

# *Sülfürlü Cevherlerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmeleri*

Dr. Mehmet CAMBAZOĞIAJ (\*)

## ÖZET

Metal içeriği olarak Türkiye 1967'de 900 bin ton bakır rezervi ile dünya rezervinin % 0.55'ine sahipti. Yeni yatakların bulunmasıyla metalik rezerv 3375 bin tona ulaşmıştır (MTA 1976). Bu değer 2678 bin tonu ortalama bakır tenoru % 1.70 olan yataklarda, 683 bin tonu ise ortalama bakır tenoru % 0,26 olan yataklarda, bulunmaktadır.

Meta! üretiminin önemli boyutlara ulaştığı günümüzde yüksek tenörlü işletilebilir cevherler azalmaktadır. Gereksinme düşük tenörlü cevherler ve özellikle «engüfester» 13 problemi olan stliürlü cevherlerin değerlendirilmesi ile karşılanacaktır. Bu nedenle son yıllarda bilimsel ve teknolojik araştırmalar yoğunlaşmıştır.

Bu konuda üne sutfurlu kompleks cevherlerin jeolojik oluşumları ve zenginleştirme yöntemleri tartışılmış ve çağımızda hızlı gelişmelerin içinde olan hidrometalurjinin önemi vurgulanmaya çalışılmıştır. Ayrıca, sülfürlü cevherlerin, özellikle bu cevherlerden bakırın ana minerali olması ve çözünebilirliği nedeniyle kalkopiritin, çözünme mekanizmaları ile proses aşamasına kadar geliştirilmiş hidrometalurjik uygulamaların bir görünümü verilmiştir.

## RESUME

En 1967, la Turquie possédait, comme réserve métallique, 900 M.T. (mille tonne) de cuivre qui correspondait à 0.55 % de cuivre de réserve mondiale. Après avoir découvert les nouveaux gisements, ceci a augmenté à 3375 M.T; 2678 M.T se trouve dans les gisements ayant un teneur de 1.70 % et le reste ayant un teneur de 0.26 % de cuivre en moyen (M.T.A. 1976).

Actuellement, la production de cuivre augmente plus en plus parce que, les gisements en grande teneur décroissent. Il paraît que, dans l'avenir, la production sera réalisée à partir de l'exploitation des gisements en faible teneur et aussi des minerais sulfurés complexes dont leurs valorisations présentent les difficultés. C'est pourquoi les recherches fondamentales et technologiques se poursuivent dans une grande importance.

Dans cet article, d'abord la géologie et les procédés de valorisation des minerais sulfurés complexes ont été discutés dans un but de montrer l'importance de l'hydrométallurgie étant en évolution actuellement. Après on définit premièrement, les mécanismes de dissolution des sulfures, particulièrement la chalcopirite car ce minéral est la phase cuprifère majeure des minerais et aussi réfractaire à la dissolution, et deuxièmement les applications hydrométallurgiques développées jusqu'à l'état du procédé.

## 1. SÜLFÜRLÜ CEVHERLER VE KALKOPİRİT

### 1.1. JEOLojİK BİLGİLER

Bakır, çinko» kurşun rezervleri İçeren bu yatakların jeolojik oluşumları volkano-sedimanterdir.

Ortalama tenor şöyledir :

Cu: % 0.3-1.5

Hb: % 0.2-1.5

Zn: % 0.4-2

Mineralojik yapı: Sülfürlü cevherler kompleks bir yapıya sahiptirler. Ama mineraller fealcopirit (CuFeS<sub>2</sub>), sf aient ((Zn, Fe)S), galen (PbS) olup gang minerali olan pirit içinde dissémine olmuşlardır. Bu cevherler ayrıca az miktarda karbonatlar ve kuvarsıda içerirler.

### 1.2. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Sülfürlü cevherlere tatbik edilen klasik zenginleştirme yöntemleri iki ayrı istemim birbiri arkasından gerçekleşmesidir; ilk önce miner#BojİK fazlar fiziksel yöntemlerle ayrılır. Sonra kimyasal yöntemlerle (bu fazlardan kıymetli elemanlar ayrılır. Pratifede uygulanışı şöyledir :

- önce mineralojik fazların serbesti kazanmaları için öğütme yapılır ve büyük bir kısım piritin içerdiği gangtan, fazlar değişik konsantreler halinde flotasyon yoluyla ayrılır.
- Sonra bu konsantreler kimyasal yöntemlerle değerlendirilirler (Pirometalurjik ve Hidrometalurjik yöntemlerle).

(\*) M.T.A. Enstitüsü Teknoloji Dairesi, Metalürji Servisi.

Sülfürlü kompleks cevherlerin klasik zenginleştirme yöntemleri ile değerlendirilmesi mineralojik fazların (kalkopirit sfalerit, galen gibi) oluşumuna ve tane büyüklüğüne bağlıdır.

Eğer mineralojik fââar iyi bir şekilde kristallesmislerse tane büyüklüğü yukarıda belirtilen klasik zenginleştirme yöntemlerine uygundur, örneğin, Avustralyada Maunt isa, Maunt Iyell, Canada'da Noranôâ, MattâgaTU.

Eğer mineralojik fazlar iyi bir şekilde kristalleşme olanağı bulamamış üstelikte piritin içinde küçük tanecikler halinde dissémine olmuşlarsa ayrılma olanakları güçtür, hatta olanaksızdır. Bu nedenle klasik zenginleştirme yöntemleri ile (bu tip sülfürlü yatakları değerlendirmek için ince öğütme gerekmektedir. Ancak bu şekilde bir öğütme ile selektif flotasyon yapılabilir. Fakat ince öğütme itki yönü ile sakıncalıdır :

- Pahalıya mal olmaktadır,
- Faydalı minerallerin bir kısmı flo-taayonda artık olarak atılmaktadır.

Sülfürlü kompleks cevherlerin mineralojik fazları, klasik zenginleştirme teknikleri ile ayrılamadığından direk olarak kimyasal yöntemlerle işlenip değerlendirilmesi fikri doğmuştur.

Klasik pirametalurjik yöntemlerle faydalı elemanların önemli bir kısmı yüksek sıcaklıkta -oluşan" refrakterde kalmaktadır. Ayrıca» kükürt ya SO<sub>2</sub> seklinde atılmalsca, (çevre kirliliği bakımından önemlidir) ya da kazanılması için pahalı, olan ek tesisler gerektirmektedir.

Hidrometalurjik yöntemler ise kompleks sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesi'nde pirometalurjiden daha selektif bir ayırma ışık tutabilmekte ve ekonomik bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır.

## 2. HİDROMETALURJİK YÖNTEMLER: GENEL BİLGİLER

Tüvenan cevhere yalnız hidrometalurjik zenginleştirme yöntemi uygulandığında, kırılmış olan cevherin Uçı, kimyasal tepkimesi, yöntemin ana safhasını oluşturur.

### 2.1. ÜÇTE İSTENENLER

Liç sahası, ideal olarak, aşağıda üç objektifi gerçekleştirmek durumundadır; Seçici, çabuk ve toplam.

#### 2.1.1. Secici Çözünme

Faydalı mineralleri gang minerallerine ve özellikle cevherde yaygın olan piritte oranla SELEKTİF (Seçici) olarak çözüldürmeftir. Bu selektif çözüldürmenin amacı :

- Reaktif harcamalarını sınırlamak,
- Liç çözeltilisine, sonraki zenginleştirme işlemleri için, avantaj sağlatmaktadır.

Selektif çözünme kompleks cevherler için ana »gerek olup, tepkime (Liç) olaylarının iyi »bir şekilde kontrol edilmesini zorunlu kılar.

#### 2.1.2. Çabuk Çözünme

Çözünme işlemi yöntemin masraflarını azaltmak için ÇABUK toir şekilde olmalıdır (ki aşağıdaki üç şeyi sınırlayabilsin;

- Tesis hacmi; zenginileştirilecek kitle ağırlığı cevherin fakir oluşu yönünden önemlidir,
- Cevherin bekletilme zamanı; öğütme ve taşımayla önemli iboyutlara ulaşan harcamalar nedeni İle yığma ve reaktör Üçlerinde.

#### 2.1.3. Toplam Çözünme

Tüvenanın çok az faydalı eleman içermesi, yani düşük tenörlü olması, nedeni ile faydalı minerallerin TOPLAMI'nm çözülmüş olması gereftir. öyleyse, bakır, çinko ve fcurşun'uh aynı zamanda çözüldürülmesi gerekmektedir.

## 22. UÇ UYGULAMALARI

Pratikte, süfürlere uygulanan çözeltiliye alma İşlemleri, pahalılığı sırasıyla artan; yerinde, yığma ve reaktör Uçleriyle yapılır.

#### 2.2.1. Yerinde Liç :

Liç eriyiği patlayıcı maddeler tarafından yerine kırılmış cevherin içinden, geçirili'i'.

Bu uygulamanın avantajları ucuz yatırım ve işleme giderleri gerektirmediğidir (ön ekstıfaksiyon» taşıma ve sıvı katı ayırımı gerektirmez).

Bu avantajları uygulamada içermesine karşın yerinde liç uygun jeolojik şartların sağlanmış olmasını gerektirir ve ayrıca liç ürünleri kötüdür, yani

- Selektif değildir, huda fazla çöaiüçü tüketilmesine sefcep olur,
- Sadece, çok az mifctarda faydalı elemanların kazanılmasını sağlar,
- Olasılık hızı çok düşüktür.

Bu liç işlemi düşük faydalı eleman içeren temiz olmayan çözeltililerle sonuçlanır.

#### 2.2.2. Yığma Uç :

Liç eriyiği, Öğütülmüş ve sağlam bir zemin üzerinde yığılmış cevher içinden geçerek, havuzlarda toplanır.

Aynı yerinde liçte oluğu gibi yatırım ve işletme giderleri azdır. Katı - Sıvı ayırımı\* gerekli değildir. Ayrıca metal bakımından konsantrasyon olmuş liç eriyiğinin tekrar püskürtülmesi: devreye verilmesiyle faydalı minerallerin büyük bir kısmını çözünebilir. Buna karşın, uygulama metalurjik artıklara. (Uç için hasarlı ürün) tatbik edilmesi dışında, ön cevher zenginleştirme safhasını gerektirir (ön ekstraksiyon - öğütme - taşıma). Ayrıca tepkime yavaş ve az selektiftir.

Yukarıda yapılan kalitatif gözlemlerin ışığında piritli kompleks cevherlere, yerinde veya yığılma liç uygulamaları istenilen seviyede başarılı görünmemektedir.

- Yerinde liçte metallerin kazanılması çok yetersizdir.
- Yığılma liçte tepkimelerin yavaş olması nedeniyle, kırma ve öğütme ile daha önce bir değer ilave edilmiş ürünler kullanılmaz hale gelmektedir.
- Her fifei uygulama için; üç eriyiklerinde sülfürik asidin meydana gelişi, kurşun sülfat halinde çökelen kuluunun elde edilmesini devre dışı bırakmaktadır.

Tüvenan cevherin tenorunun düşük olmasına karşın, yukarıdaki uygulamaların sakıncalarından dolayı tank (reaktör) ilci işlemi düşünülebilir.

### 2.2.3. Tank (Reaktör) Liçi:

öğütülmüş cevherin zenginleştirme masrafları bu uygulamada yüksektir. Zira;

- Tankların (reaktör) kuruluş ve işletme giderleri yüksektir,
- Liç eriyikleri, eğer pompayla tekrar devreye verilmiyorsa, az kıymetli element içerirler.

Buna karşın bu liç uygulanabilir. Zira, tepkime koşullarının kontrol edilme olasılığı, yani; çözünmenin seçici (selektif), çabuk ve toplam olması sadece tank içinde gerçekleştirilebilir.

Bilinen ekonomik sorunlar nedeniyle, tankta düşünülebilen liç koşulları yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta çalışmanın dışında kalmaktadır.

### 3. KALKOPİRİTİN ÇÖZÜNMEDE TAVRI: BAKIRIN ÇÖZÜNMESİ

Cevherler için, istenen ön koşul olan, tepkimelerin kontrolü, liç mekanizmasının iyi bir şekilde anlaşılmasını zorunlu kılmaktadır. Kalkopirit, sülfürlü cevherlerin ana minerali olması ve güç çözümlülüğü nedeniyle, yoğun araştırmalara sebep oldu.

Kalkopiritin çözünmesini sağlayacak liç koşullarını belirleyebilmek için, kompleks ve düşük tenörlü cevherler yerine zengin flotasyon ürünleri üzerinde, Amerika ve Kanada'da yapılmış araştırmalardan hareket edilebilir.

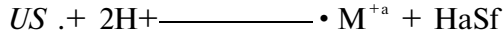
#### 3.1. PRENSİPLER

Sıvı ortamda sülfürler için düşünülebilen kimyasal tepkimeler, mineral kimyasının üç ana tepkimesine göre sınıflandırılabilir;

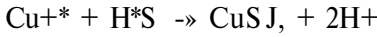
- AfM-Baz tepkimesi, H<sup>+</sup> iyonlarının tepkimeye sokulması ile;
- Yükseltme - indirgeme tepkimesi, elektron alış verişini doğurmakla;
- Kompleksasyon tepkimesi, proton ve elektron dışında bir parçacığın alış verişini ile.

### 3.1.1. Asid-Baz tepkimesi

Bir sülfürün, şematik olarak MS ile genellersek, çözünme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir;



Bu tepkime ZnS, PbS ve FeS için tanınmış ise de (INGRAHAM ve ark 1972; SUBRAMANIAN, 1972), kalkopirit ile meydana gelmemektedir. Buna karşın JČIŪKŪNĪ (1960) kalkopiritin klorür asitle ilçi esnasında yüzeyde CuS'in meydana gelmesini ileri sürmüştü bu hipotez 1978'de AMMOU OBOKROOM HM. ve SEN. PJC.'nın çalışmaları ile aşağıdaki tepkimeler ile formüle edilmiştir;



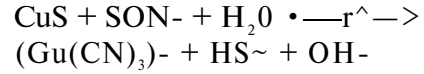
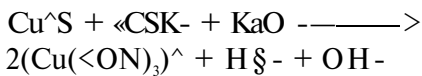
Fakat tepkime hızı ihmal edilebilecek kadar azdır.

EBMĪLOV 1968; SOOOT., 1975; CAMBAZOĞLTI., 1979 klorik asitli ortamda kalkopiritin çözünme güçlüğünden yararlanarak kursun ve çinko'yu çözüme almışlar ve Kalkopirit konsantresi elde etmişlerdir. Bu konsantre herhangi bir yöntemle değerlendirilebilir.

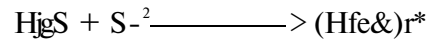
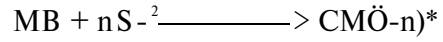
### 3X2. Kompleksasyon tepkimesi

Bazı sülfürler sadece kompleksasyon Me çözünebilirler. Tepkime aşağıdaki gibidir;

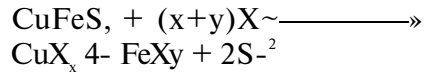
Bakirli sülfürler, kalkozit ( $Cu^+S$ ) ve covellit ( $OuS$ ), siyanür iyonları ile çözünür (SCHANTZ ve FISCHER, 1976);



Aynı şekilde sülfür iyonları As, Sb, Sn ve 1% sülfürlerle, çözülmüş poü Sülfürler vererek, tepkimeye girerler (PAULING., 1976);

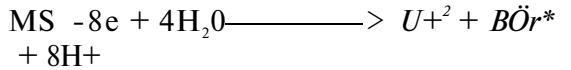
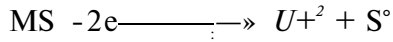


Kalkopiriti çözündürmek için kompleksasyon, sulu ortamda yeterli oranda, organik ortamda aşağıda formüle edildiği gibi olasıdır;



### 3.1.3. Yükseltme - İndirgeme tepkimesi

Sülfürlerin çözünmesi daha çok yükseltme olayı ile gerçekleştirildi. Şematik olarak; iki tepkime bir MS sülfürünün çözünmesini oluşturabilir.



Yöntemlerin çoğu gerçek yükseltmeyi meydana getirmeye yöneliktir, yani sülfür iyonlarının yükseltgenmesini sülfat üretiminden sakınarak elementer kükürtte durmaktadır.

Gerçekte elementer kükürt üretmek aşağıdaki avantajları sağlamaktadır;

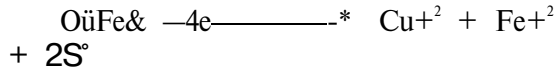
- Sülfat iyonlarını veren tepkimelere göre yükseltici tüketimi dört defa daha azdır.
- Saf edilebilen ve kolayca taşınabilen elementer kükürt, satılabilen bir,

yan üründür. Eğer hemen pazaxlanamıyorsa stok edilebilir, çevre kirHHf i gifei !bir sorun yaratmaz.

Sülfat iyonlarının çözeltide bulunması ayrıca aşağıdaki sakıncaları doğurur;

- PBu anyonlar liç çözeltilerinden uzaklaştırılmaik aomndadır; genellikle uygulanan kireçle çökeltme pahalıdır.
- Kurşun çözeltiliye alınamamıştır. Çünkü kurşun sülfat halinde çökelmiştir.

Kalkopdritin yükseltgenerek çözünmesi en çok araştırılan bir konudur (SULLIVAN, 1933; DUTBİ&AC ve ark 1969; WABSWORTH, 1972) :



Kalkopiritin yükseltgenmesini, oda sıcaklığında, elemaner kükürt üretimi ve çok yavaş bir kinetikle meydana gelmesine difceati çekmek gerekir. Ancak yüksek sıcaklıkta çalışarak bu tepkime hızlandırılafelir. Fakat bu da, liç koşullarının ağırlığı yüzünden, sülfür iyonlarının tamamının sülfat haline yükseltgenme sakıncasını doğurmaktadır.

DüşünüleibUsn yükseltgeyici etkenler, biokimyasal ve kimyasal olmak üzere iki (kısmında toplanabilir.

Tepkimelerin yavaş olması yüzünden biokimyasal etkenler, bakteriler ve onların metabolizma Ürünleri, sadece yerinde ve yığma liç (İşlemleri için uygun düşmektedir. Yöntemim ucuzluğu tepkimenin yavaşlığını ortadan kaldıracak bir ekonomiklilik sağlasa bile, liç koşullarının kontrol edilememesi nedeniyle, reaktörlerde biokimyasal yükseltgeyici etkenleri kullanmak uygun olmamaktadır.

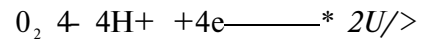
Bu durumda, yalnız kimyasal yükseltgeyiciler kullanılabileceğe benzemektedir. FizHtsel konumlarına göre sıralanırsa;

A. Katı Yükseltgeyiciler : MnOı veya Fe(ÖH)<sub>3</sub> gibi cevher üzerine çökeltilmiş katı yükseltgeyieiler büyük bir avantaj sağlayacağı (benzemiyorlar. Çünkü cevherle aralarındaki kontak, dolayısıyla tepkime kinetikleri yavaştır.

B. Gaz Yükseltgeyiciler : Gaz yükseltgeyici etkmfe~ arasında klor gazı, çözeltide çözünmüş oksijen en çok kullanılanlarıdır.

a) Cl<sub>2</sub>: Kuvvetli bir yükseltgeyici olan klor, sülfür tonlarını sülfat tonlarına kadar yüfeseltger. Ayrıca, klorlu çözelti bazik ortamda yalnız HC10; asidük ve nötr ortatada ise ergimmiş Cl<sub>2</sub> ve HC10 içerir.

to) O<sub>2</sub> : Basınç altında oksijenin rolü bir çok araştırmalara sebep oldu. Gerçekte oksijen pahalı olmama avantajını getirir; hava şeklinde ve bVAiki pff\*lar, da kullanılabilir. Onun yükseltgeyici gücü indirgenmesine yani pETına bağlıdır. Teplkime aşağıda verilmiştir.



Sakıncası ise çözünmenin, sıcaklık azalması ile ve çözelti kirlilif i ile, azalmasıdır, işte bu nedenlerledir ki oksijenin kullanılabilmesi sadece yüksek basınç ve sıcaklıkta etkili olmaktadır.

C. Sıvı Yükseltgeyiciler: Fe<sup>+3</sup> ve Cu<sup>+a</sup> yükseltgeyici katyonlar yalnız veya birleştirilmiş olarak sadece asidik ortamda kullanılabilirler.

a. Fe<sup>+3</sup> : Sülfat ve klorlu ortamda kullanılan ferrife iyonu, pahalı olmama ve kolayca rejenere edilme avantajına sa-

hipitir. Bununla beraber fcatoripiritin yükselbgenme kinetikleri sadece İOOC civarında kullanıldığında kabul edilebilir.

b. Cu+\*: Bakır iyonu fenik iyonunun aynı karakterlerine sahiptir. Biraz daha etkili olup endüstriyel aşamada tatbik sahası bulan tefe yitkseltgeyici etkendir.

### 3.1.4. Yükselmeme ve kompleksasyon tepkimeleri

Liç işlemlerinde kimyasal yükseltgeyicilerin kompleksan "iyonlarıyla beraber kullanılmaları sülfürlerin... çözünme işlemini hızlandırabilir. Bu işlem asidik, bazik ve ndtr ortamda yapılabilir.

#### 3.1.4.1. Asidik ortam

Yü&seltgeme olayı genellikle asidik ortamda gerçekleştirildi. Bu liç koşulları elementer kükürt üretmek zorundadır. Tep&ime ürünü olan feü&ürt termodinamik denge gereği ancak asidik ortamda ed&e edilebilir.

Endüstriyel ekonomik zorluklar üç asidin kullanılabileceği limitini koymaktadır: Ktorik, Sülfür ve Nitrik.

A. Sülfirik ve Klorik asitli ortamlar: Bu uki ortam eh çok araştırıldı (SULLIVAN, 1933; DUTRtZAC ve ARK, 1969; B&UR ve ARK., 1972; ERMİLOV, 1969; J<3NES,1974), CONDE., 1974; JONES., 1974; ŞÜBRAMANIAN., 1972 göre klorik asit sülfirik; asitten daha avantajlıdır. Züira tepkime kinetikleri daha hızlıdır. Sülfat iyonları kalfeopirit mineralleri üzeriine adsonbe olarak yükseltgeyici etkenin akışkanlığını<sup>1</sup> sınırlar (YU ve ARK, 1973). Ayrıca biraz" önce söz edilen fertrk iyonları sülfatı ortamda çok daha fazla komplekse olmuşlardır.

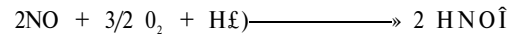
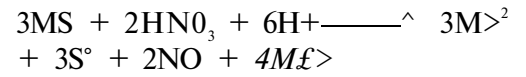
Buna karşın» klorlu ortamın sakıncaları liç çözeltilerinden metallerin kazanüması işleminde doğmaktadır;

a. Sıvı-sıvı ayırımı sırasında, organik ayırıcılar başarısız ve sülfatlı ortama nazaran daha az etkilidirler,

b. Bakır çözeltilerinin elektrolizi. toz halinde metal ürünü ile sonuçlanmaktadır,

B. Nitrik asitli ortam :

önceki iki aside oramla, kompleksan olmayan HNO<sub>3</sub> yükseltgeme prosesine katılma özelliği gösterir. Bu durumda nitrik asit yükseltgemenin katalizörü gibi düşünülebilir (BJÖRLING., 1964). Çünkü, kendini aşağıdaki tepkimelere göre rejenere eder.



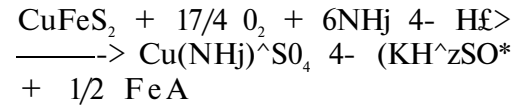
Buna. karşın nitrik asitli ortamın kullanılması aşağıdaki sakıncaları içerir;

a. Endüstriyel uygulaması çok az gelişmiştir,

b. Nitrik, NO<sub>3</sub>- iyonlarının bulunması metallerin kazanılma işlemlerinde başarılı olacağına benzememektedir.

#### 3.1.4.2. Bazik ortam

Bu pH'larda sülfür iyonları sülfat iyonlarına yükseltgerir. Ayrıca katyonik yükseltgeyiciler afeuUanılamaz. Çünkü hidroksit şeklinde' '^Eerler. Aiüpn yaklı ortamda en çok oksijen kullanıldı; Kal-kopİrit\$en; -bakır «amin» şeklinde çözü-nürden demir çözünmemeffctedir. (AR-BITER., 1974). Tepkime şöyledir :



Bu olayda tepkâme kinetiği, yüzeyde meydana gelen hidroksit tatbakaşı için-

de, oksijenin difüzyonu ile kontrolüne bağlıdır. Bu yöntem uygulanabilmesi için çok yavaştır.

## 3.2. UYGULAMALAR

Kalkopirit konsantrelerini değerlendirmek; amacıyla kullanılan hidrometalurjilik yöntemler liç çözeltilerine göre sınıflandırılabilirler.

### 3.2.4. Klorlu ortam

Bu ortam, kullanılan yükseltgeciyi etkeneye göre adlanan, bir çok prosesi kapsar.

#### 3.2.1.1. Ferrik klorürle yükseltmeme

HAYER ve WONG (1971) tarafından geliştirilen Amerikan Madencilik Bürosunun prosesi; 3-4 mikrona öğütülmüş kalkopirit konsantresinin ferrik klorürle 106°C'de uç edilmesidir.

Bu yöntem 2 saatte ifafının % 99.6'sının çözeltiliye geçmesini sağlamaktadır. Avantajları :

Faydalı minerallerin pirite oranla selektifi (seçici) olarak çözünmesi ve sülfür iyonlarının yükBelgenmesinin elemanter kükürt etabında sınırlanmasıdır.

Buna karşın liç çökeltilerinin değerlendirilmesinde sorunlar doğmaktadır (bakırın sementasyon ile eldesi, liç yükseltgeci etkeninin klorla rejenere edilmesi, elemanter kükürdün amonyum sülfürde çözündürülerek eldösi). Bu nedenle 1975 de HAYER ve WONG prosesinde aşağıdaki değişiklikleri yaptılar: Bakır eldesinde elektroliz ve yükseltgeci etken rejenasyonunda oksijen.

OOMINCO PROSES: 1973'de Kanada'da geliştirildi. Amerikan Madencilik Bü-

rosunun prosesine yakın flbir prosestir; 95-100°C'de 9-10 saat gibi uzun bir tepeme süresinde % 99 feafcır çözünebilmektedir.

#### 3.2X2. Bakır klorürle yükseltmeme

SHERRÎT - GORDON PROSES : KUNDA ve ark., tarafından 1976'da geliştirildi. Kalkopirit konsantresini yükseltmek için 135°C'de 4M/L sodyum klorür içeren bakır klorüflü çözeltiler kullanılmaktadır.

PENNARÔYA PROSES : Benzer liç koşullarında iki etapta 107°C'de bakır klorür liçi yapılır (DEMARCHE ve ark., 1976).

#### 3.2.1.3. Çok etkenle yükseltme

CYMET PROSES : Cyprus Mefcalurgical Process Corporation (AUJBN ve KRUEST, 1972) şirketi tarafından geliştirildi. Kalkopirit iki etapta çözeltiliye alınır:

- Birinci etapta 70-90°C'de liç işlemleri ferrik klorürle yapılır,
- İkinci etapta ise sülfürlerin yükseltgenmesi elektroliz yoluyla devam eder.

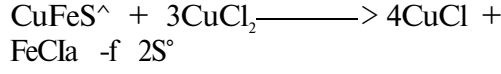
Bu yöntem KRUEiSi tarafından 1974'de elektrolitik çözünmeye İki ayrı ferrik klorür liçi etaplarının ilavesiyle geliştirildi. Fakat bu proses şimdiki halde terkedilmiştir,

DUVAL PROSES: 1972'den beri uygulamada olup ilk kuruluşunda iki liç etabını içermekteydi;

- Birincisi 'yükseltgeme' etabı olarak adlandırılır ve ferrük klorürle liç yapılır 140°C'de bir saatte aconsatrenin yanısı çözüdür.



to. tkdnci etap 'indirgeme' etabı olup 4 saatte faydalı elemanlar çözeltiliye alınır: Yükseltgeme işleminde 4M/L sodyum klorür içeren çözeltilerde bakır klorür ile liç yapılır. Tepkime Şöyledir :



Bakırın %99'u çözeltiliye alınır. Bu yöntemle sülfür iyonları elementer kükürde yükseltgenmiştir. Son uygulamasında, bakır klorür tek yükseltgeyici etken olarak kullanılmaktadır.

Bu proses endüstriyel aşamada uygulama sahası bulan tek prodestir.

### 3.2.2. Sülfath ortam

#### 3.2.2.1. Oksijen ile yükseltmeme

MATTBERG PROSES : 1974'te Avusturya'da gerçekleştirilen bu proses günde 3 ton kapasite ile pilot çapta denendi, ince bir öğütmeden sonra konsantre 20°C'de ve 20 bar oksijen basıncı altında liç edildi.

OERLAOH ve ark. (1973)'e göre çözünme hızı, ince öğütme nedeni ile kristal yapılarında mekanik olarak yaratılan bozunusalar yüzünden artmaktadır. 2 saatte % 99 bakır çözünür.

Bu yöntemin sakıncaları :

- ince Öğütme gerektirmesi nedeniyle pahalıya, mal olmaktadır.
- Sülfat üretimine sebep olmaktadır (sadece sülfür iyonlarının % 80'i demander kükürde yükseltgenmiştir).

Aynı yöntemle göre 1967'de VtSZOLYİ ve ark., 165°C ve 30 bar oksijen basıncı altında liç önermişlerdir.

#### 3.2.2.2. Bikromat anyonu ile yükseltmeme

SHANTZ ve MORRIS (1974) tarafından sunulan proses, 100°C'de bikromat anyonu ile liç Önermektedir.

Çözünme talidir, 15 dakikada cevherin yarısı çözünür.

Bu prosesin sakıncaları :

- Pirite oranla, tepkimelerin selektivitesi (seçiciliği) azdır,
- Sülfür iyonlarının bir kısmı sülfata yükseltgenmiştir,
- Liç çözeltilerinin değerlendirilmesinde krom kayıpları doğmaktadır,

#### 3.2.3. Nitrik ortam

Nitrik asitli ortamda 1976'da BJORLANG ve arkadaşları tarafından sunulan proses iki liç etabını içerir :

- Nötrleştirme : 95°C'de ve 3 saat süreyle asit etabından gelen çözeltiliyle konsantrenin liç bakırın % 20'si çözünür.
- Asit: Nötrleştirme artığı 2 saat süreyle nitrik asit çözeltilisinde liç edilir (0,5 kg HNO<sub>3</sub>/kg cevher).

Burada bakırın % 96'ı çözünmüştür.

Prosesin sakıncaları :

- Tepkimelerin düşük olan selektivitesi,
- Sülfür iyonlarının (büyük bir kısmının sülfata yükseltgenmesi),
- Liç çözeltilerinin değerlendirilmesindeki güçlüklerdir.

### 3.2.4. Amonyaklı ortam

ARBITER (1974) amonyaklı ortamda bakır sülfürleri ile eden bir proses geliştirdi. Yükseltgeyici etken oksijen olup 0,3 İbar basınç altında kullanılmıştır. Liç işlemi bazik ortamda, pH(9-11) de, düşük sayılabilecek bir sıcaklıkta (50-90 °C) de seri şekilde bağlanmış reaktörlerde yapılır.

Bu prosesin sakıncaları :

- a. Üretilen sülfat iyonlarının kireçle Jips ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) şeklinde çözüldükten uzaklaştırmak,
- b. Tepkimeler sırasında meydana gelen demir hidroksit tabakasında oksijen iyonlarının difüzyonunun yavaş olması nedeniyle çözünme aadır.

Bir diğer proses, amonyaklı ortamda, FONSECA (1974) tarafından geliştirilmiştir. Daha ağır koşullarda, 150°C ve 20 İbar oksijen basıncı altında, liçi önermektedir.

## 4. SONUÇ

Dünyadaki toakır metalürjisinin büyük bir gelişmenin içinde olduğunu vurguladıktan sonra, Türkiye'de yerleşmiş bakır teknolojisi ile kompleks yapı gösteren sülfürlü cevherleri gerektiği gibi değerlendirmekten uzak olduğumuz olgusu kuvvet kazanmıştır; Ne yazık ki mevcut "bakır teknolojisi yalnız bir tek metal üretimine dönüktür. Kaldı ki azalan hammadde kaynakları (böylesi İbir savurganlığa artık son vermek zorunluluğunu getirmektedir.

Soruna kurulu ve yakında kurulması düşünülen tesisler açısından yaklaşıldığında yataklarımız sadece bakır üretimi için kullanılmaktadır. Yan ürünler ise bilinçsiz bir şekilde İneba edİhnettedir;

a. Türkiye bu gün önemli boyutlara ulaşan yeraltı kaynaklarına sahip olmasına İkarşın kalkopirit konsantresi İthal etmek durumundadır. Gelecekte kalkopirit konsantresine gereksinim daha da artmak zorundadır,

b. Gereksinme seçâcİ ayırımı fiziksel yöntemlerle yapılamayan kompleks sülfürlü yataklardan karşılanacaktır. Böylesi bir uygulama mevcut 'bakır teknolojisinde en azından çinko ve kurşunun değerlendirilmeden atılması demektir.

Ülke ekonomisi için önemi küçümsene-miyecek 'boyutlara ulaşan İb kompleks sülfürlü yataklarımızdan bazı metallerin kazanılmasında • gereksinme vardır; Bu da çinko ve kurşunu hidrometalurjik yöntemlerle kazanmak ve büyük yatırımlarla gerçekleştirilmiş bakır izabe tesis^ terimize kalkopirit konsantresi üretmek sorunudur.

## KAYNAKLAR

1. ALLEN. E.S., KRUESİ PR. «Cymet electrometallurgical process for base metal sulfide concentrates.», Joint Meeting MMİJ-AİME, Tokyo, print T. İVb., 1972
2. AMMOU - CHOKROOM ve SEN., «Evolution de la surface en milieu acide Compte rendu» à D.G.R.T. FRANCE, 1978
3. ARBITER, KUHN, KLİNG «Anaconda's Arbiter process for copper.» C.I.M. Bull., 67, 742, 62 - 73., 1974
4. BAUR J.P. ve ark. «Initial stage sulfuric acldleachİng kinetics of chalcopyrite using radiochemical techniques^ The Metali, soc. of AIME. Pamphlet 72-B, 96, 62 sayfa., 1972

5. BJORLING G., KOLTA G.A., «Oxidizing leach of sulfide concentrates and other materials catalysed by nitric acid.» 7 th International Mineral Processing Congress, New-York., 1964
6. BJORLING G. ve ark., «A nitric acid route in combination with solvent extraction for hydrometallurgical treatment of chalcopyrite.» Extractive Metallurgy of Copper, les Vages, 725-737 New-York, AIME., 1976
7. CAMBAZOĞLU M., «Oxydation ménagée de la chalcopyrite en colution acide chlorurée. Analyse cinétique des reactions.» Doktora tezi. I.N.PX. - Nancy. FRANSA, 1978  
copper - lead - Zinc sulfide concentrate.» Vest. Akad. Nauk. Kazakh. S.S.R. 24 no 11, 43 - 90., 1968
8. CAMBAZOĞLU M., «Çayeli Kompleks Sülfürlü Yatağından (HCL + MgCl<sub>2</sub>) Seçici Liçi ile Çinko, Kurşunun Kazanımı ve Bakır\* Tesislerine Temiz Kalkopirit Konsantresi Üretimi.» 3. Uulusal Metalürji Kongresi sayfa, 159-175, 1979
9. CAMBAZOĞLU M., M.T.A. Rapor, Ocak 1980
10. CONDE J., «Etude de la cinétique de dissolution de la chalcopyrite par les sels ferriques.» Thèse Dr. ing., Nancy., 1974
11. DEMARTHE J.M. ve ark., «A new hydrometallurgical process for copper.» Extractive Metallurgy of copper, Las Vegas. 825-848, New-York, AIME., 1976
12. DUTRIZAC JJİ. ve ark., «The kinetics of dissolution of synthetic chalcopyrite in aqueous acidic ferric sulfate solutions.» Trans. Met. Soc. AIME, 245, 955-959. 1969
13. DUVAL CORP., «Procédé hydro-métallurgique de production du cuivre.» Brevet fr. 2. 157.835., 1973
14. ERMİLOV V.V ve ark., «Hydrochloric acid method for processing a copper - lead - Zinc sulfide concentrate.» Vest. Afead. Nauk. Kazakh. SJ3Ü. 24 no 11, 43 - 90, 1968.
15. ERMİLOV. V.V. ve ark., «Cinétique de la dissolution de la chalcopyrite dans le chlorure ferrique.» Trudy inst. Met., Obogashch. Alma Ata, 30, 3-11, 1969
16. FONSECA, «Ammonia - oxidative leach of chalcopyrite.» CXM. Bull., 67, No 747, 105-110, 1974.
17. FOREST ve ark., «Extraction of metals from chloride solutions with amines.» Jour, of chem. and eng. Data. Vol. 11, No. 3, July, 424-429, 1966.
18. GERLACH J.K. ve ark., «Activation and leaching of chalcopyrite concentrates with dilute sulfuric acid.» International Symposium on Hydrometallurgy, Chicago. AIME, New-York, 403-416, 1973.
19. HOVER E.P., WONG M.M., «Recovery of elemental sulfur from non ferrous minerals ferric chloride leaching of chalcopyrite concentrate.» Bur. of Mines, R.T. 7474. J. Metals. N.Y., Vol 23, No. 2, 25 - 29, 1971.
20. HOVER E.P., BAKER R.D., WONG M.M., «Improvements in the ferric chloride leaching of chalcopyrite concentrates.» U.S. Bur. of Mines, R.I. 8007, 1975.
21. ICHIKUNI M., «Dissolution de la chalcopyrite et de la pyrite.» Bull, of the chem. soc. of Japon, 33, 1052 - 1057, 1960.

22. İNGRAHAM T.R. ve ark., «Leaching of pyrrhotite with hydrochloric acid.» Canadian Metallurgical quarterly, Vol. 11, No. 2, 1972.
23. JONES D I, «The leaching of chalcopyrite.» Ph.D. Thesis, U.B.C., Vancouver. B.C., 1974.
24. KUNDÂW ve ark., «Treatment of sulphidic copper concentrate in chloride systems.» Extractive Metallurgy of Copper, las Vegas, New - York AIME, 738-813, 1976.
25. KRUEST E.S., «Cymet Copper reduction process.» Mining Congress Journal, CO, 22 - 23, 1974.
26. M.T.A., «Türkiyelinin bilinen bakır kaynakları.» 1976.
27. PAULİNG., «Chimie generale traduit par Paris.» Ed. Dunod, Paris, Sayfa 480, 1976.
28. SCHATZ ve FISCHER., «Leaching of chalcocite with cyanide» Eng. and Minn. Jour, vol 117 no 10, 72-74., 1976
29. SCHANTZ, MORRİS., «Dichromate process demonstrated for leaching of copper sulfide concentrates» Eng. Ming. Journal, 176, No 5, 71-73., 1974
30. SCOTT ve ark., «The Beneficiation of chalcopyrite concentrates by leaching with HCl-CaCl<sub>2</sub> and HCl-MgCl<sub>2</sub> solution.» Trans. Inst, m in. met, 85 c. 40, 1976
31. SUBRAMANİAN., «Review of the hydrometallurgy chalcopyrite concentrates.» Can. Metali. Q-, 11, 387-400, 1972
32. SUİXJVAN., «Chemical and physical factures of copper teaching.» Trans. AIME., 106, 515-546, 1933
33. VİZSOLYI, A. ark., «Copper and elemental sulfur from chalcopyrite by pressure leaching.» J. Metals, vol. 19. 52-59, 1967
34. WADSWORTH., «Advences In the leaching of sulphide minerals.» Min. Soc. Eng. Vol 4, no 4, 36-47, 1972
35. YU, H. ve ark., «A kinetic study of the leaching of chalcopyrite at elevated temperatures.» Metali. Trans., 4, 2138-2144., 1973