

ASİDİK VE BAZİK ORTAMDA BAYER PROSESİ YAN ÜRÜNÜNDEN GALYUM KAZANIMI

GALLIUM RECOVERY FROM BAYER PROCESS BY-PRODUCT in ACIDIC and BASIC MEDIUM

Mediha Demet OKUDAN*

Ata AKCIL**

Ayşenur TUNCUK***

Hacı DEVECİ****

ÖZET

Boksit cevherleri, alüminyumun yanı sıra galyum gibi stratejik öneme sahip metaller de içerir. Bayer prosesi liç çözeltileri ve atıkları bu metaller açısından önemli bir kaynak konumundadır. Ancak yapılan çalışmalar büyük ölçüde liç çözeltilerinden metal kazanımı ile sınırlıdır. Bu çalışma çerçevesinde, Bayer prosesi atıklarından galyumun geri kazanımına yönelik olarak çevresel, teknik ve ekonomik açıdan potansiyele sahip kimyasal liç ve kazanım yöntemleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda atık yan ürün olarak nispeten yüksek galyum içeriğine sahip olan elektrofiltre tozu kullanılmıştır. Farklı reaktiflerin performansı, sıcaklık, katı/sıvı oranı, liç süresi ve reaktif derişimi gibi parametrelerin galyum kazanım verimine etkisi Yates deney tasarım tekniğine göre yapılmış olup, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi işlemleri için ANOVA-Yates analizi uygulanmıştır. Belirlenen optimum şartlarda (katı/sıvı oranı: %10, hidroklorik asit derişimi: 5M, sıcaklık: 80°C, liç süresi: 90 dak) HCl liçinde Ga kazanım verimi %44,2; (katı/sıvı oranı: %10, sodyum hidroksit derişimi: 2,5M, sıcaklık: 70°C, liç süresi: 120 dak) NaOH liçinde Ga kazanım verimi ise %43,1 olarak tespit edilmiştir. Ekonomik modelleme çalışmaları ile tesis simülasyonu oluşturulmuştur. Simülasyon ile tasarlanan metal kazanım tesisinin ekonomik olarak uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Galyum, Elektrofiltre tozu, Liç, Yan ürün, Bayer prosesi.

ABSTRACT

Bauxite ores contain strategically important metals such as gallium as well as aluminum. Leach solutions and wastes of Bayer process are important sources for these metals. However, earlier studies are concentrated mostly on the recovery of metals from leach solutions not from solid wastes. In this work, experimental studies were conducted to develop an environmentally friendly, technically and economically feasible leaching method for gallium recovery from Bayer process solid waste by product. In this study, dust samples from electrofiltration units with a relatively high content of gallium were used in the leaching tests as a waste by-product of Bayer process. The effect of different parameters such as type of reagents, temperature, pulp density, leaching time and reagent concentration on the gallium recovery were investigated experimentally applying factorial test design technique. The results of the tests were evaluated using ANOVA-Yates statistical analysis methods. At the end of the studies, 44.2% Ga and 43.1% Ga recoveries were achieved under optimum conditions of HCl leaching and NaOH leaching respectively. Simulation of the process developed was also made by conducting economic modeling technique. The results showed that the designed metal recovery plant is economically feasible.

Keywords: Gallium, Electrofilter dust, Leaching, By-product, Bayer process.

* Dr., SDÜ, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA

** Prof.Dr., SDÜ, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA, atakcil@sdu.edu.tr

*** Dr., SDÜ, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA

**** Prof.Dr., KTÜ, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, TRABZON

GİRİŞ

Galyum ileri teknoloji sanayinde yaygın olarak kullanılan önemli bir metaldir. Yarı-iletken sanayinde katkı maddesi olarak kullanımı giderek artmaktadır; örneğin, GaP, GaAs ve AlGaAs, silikon bazlı yarı iletken malzemelere göre daha iyi elektronik özelliklere sahip yeni ve önemli maddelerdir (Moskalyk, 2003; Kramer, 2002). Galyumca zengin mineraller az sayıda ve çok nadirdir. Galyum ana kaynağı, yan ürün olarak elde edildiği alüminyum ve çinko sanayi atık maddeleridir (Nishihima vd., 1999; Puvvada, 1999; Dutrizac ve Chen, 2000; Kinoshita vd., 2004; Flaminio vd., 2007; Xu vd., 2007, Zhao vd.,2012). Diğer alternatif potansiyel galyum kaynakları, 100 ppm'e kadar metal içerebilen uçucu kömür külünün yanı sıra (Mastalerz ve Drobniak, 2012; Dumortier vd., 2005; Christie ve Brathwaite, 2002; Fang ve Gesser, 1996) elektronik sanayindeki hurdaların geri dönüşümü ile elde edilir (Lee ve Nam, 1998; Sturgill vd., 2010).

2013 yılında dünya galyum birincil üretim kapasitesi 474 ton, rafine galyum kapasitesi 300 ton, ikincil üretim kapasitesi 200 tondur (USGS, 2014). Boksit cevherinden alümina üretimi sırasında elde edilen Bayer sıvısı, galyum için en önemli kaynaktır. Dünya birincil galyum üretiminin %90'nın Bayer sıvısından üretildiği tahmin edilmektedir (Lu vd., 2008).

Galyum, cep telefonları, fotovoltaiik nesil paneller, optik haberleşme cihazları ve bilgisayarlar gibi elektronik cihazlara yerleştirilen LED çiplerde ve yarı iletkenlerde gerekli olan temel maddedir. (Material Flows on Mineral Resources, 2008; Kida vd., 2009; Nasukawa, 2009; Nishiyama, 2009; Okabe, 2010). Ayrıca entegre devreler, transistörler gibi katı hal cihazları, yüksek sıcaklık termometreleri, parlak aynalar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır. Örneğin galyum sitrat ve galyum nitrat gibi galyum tuzları, radyo-kontrast maddeler olarak medikal görüntüleme kullanılmaktadır (Foley ve Jaskula, 2013). Bu teknolojilerin rutin kullanımı nedeniyle galyum talebinin 2030 yılında 20 kat artacağı varsayılmaktadır (Angerer vd., 2009).

Bayer prosesinde 0,2 g/L galyum içeren sodyum alüminat çözeltisindeki galyum, alüminyum-gallam (Al-Ga alaşımı) kullanılarak sementasyon ile %99,2 verimle geri kazanılmıştır (Abisheva ve Zagorodnyaya, 2002).

Abisheva vd. (2012), alüminyum elektrolizinde elde edilen birincil ve ikincil tozlardaki galyum

ve alüminyum kazanımını incelemişlerdir. Alüminyum elektrolizinden elde edilen birincil tozun galyum ve alüminyum içerikleri sırasıyla %0,07, %7,92 ve ikincil tozun galyum ve alüminyum içerikleri sırasıyla %0,13, %7,04 olarak belirlenmiştir. Sülfürik asit liçi ile 1 M H₂SO₄, 1/4 K/S, 90 °C ve 1 saat olarak belirlenen optimum koşullarda birincil ve ikincil tozlarda sırasıyla %64 ve %83 galyum kazanım verimi elde edilmiştir. Hidroklorik asit liçi ile 2M H₂SO₄, 1/4 K/S, 90°C ve 2 saat olarak belirlenen optimum koşullarda birincil ve ikincil tozlarda sırasıyla %52 ve %63 galyum kazanım verimi elde edilmiştir.

Carvalho vd. (2000), alüminyum tesisi atıklarından galyumun geri kazanımı amacıyla HCl ve H₂SO₄ liçinde asit derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. %92 verimle çözünen galyum, NaOH çözeltisi ile çöktürülerek elde edilmiş ve tekrar çözümlenerek/çöktürülerek saflaştırılmış, kalsine edilmiş ve %98,6 saflıkta galyum oksit elde edilmiştir.

Uçucu küllerden galyum kazanımı amacıyla Font vd. (2007), NaOH liçi ile farklı sıcaklık, katı/sıvı oranı, reaktif derişimi ve liç sürelerinde testler yürütmüş ve optimum koşullardaki ekstraksiyon ve çöktürme testleri sonucunda %86 galyum verimi elde etmişlerdir.

Bu çalışma kapsamında Bayer prosesi atıklarından stratejik öneme sahip galyum eldesi amaçlanmıştır. Galyum geri kazanımında en uygun liç yöntemi/reaktif sisteminin geliştirilerek ve ANOVA-Yates deney tasarımı tekniğine göre en uygun liç koşullarının belirlenerek, uygulanan kimyasal liç işleminin galyum kazanım verimine etkisi araştırılmış, elde edilen veriler teknik ve ekonomik açıdan değerlendirilmiştir.

1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

1.1. Elektrofiltre Tozu Numunesi

Kalsinasyon sırasında elektrofiltrelerde tutulan baca tozu numunesi, Seydişehir Eti Alüminyum tesisinden (Konya, Türkiye) alınmıştır. Elektrofiltre tozu numunesinin kimyasal karakterizasyonunda XRF (PANalytical Axios) yöntemi, numunenin içeriğindeki minerallerin tanımlanabilmesi için XRD (Siemens D500) yöntemi kullanılmış ve analizler ACME Analytical Labs Ltd.'de yapılmıştır. XRF analizinden elde edilen sonuçlara (Çizelge 1) göre elektrofiltre tozunun Ga içeriği 102,4 ppm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Elektrofiltre Tozunun Kimyasal Analiz Sonuçları

| Bileşik/Element | % |
|--------------------------------|--------|
| Al ₂ O ₃ | 89,48 |
| Na ₂ O | 1,68 |
| SiO ₂ | <0,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,03 |
| CaO | 0,02 |
| MgO | <0,01 |
| TiO ₂ | <0,01 |
| P ₂ O ₅ | <0,01 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,004 |
| Ba | <0,01 |
| Ga | 102,4* |
| Kızdırma Kaybı | 8,52 |

*ppm

Elektrofiltre tozu örneği XRD analizinde ise Al₂O₃, AlO(OH) ve Al(OH)₃ bileşikleri belirlenmiştir.

1.2. Yöntem

1.2.1. Ön Liç Testleri

Faktöriyel liç testlerinin gerçekleştirilmesi ama-

cıyla HCl ve NaOH test edilerek, hem asit hem de alkali liç testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca C₆H₈O₇ ve H₂O₂ varlığında H₂SO₄ liçi ve HCl liçi testleri gerçekleştirilerek liç verimlerine etkileri karşılaştırılmıştır. Etkin liç deneysel koşullarının uygulanabilmesi için, liç testleri parametreleri ve çalışma aralıkları Çizelge 2'de verilmiştir. Farklı parametreler (reaktif derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi) dikkate alınarak, parametrelerin galyum kazanım verimi (GKV) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kimyasal karıştırma liçi testleri, 600 ml'lik cam kapaklı reaktörlerde 250 ml çalışma hacminde, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Velp, Arec) ve Dijital Overhead teflon uçlu karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021) kullanılarak, sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü şekilde yapılmıştır. Liç işlemleri sonunda etüvde (Jeio Tech, OF-21E) kurutulan numunelerin kimyasal içerikleri XRF cihazı ile belirlenmiştir. Liç deneylerinde stok çözeltisi olarak %97'lik sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisi (Merck), %37'lik hidroklorik asit (HCl), %35'lik hidrojen peroksit (H₂O₂) ve yüksek saflıkta (>%99) toz formda sodyum hidroksit (NaOH) ve sitrik asit (C₆H₈O₇) kullanılmıştır. Stok çözeltiler ve seyreltmeler için distile su kullanılmıştır. GKV, elektrofiltre tozu içeriğindeki galyum miktarındaki azalma dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Çizelge 2. Ön Liç Testleri Parametreleri ve Çalışma Aralıkları

| Parametreler | Deneysel Koşullar | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>HCl / NaOH liçi</i> | | |
| Reaktif derişimi (M) | HCl NaOH | 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 - 4,0* - 5,0 - 6,0 0,2 - 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 - 4,0* - 5,0 |
| K/S oranı (%) | 5 - 10* - 15 - 20 | |
| Sıcaklık (°C) | 60 - 70 - 80* - 90 | |
| Süre (dak) | 30 - 60 - 90 - 120* - 180 - 240 | |
| <i>H₂SO₄ + C₆H₈O₇ liçi</i> | | |
| Reaktif derişimi | H ₂ SO ₄ (M) C ₆ H ₈ O ₇ (g/L) | 2 - 3 - 3,5* - 4 - 6 10 - 20* - 30 - 40 |
| K/S oranı (%) | 5 - 10* - 15 | |
| Sıcaklık (°C) | 80 - 90* | |
| Süre (dak) | 30 - 60 - 120* | |
| <i>H₂SO₄ + H₂O₂ liçi</i> | | |
| Reaktif derişimi (M) | H ₂ SO ₄ H ₂ O ₂ | 1 - 2 - 3* - 4 - 5 0,5 - 1* - 2 - 3 |
| K/S oranı (%) | 5 - 10* - 20 | |
| Sıcaklık (°C) | 70 - 80* - 90 | |
| Süre (dak) | 60 - 120* - 180 | |

*sabit değer

1.2.2. Faktoriyel Liç Testleri

Yates deney tasarımı tekniğine göre kimyasal liç testlerinin parametreleri ve çalışma aralıkları belirlenmiş, 2ⁿ tam faktöriyel dizayn esasına göre yürütülmüş ve ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere farklı faktörler ile çalışılmış ve sonuçlar varyans analizi (ANOVA: Analysis of the Variance) yöntemiyle değerlendirilmiştir.

Elektrofiltre tozundan galyum kazanımını amaçlayan HCl ve NaOH liçi işlemlerinde araştırılan faktörler ile deneylerde kullanılacak en düşük ve en yüksek faktör değerleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. HCl ve NaOH Liçi Tam Faktöriyel Deneylerde Araştırılan Faktörler

| Faktörler | Sembol | HCl | | NaOH | |
|--------------------------|--------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| | | Düşük Seviye | Yüksek Seviye | Düşük Seviye | Yüksek Seviye |
| Asit/alkali Derişimi (M) | A | 4 | 5 | 2,5 | 4 |
| K/S Oranı (%) | B | 10 | 15 | 5 | 10 |
| Sıcaklık (°C) | C | 60 | 80 | 70 | 80 |
| Liç Süresi (dak) | D | 90 | 120 | 90 | 120 |

1.3. Çöktürme Testleri

Çöktürme testleri öncesinde, ilk olarak elektrofiltre tozu numunesine kimyasal liç işlemi uygulanmıştır. Liç aşamasında çeşitli reaktifler yardımıyla galyumun çözeltiye geçmesi sağlanarak filtrasyon işleminden sonra çözeltide bulunan metaller çöktürülmüş, galyum nihai ürün olarak elde edilmiştir.

Çöktürme testlerinde, elde edilen yüklü liç çözeltilerinden galyumun seçimli olarak çöktürülmesi/kazanımı hedeflenmiştir. NaOH, H₂SO₄ gibi reaktifler kullanılmış ve çöktürme verimleri belirlenmiştir. Çökmenin gözlemlendiği pH değerlerinden sonra solüsyonlar filtre edilmiştir.

Liç testlerinden filtrasyon ile elde edilen liç çözeltilerinden galyumun kazanımı amacıyla çöktürme testleri yapılmıştır. Elektrofiltre tozu için, her bir liç çözeltisine yavaş bir şekilde 10M NaOH ve 6M H₂SO₄, çözelti pH' ı 3–4 olana kadar eklenmiştir. Çöktürmenin gözlemlendiği pH değerlerinde çözeltiler 125 mm (FitraKk 389) filtre kâğıdı kullanılarak filtre edilmiştir.

1.4. Teknik ve Ekonomik Analiz

Deney tasarımı teknikleri istatistiksel bir yaklaşım olmakla birlikte, tüm araştırma ve geliştirme faaliyetlerinde kullanılabilen, kaliteyi arttıran,

kaynakları verimli kullanarak maliyetleri düşüren, sonuçların güvenilirliğini sağlamaştıran, tüm diğer kalite tekniklerini destekleyen ve tamamlayan tekniklerdir (Mcshane, 1992). Bu nedenle teknik ve ekonomik analiz işlemleri öncesinde tam faktöriyel deney tasarımı yöntemi ile liç testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerle bir simülasyon programı olan, yazılımı Intelligen Inc. tarafından yapılmış olan SuperPro Designer (Demo Version) programı kullanılarak seçilen prosesin bir tesiste ekonomik olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır. Kimyasal liç deneylerinden elde edilen sonuçlara göre tesiste uygulanabilecek en uygun proses seçilerek bir tesis işletim simülasyonu oluşturulmuştur. İşletme ve piyasa koşulları dikkate alınarak oluşturulan akım şeması ile teknik ve ekonomik analiz değerlendirmesi yapılmıştır. Tesis kesikli işletme (batch design) olarak dizayn edilmiştir.

1.5. Deney Sonuçlarının Belirlenmesi

1.5.1. Ön Liç Testleri

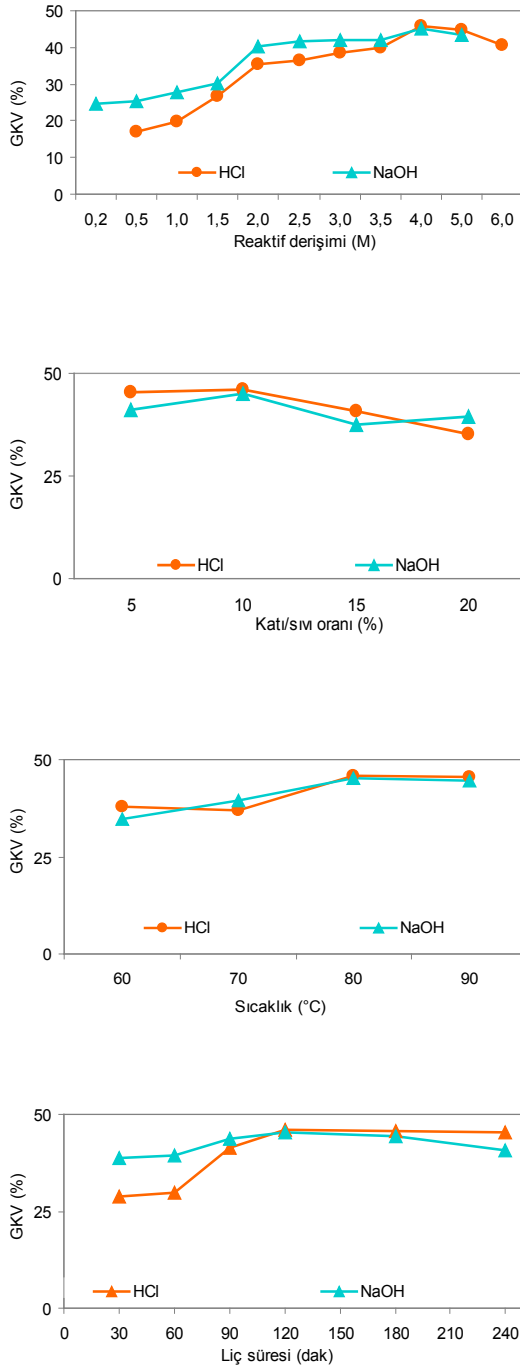
Şekil 1'de HCl ve NaOH reaktiflerinin farklı derişim değerlerinde, %10 katı/sıvı oranı ile 80°C'de 120 dakika süresince yapılan liç testleri sonunda, reaktif türü ve derişiminin GKV üzerindeki etkisi incelenmiştir. HCl ve NaOH reaktifleri ile yapılan liç testlerinde 4M reaktif derişiminde en yüksek liç verimleri elde edilmiştir. Reaktif derişimi arttıkça liç verimi de artmakta ancak 4M reaktif derişiminden sonraki yüksek asit derişimlerinde asidin reaktivitesini kaybetmesi ve ortamda farklı yük ve yapılarda türler oluşabileceğinden liç verimlerinde azalma görülmektedir.

Katı/sıvı oranının etkisi (%5, %10, %15, %20) 80°C sıcaklık, 4M HCl ve NaOH derişimlerinde ve 120 dakika liç koşullarında test edilmiştir. Elde edilen veriler katı oranının liç verimine etkisinin sınırlı olduğunu ve artan katı oranı ile birlikte, H⁺ iyonu tüketiminin fazla olması nedeniyle, liç veriminin düşme eğiliminde olduğunu göstermiştir.

Sıcaklığın ve liç süresinin GKV'ine etkisine bakıldığında, sıcaklık artışı ile verim de oldukça sınırlı bir artış eğilimi gözlenmektedir.

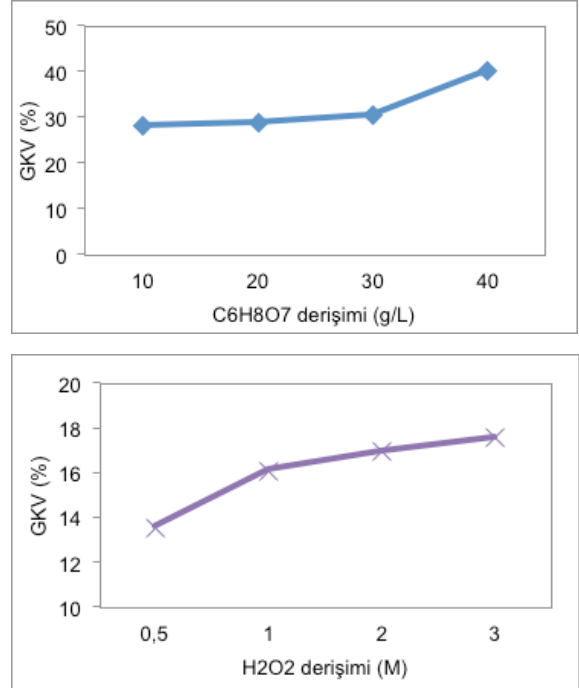
Sitrik asit varlığında yapılan H₂SO₄ liç testlerinde %40 GKV elde edildiği görülmektedir. Sitrik asit reaktifine alternatif olarak test edilen H₂O₂ varlığında gerçekleştirilen H₂SO₄ liç testlerinde, H₂O₂ derişiminin artmasıyla liç veriminde önemli bir değişim kaydedilmemiştir (sadece %1–5 gibi). Yapılan testlerle, galyum kazanımında H₂SO₄

liçinde sitrik asit ilavesinin H_2O_2 göre Ga kazanımında daha etkin olduğu belirlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 1. HCl ve NaOH liçi Parametrelerinin Ga Kazanım Verimine Etkileri

(sabit parametreler: %10 katı/sıvı oranı, 80°C, 120 dak)

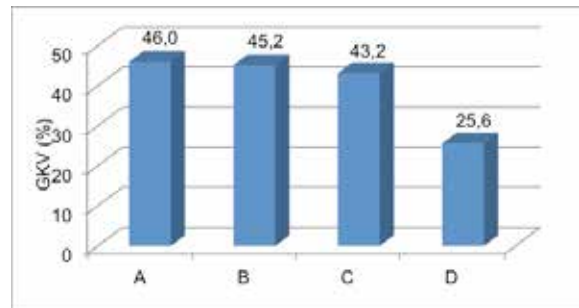


Şekil 2. H_2SO_4 liçinde $C_6H_8O_7$ ve H_2O_2 Derişimlerinin Ga Kazanım Verimine Etkileri

($H_2SO_4 + C_6H_8O_7$ liçi sabit parametreleri: 3,5M H_2SO_4 , %10 katı/sıvı oranı, 90°C, 120 dak)

($H_2SO_4 + H_2O_2$ liçi sabit parametreleri: 3M H_2SO_4 , %10 katı/sıvı oranı, 80°C, 120 dak)

Elektrofiltre tozu ile gerçekleştirilen HCl ve NaOH liçi ile ön liç testler sonucunda sırasıyla %46 ve %45 galyum kazanımı elde edilmiştir. Test edilen bütün reaktif sistemlerinde ulaşılan en yüksek galyum kazanım verimleri Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Farklı Reaktif Sistemlerinin Kullanıldığı Ön Liç Testlerinde Ulaşılan Ga Kazanım Verimleri

(A: HCl, B: NaOH, C: $H_2SO_4 + C_6H_8O_7$, D: $H_2SO_4 + H_2O_2$ liçi)

Elektrofiltre tozundan galyum kazanımı amacıyla gerçekleştirilen H_2SO_4 ön liç testleri (Akçıl vd., 2013) sonucunda % 43,6 GKV elde edilmiştir. GKV'ni artırmak amacıyla $C_6H_8O_7$ ve H_2O_2 gibi

Çizelge 4. HCl ve NaOH liçi için 2⁴ Tam Faktöriyel Dizayn Deney Koşulları ve GKV Değerleri

| Test No | İşlem Kombinasyonları | A (HCl derişimi) | B (katı/sıvı oranı) | C (sıcaklık) | D (liç süresi) | GKV (%) |
|---------|-----------------------|------------------|---------------------|--------------|----------------|---------|
| 1 | 1 | 4 | 10 | 60 | 90 | 27,8 |
| 2 | a | 5 | 10 | 60 | 90 | 32,9 |
| 3 | b | 4 | 15 | 60 | 90 | 35,3 |
| 4 | ab | 5 | 15 | 60 | 90 | 38,0 |
| 5 | c | 4 | 10 | 80 | 90 | 30,9 |
| 6 | ac | 5 | 10 | 80 | 90 | 44,2 |
| 7 | bc | 4 | 15 | 80 | 90 | 31,8 |
| 8 | abc | 5 | 15 | 80 | 90 | 24,3 |
| 9 | d | 4 | 10 | 60 | 120 | 21,3 |
| 10 | ad | 5 | 10 | 60 | 120 | 41,5 |
| 11 | bd | 4 | 15 | 60 | 120 | 30,6 |
| 12 | abd | 5 | 15 | 60 | 120 | 41,9 |
| 13 | cd | 4 | 10 | 80 | 120 | 37,2 |
| 14 | acd | 5 | 10 | 80 | 120 | 28,9 |
| 15 | bcd | 4 | 15 | 80 | 120 | 39,9 |
| 16 | abcd | 5 | 15 | 80 | 120 | 30,0 |
| 17 | Merkez Nokta | 4,5 | 12,5 | 70 | 105 | 33,5 |
| 18 | Merkez Nokta | 4,5 | 12,5 | 70 | 105 | 39,2 |
| 19 | Merkez Nokta | 4,5 | 12,5 | 70 | 105 | 37,1 |

| Test No | İşlem Kombinasyonları | A (NaOH derişimi) | B (katı/sıvı oranı) | C (sıcaklık) | D (liç süresi) | GKV (%) |
|---------|-----------------------|-------------------|---------------------|--------------|----------------|---------|
| 1 | 1 | 2,5 | 5 | 70 | 90 | 36,3 |
| 2 | a | 4 | 5 | 70 | 90 | 31,2 |
| 3 | b | 2,5 | 10 | 70 | 90 | 41,6 |
| 4 | ab | 4 | 10 | 70 | 90 | 29,4 |
| 5 | c | 2,5 | 5 | 80 | 90 | 32,4 |
| 6 | ac | 4 | 5 | 80 | 90 | 38,4 |
| 7 | bc | 2,5 | 10 | 80 | 90 | 40,7 |
| 8 | abc | 4 | 10 | 80 | 90 | 39,6 |
| 9 | d | 2,5 | 5 | 70 | 120 | 39,7 |
| 10 | ad | 4 | 5 | 70 | 120 | 31,3 |
| 11 | bd | 2,5 | 10 | 70 | 120 | 43,1 |
| 12 | abd | 4 | 10 | 70 | 120 | 43,0 |
| 13 | cd | 2,5 | 5 | 80 | 120 | 41,8 |
| 14 | acd | 4 | 5 | 80 | 120 | 37,9 |
| 15 | bcd | 2,5 | 10 | 80 | 120 | 36,2 |
| 16 | abcd | 4 | 10 | 80 | 120 | 29,7 |
| 17 | Merkez Nokta | 3,25 | 7,5 | 75 | 105 | 38,7 |
| 18 | Merkez Nokta | 3,25 | 7,5 | 75 | 105 | 40,7 |
| 19 | Merkez Nokta | 3,25 | 7,5 | 75 | 105 | 37,5 |

indirgeyici reaktiflerin de liç verimine etkileri değerlendirilmiş fakat düşük verimler elde edilmiştir. HCl ve NaOH liç testlerindeki liç verimleri, indirgeyici reaktiflerin varlığında yapılan liç testleri verimlerinden daha yüksek olduğundan tam faktöriyel deney tasarımında sadece HCl ve NaOH liç testleri yer almıştır.

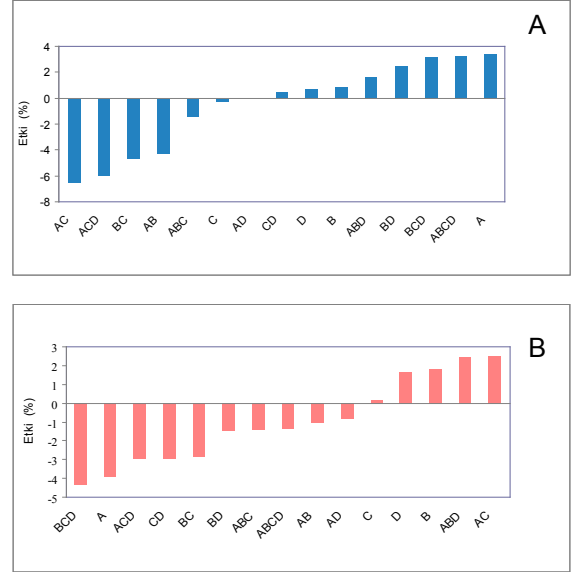
Elektrofiltre tozu numunesi ile gerçekleştirilen liç testleri sonrası elde edilen veriler değerlendirilerek, kimyasal liç testlerinde 2ⁿ tam faktöriyel deney tasarımı ile Yates deney tasarım tekniğine göre faktörler ve çalışma aralıkları belirlenmiştir. Belirlenen parametrelere göre elektrofiltre tozu ile yapılan liç testleri sonunda GKV'deki değişimler incelenmiş ve parametrelerin GKV üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

1.5.2. Faktöriyel Liç Testleri

Tam faktöriyel tasarım ile uygulanan liç işlemleri sonucunda elektrofiltre tozundan elde edilen GKV değerleri Çizelge 4'te gösterilmiştir. Çizelge 4'e göre; elektrofiltre tozu ile %10 K/S oranında 80°C liç sıcaklığında, 5M HCl ile yürütülen 90 dakika süren liç işlemi sonucunda maksimum %44,2 GKV ve %10 K/S oranında 70°C liç sıcaklığında, 2,5M NaOH ile yürütülen 120 dakika süren liç işlemi sonucunda maksimum %43,1 GKV elde edildiği görülmektedir.

Araştırılan faktörlerin GKV etkilerinin belirlenmesi ve bu etkileşimlere göre faktör tayininin gerçekleştirilmesi ve ardından optimizasyonun sağlanması için ANOVA yürütülmüştür. HCl liç deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, HCl derişiminin (A) liç verimine pozitif yönde etkin olduğu, diğer ana faktörlerin etkin olmadığı gözlenmiştir. HCl derişimi (A) ile liç sıcaklığı (C) girişim etkisinin (AC) negatif yönde etkin olduğu gözlenmiştir. HCl derişimi (A) ile liç sıcaklığı (C) ve liç süresi (D) girişim etkisinin (ACD) de negatif yönde etkilediği görülmüştür.

NaOH liç deneylerinden elde edilen sonuçlara göre katı/sıvı oranının (B) etkin olmadığı ancak liç sıcaklığı (C) ile ve liç süresi (D) ile birlikte girişim etkisinin (BCD) negatif yönde etkili olduğu gözlenmiştir. Liç sıcaklığı (C) önemli bir etken olarak gözükmemekle beraber, liç süresi (D) ile girişim etkisinin (CD) negatif yönde, ayrıca NaOH derişimi (A) ile girişim etkisinin pozitif yönde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. Tam faktöriyel HCl ve NaOH Liç Testlerinde Araştırılan Faktörlerin Ga Kazanımına Etkileri (A:HCl/NaOH Derişimi; B:Katı/Sıvı Oranı; C:Liç Sıcaklığı; D:Liç Süresi)

1.5.3. Çöktürme Testleri

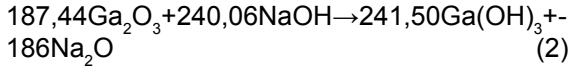
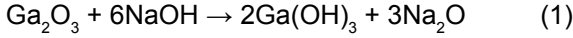
Çözeltiden saflaştırma ve metal kazanımı için çöktürme yöntemi, diğer yöntemlere nazaran (elektro kazanma, solvent ekstraksiyon gibi) göre daha basit ve ekonomik olması bakımından tercih edilmiştir.

Liç testlerinin sonuçları değerlendirilerek en iyi liç şartları belirlenmiştir. Belirlenen en iyi liç koşulları uygulanarak üretilen çözeltilerin içeriğindeki Ga₂O₃'ün NaOH ve H₂SO₄ ile seçimli çöktürme deneyleri yapılarak sırasıyla Ga(OH)₃ ve Ga₂(SO₄)₃ halinde çöktürülmesi incelenmiştir. Çöktürme testleri, liç süresi sonunda filtrelenen liç çözeltileri ve 10M NaOH / 6M H₂SO₄ kullanılarak yapılmıştır. Her bir liç çözeltilisine yavaş bir şekilde 10M NaOH / 6M H₂SO₄ çözeltisi pH 3–4 olana kadar eklenmiştir. Çökeltmenin gerçekleştiği pH değerlerinde (3,22–3,35–3,8) çözeltiler 125 mm (Fitrakk 389) filtre kâğıdı kullanılarak filtre edilmiştir.

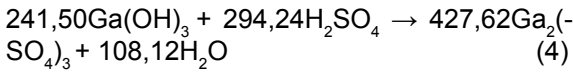
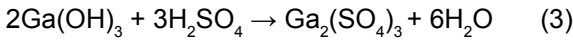
1.5.4. Teknik ve Ekonomik Değerlendirme

SuperPro Designer Programı ile oluşturulan galyum kazanımına yönelik proses simülasyonları Şekil 5'te gösterilmiştir.

Galyum kazanımı amacıyla kimyasal liç aşamalarında gerçekleşen kimyasal tepkimeler ve kütle denglikleri aşağıda gösterilmiştir.



Kimyasal liç testleri sonrasında liç çözeltisinden çöktürme yöntemi ile elde edilen galyum için gerçekleşen kimyasal tepkime ve kütle denkliği ise aşağıda gösterilmiştir.



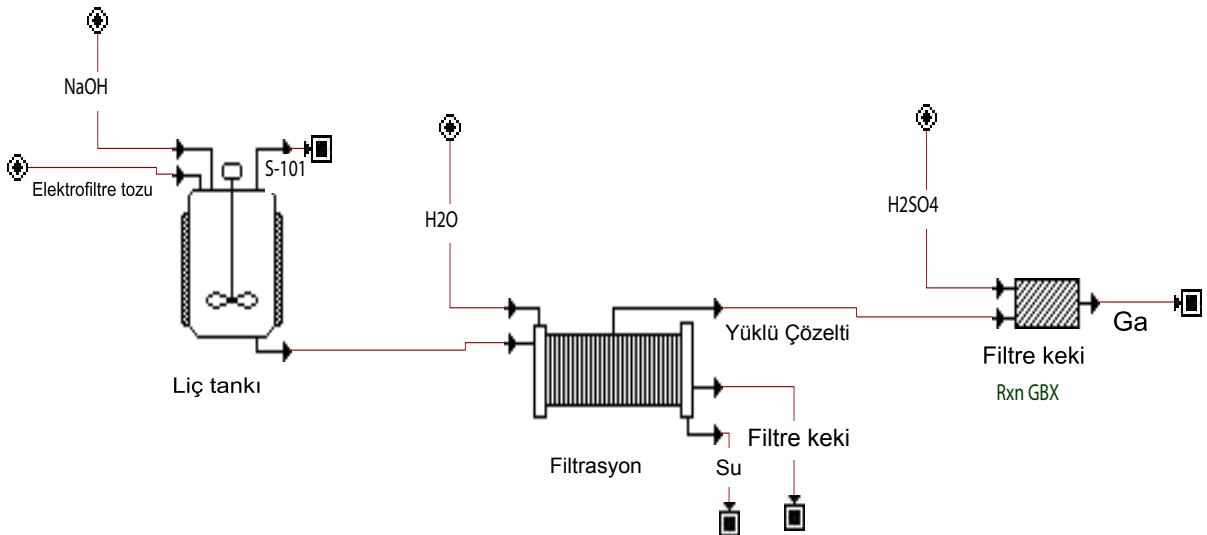
Kimyasal liç aşamasında kullanılmak üzere proses için dizayn edilen reaktörlerin özellikleri Çizelge 5'te gösterilmiştir. Ana amaç, asidik ve bazik liç kıyaslaması ve optimum maliyetin belirlenmesi dışında, proses dizaynında liç testlerinden elde edilen veriler ile, ANOVA dizaynında belirlenen parametrelerin etkileri ve enerji-maliyet açısından ekonomikliği göz önünde bulundurulmuştur. Yapılan simülasyonda geri kazanım prosesinde; diğer kimyasallara göre ekonomik olması ve aynı zamanda metal kazanımında etkili olması sebebiyle, kimyasal liç aşamasında Ga kazanımı için NaOH kullanıldığı simüle edilmiştir. Simülasyon ile tasarlanan, ömrü 10 yıl olarak öngörülen metal kazanım tesisinin yaklaşık 1,65 yılda yatırım maliyetini karşılayacağı

belirlenmiştir. Tesise yatırılan her 100 US\$ için proseste ise yılda 60.58 US\$ kazanabilmenin mümkün olduğu görülmektedir.

Filtrasyon işleminden sonra liç sıvısı, liç çözeltisinde bulunan Ga kazanımı amacıyla çöktürme ünitesine gönderilmiştir. Kimyasal liç testlerinden sonra elde edilen optimum koşullar değerlendirilerek, kimyasal liç işleminin tam ölçekli tesiste uygulanabilirliğini belirlemek üzere tesis simülasyonu oluşturulmuş ve prosesin ekonomik olarak uygulanabileceği görülmüştür.

Çizelge 5. Kimyasal Liç Aşaması İçin Dizayn Edilen Reaktörlerin Özellikleri

| Özellikler | Proses |
|-------------------|------------------------|
| Sıvı/Toplam hacim | 0,80 |
| Yükseklik/Çap | 2,50 |
| Karıştırma gücü | 0,50 kW/m ³ |
| Tank sıcaklığı | 70°C |
| Bekleme süresi | 2 sa |
| Maksimum hacim | 50 m ³ |
| İşletme basıncı | 1,01 bar |
| Yükseklik | 1,71 m |
| Çap | 0,68 m |
| Toplam hacim | 0,63 m ³ |
| Güç | 0,3 kW |
| Isıtma | 11003,7 kcal/sa |
| Soğutma | 0 |



Şekil 5. SuperPro Designer Programı ile Oluşturulan Galyum Kazanımı Akım Şeması

SONUÇLAR

Bayer prosesi dünya çapında boksit rafinesi için kaliteli alümina eldesinde kullanılan, alüminyum üretim endüstrisinin temel taşı olan bir yöntemdir. Bayer çözeltisi galyum üretiminde önemli hammadde kaynağıdır ve galyum bu yöntem ile yan ürün olarak kazanılabilmektedir.

Bu çalışmada, HCl ve NaOH reaktiflerinin farklı derişim değerlerinde, %10 katı/sıvı oranı ile 80°C'de 120 dakika süresince yapılan ön liç testleri sonunda, sırasıyla % 46 ve % 45 GKV elde edilmiştir. Liç verimini artırmak amacıyla indirgeyici reaktiflerin varlığında liç testleri gerçekleştirilmiştir. $C_6H_8O_7$ varlığında gerçekleştirilen HCl ve H_2SO_4 ön liç testleri sonrası HCl liçinde %27,7 GKV elde edilirken H_2SO_4 liçinde %43,2 GKV elde edilmiştir. $C_6H_8O_7$ reaktifine alternatif olarak test edilen H_2O_2 varlığında gerçekleştirilen H_2SO_4 ve HCl liç testlerinde, sırasıyla %25,6 ve %17,7 düşük GKV elde edilmiştir ve H_2O_2 derişiminin GKV üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür.

Tam faktöriyel tasarım ile uygulanan liç işlemlerinde elektrofiltre tozu ile %10 K/S oranında 80°C liç sıcaklığında, 5M HCl ile yürütülen 1,5 saat süren liç işlemi sonucunda maksimum %44,2 ve %10 K/S oranında 70°C liç sıcaklığında, 2,5M NaOH ile yürütülen 2 saat süren liç işlemi sonucunda maksimum %43,1 Ga kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Galyum elektronik endüstrisinde önemli ancak ülkemizde halen üretimi yapılmamaktadır. Bu amaçla tam ölçekli uygulamalarda metal kazanımı işleminin ekonomik uygulanabilirliğini değerlendirmek için SuperPro Designer simülasyon programı kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında ayrıca, bütün süreçler ve işletme koşulları göz önünde bulundurularak Ga kazanımı için teknik ve ekonomik veriler doğrultusunda üç aşamalı bir geri kazanım prosesi geliştirilmiştir. Geliştirilmiş olan bu proses, SuperPro Designer Version 2.71 (Intelligen Inc.) bilgisayar programı kullanılarak simüle edilmiştir. Yapılan ekonomik süreç analizleri sonucunda elektrofiltre tozundan Ga kazanımı için önerilen prosesin ekonomik ve teknik olarak mümkün bir süreç olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Bayer proses atıklarından galyumun geri kazanımı, Ülkemizin önemli doğal kaynaklarından biri olan boksit cevherinin ekonomik potansiyelinin artırılmasını ve kaynakların ekonomik açıdan daha etkin kullanılmasını sağlayacaktır. Katma

değeri yüksek olan bu metaller, tesis ve dolayısıyla da ekonomisine önemli katkı sağlayacaktır. En uygun atık yönetimi olması bakımından geri kazanımın, atık yönetimi maliyetlerini ve çevresel etkileri azaltacağı öngörülmektedir. Ülkemizde galyum üretiminin yapılmadığı ve bu metallere olan ihtiyacın ithalat yoluyla karşılandığı düşünüldüğünde, bu atık yan ürünlerin değerlendirilmesi ulusal ekonomiye katkı sağlayacaktır.

TEŞEKKÜR

Desteklerinden dolayı Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na (BAP 3009-D-11 No'lu Proje) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK 111M220 No'lu Proje) teşekkür ederiz. Ayrıca elektrofiltre tozu numunesinin temininde yardımları ve destekleri için Cengiz Holding (Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş., Konya) yetkililerine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Abisheva, Z.S., Zagorodnyaya, A.N., 2002; "Hydrometallurgy in Rare Metal Production Technology in Kazakhstan", Hydrometallurgy 63, 55-63.
- Abisheva, Z.S., Zagorodnyaya, A.N., Bochevskaya, Y.G., Bekturganov, N.S., Kasymov, A.S., Blaida, I.A., 2012; "Recovery of Gallium from Industrial Products of Chemical and Metallurgical Industries", XXVI International Mineral Processing Congress (Impc) 2012 Proceedings, New Delphi, India, 24-28 September 2012, 48-60.
- Akcil, A., Tuncuk, A., Okudan, D., Devenci, H., 2013; "Waste To Resource: Evaluation of electrofiltration dust in Bayer process", World Resources Forum, Davos, Switzerland, October 6-9 2013.
- Angerer, G., Erdmann, L., Markscheider-Weidemann, F., Scharp, M., Lüllman, A., Handke, V., Marwede, M., 2009; "Rohstoffe Für Zukunftstechnologien", Frovenerhofer-Institut Für System Und Innovationsforschung Isi 383.
- Carvalho, M., Neto, K.C.M., Nobrega, A.W., Medeiros, J.A., 2000; "Recovery of Gallium from Aluminum Industry Residues", Separation Science and Technology, 35, 57-67.
- Christie, T., Brathwaite, B., 2002; Institute of Geological and Nuclear Science Ltd., Mineral Commodity Report 19-Beryllium, Gallium, Lithium, Uranium and Zirconium, 32.
- Dumortier, R., Weber, M.E., Vera, J.H., 2005;

- "Removal and Recovery of Gallium from Aqueous Solutions by Complexation with Sodium di-(n-octyl) Phosphinate", *Hydrometallurgy*, 76 (3–4), 207–215.
- Dutrizac, J.E., Chen, T.T., 2000; "The Behaviour of Gallium during Jarosite Precipitation", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39, 1-14.
- Fang, Z., Gesser, H.D., 1996; "Recovery of Gallium from Coal Fly Ash", *Hydrometallurgy*, 41, 187-200.
- Flamini, D.O., Saidman, S.B., Bessone, J.B., 2007; "Electrodeposition of Gallium onto Vitreous Carbon", *J. Appl. Electrochem.*, 37 (4), 467–47.
- Foley, N., Jaskula, B., 2013; "Gallium-A Smart Metal", USGS Mineral Resources Program, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey Fact Sheet, 3006.
- Font, O., Querol, X., Juan, R., Casado, R., Ruiz, C.R., Lopez-Solera, Coca, P., Pena, F.G., 2007; "Recovery of Gallium and Vanadium from Gasification Fly Ash", *Journal of Hazardous Materials*, 139, 413-423.
- Kida, A., Sirohase, T., Kawaguchi, M., 2009; "Metals Contents Including Precious Metals in Waste Personal Computers", *Mater. Cycles Waste Manage. Res.*, 20 (2) 59–69.
- Kinoshita, T., Akita, S., Nii, S., Kawaizumi, F., Takahashi, K., 2004; "Solvent Extraction of Gallium with Non-Ionic Surfactants from Hydrochloric Acid Solution and Its Application to Metal Recovery from Zinc Refinery Residues". *Separation and Purification Technology*, 37, 127–133.
- Kramer, D.A., 2002; "Gallium", US Geological Survey. *Minerals Commodity Summaries*, January.
- Lee, H.S., Nam, C.W., 1998; "A Study on the Extraction of Gallium from Gallium Arsenide Scrap", *Hydrometallurgy*, 49, 125-133.
- Lu, X., Wang, L., Wang, X., Niu, X., 2008; "Research Progress in Gallium Recovery Technology", *Nonferrous Met.*, 60, 105-108.
- Mahajan, S., 1988; "Role of Materials Science in Development of InP/InGaAsP Light Emitting Diodes for Light Wave Communications", *Trans. IIM*, 41, 205–217
- Mastalerz, M., Drobnik, A., 2012; "Gallium and Germanium in Selected Indiana Coals", *International Journal of Coal Geology*, 94, 302-313.
- Material Flows on Mineral Resources, 2008; JOGMEC (Japan Oil, Gas and Metals National Corporation), 241–247.
- Mcshane, J., 1992; "An Introduction to neural nets", *Hewlett Packard Journal*, 43 (1), 62-65.
- Moskalyk, R.R., 2003; "Gallium: The Backbone of the Electronics Industry", *Minerals Engineering*, 16, 921-929.
- Nasukawa, M., 2009; "Overview", *Chem. Chem. Ind.*, 62 (6). 617–621.
- Nishihama, S., Hirai, T., Komazawa, I., 1999; "Separation and Recovery of Gallium and Indium from Simulated Zinc Refinery Residue by Liquid-Liquid Extraction", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1032-1039.
- Nishiyama, T., 2009; "Rare Metal and Resources – The Statistics and Prospects of 38 Elements", Maruzen Co., Ltd., Tokyo, 101–103.
- Okabe, T., 2010; "The Current Status and Prospect on Precious & Rare Metals", *Chem. Eng. Jpn.*, 74 (3), 102–108.
- Puvvada, G.V.K., 1999; "Liquid–Liquid Extraction of Gallium from Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants", *Hydrometallurgy*, 52, 9–19.
- Sturgill, J.A., Swartzbaugh, J.T., Randal, P.M., 2000; "Pollution Prevention in the Semiconductor Industry through Recovery and Recycling of Gallium and Arsenic from GaAs Polishing Wastes", *Clean Prod. Proc.*, 2, 18-27.
- USGS, 2014; *United States Geological Survey–Minerals Commodity Summaries*, USGS, Denver.
- Xu, K., Deng, T., Liu, J., Peng, W., 2007; "Study on the Recovery of Gallium from Phosphorus Flue Dust by Leaching with Spent Sulfuric Acid Solution and Precipitation", *Hydrometallurgy*, 86, 172-177.
- Zhao, Z., Yang, Y., Xiao, Y., Fan, Y., 2012; "Recovery of Gallium from Bayer Liquor: A Review", *Hydrometallurgy*, 125-126 (1-4), 115–124.