

Malahit Cevherinin Amonyum Nitrat ile Liç Edilmesine Mekanik Aktivasyonun Etkisinin İncelenmesi

Mustafa AKÇAY¹, Fatih APAYDIN²

¹ Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bartın

² Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bilecik
e-posta: fatih.apaydin@bilecik.edu.tr

Geliş Tarihi: 06.02.2017 ; Kabul Tarihi: 30.08.2017

Özet

Bu çalışmada malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) cevherinin amonyum nitrat ile liç edilmesine mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. Deneylerde çeşitli sürelerde mekanik aktive edilmiş cevher (15, 30, 60 ve 90 dakika) kullanılmış bu sayede mekanik aktivasyonun, liç sıcaklığın, karıştırma hızının ve amonyum nitrat konsantrasyonunun malahitin çözünmesine etkisi incelenmiştir.

Deneyler sonunda mekanik aktivasyon süresinin, liç süresinin, amonyum nitrat konsantrasyonunun, liç sıcaklığı ve karıştırma hızının artmasıyla cevherin çözünmesinin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca mekanik aktivasyon süresinin gereğinden fazla artması topaklanmaya neden olduğu için malahitin çözünmesinin artışında sınırlayıcı unsur olmuştur.

Mekanik aktivasyon süresinin artışıyla malahitin amorflaşma miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir. 15, 30, 60 ve 90 dakika mekanik aktivasyon sonrası amorflaşma miktarları sırasıyla %38,86, % 47,49, % 53,84 ve % 59,33 olarak hesap edilmiştir. Malahitin maksimum çözünmesi (60 °C, sıcaklık, 90 dakika liç süresi, 500 rpm karıştırma hızı ve 5 M amonyum nitrat konsantrasyonunda, 30 dakika mekanik aktivasyon yapılmış numunelerde) Bakırın çözünme verimi % 99,8 olarak gözlemlenmiştir. Aynı şartlar altında mekanik aktive olmamış numunede en fazla çözünme verimi % 82,6 olarak gözlemlenmiştir. 30 dakikalık mekanik aktivasyonun malahit cevherinin çözünmesini önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Malahit;
Mekanik aktivasyon;
Liç

Investigation of the Effect of Mechanical Activation on the Leaching of Malachite Ore with Ammonium Nitrate

Abstract

In this study, the effect of mechanical activation on the leaching of malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) with ammonium nitrate was investigated. Mechanically activated ore (15, 30, 60 and 90 minutes) was used for various periods in the experiments and the effect of mechanical activation, leaching temperature, mixing speed and ammonium nitrate concentration on the dissolution was investigated.

At the end of the experiments, it was observed that the dissolution of the ore was increased by increasing the mechanical activation time, leaching time, ammonium nitrate concentration, leaching temperature and mixing speed. In addition, excessive increase of the mechanical activation time is a limiting factor in the increase of the dissolution of the ore because it causes agglomeration.

It was observed that the amorphous amounts increased with the increase of the mechanical activation time. Amorphous amounts after 15, 30, 60 and 90 minutes of mechanical activation were calculated as 38.86%, 47.49%, 53.84% and 59.33%, respectively. The maximum dissolution in malachite was observed as dissolution of copper %99,8 at 60°C, temperature, 90 minute leaching, 500 rpm mixing speed and 5M ammonium nitrate saturation, samples with 30 min mechanical activation). Under the same conditions, the maximum dissolution rate in the non-mechanically inactivated sample was observed as dissolution of copper % 82,6. It was observed that the 30-minute mechanical activation significantly increased the dissolution of the malachite ore.

Keywords

Malachite;
Mechanical activation;
Leaching

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

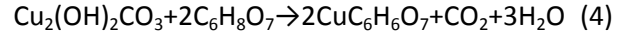
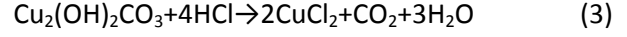
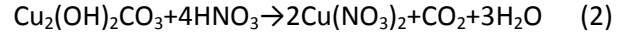
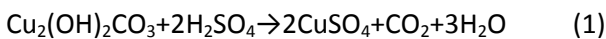
Bakır genel olarak doğada oksitli ve sülfürlü minareller şeklinde (azurit [$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$], malahit

[$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$], krizokol [$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], kalkopirit [CuFeS_2], kovellin [CuS] ve bornit [Cu_5FeS_4] bulunur (Z. Liu *et al.* 2012). Bakır bu cevherlerden

hidrometalurjik veya pirometalurjik metotlar ile üretilir (Tunç ve Yıldız, 2015; Akçil, 2002).

Bakır kaynaklarının hızla tüketilmesi ve bakıra olan ihtiyacın her geçen gün artmasından dolayı bakır içeren cevherlerinin daha verimli ve çevresel yöntemlerle değerlendirilmesi üzerine çalışmalar artmaktadır. Çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı malahitin liç işlemleri çoğunluktadır (Aktaş, 2011; Bingöl ve ark, 2004; Kökeş, 2013; Ata ve ark, 2001; Chen at al.,2008). Ancak cevher sülfürik asitle çözünürken cevher içerisindeki diğer metalleri de çözer. Çözeltiliye geçen diğer metaller asit tüketimini artırır. Bu nedenlerden dolayı oksitlenmiş bakır cevherlerinin liçinde daha bazik esaslı amonyaklı çözeltilerin kullanılması daha cazip olabilir. Ekmekyapar ve ark. (2012)'e göre amonyaklı liç sistemlerinin sülfürik asit liçine göre bir takım avantajları vardır. Bunlardan ilki amonyaklı liç sistemlerinde cevherin çözünmesi hafif asitli veya bazik koşullarda gerçekleştirilebilir. İkincisi amonyak buharlaştırılarak geri kazanılabilir. Üçüncüsü liç işlemi esnasında çözeltiliye geçen bazı metaller amonyak içeren çözeltilinin daha yüksek pH'dan dolayı çökler. Amonyak ayrıca bakır iyonları ile kararlı kompleksler oluşturarak cevherin çözünme verimini artırır. Böylece amonyak bakırın cevherden seçici bir şekilde çıkarılmasını sağlar. İstenmeyen bileşenleri tortuda bırakır. Sonuç olarak, bu liç işleminin sonunda yüksek saflıkta, elektrolitik geri kazanım için bakır elde edilebilir. Malahitin çeşitli amonyak çözeltileri ile yapılan liç çalışmalarında incelenen konular genelde; çözelti konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık, cevher tane boyutu ve liç süresinin etkisi olmuştur (Bingöl ve ark, 2005; Künkül ve ark,2013; Ekmekyapar ve ark, 2012; Liu at al., 2012; Arzutug ve ark, 2004, Radmerhr at al.,2013; Xu at all, 2000; Aktaş, 2008).

Malahitin ayrıca hidroklorik asit (Habbache at al., 2009), fosforik asit (Ji at all, 2014), asetik asit (Tanaydın, 2010), sitrik asit (Shabani at all, 2012) ile liç çalışmaları da vardır. Malahitin sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit ve sitrik asit ile çözünmesi aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşir (Shabani at all, 2012)



Minerallerin mekanik aktivasyonu metalurjinin farklı alanlarına önemli katkı sağlamaktadır. Mekanik aktivasyon, pirometalurjide reaksiyon sıcaklığını düşürür (apaydın ve ark, 2014; Razavi at all, 2011; Yarkadaş ve Yıldız, 2009; Jhajharia at all, 2016), hidrometalurjide liç kinetiğini arttırır (Akçay, 2105; Tromans and Meech, 2001; Rao and Ray, 1999; Perek and Aslan, 2010; Li at all, 2017). Ayrıca mekanik aktivasyon, zamanla giderek önem kazanmakta olan daha çevresel üretim yöntemlerinin geliştirilmesine olanak sağlar (Bala'z, 2000; Bala'z, 2008)

Bu çalışmada mekanik aktivasyon ile malahit cevherinin amonyum nitrat ortamında daha verimli bir şekilde liç edilmesi üzerinde durulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Cevherin Temini ve Hazırlanması

Yozgat bölgesinden temin Malahit cevheri ($\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$) çeneli kırıcıda kırılarak halkalı öğütücüde öğütülmüştür. Bu şekilde hazırlanan malahit cevheri Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan Retsch marka gezegensel değirmende Tablo 1'de belirtilen deney şartlarında mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 1. Mekanik aktivasyonun gerçekleştirildiği şartlar

Aktivasyon süresi (dk)	0, 15, 30, 60, 90 dakika
Cevher ağırlığı/Bilye ağırlığı	1/20
Dönme hızı	600 devir/dakika
Öğütme ortamı	Kuru
Öğütme kabı	250 ml tungsten karbür-
Bilyeler	10 mm tungsten karbür

Numunelerin kimyasal ve faz analizi Dumlupınar Üniversitesi İleri Araştırmalar Merkezinde (İLTEM) bulunan PANalytical marka XRF ve XRD cihazı ile yapılmıştır.

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan Jeol JSM – 6060LV marka cihazı alınmıştır.

Numunelerin tane boyutu analizi Çanakçılar Seramik A.Ş.'de bulunan Malvern Mastersizer 2000 marka cihazı ile yapılmıştır.

Tablo 2'de belirtilen şartlar altında 250 ml'lik beherlerde manyetik karıştırıcı yardımıyla liç deneyleri yapılmıştır.

Tablo 2. Deneylerde kullanılan değişken parametreler ve değerleri

Parametreler	Seçilen Parametre Değerleri					
Mekanik Aktivasyon Süresi (dakika)	0	15	30	60	90	
Liç Süresi (dakika)	15	30	45	60	75	90
Liç Sıcaklığı (°C)	30	40	50	60		
Karıştırma Hızı (rpm)	200	300	400	500		
Amonyum Nitrat Konsantrasyonu (M)	2.0	3.0	4.0	5.0		

Liç deneylerinde %98,5 saflıkta Merck marka amonyum nitrat (NH₄NO₃) kullanılmıştır. Liç işlemi sonucunda çözeltiliye geçen bakırın miktarını belirlemek için; Merck marka EDTA'nın sodyum tuzu(Na₂H₂Y.2H₂O) ve Merck Müreksit (amonyum purpurat) metal İndikatörü kullanılmıştır. Ayrıca yaş analizde ortamın pH'ını 6,5'a ayarlamak için gerektiğinde 0,1 M NOH ve 0,1 M HCl ilaveleri yapılmıştır.

Liç deneyleri sonucunda bakırın çözünme verimini hesap etmek için tayini yapılacak çözeltiliden, belirli zaman aralıklarında 20 ml numuneler alınıp süzgeç kağıdında süzölmüş ve süzme işleminin ardından pH'sı ~ 6,5'a ayarlanarak müreksid indikatörü ilave edilmiş ve oluşan sarı -portakal renkli çözeltili, menekşe rengine dönüşünceye kadar 0,01 M EDTA ile titre edilmiştir. Bakırın çözünme verimi (%) denklem (1)'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Çözünme verimi (\%)} = \frac{\text{Çözünen bakır miktarı (g)}}{\text{Başlangıçtaki bakır miktarı (g)}} \quad (1)$$

3. Bulgular

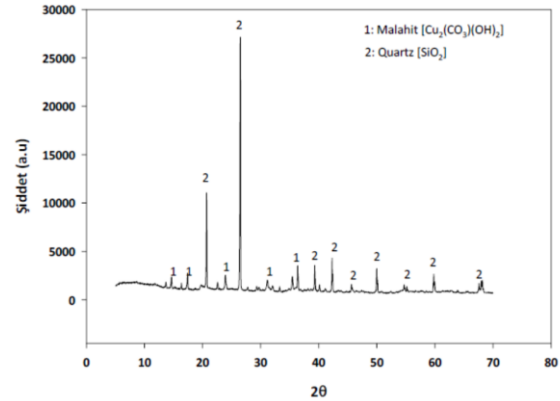
3.1. Karakterizasyon Sonuçları

Malahit numunesinin XRF sonucu Tablo 3'de gösterilmiştir. Bu XRF sonucuna göre temel olarak cevherin % 25,5 CuO ve % 56,7 SiO₂'den oluştuğu söylenebilir.

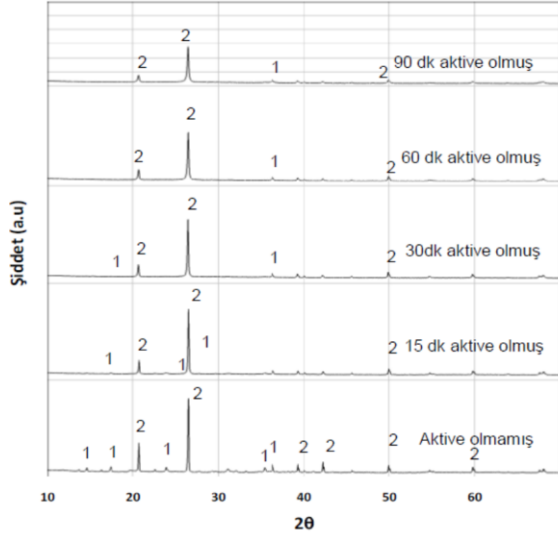
Tablo 3. Malahit cevherinin XRF analizi

Bileşen	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	PbO	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂
%	13,9	0,94	25,5	0,99	0,68	0,17	0,15	0,78	0,16	0,02	55,7

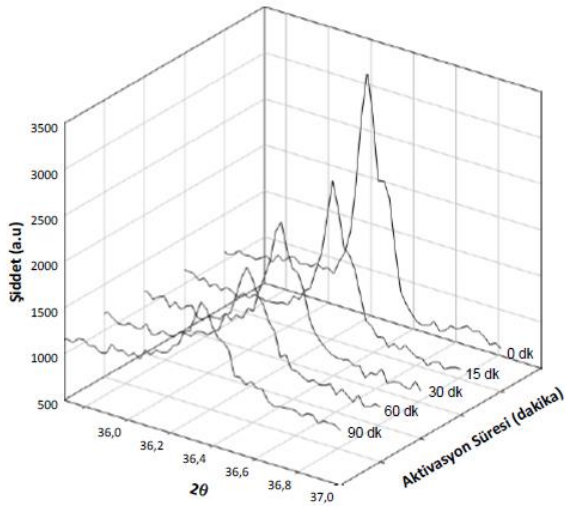
Aktive olmamış ve 15, 30, 60 ve 90 dakika mekanik aktive olmuş malahit numunelerinin XRD analizleri Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmiştir. Malahit fazının yanı sıra Şekil 1'de görüldüğü gibi kuvars fazı da cevherde tespit edilmiştir. Mekanik aktivasyon işleminin malahit numunelerinin XRD piklerine etkisi Şekil 2'de gösterilmiştir. Mekanik aktivasyonun malahit fazına etkisini daha açık göstermek için kırımın açısı (2θ) 35-37° arasında olacak şekilde XRD eğrileri Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Malahit cevherinin XRD sonucu

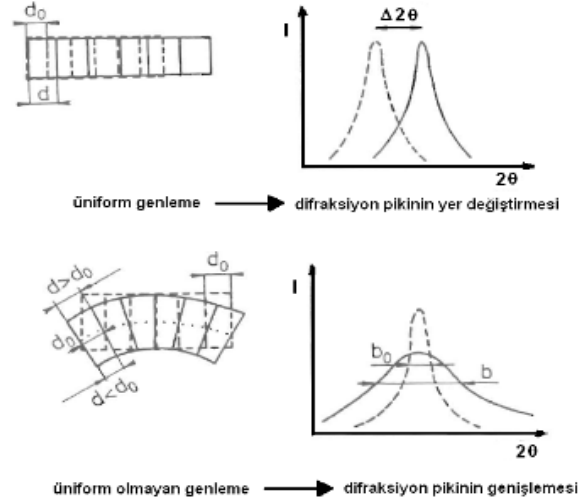


Şekil 2. Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin $2\theta=10-70^\circ$ aralığındaki XRD analizi. (1: Malahit $[(Cu_2(CO_3)(OH)_2]$, 2:Quartz $[SiO_2]$)



Şekil 3. Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin $2\theta=35-37^\circ$ aralığındaki XRD analizi.

X-ışını difraksiyonu, kalitatif ve kantitatif faz analizlerinde, birim hücre ve kristal yapı parametrelerinin hesaplanmasında, ayrıca kristal boyutu ve latis distorsiyonlarının tespit edilmesinde geniş şekilde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katı yapılarda oluşturulan değişimlerin araştırılmasında da bu metottan yararlanılmaktadır. Bu değişimler, Şekil 4’de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir.



Şekil 4. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi (Balaz 2001, 2008)

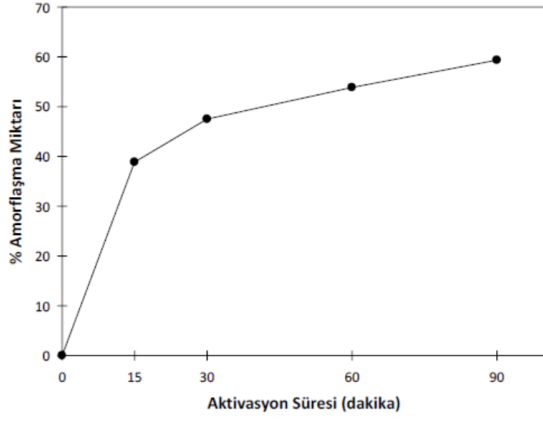
(Pourghahramani and Forsberg, 2006), aynı şekilde mekanik aktive edilmiş malzemelerde plastik deformasyon ve kristal yapının düzensizleşmesi yani latis distorsiyonunun oluştuğunu, ayrıca latis hataları ve amorflaşmanın meydana geldiğini, yapıda dislokasyon yoğunluğunun arttığını ifade etmiştir. Bu araştırmacı ideal bir pikin düz bir çizgiden ibaret olduğunu, ancak aletsel kaynaklardan, kristal hataları ve latis genişlemesi nedeni ile difraksiyonun pikinin boyunun kısalıp genişleme gösterdiğini belirtmiştir. Ayrıca Tromans ve Meech (2001) de mekanik aktivasyonun süresinin artışının piklerde azalma oluşturduğunu bununla yarı kararlı bir amorf faz oluşturduğunu belirtmiştir.

Mekanik aktive edilmiş malahitin amorflaşma derecesi (A), (2) bağıntısından hesaplanmıştır.

$$A = \left(1 - \frac{B_0 \cdot I_x}{B_x \cdot I_0}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

Burada I_0 aktive edilmemiş malahit için difraksiyon pikinin yoğunluğunun integrali, B_0 aktive edilmemiş malahit için difraksiyon pikinin kaynağı, I_x ve B_x ise mekanik aktive edilmiş malahit için eşdeğerlerdir.

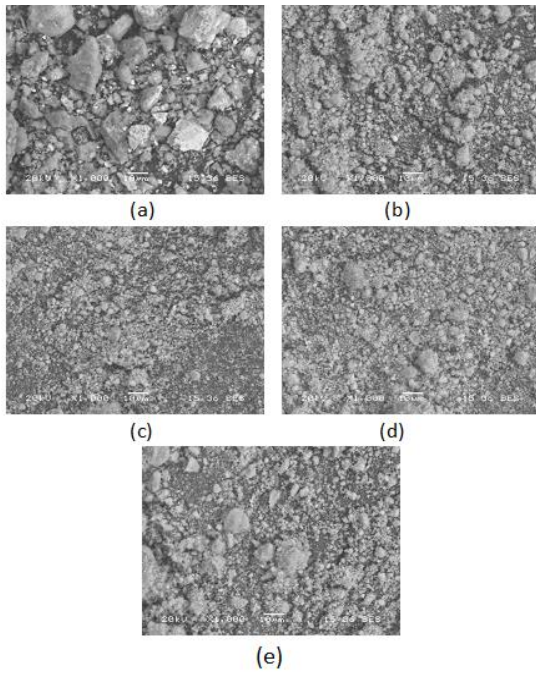
(2) bağıntısı kullanılarak hesaplanan malahitin mekanik aktivasyon süresine bağlı amorflaşma miktarı Şekil 5’de gösterilmiştir.



Şekil 5. Malahitin amorflaşması üzerine mekanik aktivasyon süresinin etkisi

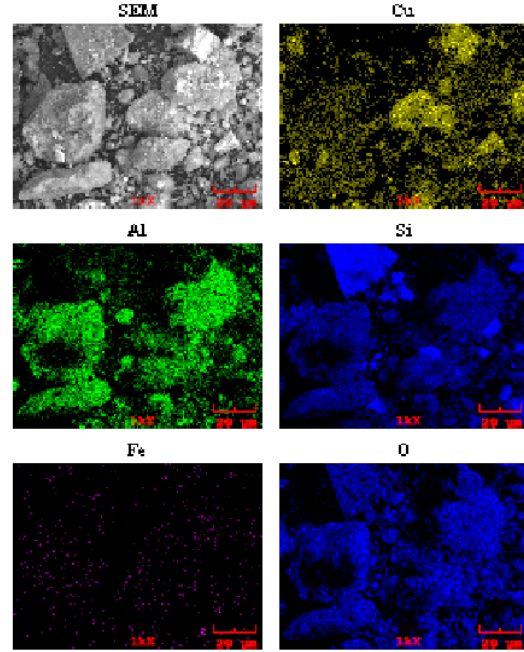
15 dakikalık aktivasyondan sonra amorflaşma miktarı % 38,86 olarak bulunmuştur. Bu değer sırasıyla 30, 60 ve 90 dakika aktivasyondan sonra % 47,49, % 53,84 ve % 59,33'e kadar arttı. Cevherdeki düzensizlik mekanik aktivasyon süresiyle birlikte artmıştır.

Şekil 6'da mekanik aktive olmamış cevher ve 15, 30, 60, 90 dakika mekanik aktive edilmiş cevherlerin elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüler 30 dakikaya kadar mekanik aktivasyonun tane boyutunu küçülttüğü, 30 dakikadan sonraki mekanik aktivasyonun topaklanmaya neden olduğunu ve tane boyutunu tekrar büyüttüğünü göstermektedir.

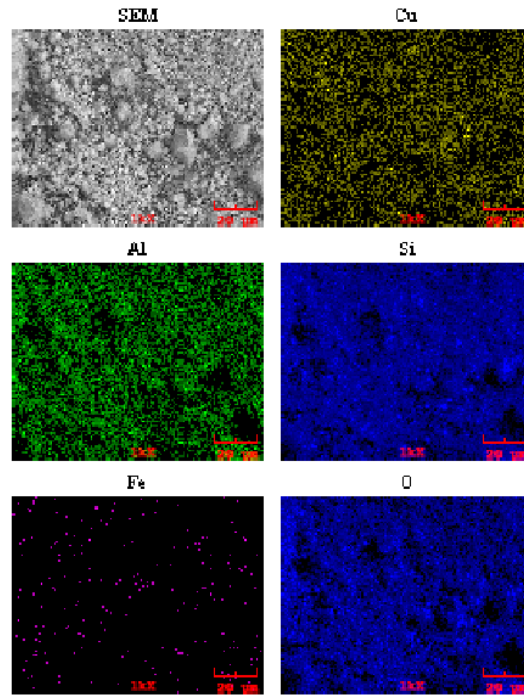


Şekil 6 (a) Aktive edilmemiş ve (b), (c), (d) ve (e) sırasıyla 15, 30, 60, 90 dakika mekanik aktive edilmiş cevherin SEM mikro yapıları.

Şekil 7 ve Şekil 8'de aktive edilmemiş ve 30 dakika aktive edilmiş malahit cevherinin mapping analizi gösterilmiştir. Şekil 7 ve 8'den görüldüğü gibi mekanik aktivasyon sayesinde cevher içerisindeki elementlerin tane boyutu küçülmüş ve bu elementler daha homojen bir şekilde dağılıma göstermiştir.



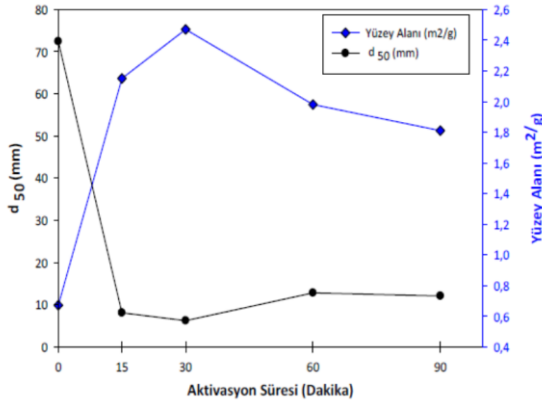
Şekil 7. Aktive edilmemiş malahit cevherinin mapping analizi



Şekil 8. 30 dakika mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin mapping analizi

%10, % 50 ve % 90 olarak belirtilen kümülatif partikül boyut dağılımları d_{10} , d_{50} ve d_{90} pratikte

yaygın olarak kullanılan tane boyutu ölçüm yöntemidir. Bu değerler direk kütle miktarını esas alan kümülatif partikül boyut dağılımını esas alırlar. Şekil 9 mekanik aktivasyon süresinin tane boyutu ve yüzey alanına etkisini göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü üzere 30 dakikaya kadar olan mekanik aktivasyon tane boyutunu küçültürken 30 dakikadan daha fazla gerçekleşen mekanik aktivasyon işlemi sonucunda topaklaşma nedeni ile tane boyutunda büyüme ve yüzey alanında ise azalma meydana gelmektedir. d_{50} partikül boyut dağılımı 30 dakika mekanik aktivasyon sonucunda 72,41'den 6,24'e düşmüştür, 60 ve 90 dakika mekanik aktivasyon sonrasında bu değerler sırasıyla 12,82 ve 12,09 değerlerine artmıştır.



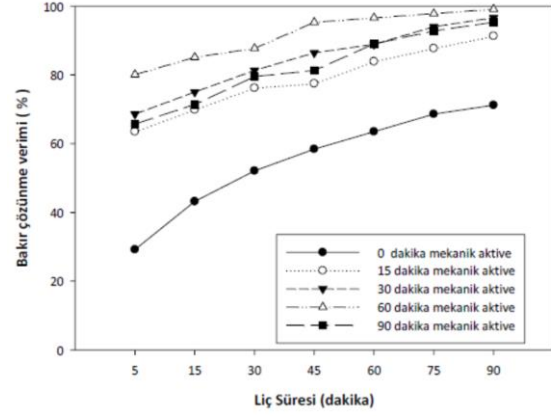
Şekil 9. Mekanik aktivasyon süresinin tane boyutu ve yüzey alanına etkisi

3.2. Liç Çalışmaları Sonuçları

3.2.1. Mekanik Aktivasyonun Çözünme Hızına Etkisi

Çeşitli sürelerde (0, 15, 30, 60 ve 90 dk.) mekanik aktive olmuş numunelerin malahitin çözünmesine etkisi incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 60 °C, karıştırma hızı 500 rpm, katı sıvı oranı 0,5/250 g/mL ve amonyum nitrat konsantrasyonu 2 M olarak sabit değerlerde tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 10'da gösterilmiştir. Şekilde mekanik aktivasyon değerlerinin artması ile malahitin çözünmesinin arttığı görülmektedir. Ancak mekanik aktivasyon süresinin aşırı olması (60 dakikadan sonra) çözünmeyi azaltmaktadır. Bunun nedeni 15 ve 30 dakika aktivasyon sürelerinde hem tane boyutu azalırken spesifik yüzey alanı artmış hem de mekanik aktivasyon nedeni ile düzensizlik artmıştır

bu iki faktör aynı anda reaksiyon verimliliğini artırmıştır. 60 ve 90 dakika mekanik aktivasyon sürelerinde topaklanma nedeni ile tane boyutu artmaya başlamış buna karşın spesifik yüzey alanı azalmış bu çözünme verimliliğinde düşüşü başlatmıştır. Ancak yine de cevherdeki düzensizliği artırdığı için aktive olmamış cevherlere göre daha fazla çözünme gerçekleştirmiştir. İşlem süresi ve çözünme açısından düşünüldüğünde optimum mekanik aktivasyon süresi 30 dakika seçilebilir.



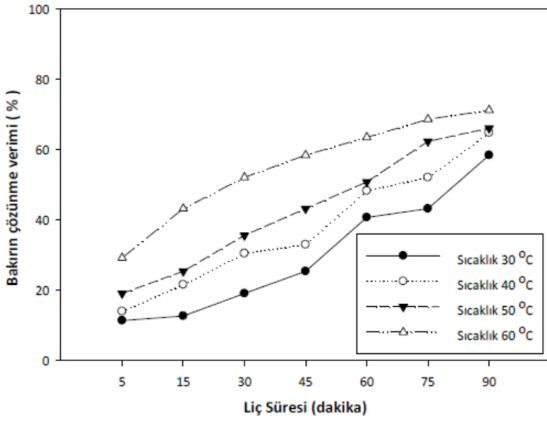
Şekil 10. Mekanik aktivasyonun bakır çözünmesine etkisi.

3.2.2. Sıcaklığın Çözünmeye Etkisi

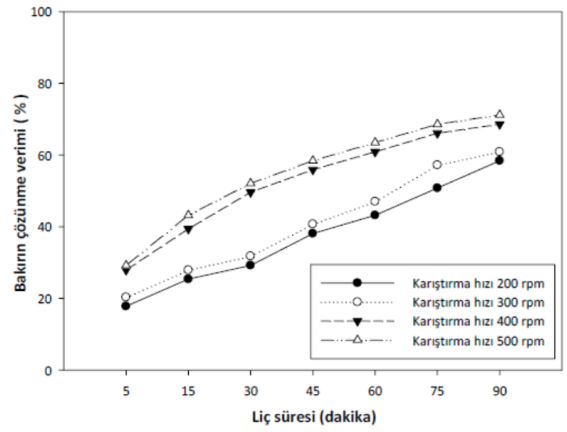
Bu çalışmada aktive olmamış malahit cevheri ve 30 dakika aktive olmuş malahit cevherinin reaksiyon sıcaklığının çözünmeye etkisi 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarında incelenmiştir. Deneylerde amonyum nitrat konsantrasyonu 2 M, karıştırma hızı 500 rpm ve katı/sıvı oranı 0,5/250 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Sırasıyla Şekil 11 ve Şekil 12'de mekanik aktive olmamış ve 30 dakika aktive olmuş numunelere sıcaklığın çözünmeye etkisi gösterilmiştir.

Şekil 11'de aktive olmamış cevherde sıcaklığın çözünme miktarını artırdığını ve 60 °C'de malahitin çözünmesinin en fazla olduğu görülmektedir.

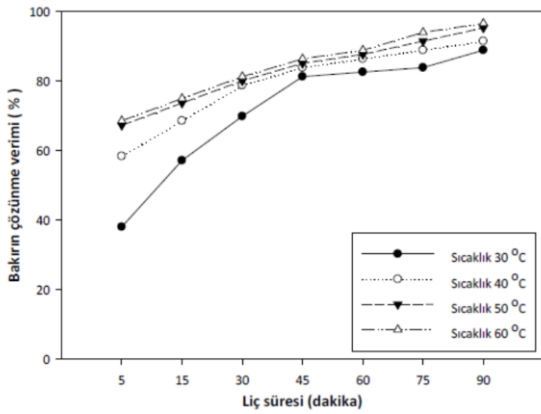
Şekil 12 incelendiğinde 30 dakikalık mekanik aktivasyon deney yapılan bütün sıcaklıklarda (30, 40, 50 ve 60 °C) malahitin çözünmesini belirgin bir şekilde artırdığı görülür. 30 dakika mekanik aktivasyon sonrasında 30°C'den sonra sıcaklığın çözünme miktarına etkisini kaybetmeye başladığı görülmüştür.



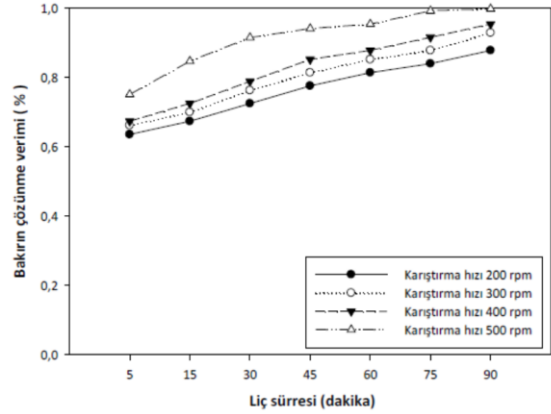
Şekil 11. Aktive olmamış cevherde sıcaklığın bakırın çözünmesine etkisi.



Şekil 13. Aktive olmamış cevherin karıştırma hızının bakırın çözünmesine etkisi.



Şekil 12. 30 dakika aktive olmuş cevherin sıcaklığın bakırın çözünmesine etkisi



Şekil 14. 30 dakika aktive olmuş cevherin karıştırma hızının bakırın çözünmesine etkisi.

3.2.3. Karıştırma Hızının Çözünmeye Etkisi

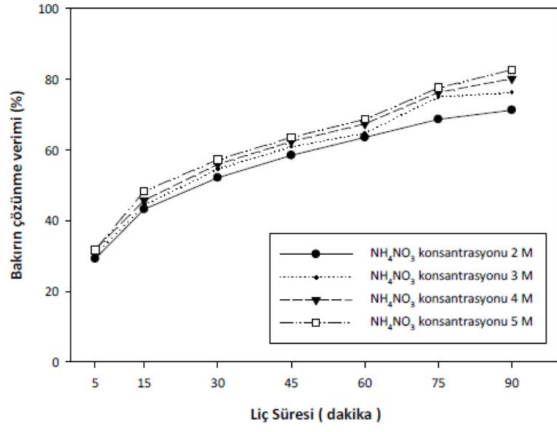
Karıştırma hızının malahitin çözünmesine etkisini incelemek amacı ile aktive olmamış malahit cevheri ve 30 dakika aktive olmuş malahit cevheri 200, 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Deneylerde amonyum nitrat konsantrasyonu 2 M, reaksiyon sıcaklığı 60 °C ve katı/sıvı oranı 0,5/250 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Aktive olmamış ve 30 dakika aktive olmuş malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltisi ile yapılan deneyler sonuçları sırasıyla Şekil 13 ve Şekil 14'de gösterilmiştir.

30 dakika mekanik aktivasyon yapılmış cevherlerde özellikle 500 rpm karıştırma hızında etkili bir unsur olduğu Şekil 14'de görülmektedir.

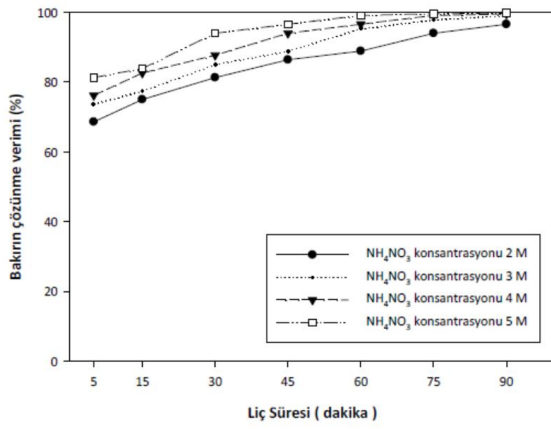
3.2.4. Amonyum Nitrat Konsantrasyonunun Çözünmeye Etkisi

Aktive olmamış malahit cevheri ve 30 dakika aktive olmuş malahit cevherinin çözünmesine amonyum nitrat konsantrasyonunun etkisi 2, 3, 4 ve 5 M konsantrasyonlarında incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 60 °C, katı/sıvı oranı 0,5/250 g/mL ve karıştırma hızı 500 rpm olarak sabit tutulmuştur. Aktive olmamış ve 30 dakika aktive olmuş malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltileri ile yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler sırasıyla Şekil 15 ve Şekil 16'da gösterilmiştir.

Şekil 15'de görüldüğü üzere amonyum nitrat konsantrasyonunun artışı mekanik aktive olmamış numunelerde çözünme miktarını artırmaktadır. Ancak bu artışlar çok az miktarda gerçekleşmiştir.



Şekil 15. Aktive olmamış cevherde amonyum nitrat konsantrasyonunun bakırın çözünmesine etkisi.



Şekil 16. 30 dakika aktive olmuş cevherde amonyum nitrat konsantrasyonunun bakırın çözünmesine etkisi.

30 dakika aktive olmuş numunelerde bakırın çözünmesinde aktive olmamış numunelere kıyasla belirgin bir artış olmuştur. 45 dakikalık liç süresine kadar 5 M konsantrasyon daha etkili bir çözünme sağlarken bu süreden sonra konsantrasyonun çözünme verimi üzerindeki etkisi ortadan kalkmaya başlamıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Malahitin liçi ile ilgili yapılan bir çok çalışmada olduğu gibi (Bingöl ve ark, 2005; Künkül ve ark,2013; Ekmekyapar ve ark, 2012; Liu at al., 2012; Arzutug ve ark, 2004, Radmerhr at al.,2013; Xu at all, 2000; Aktaş, 2008) bu çalışma sonucunda da sıcaklık, liç süresi, karıştırma hızı ve amonyum nitrat konsantrasyon miktarının artışı malahitin çözünme verimini artırmıştır.

Mekanik aktivasyon sonucu cevherdeki yapısal düzensizlikler sonucu malahitteki bakırın çözünmesi

artmıştır. Banza and Gock (2003), yaptıkları çalışmada chrysocolla (CuSiO₃.2H₂O) mineralini ve 10 dakika mekanik aktive olmuş sodyum sülfat çözeltisinde liç işlemine tabi tutmuşlar ve mekanik aktivasyonun çözünme verimini artırdığını belirtmiştir. Tunç ve Yıldız (2014), yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonun malahitin yapısal değişikliğine etkisini incelemiştir. Bunlar 30, 45, 60 ve 90 dakika mekanik aktive ettikleri malahitin XRD piklerinde belirgin değişikliğin meydana geldiğini belirtmişler ayrıca 30 dakika mekanik aktivasyon sonrasında topaklanmanın meydana geldiğini söylemişlerdir. Ayrıca yapılan yüzlerce çalışmada (Baláz, 2003; Tromans and Meech, 2001; Rao and Ray, 1999; Perek and Aslan, 2010; Li at all, 2017) mekanik aktivasyonun minerallerin çözünme verimini artırdığı belirtilmiştir.

Yozgat bölgesi malahit cevheri için optimum aktivasyon süresi 30 dakika olarak tespit edilmiş olup daha uzun süreli mekanik aktivasyon işlemi amorflaşmayı bir miktar artırsa da aglomerasyona neden olduğu gözlenmiştir.

Malahit cevherinin farklı sürelerde aktivasyonu sonucu amorflaşma derecesi % 38,86 – 59,33 aralığında bulunmuştur.

Mekanik aktivasyonun malahitten bakırın liçine katkı sağladığı görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından BAP-2013.1.74 proje numarası ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Bartın Üniversitesi BAP koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Akçay M., 2015. Asidik Ortamda Malahitten Bakır Kazanım Parametrelerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın

Akcil, A., 2002. A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Kure Copper Mine, Turkey. *Minerals Engineering*, 15(12), 1193–1197.

- Akkaş C., 2011. Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Aktaş E., 2008. Malahit Mineralinin Amonyum Nitrat Çözeltileri ile Liç Edilmesi ve Liç Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya
- Apaydın F, Atasoy A, Yıldız K, 2011. Effect of mechanical activation on carbothermal reduction of chromite with graphite, *Canadian Metallurgical Quarterly*,
- Arzutug, M. E., Kocakerim, M. M., & Copur, M., 2004. Leaching of Malachite Ore in NH₃-Saturated Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(15), 4118–4123.
- Ata, O. N., Colak, S., Ekinci, Z., Copur, M., 2001. Determination of the optimum conditions for leaching of malachite ore in H₂SO₄ solutions., *Chemical engineering & technology*, 24(4), 409-413,
- Baláž, P., 2000. Extractive Metallurgy of Activated Minerals. *Elsevier Science*.
- Baláž, P. (2003). *Mechanical activation in hydrometallurgy. International Journal of Mineral Processing*, 72(1), 341-354.
- Baláž, P., 2008. Selected Identification Methods. In *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering* (pp. 133–175).
- Bingöl, D., Canbazoglu, M., 2004. Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 72(1), 159-165,
- Bingöl, D., Canbazoglu, M., & Aydoğan, S., 2005. Dissolution kinetics of malachite in ammonia /ammonium carbonate leaching. *Hydrometallurgy*, 76(1–2), 55–62.
- Chen C. L., Zhang X., Bao H. W., Li H. P., 2008. Research on Leaching of Low Grade Oxidized Copper Ore by Sulfuric Acid, *Hydrometallurgy of China*, 3, 010.
- Ekmeçyapar, A., Aktaş, E., Künkül, A., & Demirkiran, N., 2012. Investigation of leaching kinetics of copper from malachite ore in ammonium nitrate solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(4), 764-772.
- Habbache, N., Alane, N., Djerad, S., & Tifouti, L. 2009. “Leaching of copper oxide with different acid solutions”, *Chemical Engineering Journal*, 152(2), 503-508,
- Kökeş H., 2013. Oksitli Bakır Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Sülfat Kristalleri Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Künkül, A., Gülezgin A., Demirkiran N., 2013. Investigation of the use of ammonium acetate as an alternative lixiviant in the leaching of malachite ore.” *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ* 19.1: 25-35.
- Li, X., Lei, Z., Qu, J., Hu, H., & Zhang, Q., 2017. Separation of copper from nickel in sulfate solutions by mechanochemical activation with CaCO₃. *Separation and Purification Technology*, 172, 107-112.
- Liu, Z. X., Yin, Z. L., Hu, H. P., & Chen, Q. Y. (2012). Dissolution kinetics of malachite in ammonia /ammonium sulphate solution. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, 19(4), 903–910.
- Jhajharia, R., Jain, D., Sengar, A., Goyal, A., & Soni, P. R. (2016). Synthesis of copper powder by mechanically activated cementation. *Powder Technology*, 301, 10-15.
- Ji, C. C., Wu, D. D., Wen, S. M., & Deng, J. S., 2014. The effect of temperature on the leaching of malachite in phosphoric acid solution. In *Advanced Materials Research* (Vol. 962, pp. 818-821). Trans Tech Publications.
- Perek, K. T., & Arslan, F., 2010. Effect of Mechanical Activation on Pressure Leaching of Küre Massive Rich Copper Ore. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 31(4), 191–200.
- Pourghahramani, P., & Forssberg, E., 2006. Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening. *International Journal of Mineral Processing*, 79(2), 106–119.
- Radmehr, V., Koleini, S. M. J., Khalesi, M. R., Mohammadi, M. R. T., 2013. Ammonia Leaching: A New Approach of Copper Industry in Hydrometallurgical Processes.” *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, 94(2), 95-104.,
- Rao, K.S., Ray, H.S., 1999. Thermal analysis studies on multimetal sulphides: characterisation, roasting and leaching. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 52 (4), 171–196.

- Razavi, M., Rajabi-Zamani, A. H., Rahimpour, M. R., Kaboli, R., Shabani, M. O., & Yazdani-Rad, R., 2011. Synthesis of Fe–TiC–Al₂O₃ hybrid nanocomposite via carbothermal reduction enhanced by mechanical activation. *Ceramics International*, 37(2), 443-449.
- Shabani, M. A., Irannajad, M., & Azadmehr, A. R., 2012. Investigation on leaching of malachite by citric acid. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19(9), 782-786.,
- Tanaydın M., 2010. Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi., Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Tromans, D., & Meech, J. A., 2001. Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation. *Minerals Engineering*, 14(11), 1359-1377.
- Tunç, T., & Yildiz, K. (2014). Structural alterations in mechanically activated malachite. *Acta Physica Polonica A*, 125(2), 177–179.
- Yarkadaş, G., & Yildiz, K., 2009. Effects of mechanical activation on the soda roasting of chromite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 48(1), 69-72.
- Xu, C.H., Newell, R., Quast, K., Ellis, K., 2000. Ammonia leaching: an alternate route for copper recovery. In: *Minprex 2000: International Congress on Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publications Series, vol. 5, pp. 241–248.