

Bu makale aşağıda atıf bilgisi verilen makalenin Türkçe çevirisidir.

Atıf bilgisi: Başkurt, B., Serdegeçti, M. T., Özçelik, K., Baştürkçü, H. 2022. Recovery Cu ad Ce from copper slag by using flotation and chemical methods. Bulletin of the Mineral Research and Exploration 169, 17-26. <https://doi.org/10.19111/bulletinofmr.1139294>



Maden Tetkik ve Arama Dergisi

<http://dergi.mta.gov.tr>

MADEN TETKİK VE ARAMA D E R G İ S İ	
İÇİNDEKİLER	
1. Sayı	1-10
2. Sayı	11-20
3. Sayı	21-30
4. Sayı	31-40
5. Sayı	41-50
6. Sayı	51-60
7. Sayı	61-70
8. Sayı	71-80
9. Sayı	81-90
10. Sayı	91-100

Bakır cürüfundan flotasyon ve kimyasal yöntemlerle Cu-Ce kazanımı

Recovery of Cu-Ce from copper slag by using flotation and chemical methods

Bekir BAŞKURT^{a*}, M. Tayhan SERDENGEÇTİ^a, Kaan ÖZÇELİK^a ve Hüseyin BAŞTÜRKÇÜ^a

^aMustafa Asım Köksal Mahallesi, Bozkurt Caddesi, Öksüt Misafirhanesi, Develi, Kayseri, Türkiye

Araştırma Makalesi

Anahtar Kelimeler:

Bakır Cürufu, Cu-Ce
Kazanımı, Flotasyon, Liç.

ÖZ

Cürüflar içerdikleri metalik değerler nedeniyle günümüzde ikincil kaynak olarak kabul edilmektedir. Cu, Ce, Zn, Ni, Co, Mo ve V açısından ekonomik işletme tenörlerine sahip olabilen bakır cürüfları, ısıtım işlemi sonucu oluşmaları sebebiyle karmaşık bir mineralojiye sahiptir. Artık olarak kabul edilen bu cürüflardan bakır ve diğer metallerin geri kazanımı amacıyla çeşitli yöntemler denenmektedir. Endüstriyel ölçekte bazı flotasyon tesisleri bu amaç için kullanılmaktadır. Ancak fiziksel ya da fiziko-kimyasal cevher zenginleştirme proseslerinin yeterli olamadığı durumlarda, hidrometalurjik yöntemlere başvurulmaktadır. Bu çalışmada, %0,9 Cu tenörüne sahip bir bakır cürufu üzerinde flotasyon ile zenginleştirme işlemi uygulanmış olup, %22,7 gibi satılabilir içeriklerde bakır konsantrisi elde edilmesine rağmen bakır kazanım verimi %40 gibi düşük bir değerde gerçekleşmiştir. Çalışmanın devamında doğrudan liç testleri yapılarak metal çözünme verimleri incelenmiştir. Çözündürücü olarak H₂SO₄ kullanılması durumunda jelleşme gözlemlendiğinden çözündürücü olarak HCl kullanılmasına karar verilmiştir. %20-25 katı oranında, 300 g/L HCl konsantrasyonunda, 25 g/L H₂O₂ ilavesi ile 2 saatte gerçekleştirilen liç işlemi sonucunda %70-80 civarında Cu ve Ce çözünme verimlerine ulaşılmıştır. Ek olarak, çözünen metallerin birbiriyle olan ilişkisi incelenmiştir ve Cu-Ce ve Al metal çözünme verimlerinin büyük oranda benzerlik gösterdiği (R²=0,9) tespit edilmiştir.

Geliş Tarihi: 05.11.2020

Kabul Tarihi: 12.09.2022

Keywords:

Copper Slag, Cu-Ce
Recovery, Flotation,
Leaching.

ABSTRACT

In our days, slags are considered secondary resources due to the metals they contain. Copper slags having economical operating grades in terms of Zn, Cu, Ce, Ni, Co, Mo, and V, have complex mineralogy due to their thermal processing based formations. Methods of recovery for copper and other precious metals from slags, have been studied, and for which, flotation plants in industrial scale are operated. In cases where physical or physico-chemical mineral processing methods are not sufficient, hydrometallurgical methods are applied. In this study, the flotation method was applied to a copper slag with 0.9% Cu grade. Copper recovery and the concentration grade were determined to be approximately 40 and 22.7% Cu, respectively. Metal extractions were examined through direct leaching tests. Using H₂SO₄ in the leaching, resulted in gel formation, leading to an investigation of the leach parameters using HCl. Cu and Ce extractions of around 70-80% were attained as a result of a test performed for 2 hours with the addition of 25 g/L H₂O₂ at a rate of 20-25% solids and 300 g/L HCl concentration. An examination of the metal relations, indicated that the dissolution behavior of Cu and Ce was quite similar to the Al dissolution (R²=0.9).

*Başvurulacak yazar: Bekir BAŞKURT, bekir.baskurt@gmail.com

1. Giriş

Günümüzde bakır üretimi, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon prensibine dayanan pirometalurjik yöntem ve cevherin asidik veya bazik çözelti yardımıyla çözüldürülmesi esasına dayanan hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Üretilen bakırın %80'i pirometalurjik, %20'si ise hidrometalurjik yöntemle üretilmektedir (Schlesinger vd., 2011).

Bakır minerallerinin yaklaşık olarak %80'i sülfürlü yapıda bulunmakta olup, en yaygın mineralleri ise kalkopirit ($CuFeS_2$), bornit (Cu_5FeS_4) kalkozin (Cu_2S)'dir. Sülfürlü bakır minerallerinin sulu ortamlardaki çözünürlüklerinin çok düşük olmasından dolayı, sülfürlü minerallerden saf bakır üretiminde pirometalurjik prosesler tercih edilmektedir. Bakır üretiminde, pirometalurjik proses adımları sırasıyla cevher hazırlama, zenginleştirme, ergitme-dönüştürme ve saflaştırma şeklinde sıralanabilir. Hidrometalurjik yöntemler ise genellikle oksitli bakır cevherlerine, düşük tenörlü sülfürlü bakır cevherlerine ve hurda veya artıktan metal kazanımı söz konusu olduğunda uygulanmaktadır. Hidrometalurjik yöntemler ise sırasıyla, metalin sulu faza alınması (liç), saflaştırma ve elektrolitik kazanım adımlarından oluşmaktadır (Beşe, 2017) .

Pirometalurjik yöntemlerle bakır üretimi esnasında, yan ürün olarak fazla miktarlarda cüruf artığı ortaya çıkmaktadır. Üretilen her bir ton bakır için yaklaşık olarak 2,5 ton bakır cürufu meydana gelmektedir. Ülkeler bazında bakır cüruf üretimi miktarları ise ABD 4 mt/y, Japonya 2mt/y, İran, Brezilya ve Oman'da ise sırasıyla 360.000, 244.000 ve 60.000 ton/yıl olarak gerçekleşmektedir (Najimi vd., 2011).

Kimyasal içerik bakımından tuvenan bakır cevherleriyle benzerlik gösteren bakır cürufları ikincil bakır kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Cüruflar genellikle izabe tesislerine yakın yerlerde yığınlar halinde depolanmaktadır. Cüruflar %30-40 oranında demir, %35-40 oranında silikat, %10'dan az alümina ve oksitlenmiş kalsit ve yaklaşık %1 civarında bakır içerikleriyle kullanım alanlarındaki ihtiyacı karşılayabilecek niteliktedir (Sanchez ve Sudbury, 2013). Cürufların değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmalar sonucunda yol balastı, dolgu hammaddesi, kumlama işlemi, çimento katkı maddesi ve çatı

malzemesi gibi yeni kullanım alanları ortaya çıkmıştır (Chen vd., 2011).

Bakır cürufunun pirometalurjik yöntemler sonucunda ortaya çıkması durumunda %3 civarında Cu tenörüne rastlanmakta iken, flash matında da yaklaşık %50 Cu bulunmaktadır. Ekonomik sebeplerden dolayı bu cüruf artığının ek bir yöntemle geri kazanılması zorunluluk haline gelmektedir (Uzkut ve Tunçer, 1981).

Bakır cürufunun değerlendirilmesinde flotasyon yöntemi tercih edildiği gibi, hidrometalurjik yöntemler de uygulanmaktadır. Flotasyon için soğumuş ve katılaşmış bakır cürufu boyut küçültme işlemlerinin ardından flotasyona hazır hale getirilir. Yavaş soğuyan bakır cürufunda, iri bakır kristalleri oluşurken, ani soğuma durumunda ise bakır ince boyutlarda kalır ve ince öğütme uygulansa bile tane serbestleşmesi gerçekleşmeyebilir. Bakır; cüruf içerisinde oksitli, sülfürlü veya metal formlarında bulunabilmektedir. Bundan dolayı toplayıcı olarak farklı kombinasyonlar kullanılabilir. Bakır cüruf flotasyonunda kullanılan toplayıcı reaktiflere örnek olarak ksantatlar, tiyokarbamatlar ve ditiyofosfatlar verilebilir. Bakır cüruf flotasyonu yapan bazı tesislere ait bilgiler Çizelge 1'de verilmiştir (Yılmaz, 2018).

Hidrometalurjik yöntemlerde temel prensip kayaç içerisindeki kıymetli kısımların, asidik veya bazik çözelti ortamlarında çözüldürülmesidir. Sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik ve hidroflorik asitler en yaygın kullanılan asidik çözüldürücülerdir. Asidik çözüldürücülerin, yüksek oranda tüketimleri ise istenmeyen bir durumdur. Asit tüketiminin çok yükseldiği durumlarda ise bazik çözüldürücüler tercih edilmektedir. Bazik çözüldürücüler, asidiklere göre daha seçimli bir çözme işlemi yapsa da, metal çözme verimleri görece olarak daha düşük kalmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bazik çözüldürücüler örnek olarak sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, amonyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyum karbonat ve sodyum sülfid verilebilir (Çakır vd., 2016). İlave olarak, sülfatlayıcı kavurmayı takiben su liçi ile de metalik değerler çözeltiye geçirilebilmektedir. Hidrometalurjik yöntemle cüruflardan metal elde edilmesinde etkili olan parametreler ise: 1) basit ve kısa bir proses olmaları; 2) ilk yatırım ve operasyonel maliyetlerinin düşük

Çizelge 1- Cüruf flotasyon tesislerine ait bilgiler.

İzabe	Saganoseki, Japonya	Toyo, Japonya	PASAR, Filipinler
Kapasite, t/g	450	450	370
Besleme Tenörü, % Cu	8,33	6,5	12,5
Konsantre Tenörü, % Cu	21,80	28,00	29,0-33,0
Artık Tenörü, % Cu	0,65	0,4	0,5-0,6
Konsantre Verimi, %	95,0	95,0	97,0-98,0
Kırma	Çeneli, Konik x2	Döner, Konik x2	Çeneli, Konik
Öğütme	Bilyalı x2	Bilyalı	Bilyalı x2
Flotasyon tane boyu	%50 -44 µm	%90 -44 µm	%75 -45 µm
Flotasyon Süresi	30 dk	30 dk	30 dk
Toplayıcı	SIPX, Tiyokarbamat	KAX, Tiyokarbamat	KAX, Ditiyofosfat
Köpürtücü	Çam Yağı, MF560	Çam Yağı	Çam Yağı, NF183

olması; 3) katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesi; 4) kapasite ölçeklendirmesinin esnek olması şeklinde sıralanabilir (Yao vd., 2018).

Bakır cüruflarının, sülfürik asitle liçi esnasında demir ve silisin aynı anda çözünmesi söz konusudur. Silisin çözünmesi ise pülpte jelleşme meydana getirmektedir. Cüruf içindeki demir silikat yapısına sahip mineral fazı, sülfürik asit ile reaksiyona girerek silisik asit oluşturmaktadır. Oluşan jel yapısı metal çözünme verimini olumsuz etkilemekle beraber, liç işlemi sonrasında katı sıvı ayrımını da güçleştirmektedir (Banza vd., 2002).

Basir ve Rabah (1999), tarafından yürütülen çalışmada bakır cüruflarının farklı asidik ve bazik ortamlarda Cu, Zn ve Pb metallerinin çözünürlükleri araştırılmıştır. NH_4OH kullanılarak yapılan deneylerde %81 Cu ve %73 Cu çözünme verimlerine ulaşılabilmek ancak bu verime ulaşabilmek için 13 M gibi çok yüksek NH_4OH konsantrasyonlarına çıkıldığı belirtilmiştir. Oldukça yüksek bir tüketim söz konusudur. Amonyumhidroksit kullanımı ile yüksek metal çözünme verimlerine ulaşılsa da reaktif tüketimleri miktarları yüksek kalmaktadır.

Yılmaz (2018) tarafından, Eti Bakır İzabe tesisine ait cüruf artıklarının farklı tane boyutlarında flotasyon özellikleri incelenmiştir. Tesis çalışma şartlarına göre, flotasyon tane boyutları ince boyut olarak 45 mikrometre ve iri boyut olarak 150 mikrometre şeklinde seçilmiştir. Çalışmada, flash ve konvertör tipteki iki farklı fırın cüruf artıklarının, sırasıyla 4:1

oranında karışımı kullanılmıştır. Birincil toplayıcı seçimi için, iki boyutta ksantat tipi KAX ve SIPX reaktifleri ile kinetik testler gerçekleştirilmiştir. İri boyutta SIPX ile %89,3 Cu kazanma verimi ile %10,98 Cu içerikli bir konsantre üretilirken, ince boyutta KAX ile %97,5 Cu kazanma verimi ile %8,33 Cu içerikli bir konsantre üretilmiştir. Destekleyici olarak ise Merkaptobenzotiyozol, R-İzobütül Ditiyofosfat, Modifiyeli Tiyokarbamat reaktifleri ile flotasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Flotasyon testlerinde, iri boyutta SIPX+DTP reaktif kombinasyonu ile %92,87 Cu kazanım verimi ile %11,46 Cu içerikli bir konsantre üretilmiş, ince boyutta ise aynı reaktif kombinasyonu ile %97,30 Cu kazanım verimi ile % 8,19 Cu içerikli bir konsantre üretilerek en iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Çakır vd. (2016) tarafından bakır rafinasyon cürufu flotasyon artıklarından bakırın geri kazanımı amacıyla yürütülen çalışma, bakır cürufun kalsinasyon sonrası liç işlemi ve doğrudan liç işlemi olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Bakır cürufu öncelikle farklı süre ve dev/dk hızlarda mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik aktivasyon sonrasında uygulanan doğrudan liç işlemi sonucunda %10-12 gibi çok düşük bakır çözünme verimlerine ulaşılmıştır. Çalışmanın devamında kalsinasyon ön işlemi sonrasında liç işleminin uygulanması ile doğrudan liç işlemine göre daha yüksek bakır çözünme verimlerine ulaşılmıştır. Kalsinasyon işlemleri 600 °C'de ve 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. İşlem esnasında farklı oranlarda Na_2SO_4 ilavesi yapılarak sülfatlı yapılar oluşturulması hedeflemiştir. Ağırlıkça %80

oranında Na_2SO_4 ilavesi ile kalsine edilen bakır cürufunun $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile liç işlemi sonucunda %60 Cu çözünme verimine ulaşılmıştır.

Bu çalışmada ise seçilen bakır cüruf artığının içeriğindeki Cu, Ce ve Fe metallere seçtif olarak çözündürülmesi hedeflenmiş olup, Cu ve Ce metalleri bakımından zengin bir liç çözeltisi elde edilmeye çalışılmıştır. Öncelikle flotasyon seçeneği değerlendirilerek, satılabilir nitelik ve verimde konsantrde elde etme olanakları araştırılmıştır. Daha sonra H_2SO_4 liçi ile çözündürme işlemi denenmiş olup, meydana gelen jelleşmeden dolayı devam eden çalışmalarda HCl kullanılmasına karar verilmiştir. Çözündürme aşamasında; reaksiyon süresi, pülp sıcaklığı, asit konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve katı oranı gibi temel parametrelerin metallere çözünürlükleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve metallere çözünme davranışlarının birbirleri ile ilişkisi araştırılmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

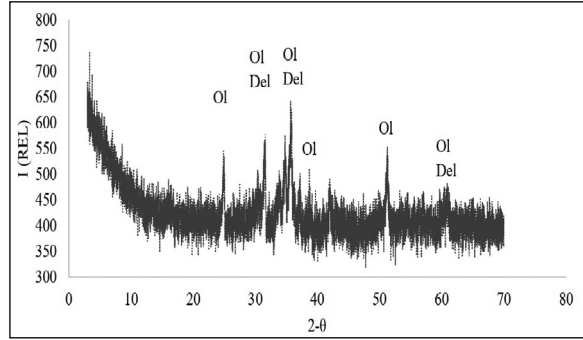
Bu bölümde, deneylerde kullanılan numuneye ait kimyasal analiz sonuçları ve mineral bileşimi ile deneylerde uygulanan flotasyon ve liç gibi yöntemlere ilişkin bilgiler yer almaktadır.

2.1. Malzeme

Balıkesir bölgesinden gelen bakır cürufu üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar kapsamında; karakterizasyon incelemesini takiben flotasyon ve liç deneyleri yapılmıştır. Mineralojik analizler XRD (X Işını Difraktometresi) ile, kimyasal analizler ise ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) ile gerçekleştirilmiştir.

Cüruf içindeki mineral fazlarının tespiti için yapılan XRD analizinde, bakır-demir oksit minerali olan delafosit ve cüruf düzenleyici olarak bilinen olivin mineraline ait piklere rastlanmıştır (Şekil 1).

Kimyasal analiz sonucuna göre (ICP), bakır cürufu yaklaşık %40 Fe, %2,2 Al, %5 Ca, %0,90 Cu ve 78 ppm kadar Ce içermektedir. Komple kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2'de gösterilmektedir. XRD analizi ile ICP sonuçları üzerinde bütünsel olarak bir değerlendirme yapıldığında, baskın olarak demir içeren fazların hâkim olduğu ve geriye kalan



Şekil 1- Bakır cürufu XRD analiz sonucu (Ol: Olivin, Del: Delafosit).

Çizelge 2- Komple kimyasal analiz sonucu.

Element	%	Element	ppm
Al_2O_3	4,29	Ce	78,64
CaO	7,00	Co	100,64
Fe_2O_3	57,29	Ga	45,22
CuO	1,13	Se	11,90
K_2O	0,55	V	120,68
MgO	0,60	Mo	108,56
MnO	0,25	Au	0,10
Na_2O	0,19		
PbO	0,35		
SiO_2	27,86		
Ateş Kaybı	0,10		

kısmın ise silikatlı minerallerden oluştuğu yorumu yapılabilmektedir.

Tuvenan cevher üzerinde yapılan elek analiz sonuçları ve farklı tane boyut gruplarında metal dağılımları Çizelge 3'te sunulmaktadır. Cürufun soğuma şartlarına göre mineraller farklı boyut gruplarında toplanabilmektedir. Fakat yapılan fraksiyonel analiz sonucunda Cu veya SiO_2 için bu durumun söz konusu olmadığı görülmektedir. Buna sebep olarak hızlı soğuma esnasında oluşan düzensiz kristal yapılar gösterilebilir.

2.2. Flotasyon Deneyleri

Zenginleştirme testleri kapsamında flotasyon deneyleri için öğütme işlemlerinde standart tip bond değirmeni kullanılmıştır. Flotasyon testlerinin tamamı -38 μm tane boyut grubunda, Denver D-12 tipi flotasyon makinası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir deney 2 kg numune kullanarak, %30 katı

Çizelge 3- Tuvenan bakır cürufunun çeşitli boyut fraksiyonlarındaki kimyasal analizi.

Boyut, mm	Miktar %	Cu, %		Fe, %		Ce, ppm		SiO ₂ , %	
		İçerik	Dağılım	İçerik	Dağılım	İçerik	Dağılım	İçerik	Dağılım
+4,0	3,9	0,75	3,3	39,16	4,0	78,92	3,9	26,70	3,7
-4,0+3,0	14,9	0,79	13,1	39,72	15,6	68,92	13,0	26,30	14,0
-3,0+2,0	17,0	0,93	17,6	39,09	17,6	80,86	17,5	26,60	16,2
-2,0+1,0	22,3	0,86	21,5	38,67	22,8	84,93	24,1	27,10	21,7
-1,0+0,5	13,9	0,81	12,7	38,11	14,0	56,99	10,1	27,90	14,0
-0,5	28,0	1,02	31,9	35,32	26,1	88,54	31,5	30,20	30,3
Toplam	100,0	0,90	100,0	37,90	100,0	78,74	100,0	27,86	100,0

oranında yapılmıştır. Flotasyon deneylerinde, yaygın olarak kullanılan amil ksantat tipi toplayıcılardan KAX (potasyum amil ksantat) ve SIPX (sodyum isopropil ksantat) ile destekleyici olarak A208, A238, A407 ve A412 reaktiflerinin kombinasyonları kullanılmıştır. Bu reaktiflerden KAX ve SIPX >%96 saflıkta olup, Çin menşelidir. Destekleyici sınıfında bulunan diğer reaktifler ise, Solvay firmasından temin edilmiştir.

2.3. Liç Deneyleri

Kimyasal zenginleştirme kapsamında yapılan liç deneylerinde öğütme işlemleri Retch marka tungsten halkalı değirmenlerde yapılmıştır. Karıştırma işlemi 500 ml'lik cam beherlerde, IKA marka sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcılarla gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinde çözücü ortam olarak H₂SO₄ (Merck, %97), HCl (Merck, %37) kimyasalları kullanılmıştır. Çözünme verimleri katı üzerinden yapılan analizler ile takip edilmiştir.

3. Zenginleştirme Çalışmaları

Deneyel çalışmalar kapsamında flotasyon ve liç testleri uygulanmış olup, elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde aşağıda sunulmuştur.

3.1. Flotasyon Deney Sonuçları

Flotasyon deneylerinde bakır içeriği yüksek bir konsantrde elde edilmesi amaçlanmıştır. Deneylerde ksantat tipi toplayıcı ve destekleyiciler beraber kullanılmıştır. Destekleyicilerden ditiyofosfat kökenli Aerofloat 208 ve Aerofloat 238 reaktifleri, merkaptobenzotiyazol ile ditiyofosfat kökenli A407 ve A412 reaktiflerinin tercih edilmesinin sebebi bu reaktiflerin oksitli cevherlerin flotasyonunda yaygın olarak kullanılmalarıdır.

Flotasyon konsantrlerine ait tenör ve verim değerleri Çizelge 4'te sunulmaktadır. Yapılan flotasyon testleri sonucunda en yüksek bakır içeriğine %22,71'e SIPX, A208 ve A238 reaktif kombinasyonu ile ulaşılrken, en yüksek bakır verimi olan %43,7'ye ise KAX, SIPX ve A407 reaktifleri ile ulaşılmıştır. Her ne kadar konsantrlerde %17-22 Cu tenörlerine ulaşılmış olsa da, bakır verim değerlerinin kabul edilebilir seviyelerin altında kaldığı gözlemlenmiştir. Flotasyon yönteminin, cüruftan metallerin kazanımı için yetersiz kalmasından dolayı çalışmanın kimyasal zenginleştirme deneyleri ile devam ettirilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4- Cüruf flotasyon test sonuçları.

Toplayıcı Tipi	Konsantr Miktarı, %	Cu		Fe		SiO ₂		Ce	
		Tenör, %	Verim, %	Tenör, %	Verim, %	Tenör, %	Verim %	Tenör, ppm	Verim, %
A407, SIPX, KAX	2,5	15,95	43,7	30,15	2,1	18,80	1,7	0,02	2,3
A208, A238, SIPX	1,6	22,71	40,4	20,99	0,9	18,30	1,0	0,03	1,8
SIPX, A412, A238	1,9	16,90	36,5	33,59	1,8	18,80	1,3	56,40	1,6
Besleme	100,0	0,90		40,01		25,90		78,00	

3.2. Liç Deney Çalışmaları

3.2.1. Süre ve Sıcaklık Etkisi

Cu, Ce ve Fe gibi metallerin çözünme davranışını belirlemek amacıyla, sıcaklık ve süre parametrelerinin değişken olarak alındığı bir dizi deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneylerde katı oranı % 10 ve pH değeri 2,5'te sabit tutularak süre ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. (Şekil 2).

Süre ve sıcaklık ilişkisinin metal çözünme verimlerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar sonucunda, sıcaklığın bakır çözünme verimi üzerinde etkisi olmamakla birlikte, en yüksek Ce çözünme verimi 25°C'de elde edilmiştir. Süre bakımından Cu ve Ce elementlerinin 2 saat sonunda çözünme verimlerinin artış hızının azaldığı gözlemlenmiş ve bu süre optimum reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir (Şekil 2).

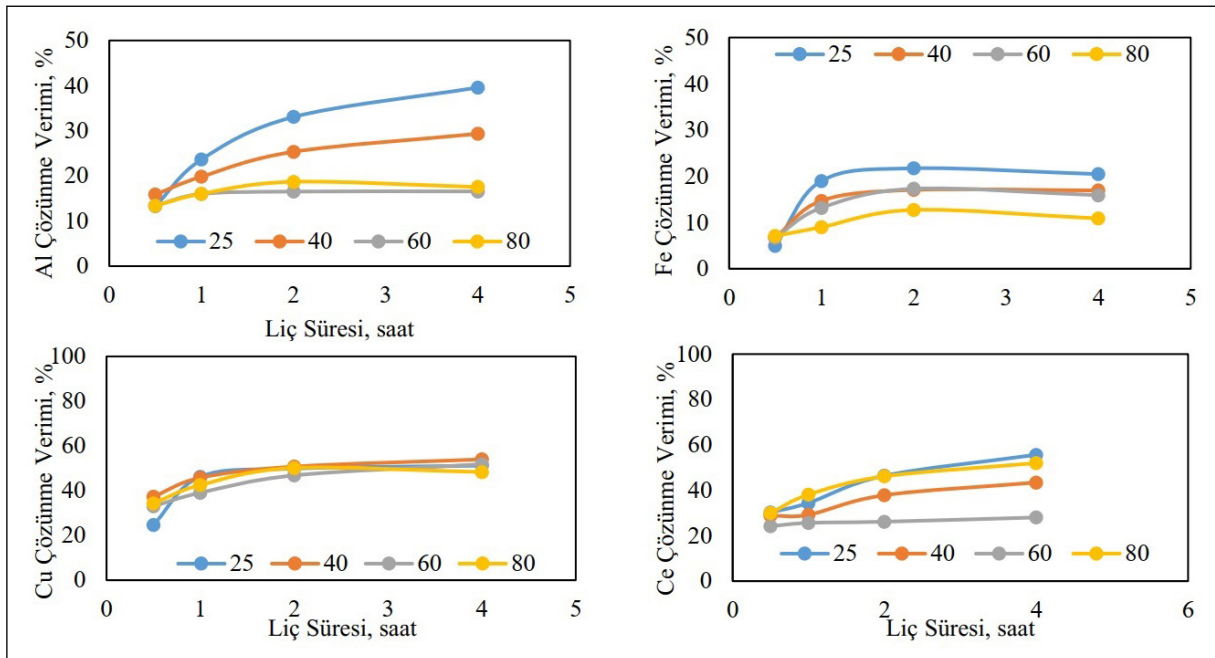
3.2.2. Tane Boyutunun Etkisi

Çözücü-mineral teması en önemli parametrelerden bir tanesidir. Bu nedenle çeşitli boyut küçültme işlemleri uygulanarak yeterli tane serbestleşmesi sağlandıktan sonra çözücü-mineral teması maksimum seviyede tutulmaya çalışılmıştır. Cüruf artıklarının

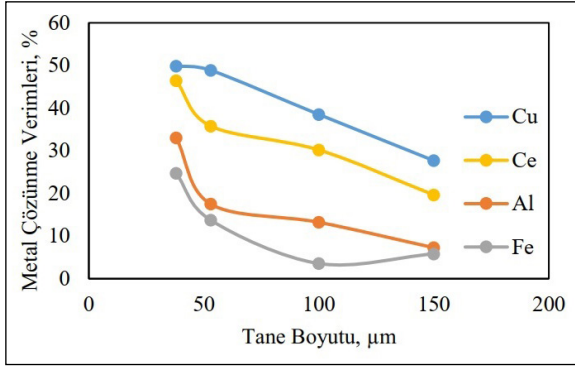
soğuma şartları, içerdikleri değerli metallerin serbestleşme boyutunun belirlenmesinde en önemli parametredir. Cürufun yavaş soğuması sonucunda iri kristaller meydana gelirken hızlı soğuması durumunda mineral kristalleri yeteri kadar büyümemekte ve diğer mineral matrikslerinin içinde kapanım halinde kalabilmektedirler. Bu durumda mikronize öğütme yapılsa bile tane serbestleşmesi istenildiği düzeyde gerçekleşmemektedir.

Tane boyutunun metal çözünme verimi üzerindeki etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda katı oranı, pH, süre ve sıcaklık değerleri sabit tutulmuştur. Bütün deneylerde 25 °C, pH: 2,5, % 10 katı oranı ve 120 dakika liç süresi sabit tutularak tane boyutunun metal çözünme verimine etkisi incelenmiştir (Şekil 3).

Metal çözünme verimlerinin, tane boyutu küçüldükçe arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Tane boyutu 38 mikrometreye indirildiğinde Cu çözünme veriminde ciddi bir artış gözlenmezken Ce çözünme verimini %35,8'ten %46,4'e, Al çözünme verimini %17,5'ten %33'e çıkarmıştır. İnce öğütme sonunda, Ce çözünme verimine etkisinden dolayı bundan sonraki deneylerde 38 mikrometre tane boyutunun sabit olarak seçilmesine karar verilmiştir.



Şekil 2- pH: 2,5 ve % 10 sabit katı oranlarında Cu-Ce-Fe-Al çözünme verimlerinin süre ve sıcaklık ilişkileri.



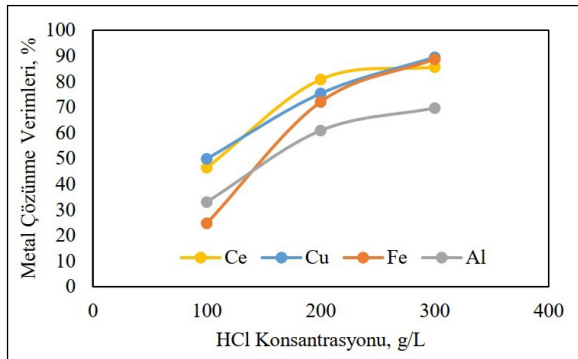
Şekil 3- Tane boyutunun metal çözünme verimine etkisi (pH:2,5, %10 katı oranı, 25 °C ve süre 2 saat).

3.2.3. Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Asit konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla, 25 °C'de 2 saat süresince, farklı asit konsantrasyonlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Şekil 4'te gösterilmiştir.

Asit konsantrasyonu 100 g/L'den 200 g/L'ye çıkartıldığında bütün metallerin çözünme verimlerinde bir artış gözlemlenmiştir. Asit konsantrasyonu 300 g/L'ye çıkartıldığında ise Al ve Ce metallerinin çözünme verimlerinde az miktarda yükselme olmasına karşın Cu ve Fe çözünme verimlerinde ciddi bir artış gerçekleşmiştir. Al çözünme verimi %69,8'e kadar yükselmiş olsa da diğer metallerin çözünme verimine göre görece düşük kalmıştır. 300 g/L asit konsantrasyonunda Cu, Fe, Ce metallerinin çözünme verimleri sırasıyla; %89,5, %88,7, %85,6 olarak tespit edilmiştir.

İlave olarak 400 g/L ve 500 g/L gibi yüksek asit konsantrasyonlarının metal çözünme verimleri



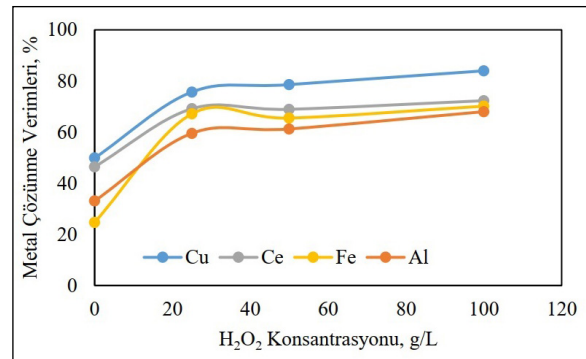
Şekil 4- Asit konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi (%10 katı oranı, 25°C, 38 µm, 2 saat).

üzerindeki etkisi incelenmiştir. Liç işleminin sonunda pulpün jelleştiği gözlenmiş ve katı sıvı ayrımı mümkün olmamıştır. Bu sebeple, metal çözünme verimlerine ait eğriler düzelmemesine rağmen, en uygun asit konsantrasyonu olarak 300 g/L HCl seçilmiştir.

3.2.4. H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Bakır cüruflarından değerli metallerin kazanımı için yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yüksek asit konsantrasyonlarında Cu ve Ce metalleri açısından yeterli çözünme verimlerine ulaşılmıştır. Aynı zamanda güçlü bir oksitleyici olan H₂O₂'den yararlanılarak, daha yüksek çözünme verimlerine ulaşılması da hedeflenmiştir. Bu sebeple, farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 5'te sunulmakta olup, 25 g/L H₂O₂ eklenmesi ile Cu çözünme verimi %50'den %75'e, Ce çözünme verimi %46'dan %70'e, Fe çözünme verimi %25'ten %67'ye, Al çözünme verimi ise %33'ten %60'a yükselmiştir. Ancak H₂O₂ konsantrasyonunun 50, 75 ve 100 g/L'ye çıkartılmasının metal çözünme verimlerinde fark edilir derecede artış yapmadığı da Şekil 2'den görülmektedir.

Dimitrijevic vd. (2017), bakır cüruflarından hidroklorik asit kullanarak değerli metallerin kazanılması amacı ile üç farklı deney düzeneği stratejisi uygulamışlardır. İlk deney düzeneğinde sadece hidroklorik asit eklenmesi yapılarak 2 saat sonunda ancak %36 Cu çözünme verimine ulaşılmıştır. İkinci deney düzeneğinde ise, pulp içine deney başlangıcında güçlü bir oksitleyici olan 3 M H₂O₂ eklenmişler ve deney sonucunda %40 Cu çözünme verimine ulaştıklarını bildirmişlerdir. Son deney düzeneğinde ise deney süresi boyunca düzenli



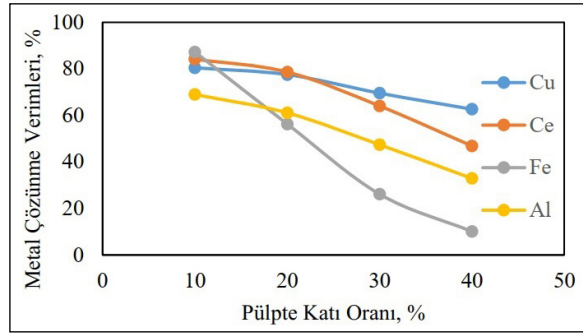
Şekil 5- Metal çözünme verimine H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi (%10 katı oranı, 25°C, 38 µm, 2 saat).

aralıklarla H_2O_2 eklemesi yapmışlar ve ikinci saatin sonunda bakırın % 73'ünün çözüldüğünü tespit etmişlerdir. Aynı zamanda düzenli aralıklarla H_2O_2 ilavesinin demirin çözünmesini de engellediği ve bu nedenle Fe çözünme veriminin % 11 civarlarında kaldığını belirtmişlerdir.

3.2.5. Katı Oranının Etkisi

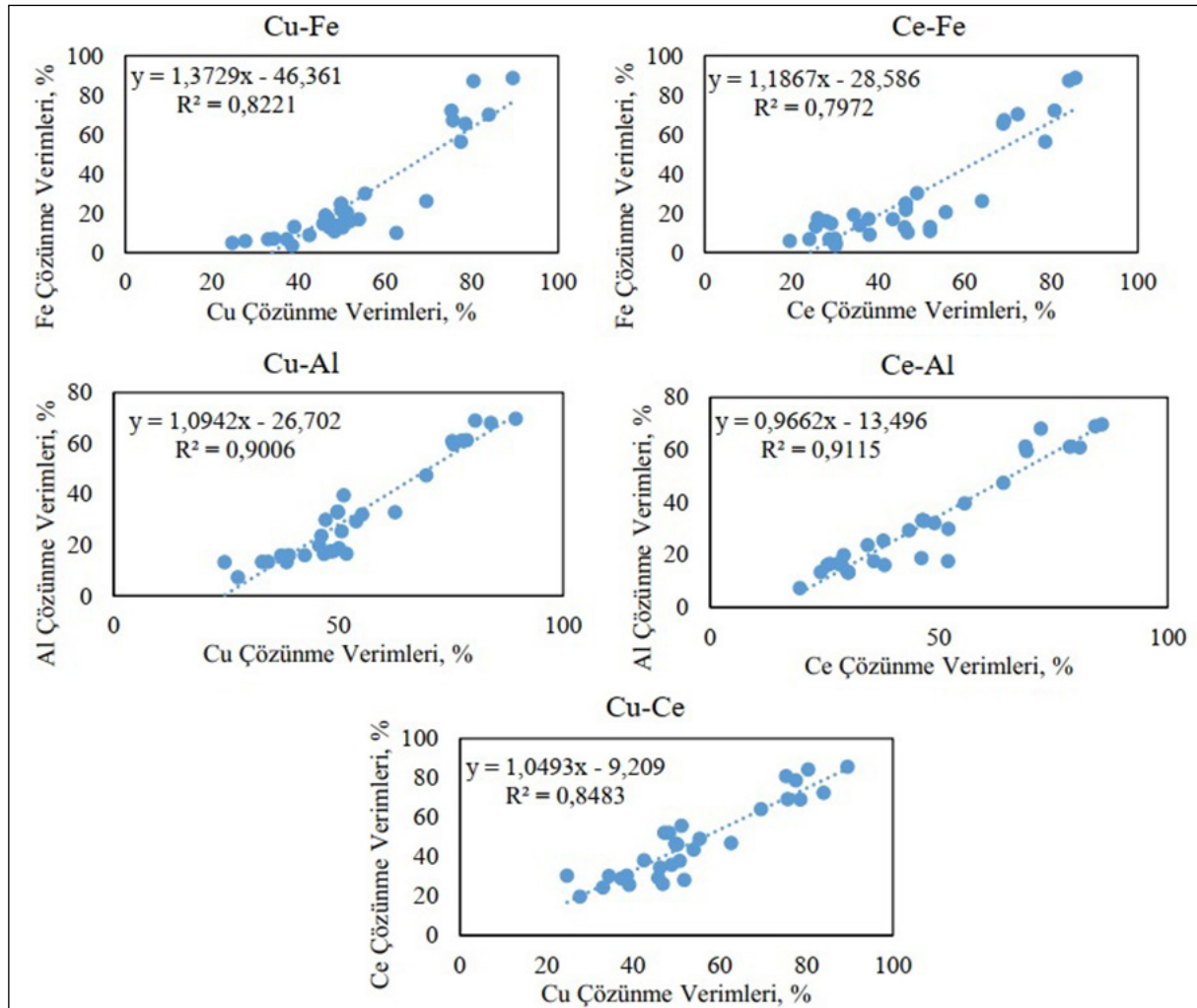
Katı oranının metal çözünme verimine etkisini incelemek amacıyla %10, 20, 30 ve 40 katı oranlarında deneyler yapılmıştır. Deneyler, oda sıcaklığında, 300 g/L HCl asit konsantrasyonu, ve 25 g/L sabit H_2O_2 konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney sonuçları Şekil 6'da gösterilmektedir.

Şekil 7'de görüleceği gibi katı konsantrasyonundaki artış metallerin çözünmesini olumsuz



Şekil 6- Pülpte katı oranının çözünme verimine etkisi (25 g/L H_2O_2 , 25°C, 38 µm, 2 saat).

yönde etkilemiştir. Bu durum en çok Fe çözünme verimini etkilemiş olup, Cu ve Ce çözünme verimleri de etkilenmiştir. Her ne kadar %80-90 civarında Cu ve Ce çözünme verimlerine ulaşılsa da, endüstriyel



Şekil 7- Cu-Ce-Fe-Al metallerinin beraber çözünme eğilimleri.

koşullar göz önüne bulundurularak, %20- 25 katı oranları ile %70-80 civarında çözünme verimleri elde edilmesi mümkün görünmektedir. Katı oranın artışıyla Fe çözünme veriminde belirgin bir düşüş ve %40 katı oranında %10 katı oranına göre daha seçimli bir çözündürme işlemi gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmayı literatürde yapılan diğer çalışmalardan farklı kılan bir diğer konu, kullanılan asit türü ve katı oranıdır. Geçmiş çalışmalarda genel olarak sülfatlayıcı veya klorlayıcı kavurmayı takiben su ile çözündürme (Altundoğan vd., 1997; Arslan ve Arslan, 2002; Altundoğan ve Turan, 2012) veya doğrudan düşük katı oranlarında H₂SO₄ ile liç işleminin (Herrerros vd., 1998; Altundoğan vd., 2004; Beşe, 2007) uygulandığı görülmektedir. Bu çalışmada ise, H₂SO₄ ile çözündürme işleminin fiziksel olarak mümkün olmaması sebebiyle alternatif olarak HCl kullanılmıştır. Her ne kadar Cu ve Ce çözünme verimleri düşük katı oranında en yüksek değere ulaşsa da, bu yöntemle %20-25 katı oranlarında kabul edilebilir (%70-80) metal çözünme verimlerine ulaşılabilir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada %0,90 Cu ve 78,74 ppm Ce içeren bir bakır cürufunun flotasyon ve hidrometalurjik yöntemlerle zenginleştirilme olanakları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre;

- Farklı kökenli flotasyon reaktiflerinin kombinasyon halinde kullanılması ile Cu içeriği sınır değerde olan bir konsantre üretilebilmesine rağmen, flotasyon verimlerinin kabul edilebilir değerlerin altında kaldığı,

- Sıcaklığın Cu çözünme verimi üzerinde bir etkisinin olmadığı ve Ce çözünme veriminin ise sıcaklık artışıyla düştüğü ve reaksiyon için yeterli sürenin 2 saat olduğu,

- İnce öğütme işleminin uygulanması ile Cu çözünme veriminde dikkat çekici bir yükselme olmasa da, Ce veriminde önemli ölçüde bir artış olduğu,

- Asit konsantrasyonunun artırılması ile çözünme verimlerinde göze çarpan bir artış olduğu fakat 300 g/L asit ilavesinin Ce ve Al metallerinin çözünmesi için yeterli olduğu,

- 300 g/L HCl asit konsantrasyondan daha yüksek değerlerde ise, jelleşmenin başladığı ve katı-sıvı ayırımının mümkün olmadığı gözlenmiştir,

- H₂O₂ miktarının ise 25 g/L'den fazla kullanılması durumunda metal çözünme verimine olumlu etkisinin olmadığı,

- Katı oranın artışıyla birlikte genel olarak metal çözünme verimlerinde düşüşler gerçekleştiği tespit edilmiş ve bu durumdan en çok Fe metalinin etkilendiği gözlemlendiği,

- Metaller arası çözünme verimi incelendiğinde ise, Cu ve Ce çözünme verimlerinin Al ile olan çözünme ilişkisinin kuvvetli olduğu (R²= 0,91), ve dolayısıyla bu metallerin birlikte hareket ettiği sonucu ortaya çıktığı anlaşılmıştır.

Sonuç olarak; -38 µm tane boyut grubu, 300 g/L HCl konsantrasyonu, 25° C sıcaklık, %10 katı oranı, 25 g/L H₂O₂ ilavesi ve 2 saat süre liç şartları altında en yüksek Cu ve Ce çözünme verimlerine ulaşılmıştır (%80,5 Cu ve %84,1 Ce). Ancak, %20-25 katı oranları ile %70-80 civarında çözünme verimleri elde edilmesi de mümkün görünmektedir.

Ek olarak, XRD analizinde tespit edilememesine rağmen, Cu-Ce ve Al'nin benzer bir mineral fazı içerisinde yer aldığı yorumu yapılabilmektedir. Bu savı güçlendirmek amacıyla, tuvenan ve liç keki üzerinde detaylı mineraloji analizinin yapılması gerekmektedir.

Ayrıca, flotasyon yönteminin uygulanması durumunda, %23 Cu içerikli bir konsantre yaklaşık %40 verimle kazanılabilmektedir. Her ne kadar satılabilir nitelikte bir konsantre üretilmiş olsa da, verimin düşük olması en büyük dezavantajı oluşturmaktadır. Alternatif bir öneri olarak, flotasyon artığına liç uygulanması düşünülebilir. Bu durum, tuvenan numune üzerinde liç şartlarının detaylı bir şekilde incelenmesini gerekli kılmıştır.

Kimyasal zenginleştirme yöntemlerinin diğer yöntemlere göre en önemli avantajlarından bir tanesi metallerin selektif olarak çözündürülebilmesidir. Aynı zamanda, çözündürme yöntemi ile çözünen metallerin birbirleri ile olan ilişkisi incelenebilmekte ve mineralojik olarak aralarındaki bağlantı hakkında

yorum yapılabilir. Özellikle cüruf artıkları gibi malzemelerde, ısıl işlem sonucu oluşan kompleks yapılar dolayısıyla mineral saptaması pek mümkün olmadığından, element bazında karakterizasyonun takibi için faydalı olmaktadır.

Liç deneylerinde elde edilen bütün sonuçlar grafiğe işlenmiştir. Belirlenen metallerin çözünme verimleri incelendiğinde, Cu ve Ce metallerinin çözünme verimi ile Al metali çözünme verimi arasında güçlü bir korelasyon olduğu anlaşılmaktadır. Cu-Al arasındaki korelasyon değeri 0,90 iken Ce-Al arasındaki korelasyon değeri 0,91'dir. Cu-Fe ve Ce-Fe korelasyon değerlerinin ise sırasıyla 0,82 ve 0,79 olması, Cu ve Ce elementlerinin Fe'den ziyade Al içeren bir yapı ile beraber olduğu çıkarımı yapılabilir.

İlave olarak demir içeriğinin yüksek olması XRD analizinde diğer yapılara ait piklerin bastırılmasına ve tespit edilememesine neden olmaktadır. XRD analizinde herhangi bir Al minerali tespit edilememesine rağmen, bakır ve seryum elementlerinin Al içeren bir mineral fazına bağlı olduğu yorumu metallerin çözünme korelasyon değerlerinin yüksek olmasından dolayı yapılabilir.

Değinen Belgeler

Altundoğan, H. S., Tümen, F. 1997. Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate. *Hydrometallurgy* 44, 261-267.

Altundoğan, H. S., Boyrazlı, M., Tümen, F. 2004. A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate. *Minerals Engineering* 17, 465-467.

Altundoğan, H. S., Turan, D. 2012. Bakır converter cürufundan değerli metallerin kükürt kavurması - su liçi yöntemiyle geri kazanılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 24(1), 37-44.

Arslan, C., Arslan, F. 2002. Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slag. *Hydrometallurgy* 67, 1-7.

Banza, A. N., Gock, E., Kongolo, K. 2002. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. *Hydrometallurgy* 63(1-3).

Basir, Abdel, Rabah, S. M., Mahmoud, A. 1999. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag. *Hydrometallurgy* 53, 31-44.

Beşe, A. V. 2007. Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slag by acid leaching. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 290-296.

Beşe, A. 2017. Bakır cürufularından metallerin kazanılması. *Sinop Üniversitesi* 2, 140-149.

Chen, M. S., Han, Z. R., Wang, L. Z. 2011. Recovery of valuable metals from copper slag by hydrometallurgy. *Advanced Materials Research* 402, 35-40.

Çakır, M., Kartal, M., Gül, H., Taşkın, E., Uysal, M., Aydın, A. O., Alp, A. 2016. Bakır rafinasyon cürufu flotasyon atıklarındaki bakırın geri kazanımı. *Akademik Platform* 200-207.

Dimitrijevic, M., Urosevic, D., Milic, S., Sokic, M., Markovic, R. 2017. Dissolution of copper from smelting slag by leaching in chloride media. *Journal of Mining and Metallurgy* 53(3), 407-412.

Herreros, O., Quiroz, R., Manzano, E., Bou, C., Viñals, J. 1998. Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching. *Hydrometallurgy* 49, 87-101.

Najimi, M., Sobhani, J., Pourkhorshidi, A. R. 2011. Durability of copper slag contained concrete exposed to sulfate attack. *Construction and Building Materials* 25(4), 1895-1905.

Sanchez, M., Sudbury, M. 2013. Physicochemical characterization of copper slag and alternatives of friendly environmental management. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 49(2), 161-168.

Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., Davenport, W. G. 2011. *Extractive Metallurgy of Copper*. Elsevier, UK, 13.

Uzkut, İ., Tunçer, F. 1981. KBİ Samsun izebe cüruf ve flotasyon artıklarının metal içeriği ve değerlendirilmesi. *Türkiye Bilimsel Madencilik ve Teknik* 7, 295-318.

Yao, Y., Zhu, M., Zhao, Z., Tong, B., Fan, Y., Hua, Z. 2018. Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: a critical review. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6(11), 13611-13627.

Yılmaz, K. C. 2018. Bakır cürufu flotasyonunda iki farklı toplayıcı kullanımının üç tane boyaları verimlerine etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.