

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KALKOPİRİT CEVHER VE KONSANTRELERİNİN LİÇİ
ÜZERİNDE MİKRODALGA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Met. ve Malz. Müh. Kübra ÖNOL

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Muhlis Nezihi SARİDEDE

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. BAKIR ve BAKIRIN HİDROMETALURJİSİ	3
2.1 Bakır Metaline Genel Bakış	3
2.2 Başlıca Bakır Mineralleri.....	4
2.3 Kalkopiritin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.4 Bakır Rezervleri.....	5
2.5 Türkiye’deki Bakır Rezervleri.....	6
2.6 Bakır Üretim Yöntemleri.....	8
2.6.1 Pirometalurjik Yöntemler	8
2.6.2 Hidrometalurjik Yöntemler	9
2.6.2.1 Oksitli Bakır Cevherlerinin Hidrometalurjisi	11
2.6.2.2 Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Hidrometalurjisi.....	11
2.6.2.3 Doğrudan Liç	13
3. ÇÖZÜNME MEKANİZMALARI	15
3.1 Liçi Etkileyen Faktörler.....	15
3.1.1 Cevherin Tane Boyutu.....	15
3.1.2 Çözücünün Bileşimi ve Derişimi.....	16
3.1.3 Çözücü ile Cevherin Temas Süresi.....	16
3.1.4 Liç Sıcaklığı.....	17
3.2 Tepkime Hızının Kimyasal Olarak Kontrol Edilmesi	18
3.3 Tepkime Hızının Difüzyonla Kontrol Edilmesi	19
3.4 Çözünme Kinetik Modelleri	20
3.5 Sülfürlü Bakır Cevherleri Liç Uygulamaları	21
4. MİKRODALGA ENERJİSİ VE UYGULAMALARI	25
4.1 Mikrodalga Enerjinin Temel Kavramları	25
4.2 Mikrodalga Fırınların Çalışma Prensibi	27
4.3 Mikrodalga Isıtmanın Avantajları	28
4.4 Mikrodalga Uygulama Alanları.....	30
4.5 Mineral İşleme Proseslerinde Mikrodalga Enerji Kullanımı.....	30
4.6 Mikrodalga Destekli Mineral Liçi	37
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40

5.1	Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	40
5.2	Deneylerin Yapılışı	43
6.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	46
6.1	Klasik Liç Deneyleri Sonuçları	46
6.1.1	Katı-Sıvı Oranının Belirlenmesi	46
6.1.2	Molaritenin Belirlenmesi	47
6.1.3	Sıcaklığın Klasik Liç Verimine Etkisi	49
6.1.4	Sürenin Klasik Liç Verimine Etkisi	50
6.1.5	Farklı Cevherlerin Klasik Liç Verimleri	51
6.1.6	Ferrik Sülfat İlavesinde Klasik Liç Verimleri	52
6.2	Mikrodalga Liç Deneyleri Sonuçları	53
6.2.1	Sıcaklığın Mikrodalga Liç Verimine Etkisi	53
6.2.2	Sürenin Mikrodalga Liç Verimine Etkisi	54
6.2.3	Farklı Cevherlerin Mikrodalga Liç Verimleri	54
6.3	Klasik ve Mikrodalga Liç Deneyleri Sonuçlarının Karşılaştırılması	55
7.	GENEL SONUÇLAR	60
	KAYNAKLAR	62
	ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kalkopiritin Kristal Yapısı	5
Şekil 2.2 Pirometalurjik olarak bakır üretim şeması	9
Şekil 3.1 Küre şeklindeki tanede çözünme reaksiyonları boyunca meydana gelen küçülme ..	18
Şekil 3.2 Reaksiyon ürünleri arasından difüzyonla bir tanenin çözünmesi.....	19
Şekil 3.3 Küçülen çekirdek modelinin şematik gösterimi.	20
Şekil 3.4 Küçülen Partikül Modelinin Şematik gösterimi.....	21
Şekil 4.1 a) Gelişigüzel hareket eden polar moleküller b) Elektromanyetik alanla hizaya sokulan moleküller.....	25
Şekil 4.2 Malzemelerin mikrodalga ile etkileşimi.....	26
Şekil 4.3 Mikrodalga ile ısıtmanın şematik gösterimi.....	28
Şekil 4.4 Mikrodalga işlem görmüş ferronikel silikat laterit cevheri briketinin resmi.....	28
Şekil 4.5 SEM/EDX mikroyapıları 1 ve 2 mikrodalga işlem görmüş cevher, 3 ve 4 işlem görmemiş cevher.....	35
Şekil 4.6 Mikrodalga ve geleneksel karbotermik redüksiyonun karşılaştırılması.....	36
Şekil 5.1 Küre cevherinin X-ışınları difraksiyon fotometresi	41
Şekil 5.2 Murgul cevherinin X-ışınları difraksiyon fotometresi	41
Şekil 5.3 Numunelerin kurutulmasında kullanılan etüv	42
Şekil 5.4 Klasik liç işlemlerinde kullanılan su banyosu.....	42
Şekil 5.5 Mikrodalga liç işlemlerinde kullanılan çözündürme cihazı	43
Şekil 5.6 Analiz işlemlerinde kullanılan atomik absorpsiyon spektrometresi.....	43
Şekil 5.7 Deneyisel çalışma akım şeması	44
Şekil 6.1 0,1M H ₂ SO ₄ kullanılarak oda sıcaklığında 2 saat liç işleminde bakır liç veriminin katı/sıvı oranına bağlı değişimi	47
Şekil 6.2 1/100 katı sıvı oranında, oda sıcaklığında 2 saat liç işleminde bakır liç veriminin H ₂ SO ₄ molaritesine bağlı değişimi	48
Şekil 6.3 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, oda sıcaklığında 2 saat liç işleminde bakır liç veriminin Fe ₂ (SO ₄) ₃ molaritesine bağlı değişimi	49
Şekil 6.4 0,5M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, 1 saat liç işleminde bakır ve demir liç veriminin sıcaklığa bağlı değişimi.....	50
Şekil 6.5 0,5M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, bakır ve demir liç veriminin süreye bağlı değişimi.....	51
Şekil 6.6 Farklı cevher ve konsantrelerin bakır liç verimleri	52
Şekil 6.7 0,05M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ilavesinin bakır çözünürlüğü üzerindeki etkisi	52
Şekil 6.8 Sıcaklığın mikrodalga liç verimi üzerindeki etkisi.....	53
Şekil 6.9 Sürenin mikrodalga liç verimi üzerindeki etkisi	54
Şekil 6.10 Farklı cevherlerin mikrodalga liç verimleri.....	55
Şekil 6.11 Farklı cevherlerin klasik ve mikrodalga liç verimlerinin karşılaştırılması	55
Şekil 0.12 Küre cevher ve Küre Konsantre liç artıklarının BEI modundaki SEM görüntüleri (a) Küre Cevher klasik liç (b) Küre Cevher Mikrodalga liç (c) Küre Konsantre Klasik Liç (d) Küre Konsantre Mikrodalga Liç.....	57
Şekil 0.13 Küre konsantre klasik liç kalıntılarının X-ışınları difraksiyon fotometresi	58
Şekil 0.14 Küre konsantre mikrodalga liç kalıntılarının X-ışınları difraksiyon fotometresi....	58

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Başlıca bakır mineralleri ve bileşenleri	4
Çizelge 2.2 Dünya bakır rezervleri.....	6
Çizelge 2.3 Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri	7
Çizelge 4.1 Minerallerin sıcaklığı üzerinde mikrodalga ısıtmanın etkisi.....	32
Çizelge 4.2 Mikrodalga ısıtmanın bazı element ve bileşiklerin sıcaklığı üzerindeki etkisi	33
Çizelge 5.1 Deneylerde kullanılan cevher ve konsantrelerin kimyasal bileşimi	40
Çizelge 5.2 Liç işlemlerinde kullanılan asitlerin özellikleri.....	40
Çizelge 6.2 Farklı cevherlerin 100°C' deki klasik ve mikrodalga liç verimlerinin karşılaştırılması	56
Çizelge 6.3 Ferrik sülfatlı liçin klasik ve mikrodalga Cu liç verimlerinin karşılaştırılması	59

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın tüm aşamalarında yakın ilgisi ve yönlendirici önerileri ile katkıda bulunan başta tez danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE olmak üzere, tez çalışmalarım sırasında bana yardımlarını ve anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölüm başkanı Prof. Dr. Ahmet EKERİM ve tüm öğretim üyeleri ve çalışanlarına teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışma süreci boyunca her türlü yardımı esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Burak Birol, Arş. Gör. Alptekin Kısasöz ve Metalurji Yük. Müh. Ayfer Kılıçarslan'a, deneysel çalışmalar ve analizler için yardımlarını esirgemeyen Çevre Mühendisliği bölümünden Arş. Gör. Harun Akif Kabuk ve Arş. Gör. S.Levent Kuzu'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans sürecinde de desteğini esirgemeyen eşime ve bana sorunsuz bir dokuz ay yaşatarak tezimi bitirmeme yardımcı olan, yakında aramıza katılacak olan kızıma sonsuz teşekkürler.

ÖZET

Malzeme proseslerinde mikrodalga enerji kullanımı malzemelerin çok hızlı ısınmasının sonucu olarak sayısız avantajları olan oldukça yeni bir gelişmedir. Mikrodalga enerjinin; ısıtma, kurutma, liç işlemi, kavurma, ergitme, oksitli minerallerin karbotermik redüksiyonu ve atık yönetimi gibi metalurjik proseslerde uygulamaları vardır. Mikrodalga teknolojisi metallerin ekstraksiyon verimini arttırmak ve liç süresini düşürmek için büyük bir potansiyele sahiptir. Bu durum özellikle daha fazla çevre dostu işlemlere eğilimin artmasıyla ilgilidir.

Kalkopiritin düşük çözünme hızını arttırmayı amaçlayan birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kalkopirit cevher ve konsantrelerinin doğrudan liçi üzerinde mikrodalga etkisi incelenmiştir. Öncelikle optimum çözündürme parametreleri olarak katı sıvı oranı ve kullanılacak asit ve yükseltgeyici molaritesi belirlenmiş, daha sonra belirlenen bu parametrelerle klasik ve mikrodalga liç işlemlerinde sıcaklık ve sürenin etkisi incelenmiştir. Sülfürik asit kullanılarak yapılan liç işlemlerinde iki yöntemde de sıcaklık ve süre arttıkça verimin arttığı gözlenmiştir. Oksidan olarak ferrik sülfat kullanıldığında klasik ve mikrodalga liç yöntemlerinin her ikisinde de daha yüksek liç verimleri elde edilmiştir. Mikrodalga yöntemle elde edilen deney sonuçları geleneksel yöntemle elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında kalkopirit cevherinden bakır çözünmesinde mikrodalga liç yönteminin geleneksel liçe göre daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga ısıtma, liç, kalkopirit

ABSTRACT

The use of microwave energy in materials processing is a rather new development presenting numerous advantages, which result from the rapid heating the materials. Microwave energy has potential in metallurgical processes such as heating, drying, leaching, roasting, smelting, carbotermic reduction of oxide minerals and waste management. Microwave technology has great potential to improve the extraction efficiency of metals in terms of both reduction in required leaching time and increased recovery of valuable metal. This is especially pertinent in view of the increased demand for more environmentally friendly processes.

Many researches have been made to improve leaching rate of chalcopyrite. In the present study, the influences of microwave heating on the leaching of chalcopyrite ore and concentrates have been investigated. Firstly optimal leaching parameters such as solid liquid ratio, molarities of the leachant and oxidant were determined. Later the effect of temperature and time on microwave and conventional leaching process were estimated. Results showed that when sulfuric acid is used as leachant, leach efficiency increased with increasing temperature and time in both microwave and conventional methods. Higher leaching efficiency was obtained in both methods when ferric sulfate was used as oxidant. According to the test results, the microwave leaching of copper from chalcopyrite ores and concentrates seems more efficient than the conventional leaching methods.

Keywords: Microwave heating, leaching, chalcopyrite

1. GİRİŞ

Sülfürlü bakır cevherleri, sülfürlü minerallerin doğrudan çözündürme işlemlerine dirençli olmalarından dolayı genellikle zenginleştirme işlemlerinden sonra pirometalurjik yöntemlerle işlenirler. Ancak pirometalurjik yöntemlerin sülfürlü gaz çıkışı ve kontrol zorlukları, yüksek yatırım maliyeti, yüksek enerji tüketimi gibi sorunlar oluşturması cevherin doğrudan çözündürülmesine olan ilgiyi arttırmıştır.

Doğrudan çözündürme işlemi, oksitli cevherlere kolaylıkla uygulanabilmesine rağmen sülfürlü cevherler için ince cevher boyutu, atmosferik koşullarda kuvvetli oksitleyici ortam gereksinimleri gibi zorluklar ortaya çıkarmaktadır.

Kalkopiritin düşük çözünme hızını arttırmayı amaçlayan birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda asidik çözeltilerle birlikte gümüş iyonları, yüzey geliştiriciler, karbon partikülleri, demir tozu ve oksijen gibi liç hızlandırıcılar denenmiştir. Yüksek ekstraksiyon verimleri elde edilmesine rağmen yüksek maliyet değerleri önemli sorun oluşturmıştır (Akdağ, 1992).

Mikrodalga enerjisi, 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur. Mikrodalgalar, molekül ya da iyonların hareketlenmesine yol açar. Yansıtılabilir, iletilebilir, absorblanabilir ve absorblandığı malzeme içerisinde ısı üretimine yol açar.

Mikrodalganın başlangıçta gıda, kimya ve kağıt sanayisine yönelik araştırma ve uygulamaları söz konusuken daha sonraları cevher hazırlama ve metalürji sanayinde de kullanılması önerilmeye başlanmıştır.

Mikrodalga ile ısıtma, numunenin derinliklerine nüfuz edebilen elektromanyetik enerji formunda olduğu için klasik ısıtmadan farklıdır. Klasik ısıtma sistemleri taşınım (konveksiyon), iletim (kondüksiyon) ve yayılma gibi standart ısı transfer mekanizmasından geçerek numuneyi dışarıdan ısıtırken, mikrodalga ile ısıtma seçimli ve matristeki bazı fazların diğerlerinden çok daha hızlı ısınabilmesi avantajına sahiptir. Bu avantajlar ise mikrodalga enerjinin cevher/kömür hazırlama ve ekstraktif metalürji endüstrisinde kullanımını teşvik etmektedir.

Malzeme proseslerinde mikrodalga kullanımındaki ana problem ölçümlerin tekrarlanabilirliğinin zorluğudur. Sonuçlar birçok faktörden etkilenebilir. Örneğin nem içeriği, proses süresince dielektrik özelliklerdeki değişiklikler, sıcaklık ölçümleriyle elektromanyetik

girişim, numune boyutu ve geometrisi, fırın boşluğunda numunenin yerleşimi gibi. Buna rağmen avantajlarının çokluğu mikrodalga enerjinin geleneksel endüstriyel uygulamaların yerine geçmesini sağlayabilir.

Mikrodalga liç kazanılan metal verimini arttırmak ve proses zamanını düşürmek için özellikle çevreye duyarlı proses gerekliliğinin artmasıyla araştırılmıştır. Düşük proses zamanı, doğrudan ve seçici ısıtma ve daha kontrol edilebilir ısıtma prosesi olması nedeniyle mikrodalgaya yönlendirilmiştir.

Liç işleminde katı ve sıvı arasındaki büyük sıcaklık farkı reaksiyon ara yüzeyinden kütle transferine yardımcı olur. Katı partiküller farklı ısınma oranlarına sahip birden fazla faz içerdiğinde çatlaklar başlar ve bu ara yüzey alanını artırır.

Bu çalışmada; geleneksel liç yöntemlerine alternatif olarak mikrodalga ısıtmanın etkisi araştırılmış, kalkopirit cevher ve konsantreleri üzerinde liç uygulamaları yapılmış ve geleneksel ve mikrodalga liç karşılaştırılmıştır.

2. BAKIR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Bakır Metaline Genel Bakış

Kimyasal simgesi “Cu” ile gösterilen Bakır, kırmızımsı renkli, ince tel ve levha haline getirilebilen, ısı ve elektrik iletkenliği yüksek ve kullanım sahası çok geniş olan bir metaldir. Sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinden zenginleştirme ve izabe (metalleri ergiterek sıvı hale getirme) yoluyla metalik bakır elde edilmektedir.

Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği özellikleri bakır, elektrik santralleri ve iletken malzemelerin vazgeçilmez girdisi haline getirmektedir. Soğuk hava makine ve teçhizatlarında, paslanmaz özelliğinden dolayı nakliye vasıtalarında ve dış kaplamalarda bakırın büyük kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlara ek olarak bakırın kaynak işlerinde, metalürjide ve bronz üretiminde önemli yeri vardır.

En geniş kullanım alanları sırasıyla; elektrik üretim ve iletimi ile ilgili tesislerde, inşaatta, ulaşım makine ve teçhizatındadır. Evlerimizdeki aydınlatma gereçleri, radyo ve TV cihazları, çamaşır ve bulaşık makineleri, buzdolabı ve mutfak robotları gibi tüm donanımlar bakır sayesinde insanlığın hizmetindedir. Uzun ömürlü çatı kaplaması olarak bakır levha ve mobilya malzemesi olarak pirinç kullanımına da rastlanmaktadır. Torna, freze, matkap, kaynak makineleri ve trafoları gibi elektrikli makineler de bakırın kullanıldığı önemli üretim araçlarıdır. Bu tür makinelerde bakır, elektriğin tüketimi ve dahili iletimi amacına hizmet etmektedir. Ayrıca bakır, otomobil, gemi, tren gibi ulaşım araçlarında radyatör, boru gibi parçalarda, kimya sektöründe, mühimmat sanayinde, turistik eşya yapımında, soğutucu donanımlarda çokça kullanılmaktadır [1].

Günümüzde tüketimi 13×10^6 tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg civarındadır. Bu rakam az gelişmiş ülkelerde 1-2 kg'a kadar düşmektedir [2].

2.2 Başlıca Bakır Mineralleri

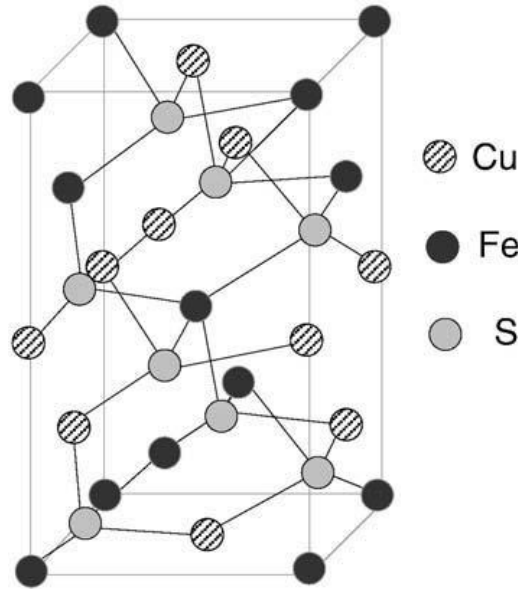
Dünyada, bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık %50'sini kalkosin (Cu_2S), % 25'ini kalkopirit (CuFeS_2), %3'ünü enargit (Cu_3AsS_4), % 6'sını nabit bakır, % 15'ini oksit, % l'ini de diğer sülfür mineralleri (kovellin, bornit, famatinit, tetrahedrit, tenantit) oluşturmaktadır. Çizelge 2.1' de çeşitli bakır mineralleri ile içerisindeki metal oranlarının yüzdelik dağılımları gösterilmektedir (Uçar, 2005).

Çizelge 2.1 Başlıca bakır mineralleri ve bileşenleri (Uçar, 2005).

Mineralin Adı	Formülü	% Bileşen			
		Cu	Fe	S	Sb
1. Nabit bakır	Cu	99,9			
2. Sülfürler					
1. Kalkosin	Cu_2S	79,9		20,1	
2. Kovellin	CuS	66,5		20,1	
3. Kalkopirit	CuFeS_2	34,6	30,5	34,9	
4. Bornit	Cu_3FeS_3	55,6	16,3	28,1	
3. Oksitler					
1. Kuprit	Cu_2O	88,8			
2. Tenorit	CuO	79,9			
3. Malahit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	57,5			
4. Azurit	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	55,3			
5. Krisokol	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,2			
6. Kalkantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,5			
7. Brokantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	56,2			
8. Atakamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	59,5			
9. Kronkit	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	42,8			
4. Diğer Mineraller					
1. Enargit	CuAsS_4	48,4	32,6	19,0	43,3
2. Famatinit	Cu_3SbS_4	29,1		27,6	46,7
3. Tetrahedrit	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	23,5		29,8	52,7
4. Tenantit	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	26,6	20,7		

2.3 Kalkopiritin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal formülü CuFeS_2 olup moleküler ağırlığı, 183,53 g'dır. Bileşiminde %30,43 Fe, %34,63 Cu, %34,94 S' tür. Yaygın olarak sülfür damarlarında ve saçınımlı olarak volkanik kayalarda bulunur [3]. Kristal sistemi tetragonal olup kristalin geometrisi Şekil 2.1' de gösterilmiştir. Bu kristal örgüde Fe ve Cu çok az oranda Co, Ni, Mn, Zn, Ag, Au, Pb ve Cr ile, S ise Se ve Te ile yer değiştirmiş olarak bulunabilmektedir. Böylece kalkopirit cevherleri değerli birçok metal ve ametal ihtiva edebilir. Rengi turuncu sarımsı, çizgi rengi yeşilimsi siyah, parlaklık metalik, yoğunluğu $4,28 \text{ g/cm}^3$ ve Mohs sertliği 3,5-4'dür (Uçar, 2005; Gülfen, 2002).



Şekil 2.1 Kalkopiritin Kristal Yapısı (Córdoba vd., 2008)

2.4 Bakır Rezervleri

Dünyadaki bakır rezervlerinin yoğun olduğu en büyük cevher kuşağı Amerika'nın batısı boyunca Şili'den geçerek Peru, Meksika'dan sonra, Arizona, New Mexico, Nevada, Utah (ABD) ve Kanada'yı içine alan jeolojik bir zondur. Söz konusu bu kuşak üzerindeki rezervler Batı dünyası bakır üretiminin % 50'sini temsil etmektedir. Porfiri tipi bakır rezervleri aynı zamanda Pasifik halkasının güney-batısı boyunca uzanan kuşak içinde bulunur ki bu kuşaktan geçtiği ülkeler Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinlerdir. Aynı tip cevherler içeren diğer bir kuşak Avrupa'nın güney-doğusundan İran ve Pakistan'a uzanır. Afrika'daki en önemli rezervler sedimanter bakır kuşağı olarak kıtanın ortasında yer alır.

Dünya bakır cevheri baz rezervi, bakır metali içeriği olarak toplam 1 milyar ton civarındadır. Günümüz koşullarında ekonomik olarak işletilebilecek dünya bakır rezervi ise bakır metali içeriği olarak toplam 540 milyon ton'dur. U.S. Geological Survey tarafından yapılan değerlendirmelerde toplam dünya bakır rezervlerinin 3 milyar tonun üzerinde olduğu tahmin edilmekte olup, ayrıca okyanus diplerinde de yaklaşık 700 milyon ton bakır potansiyelinin bulunabileceği ileri sürülmektedir. Çizelge 2.2' de Dünya bakır rezervlerinin ülkelere göre dağılımı gösterilmektedir [4].

Çizelge 2.2 Dünya bakır rezervleri [4].

ÜLKELER	Rezerv x10 ³ ton	Baz rezerv x 10 ³ ton
ABD	35,000	70,000
Austuralya	24,000	43,000
Kanada	8,000	20,000
Şili	160,000	360,000
Çin	30,000	63,000
Endonezya	31,000	38,000
Kazakistan	18,000	22,000
Meksika	38,000	40,000
Peru	63,000	120,000
Polonya	26,000	48,000
Rusya	20,000	30,000
Zambia	19,000	35,000
Diğer Ülkeler	70,000	110,000
TOPLAM	540,000	1,000,000

2.5 Türkiye'deki Bakır Rezervleri

Ülkemiz bakır rezervleri ile ilgili çalışmalar MTA Genel Müdürlüğü, Eti Holding A.Ş., KBİ ve özel sektör tarafından yürütülmektedir. Türkiye, bakır rezervleri açısından Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre bilinen önemli bakır yataklarıdır. Türkiye görünür bakır rezervi, 2000 yılı itibariyle bakır metali içeriği olarak 1.7x10⁶ tondur. Çizelge 2.3' te Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri görülmektedir [5].

Çizelge 2.3 Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri [5].

İli	İlçesi	Köy/Mevki	Rezerv x10 ³ ton	Tenor				
				Cu	Zn	Au	Ag	Bakır
				%	%	g/t	g/t	ton x 10 ³
Artvin	Murgul	Damar	2,503	1,24	-	-	-	31,137
Artvin	Murgul	Çakmaklıkaya	5,714	0,84	-	-	-	47,997
Artvin	Murgul	Akerşen	582	2,24	4,7	-	219	13,000
Artvin	Merkez	Cerattepe	3,900	5,20	-	1,23	25,3	202,800
Artvin	Merkez	Seyitler	2,465	1,41	-	-	-	34,752
Çanakkale		Arapuçuran	1,230	1,25	-	-	-	15,375
Elazığ	Ergani	Anayatak	600	1,71	-	-	-	12,000
Giresun	Espiye	Lahanos + Kızılkaya	2,402	2,40	2,42	-	-	57,528
Giresun	Tirebolu	Harköy	498	1,90				8,740
Kastamonu	Küre	Bakıbaşa + Aşıköy	12,339	2,05	-	-	-	252,950
Rize	Çayeli	Madenköy	10,900	4,61	7,5	-	-	502,490
Siirt	Şirvan	Madenköy	14,500	3,00		-	-	435,000
Sivas	Koyuluhisar	Kan	964	1,73	-	-	-	16,683
Trabzon	Of	Kotarakdere	963	1,31	2,73	-	-	12,600
Trabzon	Yomra	Kanköy	3,310	1,11	-	-	-	36,741
TOPLAM			62,870					1,679,793

Not: (01.01.2000) Tenörü %1'in altında olan bakır rezervleri toplam olarak 696x10⁶ ton ve metal içeriği 2x10⁶ ton'dur.

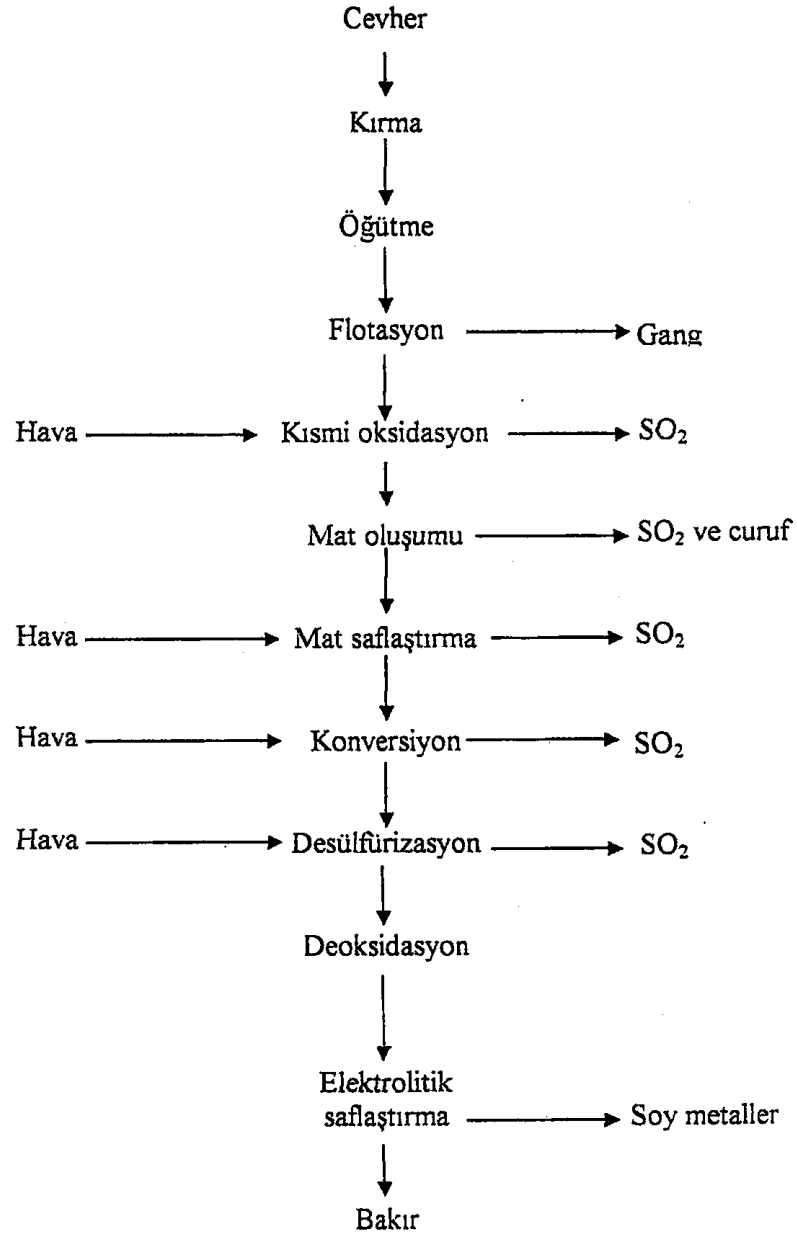
2.6 Bakır Üretim Yöntemleri

Bakır, çeşitli piro, hidro ve elektrometalurjik metotların kullanılmasıyla cevherlerinden saf olarak üretilmektedir. Pirometalurjik metotlar, sülfürlü, oksitli ve nabit bakır cevherlerine, hidrometalurjik metotlar ise düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerine uygulanır. Elektrometalurji metotları da yukarıdaki yöntemlerin son kademesi olarak her ikisine de uygulanır. Böylece, pirometalurji metotlarıyla elde edilen saf olmayan bakır, elektrolitik arıtmaya tabi tutularak saf katot bakıra çevrilir. Benzer şekilde hidrometalurjik yollarla sulu çözeltiye alınan bakır, elektro kazanım yoluyla katotta saf olarak toplanabilmektedir. Dünya bakır üretiminin %80'i sülfürlü cevherlerden yapılır.

2.6.1 Pirometalurjik Yöntemler

Günümüzde bakır üretiminin çoğunluğu pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Pirometalurjik yöntemlerle üretimde temel olan, cevheri fırında cüruf yapıcılarla birlikte ergitip, önce bakırca zengin bir mat fazı üretilip cürufu dışarı almak, sonra bu mat fazından bakırı havanın oksijeni ile yükseltgeyerek %98-%99 saflıkta blister bakır üretmektir. Blister üretimi akım seması Şekil 2.2' de verilmiştir.

Ergitme işlemlerine geçmeden önce, cevher veya konsantre ya önce fazla kükürdünün atılması için kavrulmakta ya da sinterlenmektedir. Kavrulan malzeme ile birlikte flotasyon konsantresi, reverber fırında ergitilmektedir. Ergitme işlemi sırasında bakır mat fazında toplanmaktadır. Reverberden ergimiş olarak gelen mat, konverterlerde yükseltgeyici bir işlemle blister bakır haline dönüştürülmekte, blister bakır ise önce ateşte arıtma ve daha sonra elektrolitik saflaştırma işlemlerine tabi tutularak rafine bakır elde edilmektedir. Genel olarak pirometalurjik bakır üretim yönteminin şeması Şekil 2.2' de gösterilmiştir (Moore, 1990)



Şekil 2.2 Pirometalurjik olarak bakır üretim şeması (Moore, 1990).

2.6.2 Hidrometalurjik Yöntemler

Bakır cevherleri genel olarak uzun yıllardan beri ve çoğunlukla pirometalurjik yöntemlerin kullanılmasıyla işlenmektedir. Ancak son yıllarda pirometalurjik yöntemlerin yerini hidrometalurjik yöntemler almaktadır. Pirometalurjik yöntemler çevreye yayılan SO_2 gazlarından, cevherin belli bir konsantrasyona kadar zenginleştirilmesi gerekmesinden, bakırla beraber bulunan diğer metalleri kazanılmasında büyük kayıplar olmasından ve işletme maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı yerini hidrometalurjik yöntemlere bırakmaya

başlamıştır. Bu yöntemlerde temel prensip cevher içindeki kıymetli elementi, olabildiğince seçici olan, bir reaktif ile çözündürerek çözeltiye almaktır (Canbazoğlu 1979, 1986).

Hidrometalurjik yöntemlerde cevher değişik şekilde liç edilmektedir. Bu liç metotları yerinde liç, yığma liç, perkolasyon liçi ve karıştırma liçi olarak isimlendirilmektedir.

Yerinde liç işleminde, hava ve liç çözeltisi cevherin bulunduğu maden yatağında açılan tünel ve sondajlardan geçerek istenilen bileşenin çözünmesi sağlanır ve liç çözeltisi bir havuzda toplanarak değerlendirilir.

Yığma liç işleminde maden yatağından çıkartılarak bir alanda toplanan cevher uygun liç çözeltisi ile liç edilir.

Perkolasyon liçinde kırılan ve öğütülen cevher liç çözeltisiyle ters akım prensibine göre liç edilir. Bu işlemde liç çözeltisi ilk olarak kısmen liç edilmiş daha düşük tenörlü cevherle karşılaşır ve gittikçe çözelti içindeki istenilen bileşen artar.

Ajitasyon liçi olarak da bilinen karıştırma liçinde cevher liç çözeltisi bulunan tanklara doldurulur ve basınçlı hava ile veya mekanik olarak belli bir süre karıştırma yapılarak liç yapılmaktadır. Karıştırma işleminin ardından tikinerlerde (kıvamlaştırıcılar) liç çözeltisi ayrılır.

Hidrometalurjik yöntemlerde maden yatağından çıkartılan cevher kırma ve öğütme işleminden sonra uygun liç çözeltisiyle çözündürme yapılarak elde edilen çözeltiden metalik bakır üretilmektedir. Bakır cevherlerinin liçinde sülfürik asit, amonyak, amonyum tuzlan, klorür-sülfat çözeltileri, nitrat çözeltileri ve mikroorganizma bulunan çözeltiler kullanılabilir (Gülfen, 2002).

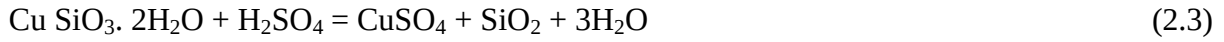
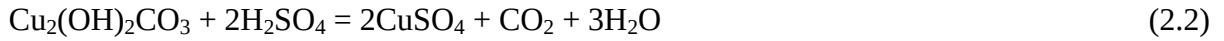
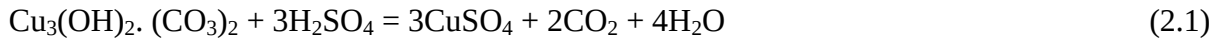
Sülfürik asit oksitli bakır cevherlerinden bakır üretiminde en çok kullanılan liç çözeltisidir. Sülfürlü bakır cevherlerinin liçinde tek başına kullanılmaz. Beraberinde yükseltgen olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ veya O_2 kullanılır. Diğer bir şekilde, sülfürlü bakır cevheri kalsine edildikten sonra sülfürik asit içinde çözündürülür. Amonyak ve amonyum tuzlan oksitli bakır cevherleri ve nativ bakır cevherinin çözündürülmesinde, klorür çözeltileri (FeCl_3 , CuCl_2) konsantre sülfürlü bakır cevherlerinin çözündürülmesinde ve klorür-sülfat çözeltileri bakır matının çözündürülmesinde liç çözeltisi olarak kullanılmaktadır. Oksitli bakır cevherleri ve sülfürlü bakır cevherlerinin hidrometalurjik yöntemle işlenmesinde farklılıklar vardır. Oksitli bakır cevherlerinin liç edilmesinde asidik veya kompleksleştirici çözeltiler kullanılırken, sülfürlü bakır cevherleri yükseltgen maddelerin bulunduğu liç çözeltilerinde veya yükseltgendikten

sonra asidik veya kompleksleştirici maddelerin olduğu çözeltilerde liç edilmektedir. Sülfürlü cevherler oksitli cevherlere göre çözünmeye karşı daha dirençlidir (Yılmaz vd., 2007; Gülfen, 2002).

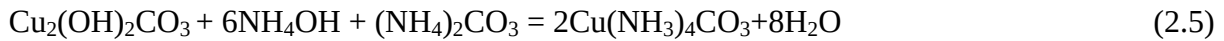
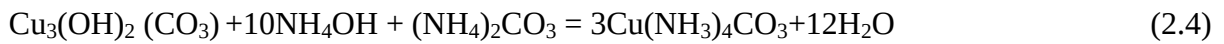
Bakır cevherleri arasında kalkopirit minerali diğerlerine göre çok daha fazla bulunmaktadır ve hidrometalurjik yöntemler üzerine yapılan araştırma ve çalışmalar çoğunlukla bu tip cevherler üzerine yoğunlaşmıştır (Canbazoğlu 1979).

2.6.2.1 Oksitli Bakır Cevherlerinin Hidrometalurjisi

Bazı oksidik bakır minearlleri azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) ve krisokoldir ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bu mineraller sülfürik asit ile kolaylıkla çözünürler. Çözünme mekanizmaları aşağıda verilmiştir:



Yüksek asit mukavemeti, yüksek sıcaklık, ince konsantre ve iyi karıştırma hızlı çözündürme sağlar. Yığın, karıştırma ve perkolasyon liçi oksitli cevherlere atmosferik basınçta uygulanabilir. Amonyaklı amonyum karbonat da oksitli bakır cevherlerini çözebilir.



Bu mekanizma yüksek kalsiyum ve magnezyum karbonat içeren cevherlere uygulanabilir. Bu gibi durumlarda sülfürik asit yüksek asit tüketiminden dolayı tercih edilmez (Venkatachalam, 1998).

2.6.2.2 Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Hidrometalurjisi

Sülfürlü bakır cevherleri kalsine edilerek liç edilebildiği gibi direk olarak uygun çözücülerle de liç edilebilmektedir. Kalsine edilmiş ürünler kolayca asit veya kompleksleştirici çözücülerle liç edilirken, direk liç yapılması durumunda yükseltgeyici uygun çözücüler kullanılması gerekmektedir. Sülfürlü bakır cevherlerinin liç işlemlerinde sülfat, klorür, nitrat, amonyak ve biyolojik sistemler kullanılabilmektedir (Canbazoğlu, 1979 ; Gülfen, 2002).

Sülfürik Asit Liçi

Kalkopirit cevheri konsantre sülfürik asit çözeltisiyle liç edilebilmektedir. İki basamakta gerçekleştirilen çözündürmede, ilk olarak cevher 220-230°C sıcaklığında asit ile sülfürler sülfata dönüştürülür ve sonra su ile seyreltilerek liç edilir.



Diğer bir şekilde kalkopirit cevheri daha seyreltik sülfürik asit ve oksijen çözeltisinin bulunduğu ortamda çözünmektedir. Bazen oksijen yerine ozon da kullanılmaktadır (Venkatachalam, 1991).



Ferrik Tuzları Liçi

Fe(III) tuzlarının kullanıldığı proseslerde, kullanılan asidin sülfürik veya hidroklorik asit olmasına bağlı olarak, sırasıyla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 kullanılmaktadır. Fe^{+3} iyonlarının yükseltgeyici etkisi bulunmakta ve pek çok mineral, metal ve alaşımlarının çözünmesinde etkili bir görev yapmaktadır. Ancak ortam, pH'ı 2-3 değerine düşürüldüğünde Fe^{+3} kolaylıkla hidroliz olduğundan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çökmesini engellemek için pH'ın denetim altında tutulması gerekmektedir (Yılmaz vd., 2007).

Bakır liçi işleminde kullanılan ferrik sülfatın, oksitlenmiş bakır cevherine ilaveten sülfürler için de $(\text{CuFeS}_2 + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{CuSO}_4 + 5\text{FeSO}_4 + \text{S}^\circ)$ çözdürücü rol oynadığı Dutrizac (1981) tarafından bildirilmiştir.

Kalkozitin ferrik iyonlarının etkisinde aşağıdaki eşitliklere göre çözündüğü Dutrizac ve MacDonald (1974) tarafından bildirilmiştir.

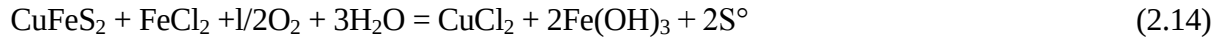


Net reaksiyon,



şeklindedir.

Kalkopiritin liç edilmesinde kullanılan ferrik (Fe^{+3}) klorürün çözünme reaksiyonları aşağıdaki tepkimelere göre gerçekleşmektedir (Antonijevic ve Bogdanovic, 2004; Uçar, 2005).



Bakteriler Yardımıyla Liç

Bakteriler toprak, hava ve suda bol miktarda bulunan mikro organizmalardır. Maden ocaklarının sularında bol olarak bulunan bakteri türleri kalkopiriti, kovellini, borniti, enargiti ve tetrahedriti yükseltgeyerek CuSO_4 'e dönüştürürler. Bakteri liçini etkileyen parametreler; havalandırma, ısı, mineral tane boyutu, ortam pH'ı, karıştırma hızı ve bakterileri besleyen diğer mineraller olarak sayılabilir.

Genel olarak sülfürlü mineraller ile birlikte bulunan piritin bakteriyel oksidasyonu ile oluşan ferrik demir, oksitleyici olarak görev almaktadır (Uçar, 2005).

2.6.2.3 Doğrudan Liç

Cevherlerin pirometalurjik yöntemlerle işlenmesi esnasında atmosfere salınan SO_2 gazının taşınması ve depolanması sorun teşkil etmektedir. Benzer sorunlarla liç öncesi kavurma işlemlerinde de karşılaşılmalıdır. Liç öncesi yapılacak kavurma işlemi sırasında çözünmesi zor olan ferritlerin oluşması ise metalin istenen verimlerle çözünmesini engelleyen ve artıkta kayba yol açan bir diğer problemi ortaya koymaktadır. Tüm bu sakıncalar, özellikle sülfürlü cevherlerin belli bir ufalamadan sonra doğrudan liçi ile ortadan kaldırılabilir. Hatta uygun şartlar sağlanabilirse bağlı kükürdün elementel sülfür halinde bir yan ürün olarak kazanılması mümkündür. Ancak oksitli cevherlere rahatlıkla uygulanabilen doğrudan liç yöntemlerinin sülfürlü cevherlere de aynı şekilde uygulanabildiği pek söylenemez. Bunun için atmosferik şartlarda kuvvetli oksidan şartlara veya otoklavlarda yüksek sıcaklık ve yüksek oksijen basıncına ihtiyaç vardır.

Doğrudan liç yöntemleri en fakir cevher ve atıklardan en zengin cevher ve konsantrelere kadar çeşitli kaynaklara uygulanabilmektedir. Halen pirometalurjik yöntemlerle işlenebilen konsantrelere bile çevre kirlenmesi ve ekonomik nedenlerle doğrudan liç uygulamaya başlanmıştır.

Cevherin doğrudan liç edilmesi o cevherin mineralojik yapısına ve cevherde mevcut gang mineralinin cinsine ve miktarına sıkı sıkıya bağlıdır. Cevherin mineralojik birleşimi daha çok uygulanacak çözücü ortamın cinsini belirlerken, tenörü ve işletme durumu uygulanacak liç sistemini belirlemektedir.

Doğrudan liç ya atmosferik şartlarda veya otoklavda basınç şartları altında yapılır. Atmosferik şartlarda uygulanabilecek sıcaklık sınırlı olduğu için (kaynama sıcaklığı altında) çözünmeyi kolaylaştırmak için ya bir takım ilavelerle çözücü ortamın etkinliği artırılır veya cevher fiziksel olarak ince öğütme ile mekanik aktivasyona uğratılır (Akdağ, 1992; Antonijevic ve Bogdanovic, 2004).

Atmosferik Şartlarda Doğrudan Liç

Oksit tipi cevherlerin atmosferik şartlarda doğrudan liçinde fazla zorluklar yoktur. Genellikle seyreltik bir asidik ortam ve daha yumuşak liç şartları iyi bir liç işlemi için yeterli olmaktadır. Ancak bilindiği üzere, özellikle sülfürlü minerallerin atmosferik şartlarda liç edilmesinde kuvvetli oksidan tipli liç ortamına ve reaksiyonu hızlandırıcı şartlara ihtiyaç vardır. Bunun için de liç ortamının oksidasyon kabiliyetinin ferik iyonları ile artırılması, çözünmeyi aktive edici Ag^+ ve Cl^- gibi iyonların ilave edilmesi, sıcaklık ve karıştırma hızının mümkün mertebe yüksek tutulması ve hatta liç öncesi cevherin çok ince öğütülmesi gerekmektedir (Akdağ, 1992; Antonijevic ve Bogdanovic, 2004).

Otoklav Şartlarında Doğrudan Liç

Normal şartlarda zor çözünen sülfürlü konsantrelere veya bu şartlarda ancak uzun bir liç süresi sonunda istenen verimin alınabildiği oksit tipli cevherlere, en kısa zamanda en yüksek verim alabilmek için uygulanmaktadır. Burada da yine asidik veya bazik bir ortam sözkonusudur. Ayrıca ortam, oksidasyonu temin eden ve hızlandıran bir gaz (hava veya oksijen) basıncı altında tutulmaktadır.

Sülfür tipi minerallerin liçine örnek olarak, kalkopirit veya sfalerit konsantrelerinin 110°C sıcaklıkta ve 15-20 atm oksijen basıncında, sülfürik asitli (veya amonyaklı) ortamda liç edilmesi gösterilebilir (Akdağ, 1992; Antonijevic ve Bogdanovic, 2004).

3. ÇÖZÜNME MEKANİZMALARI

Liç işlemlerinde tepkime hızı; tepkimeye giren ya da tepkime ürünleri derişiminin zamana göre nasıl değiştiiğini gösterir. Bilindiği gibi liç işlemlerinde çözünme hızı genellikle zamanla azalmaktadır. Bu durum; tepkime süresi ilerledikçe tepkimenin meydana geldiği yüzey alanının küçülmesi, çözücü derişiminin azalması veya yüzeyde koruyucu bir tabakanın oluşması (pasivasyon) nedeniyle meydana gelmektedir. Çözünme hızı aynı zamanda doğrudan aktivasyon enerjisine bağlıdır. Liç işlemlerinde aktivasyon enerjisinin büyüklüğü çözünme olayının zorluğunu gösterir. Yani zor çözünen mineral yüksek aktivasyon enerjisine sahip olmaktadır (Aydoğan, 2000).

3.1 Liçi Etkileyen Faktörler

Hidrometalurjik işlemlerin birçoğu heterojen reaksiyonlardan ibarettir (birden fazla faz arasındaki reaksiyon tipi). Bu reaksiyonların hızı öncelikle liç sisteminin hidrodinamiğine (karıştırma ve difüzyon gibi) ve sistemde mevcut bileşenlerin kimyasal etkileşimlerine bağlıdır. Açık bir ifade ile herhangi bir cevherin sulu bir ortamda liçi aşığıdaki faktörlerin etkisi altındadır:

1. Cevherin tane boyutu.
2. Çözücünün bileşimi ve derişimi.
3. Çözücü ile cevherin temas süresi.
4. Liç Sıcaklığı.

Bunlara ilaveten, cevherin oluşum tarzının ve bileşiminin de liçi etkilediği bir gerçektir.

3.1.1 Cevherin Tane Boyutu

Liçe amaç, cevherin yapısında yer alan bir mineralin tam manasıyla sulu çözücü ile temas edip çözünmesidir. Bunun ise, aktif yüzey alanı büyüdüğünde arttığı şüphesizdir. Kırma ve öğütme işlemleri ile sağlanan bu ön hazırlama masraflı bir iştir. Dolayısıyla, cevherin hangi sınıra kadar ufalanacağı, bu ufalamadan elde edilen metal ekstraksiyon verim artışının iyi bir optimizasyonuna dayanır.

Özellikle sülfür tipi minerallerin liçindeki verim artışı tane boyutunun küçültülmesi oranında belirginleşir. Örneğin sulu çözücü ortama karşı çok dayanıklı olan kalkopiritin sülfürik asitli

ortamdaki çözünme hızının tane boyutuna göre değişimi aşağıda verilmiştir:

%52,6'sı -325 mesh olan CuFeS_2 'nin %66,7'si 11 saatte

%99,5'i -325 mesh olan CuFeS_2 'nin %66,7'si 2,5 saatte

çözünmektedir.

3.1.2 Çözücünün Bileşimi ve Derişimi

Çözücünün cinsi ve derişimi birçok faktöre bağlı olarak saptanır. En başta, çözünmesi istenen metal mineralinin ve bu mineralle birlikte bulunan gang mineralinin cinsi seçilecek çözücü cinsini belirlemektedir. Örneğin azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) ve krisokol ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gibi bakır mineralleri % 1-5 H_2SO_4 içeren ortamda, 1-2 saatlik bir süre içersinde % 100 oranında çözünürken; kalkopirit (CuFeS_2) ve kovellin (CuS) gibi mineraller için hem sülfürik asitle birlikte ferik sülfat gibi yardımcı bir oksidana, hem de daha ince öğütme ve uzun liç süresine ihtiyaç vardır. Oksit tipli bir cevher için seyreltik sülfürik asit ne derece uygun ve yeterliyse; cevherde bol miktarda asit tüketici karbonatlı bileşimlerin bulunması durumunda o derece kullanışsızdır. Böyle bir durumda fazla miktarda asit tüketimi olmakta ve istenmeyen bazı mineraller de çözeltiye geçmektedir. Bu karakterdeki bir cevher ya önce oksit bileşimine dönüştürülür veya bazik bir ortamda liç edilir.

Çözücünün cinsi ve bileşiminin yanı sıra, derişiminin de çözünme verimi ve meydana gelecek ürünlerin cinsi üzerinde etkisi vardır. Ayrıca, çözücü derişimin kontrollü şekilde ayarlanmasıyla, liç sırasında yardımcı reaktifler oluşturulabilmekte veya çözeltiye geçmesi istenmeyen bazı bileşikler çöktürebilmektedir.

3.1.3 Çözücü ile Cevherin Temas Süresi

Liç işlemi esasında çözücü ile cevherin en iyi şekilde temas ettirilmesine dayanır. Bu ise, ya cevherin çok iyi öğütülmesi, ya çözücünün taneler arasında hızlı ve sürekli bir şekilde dolaşımının temin edilmesi veya çözücü ile cevherin temas süresinin uzatılması ile mümkündür. İri taneli cevherlerle yapılan yerinde, yığın veya süzme tipi liç işlemlerinde bu süre uzun, daha ince taneli cevherlerle yapılan liçlerde ise gereken süre çok daha kısadır.

Liç süresi metal mineralinin çözünmesi üzerinde etki yaptığı gibi, liç boyunca çözücü derişimin değişmesi ve çözeltide fazla istenmeyen demirin, hidroliz yoluyla liçi üzerinde de etkilidir. Örneğin sfalerit (ZnS) konsantresinin sülfürik asitli ve oksijen basınçlı ortamda liçi

140-150°C sıcaklıkta ve 1-2 atm. oksijen basıncında yürütülebilmektedir. Temas süresi arttıkça serbest sülfürik asit miktarı azalır ve aynı zamanda çözeltide, belli bir süre içerisinde en üst düzeye artmış olan demir miktarında, süre arttıkça belirgin bir düşmenin olduğu görülmüştür.

Bu düşme, belli bir süreye kadar çözünmüş olan demirin, bir süre sonra sülfat ve hidrat karışımı halinde çökmesi sebebiyle meydana gelmektedir. Benzer durum kalkopirit konsantresinin sülfürik asit-basınç liçinde de mevcuttur. Demirin belli bir süreden itibaren düşmeye başlamasına neden tamamen pH değişimiyle ilgilidir.

3.1.4 Liç Sıcaklığı

Sıcaklığın çözünme üzerindeki etkisi büyüktür. Ancak sıcaklık etkisi tüm çözücü cinslerinde aynı değildir. Örneğin, CuS'in ferrik sülfat ve ferrik klorürlü ortamda çözünmesi üzerinde oda sıcaklığı aynı etkiye sahip olduğu halde, sıcaklığın 95°C' ye çıkarılması klorürlü ortamın etkisini daha fazla arttırmaktadır. Ferrik sülfatlı ortamda bile, arttırılan sıcaklığın kalkopiritin çözünmesi üzerindeki etkisi aşağıda olduğu gibi oldukça belirgindir:

35°C sıcaklıkta liçte, 57 günde %33 verim

50°C sıcaklıkta liçte, 14 günde %44 verim

100°C sıcaklıkta liçte, 5 saatte %38 verim

Yükseltelen sıcaklığın, liç esnasında çözünüp bazı nedenlerle çökelen metal bileşiklerinin tekrar çözünmesi üzerinde de olumlu etkileri vardır.

Sıcaklık artışının minerallerin çözünmesi üzerinde etkinliği fazla ise de, belli sınırların üzerinde uygulanması pek istenmemektedir. Atmosferik şartlardaki liç işlemlerinde doğal olarak 100°C 'ye yakın sıcaklıkların üzerine pek çıkılamaz. Ancak, yüksek sıcaklığa ihtiyaç gösteren, bilhassa sülfür tipi cevherler basınç altında liç yapılır.

Sıcaklığın özellikle sülfürlü minerallerin liç edilmesi sırasında meydana gelen ürünlerin cinsi ve özelliği üzerinde de etkisi büyüktür. Örneğin, bir metal sülfürün (MeS) otoklavda liç edilmesi esnasında meydana gelen,

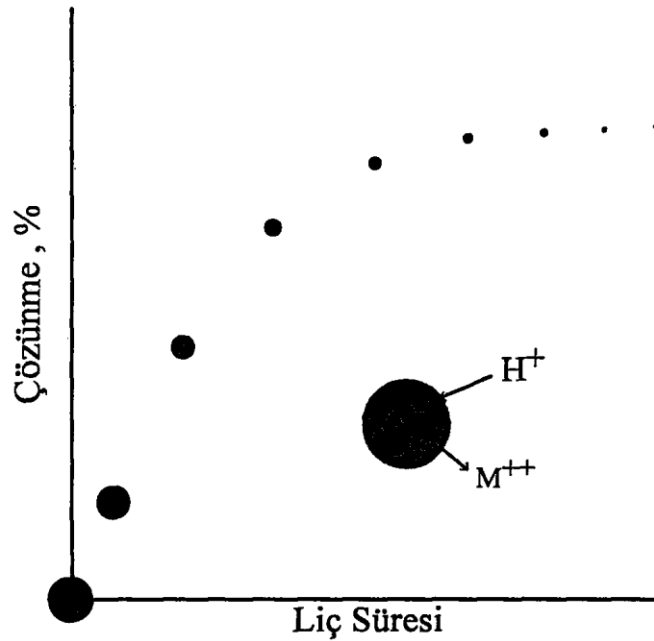


reaksiyonlar vasıtasıyla elementel sülfür oluşmaktadır. Elementel kükürdün 119°C 'nin

üzerinde ergidiği, dolayısıyla bu sıcaklığın üzerinde yapılan işlemlerde ergiyen bu kükürdün henüz çözünmemiş mineral dış yüzeyine yapışarak onun çözücü ile temasını kestiği ve bu nedenle de metalin çözünme hızını azalttığı da ayrıca iddia edilmektedir (Akdağ, 1992).

3.2 Tepkime Hızının Kimyasal Olarak Kontrol Edilmesi

Liç işlemi, ortamda bulunan katı maddenin, reaktantlar tarafından çözünerek, çözelti içerisine taşınmasıdır. Dolayısıyla liç işlemi bir katı (çözeltiye alınmak istenen madde) ve bir sıvı (reaktif veya reaktif karışımı) fazdan ve heterojen bir fazdan meydana gelmektedir. Liç işlemi kinetik açıdan değerlendirilirken, liç işleminde kullanılan katının özelliklerine ve liç şartlarına da bağlı olarak genellikle heterojen faz reaksiyonlarının değerlendirilmesinde kullanılan kinetik modellerine başvurulur. Katı özelliklerin başında partikül boyutu ve şekli gelmektedir. Reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edilmesi durumunda, katı tane çözünme reaksiyonu süresince hacmi küçülür ve bir süre sonra tamamen çözünerek yok olur. Küre yarıçapı, zamanla doğru orantılı olarak değişmektedir. Çözülme süresince küre yarıçapının küçülmesi, reaksiyonun meydana geldiği yüzeyinde küçülmesine sebep olmaktadır (Uçar, 2005).



Şekil 3.1 Küre şeklindeki bir tanede çözünme reaksiyonları boyunca meydana gelen küçülme (Aydoğan, 2000)

Şekil 3.1' de görüldüğü gibi çözünme süresince küre yarıçapının küçülmesi, tepkimenin meydana geldiği yüzey alanının da zamanla küçülmesine neden olmaktadır. Herhangi bir geometrik şekildeki tanenin yüzeyinde meydana gelen tepkime hız denklemi aşağıdaki şekilde

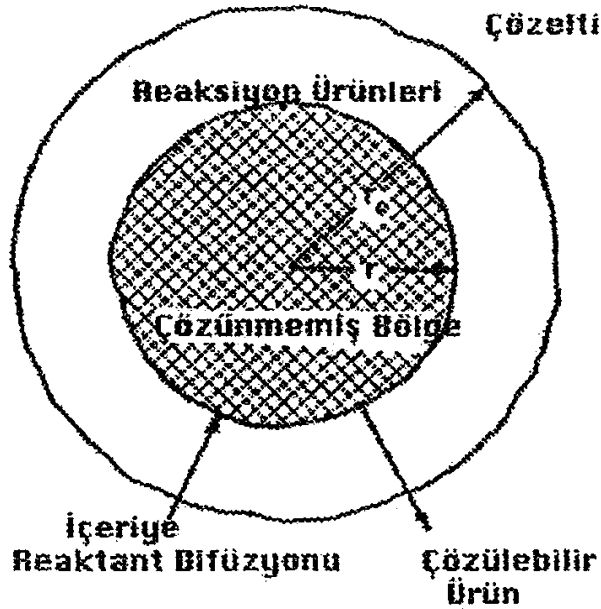
ifade edilebilir;

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{A}{s} k_0' \quad (3.3)$$

Burada A; tepkimenin meydana geldiği yüzey alanı, k_0' ; çeşitli faktörleri içine alan tepkime hız sabiti, n; tepkimeye uğramamış bölge içinde kalan mol sayısı ve s; bir molekülün ince kesit alanıdır (Aydoğan, 2000).

3.3 Tepkime Hızının Difüzyonla Kontrol Edilmesi

Reaksiyon ürünleri çözünme sırasında mineral yüzeyinde bir yapı meydana getirebilir. Bu durumda reaksiyon, çözünme sonucu oluşan tabaka içinden geçen yükseltgenin difüzyonuyla çözünme hızı kontrolü söz konusudur (Uçar, 2005).



Şekil 3.2 Reaksiyon ürünleri arasından difüzyonla bir tanenin çözünmesi (Uçar, 2005).

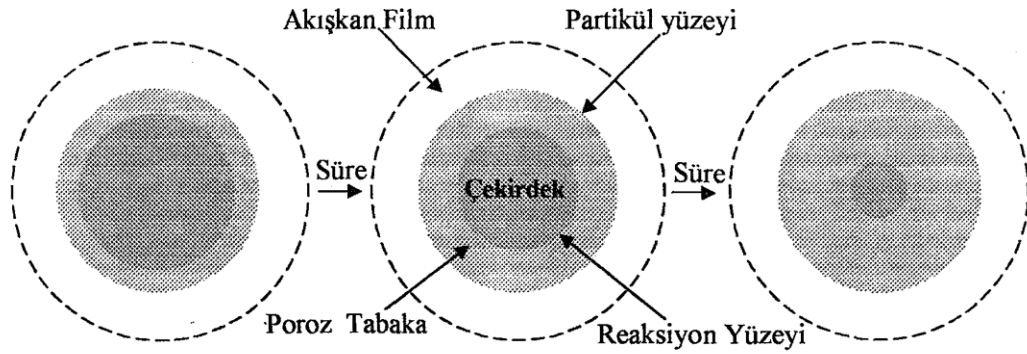
Şekilden de anlaşılacağı üzere, r tanenin yarıçapı, r_0 ise oluşan ürün ile birlikte tanenin yarıçapını temsil etmektedir. Burada r yarıçaplı tane zamanla reaksiyon ürünleri ile birlikte r_0 yarıçaplı taneyi oluşturmakta ve reaktant oluşan reaksiyon ürünlerinin içerisinden geçerek r yarıçaplı taneye ulaşmaktadır (Uçar, 2005).

3.4 Çözünme Kinetik Modelleri

Birçok hidrometalurjik ve pirometalurjik prosesler heterojendir. Heterojen reaksiyonlar en az

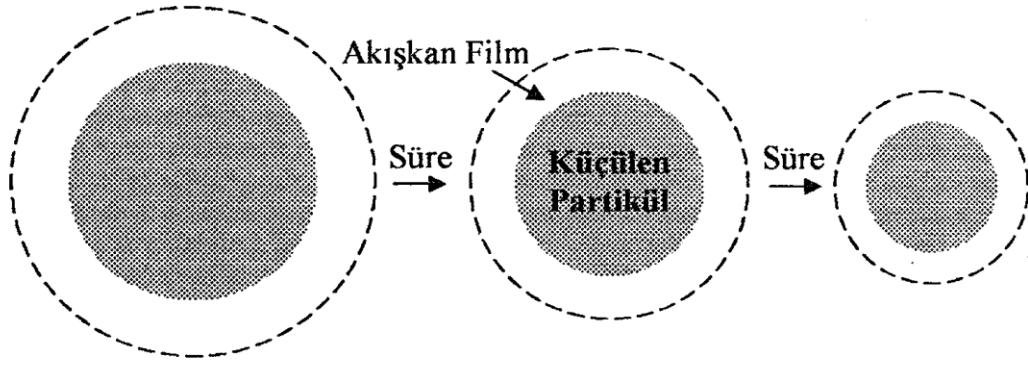
iki olmak üzere birçok faz arasında meydana gelen reaksiyonlardır (Wadsworth, 1979). Liç işlemi aslında, bir katı faz ve o katı fazı çözecek çözelti arasında geçtiği sanılmaktadır. Aslında, liç işlemi heterojen bir reaksiyon olduğu için kat-sıvı, sıvı-sıvı, katı-gaz ara yüzeylerinde de gerçekleşebilmektedir. Ara yüzeylerde gerçekleşen tepkimelerin hızı ve mekanizması hakkındaki bilgileri öğrenebilmek için kinetik yaklaşım yapmamız gerekmektedir.

Heterojen faz reaksiyonlarının açıklanmasında en yaygın olarak kullanılan iki temel model olup, özellikle liç proseslerinin değerlendirilmesinde bu modellerin kullanımı klasik bir işlem halini almıştır. Söz konusu bu modeller Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül Modelidir (Uçar, 2005).



Şekil 3.3 Küçülen çekirdek modelinin şematik gösterimi (Uçar, 2005).

Küçülen Çekirdek Modelinde, çekirdek reaktantla etkileşmesi sonucunda, çekirdek zamanla küçülürken, çekirdek yüzeyinde reaksiyon ürünlerinin de yer aldığı poroz bir tabaka oluşmaktadır. Zamanla çekirdek küçülürken, poroz tabakanın büyümesi söz konusudur. Dolayısıyla oluşan ürün tabakasından reaktantın çekirdeğe geçişi gerçekleşmektedir. İki faz arasındaki geçişin gerçekleşmesi için iki direncin varlığından söz edilmektedir. Bunlar reaktantın çekirdeğe ulaşabilmesi için reaksiyon ürünlerinin zamanla oluşturduğu tabakanın, akışkan reaktant geçişine gösterdiği direnç ve akışkan ile katı maddedeki reaktantın reaksiyonuna gösterilen dirençtir. Bu iki kademedен en yavaş olanı reaksiyon kinetiğini belirleyen kademe olacaktır (Uçar, 2005).



Şekil 3.4 Küçülen Partikül Modelinin Şematik gösterimi(Uçar, 2005).

Küçülen Partikül Modelinde ise, zamana bağlı olarak reaksiyon ürünlerinin çözeltiye alınması ile birlikte partikülün boyutunda sürekli olarak bir azalma meydana gelmektedir. Burada katı partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film boyunca meydana gelen difüzyon ve yüzey reaksiyonu, zamanla oluşan reaksiyon ürünlerinin çözeltiye transferini belirleyen adımdır. Küçülen Çekirdek Modelinde meydana gelen difüzyon olayı partikülün boyutu değişmeden ilerleyen reaksiyonla, dış yüzeyinde oluşan bir ürün tabakası boyunca difüzyon söz konusu iken, Küçülen Partikül Modelinde ilerleyen reaksiyonla boyutu küçülen partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film tabakası boyunca difüzyon söz konusudur (Uçar, 2005).

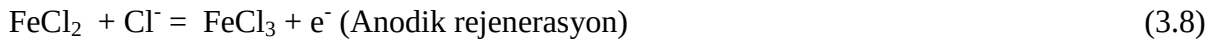
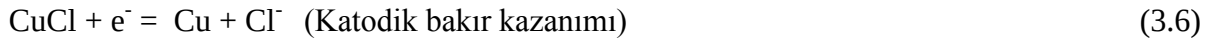
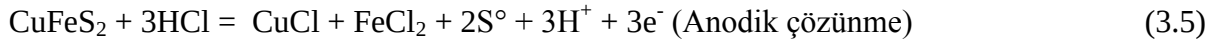
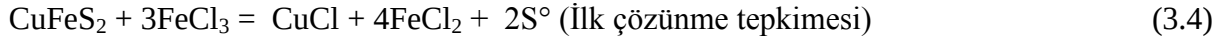
3.5 Sülfürlü Bakır Cevherleri Liç Uygulamaları

Sülfürlü bakır cevherleri ve konsantrelerinden bakır üretiminin büyük çoğunluğu pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Pirometalurjik proseslerde SO_2 gazı çıkışına bağlı olarak çevre sorunları meydana gelmektedir. Bu sorunun çözümüne yönelik olarak ya sülfürik asit üretim tesisi için ilk yatırım giderlerinin maliyeti ya da üretilen asidin depolanması ile pazarlanması konularında karşılaşılan zorluklar alternatif hidrometalurjik prosesler geliştirilmesini sağlamıştır. Söz konusu proseslerin başlıcaları Cymet, CLEAR, Sherritt Gordon Cominco, oksijen ortamda H_2SO_4 - basınç ve oksijenin bulunduğu ortamda amonyak-basınç liçleri olarak sıralanabilir.

U.S.B.M. (U.S. Bureau of Mines) ve MINTEX prosesi; kalkopirit konsantrelerinin işlenmesi amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntemde kalkopirit konsantrelerinin oksidasyonu sadece ferrik klorür (FeCl_3) yardımı ile yapılmaktadır. -325 mesh (0.044 mm) tane boyutundaki kalkopirit konsantresi kaynama sıcaklığında (105°C) 212 g/L Fe^{+3} içeren çözeltide 8 saat süreyle liç edilmektedir. Katı-sıvı ayırımı yapıldıktan sonra çözeltideki bakır

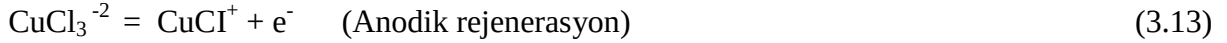
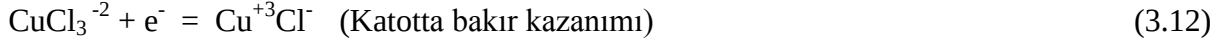
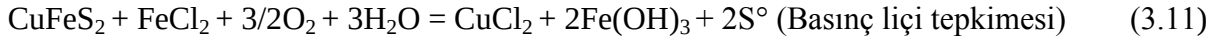
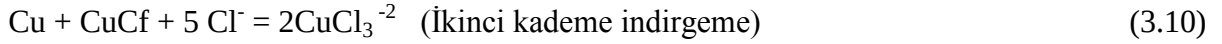
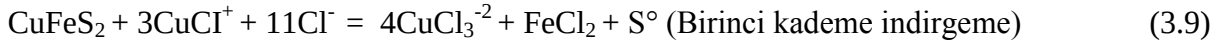
elektroliz yöntemi ile kazanılmakta ve boş çözeltideki FeCl_3 rejenerasyonu çözeltiye hava üflenerek sağlanmaktadır.

Cymet (Cyprus Metallurgical Corp.) prosesinde, kalkopirit konsantresi çok adımda asidik fenik klorür (FeCl_3) liğine tabi tutulmaktadır, işlem sırasında çözünmeyen sülfürler anodik tepkime ile çözeltiye alınmaktadır. Tüketilen FeCl_3 'de elektrolitik olarak rejenere edilerek tekrar kazanılmaktadır. Aşağıda ferrik klorür liçi kapsamında oluşan tepkimeler verilmiştir.



Cymet 1973'de yaklaşık kapasitesi 25 t/gün kalkopirit konsantresi işleyebilen ve sürekli çalışan bir pilot tesis kurmuştur. Cymet prosesi, pilot çapta klorürlü ortamda yüksek verimle (% 99) bakırın kazanılabileceğini ortaya koymuştur. 1982 yılında Cymet pilot tesisi kapatılmış ve bu proses o zamandan bu yana daha fazla geliştirilmemiştir (Girgin ve Canbazoglu, 2000; Dutrizac, 1992).

CLEAR (Copper Leaching Electrowinning and Recycle) prosesi, kalkopirit konsantrelerinin işlenmesinde klorür kullanılan hidrometalürjik proseslerden biridir. Bu proses Duval Corp. tarafından geliştirilmiş olup, yaklaşık 6 yıl 100 t Cu/gün kapasitesi ile üretim yapılmıştır (Dutrizac, 1992). Bu proses, 2 kademeli liç içermektedir. Birinci kademede kalkopirit; kaynama sıcaklığında (105°C) 20 g/L asidik CuCl_2 , 4 g/L FeCl_3 çözeltisi kullanılarak çözeltiye alınmaktadır. İkinci kademede; birinci kademedeki çözeltiye metalik bakır ilave edilerek +2 değerlikli bakır Cu^+ haline dönüştürülmektedir. Daha sonra katı-sıvı ayırımı yapılmaktadır. Elde edilen berrak çözeltiden bakır kazanımı ise elektroliz yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Birinci kademede çözeltiye alınamayan kalkopiritin çözündürülmesi amacıyla liç keki, 150°C sıcaklık ve 50 psi O_2 kısmi basıncında 44 g/L KCl çözeltisinde liç edilmektedir. Yüksek sıcaklık ve oksijen basıncından dolayı kükürdün bir kısmı sülfata dönüşmekte ve potasyum jarosit ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) olarak çökelmektedir. Temel tepkimeler aşağıda verilmiştir (Akser vd., 1977; Girgin ve Canbazoglu, 2000):



CLEAR ünitesi üretim maliyetlerinin yüksek oluşu dolayısıyla 1982'de kapatılmıştır (Uzunoglu, 1996).

Sherritt Gordon-Cominco prosesi, oldukça zor çözünen kalkopiritin çözünürlüğünün artırılması yönünde yapılan çalışmalarla geliştirilmiştir. Bu uygulamada, kalkopirit konsantresi kavurma işlemi ile CuSFeS_4 ve FeS bileşiklerine dönüştürülmektedir. Kavurma işlemi sırasında fırının oksijen zengin üst kısmında SO_2 gazı, indirgen özellikteki alt kısmında da H_2S gazı çıkışı olmakta, üst akım gazları sülfürik asite ve alt akım gazları da elementel kükürde dönüştürülmektedir. Kavurulmuş malzeme 3 ayn adımda sırasıyla; sülfürik asit, CuSO_4 çözeltileri ile aktivasyon ve oksijen ortamında sülfürik asit liğine tabi tutulmaktadır. Doygun liç çözeltilerindeki bakırda elektroliz yoluyla kazanılmaktadır. Temel tepkimeler aşağıda verilmiştir (Girgin ve Canbazoğlu, 2000):

Kavurma fırını üst tarafındaki tepkime:



Kavurma fırını alt kısmındaki tepkime:



Birinci adım liç:



İkinci adım liç:



Üçüncü adım liç:



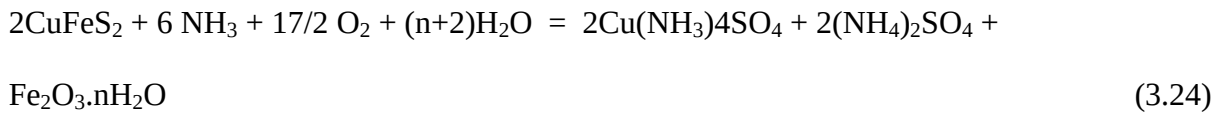
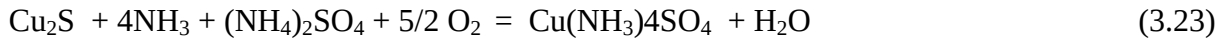
Kalkopirit ve kalkozin konsantrelerine oksijenli ortamda sülfürik asit kullanılarak doğrudan

basınç liçi uygulamaları yapılmaktadır. Genellikle 105- 110°C sıcaklık ve 138- 172 kPa oksijen kısmi basıncında bu tür prosesler gerçekleştirilebilmektedir. Liç çözeltisinin pH'ı 2.8 civarına çıkarılarak, demir çöktürülmekte ve çözeltiden metal kazanımı da elektroliz veya hidrojenle indirgenerek yapılmaktadır. Meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir (Uzunoğlu, 1996; Girgin ve Canbazoglu, 2000)



Sherritt Gordon yöntemi, sülfürlü bakır minerallerinin basınç altında amonyak ile liç edilmesinin endüstriyel uygulamasıdır. Bu proses, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ kompleksi oluşumuna dayanan bir prosestir. Kanada'nın Lynn Lake madeninden çıkarılan Ni, Cu, Co kompleks cevherini işlemek için geliştirilmiştir. Kurulan tesis 1954 yılından bu yana üretimine devam etmektedir. Bu yöntemde konsantre; amonyak+amonyum sülfat çözeltisi ile oksijen basıncı altında ve 85°C sıcaklıkta karıştırılarak liç edilmektedir. Liç çözeltisinde bulunan serbest amonyakın bir kısmı damıtma ile ayrılmaktadır. Daha sonra, çözelti içinde bulunan bazı sülfür bileşikleri 250°C sıcaklıkta ve 27 atm basınç altında sülfat bileşiklerine oksitlenir. Serbest amonyak sülfürik asitle nötrleştirildikten sonra 40 atm basınç altında 200°C sıcaklıkta, bakır hidrojenle çöktürölüp kazanılmaktadır (Akser vd., 1977; Uzunoğlu, 1996).

Arbiter yöntemi, Sherritt Gordon yöntemine çok benzemektedir. Arbiter yönteminde hava yerine oksijen kullanılmakta olup yüksek basınçlara ihtiyaç duyulmamaktadır. Sherritt Gordon yönteminden diğer bir farklılığı da, bakır çözeltiden iyon değiştiriciler yardımıyla sıyırılmasıdır. Aşağıda Arbiter yönteminde değişik bakır minerallerinin çözünmeleri verilmektedir (Akser vd., 1977; Girgin ve Canbazoglu, 2000):

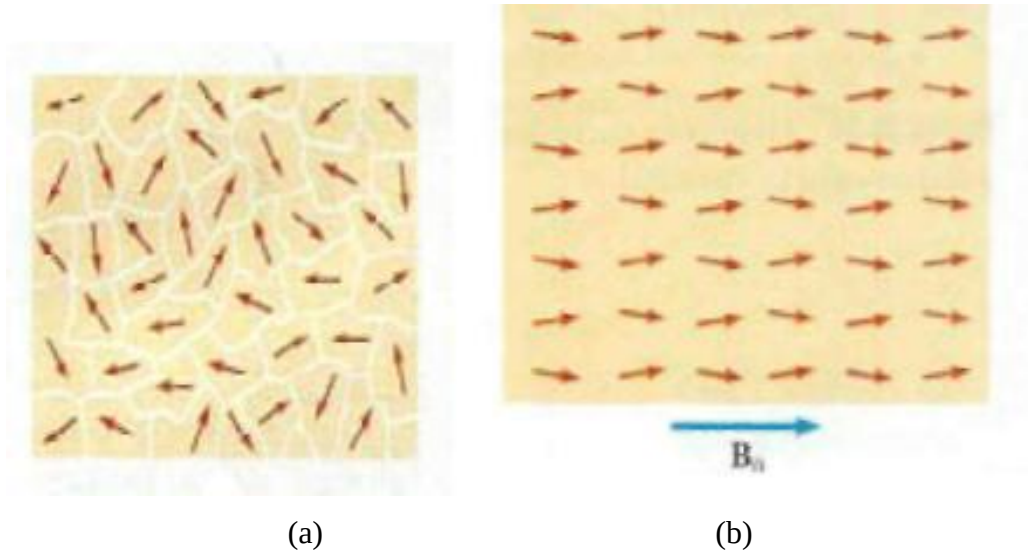


4. MİKRODALGA ENERJİSİ VE UYGULAMALARI

4.1 Mikrodalga Enerjinin Temel Kavramları

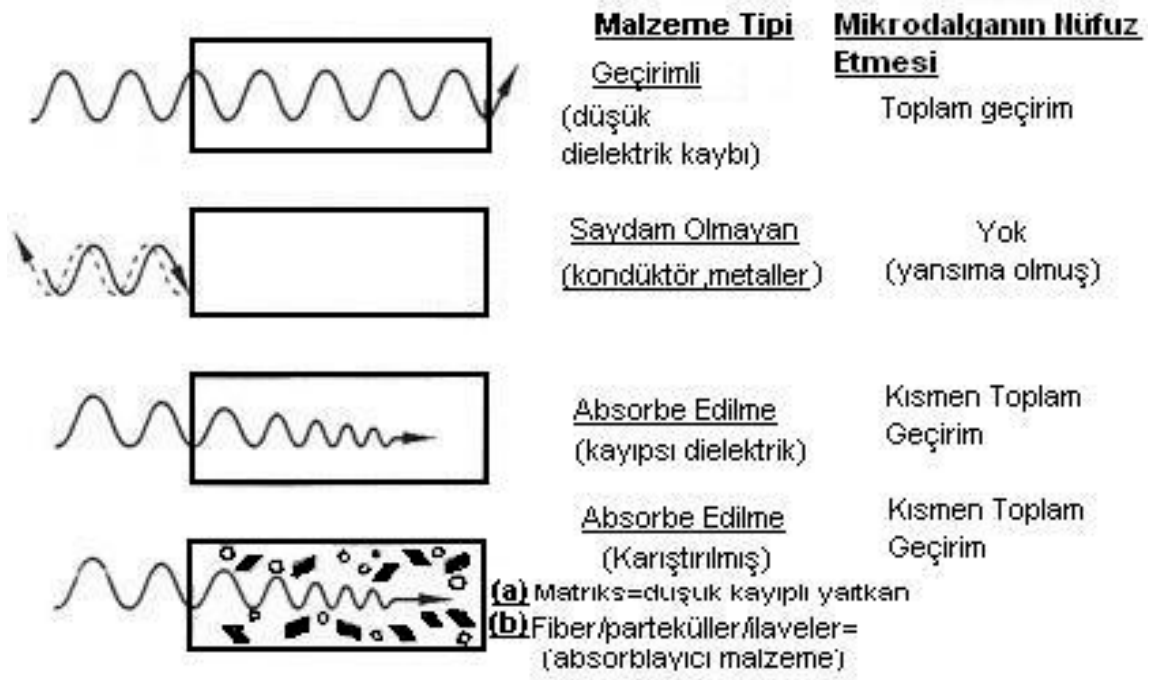
Mikrodalga enerjisi, 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur. Mikrodalgalar, molekül ya da iyonların hareketlenmesine yol açar. Yansıtılabilir, iletilebilir, absorblanabilir ve absorblandığı malzeme içerisinde ısı üretimine yol açar (Haque, 1999).

Mikrodalgalar iyonik parçacıkların göçü veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler harekete neden olurlar. İyonik iletim uygulanan elektromanyetik alandaki çözünen veya titreşen iyonların göç etmesini, dipol rotasyon ise polarize olmuş moleküllerin bir düzene (hizaya) sokulmasını ifade etmektedir. Şekil 4.1' de moleküllerin hizaya sokulması görülmektedir (Toraman, 2007, Kutbay ve Kuşkonmaz 2004).



Şekil 4.1 a) Gelişigüzel hareket eden polar moleküller b) Elektromanyetik alanla hizaya sokulan moleküller (Toraman, 2007).

Metaller saydam olmadıkları için mikrodalgalar yüzeyden yansıma yaparlar. Bu nedenle metalleri mikrodalga ile ısıtamayız. Genelde metaller yüksek iletkenliğe sahiptir ve iyi yansıtıcılardır. Dielektrik özelliğe sahip olan seramik malzemelerden mikrodalgalar geçirirli olarak geçer. Bu nedenle seramikler yalıtandır ve mikrodalga fırında malzemenin ısıtılmasını desteklemek için kullanılırlar (Kutbay ve Kuşkonmaz 2004).



Şekil 4.2 Malzemelerin mikrodalga ile etkileşimi (Kutbay ve Kuşkonmaz 2004).

Bir malzemeyi mikrodalga ile ısıtma işlemi büyük oranda malzemenin tüketme (dissipation) faktörüne (dielektrik kayıp tanjantı, $\tan\delta$) bağlıdır. Belirli bir frekans ve sıcaklıkta elektromanyetik enerjinin ısı enerjisine dönüştürülme yeteneği olan bu faktör, malzemenin dielektrik kaybı veya “kayıp” faktörünün (ϵ'') dielektrik sabitine (ϵ') oranı [$\tan\delta = (\epsilon'' / (\epsilon'))$] olarak ifade edilir.

“Relatif geçirgenlik” olarak da tanımlanan dielektrik sabiti (ϵ'), mikrodalga enerjisinin malzeme içerisinden geçmesi esnasında bu enerjinin malzeme tarafından tutulabilme/alıkoyma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Bu büyüklük, enerjinin ne kadarının malzeme tarafından absorplanıp ısıya dönüştüğünü ve ne kadarının hava-malzeme ara yüzeyinde yansıdığını göstermektedir.

Dielektrik (kayıp) faktörü (ϵ'') ise malzemenin enerjiyi tüketmesinin bir ölçüsüdür. Diğer bir deyişle, “kayıp” faktörü, giren mikrodalga enerjisinin malzeme içinde ısı olarak tükenmesiyle kayıp miktarını vermektedir. Kayıp kelimesi malzemeye nüfuz edip ısı olarak dağılan kayıp mikrodalga enerjiyi göstermek amacıyla kullanılmaktadır ve malzemenin, gelen enerjinin ne kadarını ısıya çevirebildiğinin bir göstergesidir. Bu nedenle, yüksek “kayıp” faktörlü bir malzeme mikrodalga enerji ile kolayca ısıtılabilir.

Mikrodalga ısıtmadan dolayı bir malzemede depolanan termal enerji miktarı şu faktörlere

bağlıdır:

—Elektrik alan gerilimi (güç yoğunluğu)

—Mikrodalga ışıınının frekansı

—Malzemenin dielektrik özellikleri

Bir malzemenin birim hacim başına güç soğurma (enerji depolama) yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde formülleştirilmektedir (Toraman, 2007) :

$$P_d = \Omega |E_0|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E_0|^2 \quad (4.1)$$

Burada;

P_d : Güç yoğunluğu (W/m^3)

Ω : Toplam geçirgenlik

f : Mikrodalga enerji frekansı (Hz)

ϵ_0 : Boşluğun geçirgenliği (8.854×10^{-12} F/m)

ϵ'' : Malzemenin dielektrik kayıp faktörü

E_0 : Mikrodalga enerji elektrik alan büyüklüğü (V/m)

4.2 Mikrodalga Fırınların Çalışma Prensibi

Mikrodalga ısıtma sistemi dört temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar;

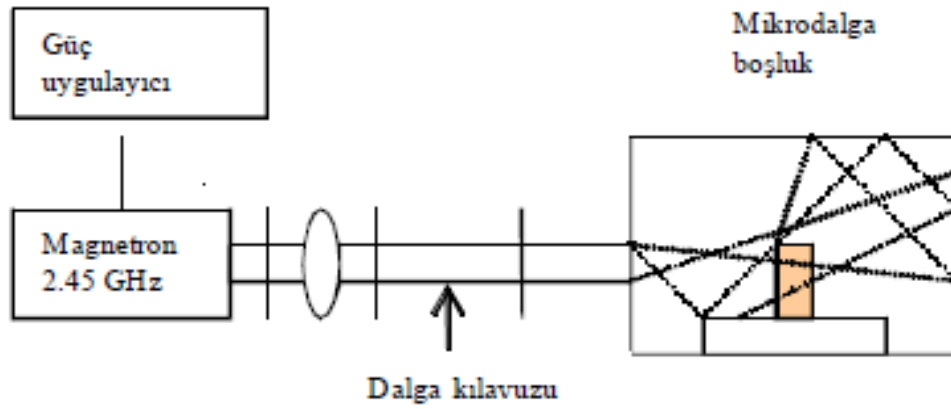
1- Güç uygulayıcı,

2-Güç kaynağı, mikrodalga üreten vakum tüpü, magnetron. Magnetron bir mikrodalga fırının kalbi durumundadır ve elektrik enerjisini radyasyona dönüştürmektedir.

3- Jeneratörden gelen mikrodalgaları aplikatöre ileten, dalga-rehberi

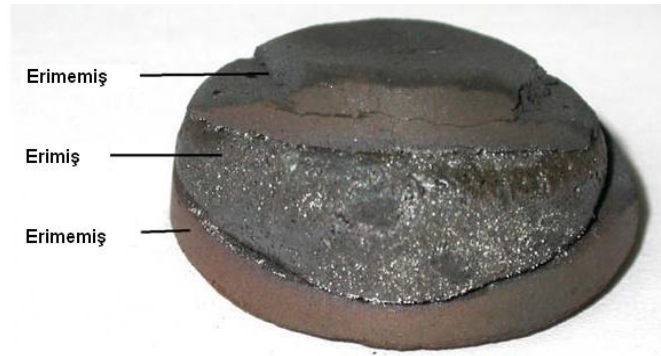
4- Hedef malzemenin ısıtılmasını sağlayan rezonans boşluk, (örneğin fırın)

Mikrodalga ısıtma sisteminin basit gösterimi ise Şekil 4.3' de verilmiştir (Çırpar, 2005).



Şekil 4.3 Mikrodalga ile ısıtmanın şematik gösterimi (Çırpar, 2005).

Mikrodalga radyasyon malzemenin içine nüfuz eder ve orada ısıya dönüşür. Bu yüzden malzemenin dışı içinden daha soğuktur. Şekil 4.4 redükleyici olarak karbon içeren bir ferronikel silikat laterit cevherinin mikrodalga işlem sonrası resmi göstermektedir. Mikrodalga enerjinin bu ters sıcaklık gradyanı önemli iç erimeye sebep olmuş, fakat briketin üst ve alt kısmı bozulmadan kalmıştır (Pickles, 2009).



Şekil 4.4 Mikrodalga işlem görmüş ferronikel silikat laterit cevheri briketinin resmi (Pickles, 2009).

4.3 Mikrodalga Isıtmanın Avantajları

Mikrodalga ısıtmanın geleneksel ısıtmaya göre birçok avantajı vardır:

- Enerji Penetrasyonu:

MD enerjisini madde yüzeyine bırakmaz, frekansına ve geliş açısına göre madde içinde belli bir işleme derinliği vardır.

MD malzemeleri içten ısıtmaya başladığından yüzeyde yanma oluşmaz.

Cisimlerin iç bölgelerinde istenilen nokta hedeflenerek ısıtma yapılabilir.

- Enerji Absorbsiyonunda Seçicilik:

Malzemeler mikrodalgayı yansıtıcı, absorblayıcı ve geçirici olarak sınıflandırılabilir. Mikrodalga ısıtmalarda polar ve küçük moleküllü solventler MD enerjisini fazla emerler. Malzemeler kuruyunca veya polarite özellikleri azalınca MD absorblama seçicilikleri azalabilir.

- Isıtma Prosesi Çok Hızlıdır:

Isıtma hızı 30 000°C/s'den 1°C/asır' a kadar ayarlanabilir.

Malzeme cinsi, ısınma ısısı, dielektrik özellikleri, geometrisi, ısı kayıp mekanizması ve MD ısıtıcının özellikleri gibi parametrelerden ısıtma hızı etkilenir. Örneğin ısıtma gücü 2 kat artınca hız da 2 kat artar.

- Malzemenin tümünde homojen ısıtma yapılabilir:

Konvansiyonel ısıtmalarda olduğu gibi malzeme içinde büyük ısı değişimi oluşmaz, ısıtma istenilen bölgeye ve geometriye göre ayarlanabilir.

Enerji dönüşüm verimi yüksektir.

Doğrudan doğruya hedeflenen malzeme ısıtılabilir.

Heterojen malzemelerde bazı bileşenler ısıtılıp, bazıları ısıtılmayabilir.

Fırının duvarları, taşıyıcı bantlar ve içindeki havanın ısıtılmasına gerek yoktur.

Fırının kendisi ısınmadığından, ayrıca soğutma ekipmanlarına ve izolasyona gerek yoktur.

Isıtma hızla kontrol altına alınabilmektedir ve daha hızlı proses kontrolü sağlar.

Isıtmanın başlaması ve kesilmesi çok hızlıdır.

Cihazların kapladıkları alan ve hacim çok küçüktür.

Mevcut tesislere kolaylıkla adapte edilebilir ve montajı kolaydır.

Ürün kalitesini artırır ve kabuklaşmayı önler.

Ürünün orijinal kokusu ve lezzetini muhafaza eder.

Proseste daha az atık ürün oluşur.

- Sıcaklığa Bağlı Pek Çok Kimyasal Reaksiyonu Başlatabilir:

Kataliz olarak kullanımı (Hot Spots) olabilir.

Organik sentezlerde, polimerizasyonda, plastiklerde solvent gidermede, emülsiyon bozmada, ilaç sanayinde kullanılabilir (Eskibalcı, 2007; Xia ve Pickles, 2000).

4.4 Mikrodalga Uygulama Alanları

Isıtma: Derinlemesine ısı yeteneği sayesinde mikrodalga kullanımı ile neredeyse her ısı transferi problemi çözülebilir. Mikrodalgalarda ilk yatırım maliyeti yüksektir. Ancak mikrodalga bileşenlerin fiyatı zamanla düşmektedir.

Gıda: Ürünler hızla ve eşit olarak çok yüksek sıcaklıklara çıkmaya gerek kalmadan pastörize edilebilir.

Kurutma: Ürün boyunca eşit, hızlı ısıtma polimerizasyon reaksiyonları için idealdir. (örneğin lastik kalıpların kurutulması)

Ergime ve Menevişleme: Mikrodalgaların kontrollü derin penetrasyon yeteneği büyük parçaların hızlı menevişlenmesini mümkün kılar.

Atık Kontrolü: Mikrodalga uygulamaları nükleer atıklar için, organik atıkların yakımı ve kauçuk ve asfaltın geri dönüşümü için tanımlanmıştır.

Proteinleri Değiştirmek: Taze ürünlerin çürüme hızını azaltmak için enzimler etkisiz hale getirilir.

Böcek savma: Böcek zararlıları mikrodalgalar kullanılarak öldürülebilir (Çırpar, 2005; Saltiel, 1995).

4.5 Mineral İşleme Proseslerinde Mikrodalga Enerji Kullanımı

Çeşitli çalışmalarla mikrodalga enerjinin cevher hazırlama ve metal geri kazanımı işlemlerinde kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Isıtma, kurutma, oksitli minerallerin karbotermik redüksiyonu, liç, kavurma ve ergitme, refrakter altın cevher ve konsantrelerinin ön işlemi, harcanmış karbon rejenerasyonu ve atık yönetimi gibi alanlarda mikrodalga enerji uygulamaları vardır (Haque, 1999).

20.yüzyılın başından itibaren minerallerin ön ısıtılmasının faydalı sonuçları biliniyordu.

Minerallerin aşınma direnci termal ön işlemle önemli ölçüde düşmesine rağmen işlem genel olarak ekonomik değildi. 1991’de demir cevheri numunelerinin termal ön işleminde mikrodalga kullanımı incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki mikrodalga radyasyon demir cevherlerinin çalışma indeksini %10-24 arasında düşürmüştür ve değirmen de daha az aşınmıştır. Öğütülebilirlikte artış ve geriye dönen cevher miktarında azalma görülmüştür.

1999’da ABD Maden Bürosu (US Bureau of Mines) tarafından bazı minerallerin mikrodalga ısıtma test sonuçları yayınlandı (Walkiewicz vd.,1998). Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de sonuçlar görülmektedir.

Test sonuçlarına göre en yüksek sıcaklıklar karbon ve metal oksitlerle elde edildi: NiO, MnO₂, Fe₃O₄, Co₂O₃, CuO ve WO₃. Çoğu metal sülfidler iyi ısındı fakat tutarlılık göstermediler. Metal tozu ve bazı ağır metal halojenleri de iyi ısındı; kuvarz, kalsit, feldspat gibi gang mineralleri ısınmadı. Bu çalışma göstermiştir ki, cevherlerin hızlı ısınması mikrodalga geçirgen matris içinde yeterli büyüklükte termal stres oluşturuyor ve bu mineral sınırlarında mikro çatlaklar oluşturuyor. Bu tip mikro çatlaklar liç verimliliğini arttırmanın yanı sıra öğütme verimliliğini de arttırır (Walkiewicz vd.,1998).

Çizelge 4.1 Minerallerin sıcaklığı üzerinde mikrodalga ısıtmanın etkisi (Walkiewicz vd.,1998).

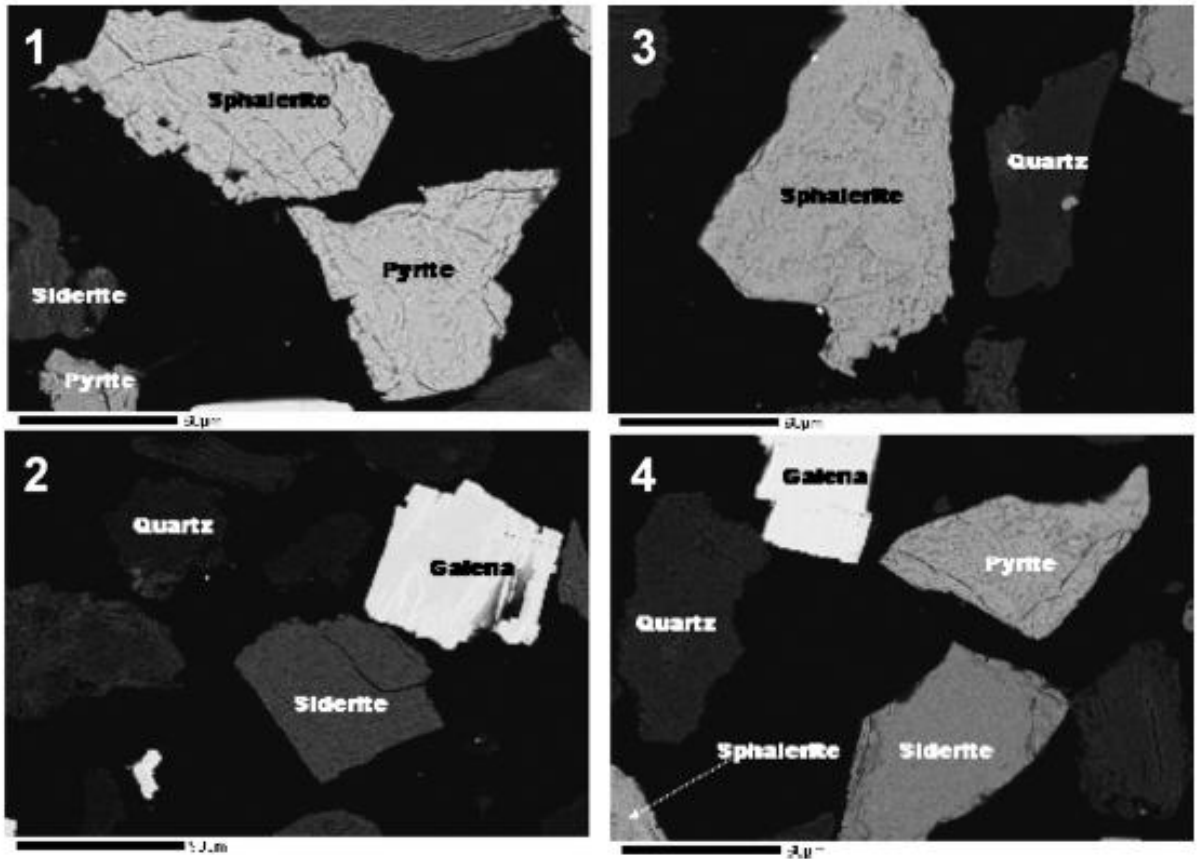
Mineral	Kimyasal Kompozisyon	Ulaşılan Mineral Sıcaklığı (°C)	Zaman, dk
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	82	7
Arizonit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	290	10
Kalkosit	Cu_2S	746	7
Kalkopirit	CuFeS_2	920	1
Kromit	FeCr_2O_4	155	7
Cinnabar	HgS	144	8
Galen	PbS	956	7
Hematit	Fe_2O_3	182	7
Manyetit	Fe_3O_4	1258	2.75
Kalsiyum Karbonat	CaCO_3	74	4.25
Molibdenit	MoS_2	192	7
Orpiment	As_2S_3	92	4.5
Orthoklaz	KAlSi_3O_8	67	7
Pirit	FeS_2	1019	6.76
Pirotit	Fe_{1-x}S	886	1.75
Kuvarz	SiO_2	79	7
Spalerit	ZnS	87	7
Tetrahedrit	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	151	7
Zirkon	ZrSiO_4	52	7

Çizelge 4.2 Mikrodalga ısıtmanın bazı element ve bileşiklerin sıcaklığı üzerindeki etkisi (Walkiewicz vd.,1998).

Kimyasal	Ulaşılan Mineral Sıcaklığı (°C)	Zaman, dk	Kimyasal	Ulaşılan Mineral Sıcaklığı (°C)	Zaman, dk
Al	577	6	Mo	660	4
AlCl ₃	41	4	MoS ₃	1106	7
C	1283	1	NaCl	83	7
CaCl ₂	32	1.75	Nb	358	6
Co	697	3	NH ₄ Cl	31	3.5
Co ₂ O ₃	1290	3	Ni	384	1
CoS	158	7	NiCl ₂	51	2.75
Cu	228	7	NiO	1305	6.25
CuCl	619	13	NiS	251	7
CuCl ₂ .2H ₂ O	171	2.75	Pb	277	7
CuO	1012	6.25	PbCl ₂	51	2
CuS	440	4.76	S	163	6
Fe	768	7	Sb	390	1
FeCl ₂	33	1.5	SbCl ₃	224	1.75
FeCl ₃	41	4	Sn	297	6
FeCl ₃ .6H ₂ O	220	4.5	SnCl ₂	476	2
Fe ₂ O ₃	134	7	SnCl ₄	49	8
Fe ₂ (SO ₄).9H ₂ O	154	6	Ta	177	7
Hg	40	6	TiCl ₄	31	4
HgCl ₂	112	7	V	557	1
HgS	105	7	YCl ₃	40	1.75
KCl	31	1	W	690	6.25
Mg	120	7	WO ₃	1270	6
MgCl ₂ .6H ₂ O	254	4	Zn	581	3
MnCl ₂	53	1.75	ZnCl ₂	609	7
MnO ₂	1287	6	Zr	462	6
MnSO ₄ .H ₂ O	47	5			

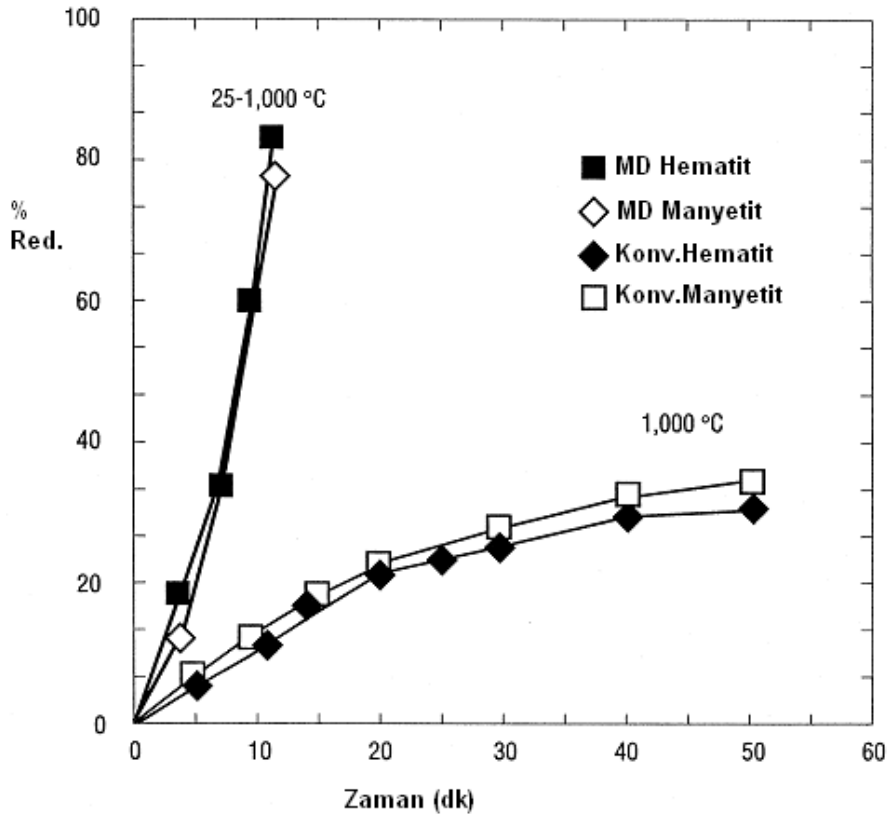
Günümüzde altın cevher üretim tesislerinin büyük bir bölümü aktive edilmiş karbon kullanmaktadır. Genellikle bu harcanan karbon yüksek sıcaklıklarda (600-750°C) döner fırınlarda ısıtılmasını takiben bir mineral asit ile yıkanarak yeniden kazanılmaktadır. Mikrodalga ısıtma ile yüksek sıcaklıklarda (>1000°C) bu karbonun kolayca ısıtılabilceği belirtilmiştir. 850 W mikrodalga güç seviyesinde ve 2,45 GHz mikrodalga frekansında yapılan rejenerasyon çalışmalarında endüstriyel normlarda aktive edilmiş karbon elde edilmiş ve mikrodalga ısıtma ile karbon geri kazanımının uygunluğu doğrulanmıştır. Sonradan yapılan pilot ölçekli karbon geri kazanımı testleri konvansiyonel geri kazanım proseslerinden daha iyi olduğunu göstermiştir. Günümüzde Kanada’ da bu teknoloji pazarlanmaktadır (Panias ve Krestou, 2004) .

Şekildeki SEM mikroyapılarında mikrodalga radyasyonun mineral morfolojisi üzerinde etkisi görülmektedir. Mikrodalga işlem görmüş numunelerde diğer numunelere göre daha fazla çatlak ve damar gözükmetedir. Sfalerit ve pirit yüzeyinde çatlaklar daha uzun ve geniştir. Bu cevher mineralojisinin karmaşıklığından kaynaklanabilir. Hızlı ısıtma ve soğutma süresince mikrodalga radyasyona düşük tepki veren kuvars ve sideritin varlığı cevher içinde zayıf ısı transferine neden olabilir. Bu pirit ve ferro sfalerit içinde iç gerilmelerin oluşmasına neden olur ve bu biriken gerilmeler çatlağın başlama, yayılma ve uzamasını artırır (Olubambi vd., 2007).



Şekil 4.5 SEM/EDX mikroyapıları 1 ve 2 mikrodalga işlem görmüş cevher, 3 ve 4 işlem görmemiş cevher (Olubambi vd., 2007).

Kömür ve kok halinde karbonun ve ağır metal oksitlerin büyük çoğunluğu mikrodalga ısıtmaya cevap vermektedir. Bu nedenle metal oksitlerin mikrodalga destekli karbotermik redüksiyonu mümkündür. Eğer metal oksit düşük kayba sahipse, yani mikrodalga enerjisine karşı zayıf ise o zaman ilave edilen karbon mikrodalga ısıtmanın rolünü hızlandırır. Çeşitli araştırmacılar karbonla (kömür ya da kok olarak) karıştırılmış demir oksitlerin (hematit ya da manyetit) metalik demire redüklenebildiğini belirtmişlerdir. Standish and Worner (1996) metal oksitlerin karbonla redüksiyonu (örn.demir eldesi) için mikrodalga enerji uygulamalarını incelemişlerdir. Çalışmalarında hematit cevheri, kok ve kireçtozu kullanmışlardır. Cevherin bir kısmı geleneksel fırında 1000°C' de, diğer bir kısmı mikrodalga fırında 1,4 kW ve 2,45 GHz'de redüklenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki mikrodalga ile ısıtma sonuçları geleneksel ısıtmaya göre %16 artış göstermiştir. Mikrodalga işlem görmüş cevherde soğuk noktalar oluşmamıştır. Şekil 4.6' da mikrodalga ısıtma oranının geleneksel ısıtmaya göre çok daha fazla olduğu görülmektedir (Panias ve Kreteu, 2004; Amankwah vd., 2005).



Şekil 4.6 Mikrodalga ve geleneksel karbotermik redüksiyonun karşılaştırılması

Ön oksitlenmiş ilmenit konsantrelerinin redüksiyonunda mikrodalga enerji avantajlı bulunmuştur. İlmenit konsantreleri geleneksel fırında 1000°C’ de oksitlenmiş ve demire indirgenmiştir. Bu çalışmada numunelere mikrodalga radyasyon uygulayarak toplam redüksiyona çok daha kısa sürede ulaşılmıştır. 800°C’ de 8 saat geleneksel işleme kıyasla 750 W güçle 8 dk’ da aynı sonuca ulaşılmıştır. Mikrodalga redüklenmiş numunelerde redüksiyon süresinde artış ve demir ekstraksiyonunda iyileşme gözlenmiştir. Bununla birlikte çözünme karakteristikleri iki metotta da benzerdir.

Pirometalurjik teknikler refrakter altın cevherlerden alınan serbest altın parçacıklarına geniş ölçüde uygulanmaktadır. Birçok araştırmacı altın ekstraksiyonunda ön işlem olarak ya da geleneksel proses tekniklerinde mikrodalda enerji uygulamalarını incelemiştir. Haque (1987) çalışmasında 2mm’den küçük parçacıklar için mikrodalga enerjinin konsantre kalsinasyonunda çok etkili olduğunu göstermiştir. Mikrodalga işlemin geleneksel kalsinasyona göre avantajı çok düşük kavurma sıcaklığı (500°C) ve yüksek altın ekstraksiyon verimidir (%98).

Mikrodalga enerji kömür desülfürizasyonunda elementel sülfür ya da pirit şeklinde sülfür gidererek kullanılabilir. Birçok çalışma göstermiştir ki 2,45 GHz’de pirit kömürden çok hızlı ısıyor ve bu ısınma piritin manyetik duyarlılığını arttırarak manyetik ayırma ile ayrılma oranlarını geliştiriyor.

Butcher, Rowson ve Lovas bakır cevherlerinden kalkopirit ve tetrahedritin mikrodalga enerji kullanarak manyetik ayırmanın arttırılmasını çalışmışlardır. Mikrodalga ısıtma sülfitlerin faz değişimine neden olur ve termik çözülme nedeniyle manyetik özelliklerinde değişiklik meydana gelir. Çalışma sonucunda CuFeS_2 ’nin kendisinden 100 kat fazla manyetik duyarlılık gösteren manyetite (Fe_2O_3) ayrışması çok hızlıdır. Geleneksel ısıtmada aynı çözünürlük için gerekli süre çok daha fazladır. Mikrodalga işlem süresinde 20’den 30 dk’ ya artış tane büyüklüğüne bağlı olarak manyetik duyarlılığı 300’den %980’e çıkartır. Aynı sonuçlar tetrahedrit için de elde edilmiştir. Manyetik faz olan kuprospinel (CuFe_2O_4) birkaç dk içinde oluşmuştur. Tetrahedritin mikrodalga yardımlı dekompozisyonu sonucu uçucu maddeler (Hg, Sb ve As) açığa çıkar. Fakat bu olumsuzluk aktif kömür varlığıyla azaltılabilir. CuFeS_2 ve tetrahedritin büyük bölümünün az bir enerji tüketimiyle hızla dekompozisyonu mikrodalga kullanımının tek avantajı değildir. Oluşan fazların manyetik özelliklerindeki artış onların bakır cevherinden daha kolay ayrılmasını sağlar ve böylelikle gerekli enerji düşer.

Çelik üretim fırınları metalik toz üretmektedir. Galvanizlenmiş çelik hurdası kullanan elektrik ark fırınları, suda liç edilebilir kurşun, kadmiyum, krom ve çinko içeren toz üretmektedir. Bu tür toz, zehirli olarak sınıflandırılmakta ve bertaraf edilmeden önce işleme tabi tutulması gerekmektedir. Bu konuda 1994 yılında yapılan bir çalışmada, toz halindeki karbonla karıştırılmış tipik bir elektrik ark fırını tozunu çeşitli zaman dilimlerinde ısıtmak için mikrodalga enerjisini (900 W, 2450 MHz) seçmişlerdir. %90’dan fazla çinko, ZnO olarak buharlaştırılmış, reaksiyon potasının tepesine yerleştirilmiş bir alümina levha üzerine yoğunlaştırılmış ve toplanmıştır. Laboratuvar ölçekli test sonuçları göstermiştir ki, çinko giderimi hızlı ve selektif olmuştur. Demirce zengin atık ise demir-çelik üretim fırınına geri dönüştürülebilir durumdadır (Haque, 1999).

4.6 Mikrodalga Destekli Mineral Liçi

Mikrodalga liç kazanılan metal verimini arttırmak ve proses zamanını düşürmek için özellikle çevreye duyarlı proses gerekliliğinin artmasıyla araştırılmıştır. Düşük proses zamanı,

doğrudan ve seçici ısıtma ve daha kontrol edilebilir ısıtma prosesi olması nedeniyle mikrodalgaya yönlendirilmiştir. Mikrodalga fırınlar çok güçlü olduğu için karıştırma gerekmez. Yüksek verim ve hızlı liç gibi avantajlar yanında geleneksel liçin aksine mikrodalga metotta daha az kostik çözelti kullanılır.

Liç işleminde katı ve sıvı arasındaki büyük sıcaklık farkı reaksiyon ara yüzeyinden kütle transferine yardımcı olur. Katı partiküller farklı ısınma oranlarına sahip birden fazla faz içerdiğinde çatlaklar başlar ve bu ara yüzey alanını artırır.

%79 kalkosit ve kalkopirit içeren kompleks bakır sülfat konsantrelerinin liçinde mikrodalga ısıtmanın etkisi incelenmiştir. 120g/lt FeCl_3 liç çözeltisi mikrodalga fırında 700 W' da ısımlandığında 45 dk' da Cu ekstraksiyonu %99' a ulaşmıştır. Geleneksel ısıtmada aynı sonuçlara 2 saatte ulaşılıyor.

EAF tozundan Zn ekstraksiyonu için mikrodalga enerji kullanımı incelenmiştir. EAF tozunun mikrodalga kostik liçi ile Zn geri kazanımı 5 dk'da %80'e ulaşmıştır. Geleneksel liçte maksimum kazanım 180 dk' da %72 'dir. Araştırmalar göstermiştir ki yüksek enerji seviyelerinde yüksek çözünürlük oranlarına ulaşılmıştır (Pickles, 2009b).

Bakır minerallerinin liçi için mikrodalgalar çok hızlı ısıtma sağlar ve molibdenit konsantrelerinde başlıca atık olan kalkopirit için çok etkilidir. Molibdenit konsantrelerinin sülfürik asitle mikrodalga yardımıyla liç çalışması Yianatos ve Antonnucci tarafından yığın tip proseste çalışılmıştır (2001). Sonuçta %3,6'dan %0,1'e kadar bakır içeren molibdenit konsantrelerinin bakır redüksiyonu 15 dk' dan kısa bir sürede 190-240°C aralığında ve minimum molibdenit ve pirit çözünürlüğüyle elde edilmiştir. Spesifik enerji tüketimi yaklaşık 0,9 MWh/ton'dur. Geleneksel ergitme prosesi daha az enerji gerektirir. Buna rağmen kontrollü şartlar altında elementel sülfür üretimi avantajdır.

Kuslu ve Bayramoğlu tarafından laboratuvar ölçekli çalışmada pirit çözünürlüğü üzerine radyasyon etkisi çalışılmıştır. Çalışmalarında Türkiye'deki bir bakır endüstrisinden alınan %46,35 Fe, %47,52 S ve %2,4 SiO_2 içeren pirit içeriği %88,9 olan numuneler kullanılmıştır. Kullanılan liç çözeltisi 0,5'ten 2N'ye değişen ferik sülfat çözeltileridir. Çalışmalar 50 ve 80°C sıcaklık aralığında yapılmış ve sonuçlar göstermiştir ki mikrodalga kullanımı pirit çözünürlük oranını arttırmıştır. Bu çalışmanın ilginç buluşu mikrodalga radyasyon asidik ferik sülfat çözeltisinde pirit çözünürlüğü reaksiyon mekanizmasını etkilemiyor. Bununla birlikte mikrodalga kullanıldığında aktivasyon enerjisi 18,72 kJ/mol ve bu neredeyse geleneksel

ısıtmada kullanılan aktivasyon enerjisinin yarısıdır (Panias ve Kreteu, 2004).

Diğer bir çalışmada bakır sülfür konsantresinin mikrodalga destekli asidik ferrik klorür liçi çalışılmıştır. Bu konsantrede temel bakır mineralleri kalkosit (Cu_2S) ve kalkopirittir (CuFeS_2). Liç çamuru direk olarak çeşitli zaman dilimleri için mikrodalga ile (700 W, 2450 MHz) ısıtılmış ve 40-45 dakikalık mikrodalga ısıtması sonucu %99'luk bakır kazanımına ulaşılmıştır. Oysa geleneksel ısıtmada aynı ekstraksiyon mertebesine ulaşmak için 2 saatlik ısıtma işleminin gerekli olduğu belirtilmiştir (Yıldız ve Alp, 2000).

Oksidan olarak nitrik asit çözeltisi kullanan geleneksel hidrometalurjik yöntemleri geliştirmek için refrakter altın cevherinin ön işleminde mikrodalga uygulaması çalışılmıştır. Huang ve Rowson (2002) çalışmalarında bir nitrik asit ortamında pirit ve markanzit dekompozisyonunu çalışmışlardır. Sonuçlara göre yüksek konsantrasyonlu HNO_3 (4M) kullanıldığında mikrodalga enerji dekompozisyon süresini yalnızca 10 dk'ya düşürmüştür. Aynı şartlarda %93 pirit ve markanzitin neredeyse tamamı çözünmüştür. Buna rağmen elektrik enerjisi ile ısıtma vasat dekompozisyon oranları verir (%5-20) (Panias ve Kreteu, 2004).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kalkopirit cevher ve konsantrelerinin üzerine mikrodalga liç etkisinin araştırılması amacıyla yapılan deneyler, iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda geleneksel liç yöntemiyle çözündürme yapılmış, ikinci kısımda ise aynı özellikteki numunelere mikrodalga liç işlemi uygulanmıştır. Küre ve Murgul Bakır İşletme Tesislerinden alınan cevher ve konsantreler kırılıp öğütülerek liç için gerekli boyuta getirilmiş, daha sonra sülfürik asit (H_2SO_4) ve ferik sülfat ilavesi ($H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$) ile liç yapılmıştır. Elde edilen çözeltiler süzülerek kimyasal analizleri yapılmıştır. Elde edilen verilerle bakır liç verimleri hesaplanmış ve liç verimi-parametre grafikleri çizilmiştir.

5.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Deneylerde kullanılan cevher ve konsantrelerin kimyasal bileşimi Çizelge 5.1’ de, cevherlerin X-ışınları difraksiyon paternleri ise Şekil 5.1 ve 5.2’ de verilmiştir.

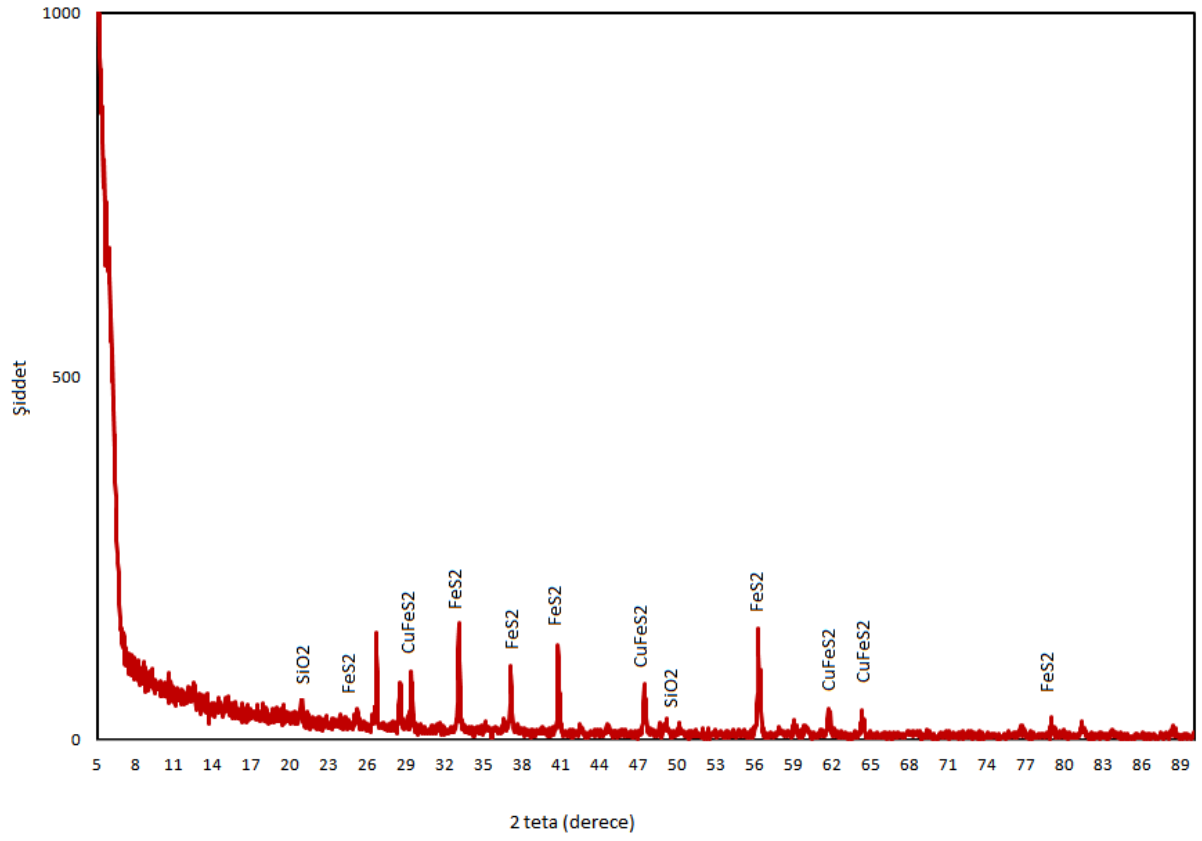
Çizelge 5.1 Deneylerde kullanılan cevher ve konsantrelerin kimyasal bileşimi.

Cevher/ konsantre	Element (% Ağırlık)						
	Cu	Fe	Co	Zn	Ni	Au(ppm)	Ag(ppm)
Küre Cevher	1,5-2	47-49	0,08-0,12	0,1-0,15	0,3-0,4	0-0,5	-
Küre Konsantre	18-20	47-49	0,08-0,12	0,1-0,15	0,3-0,4	4-4,5	20-22
Murgul Cevher	0,6-0,7	8	-	0,1	-	-	-
Murgul Konsantre	21-23	34-36	-	-	-	-	-

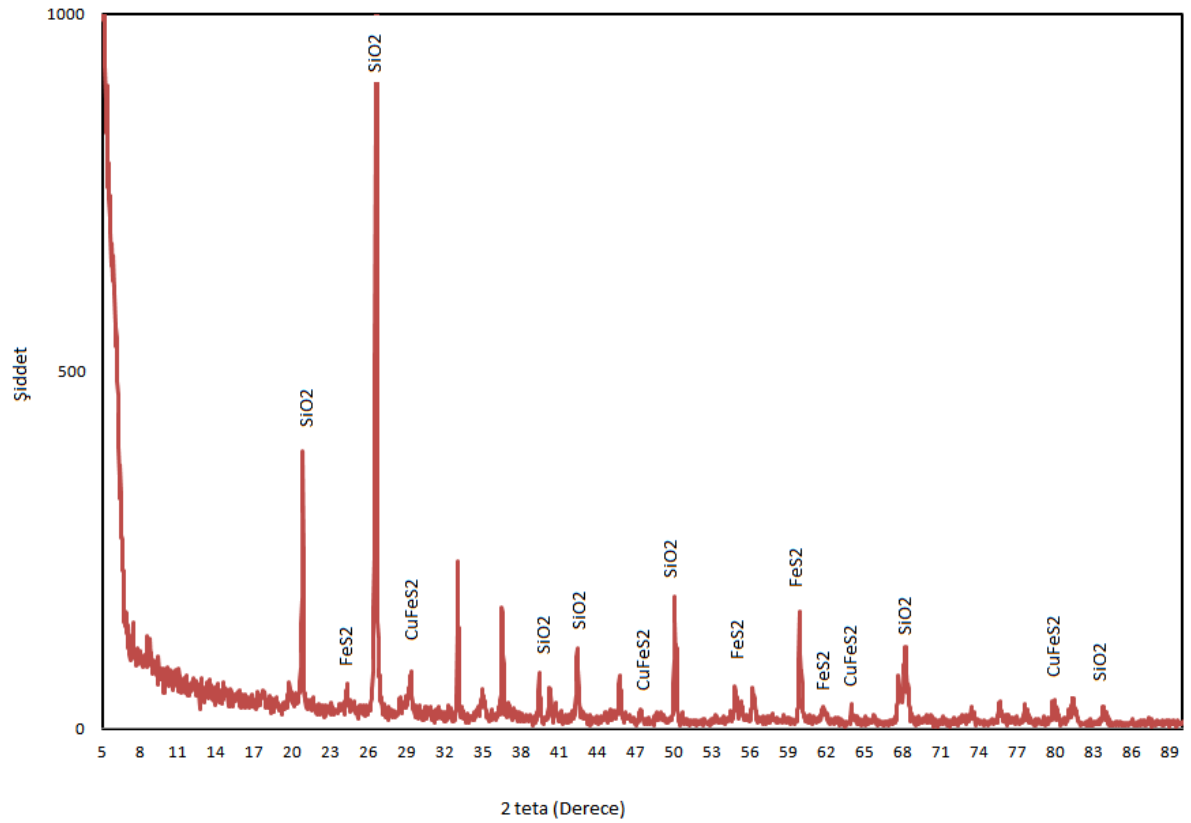
Kalkopirit cevher ve konsantrelerinin liç işlemlerinde asit olarak H_2SO_4 , yükseltgeyici olarak $Fe_2(SO_4)_3$ kullanılmıştır. Asitin ve yükseltgenin özellikleri Çizelge 5.2’ de belirtilmiştir.

Çizelge 5.2 Liç işlemlerinde kullanılan asitlerin özellikleri

Asit	Yoğunluk (kg/lt)	Mol Ağırlığı (g/mol)	Konsantrasyon
H_2SO_4	1,84	98,08	%96’lık
$Fe_2(SO_4)_3$	-	399,87	%80’lik



Şekil 5.1 Küre cevherinin X-ışınları difraksiyon fotometresi



Şekil 5.2 Murgul cevherinin X-ışınları difraksiyon fotometresi

Liç öncesi numunelerin kurutulması amacıyla Şekil 5.3’ de görülen Ecocell marka ve 250°C’ye kadar ısıtılabilen etüv kullanılmıştır.



Şekil 5.3 Numunelerin kurutulmasında kullanılan etüv.

Klasik liç işlemleri için Şekil 5.4’ da görülen GFL marka, 1083 model, 100°C’ ye kadar sıcaklığı arttırılabilen su banyosu kullanılmıştır.



Şekil 5.4 Klasik liç işlemlerinde kullanılan su banyosu.

Mikrodalga liç işlemleri için Şekil 5.5 'de görülen Berghof marka, MWS-3+ model, mikrodalga çözündürme cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.5 Mikrodalga liç işlemlerinde kullanılan çözündürme cihazı.

Liç sonrası elde edilen numunelerin analizleri için Şekil 5.6' da görülen Perkin Elmer marka, Analyst 800 model; atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

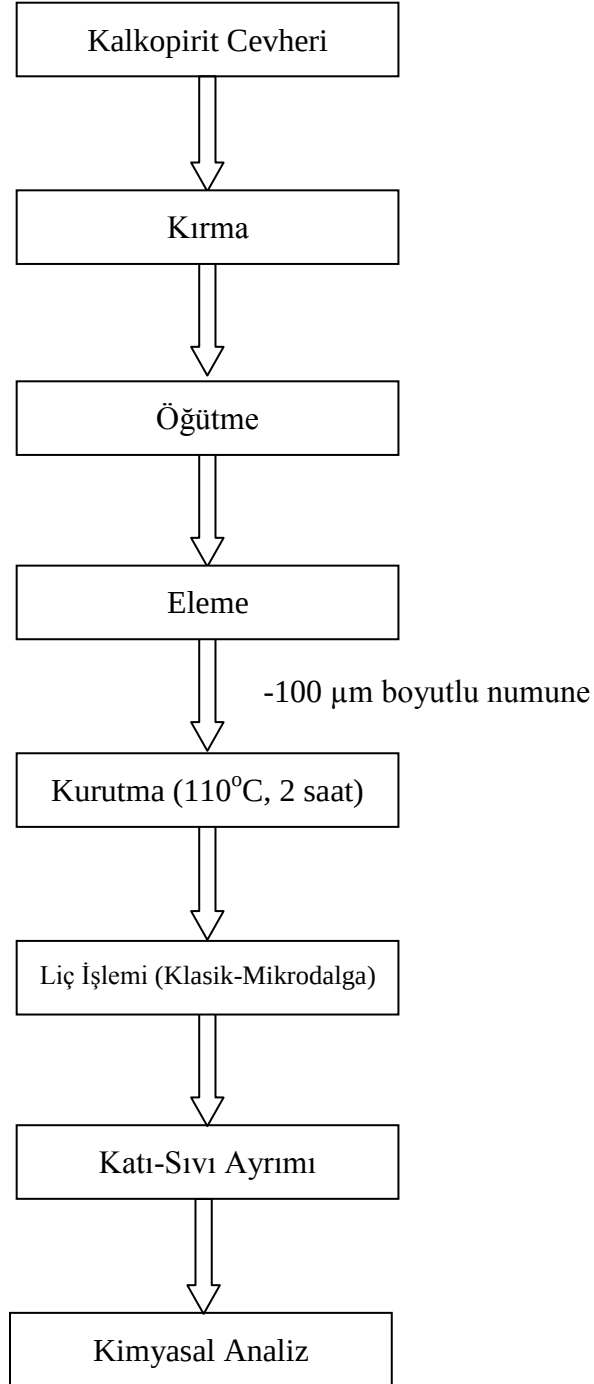


Şekil 5.6 Analiz işlemlerinde kullanılan atomik absorpsiyon spektrometresi

5.2 Deneylerin Yapılışı

Bakır  retim tesislerinden alınan cevher ve konsantrelerden belirli miktarda temsili numuneler alınarak öncelikle merdaneli kırıcıda kırılmış, daha sonra bilyalı değirmende öğütülmüş ve 100  m' lik elek kullanılarak eleme işlemi yapılmıştır. Numunelerin elek altı boyutu, liç işlemlerinde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Liç işlemlerine başlamadan önce çalışılacak numuneler 110°C’de 2 saat kurutulmuştur. Çalışmalar esnasında Şekil 5.7 ’de verilmiş olan akım şeması takip edilmiştir.



Şekil 5.7 Deneysel çalışma akım şeması.

Boyut küçültme ve kurutma işlemlerinden sonra liç için hazır hale getirilen numuneler daha önceden belirlenen katı sıvı oranlarında (1/20, 1/50, 1/100 ve 1/250) ve oda sıcaklığında liç işlemine tabi tutulmuştur. Katı sıvı oranlarına göre liç verimi belirlenerek, diğer deneylerde esas alınacak en uygun katı-sıvı oranı seçilmiştir. Katı-sıvı oranı belirlendikten sonra farklı sülfürik asit (H_2SO_4) molaritelerinde (0,1, 0,3, 0,5, 1) yapılan liç işlemleri ile en iyi verimin alındığı molarite belirlenmiştir. Yükseltgeyici olarak ferrik sülfatın ($Fe_2(SO_4)_3$) kullanılacağı deneyler için ferik sülfat molaritesi belirlenmiştir. Bunun için belirlenen katı sıvı oranı ve H_2SO_4 molaritesi kullanılarak oda sıcaklığında farklı molariteler (0,05, 0,1, 0,15 ve 0,2) ile liç işlemi yapılmıştır. Daha sonra, belirlenen parametreler (katı-sıvı oranı ve molarite) ile farklı sıcaklık ve sürelerde klasik ve mikrodalga liç yöntemleriyle deneyler yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin analizleri atomik absorbsiyon spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Böylece kalkopirit esaslı cevher ve konsantreler mikrodalga ve klasik liç yöntemiyle farklı sıcaklık ve sürelerde çözündürülerek çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiş, yöntemlerin verimlilikleri çizilen grafiklerle karşılaştırılmıştır. Klasik ve mikrodalga liç işlemleri sonucunda katı sıvı faz ayrımı işlemiyle elde edilen katı artık fazlar, SEM incelemesine ve XRD analizine tabi tutularak artık içindeki fazlar ve bunların durumları tespit edilmiştir.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Deneylerden elde edilen veriler yüzde liç verimi hesaplanarak değerlendirilmiştir. Cu ve Fe'in çözeltiye geçme oranları, çözünme verimi şeklinde aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{Cu (Fe)Çözünme Verimi \%} = \frac{K \times L \times T}{Z \times \left(\frac{M}{100}\right)} \times 100$$

Burada;

K : AAS'de belirlenen Cu (Fe) değeri (mg/L)

T : Balon jojenin hacmi (L)

Z : Liç deneylerinde kullanılan numune miktarı (mg)

M : Liç deneylerinde kullanılan numunenin Cu (Fe) tenörü (%)

$$\text{L: Seyreltme Faktörü} \left(\frac{\text{Ana Çözelti Miktarı (L, ml)}}{\text{Analiz İçin Alınan Çözelti Miktarı (L, ml)}} \right)$$

6.1 Klasik Liç Deneyleri Sonuçları

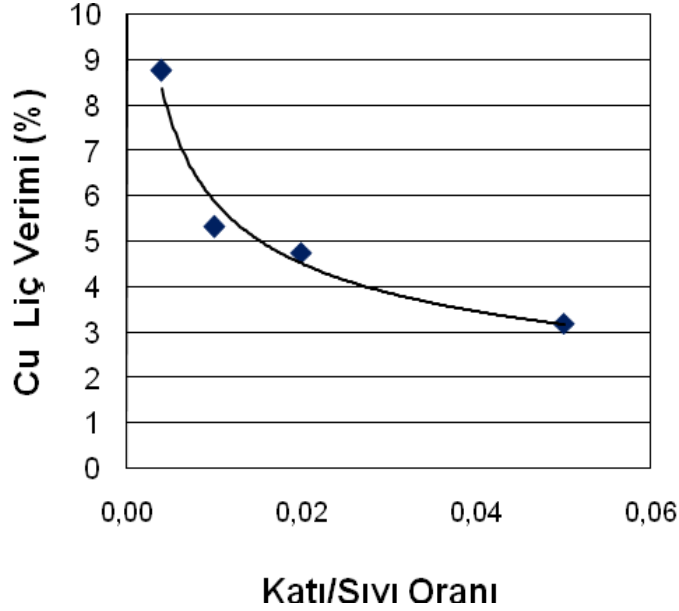
Klasik liç deneyleri için öncelikle daha sonraki deneylerde esas alınacak katı-sıvı oranı ve H_2SO_4 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ molariteleri belirlenmiş ve belirlenen optimum şartlarda sıcaklık ve sürenin liç üzerindeki etkisi incelenmiştir.

6.1.1 Katı-Sıvı Oranının Belirlenmesi

Deneyisel çalışmalara öncelikle liç işlemlerinde kullanılacak katı-sıvı oranını belirlemek amaçlı deneylerle başlanmıştır. Bu amaçla Küre konsantresinin 0,1M H_2SO_4 kullanılarak oda sıcaklığında 2 saat süreli liç işlemleri sırasıyla 1/20, 1/50, 1/100 ve 1/250 katı-sıvı oranları ile gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin liç işlemi sonrasında atomik absorpsiyon spektrometresi ile analizleri yapılmıştır.

Yapılan ilk liç işlemlerinin analiz sonuçlarından liç işlemindeki bakır liç veriminin katı-sıvı oranına göre değişimi Şekil 6.1' de verilmiştir. Şekil 6.1' de görüldüğü üzere verim 1/20, 1/50, 1/100 ve 1/250 katı sıvı oranlarında sırasıyla; %3,2; %4,76; %5,33 ve %8,76 olmaktadır. Katı-sıvı oranı bize çözelti olarak kullandığımız asidin ıslatabileceği veya reaksiyona girebileceği maksimum katı miktarını göstermektedir. Grafikte de görüldüğü gibi

en yüksek verim 1/250 katı sıvı oranında elde edilmiştir. Ancak asit tüketimi açısından değerlendirme yapıldığında çalışılacak katı-sıvı oranı 1/100 olarak seçilmiş ve deneylere bu katı-sıvı oranıyla devam edilmiştir.

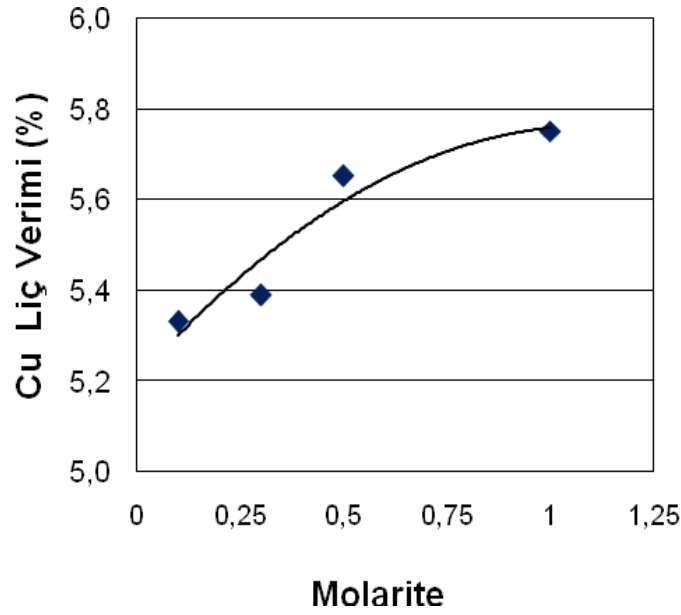


Şekil 6.1 0,1M H₂SO₄ kullanılarak oda sıcaklığında 2 saat liç işleminde bakır liç veriminin katı/sıvı oranına bağlı değişimi.

6.1.2 Molaritenin Belirlenmesi

Katı-sıvı oranı belirlendikten sonra ikinci olarak çalışılacak molaritenin seçimine yönelik deneyler yapılmıştır. Bu amaçla Küre konsantresi ile yapılan deneyler, H₂SO₄ ile oda sıcaklığında, 1/100 katı sıvı oranında ve 2 saatlik liç süresince sırasıyla 0,1, 0,3, 0,5 ve 1M'lık çözeltiler ile gerçekleştirilmiş ve çözeltilerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

Molarite belirleme deneylerinin sonuçları Şekil 6.2' de verilmiştir. Şekil 6.2' de görüldüğü üzere verim, molarite 0,1'den 1'ye doğru yükseldikçe artış göstermektedir. Sırasıyla elde edilen verimler %5,33; %5,39; %5,65; %5,75 olmuştur. 0,5 ile 1M arasında verim açısından çok büyük bir artış görülmediğinden çalışılacak H₂SO₄ molaritesi 0,5 olarak belirlenmiştir.

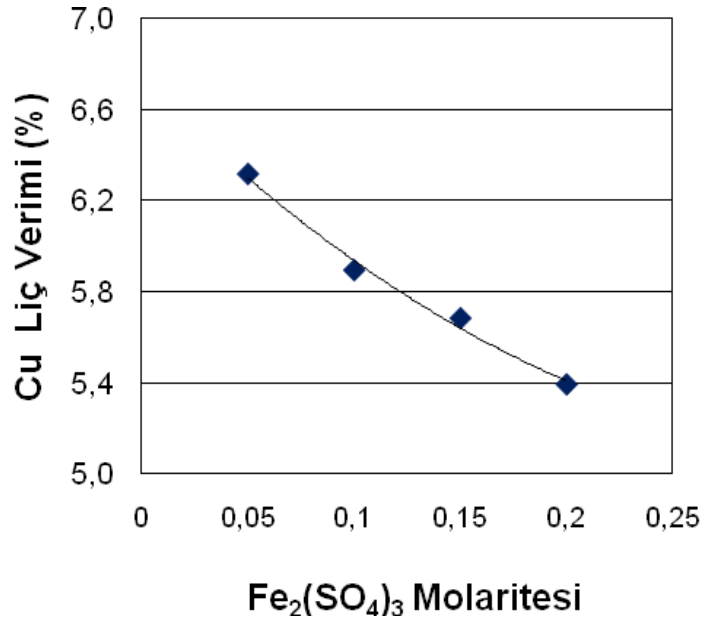


Şekil 6.2 1/100 katı sıvı oranında, oda sıcaklığında 2 saat liç işleminde bakır liç veriminin H_2SO_4 molaritesine bağlı değişimi.

H_2SO_4 molaritesi belirlendikten sonra yükseltgen olarak ferrik sülfat ($Fe_2(SO_4)_3$) kullanılacak deneyler için ferrik sülfat molaritesi belirlenmiştir. Bu amaçla yapılan deneyler, Küre konsantrasyonuna 0,5M H_2SO_4 ile oda sıcaklığında, 1/100 katı sıvı oranında ve 2 saatlik liç süresince sırasıyla 0,05, 0,1, 0,15 ve 0,2M'lık $Fe_2(SO_4)_3$ ile gerçekleştirilmiş ve çözeltilerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

Ferrik sülfat molaritesi belirleme deneylerinin sonuçları Şekil 6.3' de verilmiştir. Şekil 6.3' de görüldüğü gibi verim, molarite 0,05'ten 0,2'ye doğru yükseldikçe düşmektedir. Sırasıyla elde edilen verimler %6,32; %5,89; %5,68; %5,39 olmuştur. Çalışılacak $Fe_2(SO_4)_3$ molaritesi en yüksek çözünme veriminin elde edildiği 0,05 olarak belirlenmiştir.

Cordoba vd. (2008) tarafından bildirildiğine göre kalkopirit çözünme hızı ferrik iyonları konsantrasyonundan çok fazla etkilenir. Ancak bu etki sadece düşük konsantrasyonlarda vardır. Yüksek konsantrasyonlarda ihmal edilebilecek seviyededir. Ferrik iyonu konsantrasyonu 0,01M' i aştığında çok açık bir kinetik etki görülmemektedir. Hirato vd. (1987) kalkopirit çözünürlüğünün 0,001M' den 0,1M' e artış gösterdiğini bulmuşlardır. Bu yazarlar 0,1M' e kadar Fe^{3+} ve $FeHSO_4^{2+}$ konsantrasyonun arttığını, bu değerden sonra ise $FeSO_4^+$ oluştuğunu ileri sürüyor. Bu sonuçlara göre sülfat ortamında kalkopirit çözünmesi Fe^{3+} ve $FeHSO_4^{2+}$ iyonlarının varlığına bağlıdır. Bizim çalışmalarımızda da benzer şekilde 0,05M'den sonra ferrik sülfat konsantrasyonundaki artış liç verimini düşürmüştür.

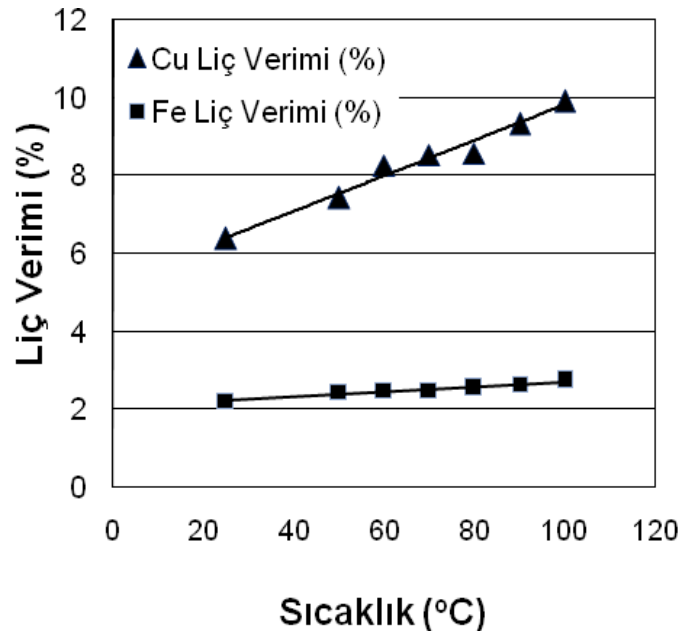


Şekil 6.3 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde, oda sıcaklığında 2 saat liç işleminde bakır liç veriminin $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ molaritesine bağlı değişimi.

6.1.3 Sıcaklığın Klasik Liç Verimine Etkisi

Farklı sıcaklıklarda yapılan liç işlemlerinde oda sıcaklığı dışında 50, 60, 70, 80, 90 ve 100°C 'lik sıcaklıklar denenmiştir. Bu çalışmalarda da Küre konsantresi kullanılmış, 60 dakikalık liç süresi ve 0,5M'lık H_2SO_4 çözeltisi sabit deneysel parametreleri oluşturmuştur. Bu liç deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 6.4' te verilmektedir. Elde edilen liç verimleri Cu için sırasıyla %6,39, %7,42, %8,27, %8,53, % 8,57, % 9,34 ve % 9,92' dir. Bu deneylerde demirin çözünme verimi de hesaplanmıştır. Fe için liç verimleri sırasıyla %2,20, %2,45, %2,47, %2,48, %2,54, %2,63 ve %2,73' tür. Yukarıda verilen sonuçlar ve Şekil 6.4' ten görüldüğü üzere her iki metalde de sıcaklıkla beraber verim artışı oluşmaktadır.

Deneyler sırasında sıcaklık arttıkça bakır ve demir çözünme veriminin arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlarının da artmasıdır. Reaksiyonların hızları arttıkça çözünen madde miktarı da buna paralel artacaktır. Katı maddelerin sıvı içindeki çözünme reaksiyonları ısı alan reaksiyonlar oldukları için, sisteme ısı girişi yapıldığında, bu durum ısıнын çözünme enerjisi olarak kullanılmasını sonuç verecek ve artan sıcaklıkla çözünme artacaktır.



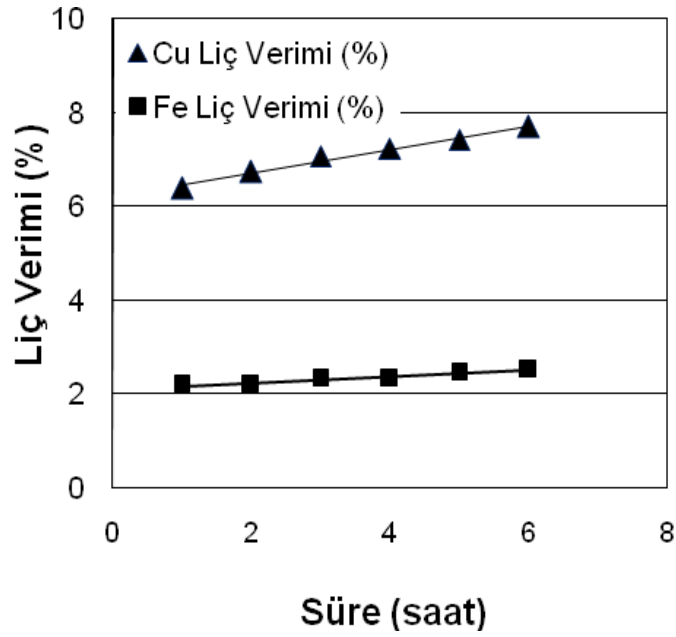
Şekil 6.4 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde, 1 saat liç işleminde bakır ve demir liç veriminin sıcaklığa bağlı değişimi.

6.1.4 Sürenin Klasik Liç Verimine Etkisi

Sürenin bakır ve demir çözünürlüğü üzerinde etkisinin araştırılması amacıyla 0,5M H₂SO₄ ile Küre konsantresi kullanılarak 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 saatlik liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sürenin etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları Şekil 6.5’ te verilmiştir.

Şekil 6.5’e göre liç işleminde 60 dakikada maksimum verime yaklaşılmaktadır. Cu için elde edilen verim değerleri sırasıyla %6,39, %6,74, %7,08, %7,23, % 7,43 ve %7,70’ tir. Fe için ise sırasıyla %2,20, %2,20, %2,32, %2,33, %2,45 ve %2,52 olmaktadır. Her iki metalde de süreye bağlı olarak çözünme oranı artmaktadır. Ancak Fe çözünürlüğündeki artış, Cu’ ya göre çok daha azdır.

Görüldüğü gibi Cu liç verimindeki artış azalan bir ivme göstermektedir. Yılmaz vd. (2007) tarafından bildirildiğine göre Dutrizac ve McDonald bu durumu mineral yüzeyinde elementel kükürt gibi difüzyon tabakasının birikmesine bağlamışlardır. Demir çözünürlüğünün bakıra nazaran daha düşük olması FeSO₄ oluşumuna bağlanabilir.

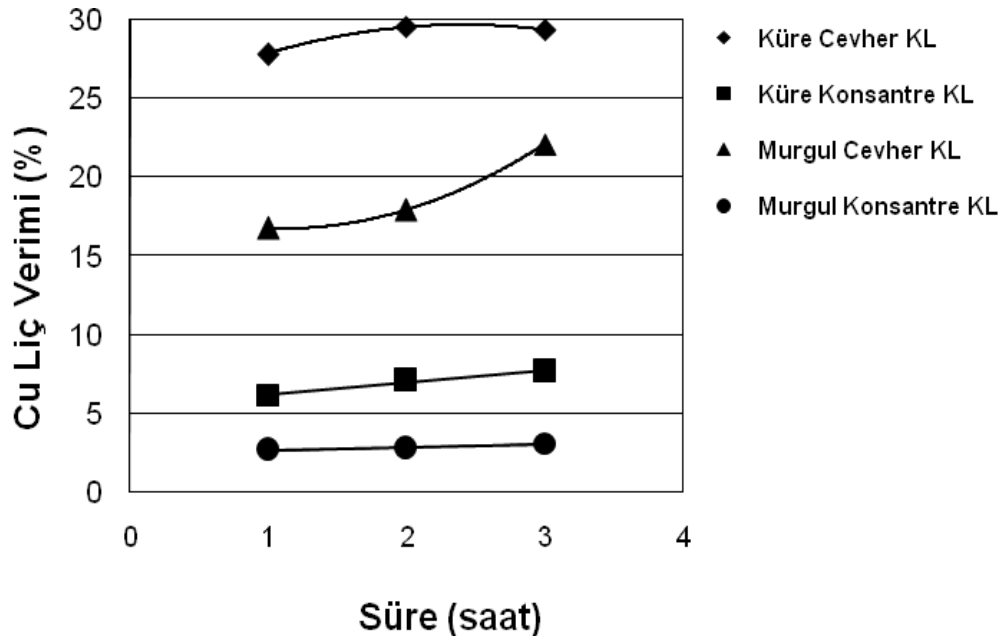


Şekil 6.5 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde, bakır ve demir liç veriminin süreye bağlı değişimi.

6.1.5 Farklı Cevherlerin Klasik Liç Verimleri

Farklı cevher ve konsantrelerin 0,5M H₂SO₄ ve 1/100 katı sıvı oranında 1, 2 ve 3 saatlik sürelerde liç verimleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.6' da gösterilmiştir.

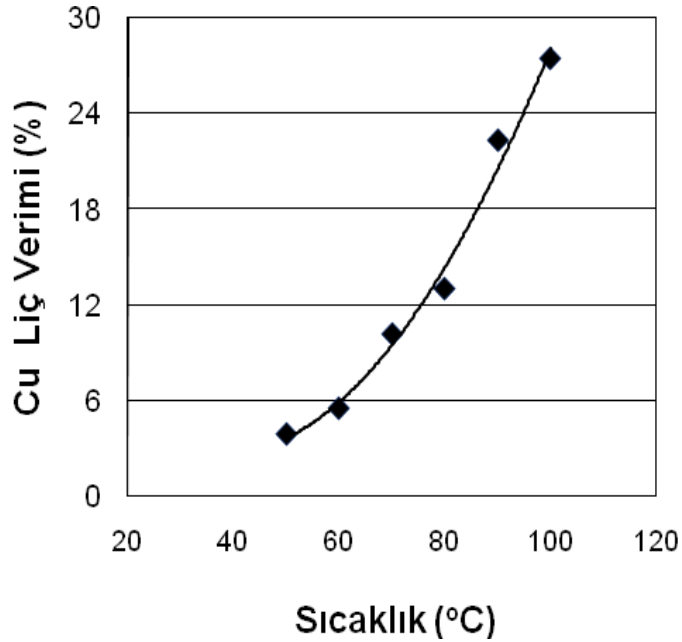
Grafikten de görüldüğü üzere 3 saat süre sonunda en yüksek bakır çözünme verimi %29,40 ile Küre cevherinde, en düşük verim ise %3,08 ile Murgul konsantresinde elde edilmiştir. Bunun sebebi cevher ve konsantrelerin mineralojik farkıdır. Murgul cevherinde daha fazla gang minerali bulunmaktadır. Gang minerallerinin hidrojen iyonlarına olan ilgisinin farklı olması çözeltiye geçen gang minerali miktarını artırır.



Şekil 6.6 Farklı cevher ve konsantrelerin klasik bakır liç verimleri

6.1.6 Ferrik Sülfat İlavesinde Klasik Liç Verimleri

Şekil 6.7’ de Küre konsantresinin 0,5M H_2SO_4 + 0,05M $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisindeki klasik liç verimlerinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir.



Şekil 6.7 0,05M $Fe_2(SO_4)_3$ ilavesinin bakır çözünürlüğü üzerindeki etkisi

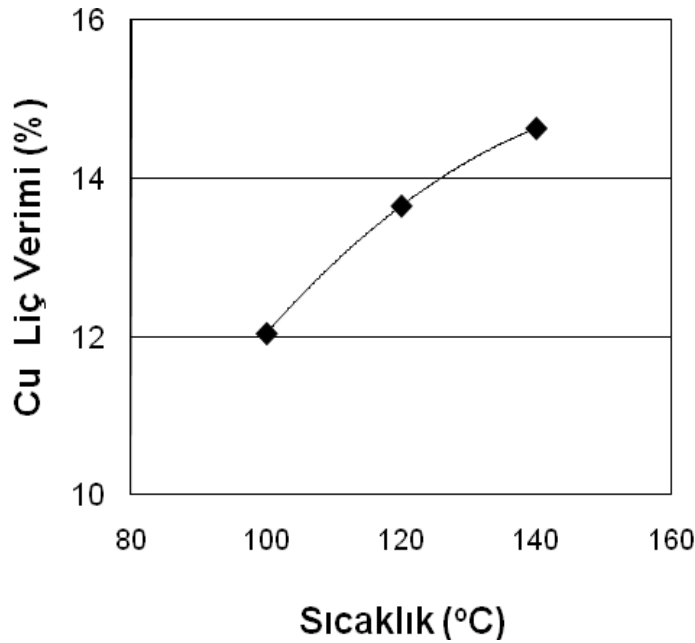
Görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça bakır çözünme veriminde önemli bir artış vardır. Bu durum ferrik sülfatın yüksek sıcaklıklarda daha etkili olduğunu gösteriyor. Panias ve Kreteu' nun (2004) bildirdiğine göre ferrik sülfat 100°C' nin üzerinde daha etkili oluyor. Ayrıca sülfürik asitin tek başına kullanıldığı deneyde %9,92 bakır liç verimi elde edilirken, yükseltgeyici olarak ferrik sülfat kullanıldığında verim %27,47 olarak bulunmuştur.

6.2 Mikrodalga Liç Deneyleri Sonuçları

Mikrodalga liç deneyleri için klasik yöntemle belirlenen katı sıvı oranı ve molariteler kullanılarak, sıcaklık ve sürenin liç verimine etkisi incelenmiştir.

6.2.1 Sıcaklığın Mikrodalga Liç Verimine Etkisi

Sıcaklığın mikrodalga liç verimine etkisini araştırmak için Küre konsantresi 0,5M H₂SO₄ ile 1 saat sürede 100, 120 ve 140°C sıcaklıklarda liç edilmiştir.

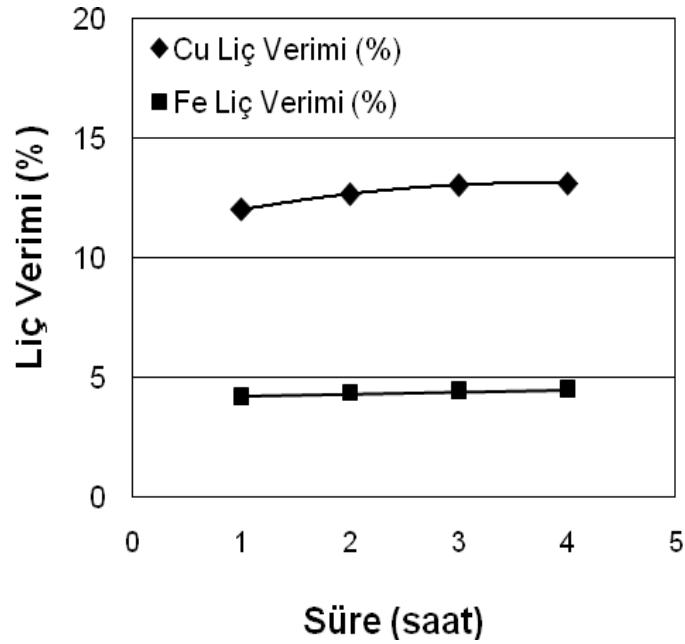


Şekil 6.8 Sıcaklığın mikrodalga liç verimi üzerindeki etkisi

Sıcaklık arttıkça bakır çözünme oranı artmaktadır. 100°C' de %12,04 iken 140°C' de %14,63 olmuştur. Kükürtün ergime sıcaklığı 119°C'dir. Bu sıcaklıktan sonra ergiyen elementel kükürt çözünmemiş kalkopirit tanelerinin etrafını kaplayarak çözünme hızını yavaşlatmaktadır. Böylece sıcaklık artışı ile birlikte çözünme verimi artmakla birlikte yüksek sıcaklıklarda verim artışı yavaşlamaktadır.

6.2.2 Sürenin Mikrodalga Liç Verimine Etkisi

Sürenin mikrodalga liç verimine etkisini araştırmak için Küre konsantresi 0,5M H₂SO₄ ile 100°C' de 1, 2, 3 ve 4 saat sürelerde liç edilmiştir.



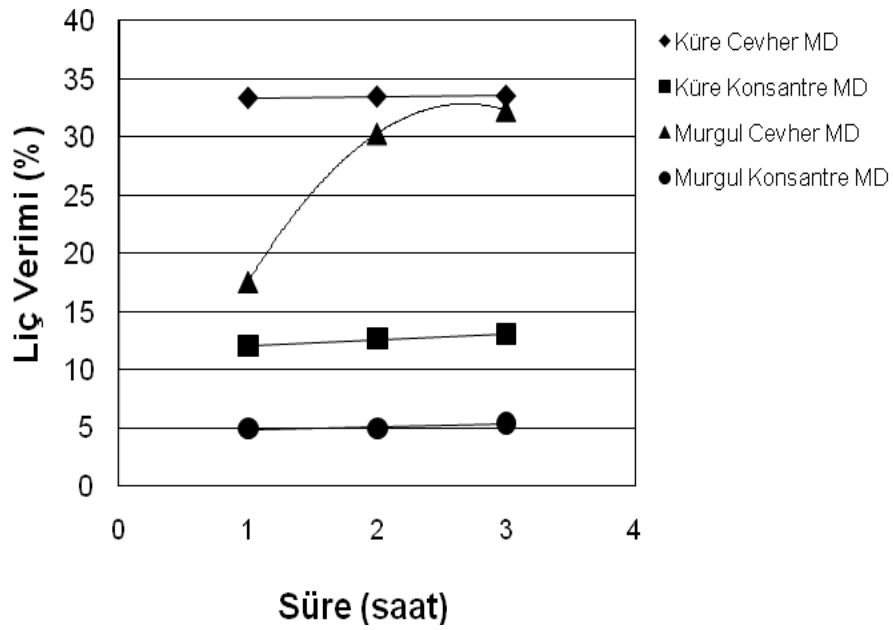
Şekil 6.9 Sürenin mikrodalga liç verimi üzerindeki etkisi

Şekil 6.9' da görüldüğü gibi 1 saat sonunda bakır ve demir çözünürlükleri sırasıyla %12,04 ve %4,16 iken 4 saatin sonunda %13,11 ve % 4,47 olmuştur. Mikrodalga liç verimi süre artışından çok fazla etkilenmemektedir.

6.2.3 Farklı Cevherlerin Mikrodalga Liç Verimleri

Şekil 6.10' da farklı cevher ve konsantrelerin 0,5M H₂SO₄ çözeltisi ve 100°C sıcaklıkta 1, 2 ve 3 saatlik sürelerde liç verimleri görülmektedir.

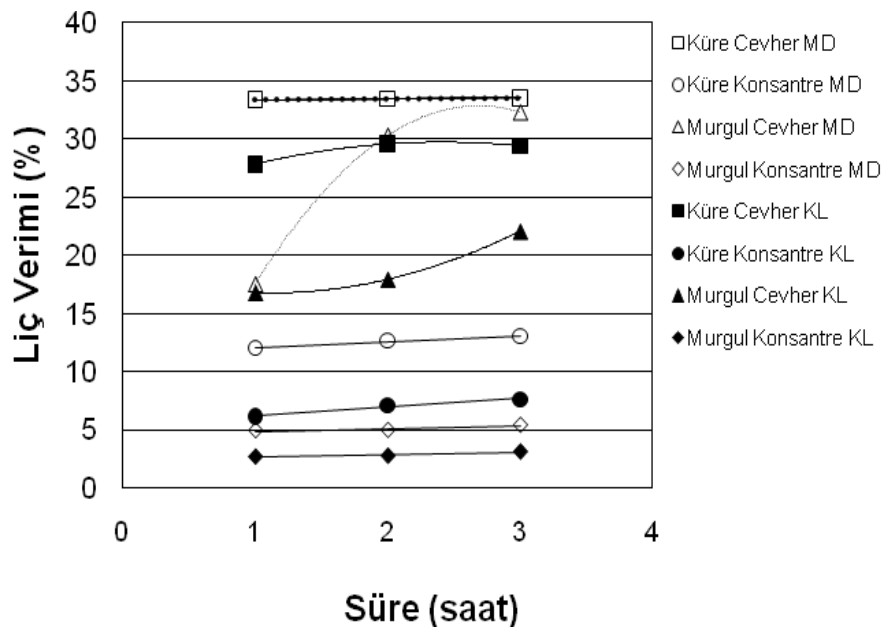
Grafikten de görüldüğü üzere 3 saat süre sonunda en yüksek bakır çözünme verimi %33,54 ile Küre cevherinde, en düşük verim ise %5,4 ile Murgul konsantresinde elde edilmiştir. Ayrıca Murgul cevherinin çözünürlüğü zamanla çok yüksek bir artış göstermiştir. Bunun sebebi cevherin mineralojik yapısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.10 Farklı cevherlerin mikrodalga liç verimleri

6.3 Klasik ve Mikrodalga Liç Deneyleri Sonuçlarının Karşılaştırılması

Şekil 6.11’ de farklı cevher ve konsantrelerin 0,5M H_2SO_4 çözeltisi ve 100°C sıcaklıkta klasik ve mikrodalga yöntemlerle elde edilen 1, 2 ve 3 saatlik liç verimleri görülmektedir. Çizelge 6.2’ de ise elde edilen değerler karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 6.11 Farklı cevherlerin klasik ve mikrodalga liç verimlerinin karşılaştırılması

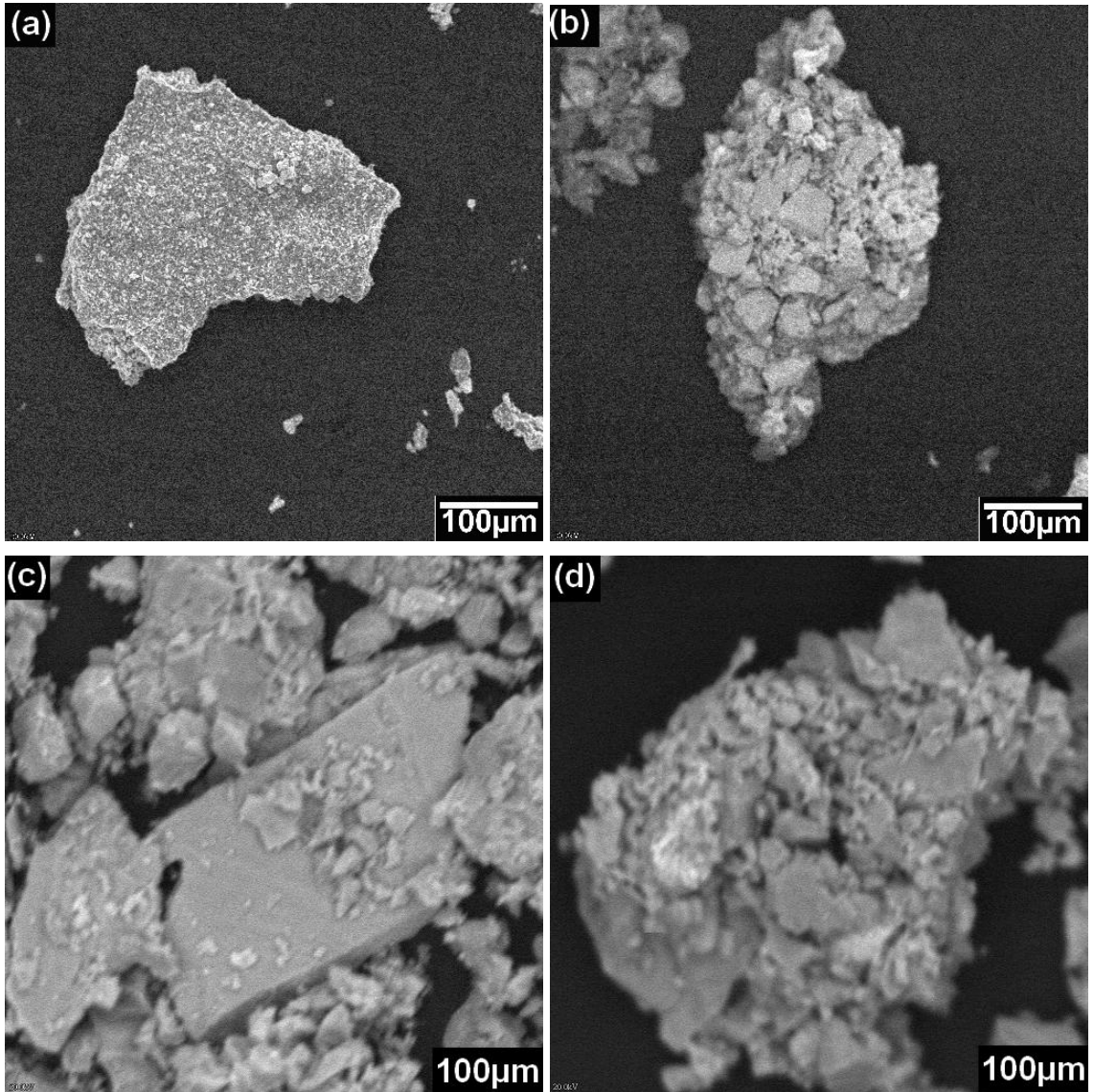
Çizelge 6.2 Farklı cevherlerin 100°C’ deki klasik ve mikrodalga liç verimlerinin karşılaştırılması

Cevher / Konsantre	Süre (saat)	Cu Liç Verimi (%)	
		Klasik Liç	Mikrodalga Liç
Küre Cevher	1	27,83	33,37
	2	29,57	33,49
	3	29,40	33,54
Murgul Cevher	1	16,77	17,54
	2	17,92	30,31
	3	22,08	32,31
Küre Konsantre	1	6,15	12,04
	2	7,08	12,65
	3	7,63	13,05
Murgul Konsantre	1	2,66	4,93
	2	2,74	4,95
	3	3,08	5,40

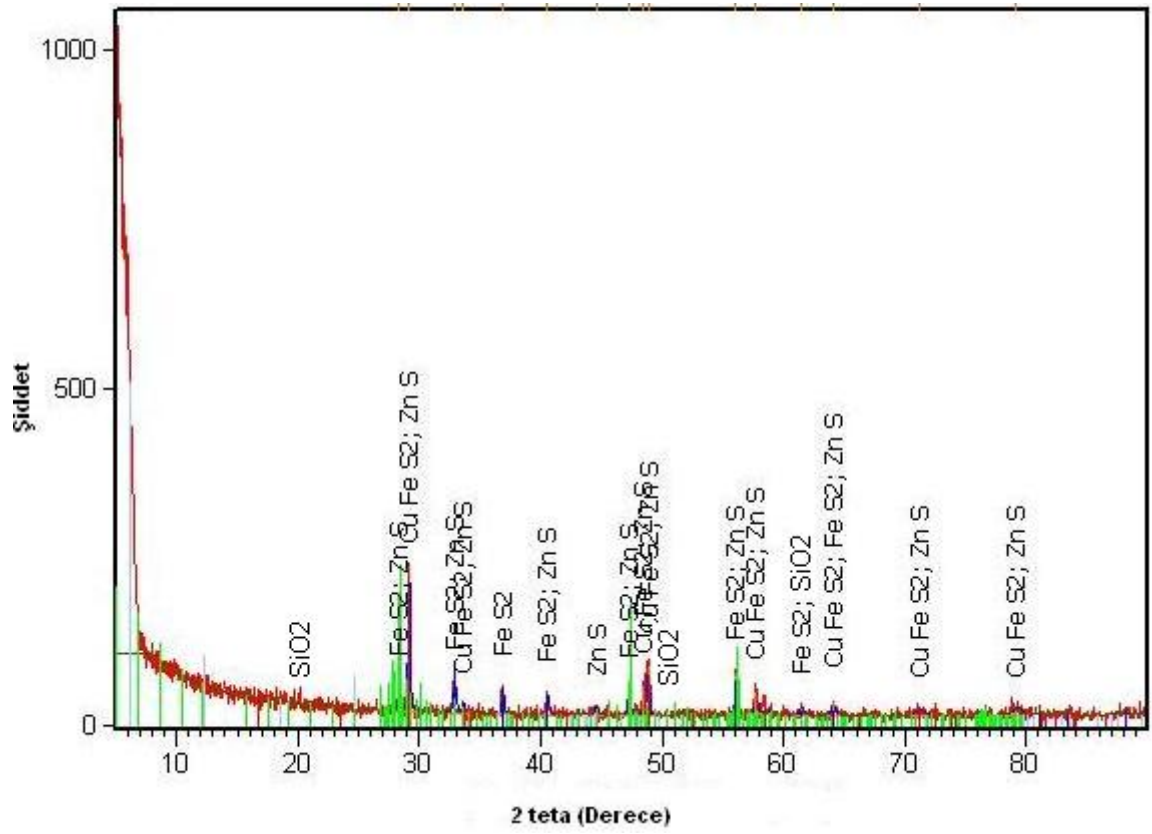
Şekil 6.11 ve Çizelge 6.2’ de görüldüğü üzere mikrodalga liç verimleri klasik liçten daha yüksektir. Klasik liç verimleri daha düşük olan konsantrelerde cevherlere nazaran mikrodalga etkisinin çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum konsantrelerde serbest kalkopirit miktarının fazla olmasıyla açıklanabilir. Kalkopiritin mikrodalga ile ısınması üzerine yapılan çalışmalarda kalkopiritin çok hızlı ısındığı ve sıcaklığının birkaç dakika içinde 1000°C’ ye ulaştığı görülmüştür. Kalkopirit partiküllerinin liç çözeltisinden hızlı ısınması katı ve sıvı arasında sıcaklık farkı oluşturur. Harahsheh ve Kingman (2004) tarafından bildirildiğine göre bu yüksek sıcaklık farkının oluşturduğu termal akımlar reaksiyon ara yüzeyinden tepkime ürünlerini süpürür. Bu da kalkopirit liçi sırasında partikül yüzeyinde oluşan ve reaksiyonu yavaşlatan elementel kükürt tabakasının olumsuz etkisini azaltmaktadır.

Mikrodalga ısıtmada elde edilen bu yüksek verim mineral partiküllerinin farklı ısınmasının sonucudur. Katı partiküller farklı ısınma oranlarına sahip birden fazla faz içerdiğinde çatlaklar oluşuyor ve bu da yüzey alanını arttırarak reaksiyonu hızlandırıyor (Harahsheh vd., 2005).

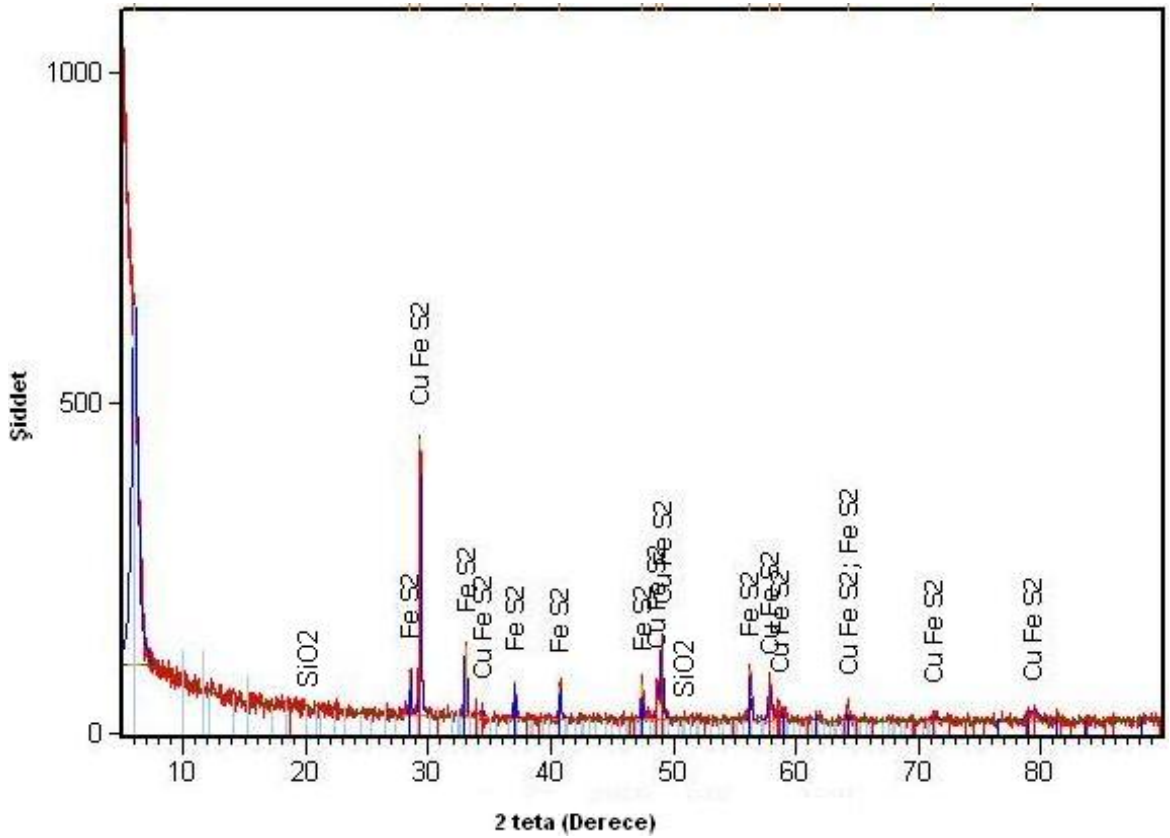
Şekil 6.12’ de Küre cevheri klasik ve mikrodalga liç çözeltilerinin süzülmesiyle elde edilen katı partiküllerin elektron mikroskobunda elde edilen görüntüleri görülmektedir. Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’ te ise sırasıyla Küre konsantre klasik ve mikrodalga liç kalıntılarının X-ışınları difraksiyon fotometresi görülmektedir. Her iki numune de kalkopirit ve pirit minerallerine rastlanmıştır. Şekil 6.12’ de mikrodalga liçin mineral yüzeyindeki ısınma etkisi açıkça görülmektedir. Mikrodalga işlem görmüş numunelerde (b ve d) partikül tane boyutunun klasik liç işlemi yapılmış numunelere göre daha küçük olduğu ve yüzeylerinde çok fazla çatlak olduğu görülüyor.



Şekil 6.12 Küre cevher ve Küre Konsantre liç kalıntılarının BEI modundaki SEM görüntüleri
 (a) Küre Cevher klasik liç (b) Küre Cevher Mikrodalga liç
 (c) Küre Konsantre Klasik Liç (d) Küre Konsantre Mikrodalga Liç



Şekil 6.13 Küre konsantre klasik liç kalıntılarının X-ışınları difraksiyon fotometresi



Şekil 6.14 Küre konsantre mikrodalga liç kalıntılarının X-ışınları difraksiyon fotometresi

Çizelge 6.3' de ferrik sülfat ilavesindeki liç işleminin klasik ve mikrodalga bakır çözünme verimleri görülmektedir.

Çizelge 6.3 Ferrik sülfatlı liçin klasik ve mikrodalga Cu liç verimlerinin karşılaştırılması

Yöntem	Sıcaklık (°C)	Cu Liç Verimi (%)
Klasik Liç	100	27,47
Mikrodalga Liç	100	41,37

Deney sonuçları 0,05M ferrik sülfat ve 0,5M sülfürik asit molaritesi, 1/100 katı-sıvı oranı, 100°C sıcaklık ve 1 saat süre sonunda elde edilmiştir. Bu şartlarda klasik ve mikrodalga liç arasında oldukça yüksek verim farkı olduğu görülmektedir. Sülfürlü cevherlerin asidik ortamlarda çözünmesi zor olduğu için oksidan olarak ferrik sülfat kullanılması liç verimliliğini arttırmaktadır.

Harahsheh vd. (2005) çalışmalarında; 0,25M ferrik sülfat ve 0,5M sülfürik asit kullanarak, 1/250 katı-sıvı oranı, 90°C sıcaklık ve 3 saat süre sonunda klasik liçte %13,5 ve mikrodalga liçte %17 bakır liç verimleri elde etmişlerdir.

7. GENEL SONUÇLAR

Kalkopirit esaslı cevher ve konsantrelerin klasik ve mikrodalga liç işlemleri sonucunda aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır:

- 1) Mikrodalga liç yöntemi, kalkopirit cevher ve konsantrelerindeki bakırın çözündürülmesi için klasik liç işlemine göre verimliliği daha yüksek bir uygulamadır.
- 2) Deneysel çalışmalar sonucunda optimum çözündürme parametreleri olarak; katı-sıvı oranı 1/100, çözücü olarak kullanılan H_2SO_4 'in molaritesi 0,5M ve $Fe_2(SO_4)_3$ molaritesi 0,05M belirlenmiştir.
- 3) Oksidan olarak ferrik sülfat kullanıldığında klasik ve mikrodalga liç yöntemlerinin her ikisinde de daha yüksek liç verimleri elde edilmiştir. Asidik ortamlarda metal sülfürlerin çözünürlüğü düşük olduğu için ferrik sülfat oksitleyici reaktif görevi görmektedir.
- 4) H_2SO_4 kullanılarak yapılan liç işlemlerinde her iki yöntemde de sıcaklık ve süre arttıkça verimin arttığı gözlenmiştir.
- 5) Farklı cevher ve konsantrelerin liç verimleri incelendiğinde iki yöntemde de cevherlerin çözünmesi konsantrelere göre daha fazla olmuştur. Klasik yöntemde en yüksek çözünürlük %29,40 ile Küre cevherinde, mikrodalga yöntemde de % 33,54 ile yine Küre cevherinde elde edilmiştir. Konsantrelerin liç verimleri her iki yöntemde de daha düşüktür. Fakat cevherlerde klasik liçten mikrodalga liçe geçildiğinde verimlerde yaklaşık %15'lik artış sağlarken, konsantrelerde bu artış ortalama %70 olmaktadır.
- 6) Liç sonrası kalan katı faz mikroskopta incelendiğinde, mikrodalga liçe maruz kalan partiküllerde daha fazla çatlak görülmektedir. Bu durum katı partiküllerin farklı ısınma oranlarından kaynaklanmakta ve yüzey alanını artırarak reaksiyonu hızlandırmaktadır.
- 7) Sonuç olarak mikrodalğanın ısı etkisi açıkça ortaya konamamakta ve hala tartışılmaktadır. Mikrodalğanın malzeme ve kimyasal sistemlerle etkileşimi minimum enerji tüketimi ile en iyi sonuçları elde etmek için araştırılmalıdır. Çünkü mikrodalga enerji yatırım maliyeti ve enerji dönüşüm faktörleri açısından pahalıdır. Bundan dolayı geleneksel ısıtmanın mikrodalgayla ikame edilmesi ancak mikrodalğanın avantajları elektrikle ısıtmanın verimliliğini karşılayacak şekilde olursa ekonomik olarak

uygulanabilir. Özellikle çok kısa sürelerde yüksek güç çıktıları veren mikrodalga jeneratörlerin geliştirilmesi ve çok hızlı (0,1 sn. gibi) ısıtmaya elverişli yüksek elektrik alan gerilimi oluşturacak rezonans boşluk sistemlerin tasarımı ile birlikte ekonomik enerji girdilerinin oluşturulması sonucunda bu teknolojinin endüstriyel olarak uygulama alanı bulması söz konusu olabilecektir.

KAYNAKLAR

- Akdağ, M. (1992), "Hidrometalurji-Temel Esasları ve Uygulamalar" D.E.Ü. Müh. Mim. Fak. Yayını, No 88, İzmir.
- Amankwah, R.K., Pickles, C.A., Yen, W.T., (2005), "Gold recovery by microwave augmented ashing of waste activated carbon", Mineral Engineering, 18, 517–526.
- Antonijevic, M.M., Bogdanovic, G.D. (2004), "Investigation of The Leaching Of Chalcopyritic Ore in Acidic Solutions", Hyrdometallurgy 73, 245-246.
- Aydoğan, S. (2000) ,"Hafif Madentepe Bakır Cürufalarının Sülfürik Asit, Asidik Ferik Sülfat ve Amonyak Liçi Koşullarının Belirlenmesi", Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Canbazoğlu, M. (1979), "Hidrometalurjide Yeni Gelişmeler", T.M.M.O.B. Maden Müh Odası, Madencilik, sayfa 21-38.
- Canbazoğlu, M. (1979), "Sülfürlü Cevherlerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi" T.M.M.O.B.Maden Müh.Odası, Madencilik Dergisi, pp.9-20.
- Canbazoğlu, M. (1986), "Hidrometalurji", T.M.M.O.B. Maden Müh. Odası, Madencilik, sayfa 39-52.
- Córdoba E.M. , Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A., (2008), "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects", Hyrdometallurgy 93, 81-87.
- Çırpar, Ç. (2005), "Heat Treatment of Iron Ore Agglomerates With Microwave Energy", Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eskibalci M.F., (2007), "Cevher Hazırlama ve Zenginleştirmede Mikrodalga Enerjisinin Kullanılabilirliğinin Araştırılması", Doktora Tezi , İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gülfen, M. (2002), "Kalkopirit Cevherindeki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Harahsheh, M.Al ve Kingman, S.W., (2004), "Microwave-assisted leaching—a review", Hydrometallurgy 73, 189–203.
- Harahsheh, M. Al, Kingman, S., Hankins, N., Somerfield, C., Bradshaw, S. ve Louw, W., (2005), "The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite", Minerals Engineering 18, 1259–1268.
- Haque, K.E. (1999), "Microwave Energy for Mineral Treatment Processes-a Brief Review", International Journal of Mineral Processing, 57, 1-24.
- Hirato, T., Majima, H., Awakura, Y., (1987), " The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate.", Metallurgical and Materials Transactions B, vol: 8, No:3, sayfa: 489–496.
- Kutbay I., Kuşkonmaz N. (2004), "Mikrodalga Isıtmanın Seramik Üretiminde Kullanımı", Metalurji, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayın Organı, sayı:137, sayfa: 52-56.
- Moore, J. J.(1990), Chemical Metallurgy, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Olubambi, P.A., Potgieter, J.H., Hwang J.Y., Ndlovu S., (2007), "Influence of microwave heating on the processing and dissolution behaviour of low-grade complex sulphide ores", Hydrometallurgy 89 , 127–135.

- Panias D., Krestou A., (2004), "Use of Microwave energy in Metallurgy", AMIREG, sayfa 215-220.
- Pickles, C.A., (2009), "Microwaves in extractive metallurgy: Part 1 – Review of fundamental", Minerals Engineering, 22, sayfa 1102-1111.
- Pickles, C.A., (2009), "Microwaves in extractive metallurgy: Part 2 – A review of applications", Minerals Engineering, 22, sayfa 1112-1118.
- Saltiel, C, Fathi, Z. ve Sutton., W., (1995), "Materials processing with microwave energy ", Mechanical Engineering-CIME, 117, n8.
- Uçar, G. (2005), "Kalkopirit Konsantresinin Sülfürik Asitli Ortamda Potasyum Dikromat Etkisinde Liç Şartlarının Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Toraman Ö., Depçi T. (2007), "Kömürde Mikrodalga ile Önişlem Uygulamaları" Madencilik, Cilt 46, Sayı 3, Sayfa 43-53.
- Utine, T., (1988)," Hidrometalurjik Süreçlerin Kimyası", TMMOB Maden Müh. Odası Yayını, 5, 67-68, 82-89.
- Venkatachalam, S. (1998), Hydrrometallurgy, Narosa Publishing House, Londra
- Venkatachalam, S. (1991), "Treatment of Chalcopyrite Concentrates by Hydrometallurgical Techniques", Mineral Engineering, 4(7-11), 1115-1126.
- Walkiewicz, J.W., Kazonich, G., ve McGill, S.L., (1998), " Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds", Minerals and Metallurgical Processing, 39, sayfa: 39-42.
- Xia, D. K. ve Pickles, C. A., (2000), "Microwave Caustic Leaching of Electric Arc Furnace Dust", Minerals Engineering, Vol. 13, No. 1, sayfa 79-94.
- Yıldız K. ve Alp A. , (2000), 'Metalurjik Proseslerde Mikrodalga Kullanımı', Metalurji Dergisi, Cilt 24, Sayı:125, s.24-29.
- Yılmaz, T., Alp, İ., Deveci, H., Duran, C., Celep, O., (2007), "Kayabaşı Masif Bakır Cevherinin Ferrik Sülfat Liçi", Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, C. 20, S. 2.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://kobi.mynet.com/pdf/Bakir.pdf>
- [2] <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf>
- [3] <http://webmineral.com/data/Chalcopyrite.shtml>
- [4] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2010-coppe.pdf>
- [5] <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 22.07.1982

Doğum yeri Sakarya

Lise 1995-2002 Sakarya Anadolu Lisesi

Lisans 2001-2003 Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fak.,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Lisans 2003-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fak.,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı Kurumlar

2006-2008
2009-.....

Kalite Güvence Mühendisliği - Alüminyum Döküm
Araştırma Görevlisi - Yıldız Teknik Üniversitesi