

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Pirit Küllerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Metal Kazanımı

Ceren ERÜST

**Danışman
Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2015**

© 2015 [Ceren ERÜST]

TEZ ONAYI

Ceren ERÜST tarafından hazırlanan "Pirit Küllerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Metal Kazanımı" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Ata Utku AKÇIL
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÖNEN
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Savaş ÖZÜN
Süleyman Demirel Üniversitesi

Enstitü Müdürü

Prof.Dr.Ahmet ŞAHİNER

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Ceren ERÜST

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Motivasyon ve Amaç.....	1
1.2. Hipotez.....	2
1.3. Kapsam	3
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Sülfürik Asit Üretimi.....	7
2.1.1. SO ₂ 'nin SO ₃ 'e dönüşümü	7
2.1.2. SO ₃ 'ün absorplanması.....	8
2.2. Pirit Küllerinin Endüstrideki Kullanım Alanları	9
2.3. Kavurma Yöntemleri	9
2.4. Kimyasal Yöntemler.....	16
3. 3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyal	21
3.2. Yöntem.....	22
3.2.1. Sülfatlayıcı Kavurma Yöntemi ile Ön Zenginleştirme Testleri....	22
3.2.2. Kimyasal Liç Testleri.....	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	26
4.1. Direk Liç	26
4.1.1. H ₂ SO ₄ Liçinde Derişim Etkisi	26
4.1.2. H ₂ SO ₄ Liçinde Sıcaklık Etkisi.....	26
4.1.3. H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ Liçinde Sıcaklık Etkisi	27
4.1.4. H ₂ O Liçinde Sıcaklık Etkisi.....	28
4.2. Sülfatlayıcı Kavurma Yöntemi ile Ön Zenginleştirme Testleri.....	29
4.3. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası Liç Testleri.....	30
4.3.1. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası H ₂ SO ₄ Liçinde Derişim Etkisi.....	30
4.3.2. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası H ₂ SO ₄ Liçinde Sıcaklık Etkisi	34
4.3.3. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ Liçinde Sıcaklık Etkisi.....	37
4.3.4. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası H ₂ O Liçinde Sıcaklık Etkisi	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ.....	51

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİRİT KÜLLERİNDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE METAL KAZANIMI

Ceren ERÜST

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ata Utku AKÇIL

Sülfürik asit üretimi için kullanılan pirit cevherlerinin kalsinasyonu esnasında atık olarak ortaya çıkan pirit külleri yüksek demir içeriğinin yanında ekonomik açıdan önemli metalleri ihtiva etmektedir. Bandırma Eti Maden İşletmeleri sülfürik asit tesisinde sülfürik asit üretimi sırasında açığa çıkan pirit küllerinin içerdiği demir dışı metallerin fiziksel ve hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi kirliliği önlemek ve atıkların geri dönüşümünü sağlamak amacı ile uygun bir yöntem olarak görülmektedir. Sülfatlayıcı kavurma işlemi uygulanarak yapılan ön zenginleştirme testleri farklı kavurma sıcaklığı ve asit miktarı ile gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ölçekli liç testlerinde ise asit derişimi, farklı çözücülerin performansı ve sıcaklık gibi parametrelerin bakır ve kobalt verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Başlangıçtaki analizlere göre pirit külü 7406 ppm bakır ve 4026 ppm kobalt ihtiva etmektedir. Deneysel çalışmalar, sülfatlayıcı kavurma ile ön zenginleştirmenin bakır kazanımında etkisi olduğunu ve %79,12 oranında geri kazanıldığını göstermiştir. Kobalt kazanımı için direk liçin uygun olduğu ve kazanım oranının %65,40 olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alt Kül, Hidrometalurji, Kavurma, Liç, Metal Kazanımı, Pirit Külleri, Sülfürik Asit Üretimi

2015, 52 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

METAL RECOVERY FROM PYRITIC ASHES BY HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

Ceren ERÜST

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Mining Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Ata Utku AKCIL

Pyrite ashes, which occur during calcination of pyrite ores used for the production of sulfuric acid, contain economically important metals addition to the high iron content. In Bandırma Eti Mine Sulfuric Acid Production Plant, evaluation with physical and hydrometallurgical methods of non-ferrous metals contained in released pyrite ashes during the sulfuric acid production is suitable method in order to prevent pollution and recycling of wastes. The pre-enrichment tests performed by applying the sulfation roasting were conducted with different roasting temperature and acid amount. In laboratory scale leaching tests, the parameters, such as the effect of acid concentration, the performance of different solvents and temperature were investigated on yield of copper and cobalt.

According to preliminary analysis, pyrite ash contains 7406 ppm copper and 4026 ppm cobalt. The experimental studies showed that the pre-enrichment with sulfation roasting is the effect on recovery of copper and the copper is recovered at the efficiency of 79.12%. To recovery of cobalt, direct leaching is suitable and it was found that the recovery rate is 65.40%.

Key Words: Bottom Ash, Hydrometallurgy, Roasting, Leaching, Metal Recovery, Pyrite Ashes, Sulfuric Acid Production

2015, 52 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşamamda yardımcı olan değerli Danışmanım Prof. Dr. Ata Utku AKÇIL'a teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Okt. Dr. Ayşenur TUNCUK'a, Mineral-Metal Geri Dönüşüm ve Kazanım Grubuna, numunelerin temininde yardımcı olan Eti Maden İşletmeleri Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'ne, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Lojistik Dairesi Başkanı Numan Kalbitemiz BODUR'a teşekkür ederim.

3605-YL2-13 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme ve arkadaşlarıma sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ceren ERÜST
ISPARTA, 2015

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Sülfürik asit üretimi basit akış diyagramı.....	8
Şekil 2.2. Küre yatakları pirit konsantre küllerinin değerlendirilmesi: Sülfatlayıcı kavurma süreci akım şeması.....	11
Şekil 2.3. Küre yatakları pirit konsantresi ve küllerinin değerlendirilmesi klorlayıcı buharlaştırma akım şeması	15
Şekil 2.4. Küre yataklarının değerlendirilmesi için önerilen akım şeması...	17
Şekil 2.5. Bakırın 25°C'de ve 1 atm basınç altındaki Eh-pH diyagramı.....	19
Şekil 3.1. Pirit Külü XRD Analizi	22
Şekil 3.2. A)Sülfatlayıcı kavurma öncesi pirit külü numunesi, B)Sülfatlayıcı kavurma, C)Sülfatlayıcı kavurma sonrası pirit külü numunesi	23
Şekil 3.3. Pirit külü ile gerçekleştirilen kimyasal liç testleri	25
Şekil 3.4. Kimyasal liç işlemleri sonunda katı-sıvı ayrımını sağlamak amacı ile filtrasyon işlemleri	25
Şekil.4.1. H ₂ SO ₄ liçinde derişimin liç verimi üzerine etkisi	26
Şekil.4.2. H ₂ SO ₄ liçinde sıcaklığın liç verimi üzerine etkisi.....	27
Şekil.4.3. H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ liçinde sıcaklığın liç verimi üzerine etkisi.....	28
Şekil.4.4. H ₂ O liçinde sıcaklığın liç verimi üzerine etkisi.....	28
Şekil 4.5. Sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası bakır (Cu) analiz sonuçları..	29
Şekil 4.6. Sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası kobalt (Co) analiz sonuçları	30
Şekil 4.7. 150°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde derişim etkisi	31
Şekil.4.8. 200°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde derişim etkisi	31
Şekil.4.9. 250°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde derişim etkisi	32
Şekil.4.10. 300°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde derişim etkisi	32
Şekil.4.11. 15 ml H ₂ SO ₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde derişim etkisi	33
Şekil.4.12. 35 ml H ₂ SO ₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde derişim etkisi	33
Şekil 4.13. 150°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde sıcaklık etkisi	34
Şekil 4.14. 200°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde sıcaklık etkisi	35
Şekil 4.15. 250°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde sıcaklık etkisi	35
Şekil 4.16. 300°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde sıcaklık etkisi	36
Şekil 4.17. 15 ml H ₂ SO ₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde sıcaklık etkisi	36
Şekil 4.18. 35 ml H ₂ SO ₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ liçinde sıcaklık etkisi	37
Şekil 4.19. 150°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ liçinde sıcaklık etkisi.....	38

Şekil 4.20. 200°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ içinde sıcaklık etkisi.....	38
Şekil 4.21. 250°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ içinde sıcaklık etkisi.....	39
Şekil 4.22. 300°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ içinde sıcaklık etkisi.....	39
Şekil 4.23. 15 ml H ₂ SO ₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ içinde sıcaklık etkisi.....	40
Şekil 4.24. 35 ml H ₂ SO ₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ içinde sıcaklık etkisi.....	40
Şekil 4.25. 150°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ O içinde sıcaklık etkisi	41
Şekil 4.26. 200°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ O içinde sıcaklık etkisi	42
Şekil 4.27. 250°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ O içinde sıcaklık etkisi	42
Şekil 4.28. 300°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ O içinde sıcaklık etkisi	43
Şekil 4.29. 15 ml H ₂ SO ₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ O içinde sıcaklık etkisi	43
Şekil 4.30. 35 ml H ₂ SO ₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H ₂ O içinde sıcaklık etkisi	44
Şekil 5.1. Pirit küllerinden bakır kazanımı için önerilen akım şeması.....	47
Şekil 5.2. Pirit küllerinden kobalt kazanımı için önerilen akım şeması.....	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Tez çalışması kapsamında başlıca aşamalar	3
Çizelge 2.1. Etibank Ergani Bakır Madeni Pirit Külleri Kimyasal ve Fiziksel Karakterizasyonu	7
Çizelge 2.2. Küre yataklarının metal içerikleri ve parasal değerleri.....	7
Çizelge 2.3. Yıllara göre üretilen sülfürik asit miktarları	8
Çizelge 2.4. Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinden Metal Kazanımına Sülfatlı Kavurma Sıcaklığının Etkisinin Değerlendirilmesi.....	12
Çizelge 2.5. Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinden Metal Kazanımına Klorlayıcı Kavurma Sıcaklığının Etkisinin Değerlendirilmesi	14
Çizelge 2.6. Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinden Metal Kazanımına Klorlayıcı Buharlaştırma Sıcaklığının Etkisinin Değerlendirilmesi	16
Çizelge 3.1. Pirit Külü Kimyasal Analizi	21
Çizelge 3.2. Sülfatlayıcı kavurma parametreleri.....	23
Çizelge 3.3. H_2SO_4 liçi testlerinde kullanılan bağımlı değişken parametreler	24
Çizelge 3.4. $H_2SO_4 + H_2O_2$ liç testlerinde kullanılan bağımlı değişken parametreler	24
Çizelge 3.5. Su liçi testlerinde kullanılan bağımlı değişken parametreler.....	24
Çizelge 3.6. Liçi testlerinde kullanılan sabit parametreler	24

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
atm	Atmosfer (basınç birimi)
dk.	Dakika
d/d	Devir/dakika
K/S	Katı/sıvı
kJ/mol	Kilojul/mol
mm	Milimetre
mV	Milivolt
V	Volt
XRD	X-Ray difraktometresi
ΔH	Entalpi
g/ml	Gram/mililitre

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

Türkiye’de pirit, sülfürik asit üretimi için ham madde olarak kullanılmaktadır. Bandırma Eti Maden İşletmeleri sülfürik asit tesisinde ham madde olarak kullanılan pirit cevheri, Cengiz Holding’e ait Eti Maden İşletmelerine bağlı Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesinden temin edilmektedir. Bu işletmede yılda 1.000.000 ton’un üzerinde konsantre bakır cevheri çıkartılmakta ve 90.000 ton bakır konsantresi üretilmektedir (<http://www.etibakir.com.tr/>, 2013). Bandırma Eti Maden İşletmeleri sülfürik asit tesisi 95000 ton/yıl teknik ve 25000 ton/yıl saf sülfürik asit üretim kapasitesine sahiptir. Bu tesiste, sülfürik asit, Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesinde flotasyon artığı olarak elde edilen pirit cevheri kullanılarak temas yöntemi ile üretilmektedir. Sülfürik asit üretimi için kullanılan pirit cevherinin kalsinasyonu esnasında atık olarak ortaya çıkan pirit külleri ise yüksek demir içeriğinin yanında ekonomik açıdan önemli metalleri ihtiva etmektedir (Tuğrul vd., 2003). Eti Maden İşletmeleri Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü verilerine göre; 2011 yılında üretilen kalsine pirit miktarı 99.100 ton, 2012 yılında üretilen kalsine pirit miktarı ise 121.065 tondur (Eti Maden İşletmeleri Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü, 2013).

Ülkemizdeki sülfürik asit fabrikalarında meydana gelen pirit küllerinin bir kısmı, kirliliği önlemek ve atıkların geri dönüşümünü sağlamak amacıyla demir üretim sektöründe kullanılmaktadır. Bunun yanında pirit konsantrelerinde bulunan Cu ve Co gibi metalik değerler ise kalsinasyon işlemi sonrası pirit külünde kaldıklarından dolayı ancak küllerin fiziksel ve kimyasal yöntemler ile değerlendirilmesi sırasında kazanılabilmektedir.

Bu tezin kapsamında, piritli cevherlerin kalsinasyonundan sonra açığa çıkan pirit küllerinin içerdiği Cu ve Co gibi demir dışı metalik değerlerin cevherlerden hidrometalurjik süreçlerle kazanılması araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, ülkemiz pirit küllerinin daha etkin olarak değerlendirilmesi, metalik değerlerin kazanımının artırılmasına yönelik olarak, teknolojik ve endüstriyel anlamda

uygulanabilir bir hidrometalürjik yöntemin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Araştırmada Bandırma Eti Maden İşletmeleri sülfürik asit tesisinden alınan pirit külleri kullanılmıştır. İlgili kamu kurumunca her tür Ar-Ge amaçlı çalışmalar için destek verilmekte ve konuyla ilgili TÜBİTAK proje başvuruları fikri-mülki ve sınai hakları saklı kalmak kaydıyla bu tez kapsamında gerçekleştirilmektedir.

Tez çalışması sonucunda, ülkemizdeki pirit küllerinden endüstriyel amaçla kullanılmak üzere metal kazanımı için hidrometalürjik bir yöntem önerilmiştir. Yapılan tez çalışması, bilimsel olmakla birlikte teknoloji geliştirmeye ve direk uygulamaya yöneliktir (Ar-Ge) ve tez çalışması sonucu ortaya çıkan akademik bilginin bu amaçla ticarileşmesi sağlanabilir. Bu amaçla oluşturulan katma değerle, ülkemizde hem atık miktarı bakımından fazla olan pirit küllerinin miktarının azaltılmasını, hem içerdiği değerli metallerin kazanımını, ayrıca safsızlık yönünden kullanım alanı sınırlı olan pirit peletlerinin hammaddesinin safsızlığının giderilmesini, bu sayede de ürün niteliği bakımından endüstrilerde daha kolay kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

1.2. Hipotez

Tüm bu faktörler göz önüne alındığında önemli endüstriyel hammaddelerden biri olan piritten sülfürik asit üretimi sırasında açığa çıkan pirit küllerinin içerdiği metalik değerler üzerine bu tez çalışmasının yapılmasına karar verilmiştir. Bu bağlamda tez çalışması 4 farklı aşamada yürütülmüştür.

1. Tez çalışmasının birinci fazının amacı; pirit küllerinin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonunun belirlenmesidir.

2. Tez çalışmasının ikinci fazının amacı ise, liç deneyleri için gerekli olan numunelerin hazırlanması ve ön zenginleştirme amacıyla sülfatlayıcı kavurma işlemi uygulanmasıdır.

3. Tez çalışmasının üçüncü fazında, laboratuvar ölçekli liç testlerinde, farklı asitlerin metal kazanımına etkileri farklı liç koşullarında (çözücü derişimleri,

K/S oranı, sıcaklık ve liç süresi) irdelenmiştir. Bu testler en uygun çözücü sistemi ve liç yönteminin seçilmesine ve optimum liç koşullarının belirlenmesine imkan sağlamıştır.

4. Tez çalışmasının dördüncü aşamasında, ise deneysel çalışmalardan elde edilen veriler değerlendirilip optimum liç koşullarında testler tekrarlanarak yüksek verim elde edilmesi amaçlanmış ve uygun bir akım şeması geliştirilmiştir.

Kobalt, bakır gibi ticari önemi yüksek metallerin kazanımı için çevresel ve ekonomik açılardan kabul edilebilir ve uygulanabilir; liç ve kavurma yöntemlerin araştırılması, bu yöntemlerin uygulanması için metal kazanımını etkileyecek parametrelerin belirlenmesi (K/S oranı, sıcaklık, çözücü konsantrasyonu, oksidant ilavesi vb.) ve bu değişken parametrelerin uygun değerlerinin deneysel yöntemlerle belirlenerek kazanımı istenilen değerlere ulaştırılması amaçlanmıştır.

1.3. Kapsam

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında dört farklı aşamada çalışmalar yürütülmüş ve çalışmaların kapsamı ve akım şeması Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1. Tez çalışması kapsamında başlıca aşamalar

Başlıca Aşamalar	Ayrıntılı Bilgi
1. Aşama Örnek alma ve pirit küllerinin detaylı kimyasal karakterizasyonu	Temsili örneklerin alınması Kimyasal analizler (AAS-XRD): Cevherin kimyasal bileşimi ve safsızlıkların dağılımı Mineral dağılımının belirlenmesi
2. Aşama Ön hazırlık testleri	Pirit küllerinin kimyasal liç testleri için hazırlanması Sülfatlayıcı kavurma ile ön zenginleştirme olasılığının değerlendirilmesi Laboratuar ölçekte liç testleri için ön testler

3. Aşama Kimyasal liç testleri	Laboratuar ölçekte liç testleri Liç işlemine etki eden faktörlerin değerlendirilmesi (çözücü konsantrasyonu, sıcaklık, K/S oranı, liç süresi) Optimum liç koşullarının belirlenmesi
4. Aşama Verilerin değerlendirilmesi	Verilerin organize olarak değerlendirilmesi ve sunumu Akım şeması geliştirilmesi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Madencilik dünyanın büyük bir parçasını oluşturan başlıca sanayi faaliyetlerinin temelidir. Cevheri çıkarma ve işleme yoluyla oluşan ve depolanan büyük miktardaki atık maddeler doğayı önemli ölçüde kirletmektedir (ICOLD, 1996). Dünyada çevresel zararları ve yeni kaynaklara duyulan talebi azaltmak amacıyla yeni yöntemler gelişmekte ve bu yöntemlerin ülkelerde potansiyel kullanımı giderek artmaktadır. Doğadaki en temel kural olan madde akışı döngüsünün dengeli bir şekilde işletilmesini sağlamak için kazanım amaçlanmaktadır. Bu amaçla, ikincil kaynaklardan metal kazanımında hidrometalurjik yöntemlerin kullanılması hem bu kaynaklardan ekonomik değeri yüksek birçok metalin kazanımını hem de çevre sorunlarının önüne geçilmesini sağlamaktadır (Erüst vd., 2012).

Hidrometalurji, pirometalurji ile bazı alanlarda başarı ile rekabet edebilmektedir. Özellikle rafinasyonu pirometalurjik süreçlerle pahalı olan düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde hidrometalurjik süreçlerin kullanılabilmesi hidrometalurjik süreçlerin avantajları arasında yer almaktadır. Aynı şekilde hidrometalurji kimyasal yöntemlerin kullanımına da geniş olanak sağlamaktadır. Bu durumda, hammaddeden diğer metalik bileşenler özütlenerek uzaklaştırabilmekte ve geriye kalan katı, metal üretimi için kullanılabilir (Habashi, 1986).

Demirce zengin konsantreler, sülfürlü bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Bir taraftan sülfürlü bileşikler üretilirken bir taraftan da pirit cevherlerinin kavrulması sonucu açığa çıkan çevresel açıdan değerli metalleri içeren kavrulmuş pirit külleri, tuğla, boya ve çimento sanayisinde bir demir cevheri gibi kullanılabilir (Pérez-López vd., 2009). Bununla birlikte demir oksitce zengin pirit külleri ekonomik değeri yüksek metalleri içermektedir (Oliveira vd., 2012). Pirit küllerinden hidrometalurjik yöntemlerle bakır ve kobalt gibi değerli metallerin kazanımı ve geriye kalan demirce zengin kısmın demir yüzdesinin artmasıyla daha fazla kullanım alanı bulması, uygulanacak bu yöntemin uygunluğunu ve ikincil kaynak kullanımının avantajını ortaya

koymaktadır. Bakır ve kobalt büyük ekonomik değere sahip ürünlerdir. Bakırın önemi yüksek elektrik ve ısı iletkenliğinden, şekil alabilen yapısından ve dayanıklılığından kaynaklanmaktadır. Bu sayede, elektrik kablolarında, iletken aygıtlarda, yapı sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır. Kobalt ise ferromanyetizma özelliğine sahip olduğundan yüksek sıcaklıklarda diğer metallere göre daha yüksek katalitik etkiye sahiptir ve mıknatıs, katalizör ve pillerde ayrıca çelik üretiminde alaşım olarak, boyalarda pigment maddesi olarak kullanılabilir (Stuurman vd., 2014).

Eti Maden İşletmeleri Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'nde hammadde olarak pirit cevherlerinin kavrulması sonucu açığa çıkan pirit külleri daha önce atık depo sahalarında gömülmekte veya denize dökülmektedir. Bu yüzden atıklar, asitler ve toksik maddelerin salınımı nedeniyle ciddi arazi ve çevre kirliliği sorunlarına neden olmaktadır. Günümüzde ise kalsine pirit külleri çevresel kirliliği önlemek ve yeni kaynaklara duyulan talebi azaltmak amacıyla demir üretimi endüstrisinde ikincil kaynak olarak kullanılmaktadır (Tugrul vd., 2003; 2007). Ancak bu şekilde kullanımı için öncelikle bir süreçten geçmesi ve peletler halinde bir araya getirilmesi gerekmektedir. Peletleme işlemi dünya çapında büyük rezervleri mevcut olan düşük tenörlü demir cevherleri için kullanılmaktadır (Kawatra ve Ripke, 2001).

M. Akdağ'ın (2008) kobalt çözünürlüğü üzerinde yaptığı araştırmada, kaynak olarak iki farklı atık kullanılmıştır. Bunlardan biri sülfürik asit üretim tesisinin endüstriyel atıkları diğeri ise pirit konsantrelerinin kavrulması sonrası açığa çıkan pirit külleridir. Bu çalışmada, Etibank Ergani Bakır Madeni'nde pirit konsantrelerinin kavrulmasından sonra atık olarak meydana gelen pirit küllerinden kobaltın kazanım yolları araştırılmıştır. Pirit konsantrelerinin laboratuvar ölçekli akışkan yataklı kavurucuda kavrulması sonucu oluşan pirit küllerinin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Etibank Ergani Bakır Madeni Pirit Külleri Kimyasal ve Fiziksel Karakterizasyonu (Akdağ, 2008).

Kimyasal içeriği (%)		Elek analizi (mm)
Co	0,32	+0,150 (%10)
Cu	0,66	
Fe	38,7	-0,106 (%75)
S	39	

Farklı tane boyutu, ortam sıcaklığı ve sülfürik asit konsantrasyonunda liç deneyleri yapılmış ve bu değişkenlerin kobalt çözünürlüğünü etkilediği sonucuna varılmıştır. Fakat en ideal koşullarda bile %72 verimle kobalt kazanılmıştır. 480-500°C'de 2 saat kavurma işlemi sonucu oluşan pirit külleri için 0,3M H₂SO₄ konsantrasyonu, 85°C ortam sıcaklığı, 550 d/d karıştırma oranı, orijinal tane boyutu ve %5 K/S oranı optimum liç değişkenleri olarak belirlenmiştir (Akdağ, 2008).

1980 yılında yapılan bir araştırmada ise, sülfürik asit tesislerinde o güne kadar yalnız bakır ve pirit yönünden değerlendirilen Küre yataklarının toplam metal içerikleri ve bu metallerin 2014 yılı ortalama fiyatları Çizelge 2.2.'de verilmektedir (Çağatay vd., 1980; <http://www.maden.org.tr>, Erişim tarihi: 05.01.2015).

Çizelge 2.2. Küre yataklarının metal içerikleri ve parasal değerleri

Metaller	İçerik (ton)*	2014 yılı ortalama metal fiyatları
Kobalt	39.893	15,5 \$/ton
Altın	32,9	1.242,65 \$/ons
Bakır	251.781	7.294 \$/ton
Gümüş	133	20,00 \$/ons

*Metallerin içerikleri, MTA 1980 Maden Haberleri Bülteninden alınmıştır.

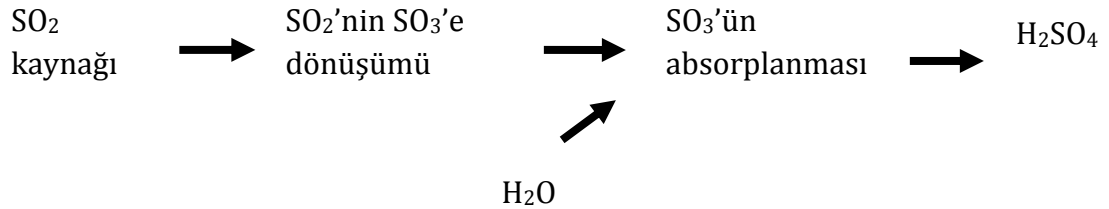
2.1. Sülfürik Asit Üretimi

Sülfürik asit, dünyada diğer kimyasal maddelerden daha fazla üretilmektedir. Batı Avrupa'da 1997 yılında 19 milyon tondan fazla üretilen sülfürik asitin, dünya çapında toplam üretiminin 150 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (BAT, 1999). Çizelge 2.3'te üretilen sülfürik asit miktarları verilmiştir (<http://www.essentialchemicalindustry.org>, Erişim tarihi: 05.01.2015).

Çizelge 2.3. Yıllara göre üretilen sülfürik asit miktarları

Dünyadaki toplam sülfürik asit üretimi	200 milyon ton	Amerikadaki sülfürik asit üretimi	35.8 milyon ton
Avrupadaki sülfürik asit üretimi	19 milyon ton	Rusyadaki sülfürik asit üretimi	8.6 milyon ton

Sülfürik asit üretim sürecinin iki temel adımı mevcuttur. Basit bir diyagram Şekil 2.1'de mevcuttur.



Şekil 2.1. Sülfürik asit üretimi basit akış diyagramı

2.1.1. SO₂'nin SO₃'e Dönüşümü

Sülfürik asit tesisinin tasarımı ve çalışması, bir katalizör ile gaz fazlı kimyasal denge tepkimesi üzerine odaklanmıştır.



Bu reaksiyon, dönüşüm oranı ile karakterize edilmektedir.

Dönüşüm oranı= Fırın içindeki SO₂ miktarı- Fırın dışındaki SO₂ miktarı x 100/
Fırın içindeki SO₂ miktarı

Termodinamik ve stokiyometrik hususların her ikisi de SO₃ oluşumunda dikkate alınmaktadır.

SO₂/SO₃ sisteminde SO₃ oluşumunu en üst düzeye çıkarmak için aşağıdaki yöntemler kullanılabilir;

- Egzotermik bir süreç olduğu için sıcaklıktaki azalma
- Oksijen konsantrasyonunun arttırılması
- Reaksiyon ortamından SO₃'ün uzaklaştırılması
- Sistem basıncını yükseltilmesi
- Katalizör kullanımı
- Uzun reaksiyon süresi

En iyi genel sistem davranışları, reaksiyon hızı ve eşitlik arasında bir denge gerektirir (EFMA, 1999).

2.1.2. SO₃'ün Absorplanması

Sülfürik asit, SO₃'ün içerisine H₂O'nun absorpsiyonu ile elde edilir. Absorpsiyon aşamasında verimliliği etkileyen faktörler;

- H₂SO₄ konsantrasyonu
- Sıvı sıcaklık aralığı (normal olarak 70 °C-120 °C)
- Asit dağılımının tekniği
- Ham gaz nem oranı (sis absorpsiyon ekipmanlarından geçmektedir)
- Buhar filtresi
- Gelen gazın sıcaklığı
- Emici sıvı içindeki gaz akımının eş-akım veya karşı-akım karakteri (BAT, 1999).

2.2. Pirit Küllerinin Endüstrideki Kullanım Alanları

Pirit külü sülfürik asit üretimi sırasında hammadde olarak kullanılan pirit cevherinin akışkan yataklarda kavrulması sonucu atık olarak elde edilmektedir. Bu atıklar genellikle çevreye veya denize boşaltılmaktadır.  evre kirliliğinin önlenmesi ve atıkların değerlendirilmesi amacıyla pirit külü atıkları demir üretiminde yüksek fırın hammaddesi olarak kullanılabilir, ancak küllerin pelet haline getirilmesi gerekmektedir (Kawatra ve Ripke, 2001).

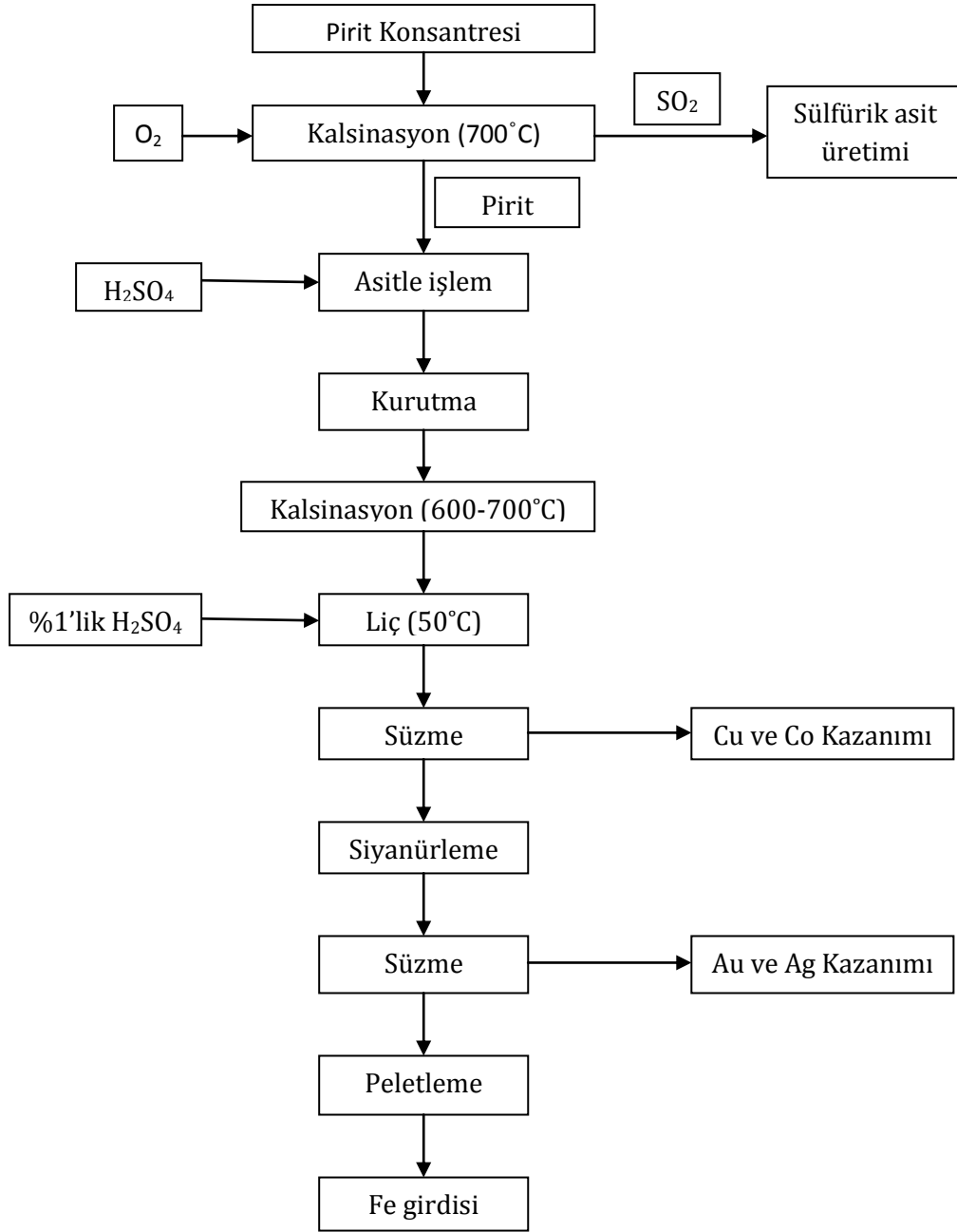
Pirit külleri, hematit içeriği yüksek olduğundan boya endüstrisinde pigment olarak, beton üretiminde katkı maddesi olarak, tuğla üretiminde boya ve izole ürün olarak, ayrıca demir metalurjisinde hammadde olarak kullanılabilir (Cristea vd., 2013).

2.3. Kavurma Yöntemleri

Kavurma metal sülfürleri oksitlere dönüştürmek için gerekli bir adımdır. Metaller bu haliyle oksidatif liç için daha elverişli hale gelir (Green vd., 2004). Metal oksitlerin direk kavurma reaksiyonu eşitlik 2.1’de, pirit cevherinin kavurma reaksiyonu ise eşitlik 2.2 ve 2.3’te verilmiştir. Oksijen fazlalığı tüm sülfatlama reaksiyonları için önemlidir (Güntner ve Hammerschmidt, 2012).



Mehmet Canbazoğlu ve arkadaşlarının (1986) yaptığı Küre piritli bakır cevherlerinden hidrometalurjik yöntemlerle kobalt, bakır, altın ve gümüşün kazanılma olanakları araştırılmıştır. Küre cevherlerinden elde edilen pirit küllerinin klorlayıcı kavurma süreci ile değerlendirilmesi umut verici olamazken sülfatlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma süreçleri başarılı olmuş ve % 85-99 verimlerle metaller kazanılmıştır. Bu iki sureci alternatif olarak içeren bir akım şeması önerilmiştir (şekil 2.2 ve şekil 2.3).



Şekil 2.2. Küre yatakları pirit konsantre küllerinin değerlendirilmesi: Sülfatlayıcı kavurma süreci akım şeması (Canbazoglu vd., 1986).

Değişik oranlarda asit karıştırılarak hazırlanan küller kavurma işlemine tabi tutulmadan ve tutulduktan sonra seyreltik asitte liç edilmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 2.4'te verilmiştir. Pirit küllerinin sülfatlayıcı kavurma ve sülfürik asitte liçi sonucu elde edilen, pH'sı 0.5-1.5 arasında olan çözeltiden bakır, demir ve kobaltın ayrılması ve bakır ile kobaltın kazanılmasında solvent

ekstraksiyon-elektro kazanma yöntemi uygulanmıştır. Altın ve gümüşün kazanımı için ise siyanürleme yöntemi seçilmiştir.

Çizelge2.4. Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinden Metal Kazanımına Sülfatlı Kavurma Sıcaklığının Etkisinin Değerlendirilmesi*(Canbazoğlu vd., 1986)

Kavurma Sıcaklığı (°C)	Kullanılan H ₂ SO ₄ miktarı 18 kg/ton kül		Kullanılan H ₂ SO ₄ miktarı 107 kg/ton kül	
	Cu(%)	Co(%)	Cu(%)	Co(%)
-	64,53	84,8	89,87	86,07
600	87,77	81,19	93,27	84,40
625	87,77	81,19	94,17	85,10
650	88,25	81,58	94,17	84,63
675	77,56	74,41	94,90	85,34
700	82,87	78,30	94,48	85,45

*Kavurma parametreleri; 50g cevher, 15 dk., Liç parametreleri; 50°C, 60 dk., 1/5 K/S oranı, Kullanılan H₂SO₄ 50 kg/ton kül)

Çizelge 2.4'de verilen bulgulardan;

- Kavurma yapılmadan liç işlemi uygulamasında küllere karıştırılan asit miktarı arttırıldığında küllerden çözünen bakır oranı % 64.53'den % 89.87'ye ulaşmaktadır. Fakat kobalt bu değişkenden çok az etkilenecek % 84-86 dolayında çözünmektedir. Bu işlemler sırasında küllere karıştırılan asit miktarının arttırılmasının bakırın daha fazla çözünmesine neden olmakla birlikte yüksek oranlarda demirin de çözündürülmesine sebep olmaktadır.

- Kavurma yapıldıktan sonra liç işlemi uygulamasında küllere karıştırılan asit miktarı arttırıldığında küllerden çözünen ağırlık artmaktadır. Çözündürülen bakır % 85-95'e kobalt ise % 80-85'e ulaşmaktadır. 600-700°C aralığında kavurma sıcaklığının çözünmeye etkisi değişmemektedir (Canbazoğlu vd., 1986).

Pirit küllerinin sülfatlayıcı kavurma ve sülfürik asit ile liçi sonucu soy metaller, aynen sülfürlü cevherlerin sülfatlayıcı kavurma süreçleriyle değerlendirildikleri koşullarda olduğu gibi, liç artıklarında kalmakta ve siyanürle liç edilerek kazanılabilmektedir (Subramanian ve Jennings, 1972).

Sülfatlayıcı kavurma sürecinde optimum olmayan bir koşulda elde edilmiş % 0,31 bakır, % 0,065 kobalt, % 0,63 kükürt, 1,2 g/t altın ve 1,4 g/t gümüş içeren liç artığına siyanürleme şişe testi (8 kg NaCN/ton girdi, K/S =1/4, pH =11.5, süre = 48 saat) uygulanmıştır. Bu işlemle altın ve gümüş siyanürleme artığında kimyasal analiz dedeksiyon limitleri altına indirilerek yüksek verimlerle siyanür çözeltisine alınmıştır. Ancak bu işlemler sırasında bakır çözündürülmezken kükürt % 49 oranında çözündürülmektedir. Sonuç olarak sülfatlayıcı kavurma ve sülfat asitle liç süreci ile pirit küllerinin içerdikleri Co, Cu, Au ve Ag kazanılması ve demir tenörü yüksek artıkların da peletlenip pişirildikten sonra yüksek fırında değerlendirilebilmesi olanağı ortaya çıkmaktadır (Canbazoglu vd., 1986).

Klorlayıcı kavurma sürecinde ise küllere, sülfatlayıcı kavurma sürecinde olduğu gibi asit yerine, belirli oranlarda kalsiyum klorür çözeltisi karıştırılmıştır. Elde edilen bulamaç kurutularak önce kavurma sonra liç işlemine tabi tutulmuştur. CaCl₂ karıştırılan küller kalsine edilmeden ve edildikten sonra liç edildiklerinde elde edilen bulgular Çizelge 2.5'de verilmiştir (Canbazoglu vd., 1986).

Çizelge 2.5. Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinden Metal Kazanımına Klorlayıcı Kavurma Sıcaklığının Etkisinin Değerlendirilmesi* (Canbazoglu vd., 1986)

Kavurma Sıcaklığı (°C)	Kullanılan CaCl ₂ miktarı 14 kg/ton kül		Kullanılan CaCl ₂ miktarı 42 kg/ton kül		Kullanılan CaCl ₂ miktarı 70 kg/ton kül		Kullanılan CaCl ₂ miktarı 140 kg/ton kül	
	Cu (%)	Co(%)	Cu (%)	Co(%)	Cu (%)	Co(%)	Cu (%)	Co(%)
-	57,35	47,77	56,28	49,46	58,11	46,96	59,31	48,60
550	84,51	52,26	90,62	21,27	84,91	26,05	—	—
600	80,40	52,52	79,61	28,78	81,14	26,83	82,61	60,69
50	84,91	52,05	92,88	20,78	95,03	27,22	—	—

*Kavurma parametreleri; 50g cevher, 45 dk., Liç parametreleri; 50°C, 60 dk., 1/5 K/S oranı, Kullanılan HCl 100 kg/ton kül

Çizelge 2.5'deki bulgulardan;

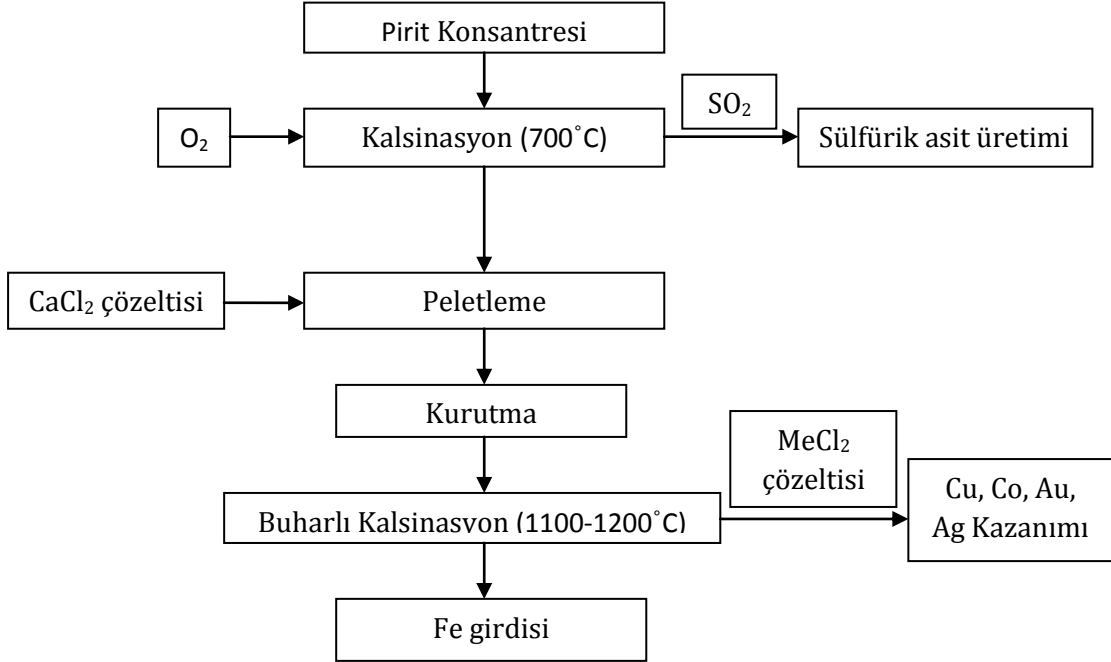
— Kavurma yapılmadan liç işlemi uygulamasında küllere karıştırılan CaCl₂ miktarı arttırıldığında küllerden çözünen bakır oranı % 59, kobalt ise % 48 dolayında olmaktadır.

— Kavurma sonrası liç uygulamasında ise artan CaCl₂ oranlarında yine küllerden çözünme kavurma sıcaklığından etkilenmeden çözünen bakır oranı % 80 dolayında olmaktadır. Ancak kobaltın çözünürlüğü % 52'den % 6'ya kadar düşmektedir.

Klorlayıcı kavurma deney sonuçları, Küre yatakları pirit konsantreleri küllerinin değerlendirilmesinde bu sürecin kobalt kazanımı için uygun olamayacağını ortaya koymaktadır.

Klorlayıcı buharlaştırma sürecinin klorlayıcı kavurmadan farkı, CaCl₂ karıştırılmış küllerden 500-600°C'de kavurma ile asitte çözünen metal klorürler oluşturmak yerine, yüksek sıcaklıklarda metal klorürleri buharlaştırarak kazanmak ve safsızlık içermeyen yüksek fırında işlenebilir demir girdisi elde

etmektedir. Basitleştirilmiş klorlayıcı buharlaştırma akım şeması Şekil 2.3'te verilmiştir (Canbazoglu vd., 1986).



Şekil 2.3. Küre yatakları pirit konsantresi ve küllerinin değerlendirilmesi klorlayıcı buharlaştırma akım şeması (Canbazoglu vd., 1986).

Klorlayıcı buharlaştırma deneyleri için küllere belirli oranlarda CaCl₂ çözeltisi karıştırılmış ve elde edilen bulamaç daha sonra elle 1 inç boyutuna peletlenmiştir. Kurutulan peletler sonra 1100-1200°C arasında sabit tüp fırında oksitleyici olmayan koşullarda klorlayıcı buharlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Buharlaştırma işlemi sırasında oluşan metal klorür buharlarını yakayarak çözeltiye almak ve değerlendirmek yerine laboratuvar ölçeğinde CaCl₂ karıştırılmış peletlerden metal klorürlerin hangi oranlarda buharlaştırıldığı araştırılmıştır. Bu nedenle de deneyler sırasında metal klorür buharları soğuk bir zonda soğutularak yoğunlaştırılmıştır. Buharlaştırılan metallerin oranı, peletlerin buharlaştırma öncesi ve sonrası kimyasal analizlerinden hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinden Metal Kazanımına Klorlayıcı Buharlaştırma Sıcaklığının Etkisinin Değerlendirilmesi* (Canbazoglu vd., 1986).

Buharlaştırma Sıcaklığı (°C)	Kullanılan CaCl ₂ (kg/ton kül) 14		Kullanılan CaCl ₂ (kg/ton kül) 70		Kullanılan CaCl ₂ (kg/ton kül) 105		Kullanılan CaCl ₂ (kg/ton kül) 140	
Buharlaşan	Cu(%)	Co(%)	Cu(%)	Co(%)	Cu(%)	Co(%)	Cu(%)	Co(%)
1100	98,56	59,48	-	-	99,26	87,06	99,02	83,36
1150	—	—	89,51	57,99	98,53	82,92	98,56	86,9
1200	92,51	4,80	98,03	36,59	98,52	82,77	98,54	86,83

*Cevher — 75 g pelet, Süre — 4 saat

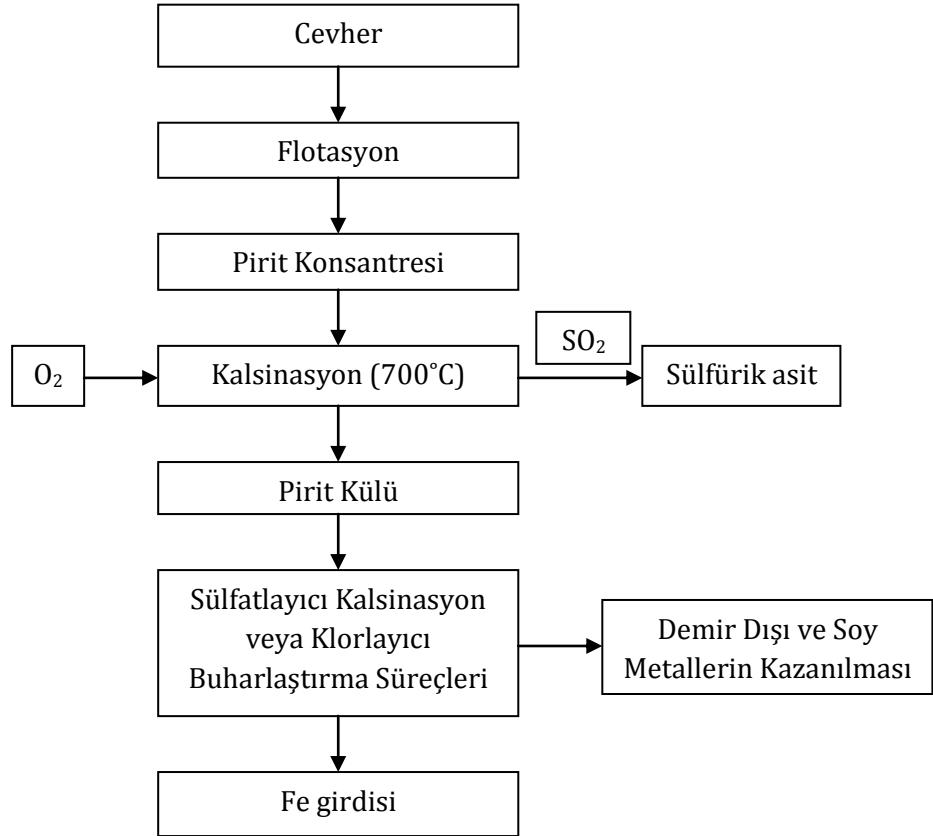
Klorlayıcı buharlaştırma deney sonuçlarından:

- Ton kül başına küle karıştırılan CaCl₂ miktarı 14'den 140 kg'a kadar arttırıldığında peletlerden 1200°C'de buharlaşan bakır % 92.51'den % 98.54'e, kobalt ise % 4.80'den % 86,83'e ulaşmaktadır. Aynı sıcaklıkta, buharlaştırma sonrası peletlerde altın ve gümüşün kimyasal analiz dedeksiyon limitleri altına kadar buharlaştırıldığı saptandığından bu metallerin de buharlaştırılma dereceleri yüksek olmaktadır (Canbazoglu vd., 1986).

- Kullanılan klorlayıcı miktarı bakırdan çok kobaltın buharlaştırılmasına etken olmaktadır. Ancak oluşan buharların ve gazların değerlendirilmesi sırasında CaCl₂ tekrar kazanılacağından kobalt kazanımı için fazla klorlayıcı kullanılması sorun olmamaktadır (Okuba, 1972).

Sonuç olarak klorlayıcı buharlaştırma sürecinde, sülfatlayıcı kavurma sürecinde olduğu gibi, küllerden Co, Cu, Au ve Ag kazanılabileceği ve süreç artığı peletlerin de yüksek fırınlarda kullanılabileceği ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada küre cevherlerinden elde edilen pirit küllerinin değerlendirilmesinde klorlayıcı kavurma süreci başarılı olamazken sülfatlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma süreçleri istenilen sonuçlara ulaşılabilceğini ortaya koymaktadır. Küllerden yüksek verimlerle bakır, kobalt, altın ve gümüş

kazanılmakta ve süreç artıkları demir hammadde olarak kullanılabilir saflıkta ve tenörde olmaktadır. Sülfatlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma süreçleri ile optimum koşullarda iyi sonuçlar elde edilmiş ve Şekil 2.4'te ortak bir akım şeması önerilmiştir (Canbazoğlu vd., 1986).



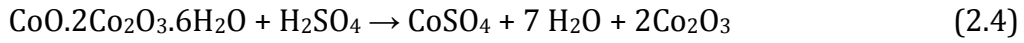
Şekil 2.4. Küre yataklarının değerlendirilmesi için önerilen akım şeması
(Canbazoğlu vd., 1986)

2.4. Kimyasal Yöntemler

Pirit külleri ile yapılan bir çalışmada pirit külleri içerisindeki kobalt ve bakırın asidik liç çözeltileri ile kazanımı gerçekleştirilmiştir. Tuğrul ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada, kobalt ve bakır çözünme verimine asit konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve liç süresi etkileri incelenmiştir. Deneyler % 5, 10 ve 15 H₂SO₄ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 30, 60 90 ve 120 dk. için sırasıyla 50, 70 ve 85°C liç sıcaklıklarında yapılan deneyler sonucunda kobalt ve bakır çözünme

verimleri belirlenmiştir. Maksimum kobalt ve bakır çözünme verimi 120 dk. çözündürme için 50°C'de %10 H₂SO₄ etkilendiği ile bulunmuştur. % 49,93 Co ve 49,14 Cu geri kazanılmıştır (Tuğrul vd., 2003).

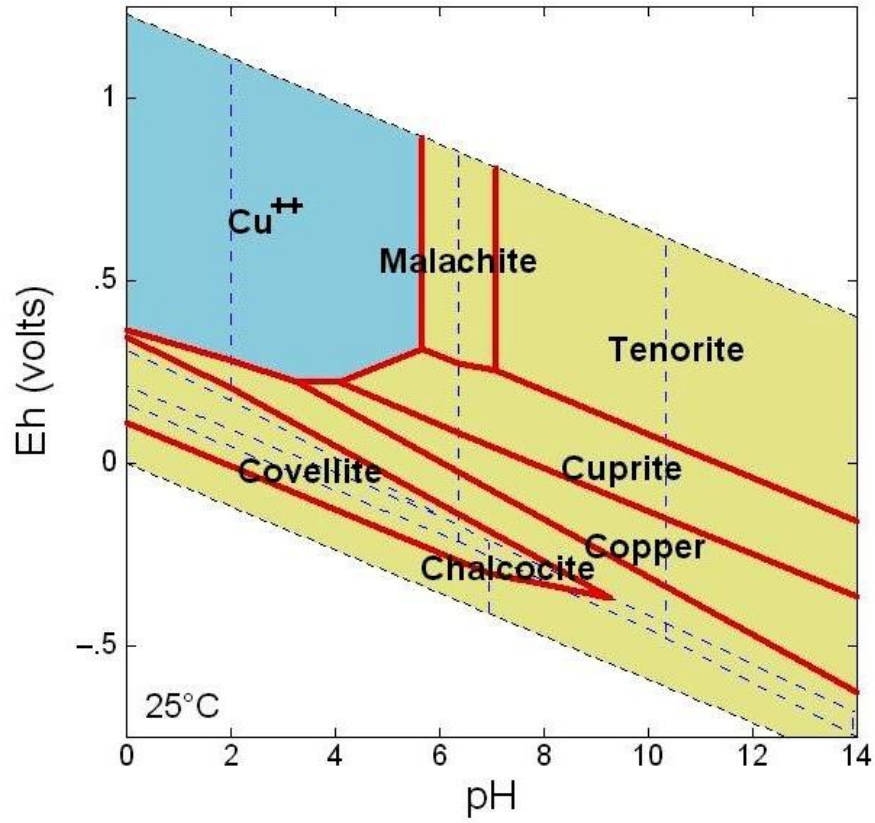
Kobalt bakır üretiminin bir yan ürün olarak heterojenit (CoO.2Co₂O₃.6H₂O) şeklinde elde edilir. Heterojenit, kobaltın hem +2 hemde +3 değerlikli halini içerir. Bakır oksit minerallerine göre sülfürik asit çözeltisinde daha az çözünür. Bunun nedeni heterojenitte bulunan Co²⁺'nın inorganik asitlerde çözünüp Co³⁺'nın çözünmemesidir. Sülfürik asit ile reaksiyon denklemi eşitlik 2.4'te verilmiştir (Stuurman vd., 2014).



Hidrometalurjik yöntemlerle kazanılan bakır, dünya bakır miktarının %10'unu teşkil etmektedir. Bakır oksit içeren minerallerden tenoritin (CuO) Sülfürik asit ile reaksiyon denklemi eşitlik 2.5'te verilmiştir (Gupta ve Mukherjee, 1990).



Bakır'ın 1 atm basınç altında ve 25°C'deki pH değişimlerine bağlı Eh (V) diyagramı Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Eh-pH diyagramından bakırın, düşük pH'larda yaklaşık 350 Mv'un üzerinde Cu²⁺ şeklinde çözündüğü gözlenmektedir (<http://www.mahoneygeochem.com>, Erişim tarihi, 05.01.2015).



Şekil 2.5. Bakırın 25°C'de ve 1 atm basınç altındaki Eh-pH diyagramı

Küre pirit kalsinelerinden basınç altında sulu ortamda $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ ile kükürdün giderilmesi, Cu, Co gibi kıymetli metallerin kazanılması amaçlayan bir çalışma da 1993 yılında yapılmıştır. Denemelerde; amonyak konsantrasyonu, oksijenin basıncı, tane iriliği, K/S oranı, toplam basınç ve liç süresi parametre olarak seçilmiştir. Liç işlemlerinde, Cu'nın kazanılması esas alınmışken uygun parametreler %4 amonyak konsantrasyonu, 4 atm oksijenin basıncı, 4 g/ml K/S, 12 atm toplam basınç, 1,70 mm tane iriliği ve 1 saat liç süresi olarak belirlenmiştir. Bu parametre ile yapılan deney sonucunda Cu'nın % 57,72'si ve bu işlemin 6 defa tekrarlanması sonucu Cu'nın % 96,47'si, Co'nın % 20,42'si ve kükürdün % 86,65'i çözündürülmüştür (Çolak vd., 1993).

Hidrojen peroksit kullanımı bakır ve kobalt çözünme hızını arttırdığı bilinmektedir (Mantuano vd., 2006; Seo vd., 2013). Hidrojen peroksit ilaveli sülfürik asit liçi testlerinde hidrojen peroksit ilavesinin çözeltinin Eh potansiyelini 300-350 mV azalttığı belirlenmiştir. Hidrojen peroksit olmadan,

Çözelti potansiyeli liç sonunda 900 mV ulaşmıştır, hidrojen peroksit ilaveli sülfürik asit liçi testlerinde ise Eh potansiyeli 580-600 mV olarak belirlenmiştir. Bu şekilde sülfürik asit ortamında bakır ve kobalt oksitlerin direk çözünümü sağlanmıştır (Seo vd., 2013). Hidrojen peroksitten meydana gelen hidroksil radikali etki mekanizmaları; yükseltgenebilir türlerin toplam miktarı, karakteristik özellikleri, pH, sıcaklık gibi farklı nedenlere bağlı olarak da değişkenlik gösterebilmektedir (Sheriff, 2000).

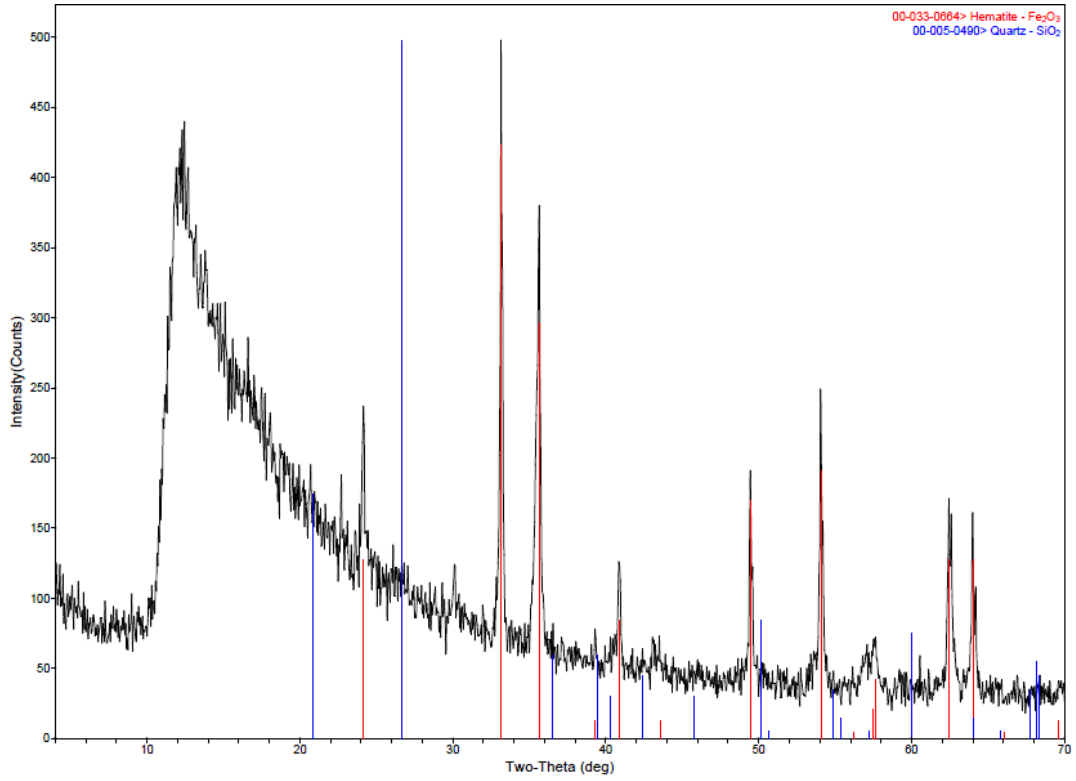
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Liç testlerinde kullanılacak pirit külü numunesi Eti Maden İşletmeleri Sülfürik Asit tesisinden temin edilmiştir. Balıkesir ili Bandırma bölgesinde işletilmekte olan sülfürik asit tesisinin yıllık pirit külü üretimi 120.000 tonun üzerindedir. Eti Maden İşletmeleri Sülfürik Asit Tesisi'nden metallerin geri kazanılması için alınan numuneler tambur çıkışı pirit külleridir. Numunelerin kimyasal analizleri ACME Analitik Laboratuvarları Ltd. (Kanada) tarafından yapılmış olup sonuçlar Çizelge 3.1 ve Şekil 3.1'de verilmiştir. Kimyasal analizler için Rigaku Marka Primus II model XRF cihazı ve Agilent marka ICP-OES 725 model ICP-OES cihazı kullanılmıştır. XRF cihazında materyal üzerine gelen belirli dalga boyundaki x-ışını farklı açılarla kırınımına uğrar. Şekil 3.1'de belirtilmiş olan yüksek miktardaki metal oksitlerin yanında yüzdece daha az miktarda bulunan metal oksitler (Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , vd.) Çizelge 3.1'de yer almaktadır. Pirit külleri tanımlayıcı detaylı kimyasal analizler sonrası yapılan teorik değerlendirmeler ışığında, laboratuvar ölçekli ön hazırlık ve liç testlerine tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.1. Pirit Külü Kimyasal Analizi

SiO ₂ (%)	3,24	Ba (ppm)	6	Gd (ppm)	0,33	Tb (ppm)	0,05
Al ₂ O ₃ (%)	0,60	Be (ppm)	<1	Mo (ppm)	30,5	Dy (ppm)	0,36
Fe ₂ O ₃ (%)	92,72	Co (ppm)	4026	Cu (ppm)	7406	Cs (ppm)	0,1
CaO (%)	0,53	Ta (ppm)	<0,1	Pb (ppm)	198,0	Ga (ppm)	6,4
MgO (%)	0,20	Th (ppm)	<0,2	Zn (ppm)	4183	Hf (ppm)	0,2
Na ₂ O (%)	0,01	U (ppm)	0,9	Ni (ppm)	40,5	Nb (ppm)	<0,1
K ₂ O (%)	0,05	V (ppm)	34	As (ppm)	685,7	Rb (ppm)	1,0
MnO (%)	<0,01	W (ppm)	3,5	Cd (ppm)	9,3	Sn (ppm)	9
TiO ₂ (%)	0,04	Zr (ppm)	5,1	Sb (ppm)	18,1	Sr (ppm)	3,8
P ₂ O ₅ (%)	<0,01	Y (ppm)	1,5	Bi (ppm)	7,8	Ho (ppm)	0,07
Cr ₂ O ₃ (%)	0,002	La (ppm)	1,9	Ag (ppm)	4,3	Er (ppm)	0,17
Ba (%)	<0,01	Ce (ppm)	2,4	Au (ppb)	1199	Tm (ppm)	0,02
LOI (%)	0,73	Pr (ppm)	0,30	Hg (ppm)	2,15	Yb (ppm)	0,22
SUM (%)	99,88	Nd (ppm)	1,1	Tl (ppm)	3,4	Lu (ppm)	0,03
TOT/C (%)	<0,02	Sm (ppm)	0,30	Se (ppm)	22,0	Eu (ppm)	0,10
TOT/S (%)	0,53						



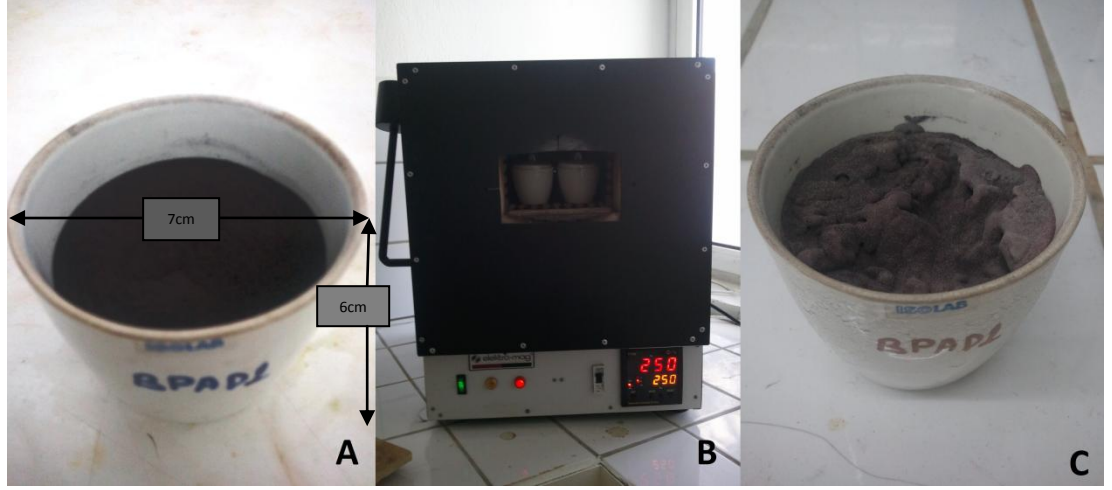
Şekil 3.1. Pirit Külü XRD Analizi

3.2. Yöntem

Çalışmaların ilk aşamasında ön zenginleştirme testleri ve kimyasal ön hazırlık testleri yürütülmüştür. Ön zenginleştirme testlerinde, kavurma sıcaklığının ve kavurma için kullanılan asit miktarının verim üzerine etkisi araştırılmıştır. Kimyasal ön hazırlık testlerinde ise liç koşullarında uygulanacak parametreler için testler gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Sülfatlayıcı Kavurma Yöntemi ile Ön Zenginleştirme Testleri

Kavurma işleminde etkili faktörler arasında başlangıç sülfür miktarı dikkate alınmıştır ve bu değere bağlı olarak reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı belirlenmiştir. Kavurma yönteminde Elektro-Mag marka M1811 model kül fırını (Şekil 3.2.B) kullanılmıştır.



Şekil 3.2. A)Sülfatlayıcı kavurma öncesi pirit külü numunesi, B)Sülfatlayıcı kavurma, C)Sülfatlayıcı kavurma sonrası pirit külü numunesi

Deneyler sırasında 100'er gr pirit külü numunesi için kullanılan sülfatlayıcı kavurma parametreleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Tüm kavurma testleri için kavurma süresi 60 dk. olarak uygulanmıştır.

Çizelge 3.2. Sülfatlayıcı kavurma parametreleri

Kavurma sıcaklığı (°C)	Kullanılan H ₂ SO ₄ miktarı (ml)
150	25
200	25
250	25
300	25
250	15
250	25
250	35

*Tekrarlı test parametresi olduğu için gerçekleştirilmemiştir.

3.2.2. Kimyasal Liç Testleri

Kavurma işlemi uygulanan ve uygulanmayan pirit külü numuneleri H₂SO₄, H₂SO₄/H₂O₂ ve su liçi deneylerinde 600 ml'lik cam kapaklı beherler kullanılmıştır ve çalışma 500 ml hacminde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kimyasal liç deneylerinde derişim, katı/sıvı oranı ve sıcaklık parametreleri irdelenmiştir. Liç testlerinde kullanılan bağımlı değişken parametreler Çizelge 3.3, Çizelge 3.4. ve Çizelge 3.5'te, sabit parametreler ise Çizelge 3.6'da

verilmiştir. Deney numuneleri Arec marka F20500010 model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve Heidolph marka R7R2021 model teflon uçlu karıştırıcı kullanılarak 170 d/d karıştırma hızında karıştırılmış (Şekil 3.3) ve liç işlemleri sonunda numuneler filtre kağıdında süzülerek (Şekil 3.4) Jeio Tech marka OF-22G model etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numunelerin kimyasal analizleri ACME (Kanada) analiz laboratuvarında yapılmıştır.

Çizelge 3.3. H₂SO₄ liç testlerinde kullanılan bağımlı değişken parametreler

Kullanılan H ₂ SO ₄ derişimi(M)	Sıcaklık (°C)
0,25	50
0,5	50
0,75	50
1	50
1	25
1	50
1	70
1	80
1	90

Çizelge 3.4. H₂SO₄ + H₂O₂ liç testlerinde kullanılan değişken parametreler

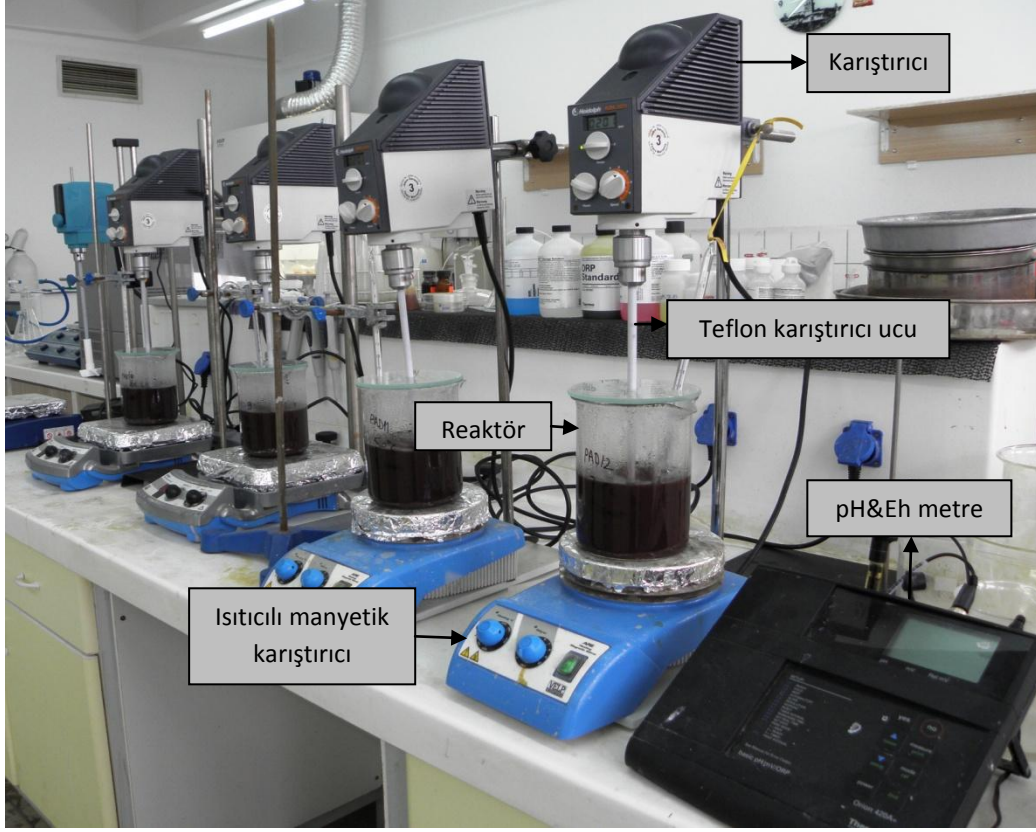
Kullanılan H ₂ SO ₄ derişimi(M)	Kullanılan H ₂ O ₂ derişimi(M)	Sıcaklık (°C)
1	0,05	25
1	0,05	50
1	0,05	70
1	0,05	80
1	0,05	90

Çizelge 3.5. Su liç testlerinde kullanılan bağımlı değişken parametreler

Su miktarı (ml)	Sıcaklık (°C)
500	25
500	50
500	70
500	80
500	90

Çizelge 3.6. Liç testlerinde kullanılan sabit parametreler

Karıştırma hızı	170 d/d
Liç süresi	120 dk.
Katı/sıvı oranı	% 20



Şekil 3.3. Pirit külü ile gerçekleştirilen kimyasal liç testleri



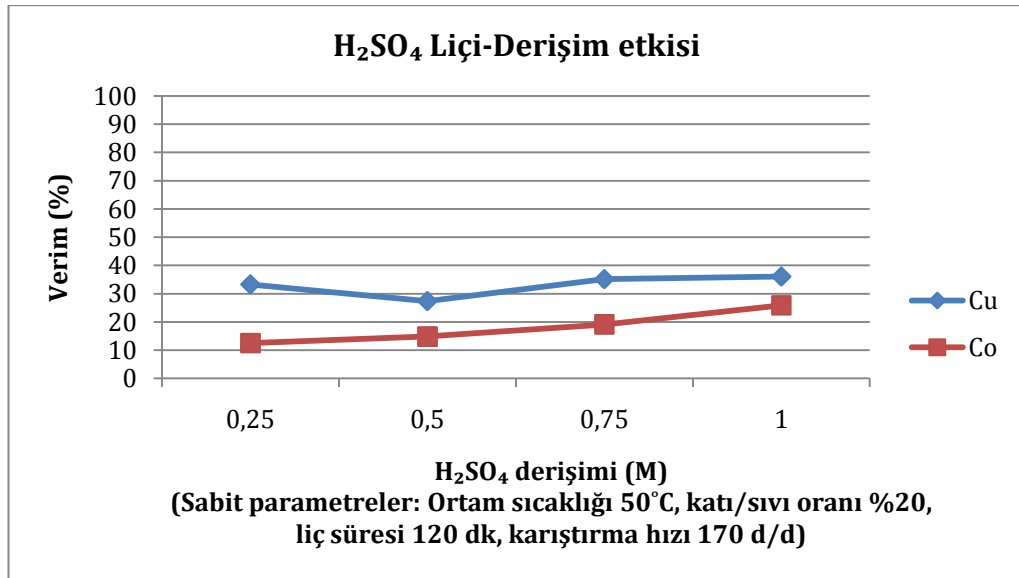
Şekil 3.4. Kimyasal liç işlemleri sonunda katı-sıvı ayrımını sağlamak amacı ile filtrasyon işlemleri

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Direk Liç

4.1.1. H₂SO₄ Liçinde Derişim Etkisi

Kavurma yapılmadan liç işlemi uygulamasında pirit küllerine karıştırılan H₂SO₄ derişimi arttırıldığında küllerden çözünen bakır oranı değişimden çok az etkilenecek % 33,28'den % 36,04'e ulaşmaktadır. Fakat kobalt çözünmesi bu değişikenden daha fazla etkilenecek % 12,50'den % 25,90'e çıkmıştır. Bu işlemler sırasında küllere karıştırılan H₂SO₄ derişiminin arttırılmasının kobaltın çözünmesine daha fazla etki ettiği görülmüştür (Şekil 4.1)

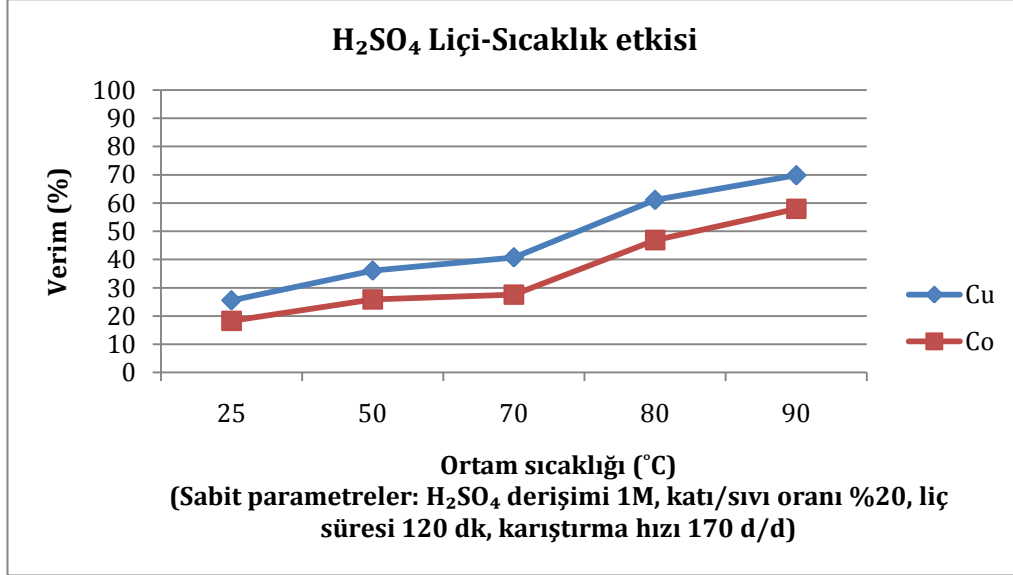


Şekil.4.1. H₂SO₄ liçinde derişimin liç verimi üzerine etkisi

4.1.2. H₂SO₄ Liçinde Sıcaklık Etkisi

Pirit küllerinden H₂SO₄ ile bakır ve kobalt kazanımında sıcaklığın olumlu etkisi Şekil 4.2'de görülmektedir. 25°C'de % 25,52 olan bakır verimi 90°C'de % 69,82'ye, kobalt verimi ise % 18,30'dan % 57,97'ye yükselmiştir. Bu aralıkta

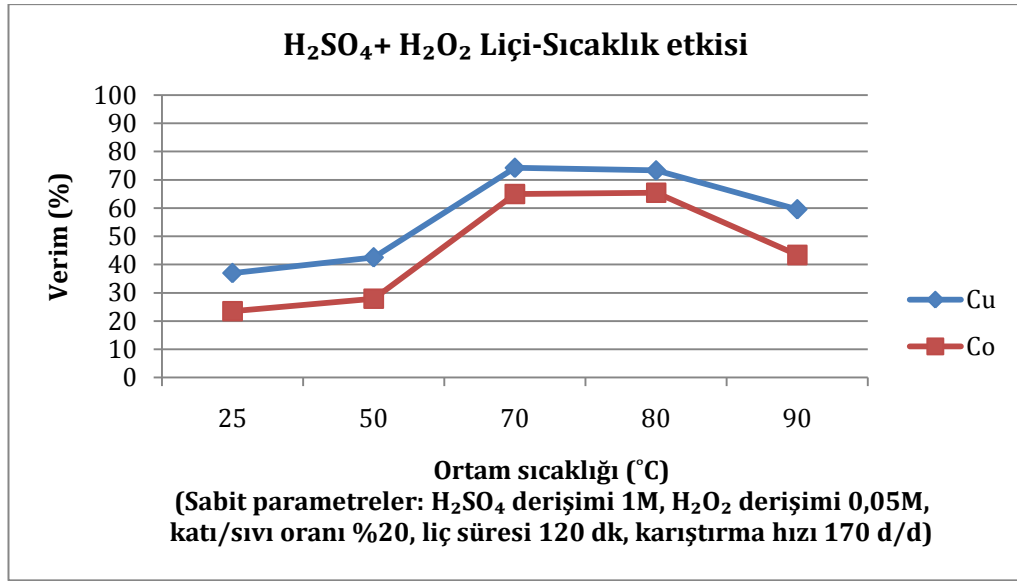
yapılan 50, 70 ve 80 °C liç sıcaklığındaki deneylerde de bakır ve kobalt veriminde sürekli artış görülmektedir. Deneyler sırasında alınan Eh ölçümlerinde ortalama Eh değeri 700 mV olarak ölçülmüştür. Pirit küllerinin içeriğinde bulunan bakır ve kobalt, yüksek sıcaklıkta daha yüksek verim elde edilerek kimyasal liç işlemi ile kazanılabilmektedir.



Şekil.4.2. H₂SO₄ liçinde sıcaklığın liç verimi üzerine etkisi

4.1.3. H₂SO₄+ H₂O₂ Liçinde Sıcaklık Etkisi

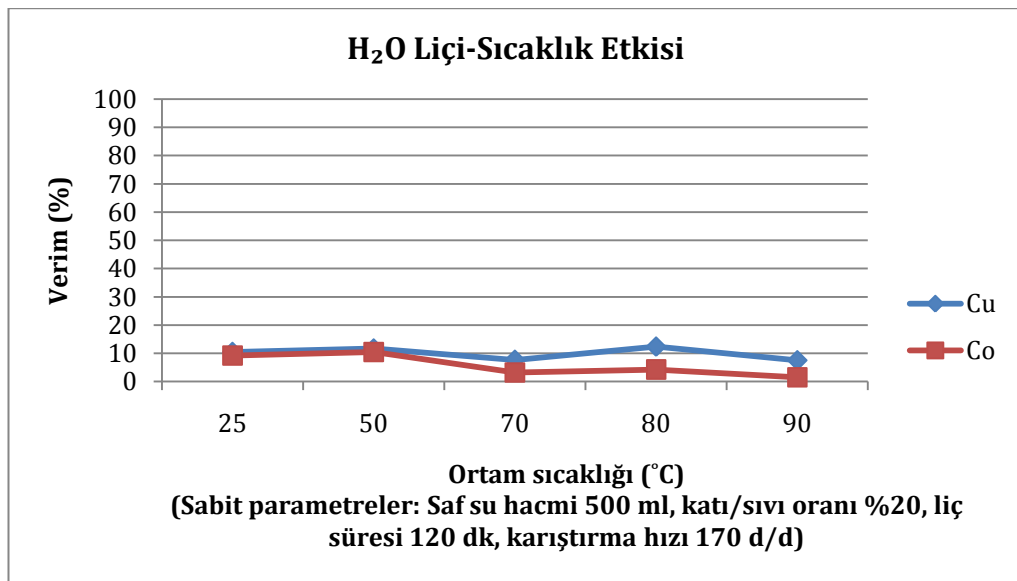
Sabit derişimli H₂O₂ ilaveli H₂SO₄ liçinde sıcaklığın liç verimi üzerine etkisi Şekil.4.3'te verilmiştir. 1 M H₂SO₄ ve 0,05 M H₂O₂ ile yapılan liç testlerinde, bakır liç verimi 70°C'de % 74,25 iken 80°C'de % 73,33, kobalt liç verimi 70°C'de % 64,94 iken 80°C'de % 65,40'dür. 90°C'de gerçekleştirilen liç testlerinde bakır ve kobalt liç veriminin azaldığı görülmektedir. H₂SO₄ liçinde sıcaklığın liç verimi üzerine etkisi ile kıyaslandığında sıcaklıkla sürekli artan liç veriminin H₂O₂ ilaveli H₂SO₄ liçinde 70 ve 80°C'de en yüksek liç verimlerinin elde edildiği, büyük bir değişim olmadığı ve 90°C'de liç verimlerinin azaldığı görülmüştür. 25 ve 50°C'de liç testlerinde de liç verimlerinin oksidant ilavesiz testlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yapılan testlerde, Oksidant ilavesinin Eh potansiyelini düşürerek (ortalama 500 mV) bakır ve kobaltın çözünmesinde pozitif etkisi görülmektedir.



Şekil.4.3. H₂SO₄+ H₂O₂ liçinde sıcaklığın liç verimi üzerine etkisi

4.1.4. H₂O Liçinde Sıcaklık Etkisi

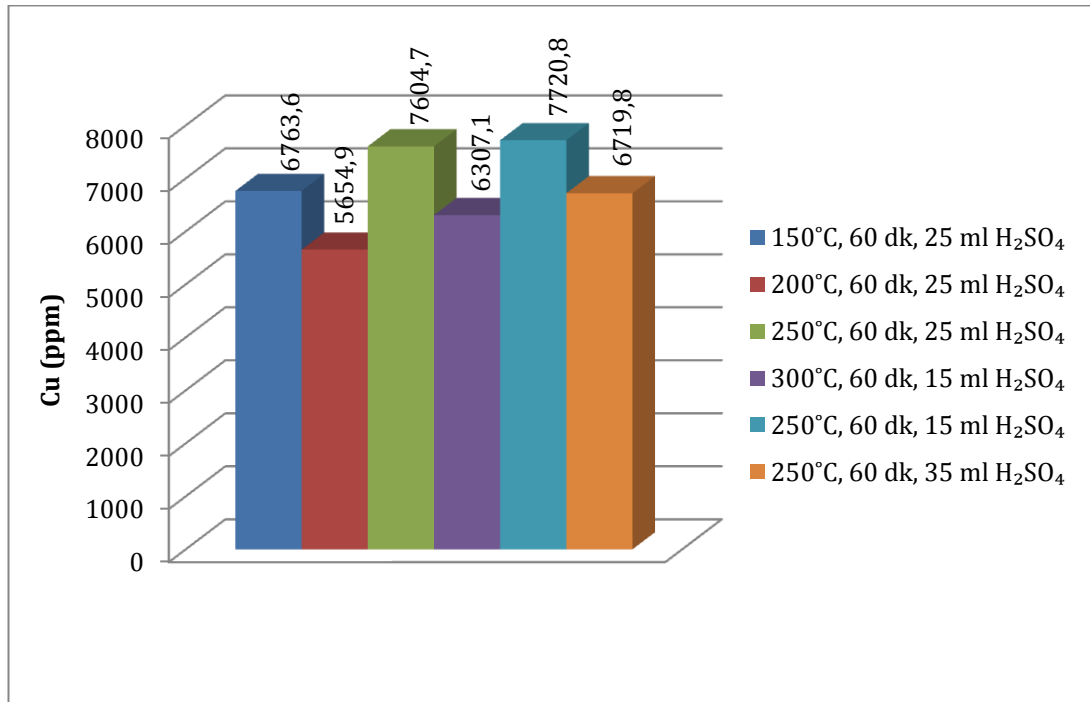
Maliyeti azaltma amacı ile gerçekleştirilmiş olan su liç testlerinde sıcaklık faktörü değişse de bakır ve kobalt liç verimlerinin oldukça düşük olduğu Şekil.4.4'te görülmektedir.



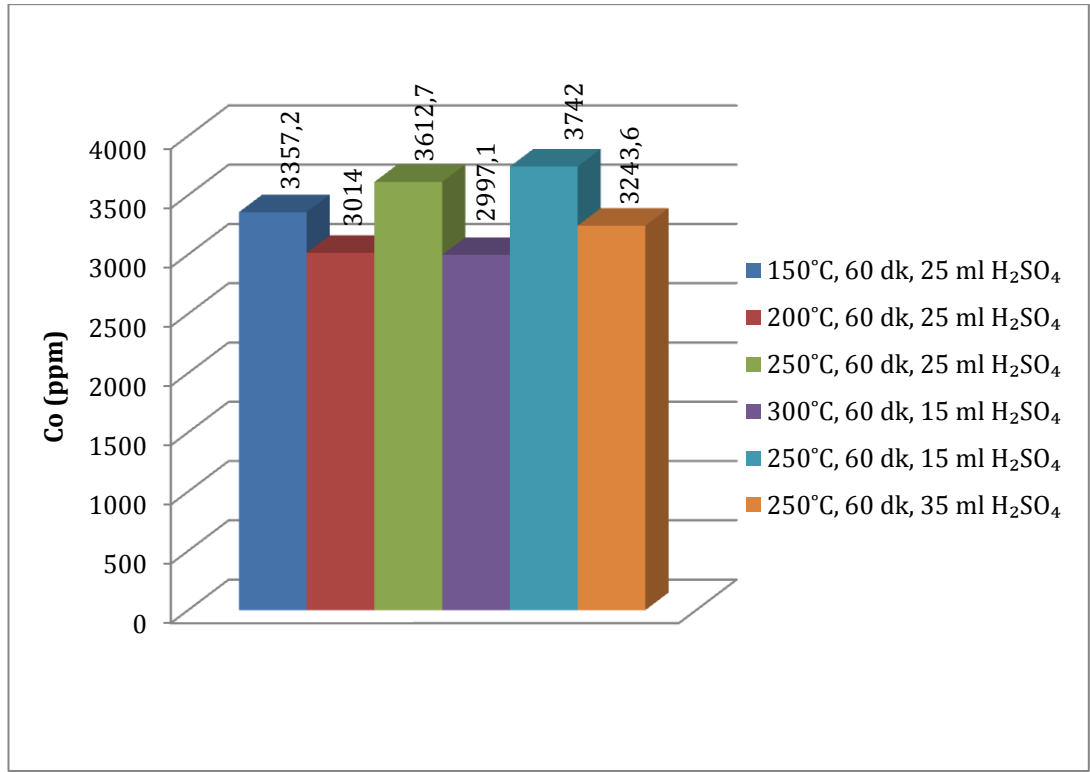
Şekil.4.4. H₂O liçinde sıcaklığın liç verimi üzerine etkisi

4.2. Sülfatlayıcı Kavurma Yöntemi ile Ön Zenginleştirme Testleri

Sülfatlayıcı kavurma ile ön zenginleştirme testlerinde Çizelge 3.2'deki parametreler uygulanmış olup bakır için analiz sonuçları Şekil 4.5'te kobalt için analiz sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. Kavurma öncesi bakır miktarı 7406 ppm, kobalt miktarı ise 4026 ppm'dir. Kobalt miktarlarına bakıldığında sülfatlayıcı kavurma yönteminin negatif etkisi olduğu, bakır miktarlarına bakıldığında ise 250°C'de kavurma sıcaklığı, 60 dk. kavurma süresi, 25 ml H₂SO₄ ve 250°C'de kavurma sıcaklığı, 60 dk. kavurma süresi, 15 ml H₂SO₄ kavurma parametreleri ile gerçekleştirilen testlerde bakır miktarında artış görülmektedir. Sülfatlayıcı kavurma testlerinden sonra gerçekleştirilen analizlerin bakır miktarı Şekil 4.5'de, kobalt miktarı Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. Sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası bakır (Cu) analiz sonuçları

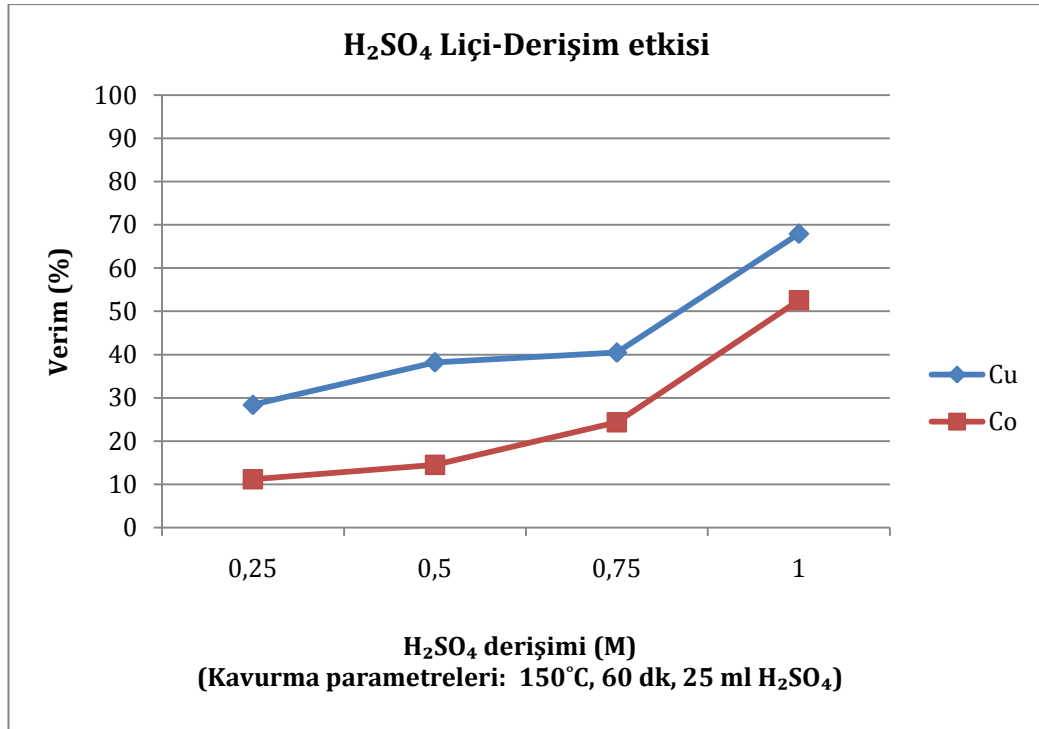


Şekil 4.6. Sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası kobalt (Co) analiz sonuçları

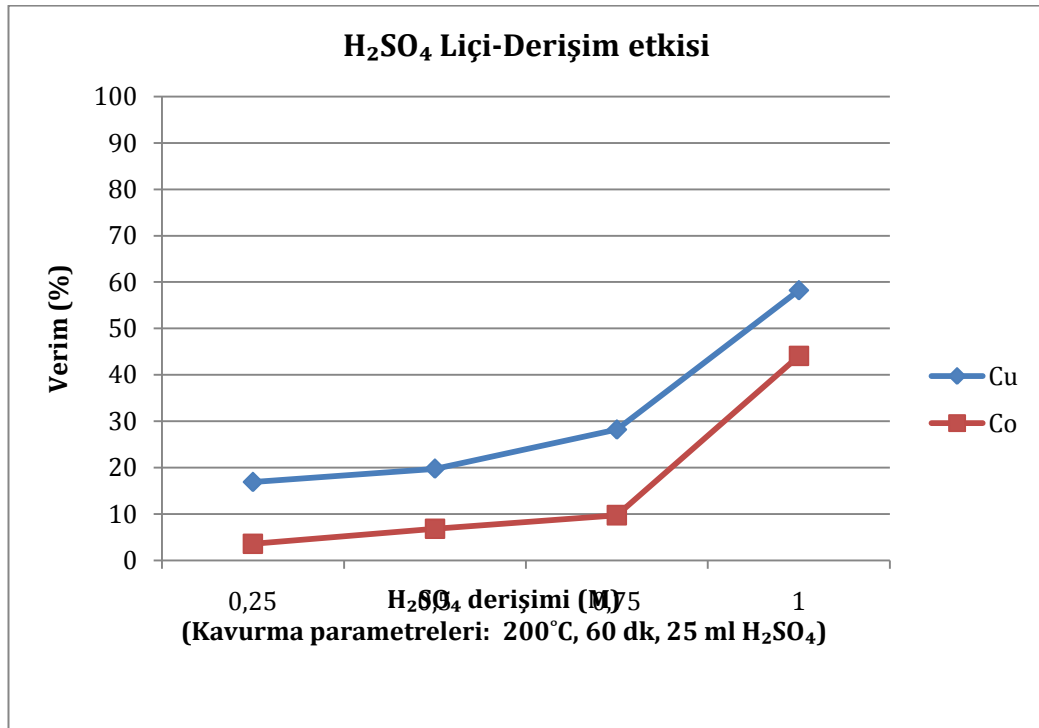
4.3. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası Liç Testleri

4.3.1. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası H₂SO₄ Liçinde Derişim Etkisi

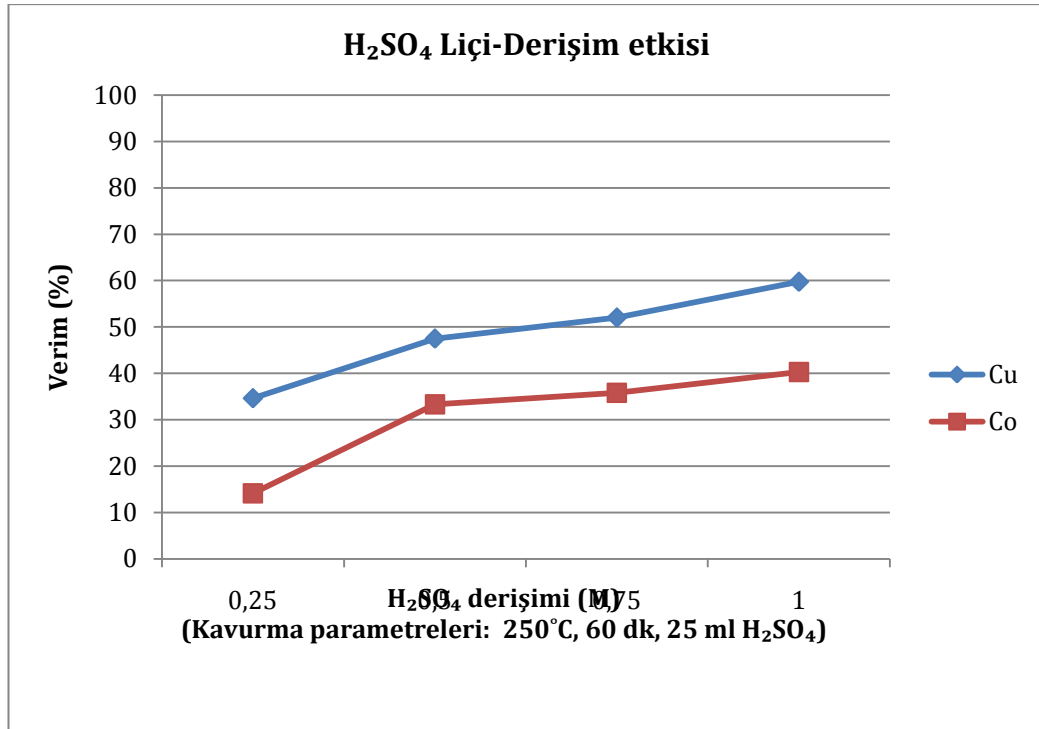
Farklı kavurma parametrelerinden sonra gerçekleştirilen H₂SO₄ liç testlerinde derişim etkisi Şekil 4.7-12’de verilmiştir. Asit derişiminin liç verimi üzerine etkisi göz önüne alınacak olursa asit derişimi ile liç verimleri arasında doğrusal bir etki söz konusudur. Düşük asit konsantrasyonlu liç deneylerinde, liç çözeltisi içerisinde bulunan mevcut iyon konsantrasyonu çözelti doygunluğunu sağlamamaktadır. Sülfatlayıcı kavurma yapılmadan gerçekleştirilen H₂SO₄ liç testleri (Şekil 4.1) ile kıyaslandığında sülfatlayıcı kavurma sonrası gerçekleştirilen H₂SO₄ liç testleri derişim artışının daha etkili olduğu ve verim farklarının daha fazla olduğu belirlenmiştir. Sülfatlayıcı kavurma sonrası H₂SO₄ liçinde sabit parametreler, 50°C ortam sıcaklığı, %20 katı/sıvı oranı, 120 dk. liç süresi, 170 d/d karıştırma hızı olarak uygulanmıştır.



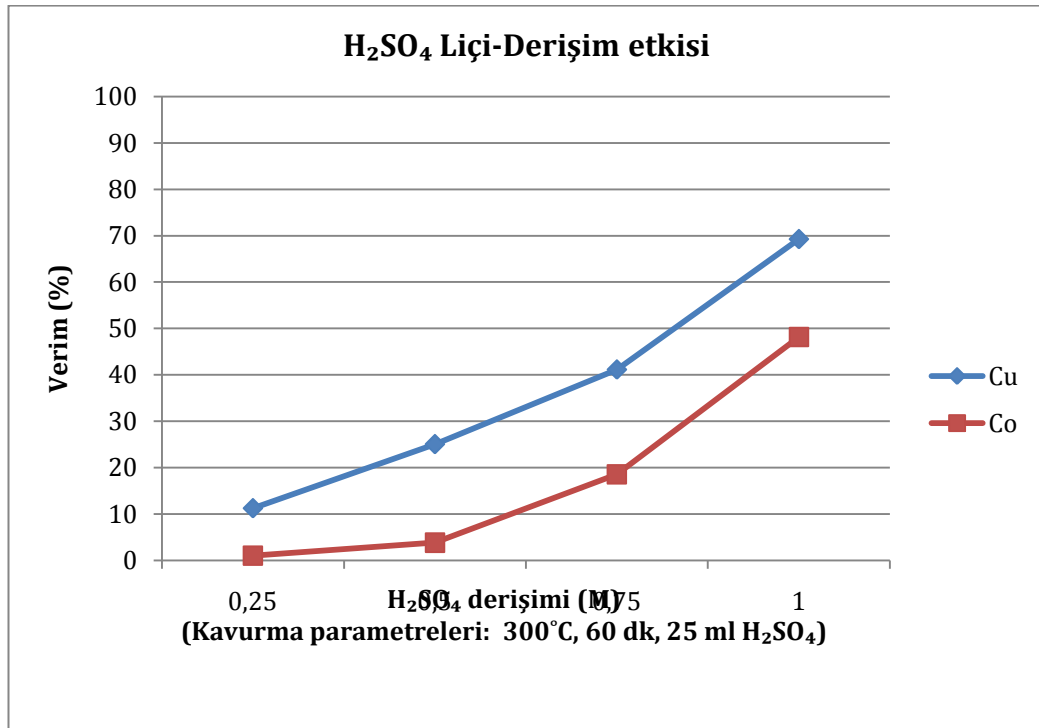
Şekil 4.7. 150°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liğinde derişim etkisi



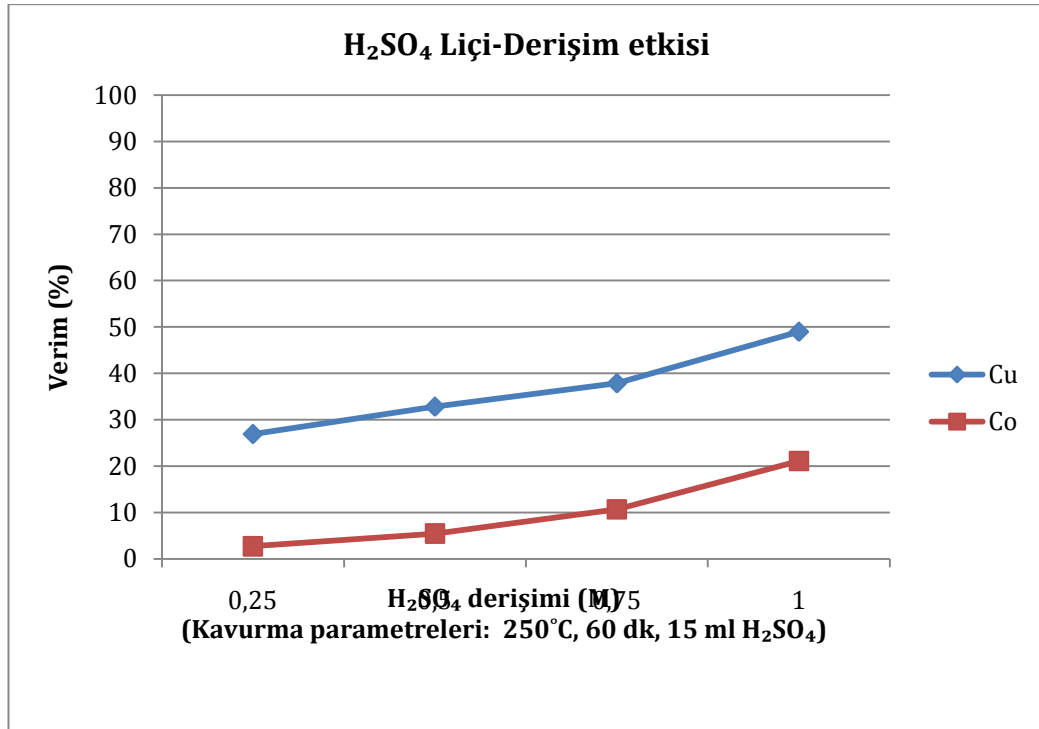
Şekil 4.8. 200°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liğinde derişim etkisi



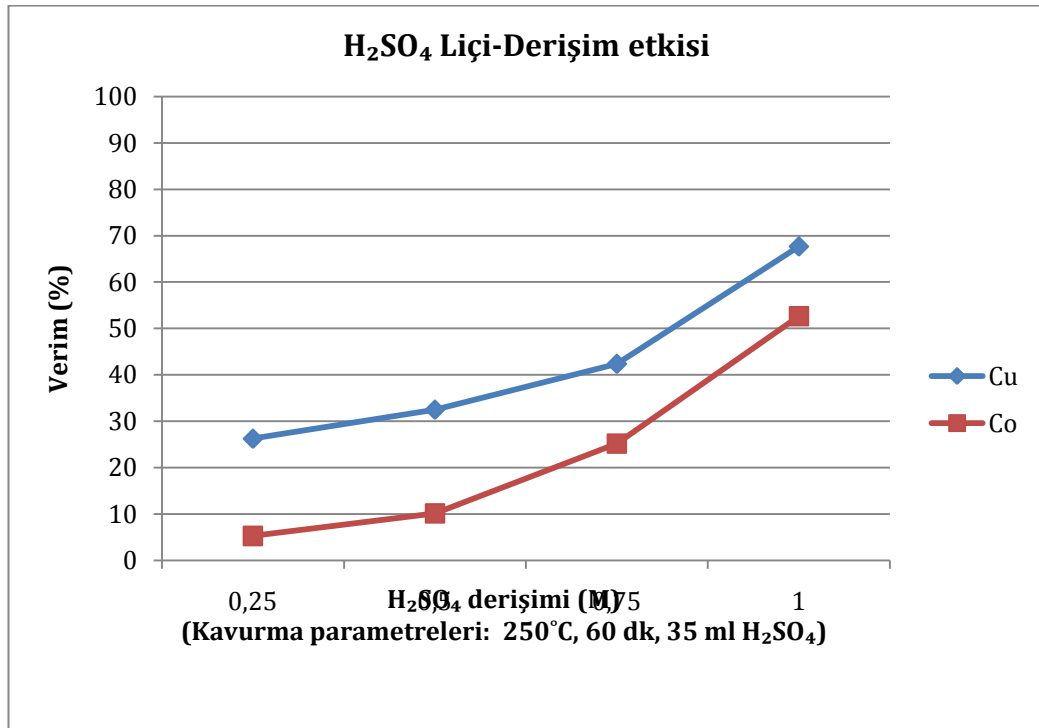
Şekil 4.9. 250°C’de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde derişim etkisi



Şekil 4.10. 300°C’de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde derişim etkisi



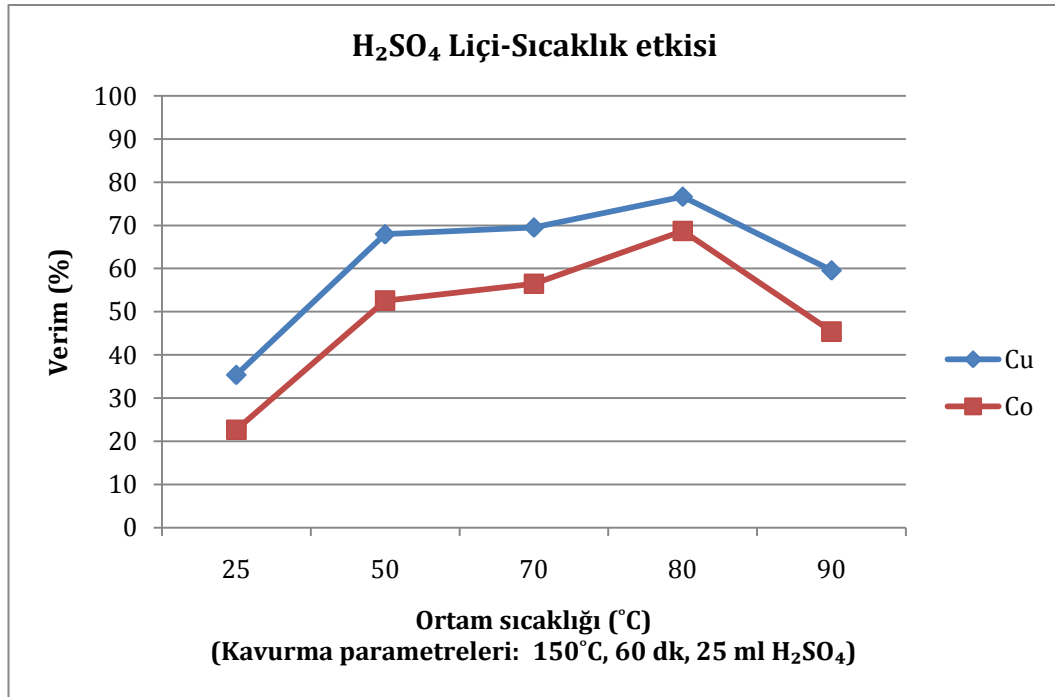
Şekil 4.11. 15 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde derişim etkisi



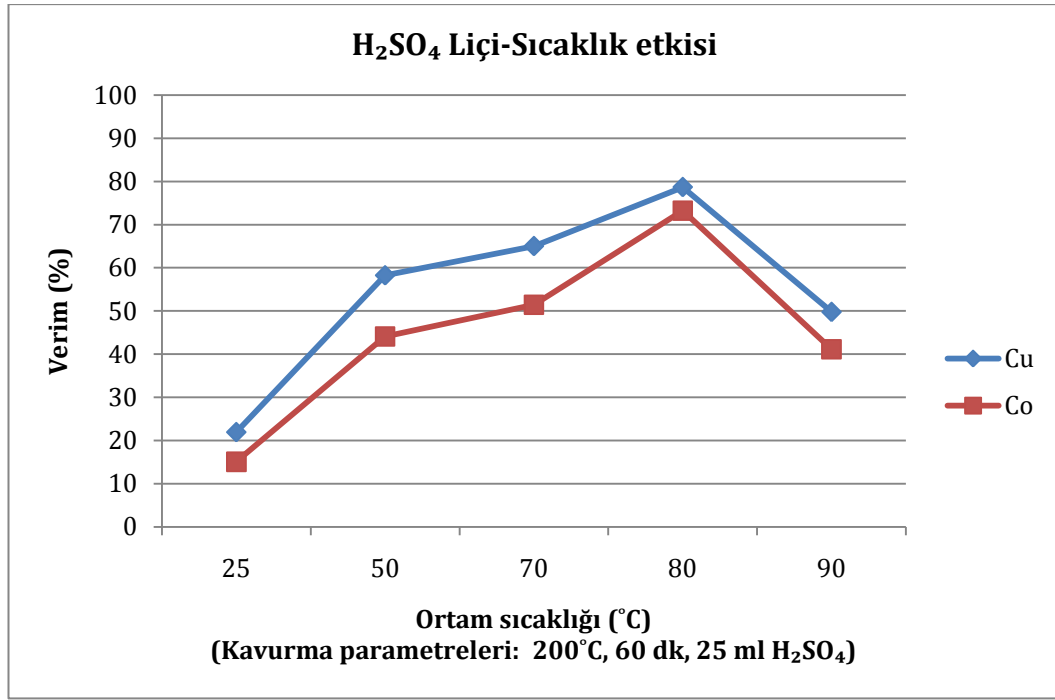
Şekil 4.12. 35 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde derişim etkisi

4.3.2. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası H₂SO₄ Liçinde Sıcaklık Etkisi

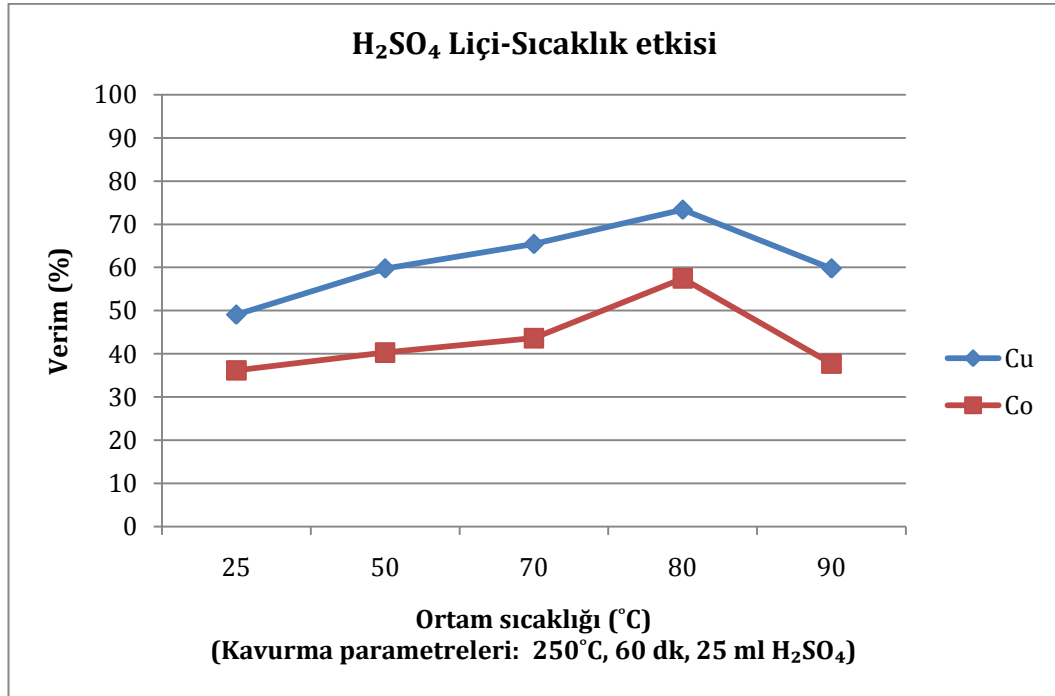
Çözeltideki iyonların denge derişimlerinin liç sıcaklığına bağı olarak değışkenlik göstermektedir. 1 M H₂SO₄ ile gerçekleştirilen liç deneylerinde sıcaklık etkisi göz önüne alındığında 80°C sıcaklığın bakır ve kobalt liç veriminde daha etkili olduğı Şekil 4.13-18'da görölmektedir. Analiz sonuçlarına göre, 250°C kavurma sıcaklığı, 35 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testinden sonra 80°C'de gerçekleştirilen H₂SO₄ liçinde (sabit liç parametreleri: 1 M H₂SO₄, %20 K/S oranı, 120 dk liç süresi, 170 d/d karıştırma hızı) %87,94 bakır ve %83,06 kobalt geri kazanılmıştır. 90°C'de daha yüksek liç verimi beklenirken, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen aglomerasyonların partiküllerin yüzey alanını azaltıp ekstraksiyon verimlerini düşürdüğü düşünölmektedir.



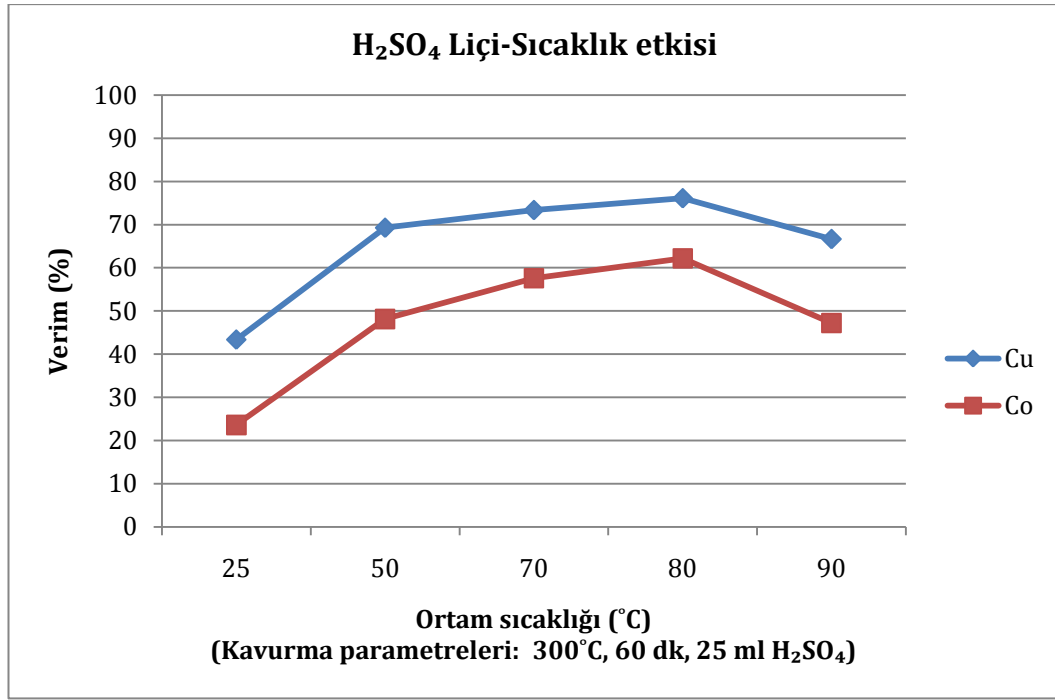
Şekil 4.13. 150°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde sıcaklık etkisi



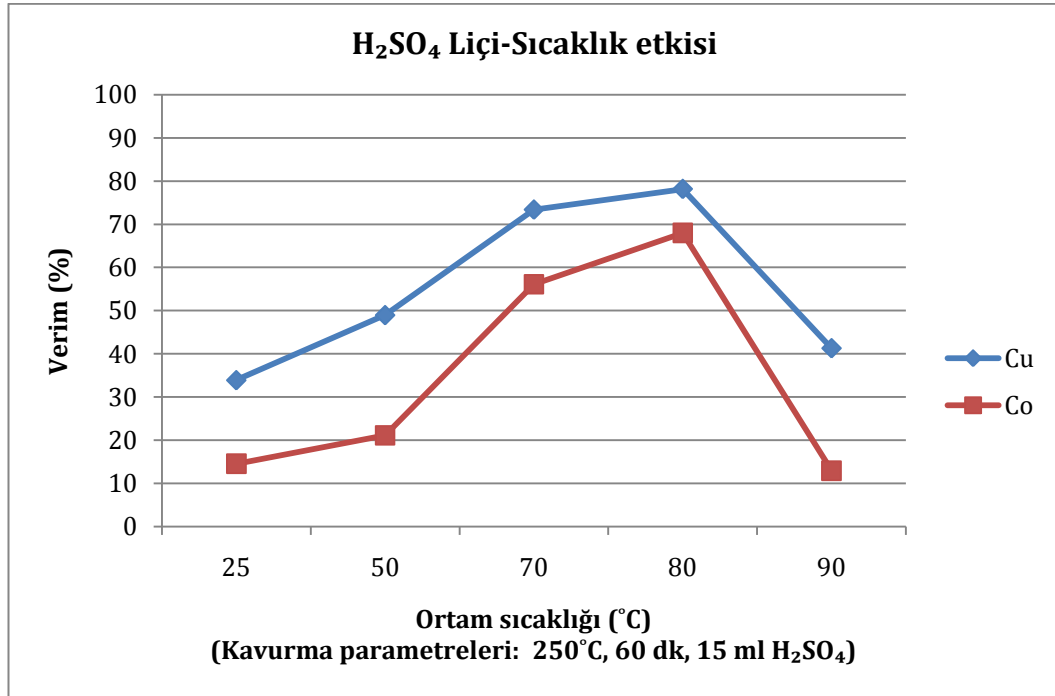
Şekil 4.14. 200°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde sıcaklık etkisi



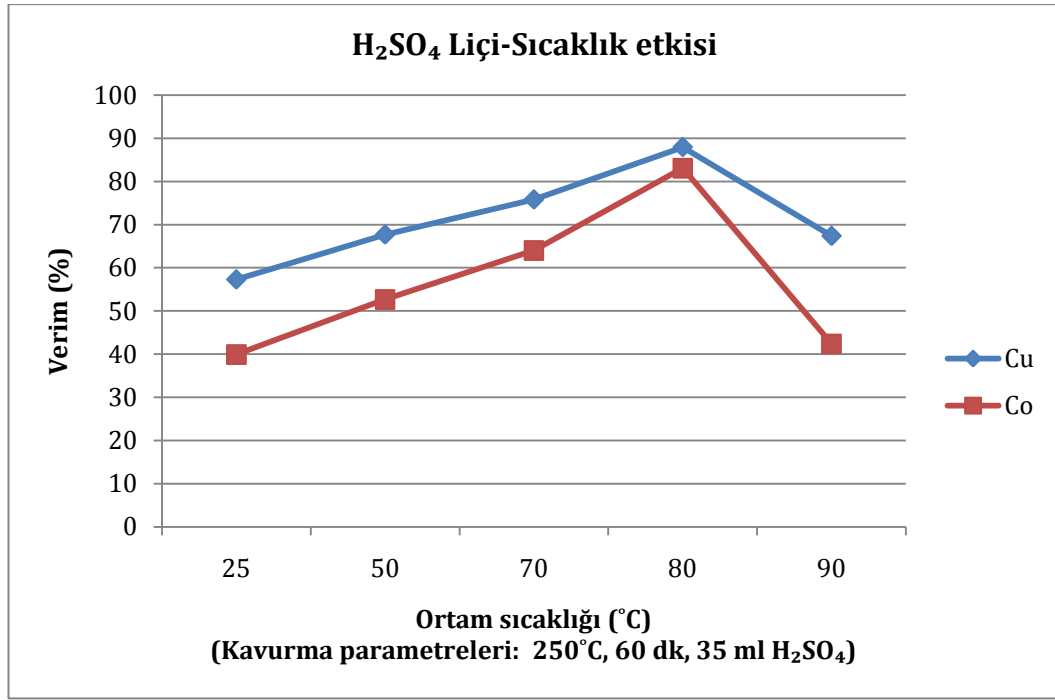
Şekil 4.15. 250°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde sıcaklık etkisi



Şekil 4.16. 300°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde sıcaklık etkisi



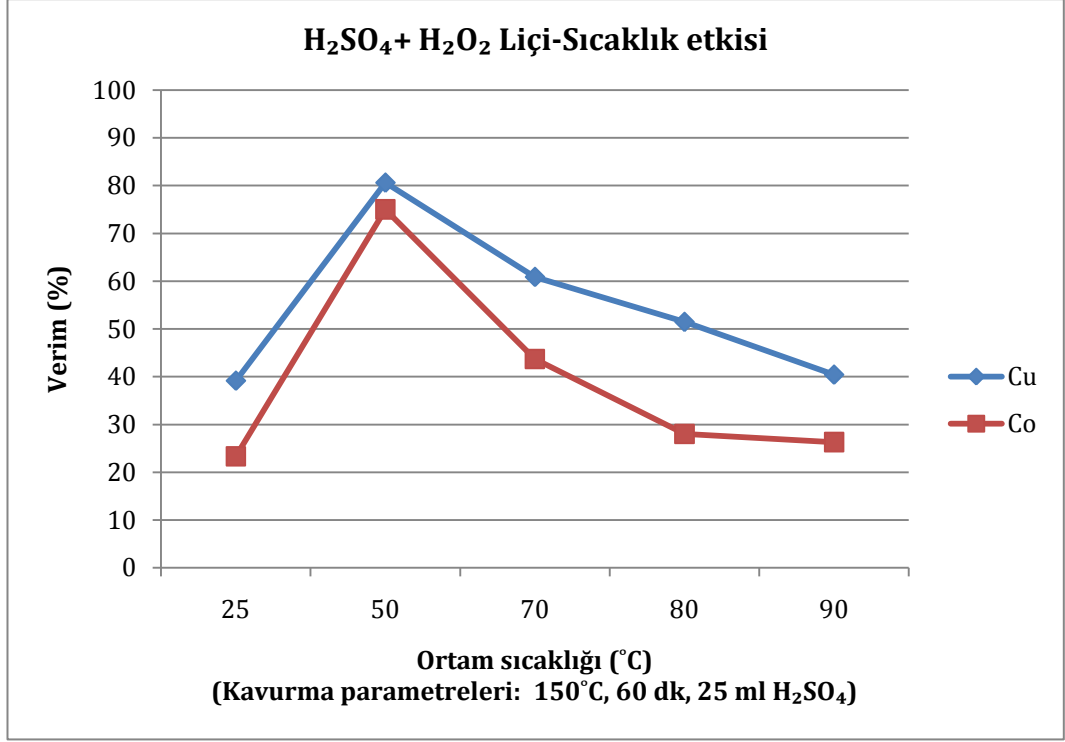
Şekil 4.17. 15 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde sıcaklık etkisi



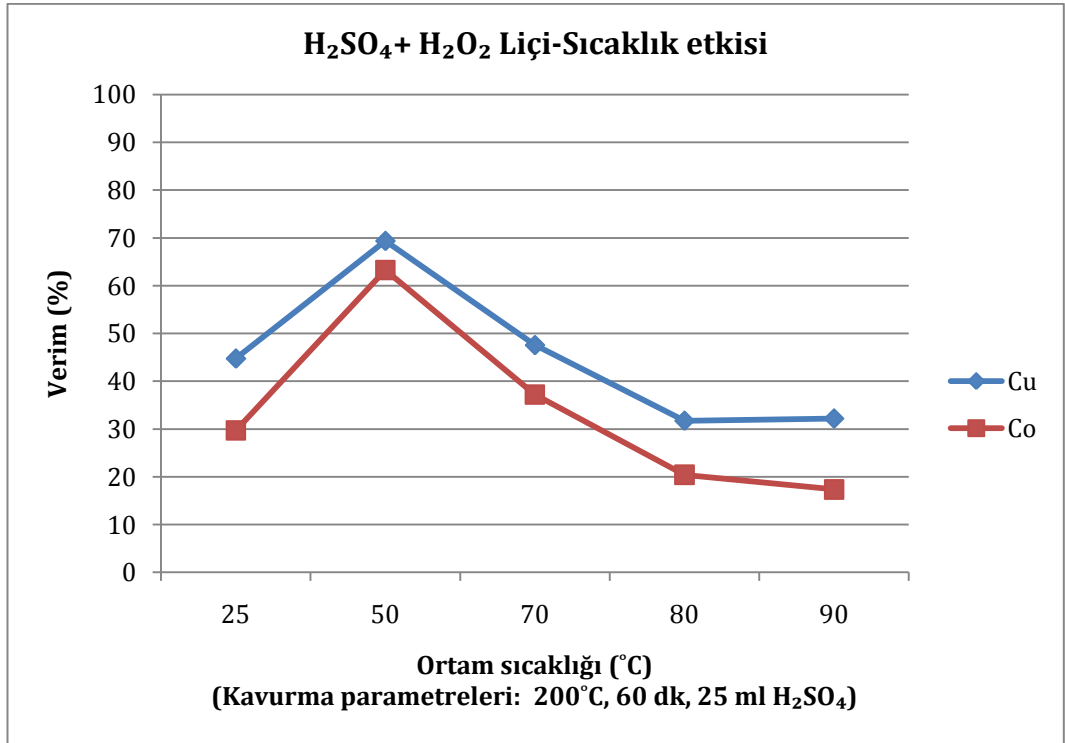
Şekil 4.18. 35 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄ liçinde sıcaklık etkisi

4.3.3. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası H₂SO₄+ H₂O₂ Liçinde Sıcaklık Etkisi

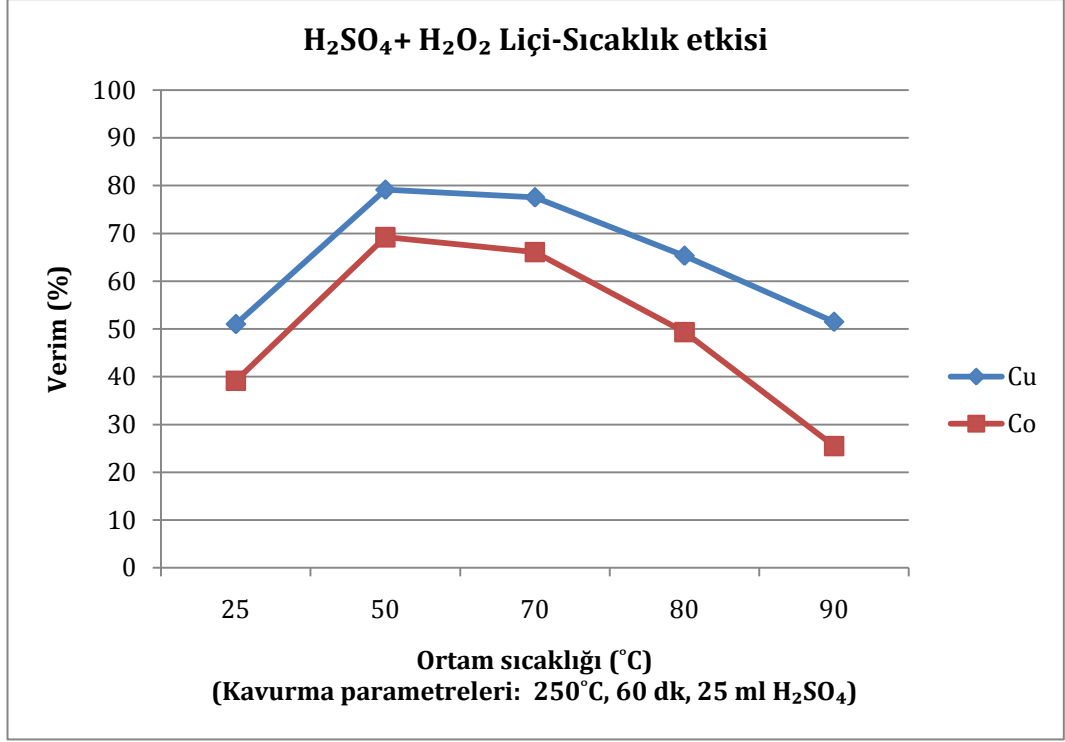
Oksitleyici reaktif varlığında yapılan H₂SO₄ liçi liç verimleri ile H₂SO₄ liçi liç verimleri karşılaştırıldığında H₂O₂'nin sıcaklık ile değişen liç verimleri üzerinde daha etkili olduğu Şekil 4.19-24 'de görülmektedir. Bunun yanı sıra H₂SO₄ liçi ile gerçekleştirilen deneylerde optimum liç sıcaklığı 80°C iken H₂O₂ ilaveli H₂SO₄ liçinde optimum liç sıcaklığı 50°C olarak belirlenmiştir. Oksitleyici reaktifin eklenmesi daha düşük liç sıcaklığında daha etkin sonuçlar elde etmemizi sağlamıştır. Sülfatlayıcı kavurma sonrası H₂SO₄+ H₂O₂ liçinde sıcaklık etkisi dikkate alındığında 250°C kavurma sıcaklığı, 35 ml H₂SO₄ ile sülfatlayıcı kavurmadan sonra 50°C'de gerçekleştirilen H₂SO₄+ H₂O₂ (sabit liç parametreleri: 1 M H₂SO₄, 0,05M H₂O₂, %20 K/S oranı, 120 dk liç süresi, 170 d/d karıştırma hızı) liçinde bakır için % 83,25, kobalt için % 76,33 olarak belirlenmiştir.



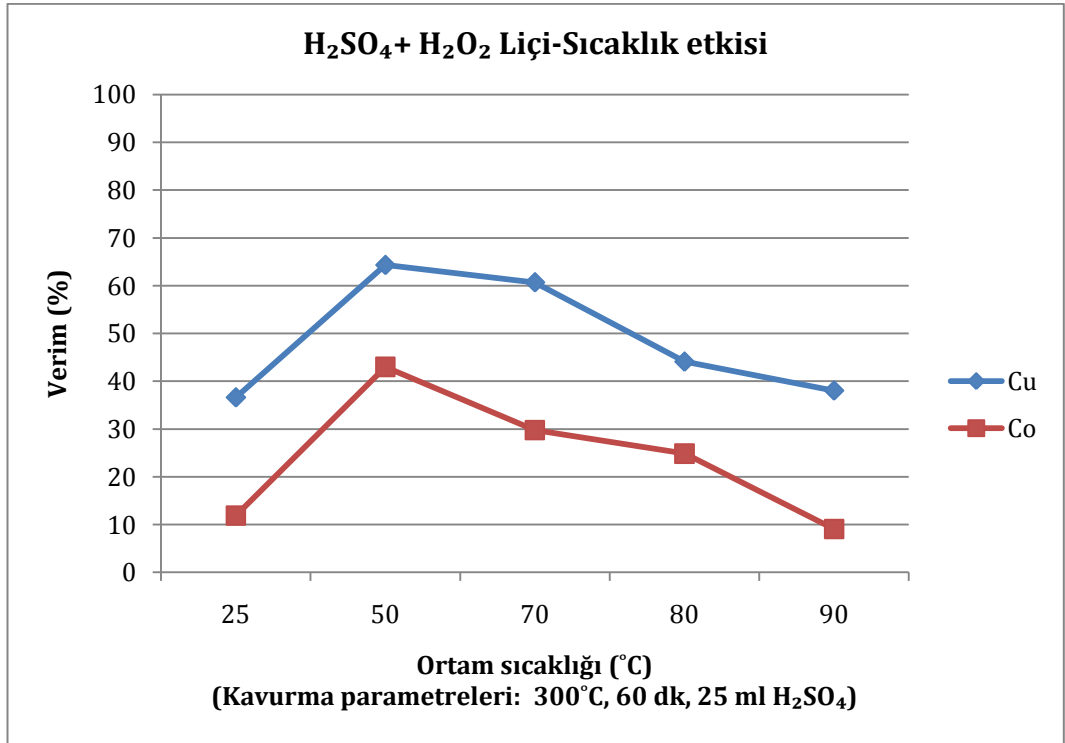
Şekil 4.19. 150°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄+H₂O₂ liçinde sıcaklık etkisi



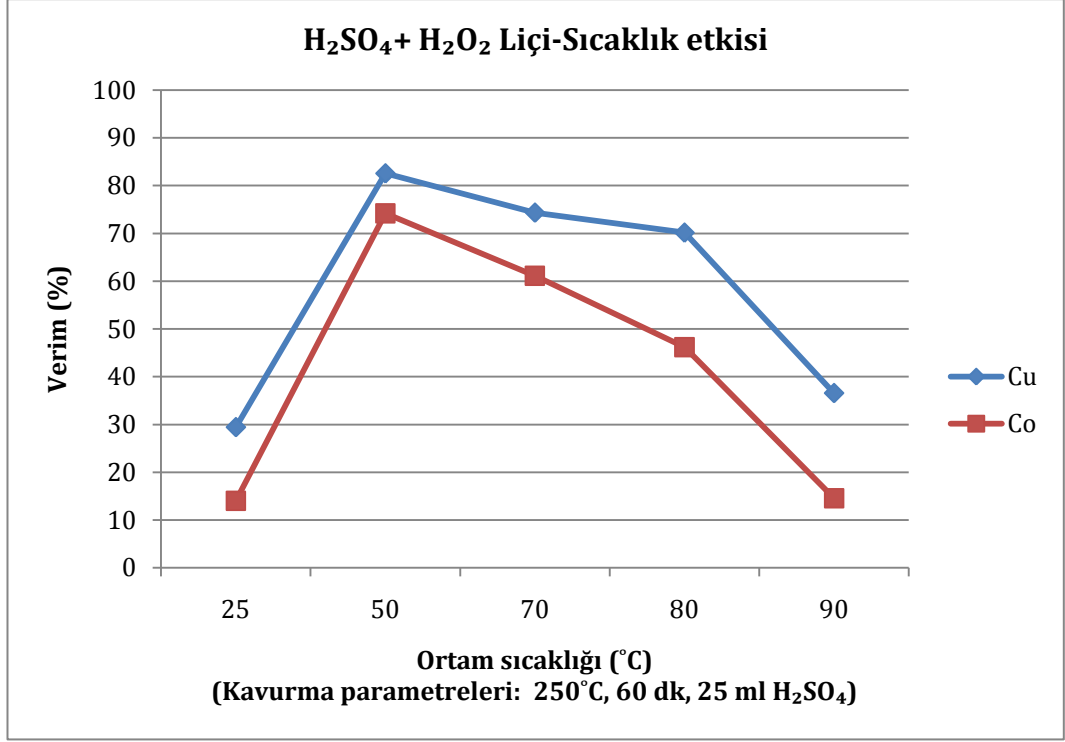
Şekil 4.20. 200°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄+H₂O₂ liçinde sıcaklık etkisi



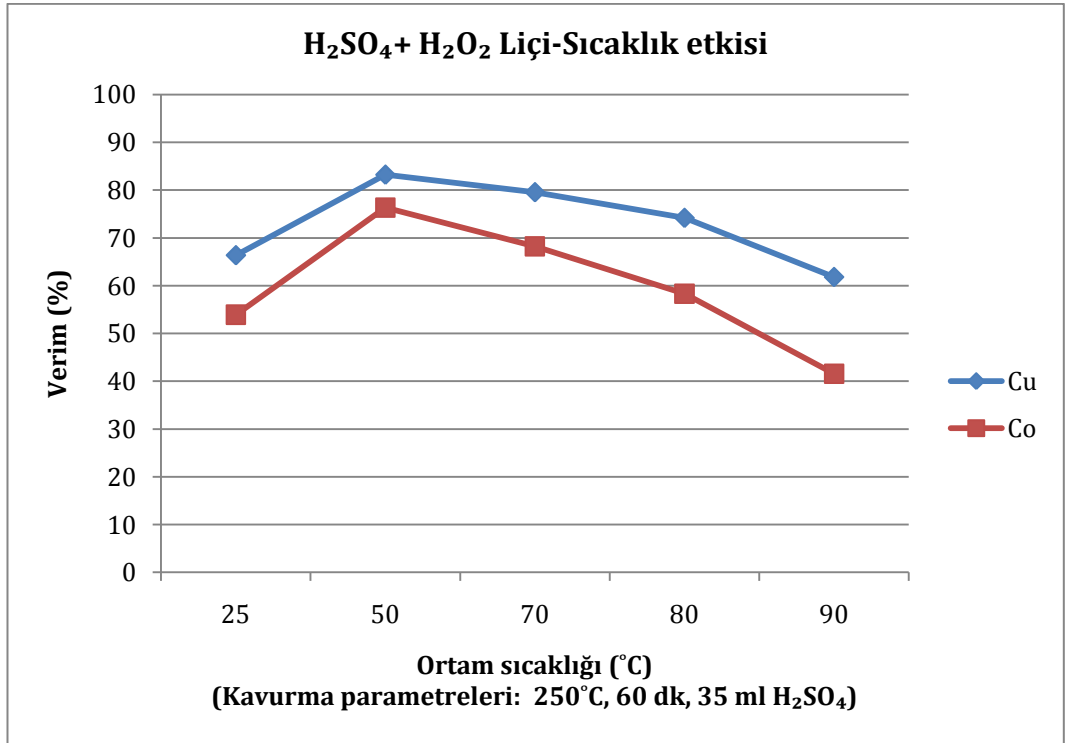
Şekil 4.21. 250°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄+H₂O₂ liçinde sıcaklık etkisi



Şekil 4.22. 300°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄+H₂O₂ liçinde sıcaklık etkisi



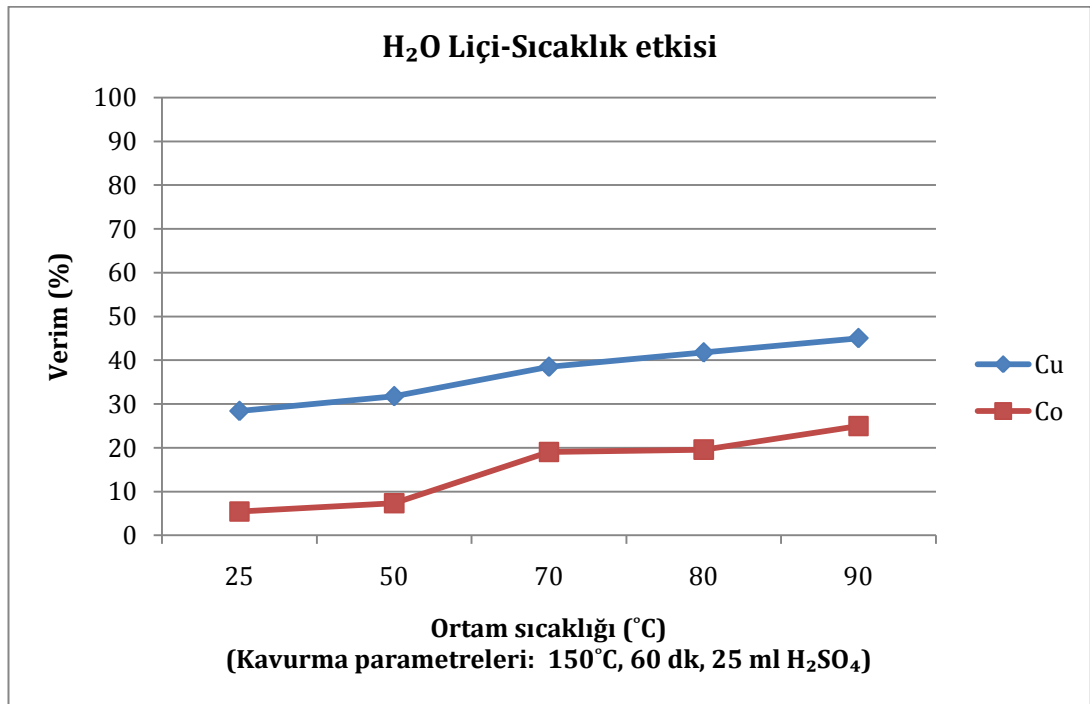
Şekil 4.23. 15 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄+H₂O₂ liçinde sıcaklık etkisi



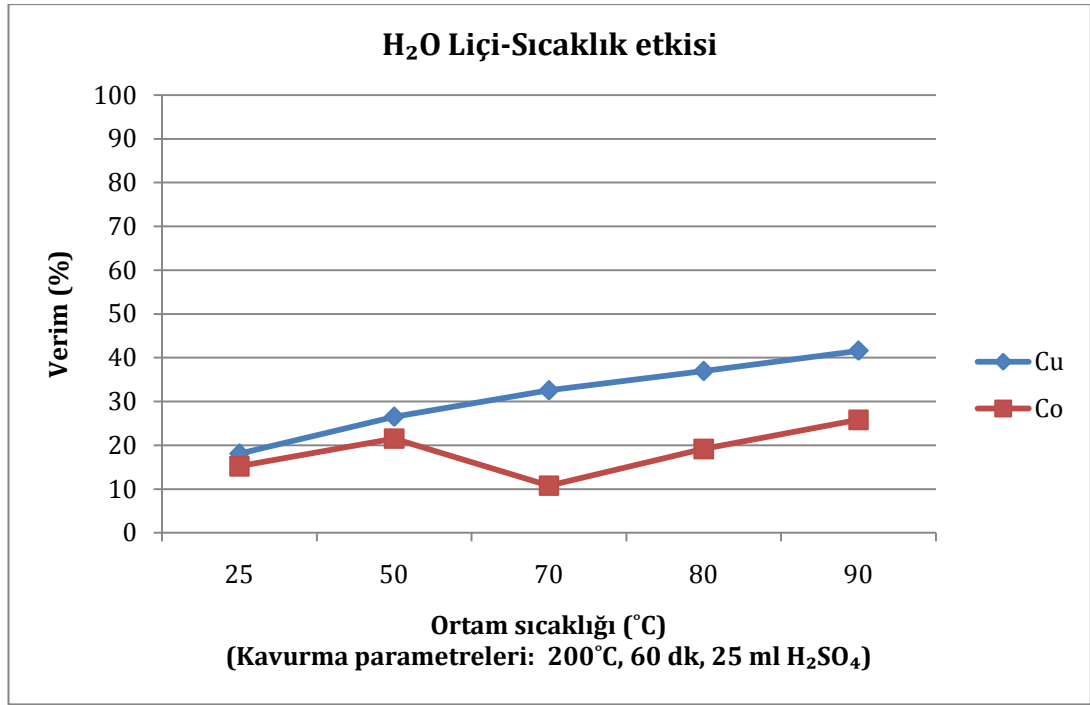
Şekil 4.24. 35 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂SO₄+H₂O₂ liçinde sıcaklık etkisi

4.3.4. Sülfatlayıcı Kavurma Sonrası H₂O Liçinde Sıcaklık Etkisi

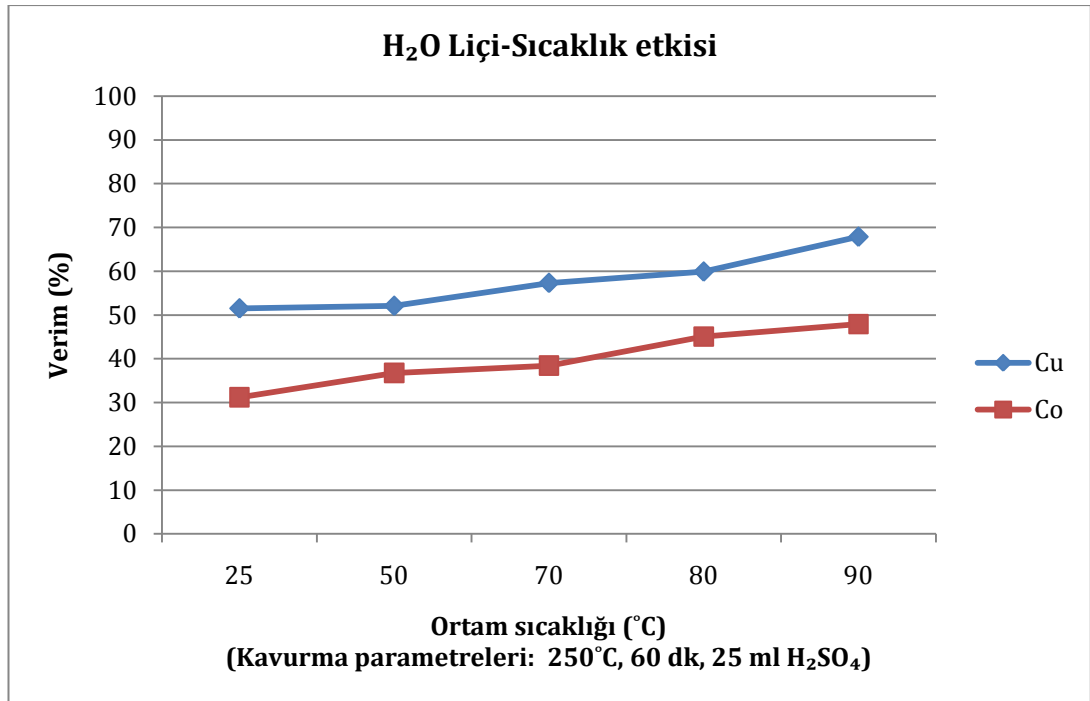
Sülfatlayıcı kavurma sonrası saf su ile gerçekleştirilen H₂O liçinde sıcaklık değişkeninin etkisi araştırılmış olup bakır ve kobalt liç verimleri Şekil 4.25-30'da verilmiştir. Sülfatlayıcı kavurma işlemi yapılmadan gerçekleştirilen testler (Şekil 4.4) ile kıyaslandığında verimin daha yüksek olduğu ve liç sıcaklığına bağlı olarak artış gösterdiği görülmüştür. H₂O liçinde en yüksek verim, 250°C kavurma sıcaklığı, 25 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurmanın etkisi olduğu liç testlerinde (liç sabit parametreleri: Saf su hacmi 500 ml, katı/sıvı oranı %20, liç süresi 120 dk, karıştırma hızı 170 d/d), 90°C'de liç sıcaklığında (Şekil 4.27) bakır için % 67,85, kobalt için %47,95 olarak belirlenmiştir.



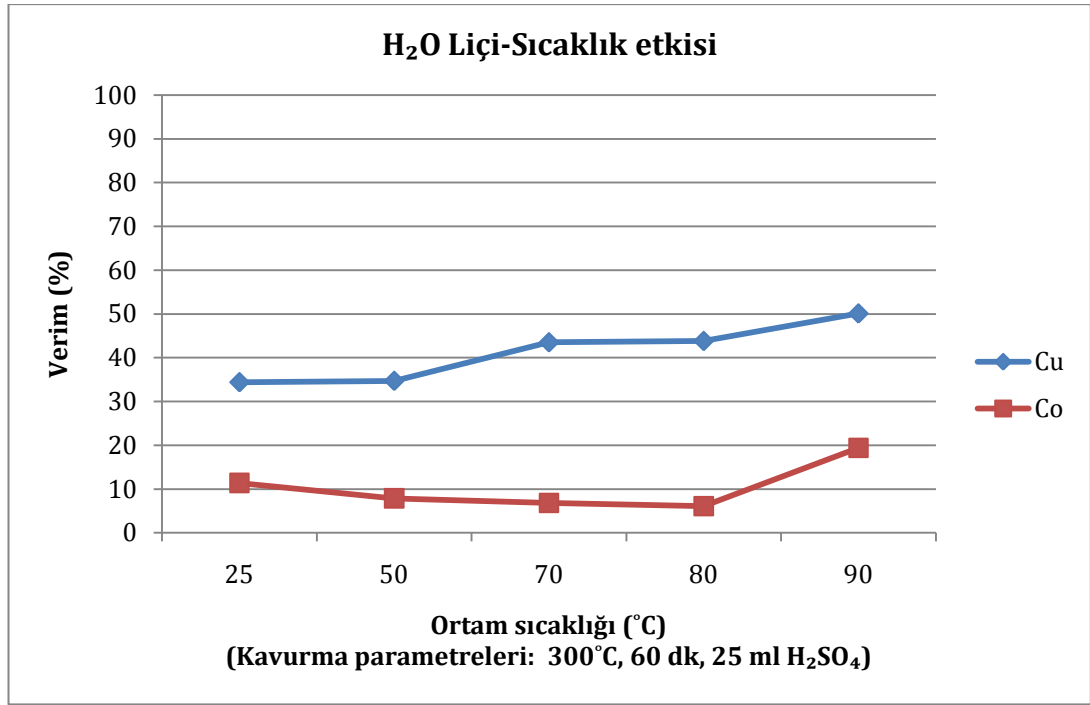
Şekil 4.25. 150°C'de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂O liçinde sıcaklık etkisi



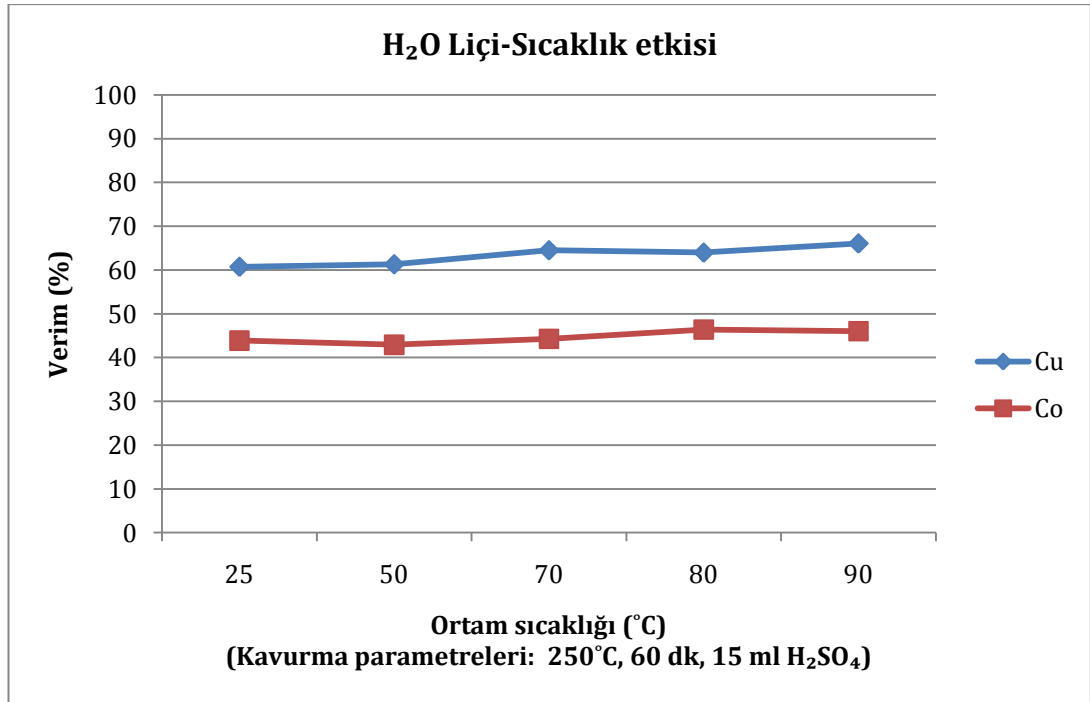
Şekil 4.26. 200°C’de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂O liçinde sıcaklık etkisi



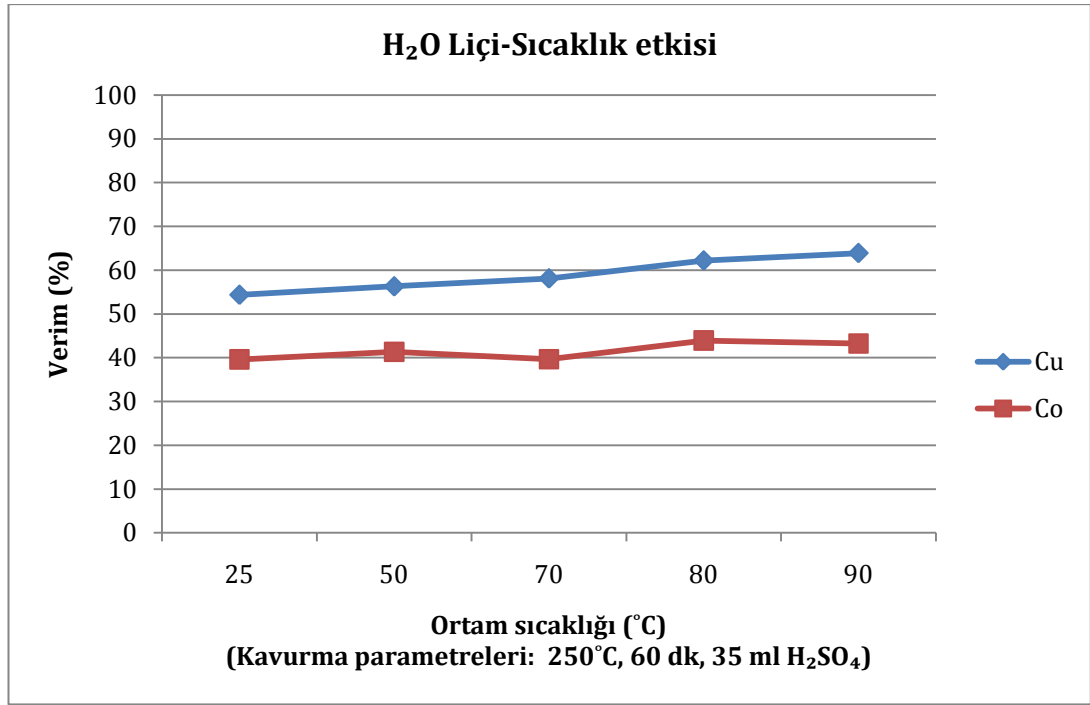
Şekil 4.27. 250°C’de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂O liçinde sıcaklık etkisi



Şekil 4.28. 300°C’de gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂O liçinde sıcaklık etkisi



Şekil 4.29. 15 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂O liçinde sıcaklık etkisi



Şekil 4.30. 35 ml H₂SO₄ ile gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testleri sonrası H₂O liçinde sıcaklık etkisi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya ölçeğinde, teknolojik gelişmelere paralel olarak bazı alternatif hammadde kaynaklarının öneminin ve talebinin arttığı belirlenmiştir. Pirit konsantrelerinin yanması sonucu açığa çıkan pirit külleri böyle bir alternatifi temsil etmektedir. Demir metalurjinde hammadde temsil edebilecek pirit küllerinde temel sorun bütün kitle istenmeyen unsurların ortadan kaldırılması ile temsil edilir. Pirit külü içeriğinde bulunan değerli metallerin kazanımı pirit küllerinin demir içeriğini arttırarak demir metalurjisi, boya ve tuğla endüstrisi gibi alanlarda daha etkin kullanımını sağlamaktadır.

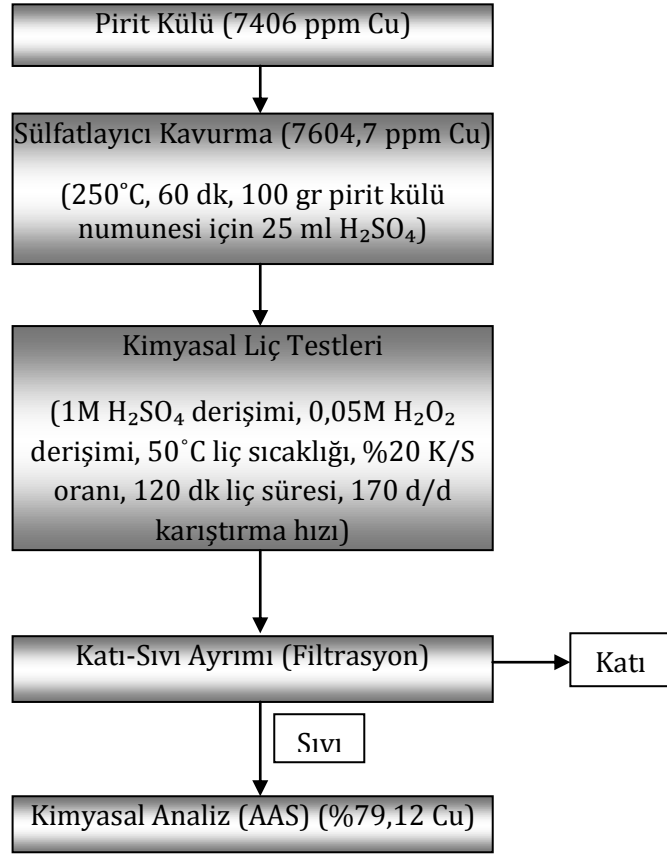
Bu tez, bazı laboratuvar araştırmaları sonucunda mevcut mevduatlar tarafından oluşturulan çevresel sorunları ortadan kaldırıp aynı zamanda pirit küllerinden yukarıda sunulan kazanılabilir ürünler için uygun ayırım yapmayı sağlayan prosedürlerin bir dizini sunmaktadır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalara ilk aşamada, pirit küllerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alınarak, ön zenginleştirme yöntemi (sülfatlayıcı kavurma) ile başlanmış ve elde edilen pirit külü örneğine kimyasal zenginleştirme yöntemi (asit liçi, oksitleyici ilaveli asit liçi, su liçi) uygulanmıştır. Başlangıçta pirit külü örneğinde 7406 ppm olan bakır içeriği sülfatlayıcı kavurma sonucunda 7604,7 ppm'e yükseltilmiştir. Fakat aynı etki kobalt için görülmemektedir. Bu nedenle iki elementin kazanımı için iki farklı akım şeması önerilmiştir. Bakır kazanımı için optimum sülfatlayıcı kavurma parametreleri 250°C kavurma sıcaklığı, 60 dk. kavurma süresi ve 25 ml H₂SO₄ olarak belirlenmiştir. Sülfatlayıcı kavurma sonrasında yapılan H₂SO₄, H₂SO₄ + H₂O₂ ve H₂O liçi testleri sonucunda optimum bakır kazanımı sırasıyla %73,35, %79,12 ve %67,85'dir. Farklı deneyler sonucunda %80 üzerinde bakır kazanımı elde edilen testler de mevcuttur fakat liç testleri öncesinde gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testlerinin etkisi mevcut değildir. Bu nedenle bakır kazanımı için belirlenen parametrelerde gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma testinden sonra %79,12 bakır kazanımı elde ettiğimiz 1 M H₂SO₄ derişimi, 0,05 M H₂O₂ derişimi, %20 katı/sıvı oranı, 120 dk liç süresi, 170 d/d karıştırma hızı

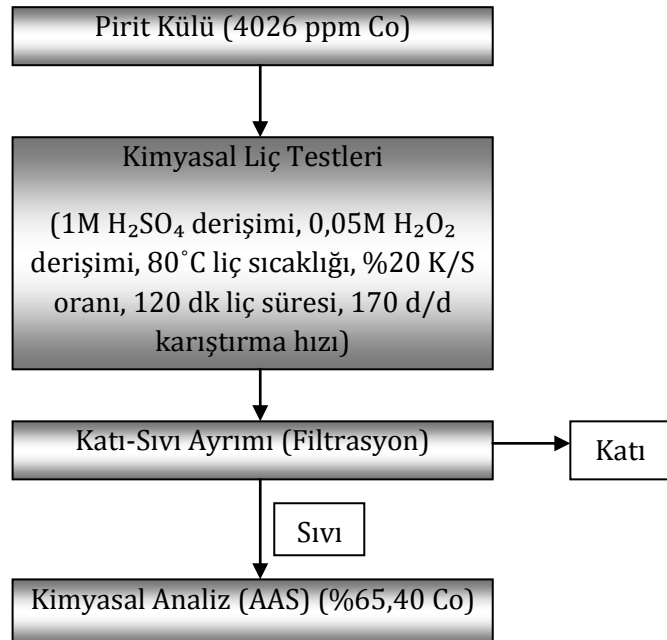
ve 50°C liç sıcaklığı parametrelerinin uygun olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında kobalt kazanımı için sülfatlayıcı kavurmanın etkisinin negatif yönde olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle direk liç parametrelerinden 1 M H₂SO₄ derişimi, 0,05 M H₂O₂ derişimi, %20 katı/sıvı oranı, 120 dk liç süresi, 170 d/d karıştırma hızı ve 80°C liç sıcaklığı seçilerek %65,40 kobalt kazanılmıştır. Çözücü sistemi olarak işletme maliyeti açısından su liçi düşünülecek olursa sülfatlayıcı kavurma ile ön zenginleştirme işleminin mutlaka uygulanması gerektiği ayrıca 90°C gibi yüksek sıcaklıklarda liç işleminin uygulanması gerektiği görülmektedir. Bunlarda işletme maliyetini arttıran diğer unsurlar arasında yer almaktadır.

Tez çalışması kapsamında pirit külü numunesinin temin edildiği, Türkiye’de sektörünün en güçlü firmaları arasında yer alan ve 60 yılı aşkın süredir özellikle demir, alüminyum, bakır, bor, krom madenciliği gibi bir çok sektörlerde hizmet veren Eti Maden İşletmeleri ve bu işletmenin bir birimi olan sülfürik asit üretim tesisi, pirit külü kaynağı olarak Türkiye'nin bilinen ve işletilen en önemli bölgesi olan ve zengin maden yataklarıyla tanınan Balıkesir-Bandırma’da bulunmaktadır. Eti Maden İşletmeleri Sülfürik Asit Üretim Tesisi’de sülfürik asit üretimi sırasında açığa çıkan pirit külleri demir endüstrisi, tuğla sanayi, boya sanayi ve izolasyon sektörü ve ilgili diğer sektörlerle de hizmet vermektedir. Demir sektörünün kullanımına uygun olan pirit küllerinin, özellikle demir dışı metal ve metal oksit safsızlığının düşük, demir oksit içeriğinin ise yüksek olması beklenmektedir. Bakır ve kobaltın kazanımına olanak verilmesi pirit küllerinin demir oksit içeriğini arttırmakla kalmayıp pirit küllerinin ikincil kaynak olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır. Eti Maden İşletmeleri Sülfürik Asit Tesisinde oluşan yıllık ortalama 120.000 tonluk pirit cevherinden tez çalışmaları sonucu elde edilen %79,12 bakır liç verimi ile yaklaşık 703.155 kg bakır, %65,40 kobalt liç verimi ile yaklaşık 315.961 kg kobalt elde edilebilecektir. Bu durum göz önüne alınırsa, yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler ışığında özel tesisler kurularak sahip olduğumuz pirit küllerinin uygun şekilde değerlendirilmesi sağlanabilir.

Şekil 5.1. ve Şekil 5.2’de pirit külü numunesinden bakır ve kobalt metallerinin kazanımına yönelik yapılan çalışmalar sonucu geliştirilen akım şeması verilmektedir.



Şekil 5.1. Pirit küllerinden bakır kazanımı için önerilen akım şeması



Şekil 5.2. Pirit küllerinden kobalt kazanımı için önerilen akım şeması

KAYNAKLAR

- Akdağ, M., 2008. Investigation of Cobalt Solubilities from Pyrite Cinder in Sulphuric Acid Solution. IBSU Scientific Journal 2(2), 137-142.
- BAT (Best Available Techniques), 1999. Best Available Techniques Reference Document on the Production of Sulphuric acid. Via: http://files.gamta.lt/aaa/Tipk/tipk/4_kiti%20GPGB/54.pdf.
- Canbazoglu, M., Uzun, M., Çelik, Ö., Köse, M., 1986. Küre Piritli Bakır Cevherlerinden Kobalt, Bakır, Altın ve Gümüşün Hidrometalurjik Süreçlerle Kazanılma Olanakları. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 9. Kongresi.
- Cristea, N., Badulescu, C., Cristea, G., 2013. Pyrite Ashes - Raw Material In Iron Metallurgy. 13th SGEM GeoConference on Energy And Clean Technologies (www.sgem.org) SGEM2013 Conference Proceedings, 16-22, 429 - 43.
- Çağatay, A., Pehlivanoglu, H., Altun, Y., 1980. Küre Piritli Bakır Yataklarının Kobalt-Altın Mineralleri ve Yatakların Bu Metaller Açısından Ekonomik Değeri. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Raporu, 110-117.
- Çolak, S., Demir, Ü., Saraç, H., Ceyhun, İ., 1993. Pirit Kalsinelerinin Basınç Altında Amonyakla Liçingi. Çevre Dergisi 8, 39-44.
- EFMA (European Fertilizer Manufacturer Association), 1999. Best Available Techniques Reference Document on the Production of Sulphuric acid, 1-58.
- Eti Maden İşletmeleri Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü, 2013. Teknik Gezi (Mart, 2013)
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, ÇED Başvuru dosyası, 2009. Sülfürik Asit Fabrikası Alan Genişletme ve Kapasite Artışı ÇED Başvuru Dosyası, 1-90.
- Green, B.R., Smit, D.M.C., Maumela, H., Coetzer., G., 2004. Leaching and recovery of platinum group metals from UG-2 concentrates. The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 104(6), 323-332.
- Gupta, C.K., Mukherjee, T.K., 1990. Hydrometallurgy in Extraction Processes. CRC Press, 1 (1), 59.

- Güntner, J., Hammerschmidt, J., 2012. Sulphating roasting of copper-cobalt concentrates. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* 112(6), 455-460.
- Habashi, F., 1982. Hydrometallurgy. *Chemical and Engineering News* 60(6), 46-58.
- <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/sulfuric-acid.html>, Erişim tarihi, 05.01.2015
- <http://www.etibakir.com.tr/>, Erişim tarihi, 18.03.2013.
- http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/d5d5e95076bc638_ek.pdf?tipi=37&turu=X&sube=0, Erişim tarihi, 05.01.2015.
- <http://www.mahoneygeochem.com/Philosophy.aspx>, Erişim tarihi, 05.01.2015.
- ICOLD (International Commission on Large Dams), 1996. A Guide to Tailings Dams and Impoundments. Design, Construction, Use and Rehabilitation. Bulletin (United Nations Environment Programme), 106, 239.
- Kawatra, S.K., Ripke, S.J., 2001. Developing and understanding the bentonite fiber bonding mechanism. *Minerals Engineering* 14, 647-659.
- Mantuano, D.P., Dorella, C., Cristina, R., 2006. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquidliquid extraction using Cyanex 272. *J. Power Sources*, 159, 1510-1518.
- Oliveira M.L.S., Ward C.R., Izquierdo, M., Sampaio C.H., Brum I.A.S., Kautzmann R.M., Sabedot S., Querol X., Silva L.F.O., 2012. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Science of the Total Environment*, 430, 34-47.
- Pérez-López, R., Sáez, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Pace, G., 2009. Combination of sequential chemical extraction and modelling of dam-break wave propagation to aid assessment of risk related to the possible collapse of a roasted sulphide tailings dam. *Science of the Total Environment* 407, 5761-5771.
- Seo, S.Y., Choi, W.S., Kim, M.J., Tran, T., 2013. Leaching of a Cu-Co ore from Congo using sulphuric acid hydrogen peroxide leachants. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 49 (1) B, 1-7.
- Sheriff, T.S., 2000. Applications of hydrogen peroxide and derivatives. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75(11), 1083-1090.

- Stuurman, S., Ndlovu, S., Sibanda, V., 2014. Comparing the extent of the dissolution of copper-cobalt ores from the DRC Region. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 114, 347-353.
- Subramanian, K, N., Jennings, P, H., 1972. Review of the hydrometallurgy of chalcopyrite concentrates, *Can Metall. Quarterly* 11(2), 387-400.
- Tugrul, N., Derun, E.M., Piskin, M., 2007. Utilization of pyrite ash wastes by pelletization process. *Powder Technology* 176, 72–76.
- Tugrul, N., Derun, E.M., Piskin, M., Piskin, S., 2003. Evaluation of pyrite ash wastes obtained by the sulfuric acid production industry. 8th International Conference on Environmental Science and Technology Lemnos Island, Greece, 918-925.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ceren ERÜST
Doğum Yeri ve Yılı : Antalya, 1989
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : cerenerust@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Antalya Yavuz Selim Lisesi, 2006
Lisans : SDÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji, 2011
Lisans : SDÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya (Çift Ana Dal), 2011

Mesleki Deneyim

-Süleyman Demirel Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi-Biyolog&Kimyager (Ekim 2011-Aralık 2011)
- TC. Kalkınma Bakanlığı Sosyal Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü (Proje No. 2011K120380) Endüstriyel Hammaddeler ve İleri Teknoloji Ürünleri (EHİTÜ) Araştırma Birimi- Yardımcı Personel (Mart 2012-Aralık 2013)
-Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) (Proje No. 3605-YL2-13)- Bursiyer (Mayıs 2013-Ocak 2015)
- Elektronik Atıklardan Nadir Toprak Elementleri Ve Değerli Metallerin Geri Kazanımı İçin Biyoteknolojik Yaklaşım- TÜBİTAK ile Almanya Eğitim ve Araştırma Bakanlığı (BMBF) INTEN-C Projesi (Proje No. 113Y011)-Bursiyer (Ağustos 2013-Ağustos 2017)

Sertifikalar

-TSE EN ISO/IEC 17025 Dökümantasyon Eğitimi (30.01.2013-TSE)
-TSE EN ISO/IEC 17043 Laboratuvarlar Arası Karşılaştırma Eğitimi (01.02.2013-TSE)
-Agilent 240FS Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Sistemi ve Aksesuarları Hardware&Software Eğitimi (11.08.2014-AGILENT)

Yayınları

- Erüst, C., Tuncuk, A., Akcil, A., 2012. İkincil kaynaklardan metal geri kazanımında çevresel bir yaklaşım: Biyoliç (An Environmental Approach in Metal Recovery from Secondary Resources: Bioleaching). Recycling Industry, 61, 74-78.
- Şahin, M., Erüst, C., Tuncuk, A., Akcil, A., 2012. E-Waste in Urban Mining/Günümüz Kentsel Madenciliğinde E-Atıklar. Economical and Technical Journal (Standard), 51 (605), 65-69.
- Erust, C., Akcil, A., Gahan, C.S., Tuncuk, A., Deveci, H., 2013. Biohydrometallurgy of Secondary Metal Resources: A Potential Alternative Approach for Metal Recovery. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 88, 2115-2132.
- Akcil, A., Gahan, C.S., Erust, C., Tuncuk, A., 2014. Influence of Chloride on the Chemolithotrophic Acidophiles in Biohydrometallurgy: A Review. Chapter-Industrial and Environmental Biotechnology (Eds. K. Pramanik and J.K. Patra), Studium Press India PVT. LTD., Chapter 4.
- Erüst, C., Şahin, M., Tuncuk, A., Akcil, A., Deveci, H., 2014. Kentsel Madencilikte Biyolojik Süreçler ile Atıklardan Metal Kazanımı. Recycling Industry, 78, 74-78.
- Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., Beolchini, F., 2015. A Review of Approaches and Techniques Used in Aquatic Contaminated Sediments: Metal Removal and Stabilization by Chemical and Biotechnological Processes. Journal of Cleaner Production, 86, 24-36.