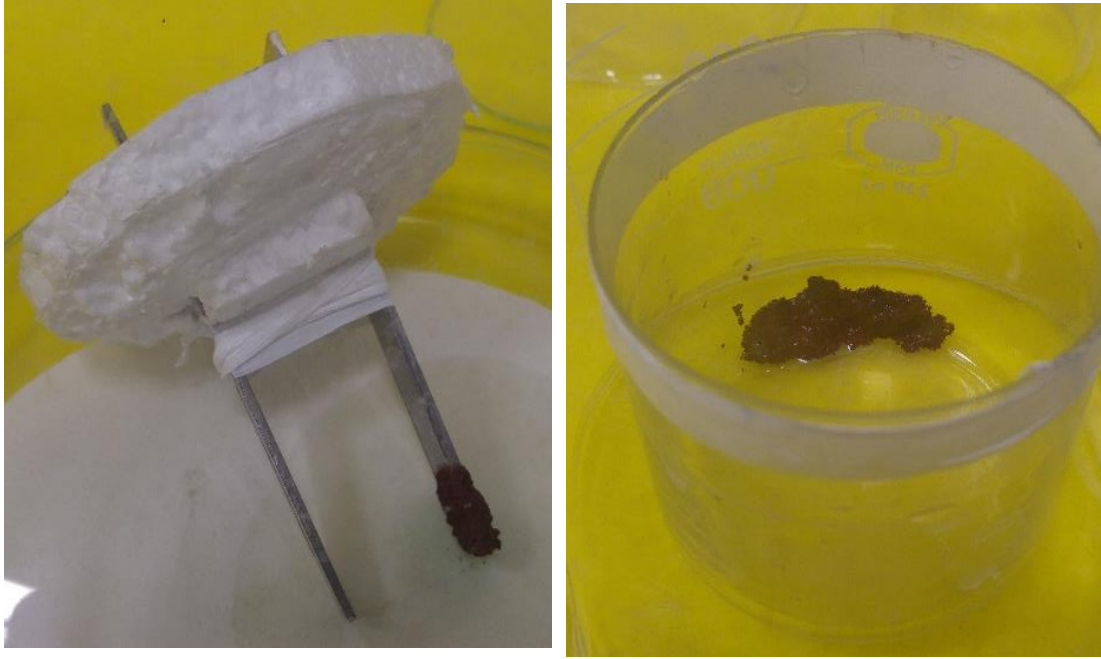
Şekil 5. 11 Sabit voltaj altında akımdaki değişim, a); I_0 akımları için I-V grafiği, b); Logaritmik zaman bağımlılığı, c)

Akımın sabit tutulduğu galvanostatik elektrokazanım deneylerinde ise ölçülen potansiyelde artış beklenebilir. Bu amaç doğrultusunda 200 mA sabit akım altında oluşan potansiyel zaman işlevinde ölçülerek Şekil 5.12 de verilmiştir. Ölçüm sırasında 458 mV la başlamış 10.sn de 455 mV a düşmüştür. 130 sn boyunca 455-456 mV bandında dalgalanan gerilim bu noktadan sonra sürekli olarak lineer düşmeye başlamış 200. sn nin sonunda 452 mV a düşmüştür. Söz konusu dalgalanan akım katot yüzeyinde oluşan gaz kabarcıkları ve bunların sebep olduğu gözenekli yapı ile dökülen bakır kaplamalardan kaynaklanmış olduğu kabul edilebilir. Bu yöntemle elektrod üzerinde gözenekli Cu kaplama ve hatta Cu toz elde edilmiştir. Bakır ve demirin birbirinden ayrılması ve suyun geri kazanılmasını amaçlayan bir çalışmada bu işlemler için elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Uygulanan akım yoğunluğu ve süre deneysel parametrelerinin etkisi incelendi ve sonuç olarak hücre akım yoğunluğunun artması ile iyon hareketliliğinin arttığı ve Cu ve Fe in çözeltiden ayrılmasında oldukça etkili olduğunu göstermiştir [104].



Şekil 5. 12 200 mA de galvanostatik ölçüm

Şekil 5.13.a da katot üzerine kaplanan bakır görülmektedir. Açıkça görüldüğü üzere kaplama miktarı oldukça fazla olmasına rağmen pürüzlülük te fazladır. Ayrıca kaplama homojen değildir. Şekil 5.14.b de elektrodan düşen bakır parçası görülmektedir. Bu parça elektrodun üzerinde tutunamayan bakır tozudur. Sebebi ise verilen akım yoğunluğunun fazlalığı ve elektroliz sırasında çözelti ve elektrod arasında gerçekleşen tepkimeden kaynaklanan hidrojen kabarcıklarının katota yapışmasıdır. Bunlar hava kabarcığı şeklinde katota yerleşerek kaplamanın dayanıklılığını ve homojenliğini olumsuz yönde etkilemekte hatta kaplamanın toz haline gelmesine sebep olurlar.



Şekil 5. 13 Kaplanan bakır

Yapılan elektrokazanım sonucunda katot bakırının üzerinde her iki yüzeyden de profilometre ile kalınlık ölçümü yapılmıştır. Verilen tablolarda farklı 2 ayrı elektrokazanım denemesi sonucunda katot üzerinde biriken bakırın kalınlığını göstermektedir. Her ikisinde de 3 adet ölçüm yapılmış ve ortalamaları hesaplanmıştır. Çizelge 5.3. 'de görüldüğü gibi ilk numunenin kaplama kalınlık değeri 1.Yüz de yaklaşık $247,345 \mu\text{m}$ 2. Yüz de ise $149,296 \mu\text{m}$ 'dir. 2. Numunenin ise akım değeri düşük olduğu için kalınlık değeri oldukça düşmüştür. 2. Numune için bu değerler 1. Yüz de $42,170 \mu\text{m}$ iken 2. Yüz için $29,620 \mu\text{m}$ ye düşmüştür. Burada 1. yüz olarak bahsedilen değer anotla yüz yüze tam karşısında olan yüzeyken 2. Yüz olarak bahsedilen değer ise tam katot plakanın anotu görmeyen yüzüdür. Her iki denemede de 1. Yüzdeki değerlerin daha yüksek çıkmasının nedeni 2. yüze gelen akım yoğunluğunun az olmasından dolayı daha az bakır birikmesidir. Ayrıca ilk numuneye ait kalınlık değerleri 2. Numuneye ait olan değerlerden daha fazladır. Bunun sebebi 2.denemedeki kazanım sırasında seçilen akım değerlerinin daha düşük olmasıdır. Ancak ilk örnekteki pürüzlülük yüksektir. Çünkü yüksek akım katot yüzeyinde hidrojen kabarcıkları oluşturduğundan dolayı hem daha fazla gözenekli yapı elde edilir hem de kaplamanın bir kısmı toz halinde dökülebilir.

Çizelge 5. 3 Kazanılan bakırın profilometre kalınlık ölçüm sonuçları

V= 2,0 V		V=1,2 V	
1.YÜZ(μm)	2.YÜZ(μm)	1.YÜZ(μm)	2.YÜZ(μm)
264	144	42	29
236	143	42	30
241	159	42	28
247	149	42	29

SONUÇ

Kalkopirit konsantresi yüzeyi genellikle süfür ile kaplı olduğundan liçi zayıf asit içinde oldukça verimsizdir. Ancak ısı ile yüzey özellikleri değiştirilip, içerikteki bakırın da sülfat formuna dönüştürülmesi seyreltik sülfürik asit (hatta su) kullanılarak etkili liç yöntemiyle bakır kazanımı gerçekleştirilebilir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle 700 °C den düşük sıcaklıklarda yapılan kavurma işlemlerinde söz konusu dönüşümlerin gerçekleşebileceği, literatür çalışmasıyla belirlenmiştir.

Hem numunenin kütle kazancı hem de egzotermik tepkimeler, yaklaşık 300 °C'deki pikler tarafından belirtilmiş gibi görünmektedir. Bu bağlamda tepkime 5.1, 5.2 ve 5.3'ün egzotermik olduğu bildirildiğinden ve ürünleri XRD sonuçlarında görüldüğünden 270 °C, 300 ve 330 °C sıcaklıklarda gerçekleştiği söylenebilir. Bununla birlikte, literatürde farklı sıcaklıklarda meydana geldikleri bildirildiğinden, her birinin ayırt edilmesi zordur [14,92–94]. Bununla birlikte, 350 °C 'lik XRD spektrumundaki kalkopirit tepe noktaları en az bir 10 kat azaltılmış büyüklük, oysa pirit tepelerinininki neredeyse iki kat daha küçüktür. Bu nedenle, tepkime 5.1 ve 5.3'ün sırasıyla 270 ve 300 °C'de gerçekleştiğini söylemek doğru olabilir. Sfalerit pikleri bu sıcaklıklarda hala görülmekteyken ve 400 °C'de neredeyse kaybolduğu için, tepkime 5.2'ye ait pikin 330 °C'de görüldüğü sonucuna varılabilir. Sülfatlaşma meydana geldiğinde, artan kütle kazancı, tepkime 5.6 ve 5.7 ve 5.9'un sırasıyla 360, 405 ve 440 °C'de gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Ek olarak, Şekil 5.2 (b) 'de gösterilen egzotermik davranış da bu sonucu desteklemektedir. 510 °C civarındaki son egzotermik pik tepkime 5.5 ile ilgilidir. Ayrışma tepkimeleri 5.10, 5.11 ve 5.12 'nin çalışmamızda sırasıyla 540, 670 ve 632 °C'de meydana geldiği bulunmuştur, ancak literatürde daha yüksek sıcaklıklar bildirilmiştir.

Liç deneylerinde, önceden optimize edilmiş parametreler kullanılarak kalkopirit konsantresinin kavurma sıcaklığının Cu ve Fe ekstraksiyonuna etkisi analiz edilmiştir. Böylece, yüklü çözeltide maksimum Cu/Fe ekstraksiyon oranı için optimum kavurma sıcaklığının varlığı araştırılmış ve 400 ile 500 °C arasında olduğu bulunmuştur. Bu, yüklü liç çözeltisinde yüksek Cu ve düşük Fe içeriği elde etmek için daha yüksek sıcaklıklara olan ihtiyacı ortadan kaldırabilir. Bir başka deyişle, doğrudan liç çözeltisinden elektrokazanım işlemi mümkün olabilir ve ek saflaştırma işlemleri olmadan düşük Fe içeren Cu üretimi gerçekleştirilebilir. 600 °C'nin üzerindeki daha yüksek sıcaklıklarda, bu ekstraksiyon oranı artmaktadır, ancak ısıtma maliyeti ve konsantredeki tüm kükürtün çevre için tehlikeli olan SO₂ ve SO₃ gazlarına dönüşmesi çevresel önlemlerin maliyetinin çok artması düşük maliyetli işlemi imkânsız hale getirecektir.

Yüklü çözeltilerden yapılan elektrokazanım çalışmalarında grafit anotlar ve paslanmaz çelik katotlarda çözeltiden bakır geri kazanılmıştır. Hazırlanan çözelti oldukça aktiftir ve bu nedenle neredeyse herhangi bir potansiyel uygulanmasına gerek kalmadan bakır birikmeye başlamıştır. Yapılan elektrokazanım çalışmalarında katot yüzeyinde bakır kazanımı yapılmış ve yapılan ölçümler sonrasında cihaza tanımlanan gerilim değerleri sistemden çok fazla akım çekmiş ve miktarı fazla gelen akım değerleri sonrasında katot bakırında dökülmeler olmuştur. Sonuçta kaplamanın yanında toz Cu elde edilmiştir.

Yapılan voltammetrik ölçümlerde bu durum incelenmiş ve kendiliğinden kaplama oluşmasının, yüklü çözelti ile elektrod arayüzünde yük birikmesi sonucu olduğu anlaşılmış olup, uzay yüklerinin 0.45 V a kadar polarizasyon potansiyeli oluşturduğu saptanmıştır. Dolayısıyla tepkime voltajlarında 0.25 V a kadar değişiklikler gözlenmiştir.

Katodun hemen yanında gerçekleşen hidrojen oluşum tepkimeleri sebebiyle kaplama yüzeyinde hidrojen kabarcıkları oluşmuş ve oluşan bu kabarcıklar katot yüzeyine yapışmış bunun sonucunda da kaplama kalitesini düşürmüştür. Sonuçta, sistemde hem hidrojen oluşum tepkimesi hem de bakırın indirgenmesi aynı anda olduğu için bakırın katotta toplanması sırasında hidrojen oluşup kabarcıklar halinde plakaya

yapıştır bunun üzerine de bakır kaplanır. Dolayısı ile katotta biriken bakır oldukça gözenekli ve dayanıksızdır. Kazanılan, toz halinde ve hidrojenin aktivitesi oldukça yüksek olan bu katot bakırı plaka halinde olmasa da toz halinde rahatça sıyrılabilmektedir.

Tek anotla yapılan kazanım denemelerinde katot plakanın her iki yüzeyini ele aldığımızda anotu doğrudan gören katot yüzeyinin kaplama kalınlığı diğer yüzeyden 2 kat daha fazladır. Bunun sebebi olarak katodun arka yüzeyine dolaşarak gelen akımın ilk yüzeyde daha etkili olması ve arka yüzeye ulaşırken biraz daha şiddetinin azalmasıdır.

Elektrokazanım ölçümleri sonrası elde edilen sonuçlara göre kazanım voltaj-akım değerlerinin oluşturulan elektrokazanım hücresi için fazla olduğu bu sebeple katot bakırında dökülmeler yaşandığı saptanmıştır. Kullanılan akım değerleri optimize edilerek daha başarılı kazanımlar yapılabilir ve bu katot bakırındaki dökülmeler engellenebilir. Ayrıca kaplamanın kalitesi için oldukça etkili olan hidrojen kabarcıklarını önlemek ya da etkisini azaltmak için alternatif karıştırma yöntemleri uygulanabilir. Konuyla alakalı yapılacak bundan sonraki çalışmalarda gerilim değerini 3 V ve üzerinde tutulması, plaka halinde bakır elde edilmesini mümkün kılacağı da önerilerimiz arasındadır.

KAYNAKLAR

1. Türkmen, Y., "Sülfürlü Bakır Flotasyon Konsantrelerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Kazanımının Araştırılması", *Dokuz Eylül Üniversitesi*, (2011).
2. Kaya, E., "Leaching of Chalcopyrite Concentrate in Sulphuric Acid with the Aid of Mechanical Activation and Microwave Energy ", (November 2010): (2017).
3. Ulu, S., Uysal, M., Alp, A., and Aydın, A. O., "Küre Bölgesi Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Hidrometalurjik Yöntemle Kazanımında Mekanik Aktivasyon ve Hidrojenperoksit İlavesinin Etkisi", *Symposium, I., Technologies*, 2017 (September): (2017).
4. Sarı, Z. A., Turan, M. D., Nizam, H., and Depci, T., "Selective Copper Recovery with HCl Leaching from Copper Oxalate Material", (2020).
5. Uzun, E., Zengin, M., and Atılgan, Ý., "Improvement of selective copper extraction from a heat-treated chalcopyrite concentrate with atmospheric sulphuric-acid leaching", *Materiali In Tehnologije*, 50 (3): 395–401 (2016).
6. Taylor, P., "Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review : Investigations on The Mechanisms of Sulphuric Acid Leaching of Chalcopyrite in The Presence of Hydrogen Peroxide", (December 2014): 37–41 .
7. Mohammadabad, F. K., Hejazi, S., khaki, J. V., and Babakhani, A., "Mechanochemical leaching of chalcopyrite concentrate by sulfuric acid", *International Journal Of Minerals, Metallurgy And Materials*, 23 (4): 380–388 (2016).
8. Aneesuddin, M., Char, P. N., Hussain, M. R., and Saxena, E. R., "Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India", *Journal Of Thermal Analysis*, 26 (2): 205–215 (1983).
9. Bandyopadhyay, D., Singru, R. M., and Biswas, A. K., "Study of the roasting of chalcopyrite minerals by ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy", *Minerals Engineering*, 13 (8): 973–978 (2000).
10. Bayer, G. and Wiedemann, H. G., "Thermal analysis of chalcopyrite roasting reactions", *Thermochimica Acta*, 198 (2): 303–312 (1992).
11. Prasad, S. and Pandey, B. D., "Thermoanalytical studies on copper-iron sulphides", *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, 58 (3): 625–637 (1999)

12. Prasad, S. and Pandey, B. D., "Alternative processes for treatment of chalcopyrite - A review", *Minerals Engineering*, 11 (8): 763–781 (1998).
13. Of, M. and Copper, R., "United States Patent (19)", (19): (1973).
14. Shamsuddin, M., "Physical Chemistry of Metallurgical Processes", *Physical Chemistry Of Metallurgical Processes*, 1–592 (2016).
15. Yildirim, M., "Sulphation Roasting and Leaching of A Low-Grade Copper Ore From Ergani-Maden, Turkey", *Transactions Of The Institutions Of Mining And Metallurgy, Section C: Mineral Processing And Extractive Metallurgy*, 111 (JAN./APR.): (2002).
16. Habashi, F., "Book Review", *Minerals Engineering*, 905–906 (2005).
17. Sohn, H. Y., "Developments in Physical Chemistry and Basic Principles of Extractive Metallurgy in 1980.", *Journal Of Metals*, 33 (4): 18–23 (1981).
18. wwwantimicrobialcoppercom, "A Guide to Working With Copper and Copper Alloys",
19. Kiraz, E., "Recovery Of Copper From Oxide Copper Ore By Flotation And Leaching A Thesis Submitted To *The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University*", (2014).
20. Akkaş. C., 'Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımı' *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Yüksek Lisans Tezi (2011).
21. Flotasyon, J., Dnce, H., Kompleks, T., Cevherlerinin, B., Gürsoy, Z. Y. H., Mühendisliği, M., and Dalı, A., "DOKTORA TEZİ", (2007).
22. Cankut, S., "Ekstraktif Metalurji Uygulaması; Bakır", İstanbul, (1973).
23. Kılavuz, O., "Bakır", (1985).
24. Ahmed, E. , Zegadı, A. , Hill, A. E. , Pilkington, R. D. , Tomlinson, R. D. , Dost, A. A. , Ahmed, W. , Leppavuuri, S. , Levoska, J., and Kusmartsev A. O. , "The Influence of Annealing Processes on the Structural Compositional and Electro-optical Properties of Thin Films", *Journal Of Materials Science-Matreials In Elctronics*, 7 (3): 213–219 (1996).
25. YoshimI, M. , K. S. and N. Y., "Electrical and Optical Properties of CuFeS₂ Grown by Traveling Heater Method Using Pure In and Cu-In Alloy Solvents", *Journal Of Japan Institute Of Metals*, 59 (12): 1315–1321 (1995)
26. Yüksel, E., "Bakır Cevheri ve Pirit çalışma Grubu Raporu", (1996).
27. Bor, Y., "Ekstraktif Metalurji Prensipleri", İstanbul, (1989).
28. McGraw-Hill., "Encyclopedia of Science and Technology", McGraw-Hill Co., Vol.7-14 and Vol.VI. Ed., *Encyclopedia Of Science And Technology*, New York, 747–748

29. Oğuz B., "Demir dışı metallerin kaynağı", (1990).
30. Britannica, T. E. of E. (2022, S. 6). copper. E. Britannica., "Copper", (2022).
31. Schlesinger and Mark E, "Extractive Metallurgy of Copper", .
32. "Bakır Raporu Metalurji Dergisi <https://www.metalurji.org.tr> > dergi **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası**", .
33. Gülfen, Mustafa., " Kalkopirit cevherindeki bakırın sülfürik asit çözeltisinde çözünürlüğünün incelenmesi.", Doktora Tezi, **Sakarya Üniversitesi** , Sakarya, (2002).
34. A. Baba, A., I. Ayinla, K., A. Adekola, F., K. Ghosh, M., S. Ayanda, O., B. Bale, R., R. Sheik, A., and R. Pradhan, S., "A Review on Novel Techniques for Chalcopyrite Ore Processing", **International Journal Of Mining Engineering And Mineral Processing**, 1 (1): 1–16 (2012).
35. Ingraham, T. . R. and Kerby, R., "Roasting in extractive metallurgy a thermodynamic and kinetic review", **Canadian Metallurgical Quarterly**, 6 (2): 89–119 (1967).
36. Uçar, G., "Kalkopirit Konsantresinin Sülfürik Asitli Ortamda Potasyum Dikromat Etkisinde Liç şartlarının Belirlenmesi", **Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi** , Konya, (2005).
37. "Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu” Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu ., DPT 2627-ÖİK:638., Ankara, 2001", .
38. "İnternet: Asya Maden, “Fizibilite Raporu”, Asya Maden Ltd. Şti, Kastamonu, <http://www.asyamaden.com.tr/> (2012)", .
39. Uzun, E., "Kalkopirit Konsantresinden Hidrometalurjik Yöntemle Katodik Bakır Üretimi", Doktora Tezi, **Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Karabük, (2015).
40. Kizilca, M., Lisans, Y., Kimya, T., Ana, M., and Dalı, B., "Kalkopiritin Kavrulması ve Kavrulmuş Kalkopiritin SO₂ 'de Çözündürülmesi", .
41. Önel K., "Kalkopirit Cevher ve Konsantrelerinin Liçi Üzerinde Mikrodalga Etkisinin İncelenmesi.", .
42. Saddington, R. R., Curlook, W., and Roorda, H. J., "Roasting practices at International Nickel", **Trans. CIMM. LXIV**, 359–366 (1961).
43. Canbazoğlu, M., "Sülfürlü Cevherlerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi", **T.M.M.O.B.Maden Müh.Odası, Madencilik Dergisi, 18(4), 9-20**, .
44. Cankut, C., "Türkiye’de Bakır Teknolojisi" **TMMOB. Maden Müh. Odası, Madencilik Dergisi**, 13(2).", (1972).

45. Cankut S., "Ekstraktif Metalurji", *İTÜ Matbaası*, (1972).
46. Özer, M., "Renkli Metal İçeren Kompleks Sülfürlü Yapıdaki Hammaddelerin Kavrulma Karakteristiklerinin Belirlenmesi" Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2012).
47. Gül, A. , "Küre Dissemine Bakır Cevherinin Ön Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü", İstanbul, (2001).
48. Addemir O., " Kompleks Sülfürlü Cevherlerin Sülfatlayıcı Kavurma Yolu ile Doğrudan Metalurjik Değerlendirilmesi ve Lahanos Cevheri Üzerine İncelenmesi" Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü," , İstanbul, (1977).
49. Cavanagh, R. L. and Last, A. J. , "' Experimental and Commercial Magnetic Roasting" Trans. CIMM., LXIV:351-358.", (1961).
50. Özboz, F., "Rize Bölgesi Kompleks Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Anodik Oksitleme Yöntemi ile Liçi Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi", (2017).
51. Dalton, R. F., Diaz, G., Price, R., and Zunkel, A. D., "The Cuprex Metal Extraction Process: Recovering Copper from Sulfide Ores", .
52. Kowalczyk, P. and Chmielewski, T., "Chalcopyrite, Copper, Copper Sulfide Minerals Hydrometallurgy, Leaching, Mechanical Activation Search For A New Technology Producing Copper From Chalcopyrite", .
53. Karahan, S., "Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu" TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Metalurji Mühendisleri Odası, Şafak Matbası.", 15–20 (1978).
54. Web sayfası<<http://www.srkturkiye.com>> alındığı tarih 22.09.2022. .
55. Canbazoğlu, M. and Girgin, İ., "Cevher Hazırlama El kitabı, İTÜ Yayınları İstanbul.", 1–18 (2001).
56. Turan, M. D., "Etkin Yükseltgenler Varlığında Kalkopiritin Basınç Liçinin İncelenmesi" PhD Thesis. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ", (2010).
57. Web Sayfası : <https://Www.911metallurgist.Com/Blog/Pachuca-Tanks>", .
58. Çilingir, Y. , "Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri" Dokuz Eylül Üni. Müh. Fak. Yayınları, İzmir.", 510–516 (1990).
59. Akçil, A. and Çiftçi, H., "Mechanisms of Bacterial Leaching in Metal Recovery", .
60. Deveci, H., Akcil, A., and Alp, I., "Bioleaching of Complex Zinc Sulphides Using Mesophilic and Thermophilic Bacteria: Comparative importance of pH and Iron", *Hydrometallurgy*, 73 (3–4): 293–303 (2004).

61. Aqueveque, P. E., Wiechmann, E. P., Herrera, J., and Pino, E. J., "Measurable Variables in Copper Electrowinning and Their Relevance to Predicting Process Performance", *IEEE Transactions On Industry Applications*, 51 (3): 2607–2614 (2015).
62. Moats, M. , Robinson, T. , Davenport, W. , Karcas, G. , and Demetrio, S., "Electrolytic copper refining 2007 world tankhouse operating data", *In Copper* , Vol. 5: 195–242 (2007).
63. Tran, T. T. and Lee, M. S., "Use of ferric salt solutions as leaching agents of Co, Ni, Cu, Fe, and Mn from metallic alloys of spent lithium-ion batteries and separation of iron from the leaching solution", *Journal Of Mining And Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 58 (3): 405–415 (2022).
64. Stelter, M. and Bombach, H., "Process Optimization in Copper Electrorefining", *Advanced Engineering Materials*, 6 (7): 558–562 (2004).
65. Gerald V. Jergensen II, "Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology : Edited by Gerald V. Jergensen II, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. (SME), 8307 Shaffer Parkway, Littleton, Co, USA, 80127, Tel: 303-973-9550.", *International Journal Of Surface Mining, Reclamation And Environment*, 13 (2): v–v (1999).
66. Havlík, T., "Extracting Metals From Solutions", *Hydrometallurgy, Elsevier*, 255–293 (2008).
67. Navarro, L. G., Morris, T., Read, W., and Parameswaran, K., "Metal Sustainability from a Manufacturing Perspective", *Metal Sustainability, John Wiley & Sons, Ltd*, Chichester, UK, 397–423 (2016).
68. Zhang, C., "Development of Permanent Stainless Steel Cathodes in China", (2016).
69. Shukla A., "“Modeling and measuring electrodeposition parameters near electrode surfaces to facilitate cell performance optimization” Master thesis, The University of UTAH, Department of Metallurgical Engineering.", (2013).
70. Xu, H., Li, B., Wei, Y., and Wang, H., "Extracting of copper from simulated leaching solution of copper-cadmium residues by cyclone electrowinning technology", *Hydrometallurgy*, 194: 105298 (2020).
71. Prengaman, R. D. , and Siegmund, A., "Improved copper electrowinning operations using wrought Pb-Ca-Sn anodes", *Copper 99-Cobre 99 International Symposium* , (1999).
72. Beukes, N. T. and Badenhorst, J., "Copper electrowinning- theoretical and practical Inotec", 213–240 (2009).
73. Padilla, R., Vega, D., and Ruiz, M. C., "Pressure leaching of sulfidized chalcopyrite in sulfuric acid–oxygen media", *Hydrometallurgy*, 86 (1–2): 80–88 (2007).

74. McDonald, R. G. and Muir, D. M., "Pressure oxidation leaching of chalcopyrite", *Hydrometallurgy*, 86 (3–4): 206–220 (2007).
75. Koleini, S. M. J., Aghazadeh, V., and Sandström, Å., "Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite", *Minerals Engineering*, 24 (5): 381–386 (2011).
76. Subramanian, K. N. and Kanduth, H. , ""Activation and leaching of chalcopyrite concentrates"" , *CIM Bull.*, 66: 88–91 (1973).
77. Dreisinger, D., "Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper", *Hydrometallurgy*, 83 (1–4): 10–20 (2006).
78. Skrobjan, M., Havlik, T., and Ukasik, M., "Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution", *Hydrometallurgy*, 77 (1–2): 109–114 (2005).
79. Al-Harashseh, M., Kingman, S., Hankins, N., Somerfield, C., Bradshaw, S., and Louw, W., "The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite", *Minerals Engineering*, 18 (13–14): 1259–1268 (2005).
80. Butcher, D. J., "Book review| Paul Worsfold, Alan Townshend, Colin Poole,(Eds.), Encyclopedia of Analytical Science, Elsevier Ltd., Amsterdam, ISBN 0-12-764100-9.", (2005).
81. WebSayfası:
<https://www.agri.edu.tr/detail.aspx?id=325&bid=262&tid=6&dil=tr-TR> , .
82. Arslan T., "Değerli Metal İyonlarının Önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayinleri Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı", (2013).
83. "Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)", Introduction to Thermal Analysis, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, 55–90
84. Web Sayfası: Hitachi-High-Tech Global Principle of Differential Thermal Analysis(DTA) ", .
85. Toğrul, T., "İnstrümental Analiz. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi," 101-117. (1995).
86. John, W. J. , Raymond, Jr. , and Serway, A. , " "Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics", 8th edition, 2010, Canada, ISBN-13: 978-1-4390- 4875-7, " , 8: 1125-1127. (2010).
87. Nahir, T. M. , Clark, R. A. , and Bowden, E. F., ""Linear-sweep voltammetry of irreversible electron transfer in surface-confined species using the Marcus theory"" Analytical Chemistry," 66 (15): 2595–2598 (1994).

88. Orbay, A., "Gümüş Elektrot Üzerinde Sodyum Borhidrür Elektroyükseltgenmesinin İncelenmesi" İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Programı, Kimya Anabilimdalı, ", İstanbul., (2013).
89. Skoog, D. A., Holler, F. J., and Nieman, T. M., "Principles of Instrumental Analysis" Cyclic Voltammetry, Thomson Learning, United States of America, ISBN: 0-03-002078-6.", 5: 654–656 (1971).
90. Tuna, N., ""Çinko ve Nikel Kaplanmış Düşük Karbonlu Çelik Plaka ve Vidaların Korozyon Davranışının İncelenmesi"" Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü.", (2013).
91. Aktürk, K. D., "316L Çeliğinin Cl^- İçeren Ortamlardaki Aralık Korozyonunun SO_4^{2-} ve NO_3^- ile Önlenmesi / Crevice corrosion inhibition of 316L by SO_4^{2-} and NO_3^- in Cl^- containing environments, " Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ve Süreç Mühendisliği Ana Bilim Dalı.", (2015).
92. Sokić, M., Ilić, I., Živković, D., and Vučković, N., "Investigation of mechanism and kinetics of chalcopyrite concentrate oxidation process", *Metalurgija*, 47 (2): 109–113 (2008).
93. Kizilca, M. and Copur, M., "Investigation of the Thermal Decomposition Kinetics of Chalcopyrite Ore Concentrate using Thermogravimetric Data", *Chemical Engineering Communications*, 203 (5): 692–704 (2016).
94. Mitovski A., Štrbac N., Manasijević D., and Sokić, M., "Thermal Analysis and Kinetics of The Chalcopyrite-Pyrite Concentrate Oxidation Process ", *METALURGIJA*, 54 (2): 311–314 (2015).
95. Uygur, I., "Influence of Shoulder Diameter on Mechanical Response and Microstructure of FSW Welded 1050 Al-Alloy", *Archives Of Metallurgy And Materials*, 57 (1): (2012).
96. Kurt, A., Uygur, I., and Ates, H., "Effect of Porosity Content on the Weldability of Powder Metal Parts Produced by Friction Stir Welding", *Materials Science Forum*, 534–536: 789–792 (2007).
97. Uygur, I., Evans, W. J., Bache, M., and Gulenc, B., "The Fatigue Behaviour of SiC Particulate Reinforced 2124 Aluminium Matrix Composites", *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 26 (7): 927–939 (2004).
98. Kurt, A., Uygur, I., and Mutlu, E., "The Effect of Allotropic Transformation Temperature in Diffusion-Welded Low-Carbon Steel and Copper(Review)", *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 28 (1): 39–52 (2006).
99. Uygur I, "Tensile Behavior of Powder Metallurgy Processed (Al-Cu-Mg-Mn)/SICP Composites", *Iranian Journal Of Science And Technology Transaction B-Engineering*, 28 (2): 239–248 (2004).

100. Bache, M. R., Evans, W. J., and Uygur, I., "Fatigue Life Predictions for Notch Geometries in Particle Reinforced Metal Matrix Composites", *Materials Science And Technology*, 14 (9–10): 1065–1069 (1998).
101. Uygur, I., "Notch Behavior and Fatigue Life Predictions of Discontinuously Reinforced MMCs", *Archives Of Metallurgy And Materials*, 56 (1): (2011).
102. Cocchiara, C., Dorneanu, S.-A., Inguanta, R., Sunseri, C., and Ilea, P., "Dismantling and Electrochemical Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards in H₂SO₄–CuSO₄–NaCl solutions", *Journal Of Cleaner Production*, 230: 170–179 (2019).
103. Yu, R., Liu, Q., Qiu, G., Fang, Z., Tan, J., and Yang, P., "Inhibition Behavior of Some New Mixed Additives upon Copper Electrowinning", *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 18 (5): 1280–1284 (2008).
104. Cifuentes, L., García, I., Arriagada, P., and Casas, J. M., "The Use Of Electrodialysis for Metal Separation and Water Recovery from CuSO₄–H₂SO₄–Fe Solutions", *Separation And Purification Technology*, 68 (1): 105–108 (2009).

ÖZGEÇMİŞ

Güldane Ateşoğlu 1988' de Akşehir' de doğdu; yaşadığı yer olan Karabük'te ilk ve orta öğrenimini tamamladı. Karabük 75. Yıl Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2008 yılında On dokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayarak 2012 yılında 3.20 ortalama ile bölümünden iyi derece ile mezun oldu. 2012 yılında Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başlamış olduğu yüksek lisans programını, 2016 yılında tamamladı. 2016 yılında Karabük Üniversitesi'nde göreve başladı ve halen aynı yerde çalışmaya devam etmektedir.