

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MALAHİT CEVHERİNİN AMONYUM ASETAT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Abdulahap GÜLEZGİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MALATYA
Ağustos 2010**

Tezin Başlığı: Malahit Cevherinin Amonyum Asetat özeltelerinde özünme Kinetiğinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: Abdulvahap GÜLEZGİN

Sınav Tarihi: 27/08/2010

Yukarıda adı verilen bu tez çalışması, jürimiz tarafından değerlendirilmiş ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında, Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Prof. Dr. Ahmet BAYSAR

Yrd. Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı. / /2010

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Malahit Cevherinin Amonyum Asetat Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel etik ve geleneklere aykırı bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını, yararlandığım bütün kaynakların, metin içinde ve kaynaklar arasında yöntemine uygun bir biçimde gösterilenlerden olduğunu bildirir, bunu da onurumla doğrularım.

Abdulvahap GÜLEZGİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MALAHİT CEVHERİNİN AMONYUM ASETAT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Abdulahap GÜLEZGİN

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

57+vii sayfa

2010

Danışman: Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Bu çalışmada oksitli bakır cevheri malahitin ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) amonyum asetat çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Çalışmalarda, amonyum asetat konsantrasyonu (C), katı tane boyutu (D), katı/sıvı oranı (K/S), karıştırma hızı (v) ve reaksiyon sıcaklığı (T) değişken parametreler olarak seçilmiştir.

Deneyler sonucunda çözünme hızının tane boyutu ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve amonyum asetat konsantrasyonunun artması ile arttığı görülmüştür.

Malahit cevherinin amonyum asetat çözeltilerindeki çözünme kinetiği, heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiş ve çözünme hızının karışık kinetik model ile kontrol edildiği tespit edilmiştir. Çözünme kinetiğinin matematiksel modeli aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$(1-(1-x)^{1/3})^2 = 2,015 \times 10^6 \cdot C^{1,563} D^{-1,858} (K/S)^{-0,334} \cdot v^{0,369} \cdot e^{\frac{(-7297,50)}{T}} t$$

Bu proses için aktivasyon enerjisi 60,67 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Malahit, liç işlemi, çözüme kinetiği, amonyum asetat.

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF DISSOLUTION KINETICS OF MALACHITE ORE IN AMMONNIUM ACETATE SOLUTIONS

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

57+vii pages

2010

Supervisor: Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

In this study, dissolution kinetics of malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) that is an oxidized copper ore in ammonium acetate solutions have been investigated. In the runs, the ammonium acetate concentration (C), the particle size (D), the solid to liquid ratio (K/S), the stirring speed (v), and the reaction temperature (T), have been chosen as variable parameters.

As a result of present experiments, it has been seen that the dissolution rate increased with decrease in the particle size, the solid to liquid ratio, and with increase in the reaction temperature, the stirring speed and ammonium acetate concentration.

The dissolution kinetics of malachite ore in ammonium acetate solutions according to the heterogeneous reaction models were examined. It has been determined that the dissolution mechanism is controlled by three dimensional diffusion process. The mathematical model of dissolution kinetic can be expressed as.

$$(1-(1-x)^{1/3})^2 = 2,015 \times 10^6 \cdot C^{1,563} D^{-1,858} (K/S)^{-0,334} \cdot v^{0,369} \cdot e^{\frac{(-7297,50)}{T}} t$$

Activation energy for this process has been calculated as 60.67 kJ/mol.

KEYWORDS: Malachite, leaching, dissolution kinetics, ammonium acetate.

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamda, çalışma konusunun belirlenmesinde, deneysel süreçte, tezin düzenlenmesinde katkılarını esirgemeyen, yol gösterici olan danışman hocam Prof. Dr. Asım KÜNKÜL'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm imkanlarından faydalanmam konusunda yardımlarını esirgemeyen, Dekan Prof. Dr. Kadim CEYLAN, Bölüm Baőkanları Prof. Dr. Ahmet EKMEKYAPAR ve Prof. Dr. Ahmet BAYSAR olmak üzere tüm Fakülte çalıőanlarına teşekkür ederim.

Deneysel çalıőmalarımnda yol gösterici, çalışma arkadaőı ve iyi bir dost olan Yrd. Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN'a, çalışmalarda yardımını esirgemeyen Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Arő. Gör. Mehmet TANAYDIN'a, Elazığ Ceza İnfaz Kurumu Yöneticilerine teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her anında ve her alanında yanımda olan değerli Eőim ve çocuklarıma, bu zaman diliminde bana gösterdikleri tahammül, eksik etmedikleri ilgi ve desteklerinden dolayı sonsuz teőekkürleri ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrometalurji.....	7
1.2. Bakır cevherinin zenginleştirme yöntemleri.....	9
1.3. Liç yöntemleri.....	10
1.4. Liç çözeltilerinden bakır kazanımı.....	14
2. KURAMSAL TEMELLER.....	20
2.1. Kimyasal reaksiyonların kinetiği.....	20
2.2. Akışkan-katı (heterojen) reaksiyonlar için matematiksel modeller.....	21
2.2.1. Difüzyon kontrolü.....	22
2.2.2. Reaksiyona girmemiş nüve modeli.....	25
2.2.3. Büzülen nüve modeli.....	26
2.3. Konu ile ilgili çalışmalar.....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	30
3.1. Çözme işlemi.....	31
3.2. Reaksiyon düzeneği.....	31
3.3. Denemelerde kullanılan parametreler.....	31
3.4. Reaksiyonu takip yöntemi.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	33
4.1. Amonyumasetat konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi.....	33
4.2. Reaksiyon sıcaklığının değişiminin çözünürlüğe etkisi.....	33
4.3. Karıştırma hızının değişiminin çözünürlüğe etkisi.....	33
4.4. Tane boyutunun değişiminin çözünürlüğe etkisi.....	37
4.5. Katı/sıvı oranının değişiminin çözünürlüğe etkisi.....	37
4.6. Çözünme reaksiyonları.....	40
4.7. Çözünme kinetiği.....	40
4.7.1. Amonyum asetat konsantrasyonunun etkisi.....	41
4.7.2. Tane boyutunun etkisi.....	43
4.7.3. Katı/sıvı oranının etkisi.....	45
4.7.4. Karıştırma hızının etkisi.....	47
4.7.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	49
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	53
6. KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Akışkan içindeki katı taneciğin gösterimi.....	23
Şekil 2.2	Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi.....	26
Şekil 2.3.	Büzülen nüve modeli.....	27
Şekil 3.1.	Cevher örneğinin XRD spektrumu.....	30
Şekil 3.2.	Reaksiyon (deney) düzeneği.....	32
Şekil 4.1.	Amonyum asetat konsantrasyonunun değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	34
Şekil 4.2.	Reaksiyon sıcaklığının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	35
Şekil 4.3.	Karıştırma hızının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	36
Şekil 4.4.	Tane boyutunun değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	38
Şekil 4.5.	Katı/Sıvı oranının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	39
Şekil 4.6.	Farklı amonyumasetat konsantrasyonlarında t/t^* değerleri.....	42
Şekil 4.7.	$\ln k_1$ değerlerinin $\ln C$ ile değişimi.....	43
Şekil 4.8.	Farklı tane boyutlarında t/t^* değerleri.....	44
Şekil 4.9.	$\ln k_2$ değerlerinin, $\ln D$ ile değişimi.....	45
Şekil 4.10.	Farklı katı/sıvı oranı değerlerinde t/t^* değerleri.....	46
Şekil 4.11.	$\ln(K/S)$ değerlerine karşılık $\ln k_3$ değerleri.....	47
Şekil 4.12.	Farklı karıştırma hızlarında t/t^* değerinin zamanla değişimi.....	48
Şekil 4.13.	$\ln v$ değerine karşılık $\ln k_4$ değerleri.....	49
Şekil 4.14.	Farklı sıcaklıklardaki t/t^* değerleri.....	50
Şekil 4.15.	$1/T$ değerlerine karşılık $\ln k_5$ değerleri.....	51
Şekil 4.16.	Deneysel ve teorik dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Dünya bakır rezervleri.....	3
Çizelge 1.2.	Ülkemiz bakır rezervleri.....	4
Çizelge 1.3.	Bakırın kullanım yerleri.....	5
Çizelge 1.4.	Bakır özellikleri.....	6
Çizelge 1.5.	Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri.....	6
Çizelge 1.6.	Solvent ekstraksiyonda kullanılan kimyasallar.....	18
Çizelge 3.1.	Çalışmada kullanılan malahit cevherinin kimyasal analizi.....	30
Çizelge 3.2.	Denemelerde kullanılan parametreler.....	31
Çizelge 4.1.	Amonyum asetat konsantrasyonunun değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	34
Çizelge 4.2.	Reaksiyon sıcaklığının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	35
Çizelge 4.3.	Karıştırma hızının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	36
Çizelge 4.4.	Tane boyutunun değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	38
Çizelge 4.5.	Katı/sıvı oranının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.....	39
Çizelge 4.6.	Farklı amonyum asetat konsantrasyonlarında $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri.....	42
Çizelge 4.7.	Çeşitli amonyum asetat konsantrasyonlarında bulunan k_1 değerleri.....	42
Çizelge 4.8.	Farklı tane boyutlarında $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri.....	44
Çizelge 4.9.	Farklı tane boyutundaki k_2 değerleri.....	44
Çizelge 4.10.	Katı/sıvı oranı değerlerinde $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri.....	46
Çizelge 4.11.	Farklı K/S değerleri için k_3 ve R^2 değeri.....	46
Çizelge 4.12.	Farklı karıştırma hızlarında $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri.....	48
Çizelge 4.13.	Farklı karıştırma hızları için k_4 ve R^2 değerleri.....	48
Çizelge 4.14.	Farklı sıcaklıklardaki $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri.....	50
Çizelge 4.15.	Farklı sıcaklıklar için k_5 ve R^2 değeri.....	50

SİMGELER ve KISALTMALAR

A	Arrhenius Sabiti
b	Katı reaktanın stokiyometrik katsayısı
C	Konsantrasyon
C_A	A Reaktanının konsantrasyonu
C_B	B Reaktanının konsantrasyonu
D	Katı taneciğin boyutu
D_e	Efektif difüzyon hızı
E_a	Aktivasyon enerjisi
k	Reaksiyon hız sabiti
K/S	Katı/sıvı oranı
N_A	A'nın mol miktarı
N_B	B'nin mol miktarı
R, r_0	Tanecik çapı
R^2	Regresyon katsayısı
r	Taneciğin t zamanındaki çapı
r_c	Reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarıçapı
t	Reaksiyon süresi
t^*	Reaksiyonda tam dönüşümün olduğu süre
T	Reaksiyon sıcaklığı
V	Ürün hacmi
v	Karıştırma Hızı
XRD	X ışını difraktometresi
X	Bakırın dönüşüm kesri
x	Küresel taneciğin yüzeyden merkeze doğru değişen mesafesi
ρ_p	Katının molar yoğunluğu
SX-EW	Solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım
ε_p	Katının porozitesi

1. GİRİŞ

Bakırın insanlık tarihinde kullanılması çok eski çağlardan başlar. İnsanlar bakır günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında kullanmış olup uygarlık ilerledikçe bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Günümüzde tüketimi 11 milyon tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir.

Bakıra olan devamlı talep artışı endüstrileşmedeki gelişmelerle orantılıdır. Bakırın endüstrileşme ve makineleşmedeki yeri artık tartışmasız kabul edilmiş olup, geçen 10 yılda Tayland'ın ihtiyacı dört kat ve Güney Kore'nin üç kat artmış, Çin'deki talep patlama noktasına gelmiş durumdadır. Gelecekte de Güney Amerika ve Doğu Avrupa ülkelerinin bakıra olan taleplerinde önemli artışlar olacağı tahmin edilmektedir.

Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği özellikleri bakır, elektrik santralleri ve iletken malzemenin vazgeçilmez girdisi haline getirmektedir. Soğuk hava makine ve teçhizatında, paslanmaz özelliğinden ötürü nakliye vasıtalarında ve dış kaplamalarda bakırın büyük kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlara ilaveten bakırın kaynak işlerinde, metalurjide ve bronz üretiminde önemli yeri olup, daha birçok kullanım alanlarını saymak mümkündür.

En geniş kullanım alanı, sırasıyla elektrik üretim ve iletimi ile ilgili tesislerde, inşaatta, ulaşım makine ve teçhizatındadır. Bundan önceki yıllarda bakıra olan ihtiyaç hiç de bu kadar önemli görülmemekte ve bakırın yerine kullanılabilecek birçok ikame maddesi ileri sürülmekteydi. Alüminyum, plastik, fiber-optik gibi malzemeler bakır yerine kullanılmış, ancak bakıra duyulan ihtiyaç ve talepte hiçbir azalma olmamış aksine devamlı artma görülmüştür.

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

Dünya'da bilinen bakır rezervlerinin, 60 yıl kadar bakır talebini karşılayacak durumda olduğu görülmekle beraber, büyük madencilik firmalarının arama programlarında bakır en başta gelen madendir. Bu bakımdan günümüzde en fazla aranan maden bakır olup, bakır yatağı bulma olasılığı yüksek olan Şili, Peru, Meksika ve Uzakdoğu Ülkeleri gibi ülkelerde büyük miktarda arama yatırımları yoğunlaşmıştır.

Gelişmiş ülkelerde kişi başına tüketilen bakır miktarı 10 kg civarında seyrederken, bu değer Türkiye'de 3 kg'dır. Bu nedenle Türkiye'de bakır aramalarına fazlasıyla yer verilmesi doğal olup, diğer ülkelerde olduğu gibi dış kaynak finansmanına ve tecrübeli teknik personel ile maden arama makine ve teçhizatına büyük miktarda ihtiyaç bulunmaktadır. Jeolojik yapısı Türkiye'nin aynı veya benzeri olan ülkelerde büyük miktarlarda bakır rezervleri tespit edildiği halde, ülkemizde halen çok küçük ölçüdeki rezervler belirlenmiştir. Türkiye'de büyük bakır yataklarının bulunması olasılığı çok yüksektir [1,2].

Dünya görünür bakır rezervleri (Çizelge 1.1.), metal içeriği olarak 340 milyon ton civarındadır. Bu rezervin % 22'sine sanayileşmiş ülkeler, % 18'ine Rusya ve Doğu Avrupa ülkeleri, % 2'sine OECD ve % 58'ine gelişmekte olan ülkeler sahip bulunmaktadır. Türkiye'nin dünya bakır rezervindeki payı ise % 0,3'tür.

Dünya'da bakır cevherlerinden yaklaşık 11.000.000 ton/yıl rafine bakır üretilmesi gerçekleştirilmektedir. Dünya bakır üretiminin % 83'ü birincil kaynaklardan (bakır cevherlerinden) ve % 17'si ise ikincil kaynaklardan (hurda, toz ve artık malzemelerden) sağlanmaktadır. Birincil kaynaktaki değer, mevcut bakır rezervlerinin her yıl % 3 oranında tüketilmekte olduğunu göstermektedir. Türkiye'de bakır rezervleri, dünya ortalamasından daha büyük bir hızla azalmaktadır. Aramalar yapılırken, yatakların uluslararası standartlarda sınıflandırılmasına imkân sağlayacak modern teknolojilerin uygulanması gereklidir [2-4].

Dünyada bakır üretimi, sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinin madencilik yöntemleri ile çıkarılması, zenginleştirilmesi ve değerlendirilmesi ile yapılmaktadır. Çizelge 1.1'de dünya rezervlerinin görünür temelde dağılımı verilmiştir [5].

Türkiye bakır üretiminin büyük bir bölümünü Kıbrıs tipi ve Kuroko tipi volkanik masif sülfid yataklarından sağlamaktadır. Bu yatakların Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgesinde yer aldığı görülmektedir. Bu yataklara ait ayrıntılı bilgi Çizelge 1.2'de verilmiştir. Dokuz bin senelik madencilik geçmişi olan Anadolu'da artık madenlerin bulunması zorlaşmaktadır. Bunun sonucu olarak yeni maden yataklarının bulunması için, madencilik çalışmaları daha fazla bilgi ve yatırım gerektirmektedir. Ülkemizde bakır madenciliğinin yurt içi tüketim için yeterli olabilecek düzeyde gelişmemiş olmasının ana sebebi işletilebilir tenörlü ve büyük rezerve sahip özellikle porfiri ve sedimanter tip yatakların, tespit edilememiş olmasından kaynaklanmaktadır. Ülkemiz bakır rezervleri ile ilgili çalışmalar Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü,

Eti Holding A.Ş., Karadeniz Bakır İşletmeleri ve özel sektör tarafından yürütülmektedir. Çizelge 1.2’de görüleceği gibi Türkiye bakır rezervleri açısından Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Türkiye görünür bakır rezervi Cu içeriği olarak 1.7×10^6 tondur.

Çizelge 1.1. Dünya bakır rezervleri[5]

Ülkeler	Rezerv (ton)
ABD	45.000.000
Australya	9.000.000
Kanada	10.000.000
Şili	88.000.000
Çin	18.000.000
Endonezya	19.000.000
Kazakistan	14.000.000
Meksika	15.000.000
Peru	19.000.000
Polonya	20.000.000
Rusya	20.000.000
Zambia	12.000.000
Diğer Ülkeler	50.000.000
TOPLAM	340.000.000

Ülkemizde bugün işletilen bakır yataklarının tamamı volkanik masif sülfid tipte iken dünya bakır üretimine bakıldığında büyük bir bölümünün porfiri ve sedimanter bakır yataklarından karşılandığı görülmektedir. Oysa Türkiye’nin jeolojisi incelendiğinde gerek sedimanter gerekse porfiri tip bakır yataklarına olanak sağlayan birçok alanın mevcut olduğu görülmektedir [2,3].

Yer kabuğunda 50 ppm oranında bulunan bakır, nadir olarak bilinen nikel, seryum, vanadyum, stronsiyum gibi elementlerden daha düşük ortalama bolluk oranına sahiptir. Ancak, doğada maden yatağı oluşturma yeteneği, kendisinden çok daha yaygın olan elementlerden daha yüksektir. Bakır doğada az miktarda nabit, genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks cevherler halinde bulunur [1].

1 B geçiş grubu elementi olan bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs’ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektriği diğer metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması,
3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapmasıdır.

Çizelge 1.2. Ülkemiz bakır rezervleri [2,3]

Merkez	Yöre	Rezerv (ton)	Cu (%)	Zn	Au	Ag	Bakır
Artvin	Murgul	2.503.000,00	1,24				31.037,20
Artvin	Murgul	5.714.000,00	0,84				47.997,60
Artvin	Murgul	582.000,00	2,24	4,70		219,00	13.036,80
Artvin	Merkez	3.900.000,00	5,20		1,23	25,30	202.800,0
Artvin	Merkez	2.465.000,00	1,41				34.756,50
Çanakkale		1.230.000,00	1,25				15.375,00
Elazığ	Ergani	600.000,00	1,71				10.260,00
Giresun	Espiye	2.402.000,00	2,40	2,42			57.648,00
Giresun	Tirebolu	498.000,00	1,90				9.462,00
Kastamon	Küre	12.339.000,0	2,05				252.949,5
Rize	Çayeli	10.900.000,0	4,61	7,50			502.490,0
Siirt	Şirvan	14.500.000,0	3,00				435.000,0
Sivas	Koyuluhisa	964.000,00	1,73				16.677,20
Trabzon	Of	963.000,00	1,31	2,73			12.615,30
Trabzon	Yomra	3.310.000,00	1,11				36.741,00
TOPLAM	62.870.000,		1.678.846				

Bakırın kullanıldığı endüstri kolları Çizelge 1.3.'te verilmiştir. Elde edildikleri yataklara göre şu şekilde sınıflandırılmaktadır [2].

Hidrotermal orijine sahip bakır yatakları: Bunlara porfir yatakları da denmektedir. 1970 yılı itibarıyla Dünya üretiminin yaklaşık %50 si bu çeşit yataklardan elde edilmiştir. Bu tip yataklara ABD, Şili, Peru ve Kanada'da rastlanmaktadır.

Sedimenter yapıdaki maden yatakları: Kalker veya dolomit mineralleri içinde bulunurlar. Daha ziyade orta Afrika'da rastlanır. Dünya bakır üretiminin %17 si bu yataklardan sağlanır.

Sıvı magma asıllı maden yatakları: Bakır ile birlikte çoğu zaman nikel de taşınır. Bunlara volkanik-sedimenter yatakları da denir. Dünya'nın birçok ülkesinde, özellikle Kanada, Avustralya ve pek çok Avrupa ülkesinde rastlanılır.

Çizelge 1.3. Bakırın kullanım yerleri [2]

Kullanım alanı	%
Elektrik ve elektronik sanayi	50
İnşaat sanayi	17
Ulaşım sanayi	11
Endüstriyel ekipman	16
Diğerleri:Kimya, kuyumculuk, boya sanayii ve turistik eşya	6

Sülfürlü bakır cevherleri genellikle flotasyon yöntemi ile zenginleştirilerek izabe işlemlerine tabi tutulmak suretiyle blister bakır üretilmektedir. Oksitli bakır cevherleri ise genellikle hidrometalurjik ve bakteriyel yöntemlerle değerlendirilmektedir. Bakır, çeşitli pirometalurjik, hidrometalurjik ve elektrometalurjik metotların kullanılmasıyla cevherlerinden saf olarak üretilmektedir. Pirometalurjik metotlar, sülfürlü, oksitli ve nabit bakır cevherlerine, hidrometalurjik metotlar ise düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerine uygulanır. Elektrometalurjik metotlar da yukarıdaki yöntemlerin son kademesi olarak her ikisine de uygulanır. Böylece, pirometalurji metotlarıyla elde edilen saf olmayan bakır, elektrolitik arıtmaya tabi tutularak saf katot bakıra çevrilir. Benzer şekilde hidrometalurjik yollarla sulu çözeltiye alınan bakır, elektrokazanım yoluyla katotta saf olarak toplanabilmektedir. Dünya bakır üretiminin büyük bölümü sülfürlü cevherlerden yapılır.

Bakır elementinin belirleyici özellikleri Çizelge 1.4.'te verilmiştir. Yeryüzünde doğal olarak da bulunabilen bakırın genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks minerallerine rastlanılmaktadır. Bilinen 250'ye yakın mineralinden ancak 10-15 kadarı ekonomik önem taşımaktadır. Yaygın olarak bilinen bakır mineralleri Çizelge 1.5.'te gösterilmiştir [5,6].

Çizelge 1.4. Bakır özellikleri [5]

Özellikler	Değer
Atom numarası	29
Grup, periyot, blok	11, 4, d
Atom ağırlığı	63.546(3) g/mol
Elektron dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹
Enerji seviyesi ve Elektronlar	2, 8, 18, 1
Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	8,96 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,02 g/cm ³
Ergime noktası	1084,62 °C
Kaynama noktası	2562 °C
Ergime ısısı	13,26 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	300,4 kJ/mol
Isı kapasitesi	24,440 (25 °C) J/(mol·K)
Kristal yapısı	Kübik
Yükseltgenme seviyeleri	(2+), (1+)
Elektronegatifliği	1,90 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	745,5 kJ/mol
Atom yarıçapı	135 pm
Kovalent yarıçapı	138 pm
Van der Waals yarıçapı	140 pm
Elektrik direnci	16,78 nΩ·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	401 W/(m·K)
Isıl genleşme	16,5 μm/(m·K) (25°C'de)
Mohs sertliği	3,0

Çizelge 1.5. Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri [5]

Mineral	Formül	%Cu	%Fe	%S	%As	%Sb
Nabit bakır	Cu	99,9	00,1			
Kalkozit	Cu ₂ S	79,8		20,1		
Kovellin	CuS	66,5		33,5		
Kalkopirit	CuFeS ₂	34,6	30,5	34,9		
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	63,3	11,1	25,6		
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				
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	48,4		32,6	19,0	
Famatinit	Cu ₃ SbS ₄	43,3		29,1		27,6
Tetrahedrit	Cu ₃ SbS ₃	46,7		23,5		29,8
Tenantit	CuAs ₃	52,7		26,6	20,7	

1.1. Hidrometalurji

Bakır üretiminde öncelikli olarak yüksek tenörlü cevherler kullanılmıştır. Günümüzde yüksek tenörlü cevher kalmamıştır. Bu yüzden düşük tenörlü cevherler kullanılması gerekmektedir. Pirometalurjide belli bir tenörün altında bakır içeren cevherlerden teknolojik olarak bakır üretimini gerçekleştirmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle düşük tenörlü cevherleri işletmeye uygun bir yöntem olan hidrometalurji ile düşük tenörlerdeki cevherlerden bakır üretimi mümkün olmaktadır.

Hidrometalurji sıvı ortamlarda yapılan çeşitli metalurjik işlemlerle metal değerlerinin kazanılması işlemlerine denir. Kimyasal ekstraksiyon olarak ta bilinen bu yöntemler, su veya sulu bir çözelti ya da su esaslı olmayan bir çözücü ile metallerin çözünmeyen cevher kısımlarından ayrılarak çözeltiliye alınması ve çözeltiliye geçen metallerin kazanılması işlemlerinin tümünü kapsar.

Yakın zamana kadar hidrometalurji geniş uygulama alanları bulamamıştır. Buna sebep, cevher tenörlerinin yüksek olması, hammadde olanaklarının geniş olması ve kimyasal yöntemler için gerekli reaktiflerin bulunmaması gösterilebilir. Günümüzde hammadde kaynaklarının gittikçe azalması sonucu karmaşık düşük tenörlü cevherlerin işlenmesi zorunlu hale gelmiştir. Bu tür cevherlerin geçmişte uygulanan klasik yöntemlerle zenginleştirilmesi ve bunun ardından metal değerlerinin kazanılması güçlükleri teknolojik ve ekonomik açıdan gün geçtikçe anlaşılmaktadır. Bu durum hidrometalurjinin daha çok uygulama alanları bulacağına kanıtı sayılabilir.

Hidrometalurjik yöntemler ile üretimde bazı avantajlar sağlanabilmektedir. Kompleks cevherlerin içerisindeki metaller ayrı ayrı selektif olarak elde edilebilir. Sulu ortamlardaki reaksiyonlar hızlı ve homojendir. Homojen olmasından yararlanarak sulu ortamlardaki reaksiyonlar, otomatik kontrol sistemleri ile kontrol edilir. Elde edilen ürünler %99.99 saflıktadır. Üretim verimliliği yüksektir. Pirometalurjideki gibi fırınlar yoktur. Bu yüzden hidrometalurjinin ilk yatırım maliyeti daha düşüktür. Pirometalurjinin fırınlarının enerji, refrakter, elektrot vs. maliyetleri bulunmaktadır. Hidrometalurjide ise bu masraflar yoktur. Örneğin otoklavda sıcaklık sadece 25-250°C, basınç ise sadece 1-40 atm'dir. Bu yüzden hidrometalurjinin işletme maliyeti daha düşüktür.

Avantajlı taraflarının yanında hidrometalurjik yöntemler ile üretimin dezavantajlı yönleri de bulunmaktadır.

Kimyasal madde sarfiyatı fazladır. Kimyasal maddelerin pahalı olmasından dolayı kimyasal maddelerin rejenerasyonunu sağlamak ve tekrar kullanılması ekonomik açıdan zorunludur. Bu sebeple kimyasallar açısından işletme masrafları artmaktadır. Onun için rejenerasyon ile bunların minimuma indirilmesi gerekmektedir. Birçok cevherin doğrudan doğruya çözülmeye uygun olmaması ön hazırlık işlemlerini zorunlu kılmakta buda maliyeti ters yönde etkilemektedir. Bunun için yeni teknikler ve yeni çözücüler geliştirme araştırmaları önem kazanmaktadır [10,11].

1980'lerin ortalarından itibaren liç teknolojisi için Solvent Ekstraksiyon/ Elektro-Kazanım (SX/EW) yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknolojiye oksitli bakır cevherinden bakır üretimi için liç çözücüler kullanılmaktadır. Günümüzde bakır üretiminin Latin Amerika'da %40'ı, Amerika Birleşik Devletleri'nde %30'u ve Dünya ortalamasında da %20'si bu şekilde yapılmaktadır. Bu süreçte; ortamdaki bakır, uygun bir çözücü (sulu veya organik ortamda) vasıtası ile çözülerek çözelti fazına alınır ve buradan elektroliz yolu ile kazanılır. Oksitli bakır minerallerinde (azurit, malahit, kuprit vb) genelde bu yöntem uygulanır. Bu yöntemde çevre kullanılan materyaller nedeni ile pirometalujik üretimlerden daha az zarar görmektedir.

SX/EW sürecinde analitik olarak tek bir metalik iyon ayırımı mümkündür. İlk kez İkinci Dünya Savaşı esnasında Uranyum üretiminde etkin olarak kullanılmıştır. Bakır için özel ve ticari ölçekte General Mills Corporation tarafından 1959 yılında ve LIX64 olarak adlandırılan [LIX-(Liquid Ion Exchange) Sıvı İyon Değiştirici] ekstraktan geliştirilmiş ve ilk kez patent aldığı Roma'da kullanılmıştır.

Zayıf bir asit ile de liç işlemi yürütülebilir. Bu çözmede cevher, organik bir ekstraktan ile temas ettirilir. Böylece bakır diğer içeriklerden uzaklaştırılarak çözelti fazına alınır. Bakır çözücüdeki H^+ iyonu ile yer değiştirir. Bakır çözeltiden uzaklaştırılırsa sulu faz, başlangıçtaki asitlik değerine geri döner. Bu işlem stripping (sıyırma)'tir. Bu evrede bakırca zengin organik çözelti, kuvvetli asit sulu çözeltisi ile temas ettirilir, asit çözeltisindeki H^+ ile bakır tekrar yer değiştirir. Bu çözeltiden de bakır elektro kazanım yolu ile metalik bakıra indirgenir. Çözücü reaktan geri kazanılmış olur [5-11].

1.2. Bakır Cevherinin Zenginleştirme Yöntemleri

1900 –1910 yıllarında %2 Cu civarında olan endüstriyel minimal tenör günümüzde %0,5 – 0,3 Cu'a kadar azalmıştır. Bu tenör deki işletilebilir bakır yatakları büyük rezervli ve çok ince mineral taneli cevherlerdir. İşletilebilen bakır cevherleri zenginleşebilirlikleri yönünden aşağıdaki gibi dört guruba ayrılabilirler.

Sülfürlü cevherler (Çok kolay zenginleşirler)

Karbonatlı cevherler (Zenginleşirler)

Oksitli –sülfürlü karışık cevherler (Zor zenginleşirler)

Bakırsilikatlar (Ekonomik olarak zenginleşebilmeleri olanaksızdır)

Bakır cevherleri zenginleştirilmesinde 1930'lu yıllara kadar yaygın olarak kullanılan jigle, sallantılı masalarla zenginleştirme işlemleri, günümüzdeki ince tanede serbestleşen cevherlerin işlendiği büyük kapasiteli tesislerde kullanılmaz olmuştur. Bakır mineralleri, birlikte buldukları diğer minerallerden ancak yoğunluklarının ve fiziko–kimyasal özelliklerinin farklılığı prensiplerinden yararlanılarak zenginleştirilebilmektedir. Bakır mineralleri ile beraber bulunan metal minerallerinin birçoğu bakır minerallerine yakın yoğunluğa sahiptirler. Bunların bakır konsantrelerine karışmaları bakır konsantresinin kalitesini bozar. İzabehaneler yüksek kaliteli konsantreleri tercih ederler. Bu nedenle önceleri bakır zenginleştirilmesinde önemli yer tutan gravite zenginleştirilmesi yerine flotasyon işlemleri tercih edilmeye başlanmıştır. Bakır cevherleri zenginleştirilmesinde önem sırasına göre flotasyon, liç ve gravite yöntemleri uygulanmaktadır.

Hidrometalurjinin gelecekte daha geniş ölçüde uygulanabileceği hususundaki kanaat, gün geçtikçe kuvvet kazanmaktadır. Buna sebep olarak da, hidrometalurjik metodların, ileride daha çok çalışılmak zorunda kalınacak kompleks, düşük tenörlü ve saf olmayan cevherlerin işlenmesinde karşılaşılan güçlükleri kolay çözümler verebilmesi gösterilebilir. Örneğin, California'daki Pine Creek işletmesinin çalışması verilebilir. Bu işletmede, çalışılan cevher, Volfram (Scheelite-CaWO₄ halinde), bakır ve molibden ihtiva etmektedir. Daha önce gravite konsantrasyonu ve flotasyon metodlarıyla elde edilen neticeler, cevher içerisindeki minerallerden bazıları için olumlu olmakla beraber, liç metodunu kullanmak suretiyle daha yüksek randıman sağlamak mümkün olmuştur.

Zaman geçtikçe kullanılan metal standartlarının arttırılması ve aynı zamanda cevher tenörlerinin gün geçtikçe düşmesi, liç metodlarını daha çok tercih edilir hale getirmektedir. Fakat liç metodunun tercih edilip, edilmeyişinde tesis ve işletme masraflarının da göz önüne alınması gerekmektedir.

Ön işlemlerle uygun bir hale getirilen cevher liç edilebilir. Liç işlemi genellikle iki metottan birinin uygulanması ile yürütülür. Sisteme şarj edilen cevher, çözüldürücü çözeltilinin serbest bir şekilde değerli minerallere erişmesine imkân verecek derecede geçirgen olduğunda, süzme metodu uygulanabilir. Bu durumda liç çözeltisi sabit duran cevher içinden geçirilir. Eğer cevherin fiziksel karakteri süzme işleminin uygulanmasına imkân vermeyecek durumda ise karıştırma metodu uygulanır. Cevher mekanik bir şekilde liç çözeltisi ile karıştırılır. Süzme metoduna örnek olarak, Chuquicamata'daki (Şili) Chile Copper Co. Şirketinin brokansit ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) cevherinden (bazik bakır sülfat cevheri) bakır üretimi ve kumlardan siyanürasyon işleminin uygulanması neticesi altının elde edilmesi gösterilebilir. Chuquicamata'da yürütülen işlemler çok geniş çapta olup tesisin günlük kapasitesi 40 000 ton cevherdir. Söz konusu işlem sırasında liç çözeltisi olarak seyreltik sülfürik asit kullanmakta olup cevher, her biri 11 000 tonluk kapasiteye sahip macunla astarlanmış beton tanklar içinde işleme tabi tutulur. Taşıyıcı çözeltiliye alınan bakır, elektroliz yolu ile elde edilir.

Cevherin süzme metodunun uygulanması ile liç edilmesine elverişli olmayan sulu çamurun söz konusu olduğu hallerde, bakır ve altın üretiminde karıştırma usulleri de uygulanır. Kuzey Rodezya'da (Nchanga Copper Mine) ve eski Belçika Kongosu'nda (Union Mine) oksit bakır cevherleri; elektroliz dairesinden alınan kullanılmış elektrolit ile çalkalamayı müteakip, bakır ihtiva eden çözeltilinin elde edilmesi amacı ile ters akımlı dekantasyon işlemine tabi tutulur ve mevcut bakır, elektroliz yolu ile elde edilir [5-11].

1.3. Liç Yöntemleri

Cevher tenörlerinin gün geçtikçe düşmesi, liç uygulamasını daha da güncelleştirmiştir. Liç işleminde, cevherdeki metalin hazırlanan solüsyonda çözünebilir hale gelmesi ve bu esnada cevherde bulunan diğer bileşiklerin çözünmemesi istenir.

Liç işlemine uygun olan cevherler, esas itibariyle gravite konsantrasyonu, flotasyon ve diğer yöntemlere uygun olmayan cevherlerdir. Çözelti olarak asitler,

alkaliler kullanılabilmeyle beraber, en çok sülfürik asit ve bazı tuzlar kullanılmaktadır. Sülfürik asidin tercih edilmesinin nedenleri şöyle sıralanabilir:

- a) Çözme özelliğinin iyi olması,
- b) Her zaman sağlanabilir olması,
- c) Ucuz olması.

Bakır cevherlerine uygulanan liç işlemlerini; çözündürme işlemlerine göre; sülfürik asit liçi, kavurma + sülfürik asit liçi, amonyak liçi, kostik soda liçi, bakteri liçi olarak sıralayabiliriz. Ayrıca bakır konsantrlerine uygulanan, basınçlı sülfürik asit liçi, basınçlı ferrik sülfat liçi, ferrik klorür liçi, bakır üretim yöntemlerinin önemli uygulamalarındandır.

Hidrometalurjide kullanılan liç yöntemleri şu şekilde verilebilir:

a- Yerinde liç: Cevher bulunan yüzey, belirli noktalardan kırılıp patlayıcılar ile gevşetilir. Cevher bulunduğu yerde asit ile muamele edilir. Zeminin geçirgen olmamasına dikkat edilir. Çünkü kırık, çatlak bulunması halinde çözelti fazına alınacak olan bakırda kayıplar meydana gelebilir.

b- Yığın liçi: Açık işletmelerde büyük miktarlardaki cevher yığın haline getirilir. Üst kısımdan su, sulu H_2SO_4 püskürtülür ve liç çözeltisi alttan alınır.

c- Perkolasyon veya vat liçi: Cevher tabanı geçirimli malzeme dolu tanka alınır, çözücü üstten beslenir, ters akım ilkesine göre birden fazla tankla işlem devam eder.

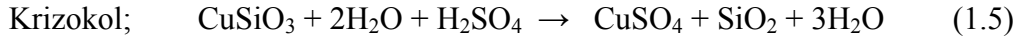
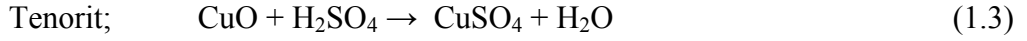
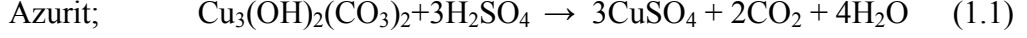
d- Karıştırma liçi: Cevherin %90'ı 75 µm boyutunda öğütülür ve su içinde pulp hazırlanır. Katı oranı %40-70 arasındadır. Kuvvetli asit çözücü olarak devamlı karıştırılır. Ters akım yolu ile dinlendirilerek berraklaştırılır. İlk iki metod günler hatta yıllara varan süre gerektirirken bu metod ile birkaç saatte sonuç alınmaktadır.

e- Basınç altında liç: Sülfürlü bakır cevherlerine uygulanır. Oksijenli ve oksijensiz olmak üzere iki tipi vardır. Oksijensiz, kapalı kaptaki cevher ve çözücü, çözücünün kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve yüksek reaksiyon hızı elde edilir. Bazı durumlarda ortama hava veya oksijen alınarak işlem yapılır. Otoklavdaki basınç O_2 basıncıdır. Basınç liçi açık liçe göre daha verimlidir [6].

Oksitli bakır cevherlerinin liç işlemlerinde yaygın olarak kullanılan reaktifler şu şekilde verilebilir:

i. Sülfürük asit liçi

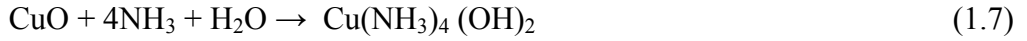
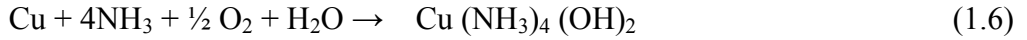
Sülfürük asit liçi; oksitli, oksitli – sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde ve hatta işletmesinde uygulanan bir yöntemdir. Oksitli bakır mineralleri aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünerek, CuSO₄ oluştururlar.



Liç ortamında oluşan bu bakır sülfat ve diğer metal sülfatlar pulptan süzülerek kazanılır [6].

ii. Amonyak liçi

Oksitli bakır cevherinin yan kayacı kireç taşları veya dolomitlerden (asitte çözünen kayalardan) oluşuyorsa bu cevherler amonyak liçi ile değerlendirilir. Metalik bakır ve bakır oksitler amonyak ve oksijen ilavesiyle bazik ortamda aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünerek



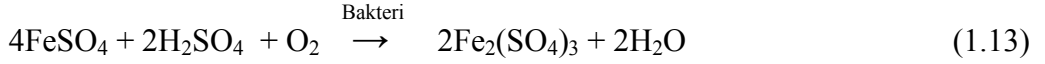
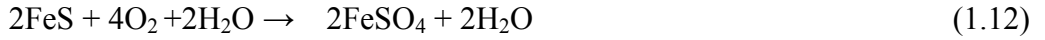
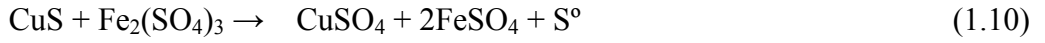
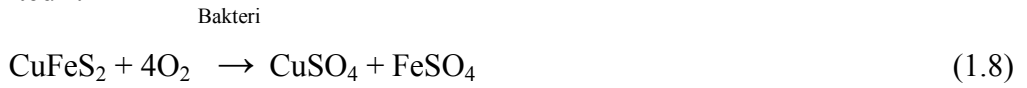
kompleks bakır tuzlarını oluştururlar. Çözünmüş bakır tuzları süzülerek ayrılır. Süzüntüdeki metaller elektroliz veya diğer yöntemlerle kazanılır [6].

iii. Kavurma – sülfürük asit liçi

Oksitli bakır cevherleri, oksitli–sülfürlü bakır cevherleri veya piritle karıştırılmış oksitli bakır mineralleri, akışkan yataklı fırınlarda sülfatlama kavurması ile CuSO₄ ve diğer metal sülfatlara dönüştürülürler. Kavurma–liç–elektroliz yöntemi (RLE) olarak adlandırılan bu yöntemde çalışma sıcaklığının seçimi önemlidir. Sıcaklık, Fe₂(SO₄)₃'ün parçalanması için yeterince yüksek, çözünmeyen bakır oluşmaması için yeterince düşük olmamalıdır. Sıcaklık, oksijen ve kükürt etkisiyle sülfatları ve oksitlerine dönüştürülen metallerin tuzları, derişik sülfürük asit çözeltisi ile muamele edilir. Oluşan çözeltideki çözünmüş metal sülfatlar süzülerek süzüntüye alınıp çözünmeyenden uzaklaştırılır. Süzüntüdeki CuSO₄ ve diğer metal sülfatlardan çeşitli yöntemlerle bakır ve diğer metaller kazanılır [6].

iv. Bakteri Liçi

Bakteriler çok küçük, 0,5 – 2 mikron büyüklüğünde, mikro organizmalardır. Bölünerek çoğalırlar. Toprak, hava ve suda bol miktarda bulunurlar. Sülfürlü metal minerallerini yükseltgeyen birçok bakteri bulunmaktadır. Bunlar arasında en etkili olanı “thiobacillus ferrooxidans”lardır. Maden ocaklarının sularında bol miktarda bulunan bu bakteri kalkopiriti, kovelini, borniti, enargiti, tetradriti ve stanini yükseltgeyerek CuSO_4 ’a dönüştürür. Bakteri liçinde havalandırma, ısı, mineral tane boyutu, ortam pH’ı, karıştırma hızı, organizmaları besleyici diğer elementlerin varlığı etkili olmaktadır. Bakteri liçinin aşağıdaki kimyasal denklemlere uygun olarak oluştuğu kabul edilmektedir.



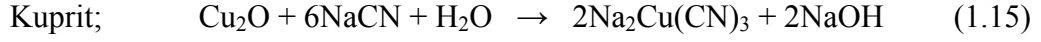
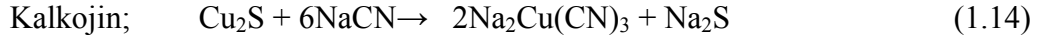
Bu tepkimeler oda sıcaklığında, ortamda bakteri olmaması halinde çok yavaştır. Böylece sülfürik asitle ortamın pH’ının düşürülmesi bakterilerin etkisini artırır. Bakteri etkisiyle oluşan reaksiyonlar ortamın pH ve sıcaklığı ayarlanarak hızlanabilirler. Böylece çözeltiliye alınan bakır sülfat ve diğer metal sülfatlar çeşitli yöntemlerle değerlendirilirler [6].

v. Siyanür liçi

Bakır mineralleri, kalkopirit hariç, siyanür çözeltileri içinde kolaylıkla çözünürler. Bünyelerinde demir olan bakır minerallerinin (kalkopirit) çözündürülmesi için stokiyometrik değerlerin çok üstünde siyanüre gereksinim vardır. Bunun nedeni demirin siyanürlerle ferrosiyanitler oluşturmasıdır. Diğer taraftan bakırın siyanürlerle liçine oranla aşağıdaki farklılıklar görülebilmektedir.

Bakır liçinde siyanür tüketimi daha fazladır. Kayıplar bir yana stokiyometrik olarak bir mol bakır için üç mol siyanüre gereksinim vardır. Bakır liçinde liç süresi daha uzundur. Bakır liçinde oksitleyici ortama gerek yoktur.

Aşağıda bazı bakır minerallerinin siyanürle liçinde meydana gelen reaksiyonlar verilmiştir.



Çözeltiye geçen bakır kimyasal yada solvent ekstraksiyon (SX)– elektroliz(EW) yöntemleri ile metalik olarak kazanılır. Siyanür çözeltilerinden bakırın kazanılmasında uygulanan diğer bir yöntemde liç çözeltisinin bir asitle muamelesi sonucu bakırın, Cu_2S olarak çöktürülüp bilinen klasik yöntemlerle metalik bakıra dönüştürülmesidir [6].

1.4. Liç Çözeltilerinden Bakır Kazanımı

Oksitli, oksitli – sülfürlü bakır cevherlerinden ve sülfürlü bakır konsantrelerinden elde edilen çözeltilerdeki bakır sülfat, bakır klorür, kompleks amonyum – bakır tuzları ve bunlarla beraber bulunan diğer metal tuzları çeşitli yöntemlerle değerlendirilirler. Bu yöntemleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

i. Metalle çöktürme (Sementasyon)

Metal tuzu içeren sulu çözeltiye yüksek elektropotansiyeli olan metal ilave edilirse düşük elektropotansiyeli olan metalin yerine geçerek onu metalik olarak açığa çıkarır. Örneğin bakır sülfatlı liç çözeltilerine demir ilave edildiğinde demir (ferro) sülfat oluşur. Bakır metalik olarak açığa çıkar. Çözeltideki bu metalik bakır, bakır sülfatlar gibi flote edilerek bakır konsantresi olarak kazanılır.

Metalle çöktürme prosesi kimyasal olarak kontrol edilmektedir. Sabit koşullarda kimyasal tepkime hızı ile yüzeyde yayınma hızı birbirine eşittir. Tepkimenin hızına etkiyen bir faktörde sıcaklıktır. Bakırın demir üzerine çökeltmesinde, yüksek Cu^{2+} iyon derişiminde daha ince toz bakır üretildiği görülmüştür. Yine sabit Cu^{2+} iyon derişiminde ve yüksek H_2SO_4 derişiminde de ince bakır tozu üretilmiştir.

Sülfat çözeltilerinden bakırın demirle çökeltme işlemi genellikle pH 2 de yapılmaktadır. Daha yüksek asidite demir tüketimini artırdığından önerilmemektedir.



Demir tüketimi genellikle teorik içeriğin 2- 4 katıdır. Düşük asidite bazik tuzların çökmesine ve demir hidrat oluşumuna neden olduğundan önerilmez. Bakırlı çözeltilerde ferrik demir iyonunun olması da demir tüketimini artırır.



İspanya'da SO₂ gazı ile ferrik demir indirgenmekte ve yukarıdaki tepkime önerilmekte bu yöntemde yüksek saflıkta bakır üretilebilmekte, derişik çözeltiler işlenebilmekte, bir kg bakır kazanımında harcanan demir 0,8- 1,0 kg olmakta, %99 oranında bakır kazanılmaktadır [6,8].

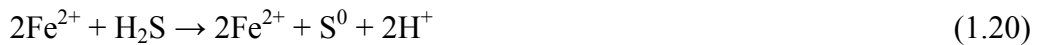
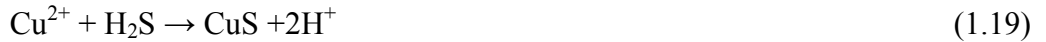
ii. Gazlarla çöktürme

Liç çözeltilerinden bakır kazanımında, hidrojen, oksijen, kükürtdioksit, azot, karbon monoksit, klor gazı kullanılmaktadır.

Bakır sülfat çözeltisinden oda sıcaklığında SO₂ gazı geçirilirse bakır, bakır sülfat olarak çöker. Eğer çöktürme işlemi 100 °C de 50 psi basınç altında yapılırsa metalik bakır çözeltisi elde edilir.

Bakırın CO (karbon monoksit) çöktürülmesi, Oconor tarafından tanımlanmıştır. Genelde bronz atıklardan bakır eldesinde, amonyak ve amonyum karbonat çözeltisine alınan bakır 150 °C ve 50 atmosfer kısmi basınçtaki CO ile çöktürülmüştür. Liç çözeltisinden hidrojen basıncı altında bakır üretimi yüksek derişiklikte çözeltilere uygulandığında en karlı olanıdır. Hidrojen, suyun elektrolizinden ucuz olarak elde edilir.

Ekstraktif metalurjide hidrojen sülfür aşağıdaki reaksiyonları vermektedir.



H₂S'in hidrometalurjik reaktif olarak kullanılmasının ortamdaki ferrik iyon derişimine bağılı olduğu tespit edilmiştir [6].

iii. İyonik çöktürme(Presipitasyon)

Bakırın klorür olarak çözeltiye alındığı liç çözeltilerinde bakır genellikle iki değerlikli bakır tuzları (CuCl₂) şeklindedir. Çözeltiye indirgen klorür tuzları ilave edilerek suda çözünürlüğü çok az olan (%1,53) CuCl tuzu elde edilir. Çökelti süzülerek elde edilen CuCl'den elektrolizle metalik bakır üretilir. Çözünmüş metal sülfat tuzları bazlarla çöktürülerek, suda az çözünen yüksek tenörlü metal hidroksitler üretilerek metal kazanımında değerlendirilmektedir.

Çökelticinin seçiminde şunlara dikkat edilmelidir;

Temiz bir çökelti eldesi için çöktürücü temiz olmalıdır. Çökelti iri taneli olmalıdır ki, yıkama ve filtreleme kolay olsun. Çökelti çözünmez olmalıdır ki kantitatif miktarlar elde edilebilsin.

Prosesi kontrol eden etkenler şunlardır;

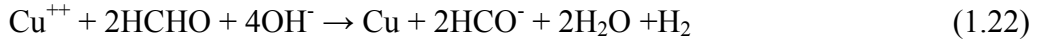
Çökelti belli bir pH aralığında meydana gelir, bu aralık dışı değerlerde yeniden çözünme olabilir. Çökeltilerin çoğu sıcak suda daha fazla çözüldüğünden yüksek sıcaklıklarda yeniden parçalanmalar meydana gelebilir. Ortamda çökelti ile kompleks yapacak bir iyonun bulunması halinde çökeltme durabilir.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

İyonik çöktürme ile bakır kazanımında aşağıdaki yöntemler kullanılabilir.

1. İndirgen ile çöktürme: Cu^{2+} içeren liç çözeltisi dithionite ile temas ettirildiğinde bakır metalik olarak çöker,



Alkali çözeltilerde formaldehit ile tepkime oluşturularak metalik bakır elde edilebilir.



2. Klorürler ile çöktürme: Bakır(I) klorürün sudaki çözünürlüğü (0,062 gr/ l) çok düşüktür. Bu özellikten faydalanarak liç çözeltilerinden seçmeli olarak bakır çökeltir.

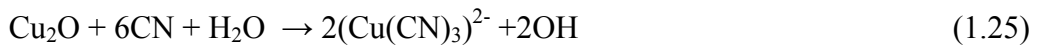


Çökeltilerde bakır genelde Cu^{2+} şeklindedir çökeltmeden önce Cu^+ indirgenbilmesi gerekir.

3. Siyanürler ile çöktürme: Asitli bir ortamda bakır(I) siyanür pratik olarak suda çözünmeyen tek siyanür bileşiğidir. Düşük tenörlü cevher sülfürik asit ile liç edilir ve çözeltiden SO_2 geçirilerek Cu^{+2} , bakır(I) sülfat'a dönüştürülür, daha sonra ortamdaki HCN geçirilerek bakır(I) siyanür şeklinde çöktürülür.



Düşük tenörlü cevherin sodyumsiyanyür ile liçinden elde edilen çözeltilere sulu sülfürikasit eklenerek CuCN çökeltir ve açığa çıkan HCN sirküle edilir. Daha sonra CuCN hidrojen ile indirgenerek metalik bakır elde edilir.





4. Hidroksiller ile çöktürme: Sulu çözeltideki metal iyonları, (+) yüklü iyonla (-) yüklü su dipolü yan yana gelecek şekilde bir arada bulunurlar. Her metale yönelik hidroksil iyonu metal iyon yükünü bir düşürür, hidroliz işlemi yüksüz madde oluşuncaya kadar sürer, metal iyonlar nötr olunca aralarındaki itici iyonik kuvvetler ortadan kalktığı için çökeltme oluşur. Her hidroksit dar bir pH aralığında dilute (iyice sulandırılmış) çözeltide çöker.

5. Sülfürler ile çöktürme: Düşük tenörlü sülfürler asidik çözeltilerde çözünmezler, ancak havasız ortamda sodyum siyanür ile liç olurlar ve filtre edilmiş liç çözeltisinin asit ile muamele edilmesi sonucu Cu_2S çöktürülür ve kazanılan HCN sisteme geri beslenir [6,8].



iv. Solvent ekstraksiyonuyla selektif metal çözeltisi kazanımı

Dünyada yüksek tenörlü cevher rezervlerinin azalmasıyla fakir cevherlerin işlenmesinin zorunluluğu ve buna paralel olarak pirometalurjik işlem kademelerinde masrafların artması nedeniyle hidrometalurjik metotlar denenmekte ve uygulama alanı artmaktadır. Hidrometalurji alanında en başarılı atılım olan ve liç çözeltilerine uygulanan metot ise solvent ekstraksiyonudur.

Solvent ekstraksiyonu, bir kimyasal maddeyi yanındaki istenmeyen safsızlık elementlerinden ayırarak saflaştırmak amacıyla yapılan bir temel işlemdir. Solvent ekstraksiyonunun sınıai uygulamaları ilk defa Uranyum ile başlamış ve bugüne kadar önemli bir yere gelmiştir. Solvent ekstraksiyonu bir kısım çözünen maddeleri birbirinden ayırma işlemi olarak tanımlanır. Maddelerin denge halindeki sıvılardaki çözünürlükleri farklı olduğu yüz yıl önce Nernst tarafından ortaya konulmuştur. Solvent ekstraksiyonu kimya mühendisliği açısından kütle transfer olayıdır. Metalürji mühendisliği açısından ise düşük tenörlü cevherlerin kazanılması bakımından önemini korumaktadır.

Solvent ekstraksiyon yönteminin avantajları:

Düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde ekonomiktir. Tesis, cevherin çıkarıldığı yerde kısa sürede kurulabilir ve rezervin sona ermesi halinde başka bir yere nakledilebilir. Çevre ve atmosfer kirlenmesi yok denilecek kadar azdır.

Solvent ekstraksiyonu işlemlerinde;

Besleme çözeltisi ve solvent genellikle ters akım prensibine göre iki fazı birbirine karıştıran bir kondaktöre beslenir. Karıştırma sırasında kazanmak istediğimiz metal sulu çözeltiden organik faza geçer. Dinlendirme işleminden sonra organik faz ve rafinat yoğunluk farkı nedeniyle ayrılırlar. Böylece rafinat sistemden uzaklaştırılır.

Yüklenmiş solvent sıyırma safhasına gider ve burada uygun sulu çözelti yardımıyla metal, organik fazdan sıyırılır.

Sonuçta metal üretimi için bir sonraki işleme gidecek olan konsantrasyonu yüksek metal çözeltisi üretilir. Sıyrılmış solvent yükleme safhasında tekrar kullanılmak üzere geri döner. Ülkemiz açısından rezervi büyük bir tesisi besleyecek kadar fazla olmayan ve nakliyatın güç olduğu yerlerde cevherin yerinde değerlendirilmesi için solvent ekstraksiyon-elektroliz metoduyla ekonomik olarak gerçekleştirilebilir.

Solvent ekstraksiyonda kullanılacak kimyasalların özellikleri şöylece verilebilir:

Organik faza geçecek olan metal için seçimli olmalıdır.

Suda çözünürlüğü az olmalıdır.

Stabilitesi iyi olmalıdır.

Su ile stabil emülsiyon vermemeli , kolay ayrılabilmelidir.

Uçucu, parlayıcı, yanıcı ve toksik olmamalıdır.

Metal yükleme kapasitesi büyük olmalıdır.

Tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olmalıdır.

İyi bir ekstraksiyon kinetiğine sahip olmalıdır.

Geriye rahatça ekstrakte edilebilmelidir.

Ucuz olmalıdır

Solvent ekstraksiyonda kullanılan bazı kimyasallar Çizelge 1.6'da verilmektedir[5-13].

Çizelge 1.6. Solvent Ekstraksiyonda kullanılan kimyasallar.

Grup	Bileşim
Alifatik hidrokarbonlar	n-Hexan, Kerosen, Nafta
Aromatik hidrokarbonlar	Benzen, Toluen, (O, P, M) Xylen
Hidroaromatikler	Cyclo-hexan
Hidrokarbonlar yerine kullanılan kimyasallar	Kloroform, Karbontetraklorür, Karbondisülfid

v- Selektif elektroliz

Elektroliz işleminin uygulanması ile metallerin eldesi oldukça geniş bir sahayı kapsamaktadır. Metallerin elektrolizle üretilmesi çözeltilerde ve eriyiklerde olmak üzere iki şekilde olur. Çözeltilerde elektroliz işleminin tatbiki bilhassa hidrometalurjik olarak metal eldesinde liç çözeltilerinin metalce zengin kısımlarındaki metalin kazanılması için kullanılır. Bu sebeptendir ki geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Bakır üretim proseslerinde elektroliz iki maksatla yapılır. Birincisi; pirometalurjik metotlarla elde edilen ve genellikle % 95-98 saflıkta Cu ihtiva eden blister bakır, çözünen anot şeklinde kullanılarak, elektroliz işlemi yapılır. Bu tip elektroliz işlemine elektrolitik saflaştırma denir. Burada indirgenen de yükseltgenen de bakırın kendisidir. İkincisi, hidrometalurjik prosesler sonucunda elde edilen liç çözeltilerinden metalik bakır elde etmek üzere çözünmeyen anotlar kullanılarak elektroliz işlemidir. Bu tür işleme elektrolitik kazanma denir [5, 7, 10].

Dünyada ve ülkemizde hızla tüketilen kaynaklar ilerleyen zamanda gerekli olan hammaddelerin değerini daha da artıracaktır. Bakır madenciliğinde hidrometalurjik üretim metotlarında kullanılan reaktiflere alternatif arama çalışmalarında, günümüzde verimlilik yanında ekolojik etkiye göz önüne alınmaktadır. Yaşanan çevrenin kalitesinin artırılması tüm üretim süreçlerinde bu yönde planlamalarında yapılmasını gerekli kılmıştır.

Burada yapılan çalışmanın amacı, ülkemizin çeşitli bölgelerine yayılmış bir şekilde rezervi bulunan oksitli bakır cevherlerinden, ülke ekonomisine çevreye zarar vermeden veya en az zararla kazandırmak düşüncesiyle, hidrometalurjik metotları kullanarak bakır üretmektir.

Ülkemizdeki zengin tenörlü bakır cevherlerinin miktarı gittikçe azalmaktadır. Bundan sonraki zamanlarda düşük tenörlü cevherlerden en verimli bir şekilde faydalanma yoluna gidileceği açıktır. Dünyada oksitli bakır yataklarından hidrometalurjik yöntemler kullanılarak bakır üretimi gün geçtikçe artmaktadır. Bu araştırmada bir oksitli bakır cevheri olan malahitten yeni bir hidrometalurjik yöntem uygulanarak metalik bakır üretimine yönelik incelemeler yapılmıştır. Halihazırda endüstride kullanılan liç reaktiflerine bir alternatif olarak amonyum asetat çözeltisi bu proseste kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kimyasal Reaksiyonların Kinetiği

Bir hammaddeden istenen bir malzemenin üretimi birçok fiziksel ve kimyasal işlemleri kapsayan bir süreçtir. Kırma, öğütme, eleme, karıştırma, vb. fiziksel işlemler ile hammadde kimyasal işleme hazırlanır. Tüm kimyasal işlemler de reaktörlerde gerçekleştirilir. Bu reaktörlerin özellikleri içinde meydana gelecek reaksiyonların mekanizması ile ilgilidir.

Bir kimyasal olayda, olaya giren maddeler zaman içinde tükenirken, olaydan çıkan ürünler artar. Bazı kimyasal olaylarda olaya girenler (reaktifler) hızlı azalırken, bazı olaylarda yavaş azalır. Günlük yaşamımızda gözlediğimiz birçok olayda bunu görmek mümkündür. Kimyasal reaksiyonların hızlarını ölçen, mekanizmalarını inceleyen kimya dalına kimyasal kinetik denir. Bir kimyasal tepkimede birim zamanda harcanan ya da oluşan madde miktarına o tepkimenin ortalama hızı denir. Madde miktarı mol sayısı, kütle veya derişim olarak ifade edilirken, zaman ölçüsü olarak da tepkimenin cinsine göre saniye, dakika, saat, gün, ay gibi süreler alınabilir.

Bir kimyasal tepkimenin hızı, tepkimenin cinsine göre ölçülebilen, gözlenebilen makro özelliklerdeki değişimler izlenerek belirlenebilir.

Basınç değişimi

İletkenlik değişimi

Isı değişimi

pH değişimi

Tepkimede oluşan gaz hacminin ölçülerek hızının belirlenmesi

Aktifleşme enerjisi (Aktivasyon enerjisi): Çarpışan taneciklerin aktiflenmiş kompleks (ürüne dönüşebilecek enerjiye sahip kararsız ara ürün) oluşturabilmeleri için önceden sahip olmaları gereken minimum enerjiye aktifleşme ya da eşik enerjisi denir.

Homojen reaksiyonlar: Reaksiyon ortamının tek bir fazdan meydana geldiği reaksiyonlar homojen reaksiyonlardır. Fazlar gaz, sıvı veya katı olabilir. Eğer katalitik bir reaksiyon ise katalizörde reaktanlarla aynı fazda olmalıdır.

Heterojen reaksiyonlar: Eğer reaksiyon iki veya daha çok fazdan oluşuyorsa heterojen bir reaksiyon meydana gelmektedir. Bu tip reaksiyonlara cevherlerin sıvılarda liç işlemi, karpitten asetilen eldesi, çimento üretimi vb. birden çok fazda cereyan eden reaksiyonlara örnek verilebilir. Akışkan ile katı arasında meydana gelen tepkime süreci şu adımlardan oluşmaktadır;

Çözeltide bulunan reaktanların katı sıvı arayüzeyine taşınması,
Reaktanların yüzeye soğurumu,
Yüzeyde tepkime,
Çözünür ürünlerin dışa soğurumu,
Çözünür ürünlerin katı sıvı arayüzeyinden dışarı doğru taşınması.

İlk ve son adımlar difüzyon kontrollü bir mekanizmayı, ara basamaklar ise kimyasal reaksiyon mekanizmasını temsil etmektedir. Akışkan – katı katalitik olmayan reaksiyon sistemleri endüstride önemli bir yere sahip olup kimya ve metalurji sanayinde yaygın olarak kullanılır [15].

2.2. Akışkan-Katı (Heterojen) Reaksiyonlar İçin Matematiksel Modeller

Katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar, gaz-katı, sıvı-katı, gaz-sıvı ve gaz-sıvı-katı reaksiyon sistemlerini içermektedir. Heterojen katalitik olmayan iki fazlı sistemlerin iki genel tipi karşılaştırıldığında (akışkan-katı ve akışkan-akışkan sistemler) hız denklemlerinin karmaşık ve oldukça farklı olduğu görülür. Akışkan-katı reaksiyonlarının toplam hızı genelde, hem kimyasal kinetik ve hem de sistemin kütle transfer karakteristiklerine dayanmaktadır. Genel reaksiyon hızını kontrol eden basamak kimyasal kinetik olduğu durumda, akışkan reaktanın katı içindeki difüzyonunun hızlı olması gerekmektedir. Sıcaklık arttıkça kimyasal reaksiyon hızı da artacağı için kütle transfer karakteristikleri hızı kontrol eder. Toplam hız kontrolün de hem kimyasal kinetik hem de fiziksel difüzyon olayları belirli bir rol oynarsa reaksiyon ara durum kontrolündedir [15,16].

Genel olarak akışkan katı heterojen reaksiyonlarda reaksiyon hız kontrolünde katı parçacık yüzeyindeki akışkan filmi boyunca difüzyon, parçacığın reaksiyona girmemiş çekirdek kısmının yüzeyindeki kimyasal reaksiyon veya kül filmi-ürün tabakası boyunca difüzyon adımları söz konusudur. Katı parçacık ile akışkan reaktanları içeren heterojen reaksiyon modeli;



şeklinde gösterilir. Reaksiyon sırasında reaksiyona girmemiş çekirdek etrafında bir kül/ürün tabakası bulunmuyor ise reaksiyon hızındaki kontrol basamakları akışkan filmindeki difüzyon ve kimyasal reaksiyon basamağı olacaktır. İzotermal şartlar altında diferansiyel madde balansı bu reaksiyon için şöyle ifade edilebilir [17].

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_e r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] - r_A \rho_p = \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_p C_A] \quad (2.13)$$

$$-r_B \rho_p = \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (2.14)$$

Burada, r , küresel varsayılan parçacık içinde herhangi bir andaki yarıçap, D_e , efektif difüzyon katsayısı, C_A A akışkanının molar konsantrasyonunu, C_B , B katısının molar konsantrasyonunu, ρ_p , katı parçacıkların yoğunluğunu, ε_p , katı parçacıkların porozitesini, temsil etmektedir. Bu diferansiyel denklem bazı kabuller yapılarak sadeleştirilip çözülebilmektedir.

Akışkan katı reaksiyonlarını tanımlayan birçok model önerilmiştir. Bunlardan biri de “Reaksiyona Girmemiş Nüve” modelidir. Bu model birçok durum için deneysel veriler tarafından desteklenmektedir. Bu model de; reaksiyon küresel taneciğin (nüve) dış yüzeyinde olur ve reaksiyonun ilerlemesi ile bu yüzey katının merkezine doğru ilerler. Bu halde iki durumdan söz edilebilir.

- Reaksiyonun ilerlemesi esnasında katı parçacık boyutu değişmez (kül filmi oluşumu).
- Reaksiyon ilerlerken parçacık boyutu küçülür.

Her iki durumda da,

- Taneciklerin küresel olduğu,
- $aA_{(akışkan)} + bB_{(katı)} \rightarrow \text{Ürünler}$

reaksiyonunun A'ya göre “a” mertebesinden, B'ye göre “0.” mertebeden ve tersinmez olduğu,

- Sabit sıcaklıkta çalışıldığı.

kabulleri yapılmıştır [15,17].

2.2.1. Difüzyon kontrolü

Nerst, arayüzeyde oluşan kimyasal süreçlerin taşınma süreçlerinin en az birinden hızlı olacağından reaksiyon hızının “taşınma ile denetlenebileceğini” ileri sürmüştür. En basit durumda bir tek reaktan iyon ile katı arasındaki tepkime dengeye hemen erişecek kadar hızlı olduğundan, reaktanın arayüzeydeki derişimi çok küçük bir değerde

kalacaktır. Dolayısı ile reaksiyon hızı reaktanın arayüzeye ulaşma hızı (difüzyon hızı) ile denetlenir.

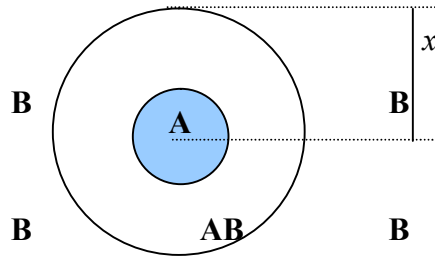
Heterojen tepkimelerin kinetiğinin incelenmesinde kullanılan yöntemler homojen tepkimeler için kullanılanlara benzemektedir. Reaktanların konsantrasyonları ile sıcaklık değişimlerinde reaksiyon hızındaki değişimler incelenir. Tepkimeler kısmen ya da tamamen difüzyon kontrollü olacağından karıştırma koşulları sabit olmalı veya karıştırma hızı parametresi reaksiyon sürecini etkilememelidir.

Tepkime hızı üzerine sıcaklığın etkisine ilişkin deneysel verilere Arrhenius eşitliği uygulanarak elde edilen görünür aktivasyon enerjisi, homojen bir reaksiyon için benzer yolla saptanan aktifleşme enerjisine özdeş olmamaktadır.

Heterojen reaksiyonların iki aşırı durumu;

- (i) Reaksiyonun tamamen difüzyon ile denetlendiği ve kritik enerji artışının difüzyonun aktivasyon enerjisine özdeş olduğu durum ile
- (ii) Reaksiyonun tamamen kimyasal olarak kontrol edildiği, aktifleşme enerjisinin çok büyük değerde olduğu durumdur.

Literatürde reaksiyon mekanizmalarını temsil eden 25 denklemin 9 tanesi temel olarak difüzyon kontrollü mekanizmaları temsil etmektedir. Şekil 2.1’de, reaktanlardan birinin sürekli bir ortam olarak kabul edildiği ve katı-gaz, katı-sıvı, bazı katı-katı arasındaki reaksiyonlarda, uygulanan model şeması görülmektedir.



Şekil 2.1. Akışkan içindeki katı taneciğin gösterimi (A, Katı, B, Akışkan, AB, Reaksiyon Tabakası)

Difüzyon kontrollü proseslerde reaktanlardan biri A ve B reaktanlarının arasındaki film tabakasını bölecek şekilde nüfuz etmelidir. Sadece izotermal uygulamalar katı hal reaksiyon için doğru tarif eden bir örnektir. Bu şekilde katı parçacığın gerçek çapı r_0 , t anında içe doğru yayılma mesafesi x , küresel A reaktanın herhangi bir andaki çapı r , olmak üzere;

$$r = r_0 - x \quad (2.1)$$

$$\text{Kürenin gerçek hacmi} = \frac{4}{3}\pi(r_0)^3 \quad (2.2)$$

$$t \text{ zamanındaki kürenin hacmi} = \frac{4}{3}\pi(r)^3 = \frac{4}{3}\pi(r_0 - x)^3 \quad (2.3)$$

dir. Reaksiyona girmeyen madde miktarı cinsinden yazılırsa

$$(1 - \alpha) = \frac{(4/3)\pi(r_0 - x)^3}{(4/3)\pi(r_0)^3} = \frac{(r_0 - x)^3}{(r_0)^3} \quad (2.4)$$

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \frac{x}{r_0} \quad (2.5)$$

$$\frac{x}{r_0} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (2.6)$$

$$x = r_0(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) \quad (2.7)$$

olur. Buradan x mesafesini dönüşüme bağlayan ifade için her iki yanın dönüşüme göre türevi alınarak,

$$\frac{dx}{d\alpha} = \frac{1}{3}r_0(1 - \alpha)^{-2/3} \quad (2.8)$$

ifadesi elde edilir. Difüzyon kontrollü mekanizmalarda bazı olabilir kabuller ile daha çok reaksiyon hız eşitliği türetilebilir.

Zamana bağlı olarak oluşan tabakanın kalınlığı parabolik yasa ile tanımlanabilir. Hız, x mesafesi ile ters orantılı değişir. Bu, x , oluşan ürünlerin kalınlığı, D difüzyon katsayısı(en yavaş iletim), V_m , 1 mol en yavaş nüfuz eden bileşen başına oluşan AB şeklindeki ürün hacmi, C_0 , nüfuz eden türün yüzeydeki konsantrasyonu olmak üzere 2.9 eşitliği yazılabilir.

$$x^2 = 2DV_m C_0 t = k_1 t \quad (2.9)$$

$x^2 = k_1 t$ zamana göre türetilirse 2.10 eşitliği elde edilir.

$$2 \frac{xdx}{dt} = k_1 \quad \text{ve ya} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{2x} = \frac{DV_m C_0}{x} \quad (2.10)$$

Burada 2.7 eşitliğinden mesafeyi dönüşüme bağlayan $x = r_0(1 - (1 - \alpha)^{1/3})$ yerine yazılarak düzenleme yapılırsa 2.12 eşitliği elde edilir.

$$x^2 = r_0^2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k_1 t \quad (2.11)$$

$$k't = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 \quad (2.12)$$

Burada k' değeri $k' = (k_1 / r_0^2)$ 'dir. Bu eşitlik Jander üç boyutlu difüzyon eşitliği olarak adlandırılır [18].

Bu eşitlik malahitin amonyum asetat çözeltilerindeki çözünme kinetiğini veren modeli temsil eden ifade olarak belirlenmiştir.

2.2.2. Reaksiyona girmemiş nüve modeli

Reaksiyon hızını; akışkan filminden difüzyon, kül filminden difüzyon veya nüvenin yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyon adımlarından biri kontrol eder. Kül filminden difüzyon basamağı değerlendirilirse;

A'ya göre reaksiyon hızı, katı parçacık etrafındaki kül tabakasından A'nın difüzyon hızına eşittir. Bu durumda tepkime, katının dış yüzeyinden içeri doğru yayılan akışkanın etkisinde meydana gelir, katı parçacığın yüzeyinden küre merkezine doğru reaksiyon ilerlerken ürünler parçacık merkezi etrafında reaksiyona girmemiş kül filmi ile yine reaksiyona girmemiş, küçülmüş (daralmış) çekirdek (nüve) bırakarak çözelti fazına geçer. Şekil 2.2'de reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi görülmektedir.

$$-r_A = -\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \left(-D_e \frac{dC_A}{dt} \right) \quad (2.15)$$

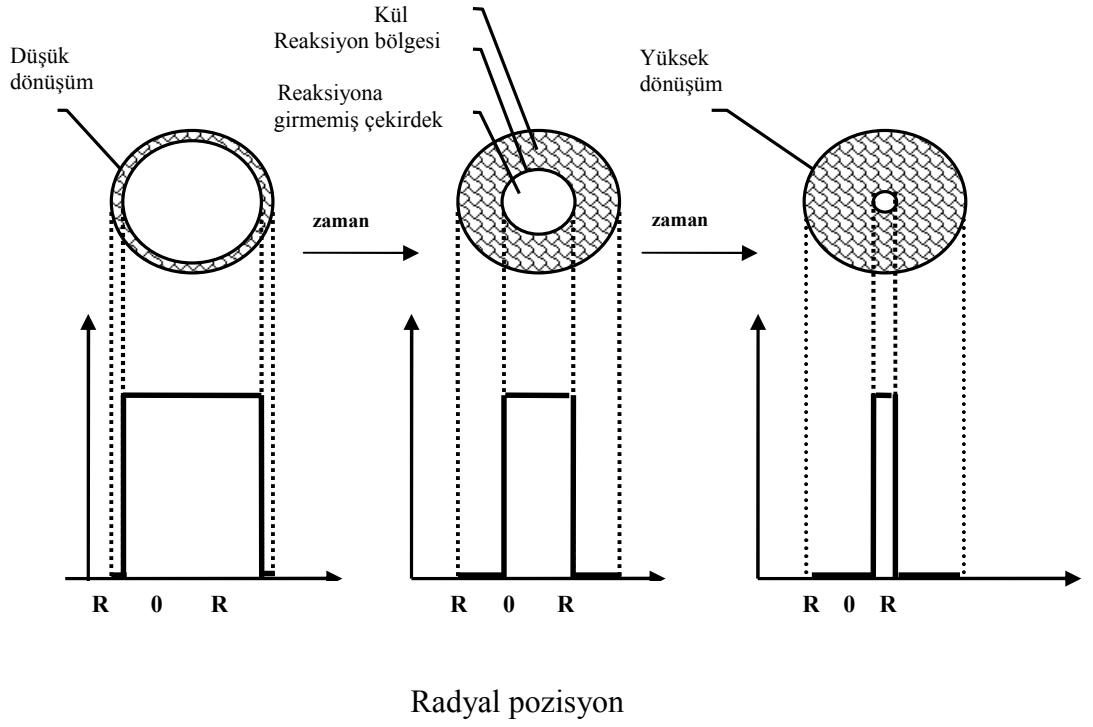
$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{a}{b} \frac{dN_B}{dt} \quad (2.16)$$

$$\frac{dN_B}{dr_c} = 4\pi\rho_B r_c^2 \quad (2.17)$$

ifadeleri söz konusudur. Bunların bir araya getirilip integrali alınır

$$1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \quad (2.18)$$

elde edilir ki burada; R , taneciğin yarıçapı, X_B , t anındaki katının dönüşüm oranını, r_c , reaksiyona girmemiş katı maddenin (nüve) yarıçapını, temsil etmektedir [15-20].



Şekil 2.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi [15].

2.2.3. Büzülen nüve modeli

Reaksiyon, ilerlerken katı tanecik dönüşüm miktarına bağlı olarak zamanla küçülür. Reaksiyon sonunda katı parçacık tükenerek kaybolabilir. Reaksiyon, akışkan filminden difüzyon veya kimyasal reaksiyon kontrollü olabilir. Difüzyon kontrollü durumda, tanecik yüzeyindeki film direnci; katı-akışkan arasındaki relatif hıza, tane boyutuna ve akışkanın özelliklerine bağlıdır. Kimyasal reaksiyon kontrollü durumda, taneciklerin davranışı, değişmez boyutlu küresel taneciklerin davranışı ile aynıdır [21].

Büzülen nüve modelinde reaksiyonun katı yüzeyinde meydana geldiği, ürünlerin katı yüzeyinde bir kül filmi oluşturduğu durumlardan da söz edilebilir. Bu durumlarda yalancı kararlı hal şartlarında akışkan reaktan katı nüvesine bu kül filminden difüzyon ile ulaşır.

Küresel katı bir tanecik için parçacığın reaksiyon boyunca kararlı hale benzer durumda akışkan reaktanın difüzyonu ve katı taneciğin değişimi Şekil 2.3' te verilmiştir.

2.3. Konu ile ilgili çalışmalar

Bakır cevherlerinin, çeşitli çözeltilerle liç denemeleri ve bunların ilerleme (çözünme) mekanizmaları ile alakalı birçok çalışma yapılmıştır.

Oudenne ve Olson tarafından malahitin amonyum karbonat çözeltileri ile liç işleminin mekanizması ve kinetiği sıcaklık, konsantrasyon ve tane boyutu değişken parametreler olarak incelenmiş, reaksiyonun iki basamaklı olduğu belirtilmiştir. İlk basamakta %10'luk kısım gerçekleşinceye kadar reaksiyonun çok hızlı devam ettiği, ardından oluşan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'in çözünmesi ile reaksiyonun ikinci aşamasının cereyan ettiği bulunmuştur [23].

Ekmekyapar ve arkadaşları, oksitli bakır cevherlerinin sulu ortamda klor gazı ile liç işlemini ve kinetiğini incelemiş, çözünme hızının kül filminden difüzyon kontrollü olduğunu, iki aşamalı cereyan eden reaksiyon mekanizması için iki ayrı aktivasyon enerjisi değerlerini, 6,358 ve 4,066 kcal/mol olarak tespit ettiklerini belirtmişlerdir [24].

Künkül ve arkadaşları, Malahitin amonyak çözeltilerindeki davranışını incelemiş ve reaksiyonun kül tabakasındaki difüzyon tarafından kontrol edildiğini, aktivasyon enerjisinin 22,338 kJ/mol olduğunu belirtmişlerdir [25].

Oksitli bakır cevherlerinin amonyum tuzları çözeltileri ile çözünme kinetiği Ramazan Oya tarafından incelenmiştir. Amonyum klorür çözeltisi içinde Malahitin davranışının kül filminden difüzyon kontrollü olduğu, aktivasyon enerjisinin değerinin de 14,790 kcal/mol olduğu sonucuna ulaşılmıştır [26].

Bakır kazanımında amonyak liçi ile ilgili çalışma Clement K. Chase tarafından yapılmıştır [27].

Çopur ve Yartaşı, amonyum klorür çözeltilerinde, oksitli cevherdeki CuO 'in davranışını incelemiş ve kontrol mekanizmasının tanecik etrafındaki ürün tabakası olduğunu ve aktivasyon enerjisinin de 19,443 kcal/mol değerinde olduğunu hesaplamışlardır [28].

Ekmekyapar ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada, oksitli bir bakır cevheri olan malahitden amonyum klorür çözeltisi kullanılarak bakır liçi yapılmıştır. Değişken parametre olarak amonyum klorür konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, tane boyutu ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Çözünme hızının, amonyum klorür konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla arttığı; katı/sıvı oranı, katı tanecik boyutunun artmasıyla da azaldığı tespit edilmiştir. Heterojen reaksiyon

modellerine göre deney verileri incelenmiş olup, çözünme hızı karışık kinetik model ile kontrol edildiği bulunmuş ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi 71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [29].

Amonyum asetat çözeltileri ile yapılan bakır liçinde elde edilen liç çözeltilerinde bulunan bakır ve kurşunun elektro-kazanımı ile ilgili laboratuvar çalışmasında Biesczad ve arkadaşları elektrolit yapısının ve elektroliz akım yoğunluğunun proses üzerine etkilerini incelemiştir.[30].

Bingöl ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada malahit cevherinin sülfürik asitteki çözünme kinetiği araştırılmıştır. Liç zamanı, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve tane boyutu parametrelerinin malahit cevherinin çözünme hızına etkisi incelenmiş ve elde edilen verilerden malahitin liç kinetiğinin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir [31].

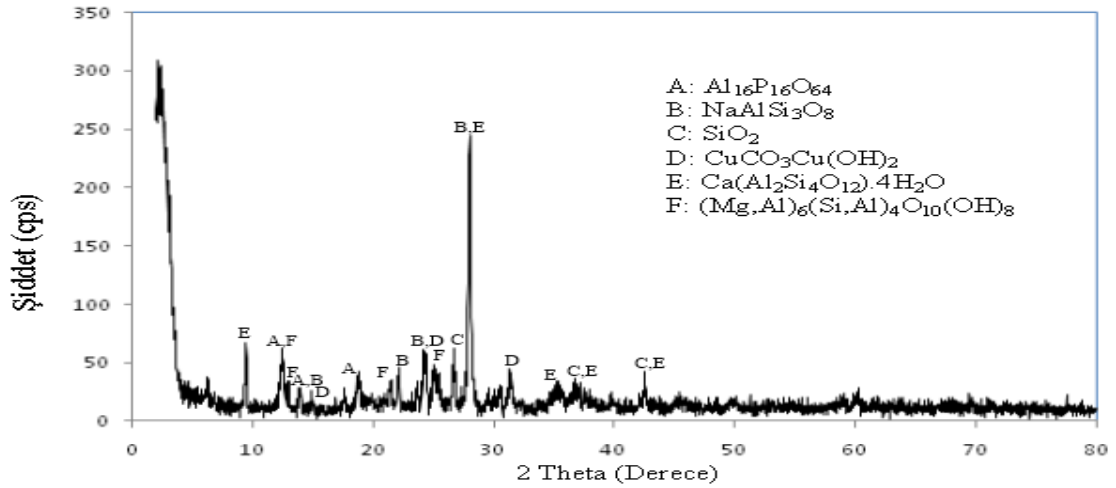
Çolak ve arkadaşlarınca yapılan bir çalışmada kükürtdioksit ile doyurulmuş sudaki malahit cevherinin çözünme ve çözünme kinetiği incelenmiştir. Gaz akış hızı, katı tanecik boyutu, katı/sıvı oranı, sıcaklık değişken parametre ve karıştırma hızı sabit parametre olarak seçilmiştir. Deneyler sonucunda çözünme hızı artan katı/sıvı oranı, katı tanecik boyutu ile azaldığı, artan sıcaklık ile arttığı ve gaz akış hızının çözünme hızını etkilemediği tespit edilmiştir. Çözünme kinetiğinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur ve aktivasyon enerjisi 32.12 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [32].

Bingöl ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada oksitli bakır cevherlerinden malahitin sulu amonyak çözeltisi ile liçinde; liç süresi, amonyum hidroksit ve amonyum karbonat konsantrasyonu, pH, $\text{NH}_3/[\text{NH}_4^+]$ oranı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, katı parçacık boyutu ve sıcaklık parametrelerinin malahitin çözünme hızı üzerine etkileri incelenmiş ve optimum liç şartları şöyle belirlenmiştir. 5M $\text{NH}_4\text{OH} + 0.3 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; katı/sıvı oranı: 1/10 g/mL; liç süresi: 120 dk; karıştırma hızı: 300 rpm; Ortam sıcaklığı: 25 °C; katı tanecik boyutu: 450 µm den daha küçük boyutlarda ve bakır veriminin % 98'den fazla olduğu bulunmuştur. Malahitin çözünme hızının ürün tabakasından difüzyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 15 kJ/mol olduğu bulunmuştur [33].

Ülkemizdeki zengin tenörlü bakır cevherlerinin miktarı gittikçe azalmaktadır. Bundan sonraki zamanlarda düşük tenörlü cevherlerden en verimli bir şekilde faydalanma yoluna gidileceği açıktır. Dünyada oksitli bakır yataklarından hidrometalurjik yöntemler kullanılarak bakır üretimi gün geçtikçe artmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmada kullanılan oksitli bakır cevheri malahit Elazığ ili Palu ilçesi bölgesinden temin edilmiştir. Cevher laboratuvarında bir çeneli kırıcı yardımı ile kırılıp, bilyeli değirmende öğütülerek elenmiş ve çeşitli mesh değerlerinde fraksiyonlara ayrılmıştır. Malahit cevherinin XRD analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 3.1. de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Cevher örneğinin XRD Spektrumu

Analizlerde ve deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar Merck yapımı olup, hepsi analitik saflıktadır. Cevherin kızdırma kaybı tayini Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında yapılmıştır. Malahit cevherinin XRF ile yapılan element analizi Çizelge 3.1. de gösterilmiş olup, cevherde ortalama % 4 Cu olduğu tespit edilmiştir. Bakır ve demir tayinleri ayrıca kompleksometrik yöntemle yapılmış ve XRF sonuçlarıyla doğrulanmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan malahit cevherinin kimyasal analizi

İçerik	Element	%
Na ₂ O	Sodyum	2.30
MgO	Mağnezyum	7.30
Al ₂ O ₃	Alüminyum	17.00
SiO ₂	Silisyum	46.40
P ₂ O ₅	Fosfor	0.18
K ₂ O	Potasyum	0.26
CaO	Kalsiyum	3.30
TiO ₂	Titanyum	1.30
MnO	Mangan	0.15
Fe ₂ O ₃	Demir	6.87
CuO	Bakır	5.20
Kızdırma kaybı	---	8.00
Diğerleri	---	1.74

3.1. Çözme İşlemi

Amonyum asetat sulu çözeltisi içinde çözme işlemi, 500 mL hacimli ceketli bir reaktörde yapılmıştır. Reaktöre her denemede istenilen konsantrasyonda amonyum asetat çözeltisi eklenmiştir. Çalışma sıcaklığına ulaşıncaya kadar karıştırma ve ceketten ısıtma yapıp, istenilen çalışma sıcaklığı sağlandığında belirli miktarda cevher reaktöre ilave edilmiştir. Reaksiyon süresince kaptaki değişimler gözlenmiş, pH değerleri belli aralıklarda ölçülmüştür. Çözeltiye geçen Cu^{+2} miktarı reaksiyon sonunda alınan 5 mL çözelti örneğinin süzülmesinden elde edilen süzüntüden kompleksometrik titrasyon ile tayin edilmiştir.

3.2.Reaksiyon Düzenegi

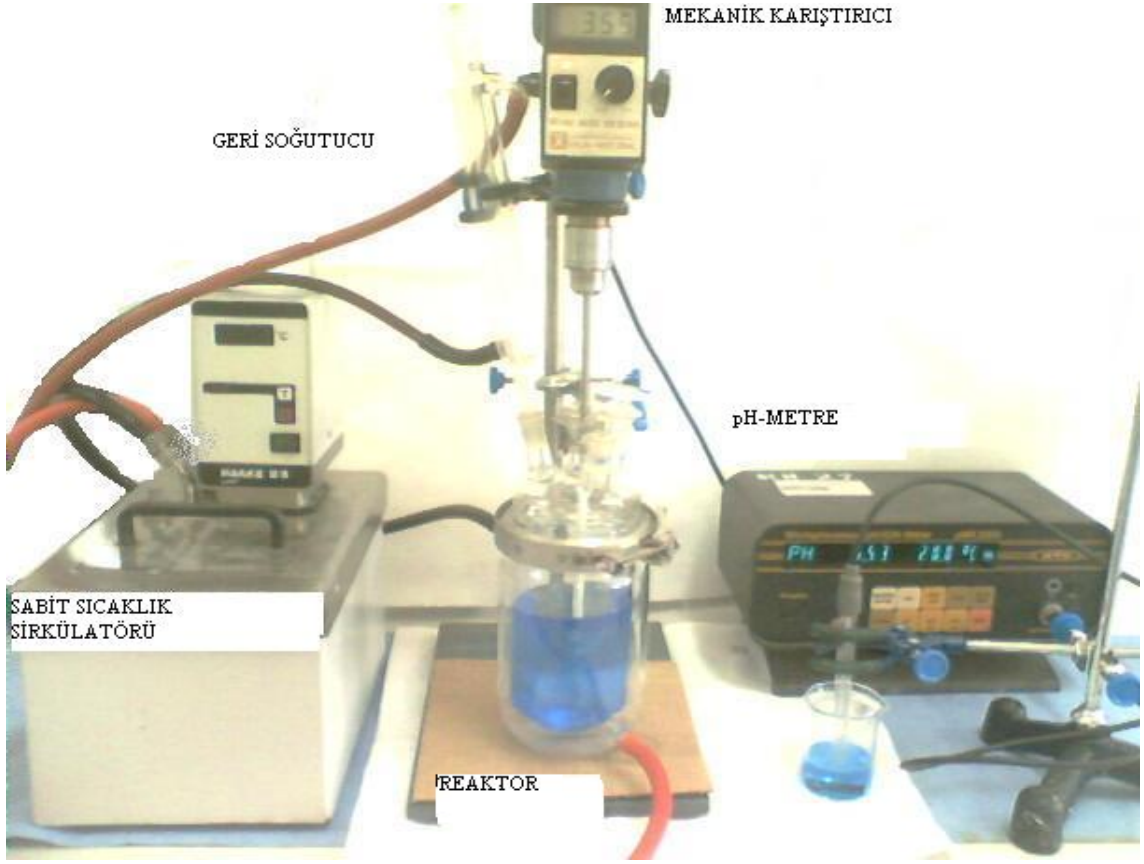
Reaksiyonun gerçekleştirildiği düzenek, 500 ml ısı ceketli cam reaktör, mekanik karıştırıcı, sabit sıcaklık sirkülatörü, geri soğutucu, pH metreden ibarettir. Mekanik karıştırıcı ile 0-2500 rpm arasında devirler hassas olarak sağlanabilmektedir. Karıştırıcı olarak yarım daire çeklinde teflon kanatçık ile kanatçığın bağlı olduğu ve teflon kaplı metal çubuk kullanılmıştır. Reaktörün ısıtılması ve sabit sıcaklığın sağlanmasında, dijital kontrollü, giriş-çıkış sıcaklıkları arasında fark olmayacak şekilde hızlı sirkülasyon yapabilen sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Çözeltinin buharlaşmasını engellemek için musluk suyuna bağlı bir geri soğutucu sisteme bağlanmıştır. Reaksiyonların gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.1’de verilmiştir.

3.3.Denemelerde Kullanılan Parametreler

Denemelerde, amonyum asetat çözeltisi konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve tane boyutu değişken parametre olarak seçilmiştir. Bu parametrelere ait deneme değerleri Çizelge 3.2.’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Denemelerde kullanılan parametreler

Parametre	Birim	Parametre Değerleri						
Tane Boyutu	mesh	-70+80	-80+100	-100+120	-120+140			
Katı/Sıvı Oranı	g/ml	2/500	3/500	5/500	7/500	10/500	15/500	
Reaksiyon Sıcaklığı	°C	25	30	35	40	45	50	55
Karıştırma Hızı	rpm	150	250	350	450	550		
Amonyum Acetat Konsantrasyonu	mol/L	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0		



Şekil 3.2. Reaksiyon (Deney) düzeneği

3.4.Reaksiyonu Takip Yöntemi

Malahit içindeki bakır bileşiklerinin amonyum asetat sulu çözeltisinde çözünmesi temel reaksiyon, diğer reaksiyonlar ise yan reaksiyon kabul edilerek, işlem gören çözeltideki Cu^{+2} iyonları miktarı belirlenerek reaksiyonun takibi yapılmıştır. İyonların tayini, kompleksometrik yöntemler ile yapılmıştır. Komplekson olarak 0,01 M'lık EDTA (Etilen daimin tetra asetik asidin disodyum tuzu) kullanılmıştır. İşlem görmüş çözelti numunesi alınıp süzülmüş ve süzüntüden (5 mL) bir behere alınarak pH değeri 6,50'a ayarlanarak üzerine Müreksit İndikatörü ilave edilip, renk portakal sarısından menekşeye dönünceye kadar 0,01 M Titriplex III çözeltisi ile titrasyon gerçekleştirilmiştir. Harcanan komplekson miktarından numunedeki bakır miktarı hesaplanmıştır. Burada titrasyon çözeltisinin 1 mL'si 0,6354 mg Cu'a karşılık gelmektedir. Cevherdeki bakırın çözünme kesri şu ifade ile hesaplanmıştır.

$$X_{\text{Cu}} = \frac{0,6354 \cdot \text{Harcanan EDTA (mL)} \cdot 100}{\text{Reaktöre eklenen Cevherdeki Cu Miktarı}}$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Dönüşüm hızına etki eden ve Çizelge 3.2.'de tablo olarak verilen parametrelerle yürütülen çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1. Amonyum Asetat Konsantrasyonun Çözünürlüğe Etkisi

Cevherdeki bakırın çözülerek çözelti fazına geçişi üzerine çözücü konsantrasyonunun etkisini incelemek için Çizelge 3.2 'de verilen konsantrasyonlarda amonyum asetat çözeltileri hazırlandı. Denemelerde reaksiyon sıcaklığı 45°C, karıştırma hızı 350 rpm, tane boyutu (-100+120) mesh, katı/sıvı oranı 3/500 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Denemelerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiş olup ve Şekil 4.1.'de grafik edilmiştir. Amonyum asetat konsantrasyonunun artmasının çözelti fazına geçen bakır miktarını artırdığı görülmüştür.

4.2. Reaksiyon Sıcaklığının Çözünürlüğe Etkisi

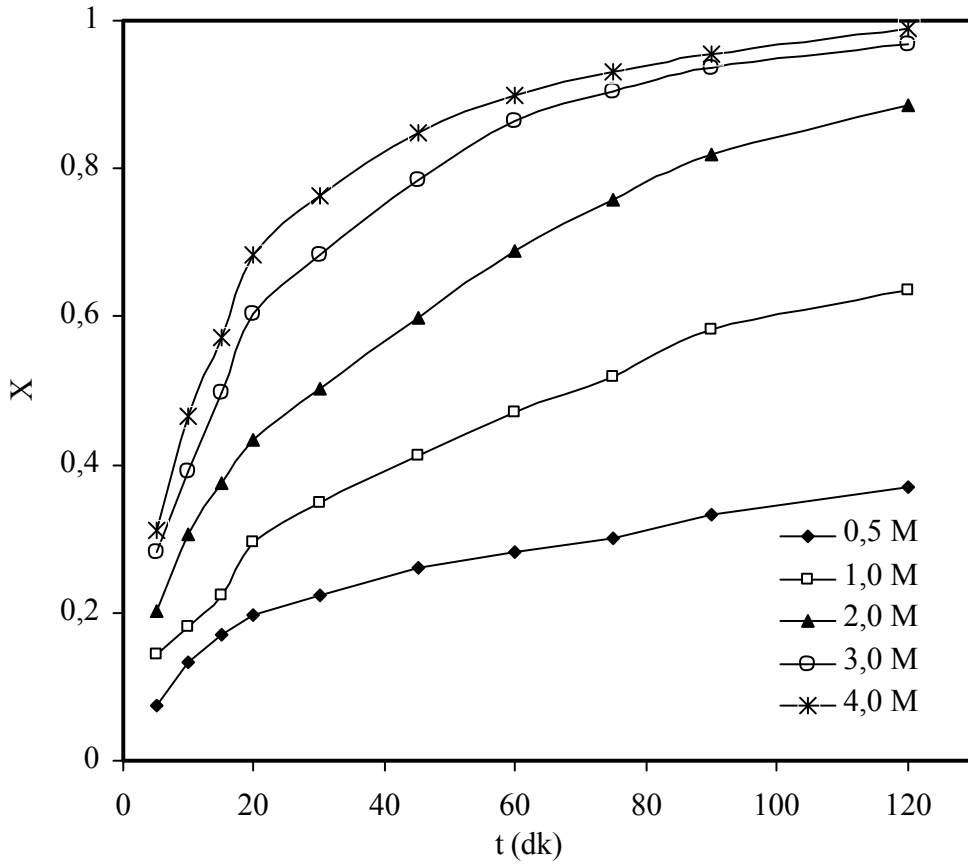
Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığının dönüşen Cu miktarı üzerine etkisini görmek için Çizelge 3.2 'de verilen sıcaklıklarda çalışılmış ve Çizelge 4.2'deki değerler elde edilmiştir. Denemelerde amonyum asetat konsantrasyonu 3 M, karıştırma hızı 350 rpm, tane boyutu (-100+120) mesh ve katı/sıvı oranı 3/500 g/mL olarak alınmıştır. Bu tablo değerleri ile Şekil 4.2. grafiği çizilmiştir. Sıcaklığın artması ile dönüşüm değerleri de artmakta olduğu verilerden anlaşılmaktadır.

4.3. Karıştırma Hızının Çözünürlüğe Etkisi

Bu parametrenin çözünürlüğe etkisi için Çizelge 3.2 'de verilen karıştırma hızlarında çalışıldı. Bu çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı 45°C, amonyum asetat çözeltisi konsantrasyonu 3 M, tane boyutu (-100+120) mesh, katı/sıvı oranı 3/500 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Denemelerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3. tablosal olarak ve Şekil 4.3.'te grafik olarak verilmiştir. Sayısal değerler ve grafik görünümüleri karıştırma hızının artışı ile çözünmenin nispeten arttığını ancak birbirine çok yakın değerlerde bulunduğu gözlemlenmiştir. Bu da çözünme hızının karıştırma hızı ile fazla değişmediğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. Amonyum asetat konsantrasyonun değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi:

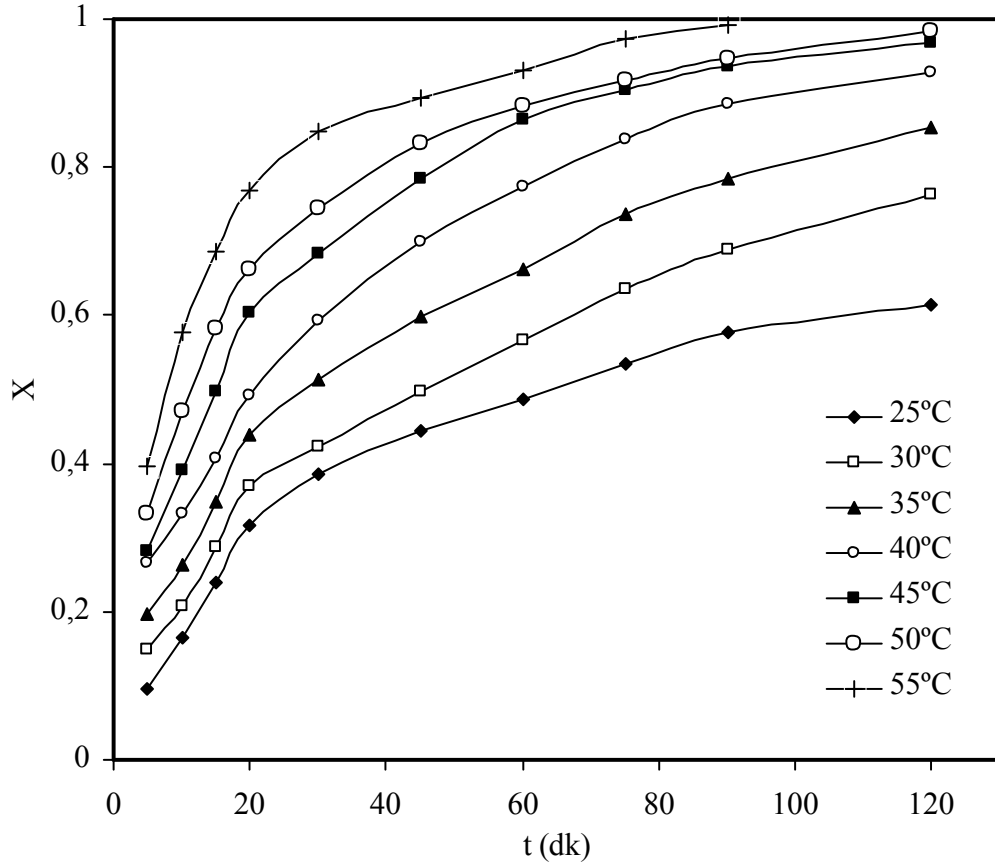
Zaman (dk)	Konsantrasyon				
	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	4,0 M
5	0,074	0,143	0,201	0,281	0,312
10	0,132	0,180	0,307	0,392	0,466
15	0,169	0,222	0,376	0,498	0,572
20	0,196	0,297	0,434	0,604	0,683
30	0,222	0,350	0,512	0,683	0,763
45	0,260	0,413	0,608	0,784	0,847
60	0,281	0,471	0,688	0,863	0,900
75	0,302	0,519	0,757	0,905	0,931
90	0,334	0,583	0,820	0,937	0,955
120	0,370	0,635	0,885	0,969	0,991



Şekil 4.1. Amonyum asetat konsantrasyonun değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi.

Çizelge 4.2. Reaksiyon sıcaklığının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi

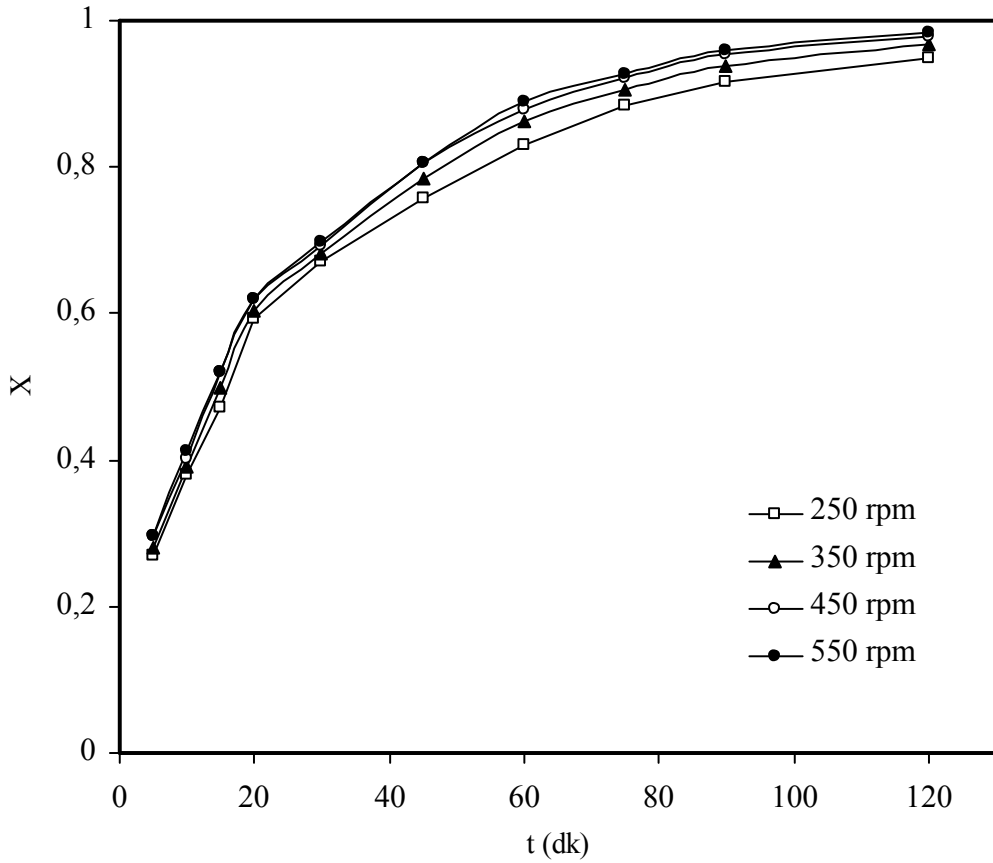
Zaman (dk)	Reaksiyon Sıcaklıkları						
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
5	0,095	0,148	0,196	0,265	0,281	0,334	0,397
10	0,164	0,207	0,263	0,334	0,392	0,471	0,577
15	0,238	0,286	0,350	0,408	0,498	0,583	0,687
20	0,318	0,361	0,440	0,492	0,594	0,662	0,769
30	0,387	0,424	0,514	0,593	0,683	0,745	0,847
45	0,445	0,498	0,598	0,699	0,784	0,833	0,895
60	0,487	0,567	0,662	0,773	0,863	0,883	0,932
75	0,535	0,635	0,736	0,837	0,905	0,917	0,974
90	0,577	0,688	0,784	0,885	0,937	0,948	0,992
120	0,614	0,763	0,854	0,927	0,969	0,985	



Şekil 4.2. Reaksiyon sıcaklığının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi

Çizelge 4.3. Karıştırma hızının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi

Zaman(dk)	Karıştırma Hızları				
	150 rpm	250 rpm	350 rpm	450 rpm	550 rpm
5	0,238	0,270	0,281	0,297	0,297
10	0,344	0,381	0,392	0,402	0,413
15	0,445	0,471	0,498	0,519	0,519
20	0,561	0,593	0,604	0,620	0,620
30	0,635	0,673	0,683	0,694	0,699
45	0,720	0,757	0,784	0,805	0,805
60	0,800	0,831	0,863	0,879	0,890
75	0,853	0,884	0,905	0,921	0,927
90	0,895	0,916	0,937	0,955	0,958
120	0,927	0,948	0,969	0,980	0,985



Şekil 4.3. Karıştırma hızının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi

4.4. Tane Boyutunun Çözünürlüğe Etkisi

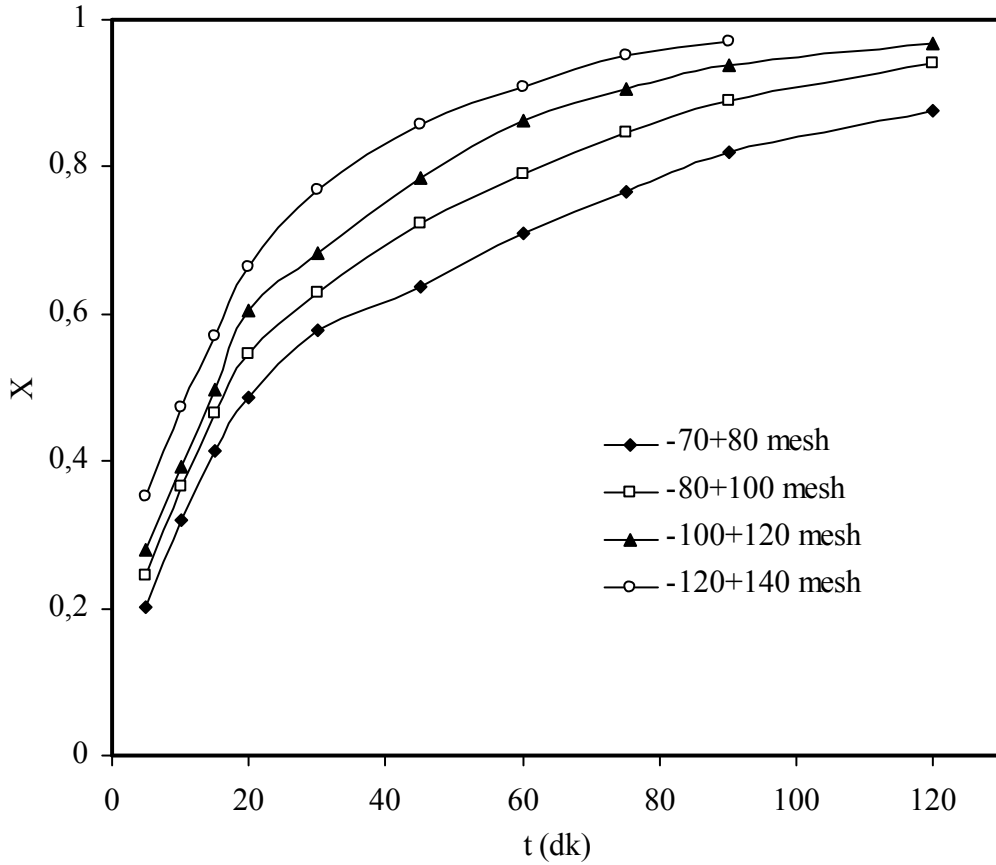
Tane boyutunun çözünürlük üzerine etkisini belirlemek için, -70+80 mesh (0,000198 m), -80+100 mesh (0,000164 m), -100+120 mesh (0,000136 m), -120+140 mesh (0,000120 m) ortalama boyutlarında çalışılmıştır. Denemelerde, reaksiyon sıcaklığı 45°C, amonyum asetat çözeltisi konsantrasyonu 3 M, karıştırma hızı 350 rpm ve katı/sıvı oranı 3/500 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Denemelerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.'de tablo olarak ve Şekil 4.4.'te grafik olarak verilmiştir. Çözünmenin tane boyutuna bağlı olarak değiştiği, boyut küçüldükçe çözeltiliye geçen miktarın arttığı görülmektedir.

4.5. Katı/Sıvı Oranının Çözünürlüğe Etkisi

Bu parametrenin etkisini incelemek için, 2/500, 3/500, 5/500, 7/500, 10/500 ve 15/500 g/mL katı/sıvı oranlarında denemeler yapılmış ve çalışma şartları, amonyum asetat konsantrasyonu 3 M, reaksiyon sıcaklığı 45°C, karıştırma hızı 350 rpm ve tane boyutu -100+120 mesh olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5.'te verilmiş ve Şekil 4.5. grafiğinden de görüleceği üzere düşük katı/sıvı oranlarında reaksiyon hızlı cereyan etmekte ve dönüşüm kesrinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

Çizelge 4.4. Tane boyutunun değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi

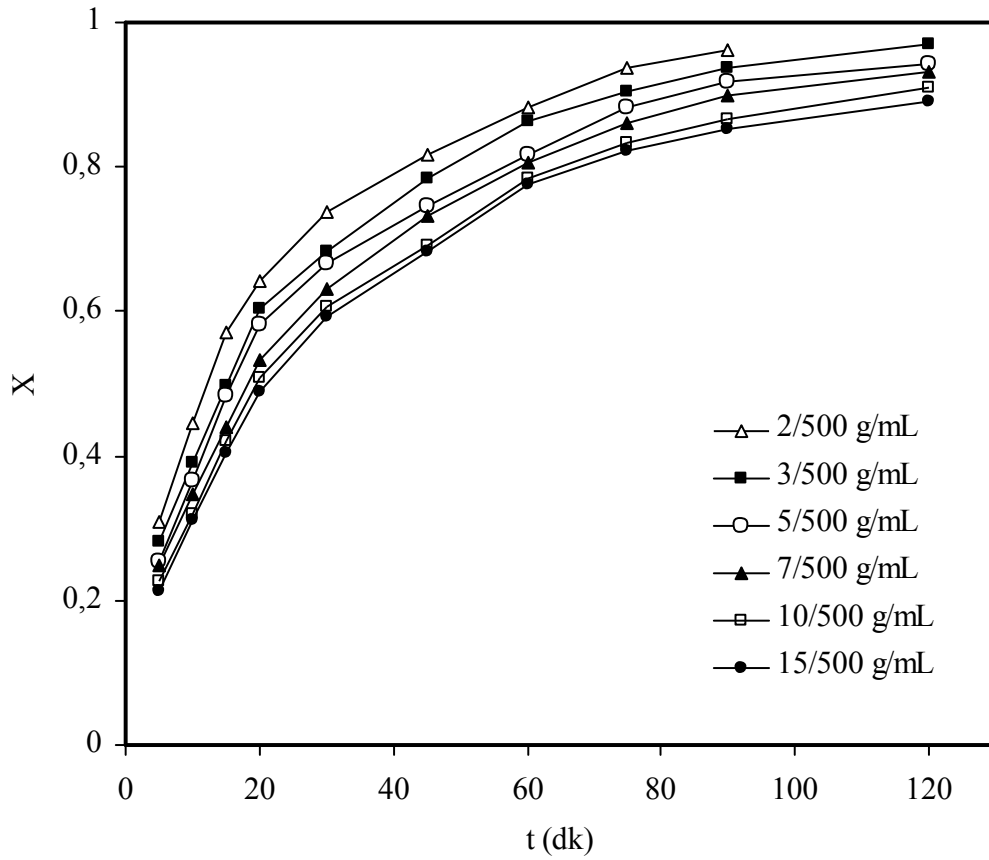
Zaman (dk)	Kati Parçacık Boyutları (mesh)			
	-70+80	-80+100	-100+120	-120+140
5	0,201	0,244	0,281	0,352
10	0,319	0,365	0,392	0,474
15	0,414	0,466	0,498	0,570
20	0,486	0,545	0,604	0,665
30	0,577	0,629	0,683	0,770
45	0,637	0,723	0,784	0,859
60	0,709	0,789	0,863	0,910
75	0,767	0,848	0,905	0,951
90	0,821	0,891	0,937	0,971
120	0,877	0,941	0,969	



Şekil 4.4. Tane boyutunun değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi

Çizelge 4.5. Katı/Sıvı oranının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi

Zaman(dk)	Katı/Sıvı Oranı (g/mL)					
	2/500	3/500	5/500	7/500	10/500	15/500
5	0,310	0,281	0,254	0,250	0,226	0,213
10	0,445	0,392	0,365	0,347	0,319	0,310
15	0,572	0,498	0,483	0,440	0,419	0,405
20	0,643	0,604	0,581	0,533	0,508	0,490
30	0,738	0,683	0,667	0,631	0,607	0,593
45	0,818	0,784	0,747	0,733	0,691	0,683
60	0,884	0,863	0,817	0,806	0,785	0,775
75	0,937	0,905	0,883	0,860	0,834	0,822
90	0,962	0,937	0,919	0,898	0,865	0,852
120		0,969	0,944	0,933	0,909	0,890

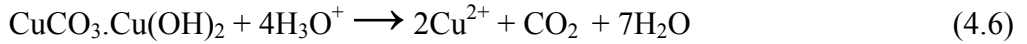
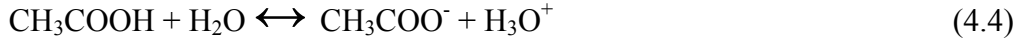
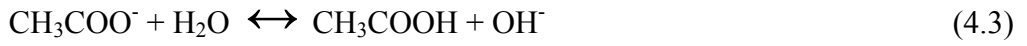
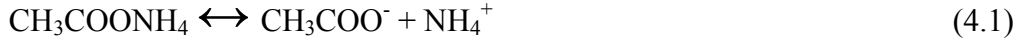


Şekil 4.5. Katı/Sıvı oranının değiştirilmesi ve çözünürlüğe etkisi

4.6. Çözünme Reaksiyonları

Denemelerde kullanılan cevher bünyesinde $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (malahit), SiO_2 (Kuvars), $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Variskit), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albit), $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Loumontite), $(\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Serpantin-Kil) ve demir oksitleri bulunmaktadır.

Liç reaktifi olarak seçilen amonyum asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) suda çözündüğünde iyonlarına ayrışır. NH_4^+ iyonu zayıf baz olan amonyağın konjüge asididir. Dolayısı ile bu kation suda hidrolize olur. Oluşan NH_3 zayıf bir baz, H_3O^+ iyonu ise kuvvetli bir asittir. Bazik karakterdeki malahit, H_3O^+ etkisi ile reaksiyon verir.



Reaksiyonları sonucunda cevherdeki bakır çözelti fazına Cu^{2+} şeklinde geçmektedir. Yapılan denemelerde pH değerinin başlangıçtan reaksiyon sonlanıncaya kadar yaklaşık 7,03 ten 6,70 değerine doğru değiştiği gözlemlenmiştir.

4.7. Çözünme Kinetiği

Bu çalışmadaki amaç düşük tenörlü bakır cevherlerine uygulanan hidrometalurjik metot ile metalik bakır eldesinde yeni liç reaktanı olarak nötr karakterli $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ kullanımının getireceği sonuçları belirlemektir. Bu çalışma liç kinetiği hakkında bilgi sahibi olmak için gerçekleştirildiğinden liç çözeltisinden bakır eldesi için ayrı bir çalışma yapılmamıştır. Kinetik model sadece cevher içindeki bakırın çözelti fazına geçişi ile ilgi olarak geliştirilmiştir.

Denemeler sonucunda elde edilen değerler şimdiye kadar yapılmış uygulamalarda geliştirilen modellerde denenmiş ve malahitin amonyum asetat çözeltisindeki çözünme kinetiğinin

$$k^*t = (1 - (1-x)^{1/3})^2 \quad (4.8)$$

modeline göre ilerlediği sonucuna varılmıştır. Burada

$$k' = 1/t^* = \frac{\rho_B R^2}{2bD_e C_{A0}} \quad (4.9)$$

olarak ifade edilir. Bu durumda cevherdeki bakırın çözeltiliye geçen miktarını veren matematiksel ifadeyi şu şekilde verebiliriz;

$$t/t^* = (1 - (1-x)^{1/3})^2 = k.[C^a . D^b . (K/S)^c . v^d . \exp(-E_a./RT)].t \quad (4.10)$$

Buradan yola çıkarak konsantrasyon, parçacık boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, ve reaksiyon sıcaklığına bağımlı ifadeler deneysel veriler ışığında aşağıdaki biçimde sıralı olarak hesaplanıp yerine konularak matematiksel ifade sayısal olarak elde edilir.

$$\text{Konsantrasyona bağlı olarak hız sabiti} \quad k_1 = k' . C^a \quad (4.11)$$

$$\text{Parçacık boyutuna bağlı hız sabiti} \quad k_2 = k'' . D^b \quad (4.12)$$

$$\text{Katı/Sıvı oranına bağlı hız sabiti} \quad k_3 = k''' . (K/S)^c \quad (4.13)$$

$$\text{Karıştırma hızına bağlı hız sabiti} \quad k_4 = k'''' . v^d \quad (4.14)$$

$$\text{Sıcaklığa bağlı hız sabiti} \quad k_5 = A . \exp(-E_a./RT) \quad (4.15)$$

ile ifade edilir. Bunların çözümünü sağlamak için ifadelerin logaritması alınır;

$$\ln k_1 = \ln k' + a . \ln C \quad (4.16)$$

$$\ln k_2 = \ln k'' + b . \ln D \quad (4.17)$$

$$\ln k_3 = \ln k''' + c . \ln (K/S) \quad (4.18)$$

$$\ln k_4 = \ln k'''' + d . \ln v \quad (4.19)$$

$$\ln k_5 = \ln A - E_a./RT \quad (4.20)$$

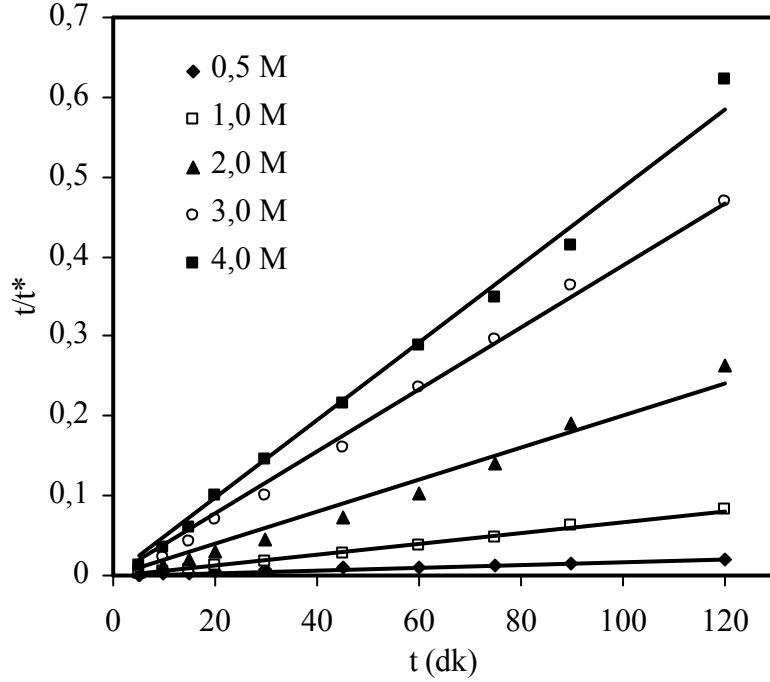
elde edilir. Bu ifadeler deneysel veriler ile düzenlenerek model ortaya konur.

4.7.1. Amonyum asetat konsantrasyonunun etkisi

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ konsantrasyonunun değişimi ile çözeltili fazına geçen Cu^{2+} değerleri 4.10 eşitliğinde yerine konularak elde edilen değerler zamana karşı grafiği (Şekil.4.6) alınıp, çizilen doğruların eğimlerinden 4.11 ve 4.16 eşitliklerinden k_1 değerleri bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 4.6.'ve Çizelge 4.7'de, bu değerlerden elde edilen grafik ise Şekil 4.6' ve Şekil 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı amonyum asetat konsantrasyonlarında $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri.

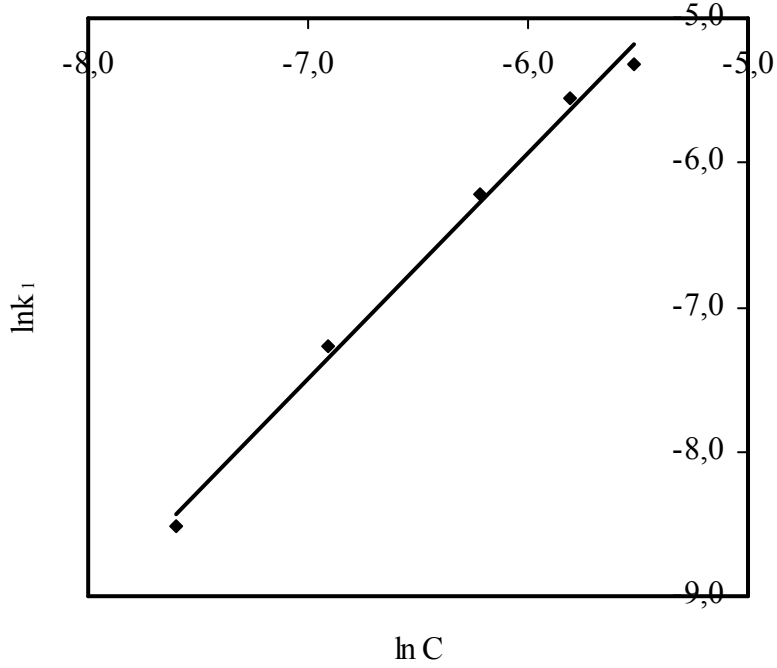
Zaman (dk)	Konsantrasyon				
	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	4,0 M
5	0,001	0,003	0,005	0,011	0,014
10	0,002	0,004	0,013	0,023	0,036
15	0,004	0,006	0,021	0,042	0,061
20	0,005	0,012	0,030	0,070	0,101
30	0,006	0,018	0,045	0,101	0,145
45	0,009	0,026	0,072	0,160	0,217
60	0,011	0,037	0,103	0,235	0,287
75	0,013	0,047	0,141	0,296	0,349
90	0,016	0,064	0,190	0,363	0,415
120	0,020	0,082	0,264	0,470	0,621



Şekil. 4.6. Farklı amonyum asetat konsantrasyonlarında t/t^* değerleri

Çizelge 4.7. Çeşitli Amonyum asetat konsantrasyonlarında bulunan k_1 değerleri.

C (mol/cm ³)	k_1	lnC	ln k_1	R ²
0,0005	0,0002	-7,6009	-8,5172	0,994
0,0010	0,0007	-6,9077	-7,2644	
0,0020	0,0020	-6,2146	-6,2146	
0,0030	0,0039	-5,8091	-5,5468	
0,0040	0,0049	-5,5215	-5,3185	



Şekil 4.7. lnk₁ değerlerinin lnC ile değişimi

Şekil 4.7.'de çizilen doğrunun eğiminden 4.11 ifadesinde konsantrasyon (C)'nin üssü olan a=1.563 olarak bulunur. Böylece;

$$k_1 = k' \cdot C^{1.563} \quad (4.21)$$

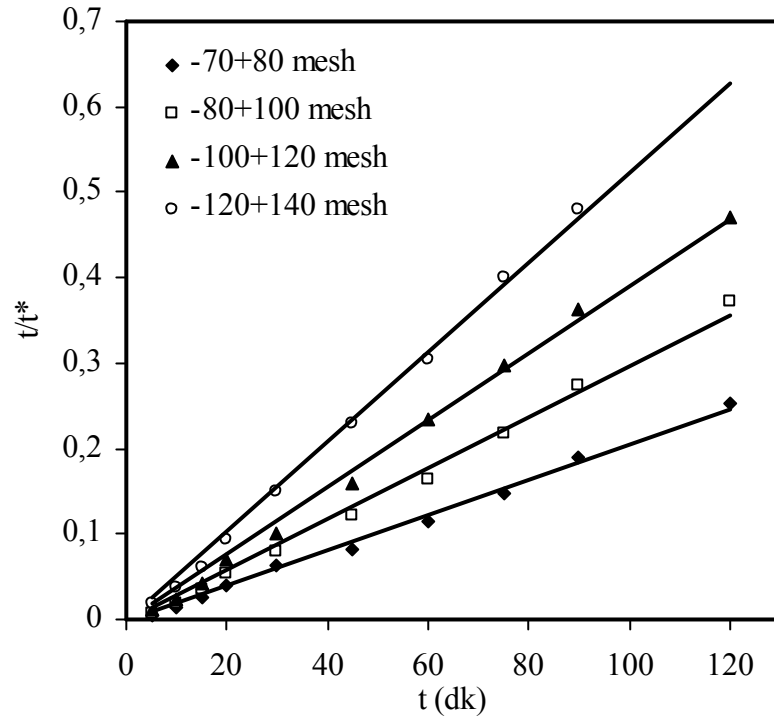
ifadesi elde edilmiş olur. Bu değer kullanılarak sabit tutulan konsantrasyonun (3M) üstel değeri hesaplanır ve 4.10 ifadesinde ikinci değer olan D^b'nin hesaplanmasına geçilir.

4.7.2. Tane boyutunun etkisi

Cevher mesh olarak sınıflandırıldığından tane boyutu değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak cm'ye dönüştürülüp, hesaplamalarda bu değerler kullanılmıştır. Tane boyutu denemelerinde çözelti fazına geçen Cu²⁺ miktarları 4.10. eşitliğinde kullanılarak elde edilen değerlerin (Çizelge 4.8) zamana karşı grafiği çizilir (Şekil 4.8). Bu grafikte elde edilen doğruların eğim değerleri ile 4.12 ve 4.17 eşitliklerinden yararlanarak k₂ değerleri bulunur.

Çizelge 4.8. Farklı tane boyutlarında $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri

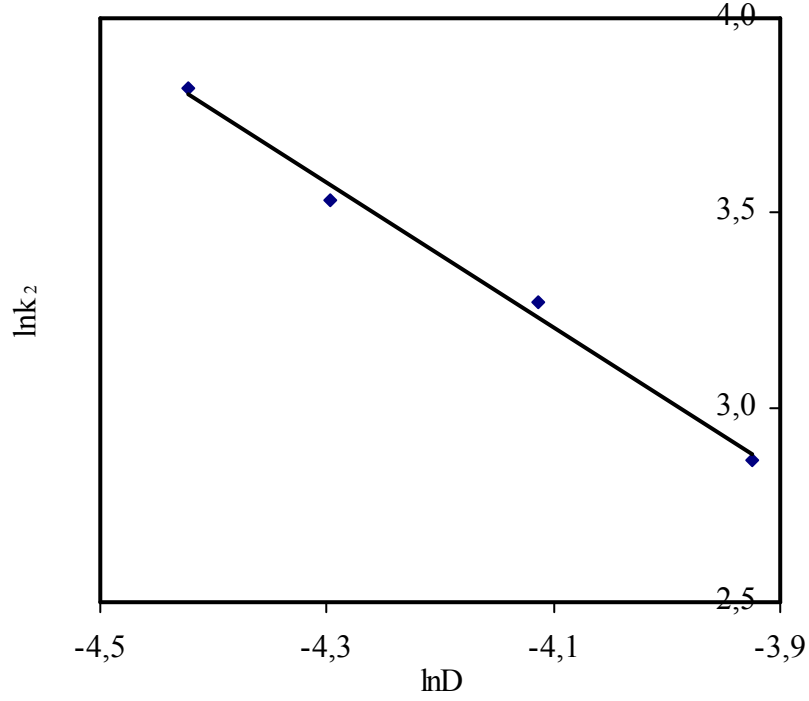
Zaman (dk)	Katı parçacık boyutları (mesh)			
	-70+80	-80+100	-100+120	-120+140
5	0,005	0,008	0,011	0,018
10	0,014	0,020	0,023	0,037
15	0,027	0,036	0,042	0,060
20	0,040	0,053	0,070	0,093
30	0,062	0,079	0,101	0,150
45	0,082	0,121	0,160	0,230
60	0,114	0,164	0,235	0,304
75	0,148	0,217	0,296	0,401
90	0,190	0,273	0,363	0,480
120	0,253	0,372	0,470	



Şekil 4.8. Farklı tane boyutlarında t/t^* değerleri.

Çizelge 4.9. Farklı tane boyutundaki k_2 değerleri.

D (cm)	k''	k_2	$\ln D$	$\ln k_2$	R^2
0,0198	0,0020	17,5505	-3,9246	2,8651	0,993
0,0164	0,0031	26,3257	-4,1135	3,2705	
0,0136	0,0039	34,2235	-4,2977	3,5329	
0,0120	0,0052	45,6313	-4,4228	3,8206	



Şekil.4.9. $\ln k_2$ değerlerinin $\ln D$ ile değişimi.

Çizelge 4.9. ile Şekil 4.9. dan elde edilen veriler ile çizilen doğrunun eğiminden 4.10 eşitliğinde tane boyutunu simgeleyen D 'nin üstel değeri $b = -1,858$ olarak bulunur. Böylece (4.12) eşitliği

$$k_2 = k'' \cdot D^{-1,858} \quad (4.22)$$

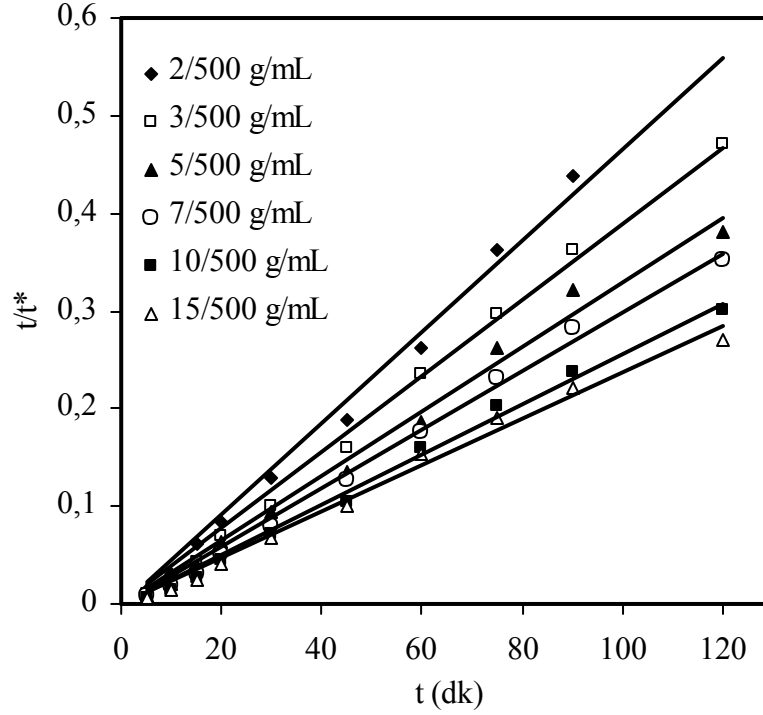
şeklinde yazılabilir. Denemelerde sabit tutulan tane boyutu (0,0136 cm) değeri ile yine sabit konsantrasyon değeri, birlikte, katı/sıvı oranının üs değerinin hesaplanmasında kullanılır.

4.7.3. Katı/sıvı oranının etkisi

Bu parametre değerleri ile 4.10 eşitliğinden elde edilen değerler Çizelge 4.10.'da verilmiştir. Bu değerler ile Şekil 4.10'da çizilen doğrular elde edilmiş ve bu doğruların eğiminden k''' değerleri bulunmuştur. Bu değerler ve $C^{1,563}$ ve $D^{-1,858}$ sabit değerleri kullanılarak k_3 değerleri elde edilmiş (Çizelge 4.11) ve bu değerler ile katı/sıvı oranı (K/S) değerlerinin logaritmik değerleri alınarak Şekil 4.11'de grafik edilmiştir.

Çizelge 4.10. Katı/sıvı oranı değerlerinde $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri.

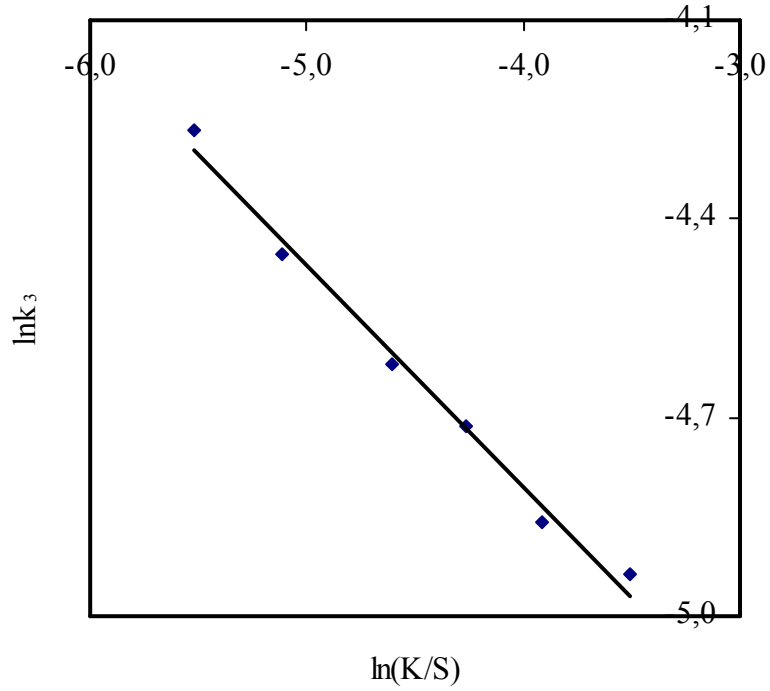
Zaman(dk)	Katı/Sıvı Oranı (g/mL)					
	2/500	3/500	5/500	7/500	10/500	15/500
5	0,014	0,011	0,009	0,008	0,007	0,006
10	0,032	0,023	0,020	0,018	0,014	0,014
15	0,061	0,042	0,039	0,031	0,027	0,025
20	0,085	0,070	0,063	0,050	0,044	0,040
30	0,130	0,101	0,094	0,080	0,071	0,067
45	0,188	0,160	0,135	0,127	0,105	0,101
60	0,262	0,235	0,186	0,177	0,161	0,154
75	0,363	0,296	0,261	0,231	0,203	0,191
90	0,439	0,363	0,322	0,283	0,237	0,222
120		0,470	0,380	0,352	0,302	0,271



Şekil 4.10. Farklı katı/sıvı oranı değerlerinde t/t^* değerleri.

Çizelge 4.11. Farklı K/S değerleri için k_3 ve R^2 değeri.

K/S (g/mL)	k'''	k_3	$\ln(K/S)$	$\ln k_3$	R^2
0,0040	0,0047	0,0140	-5,5215	-4,2656	0,990
0,0060	0,0039	0,0117	-5,1160	-4,4522	
0,0100	0,0033	0,0099	-4,6052	-4,6192	
0,0140	0,0030	0,0090	-4,2687	-4,7146	
0,0200	0,0026	0,0078	-3,9120	-4,8577	
0,0300	0,0024	0,0072	-3,5066	-4,9377	



Şekil 4.11. ln(K/S) değerlerine karşılık lnk₃ değerleri.

Çizelge 4.11 ve Şekil 4.11. elde edilen değerler ve çizilen doğrunun eğiminden 4.10 eşitliğinde K/S teriminin üs değeri c= -0,334 olarak bulunur. Böylece 4.13 eşitliği;

$$k_3 = k'''' \cdot (K/S)^{-0,334} \quad (4.23)$$

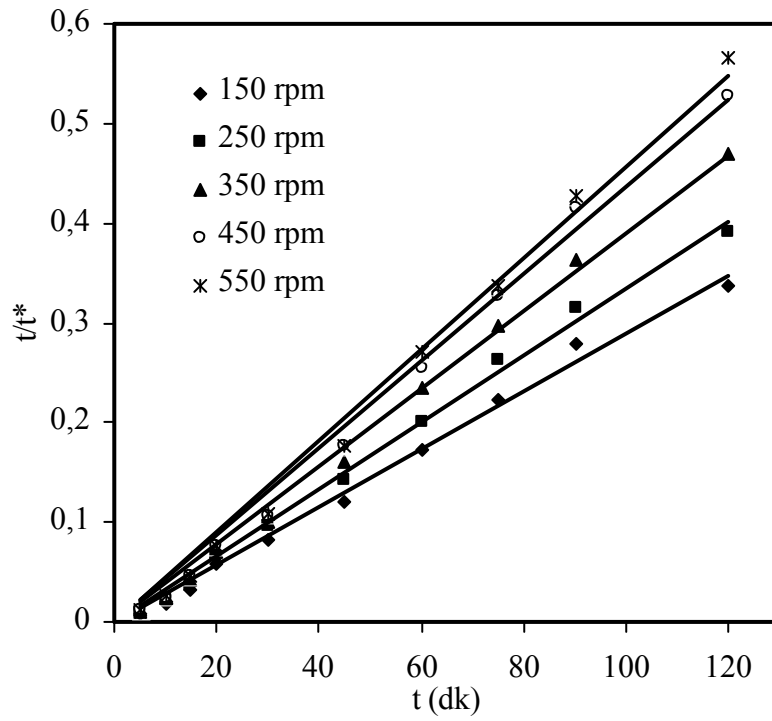
şeklinde gösterilir. Bu değer denemelerde sabit tutulan parametre değerleri ile kullanılarak karıştırma hızı (v) değerlerini hesaplamada kullanılır.

4.7.4. Karıştırma hızının etkisi

Bu parametre değerleri ile 4.10 eşitliğinden elde edilen değerler Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Bu değerler ile Şekil 4.12'de doğrular elde edilmiş ve bu doğruların eğiminden k'''' değerleri bulunmuştur. Bu değerler ve C^{1,563}, D^{-1,858} ve (K/S)^{-0,334} değerleri kullanılarak k₄ değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.13). Bu değerlerin ve karıştırma hızı (v) değerlerinin logaritmik değerleri alınarak grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.13).

Çizelge 4.12. Farklı karıştırma hızlarında $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri.

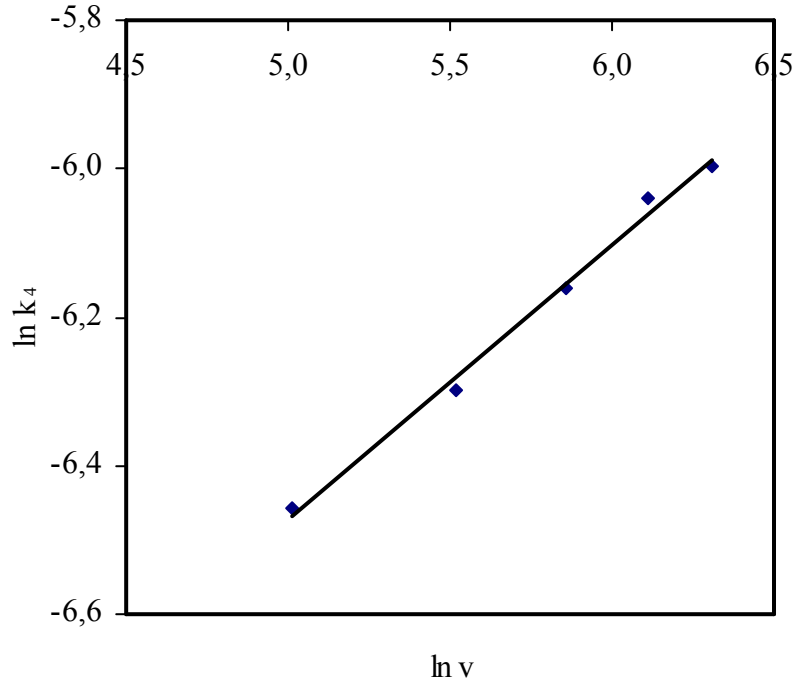
Zaman(dk)	Karıştırma Hızları				
	150 rpm	250 rpm	350 rpm	450 rpm	550 rpm
5	0,008	0,010	0,011	0,012	0,012
10	0,017	0,022	0,023	0,025	0,026
15	0,032	0,037	0,042	0,047	0,047
20	0,058	0,067	0,070	0,076	0,076
30	0,082	0,097	0,101	0,106	0,109
45	0,120	0,141	0,160	0,176	0,176
60	0,172	0,200	0,235	0,255	0,271
75	0,222	0,263	0,296	0,327	0,338
90	0,279	0,316	0,363	0,416	0,427
120	0,338	0,392	0,470	0,528	0,567



Şekil 4.12. Farklı karıştırma hızlarında t/t^* değerinin zamanla değişimi.

Çizelge 4.13. Farklı karıştırma hızları için k_4 ve R^2 değerleri

v (dev/dk)	lnv	k''''	k_4	$\ln k_4$	R^2
150	5,0106	0,0029	0,0016	-6,4572	0,993
250	5,5215	0,0034	0,0018	-6,2981	
350	5,8579	0,0039	0,0021	-6,1609	
450	6,1092	0,0044	0,0024	-6,0403	
550	6,3099	0,0046	0,0025	-5,9959	



Şekil 4.13. ln v değerine karşılık ln k₄ değerleri

Elde edilen k₄'ün ve karıştırma hızının (v) logaritmik değerleri ile çizilen doğrunun eğiminden, (4.10) eşitliğinde karıştırma hızı v'nin üs değeri olan d=0,369 olarak bulunur. Böylece 4.14 eşitliği;

$$k_4 = k'''' \cdot v^{0,369} \quad (4.24)$$

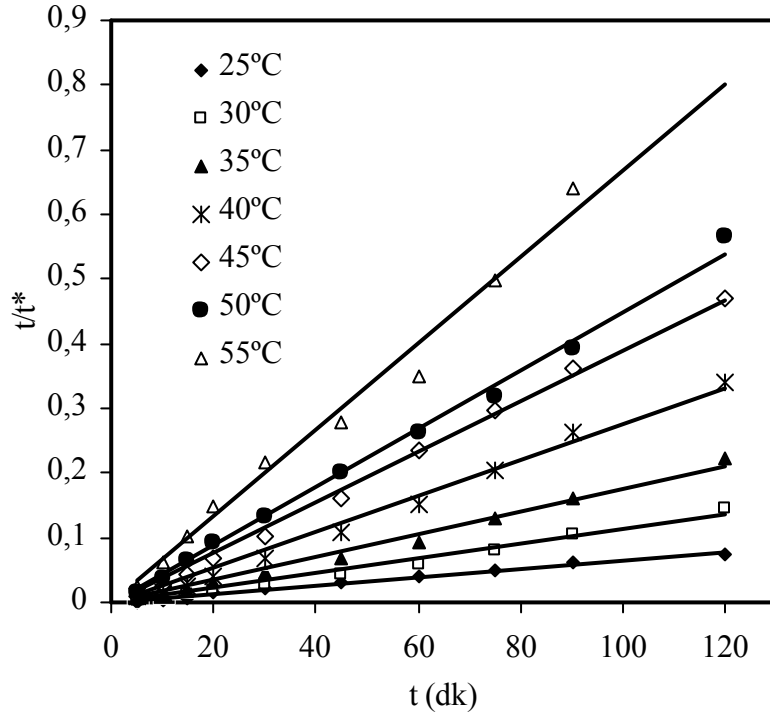
halini alır. Bu değer, elde edilen diğer parametre değerleri ile birlikte kullanılarak reaksiyon sıcaklığı etkisi ve buna bağlı olarak reaksiyonun aktivasyon enerjisinin hesabında kullanılır.

4.7.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Değişik reaksiyon sıcaklıkları ile yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar ile 4.10 eşitliği kullanılarak elde edilen değerler Çizelge 4.14 ve Şekil 4.14'te verilmiştir. Grafikte, elde edilen doğruların eğimleri ile denemelerde sabit tutulan C^{1,563}, D^{-1,858}, (K/S)^{-0,334} ve v^{0,369} değerler kullanılarak k₅ değerleri hesaplanır (Çizelge 4.15). Bu değerlerin logaritmik ifadeleri alınarak bir grafik çizilir (Şekil 4.15). Çizilen bu grafikteki doğrunun eğimi ile Arrhenius denkleminde verilen aktivasyon enerjisi terimi bulunmuş olur. Kayma değeri ise ön üstel faktör (Arrhenius sabiti) değerini verir.

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklardaki $(1-(1-x)^{1/3})^2$ değerleri.

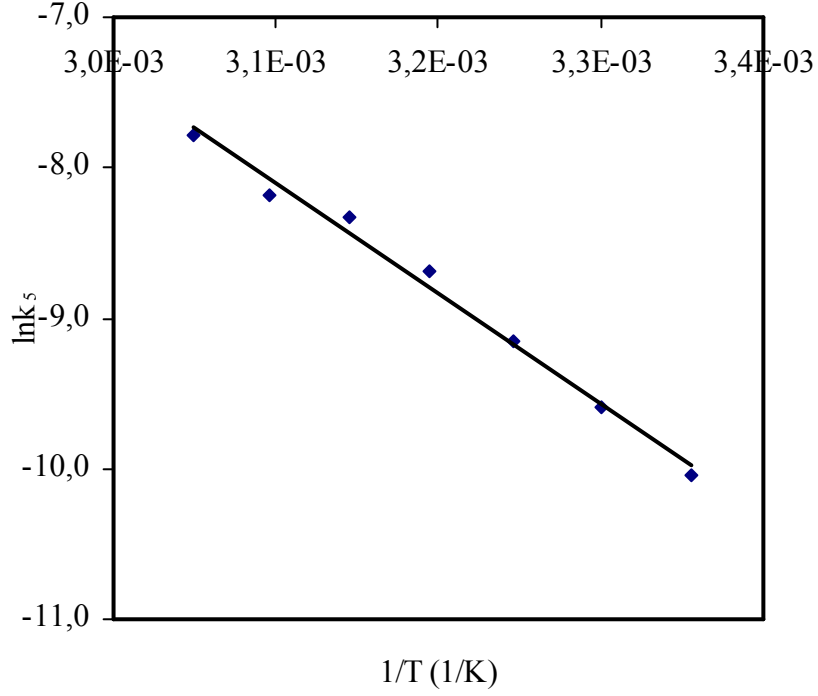
Zaman (dk)	Reaksiyon Sıcaklıkları						
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
5	0,001	0,003	0,005	0,009	0,011	0,016	0,024
10	0,003	0,006	0,009	0,016	0,023	0,037	0,062
15	0,008	0,011	0,018	0,026	0,042	0,064	0,103
20	0,014	0,019	0,031	0,041	0,067	0,092	0,149
30	0,023	0,028	0,046	0,067	0,101	0,134	0,217
45	0,032	0,042	0,069	0,109	0,160	0,202	0,279
60	0,040	0,059	0,092	0,152	0,235	0,262	0,350
75	0,051	0,082	0,129	0,205	0,296	0,318	0,497
90	0,062	0,104	0,160	0,264	0,363	0,391	0,640
120	0,074	0,145	0,224	0,339	0,470	0,567	



Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklardaki t/t^* değerlerinin zamanla değişimi.

Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklar için k_5 ve R^2 değeri.

T (°K)	k'''	k_5	1/T	$\ln k_5$	R^2
298	0,0007	4,361	0,00336	-10,040	0,989
303	0,0011	6,853	0,00330	-9,588	
308	0,0017	10,592	0,00325	-9,153	
313	0,0027	16,822	0,00319	-8,690	
318	0,0039	24,299	0,00314	-8,323	
323	0,0045	28,037	0,00310	-8,179	
328	0,0067	41,744	0,00305	-7,781	



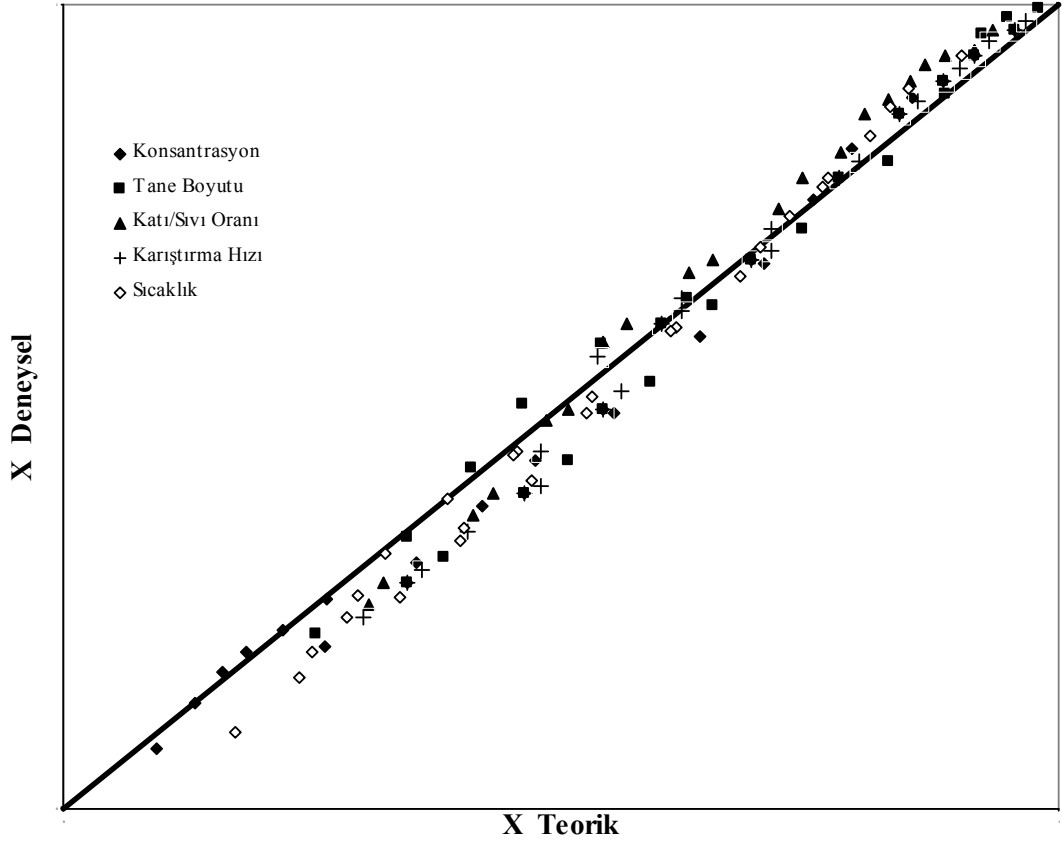
Şekil 4.15. 1/T değerlerine karşılık lnk_s değerleri.

Bu değerlerden elde edilen grafikte çizilen doğrunun eğimi 4.16 ve 4.21 eşitliklerinde verilen Arrhenius denkleminin enerji (Aktivasyon Enerjisi) terimi değeridir. Yani; $-E_a/R = -7297,50$ 'dir. Buradan $E_a = 60,67$ kJ/mol olarak bulunur. Doğrunun kayma değeri de ön üstel faktör (Arrhenius sabiti) değerini verir. Bu değer; $2,015 \times 10^6$ olarak hesaplanmıştır.

Böylece tüm parametrelerden elde edilen sonuçlar ile 4.11 eşitliği;

$$(1-(1-x)^{1/3})^2 = 2,015 \times 10^6 [C^{1,563} D^{-1,858} (K/S)^{-0,334} \cdot v^{0,369} \cdot e^{\frac{(-7297,50)}{T}}] t \quad (4.25)$$

halini alır. Bu çözünme hızı eşitliği kuramsal olarak bulunmuş bir ifade olup teorik değerler ile deneysel verilerin karşılaştırması yapıldığında Şekil 4.16.'da verilen grafik elde edilmektedir.



Şekil 4.16. Deneysel ve teorik dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada dünya ve ülkemiz için sürekli ekonomik değerini koruyan bakır minerallerinden malahitten bakır eldesi için liç işlemlerinde denenmiş diğer çözücülerden farklı olarak amonyum asetat kullanılmıştır. Amonyum asetat, zayıf bir organik asit olan asetik asidin anyonu ile zayıf bir baz olan amonyağın katyonundan oluşan nötral bir tuzdur. Sulu ortamda tamamen iyonlaşır ve hem amonyum iyonu, hem de asetat iyonu hidroliz olur. Bu hidroliz reaksiyonları ile oluşan proton çözünme reaksiyonlarında görev alır. Çözeltiye geçen bakır iyonu da kompleks halde bulunmaktadır.

Klasik liç işlemlerinde genellikle, mineral asitler kullanılmaktadır. Ancak, cevher yapısında bulunan bakır dışı unsurlardan ötürü, aşırı inorganik liç reaktifi tüketimine neden olduğu için, son zamanlarda yapılan çalışmalarda organik asitlerin ve organik tuzların çözeltilerinin daha uygun olduğu belirtilmiştir. Gerek amonyum tuzları ve gerekse organik asitler liç reaktifi olarak kullanıldıklarında bakır için daha seçici bir durum ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, liç çözeltisi hem yabancı iyonlarla az kirlenmiş olmakta ve hem de aşırı reaktif tüketimi olmamaktadır.

Cevherin analiz sonuçları incelendiğinde yapıda önemli miktarda Al ve bir miktarda Fe olduğu görülmektedir. Amonyum asetat çözeltilerinin pH değeri nötrale yakındır ve bu pH değerlerinde cevherden liç çözeltisine geçen Al ve Fe hidroksitleri halinde çökerler. Dolayısıyla liç işleminde sonunda bu iyonları ortamdaki ayırmak için ilave bir işleme gerek kalmaz. Liç çözeltisinden metalik bakır kazanılmak istendiğinde bu durum önemli olmaktadır. Sementasyon, solvent ekstraksiyonu ve elektroliz gibi işlemlerle liç çözeltisine geçen bakır, metalik olarak kazanılabilir. Bu çalışmanın devamı olarak uygun bir metotla metalik bakır elde edilmesine yönelik çalışmalar yapılabilir. Bunun için sementasyon metodu kullanılarak bazı denemeler yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır.

Düşük tenörlü bakır cevherlerinden metalik bakır veya bakır bileşikleri eldesinde hidrometalurjik prosesler tüm dünyada yaygınlaşırken ülkemizde de bu yöne doğru bir yönelim söz konusudur. Bu çalışma da amonyum asetat çözeltileri kullanılarak çözünürlük şartları mikro boyutta belirlenmeye çalışılmıştır. Ekonomik değerlendirmelere girilmemiştir.

Malahit cevherinin amonyum asetat çözeltilerindeki çözünme kinetiği, heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiş ve çözünme hızının karışık kinetik model ile kontrol edildiği tespit edilmiştir. Reaksiyonun küçülen çekirdek modeline uyduğu belirlenmiştir.

Yapılan deneyler sonunda karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve çözücü konsantrasyonunun artması ile çözünmenin arttığı, fakat katı/sıvı oranı ve tane boyutunun artması ile azaldığı bulunmuştur. Artan amonyum asetat konsantrasyonu, malahit parçacıkları ile temas eden çözücü miktarını artırdığından çözünen bakır miktarını da artırmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının artmasında çözünme reaksiyonunun hızı arttığından çözünen bakır miktarı artmaktadır. Karıştırma hızının nispeten artırılması katı yüzeyine çözücü taşınımını hızlandırarak çözünen bakır miktarını artırmaktadır. Tane boyutu ve katı/sıvı oranının artırılması ile reaksiyon ortamında katı madde miktarı ve katı yüzeyini artırmakta bunun sonucu olarak sınırlı miktardaki çözücü kâfi gelmediği için çözünme kesri düşmektedir. Ancak katı/sıvı oranının artmasına rağmen dönüşüm değerlerinde fazla bir azalmanın olmadığı deneysel verilerden görülmüştür. Bu durum yapılan çalışmanın endüstriyel boyuta uyarlanması durumunda önemli bir avantaj sağlayabilir. Yapılan bu çalışmada, amonyum asetat çözeltilerinin malahiti çözmede seçici, hızlı ve etkin olduğu görülmektedir. Bu konu üzerinde çalışılarak uygun şartlarda, ekonomik olarak verimli bakır üretimi geliştirilebilir.

Bu çözücü kullanılarak yapılacak bakır üretimlerinde, yüksek konsantrasyonlarda çözücü maliyeti, yüksek sıcaklıklarda enerji maliyeti artışı ile organik reaktanın bozunması, ince katı parçacıklar için öğütme maliyeti gibi faktörler dikkate alınmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- [1] T.C. Başbakanlık DPT Müsteşarlığı Yayın No:DPT2627-ÖİK:638, VIII. Beş yıllık kalkınma planı Metal Madenler Alt Komisyonu, Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, Ankara,2001.
- [2] M. Sezer, Dünya Bakır Üretiminde Yerimiz, 7. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt I, 67-73.
- [3] O. Arslan, İstanbul Ticaret Odası, Bakır Sektör Profili, İstanbul, 2006.
- [4] A. Kutluata, Türkiye’de Bakır Madenciliği ve Geleceği, Madencilik Bülteni, Kasım-Aralık 1996.
- [5] F. Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II, John Wiley&Sons, New York, USA, 1997.
- [6] S. Karahan, Bakır Hidrometalurjisi ve Foltasyonu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Metalurji Mühendisleri Odası.
- [7] A.K. Biswas, W.G.Davenport, Extractive Metallurgy of Copper, 2nd Ed. Pergamon Pres, 1980.
- [8] F. Habashi, (Çev. M. Erdemoğlu), *Hidrometalurjide Çöktürme*, **Madencilik**, Cilt XXXIV, Sayı 3, Eylül 1995.
- [9] F. Habashi, (Çev.M. Canbazoğlu), *Hidrometalurji*, **Madencilik** Cilt XXV, Sayı 1, Mart, 1986.
- [10] S. Cankut, Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul. S. 260-261.
- [11] W. H. Dennis, (Çev. H. E. Tulgar), Demirden Gayri Metaller Metalurjisi, 1987, s. 43.
- [12] Copper Extraction, Academic Kids, <http://academickids.com>.
- [13] W.H. Dresher, *How Hydrometallurgy and the SX/EW Process Made Copper the “Green” Metal*, **Copper Applications in Mining&Metallurgy**, August,2001.
- [14] M. Akdağ, *Hidrometalurjinin Temel Esasları ve Uygulamaları*, **Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları** No:88, 1992, İzmir.
- [15] O. Levenspiel, Chemical reaction Engineering, Jon Wiley and Sons, Newyork, 1962,338-351.
- [16] F. Habashi, Chemical Product and Process Modelling,Vol 2. John Wiley&Sons, New York, USA, 2007.
- [17] C.Y. Wen, *Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models*, **Ind. and Eng. Chem.**, Vol 60, No. 9, 1968.
- [18] C.F. Dickinson, G.R. Heal, *Solid-Liquid Diffusion Controlled Rate Equations*, **Thermochimica Acta**, 340-341 (1999) 89-103.
- [19] N. Mazet, B. Spinner, *Modeling of gas-solid reactions. 2. Porous solids*, **International Chemical Engineering**, Vol. 32, No. 3, July 1992, p 395-407.

- [20] N. Mazet, *Modeling of gas-solid reactions. I. Nonporous solids*, **Int. Chem. Eng.**, Vol. 32, No. 2, April 1992, p 271-284
- [21] V.R. Subramanian, H. J. Ploehn, R. E. White, *Shrinking Core Model for Discharge of Metal Hydride Electrode*, **Journal of Electrochemical Society**, 147 (8) 2868-2873 (2000).
- [22] A. Szubert, M Lupinski, Z. Sdowski, *Application of Shrinking Core Model To Bioleaching of Black Shale Particles*, **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 40(2006), 211-225.
- [23] P.D. Oudenne, F.A. Olson, *Leaching Kinetics of Malachite in Ammonium Carbonate Solutions*, **Metallurgical Transactions B**, Vol. 14B, March 1983-p.33
- [24] A. Ekmekyapar, Karbonatlı Bakır Cevherlerinin Sulu Ortamda Klor Gazı ile Çözünürleştirilmesi ve Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi, Y. Lisans Tezi, Atatürk Ün. Fen Bil. Ens. Erzurum, 1985
- [25] A. Künkül, M.M. Kocakerim, S. Yapıcı, A. Demirbağ, *Leaching Kinetics of Malachite in Ammonia Solutions*, **Int. Journal of Mineral Processing**, 41, (1994), 167-182.
- [26] R. Oya, Oksitli Bakır Cevherlerinin Amonyum Tuzları Çözeltileri ile Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi, Y. Lisans Tezi, İnönü Ün. Fen Bil. Ens. Malatya, 1997.
- [27] C.K. Chase, The Ammonia Leach for Copper Recovery, AIME, Newyork, Las Vegas Symp., 1980,95-103.
- [28] A. Yartaşı, M. Çopur, *Dissolution Kinetics of Copper(II) Oxide in Ammonium Chloride Solutions*, **Mineral Eng.** Vol. 9, 6, 1996, 693-698.
- [29] A. Ekmekyapar, R. Oya, A. Künkül, *Dissolution Kinetics of an Oxidized Copper Ore in Ammonium Chloride Solutions*, **Chem. Biochem. Eng. Quart.**,2003, 17,261-266.
- [30] T. Bieszczad, S. Sanak-Rydlewska, *Electrowinning of Copper and Lead From Ammonium Acetate Solutions*, **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 35(2001), 181-193.
- [31] D. Bingöl, M. Canbazoğlu, *Dissolution Kinetics of Malachite in Sulphuric Acid*, 2003, **Hydrometallurgy**, 72, 159- 165
- [32] S. Çolak, A. Çakıcı, Z.,Ekinci, and H. Atakül, *Dissolution Kinetics of Malachite in Water, Saturated by sulphur dioxide*, **Int. J. of Chem. Kinetics**, Vol. 26, 1994, 737-742.
- [33] D. Bingöl, M. Canbazoğlu, S. Aydoğan, *Dissolution Kinetics of Malachite in Ammonia/Ammonium Carbonate Leaching*, **Hydrometallurgy**,76, 2005,55- 62

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Malatya'da dünyaya geldi. İlköğrenim ve orta öğretimini Malatya'da tamamladı. 1988 yılında yeni açılan İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümüne girdi. 1992'de mezun oldu. Sabun ve deterjan sanayinde, boya sanayinde üretim sorumlusu olarak 2001 yılına kadar çalıştı. 2002 yılı sonu itibarı ile Adalet Bakanlığı bünyesinde görev almış ve halen aynı teşkilatta Ceza İnfaz Kurumu İkinci Müdürlüğü görevini ifa etmektedir. Evli ve iki çocuk babasıdır.