



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KALKOPİRİT KONSANTRESİNİN SİTRİK  
ASİT VE HİDROJEN PEROKSİT  
ORTAMINDA ÇÖZÜNEBİLİRLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Asuman EMEK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ocak-2022**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Asuman EMEK tarafından hazırlanan “Kalkopirit Konsantresinin Sitrik Asit ve Hidrojen Peroksit Ortamında Çözünübilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması 06/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY

#### Danışman

Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS

### İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması ..... tarafından ..... nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Asuman EMEK

06/01/2022

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

## KALKOPİRİT KONSANTRESİNİN SİTRİK ASİT VE HİDROJEN PEROKSİT ORTAMINDA ÇÖZÜNEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

**Asuman EMEK**

**Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: : Prof. Dr. Salih AYDOĞAN**

**2022, 43 Sayfa**

**Jüri  
Prof. Dr. Salih AYDOĞAN  
Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS  
Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY**

Bu tez çalışmasında kalkopirit konsantresi Cengiz Holding bünyesinde bulunan Siirt Madenköy Bakır İşletmesi'ne ait kalkopirit konsantresinin  $H_2O_2$  etkisinde sitrik asitli ortamda çözünürlüğü araştırılmıştır. Deneyler çeşitli sıcaklıklara ayarlanabilen sıcak su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kalkopirit çözünmesine karıştırma hızının, tane boyutunun, hidrojen peroksit ve sitrik asit konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre karıştırma hızı, hidrojen peroksit ve sitrik asit derişimi arttıkça bakır çözünme hızlarının göreceli olarak arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, kalkopirit tane boyutu ile çözünme hızının ters orantılı olduğu tespit edilmiştir.

Kinetik değerlendirme kullanılarak kalkopiritin hidrojen peroksit etkisinde sitrik asit ortamında çözünmesinin "küçülen çekirdek modeli" ile uyumlu olduğu ve " $1-2/3X-(1-X)^{2/3}=k_d t$ " ile ifade edildiği belirlenmiştir. 30-60 °C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisi 39,66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen peroksit, kalkopirit, liç kinetiği, sitrik asit.

## ABSTRACT

## MS THESIS

# INVESTIGATION OF THE SOLUBILITY OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE IN CITRIC ACID AND HYDROGEN PEROXIDE MEDIUM

**Asuman EMEK**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Mining Engineering**

**Advisor: Prof. Dr. Salih AYDOĞAN**

**2022, 43 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Salih AYDOĞAN  
Assis. Prof. Dr. Üyesi Ali ARAS  
Assoc. Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY**

In this thesis, the solubility of the chalcopyrite concentrate belonging to Siirt Madenköy Copper Corp, within the body of Cengiz Holding in citric acid medium under the influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was investigated. Experiments were carried out in a hot water bath that could be adjusted to various temperatures. In the studies, the effects of stirring speed, particle size, hydrogen peroxide and citric acid concentration on the dissolution of chalcopyrite were investigated.

According to the results obtained; it was determined the copper dissolution rates increased relatively as the stirring speed, hydrogen peroxide and citric acid concentrations increased. In addition, it was determined that the chalcopyrite particle sizes and dissolution rate were inversely proportional.

Using the kinetic evaluations, it was determined that chalcopyrite dissolution was compatible with “shrinking core model” in the citric acid medium under effect hydrogen peroxide and was expressed as “ $1-2/3X-(1-X)^{2/3}=k_d t$ ” The activation energy was calculated as 39.66 kJ/mol in the temperature range of 30-60 °C.

**Keywords: :** Chalcopyrite, citric acid, hydrogen peroxide, leaching kinetics.

## ÖNSÖZ

Hayallerim, hedeflerim için çıktığım bu yolda, bana ışığıyla öncülük eden, düşüncelerimi ifade etmemde bana yardımcı olan, büyük bir özveri ve sabırla, yolun sonuna kadar bana yolculuk eden kıymetli hocam, danışmanım Prof. Dr. Salih AYDOĞAN' a ne kadar teşekkür etsem azdır. Onun engin bilgi ve tecrübesi yoluma her zaman ışık olacaktır.

Bana bu süreçte desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen Konya Teknik Üniversitesi Maden Müh. bölüm hocalarıma, ayrıca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS' a ve laboratuvar çalışmalarımda bana her zaman yardımcı olan tekniker İbrahim KÜÇÜK' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ve kıymetli ailem desteğinizi, bana olan inancınızı ve güveninizi eksik etmediğiniz için sizlere çok minnettarım.

Sevgilerle

Asuman EMEK  
KONYA- 2022

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	viii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. DÜNYADA BAKIR AÇISINDAN MEVCUT DURUM .....</b>	<b>5</b>
2.1. Dünya Bakır Rezervleri .....	5
2.2. Dünya Bakır Üretimi .....	6
2.2.1. Pirometalurjik yöntemler .....	6
2.2.2. Hidrometalurjik yöntemler .....	7
2.2.3. Liç yöntemleri .....	11
2.2.3.1. Liç çözeltilerinden bakırın kazanımı .....	16
2.3. Liç Kinetikleri.....	18
<b>3. MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>22</b>
3.1. Materyal .....	22
3.1.1. Sitrik asit .....	22
3.2. Metod .....	24
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>25</b>
4.1. Bulgular .....	25
4.1.1. Karıştırma hızının etkisi çalışmaları .....	25
4.1.2. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişiminin etkisi çalışmaları.....	26
4.1.3. Sitrik asit derişiminin etkisi çalışmaları.....	28
4.1.4. Sıcaklığın etkisi çalışmaları .....	29
4.1.5. Tane boyutunun etkisi çalışmaları .....	31
4.2. Kinetik Analiz.....	32
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>38</b>
5.1. Sonuçlar .....	38
5.2. Öneriler .....	40
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>41</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

g	Gram
$\mu\text{m}$	Mikrometre
t	Ton
mL	Mililitre
kcal	Kilokalori
kJ	KiloJoul
mol	Maddenin molekül miktarı
M	Molar
Dev/dak	dakikada devir sayısı
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
$\text{HNO}_3$	Nitrik asit
$\text{H}_2\text{O}_2$	Hidrojen peroksit



## 1. GİRİŞ

Bakır yer kabuğunda yaklaşık 70 ppm olarak bulunan nadir sayılabilecek önemli bir elementtir. Bu açıdan bakıldığında nikel, stronsiyum, seryum, zirkonyum ve vanadyum gibi elementlerden daha nadir olarak bulunduğu düşünülebilir. Bakır metalinin insanlık ile tanışması günümüzden yaklaşık 6500 yıl önce olduğu yapılan arkeolojik kazılardan tahmin edilmektedir. Anadolu'da ise bakır madenciliğini günümüzden 8000 yıl öncesine kadar dayandığı konusunda arkeolojik buluntulara rastlanmıştır. İnsanlığın oksitli bakır minerallerini odun ateşinde redüksiyonu ile indirgeyerek ve metalik bakır üretildiği sanılmaktadır. Sülfürlü bakır minerallerinden bakır üretimi yapıldığı konusu ise Mezopotamya bölgesi buluntularından anlaşılmaktadır (Gülfen, 2002). Bakır metalinin üretiminin keşfi bu metalin insanlık tarafından çeşitli süs ve diğer kullanım aletlerine evrilmesini sağlamıştır.

Bakır yataklarının oluşumu çeşitlilik arz etmektedir. Ülkemiz bakır yatakları; porfiri, masif sülfid ve hidrotermal damarlı yataklar şeklinde bulunmaktadır. Bakır ve pirit cevherleşmeleri genellikle Kastamonu-Küre'de olduğu gibi ya bakır-pirit veya Sivas-Suşehri'de olduğu gibi kompleks Cu-Pb-Zn-pirit yatakları şeklinde zuhur edebilmektedir. Hidrotermal yatakların sayıları fazla olmasına rağmen rezerv olarak büyük değerlerdir. Ancak, masif sülfid yatakları ülkemizde bakır madenciliğinin yapıldığı önemli bakır kaynaklarını teşkil etmektedir. Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani ve bu tez çalışmasına konu olan Siirt-Madenköy yatakları masif sülfid yataklarımızdandır (MTA, 2016).

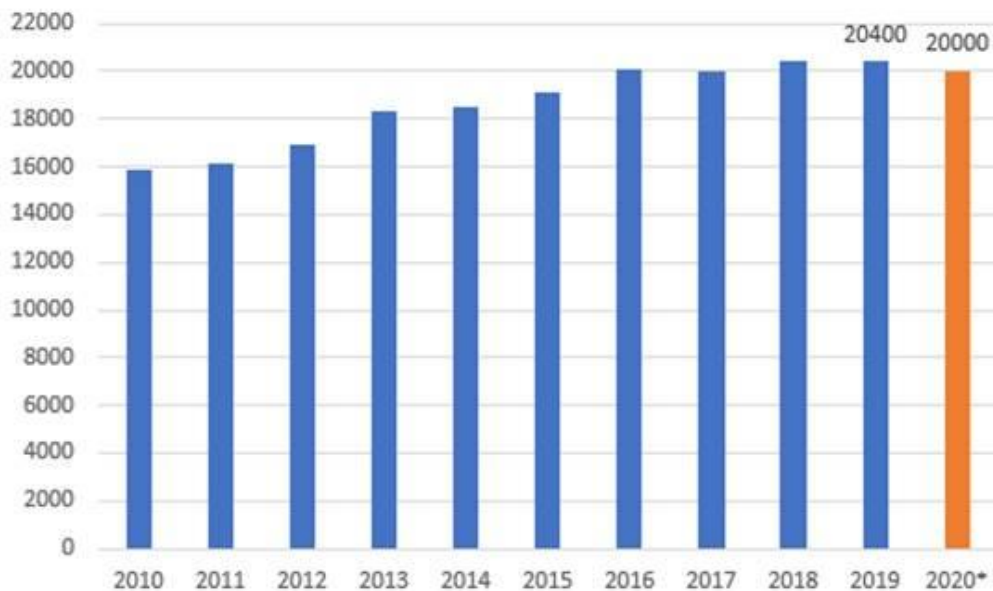
Cu atom numarası periyodik çizelgede 1B grubunda bulunan atom numarası 29 ve atom kütlesi 63,57 g olan bir elementtir. Bakırın <sup>63</sup>Cu ve <sup>65</sup>Cu olarak iki adet karalı izotopu mevcuttur. Bakırın özgül ağırlığı yaklaşık 8,92 g/cm<sup>3</sup>, ergime sıcaklığı 1084 °C, kaynama sıcaklığı 2300 °C, erime ve donma ısısı 43 kCal/kg, özgül ısısı 0,381 j/g.K, elektrik iletkenliği 0.596 x10<sup>6</sup> ve ısı iletkenliği 401 W/m.K'dir.

Dünyada ekonomik olarak işletilebilen birçok bakır minerali bulunmaktadır. Bu mineralleri aşağıdaki çizelgede vermek mümkündür (Çizelge 1.1).

**Çizelge 1.1.** Dünyada ekonomik olarak işletilebilen bakır mineralleri (Edelstein & Porter, 2010).

Mineral adı	Kimyasal formülü	Saf kristalin Cu tenörü
Kuprit	$\text{Cu}_2\text{O}$	%88,82
Tenorit	$\text{CuO}$	%79,89
Kalkosit	$\text{Cu}_2\text{S}$	%79,85
Kovellit	$\text{CuS}$	%64,46
Bornit	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	%63,31
Malahit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	%57,48
Azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	%55,31
Tennantit	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	%47,51
Tetrahedrit	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	%34,80
Kalkopirit	$\text{CuFeS}_2$	%34,63

Dünyada bakır metali üretimi yıllık 20 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bakır metali üretimi talebe göre farklılıklar arz etmektedir. Şekil 1.1' de global ölçekli bakır üretimi grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre 2010 yılında yaklaşık 15,8 milyon ton olan yıllık üretim, 2016 yılında yaklaşık 20 milyon tona ulaşılmış ancak ilerleyen yıllarda çok fazla bir artış gösterememiştir. Pandemi (Covid-19) şartlarına rağmen 2020 yılı bakır üretimi 2016 yılı ile neredeyse aynı kalmıştır (Basov, 2021).



**Şekil 1.1.** Dünya metalik bakır üretimi son 10 yıla göre dağılımı (Basov, 2021).

Bakır hayatımızın her alanında günlük olarak karşımıza bir şekilde çıkan elementlerden biridir. Bakırın kullanım alanı oldukça fazladır. Teknolojinin ilerlemesi

ile bakır insanlar hayatında önemli bir yer almıştır. Fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından üstün özelliklere sahip olan bakır günümüz dünyasında elektrik, elektronik, makine üretimi, otomotiv ve inşaat gibi sektörlerde ve mutfak gereçleri gibi alanlarda vazgeçilemez durumda aranan bir metaldir. Türkiye yıllık bakır metali tüketimi 200000 ton civarındadır. Bu tüketimin sadece %20'si ülkemizde yapılan üretimle karşılanmakta olup geriye kalan miktar ise ithalat yoluyla karşılanmaktadır.

Endüstride bakır metalinin kullanım alanının geniş olması bakırın bazı fiziksel üstünlüklerinin diğer metallere göre üstün olmasından kaynaklanmaktadır. Bunlar arasında yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, kolayca şekil verilebilme-levha haline getirilebilme, oksidasyona karşı dayanıklı olma ve birçok metal ile alaşım yapabilme özellikleri sayılabilir. Sanayide bazı önemli bakır alaşımları olarak pirinç, bronz, zamak vs. sayılabilir. Bunların dışında; Cu-Cr, Cu-Mn, Cu-Be ve manganin alaşımları da sanayinin vazgeçilmezleri arasında kullanılan alaşımlardır.

Ülkemizde sülfürlü bakır konsantrelerinden elektrolitik bakır üretimi Samsun'da bulunan Eti Bakır İzabe ve Elektroliz Tesisi tarafından gerçekleştirilmektedir. Elektrolitik bakır, hurda bakırdan üretilen materyallere göre elektrik ve sinyal iletiminde çok daha üstün özelliktedir ve enerji yoğun bir şekilde üretilmektedir. Bu tesiste elektrolitik bakır, bilister bakırın elektrolizi ile üretilmektedir. Yani; kalkopirit konsantresi izabe fırınında bakır matına, mat konvertörde deniz kumu ve havanın oksijeni kullanılarak bilister bakıra, bilister bakır ise elektroliz ünitesinde yaklaşık %99,95 saflıkta elektrolitik bakıra dönüştürülmektedir. Yani saf bakır metali üretimi birçok aşamadan geçirilerek enerji yoğun üretim süreci yaşanmaktadır.

Hidrometalurjik süreçlerde çözündürme işlemi atmosferik şartlarda inorganik asit ( $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$  vb.) ortamında veya oksijen basıncı altında amonyaklı ortamda gerçekleştirilmektedir. Hidrometalurjik süreçlerde; bakır minerali uygun çözücü ile çözündürülmekte (maksimum çalışma sıcaklığı 100 °C), çözelti içindeki bakır organik faza yüklenip konsantrasyonu arttırılmakta ve nihayet elektroliz ile elektrolitik bakır üretilmektedir. Başka bir deyişle pirometalurjik süreçlerin birçok aşaması atlanmakta ve çevre kirliliği konusunda çok daha çevreci süreçler içermektedir.

Organik asitler mineral asitlere göre zayıf asitlerdir. Sitrik asit de bir organik asit olup halk arasında limon tuzu olarak bilinir. Suda çözündüklerinde üç aşamada  $H^+$  iyonu verirler. Gıdalarda, içeceklerde koruyucu olarak kullanılırlar ve özellikle turunçgillerde bulunurlar. Dolayısıyla çevre ile dost bir asittir. Bu asitin bakır dâhil

birçok metal iyonları ile şelat kompleksleri oluşturarak çözünme olaylarında rol oynadığı bilinmektedir.

Bu tez kapsamında; güçlü inorganik asitlerin kullanıldığı yöntemlere alternatif olarak sitrik asit gibi zayıf bir organik bir asit kullanılarak daha çevresel liç şartlarının oluşumu amaçlanmaktadır. Ayrıca literatürde sitrik asitli ortamda kalkopirit liçine rastlanmadığından bu konuda literatürde bulunan açığı doldurmak başka bir amaç olarak düşünülmektedir.



## 2. DÜNYADA BAKIR AÇISINDAN MEVCUT DURUM

### 2.1. Dünya Bakır Rezervleri

Amerika kıtasının batısı boyunca Şili'den başlayıp kuzeye doğru Kanada dâhil Peru, Meksika, ABD boyunca ilerleyen bir cevher kuşağında oldukça yoğun bakır rezervleri bulunmaktadır. Bu zon boyunca ilerleyen porfiri bakır rezervleri bilinen bakır rezervlerinin %50'sini oluşturduğu hesaplanmaktadır. Aynı zamanda bu kuşağın Pasifik Okyanusu'nun güney batısına doğru ilerlediği ve bu kuşak içerisinde Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinler gibi ülkelerin yer aldığı bilinmektedir. Benzer bir porfiri bakır yatakları da Avrupa'nın güneydoğusundan İran ve Pakistan'a kadar uzanmaktadır. Afrika kıtasında ise kıtanın ortasında sedimanter bakır yatakları olarak göze çarpmaktadır (Edelstein & Porter, 2010).

Dünyada görünür bakır rezervleri bakır metali olarak 650 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervin sadece 340 milyon tonu işlenebilir bakır olduğu hesaplanmaktadır. Buna karşın dünya bakır rezervlerinin toplamı 1.6 milyar ton olduğu çeşitli jeoloji enstitüleri tarafından hesaplanmaktadır. Dünyada işlenebilir bakır rezervi açısından ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Dünyada işlenebilir bakır rezervleri ( $\times 10^6$ ) (Edelstein & Porter, 2010)

Ülkeler	Rezerv(ton)
A.B.D	45
Avustralya	9
Kanada	10
Şili	88
Çin	18
Endonezya	19
Kazakistan	14
Meksika	15
Peru	19
Polonya	20
Rusya	20
Zambiya	12
Diğer Ülkeler	50
<b>Toplam</b>	<b>340</b>

## 2.2. Dünya Bakır Üretimi

### 2.2.1. Pirometalurjik yöntemler

Tarihsel süreç içerisinde bakır izabesi başlangıçta içi ateşe dayanıklı kil ile sıvanmış yere kazılmış fırınlarda gerçekleştirildiği sanılmaktadır. İzabe işlemleri sırasında fırın/ocak tabanına yerleştirilmiş odun veya odun kömürü üzerine bakır cevherinin serildiği düşünülmektedir. Özellikle oksitli bakır minerallerinin varlığında odun kömürünün yaydığı sıcaklık ve gazlar (CO) indirgeme işleminde önemli rol oynadığı varsayılmaktadır. Yapılan arkeolojik buluntulardan Sümer uygarlığı tarafından bu tür ocakların kullanıldığı ortaya konmuştur (Stein,2010).

İlerleyen yıllarda bakır mineralleri elle ayıklama ve/veya gravite yöntemleri ile zenginleştirilmeye başlanmıştır. Bu şekilde elde edilen konsantre atmosferik şartlarda kavru olarak izabe işlemlerine hazırlanmıştır. Kavurma işlemlerinden elde edilen ürün kapalı fırınlarda odun ve odun kömürü ile izabe edilerek bakır metali üretilmiştir.

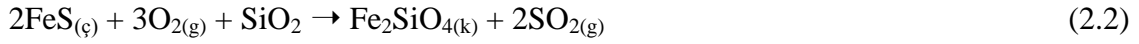
Günümüzde maden ocaklarından bakır cevheri çeşitli yöntemler ile üretilmektedir. Üretilen cevherin Cu tenörü minimum %0,5 Cu' dur. Bakır cevheri çeşitli yöntemlerle zenginleştirilebilmektedir. Zenginleştirme yöntemi olarak genellikle köpük flotasyonu tercih edilmektedir. Flotasyon işlemleri sonucu %15-22 Cu içeren konsantreler üretilmektedir. Flotasyon işlemleri için sülfürlü bakır mineralleri çok daha uygun olabilmektedir (Tinashe, ve ark. Lordwell 2017). Elde edilen sülfürlü bakır konsantreleri bakır izabe tesislerinde bakır üretiminde kullanılırlar. Bu tesislerde önce bakır matı ( $x\text{Cu}_2\text{S}\cdot y\text{FeS}$ ), mat daha sonra konverter fırınlarında blister bakıra dönüştürülmektedir. Blister bakır %97-99 aralığında Cu içerir. Blister bakır elektrolitik bakıra (katodik bakır) dönüştürülerek sanayinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır (Habashi, 2017). Dünya birincil bakır üretiminin yaklaşık %80'i izabe yöntemiyle gerçekleştirilmektedir.

Basit olarak pirometalurjik işlemlerde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Schlesinger ve ark., 2011). Öncelikle sülfürlü bakır mineralinden bakır matı üretimi ( $\text{CuFeS}_2$  örneği):



Eşitlik 2.1'de oluşan  $4\text{Cu}_2\text{S} - 2\text{FeS}$ 'e bakır matı adı verilir. Bakır matı konverter fırının içine alınır ve içerisine  $\text{SiO}_2$  eklenerek eriyik içerisine hava üflenir. Hava içerisindeki

oksijen ve SiO<sub>2</sub> aşağıdaki reaksiyonları üreterek bakır matından blister bakır üretimi yapılır.



Blister bakırın saflığı elektronik aletler ve elektrik iletimi için uygun olmadığından rafinasyon işlemlerine ihtiyaç duyulur. Bunun için ateşte rafinasyon veya elektroliz işlemlerine başvurulur. Ateşte rafinasyon işlemlerinde blister bakır içerisinde bulunan az miktarda S, Fe, Zn gibi elementlerin oksidasyonu için ergimiş blister bakır içerisine hava verilerek bu elementlerin oksitlenmesi sağlanır. Bir şekilde bakır içerisinde uzaklaştırılan bu elementler cüruf olarak ayrılır. Ancak oksidasyon sırasında az miktarda bakır da oksitleneceğinden redüksiyon işlemi yapılması gerekir. Bunun için fırına yaş kavak ağacı sokulur. Miktar olarak, 1 ton bakır için yaklaşık 35 kg yaş kavak ağacı kullanılır. Böylelikle bakırın oksijen miktarı %0,02'nin altına düşürülür.

### 2.2.2. Hidrometalurjik yöntemler

Birincil bakır üretimin yaklaşık %20'si hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Hidrometalurjik yöntemlerde çoğunlukla oksitli ve karbonatlı bakır mineralleri kullanılmaktadır. Hidrometalurjik yöntemlerde, bakırın çözeltiliye alınması, solvent ekstraksiyonu ve elektro kazanımı aşamaları sırasıyla izlenir. Elektro kazanım sonucu elde edilen katodik bakırın saflığı %99,99'a kadar çıkabilmektedir. Bu değer elektro rafinasyon ile üretilmiş olan bakırdan daha saftır. Bakırın saflığı ne kadar fazla ise elektrik iletim özellikleri o kadar iyi olmaktadır. 2010 yılı verilerine göre yıllık 4,5 milyon ton bakır hidrometalurjik yöntemlerle üretilip piyasaya sunulmuştur. Bu yöntem ile bakır üretimi düşük tenörlü bakır rezervlerinin keşfi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Genellikle yerinde ve yığın liç yöntemleri bu tür cevherler için tercih edilir hale gelmiştir.

Liç çözeltilisinde çözücü olarak ucuz ve bol bulunur olması nedeniyle sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tercih edilir. Sülfürik asitin diğer inorganik asitlere göre avantajı %98 gibi yüksek konsantrasyonlarda üretilebilir olması ve iyonlaştığında 1 mol sülfürik asit 2 mol H<sup>+</sup> iyonu verebilmesidir.



Ortam pH'nın 5'in altında olması bakır iyonlarının çözeltide kalması için yeterlidir (Şekil 2.1). Bu nedenle az miktardaki sülfürik asit oksitli/karbonatlı bakır minerallerinin çözünmesine yetecektir. Tabii ki sülfürik asit tüketimi sadece bakır çözünmesine bağlı bir tüketimden ibaret olmayıp, cevherleşme içinde bakır minerallerine eşlik eden diğer minerallerin özellikleri de asit tüketimine etki edebilmektedir. Asit tüketimini arttıran yan kayaçların cevher içerisinde fazla olması işlemin ekonomikliğini etkileyecektir. Bu nedenle çözelti içerisinde Ca, Mg, Fe, Zn vb. iyonların bulunması kaçınılmaz bir durumdur. Bazı oksitli/karbonatlı bakır minerallerinin sülfürik asitli ortamda çözünme reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

Tenörit;



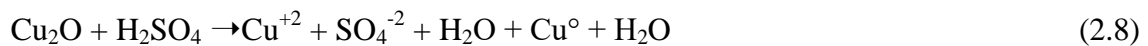
Azurit;



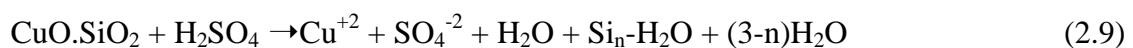
Malahit;



Kuprit;



Krisokol;



Yukarıda verilen reaksiyonlar nötralizasyon ve protonizasyon reaksiyonlarını içermektedir.

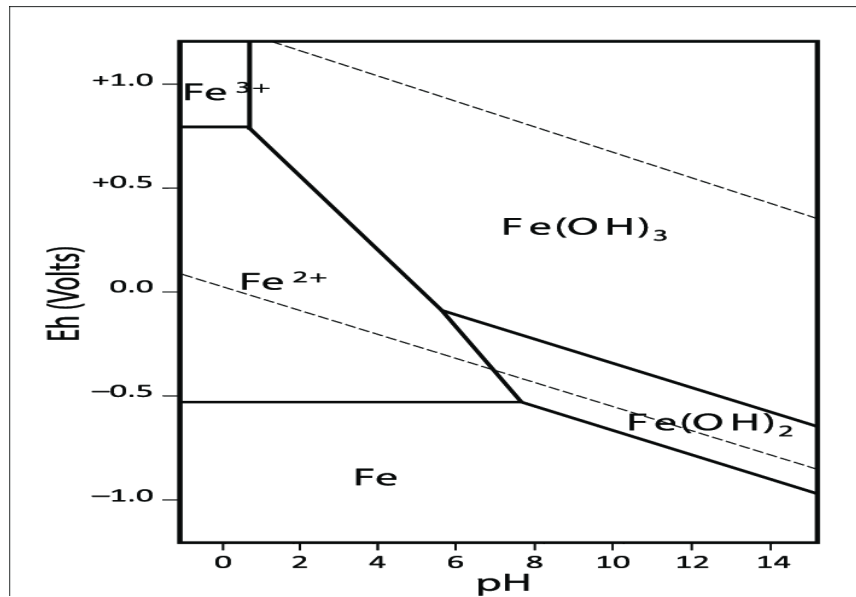
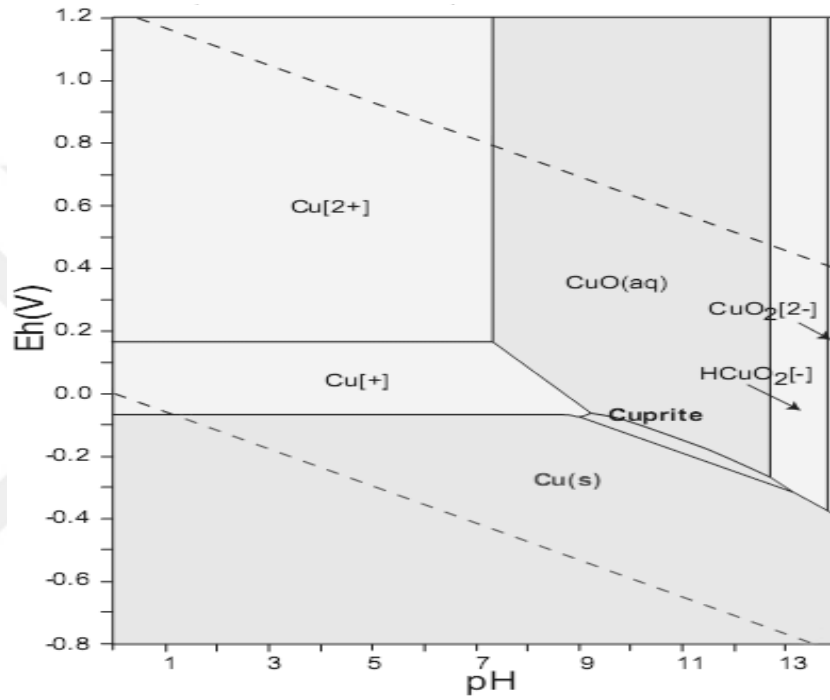
Sülfürlü bakır mineralleri asidik ortamdan pek etkilenmezler. Bu konuda oldukça refrakter özelliklere sahiptirler. Çözeltiye alınabilmeleri için bir oksitleyici ajana ihtiyaç duyarlar. Oksitleyici/yükseltgeyici ajan olarak  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları veya çözelti içerisinde çözülmüş olan oksijen sıklıkla kullanılmaktadır. Reaksiyon elektrokimyasal özelliktedir. Yani reaksiyon esnasında bakırdan elektron alınarak yükseltgenmesi sağlanırken yükseltgeyici ajan indirgenmektedir.

$\text{Fe}^{+3}$  iyonları aşağıdaki elektrokimyasal reaksiyonu gerçekleştirmesi için elektrona ihtiyaç duyar.





Burada yarı indirgenme reaksiyonunda açığa çıkan 0,77 V değeri bakır dâhil birçok metalin yükseltgenmesi için yeterlidir. Reaksiyon ürünü olan  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları ise tekrar  $\text{H}^{+}$  iyonları ve çözülmüş  $\text{O}_2$  yardımıyla  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarına dönüştüğünden tekrar tekrar kullanılabilir. Ancak yükseltgen olarak  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının kullanılması durumunda pH değerinin hep 3'ten küçük olmasına dikkat edilmelidir. Eh-pH diyagramına göre  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları bu değer üzerinde hidrolize olarak çeşitli hidroksitler şeklinde çökmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Cu-H<sub>2</sub>O ve Fe-H<sub>2</sub>O sistemleri için Eh-pH diyagramı.

Sulu çözeltilerde O<sub>2</sub> gazının çözünmesi ortam basıncı ve sıcaklığına bağlıdır. Ne kadar fazla oksijen gazı çözünürse yükseltgenme hızı o kadar artabilir. Normal şartlarda oksijenin su içindeki çözünme konsantrasyonu yaklaşık 8 mg/L'dir. Bu değer deniz canlılarının su içinde oksijen solumaları için ideal bir değerdir. Liçing işlemlerinde ise sürekli oksijen tüketiminin olması çözeltilerin havalandırılması gerekliliğini zorunlu kılar. Açık atmosfer şartlarında bu nedenle oksijenin çözelti içerisinde çözünmesine bağlı yükseltgenme reaksiyonları çok yavaş ilerleyebilir. Çözünmüş oksijen hem asidik ortamda hem bazik ortamda sistem içerisinde bulunan minerallerden elektron koparabilecek güce sahiptir. Asidik ortam için;



Oluşan hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) H<sup>+</sup> iyonları ile tekrar reaksiyona girerek oldukça yüksek bir yükseltgeme potansiyeli oluşturur;

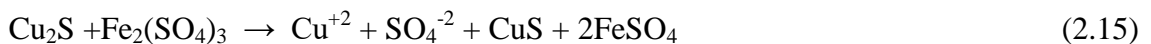


Yukarıdaki reaksiyonların incelenmesinden anlaşılacağı gibi asidik ortamda çözünmüş oksijenin oldukça güçlü yükseltgeme potansiyeline sahip olduğu görülür.

Tüm sülfürlü bakır minerallerinin çözünmesi, asidik yani pH'ın 3'ten küçük olduğu durumlarda Fe<sup>+3</sup> iyonları ve çözünmüş oksijenin varlığında mutlaka gerçekleşir. Çözünme yukarıda belirtildiği gibi yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları şeklinde eş zamanlı meydana gelir. Buradaki çözünmüş oksijen hem redüksiyon sonucu oluşan Fe<sup>+2</sup> iyonlarının Fe<sup>+3</sup> iyonlarına yükseltgenmesi hem de çözünmeye yardımcı olması için liç işleminin sürekliliği için gereklidir.



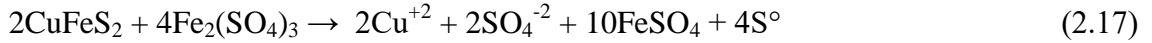
Sülfürlü bakır minerali için Fe<sup>+3</sup> ve çözünmüş oksijen varlığında olması muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Oluşan  $\text{FeSO}_4$  ( $\text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$ )  $\text{H}^+$  ve çözünmüş oksijen yardımıyla tekrar  $\text{Fe}^{+3}$  formuna yükseltgenir.



Kalkopirit örneği bu reaksiyona uyarlayacak olursa;



Reaksiyon sonucu oluşan elementel kükürt ( $\text{S}^\circ$ ) oksijen varlığında sülfürik asite dönüştürülür;



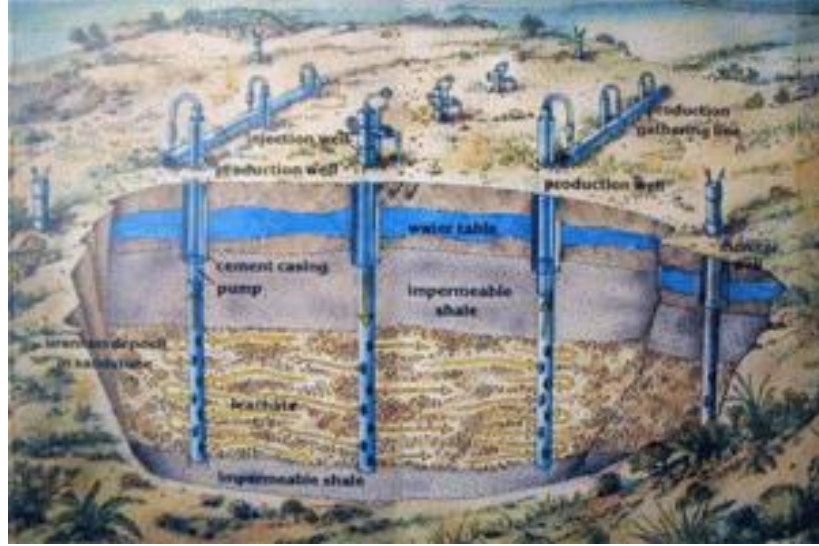
Bu şekilde sistem kendi içinde bir döngü içerisine girerek çözünmeyi devamı sağlanmış olur.

### 2.2.3. Liç yöntemleri

Liç yöntemleri olarak cevhere 6 ana yöntem uygulanarak çözümlenme işlemi yapılabilmektedir. Bunlar;

- i. Yerinde liç
- ii. Yığın liçi
- iii. Karıştırma liçi
- iv. Süzme liçi
- v. Basınç liçi
- vi. Perkolasyon liçi

*Yerinde liç:* Düşük tenörlü ve taşınması ekonomik olmayan cevherler için tercih edilen bir yöntemdir. Cevherleşme içerisindeki çatlaklardan veya patlatma yoluyla suni olarak oluşturulmuş çatlaklardan çözücünün sızması yoluyla liç yapılmaktadır. Liç işlemi yıllar alabilmektedir. Çözünme hızı daha çok geçirgenliğe bağlı ilerlemektedir (Şekil 2.2).



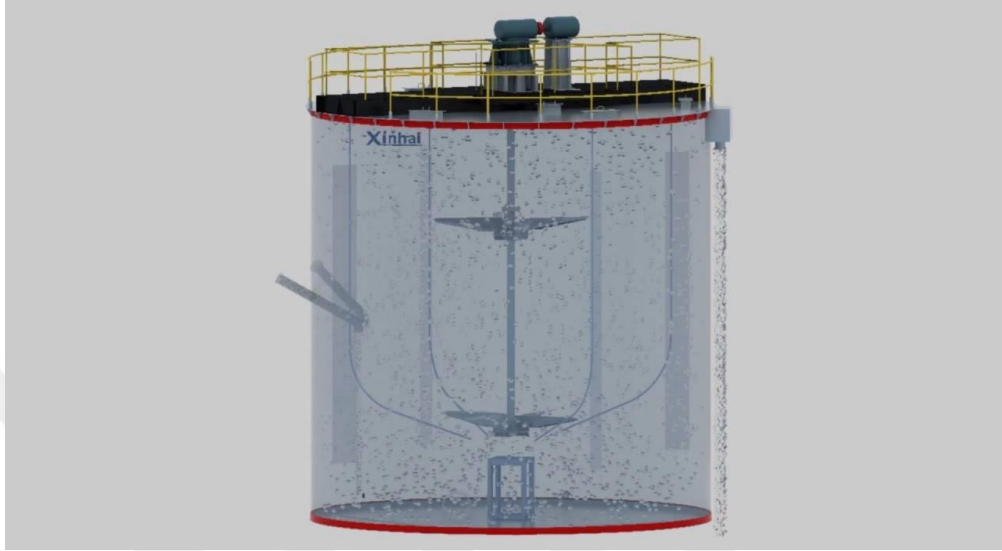
Şekil 2.2. Yerinde liç uygulamasının şematik görünümü

*Yığın liçi:* Cevher ocaktan kazılarak yığınlar halinde geçirimsiz bir tabakanın/yüzeyin üzerine yığılır. Bu yöntemde yığının geçirgenliği çok önemlidir. Eğer cevher tane boyutu küçük ise çimento gibi bir bağlayıcı ile aglomere edilir. Yığın üzerine çözeltili çeşitli yöntemlerle defalarca verilerak dolu çözelti elde edilir. Daha sonraki yığın hazırlama işlemleri için yığın kaldırılarak tekrar yeni yığınlar oluşturularak işlemin devamı sağlanır. Çözeltme işlemi haftalar hatta aylar alabilir (Şekil 2.3).



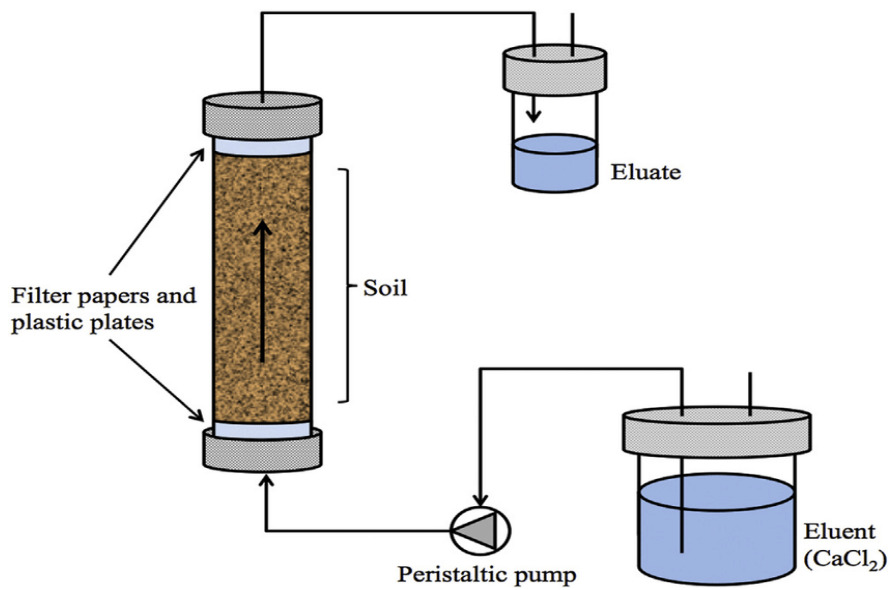
Şekil 2.3. Yığın liçi uygulaması

*Karıştırma liçi:* İnce tane boyutundaki cevher bir tank içerisine çözücü ortam ile birlikte beslenir. Tank içerisine monte edilmiş bir karıştırıcı şaft vasıtasıyla karıştırma işlemi yapılır. Elde edilen çözelti süzülerek ayrılır. Karıştırma liçinde işlemin hızı oldukça fazladır. Çözünme işlemi cevherin durumuna göre saatler alabilir Şekil (2.4).



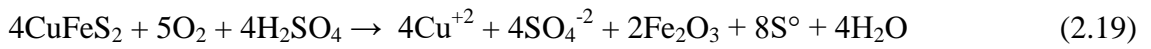
Şekil 2.4. Karıştırma liçi tank sisteminin şematik görünümü

*Süzülme liçi:* Sistem aslında yığın liçine benzer. Yığın liçinden farkı bir tank içerisinde gerçekleştiriliyor olmasıdır. Çözelti yukarıdan tank içine yığılmış cevher üzerine beslenir ve aşağıdaki havuza akan çözelti bir pompa vasıtasıyla tekrar tank üzerine beslenerek çözünme işlemi sağlanmış olur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Süzülme liçi ünitesi şematik görünümü

*Basınç liçi:* Bazı mineraller yüksek sıcaklıkta ve/veya basınç altında çözünebilmektedir. Bu durumda basınç liçi tercih edilir. Örneğin boksit minerali yüksek sıcaklıkta çözünme hızı arttırılabilmektedir. Kaynama sıcaklığının üstüne çıkılması durumu işlemin basınç altında kapalı bir sistemde gerçekleştirilmesini gerektirir. Yine sülfürlü bakır minerallerinin amonyaklı ortamda oksijen basıncı altında veya yine oksijen basıncı altında asitli ortamda çözündürülmesi gerekebilir. Aslında bu yöntem karıştırma liçinin basınç altında uygulaması olarak düşünülebilir. Bu durumda oksijen basıncı altında asit liçi reaksiyonu;



Eşitlik 2.19'da oluşan elementel kükürtün ergime sıcaklığı 119 °C civarındadır. Bu sıcaklık ve üzerinde çözünme, kalkopirit yüzeyinin erimiş elementel kükürt ile kaplanması ile sonuçlanacağından durabilir.

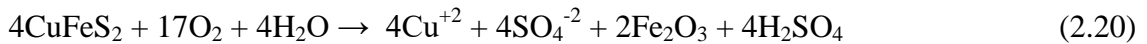
Basınç liçinde sıcaklık artışı, hem termodinamiği hem de liç kinetiğini etkiler. Atmosferik basınçlarda çözünme termodinamiği olarak elverişsiz şartlar, sıcaklık ve basınçtaki artışın etkisiyle göreceli olarak çözültide çok daha fazla oksijen konsantrasyonuna izin verdiği için daha hızlı çözünme kinetiklerine izin verir. Yüksek sıcaklık ve basınç liçi bir otoklavda gerçekleştirilir. Otoklav haznesi içindeki basınç, hem hava ile hem de saf oksijen ile sağlanabilir. Çözünme kinetiğinin artışı ve zaman kazanımı açısından genellikle saf oksijen kullanılarak otoklava basıncı arttırılır. Otoklav sıcaklığı başlangıçta buhar enjeksiyonu ile arttırılır. Otoklav genellikle yataydır ve sıvı ve katıların birlikte hareket ettiği bir dizi bölme bulunur. Çözündürme işlemi için kullanılan cevherin tane boyutu yüzey alanının yüksek tutulması amacıyla 10 mm'den küçük tutulur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Bakır liçinde kullanılan yatay otoklav.

Refrakter bakır sülfürleri hidrometalurjik olarak değerlendirmek amacıyla ekonomik olarak uygun bir süreç bulmak için çeşitli yaklaşımlar benimsenmiştir (Dreisinger, 2006; Gerald and Jergensen, 1999). Bunlar, sülfat bazlı prosesleri (bakteri destekli prosesler ve düşük, orta ve yüksek sıcaklıkta basınçlı liçi dâhil), klorür destekli prosesleri ve amonyak ve nitrat bazlı prosesleri kapsar. Orta-sıcaklık, orta-basınç ve yüksek-sıcaklık, yüksek-basınç süreçleri son zamanlarda ticari ölçekte geliştirilmiştir.

Orta sıcaklık ve orta basınç oksidatif liçi 140-150 °C sıcaklık ve 1000-1200 kPa basınçlarda gerçekleştirilen liç işlemleridir. İşlemin başarısı için tane boyutunun 10 µm'den küçük olması istenir. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç oksidatif liçi 200-230 °C sıcaklık ve yaklaşık 3000 kPa basınç şartlarında gerçekleştirilen liç işlemleridir. Bu liç işleminde bakır çözünür ve eşitlik 2.19'da olduğu gibi reaksiyon ürünü olarak hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oluşur. Oluşan elementel kükürt ise sülfürik asite dönüşür. Reaksiyon aşağıdaki şekilde ilerler;



Bu yöntemlerin dışında bakterilerin kullanıldığı liç yöntemleri de kullanılmaktadır. Yığın liç, yerinde liç gibi uygulamalarda geçerli bir yöntemdir. Bu amaçla kullanılan bakteriler içinde en çok tercih edilenler ferrobasillus ferrooksidans ve thiobasillus thiooksidans bakterilerdir. Bu bakteriler 37 °C sıcaklığa kadar çalışabilmektedir. Ferrooksidans bakterileri yaşamları için gerekli enerjiyi kalkopirit bünyesinde bulunan demirin oksitlenmesi sayesinde sağlarken, thiooksidans bakterileri

ise kükürtün oksitlenmesi sayesinde yaşam enerjilerini sağlamaktadırlar. Ürettikleri enzimlerle kalkopirit minerali bünyesindeki demirin dolayısıyla bakırın yükseltgenmesini ve aynı zamanda kükürtün oksidasyonunu sağlarken çözünme işlemini gerçekleştirirler. Bu bakteriler pH 3'ün altında çalışabildiklerinden  $Fe^{+3}$  iyonlarında sistemde başarılı bir şekilde oksidasyon işlemlerine katkısını da sağlamış olurlar. Bu bakterilerin üremesi oldukça yavaştır. Bakteri bölünmesi 21 günü bulabilmektedir. Bu nedenle asıl çözme işlemini çözünmüş oksijen,  $Fe^{+3}$  iyonları ve asit yardımıyla gerçekleştiği, bakterilerin ise bir yardımcı unsur olduğu unutulmamalıdır (Aydoğan, 1994).

### 2.2.3.1. Liç çözeltilerinden bakırın kazanımı

Bakırın çözeltiden kazanılması amacıyla en çok uygulanan yöntemler, bakıra nazaran daha aktif olan metallerle bakırın çöktürülmesi ki bu amaçla hurda demir ve çinko kullanılır ve solvent ekstraksiyon+elektro kazanım yöntemleridir.

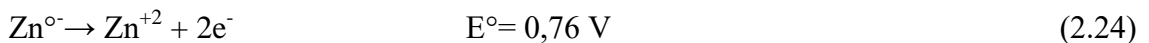
**Bakırın çöktürülmesi:** Bakırın Fe ve Zn gibi metallerle çöktürülmesi aslında basit bir elektrokimyasal yöntemdir. Demir ve çinko bakıra göre elektron verme eğilimi daha fazla olduğundan tercih edilir. İşlemin ekonomisini işlemin yapıldığı dönem için hurda demir, çinko ve bakır fiyatları etkiler. Ancak ekonomik olması açısından hurda demir en çok tercih edilen metal olarak karşımıza çıkmaktadır. Reaksiyonlar aşağıdaki gibi verilebilir;



Reaksiyonlar toplandığında;

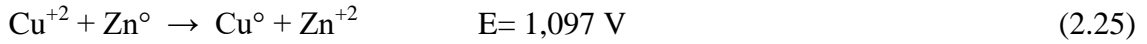


“E” değerinin (0,777 V) pozitif (+) olması reaksiyonun sağa doğru ilerlemesini sağlar. Aynı şekilde reaksiyon çinko için de yazılabilir.





Eşitlik 2.21 ve 2.24 toplandığında;



Yine aynı şekilde “E” değerinin pozitif olması reaksiyonun sağa doğru ilerleyeceğini göstermektedir.

Burada elde edilen bakır toz halindedir. Toz halindeki bakır sistemden çeşitli susuzlandırma yöntemleri ile kazanılarak ergitilir. Safsızlığına göre çeşitli rafinasyon işlemleri uygulanabilir.

**Solvent ekstraksiyon:** Elektroliz işlemleri için gerekli Cu konsantrasyonunun yüksek olması istenir. Aynı zamanda yerinde liç ve yığın liçi vb. yöntemlerle elde edilen çözeltilerin Cu konsantrasyonunun 1-6 g/L Cu olması oldukça sık rastlanılan durumdur. Bu konsantrasyon değerleri elektroliz için uygun değildir. Kaldı ki bu çözeltiler Fe, Ca, Mg, Mn vb. istenmeyen elementler/emprüteler içerebilmektedir. Çözeltinin bu kirliliklerden uzaklaştırılması ve Cu iyonu konsantrasyonunun artırılması amacıyla solvent ekstraksiyonu işlemleri yapılır.

Solvent ekstraksiyon için organik bir kimyasal madde kullanılır. Bu maddeler genellikle petrolden elde edilmiş organiklerdir. Cu iyonlarının organik faza yüklenmesi basit bir şekilde eşitlik 2.26’da verilebilir;



Organik faza yükleme işlemleri birkaç kademede gerçekleştirilir. Kademe sayısı sıyırma işlemleri sonucu elde edilen Cu konsantrasyonu ile alakalıdır. Organik fazdan bakırın sıyırılması ise Eşitlik 2.26’nın tersi bir uygulamadır. Yani, toplanan organik faz bir asit yardımıyla işleme tabi tutulur, bakır çözeltiliye alınırken organik faz tekrar kullanılabilir hale gelmiş olur.



### 2.3. Liç Kinetikleri

Liçing sistemleri için reaksiyonlar iki ana kısımda incelenebilir. Bunlar homojen ve heterojen reaksiyonlardır.

Homojen reaksiyonlarda, reaksiyona giren reaktifler ve reaksiyon ürünleri tek bir faz içerisinde bulunması durumunu gösteren reaksiyonlardır. Bu fazlar, katı, sıvı ve gaz olabilir. Ancak, liçing işlemlerinde homojen bir reaksiyondan söz etmek nadir rastlanılan bir durumdur. Yani, reaksiyonlar katı, sıvı gaz gibi birçok etkenin olduğu bir mekanizma içerisinde ilerlemektedir. Kaldı ki, liçing işlemlerinde en az iki fazdan söz edilebilir. Liçing işlemlerinde reaksiyonlar birçok faz ile etkileşim sonucu meydana geldiği için reaksiyonlar ara yüzeylerde gerçekleşmektedir. Bu ara yüzeyler;

- Katı tanecik çevresindeki akışkanın oluşturduğu film tabakası içinden reaktifin difüzyonu,
- Akışkanın gözenekli katı içine difüzyonu,
- Akışkanın katı yüzeyine difüzyonu,
- Akışkan ve katı arasındaki ara yüzey kimyasal reaksiyonu,
- Katı yüzeyden akışkan ürünlerin desorpsiyonu,
- Reaksiyon ürününün oluşturduğu gözenekli katı ve akışkanın oluşturduğu film içinden reaktif ve ürünlerin difüzyonu olarak verilebilir.

Reaksiyon hızını belirleyen/kontrol eden basamak en yavaş ilerleyen ara yüzey reaksiyonudur. Reaksiyon hızını kontrol altında tutan/etkileyen birçok etmen bulunur.

Heterojen reaksiyonlar için reaksiyon hızlarını etkileyen faktörleri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür;

- Sıcaklık ve basınç,
- Fazlar arası ara yüzey alanı,
- Fazlar arası temas şekilleri,
- Çözücü ve çözünen konsantrasyonu,
- Çözünme olayının aktivasyon enerjisi,
- Akışkan ortamda bulunan çözücü reaktifler ve çözünen ürünlerin difüzyon/kütle transfer karakterleri.

Yukarıda sayılan bilgilerden anlaşılacağı üzere çözünme kinetiği birçok faktör veya faktörlerin bileşimi şeklinde ortaya çıkmaktadır. Hidrometalurjik işlemler sırasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu zamana bağlı olarak genellikle mineralin tane boyutunda küçülme söz konusudur. Küçülen tanenin yüzey alanı azalır. Çözünme olayı

zaten mineral yüzey ve ara yüzeylerinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle küresel tanelerin çözünme oranını zamana bağlı olarak grafiğe geçirilmesi durumunda zamanla azalan bir çözünme hızını gösteren bir eğri elde edilir. Bu eğriye çeşitli noktalardan çizilen teğetin eğimleri farklı olduğundan farklı çözünme hızlarına ulaşmak mümkündür. Ancak, bu hız azalımı tane yarı çapının küçülmesine bağlı hesaplanan yüzey alanının değişiminden kaynaklanan bir azalmadır. Eğer tane şekli bir disk veya bir plaka şeklinde olsaydı, çözünme sabit bir yüzey alanından gerçekleşeceği için çözünme oranının zamana göre grafiği bir doğruyu verecektir ve çözünme hızı grafiğin her yerinde aynı olduğu görülecektir.

Minerallerin kırılması ve öğütülmesi sonucu genel olarak küresel ve kübik şekillerde tane şekli verdikleri görülür. Liçing işlemlerinde kübik, oval ve küresel şekillerin hepsi küre olarak kabul edilir. Yapılan çalışmalarda katı şeklinin küresel veya kübik şekilde olması benzer grafikler ortaya koyduğu bilinmektedir. Kinetik modellerden “küçülen çekirdek modeli” küresel tanelerin çözünmesi üzerine kurgulanıp hesaplanmış modellerdir. Bu modeller ve çıkarımı üzerine onlarca kaynak mevcuttur. Bu anlamda Aydoğan (2000), Aydoğan (2005), Aras (2005), Uçar (2006), Aydoğan ve ark (2006), Bingöl ve ark. (2003) Mamadov (2020) gibi kaynaklar incelenebilir. Dolayısıyla tepsi, disk veya çubuk şeklinde olması dışında diğer bütün geometrik şekilleri “r” yarı çaplı küre gibi düşünüp kürenin yüzeydeki reaksiyon hız denklemi aşağıdaki formüldeki gibi ifade edilebilir (Wadsworth ve Sohn, 1979);

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 C k_0 k' \quad (2.28)$$

Burada;

n: reaksiyona uğramamış bölge içerisinde kalan mol sayısıdır.

Yukarıdaki denklemlerden hareketle yapılan bir dizi matematiksel işlemler sonucu küresel taneler için kimyasal reaksiyonla kontrol edilen indirgenme veya yükseltgenme hızını gösteren bir denklem elde edilir (Wadsworth ve Sohn, 1979);

$$1 - (1 - X)^{1/3} = kt \quad (2.29)$$

Burada;

k: hız sabiti,

t: reaksiyon süresi,

X: reaksiyona giren fraksiyon.

Bazı durumlarda yukarıda da belirtildiği gibi reaksiyon sırasında reaksiyon ürünleri mineral yüzeyinde bir tabaka meydana getirebilir. İndirgeyici veya yükseltgeyici reaktiflerin bu tabakadan difüzyonu reaksiyon hızını kontrol edebilir. Difüzyon tabakasından difüzyonun kontrol ettiği reaksiyonlar için “r” yarıçaplı bir kürenin difüzyona bağlı zamana göre mol değişimi aşağıdaki denklem uyarınca meydana gelmesi beklenir;

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r^2}{\rho} D \frac{dc}{dr} \quad (2.30)$$

Burada;

n: Çekirdekte tepkimeye girmemiş mineralin mol miktarı,

$\rho$ : Stokimetri faktörü,

D: Difüzyon katsayısı.

r ile  $r_0$  arasındaki bütün değerlerin sabit koşullar altında olduğu düşünülerek, integrali alındığında elde edilen denklem,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi dCr_0}{r(r_0-r)} \quad (2.31)$$

Yukarıdaki denklemlerden hareketle yapılan bir dizi matematiksel işlemler sonucu küresel taneler için indirgenme veya yükseltgenme hızının difüzyonla kontrol edilmesi durumu için bir denklem elde edilir (Wadsworth, 1979);

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3} = k_d t \quad (2.32)$$

Burada;

$k_d$ : hız sabiti,

t: reaksiyon süresi,

X: reaksiyona giren fraksiyon.

$$k_d = \frac{2VDC}{\rho r_0^2} \quad (2.33)$$

Burada; D difüzyon katsayısı olup, difüzyon tabakası kalınlığının sabit olduğu varsayılmıştır. Ancak tane yüzeyinde oluşan reaksiyon ürünlerinin sürekli kalınlaşan bir tabaka oluşturması durumunda eğer yükseltgenme veya indirgenme işlemleri yine difüzyonla kontrol ediliyorsa aşağıdaki modelin geçerli olduğu ifade edilmiştir (Levenspiel, 1999).

$$1/3 \ln(1-X) - [1 - (1-X)^{1/3}] = k_d t \quad (2.34)$$

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

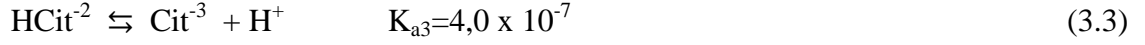
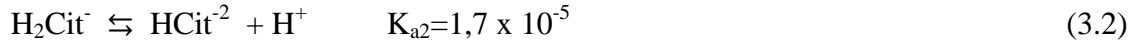
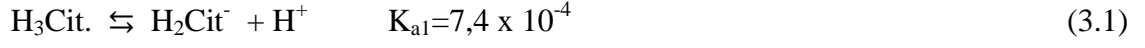
Bu tez kapsamında kullanılan kalkopirit konsantresi Cengiz Holding bünyesinde bulunan Siirt Madenköy Bakır İşletmesi'ne ait konsantratörden sağlanmıştır. Bu işletmeden yaklaşık 10 kg numune temin edilmiştir. Temin edilen kalkopirit konsantresi, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama Laboratuvarı'nda numune alma kurallarına uygun olarak azaltılıp, fraksiyonlarına ayrılmış ve her tane boyu fraksiyonundan yaklaşık 250 g numune yapılması planlanan deneyler için stoklanmıştır. Yine her bir fraksiyondan alınacak numunelerin kimyasal analizleri yapılarak bakır (Cu), demir (Fe) gibi elementlerin tenörleri belirlenmiştir. Analizler yaş kimyasal yöntemlere göre laboratuvarımızda bulunan Atomik Absorpsiyon Spektro Fotometri (AAS) cihazında gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan sitrik asit analitik saflıkta olup sitrik asit mono hidrat kullanılmıştır. Yine aynı şekilde deneyler için kullanılan hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) analitik saflıkta olup piyasada satılan %35'lik çözeltisi kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1.** Çalışmalarda kullanılan kalkopirit konsantresinin kimyasal analiz sonuçları

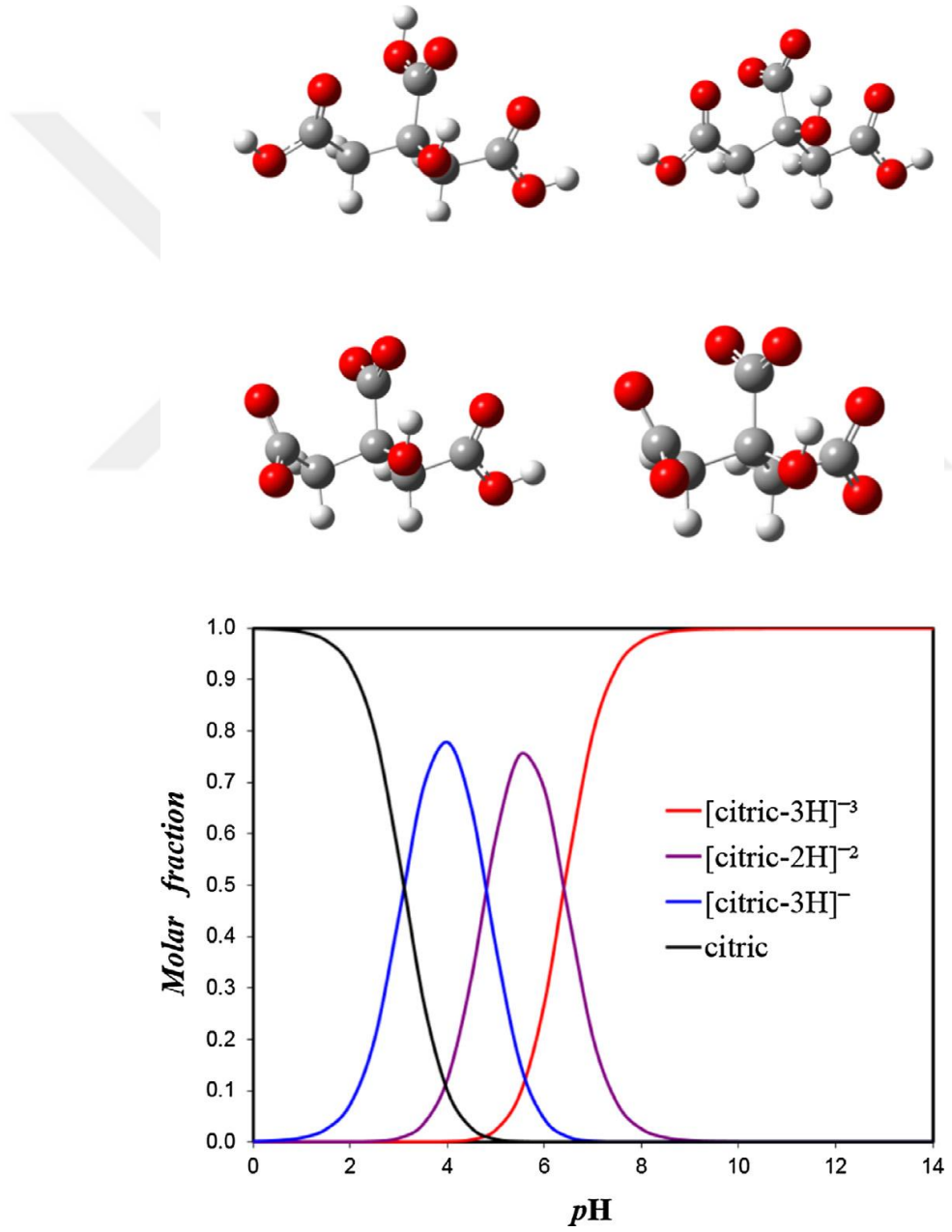
Tane Boyutu(μm)	Element, %		
	Cu	Fe	Zn
-212+106	14,454	28,034	0,874
-106+53	16,159	27,096	0,818
-53+38	17,098	26,686	0,708
-38	20,424	23,772	0,452

##### 3.1.1. Sitrik asit

Sitrik asit (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (H<sub>3</sub>C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)) zayıf bir organik asittir. Üç adet karboksil (-COOH) grup içeren sitrik asit suda çözüldüğünde 1 mol sitrik asit 3 mol H<sup>+</sup> iyonu üretebilir. Ancak gerçekte H<sup>+</sup> iyonlarının ayrışması kademe kademe olur ve her bir H<sup>+</sup> ayrışması farklı enerji seviyelerinde gerçekleşeceğinden H<sup>+</sup> iyonlarının tamamının çözeltiye geçmesi beklenmez ( Zhao and Truhlar, 2008).

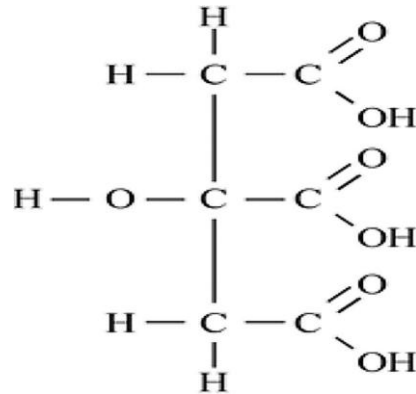


Sitrik asit ortam pH'ına göre iyon formları farklılık gösterebilirken molekül yapısı Şekil 3.1'de verildiği gibi olduğu düşünülmektedir (McLean, ve Chandler, 1980; Petersson ve ark., 1988).



Şekil 3.1. Sitrik asidin tahmin edilen moleküler yapıları ve pH değerine göre iyon formları.

Sitrik asidin açık kimyasal formülü Şekil 3.2' deki gibi olduğu Petersson ve Al-Laham, (1991) tarafından verilmiştir.



Şekil 3.2. Sitrik asitin açık kimyasal formülü ( Petersson ve Al- Laham, 1991).

Sitrik asit kullanılarak yapılan liç çalışmalarının literatürde sınırlı sayıda mevcut olduğu görülmektedir. Çalışmalar genellikle lityum iyon pillerindeki elementlerin tekrar kazanılması, tesis artıklarındaki kimi metallerin ve ağır metallerin çözeltilmeye alınması ile sınırlı kalmıştır

Deneylerde sitrik asit mono hidrat kullanılmıştır. Kullanılan sitrik asit analitik saflıktadır. Yine aynı şekilde deneyler için kullanılması düşünülen hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) analitik saflıkta olup piyasada satılan %35'lik çözeltisi kullanılmıştır.

### 3.2. Metod

Deneyler sıcaklığı kaynama sıcaklığına ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) kadar ayarlanabilen sıcak su banyosunda 1 L'lik beherler içerisinde 0,5 L çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemleri için hızı 0-1200 dev/dak aralığında ayarlanabilen mekanik karıştırıcılar kullanılmıştır. Karıştırma aparatı/pervane olarak asit ve bazdan etkilenmeyen teflon kaplı karıştırıcı pervane kullanılmıştır. Bu tez kapsamında aşağıdaki parametreler incelenmiştir.

1. Karıştırma hızının Cu çözünlmesine etkisi
2.  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişiminin Cu çözünlmesine etkisi
3. Sitrik asit derişiminin Cu çözünlmesine etkisi
4. Sıcaklığın Cu çözünlmesine etkisi
5. Tane boyutunun etkisi Cu çözünlmesine etkisi



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

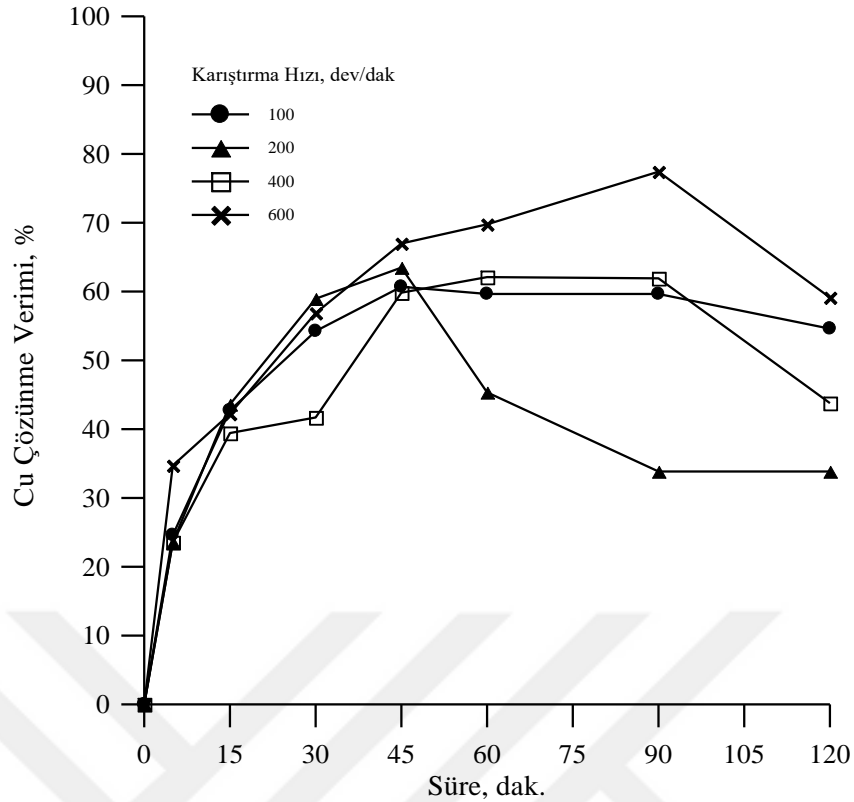
### 4.1. Bulgular

#### 4.1.1. Karıştırma hızının etkisi çalışmaları

Çalışmalar -53+38 µm tane boyutu fraksiyonunda 3 g numune kullanılarak, 0,5 M sitrik asit, 2,0 M hidrojen peroksit derişimlerinde ve 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Değişken olarak karıştırma hızı parametresi incelenmiştir. Karıştırma hızının Cu çözünmesine olan etkisi çalışmalarında 100, 200, 400 ve 600 dev/dak. karıştırma hızları kullanılmıştır. Sistem 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalarda durdurulmuş, sistemden 1 mL çözelti alınmış ve 100 mL balon jodelere eklenerek saf su ile seyreltilmiştir. Cu analizleri AAS'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de ve Şekil 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Karıştırma hızının Cu çözünmesine olan etkisi

Süre, dak	Cu Çözünme Verimi, %			
	100 dev/dak	200 dev/dak	400 dev/dak	600 dev/dak
0	0	0	0	0
5	24,60	23,55	23,55	34,71
15	42,73	43,60	39,42	42,21
30	54,24	58,95	41,69	56,86
45	60,69	63,48	59,82	66,97
60	59,65	45,35	62,09	69,76
90	59,65	33,84	61,91	77,43
120	54,59	33,84	43,78	59,12



Şekil 4.1. Karıştırma hızının Cu çözünmesine olan etkisi

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'den görüleceği gibi, ilk çözünme verimleri karıştırma hızı arttıkça zamana göre artmaktadır. 200 dev/dakika karıştırma hızı hariç diğer karıştırma hızlarında 90 dakika liç süresi için Cu çözünme verimlerinde artış gözlenmektedir. 90. dakikadan sonra ise bu karıştırma hızları için çözünme verimlerinde bir azalma görülmektedir.

Cu çözünme veriminin zamana göre en iyi sonuçların alındığı 600 dev/dak. karıştırma hızı diğer parametrelerin incelenmesinde kullanılmak üzere seçilmiştir.

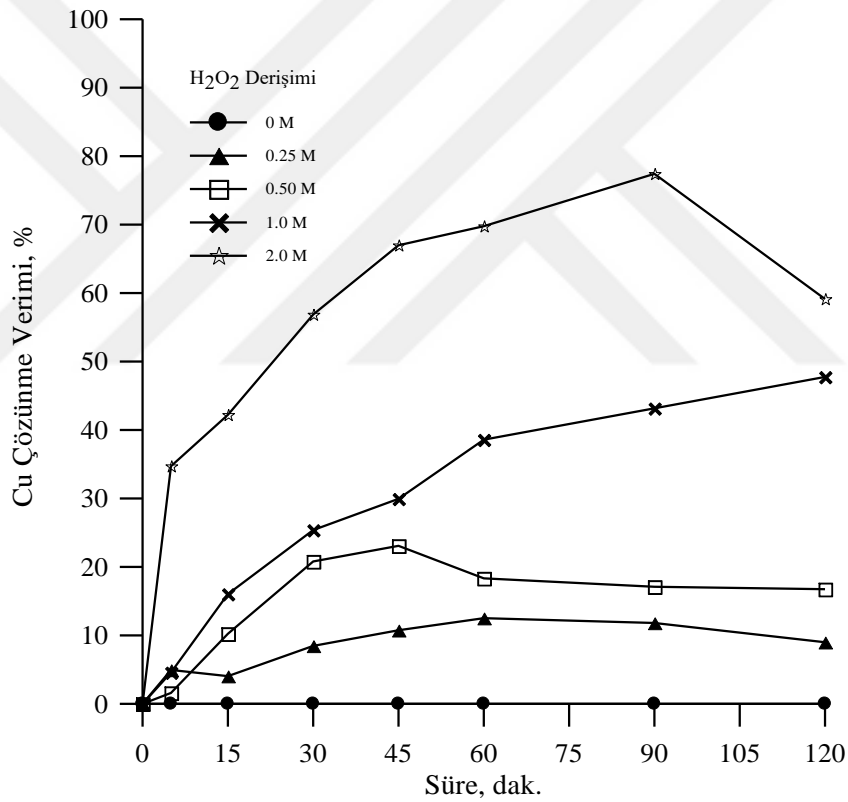
#### 4.1.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Derişiminin etkisi çalışmaları

Çalışmalar -53+38 µm tane boyutu fraksiyonunda 3 g numune kullanılarak, 0,5 M sitrik asit, 600 dev/dak karıştırma hızı ve 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Değişken olarak hidrojen peroksit derişimi parametresi incelenmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin Cu çözünmesine olan etkisi çalışmalarında 0, 0,25, 0,5, 1,0 ve 2,0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri kullanılmıştır. Sistem 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalarda durdurulmuş, sistemden 1 mL çözelti alınmış ve 100 mL balon jodelere eklenerek saf su ile seyreltilmiştir. Cu

analizleri AAS'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de ve Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin Cu çözünmesine olan etkisi

Süre, dak	Cu Çözünme Verimi, %				
	0 M	0,25 M	0,50 M	1,0 M	2,0 M
0	0	0	0	0	0
5	0	4,94	1,59	4,58	34,71
15	0	4,05	10,22	16,03	42,21
30	0	8,46	20,79	25,37	56,86
45	0	10,75	23,08	29,95	66,97
60	0	12,51	18,32	38,58	69,76
90	0	11,81	17,09	43,16	77,43
120	0	8,99	16,74	47,74	59,12



Şekil 4.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin Cu çözünmesine olan etkisi

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'den görüleceği gibi, hidrojen peroksit derişimi arttıkça Cu çözünmeye verimleri de zamana göre artmaktadır. 0,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde 45 dakikalık liç süresi için çözünmeye hızı zamana göre artmakta, ancak bu dakikadan sonra çözünmeye verimlerinde düşme gözlenmektedir. Yine aynı şekilde 0,25 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde 90 dakikalık süre boyunca çözünmeye hızlarında artış ve bu süreden sonra düşüş gözlenmektedir. En iyi Cu çözünmeye veriminin 2,0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde olmasına

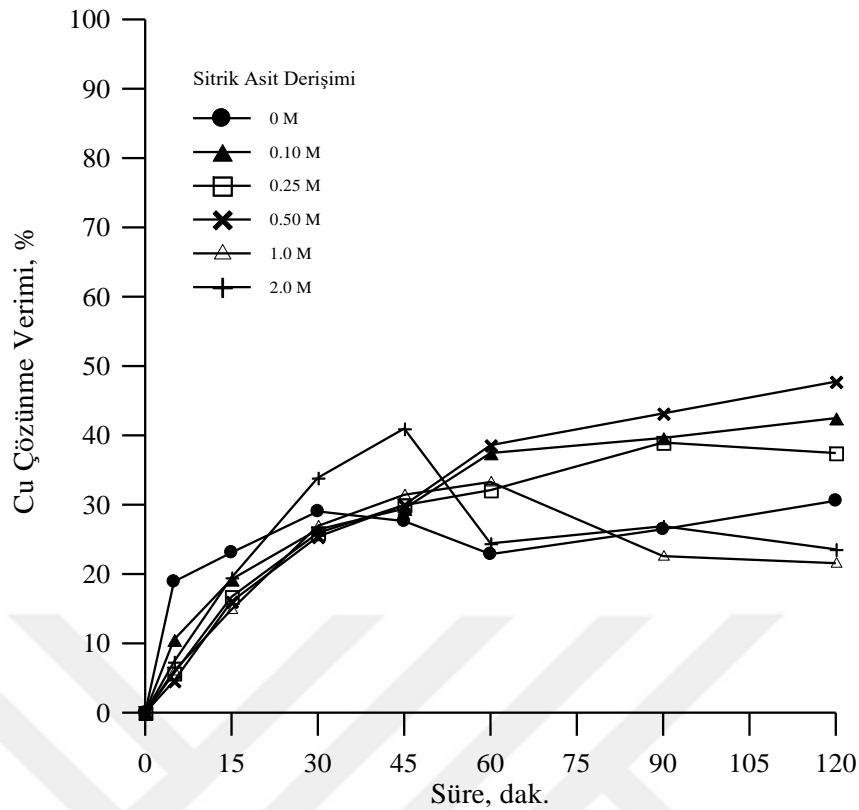
rağmen bu derişimde yapılan deneylerde reaksiyon hızına bağı gaz çıkışı artışı nedeniyle deney sisteminde köpürmeler yaşanmış ve deneyleri sürdürmek zorlaşmıştır. Bu nedenle sonraki parametrelerin araştırılması için 1,0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi seçilerek kullanılmıştır.

#### 4.1.3. Sitrik asit derişiminin etkisi çalışmaları

Çalışmalar -53+38 µm tane boyutu fraksiyonunda 3 g numune kullanılarak, 1,0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 600 dev/dak karıştırma hızı ve 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Değişken olarak sitrik asit derişimi parametresi incelenmiştir. Sitrik derişiminin Cu çözünmesine olan etkisi çalışmalarında 0, 0,10, 0,25, 0,50, 1,0 ve 2,0 M sitrik asit derişimleri kullanılmıştır. Sistem 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalarda durdurulmuş, sistemden 1 mL çözelti alınmış ve 100 mL balon jodelere eklenerek saf su ile seyreltilmiştir. Cu analizleri AAS’de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’ de ve Şekil 4.3’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Sitrik asit derişiminin Cu çözünmesine olan etkisi.

Süre, dak	Cu Çözünme Verimi, %					
	0 M	0,10 M	0,25 M	0,50 M	1,0 M	2,0 M
0	0	0	0	0	0	0,00
5	18,89	10,52	5,67	4,58	6,01	7,33
15	23,09	19,22	16,71	16,03	14,87	19,48
30	29,02	26,41	25,91	25,37	26,92	33,88
45	27,63	29,42	29,93	29,95	31,43	40,97
60	22,86	37,45	32,10	38,58	33,27	24,41
90	26,46	39,63	38,96	43,16	22,57	26,89
120	30,56	42,47	37,45	47,74	21,56	23,56



Şekil 4.3. Sitrik asit derişiminin Cu çözümlmesine olan etkisi.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'den görüleceği gibi, sitrik asit derişimi arttıkça Cu çözümlme verimleri de zamana göre artmaktadır. 60 dakikalık liç işlemleri sonuna kadar sitrik asit derişiminin Cu çözümlmesine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. 0,10 M sitrik asit derişiminde 60. dakikadan sonra Cu çözümlmesinde bir artma görülmektedir. Sitrik asitin kullanılmadığı (0,0 M sitrik asit) deney şartlarında bile Cu çözümlmesi gerçekleşmektedir.

0,10 M sitrik asit derişiminden büyük asit derişimleri için Cu çözümlme verimlerinde önemli bir farklılık görülmediği için sonraki parametrelerin incelenmesinde 0,50 M sitrik asit derişimi seçilerek kullanılmıştır.

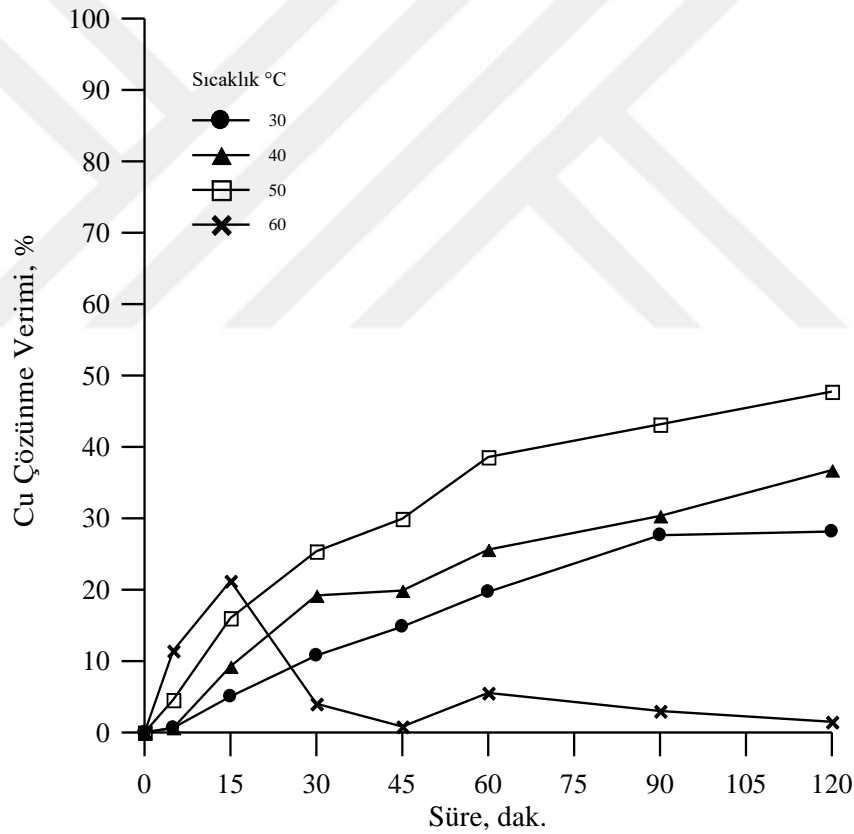
#### 4.1.4. Sıcaklığın etkisi çalışmaları

Çalışmalar -53+38 µm tane boyutu fraksiyonunda 3 g numune kullanılarak, 1,0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 600 dev/dak karıştırma hızı ve 0,50 M sitrik asit derişiminde gerçekleştirilmiştir. Değişken olarak sıcaklık parametresi incelenmiştir. Sıcaklığın Cu çözümlmesine olan etkisi çalışmaları 30, 40, 50, 60 ve 80 °C sıcaklıklar kullanılmıştır. Sistem 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalarda durdurulmuş, sistemden 1

mL çözelti alınmış ve 100 mL balon jodelere eklenerek saf su ile seyreltilmiştir. Cu analizleri AAS'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Sıcaklığın Cu çözünmesine olan etkisi

Süre, dak	Cu Çözünme Verimi, %			
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
0	0	0	0	0
5	0,65	0,65	4,58	11,44
15	5,04	9,25	16,03	21,22
30	10,77	19,20	25,37	4,02
45	14,82	19,87	29,95	0,82
60	19,70	25,61	38,58	5,54
90	27,63	30,33	43,16	3,01
120	28,14	36,74	47,74	1,49



**Şekil 4.4.** Sıcaklığın Cu çözünmesine olan etkisi

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'den görüleceği gibi, sıcaklık arttıkça Cu çözünme verimleri de zamana göre artmaktadır. 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklar için deney sonuna kadar bakır çözünme hızları azalan hızda artmaktadır. 60 °C sıcaklıkta ise ilk 15 dak süre için çözünme devam ederken 15. dakikadan sonra sistemde meydana gelen gaz çıkışının

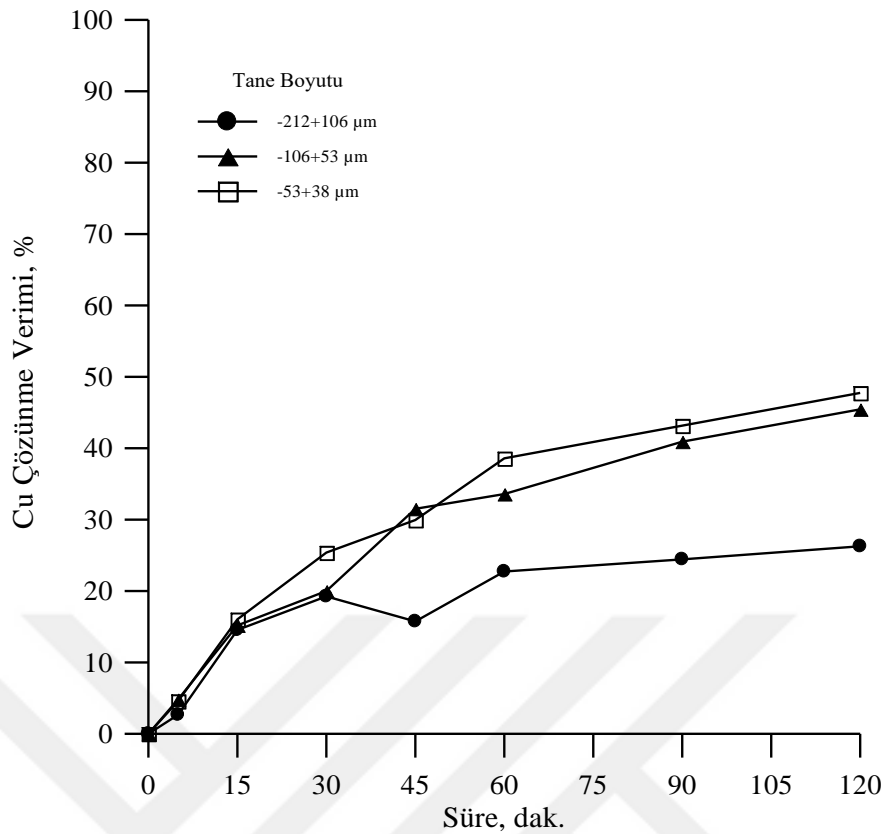
aniden artması ile beraber çözünme olayı durma noktasına kadar gelmiş ve deney zor tamamlanmıştır. En iyi Cu çözünme veriminin 50 °C sıcaklıkta olduğu için tane boyutunun etkisi deneylerinde bu sıcaklık seçilmiştir. Ayrıca 80 °C sıcaklığında da deneye başlanmış ve ilk 5 dakika içinde sistemden gaz çıkışı ile sistem taşmış ve deney gerçekleştirilememiştir.

#### 4.1.5. Tane boyutunun etkisi çalışmaları

Çalışmalar; 3 g numune kullanılarak, 1,0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 600 dev/dak karıştırma hızı, 0,50 M sitrik asit derişiminde ve 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Değişken olarak tane boyutu parametresi incelenmiştir. Tane boyutunun etkisi çalışmaları -212+106 µm, -106+53 µm ve -53+38 µm tane boyutu fraksiyonlarında gerçekleştirilmiştir. Sistem 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalarda durdurulmuş, sistemden 1 mL çözelti alınmış ve 100 mL balon jodelere eklenerek saf su ile seyreltilmiştir. Cu analizleri AAS’de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’ de ve Şekil 4.5’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Tane boyutunun Cu çözünmesine olan etkisi

Süre, dak	Cu Çözünme Verimi, %		
	-212+106 µm	-106+53 µm	-53+38 µm
0	0	0	0
5	2,66	4,81	4,58
15	14,55	15,17	16,03
30	19,25	19,99	25,37
45	15,75	31,51	29,95
60	22,72	33,58	38,58
90	24,43	40,91	43,16
120	26,26	45,45	47,74



Şekil 4.5. Tane boyutunun Cu çözünmesine olan etkisi.

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5'den görüleceği gibi, tane boyutu aralığı (fraksiyon boyutu) küçüldükçe Cu çözünme verimleri de zamana göre artmaktadır. Tane boyutu küçüldükçe spesifik yüzey alanı artacağından çözünme verimlerinde de artış beklenir. Şekil 4.5' den görüleceği üzere -212+106 µm tane boyutu deneylerde kullanılan diğer tane boyutları zamana göre daha yavaş çözünmüştür. -106+53 µm ve -53+38 µm tane boyutlarının çözünme verimleri birbirine yakın seyretmiştir.

#### 4.2. Kinetik Analiz

Burada Bölüm 2.3' de anlatılan kinetik modeller kullanılmıştır. Kinetik analizler reaksiyonun oluşum mekanizması ve sıcaklığa göre değişimin göstergesi olan aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklığın Cu çözünmesine olan etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlara aşağıda verilen (Bölüm 2.3) kinetik modeller uygulanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisinde sitrik asitli ortamda kalkopiritin çözünmesinin yukarıda verilen hangi kinetik modele uyduğunun



belirlenmesi maksadı ile çözünme işleminin kimyasal olarak kontrol edildiği durum için;

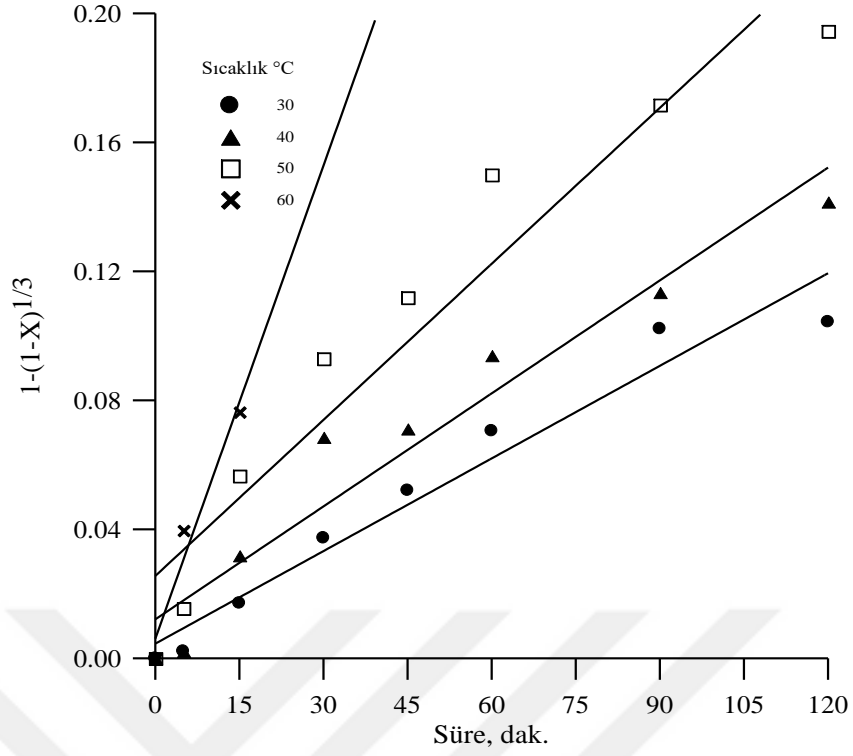
$$1 - (1 - X)^{1/3} = kt \quad (4.1)$$

Çözünme işleminin sabit kalınlıktaki ürün tabakasından difüzyona kontrol edildiği durum için;

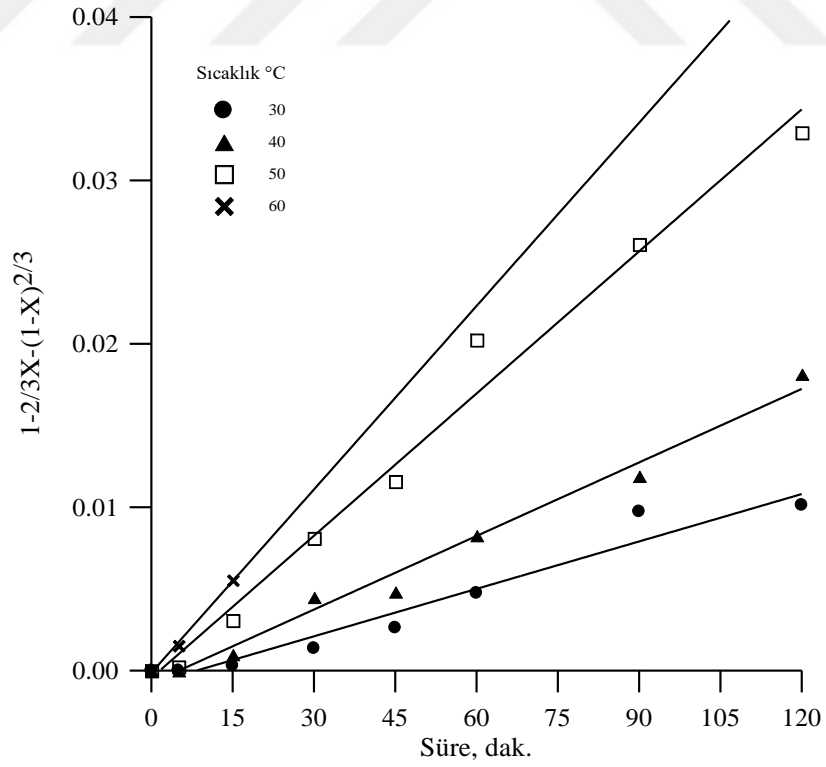
$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3} = k_d t \quad (4.2)$$

Eşitlikleri kullanılmıştır. Yukarıdaki eşitliklerde verilen “X”, Cu çözünmesinin her hangi bir andaki dönüşüm oranı olup çözünme veriminin yüze bölünmesi ile elde edilir. Yine aynı şekilde “t” dakika olarak liç süresini, hız sabiti “k” dakika<sup>-1</sup> olarak ifade edilir. Yukarıdaki eşitliklerin zamana göre bir grafiğe alınması sonucu bir doğru vermesi istenir. Doğrunun korelasyon katsayısı ne kadar 1’e yakınsa liç kinetiğini kontrol eden modelin ilgili model olma ihtimalinin yüksek olduğu kabul edilir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisinde sitrik asitli ortamda kalkopirit çözünmesini kontrol eden uygun modeli belirlemek amacı ile her sıcaklık için kimyasal kontrollü ve sabit kalınlıktaki difüzyon tabakasından difüzyon kontrollü durumlar için elde edilen model grafikleri Şekil 4.6 ve 4.7 verilmiştir.



Şekil 4.6. Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisi: Kimyasal çözünme modeli.



Şekil 4.7. Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisi: Sabit kalınlıktaki difüzyon tabakasından difüzyon modeli.

Çeşitli sıcaklık değerleri için Şekil 4.6 ve 4.7 de elde edilen her bir kinetik model için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.6 da verilmiştir.

**Çizelge 4.6** Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisi: Her bir kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

Sıcaklık °C	$1-(1-X)^{1/3}$		$1-2/3X-(1-X)^{2/3}$	
	Hız Sabiti ( $k_r \times 10^{-5}$ )	Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )	Hız Sabiti ( $k_d \times 10^{-5}$ )	Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )
30	95,700	0,955	9,6730	0,950
40	116,744	0,936	14,999	0,985
50	161,265	0,918	28,998	0,986
60	489,200	0,956	37,404	0,996

Çizelge 4.6'dan görüleceği üzere 30-60 °C sıcaklık aralığında difüzyon modeli kimyasal modele göre daha iyi korelasyon sağlamaktadır. Bu nedenle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisinde sitrik asitli ortamda kalkopiritin çözünme hızını sabit kalınlıktaki ürün tabakasından difüzyon ile kontrol edildiği kabul edilebilir.

Görünür hız sabitlerinden hareketle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Hız sabiti değerleri ile aktivasyon enerjisi arasında sıcaklığa bağlı bir ilişki olduğu Arrhenius eşitliğinde ifade edilir.

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (4.3)$$

Burada;

k: hız sabiti ( $dk^{-1}$ ),

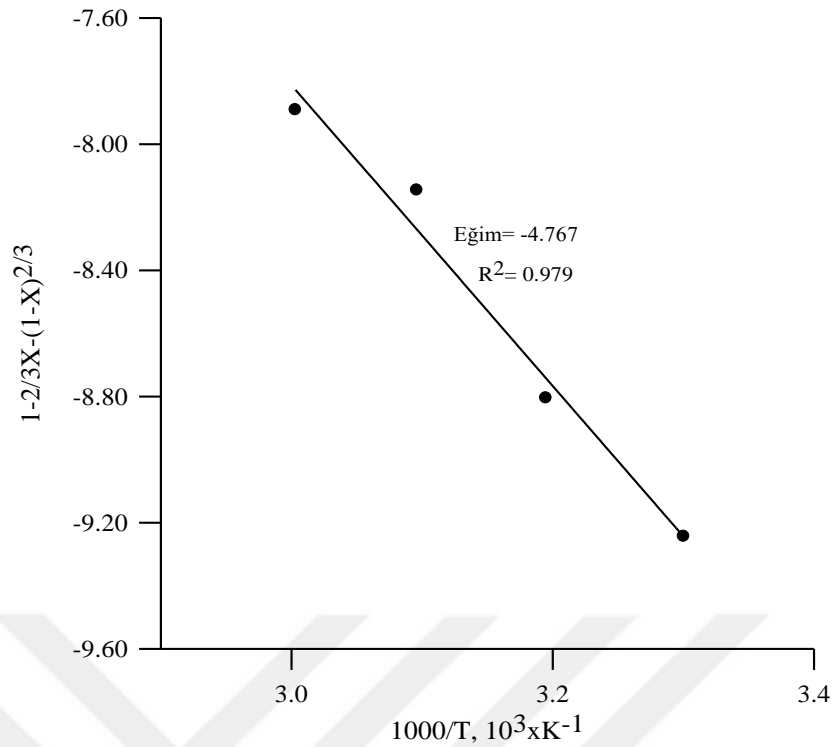
A: Arrhenius sabiti,

Ea: aktivasyon enerjisi (J/mol),

R: ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K),

T: Kelvin cinsinden sıcaklık (K).

Eşitlik 4.1'in her iki tarafının doğal logaritması alınarak  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k_d$  grafiğe geçirilmesi ile bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun eğimi  $-Ea/R$ 'ye eşit olmaktadır. Elde edilen grafiğin eğiminden hareketle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Şekil 4.8'de sabit kalınlıktaki difüzyon tabakasından difüzyonla kalkopirit çözünmesinin kontrol edildiği verilere ait görünür hız sabitlerinden hareketle sıcaklığa bağlı Arrhenius grafiği verilmiştir.



**Şekil 4.8.** Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisi: Arrhenius grafiği.

Şekil 4.8’de elde edilen doğruların eğimlerinden hareketle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisinde sitrik asitli ortamda kalkopiritin çözünmesi için aktivasyon enerjisi 39,66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Sitrik asit kullanılarak yapılan liç çalışmaları literatürde sınırlı sayıda mevcut olduğu görülmektedir. Çalışmalar genellikle lityum iyon pillerindeki elementlerin tekrar kazanılması, tesis artıklarındaki kimi metallerin ve ağır metallerin çözüme alınması ile sınırlı kalmıştır.

Yulusman ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada lityum iyon pillerde bulunan kobaltın sitrik asit ile çözünebilirliğinin kinetiğini incelemişlerdir. Çeşitli sitrik asit ve hidrojen peroksit konsantrasyonlarında çeşitli sıcaklıklarda kobalt ekstraksiyon verimleri araştırılmıştır. Çalışmalarda, artan sitrik asit konsantrasyonunun liç verimini artırdığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyonun artması H<sup>+</sup> aktivitesini artıracığı ve metal iyonları ile daha fazla proton bağlanacağı şeklinde yorumlanmıştır. Bunu Guzolu ve ark. (2016) yaptığı çalışmalarda dayandırmışlardır. Dayanak olarak; temel olarak sitrik asidin molekül yapısı karboksil grubundan (-COOH) oluşur, karboksildeki H<sup>+</sup> çözülmüş metal iyonlarına bağlanır. Asit ne kadar fazla karboksil grubuna sahipse, çözümlenmiş o kadar fazla metal iyonu çözülebilir. Diğer organik asitlerle

karşılaştırıldığında sitrik asit, liç işlemi için iyi olan en fazla karboksil asite sahiptir. Yaptıkları çalışmalarda; Sitrik asitin zayıf bir asit olması ve zayıf asitin tam olarak iyonize edilememesi nedeniyle yavaş yavaş azalan liç verimi. Zayıf elektrolitlerin anyon oluşum yeteneği ve miktarı, optimum durumuna kadar grafik eğilimini takip etme eğilimindedir. Zayıf elektrolit ile iletkenliği arasındaki ilişki, konsantrasyon arttıkça iletkenlik bir miktar artacaktır. Daha da arttırılırsa iletkenliği azaltacak ve ayrıca liç verimini de azaltacaktır. Sonuç olarak, sıcaklık değeri, sitrik asit derişimi (sınırlı artış) ve hidrojen peroksit derişimi arttıkça kobalt çözünmesi artmaktadır. Çözünme hızını kontrol eden mekanizmanın küçülen çekirdek modeline uygun kimyasal reaksiyonla gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çözünmenin aktivasyon enerjisi 42.30 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Gargul ve ark. (2019), sitrik asit çözeltileri ile flaş ergitme fırını cürufurundan kurşun ve bakırın kazanılmasını araştırmışlardır. Bilister bakır üretiminde kullanılan flaş ergitme fırınları cürufurunda bulunan oksitli kurşun ve bakırın liçi sitrik asit çözeltisi ile sağlanmıştır. Çalışmalar 25 ve 70 °C sıcaklıklarda ve çeşitli sitrik asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda liç işlemlerinin ilk dakikalarında kurşun ve bakırın hızla çözüldüğü ve zamanla çökmelerin oluştuğu tespit edilmiştir. Sitrik asit derişiminin çözünme işleminde belirleyici rol oynadığı kanısına varılmıştır.

Zheng ve ark. (2016), kullanılmış (atık) lityum iyon pilleri içerisindeki kobalt ve lityumun sitrik asit-hidrojen peroksit çözeltisinde çözündürülmesini çalışmışlardır. Çalışmalarda artan sıcaklık ve sitrik asit konsantrasyonlarında çözünme hızının da arttığı, hidrojen peroksit konsantrasyonunun incelendiği parametrede ise çözünme artışı 0-1,0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine kadar arttığı ve bu değerden daha yüksek konsantrasyonlarda etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Çözünme kinetiği incelenmiş ve çözünme hızını kontrol eden mekanizmanın ürün tabakasından reaktantların difüzyonu kontrol ettiği tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisini ise 45,72 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

Qingxin Zheng ve ark. (2020), yine atık lityum iyon pillerin içerisindeki kobalt ve nikel elementlerinin sitrik asit –hidrojen peroksit ortamında çözündürülmesini çalışmışlardır. Yine artan sıcaklık, sitrik asit derişimi ve hidrojen peroksit derişimleri ile çözünme hızının arttığı tespit edilmiştir. Çalışmalarda elde edilen verilere küçülen çekirdek modeli uygulanmış ve ürün tabakasından difüzyon çözünme hızını kontrol eden mekanizma olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar sonucu Li için 34 kJ/mol, Co için 263 kJ/mol, Ni için ise 128 kJ/mol aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Cengiz Holding bünyesinde bulunan Siirt Madenköy Bakır İşletmesi'ne ait konsantratörden sağlanan kalkopiritin  $H_2O_2$  etkisinde sitrik asitli ortamda liç işlemlerinin incelendiği araştırmalarda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) Cu çözünme verimleri karıştırma hızı arttıkça zamana göre artmaktadır. 100 dev/dakika karıştırma hızı hariç diğer karıştırma hızlarında 90 dakika liç süresi için Cu çözünme verimlerinde artış gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda hidrojen peroksitli ortamda genel olarak karıştırma hızının çözünme verimlerine bir etkisinin olmadığı görülmektedir (Aydoğan, 2006). Ancak bu çalışmada karıştırma hızı arttıkça çözünme hızlarında da artış gözlenmiştir. Bu durum çözünme hızını kontrol eden mekanizmanın difüzyon kontrollü olmasından kaynaklanabilir.

ii) Çalışmalarda yükseltgeyici olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Hidrojen peroksit derişimi arttıkça Cu çözünme verimleri de zamana göre artmaktadır. 0,5 M  $H_2O_2$  derişiminde 45 dakikalık liç süresi için çözünme hızı zamana göre artmakta, ancak bu dakikadan sonra çözünme verimlerinde düşme gözlenmektedir. Yine aynı şekilde 0,25 M  $H_2O_2$  derişiminde 90 dakikalık süre boyunca çözünme hızlarında artış ve bu süreden sonra düşüş gözlenmektedir. Hidrojen peroksit güçlü bir yükseltgeyicidir. Normalde yükseltgen ortamda sülfürlü minerallerin yüzeyinde elementel kükürt oluşur. Bu çalışmada da elementel kükürt oluşumuna rastlanmıştır. Ancak yüksek derişimlerde elementel sülfür tabakasının gözlemlenmesi zorlaşmıştır. Sonuç çözeltilere  $BaCl_2$  (baryum klorür) çözeltisi eklenmiş ve çözeltilerde sülfat iyonlarının varlığı tespit edilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere hidrojen peroksit konsantre içerisindeki metalleri yükseltgediği gibi oluşan elementel sülfürü sülfat iyonlarına dönüştürerek tüketilmektedir.

iii) Sitrik asit derişimi arttıkça Cu çözünme verimleri de zamana göre artmaktadır. Ancak bu artış göreceli olarak birbirine yakın değerlerden oluşmaktadır. Sitrik asitin zayıf bir asit olması ve iyonlaşma sabitlerinin düşük olması liç işlemlerinde hidrojen peroksit etkisi nedeniyle oluşabilecek  $H^+$  iyonları nedeniyle zaten dengede olan sitrik asit iyonlaşması tersine döndürebilir (Eşitlik 3.1, 3.2 ve 3.3). Sitrik asit

derişiminin 0 (sıfır) olduğu liç çalışmalarında da çözünme olayı daha çok hidrojen peroksit (1,0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile sağlandığı sitrik asit-bakır kompleksi oluşumunun sınırlı etkisi olduğu kanısına varılabilir.

iv) Sıcaklık arttıkça Cu özünme verimleri de zamana göre artmaktadır. 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklar için deney sonuna kadar bakır çözünme hızları azalan hızda artmaktadır. 60 °C sıcaklıkta ise ilk 15 dak süre için çözünme devam ederken 15. dakikadan sonra sistemde meydana gelen gaz çıkışının aniden artması ile beraber çözünme olayı durma noktasına kadar gelmiş ve deney zor tamamlanmıştır. En iyi Cu özünme veriminin 50 °C sıcaklıkta olduğu için tane boyutunun etkisi deneylerinde bu sıcaklık seçilmiştir. Ayrıca 80 °C sıcaklığında da deneye başlanmış ve ilk 5 dakika içinde sistemden gaz çıkışı ile sistem taşmış ve deney gerçekleştirilememiştir. Hidrojen peroksitten kaynaklanan çözünmüş oksijenin sıcaklık artışıyla çözünmesinin azalacağı ve aynı zamanda yine sıcaklık artışıyla reaksiyon hızının artması olayları neticesinde köpürme olayı beklenen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Aydoğan (2006), yaptığı çalışmalarda benzer durumlar gözlemiştir. Yapılan kinetik incelemelerde çözünmeyi kontrol eden mekanizmanın sabit kalınlıktaki bir difüzyon tabakasından reaktiflerin difüzyonu olduğu belirlenmiştir. Çalışmaların devamında aktivasyon enerjisi 30-60 °C sıcaklık aralığı için 39,66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer difüzyon ile kontrol edilen çözünme mekanizmalarında elde edilen değerler ile uyuşmaktadır.

v) Tane boyutu aralığı küçüldükçe Cu özünme verimleri de göreceli olarak artmaktadır. Tane boyutu küçüldükçe spesifik yüzey alanı artacağından çözünme verimlerinde de artış beklenir. Yani birim ağırlıktaki belirli bir boyuttaki malzemenin yüzey alanı aynı ağırlıktaki ama daha küçük boyuttaki malzemeye göre daha az olacaktır. Çalışmalarda, -212+106 µm tane boyutu deneylerde kullanılan diğer tane boyutları zamana göre daha yavaş çözünmüştür. -106+53 µm ve -53+38 µm tane boyutlarının çözünme verimleri birbirine yakın seyretmiştir. Bu beklenen bir durumdur.

## 5.2. Öneriler

i) Deneyler 30 °C'ın altında gerçekleştirilerek çözünmüş oksijen konsantrasyonu yüksek tutulabilir. Bu durumda liç süresi atılarak çözünme eğrisinin davranışına bakılabilir.

ii) Sitrik asit dışında asetik asit, askorbik asit gibi diğer organik asitlerle aynı şartlarda deneyler yapıp kıyaslama yapılabilir.

iii) Hidrojen peroksit yerine yükseltgen olarak Fe<sup>+3</sup> iyonları kullanılarak çeşitli şartlar için çözünme davranışları belirlenebilir.



## KAYNAKLAR

- Aydoğan, S., 1994, Bakteriyel ve kostik liç yöntemiyle linyitlerden kükürt giderimi araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas.
- Aydoğan, S., 2006, Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium, *Chemical Engineering Journal*, vol.123(3), pp.65-70.
- Basov, V., 2021, Global copper production declines 2% in 2020 – report, *Mining News*, <https://www.kitco.com/news/2021-02-12/Global-copper-production-declines-2-in-2020-report.html>. [Ziyaret Tarihi: 12 Aralık 2021].
- Demir, F., Laçın, O. and Dönmez, B., 2006, Leaching kinetics of calcined magnesite in citric acid solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, vol. 45, pp. 1307-1311.
- Dreisinger, D., 2006, Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper, *Hydrometallurgy*, vol.83, pp.10-20.
- Edelstein, D.L., and Porter K.D., 2010, Copper statistics 1900-2008, Washington DC., USA: *United States Geological Survey*.
- Gargul, K., Boryczko, B., Bukowska, A. Jarosz,P., Malecki, S., 2019, Leaching of lead and copper from flash smelting slag by citric acid, *Archives of civil and mechanical Engineering* vol.19, pp. 648 – 656.
- Gerald, V., Jergensen I.I., 1999, Copper leaching, solvent extraction, and electrowinning technology, *Published by the society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc.*, ISBN 0-87335-183-5.
- Guzulu, J.S., Gharabaghi, M., Mobin, M. and Alilo, H., 2016, Extraction of Li and Co from Li-ion batteries by chemical methods, *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D.* (2016).
- Gülfen, M., 2002, Kalkopit cevherindeki bakırın sülfirik asit çözeltisinde çözünürlüğünün incelenmesi, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
- Habashi, F., 1999, Solvent extraction in hydrometallurgy. A historical perspective, *Bull. Can. Inst. Min. Metall.*, vol. 92, pp. 103-106.
- Habashi, F., 2017. Principles of extractive metallurgy: Pyrometallurgy, *1st Edition*. <https://doi.org/10.1201/9780203742112>., [Ziyaret Tarihi: 13 Aralık 2021].
- Levenspiel, O., 1999, Chemical reaction engineering, *Industrial and Engineering Chemistry Research* ,vol 38(11), pp.4140-4143.
- Mammadov, K., 2019. Demir-çelik tesisi tufalinin kok kömürü ile indirgenabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Konya.

- Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole, William G. Davenport, 2011, Extractive metallurgy of copper, *Elsevier Ltd.*, ISBN: 978-0-08-096789-9.
- McLean, A.D., Chandler, G.S., 1980, Contracted gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18, *J. Chem. Phys.* Vol. 72, pp. 5639.
- MTA, 2016, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü faaliyet raporu.
- Petersson, G.A. and Al-Laham, M.A., 1991, A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.*, vol.94, pp. 6081.
- Petersson, G.A., Bennett, A., Tensfeldt, T.G., Al-Laham, M.A., Shirley, W.A., Mantzaris, J.A., 1988, A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closedshell atoms and hydrides of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.*, vol. 89, pp. 2193.
- Raghavachari, K., Binkley, J.S., Seeger, R., Pople, J.A., 1980, Self-consistent molecular orbital methods. 20. Basis set for correlated wave-functions, *J. Chem. Phys.*, vol. 72, pp. 650.
- Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C. and Davenport, W. G. 2011. Extractive metallurgy of copper. Fifth Edition, *Elsevier Ltd.*, ISBN: 978-08-096789-9.
- Shabani, M.A., Irannajad, M. and Azadmehr, A.R., 2012, Investigation on leaching of malachite by citric acid, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 19, Number 9, Page 782.
- Smolinsk, B. and Krol, K., 2012, Leaching of mercury during phytoextraction, assisted by EDTA, KI and citric acid, *Journal of Chem Technol Biotechnol, Society of Chemical Industry*, DOI 10.1002/jctb.3826.
- Stein, G. J., 2010, Local Identities and Interaction Spheres: modelling regional variation in the Ubaid Horizon. In R.A. Carter and G. Philip (eds.) *Beyond the Ubaid: Transformation and Integration in the Late Prehistoric Societies of Middle East* (pp.23-44). Chicago: *The Oriental Institute of the University of Chicago*.
- Tinashe, O.N., and Lordwell, K.W., 2017, A Review of the flotation of copper minerals, *International Journal of sciencer: Basic an Applied Research ( IJSBAR)*, vol. 34(2). pp.145-165.
- Tinashe O. Nodoro, Lordwell K. Witika, 2017, A Review of the flotation of copper minerals, *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)*, vol. 34, No:2, pp. 145-165.
- Yulusman, A.N. and Radifan, F.S., 2018, Leaching and kinetics process of cobalt from used lithium ion batteries with organic citric acid, *Web of Conferences*, vol. 67, pp. 3036.

- Zheng, Y., Long, H.L.1, Zhou, L., Wu, Z.S., Zhou, X., You, L., Yang, Y. and Liu, J.W., 2016, Leaching procedure and kinetic studies of cobalt in Cathode Materials from spent Lithium Ion batteries using organic citric acid as leachant, *Int. J. Environ. Res.*, vol. 10, pp. 159-168, Winter 2016 ISSN: 1735-6865.
- Zheng, Q., Watanabe, M., Iwatate, Y., Azuma, D., Shibasaki, K., Hiraga, Y., Kishita, A., Nakayasu, Y., 2020, Hydrothermal leaching of ternary and binary Lithium-ion battery cathode materials with citric acid and the kinetic study, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 65.
- Wadsworth, M.E. ve Sohn, H. Y., 1979, Rate processes of extractive metallurgy plenum press, *New York* ,ISBN, 978-1-4684-9117-3.
- Wanta, K.C., Perdana, I. and Petrus, H.T.B.M., 2017, Evaluation of shrinking core model in leaching process of Pomalaa nickel laterite using citric acid as leachant at atmospheric conditions, *Second International Conference on Chemical Engineering, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 162.