

Piritli Atıkların ve Atık Küllerinin Mikrodalga Kavurma ile Değerlendirilmesi

Use of Microwave Roasting in Beneficiation from Pyrite Tailings and Ash

Y.İ. Tosun

Şırnak Üniversitesi, Maden Müh. Böl., Şırnak

ÖZET Ergani Elazığ ve Şırvan Siirt piritli bakır cevherleri konsantrat rde işlenerek zenginleştirilmektedir. Flotasyon sel llerinden pirit konsantresi olarak süpürülerek alınmaktadır ve ayrıca atık ürün olarak da alınmaktadır. Genellikle Ergani Konsantrat r nde 1,700 bin ton/yıl atık pirit konsantresi ürün olarak sülfürik asit üretimine gönderilmektedir. Ayrıca Siirt Şırvan'daki tesislerde yaklaşık 300 bin ton piritli atık değerlendirilmeden atık ürün olarak atılmaktadır. Bu atık ürünler içerikleri bakımından hem bakırca hem de diğer Au, Ag, Co gibi metal içerikleri açısından değerlendirilmeleri gerekmektedir. Bu çalışmada atık pirit numuneleri mikrodalga kavurmaya tabi tutularak sülfürik asit, hipo klorür, ve hidroklorik asitlerde  z ltilmiŐtir. Seyreltik asit  z lteleri ile optimum sürede liç edilmiŐlerdir. Elde edilen sonuçlar kobalt, bakır, altın ve gümüşün kavurma iŐleminde s reye bağlı olarak kazanımının geliŐtięi belirlenmiştir. Bakır ve Kobalt da % 55-73 verimlere ulaŐılmıŐtır. Bunun nedeninin demir i eriği olduğu ve d Ő k kısmi kavurmanın avantajlı bir kazanım sağladığı belirlenmiştir.

ABSTRACT In Ergani Elazığ and Siirt Şırvan copper pyrite ore concentrators, pyrite is received as pyrite concentrate from concentrating copper by flotation swept and waste products. Ergani Concentrator produce the pyrite concentrate byproduct about 350 thousand tons for sulfuric acid production and about 1,700 thousand tons of pyrite waste sent to dispose, Siirt Şırvan copper pyrite is not also evaluated. These pyrite waste products both should be evaluated by the copper content and the other metals such as, Au, Ag, Co , must be evaluated in terms of high valuable metal contents. In this study, samples are subjected to microwave pyrite waste roasting and subsequently leached in sulfuric acid, hypo chloride, and

hydrochloric acid. The samples were leached with aqueous acid solutions at optimum time. The obtained results showed the improved recoveries for cobalt, gold, silver and copper, in the advancing time of microwave roasting. Copper and cobalt have been achieved in 55-73% yield. The reason for this is that the iron content of waste and low partial conventional roasting provide an advantageous gain.

1. GİRİŞ

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde bakır cevherleri kompleks piritik hidrotermal cevher yatakları olup, kısmen zengin % 2-4 Cu içeren sülfürlü damarlardan teşkil olmaktadır. Ergani, Siirt Şirvan ve Hakkari bakırlı kurşun çinko sülfür yatakları geniş rezerv dağılımı göstermektedir. Ergani bakır konsantratöründe birkaç milyon tonluk cevher işlenerek en az yaklaşık 100 bin ton konsantre üretilmektedir. Yaklaşık her yıl 1 milyon tonluk pirit atığı ve 300 bin ton pirit konsantresi çıkmaktadır. Siirt Şirvan konsantratörün de 400 bin ton yılda ham cevher üretilirken yaklaşık 300 bin ton pirit atığı üretilmektedir. Bu nedenle yörede yaygın olarak atık pirit ürünü açığa çıkmaktadır. Bu atıkların toz boyutta oluşu genellikle, 75 mikronluk aşırı ince bir boyutun altında oluşu bunların kavurma ve çözeltme ile değerlendirilmesinde avantajlı olabilmektedir. Ülkemizde özellikle Siirt ve Hakkari yöresinde 15 m kalınlığında ve dağınık olarak geniş bir alana yayılmış bulunan bu piritli cevherlerin Cu ve Zn üretimi dışında da atıklarının değerlendirilmesi ekonomik yarar sağlar. Cevher içersindeki silikatları da içermekte olan pirit atıklarının Fe üretiminde değerlendirilebilirliği bu çalışmada ayrıca kimyasal olarak irdelenmiştir.

Bu çalışmada; Mikrodalga kavurma niteliklerinin ve kavurma şartlarının belirlenmesi için ön testler yapılarak kimyasal nitelikleri, reaktiviteleri de incelenmiştir. Bu deneyler sonucunda pirit atıklarının çözeltme ile metal üretiminde avantajlı olduğu belirlenmiştir. Co, Cu, Au, Ag vs. gibi metalik değerlerin çöeltilebildiği ve elektroliz ile çözeltiden kazanımı ekonomiye fayda sağlayacaktır.

2. ERGANİ VE SİİRT PİRİTLİ BAKIR YATAKLARI

Alp orojenez kuşağında yer alan Türkiye’de etüd edilen 650 bakır zuhuru 4 ana metalojenik provens içerisinde görülür;(Şekil1, MTA,1981)

1. Makedonya-Balkanlardan gelerek Istranca’dan sonra Karadenizden geçerek Sinop yakınlarından itibaren Doğu Karadeniz boyunca devam eden Kafkaslar ve

olmadıkları görülmektedir. Kırklareli – Dereköy porfiri bakır yatağı ülkemizdeki fizibilite çalışmaları tamamlanmış bu tipteki tek yataktır.

Aşıköy ve Bakibaba yataklarındaki cevher rezervi ile Cu, S, Co, Au, Ag tenörleri Çizelge 1 de metal içerikleri ve ekonomik değerleri verilmiştir. Ayrıca bu yataklardan Outokumpu Oy firmasının geliştirdiği akım şemasına göre, % 80 verimle % 15 Cu tenörlü kalkopirit konsantresi üretileceği öngörülmektedir, yataklardan elde edilecek pirit ve kalkopirit konsantreleri miktarları ve bunların ekonomik değerleri Çizelge 1 de verilmiştir (MTA, 1981). Yatakların içerdikleri metal değerlerine bakıldığında kobaltın bakıra oranla üç kat daha fazla ekonomik değer oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca yataklarda bakıra eşdeğer altın bulunmaktadır.

Pirit atıklarının değerlendirilmesinde uygulanan genel işlem sülfürik asit üretimine göndermeden çözüme olmaktadır. Bakırlı pirit cevherleri konsantratörde önce fiziksel yöntemlerle cevherlerden pirit ve bakır mineralleri flotasyonla zenginleştirilmektedir. Daha sonra elde edilen bakır konsantrelerinden izabe işlemi ile blister bakır, pirit konsantrelerinden ise oksitleyici kavurma işlemi ile SO₂ sonra H₂SO₄ üretilmektedir. Bu işlemler sırasında;

Bakır konsantrelerin de bulunan altın ve gümüş izabede blister bakırda kalmakta daha sonra rafinasyon işlemleri sırasında kazanılmaktadır. Ancak altın ve gümüşün kazanılma oranı cevherlerden elde edilecek bakır tenörü oranına bağlı olup bu oran Ergani cevheri için % 4 dolayındadır. Kobalt ise izabe sırasında konverter cürufuruna geçmekte ve değerlendirilememektedir.

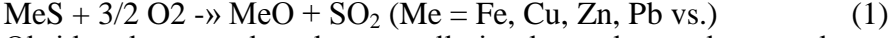
Genellikle pirit konsantrelerinde kalan Co, Cu, Au ve Ag gibi metalik değerler ise kavurma işlemi sonrası pirit atık küllerinde kaldıklarından ancak küllerin değerlendirilmesi sırasında kazanabilmektedir.

3. PİRİTLİ ATIKLARIN KAVRULMASI

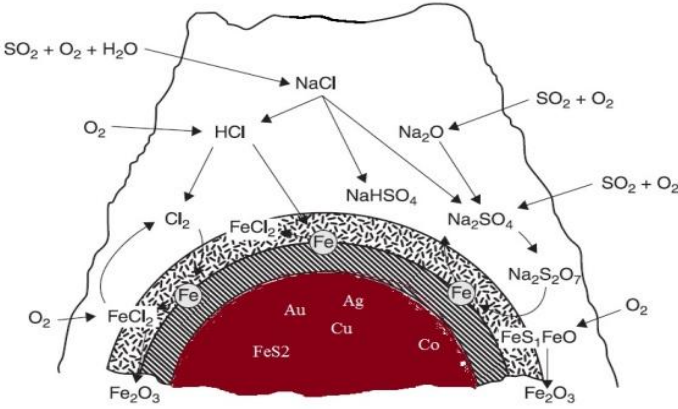
Sülfürlü cevherlerden söz konusu metallerin kazanılması amacıyla son yıllarda hidrometalürjik süreçler pirometalürjik süreçlere seçenek olarak geliştirilmişlerdir. Üretilen toplu konsantreler liç edilmektedir. Pirit ve gang minerallerine oranla cevherde bulunan diğer sülfür mineralleri yükseltgeyici etkenlerle sülfatlı ortamda Fe⁺³ veya basınç altında O₂ ile (Canbazoğlu, 1979, Çolak ve Alken 1987), klorlu ortamda Fe⁺³ veya Cu⁺² ile, nitrik (Çopur vd., 2001), asitli ortamda O₂ ile ve amonyaklı ortamda basınç altında O₂ ile çözündürülmektedir (Beşe vd., 2010).

4. PİRİT KÜLLERİNDEN Co, Cu, Au VE Ag KAZANILMASI

Ferrik klorür ile liç, küprük klorür ile liç, amonyaklı ortamda oksijen ile liç yöntemlerinin pirit küllerinde etki olduğu belirlenmiştir. (Okuba vd. 1968, Sokiç vd. 2009). Bu yöntemlerde pirit konsantreleri kavrulduktan sonra metal sülfürler aşağıdaki tepkimeye göre yükseltgenmektedirler: (Canbazoglu, 1979, Çopur vd., 2001)



Okside dönüştürülen bu metallerin kazanılmasında uygulanan temel uygulama (Arbiter vd., 1979):



Şekil 2. Pirit Atıklarının Kavurma sonrası Çözeltme Reaksiyon Türleri

4.1 SülfürikAsit ile Liç

Küller düşük asit (% 1 H_2SO_4) içeren çözeltilerle liç edilmektedir. Suda çözünen bakır sülfat ile asitte çözünen bakır oksitler bu işlemde özündürülürken diğer bakır bileşikler liç artığında kalmaktadır. Oluşan liç çözeltilerinin çözülme kısımlardan ayrılması problem olmaktadır.

Bakır % 30-70 dolayında verimlerle kazanılırken diğer metaller arzulanan verimlerle alınamamaktadır,

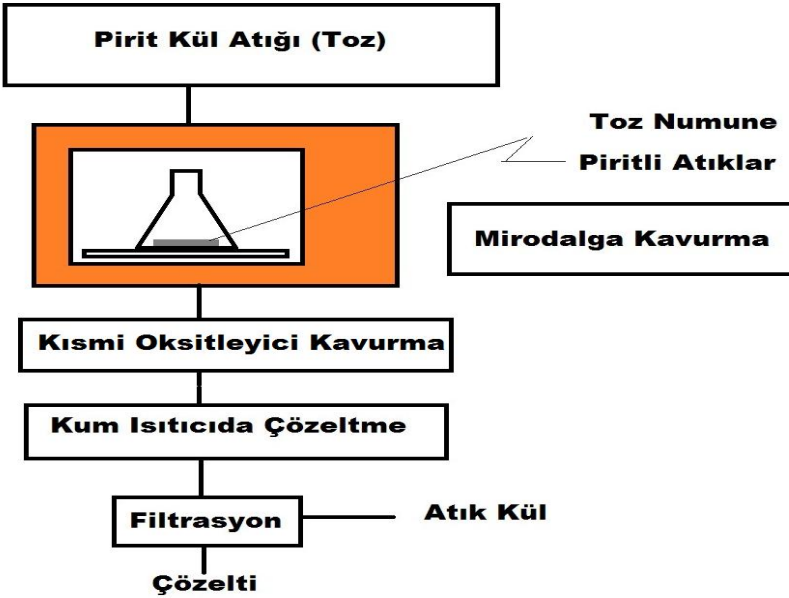
Liç çözeltilerinden bakır semantasyonla sementte bakır olarak elde edilmektedir.

4.2 Sülfatlayıcı Kavrurma ve Liç

Küller düşük asit (% 1 H_2SO_4) içeren çözeltilerle liç edilmektedir. Suda çözünen bakır sülfat ile asitte çözünen bakır oksitler bu işlemde çözündürülürken diğer bakır bileşikleri liç artığında kalmaktadır. Oluşan liç çözeltilerinin çözülme kısımlardan ayrılması problem olmaktadır ve bakır % 30-70 dolayında verimlerle kazanılırken diğer metaller arzulanan verimlerle alınamamaktadır. Liç çözeltilerinden bakır semantasyonla sementte bakır olarak elde edilmektedir.

5. METOD VE MALZEMELER

Bu yöredeki düşük tenörlü demir cevherleri ve pirit atıklarının ileri kavrulmasıyla metal üretimi gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin X ray difraktometre analizleri mikroskobik incelemeler ile mineralojisinin tane boyutunun, fiziksel ve kimyasal parametrelerin çözeltme niteliğine etkileri belirlenmiştir. Temsili Ergani ve Şirvan 100 gr lık pirit atıkları mikrodalga ile belirli süre kavrulduktan sonra 600-700°C 'de 1 saat kavrulmaktadır küllere önce belirli oranlarda derişik sülfürik asit karıştırılmakta ve kavruktan sonra bu ürün %10 katı/sıvı oranında 3M seyreltik asitte liç edilmektedir. Deneylerde kullanılan yöntem akım şeması aşağıdaki Şekil 3 de gösterilmiştir.



Şekil 3. Pirit Atıklarının Mikrodalga Kavrurma ve sonrası Çözeltme Akım Şeması.

Burada amaç demir oksitleri sülfatlamadan demir dışı metal oksitleri seyreltik asitte çözünen sülfatlara dönüştürmektedir.

Bu işlemin sakıncaları aşağıda verilmiştir:

Süzme güçlüklerini azaltmak için asit karıştırılan küllerin peletlenerek kavurma işleminin yapılması gerekmektedir.

Bakır, çinko ve kobalt yüksek verimlerle kazanılsa da, fazla arsenik içeren küllerden arseniğin zor çözünmesi nedeniyle liç artığının demir girdisi olarak yüksek fırına beslenebilmesi mümkün olamamaktadır.

Liç çözeltilerinden bakır semantasyonla kobalt ve çinko ise pH yükseltilerek elde edilir.

Deneylede Ergani Elazığ ve Şirvan Siirt konsantratör tesislerinin atık olarak tumba ettiği bu toz atıklar silis içeriğinden ötürü inşaat malzemesi olarak değerlendirilmesi öngörülmüştür ancak ortalama % 0,7- 1,2 Cu tenörlüdür ve toplam yaklaşık 270 bin ton Cu ve 30 bin ton Co içermektedir. Ayrıca 255 ton Ag ve 63 ton Au içerebileceği tahmin edilmektedir.

Cu içeren temsili atık numuneleri Ergani ve Şirvan konsantratöründen atık stoklarından alınan pirit numuneleri toz olarak alınmış ve oksitleyici koşullarda 750 °C'de 3 saat 100 gr numuneler olarak kavurulmuş ve elde edilen küller analize tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmalara tabi tutulan atık pirit küllerinin analizi aşağıdaki Çizelge 1 de verilmiştir.

Çizelge 1- Deneylede Kullanılan Örneklerin Kimyasal Bileşimi

Atık Numune	Kümülatif Miktar Stok	Cu%	S%	Co%	Au,ppm	Ag,ppm
Ergani	2,200,000	0,7	37,4	0,33	3	16
Şirvan	1,300,000	1,2	33,2	0,22	2	22

Temsili atık numunelerinin boyutu (%90 -325 Mesh) üzerinde doğrudan hidrometalurjik süreçler ve küller(% 48 -325 Mesh) üzerinde ise oksitleyici kavurma süresinin etkisi incelenmiştir.

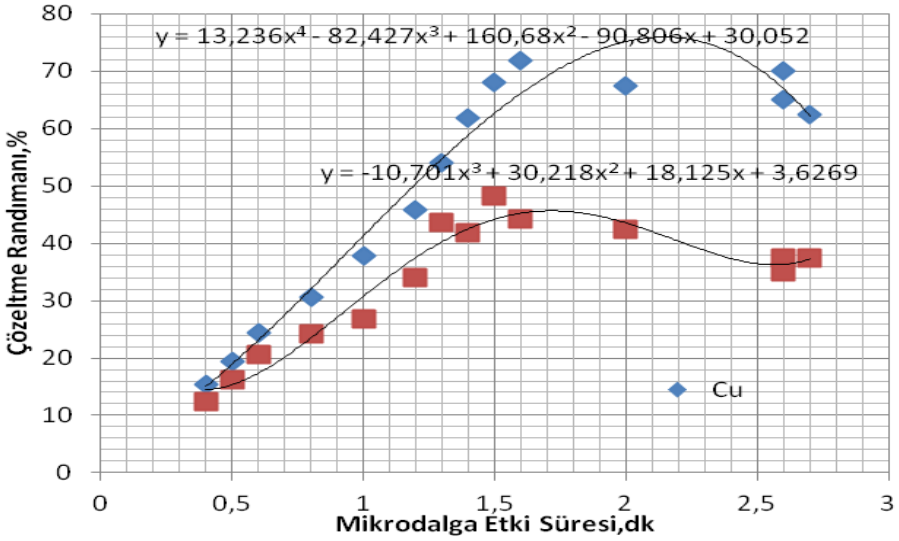
5.1 Mikrodalga Etkili Kavurma ve Liç

Ergani ve Şirvan piritli bakır konsantratör atıklarının 100gr lık temsili 75 mikronluk toz numuneleri oksitleyici liç öncesi oksitleyici şartlarda 1ile 5 dk süreler arasında mikrodalga kavurmaya tabi tutulmuştur. Test sonuçları 3M HCl asit ile 30 dk kaynatma sonrası Cu ve Co kazanım verimleri olarak belirlenmiştir.

Test sonuçları Şirvan pirit atıkları için Şekil 4 de Ergani pirit atıkları için Şekil 5 de gösterilmiştir.

Şirvan Piritli Atıkların Doğrudan Mikrodalga Etkili 2,5 dk Kavurulmasından sonra Asit Liçi belirli sürelerde 100 °C e liç edilmiştir. Test sonuçları Şekil 6 de gösterilmiştir.

Şirvan piritli bakır atıklarının oksitleyici liçi 100°C, 3 saat, 1/5 katı/sıvı oranında, 3M H₂SO₄ çözeltisinde 100gr atık numune çözme olarak gerçekleştirilmektedir. Ürün çözelti süzülerek ICP analizine Cu, Co için incelenmiştir. Hidroklorik asit liçinde ise 100°C, 3 saat, 1/5 katı/sıvı oranında, 3M HCl çözeltisinde 100gr atık numune çözme olarak gerçekleştirilmektedir. Her iki farklı asit şartlarında numunelerin metal bileşenlerinin dağılımı olarak Cu, Co kazanılabilme olanakları araştırılmıştır.



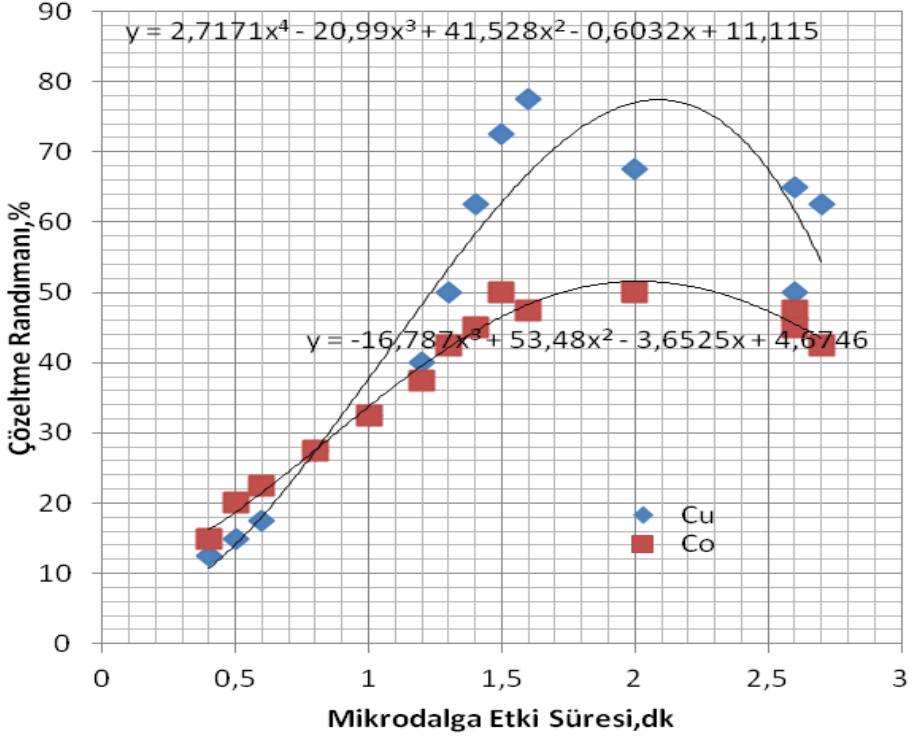
Şekil 4. Şirvan Piritli Atıkların Doğrudan Mikrodalga Etkili Kavurulması ve Metal Kazanımına Etkisi (1/5 katı/sıvı oranında, 3M HCl çözeltisinde 100°C, 3 saat liç)

6.SONUÇLAR

Bu çalışmada; pirit atıkları ile beraber düşük tenörlü Fe cevherleride fiziksel, kimyasal, dokusal özellikleri incelenerek yapılan deney sonuçlarına yer verilerek pirit atığı ile arasındaki fark belirlenmiştir. Bu çalışmada Ergani ve Siirt yöresindeki bakır konsantratör atıklarının değerlendirilmesi temel olarak potansiyel nitelikleri açısından değerlendirilebilirliği belirlenmiştir. pirit küllerinden kavurma süreçleri ile bu metalik değerler kazanıldıktan sonra elde edilen demirce zengin ürünün demir hammaddesi

olarak değerlendirilebileceği belirlenmiştir. Özellikle mikrodalga kavurma ile işlem çok ekonomik olmaktadır.

Önerilen bu yöntemle göre cevherden elde edilecek toplu konsantre 700 °C de oksitleyici mikrodalga ile kavruktan sonra elde edilen küllerden oksitleyici asidik çözeltme ile Co, Cu, Au ve Ag yüksek oranda ekonomik olarak kazanılmaktadır. Ayrıca demir tenörü de daha yüksek olacaktır.



Şekil 5. Ergani Piritli Atıkların Doğrudan Mikrodalga Etkili Kavurulmasının Metal Kazanımına Etkisi (1/5 katı/sıvı oranında, 3M HCl çözeltisinde 100°C, 3 saat liç)

KAYNAKLAR

Al-Abeda SR, Jegadeesan G, Purandare J, Allen D: Leaching behavior of mineral processing waste: comparison of batch and column investigations. J Hazardous Materials, 2008, 153:1088–1092.

Antonievic, MM, Z. Jankovic M. Dimitrijevic, 1994, Hydrometallurgy 35 187

Arbiter, N., Kuhn, M, C, Kling, H., 1974, Anaconda Arbiter Process for Copper, CİM Bulletin, vol. 67, no 742, February, s. 62-71

- Beşer, A., Borulu, N., Çopur, M., Çolak, S., , Ata, O.N., 2010, Optimization of dissolution of metals from Waelz sintering waste (WSW) by hydrochloric acid solutions, Chemical Engineering Journal, vol. 162, No. 2, Dergi ISSN 0308-8146
- Canbazoğlu, M., Sülfürlü Cevherlerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi, Madencilik. Aralık, 1979, s. 9-20.
- Çolak S., M. Alkan, MM, Kocakerim, Hydrometallurgy, 18 1987, 183
- Çopur, M., Optimization of dissolution of Zn and Cd metals from Waelz sintering waste by in aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution, Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research, vol (issue) 25(1), 17-29, (2010). Dergi ISSN: 1308-772X.
- Çopur, M., A. Yartaşı, C. Özmetin and M.M. Kocakerim, "Solubility of Stibnite Ore in HCl Solutions Saturated with Cl_2 Gas", Chem. Biochem. Eng. Q., 15(1), 25-28, (2001), Dergi ISSN 0352-9568
- Gerlach, J.K , Gock, E, D., Ghosh, S, K., Activation and Leaching of Chalcopyrite Concentrates with Dilute Sulfuric Acid, Int. Symposium on Hydrometallurgy, Chicago, AIME, Ed. Evans, D, J, I., Shoemaker, R, S., New York 1973, s. 403-416.
- Hover, E, P., Baker, R, D., Wong, M, M., Improvement in the Ferric Chloride Leaching of Chalcopyrite Concentrates, U S Bur. of Mines RI 8007, 1975
- Kunda, W., Hitesman, R., Veltman, H., Treatment of Sulphidic Copper Concentrate in Chloride Systems, Extractive Metallurgy of Copper, Las Vegas, AIME New York, 1976 s 738-813
- Kuşlu, S, Çavuş, F. The usage of microwave energy in analytical chemistry area and preparation of catalysis. Pamukkale Univ Muh Bilim Derg. 2008; 14(3): 262-277
- Kuyucak, S., Türkiye'nin Pirit Külü Kaynaklarının Demir ve Demir Dışı Metaller Yönünden Değerlendirilmesi, MTA Teknoloji Dairesi, Araştırma Raporu 1, Ankara, Nisan 1977
- MTA, Siirt Madenköy Fizibilite Etudu, Ankara, 1981
- Okubo, Y., Kowa Seiko Pelletizing Chlorination Process-Integral Utilization of Iron Pyrites, Journal of Metals, March, 1968, s. 63-67
- Scott, T, R., Dyson, N, F., The Beneficiation of Chalcopyrite Concentrates by Leaching with HCl- CaCl_2 and HCl- MgCl_2 Solutions, CSIRO IR 827, Trans. Inst. Mm. Met., 85 c, 1976, s. 40
- Sokiç, MD, B. Markoviç, D. Zivkoviç, Hydrometallurgy, 95, 2009, 273
- Tozawa, K., Umetsu, Y., Sato, K., On Chemistry of Ammonia Leaching of Copper Concentrate, Extractive Metallurgy of Copper, Las Vegas, AIME New York, vol. II, chap. 36, 1976, s. 706-721