

Küre Bölgesi Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Hidrometalurjik Yöntemle Kazanımında Mekanik Aktivasyon ve Hidrojenperoksit İlavesinin Etkisi

¹Seda ULU, ¹Figen ÖZBOZ, ¹Mehmet UYSAL, ²Harun GÜL, ¹Ahmet ALP, ^{3*}Ali Osman AYDIN

¹ Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Türkiye

²Gümüşova Meslek Yüksekokulu, Metalurji Bölümü, Düzce Üniversitesi, Türkiye

³ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Türkiye

Özet

Bakır sahip olduğu özellikler nedeniyle gerek metalik halde gerekse çeşitli bileşikleri halinde günümüzde birçok alanda yaygın olarak kullanılan parlak bir metaldir. Bakır üretimi genellikle pirometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Fakat gerek mali sebepler gerekse çevresel duyarlılık nedeniyle bakır kazanımında hidrometalurjik yöntemler de önem kazanmaktadır. Bu çalışmada Küre bölgesi Bakır Cevherlerinin hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi sağlanmıştır. Öncelikle konsantre bakır cevheri gezegensel değirmende aktive edilmiştir. Aktive edilmiş ve edilmemiş cevherler daha sonra liç işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen çözeltilerden atomik absorpsiyon spektrometresi ile çözeltideki bakır miktarları ve bakır liç verimleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrometalurji, bakır cevheri, mekanik aktivasyon, hidrojen peroksit, liç.

Abstract

Copper is a bright metal which is widely used in many areas because of the properties today in form of metallic or various compounds. Copper production is usually carried out by pyrometallurgical methods. However, due to financial considerations and environmental sensitivity, the importance of hydrometallurgical methods in copper recovery is gaining importance. In this study, hydrometallurgical methods were used to evaluate the Küre region copper ores. The concentrated copper ore activated in the planetary mill. After that the activated and non-activated ores are subjected with leaching. Copper extraction efficiencies were calculated from the obtained solutions by atomic adsorption spectrometry.

Keywords: Hydrometallurgy, Copper Ore, Mechanical activation, hydrogen peroxide, leach.

1.Giriş

Cevherlerinden bakır üretimi yapılırken pirometalurjik, hidrometalurjik, biyometalurjik ve elektrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır [1]. Kalkopirit ($CuFeS_2$), dünyada en önemli bakır içeren minerallerden biri olup, bu nedenle bakır endüstrisi için son derece önemlidir.

*Corresponding author: Address: Faculty of Arts and Sciences, Chemistry Department, Sakarya University, Turkey. E-mail address: aaydin@sakarya.edu.tr, Phone: +902642956038

Endüstriyel olarak kalkopirit konsantresi pirometalurjik yöntemlerle işlenmektedir. Sülfürlü konsantrelerin kavurma ve pirometalurjik işlemleri kükürt dioksit (SO₂) oluşturmakta ve atmosferin kirlenmesine neden olmaktadır. Ergitme işleminin büyük ölçekli prosesler hariç yüksek maliyetli olması ve bu işlem sırasında SO₂ oluşması nedeniyle, geleneksel ergitme işlemine bir alternatif olarak hidrometalurjik prosesler için araştırmalar hızlanmıştır [2]. Bu yöntemlerde temel prensip cevher içindeki kıymetli elementi, olabildiğince seçici olan bir reaktif ile çözündürerek çözeltilmeye almaktır. Sülfürlü bakır cevherleri yükseltgen maddelerin bulunduğu liç çözeltilerinde veya yükseltgendikten sonra asidik veya kompleksleştirici maddelerin olduğu çözeltilerde liç edilmektedir [3].

Hidrometalurjik yöntemlerde maden yatağından çıkartılan cevher, kırma ve öğütme işleminden sonra uygun liç çözeltilisiyle çözündürme yapılarak elde edilen çözeltiliden metalik bakır üretilmektedir. Bakır cevherlerinin liçinde sülfürik asit, amonyak, amonyum tuzları, klorür-sülfat çözeltileri, nitrat çözeltileri ve mikroorganizma bulunan çözeltiler kullanılabilir. Sülfürik asit oksitli bakır cevherlerinden bakır üretiminde en çok kullanılan liç çözeltilisidir. Sülfürlü bakır cevherlerinin liçinde tek başına kullanılamaz. Beraberinde yükseltgen olarak Fe₂(SO₄)₃ veya O₂ vb. kullanılmaktadır. Diğer bir şekilde, sülfürlü bakır cevheri kalsine edildikten sonra sülfürik asit içerisinde çözündürülür. Amonyak ve amonyum tuzları oksitli bakır cevherleri ve nativ bakır cevherinin çözündürülmesinde, klorür çözeltileri (FeCl₃, CuCl₂) konsantre sülfürlü bakır cevherlerinin çözündürülmesinde ve klorür-sülfat çözeltileri bakır matının çözündürülmesinde liç çözeltilisi olarak kullanılmaktadır. Oksitli bakır cevherlerinin ve sülfürlü bakır cevherlerinin hidrometalurjik yöntemle işlenmesinde farklılıklar vardır. Oksitli bakır cevherlerinin liç edilmesinde asidik veya kompleksleştirici çözeltiler kullanılırken, sülfürlü bakır cevherleri yükseltgen maddelerin bulunduğu liç çözeltilerinde veya yükseltgendikten sonra asidik veya kompleksleştirici maddelerin olduğu çözeltilerde liç edilmektedir. Sülfürlü cevherler oksitli cevherlere göre çözünmeye karşı daha dirençlidir [4].

Cevherler tane iriliği ve mineral içeriği yönünden heterojen bir yapı gösterirler. Bu nedenle cevher, liç işleminden önce serbestleşme sağlanıncaya kadar kırılıp öğütülmeli ve bazen de sınıflandırılmalıdır. Böylece daha hızlı bir çözünme ve daha az çözücü kullanımı sağlanmış olur [5]. Kalkopiritin liçi sırasında elementel kükürdün tanelerin etrafında çözünmeyi engelleyici bir tabaka oluşturması veya çeyitli demir çökeleklerinin oluşumu gibi etkenlerden dolayı reaksiyon hızları düşük olmaktadır. Diğer yandan liç öncesi mekanokimyasal bir ön işlem, diğer deyişle mekanik aktivasyon uygulamasının çözünmeyi hızlandırdığı bilinmektedir. Mekanik aktivasyon ile metal süflürlerin kimyasal reaksiyon yeteneklerinin arttığını gösteren pek çok çalışma yapılmıştır. Bu işlemde çok ince öğütme yapılarak, taneler özgül yüzey enerjisi ve elastik uzama enerjilerinin artmasıyla fiziksel ve fizikokimyasal olarak yapısal değişime

uğratılmaktadır. Bunun sonucunda da daha sonraki çözme işlemlerinde metal kazanma verimleri ve çözünme hızları artmaktadır [6].

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzeme

Bu çalışmada kullanılan cevher örnekleri, Kastamonu ili Küre Bölgesi Bakır İşletmeleri aracılığıyla konsantre halde temin edilmiştir. Konsantre cevher 74 mikron elek altına elenmiştir. Konsantre bakır cevheri 1/30 katı/bilye oranında, 2 saat ve 600 devir/dk koşullarında gezegensel bilyalı değirmende WC bilyalar kullanılarak mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur [3]. Daha sonra mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan numunenin kimyasal analizi BRUKER AXS'in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmıştır [7]. Cevherin bileşimi % 17,92 Cu, % 32,855 Fe, % 43,29 S, % 2,672 Zn, % 0,232 Co, % 1,99 SiO₂, % 0,59 Al₂O₃, % 0,45 diğerleri olarak belirlenmiştir.

2.2. Yöntem

Hidrometalurjik yöntemlerle bakır kazanımında klasik liç yönteminin mekanokimyasal aktivasyon işlemlerine tabii tutulmuş cevher ve aktive edilmemiş cevher arasındaki farklarının karşılaştırılabilmesi için direkt liç çalışmaları yapılmıştır. Liç çalışmaları aktive edilmiş ve aktive edilmemiş cevherler kullanılarak hiçbir termal ön işlem uygulanmaksızın sülfürik asit çözeltisinde yapılmıştır. Bu çalışmalarda liç süresi, hidrojen peroksit miktarı, katı-sıvı oranı gibi parametreler incelenmiştir. 3 M sülfürik asit çözeltisi, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 25⁰C sıcaklık parametreleri sabit tutulmuştur. Hidrojen peroksit ilavesiyle oksijenin yükseltgeyici özelliği kullanılarak liç verimi karşılaştırılması yapılmıştır.

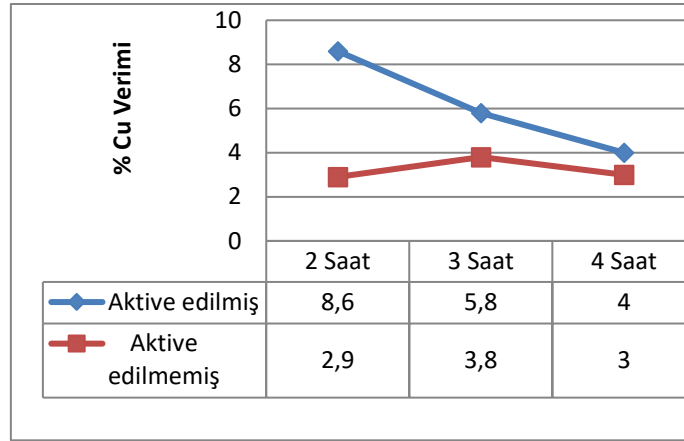
Hidrometalurjik proses sonunda elde edilen çözeltiler atomik adsorpsiyon cihazıyla analiz edilip liç verimi hesaplanmıştır.

3. Bulgular

3.1. Direkt Liç Çalışmaları

3.1.1. Mekanik Aktivasyon ve sürenin liç verimine etkisi

Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numunelerin liç çalışmaları 120, 180 ve 240 dk boyunca 3M sülfürik asit çözeltisi içerisinde, 1/30 katı/sıvı oranında, 300 devir/dk karıştırma hızıyla, 25⁰C sıcaklıkta yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen veriler Şekil 1'deki gibidir.

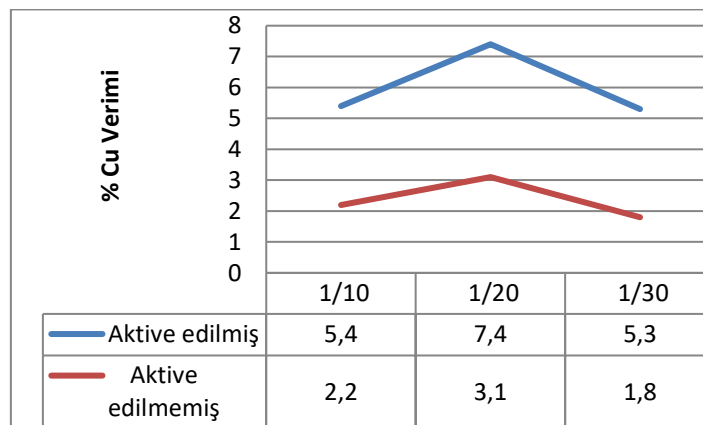


Şekil 1. Aktivasyon ve sürenin sülfürlü bakır cevherinin liç verimine etkisi

Şekil 1'deki grafikte görüldüğü gibi 2 saat boyunca liç yapılmış aktive edilmiş ve edilmemiş cevherin liç verimi arasında yaklaşık 3 kat fark bulunmaktadır. Süre çalışmaları boyunca yapılan 6 çalışmada aktive edilmiş cevherlerin liç veriminde daha etkili olduğunu göstermiştir. Yukarıdaki grafikte ifade edildiği gibi liç süresinin artışı liç veriminde olumsuz yönde gelişme göstermektedir. Ayrıca çözeltiye herhangi bir yükseltgeyici (hava, H_2O_2 vb) verilmemesi nedeniyle, ilk çözünme reaksiyonları sonucu çıkan kükürdün cevherin tanelerinin etrafında engel olarak birikmesi nedeni ile verimler çok düşük kalmaktadır.

3.1.2. Mekanik aktivasyon ve katı/sıvı oranının liç verimine etkisi

Katı/sıvı oranının bakır verimine etkilerini belirlemek için 1/10, 1/20 ve 1/30 katı/sıvı oranlarında aktive edilmiş ve aktive edilmemiş cevherlere $25^{\circ}C$ sıcaklıkta, 3M'lık sülfürik asit çözeltisinde, 2 saat boyunca, 300 devir/dk karıştırma hızında liç çalışmaları yapılmıştır. Katı/sıvı oranının liç verimine etkisi Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Katı/Sıvı oranı değişiminin liç verimine etkisi

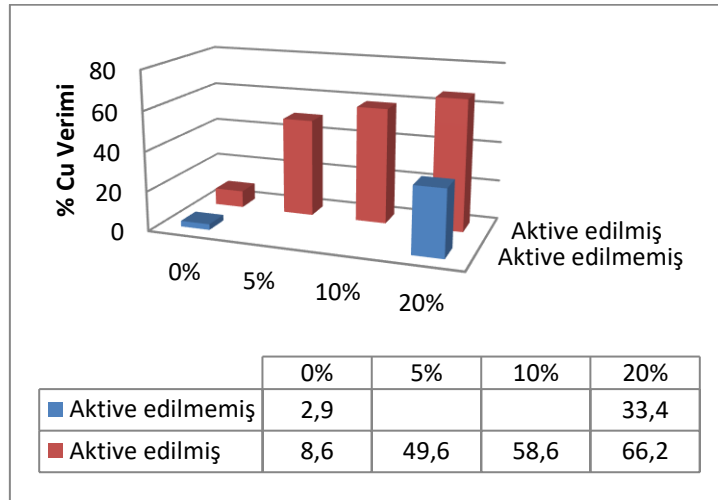
Bu verilere göre sırasıyla 1/10, 1/20, 1/30 katı/sıvı oranlarında aktive edilmemiş cevherde verim %2,2, %3,1, %1,8 iken, aktive edilmiş cevherde verim %5,4, %7,4, %5,3 olarak elde edilmiştir.

Ayrıca çözeltiliye herhangi bir yükseltgeyici (hava, H₂O₂ vb) verilmemesi, sıcaklığın oda sıcaklığı gibi çok düşük olması nedenleriyle, ilk çözünme reaksiyonları sonucu çıkan kükürdün cevherin tanelerinin etrafında engel olarak birikmesi sonucu verimler çok düşük kalmaktadır.

3.1.3. Mekanik aktivasyon ve Hidrojen peroksit ilavesinin liç verimine etkisi

Hidrojen peroksit ilavesinin etkisinin incelenmesi için 2 saat süreyle, 25⁰C sıcaklıkta, 3M sülfürik asit içerisinde, 1/20 katı/sıvı oranında, 300 devir/dk karıştırma hızında liç çalışmaları yapılmıştır. Liç çalışmalarında hacimce %5, %10, %20 oranında H₂O₂ ilavesi yapılmıştır.

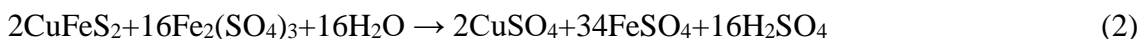
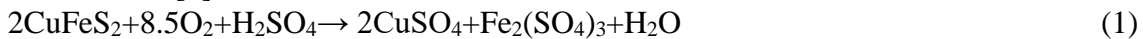
Daha yüksek bir bakır çözünme oranı elde edebilmek için liç çalışmalarında bilinen en iyi oksitleyicilerden biri olan hidrojen peroksit kullanılmıştır. Hidrojen peroksit asidik çözeltilerde en güçlü oksitleyicilerden biri olarak bilinmektedir [9]. H₂O₂ ilavesinin aktive edilmiş ve aktive edilmemiş cevherlerde bakır çözündürme oranına etkisi Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. Hidrojen peroksit ilavesinin liç verimine etkisi

Şekil 2’de görüldüğü gibi hacimce %20’lik H₂O₂ ilavesi sonucunda bakır verimi 25⁰C sıcaklıkta bile %66,2’ye kadar artmıştır. Mekanik aktivasyonla birlikte H₂O₂ ilavesi bakır çözünme oranını yaklaşık 23 kat arttırdığı görülmektedir.

Oksijen varlığında ve yüksek sıcaklık şartları altında kalkopiritin liçinde aşağıda belirtilen reaksiyonlar gereği bakır çözünürken kükürdün sülfata kadar yükseltgenebildiği (1-5 nolu reaksiyonlar gereği), ayrıca bir kısım kükürdün ise elementel kükürde yükseltgendiği belirtilmektedir [8]:



Sonuçlar

Aktive edilmemiş sülfürlü bakır cevherinde 3M sülfürik asit çözeltisi içerisinde, 1/30 katı/sıvı oranında, 300 devir/dk karıştırma hızıyla, 25⁰C sıcaklıkta 120 dk boyunca yükseltgen olmadan yapılan liç çalışmasında %2,9 verim elde edilmişken aktive edilmiş sülfürlü bakır cevherinde aynı şartlarda %8,6 verim elde edilmiştir. Aynı koşullarda 180 dk boyunca liç çalışması yapılan aktive edilmemiş cevherde %3,8 iken aktive edilmiş cevherde %5,8 saptanmıştır. Yine aynı koşullarda 240 dk boyunca liç çalışması yapılan aktive edilmemiş cevherde %3 iken aktive edilmiş cevherde %4 verim saptanmıştır. Yükseltgen olmadan ve düşük sıcaklıkta sülfürlü cevherlere yapılan liç çalışmalarında sürenin etkisi son derece sınırlı kalmıştır.

Katı/sıvı oranının liç verimine etkisinin incelendiği çalışmada 25⁰C sıcaklıkta, 3M'lık sülfürik asit çözeltisinde, 2 saat boyunca, 300 devir/dk karıştırma hızında sırasıyla 1/10, 1/20, 1/30 katı/sıvı oranlarında yükseltgen olmadan ve düşük sıcaklıkta liç sonucu aktive edilmiş ve edilmemiş cevherde de verimler çok düşük kalmıştır (yaklaşık %2-8 arası).

Düşük sıcaklıkta liç sırasında yükseltgeyici etkisinin (H₂O₂ ilavesi ile) incelendiği çalışmada, aktive edilmiş cevherde en yüksek verime 3M sülfürik asit çözeltisi içerisinde, 1/20 katı/sıvı oranında, 300 devir/dk karıştırma hızıyla, 25⁰C sıcaklıkta 2 saat sürede %20 H₂O₂ ilavesi yapılmış çalışmada %66,2 olarak elde edilmiştir.

Pirometalurjik yüksek sıcaklık prosesleri ciddi ısı tüketen prosesler olduklarından çevre açısından yük getirmekte, çevrenin entropisini artırmaktadır. Bu çalışma, düşük sıcaklıklarda kompleks bakır cevherlerinin ciddi oranda çözündürülebileceğine, çevresel ısı yükün bu yolla azaltılması ve entropi artışının daha düşük düzeyde tutulmasının mümkün olabileceğine ışık tutmaktadır. Ayrıca bu çalışmada incelenmemiş olsa da diğer metal sülfür bileşiklerinin de hava gibi bir yükseltgeyici kullanarak yüksek bir verimle çözeltilmeye geçmesi ve kazanılmasının mümkün olabileceğine de işaret olup, bu da pirometalurjik proseslere göre önemli avantajlar sunmaktadır. Endüstriyel olarak sülfürlü cevherlerin değerlendirilmesinin Türkiye’de hemen hemen sadece pirometalurjik proseslerle yapıldığı göz önüne alındığında, bu çalışma daha az enerji gerektiren, pirometalurjik proseslerde olduğu gibi SO₂ gazı vermediğinden çevreye daha duyarlı bir proses olabileceğini de göstermektedir [7].

KAYNAKLAR

- [1] Parasad, S., Pandey, B.D., Alternative Processes for Treatment of Chalcopyrite - AReview, Mineral Engineering, 11(8), pp 763-781, 1998.
- [2] Akçıl A., Çiftçi H. “Küre piritli bakır cevherinin liçinde sülfür ve demir oksidasyonu yapan bakterilerin metal kazanımına etkisi”, Yerbilimleri, 28 (2003), 145-154
- [3] Demirel S., Rize Bölgesi Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü YLS Tezi, Türkiye, 2011.

- [4] Gülfen, M., Kalkopirit Cevherindeki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltilisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi, Doktora Tezi, Şubat, 2002.
- [5] Uyan Y., “Kastamonu-Küre’ Den Temin Edilen Bakır Cüruflarının Değerlendirilmesi”, Dicle Üniversitesi, Doktora Tezi, 2011.
- [6] Türkmen Y., “Sülfürlü Bakır Flotasyon Konsantrelerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Kazanımının Araştırılması”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Doktora Tezi, 2011.
- [7] Özboz F., Muhammet Kartal, Ahmet Alp, “Karadeniz Rize Bölgesi Bakır Sülfür Cevherlerinin Anodik Oksidasyon Prosesi İle Liçi Ve Çevre Açısından Önemi”, Isem2016, 3rd International Symposium On Environment And Morality, 685-693,2016.
- [8] Sital B., Ercan Keskin, M. Deniz Turan, H. Soner Altundoğan, “Sülfürik Asit Varlığında Hava Oksijeni Kullanarak Küre Kalkopirit Konsantresinden Bakırın Ekstraksiyonu”
- [9] Kilicarıslan A., Saridede M. N., Stopic S., Friedrich B., “Use of ionic liquid in leaching process of brass wastes for copper and zinc recovery”, International Journal of Minerals, 21, 138, 014.