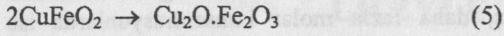
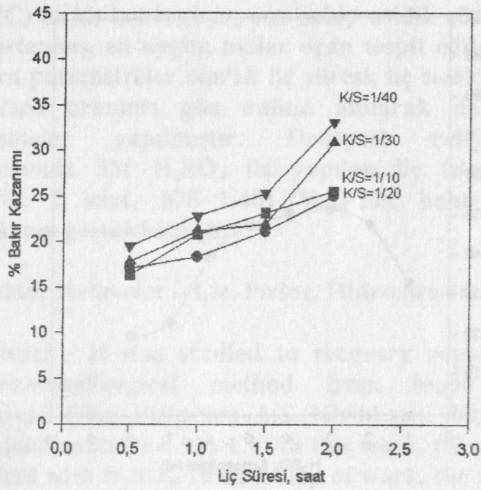


Elementel bakırın asidik ortamda yükseltgenmesi yeterli olmayıp Cu^{+2} iyonlarının oluşumu ve bu iyon bileşiklerinin çözünürlüğünün az oluşu nedeniyle $Cu_2O.Fe_2O_3$ şeklinde bileşik oksit çamurunun oluşması muhtemeldir.

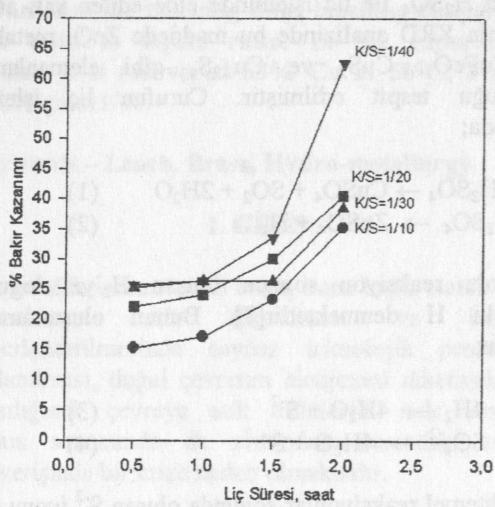


Oluşan bu kimyasal bileşikler curuftaki bakırı bağlayarak atığa atmakta ve bakırın bakır sülfata dönüşmesini, dolayısıyla çözünmesini engellemektedir.

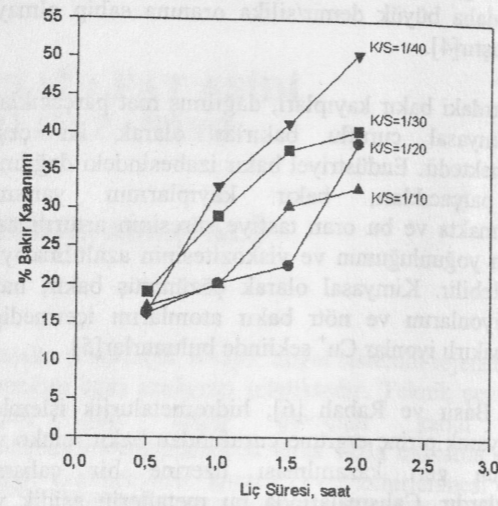
Pirinç curufunun 3M H_2SO_4 ile yapılan liç işlemlerinin deneysel grafikleri 25°, 50°, 75° ve 100°C liç sıcaklığı için sırasıyla Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir.



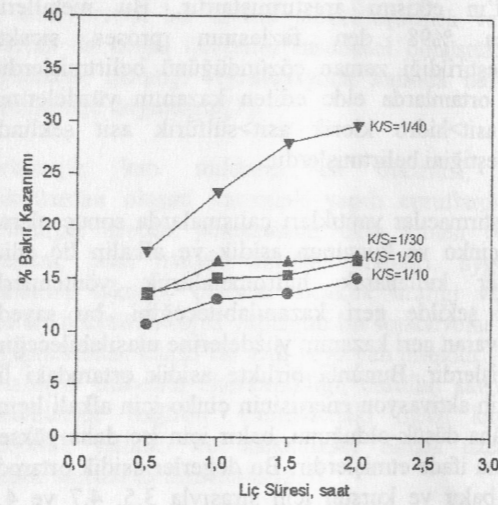
Şekil 2. Pirinç curufunun 3M H_2SO_4 ile 25°C deki liç işlemi



Şekil 3. Pirinç curufunun 3M H_2SO_4 ile 50°C deki liç işlemi



Şekil 4. Pirinç curufunun 3M H_2SO_4 ile 75°C deki liç işlemi



Şekil 5. Pirinç curufunun 3M H_2SO_4 ile 100°C deki liç işlemi

Şekil 2'den görüldüğü üzere 25°C liç sıcaklığında yapılan liç işlemlerinde bakır kazanım oranları zamana bağlı olarak %15-35 aralığında gerçekleşmiştir. Bu oran 50°C deki liç işlemlerinde %63'ler seviyesine ulaşırken (Şekil 3) sıcaklığın daha da artması ile birlikte (Şekil 4 ve 5) bakır kazanım oranları aşağıya düşmüştür. Bunun sebebinin, sıcaklığın artmasıyla curufta mevcut bakırın kükürtlü ya da demir oksitli metal bileşikleri oluşturduğu zannedilmektedir.

Genel olarak liç süresinin artması bakır kazanım oranlarını önemli ölçüde arttırmıştır. 25, 50 ve 75°C liç sıcaklıklarında yapılan liç işlemlerinde liç süresi 0.5

saatten 2 saate doğru artırıldığı zaman bakır kazanım oranları artmış ancak 100°C de yapılan liç işlemlerinde K/S=1/40 oranında yapılan hariç genelde ortalama bir değerde seyretmiştir. Liç süresinin artırılmasının yararlı olduğu vurgulanabilmektedir.

Katı/Sıvı oranlarını sıvı lehinde arttırmak, liç çözeltisinin içerisindeki etkili madde miktarını arttırmakta, dolayısıyla liç işleminin daha kolay ve daha hızlı olmasını sağlamaktadır. Ancak pirinç curufunun 3M H_2SO_4 ile yapılan liç işlemlerinde katı/sıvı oranını değiştirmenin bakır kazanımı üzerinde pek fazla etkili olmadığı (100°C deki liç işlemi hariç) ifade edilebilir.

III. SONUÇLAR

Pirinç curufundan bakırın geri kazanımı için 3M H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan liç çalışmaları sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. MKE PİRİNÇSAN (Kırıkkale) fabrikasından temin edilen pirinç curufu bulunduğu tesislerde kullanılmadan atılmaktadır. Yaklaşık olarak %6.9 Cu içeren bu curufun değerlendirilmesi hem ekonomik hem de ekolojik açıdan büyük önem arz etmektedir.
2. Pirinç curufunun farklı H_2SO_4 molar konsantrasyonlarında yapılan liç işlemlerinde en uygun asit konsantrasyonunun 3 M olduğu tespit edilmiştir.
3. Daha yüksek konsantrasyonlarda liç işlemi esnasında topaklaşma olmakta, bu da bakır verimini düşürmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda curuftaki bakırın sülfürlü bileşikler oluşturarak çözünmediği XRD analizi ile ispatlanmıştır.
4. 3M H_2SO_4 ile yapılan liç işlemlerinde optimum liç koşulların 50°C de 2 saatlik sürede K/S=1/40 oranı olduğu (bu koşullarda yaklaşık %63 bakır kazanımı sağlanmıştır) ifade edilebilir. Bununla birlikte sülfat asidinin tek başına uygun bir çözücü olmadığı söylenebilir.
5. Deneysel çalışmaların nihai sonucu olarak, yaklaşık %6,9 bakır içeren pirinç curufunun hidrometalurjik yollarla değerlendirilerek, bu sayede hem ülke ekonomisine hem de ekolojik dengeye olumlu katkıda bulunacağı ifade edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] TAPTIK, Y., AYDIN, S., "Recycling Olgusu, Gerekliği, Uygulama İlkeleri ve Ekonomiye Katkısı", Metalurji Dergisi, s.76, 31-40, Ekim 1991.
- [2] SARIDEDE, M.N., "Anot Fırınındaki Bakırlı Curufların Değerlendirilmesi", YLS Tezi, YTÜ, 1994.
- [3] SEVRYKOV, N., "Nonferrous Metallurgy", MIR Publishers, Moscow 1975.
- [4] MATOVSEK, J.W., "Oxygen Potentials of Copper Smelting Slags", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.32, No.2, 97-101, 1993.
- [5] ROSENQVIST, T., "Principles of Extractive Metallurgy", 2nd Ed., McGraw Hill Book Com., 1986.
- [6] ABDEL BASIR, S.M., RABAH, M.A., "Hydrometallurgical Recovery of Metal Values From Brass Melting Slag", Hydrometallurgy 53, 31-44, 1999.
- [7] ALPAUT, O., "Teorik Analitik Kimya", Hacettepe Ün. Yayınları, 1994

PİRİNÇ CURUFLARINDAN SÜLFAT ASİDİ LİÇİYLE BAKIR GERİ KAZANIMI

Ali Tolga GENÇAY, Kenan YILDIZ, Ahmet ALP

Özet - Pirinçsan A.Ş.'den (Kırıkkale) temin edilen pirinç curufundan hidrometalurjik yöntemle içerdiği bakırın geri kazanımı çalışılmıştır. Temin edilen curufta yaklaşık %6.9 Cu içermektedir. Bu çalışmada pirinç curufu H₂SO₄ ile liç edilmiştir. İlk aşamada sabit süre (1 saat) ve ortam sıcaklığında (25°C) farklı konsantrasyona sahip asidik çözeltiler hazırlanmış, en uygun molar oran tespit edildikten sonra parametreler olarak liç süresi, liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranları göz önüne alınarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda 3M H₂SO₄ ile yapılan liç işleminde (50°C, 2 saat, K/S=1/40) %63'lük bakır geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler – Liç, Pirinç, Hidrometalurji

Abstract - It was studied to recovery copper by hydro-metallurgical method from brass slag obtained from Pirinçsan A.S.(Kırıkkale). The slag obtained contains 6.9% Cu. In this work, the slag is leached with H₂SO₄. In first step of work, the slag is leached at constant time (1 h) and temperature (25°C) with different concentrations of sulphuric acid to determine optimum condition. In second step, the slag is leached with 3M H₂SO₄ and the parameters are leaching time, leaching temperature and solid to liquid ratio. In the experimental studies, it is recovered 63% Cu at 50°C, 2 h and solid/liquid:1/40.

Keywords – Leach, Brass, Hydro-metallurgy

I. GİRİŞ

Dünya nüfusunun sürekli artışı, buna bağlı olarak doğal kaynakların hızla tüketilmesi ve bunların değerlendirilmesinde sayısız teknolojik proseslerin kullanılması, doğal çevrenin oksijenini tüketmekte ve karşılığında çevreye atık ürünlerini iade etmekte, bunun sonucunda da sistemler arasındaki madde alışverişinde bir krize neden olmaktadır.

A.T.Gençay, K. Yıldız, A.Alp, SAÜ Müh.Fak. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,

Ulaşılan teknolojik seviye, doğal sistemin rejenerasyon olanağını aşırı zorlayıcı niteliktedir. Teknik çevre her geçen gün doğal çevrenin kabul edip dönüştürebileceğinden çok daha fazla miktarda zararlı madde üretmektedir. Kısaca çevre zehirlenmesi olarak tanımlanabilecek bu problemin çözüm yollarını bulmak, günümüzün en önemli sorunlarından biri olarak acil çözümler beklemektedir. Bugünün koşullarında artık ve atıksız bir üretim teknolojisinin var olmadığını kabullendiğimize göre, minimum atık ve artık üreten bir üretim gerçekleştirmek ve diğer taraftan da doğal çevrenin maddesel dönüştürme ile sağlamaya çalıştığı rejenerasyona katkıda bulunmak zorunluluğu doğmuştur[1].

Metalurjik katı atıkların en önemlisi, çeşitli silikatlardan oluşan karmaşık yapılarıdır. Bir metalurjik üretim yönteminde elde edilen curufun bileşimi, ham madde karışım oranları, uygulanan yöntemin tekniği, çalışma sıcaklık aralığı ve fırın astarını oluşturan tuğla yapısının bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Curuf bir atık veya yan üründür. Yalnız metalurjik izabenin ekonomikliği, curufun akışına ve özelliklerine bağlıdır. Curuflardaki metal kayıpları kimyasal, fiziksel ve mekaniksel olmak üzere üç şekilde sınıflandırılmaktadır[2,3].

Artan curuf miktarıyla birlikte içerdiği yüksek bakırın geri kazanmak ve bu sayede hem işletmelere hem de ülke ekonomisine katkıda bulunmak önemlidir. Bakırın öneminin daha da arttığı günümüzde yüksek tenörlü cevherlerin atıl bırakılması büyük kayıp olacaktır. Hem bu kaybı önlemek hem de işletmede yeni bir yatırım ihtiyacı duyulmadan değerlendirilecek curuf sayesinde kazanç sağlamak amacıyla bu tür çalışmalara ağırlık verilmiştir[2].

Endüstriyel curuflar iki geniş sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar ergitme ve konverter curufları olup ilki cevher ya da konsantreden matların üretimi neticesi oluşmakta ve yaklaşık %75'i demir+silika içerikleri ile demir/silika oranı 1 şeklinde karakterize edilmektedir. Konverter curufları tipik olarak %75 demir+silika içermelerine karşın demir/silika oranları 2/1 dir. Konsantrelerinin flaş ergitilmesi, elektrik fırınlarında

curuf temizlenmesindeki modern yaklaşımlarla ya da yavaş soğutma ve flotasyonla ön ergitme curufları 1'den daha büyük demir/silika oranına sahip olmaya başlamıştır[4].

Curuflardaki bakır kayıpları, dağılmış mat parçacıkları ve kimyasal curufu bakırlar olarak iki çeşit olabilmektedir. Endüstriyel bakır izabesindeki dağılmış mat parçacıkları, bakır kayıplarının yarısına oluşturmakta ve bu oran tasfiye süresinin artırılması, curufun yoğunluğunun ve viskozitesinin azaltılmasıyla düşürülebilir. Kimyasal olarak çözülmüş bakır, bazı bakır iyonlarını ve nötr bakır atomlarını içermediği halde bakırlı iyonlar Cu⁺ şeklinde bulunurlar[5].

Abdel Basir ve Rabah [6], hidrometalurjik işlemler uygulayarak pirinç ergitme curufundan bakır, çinko ve kurşunun geri kazanılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında bu metallerin asidik ve alkalın ortamlarda çözünürlüğünü arttırmak için ortama hidrojen peroksit ilave etmişlerdir. Yine çalışmalarında bu metallerin kazanımı üzerine stokiometrik oranın, katı dros/liç edici madde oranının, sıcaklığın, zamanın ve pH'ın etkisini araştırmışlardır. Bu metallerin ağırlıkça %98 den fazlasının proses sıcakta gerçekleştirildiği zaman çözüldüğünü belirtmişlerdir. Asidik ortamlarda elde edilen kazanım yüzdelerinin nitrik asit>hidro klorik asit>sülfürik asit şeklinde gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Bu araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda sonuç olarak bakır, çinko ve kurşunun asidik ve alkalın liç edici maddeler kullanarak hidrometalurjik yöntemlerle başarılı şekilde geri kazanılabileceğini, bu sayede %98'e varan geri kazanım yüzdelerine ulaşabileceğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte asidik ortamdaki liç işleminin aktivasyon enerjisinin çinko için alkali liçine göre daha düşük olduğunu, bakır için ise daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Bu değerler asidik ortamda çinko, bakır ve kurşun için sırasıyla 3.5, 4.7 ve 4.1 kJ/mol iken, alkalın ortamda çinko için 3.6 kJ/mol, bakır için 3.1 kJ/mol olarak tespit etmişlerdir.

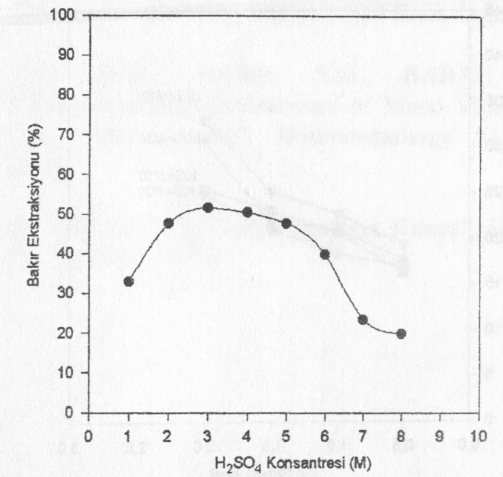
II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE İRDELEME

Deneysel çalışmalarda kullanılan pirinç curufunun bakır miktarını tespit etmek amacıyla hem yaş analizi hem de XRF analizi yapılmış ve sonuçta curufun yaklaşık olarak %6,9 bakır içerdiği tespit edilmiştir. XRD analizinden elde edilen verilere göre curufta kristalin halde ZnO, metalik Cu, Fe₃O₄, metalik Zn, metalik Pb, Cu₅Zn₈, Cu_{0,61}Zn_{0,39} ve grafit bulunmaktadır.

Deneysel çalışmalarda pirinç curufunun sülfürik asit ile liç işlemi için en uygun molar oranını tespit etmek amacıyla 25°C de 1 saat süreyle 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 M H₂SO₄ çözeltisi katı/sıvı oranı 1/25 olacak halde çalışma yapılmış ve 3 M değeri optimum değer olarak

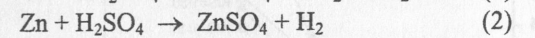
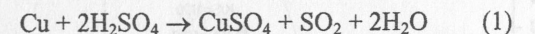
alınmıştır. Elde edilen deneysel veriler Şekil 1 de sunulmuştur.

Şekil 1'den görüleceği üzere 2M H₂SO₄ ile yapılan liç çalışmasında %47.65, 3M H₂SO₄ ile yapılan liç çalışmasında ise %51.62 bakır geri kazanımı sağlanmış, daha fazla molar konsantrasyonlarda ise bakır kazanımının düştüğü tespit edilmiştir. Bu çalışmaların sonucu olarak pirinç curufunun liç işleminde en uygun H₂SO₄ konsantrasyonunun 3M olduğu kanaatine varılmıştır. Yüksek asit konsantrasyonlarında yapılan liç çalışmaları esnasında liç kabında topaklaşma halinde sert bir kütle olduğundan istenilen verim elde edilememiştir. Bu sert kütlelerin XRD analizi yapılarak tanımlanması sağlanmıştır.

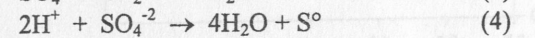
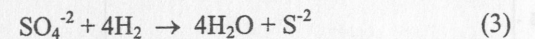


Şekil 1. Pirinç curufunun farklı konsantrasyonlardaki H₂SO₄ ile liçi

Curufun H₂SO₄ ile liç işleminde elde edilen katı atık maddenin XRD analizinde bu maddede ZnO, metalik Cu, CuFeO₂, CuS₂ ve Cu_{7,2}S₄ gibi elemanların bulunduğu tespit edilmiştir. Curufun liç işlemi esnasında;



(2) Nolu reaksiyon sonucu oluşan H₂'ye doğum halindeki H denmektedir[7]. Bunun oluşumunun etkisiyle;



Bu muhtemel reaksiyonlar sonunda oluşan S²⁻ iyonu ve elementel kükürt, ortamdaki Cu²⁺ iyonları ile CuS, CuS₂ ve Cu_xS_y gibi bileşiklerin oluşumuna sebep olmaktadır.