

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MALAHİT MİNERALİNİN AMONYUM NİTRAT ÇÖZELTİLERİ İLE  
LİÇ EDİLMESİ VE LİÇİNG KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

EVİRİM AKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA - 2008

**Tezin Başlığı:** Malahit Mineralinin Amonyum Nitrat özelteleri ile Liç Edilmesi ve  
Liçing Kinetiğinin İncelenmesi.

**Tezi Hazırlayan:** Evrim AKTAŞ

**Sınav Tarihi:** 28.07.2008

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim  
Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri**

Doç. Dr. Ahmet Ekmekyapar .....

Doç. Dr. Ahmet Baysar .....

Doç. Dr. Hüseyin Karaca .....

İkinci Danışman

Doç. Dr. Asım Künköl

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Malahit Mineralinin Amonyum Nitrat Çözeltileri ile Liç Edilmesi ve Liçing Kinetiğinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Evrin Aktaş

Bu tez İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2006/45 nolu proje olarak desteklenmiştir.

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## MALAHİT MİNERALİNİN AMONYUM NİTRAT ÇÖZELTİLERİ İLE LİÇ EDİLMESİ VE LİÇİNG KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Evrin Aktaş

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

72 + vii sayfa

2008

1. Danışman: Doç. Dr. Ahmet Ekmekyapar
2. Danışman: Doç. Dr. Asım Künkül

Bu çalışmada malahit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) mineralinin amonyum nitrat çözeltilerinde liç edilmesi ve liçing kinetiği incelenmiştir. Deneyleerde amonyum nitrat konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı değişken parametreler olarak seçilmiştir. Deneylelerin sonunda azalan tane boyutu, katı/sıvı oranı ve artan reaksiyon sıcaklığı, amonyum nitrat konsantrasyonu ve karıştırma hızı ile çözünme hızının arttığı gözlenmiştir.

Malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltilerindeki çözünme kinetiği heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiştir. Reaksiyonun küçülen çekirdek modeline uyduğu ve çözünme hızının kül tabakasından difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 53.68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çözünme kinetiği modeli aşağıdaki gibi gösterilebilir;

$$t/t^* = 1 - 3(1-x)^{(2/3)} + 2(1-x)$$

$$= 1.127 \times 10^{-4} (C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (v)^{0.185} \exp(-6462.6/T) t$$

**ANAHTAR KELİMELELER:** Malahit, liçing, çözünme kinetiği, amonyum nitrat.

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### INVESTIGATION OF LEACHING AND LEACHING KINETICS OF MALACHITE MINERAL BY AMMONIUM NITRATE SOLUTIONS

Evrin Aktaş

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

72 + vii pages

2008

1. Supervisor: Doç. Dr. Ahmet Ekmekyapar
2. Supervisor: Doç. Dr. Asım Künkül

In this present work, leaching and leaching kinetics of malachite ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) mineral in ammonium nitrate solutions have been investigated. In the experiments, the ammonium nitrate concentration, the particle size, the stirring speed, the solid to liquid ratio (K/S) and the reaction temperature have been chosen as variable parameters. As a result of present experiments, it was observed that the decrease of the particle size, the solid to liquid ratio, and the increase of the reaction temperature, the ammonium nitrate concentration and the stirring speed increased the dissolution rate.

The reaction kinetics of malachite ore in ammonium nitrate solutions according to the heterogenous reaction models were examined. It was found that the reaction was obeying the shrinking core model and the dissolution rate was controlled by diffusion from ash layer. The calculated activation energy was 53.68 kJ/mol. The model for dissolution kinetics can be expressed as;

$$\begin{aligned} t/t^* &= 1 - 3(1-x)^{(2/3)} + 2(1-x) \\ &= 1.127 \times 10^{-4} (C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (v)^{0.185} \exp(-6462.6/T) t \end{aligned}$$

**KEYWORDS:** Malachite, leaching, dissolution kinetics, ammonium nitrate.

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın her aőamasında yardım, öneri ve desteklerini esirgemeyen beni yönlendiren değerli hocalarım Doç. Dr. Ahmet EKMEKYAPAR'a ve Doç. Dr. Asım KÜNKÜL'e derin Őükranlarımı sunarım.

Çalıőmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Nezahat Ezgi ASLAN'a ve hocam Arő. Grv. Nizamettin DEMİRKIRAN'a;

Ayrıca tüm hayatım boyunca bana destek olan değerli AİLEM'e ve eőim A. Kemal AKTAŞ'a;

Teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Liç Reaktifleri.....	6
2.2. Liç Yöntemleri.....	7
2.3. Bakırın Liç Uygulamaları.....	13
2.3.1. Oksitli bakırların liçi.....	13
2.3.2. Sülfürlü bakır cevherlerinin liçi.....	14
2.4. Liç Çözeltilerini Safılaştırma ve Zenginleştirme Prosesi.....	16
2.5. Liç Çözeltilerinden Bakır Kazanımı.....	18
2.6. Hidrometalurjik Proseslerin Kinetiği.....	25
2.6.1. Sabit boyutlu küresel parçacıklar için geliştirilen entegre hız ifadeleri.....	33
2.7. Kaynak Özetleri.....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
3.1. Cevherin Deneylere Hazırlanması.....	42
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
3.2.1. Amonyum nitrat.....	43
3.2.2. EDTA.....	44
3.2.3. Müreksid.....	44
3.3. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler.....	44
3.4. Deneysel Yöntem.....	45
3.5. Deneylerde Kullanılan Değişken Parametreler.....	45
3.6. Bakır Tayini.....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	47
4.1. Tane Boyutunun Çözünme Hızı Üzerine Etkisi.....	47
4.2. Amonyum Nitrat Konsantrasyonunun Çözünme Hızı Üzerine Etkisi.....	48
4.3. Karıştırma Hızının Çözünme Hızı Üzerine Etkisi.....	49
4.4. Sıcaklığın Çözünme Hızı Üzerine Etkisi.....	50
4.5. Katı/Sıvı Oranının Çözünme Hızı Üzerine Etkisi.....	51
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	53
5.1. İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	53
5.1.1. Tane boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	53
5.1.2. Amonyum nitrat konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	53
5.1.3. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi.....	53
5.1.4. Reaksiyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi.....	54
5.1.5. Katı/sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi.....	54
5.2. Çözünme Reaksiyonları.....	54
5.3. Çözünme Kinetiği.....	55
5.4. Sonuçlar.....	67
6. KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	72



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Çalışmalarda kullanılan malahit cevherinin XRD difraktogramı.....	43
Şekil 3.2.	Deneylerde kullanılan düzenek.....	45
Şekil 4.1.	Tane boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	48
Şekil 4.2.	Amonyum nitrat konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	49
Şekil 4.3.	Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi.....	50
Şekil 4.4.	Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi.....	51
Şekil 4.5.	Katı/sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi.....	52
Şekil 5.1.	Amonyum nitrat konsantrasyonu için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi.....	56
Şekil 5.2.	Tane boyutu için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi .....	57
Şekil 5.3.	Katı / sıvı oranı için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi .....	58
Şekil 5.4.	Karıştırma hızı için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi.....	59
Şekil 5.5.	Reaksiyon sıcaklığı için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi.....	60
Şekil 5.6.	$-\ln k_1$ değerlerinin $\ln C_A$ ile değişimi .....	62
Şekil 5.7.	$-\ln k^*$ değerlerinin $-\ln D$ ile değişimi .....	63
Şekil 5.8.	$-\ln k^{**}$ değerlerinin $-\ln K/S$ oranı ile değişimi .....	64
Şekil 5.9.	$-\ln k^{***}$ değerlerinin $\ln v$ ile değişimi .....	65
Şekil 5.10.	$-\ln k^{****}$ değerlerinin $\ln 1/T$ ile değişimi .....	66

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1.	Başlıca ekonomik değeri olan bakır mineralleri.....	12
Çizelge 3.1.	Çalışmalarda kullanılan malahit cevherinin kimyasal bileşimi.....	42
Çizelge 3.2.	Deneylerde kullanılan değişken parametreler ve değerleri.....	46
Çizelge 4.1.	Tane boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	47
Çizelge 4.2.	Amonyum nitrat konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	48
Çizelge 4.3.	Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi.....	50
Çizelge 4.4.	Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi.....	51
Çizelge 4.5.	Katı/sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi .....	52
Çizelge 5.1.	Amonyum nitrat konsantrasyonu için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi.....	56
Çizelge 5.2.	Tane boyutu için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi.....	57
Çizelge 5.3.	Katı/sıvı oranı için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi.....	58
Çizelge 5.4.	Karıştırma hızı için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi.....	59
Çizelge 5.5.	Reaksiyon sıcaklığı için $t$ ile $t/t^*$ değerlerinin değişimi.....	60
Çizelge 5.6.	Çeşitli konsantrasyonlarda hesaplanan $k_1$ değerleri.....	62
Çizelge 5.7.	Çeşitli tane boyutları için hesaplanan $k^*$ değerleri.....	63
Çizelge 5.8.	Çeşitli katı/sıvı oranları için hesaplanan $k^{**}$ .....	64
Çizelge 5.9.	Çeşitli karıştırma hızları için hesaplanan $k^{***}$ değerleri .....	65
Çizelge 5.10.	Çeşitli sıcaklıklar için hesaplanan $lnk$ değerleri.....	66

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$Q_{\text{Transfer}}$	Kütle transfer hızı
$S$	Katının yüzey alanı
$n_A$	A akışkanının mol sayısı
$V_g$	Taneciğin başlangıçtaki hacmi
$A_g$	Taneciğin başlangıçtaki yüzey alanı
$r$	Herhangi bir noktadaki yarıçap
$D_e$	Efektif difüzyon hızı
$C_A$	A akışkanının molar konsantrasyonu
$C_B$	B katısının molar konsantrasyonu
$r_A$ ve $r_B$	Birim yüzey alanına göre reaksiyon hızları
$\epsilon_p$	Katı taneciğin porozitesi
$F_g$	Şekil faktörü
$r_o$	Taneciğin başlangıçtaki boyutu
$r_c$	Reaksiyon bölgesinin pozisyonu
$r_r$	Reaksiyon hızı
$r_A$	A akışkanının reaksiyon hızı
$x$	Dönüşüm
$t$	Zaman
$\rho_B$	B katısının yoğunluğu
$M_B$	B katısının mol ağırlığı
$n$	A akışkanının başlangıçtaki molar konsantrasyonunun derecesi
$C_{A0}$	A akışkanının başlangıçtaki molar konsantrasyonu
$k$	Kimyasal reaksiyon hız sabiti
$D_g$	İç difüzyon katsayısı
$a$	A akışkanının stokiometrik katsayısı
$b$	B katısının stokiometrik katsayısı
$k_D$	Dış difüzyon katsayısı
$t^*$	Reaksiyonun tamamlanması için geçen zaman
$t/y$	Ton/yıl

## 1. GİRİŞ

Dünya’da bilinen en eski bakır kalıntıları Orta Anadolu’da (M.Ö. 7000) Çatalhöyük’te bulunmuştur. M.Ö. 2000’lerden itibaren Ergani yöresindeki bakır yatakları önceleri Asurlular, daha sonra Romalılar, Araplar ve Osmanlılar tarafından 1915 yılına kadar kullanılmıştır. I. Dünya ve Kurtuluş Savaşları sırasındaki duruştan sonra 1924 yılında Almanlar tarafından yeniden işletilmeye başlanan Ergani tesislerini (EBİ) 1936 yılında Etibank devralmıştır. Etibank burada 1990’a kadarki 54 yıllık dönemde toplam yaklaşık 530.000 ton ham bakır (blister) üretmiştir. Ergani İzabe Tesisleri kapatılmıştır ve % 1.2 Cu tenörlü toplam yaklaşık 5 milyon tonluk maden rezervinin mevcut flotasyon tesisleri ile değerlendirilmesi özel sektördeki bir firmaya devredilmiştir [1].

Türkiye Cumhuriyeti’nin ikinci bakır izabe tesisi olan Artvin/Murgul’daki 10.000 t/y blister kapasiteli tesis de teknolojik ve ekonomik nedenlerle 90’lı yılların başlarında kapatılmıştır [2, 3].

Günümüzde primer bakır (blister) üreten tek kuruluş olarak, 1973’te işletmeye alınan KBİ’ne ait Samsun İzabe Tesisleri kalmıştır. Ergani, Murgul ve Samsun izabe tesislerinin işletmede olduğu dönemlerde de toplam blister üretimi, tesislerin toplam 65.000 t/y’lık kapasitesine karşın, çeşitli nedenlerle 40.000 t/y seviyesinin üzerine çıkamamıştır. Samsun Tesisleri, muhtelif darboğaz giderme ve modernizasyon yatırımlarından sonra bile kurulu nominal kapasitesi olan 40.000 t/y değerine ulaşamamıştır. Bunun başlıca nedeni, çiftçilere  $SO_2$  tazminatı ödememek için yaz aylarında üretimin 2-3 ay süre ile durdurulmasıdır. KBİ bugüne kadar esas itibarı ile Murgul yöresindeki (Çakmakkaya ve Damar) kendine ait bakır madenlerinden ürettiği bakır konsantresi ile izabe tesislerini besleyebilmiştir, ancak yöredeki ekonomik rezervlerin tükenmesi ile günümüzde daha çok konsantre satın alma mecburiyeti ile karşı karşıyadır [4].

Ülkemizde keşfedilen bakır madenleri, Karadeniz Bölgesi’nde Artvin (Murgul, Cerattepe), Rize (Çayeli), Kastamonu (Küre)’de ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde Siirt (Madenköy) ve Elazığ (Maden) yörelerinde bulunmaktadır. Çanakkale ve Kırklareli yörelerinde de çinko, kurşun ve molibden içeren kompleks bakır cevherleri olduğuna dair bulgular ve kısmi faaliyetler vardır.

Çayeli Bakır İşletmeleri'nde (ÇBİ) üretilen bakır konsantresi için cevher yeraltı işletmeciliği ile istihraç edilirken % 4.5 Cu'dan daha düşük kısımların alınmadığı yetkililerce ifade edilmiştir [5].

Yeraltı zenginlik kaynaklarının araştırılmasındaki yetersizlik bakır madenleri için de doğal olarak geçerlidir. Tüm madencilik faaliyetlerinin % 80'i Kamu'ya aittir, bakırda da durum farklı değildir. Etibank, Küre'de ürettiği % 16 Cu içerikli 30.000 t/y bakır konsantresini Samsun'a, Çayeli de ürettiği % 27-28 Cu içerikli 110.000 t/y konsantreyi de yurtdışına (son dönemlerde az bir kısmını Samsun'a) göndermektedir.

Ham bakırın rafine edilmesi için 1952/53'lerde ilk tesis, 3000 t/y kapasite ile Mkek-Kırıkkale'de kurulmuştur. İkinci tesis 1962/63'lerde İstanbul'da Rabak adı altında kurulmuştur. Rabak el değiştirip 90'lı yıllarda krize girdiğinde rafinasyon kapasitesi 35.000 t/y katod bakır idi. 1972/73'lerde kurulan Sarkuysan Şirketi'nin bugünkü rafinasyon kapasitesi 70.000 t/y katod bakır, 180.000 t/y bakır filmaşındır. Son 30 yıllık dönem içinde İstanbul, Hendek, Denizli, Kayseri, Samsun'da ortaya çıkan diğer rafineri tesisleri ile Türkiye bakır rafinasyon kapasitesi toplamda 190.000 t/y katod düzeyindedir. Bu değer, gelişmiş sanayi ülkelerinde bir tek tesisin optimal kapasitesi olarak kabul edilmektedir. Bu kapasite yıllara göre % 50-65 mertebesinde ancak kullanılabilmiş ve iç tüketimi kolayca karşılayabilmiştir [6].

Rafine bakır ürünlerinde ülke tüketimi yıllar boyunca 120.000 t/y düzeyinde seyrederken 2000 yılı ülke gereksinimi 260.000 t mertebesine erişmiştir. Böylece ülkemizin özgül bakır tüketim değeri, bakır tüketimi yönünden kalkınma eşiği sayılan 4 kg/kişi.yıl seviyesini yakalamıştır denilebilir. Elektrik enerjisinin üretimi, nakledilmesi ve tüketiminde kullanılan makine-ekipmanda kullanılan rafine bakır kritik görev üstlenmektedir. Bu yüzden % 80'i elektrik sektöründe kullanılan bakır stratejik bir metaldir.

Kalkınma için gerekli olan elektrik enerjisi üretimi arttırılırken buna bağlı olarak bakır ihtiyacı da artacaktır.

Başarılı sayılan bakır rafinasyon tesisleri, ham bakırı ithal edip işledikten sonra hem yurtiçine hem de yurtdışına satmaktadır. Yüksek finans ve nakliye maliyetlerinin yanında borsada değişen metal fiyatları önemli riskler getirmektedir. Öte yandan bilinen bakır madeni rezervlerinin bile yeterli hızda değerlendirilebildiği söylenemez.

Bakır, üretim miktarı bakımından alüminyumdan sonra demir dışı metallerde ikinci sırada yer almakla beraber cevherlerinin fakir olması (1.0-1.5 Cu içeriği) nedeni ile demir madenciliği kadar önemlidir. Bakır metal hurdası da ayrıca değerini yitirmeyen,

çok daha az enerji tüketerek (çevreyi koruma) yeniden ürüne dönüştürülebilen bir malzemedir [7].

Şu anda Türkiye’de hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimi yapan bir tesis bulunmamaktadır.

Türkiye’de bakır cevherleri tenörlerinin oldukça düşük olduğu bilinmektedir. Bu cevherlerin pirometalurjik yöntemlerle işlenmesi hem zor ve hem de pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle hidrometalurjik tesislerin kurulmasına önem verilmelidir. Modern hidrometalurjik bakır üretim proseslerinin birinci basamağı olan liçing işlemini kapsayan bu tez çalışmasının yerli kaynakların değerlendirilmesi hususunda tekniğe ışık tutacağı ümit edilmektedir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

Ekstraktif metalurjide son yıllarda hidrometalurjik yöntemler ve uygulamaları büyük önem kazanmıştır. Hidrometalurjik yöntemlerde heterojen kimyasal reaksiyonlar ile ısı ve kütle transfer olayları arasındaki bağıntılar geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Hidrometalurji, sulu çözeltilerde yapılan çeşitli metalurjik işlemlerle cevherin yeni ve/veya eski hurda ve atıklardan işlenebilir metalin uygun bir reaksiyonla ekstraksiyonunu ve üretimini içerir. Uygun ortam asit, baz veya tuz olabilir. Metal bu ortamlarda çözüldükten sonra, metalin kendisi veya bileşikleri halinde çeşitli yollarla ayrılır [8, 9].

Genel olarak hidrometalurji iki önemli aşamadan oluşmaktadır: Cevherdeki metalik değerlerin seçici olarak çözüldürüldüğü ekstraksiyon işlemi ve çözeltiye alınan metalik değerlerin seçici olarak kazanılmalarıdır. Bu iki aşama arasında liç çözeltisi sık sık temizlenmeli ve konsantre edilmelidir. Konsantre etme işlemi süzme ve yıkamayla yapılabilir.

Hidrometalurji bazı durumlarda kırma, öğütme ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerine gerek duyulmaksızın metallerin elde edilmesine imkân sağlayan tek yöntemdir. Bu durumda cevher sadece parçalanır, yerinde sulu çözeltilerle liç edilerek değerlendirilir ve böylece önemli giderlerden kaçınılır [10].

Hidrometalurji özellikle kompleks cevherler, konsantreler, izabe ara ürünleri ve matların değerlendirilmesinde de aranılan bir yöntemdir. Çoğu yeni hidrometalurjik metotlar analitik kimyanın en iyi bilinen reaksiyonlarından çıkarılır. Hidrometalurjik yöntemler, özel uyum ve yüksek seçicilik avantajlarına sahiptir. Özellikle düşük bakır içerikli oksitli ve oksitli-sülfürlü kombine bakır cevherleri, hurda yığınları, artık veya ara ürünlerin işlenmesi için uygundur. Dezavantajı ise, liç artıklarında kalan değerli metallerin toplam ekstraksiyonu ve büyük hacimli çözeltilerin birim kütlesi başına metal liçinin düşük olmasıdır [11].

Dünya bakır üretiminin yaklaşık % 15'i hidrometalurjik yöntemlerle yapılmakta olup, genellikle oksitli bakır cevherleri yerinde (in-situ) veya yığın liç (heap liçing) işlemleri ile değerlendirilmektedir. Liç işlemleri ile çözeltiye alınan bakır daha sonra çözeltide "çözücü ekstraksiyonu + elektrolitik kazanım" ile metalik bakır olarak kazanılmaktadır [12, 13].

Bakır cevherleri oksitli ve sülfürlü olmak üzere başlıca iki ana grupta değerlendirilir. Oksitli bakır cevherleri, genellikle sülfürlü cevherlerden daha düşük bakır içerir ve

ayrıca flotasyonu sülfürlü bakırlardan daha zordur. Hidrometalurjik metotlar, düşük metal içerikli cevherlerin işlenmesi için başlıca kullanılan yöntemdir.

Hidrometalurjik prosesler, metalik bakır üretiminde ve oldukça pahalı olan geleneksel metotlar dışında düşük dereceli cevherlerden bakır bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır. Pirometalurjik yöntemler ise, yüksek dereceli sülfürlü bakır cevherleri için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Yüksek dereceli cevher kaynaklarının azalması nedeniyle pirometalurjik metotlar terk edilmeye başlanmış ve yeni ürün metotları geliştirilmiştir [11].

Pirometalurjik yöntemlerle bakır üretiminde konverter ve/veya kavuruculardan elde edilen gazlar içerisinde bulunan  $SO_2$ 'nin yarısı sülfürik aside dönüştürülmektedir. Fırın bacalarından çıkan ve çevre kirliliğine neden olan kükürt dioksit ( $SO_2$ ) gazının etkilerini yok etmek için hidrometalurjik yöntemler geliştirilmektedir. Ayrıca, hidrometalurjiye yönelmek için diğer nedenler;

- a) Gittikçe daha fazla bakırın sülfürlü olmayan kaynaklardan ve karışık sülfürlü cevherlerden elde edileceği tahmin edilmektedir. Bu nedenle, bu tür cevherlerin flotasyonu ve pirometalurjik yöntemlerle üretilmeleri mümkün değildir.
- b) Oksitli cevherlerin işlenmesinde bakır seçici çözücülerin endüstriyel olarak başarı ile uygulanması, hidrometalurjiye geçişin önemli bir nedenini oluşturur.
- c) Hidrometalurjik işlemler için gerek duyulan birçok kimyasal madde, büyük tonajlarda ve ucuz elde edilmektedir.
- d) Hidrometalurjik tesislerin maliyeti pirometalurjik tesislere göre daha düşüktür.

Artan nakliye masrafları sonucu konsantrelerin taşınması yerine, cevherin çıktığı yerde işlenmesi gerekmiştir. İzabe tesislerinin kurulması için yüksek tonajlar gerektiği halde, hidrometalurjik tesislerin kurulması düşük tonajlarda yapılabilen ve ekonomiktir.

En iyi hidrometalurjik sistemin seçimi cevherin özelliklerine, tesisin kurulacağı yere ve elde edilip satılabilecek yan ürünlere bağlıdır. Genellikle yan ürün olarak sülfür üreten tesislerin sülfat üretenlerden daha üstün olduğu söylenebilir. Sülfürlü cevherlere ara zenginleştirme yöntemi olarak en çok flotasyon yöntemi uygulanmaktadır.

Hidrometalurjik yöntemlerin çoğu için cevherin flotasyonla ön zenginleştirmeye tabi tutulması gerekmektedir. Flotasyon uygulaması yoluyla işe yaramayan kayaçların (gang) ucuz yoldan kimyasal ve fiziksel olarak atılması mümkün olmaktadır. Flotasyon iki aşamadan oluşur. Kıymetli minerallerin serbestleştirilmesi ve serbest minerallerin konsantrale hale getirilmesidir. Minerallerin heterojenlikleri, mikroskobik yapısal



bozuklukları, tane şekilleri ve su içinde meydana gelen hava kabarcıkları yüzdürmede en önemli değişkenlerdir.

Flotasyonda kullanılan reaktifler; kollektörler, regülatörler ve köpürtücüler olarak sınıflandırılırlar. Bakır sülfürler için ksantatlar, en çok bilinen reaktifler olarak kabul edilmektedir.

Hidrometalurjik prosesler genellikle şu alt basamaklardan oluşur: Fiziksel ve kimyasal işlemler, oksidasyon şartları altında uygun çözeltiler ile liçing, iyon değişimi veya çözücü ekstraksiyonu ile bakırın selektif zenginleştirilmesi veya filtrasyonu ve kirliliklerin çöktürülmesi ile çözeltilerin saflaştırılması, bakır bileşikleri veya bakır metalinin çöktürülerek ayrılması, bakır bileşiklerinin termal bozunması veya ham bakırın arıtımı son işlemdir [11].

İyon değiştirici ve çözücü ekstraksiyon yöntemleri etkin bir şekilde çözeltiden bazı iyonik değerleri sorbe (içer tutunma) ya da seçimli olarak ekstrakte etmeyi kapsamaktadır [10].

Hidrometalurjide kullanılan temel basamaklar şunlardır;

1. Cevherdeki metalin çözeltilmeye alınması (liçing)
2. Liç çözeltilisinin saflaştırılması ve zenginleştirilmesi;
  - a) Çözücü ekstraksiyonu,
  - b) Sıvı membran.
3. Metalin kazanılması;
  - a) Çöktürme,
  - b) Elektrolitik kazanım.

## **2.1. Liç Reaktifleri**

Liç reaktiflerinin seçimi, birçok etkene bağlıdır. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir;

- 1- Liç işlemi uygulanacak maddenin kimyasal ve fiziksel karakteri
- 2- Reaktifin maliyeti
- 3- Reaktifin korozyon yapabilme özelliği ve konstrüksiyon malzemesinin maliyeti
- 4- Reaktifin istenen elemente karşı seçici olması
- 5- Rejenere edilebilme özelliği

Reaktifin istenen minerale karşı seçici olması; çözücü ve çözünenin kimyasal özelliği, liç reaktifinin konsantrasyonu, sıcaklık ve işlem süresine bağlıdır.

Liç için en uygun mineraller, kuprit hariç bakır oksit mineralleri, sülfürlü minerallerden kalkosin ve kovelindir. Bakır oksit minerallerinden malahit, azurit ve atakamitten % 70-90 arasında bakır kazanımı mümkün olabilmektedir [14, 15].

## 2.2. Liç Yöntemleri

Liç yöntemi, izabe işlemi için ender durumlarda ekonomik bir alternatif teşkil ettiği gibi, bu yöntem daha ziyade yaş metotlara kolayca uyabilen oksitlenmiş cevherlere uygulanır.

Liçing, sulu bir liç reaktifi çözeltisi ile konsantre, cevher yada atıklardaki değerli metal/metallerin çözünmesi işlemidir. Liç işlemi sonucunda istenilen metalle zenginleşmiş çözelti kirliliklerinden arındırılır [9].

Oksitlenmiş bakır cevherleri için en geniş ölçüde kullanılan çözücü, seyreltik sülfürik asittir. Bu asit yalnız metali kolay bir şekilde çözmekle kalmaz, aynı zamanda metali çökeltme ve elde etme işlemlerine uygun bir hale getirir. Bununla beraber sülfürik asidin mahsuru, oksitlenmiş bakır mineralleri ile birlikte cevherin içinde bulunan diğer istenmeyen metalleri de çözmesi ve karbonat, silikat ve oksit gibi bileşiklerden oluşan gang malzemesini de etkilemesidir.

Liç işlemi için kullanılan bir diğer çözücü olan amonyak, hava mevcudiyetinde bakır ve oksitlenmiş bakır bileşiklerini çözen ve gang malzemesini etkilemeyen bir maddedir [16].

Liç reaksiyonunun hızı, reaktanın konsantrasyonuna, sıcaklığa, karıştırma hızına, tane boyutuna, pülp yoğunluğuna ve reaksiyon esnasında çözünmeyen ürünlere bağlıdır.

Liç reaksiyonları heterojen karakterlidir ve seri birkaç basamaktan meydana gelir.

- Birinci basamakta çözeltideki reaktan katı-sıvı ara yüzeyine taşınır,
- İkinci basamakta ara yüzeyde kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyon meydana gelir. Kimyasal reaksiyon, adsorpsiyon ve desorpsiyonu; elektrokimyasal reaksiyon ise, elektron ve iyonların elektriksel çift tabaka faz transferini içerir,
- Üçüncü basamakta da çözelti ara yüzeyinden ürünlerin transferini içerir [9].

Liç işlemi için kullanılan başlıca yöntemler şunlardır;

- a) Yerinde (In-Situ) liç
- b) Yığın Liçi (Heap ve Dump)

- c) Perkolasyon veya Vat liçi
- d) Karıştırma liçi
- e) Basınç liçi
- f) Bakterilerle liç

**a)Yerinde (in-situ) Liç:** Tenörü kârlı bir şekilde işletilemeyecek derecede düşük olan yeraltı cevherlerinden mevcut bakırın elde edilmesinde, yerinde liç uygulanır. Bu yöntem, yığın halinde liç işlemine benzer olup cevher yatağı çatlakları arasından art arda su (veya çözelti) ve hava dolaşımının sağlanması ile yürütülür.

Cevher bulunduğu yerde ve çok basit bazı madencilik işlemleri uygulanarak liç edilir. Yeraltı bakır ocaklarının göçük sonucunda kırılıp çatlamış veya yangın görmüş bölgelerinde rutubet ve hava temasıyla oksitlenen cevherlerin yerinden çıkarılmadan değerlendirilmesini sağlar. Ocağın bir başka bölümünden gelen veya dışarıda hazırlanan asitli suların liç edilecek bölgeye sevk edilmesi ve meydana gelen bakırlı suların toplanması şeklinde yapılır.

**b)Yığın Halinde Liç:** Bu metot genel olarak, cevher hazırlama ve izabe metotları yardımıyla ekonomik bir şekilde işleme tabi tutulamayan düşük tenörlü cevherlere veya hurdaya atılmış malzemelere uygulanır. Bu amaçla çok büyük yığınlar meydana getirilir ve su veya kullanılmış çözelti veya her ikisinden oluşan ve çökeltme ünitelerinden gelen liç çözeltisi, söz konusu bu yığınların yüzeyine serpilerek malzemenin arasından süzülmesi ve tabanda bulunan çukurlarda toplanması sağlanır ve oradan da hurda demir veya demir talaşı içeren çökeltme ünitesine geçer. İşlem sırasında meydana gelen reaksiyon, havadaki oksijen yardımı ile liç çözeltisinde mevcut demir tuzlarının oksitlenmesinden ibarettir. Bu olay sonucunda bakır, bakır sülfat olarak çözeltilmeye geçer. Böylece, hurda demir üzerinde teşekkül eden bakır toplanır, kurutulur ve reverber fırınlarında saflaştırılır [16].

İşletilecek tonaja bağlı olarak, yaklaşık 100 m x 125 m'lik bir arazi düzeltilir ve asfaltla örtülür. Düşük tenörlü cevher 7-10 m yüksekliğinde olacak şekilde bu sahaya dökülür. Su veya sulandırılmış sülfürik asit sprey şeklinde tepeden dökülmeye başlanır ve liç çözeltileri alttan toplanır. Bazen yarıklı borular belli aralıklarla dik olarak cevher kümesi içine yerleştirilerek suyun tıkanmadan akması ile kümenin havalandırılması sağlanır.

Kimyasal bileşim, tanecik boyutlarının dağılımı, ayrıştırma, yükseltgenme ve uzun süre aynı yerde kalan kümeciklerin yaşlanmasındaki kompleks durum nedeniyle bakır yığma liçinin temel kimyası tam olarak anlaşılammıştır [14].

Yığma liçte randımanın arttırılması için yığınların çok iyi havalandırılması, liç çözeltilsinin kısa devre yapmaksızın yığının her tarafına homojen olarak dağılması ve çözeltilinin asitliğinin, içindeki demirin çökmesine engel olacak kadar yüksek olması gerekmektedir. Yığımlara liç çözeltisi plastik borularla getirilip püskürtülmekte ve havalandırılması için yığın, sık aralıklarla delinmelidir [9, 14].

Dump ve Heap liçinde, işlemler birbirine çok benzer olmakla beraber aralarındaki fark, liç edilecek materyalin miktarı ve tipidir. Heap liçinde, asfaltlanmış bir alana düşük tenörlü cevher kırıldıktan sonra küçük kümeler halinde yığılır. Liç reaktifi sprey şeklinde tepeliklere dökülür. Yarıkli borular belirli aralıklarla dik olarak cevher kümeleri içerisine yerleştirilerek liç reaktifinin rahat akması ve kümelerin havalandırılması sağlanır. Liç çözeltisi altta toplanır. Kümelerin yüksekliğine bağlı olarak işlem aylar hatta birkaç yıl alabilir. Dump liçinginde, heap'e göre taneler biraz daha kabadır.

**c) Perkolasyon (Süzme) veya Vat liçi:** Cevherin gözenekli olup liç çözeltisi ile kolayca reaksiyona girmesi halinde cevher, öğütmeye gerek kalmadan betondan imal edilmiş büyük tanklara konup, bir seri liç ve yıkama işlemlerine tabi tutulur [16].

9-12.5 mm tane boyutuna getirilmiş düşük tenörlü cevhere uygulanır. Liç yapılacak kumlu malzeme, tabanı geçirgen malzeme ile kaplı bir tanka konulur. Çözücü tankın tepesinden cevher içine dökülür. Genellikle tanklar birden fazla olup, ters akım uygulanacak şekilde sıralanır. İşlem süreklidir ve çapraz ya da zıt yönlü olarak uygulanabilir. Liç işlemi, yüklenen cevher miktarına bağlı olarak bir haftadan fazla sürebilir [9, 14].

**d) Karıştırma Liçi:** İşleme tabi tutulacak cevherin gözenekli olmaması ve dolayısı ile liç çözeltilsinin sisteme nüfuz etmesine imkân vermemesi halinde, sabit liç metotlarından vazgeçilip cevher, öğütülmeli ve metalin çözeltiliye geçmesini sağlamak için, liç çözeltisi ile karıştırılır. Karıştırma işlemi, pülpün dolaşımını ve havalandırılmasını sağlamak amacıyla, basınçlı hava verilmiş tanklarda yürütülür; katı maddelerin çözeltiliden ayrılma işlemi, ters akımlı koyulaştırıcılar içinde meydana gelir. Çözeltiliden bakırın kazanılması, genel olarak elektroliz yolu ile gerçekleştirilir [16].

Cevher, konsantre vs. pülpüleri hazırlamak için malzeme su içinde optimum tanecik boyutuna öğütülür. Pülp % 40-70 arası katı içermektedir. Çözücü pülpe ilave edilerek devamlı karıştırılır ve sonra ters-akım yoluyla dinlendirilerek berraklaştırılır.

**e) Basınç altında liç:** Bakır cevherlerinden sadece sülfürlü olanlara uygulanır. İki tip basınç liçi vardır; 1- Oksijensiz basınç liçinde, cevher kapalı bir kaptaki çözücü içinde kaynama noktasının üzerinde ısıtılarak yüksek reaksiyon hızı elde edilir. 2- Oksijenli basınç liçinde, genellikle sülfürlü bakır cevheri veya uranyum liçinde kullanılır. Otoklav içerisindeki basınç, çözelti ile oksijenin toplam basıncıdır. Bazen oksijen yerine hava da kullanılmaktadır. Hava kullanılması halinde liç hızı oksijen kısmi basıncına bağlı olup, toplam basınca bağlı değildir [14].

**f) Bakterilerle Liç:** Normal basınç altında ve 5-90 °C sıcaklık aralığında mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak sülfürlü cevher veya konsantrelerden metalik bileşiklerin çözündürülmesi işlemidir. Basit, ekonomik ve çevre için yararlı bir yöntemdir [17].

Bakterilerin etkinliği ve liç reaksiyonlarının hızı ortamın asitlik derecesine doğrudan bağlıdır. Bakterilerle liçte pH 1.5 ile 3.5 arasında olmalı, bu sınırları aşmamalıdır. Sıcaklık 25-40 °C sınırları arasında olmalıdır. Özellikle güneş ışınlarının doğrudan etkisinden kaçınılmalıdır. İşlemlerin en büyük dezavantajı çok uzun sürelere ihtiyaç duyulmasıdır. En ideal şartlarda süreler 70-80 günden aşağıya indirilememektedir [12, 15].

Sülfürlü mineralleri bakteri kullanarak liç etmek mümkündür. Diğerleri yanında “Thiobacillus Ferroxidans” in bakır sülfürleri liç etmede en etkili bakteri olduğu ifade edilmektedir. Bakteriyel liç yardımıyla % 0.25-0.5 Cu içeren artık yığıntılardan ekonomik bir şekilde bakır elde etmek mümkündür [14].

Bakteri liç işleminin hem düşük tenörlü bakır cevherleri ve hem de yüksek tenörlü bakır konsantrelerine verimli bir şekilde uygulanmasının mümkün olacağı anlaşılmaktadır. Bu işlemde ilk yatırım yüksek olmayıp işletme masrafı düşüktür. Bakteri liç tesisi maden yakınında kurulabilir. Yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmediğinde çalıştırılması ve kontrolü kolaylıkla yürütülebilir. Ayrıca bu işlem çevre kirliliğine de yol açmamaktadır [18].

Klasik bakır hidrometalurjisi, düşük tenörlü cevher ve madencilik işlem atıklarındaki bakır minerallerinin uygun sıvılarla çözündürülmesine, yani liçine

dayanır. Metal yüklü liç solüsyonlarından bakır, hurda veya sünger demir ile çöktürülerek veya elektroliz yolu ile kazanılır [19].

Bakır, çok çeşitli özelliklere sahip olduğundan dolayı, endüstride önemli rol oynamakta ve çeşitli alanlarda kullanılabilir. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, haddeden çekilebilme ve dövülebilme, antikorozyon özellikleri sayılabilir. Bakır, paslanmaz özelliğinden ötürü nakliye vasıtalarında ve dış kaplamalarda büyük kullanım alanları bulmaktadır. Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği bakır, elektrik santralleri ve iletken malzemenin vazgeçilmez girdisi haline getirmektedir. Bakırın kaynak işlerinde, metalurjide ve bronz üretiminde önemli bir yeri olup, daha birçok kullanım alanlarını saymak mümkündür. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride değişik amaçlı kullanılmaktadır. Alüminyum, plastik, fiber-optik gibi malzemeler bakır yerine kullanılmış, fakat bakıra olan ihtiyaç ve talepte hiçbir azalma olmamış, aksine devamlı artma görülmüştür [13, 20].

Bakır ürünleri iki gruba ayrılabilir:

1-Yarı ürünler: Konsantre, blister bakır, rafine bakır, katot bakır.

2-Ürünler: a) Elektrolitik ürünler, b) Elektrolitik olmayan ürünler, c) Alaşımlar [13].

Bakırın 250'ye yakın minerali olup, bunlardan ancak 10-15 kadarı ekonomik önem taşımaktadır. Bakır tabiiatta metalik halde de bulunmakta olup, nativ bakır olarak isimlendirilmektedir. En önemli bakır mineralleri Çizelge 1.1'de verilmiştir [11, 12, 20].

Çizelge 1.1. Başlıca Ekonomik Değeri Olan Bakır Mineralleri

Mineral	Bileşik	Bakır İçeriği (%)	Özgül Ağırlık (%)	Sertlik (mohs)
Nabit bakır	Cu	100.0	8.96	2.5- 3.0
Oksitler :				
Kuprit	Cu <sub>2</sub> O	88.80	5.8- 6.15	3.5 -4.0
Tenorit	CuO	79.85	6.25	3- 4
Malahit	CuCO <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>	57.3	3.9- 4.0	3.5 -4.0
Azurit	2CuCO <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>	55.1	3.7- 3.8	3.5 -4.0
Krizokol	CuSiO <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O	36.0	2.0- 2.2	2- 4
Antlerit	Cu <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub>	54.0	3.39	4.0
Brokantit	CuSO <sub>4</sub> 3Cu(OH) <sub>2</sub>	56.2	3.39	4.0
Atakamit	CuCl <sub>2</sub> 3Cu(OH) <sub>2</sub>	59.4	3.76	3.0- 3.5
Kalkantit	CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	25.4	2.1- 2.3	2.5
Sülfürler :				
Kalkopirit	CuFeS <sub>2</sub>	34.5	4.1- 4.3	3.5- 4.0
Bornit	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	63.3	4.9- 5.4	3.0
Kalkozin	Cu <sub>2</sub> S	79.8	5.5- 5.8	2.5- 3.0
Kovelin	CuS	64.4	4.6	1.5- 2.0
Enargit	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	48.3	4.43- 4.45	3.0
Tetrahedrit	Cu <sub>8</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	52.1	4.5- 5.1	3.0 -4.5
Tenantit	Cu <sub>8</sub> As <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	57.0	4.37- 4.49	3.0- 4.0
Burnonit	CuPbSbS <sub>3</sub>	31.9	5.7- 5.9	2.5- 3.0

Bakır liçi için kullanılan çözücülerden başlıcaları:

- 1-Sülfürik asit: Çok kullanılan bir çözücüdür. Oksitli cevherler için kullanılır. Konsantreler ve sülfürlü cevherler için Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) ile birlikte kullanılır.
- 2-Amonyak/Amonyum tuzu çözeltileri: Oksitli bakır cevherlerinde kullanılır.
- 3-Klor ve kombine klor/sülfat çözeltileri.
- 4-Sulu nitrat çözeltileri [21, 22].

Doğal bakır cevherleri veya malahit için amonyak liçinin en önemli avantajı metallere için selektif olup, reaktan gang ile tükenmez. Gang üzerinde buharlaşma ve elde olmayan diğer nedenlerle sadece kayıplar olur. Çoğu çöktürme yöntemleri için uygundur. Selektif elektro-kazanım ve iyon değiştirici liç ile çok saf ürün elde edilebilir ve fiyatı ucuzdur [23].

Sülfürlü bakır minerallerinin değerlendirilmesi için kullanılan hidrometalurjik yöntemleri iki ana gruba ayırmak mümkündür. Birincisi; kavurma ve daha sonra kavrulmuş konsantreyi liç etme, ikincisi ise; konsantrenin doğrudan liçidir.

Sülfürlü olmayan bakır rezervlerinin işlenmesi için, seçici çözücüler geliştirilmiştir. Bu alanda hidrometalurji için gerekli kimyasal maddeler büyük miktarlarda ve ucuz fiyata üretilmekte, karşılaştırmalı olarak ucuz yapım malzemeleri geliştirilmiş bulunmaktadır. Cevher taşımacılığında artan fiyatlara karşılık, aynı cevheri hidrometalurjik yöntemle yerinde işlemek mümkündür. Hidrometalurjik tesislerin yatırım giderleri düşük olup, küçük çaptaki tesisler ekonomik olarak işletilebilmektedir.

Bakır oksitlerin değerlendirilmesi için üniversal bir yöntem bulunmamaktadır, uygulanan yöntem yerel koşullara ve cevher bileşimine bağlı olarak değişmektedir.

Bakır liç çözeltileri çeşitli şekillerde değerlendirilmektedir; İyonik çöktürme, sementasyon (metal yardımı ile çöktürme), gazlarla çöktürme, çöktürme ve çökelti yüzdürmesi, çözücü ekstraksiyonu ve elektroliz; En kayda değer yöntemler elektroliz, çöktürme (sementasyon) ve çözücü ekstraksiyonudur. Çöktürme, bakır elde edilmesinde kullanılan en eski yöntemdir. Çözücü ekstraksiyonu belki de bakır ekstraksiyonunda en verimli yöntemdir. Çözeltideki bakır, suda çözünmeyen organik bir faza alınmaktadır. En yalın şekliyle çözünen elementlerden bir tanesi organik faza geçerken diğerleri tamamen suda kalırlar. Organik fazdaki alımp daha yüksek derişimdeki sulu faza geçirilir. Yöntem genellikle hidrojen indirgemesi veya elektro-kazanım ile birlikte uygulanır.

## **2.3. Bakırın Liç Uygulamaları**

### **2.3.1. Oksitli bakırların liçi**

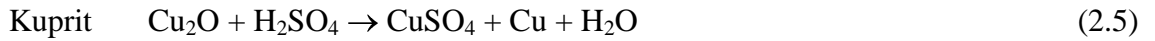
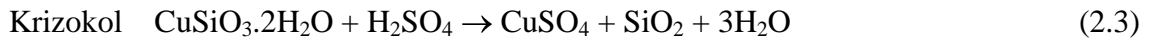
Yüksek tenörlü metal rezervlerinin azalması ve birçok diğer nedenlerden dolayı hidrometalurjik yöntemlerin cevherlere uygulanmasını hızlandırmış bulunmaktadır. Cevher içinde kurtarılmak istenen elementin tenörü düştükçe, gang minerallerinin tepkimeye giriş hızı büyük önem kazanmaktadır. Bu gang malzemeleri ve kurtarılabilecek



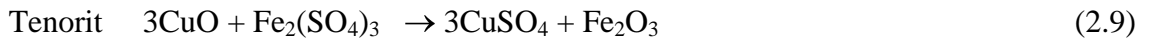
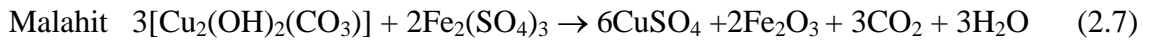
metal genellikle basit oksitler olarak bulunmaktadır. Örneğin bakır oksitler; kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Tenorit ( $\text{CuO}$ ), Malahit [ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ], Azurit [ $\text{Cu}_3(\text{OH})_2 \cdot (\text{CO}_3)_2$ ], Brokantit ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) ve Krizokol  $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  olarak ayrılırlar.

Oksitli bakır minerallerinin çözünmesi esnasındaki kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibidir.

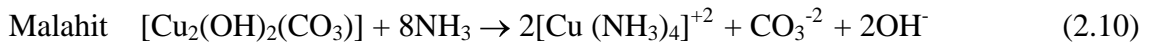
a) Sülfürik asitle liç:



b) Demir (III) sülfat ile liç:



c) Amonyak ile liç: [14]



### 2.3.2. Sülfürlü bakır cevherlerinin liçi

Doğada zengin yataklar halinde birçok sülfürlü bakır cevherleri bulunmuştur. Zengin yatakları oluşturan sülfür mineralleri; Kalkozin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Kovelin ( $\text{CuS}$ ), Digenit ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), Bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) ve Kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ )'tir.

Metal sülfürler  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik sıcaklıkta bile suda çözünmezler, ancak ortama oksijen verilmesi halinde sülfat halinde çözünürler.

Sülfürlü bakır cevherlerinin liç edilmesinde iki ana etken vardır: Sıcaklık ve pH etkenlerine bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonlar oluşabilir.

- a) Metal iyonlarıyla yüklü çözelti ve elementel kükürt elde edilebilir.
- b) Hem metal ve hem de sülfür çözünmemiş halde elde edilebilir. Bu durum özel olup, ferro sülfür (FeS) ve pirotit işlendiğinde ortaya çıkar. Kükürt elementel halde elde edilirken demir ferrik oksit (demir (III) oksit, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) olarak oluşmaktadır.

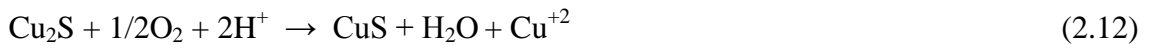
Hiçbir pH'da 120 °C'nin üstünde liç yapılması halinde elementel kükürt elde edilemez. Bunun nedeni, bu derecenin sülfürün ergime derecesi olmasıdır ve aşağıdaki reaksiyonla ifade edilebilir.



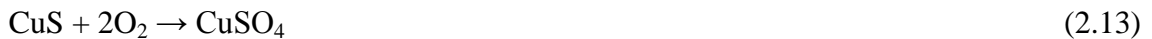
Reaksiyon 120 °C'nin altında oldukça düşük olup, sıcaklık yükselmesi ile hızlanır. Bu durumda reaksiyonun 120 °C'nin altında oluşturulması halinde, düşük sıcaklıkta liç ve 120 °C'nin üstünde oluşturulması halinde ise, yüksek sıcaklıkta liç söz konusu olacaktır.

Yüksek sıcaklık liçinde, tepkime ürünlerinde pH'nın rolü olmamakla beraber, düşük sıcaklık liçinde tepkime ürünleri büyük oranda ortamın pH'sına bağlıdır.

120 °C'nin altında liç olsa bile, alkali ve nötr ortamlarda elementel kükürt oluşmaz. Bazı durumlarda 120 °C'nin altındaki asit liçlerinde bile elementel kükürt oluşmayabilir. Bu durum, düşük değerli bir metal sülfürün yükseltgenmesi sonucu daha yüksek değere ulaşmasından kaynaklanır.



Reaksiyonun, yüksek derecede oluşması halinde aşağıdaki tepkime birinci tepkime üzerinde etkili olmaktadır.



Kalkopiritin demir (III) sülfat ile liçi, otoklav şartlarında 125 °C ile 175 °C sıcaklıklar arasında yapıldığında, tepkime hızının hidrojen iyonu konsantrasyonu ve oksijen basıncının 1.5 kuvveti ile orantılı olduğu görülmüştür. Daha önceden belirlenen otoklav şartlarında % 95 bakır çözünme randımanına, % 85 sülfür kurtarma randımanına ulaşılmış ve demir artıkta çözünmeyen demir oksit olarak tutulabilmiştir.



## 2.4. Liç Çözeltilerini Saflaştırma ve Zenginleştirme Prosesi

### a) Çözücü Ekstraksiyonu Prosesi

Bakır hidrometalurjisindeki en önemli gelişmelerden biri çözücü ekstraksiyonudur. Çözücü ekstraksiyonu ile liç çözeltileri elektrolitik kazanım için uygun bir besleme çözeltisi haline getirilir [9].

Bu proste bakır, demir ve diğer katyonları içeren zayıf asitli liç çözeltisi, bakırı seçici olarak çözeltiden alan bir organik “çözücü” ile karıştırılır. Bu organik çözücü bakır ile kompleks yaparak bakırı bünyesine alır. Daha sonra kirliliklerden arınmış olan organik faz kuvvetli asitle yıkandığında bakır çözeltiye konsantre halinde geçer. Liç çözeltisindeki bakır konsantrasyonu 1-3 g/L arasındadır [13].

Çözücü ekstraksiyonu sulu liç çözeltilerinden bir metalin veya bileşiğinin bir organik sıvı ile karıştırılmasıyla metalin sulu çözelti ve organik sıvı arasında dağılması sağlanarak, bu dağılımın da organik faz yönünde olduğu şartlarda ve iki sıvı fazın birbiri içinde çözünmemeleri nedeniyle fiziksel bir ayırımın yapıldığı işlemdir. En uygun çözücüler eter, alkol ve nötr fosfat asit esterleri gibi oksijen içeren organiklerdir [15].

Çözücü ekstraksiyonu, sulu liç çözeltilerinden elektro-kazanım için hazırlanan besleme çözeltileri için kullanılır. Sadece elektro-kazanım için uygun seviyelerdeki bakır konsantreleri için değil, aynı zamanda çözülebilir kirliliklerin seçici olarak uzaklaştırılması için uygundur. Nükleer patlayıcılar için radyoaktif elementlerin ayrılmasında iyon değiştiricinin yoğun kullanılmadığı durumlarda gelişmiştir [24].

Çözücü ekstraksiyonu iki basamaktan oluşur: bir organik faz içindeki sulu bir liç çözeltisinden bakırın selektif ekstraksiyonu ve elektro-kazanım için verilen uygun bir sulu sülfürik asit çözeltisi içine bakırın sıyrılarak alınması ve yeniden ekstraksiyonudur [12].

Herhangi bir çözücü ekstraksiyonu işleminde karşılaşılan büyük güçlükler genellikle çözelti içindeki düzensizliklerden kaynaklanır. Yüksek seviyede klor içeren liç çözeltilerinde, organik çözeltilinin ek olarak yıkanması gerekir [13].

Metal kazanım işlemlerinde, değerli metal iyonu veya iyon kompleksini içeren sulu çözelti ile reaktif içeren suda çözünmeyen organik faz karıştırılır. Karıştırma ile sulu ve organik faz disperse edilir ve istenen metal sulu fazdan organik faza alınmış olur. Fazlar

ayrıldıktan sonra istenilen metalle yüklenmiş organik fazdan metal sıyırılır. Sıyrılmış organik faz ekstraksiyon için tekrar kullanılır.

Bir metal iyonu ihtiva eden çözelti kirliliklerinden ekstrakte edilecekse, çözelti içerisinde bulunan türlerin bilinmesi önemlidir. Ekstrakte edilecek türler dört kategoride incelenir.

1.  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  vb. gibi metal katyonları,
2.  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{-4}$  ve  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-4}$  gibi kompleks metal anyonları,
3.  $\text{MoO}_2^{+2}$  gibi kompleks metal katyonları,
4.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  gibi nötr metal türleri,

İdeal bir ekstraktantın şu özelliklere sahip olması gerekir;

- a) Metal iyonu içeren çözüldüden istenilen metal/metaller için seçici olmalı,
- b) Yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip olmalı,
- c) Kolay sıyırılabilir olmalı,
- d) Çalışma şartlarında kararlı olmalı,
- e) Alev almamalı, zehirli ve kanserojen olmamalı,
- f) Ucuz organik çözücülerde çözülebilir olmalı,
- g) Metali yükleme ve sıyırma işlemleri, ekonomik karıştırma sürelerine müsaade edecek hızda olmalı,
- h) Kararlı emülsiyon oluşturmamalı,
- i) Uygun fiyata sahip olmalıdır.

Metal ekstraktantları; yapıya, ekstrakte edilen metallerin çeşidine ve ekstraksiyon mekanizmasına göre ifade edilen 5 sınıfa ayrılır. Bunlar; şelat yapıcılar, organik asitler, ligant yer değiştiriciler, iyon çiftleşmesi ve nötr ekstraktantlar'dır.

Ekstraktant ve ekstraktant-metal kompleksini taşımak için seyreltici olarak adlandırılan organikler kullanılır. Seyrelticiler, faz ayırımı, alevlenme noktası, uçuculuk, ekstraktant ve ekstraktant-metal kompleksinin çözünürlüğü gibi fiziksel özelliklere etki eder [9].

Sıyırma, ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen yüklü organik fazdan çözünen metali kazanma prosesidir. Genellikle; metal, ekstraksiyon prosesinin uygun şartlar altında geri çevrilmesi ile sulu bir faz içine ekstrakte edilir. Böylece, ekstraktant-metal şelatı hidrojenin yer değiştirmesi ile bozulur.



Reaksiyonun ilerleyişi için, sulu fazın yüksek bir hidrojen iyonu konsantrasyonuna sahip olması gerekir.

## **b) Sıvı Membran Prosesi**

Membran, iki faz arasında yarı geçirgen bir engel olup, molekül veya iyonların diğer tarafa taşınmasına müsaade eder. Bu engel, genelde çok özel bir film tabakası şeklindedir. Membran faz, iki ana faz arasındaki ara yüzeydir. Membran prosesinde iyonların taşınımı bu membran yardımı ile olmaktadır. Aslında bu proses, çözücü ekstraksiyonu olarak bilinen kimyasal prosesin geliştirilmiş şeklidir.

Üç adet sıvı membran tipi mevcuttur. Bunlar; Destekli (immobilize), Emülsiyon ve Yığın tipi sıvı membranlardır.

Sıvı membran teknolojisi; çevre, kimya ve gıda mühendisliği, organik ve analitik kimya, fizyoloji, biyoteknoloji, biyotıp gibi birçok alanda kullanılabilir. Bu alanlarda, gazların temizlenmesi ve saflaştırılması, organik bileşiklerin giderilmesi, metal geri kazanımı, toksik bileşiklerin giderilmesi, enzimlerin ayrılması ve fermantasyon ürünlerinin elde edilmesi amacıyla sıvı membran sistemi uygulanmaktadır [9, 23].

## **2.5. Liç Çözeltilerinden Bakır Kazanımı**

### **a) Çöktürme**

Çöktürme yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden biri olup, elektrokimyasal işlemlerin temeli olarak adlandırılır [25].

Çöktürme işlemi genelde metallerle yapılmakla beraber son yıllarda gazlarla indirgeyici çöktürme prosesi sıkça uygulanmaktadır. Çöktürme prosesini kontrol eden bazı parametreler şunlardır;

1. Çökelek oluşumu belli bir pH aralığında meydana gelir, bu aralığın dışında çoğu yeniden çözünür.
2. Çökeleklerin çoğu sıcak suda daha fazla çözünür veya yüksek sıcaklıkta çökeltme yapıldığında parçalanır.
3. Ortamda çökelek ile kompleks yapacak bir iyonun bulunması ile çökeltme durabilir.
4. Ortamda yükseltgeyici veya indirgeyici bir etkenin olması gerekir.

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

**a) Metallerle Çöktürme:** Metal tuzu içeren bir çözeltiye, dışarıdan başka bir metal eklenerek çözeltideki metalin çöktürülmesi işlemine metallerle çöktürme (sementasyon) denir. Olayda yükseltgenme potansiyeli yüksek olan metal çözeltiye geçerken, daha düşük olan metal çöker.

Sülfatlı çözeltilerden bakırın demirle çöktürülmesi, genellikle pH = 2’de yapılır.



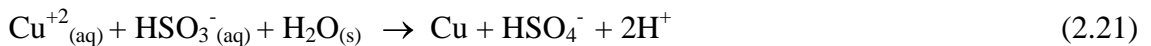
Daha yüksek asit değerlerinde demir tüketimi artacağından pH’nın 2’nin altına düşmesi istenmez:



Bakır çözeltilerinde  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının bulunması demir tüketimini artırır.

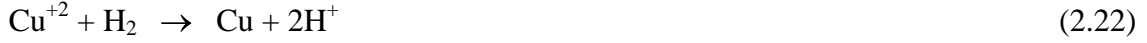


**b) Gazlarla Çöktürme:** Bakır sülfat çözeltisinden oda sıcaklığında  $\text{SO}_2$  geçirildiğinde bakır, bakır sülfid olarak çöker. Bununla birlikte, eğer çökme 100 °C’de ve 50 psi basınçta yapılırsa metalik bakır çökmüş olur:



Hidrojen ile Çökeltme: ABD’de amonyaklı solüsyonlarda bakırın hidrojen gazı ile endüstriyel ölçüde çöktürülmesi 1954 yılında başlamıştır. 1966 yılında demir ile çöktürülmüş bakırın tekrar asitte çözündürülmesi ve hidrojen gazı ile çöktürülerek % 99.9 saflıkta metalik bakır elde edilmesi sağlanmıştır [9].

Liç çözeltilerinden basınç altında hidrojenle toz halde Cu üretmek için geliştirilen ticari proses, yüksek derişimli çözeltilere uygulandığında en kârlısıdır. 600 atm'de ve yüksek sıcaklıkta;



Ekstraktif metalurjide hidrojen sülfürün kullanılması gittikçe ilgi duyulan bir konu olmaktadır. Bakır liç çözeltilerinde H<sub>2</sub>S'in kullanılması iki etki yapmaktadır.



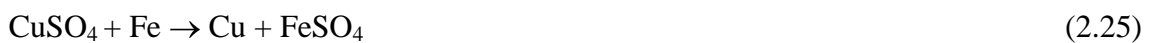
H<sub>2</sub>S'in ekonomik olarak hidrometalurjik reaktif olarak kullanılmasının, ortamdaki Fe (III) iyonunun derişimine bağı olduğu görülmektedir [14, 23].

**c) İyonik Çöktürme:** Bakırın klorür olarak çözeltiye alındığı liç çözeltilerinde bakır genellikle iki değerlikli bakır tuzları (CuCl<sub>2</sub>) 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 değerlendirilir.

Liç işlemi sonucunda çözeltiye alınarak gang ve diğer katı maddelerden ayrılan bakırın kurtarılması aşağıdaki şekillerde çökeltilebilir. Çökeltilebilir.

**Amonyaklı Çözeltileri Çöktürme:** Özellikle nabit bakırın amonyum karbonat ile liçinden elde edilen amonyaklı solüsyon ısıtılarak amonyak uçurulduğunda bakır oksit halinde çöker.

**Kimyasal Çöktürme:** Teorik olarak çökeltideki bakır çeşitli kimyasal yöntemlerle çökeltilebilir de kullanılan tek yöntem hurda demir, sünger veya toz halindeki demirin kullanılması işlemidir. Bu yöntem tersip usulü ve elde edilen bakıra da "tersip bakır" denir. Çökeltme işlemi oluk, tekne, tank, kule, döner tromel gibi çeşitli ortamlarda yapılır ve çökeltici olarak kalaysız teneke hurdaları veya başka bakır hurdaları yahut sünger demir veya demir tozu kullanılır. Çökeltmenin kimyasal reaksiyonu şöyledir.



Formüle göre teorik olarak 1 kg demir 1.14 kg bakırı çökeltir. Eğer sünger demir kullanılırsa bu rakamlar yaklaşık olarak sağlanır. Ancak hurda demir kullanıldığında, sarf edilen demir miktarı hurdanın cinsine göre değişir. Pratikte 1 kg bakır için 1.4 kg kadar demir harcanır. Çözeltide serbest asit veya demir sülfat bulunması fazla demir tüketimine yol açar. Demir hurdası üzerine çökeltme gayet basit ve her tür çözelti konsantrasyonunda iyi sonuç veren bir yöntem ise de elde edilen tersip bakırın tenörü % 50-90 arasında değişir ve dolayısı ile yeniden izabe ve tasfiyeye tabi tutulması gerekir.

Elektroliz yolu ile çökeltme: Bakır sülfat liç çözeltilerinden, çözünmeyen anot kullanılarak, bakırın elektroliz yolu ile çökeltip kazanılması günden güne önem kazanmaktadır. Bu yöntemin başlıca avantajları; başka bir işleme gerek kalmaksızın elektrolitik kalitede bakır elde edilmekte, izabe işlemi ortadan kalkmakta, elektroliz devresinde sülfat asidi meydana çıkmakta ve bu da liç işleminde tekrar kullanılmaktadır. Elektroliz işlemi esas itibari ile bir oksitlenme redüklenme işlemidir. İyonlaşmış olan bakır sülfat çözeltisindeki  $\text{Cu}^{++}$  iyonları katotta aynen elektrolizle tasfiyede olduğu gibi redüklenerek bakır ayrılır.



Anotta ise sülfat asidi oluşur ve oksijen açığa çıkar [15].



### **b) Elektrolitik Kazanım;**

Elektrolitik kazanım, çözücü ekstraksiyonu prosesinden elde edilen elektrolitten değerli metali kazanmak için katodik indirgemenin kullanıldığı bir elektrolitik prosestir.

Elektrolitik hücrelerde kullanılan anotlar genellikle inerttir ve bir gaz çıkış reaksiyonunu destekler.

Klorlu elektrolitlerden klor gazı çıkmasına rağmen; sulu elektrolitik kazanım proseslerinde anodik reaksiyon genellikle oksijen çıkışıdır:





Normal sulu elektrolitik kazanım proseslerinde kullanılan anotların tamamen çözünmeyen olması gerekmektedir. Geleneksel anot materyalleri % 5-10 antimon içeren kurşun alaşımlarıdır. Bu anotlar, anodik korozyon sonucu katotta biriktirilen metalin kirlenmesine neden olur. Bu, seyreltik asit elektrolitlerinde küçüktür, fakat bakırın çözücü ekstraksiyonu - elektrolitik kazanımı gibi çok daha derişik asit elektrolitlerinde artmaktadır. Elektrolite Co(II) iyonları ilave edilerek anodik korozyon minimize edilebilir.

Sulu ortamlardan metallerin elektrolitik kazanımında kullanılan katotlar; toplanacak metalle aynı metalden yapılmış olan ince levhalardır. Metal, bu levha üzerinde toplanır ve kolayca sıyrılabılır ve sıyrılmış levhalar tekrar katot olarak kullanılır.

Elektrolitik hücreler, genellikle kurşun ya da PVC ile kaplanır. Hücre boyutu elektrotların sayısına bağılı olarak fabrikadan fabrikaya değişiklik gösterir.

Elektrolitik hücrelerde katotlar, anotlar ile değişik şekillerde yerleştirilebilir. Bu yerleşim paralel, seri veya karışık şekilde olabilir.

Katodik metal biriktirme prosesi durumunda katot akım verimi, biriktirilmiş metal kütlesinin Faraday kanunu ile hesaplanan teorik miktarına oranıdır. Katodik reaksiyonlar, hidrojenin açığa çıktığı reaksiyonlar ve diğer redoks sistemlerinin okside olmuş türlerinin redüksiyonunu içerdiğinden dolayı akım veriminde düşmelere neden olur.

Biriktirme veya uygulama potansiyeli ( $V_1$ ), hücre boyunca bir I akımı üretmek için elektrolitik hücreye uygulamak zorunda olunan potansiyeldir. Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı, tüm hücre reaksiyonunu oluşturmak için, anodik ve katodik reaksiyonların tersinir potansiyelleri arasındaki farktan büyük olmalıdır. Tersinir bozunma potansiyeli,  $V_o$  olarak tanımlanır.

$$V_o = E_A - E_C \quad (2.30)$$

Yüksek demir içeriğine sahip bakır liç çözeltileri uygun bir elektrolit oluşturmadığı için, bu tip çözeltilerin çözücü ekstraksiyonu ile saflaştırılması ve bakırca derişik hale getirilmesi gerekir.

Çözücü ekstraksiyonu / sıyırma döngüsü olan yüklü elektrolit, elektroliz hücresine beslenir. Buradan çıkan harcanmış elektrolit, çözücü ekstraksiyonu-sıyırma prosesinde sıyırma çözeltisi olarak kullanılır [9].

Bir elektrolit ile temas halinde bulunan elektrotlara dışarıdan bir elektromotor kuvveti uygulayarak kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştirilmesi şeklinde tanımlanan elektroliz elektrokimyasal olayın tersidir. Burada elektrik enerjisi yardımıyla kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilir. Bir elektroliz hücresi elektrolit ile temas halinde bulunan iki veya daha fazla elektrottan oluşur ve elektrotlar bir doğru akım kaynağına bağlıdır. Bağlantı anodun pozitif katodun negatif yükleneceği yönündedir. Yani elektrot dışında elektronlar anottan katoda, elektrolit içinde ise katottan anoda doğru akarlar. Devreye akım verildiğinde çözültideki negatif yüklü iyonlar elektriksel çekimin etkisiyle anoda, pozitif yüklü iyonlar ise katoda yönelirler. Bundan dolayı elektroliz olayında katot (-), anot ise (+) olarak işaretlenir [15, 9].

Elektroliz işlemlerinde kullanılan anotlar ve katotlar yapılacak işlemin türüne göre saf katı metal, civa gibi sıvı metal ve karbon veya grafit gibi metalik olmayan malzemelerden oluşmaktadır.

Elektroliz işlemi katodik ve anodik olarak aynı zamanda meydana gelen olaylar, katotta redüksiyon ve anotta oksidasyon reaksiyonlarıdır.

Katodik reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

-Metal iyonunun metale redüksiyonu:



-Gaz oluşumu:



-Metal iyonunun iyonik redüksiyonu:



Anodik reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

-Metalin çözünüp iyonlaşması:



-Gaz oluşumu:



-Metal iyonunun oksidasyonu:



Hidrometalurjik bakır üretimi bakırın redüksiyon elektrolizini zorunlu kılmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu ve iyon değiştiriciler teknolojisindeki gelişmeler, redüksiyon elektrolizinde önemli değişimlere yol açmaktadır.

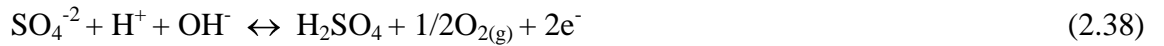
Redüksiyon elektrolizi, oksitli bakır cevherlerinin doğrudan, diğer bakır cevherlerinin bir ön hazırlık işleminden sonra (örneğin kavurma) veya bakteriler yardımı ile çözülmesi sonucu değişen konsantrasyonlarda elde edilen sülfatlı çözeltilerden bakırın kazanılmasında uygulanan yöntemlerden bir tanesidir. Redüksiyon elektrolizinde anot olarak kullanılan elektrod sadece elektron iletimi görevini yapar; yani redüksiyon elektrolizi çözünmeyen (çözeltiye oksitlenerek iyon vermeyen) anotlarla yapılır.

Redüksiyon elektrolizinde gerçekleşen katodik ve anodik reaksiyonlar:

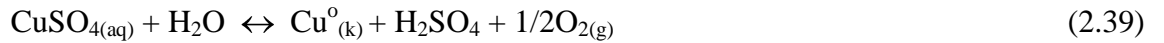
Katodik reaksiyon:



Anodik reaksiyon:



Elektrolizinin toplam reaksiyonu aşağıdaki eşitlikle verilebilir [15];



## 2.6. Hidrometalurjik Proseslerin Kinetiği

Hidrometalurjide akışkan-katı katalitik olmayan reaksiyonların analizi ve modellenmesi büyük önem taşıtmaktadır. Böyle bir sistemin tasarımı için proses mühendislik araştırmaları aşağıdaki prensipleri kapsamaktadır:

- a) Kimyasal Reaksiyon Kinetiği
- b) Termodinamik / Faz Dengeleri
- c) Akışkanlar Mekaniği
- d) Kütle Transferi
- e) Kontrol Teorisi
- f) Optimizasyon Teknikleri
- g) Reaktör Analizi ve Tasarımı
- h) Katı Hal Olayları ve Yapısal Değişimler
- i) Madde ve Enerji Balansları [26]

Reaktörlerin tasarımında en faydalı bilgiler; reaktörde meydana gelen reaksiyonların kinetiği hakkındaki bilgilerdir.

Heterojen sistemlerde homojen sistemlerden farklı olarak hesaba katılması gereken iki karmaşık durum vardır. Bunlar; hız denkleminin karmaşıklığı ve iki-fazlı sistemler için temas etme Őekilleridir. Heterojen reaksiyonlarda birden fazla faz mevcut olduğundan, maddenin bir fazdan diğer faza hareketinin hız denkleminde gösterilmesi gerekmektedir. Bunun için hız ifadesi, homojen reaksiyonlardaki alışılmış kimyasal kinetik terimine ek olarak kütle transfer terimlerini de içermelidir. Bu kütle transfer terimleri, heterojen sistemlerin farklı türlerinde farklı tip ve sayıda olabilir. Homojen sistemlerde akışkan reaksiyonlarının iki ideal akış türünde olduğu kabul edilir. Bunlar tampon ve karıştırmalı akıştır. Heterojen sistemlerin ideal temaslarında ise, her akışkan tampon veya karıştırmalı akış içinde olabilir. Bu yüzden temas etme Őekillerinin birçok kombinasyonu vardır.

Katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar, gaz-katı, sıvı-katı, sıvı-sıvı, gaz-sıvı ve gaz-svı-katı sistemlerini içermektedir. Heterojen katalitik olmayan iki-fazlı sistemlerin iki genel tipi karışlaştırıldığında (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. Reaksiyon hızını kimyasal kinetiğin belirleyebilmesi için akışkan reaktanın katının içine difüzyonunun hızlı olması

gerekmektedir. Sıcaklık arttıkça, kimyasal reaksiyon hızı da artacağı için kütle transfer karakteristikleri hızı belirler. Toplam hız kontrolünde hem kimyasal kinetik hem de fiziksel difüzyon olayları belirli bir rol oynarsa reaksiyon ara durum kontrolündedir.

Gözenekli katı reaktanlarda akışkan reaktan katının dış yüzeyinde reaksiyona girmeden gözenekler arasından pelet içine difüzlenebilir ve orada tükenir. Bunun sonucu olarak gözenekli bir katı reaktanın akışkan reaktanla reaksiyonu genelde tüm pelet iç yüzeyinde olur. Difüzyon hızı, kimyasal reaksiyon hızından daha hızlı ise, reaksiyon peletin tüm yüzeyinde üniform hızda oluşur. Böyle bir durumda, toplam reaksiyon hızı pelet büyüklüğüne bağımlı değildir. Oysa reaksiyona girmemiş küçülen çekirdek modelinde toplam hız pelet büyüklüğüne bağımlıdır.

Reaksiyonun yürüyüşünün toplam kinetiği; reaksiyon kinetiklerine, akışkan reaktanların konsantrasyonuna, kütle transfer olaylarına, katı parçacıkların yapısal özelliklerine, mekaniksel/çözünme proseslerine bağlıdır [ 26].

Gözenekli katı reaktanlarda akışkan reaktan katının dış yüzeyinde reaksiyona girmeden gözenekler arasından pelet içine difüzlenebilir ve orada tükenir. Bunun sonucu olarak gözenekli bir katı reaktanın akışkan reaktanla reaksiyonu genelde tüm pelet iç yüzeyinde olur. Difüzyon hızı, kimyasal reaksiyon hızından daha hızlı ise, reaksiyon peletin tüm yüzeyinde üniform hızda oluşur. Böyle bir durumda, toplam reaksiyon hızı pelet büyüklüğüne bağımlı değildir. Oysa reaksiyona girmemiş küçülen çekirdek modelinde toplam hız pelet büyüklüğüne bağımlıdır.

Heterojen reaksiyonlar; gözenekli katılarla yapılan çalışmalarda katının kristal yapısı, kristal boyutu, yüzey karakteristikleri, safsızlıklar, katının gözenekliliği, spesifik yüzey alanı, katı boyutu, reaktör tipi, taneciğin reaksiyon kinetiği, fazların temas etme şekilleri, reaksiyonun ekzotermik veya endotermik oluşu gibi parametrelere bağlıdır [27].

Katı parçacıkların yapısal özelliklerinin genel kategorisi şu şekilde sınıflandırılabilir; yüzey heterojenlikleri, tanecik özellikleri ve katı pelet içinde katı reaktanın uzaysal dağılımındaki tanecik arası heterojenlik. Bu özelliklerin her biri, toplam reaksiyonun ilerleyişini farklı bir yönde etkilediğinden özel bir modele yol gösterir [28].

Başlangıçta poröz olmayan parçacıklar için, akışkan-katı reaksiyon sistemlerinde çözünme ve liçing kinetikleri için tanecikler arası heterojenlik çok farklı ve kompleks olaylar içerir. Liçing kinetikleri için uygun özellikte bir modelin seçiminde, poröz olmayan parçacıklar için tanecikler arası heterojenlik önemli bir rol oynar ve reaktif akışkan çözeltisindeki katı matrisin çözünme / bozunma hızına bağlıdır.

Katının kristal yüzeyleri, kristalin yapısı ve pozisyonu ile yüzey heterojenliği, pürüzlü dış yüzeylere neden olan olayları gösterir. Yüzey heterojenliği, dış tabakadaki temas etme yüzeyinin artması için hesap yoluyla belirlenen küçülen-çekirdek modeli ile ya da kısmi kavramlar ile modellenenbilir [29].

Heterojen katalitik olmayan reaksiyonlar kimya endüstrisinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu tür reaksiyonlar, çöktürme ve mineral liçi gibi değişik alanlarda kullanılır. Katı ve akışkan arasındaki toplam reaksiyon prosesi, aşağıda belirtilen basamaklar ile özel direnç gösteren kombinasyonları içerir. Bunlar ardışık basamaklardır. Bu yüzden en yavaş basamak toplam hızı kontrol eder [30].

Değişik sistemlerdeki reaksiyonlar için hız bağıntıları matematik modellerle belirlenmektedir. Seçilen modele bağlı olarak elde edilecek kinetik verilerin doğruluğu reaksiyon sisteminin tasarımını ve işletilmesini kolaylaştırmaktadır.

Bir yüzey üzerinde meydana gelen katı-akışkan reaksiyonu, akışkan reaktanların kimyasal adsorpsiyonuna bağlıdır. Heterojen akışkan-katı reaksiyonlarının çoğu kinetik özellikleri Langmuir'in adsorpsiyon izotermine başvurulmuş ve yukarıda belirtilen hipotezlerle açıklanmıştır. Buna göre katı-akışkan yüzey reaksiyon sistemlerinin aşağıdaki basamaklardan meydana geldiği kabul edilebilir [31]:

- 1) Katıyı çevreleyen akışkan film tabakasından akışkan reaktanların katı yüzeyine difüzyonu,
- 2) Poröz katı tabakasından akışkan reaktanların katının merkezine doğru difüzyonu,
- 3) Katı reaktan yüzeyinde akışkan reaktanların adsorpsiyonu,
- 4) Katı yüzeyi ile kimyasal reaksiyon,
- 5) Katı reaktan yüzeyinden akışkan ürünlerin desorpsiyonu,
- 6) Katıyı çevreleyen akışkan film tabakası içerisinde ürünlerin ana akışkan faz içine ters difüzyonu.

Bu basamaklar ardışık meydana geldiğinden, eğer bu basamaklardan herhangi biri diğerlerinden çok daha yavaş ise, bu basamak hız-belirleyici olur. Bununla birlikte, tek-basamaklı-hız-belirleyici prosesler sınırlı durumlardır. Katı-akışkan reaksiyonlarının çoğu, ardışık birden çok basamaktan meydana gelmektedir [31].

Bu yüzden, katının en basit geometrisi için bile uygun bir davranışın elde edilmesi zor olabilir. Diğer yandan, uygulamalı sistemlerde oldukça çok sayıda problem vardır. Örneğin, katı reaktanı çevreleyen bir ürünün oluşumu ve reaksiyonu esnasında katının şekli ve hacmi değişebilir. Ayrıca, katı reaktanın çevresindeki akışkanın kompleks hız profili, analizi oldukça zor olan kütle ve enerji problemlerine neden olabilir.

Katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyon sistemleri, birçok sayıda olmasına rağmen, genel olarak iki gruba ayrılabilir: Birincisi, reaktan ve ürünün faz bileşimini; ikincisi ise, bir reaksiyonun ilerleyiş durumunu göstermektedir.

Çeşitli türde meydana gelen katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyonları, aşağıdaki durumlardan biri ile gösterilebilir:

$$\text{Katı reaktanlar} \rightarrow \text{Akışkan ürünler} \quad (2.40)$$

$$\text{Katı reaktanlar} \rightarrow \text{Akışkan ve katı ürünler} \quad (2.41)$$

$$\text{Akışkan ve katı reaktanlar} \rightarrow \text{Akışkan ürünler} \quad (2.42)$$

$$\text{Akışkan ve katı reaktanlar} \rightarrow \text{Katı ürünler} \quad (2.43)$$

$$\text{Akışkan ve katı reaktanlar} \rightarrow \text{Akışkan ve katı ürünler} \quad (2.44)$$

Katalitik olmayan heterojen akışkan-katı reaksiyonlarının analizinde, öncelikle olayların sonuçlarını doğru bir şekilde gösteren kavramsal bir model seçilmelidir. Daha sonra, seçilen modele dayanarak sistemdeki çeşitli değişkenler arasındaki ilişkiye uygun denklem kurulmalıdır. Eğer sistem için homojen reaksiyon modeli seçilirse, katı fazdaki her bir reaksiyona giren parçanın madde balansından kısmi diferansiyel denklemler alınır. Ayrıca bu denklemler, işlem esnasında ilgili mol değişimi terimlerini içerir [31].

Heterojen reaksiyonlarda, hızlar karşılaştırıldığında veya birleştirildiğinde aynı formda olmalıdır. Örneğin, bir kütle transferi ile bir reaksiyon basamağını birleştirdiğimizi farz edersek, hem kütle transfer hızı hem de kimyasal reaksiyon hızının birimi, birim yüzeyden birim zamanda geçen mol sayısı olarak tanımlanmalıdır. Böyle sistemlerde, reaksiyon hızı birim hacimden ziyade birim yüzey üzerine temel alınır.

$$r_A = \left( \frac{1}{S} \right) \left( \frac{dn_A}{dt} \right) \quad (2.45)$$

İkincisi, birleşen hızlarda ara pozisyonlardaki madde konsantrasyonlarını bilemeyiz. Bu yüzden, hızı toplam konsantrasyon farkına göre tanımlamalıyız. Eğer proseslerin bütün basamaklarına ait hız ifadeleri konsantrasyonlara göre lineer iseler, genel bir hız ifadesi kolayca geliştirilebilir. Eğer fonksiyonel bağıntılar tamamen lineer değil iseler buna göre bir sistem geliştirmek gerekir.

Katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyon sistemleri için en çok kullanılan iki basit ideal model vardır. Bunlar; ilerleyen-reaksiyon modeli ve reaksiyona-girmemiş-çekirdek modelidir.

**İlerleyen-Reaksiyon Modeli:** Bu modelde gaz reaktanın, her zaman katı parçacığın içine girdiği ve çoğunlukla parçacık içinde farklı yerlerde ve farklı hızlarda reaksiyonların olduğu bu yüzden de, katı reaktanın sürekli olarak değiştiği kabul edilmektedir.

**Reaksiyona-Girmemiş-Küçülen-Çekirdek Modeli:** Bu modelde, reaksiyonun ilk önce katı parçacığın dış kabuğunda olduğu ve reaksiyon bölgesi katının içine doğru ilerledikçe, tamamen dönüşen madde ve inert bir katının kaldığı kabul edilmektedir. Bu inert katıya “kül” ismi verilir. Bu yüzden, reaksiyon esnasında herhangi bir zamanda küçülen reaksiyona girmemiş bir çekirdek meydana gelir [29].

Küçülen çekirdek modelinin geliştirilmesinde göz önünde bulundurulması gereken önemli husus katı parçacıkların gözenekli olup olmamasıdır [30, 32].

Akışkan-katı reaksiyonlarında, katı ortam gözeneksiz bir katı veya peletler gibi belli bir gözenekliliğe sahip olabilir. Peletler, tanelerin bir araya gelmesi ile oluşabilir veya bir pore ağının varlığına bağlı olabilir. Her iki halde de, reaksiyon granüllü bir ortam olan katının yüzeyinde ısı ve reaktanlar ile teması sonucunda başlar. Bir sentez reaksiyonunda veya bozunma reaksiyonunda, reaksiyon bölgesi katının içine doğru ilerledikçe aşağıdaki basamaklar görülür.

- 1- Tanecikler arasına veya porların içine, reaksiyonun ısısına bağlı olarak ısı transferi ve reaktif akışkanın difüzyonu.
- 2- Pore ve parçacık yüzeyinden katının içine doğru, reaksiyon bölgesine ısı transferi ve akışkanın difüzyonu.
- 3- Isı kaynağı kullanılarak katı ile akışkan arasındaki reaksiyon.

Akışkan, katı ile reaksiyona girdikçe reaksiyon bölgesi katının içine doğru kayar ve ortam iki kısma ayrılır. Bunlar; katı ürünler ve reaktif katılardır. Dolayısıyla ortamın reaksiyon hızı, yüzey ve reaksiyon bölgesi arasındaki ısı ve akışkan transfer hızına bağlıdır. Bu hız, ısı ve kütle transferleri ile kontrol edilir ve modellenmesi için bütün bu olayların hesaba katılması gerekir.

İyi bir model, ısı ve kütle transferlerinin yanı sıra kimyasal kinetiğin kontrolünü de hesaba katmalıdır ve böyle bir katı-akışkan reaksiyon sisteminin dinamiğini de verebilmelidir. Reaksiyon ilerledikçe, reaksiyon hızı ve reaktif akışkan konsantrasyonu aşağıdaki basamakların bir fonksiyonudur:

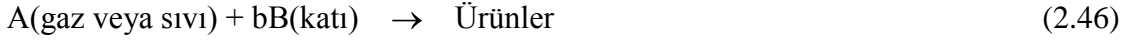


1-Zamanın ve sistemdeki pozisyonun

2-Sistemi karakterize eden fiziksel parametrelerin (tanelerin şekli ve boyutu, gözenekli ortam, gözeneklilik, transfer katsayısı)

3-Reaksiyon sırasındaki termodinamik şartlar (sıcaklık ve basınç profilleri) [30].

Bir akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun;



Şeklinde olduğunu düşünelim. İzotermal şartlarda A akışkan reaktanı ve B katı reaktanı göstermek üzere diferansiyel madde balansı aşağıdaki gibi yazılabilir [30].

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D_e r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] - S r_A \rho_B = \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_P C_A) \quad (2.47)$$

$$S r_B \rho_B = \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (2.48)$$

Burada; katıyı küresel bir tanecik olarak kabul edersek; r herhangi bir noktadaki yarıçap,  $D_e$  efektif difüzyiviteyi,  $C_A$  A' nin molar konsantrasyonunu,  $\rho_B$  katı taneciğin yoğunluğunu,  $S$  birim kütle başına yüzey alanını,  $\epsilon_P$  poroziteyi,  $C_B$  B'nin molar konsantrasyonunu göstermektedir. Reaksiyon, A' ya göre a'ncı mertebeden ve B' ye göre sıfırıncı mertebeden tersinmez reaksiyon kabulü ile çözülebilir.

Yukarıdaki kısmi diferansiyel denklemin analitik çözümü mümkün olmadığından bazı kabuller yapılarak sadeleştirilip çözülebilir. Yalancı-kararlı-hal kabulü ile  $\partial/\partial t(\epsilon_P C_A)$  terimini sıfır kabul ederek ve sabit difüzyivite ve katı porozitesinde bu denklemler  $C_A$  ve  $C_B$  dönüşümleri yapılarak tek bir kısmi diferansiyel denklem haline indirgenebilir ve bu denklem de yalancı kararlı hal kabulü ile adi diferansiyel denkleme dönüşür ve analitik olarak çözülebilir.

Denkleme bir şekil faktörü dâhil edilerek, tanecik geometrisine göre modelde değişiklik yapılır.

$V_g$  ve  $A_g$  sırası ile taneciğin başlangıç hacmi ve yüzey alanı,  $F_g$  ise şekil faktörünü temsil etmiş olsun.

Göz önünde tutulan şartlar altında geometri ne olursa olsun aynı notasyonla sistem ifade edilir. Eğer  $r_o$  başlangıç tane boyutu ise  $r_o = (V_g F_g) / A_g$  yazılır.

$r_c$ ; reaksiyon bölgesinin pozisyonu olsun. Buna göre; herhangi bir andaki reaksiyon yüzey alanı aşağıdaki şekilde tanımlanır [30].

$$S(r_c) = A_g \left[ \frac{r_c}{r_o} \right]^{(g-1)} \quad (2.49)$$

Taneciklerin üç farklı ideal geometride olabileceği düşünülür. Reaktif ara yüzey alanının değişimi, her biri için farklı bir hızla sonuçlanır.

- 1- Küre ( $F_g=3$ ). Burada reaksiyon üç boyutta ilerler. Reaksiyon yüzey alanı  $S(r_c)$ , pozisyon koordinatının karesi ile orantılıdır.
- 2- Silindir ( $F_g=2$ ). Reaksiyon, sabit yükseklikteki bir silindir yüzeyi boyunca iki boyutta ilerler. Bu yüzden,  $S(r_c)$   $r_c$  ile doğrudan orantılıdır.
- 3- Disk ( $F_g=1$ ). Reaksiyon bölgesi, diskin eksenine yönünde değişir ve yüzey alanı reaksiyon boyunca sabit kalır.

Reaktanın başlangıç hacmi ile geriye kalan hacmine bağlı olarak reaksiyonun ilerleyişi (dönüşümü) aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$x = 1 - \left[ \frac{r_c}{r_o} \right]^{F_g} \quad (2.50)$$

Gözeneksiz bir taneciğin reaksiyonuna iki tür olay iştirak eder [30].

1-İki basamakta meydana gelen akışkan reaktanın difüzyonu; yani:

- a) Parçacığı saran akışkan sınır tabakası içinden dış difüzyon,
- b) Reaksiyon bölgesi ( $r_c$ ) ile parçacığın dış yüzeyi ( $r_o$ ) arasındaki reaksiyon ürünleri içinden iç difüzyon.

2- Reaktif çekirdek ile ürün tabakası arasındaki keskin bölgede meydana gelen kimyasal reaksiyon ( $r_c$ 'de).

Bu üç olay ya benzer ya da çok farklı olan hız sabitlerine sahiptir. En yavaş basamak, hız kontrol eden basamak olarak kabul edilir.

Bir parçacığın reaksiyonunun ilerleyişini gösteren ifadeler aşağıda belirtilen prensiplerle geliştirilir.

Küçülen çekirdek modeli, deneysel verilerle kolay mukayese edilen (t) reaksiyon zamanını vererek, değişik şartlar altında reaksiyonun ilerleyişini basit bir şekilde temsil

eder. Diğer nicelikler; hız ve konsantrasyon profilleri modelden türetilir. Bu amaçla aşağıdaki nicelikler geliştirilmiş ve konsantrasyon profilleri modelden türetilmiştir.

1. Akışkan reaktanın harcanma hızı  $dn_A/dt$ ,  $V_g$  bir parçacık için kullanılan akışkan hacmi,  $C_{Ao}$  sabit veya ölçülebilen parçacığın konsantrasyonu;  $r_c$  ve  $r_o$ 'ın pozisyonlarının fonksiyonları olarak  $r_c$  konumunda akışkan konsantrasyonu ifade edilir.

Birim reaksiyon yüzeyi başına reaksiyona giren akışkana göre ifade edilen reaksiyon hızı, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [30]:

$$r_r = - \left[ \frac{dn_A}{dt} \right] \left[ \frac{1}{S(r_c)} \right] \quad (2.51)$$

$$S(r_c) = A_g \left[ \frac{r_c}{r_o} \right]^{(F_g - 1)} = A_g \left[ 1 - x_-^{(F_g - 1)/F_g} \right] \quad (2.52)$$

2. Geometriye bağlı olarak, tanecik içerisindeki çekirdeğin değişimine göre, Reaktif katının (B katısı) kaybolma hızı:  $dn_B/dt$  şeklinde ifade edilir [30].

$$\text{a) Bir küre için: } \frac{dn_B}{dt} = \frac{\rho_B}{M_B} 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \quad (2.53)$$

$$\text{b) Genel durum için: } \frac{dn_B}{dt} = \frac{\rho_B}{M_B} S(r_c) \frac{dr_c}{dt} \quad (2.54)$$

3-İki reaktanın harcanma hızları arasındaki stokiometrik ilişkiler:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} \quad (2.55)$$

Son eşitlik integre edilip, zaman ile  $r_c$  arasında ilişki kurularak tanecik yüzeyinden reaksiyonun ilerleyişi elde edilir. Böylece, içerisinde  $D_g$ ,  $C_{Ao}$  ve  $k^?$ 'yı bulunduran zamanla dönüşümün değişimini veren  $t(x)$  ifadeleri elde edilir.

## 2.6.1. Sabit boyutlu küresel parçacıklar için geliştirilen entegre hız ifadeleri

### a) Kimyasal reaksiyon kontrollü reaksiyonlar

Küresel bir parçacık için, tane boyutunun reaksiyon esnasında değişmediği kabul edilerek ve sadece kontrol eden olay kimyasal reaksiyon basamağı olduğu durumda  $r_o$ 'dan  $r_c$ 'ye olan akışkanın difüzyonu hızlıdır. Bu durumda hız ifadesi küresel bir parçacık için aşağıdaki gibi yazılabilir [30].

$$r_r = k C_{Ao}^n \quad (2.56)$$

$$\frac{dn_A}{dt} = -k C_{Ao}^n S(r_c) \quad (2.57)$$

$dn_A/dt$  ve  $dn_B/dt$  arasındaki stokiometrik ilişki aşağıdaki gibi yazılır.

$$dt = -\frac{\rho_B}{(b M_B k C_{Ao}^n)} dr_c \quad (2.58)$$

Zamanın sıfırdan  $t$  arasındaki durumu için ve buna karşılık gelen pozisyonlar  $r_o$  ile  $r_c$  arasında bu eşitliğin integrasyonu sonucunda aşağıdaki ifade elde edilir.

$$t = \frac{\rho_B}{(b M_B k C_{Ao}^n)} (r_o - r_c) \quad (2.59)$$

Katının tamamen reaksiyona girdiği durum  $r_c$ 'nin sıfırdaki hali olduğundan buna karşılık gelen zaman aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$t^* = \frac{\rho_B r_o}{(b M_B k C_{Ao}^n)} \quad (2.60)$$

Bu durumda;

$$\frac{t}{t^*} = 1 - \frac{r_c}{r_o} \quad (2.61)$$

Katının dönüşüm kesrine göre ifade edilirse;

$$\frac{t}{t^*} = 1 - \left[ -x \right]^{F_g} \quad (2.62)$$

Küresel geometriler için  $F_g = 3$  olduğundan aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{t}{t^*} = 1 - \left[ -x \right]^3 \quad (2.63)$$

## b) Kül filmi difüzyon kontrollü reaksiyonlar

A akışkanı  $r_o$ 'dan  $r_c$ 'ye difüzlenererek,  $r_c$ 'de aniden hızlı reaksiyona giriyorsa, parçacığın reaksiyon hızının difüzyonla kontrol edildiği sonucu çıkar. Bu durumda difüzyon hızı yavaştır ve  $r_c$ 'deki difüzyon hızı reaksiyon hızına eşit olur [30].

$$r_r = D_g \left[ \frac{dC_A}{dr} \right]_{r=r_c} \quad (2.64)$$

t zamanındaki konsantrasyon profili, aynı zamanda  $C_{Ao}$ ,  $r_o$  ve  $r_c$ 'nin bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Bu amaçla, küresel bir parçacık için, yarı-kararlı hal şartlarında aşağıdaki gibi bir kütle balansı yazılır.

$$D_g \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dC_A}{dr} \right] = 0 \quad (2.65)$$

$$r = r_o \text{ 'da} \quad C_A = C_{Ao} \quad (2.66)$$

$$r = r_c \text{ 'de} \quad C_A = 0 \quad (2.67)$$

(2.66) ve (2.67) denklemlerindeki sınır şartları kullanılarak (2.65) denklemi çözümlerse, parçacık içindeki A'nın konsantrasyon profili elde edilir.

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \left[ \frac{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_o}} \right] \quad (2.68)$$

$C_A$ 'nın  $r$ 'ye göre türevi alınıp,  $r = r_c$ 'deki hız ifadesi geliştirilirse,

$$r_r = D_g C_{Ao} \frac{1}{r_c \left(1 - \frac{r_c}{r_o}\right)} \quad (2.69)$$

A ile B'nin stokiometrik ilişkisinden çıkılarak aşağıdaki ifade yazılır.

$$dt = -\frac{\rho_B}{(b M_B D_g C_{Ao})} r_c \left(1 - \frac{r_c}{r_o}\right) dr_c \quad (2.70)$$

Bu denklem sıfırdan t'ye ve  $r_o$ 'dan  $r_c$ 'ye integre edilirse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$t = \frac{\rho_B}{(b M_B D_g C_{Ao})} \left[ \frac{r_c^3}{3r_o} - \frac{r_c^2}{2} + \frac{r_o^2}{6} \right] \quad (2.71)$$

Katının tamamen reaksiyona girmesi için geçen zaman  $r_c = 0$ 'da  $t = t^*$  tanımı yapılarak,

$$t^* = \frac{\rho_B r_o^2}{(6 b M_B D_g C_{Ao})} \quad \text{bulunur.} \quad (2.72)$$

Bu durumda (2.71) denklemini şu şekilde düzenlenir.

$$\frac{t}{t^*} = 2 \left[ \frac{r_c}{r_o} \right]^3 - 3 \left[ \frac{r_c}{r_o} \right]^2 + 1 \quad (2.73)$$

Katının dönüşüm kesrine göre ifade edilirse, farklı geometriler için aşağıdaki dönüşüm-zaman integre hız ifadeleri elde edilmiş olur.

$$\frac{t}{t^*} = 2 \left[ -x \right] - 3 \left[ -x \right]^2 + 1 \quad (\text{Küresel parçacık için}) \quad (2.74)$$

$$\frac{t}{t^*} = \left[ -x \right] \ln(1-x) + x \quad (\text{Silindirik parçacık için}) \quad (2.75)$$

$$\frac{t}{t^*} = x^2 \quad (\text{Disk için}) \quad (2.76)$$

### c) Dış Difüzyon Kontrollü Reaksiyonlar

Burada, taneciğin reaksiyon hızı;  $C_{Ao}$  ile  $C_A(r_o)$  konsantrasyonları arasında, parçacığı saran akışkan sınır tabakası içinden difüzyon ile kontrol edilir. Dolayısıyla [30];

$$r_r = k_D [C_{Ao} - C_A(r_o)] \left[ \frac{S(r_o)}{S(r_c)} \right] \quad (2.77)$$

$r_o$  ile  $r_c$  arasında A akışkanının difüzyonu ve  $r_c$ 'deki kimyasal reaksiyon hızıdır. Bu yüzden,  $r_o$  ile  $r_c$  arasında  $C_A(r) = 0$  kabul edilir. Bu durumda hız ifadesi aşağıdaki şekilde olur.

$$r_r = k_D C_{Ao} \left[ \frac{S(r_o)}{S(r_c)} \right] = k_D C_{Ao} \left[ \frac{r_o}{r_c} \right]^2 \quad (2.78)$$

A ile B arasındaki stokiometrik ilişkiden;

$$dt = - \frac{\rho_B}{(b M_B k_D C_{Ao})} \left[ \frac{r_c^2}{r_o^2} \right] dr_c \quad \text{yazılır.} \quad (2.79)$$

Denklemin integrasyonu ile aşağıdaki bağıntı bulunur.

$$t = - \frac{\rho_B}{(b M_B k_D C_{Ao} r_o^2)} \left[ \frac{r_c^3}{3} - \frac{r_o^3}{3} \right] \quad (2.80)$$

Toplam reaksiyon zamanı  $r_c = 0$  alınarak hesaplanır.

$$t^* = \frac{\rho_B r_o}{(3 b M_B k_D C_{Ao})} \quad (2.81)$$

Son iki denklemden;

$$\frac{t}{t^*} = 1 - \left[ \frac{r_c}{r_o} \right]^3 \quad \text{yazılır.} \quad (2.82)$$

İndirgenmiş zaman  $x$ 'in bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi genelleştirilebilir [30].

$$\frac{t}{t^*} = x \quad Fg = 1,2 \text{ veya } 3 \text{ için} \quad (2.83)$$

## 2.7. Kaynak Özetleri

Konu ile ilgili daha önce yapılmış çalışmaların kısa bir özeti aşağıda verilmiştir:

Artvin-Murgul yöresinden alınan kalkopirit cevherinin hipoklorit çözeltilerinde çözünme kinetiği İkiz ve arkadaşları [33] tarafından incelenmiş ve reaksiyon hızını kontrol eden basamağın ürün tabakasından difüzyon olduğu bulunmuş olup aktivasyon enerjisi 19.88 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Aydoğan ve arkadaşları [34] tarafından yapılan bir çalışmada; asidik potasyum dikromat çözeltisindeki kalkopiritin çözünme kinetiği, sıcaklık, tane boyutu, karıştırma hızı, potasyum dikromat ve sülfirik asit konsantrasyonu parametrelerine bağlı olarak incelenmiştir. Çözünme hızının artan sıcaklık, potasyum dikromat konsantrasyonu ve sülfirik asit konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. 75 µm'den küçük tane boyutu ile, 90 °C'de 150 dakikada bakırın % 80'i liç edilmiştir. Kalkopiritin çözünme kinetiğinin, küçülen çekirdek modeline göre kükürdün poröz ürün tabakasından difüzyonu ile kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin 24 kJ/mol olduğu bulunmuştur.

Okside bakır cevherlerinden malahitin, sulu amonyak çözeltisi ile liçi başka bir çalışmada [35] incelenmiştir. Liç süresi, amonyum hidroksit ve amonyum karbonat konsantrasyonu, pH,  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$  oranı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve sıcaklık parametrelerinin malahitin çözünme hızı üzerine etkileri incelenmiştir. Malahit cevherinin amonyak ile liçinginde başlıca önemli parametrelerin; tane boyutu, liç sıcaklığı, katı/sıvı oranı, pH, amonyak/amonyum karbonat konsantrasyonlarının oranı ve liç süresi olduğu bulunmuştur. Optimum liç şartları; Amonyak/Amonyum Karbonat konsantrasyonu; 5 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0.3 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; katı/sıvı oranı; 1/10 g/mL; liç süresi 120 dk; Karıştırma hızı 300 rpm, liç sıcaklığı 25 °C, tane boyutu 450 µm'den (daha küçük olarak) bulunmuştur ve bakır veriminin % 98'den fazla olduğu bulunmuştur. Liç esnasında bakırın  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  kompleks iyonu formunda çözüldüğü ve gang minerallerinin amonyak ile reaksiyon vermediği gözlenmiştir. Malahitin çözünme hızının ürün tabakasından difüzyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 15 kJ/mol olduğu bulunmuştur.

Antonijevic ve arkadaşları tarafından [36] sülfirik asit çözeltisinde hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ile bir kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu çalışılmıştır. Çözünme hızının küçülen çekirdek modeline göre yüzey reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), kalkopiritin çözünme hızında oldukça etkilidir. Sülfirik asit



konsantrasyonunun, 0.3'lük bir reaksiyon derecesi ile kalkopiritin çözünmesini etkilediği bulunmuştur.

Oksitli bir bakır cevheri olan malahit cevherinden hidrometalurjik yöntemle metalik bakır üretimine yönelik incelemeler yapılmıştır [11]. Değişken parametreler olarak amonyum klorür konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Çözünme hızının, artan amonyum klorür konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı için arttığı, artan tane boyutu ve katı/sıvı oranı ile azaldığı tespit edilmiştir. Heterojen reaksiyon modellerine göre deney verileri incelendiğinde çözünme hızının karışık kinetik ile kontrol edildiği bulunmuş ve çözünme hızının aktivasyon enerjisi 71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Diğer bir çalışmada sülfürik asitteki malahit cevherinin çözünme kinetiği Bingöl ve arkadaşları [37] tarafından incelenmiştir. Liç zamanı, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve tane boyutu parametrelerinin malahit cevherinin çözünme hızına etkisi belirlenmiştir. Elde edilen verilerden malahitin liç kinetiğinin difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğu bulunmuştur.

Yartaşı ve arkadaşları [38] tarafından yapılan bir çalışmada oksitli bakır cevherlerinden CuO'in amonyum klorür çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon hızının ürün tabakasından difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi 19.443 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltileri ile selestitin (SrSO<sub>4</sub>) belirli örneklerinin liçi Castillejos ve arkadaşları [39] tarafından yapılmıştır. Karıştırma hızı, tane boyutu; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonları, sıcaklık, çözelti pH'ı ve katı/sıvı oranı değişken parametreleri incelenmiştir. Reaksiyonun küçülen çekirdek modeline uyduğu ve hız kontrol eden basamağın ürün tabakasından difüzyon olduğu bulunmuştur. Selestitin dönüşüm hızının artan sıcaklık ile sistematik olarak arttığı ve görünür aktivasyon enerjisi 70.05 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Künkül ve arkadaşları [40] tarafından yapılan bir çalışmada, amonyak çözeltilerinde malahitin liçi ve liç kinetiğinin incelendiği bir diğer çalışmada, manyetik karıştırıcılı bir reaktör içinde tane boyutu, amonyak konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı değişken parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Liç hızının amonyak konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ile arttığı; katı/sıvı oranı ve tane boyutunun azalışı ile arttığı gözlenmiştir. Çözünme hızının küçülen çekirdek modeline uyduğu ve kül tabakasından difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 22.338 kJ/mol ve Arrhenius sabiti 2.188 s<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Çolak ve arkadaşları [41] tarafından yapılan bir araştırmada, kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) ile doyurulmuş sudaki malahit cevherinin çözünme ve çözünme kinetiği incelenmiştir. Deneylerde karıştırma hızı sabit tutulurken, tane boyutu, gaz akış hızı, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı değişken parametreler olarak seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, çözünme hızının azalan katı/sıvı oranı, tane boyutu ile ve artan reaksiyon sıcaklığı ile arttığı ve ayrıca kükürt dioksitin (SO<sub>2</sub>) akış hızının çözünme hızını etkilemediği bulunmuştur. Heterojen reaksiyon modellerine göre malahitin çözünme kinetiğinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur ve aktivasyon enerjisi 32.12 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Buttinelli ve arkadaşları [42] tarafından Çayeli Cu/Zn kompleks sülfür cevherlerinin 40-90 °C sıcaklık aralığında 2.2 M FeCl<sub>3</sub> ve 1 M CuCl<sub>2</sub> - 2 M NaCl çözeltilerindeki liçingini CCl<sub>4</sub>'ün olduğu ve olmadığı ortamlarda incelemiştir. FeCl<sub>3</sub> çözeltisinde Cu ve Zn'nin liç hızı oldukça yüksek olmuş ve CCl<sub>4</sub> varlığında yükselen sıcaklıklarda her iki element tamamen kazanılmıştır. CuCl<sub>2</sub> çözeltisinde Cu ve Zn için ekstraksiyon veriminin % 95 civarında olduğu ve CCl<sub>4</sub>'ün pozitif bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Ekmekyapar ve arkadaşları [43] tarafından Cl<sub>2</sub> gazı ile doyurulmuş suda oksitli bakır cevherinin çözünme kinetiğini incelemiştir. Çözünme hızının, tane boyutu ve katı-sıvı oranındaki artma ile azaldığı, fakat gaz akış hızı ve sıcaklıktaki artış ile arttığı gözlenmiştir. Çözünmenin iki kademede meydana geldiği ve her bir kademenin kül filminden difüzyon ile kontrol edildiği bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri birinci kademe için 27.15 kJ/mol ve ikinci kademe için 20.21 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çolak ve arkadaşları [44] tarafından sully (katı-sıvı-gaz karışımını ihtiva eden ortam) tip bir reaktör kullanılarak, oksitli bakır cevherlerinden sulu ortamda SO<sub>2</sub> gazı ile bakırın çözüldürüldüğü çalışmada; çözünme reaksiyonu üzerine etki eden bazı faktörleri kontrol etmek için 2<sup>k</sup> faktoriyel deney tasarım analizi beş değişken ile gerçekleştirilmiştir. Bu değişkenler; karıştırma hızı, süre, sıcaklık, katı-sıvı oranı ve tane iriliği olarak seçilmiştir. Bu denemelerin sonucunda en yüksek bakır liçinginin elde edildiği optimum şartların oda sıcaklığında, 67 dakikalık bir sürede, 0.833 mm tane iriliğinde, 0.0466 katı-sıvı oranında ve 525 devir/dakika karıştırma hızında bakırın % 93'ünün çözüldüğü tespit edilmiştir. Bu değer cevherdeki oksitli bakırın % 99.9'una karşılık gelmektedir.

Ekmekyapar [45] tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında, karbonatlı bakır cevherlerinin sulu ortamda klor gazı ile liçingi yapılmıştır. Liçing kinetiğinin kül filmi

difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Bu kinetiğin iki basamakta gerçekleştiği bulunmuş ve aktivasyon enerjileri 6.36 ve 4.07 kkal/mol olduğu hesaplanmıştır.

Oudenne ve arkadaşları [46] tarafından, malahitin amonyum karbonat çözeltileri ile liç kinetiğini incelemiştir. Sıcaklık, konsantrasyon ve tane boyutu değişken parametreler olarak seçilmiştir. Reaksiyonun iki basamakta meydana geldiği tespit edilmiş ve aktivasyon enerjileri birinci basamak için 15.3 kkal/mol ve ikinci basamak için 18 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

Ata ve arkadaşları [47] tarafından gerçekleştirilen  $H_2SO_4$  çözeltilinde malahit cevherinin liçi için optimum koşulların belirlenmesi başlıklı çalışmada; optimum liçing şartlarının belirlenmesi Taguchi Metodu ile dizayn edilmiştir. Seçilen deneysel parametreler ve aralıkları şunlardır; reaksiyon sıcaklığı, 15-45 °C; katı-sıvı oranı, 1/3-1/10  $g.cm^{-3}$ ; asit konsantrasyonu (ağırlıkça) % 2-10; tane boyutu, - 40-3.5 mesh; karıştırma hızı, 240-270 rpm ve reaksiyon zamanı 5-45 dakika. Bulunan optimum şartlar şöyledir: reaksiyon sıcaklığı 40 °C, katı-sıvı oranı 1/3  $g.cm^{-3}$ , asit konsantrasyonu (ağırlıkça) %10, tane boyutu -30 mesh, karıştırma hızı 480 rpm ve reaksiyon zamanı 45 dakika'dır. Bu optimum çalışma şartları altında, malahit cevherindeki bakır ve demirin çözünmesi, sırası ile % 100 ve % 58'dir.

$NH_3-(NH_4)_2SO_4$  ortamında oksitli bakır cevherinden bakırın liçinin optimizasyonu başlıklı çalışmada [48], bakırın liçi üzerine en etkili parametreler liç zamanı ve amonyak konsantrasyonu olarak bulunmuştur. Cevherdeki demirin sadece % 0.17'si amonyak ve amonyum sülfat ortamında çözülmüştür. Maksimum bakır kazanımı için belirlenen optimum koşullar; amonyak konsantrasyonu 2.824  $mol.L^{-1}$ , amonyum sülfat konsantrasyonu 0.236  $mol.L^{-1}$ , katı/sıvı oranı 0.167  $g.mL^{-1}$ , liç zamanı 2 saattir. Deneysel seçilen uygun parametreler; oda sıcaklığı, ortalama tane boyu 2.8 mm, karıştırma hızı 500 rpm ve maksimum bakır kazanımı için belirlenen optimum şartlar altında liç edilen bakır % 98.87'dir.

Sulu çözeltideki çinko ile bakır sementasyonunun bir kinetik çalışmasında [49], metalik çinko kullanılarak çinko içeren bakır çözeltilerinden bakırın sementasyonu çalışılmıştır. Bakırın sementasyonu üzerine bakır, çinko, amonyum klorür konsantrasyonu, karıştırma hızı, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sementasyon hızı sıcaklık, karıştırma hızı, başlangıç bakır konsantrasyonu ve pH 1'den 4'e çıkarıldığında artmış, fakat daha yüksek pH'da önemli derecede etkilenmemiştir. Bakırın sementasyon hızı  $Zn^{+2}$  iyonu konsantrasyonu ile artmıştır. Sementasyon reaksiyonu birinci dereceden

kinetik ile ifade edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi ardışık yüzey reaksiyonu ve difüzyon basamağı olduğu gözlenmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

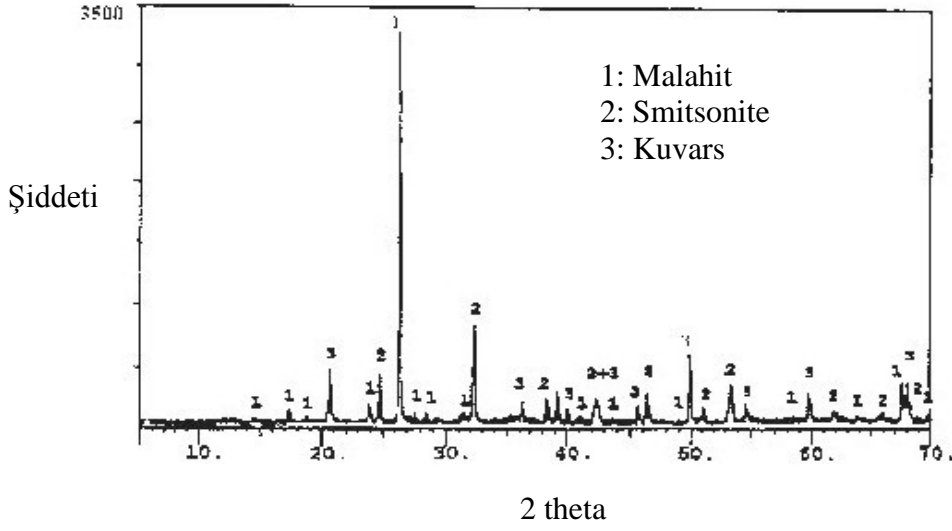
#### 3.1. Cevherin Deneylere Hazırlanması

Çalışmalar esnasında kullanılan Malahit cevheri Tunceli İli Ovacık İlçesi'nden temin edilmiştir. Cevher laboratuvarında bir çeneli kırıcıda kırılarak bilyalı değirmende öğütülmüş ve daha sonra elenerek -230+270, -200+230, -140+200, -120+140, -100+120 mesh tane boyutlarına ayrılmıştır.

Cevherin analizinde standart gravimetrik ve volumetrik yaş analitik yöntemlerin yanında AAS kullanılarak belirli analizler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Ayrıca Malahit Cevherinin XRD analizi yapılmış olup, difraktogramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan malahit cevherinin kimyasal bileşimi

Cevher Bileşimi	%
SiO <sub>2</sub>	50.41
CuO	10.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.81
ZnO	15.23
CaO	0.31
Na <sub>2</sub> O	0.29
K <sub>2</sub> O	0.06
MgO	0.07
Kızdırma Kaybı	12.40
Diğer Oksitler	0.44
TOPLAM	100.0



Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan malahit cevherinin XRD difraktogramı

**Malahit (Malakit ya da Malaşit):** Bazik bakır karbonattan oluşan parlak yeşil bir mineraldir. Daima sülfürlü bakır cevherleriyle birlikte, özellikle kalkopiritle birlikte ve bunların yataklarının üst kısımlarında oksitlenme sonucunda oluşur. Bu oksitlenme, özellikle kalsiyum karbonatın bulunduğu yerlerde su, hava ve CO<sub>2</sub>'in bakır sülfürleri etkilemesiyle meydana gelir.

Malahit bileşimi CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub> şeklinde olup, kristalleri monoklinik yapıdadır. Sulu amonyak ve alkali metal siyanür çözeltilerinde çözünür. Ayrıca mineral asit çözeltilerinde ve asetik asitte hızlıca çözünür [11].

## 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

### 3.2.1. Amonyum nitrat

Bu araştırmada, malahit cevherinin liç işleminde kullanılan amonyum nitrat; renksiz ve suda kolay çözünür, birazda nem kapıcı bir bileşik olan NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> emniyetli infilâk maddesi olarak ve ayrıca dumansız barut yapımında kullanılır. Suda çözüldüğünde Amonyum katyonu ve nitrat anyonu oluşur. Amonyum katyonunun hidrolizi sonucu, hidroksonyum iyonu meydana gelir. Bundan dolayı, sulu çözeltileri bazik karakterli mineraller ile etkileşir. Asitler ve bazlara göre hem fiyat ve hem de seçicilik yönünden liçing işlemlerinde kullanılması tercih edilir. Amonyum nitratın başka sakıncası ise higroskopik oluşudur. Bunun için tane veya pul şekline getirilerek kullanılır [51, 52].

### 3.2.2. EDTA

Liç işleminin sonucunda çözeltiye geçen bakırın miktarını belirlemek için, EDTA'nın sodyum tuzu kullanıldı.

0.01 M EDTA çözeltisi hazırlamak için Merck Marka  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzu etüvde 80 °C'de 2 saat süre ile kurutuldu ve soğutulmuş olarak bundan duyarlı olarak 3.7224 g tartıldı ve saf suda çözülerek 1 litreye tamamlandı.

Hazırlanan EDTA çözeltisinin ayarlanması için primer standart bir madde olan  $\text{CaCO}_3$  kullanıldı. Bunun için 1 g dolayında duyarlı olarak  $\text{CaCO}_3$  tartıldı ve 250 mL'lik bir beherde alındı. Buna 10 mL saf su ve 5 mL 6 N HCl eklenip beherin ağzı hemen kapatıldı. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra litreye tamamlandı.

Bu çözeltiden 25 mL'lik örnekler alınarak hazırlanan EDTA çözeltisi ile titre edildi ve hazırlanan EDTA çözeltisinin normalitesi hesaplandı.

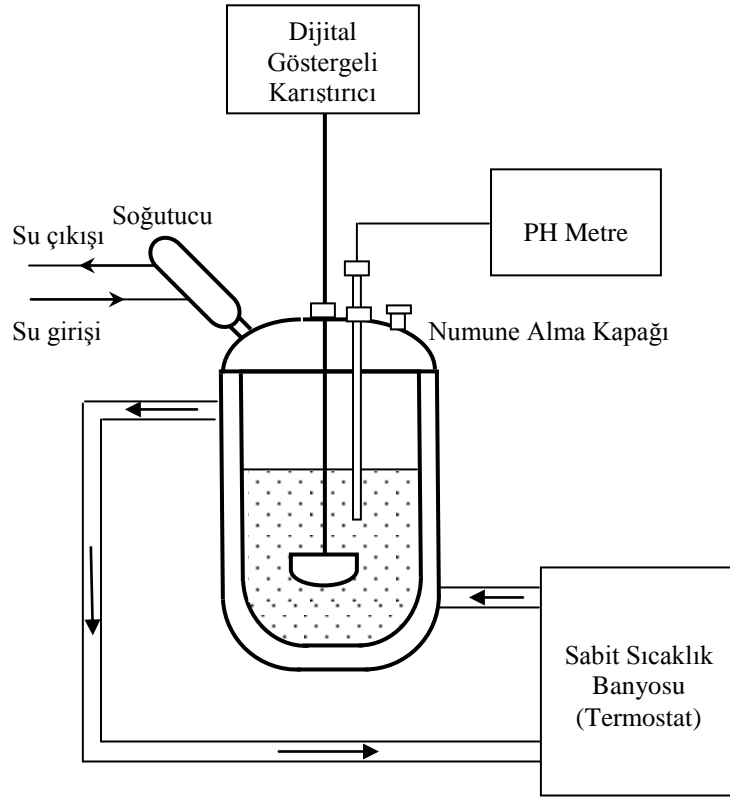
### 3.2.3. Müreksid

$\text{Cu}^{+2}$  iyonu ile EDTA'nın kompleks yaptığı reaksiyonun sonucunu görmek için müreksid indikatörü kullanıldı.

Müreksid indikatörü katı halde veya çözelti halinde kullanılabilir. Katı halde 100 g NaCl ile 1 gram müreksid tartıldı ve karıştırılarak bir havanda iyice öğütüldü. Her bir titrasyon için 30-40 mg kullanıldı [52].

### 3.3. Deneyleerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

Deneyleerde, 750 mL hacminde dört girişi olan, ısıtma-soğutma ceketli bir cam reaktör, homojen bir karışım sağlamak için mekanik bir karıştırıcı, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için bir termostat, buharlaşmayı engellemek için bir soğutucu, pH ölçümü için bir pH metre ve çeşitli yardımcı malzemeler kullanılmıştır. Mekanik karıştırıcıda 0-2000 devir/dk. (rpm) aralığında karıştırma sağlanabilmiştir. Karıştırma işlemleri için çapa tipi karıştırıcıya teflon bir bant ile sarılmış metal bir çubuk takılıp mekanik karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Isıtma-soğutma  $\pm 0.1$  °C hassasiyetinde sıcaklık elde edilebilen, suyun giriş ve çıkış sıcaklıkları arasında fark olmayacak şekilde su sirkülasyonu yapabilen bir sirkülator ile yapılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda buharlaşmayı önlemek için bir adet musluk suyu ile çalışan geri soğutucu kullanılmıştır. Kullanılan düzenek Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan düzenek

### 3.4. Deneysel Yöntem

Çözme işlemleri 750 mL'lik bir ceketli reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabına 500 mL'lik istenen konsantrasyonda amonyum nitrat [ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ] çözeltisi konulup, belirli bir hızda karıştırılarak istenen sıcaklık değerine ulaşıldığında, reaksiyon kabına belirli miktarlarda cevher numunesi eklenmiştir. Belirli zaman aralıklarında numuneler alınıp süzgeç kâğıdında süzölmüş ve süzöntüden 5'er mL'lik çözeltiler alınıp pH'ı 6.5'a ayarlandıktan sonra içerisinde müreksid indikatörü konularak çözeltiler rengi portakal sarısından menekşe rengine dönünceye kadar 0.01 M EDTA ile titre edilerek Cu tayini yapılmıştır.

### 3.5. Deneylerde Kullanılan Değişken Parametreler

Deneylerde; reaksiyon sıcaklığı, tane boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve amonyum nitrat konsantrasyonu değişken parametreler olarak seçilmiştir.



Çizelge 3.2. Deneyleerde kullanılan değişken parametreler ve değerleri

Parametreler	Seçilen Parametre Değerleri				
Tane Boyutu, mesh	-100+120	-120+140	-140+200	-200+230	-230+270
Katı/Sıvı Oranı, g/mL	0.5/500	1.0/500	2.0/500	4.0/500	8.0/500
Reaksiyon Sıcaklığı, °C	30	40	50	60	70
Karıştırma Hızı, rpm	200	300	400	500	
Amonyum Nitrat Konsantrasyonu, mol/L	2.0	3.0	4.0	5.0	

### 3.6. Bakır Tayini

Çözeltiye geçen bakır, kompleksometrik yöntemle tayin edilmiştir [53]. Tayini yapılacak çözelti saf su ile seyreltikten sonra, pH'sı ~ 6.5'e ayarlanarak müreksid indikatörü ilave edilmiş ve oluşan sarı-portakal renkli çözelti, menekşe rengine dönünceye kadar 0.01 M EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir.

Cu<sup>+2</sup> tayininde titrasyon çözeltisinin 1 mL'si 0.6354 mg bakıra karşılık gelmektedir. Buradan, çözeltiye geçen bakırın çözünme yüzdesi ve çözünme kesri (X<sub>Cu</sub>) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Cu} = [(S \times 0.6354 \times 10^{-3}) / m] \times 100 \quad (3.1)$$

S: Titrasyon esnasında sarf edilen EDTA miktarı (mL)

m: Alınan numune miktarı (g)

Cevherden ekstrakte edilen bakır kesri aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$X_{\text{Cu}} = (\text{Çözeltiye geçen bakır miktarı}) / (\text{Başlangıçta numunedeki bakır miktarı})$$

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

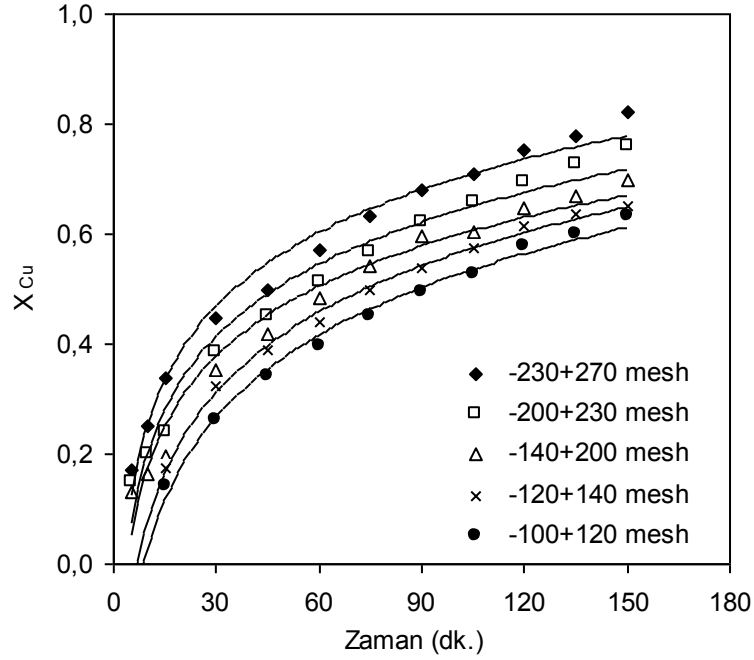
Malahit cevherinin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, amonyum nitrat konsantrasyonu, tane boyutu ve karıştırma hızı değişken parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

##### 4.1. Tane Boyutunun Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

Yapılan deneylerde dönüşüm üzerine tane boyutunun etkisi -230 + 270, -200 + 230, -140+200, -120+140, -100+120 mesh tane boyutlarında incelendi. Deneylerde amonyum nitrat konsantrasyonu 4 M, karıştırma hızı 400 rpm, reaksiyon sıcaklığı 40 °C ve katı/sıvı oranı 2/500 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Amonyum nitrat çözeltisi ile yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4.1'de verilmiş ve Şekil 4.1'de grafik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Tane boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi

Zaman (dk.)	- 230 + 270	- 200 + 230	- 140 + 200	- 120 +140	- 100 +120
5	0.170	0.151	0.132		
10	0.243	0.202	0.164		
15	0.339	0.239	0.196	0.173	0.143
30	0.448	0.384	0.354	0.325	0.261
45	0.499	0.452	0.418	0.388	0.344
60	0.570	0.511	0.483	0.439	0.395
75	0.633	0.567	0.543	0.499	0.452
90	0.680	0.620	0.598	0.537	0.494
105	0.708	0.660	0.602	0.574	0.528
120	0.754	0.696	0.648	0.613	0.578
135	0.780	0.728	0.669	0.635	0.600
150	0.823	0.760	0.700	0.652	0.631



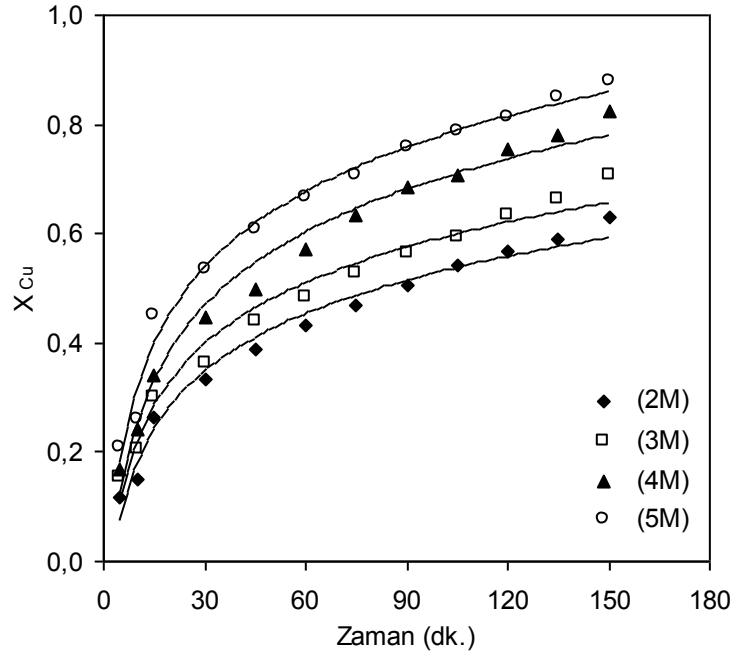
Şekil 4.1. Tane boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi

#### 4.2. Amonyum Nitrat Konsantrasyonunun Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

Çözünme hızı üzerine amonyum nitrat konsantrasyonunun etkisi 2.0, 3.0, 4.0 ve 5.0 M konsantrasyonlarında incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 40 °C, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL, tane boyutu -230+270 mesh, karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4.2’de verilmiş ve Şekil 4.2’de grafik olarak gösterilmiştir. Şekilden amonyum nitrat konsantrasyonunun artması ile dönüşümün arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.2. Amonyum nitrat konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi

Zaman (dk.)	2 M	3 M	4 M	5 M
5	0.117	0.153	0.170	0.210
10	0.149	0.205	0.243	0.261
15	0.264	0.302	0.339	0.452
30	0.332	0.362	0.448	0.534
45	0.388	0.438	0.499	0.610
60	0.432	0.485	0.570	0.665
75	0.470	0.527	0.633	0.706
90	0.505	0.565	0.680	0.759
105	0.542	0.595	0.708	0.786
120	0.568	0.634	0.754	0.813
135	0.590	0.662	0.780	0.849
150	0.629	0.706	0.823	0.878



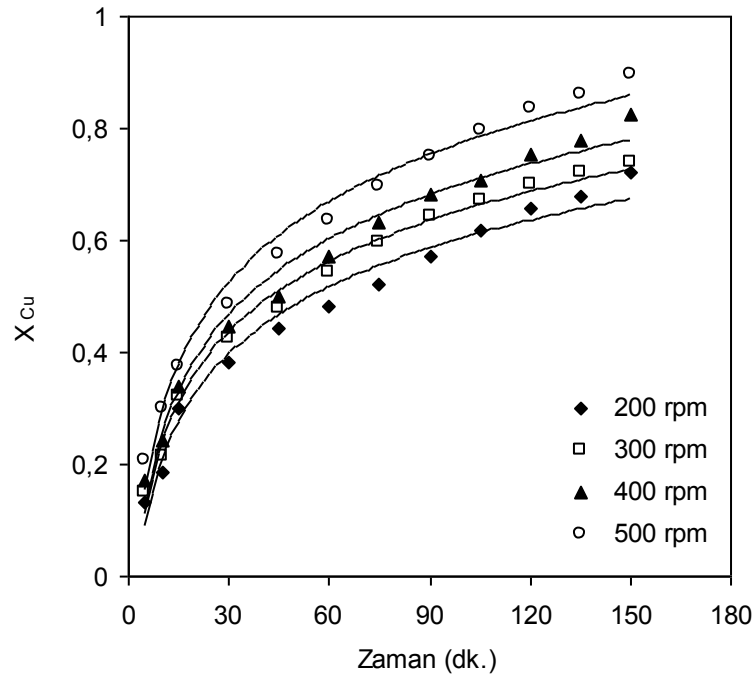
Şekil 4.2. Amonyum nitrat konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi

### 4.3. Karıştırma Hızının Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi 200, 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Deneylerde amonyum nitrat konsantrasyonu 4 M, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, tane boyutu -230 +270 mesh ve katı/sıvı oranı 2/500 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4.3'te verilmiş ve Şekil 4.3'te grafik olarak gösterilmiştir. Şekilden karıştırma hızının artması ile dönüşümün arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi

Zaman (dk.)	200 rpm	300 rpm	400 rpm	500 rpm
5	0.132	0.151	0.170	0.207
10	0.187	0.215	0.243	0.298
15	0.302	0.323	0.339	0.373
30	0.381	0.425	0.448	0.485
45	0.443	0.479	0.499	0.576
60	0.483	0.543	0.570	0.634
75	0.523	0.596	0.633	0.697
90	0.571	0.644	0.680	0.750
105	0.617	0.670	0.708	0.796
120	0.656	0.701	0.754	0.835
135	0.680	0.720	0.780	0.861
150	0.720	0.740	0.823	0.898



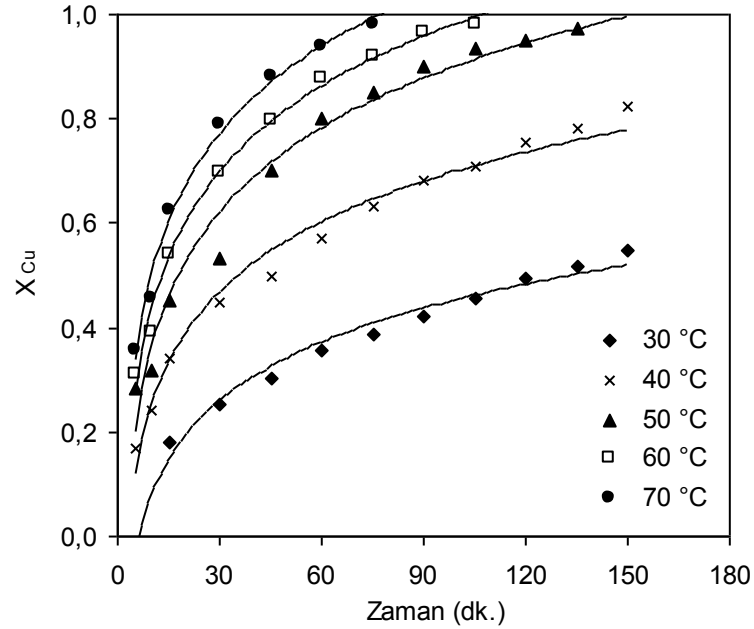
Şekil 4.3. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi

#### 4.4. Sıcaklığın Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi 30, 40, 50, 60 ve 70 °C sıcaklıklarında incelenmiştir. Deneylede amonyum nitrat konsantrasyonu 4 M, tane boyutu -230+270 mesh, karıştırma hızı 400 rpm ve katı/sıvı oranı 2/500 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Amonyum nitrat çözeltisi ile yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4.4'te verilmiş ve Şekil 4.4'te grafik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi

Zaman (dk.)	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
5		0.170	0.283	0.309	0.358
10		0.243	0.317	0.392	0.458
15	0.181	0.339	0.452	0.539	0.626
30	0.253	0.448	0.534	0.698	0.789
45	0.302	0.499	0.700	0.798	0.880
60	0.357	0.570	0.800	0.877	0.937
75	0.387	0.633	0.851	0.920	0.980
90	0.422	0.680	0.901	0.965	
105	0.456	0.708	0.935	0.982	
120	0.495	0.754	0.951		
135	0.519	0.780	0.972		
150	0.549	0.823			



Şekil 4.4. Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi

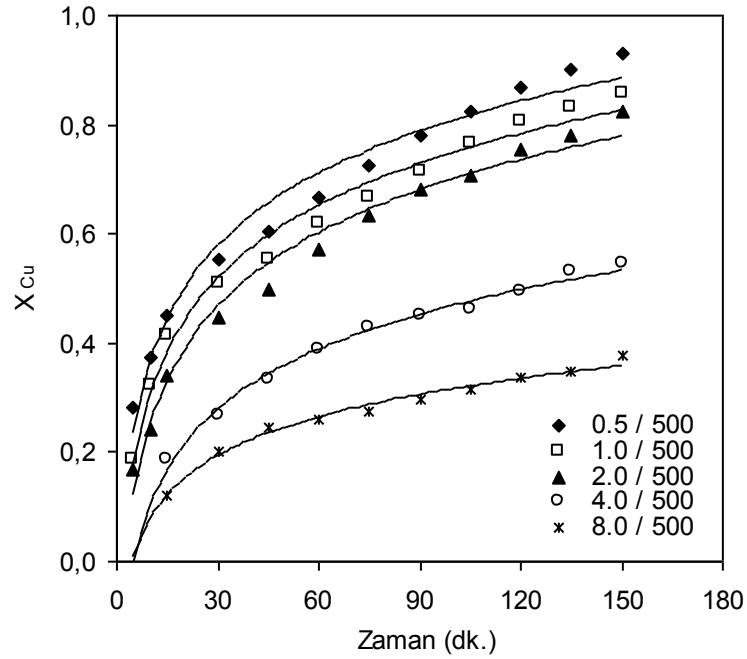
#### 4.5. Katı/Sıvı Oranının Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

Katı /sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi 0.5 / 500, 1.0 / 500, 2.0 / 500, 4.0/500 ve 8.0/500 değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde amonyum nitrat konsantrasyonu 4 M, tane boyutu -230+270 mesh, karıştırma hızı 400 rpm ve sıcaklık 40 °C olarak sabit

tutulmuştur. Deneysel sonuçlar elde edilen veriler Çizelge 4.5'te verilmiş ve Şekil 4.5'te grafik olarak gösterilmiştir. Şekilden katı/sıvı oranının azalması ile dönüşümün arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.5. Katı/sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi

Zaman (dk.)	0.5 / 500	1.0 / 500	2.0 / 500	4.0 / 500	8.0 / 500
5	0.282	0.188	0.170		
10	0.373	0.321	0.243		
15	0.452	0.415	0.339	0.186	0.123
30	0.552	0.507	0.448	0.268	0.201
45	0.606	0.554	0.499	0.334	0.245
60	0.668	0.619	0.570	0.389	0.260
75	0.724	0.666	0.633	0.427	0.275
90	0.780	0.716	0.680	0.450	0.296
105	0.826	0.765	0.708	0.463	0.316
120	0.869	0.806	0.754	0.495	0.337
135	0.901	0.832	0.780	0.530	0.348
150	0.930	0.857	0.823	0.545	0.377



Şekil 4.5. Katı/sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi

## **5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR**

### **5.1. İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi**

#### **5.1.1. Tane boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi**

Tane boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi, Bölüm 4.1’de belirtilen şartlar altında incelenmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe çözünme hızı artmaktadır. Yapılan deneylerde, maksimum çözünme hızının -230+270 mesh tane boyutlu örneklerde olduğu gözlenmiştir. Tane boyutu küçüldükçe taneciklerin temas etme yüzeyi arttığından dönüşüm artmaktadır. Daha küçük tane boyutlu örnekler ile yapılan deneylerde çözünme hızının azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni de çok küçük taneciklerin birbirlerine yapışarak temas etme yüzeylerinin azalması olduğundan bu deneyler dikkate alınmamıştır. Çolak ve arkadaşları [41], Ata ve arkadaşları [47] tarafından yapılan çalışmalarda da tane boyutunun artışı ile malahitin çözünürlüğünün azaldığı bulunmuştur.

#### **5.1.2. Amonyum nitrat konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi**

Amonyum nitrat konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi Bölüm 4.2’de belirtilen şartlar altında incelenmiştir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi amonyum nitrat konsantrasyonu arttıkça çözünme hızı artmaktadır. Maksimum çözünme hızı 5 M’lık amonyum nitrat çözeltisinde görülmüştür. Reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerin bir fonksiyonu olduğundan amonyum nitrat konsantrasyonunun artması ile çözünme hızı artar. Ekmekyapar ve arkadaşları [11], Ata ve arkadaşları [47] tarafından yapılan çalışmalarda da reaktif konsantrasyonunun artışı ile malahitin çözünme hızının arttığı bulunmuştur.

#### **5.1.3. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi**

Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi Bölüm 4.3’te belirtilen şartlar altında incelenmiştir. Şekil 4.3’te görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça çözünme hızı artmaktadır.

Maksimum çözünme hızı 500 rpm karıştırma hızında yapılan deneylerde gözlenmiştir. Heterojen reaksiyonlarda reaksiyon hızı hem ısı hem de kütle transfer



hızlarıyla değiştiğinden dolayı karıştırma ile kütle iletimi arttırılmış, reaktör cidarında konsantrasyon yığılmaları nlenmiş ve böylece reaksiyon hızı artmıştır. Ekmekyapar ve arkadaşları [11], Bingöl ve arkadaşları [37] tarafından yapılan çalışmalarda da karıştırma hızının artışı ile malahitin çözünme hızının arttığı bulunmuştur.

#### **5.1.4. Reaksiyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi**

Reaksiyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi Bölüm 4.4'te belirtilen şartlar altında incelenmiştir. şekil 4.4'te grldğı gibi reaksiyon sıcaklığı arttıka çözünme hızı artmaktadır. Maksimum znme hızı, 70 °C reaksiyon sıcaklığında yapılan deneylerde elde edilmiştir. Kimyasal reaksiyon hızları genellikle sıcaklıkla artmaktadır. Arrhenius Teorisi'ne ( $k = A e^{-E_a/R.T}$ ) göre reaksiyon hız sabiti sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Sıcaklığın artması ile moleküllerin hareket hızları arttığından dolayı daha sık ve daha şiddetli çarpışırlar. olak ve arkadaşları [41], Ekmekyapar ve arkadaşları [43] tarafından yapılan çalışmalarda da sıcaklık artışı ile malahitin çözünme hızının arttığı bulunmuştur.

#### **5.1.5. Katı/sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi**

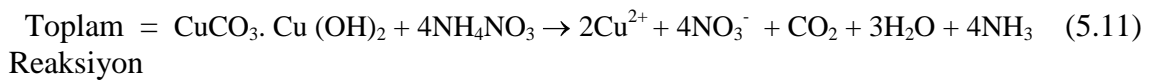
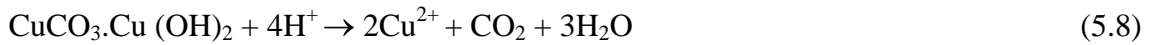
Çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi Bölüm 4.5'te belirtilen şartlar altında incelenmiştir. şekil 4.5'te grldğı gibi katı/sıvı oranı küçüldükçe çözünme hızı artmaktadır. Maksimum znme hızı 0.5/500 g/mL olan deneylerde gözlenmiştir. Katı taneciklerin hareket etme yeteneği çözelti miktarı arttıka artmaktadır. Heterojen reaksiyonlarda birim çözelti hacmi başına düşen katı miktarı azaldıkça temas etme zamanı azalmakta ve çözünme hızı artmaktadır. olak ve arkadaşları [41], Knkl ve arkadaşları [40] tarafından yapılan çalışmalarda da katı/sıvı oranının artışı ile malahitin çözünürlüğünün azaldığı bulunmuştur.

## **5.2. Çözünme Reaksiyonları**

Kullanılan malahit cevherinin yapısında büyük ölçüde  $CuCO_3.Cu(OH)_2$  (malahit),  $SiO_2$  (Kuars) ve  $ZnCO_3$  (smitsonite) ve  $Fe_2O_3$  (demir (III) oksit) mineralleri bulunmaktadır. Cevherde bulunan mineraller ile  $NH_4NO_3$  zeltisi arasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir.

Amonyum nitratın sulu çözeltisi zayıf asit karakterlidir. Meydana gelen  $H^+$  iyonları cevherde bulunan minerallerle reaksiyon verir. Ortama  $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  iyonları

geçmiş olur. Deneylede çözeltinin pH'ı başlangıçta 5.0 ve deney süresince artarak pH 6.5 civarına çıkmaktadır. Çözeltinin pH'ı 4'ten yukarı olduğu için Fe<sup>+3</sup> iyonları hidroksit halinde çöker. Geriye kalan çözeltide Cu<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> iyonları kalmış olur.



### 5.3. Çözünme Kinetiği

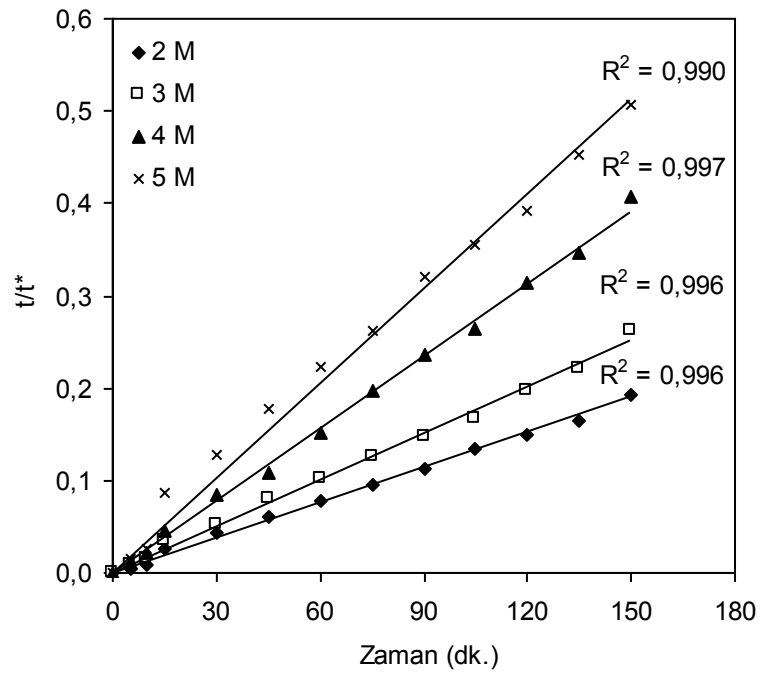
Cevherin ana mineralinin malahit olduğu kabul edilerek, kinetik hesaplamalar buna göre yapılmıştır.

Malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltisinde çözünme kinetiğinin belirlenmesi için Hidrometalurjik Proseslerin Kinetiği bölümünde anlatılan eşitliklerden faydalanarak t/t\* değerlerine karşı t değerleri grafik edilmiş ve sadece aşağıda belirtilen eşitliğe bağlı olarak çizilen grafikler doğrusal değerler verdiğiinden deneysel sonuçların bu eşitliğe uyduğu görülmüştür.

$$t/t^* = 1 - 3(1-x)^{(2/3)} + 2(1-x) \quad (5.12)$$

Çizelge 5.1. Amonyum nitrat konsantrasyonu için t ile t / t\* değerlerinin değişimi

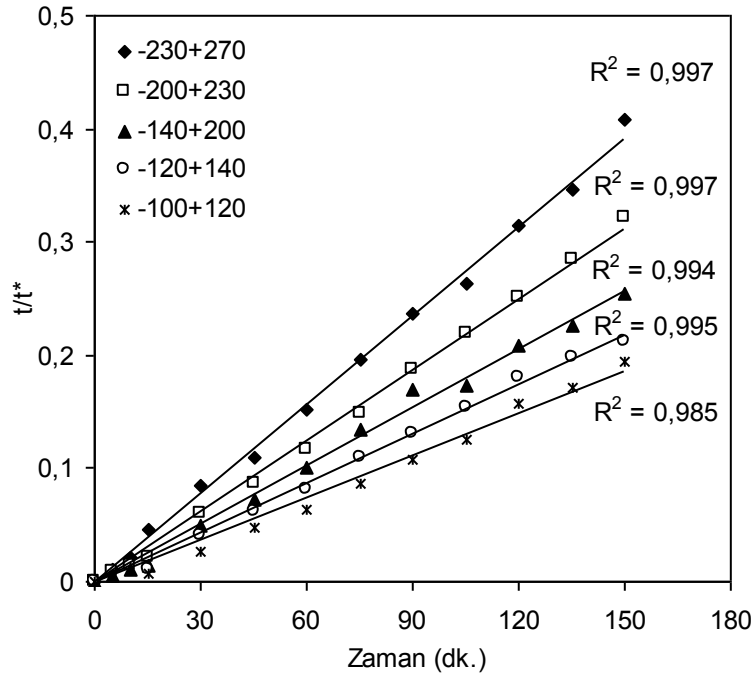
Zaman (dk.)	2 M	3 M	4 M	5 M
5	0.0048	0.0084	0.0104	0.0163
10	0.0080	0.0155	0.0221	0.0259
15	0.0264	0.0353	0.0456	0.0871
30	0.0436	0.0526	0.0852	0.1286
45	0.0614	0.0811	0.1094	0.1783
60	0.0783	0.1026	0.1511	0.2232
75	0.0954	0.1250	0.1963	0.2611
90	0.1127	0.1476	0.2367	0.3202
105	0.1334	0.1675	0.2640	0.3552
120	0.1493	0.1968	0.3137	0.3931
135	0.1640	0.2201	0.3468	0.4520
150	0.1933	0.2615	0.4082	0.5069



Şekil 5.1. Amonyum nitrat konsantrasyonu için t ile t / t\* değerlerinin değişimi

Çizelge 5.2. Tane boyutu için t ile t / t\* değerlerinin değişimi

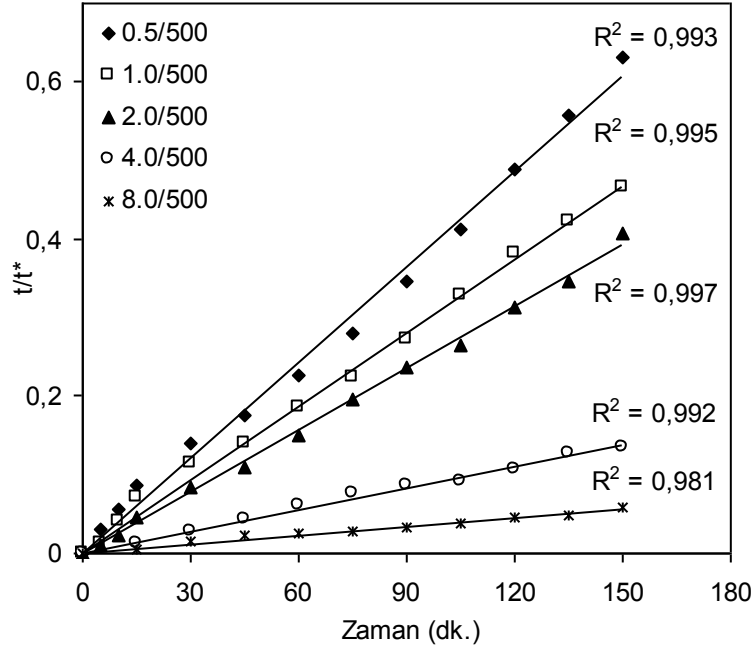
Zaman (dk.)	-230+270	-200+230	-140+200	-120+140	-100+120
5	0.0104	0.0081	0.0062		
10	0.0221	0.0149	0.0097		
15	0.0456	0.0214	0.0141	0.0109	0.0073
30	0.0852	0.0600	0.0502	0.0414	0.0258
45	0.1094	0.0871	0.0726	0.0614	0.0469
60	0.1511	0.1160	0.1013	0.0812	0.0640
75	0.1963	0.1489	0.1339	0.1097	0.0871
90	0.2367	0.1864	0.1698	0.1306	0.1070
105	0.2640	0.2186	0.1730	0.1534	0.1252
120	0.3137	0.2516	0.2087	0.1810	0.1564
135	0.3468	0.2847	0.2267	0.1975	0.1712
150	0.4082	0.3208	0.2552	0.2116	0.1946



Şekil 5.2. Tane boyutu için t ile t / t\* değerlerinin değişimi

Çizelge 5.3. Katı / sıvı oranı için  $t$  ile  $t/t^*$  değerlerinin değişimi

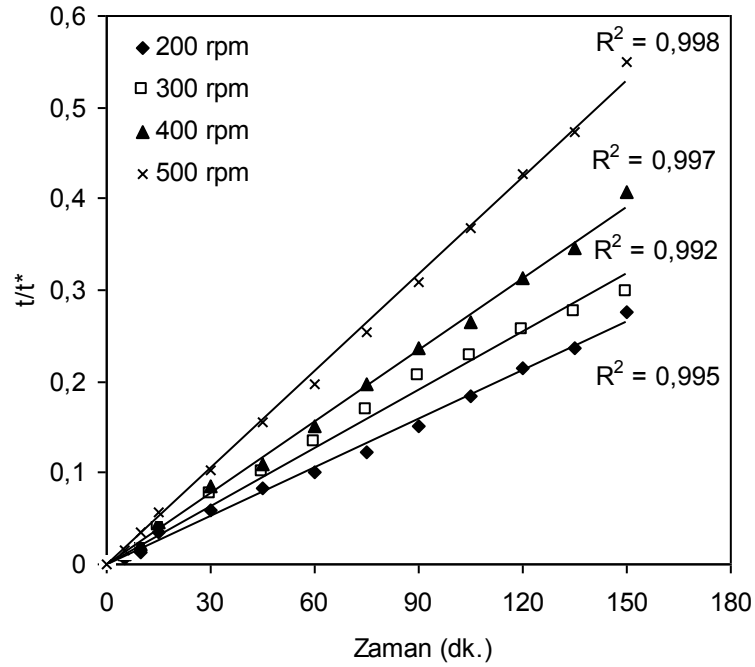
Zaman (dk.)	0.5/500	1.0/500	2.0/500	4.0/500	8.0/500
5	0.0304	0.0129	0.0104		
10	0.0563	0.0404	0.0221		
15	0.0872	0.0715	0.0456	0.0126	0.0053
30	0.1397	0.1140	0.0852	0.0273	0.0148
45	0.1755	0.1407	0.1094	0.0441	0.0225
60	0.2255	0.1853	0.1511	0.0620	0.0257
75	0.2799	0.2236	0.1963	0.0764	0.0289
90	0.3467	0.2719	0.2367	0.0860	0.0338
105	0.4130	0.3280	0.2640	0.0920	0.0389
120	0.4888	0.3827	0.3137	0.1075	0.0449
135	0.5570	0.4226	0.3468	0.1264	0.0483
150	0.6305	0.4661	0.4082	0.1350	0.0577



Şekil 5.3. Katı / sıvı oranı için  $t$  ile  $t/t^*$  değerlerinin değişimi

Çizelge 5.4. Karıştırma hızı için  $t$  ile  $t/t^*$  değerlerinin değişimi

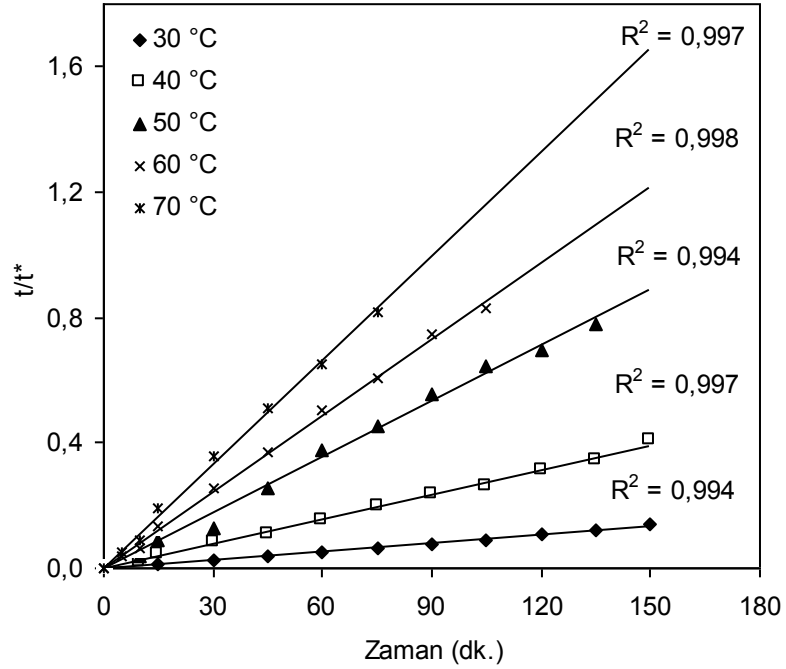
Zaman (dk.)	200 rpm	300 rpm	400 rpm	500 rpm
5	0.0062	0.0081	0.0104	0.0158
10	0.0127	0.0171	0.0221	0.0345
15	0.0353	0.0409	0.0456	0.0564
30	0.0589	0.0756	0.0852	0.1025
45	0.0831	0.0997	0.1094	0.1546
60	0.1013	0.1340	0.1511	0.1970
75	0.1224	0.1686	0.1963	0.2529
90	0.1515	0.2054	0.2367	0.3094
105	0.1838	0.2276	0.2640	0.3689
120	0.2151	0.2567	0.3137	0.4280
135	0.2367	0.2760	0.3468	0.4737
150	0.2762	0.2980	0.4082	0.5493



Şekil 5.4. Karıştırma hızı için  $t$  ile  $t/t^*$  değerlerinin değişimi

Çizelge 5.5. Reaksiyon sıcaklığı için t ile t / t\* değerlerinin değişimi

Zaman (dk.)	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
5		0.0104	0.0307	0.0372	0.0514
10		0.0221	0.0393	0.0629	0.0895
15	0.0119	0.0456	0.0871	0.1317	0.1905
30	0.0241	0.0852	0.1286	0.2533	0.3585
45	0.0353	0.1094	0.2556	0.3708	0.5091
60	0.0511	0.1511	0.3744	0.5048	0.6510
75	0.0612	0.1963	0.4550	0.6038	0.8190
90	0.0742	0.2367	0.5555	0.7478	
105	0.0887	0.2640	0.6459	0.8283	
120	0.1075	0.3137	0.6946		
135	0.1201	0.3468	0.7798		
150	0.1374	0.4082			



Şekil 5.5. Reaksiyon sıcaklığı için t ile t / t\* değerlerinin değişimi

Malahitin dönüşümünün; tane boyutu (D), amonyum nitrat konsantrasyonu (C), karıştırma hızı (v), katı/sıvı oranı (K/S) ve reaksiyon sıcaklığı (T)'na bağlı olan aşağıda gösterilen bir fonksiyonla tanımlandığını kabul ederek;

$$f(x) = k [ (C)^a (D)^b (K/S)^c (v)^d \exp(-E_a/RT) ] t \quad (5.13)$$

Bunlarında;

$$k_1 = k^* (C_A)^a \quad (5.14)$$

$$k^* = k^{**} (D)^b \quad (5.15)$$

$$k^{**} = k^{***} (K/S)^c \quad (5.16)$$

$$k^{***} = k^{****} (v)^d \quad (5.17)$$

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (5.18)$$

Şeklinde ifade edildiklerini kabul ederek, bu denklemlerin her iki tarafının doğal logaritmasını alarak,

$$\ln k_1 = \ln k^* + a \ln C \quad (5.19)$$

$$\ln k^* = \ln k^{**} + b \ln D \quad (5.20)$$

$$\ln k^{**} = \ln k^{***} + c \ln (K/S) \quad (5.21)$$

$$\ln k^{***} = \ln k^{****} + d \ln v \quad (5.22)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (5.23)$$

Denklemleri elde edilir ve malahitin amonyum nitrat çözeltisinde çözünme kinetiği aşağıdaki şekilde tanımlanmış ve değişkenlerin etkisi incelenmiştir.

$$1 + 2(1-x) - 3(1-x)^{(2/3)} = k [ (C)^a (D)^b (K/S)^c (v)^d \exp(-E_a/RT) ] t \quad (5.24)$$

#### a. Konsantrasyonun etkisi

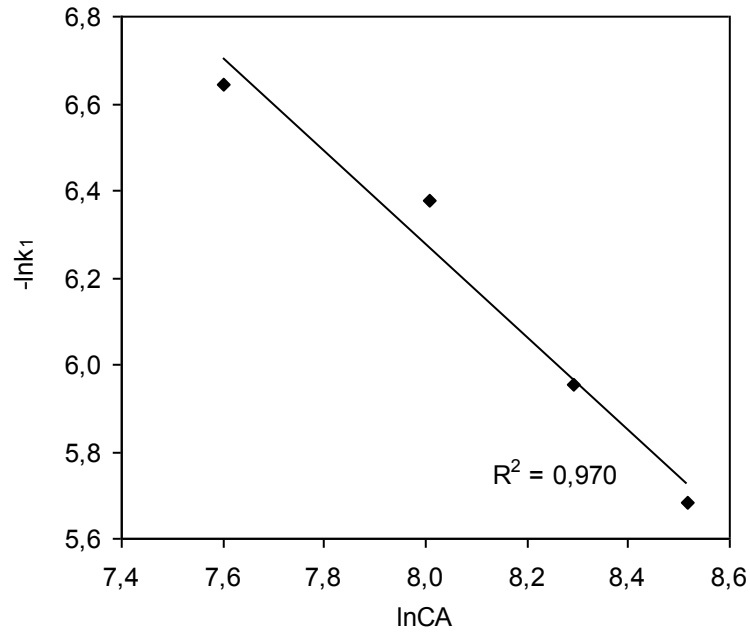
$$k_1 = k^* C_A^a \quad (5.25)$$



Çizelge 5.6. Çeşitli konsantrasyonlarda hesaplanan  $k_1$  değerleri

$C_A$ (mol/m <sup>3</sup> )	$k_1$	$\ln C_A$	$\ln k_1$	$-\ln k_1$
2000	0.0013	7.6009	-6.6454	6.6454
3000	0.0017	8.0064	-6.3771	6.3771
4000	0.0026	8.2940	-5.9522	5.9522
5000	0.0034	8.5172	-5.6840	5.6840

$\ln C_A$  değerlerine karşı  $-\ln k_1$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.6) grafikten  $a = 1.068$  olarak bulunmuştur.



Şekil 5.6.  $-\ln k_1$  değerlerinin  $\ln C_A$  ile değişimi

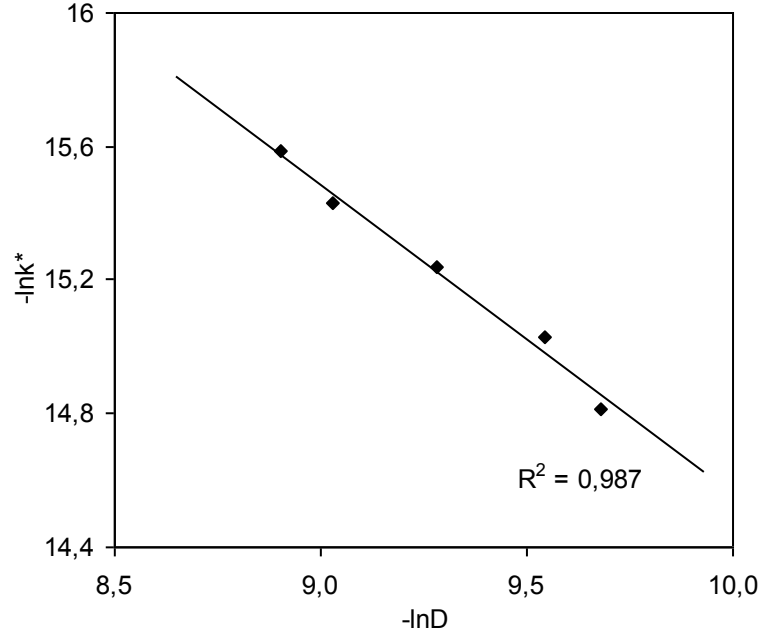
### b. Tane boyutunun etkisi

$$k^* = k^{**} (D)^b \quad k^* = k_2 / [(C_A)^{1.068}] = k^{**} (C_A)^{1.068} (D)^b \quad (5.26)$$

Çizelge 5.7. Çeşitli tane boyutları için hesaplanan  $k^*$  değerleri

D (m)	$k_2$	$k^*$	$\ln k^*$	$\ln D$	$-\ln D$	$-\ln k^*$
$6.24 \times 10^{-5}$	0.0026	$3.6981 \times 10^{-7}$	-14.8103	-9.6820	9.6820	14.8103
$7.15 \times 10^{-5}$	0.0021	$2.9869 \times 10^{-7}$	-15.0239	-9.5458	9.5458	15.0239
$9.30 \times 10^{-5}$	0.0017	$2.4180 \times 10^{-7}$	-15.2352	-9.2829	9.2829	15.2352
$12.0 \times 10^{-5}$	0.0014	$1.9913 \times 10^{-7}$	-15.4293	-9.0280	9.0280	15.4293
$13.6 \times 10^{-5}$	0.0012	$1.7068 \times 10^{-7}$	-15.5835	-8.9029	8.9029	15.5835

$-\ln D$  değerlerine karşı  $-\ln k^*$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.7) ve  $b = -0.929$  olarak bulunmuştur.



Şekil 5.7.  $-\ln k^*$  değerlerinin  $-\ln D$  ile değişimi

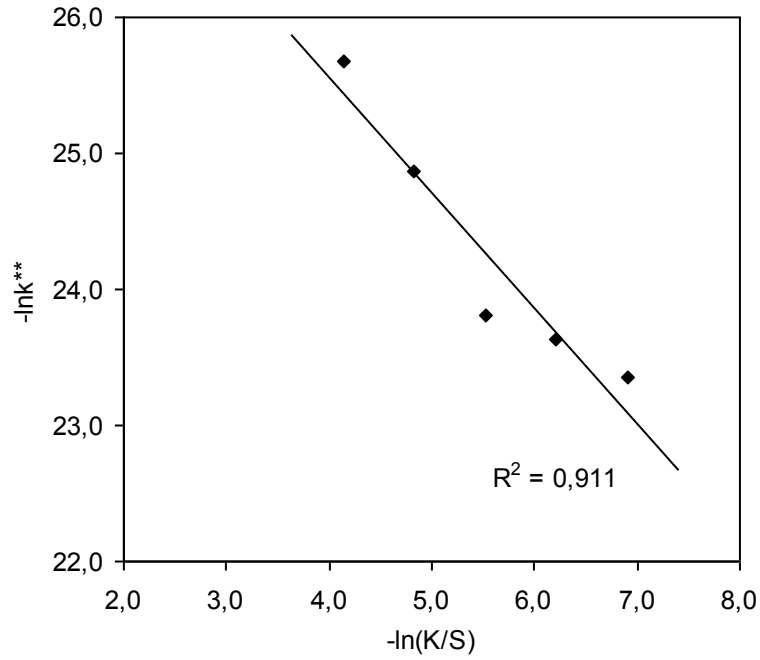
### c. Katı / sıvı oranının etkisi

$$k^{**} = k^{***} (K/S)^c = k^{***} (C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} \quad (5.27)$$

Çizelge 5.8. Çeşitli katı/sıvı oranları için hesaplanan  $k^{**}$

K/S	$k_3$	$\ln(K/S)$	$-\ln(K/S)$	$k^{**}$	$\ln k^{**}$	$-\ln k^{**}$
0.5 / 500	0.0041	-6.9078	6.9078	$7.2362 \times 10^{-11}$	-23.3493	23.3493
1.0 / 500	0.0031	-6.2146	6.2146	$5.4713 \times 10^{-11}$	-23.6289	23.6289
2.0 / 500	0.0026	-5.5215	5.5215	$4.5888 \times 10^{-11}$	-23.8048	23.8048
4.0 / 500	0.0009	-4.8283	4.8283	$1.5884 \times 10^{-11}$	-24.8657	24.8657
8.0 / 500	0.0004	-4.1352	4.1352	$7.0597 \times 10^{-12}$	-25.6766	25.6766

$-\ln(K/S)$  değerlerine karşı  $-\ln k^{**}$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.8) ve  $c = -0.850$  bulunmuştur.



Şekil 5.8.  $-\ln k^{**}$  değerlerinin  $-\ln K/S$  oranı ile değişimi

#### d. Karıştırma hızının etkisi

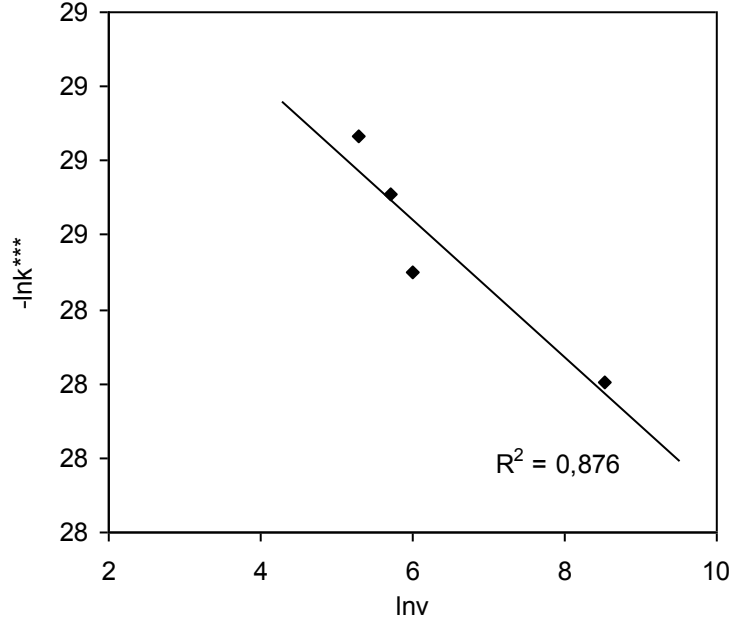
$$k^{***} = k^{****} (v)^d \quad k^{***} = k_3 / [(C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850}] \quad (5.28)$$

Çizelge 5.9. Çeşitli karıştırma hızları için hesaplanan  $k^{***}$  değerleri

v (rpm)	Inv	$k_4$	$k^{***}$	$\ln k^{***}$	$-\ln k^{***}$
200	5.2983	0.0018	$2.9090 \times 10^{-13}$	-28.8658	28.8658
300	5.7038	0.0021	$3.3939 \times 10^{-13}$	-28.7116	28.7116
400	5.9915	0.0026	$4.2020 \times 10^{-13}$	-28.4981	28.4981
500	8.5190	0.0035	$5.6565 \times 10^{-13}$	-28.2008	28.2008

Inv değerlerine karşı  $-\ln k^{***}$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.9) ve grafikten  $d = 0.185$  bulunmuştur.

$$k^{***} = k^{****} (C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (v)^{0.185} \quad (5.29)$$



Şekil 5.9.  $-\ln k^{***}$  değerlerinin Inv ile değişimi

#### e. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

$$k^{****} = k_5 / [(C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (v)^{0.185}] \quad (5.30)$$

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (5.18)$$

Çizelge 5.10. Çeşitli sıcaklıklar için hesaplanan lnk değerleri

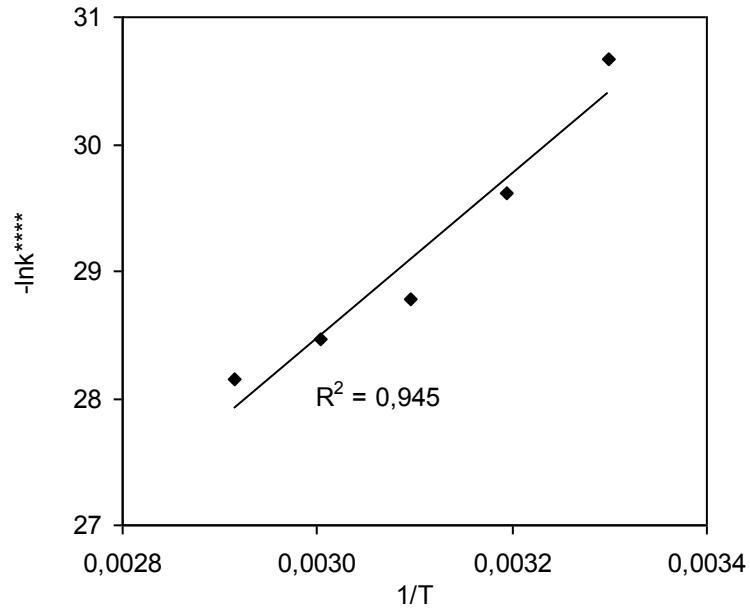
Sıcaklık (°C)	T (K)	1/T	k <sub>5</sub>	k <sup>****</sup>	lnk <sup>****</sup>	-lnk <sup>****</sup>
30	303	0.0033	0.0009	4.8011x10 <sup>-14</sup>	-30.6674	30.6674
40	313	0.0032	0.0026	1.3870x10 <sup>-13</sup>	-29.6065	29.6065
50	323	0.0031	0.0059	3.1474x10 <sup>-13</sup>	-28.7870	28.7870
60	333	0.0030	0.0081	4.3210x10 <sup>-13</sup>	-28.4701	28.4701
70	343	0.0029	0.0111	5.9213x10 <sup>-13</sup>	-28.1551	28.1551

1/T değerlerine karşı lnk değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.10) ve grafikten Ea/R=6462.6 olarak bulunmuştur. Buradan Ea=53.68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler denklemde yerine yazıldığında çözünme kinetiğinin;

$$t/t^* = 1 - 3(1-x)^{(2/3)} + 2(1-x)$$

$$= 1.127 \times 10^{-4} [(C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (v)^{0.185} \exp(-6462.6/T)] t \quad (5.31)$$

Şeklinde bir matematiksel modelle temsil edileceği bulunmuştur. Bu eşitlikte C, D, v, (K/S) ve T'nin birimleri sırasıyla mol/m<sup>3</sup>, metre, devir/dk., g/g ve °K'dir.



Şekil 5.10. -lnk<sup>\*\*\*\*</sup> değerlerinin 1/T ile değişimi

#### 5.4. Sonuçlar

Malahit mineralinin amonyum nitrat zeltilerindeki liç kinetiği heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiştir. Reaksiyonun küçülen çekirdek modeline uyduğu ve kül filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. 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. Çözünme kinetiği modeli aşağıdaki gibi gösterilebilir;

$$t/t^* = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \\ = 1.127 \times 10^{-4} [(C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (v)^{0.185} \exp(-6462.6 / T)] t \quad (5.31)$$

Malahitin amonyum nitrat zeltilerinde çözünme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 53.68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin küçük bir değere sahip olması reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca difüzyon kontrollü prosesler sıcaklığa kimyasal reaksiyon kontrollü proseslerden çok daha az duyarlı olduklarından çözünme reaksiyonu kinetiğinin difüzyon kontrollü olduğunu desteklemektedir [29].

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Anonim, 2000’li yıllarda Madencilik Stratejisi; Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı Raporu, Ocak, 2000.
- [2] Y. Yiğitgüden, *Madencilik Politikamız*, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, Sektörden Haberler, Sayı 12, Haziran 1998.
- [3] R. Kont, *Türkiye’de Bakır Rezervleri, Üretimi ve Tüketimi*, Metal Maden Cilt 3, Sayı 13, Ocak-Şubat. 1993, s. 42-44.
- [4] H. Çaycı, Türkiye Bakır Sanayiinin Dünü, Bugünü ve 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Metal Dünyası, Sayı 15-16, Temmuz-Ağustos. 1994, s. 53-58.
- [5] H. Çaycı, *Türkiye’de Bakır Sanayii ve Bu Sanayiye Bağlı Yatırım Planlaması*, Kaynak Dergisi, Temmuz-Ağustos. 1993, Sayı 75, s. 91-97.
- [6] Anonim, Metalurji Bakır Özel Sayısı, Sayı 89, Nisan. 1994.
- [7] M. Sezer, *Dünya Bakır Üretiminde Yerimiz*, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt I, s. 67-73.
- [8] Anonim, Madencilik, *Bakır*, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Cilt XIII, Sayı: 2, Şubat, 1974, s. 3-135.
- [9] A.V. Beşe, “*Konverter cürufundan hidrometalurjik yöntemlerle saf bakır üretimi*” Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2000.
- [10] F. Habashi, *Hidrometalurji*, Madencilik, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Cilt XXV, Sayı No: 1, Mart, 1986.
- [11] A. Ekmekyapar, R. Oya and A. Künkül, *Dissolution kinetics of oxidized copper ore in ammonium chloride solution*, 2003, Chem. Biochem. Eng. Q. 17 (4), 261- 266.
- [12] F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume II: Primary Metals Secondary Metals Light Metals, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1997, pp. 552-553.
- [13] Anonim, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2627-ÖİK: 638, Ankara, 2001.
- [14] S. Karahan, *Bakır hidrometalurjisi ve flotasyonu*, TMMOB, Madencilik, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara, 1978, s. 7-73.
- [15] F.Y. Bor, *Ekstraktif Metalurji Prensipleri*, Kısım II, İstanbul, 1989, s. 195-530.
- [16] H.E. Tulgar, *Demirden Gayri Metaller Metalurjisi*, İ.T.Ü. Kimya - Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, 1987, s. 97-220.
- [17] A. Akçil, H. Çiftçi, *Metal kazanımında bakteriyel liç mekanizmaları*, Madencilik,

Aralık 2006, Vol. 45, No. 4, s. 19-27.

- [18] Anonim, Madencilik, *Sülfürlü bakır cevher konsantrelerinin bakterilerle çözünür hale getirilmesi*, Cilt XIII, Sayı: 3.
- [19] A.F. Çakır, F.Y. Bor, “ *Hidrometalurji ve elektrometalurjideki gelişmeler* ” Madencilik, Sayı 13/2, 1974.
- [20] Anonymous, Kimya Sektör Araştırması, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Yayınları, Bakır, No: Kimya 9, İstanbul, 1979, s. 30-91.
- [21] Anonymous, *Escondida Aumenta Produccion*, Minería Chilena, 1992, No. 130, pp. 9-13.
- [22] G.A. Kordosky, Copper Solvent Extraction: The State of The Art, Journal of Metals, 1992, Vol. 44 (5), pp. 40-45.
- [23] F. Habashi, *Chemistry & Metallurgy*, October, 1992, Vol. 45, pp. 6-10.
- [24] N. Arbiter and A.F. Fletcher, *Copper hydrometallurgy-evolution and milestones*, Hydrometallurgy, Chapter 34, pp. 552.
- [25] H. Temur, A. Yartaşı and M.M. Kocakerim, *A study on the optimum conditions of the cementation of copper in chlorination solution of chalcopyrite concentrate by iron scraps*, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi (2006) 8, 2.
- [26] C. Kahruman, “ *Molibden sülfürün kavrulması sırasında oluşan ara oksitlenme reaksiyonunun kinetiği* ” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, 1996.
- [27] A. Adrover, A. Velardo, M. Giona, S. Cerbelli, F. Pagnanelli and L. Toro, *Structural modeling for the dissolution of non – porous ores: dissolution with sporulation*, Chemical Engineering Journal, Vol. 99, 2004, pp. 89-104.
- [28] C.E. Calmanovici, B. Gilot, and C. Laguérie, *Mechanism and kinetics for the dissolution of apatitic materials in acid solutions*, Braz. J. Chem. Eng. Vol. 14, No. 2, 1997.
- [29] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1972, pp. 332-384.
- [30] N. Mazet, *Modeling of gas – solid reactions. 1. Nonporous solids*, International Chemical Engineering, Vol. 32, No. 2, April 1992, pp. 271-284.
- [31] C.Y. Wen, *Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models*, Industrial and Engineering Chemistry, Vol 60, No. 9, 1968.
- [32] N. Mazet, B. Spinner, *Modeling of gas - solid reactions. 2. Porous solids*, International Chemical Engineering, Vol. 32, No. 3, July 1992, pp. 395-407.



- [33] D. İkiş, M. Gülfen and A.O. Aydın, *Dissolution kinetics of primary chalcopyrite ore in hypochloride solution*, 2006, Minerals Engineering, 19, 972- 974.
- [34] S. Aydoğan, G. Ucar, M. Canbazoğlu, *Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution*, 2005, Hydrometallurgy, 81, 45- 51.
- [35] D. Bingöl, M. Canbazoğlu, S. Aydoğan, *Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching*, 2005, Hydrometallurgy, 76, 55- 62.
- [36] M.M. Antonijevic, Z.D. Jankovic, M.D. Dimitrijevic, *Kinetics of chalcopyrite Dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid*, 2004, Hydrometallurgy, 71, 329- 334.
- [37] D. Bingöl and M. Canbazoğlu, *Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid*, 2004, Hydrometallurgy, 72 (1-2) 159- 165.
- [38] A. Yartaşı, and M. Çopur, *Dissolution kinetics of copper (II) oxide in ammonium chloride solutions*, 1996, Minerals Eng., Technical note, Vol 9, No 6, 693- 698.
- [39] A.H. Castillejos E., F.P. de la Cruz del B., A. Uribe S., *The direct conversion of celestite to strontium carbonate in sodium carbonate aqueous media*, 1996, Hydrometallurgy, 40, 207- 222.
- [40] A. Künköl, M.M. Kocakerim, S. Yapıcı and A. Demirbağ, *Leaching kinetics of malachite in ammonia solutions*, Int. J. Miner. Process. 41 (1994), 167- 182.
- [41] S. Çolak, A. Çakıcı, and Z. Ekinci, *Dissolution kinetics of malachite in water saturated by sulphur dioxide*, International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 26, 737-742 (1994).
- [42] D. Buttinelli, A. Geveci, C. Lupi, F. Pochetti, L. Stoppa, Y. Topkaya, *Ferric Chloride versus cupric chloride leaching of copper – zinc complex sulphide ores*, Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovation, 1993, 971- 985.
- [43] A. Ekmekyapar, S. Çolak, M. Alkan, İ. Kayadeniz, *Dissolution kinetics of oxidized copper ore in water saturated by chlorine*, J. Chem. Tech. Biotechnol. 43, 1988, 195- 204.
- [44] S. Çolak, A. Ekmekyapar and A. Gürses, *Oksitli bakır cevherlerinin sulu ortamda SO<sub>2</sub> gazı ile bakır liçinin istatistiksel analizi*, Doğa-Tr. J. of Eng. And Env. Sci., 1990, 14, 574-582.
- [45] A. Ekmekyapar, “*Karbonatlı bakır cevherlerinin sulu ortamda klor gazı ile çözünürleştirilmesi ve çözünme kinetiğinin incelenmesi*” Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bil. Enst. 1985, Erzurum.
- [46] P.D. Oudenne and F.A. Olson, *Leaching kinetics of malachite in ammonium carbonate solutions*, 1983, Metall. Trans., 14 B, 33- 34.
- [47] O.N. Ata, S. Çolak, Z. Ekinci, M. Çopur, *Determination of the optimum conditions*

*for leaching of malachite ore in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*, Chem. Eng. Technol, 24 (2001) 4.

- [48] T. Çalban, S. Çolak and M. Yeşilyurt, *Optimization of leaching of copper from oxidized copper ore in NH<sub>3</sub> - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium*, Chem. Eng. Comm. 192: 1515-1524, 2005.
- [49] A. Çakıcı, S. Çolak ve Z. Ekinci, *Dissolution kinetics of copper (II) oxide in water saturated by sulphur dioxide*, International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 26, 737-743 (1994).
- [50] N. Demirkıran, A. Ekmekyapar, A. Künkül, A. Baysar, *A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions*, Int. J. Miner. Process. 82 (2007) 80-55.
- [51] A. Özbek, N. Kınayoğlu, *Anorganik Sınai Kimya*, Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki ve Teknik Öğretim Kitapları, Etüd ve Programlama Dairesi Yayınları No: 42, İstanbul, 1980, s. 156-158.
- [52] H.N. Terem, *Anorganik Sınai Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 1817, Kimya Fakültesi, No: 12, İstanbul, 1973, s. 313-386.
- [53] H. Gülensoy, *Kompleksometrenin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*, Türkiye Kimya Derneği Yayınları No: 16, İstanbul, 2003, s. 74-80.

## ÖZGEÇMİŞ

30.09.1978 tarihinde Malatya'da doğdu. İlkokulu Malatya Kemal Özalper ilköğretim Okulu'nda, ortaokul ve liseyi Malatya Gazi Lisesi'nde okudu. 2002 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü bitirdi. Ekim 2005 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı. 2006 yılından beri Malatya Şeker Fabrikası'nda Kimya Mühendisi olarak çalışmaktadır.