Bakır Rafinasyon Curufu Flotasyon Atıklarındaki Bakırın Geri Kazanımı

*Murat Çakır, [1]Muhammet Kartal, [2]Harun Gül, [1]Ebru Taşkın, [1]Mehmet Uysal, [3]A.Osman Aydın, [1]Ahmet Alp
[1]Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 54187 Sakarya, Türkiye
[2]Düzce Üniversitesi, Gümüşova MYO, 81850 Düzce, Türkiye
[3] Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 54187 Sakarya, Türkiye

Özet

Bu çalışmanın amacı değerlendirilemeyen ve rafinasyon atıkları yoluyla kaybolan bakırın geri kazanımının sağlanabilmesi için metot geliştirilmesidir. Ateşte rafine edilmiş flotasyon atığı bakır curufları Samsun Karadeniz bakır İşletmeleri A.Ş'den temin edilmiştir. 200 mesh elek altı olacak şekilde öğütülmüş numuneler, mekanik aktivasyon amacıyla gezegensel bilyalı değirmende 400, 500 ve 600 devir/dk hızlarda 30, 60 ve 90 dakika sürelerde aktivasyona tabi tutulmuştur. Numunelerin aktivasyon öncesi ve sonrası SEM-EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Bakır ekstraksiyon çalışmaları ön işlem uygulanmaksızın direk liç ve kalsinasyon ön işlemini takiben liç olmak üzere iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyonu takiben liç işlemleri ile elde edilen bakır ekstraksiyon verimleri, direk liç verimlerinden daha yüksek olarak elde edilmiştir. 600 ˚C gibi düşük kalsinasyon sıcaklıklarında 2 saat süre ile termal işlem sonrası 100 ˚C liç sıcaklığında 2 M lık sülfat asidi çözeltisinde 1 saat süreyle çözündürme sonucu atıktaki bakırın yaklaşık % 60'ı geri kazanılabilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır rafinasyon atıkları, mekanik aktivasyon, kalsinasyon, liç.

1. Giriş

Teknolojideki çok hızlı gelişim, metal ihtiyacında da doğru orantılı bir artışa neden olmaktadır. Artan metal ihtiyacı karşısında, sınırlı olan hammadde içindeki metal tenörü ise azalmaktadır. Bunun sonucunda, artan metal ihtiyacını karşılamak amacıyla yeni teknolojiler geliştirilmekte ve daha düşük tenörlü hammaddelerden, ekonomik değeri olan metallerin kazanılması sağlanmaktadır. Aynı zamanda, bu üretimler sırasında oluşan metal kayıplarından dolayı açığa çıkan üretim artıkları önemli derecede ekonomik değeri olan metal ve metal oksit fazları içermekte ve bu da ikincil metalurjik hammaddelerin değerlendirilmesini ortaya çıkarmaktadır. İkincil hammaddelerden üretim daha az olmasına karşın, önemli ekonomik değeri olan metal fazlarını içermeleri nedeni hem çevre açısından sorun oluşturmamaları hem de artan metal ihtiyacının bir kısmının bunlardan karşılanması için değerlendirilmeleri gerekmektedir [1].

2. Teori

Metalurjik katı atıkların en önemlisi, çeşitli silikatlardan oluşan karmaşık yapılı curuflar olup, bakırın ateşte rafinasyonunda oluşur. Curuf bir atık veya yan üründür. Curufların bileşimindeki ekonomik değere sahip bileşenlerin liç çözeltisine alınması uygun çözücü ile katının teması sonucu gerçekleştirilir [2]. Liç işleminin uygulanabilmesi için katı madde içindeki değerli elementin çözeltiye geçecek halde olması şarttır. Böyle bir durumu

sağlayabilmek, bünyede bulunan su ve organik maddeleri gidermek için atık/artık maddeye bir ön işlemin (kavurma, kalsinasyon) uygulanması gerekebilir [3]. Liç çözeltisinin çözündürücü etkisini gösterebilmesi için maddenin küçük taneli olması ve kalsinasyon sırasında katı maddeye yapılacak bir katkı liç işlemini kolaylaştırmakta veya liç verimini artırabilmektedir. Hatta böyle bir işlem bazen liç prosesinin uygulanabilmesi için zorunlu olmaktadır. Çözümlendirme verimi ön işlem uygulamalarına, kalsinasyon sıcaklık ve süresine, katı tane boyutuna, çözücü cinsi ve konsantrasyonu, çözücü sıcaklığı gibi birçok faktöre bağlıdır [2, 4].

En yaygın kullanılan çözücüler sülfürik, hidroklorik, nitrik ve hidroflorik asit gibi asidik çözücülerdir. Asitlerin kullanımı çok miktarda asit tüketimi gerektirmeyen minerallerle sınırlıdır. Mineraller çeşitli tekniklerle doğrudan veya liç işlemi öncesi kalsinasyon gibi ön işlemlerden sonra asitle çözündürülür [5]. Bazlar özellikle çok miktarlarda asit tüketen mineraller için iyi çözücüdürler. Belirli mineral veya mineral karışımından istenen veya istenmeyen bileşenlerin etkin şekilde çözündürülmesini sağlarlar. Bazlar, genelde asitlere göre daha seçicidirler. Bu seçiciliklerine rağmen; baz ile daha düşük verimde çözündürmeler gerçekleştirilir. Sodyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyum hidroksit, amonyum karbonat, kalsiyum hidroksit ve sodyum sülfit en yaygın olarak kullanılan bazik çözücülerdir [3].

Sülfürlü bakır cevherlerinin liç edilmesinde iki temel faktör “pH” ve “sıcaklık”tır. Bunlara bağlı olarak liç sonunda metal çözelti fazında, kükürt ise elementel olarak elde edilmektedir.

Sıcak, derişik sülfürik asit liçinde bakır ekstraksiyonu iki aşamada oluşmaktadır. İlk aşamada bakır konsantresi derişik sülfürik asitle veya sülfatlı bileşik ile sülfatlayıcı kavurma yapılarak sülfatlar oluşturulur. İkinci aşamada sülfatlaştırılan konsantre su ile liç edilir [6].

$$CuFeS_{2(k)} + 4H_2SO_{4(ç)} \rightarrow CuSO_{4(ç)} + 2S_{(k)} + FeSO_{4(ç)} + 2SO_{2(g)} + 4H_2O$$

Bakır sülfürlerin amonyak çözeltisinde liç edilmeleri de bazı koşulların sağlanması ile mümkündür: Kovelite ait liç reaksiyonu şu şeklindedir [7]:

$$CuS_{(k)} + 4NH_{3(ç)} + 2O_{2(g)} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_{4(ç)}$$

Sülfürlü bakır cevherlerine uygulanan bazı liç işlemlerinde cevherde oksit, sülfür ve karbonat şeklinde olan metali $FeCl_3$ ve HCl etkisiyle bakır-2 klorür haline getirilmektedir.

$$CuS + 2FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + 2FeCl_2 + S$$

Oluşan bakır-2 klorür suda çözünebilir. Diğer taraftan, çözeltide bulunan HCl de oksitleri ve karbonatları çözündürür [8]. Cevher hafif kavrulma sonunda sülfat haline geçmektedir. Piritin demir oksit vermesi ancak 500-600 °C’ler arasında çalışılmakla sağlanmaktadır. Dolayısıyla, cevherde bulunan kalkosit (Cu_2S) aşağıdaki reaksiyon gereğince sülfata dönüşmektedir.

$$Cu_2S + SO_2 + 3O_2 \rightarrow 2CuSO_4$$

Kavurma sonunda sülfatlaştırılmış bakır cevheri, karıştırmalı liç tanklarında su veya diğer bir çözücüyle muamele edilerek, kolaylıkla liç edilebilmektedir [9].

Minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiş olup, çözünmenin artmasının başlıca sebeplerinin yapısal düzensizlik, mineral partiküllerinin amorflaşması, tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması, uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu olduğu gösterilmiştir [10].

Bu çalışmada endüstriyel koşullarda oluşmuş curufların asidik ve bazik direk liç işlemi ile ön işlem uygulanmış numunelerin liç prosesleri gerçekleştirilerek, bakırca fakir bu tür atıklardaki bakır içeriğinin ekstraksiyon koşulları araştırılmıştır.

3. Yöntem

Ateşte rafine edilmiş, flotasyon atığı olan bakır curuf numuneleri Samsun Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş'den temin edilmiştir. Halkalı değirmende öğütülen atık numuneleri 200 µm' lik elekten elenmiştir. Çalışmada kullanılan bakır numunesinin içindeki % Cu analizi, platin krozede yapılan eritiş sonrası çözündürme işlemiyle elde edilen çözeltinin analitik kimya prosedürüne uygun analizi sonrası % 0,35 olarak tespit edilmiştir.

Mekanik aktivasyon işleminde tungsten karbürden (WC) yapılmış hazne ve 10 mm çaplı bilyaları içeren Fritch marka gezegensel bilyalı değirmen kullanılmıştır. Aktive olacak numune/bilya ağırlık oranı 1/30 olarak alınmıştır. Aktivasyon işlemi 400, 500 ve 600 dev/dk değirmen devir hızlarında 30, 60, 90 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin aktivasyon öncesi ve sonrası taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri ve EDS analizleri "Jeol JSM 6060 LV" marka cihazla yapılmıştır.

Kalsinasyonun ön işlem olarak uygulandığı çalışmalar ±10°C hassasiyetle çalışan Nabertherm-LT 9/12 model bir elektrik fırınında Ni kroze içerisinde yapılmıştır. Kalsinasyon yapılan çalışmalarda % 20, 50 ve 80 oranlarında Na_2SO_4 içeren numuneler kullanılmış olup, karışımlar 600 °C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir.

Liç çalışmaları iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada herhangi bir ön kalsinasyon ve katkı maddesi yapılmamış, sadece mekanik aktive edilmiş numuneler direkt olarak liç edilmiştir. İkinci aşamada aktive numunelere ağırlıkça karışımın % 20, % 50 ve % 80 oranında Na_2SO_4 katkısı yapılarak 600 °C'de 2 saat kalsinasyon sonrası liç işlemleri uygulanmıştır.

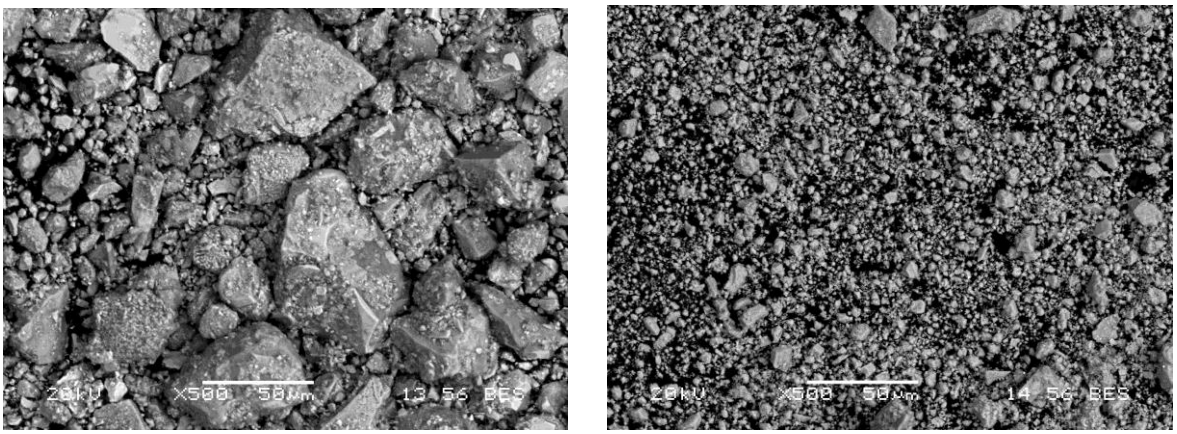
Oda sıcaklığında yapılan liç işlemlerinde manyetik karıştırıcı yardımıyla, 2 M lık amonyak ve sülfürik asit çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmalarda 30, 60, 90 ve 120 dakikalık liç sürelerinin etkisi araştırılmıştır. Liç işlemi için 360 L tipi paslanmaz çelikten yapılmış kapaklı özel liç kabında yapılmıştır. Ayrıca liç işlemi sırasında buharlaşma kayıplarını önlemek için geri soğutucu kullanılmıştır. Liç işlemi 100 °C sıcaklıkta ve sabit karıştırma hızında (300 dev/dk) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan katı/sıvı oranı sabit olup 1/30 olarak alınmıştır. Liç işlemleri sonrasında dinlendirilen karışım, filtre edilerek katı-sıvı ayrımına tabi tutulmuştur. Süzüntüye uygulanan Cu^{+2} tayinleri volumetrik analizle tespit edilmiştir.

4. Bulgular ve Tartışma

4.1. SEM/EDS Analiz Çalışmaları

Numunelerin JEOL marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobunda farklı büyütmelerde yüzey morfolojisine bakılarak, yüzey topografileri ve boyutları hakkında bilgi edinilirken, EDS ile yapıda mevcut fazlar ve elementler hakkında bilgi edinilmiştir.

Orijinal (aktive edilmemiş) numune ve 600 devirde 60 dk aktive edilmiş numunenin SEM görüntüsü Şekil 1' de verilmiştir.



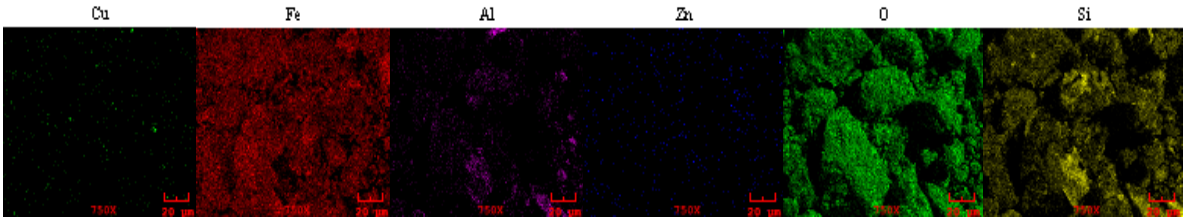
(a) (b)

Şekil 1. Cu numunesinin SEM resimleri, a) Mekanik aktivasyon öncesi, b) 600 devirde 60 dk aktive edilmiş numunenin SEM görüntüsü

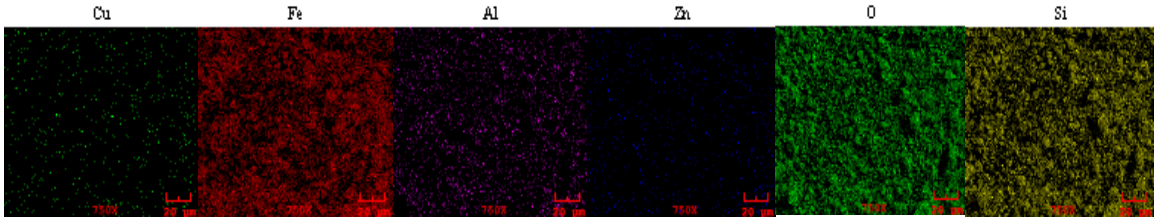
Şekil 1.a' dan görüldüğü gibi halkalı değirmende ön öğütme işlemiyle orijinal Cu numunesinin en büyük tane boyutunun 50 µm altı olduğu görülmektedir. Hâlbuki 600 devir/dakika dönme hızında 60 dakika gezegensel değirmende aktivasyon sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 1.b), tanelerin oldukça ufalandığı ve tane boyutunun hem daha homojen hale geldiği, hem de tamamının 10 µm altına öğütüldüğü görülmektedir. Hatta tanelerin büyük kısmının çok küçük (yaklaşık 1-5 µm) hale geldiği anlaşılmaktadır.

SEM-mapping (haritalama) yönteminin kullanımı ile Cu, Fe, Al, Zn, O ve Si' nin aynı numunelerde aktivasyon öncesi ve sonrası yapıdaki dağılımları da incelenmiş ve aşağıda Şekil 2 ve Şekil 3' de verilmiştir.

Şekil 2 ve 3' den görüldüğü gibi aktivasyon öncesi belirli bölgelerde yoğunluk arz eden Cu, Fe, Al, Zn, O ve Si'un aktivasyonla aynı zamanda ciddi bir serbestleşme oluştuğundan homojen bir dağılım gösterdiği, böylece cevhere uygulanacak ister pirometalurjik isterse hidrometalurjik prosesler için daha uygun bir fiziksel hale geldiği ifade edilebilir.

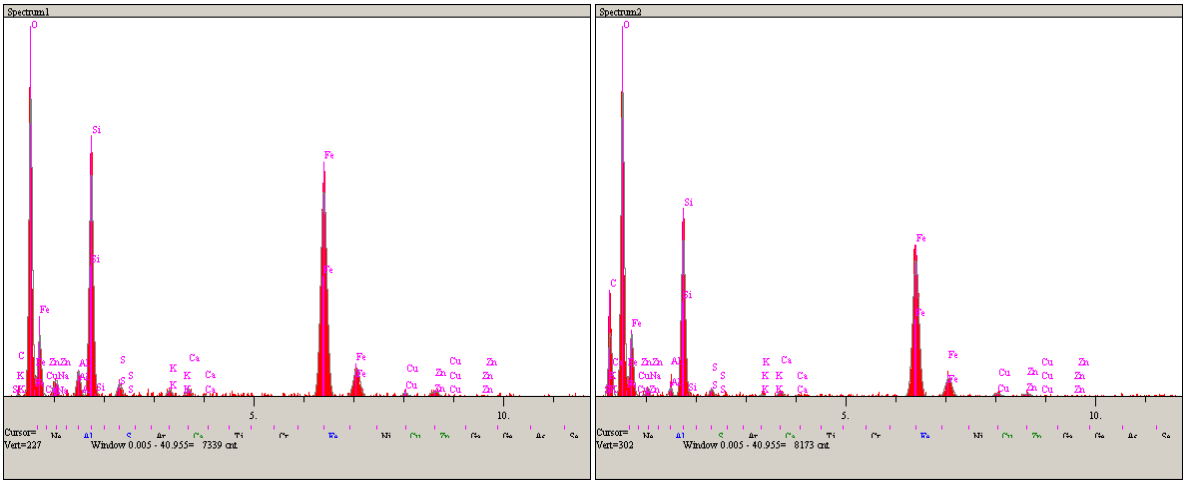


Şekil 2. Orjinal numunenin mapping görüntüsü



Şekil 3. Aktive numunenin mapping görüntüsü

Aktive edilmiş ve edilmemiş numunelere EDS analizi de gerçekleştirilmiş olup, elde edilen grafikler Şekil 4' de verilmiştir.



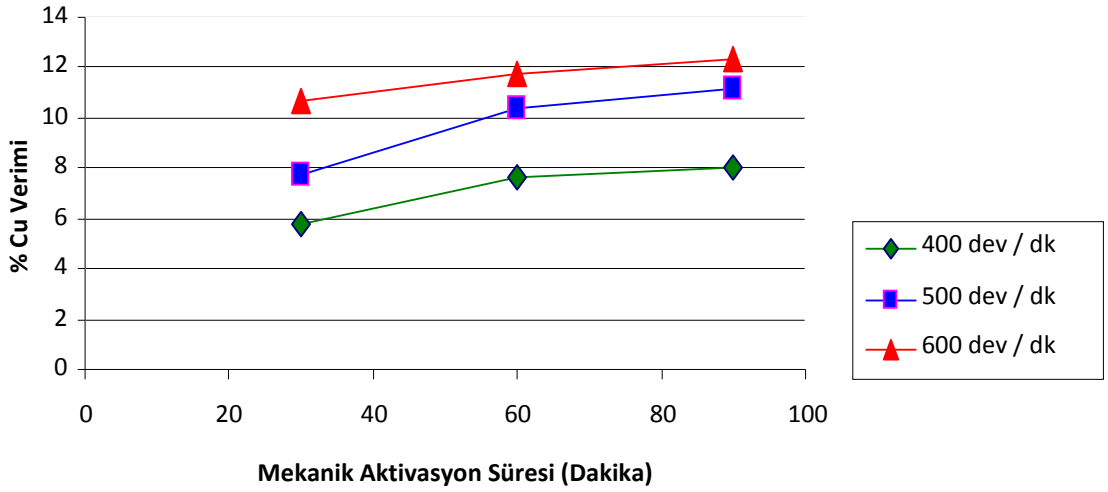
Şekil 4. Orjinal (aktive edilmemiş) ve aktive edilmiş bakır curufunun analizi

Şekiller incelendiğinde, elde edilen spektrumlardan numunede Cu, Na, Al, Si, S, Fe, K, Ca, O, C ve Zn olduğu anlaşılmaktadır. Orijinal ve aktive edilmiş numunelerin spektrumları, numunede en çok O, Si ve Fe olduğunu göstermektedir. En çok oksijenin görülmesi, numunenin curuf oluşu ve bileşenlerinin oksitli olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları

4.2.1. Direk liç çalışmaları

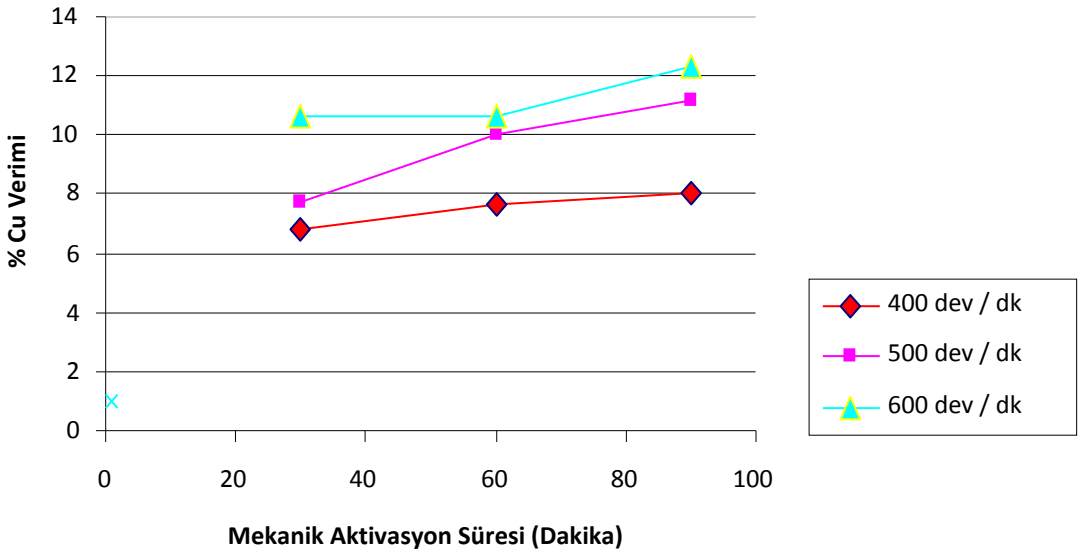
Orijinal curuf numuneleri 400, 500 ve 600 devir/dakika hızlarda 30, 60 ve 90 dakika sürelerde gezegensel bilyalı değirmende aktive edildikten sonra 2 M H_2SO_4 çözeltisinde ve katı/sıvı oranının 1/30 olduğu şarlarda, 300 devir/dk karıştırma hızında 100 °C de 1 saat süreyle liçi sonucu elde edilen değerlerden istifade edilerek çizilen grafik Şekil 5' de verilmiştir.



Şekil 5. Değişen aktivasyon hızı ve süresinin liç verimine etkisi

Şekil 5' deki eğrilerden görüldüğü gibi liç verimleri oldukça düşük olarak elde edilmiştir. Artan aktivasyon hızlarında kısmen bir artış görülse de bu artış sınırlı kalmıştır. Benzer durum artan aktivasyon süresinde de aynı şekilde kısmi bir artış şeklinde gerçekleşmiştir. En yüksek verimlere en yüksek aktivasyon hızı olan 600 devir/dakikalık hızlarda ulaşılmıştır. Verimlerin sınırlı kalmasının muhtemel nedeni bakır tenörünün çok düşük olması yüzünden yeterince etkin bir katı-sıvı etkileşiminin ve etkin bir çözümlendirmenin de oluşmaması olabilir. Yeterli çözümlendirme için reaktif cinsinin etkisini incelemek amacıyla liç çalışmaları aynı koşullarda amonyak çözeltisi ortamında yapılmış, elde edilen verim değerleri ise Şekil 6' da verilmiştir.

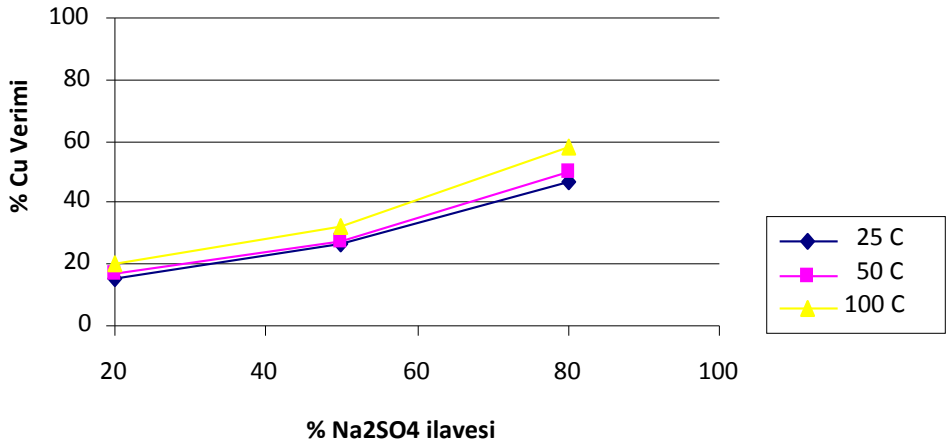
Şekil 6' da görüldüğü gibi alkali çözücü olan amonyak çözeltisinde aynı şartlarda yapılan direk liç işlemiyle de elde edilen verimler asidik sülfat çözeltisindekine benzer şekilde artan devir hızıyla liç verimlerinde artış gözlense de, bu artış son derece sınırlı düzeyde kalmıştır. Verimlerin yaklaşık aynı ve çözünme davranışlarının aktivasyon hızı ve süresinde de benzer şekilde oluşması, aktivasyonun direk liç çalışmalarında yetersiz geldiğini göstermektedir. Katı fazda yeterli mikroyapısal hata ve deformasyonların oluşamadığı sonucunu da göstermektedir. Bunun nedeni ise yapıda metalik olarak var olabilecek Zn, Pb gibi metallerin dövülebilir özelliğinden dolayı amortisör görevi görmüş olmasından kaynaklanabileceği ifade edilebilir.



Şekil 6. Değişen aktivasyon hızı ve süresinin NH_3 liçi verimine etkisi

4.2.2. Sülfatlayıcı kavurma sonrası liç çalışmaları

Çözünürlüğü artırmak için ön termal işleme ihtiyaç olduğu ortaya çıkmıştır. Bundan sonraki çalışmada numuneye sodyum sülfat ilave ederek, 600 °C de 2 saat sülfatlayıcı kavurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verimler Şekil 7'deki grafikte verilmiştir.



Şekil 7. Ön sülfatlayıcı kavurma işleminin ve değişen liç sıcaklığının liç verimine etkisi

Elde edilen verilerden anlaşıldığı gibi kavurma ve katkı maddesi ilavesi etkisiyle verimlerde ciddi bir artış gözlenmiştir. Bu artışın Na_2SO_4 ve liç sıcaklığı artışı ile fazlalaştığı, ancak en ciddi etkinin Na_2SO_4 artışı ile meydana geldiği anlaşılmaktadır. Artan tuz oranıyla katı fazda sülfatların teşekkül etmesi verimdeki artışı sağlamaktadır. Katı fazda oluşan sülfatların seyreltik çözücülerde bile kolayca çözündüğü bilinmektedir. Artan liç sıcaklığı da

çözünürlüğü kısmen de olsa artıran diğer bir faktördür. Dolayısıyla katı fazda oluşmuş bakır sülfat bileşikleri, sülfat asidi çözeltisinde de kolaylıkla çözünmektedir.

Sonuçlar

1) Flotasyon artığı izabe curufunda bakır yanında yüksek oranda Si ve Fe, az miktarda Ni, Zn, Pb vb. bileşenlerinin olduğu EDS analizinden anlaşılmıştır.

2) Asidik (sülfat asidi) ve bazik (amonyak çözeltisi) şartlarda direk liç işlemiyle yüksek verimlere ulaşılamayacağı ortaya çıkmıştır.

3) Ön kalsinasyon ve Na_2SO_4 ilavesi (% 80 Na_2SO_4**)** ile oldukça yüksek verimlere (% 60) 100 °C liç şartlarında ulaşılabileceği görülmüştür.

Referanslar

[1] İKİZ, D., "Kalkopirit Cevherinden Bakırın Hipoklorit Çözeltisi İle Çözünme Kinetiği'', SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Haziran, 2005.
[2] GÜLFEN, M., ''Kalkopirit Cevherindeki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi'', Doktora Tezi, Şubat, 2002.
[3] BAL, M., ''Seyreltik Sulu Çözeltiler Destekli Sıvı Membran Prosesi İle Bakırın Ekstraksiyonu'', SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Mayıs, 2006.
[4] SEVİNDİK, M., Bakırın Seyreltik Sulu Çözeltilerden Sıvı Membran Prosesi İle Ekstraksiyonu, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 1996.
[5] GENÇAY, A., ''Pirinç Curuflarından Bakırın Kazanılması'', Yüksek Lisans Tezi, S.A.Ü, Haziran, 2001.
[6] O. Herreros, J. Viñals, "Leaching of sulfide copper ore in a $NaCl–H_2SO_4–O_2$ media with acid pre-treatment" Hydrometallurgy, 89 260–268 2007.
[7] K. S. RAO and H.S. RA "A New Look At Characterisation And Oxidative Ammonia Leaching Behaviour Of Multimetal Sulphides" Minerals Engineering, Vol. 11, No. 11, pp. 1011-1024, 1998
[8] ÖZÖNDER, Ö., SEVİNÇ, N., AYDOĞDU, A., ''KBİ Konverter Curuflarının Pirometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi'', 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 1.Cilt, 1995.
[9] CANKUT, S., ''Ekstraktif Metalurji Uygulaması; Bakır'', Dağ Matbaacılık Koll. Şti. İstanbul, 1973.
[10] BALAZ., P., ''Influence of Solid State Properties on Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Chalcopyrite'', Hydrometallurgy 40, pp 359-368, 1996.