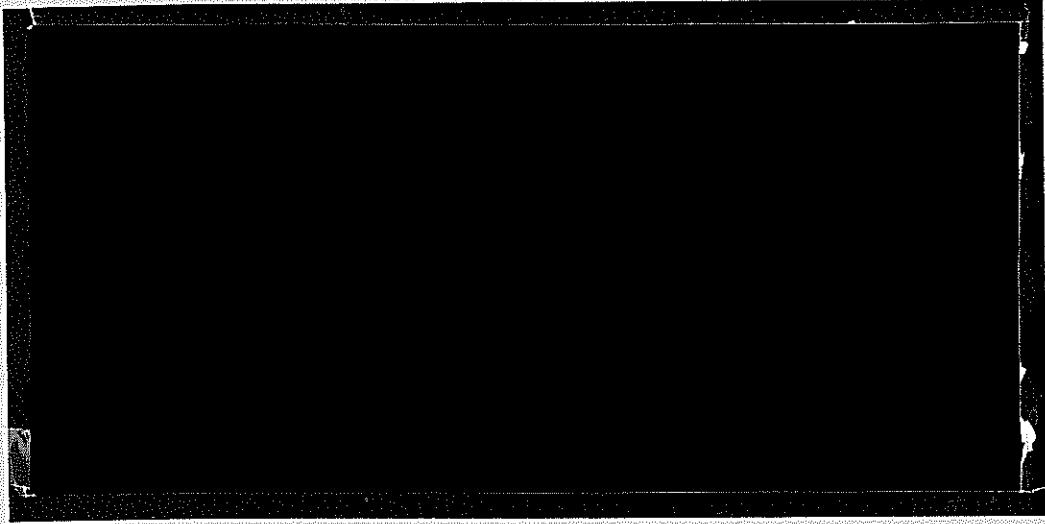




TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

DUP
1997-816



Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu

Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee

**SFALERİT KONSANTRELERİNDEN OKSİTLEYİCİ BASINÇ LIÇI
İLE
ÇİNKO KAZANIMI**

PROJE NO: MİSAG - 55

**PROF. DR. YAVUZ A. TOPKAYA
PROF. DR. AHMET GEVECİ
MET. YÜK. MÜH. NURŞEN GÜRESİN**

ARALIK 1995

ANKARA

ÖNSÖZ

Bu proje kapsamında, yakın gelecekte ülkemizde de uygulanması sözkonusu olan oksitleyici basınç liçi veya diğer adıyla Sherritt Gordon prosesinin yaklaşık olarak % 50 çinko içeren Çayeli sfalerit konsantresine uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Konu hakkında bilgi birikimi oluşturmak ve tamamen yurtdışına bağlı kalmamak amacını da taşıyan proje çalışması sonunda, oksitleyici basınç prosesi ile Çayeli çinko sülfür konsantrelerinden çinkonun yüksek verimler ile kazanılabileceği saptanmış ve proses değişkenlerinin çinko liç verimleri üzerindeki etkisi hakkında ayrıntılı veriler elde edilmiştir.

Proje araştırmacıları, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde yürütülen bu projenin gerçekleşebilmesi için verdiği destek nedeniyle TÜBİTAK'a teşekkür ederler.

ÖZ

SFALERİT KONSANTRELERİNDEN OKSİTLEYİCİ BASINÇ LIÇI İLE ÇİNKO KAZANIMI

Bu çalışmada,yaklaşık % 50 çinko içeren Çayeli -çinko sülfür konsantresine oksitleyici basınç liçi veya Sherritt Gordon prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Çayeli çinko sülfür konsantresinin ayrıntılı olarak karakterizasyonundan sonra titanyum otoklavda oksijen basıncı altında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık (120-160 °C), süre (60-180 dakika), oksijen kısmi basıncı (200-1000 kPa), sülfürik asit konsantrasyonu (145-205 gpl) ve yüzey-aktif reaktif oranı (lignosülfanat / quebracho =1/3 -3/1) incelenen liç değişkenleridir. Değişkenlerin düzeyleri, proses hakkında literatürden elde edilen bilgiler dikkate alınarak saptanmıştır.

Deneyler, basınç liçi sisteminin kompleks olması dikkate alınarak liç değişkenlerinin çinko liç verimi üzerine etkisini ve bu değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimlerini saptayabilmek amacı ile istatistiki bir deney planına göre gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde elde edilen çinko liç verimi verileri istatistiki metodlar ile analiz edilmiş ve proses değişkenlerinin çinko verimi üzerindeki etkisini ifade eden ikinci dereceden bir regrasyon denklemi elde edilmiştir.

Çalışılan değişken aralıklarında çinko liç verimini yaklaşık olarak veren bir polinom olan denklem, çalışılan değişkenler arasında etkileşim olduğunu göstermiştir. Bu, herhangi bir değişkenin çinko liç verimi üzerindeki etkisinin, etkileşim içinde olduğu diğer değişkenlerin düzeyine bağlı olduğunu göstermiştir.

Her defasında tek bir değişkeni değiştirerek yapılan çalışmalar hiçbir zaman bu etkileşimleri ortaya çıkaramayacak ve değişkenlerin çinko liç verimi üzerindeki etkileri hakkında yanlış yorumlara yol açabilecek ve değişkenlerin düzeyi değiştirildiğinde tahmin yapmayı imkansız hale getirecektir.

Bu çalışma, oksitleyici basınç liçi prosesinin Çayeli çinko sülfür konsantresine proses değişkenlerinin düzeylerine bağlı olarak % 99'u aşan çinko liç verimleri elde edilerek uygulanabileceğini ve istatistiki deney planı ve analizinin, bu çalışmada olduğu gibi, güvenilir sonuçlar elde etmede faydalı bir yaklaşım olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksitleyici Basınç Liçi, Sherritt Gordon Prosesi, Çinko Sülfür,
İstatistiki Deney Planı

ABSTRACT

EXTRACTION OF ZINC FROM SPHALERITE CONCENTRATES BY OXIDATIVE PRESSURE LEACHING

Applicability of the oxidative pressure leaching or Sherrit Gordon Process to Çayeli zinc sulphide concentrate that contains approximately 50 % zinc was investigated in this study.

Leach experiments were performed in a titanium autoclave under oxygen pressure after detailed characterization of the Çayeli zinc sulphide concentrate.

Temperature (120-160°C), time (60-180 minutes), oxygen partial pressure (200-1000 kPa), sulphuric acid concentration (145-205 gpl) and ratio of the surface-active reagents (Na-lignosulphonate / quebracho=1/3 - 3/1) were the investigated leach variables. The variable levels were chosen in accord with the information on the process obtained from the literature.

In view of the complexity of the pressure leach system under investigation, the experiments were planned and performed according to a statistical experimental design to find the effects of process variables on zinc pressure leach recoveries and interactions among the variables.

The zinc leach recovery data obtained from the experiments were analyzed using statistical methods and a second order regression equation was obtained describing zinc leach recovery in terms of process variables.

The prediction model which was an approximating polynomial within the region of experimentation showed interactions between variables which meant that the effect of a variable on zinc pressure leach recovery depended on the level of other variables that interacted.

Studies that involved changing one variable at a time would never show these interactions and would lead to wrong conclusions about the real effect of the variables and make it impossible to make predictions, when the variable levels are changed.

This study showed that oxidative pressure leaching process can be applied successfully to Çayeli zinc sulphide ores with high zinc recoveries greater than 99 % depending on the level of process parameters and the statistical design and analysis of experiments, like used in this study, is a very useful approach in obtaining reliable results.

Keywords: Oxidative Pressure Leaching, Sherritt Gordon Process, Zinc Sulphide,
Statistical Experimental Design

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
ÖZ.....	iii
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLOLARIN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM	
1 GİRİŞ.....	1
2 LİTERATÜR.....	4
2.1 Çinko Basınç Liçi Prosesi.....	4
2.2 Proses Kimyası.....	7
2.3 Prosesin Avantajları.....	10
2.3.1 Sülfürik Asit Üretiminden Bağımsızlık.....	10
2.3.2 Entegrasyonda Esneklik.....	10
2.3.3 Kullanılan Konsantrede Esneklik.....	11
2.3.4 Çevresel Avantajlar.....	11
2.3.5 Ekonomik Avantajlar.....	12
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	13
3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	13
3.1.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresi.....	13
3.1.1.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Kimyasal Kompozisyonu.....	13
3.1.1.2 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin X-Işınları Kırınımı Analizi.....	13
3.1.1.3 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop ile Mineralojik Analizi.....	16
3.1.1.3.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Cevher Mineralleri.....	16
3.1.1.3.2 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Gang Mineralleri.....	24
3.1.1.4 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu ile Mineralojik Analizi.....	24
3.1.1.5 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Mineralojik Kompozisyonu.....	25
3.1.1.6 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Elek Analizi.....	26
3.1.2 Kimyasal Reaktifler.....	26
3.1.3 Saf Su.....	26

3.2 Otoklav Ünitesi.....	34
3.3 Deney Planı.....	34
3.4 Deneylerin Yapılışı.....	36
4 DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	38
4.1 Deneysel Veriler.....	38
4.2 Deneysel Verilerin İstatistikî Analizi.....	40
4.3 Deneysel Değişkenlerin Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi.....	41
4.3.1 Sıcaklığın Çinko Liç Verimi Üzerine Etkisi.....	40
4.3.2 Sürenin Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi.....	41
4.3.3 Oksijen Kısmî Basıncının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi.....	44
4.3.4 Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi.....	48
4.3.5 Yüzey-Aktif Reaktif Oranının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi.....	50
4.4 Çayeli Çinko Sülfür Konsantrasyonunun Oksitleyici Basınç Liçi Prosesinde Elde Edilen Artıkların X-Işınları Kırınımı Analizi ile Mineralojik İncelenmesi.....	52
5 ÖZET VE SONUÇLAR.....	53
FAYDALANILAN KAYNAKLAR.....	57

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo

3.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Kimyasal Kompozisyonu.....	14
3.2 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Mineralojik Kompozisyonu.....	33
3.3 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Elekalıtı Analizi	33
3.4 Beş Değişkenli İstatistiki Deney Planı	37
4.1 Beş Değişkenli İstatistiki Deney Planının Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Oksitleyici Basınç Liçi Prosesine Uygulanmış Hali ve Çinko Liç Verimleri.....	39

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil

2.1 Oksitleyici Basınç Liçi Prosesi Akım Şeması	5
3.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin X-Işınları Kırınımı Diyagramı.....	15
3.2 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü.....	17
3.3 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü.....	18
3.4 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü.....	19
3.5 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü.....	20
3.6 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü.....	21
3.7 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü.....	22
3.8 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü.....	27
3.9 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü.....	28
3.10 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü.....	29
3.11 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü.....	30
3.12 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü.....	31
3.13 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Şekil 3.12'de Verilen Bölgedeki Tarama Elektron Mikroskobu Element Haritası.....	32
4.1 Sıcaklığın Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_2=60,90,120,150,180;X_3=600;X_4=175;X_5=1.667$	42
4.2 Çinko Liç Veriminin Sıcaklık ve Süre ile Değişimi; $X_2=600;X_4=175;X_5=1.667$	42
4.3 Sıcaklığın Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_2=120;X_3=600;X_4=175;X_5=0.33,1,1.667,2.334,3$	43
4.4 Çinko Liç Veriminin Sıcaklık ve Yüzey-Aktif Reaktif Oranı ile Değişimi; $X_2=120;X_3=600;X_4=175$	43
4.5 Sürenin Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_1=120,130,140,150,160;X_3=600;X_4=175;X_5=1.667$	45
4.6 Sürenin Çinko Liç Verimleri Üzerindeki Etkisi; $X_3=200,400,600,800,1000;X_4=175;X_5=1.667$	45
4.7 Çinko Liç Veriminin Süre ve Oksijen Kısmi Basıncı ile Değişimi; $X_1=140;X_4=175;X_5=1.667$	46

4.8 Çinko Liç Veriminin Süre ile Değişimi; $X_1=140;X_3=600;X_4=145,160,175,190,205;X_5=1.667$	46
4.9 Süre ve Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_1=140;X_3=600;X_5=1.667$	47
4.10 Oksijen Kısmi Basıncının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_1=140;X_2=60,90,120,150,180;X_4=175;X_5=1.667$	47
4.11 Oksijen Kısmi Basıncının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_1=140;X_2=120;X_4=145,160,175,190,205;X_5=1.667$	49
4.12 Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_1=140;X_2=60,90,120,150,180;X_3=600;X_5=1.667$	49
4.13 Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_1=140;X_2=120;X_3=200,400,600,800,1000;X_5=1.667$	51
4.14 Lignin-Quebracho Oranının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_1=120,130,140,150,160;X_2=120;X_3=600;X_4=175$	51

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çinko; düşük erime sıcaklığı, alaşımli olarak kompleks şekillerde dökülebilmesi, düşük ve eşdağılımlı korozyon hızı, kimyasal, elektronik, optik ve termal özellikleri itibarı ile pek çok kullanım alanı bulan değişik saflıkta çinko okside dönüştürülebilmesi gibi nedenlerle tüketimi gittikçe artan bir metaldir (Temple,1985).

Doğada genellikle kükürtlü mineraller halinde ve kurşun ile birlikte bulunan çinko, madencilik ve cevher zenginleştirme açısından diğer metallerden farklı olmamakla birlikte üretimi zor bir metaldir.

Günümüzde dünya çinko üretimimin % 80'i kavurma-liç-elektrokazanım aşamalarını içeren ve yarı hidrometalurjik olan elektrolitik yöntemle gerçekleştirilmektedir (Monhemius, 1980). Ancak, 80'li yıllardan başlayarak kükürtlü çinko cevherlerini değerlendirmek amacı ile kavurma gerektirmeyen doğrudan oksitleyici basınç liçi prosesi de yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu prosesin en büyük avantajı kükürdün elementer olarak artıktta kalmasıdır. Böylece, çinko üretimi sülfürik asit üretiminden bağımsız olmaktadır. Basınç liçi artıkları elementer kükürt, kurşun ve gümüş kazanımı için işlenebilir. Ayrıca, proses kavurma işlemini ortadan kaldırdığı için hava kirlenmesine de yol açmamaktadır (Veltman ve Bolton,1980).

Ülkemizin çinko ihtiyacı ve sahip olduğu kükürtlü cevher potansiyeli gözönüne alındığında bu prosesin Türkiye'de de uygulanabilirliğinin araştırılması gerektiği açıktır.

Türkiye'nin çinko metal ve alaşımları üreten en büyük kuruluşu Çinkur A.Ş. olup hurdalardan ikincil üretim yapan küçük kapasiteli işletmeler mevcuttur. Ülkemiz çinko ihtiyacını Çinkur A.Ş. üretimi, geçici ihracat ve direkt ithalattan karşılamaktadır (Alp ve arkadaşları,1994).

Ülkemizin cevherden üretim yapan tek kuruluşu olan ÇİNKUR tesislerinde % 10-20 çinko içeren okside çinko cevherleri % 55-65 çinko içeren Waelz oksit üretmek üzere Waelz Prosesi ile zenginleştirilir. Elde edilen Waelz oksitten liç ve elektrokazanım metodu ile çinko metali üretilmektedir.

ÇİNKUR A.Ş.'nin günümüzde en büyük sorunu ülkemizdeki karbonatlı cevherlerin tükenmeye yakın olması nedeniyle karşılaştığı hammadde teminindeki darboğazdır.

Diğer taraftan yurdumuzdaki kükürtlü cevher yatakları ülkemiz için önemli çinko kaynaklarıdır. Bu yataklar içerisinde en önemlisi ise Çayeli bakır-çinko cevher yatağıdır.

ÇİNKUR A.Ş., mevcut tesislerin kükürtlü cevherleri işleyecek şekilde tevsii ve rehabilitasyonu için gerekli çalışmaları Çayeli çinko sülfür konsantreleri için yurtdışında yaptırmış olup mali portrenin elverdiği ölçüde kükürtlü cevherleri işlemek amacı ile varolan tesis ile entegrasyon halinde bulunacak bir basınç liçi tesisi kurmayı planlamaktadır. Bu planın gerçekleşmesi durumunda oksitleyici basınç liçi prosesini uygulayan ülkeler arasında Türkiye de katılacaktır.

Oksitleyici basınç liçi prosesi konusunda yurdumuzdaki bilgi birikimi son derece sınırlı ve yetersizdir. Bu konuda tamamen yurtdışına bağımlı olmak doğru değildir.

Bu gerçeklerden yola çıkılarak, bu proje kapsamında oksitleyici basınç liçi prosesinin Çayeli çinko sülfür konsantrelerine uygulanabilirliğini saptamak ve konu hakkında ülkemizde de bilgi birikimi oluşturabilmek amacı ile çalışmalar yapılmıştır. Temin edilen Çayeli çinko sülfür

konsantresinin ayrıntılı olarak karakterizasyonundan sonra istatistiki bir deney planına göre liç deneyleri yapılmıştır. İncelenen proses değişkenleri sıcaklık, süre, oksijen kısmi basıncı, sülfürik asit konsantrasyonu ve yüzey aktif reaktif oranıdır. Çalışmanın sonunda, bu değişkenlerin çinko liç verimi üzerindeki etkisi ve birbirleri ile olan etkileşimleri hakkında ayrıntılı bilgi edinilmiştir. Sonuçlar oksitleyici basınç liç prosesi ile Çayeli çinko sülfür konsantrelerinden değişkenlerin düzeyine bağlı olarak çinkonun % 99'un üzerinde liç verimleri ile kazanılabileceğini göstermiştir.

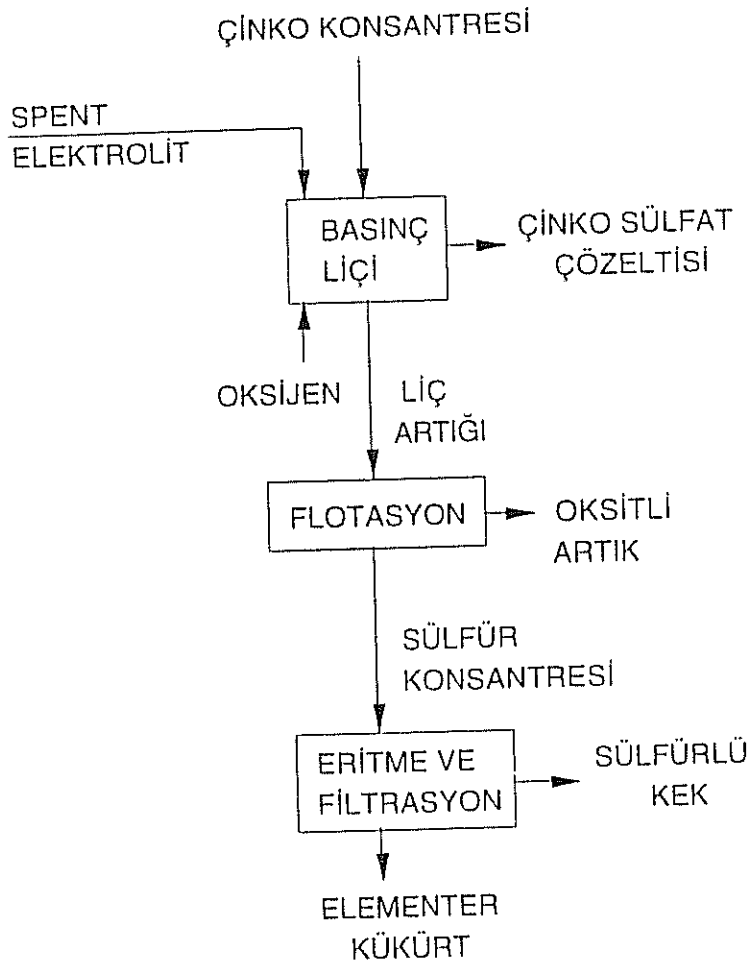
BÖLÜM 2

LİTERATÜR

2.1 Çinko Basınç Liçi Prosesi

Oksitleyici çinko basınç liçi prosesi, geleneksel pirometalurjik ve kavurma-liç-elektrokazanım aşamalarını içeren yarı-hidrometalurjik proseslere alternatif olarak Kanada'nın Sherritt Gordon firması tarafından 1957 yılından itibaren hem laboratuvar hem de pilot tesis bazında geliştirilmiş, ilk olarak 1981 yılında Cominco firması tarafından Trail'de (Kanada-British Columbia) (Parker ve arkadaşları,1983),(Parker ve Romanchuk,1980), (Martin ve Jankola,1985), (Parker,1985) , (Masters ve Weir,1985),(Sutherland,1988),(Ashman ve Jankola,1990),(Collins ve arkadaşları, 1990), (Berezowsky ve arkadaşları,1991),(Özberk ve arkadaşları,1995 (1)),(Jankola,1995) ; daha sonra 1983 yılında Timmins'de (Ontario-Kanada) Falconbridge Ltd. tarafından (Masters ve Weir,1985),(Collins ve arkadaşları,1990),(Berezowsky,1991) ,(Özberk ve arkadaşları,1995 (1)),(Boissoneault ve arkadaşları,1995); 1991 yılında Datteln'de (Almanya) Ruhr-Zink GmbH tarafından (Collins ve arkadaşları,1990),(Berezowsky, 1991),(Özberk ve arkadaşları,1995 (1)),(Özberk ve arkadaşları,1995 (2));1993 yılında ise Flin Flon'da (Manitoba-Kanada) HBM&S tarafından (Berezowsky ve arkadaşları,1991),(Özberk ve arkadaşları, 1995(1)),(Collins ve arkadaşları, 1994), (Collins ve arkadaşları, 1995),(Krysa,1995) endüstriyel olarak uygulanmaya başlamıştır.

Çinko basınç liçi prosesi şematik olarak Şekil 1'de tanımlanmıştır (Chalkley ve arkadaşları,1993). Bu proseste, çinko konsantresi veya toplu (balk) konsantre, çinko sülfat çözeltisi elde etmek üzere oksijen basıncı altında spent elektrolit ile reaksiyona sokulur. Konsantre , hem reaksiyon



Şekil 2.1 Oksitleyici Basınç Liçi Prosesi Akım Şeması
(Chalkley ve arkadaşları, 1991).

kinetiğini hızlandırmak hem de çinko verimini artırmak için yeniden öğütülebilir. Konsantrenin tane boyutunun yaklaşık % 90 -44 mikron olması beklenir. Erimiş elementer kükürdün reaksiyona girmemiş çinko sülfür taneciklerinin etrafını kaplamasını engellemek ve liç çözeltisi soğutulurken ve otoklavdan alınırken oluşan kükürt mikro-peletlerinin tane boyutunu kontrol etmek için kalsiyum veya sodyum lignosülfanat ve quebracho gibi yüzey aktif reaktifler kullanılır.

Yeniden öğütülmüş konsantre basınç liçi için otoklavın ilk bölmesine pompalanır. Otoklav 5 bölmeli olup birinci bölme termal dengeyi sağlamak için diğer bölgelerden daha geniştir. Otoklav karbon çeliğinden yapılmış olup iç kısmı kurşun ve aside dayanıklı tuğlalar ile kaplıdır. Spent elektrolit hem termal hem de asit konsantrasyon profilini kontrol edebilmek için ilk bölmeye ve/veya ikinci bölmeye pompalanır. Otoklavın bütün bölümlerinde katı-sıvı-gaz reaksiyonlarını kolaylaştırmak için karıştırıcılar mevcuttur. Birinci bölümde karıştırıcı sayısı birden fazladır. Sisteme reaksiyonlar için gerekli oksijen verilirken aynı zamanda, istenilen oksijen basıncını sağlamak ve otoklavdaki asal gazları temizlemek için yeteri miktarda gaz sistemden alınır.

Basınç liçi 150 °C'de, 700-1500 kPa oksijen kısmi basıncı altında ve 1 saat süre ile yapılır. Artan basınçla artan pirit oksidasyonunu kontrol etmek için oksijen kısmi basıncı değiştirilir. Prosesin gerçekleştirildiği sıcaklıkta erimiş kükürdün viskozitesi minimum olup reaksiyon kinetiği hızlıdır. Bu koşullarda, proses için gerekli olan sıcaklık çoğunlukla ısı veren (exothermic) kimyasal reaksiyonlardan sağlanır. Ayrıca, çözelti çok az ön ısıtmaya tabi tutulur.

Proses sonunda otoklav içindeki malzeme kontrollü olarak bir tanka alınır ve yaklaşık 80 °C'ye soğutulur. Soğuma sırasında, erimiş yapışkan amorf haldeki kükürt katılaşarak monoklinik yapıya dönüşür. Monoklinik yapıdaki kükürdün hidrofobik özelliği flotasyon sırasında kükürdün ayrımını ve daha sonraki aşamalarda eldesini kolaylaştırır.

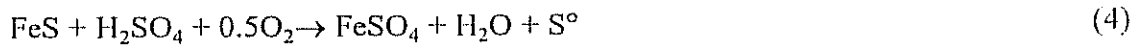
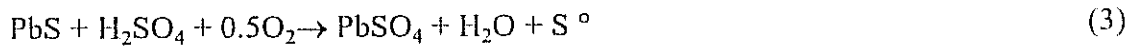
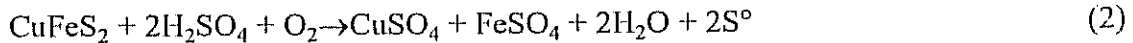
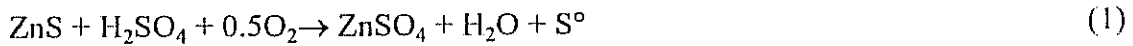
Yüklü liç çözeltisi katı artıktan ayrılır ve demir çöktürme, safsızlaştırma ve elektro-kazanım devrelerine alınır. Çözelti otoklava şarj edilen konsantrenin içinde mevcut çinkonun yaklaşık % 98'ini içerir.

Elde edilen artık sülfürlü ve oksitli bileşikleri ayırmak için flotasyona tabi tutulur. Sülfürlü kısım reaksiyona girememiş sülfürlü mineralleri ve elementer kükürdü, oksitli kısım ise oksitli kurşun bileşiklerini, demir çöktürmelerini ve gang minerallerini içerir. Oksitli flotasyon artıkları , kurşun ve gümüşün ekonomik kazanımı mümkünse kurşun ergitme tesislerinde değerlendirilebilir.

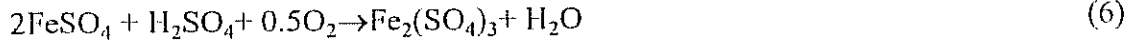
Filtrasyon ve yıkama işleminden sonra sülfürlü kısım eritilir ve temiz elementer kükürdü yan ürün olarak elde etmek üzere basınç altında süzülür. Otoklava şarj edilen konsantrenin kükürt içeriğinin % 75- 85'i elementer kükürt olarak kazanılabilir. Reaksiyona girmemiş kükürtlü mineralleri ve elementer kükürdü içeren filtre keki gömülebilir veya çinko içeriğini kazanmak üzere işlenebilir.

2.2 Proses Kimyası

Çinko basınç liçi, çinko sülfür (sfalerit-ZnS), pirotin veya sfaleritin bünyesindeki demir, galen ve kalkopiritin sülfürik asit ve oksijen ile metal sülfat ve elementer kükürt oluşturdukları aşağıdaki basit reaksiyonlar ile ifade edilebilir (Ashman ve Jankola,1990), (Collins ve arkadaşları, 1990) , (Masters ve arkadaşları,1989).



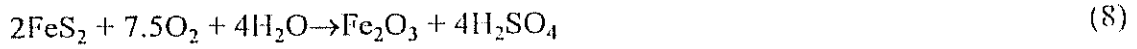
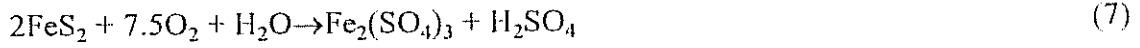
Bu reaksiyonlar, oksijen transferini sağlayacak bir elemanın yokluğunda yavaştır. Bu transferi sağlayabilecek elementlerden biri çözülmüş demirdir ve net liç reaksiyonu (reaksiyon 1) aşağıdaki iki reaksiyonun toplamıdır.



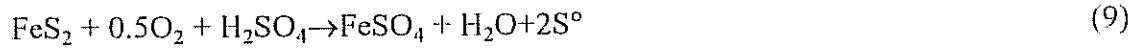
Normal olarak konsantrerede prosesin ihtiyacını karşılayabilecek miktarda asitte çözünebilen demir mevcuttur.

Piritin veya sfaleritin içerisindeki demirin (Zn,FeS) oksitlenme reaksiyonu (reaksiyon 4) sfaleritinkine benzerdir (reaksiyon 1).

Pirit (FeS_2) oksidasyonunun derecesi bazı liç koşullarına bağlıdır ve yüksek sıcaklıklarda, piritin oksidasyonu sülfürik asit üretimi ile sonuçlanır.



Oksijenin az olduğu, düşük sıcaklık ve yüksek asit konsantrasyonu koşullarında piritin oksidasyonu elementer kükürt üretimi ile sonuçlanabilir.

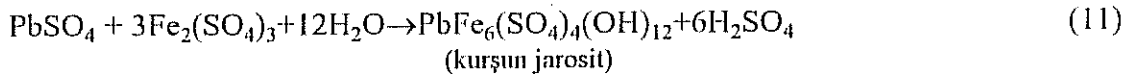


Normal liç koşullarında, piritik kükürt doğrudan sülfata oksitlenirken elementer kükürt ya çok az oluşur ya da hiç oluşmaz.

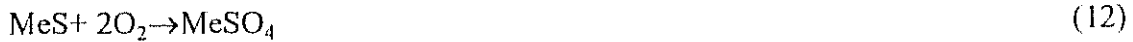


Liç sırasında, konsantrelerde genellikle kalkopirit (CuFeS_2) olarak bulunan bakır da büyük miktarlarda çözünür (reaksiyon 2).

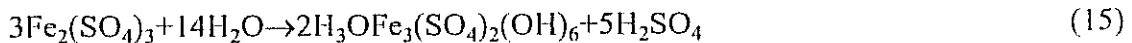
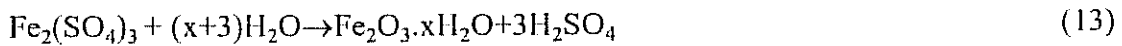
Galenit (PbS) liç sırasında kurşun sülfat oluşturur (reaksiyon 3) ve daha sonra hidroliz reaksiyonu sonucu kurşun jarosit olarak artığa geçer.



Basınç liçi sırasında piritik olmayan sülfür kükürdünün sadece % 5 kadarı sülfat kükürdüne dönüşür (Me:Zn,Pb,Cu veya Fe).



Hidroliz reaksiyonları çözültiden demiri ve kükürdü alırlar ve bir miktar sülfürik asit oluştururlar.



Otoklavda demirin çökmesini en aza indirmek, proses sonunda liç çözültisinde yüksek asit konsantrasyonu sağlayarak mümkün olabilir. Bu, proses sonunda artıktan yüksek metal içerikli kurşun-gümüş elde etmek gerektiğinde uygulanabilir.

2.3 Prosesin Avantajları

Çinko basınç liçi-elektrokazanım prosesini konvansiyonel kavurma-liç-elektrokazanım yönteminin cazip bir alternatifi durumuna getiren avantajlar proses esnekliği, çevre ve ekonomik açılardan aşağıda özetlenmiştir (Makvana ve Collins,1991).

2.3.1 Sülfürik Asit Üretiminden Bağımsızlık

Çinko basınç liçi sırasında, çinko konsantrelerinin kükürt içeriğinin proses sonucu elementer kükürt olarak elde edilmesi prosesin kavurma-liç-elektrokazanım yöntemi ile çinko üreten tesislerin sıkıntısı olan sülfürik asit üretme ve pazarlama zorunluluğundan bağımsız olmasını sağlar. Elementer kükürt uzun süre saklanabilir, satılabilir veya gerektiğinde sülfürik asit üretiminde kullanılabilir. Elementer kükürdün saklanması ve nakli konsantre sülfürik asite göre kolay ve ucuz olup beton silolarda veya barakalarda saklanıp kapalı kamyon ve tren vagonlarında taşınabilir. Oysa, çinko tesisine yakın sülfürik asite sürekli ihtiyaç duyan gübre fabrikası gibi bir tesis bulunmadığı sürece sülfürik asitin depolanması için büyük ve korozyona dayanıklı tanklara ihtiyaç duyulur.

2.3.2 Entegrasyonda Esneklik

Çinko basınç liçi prosesi, varolan kavurma-liç-elektrokazanım yöntemi ile üretim yapan tesislere entegrasyon açısından oldukça esnektir. Entegrasyonda gözönüne alınması gereken en önemli faktör varolan tesisin demir atımı metodudur. Oksitleyici basınç liçi prosesi demiri curuf, jarosit veya hematit olarak atan çinko üretim tesislerine başarı ile entegre edilmiştir.

2.3.3 Kullanılan Konsantrere Esneklik

Dünya'da konvansiyonel çinko ve kurşun cevherleri tükendikçe kompleks sülfürlü cevher yatakları önem kazanmaktadır. Basınç liçi prosesi ile yüksek tenörlü çinko konsantrelerinin yanısıra düşük tenörlü (yüksek demirli) çinko konsantreleri, kurşun-çinko toplu (balk) konsantreleri, bakır-çinko konsantreleri ve çinko rafinerilerinin çinko-ferrit gibi artıkları da işlenebilmektedir. Toplu konsantrelerin işlenmesinde kurşun, bakır ve gümüş; kurşun veya bakır ergitme tesislerine beslemeye uygun artıktaki toplanabilirler.

2.3.4 Çevresel Avantajlar

Dünya'da gittikçe katılaştıran çevre kuralları bütün endüstrileri olduğu gibi çinko üretim tesislerini de etkilemekte ve pirometalurjik çinko tesislerinin modernizasyonu veya tamamen değiştirilmesi kararında önemli bir rol oynamaktadır.

Çinko basınç liçi prosesi, kavurma-liç-elektrokazanım prosesine göre çevre ve işyeri hijyeninde önemli bir üstünlüğe sahiptir. Konsantrelerin kükürt içeriği elementer kükürde dönüştüğünden, kükürtdioksit ve küçük parçacıkların atmosfer kirliliğine ve işyeri hijyenine zararı söz konusu değildir. Diğer taraftan kavurucular ve asit fabrikalarının gaz temizleme ünitelerine rağmen kükürtdioksit ve toz emisyonları nedeniyle çevre ve işyeri hijyenine zarar verdiği bilinmektedir.

Ayrıca, çinko basınç liçi prosesi sonucu demiri hematit olarak elde etmek mümkündür. Bu, demirin götit veya jarosit olarak çöktürülmesi ile karşılaştırıldığında önemli bir çevresel avantaj sağlar. Götit ve jarosit artıkları değersiz olup gömülmesi gerekir ki bu ekolojik olarak kabul edilebilir olmadığı gibi yer açısından da problem yaratmaktadır. Diğer taraftan hematit çimento, fayans fabrikalarına satılabilmekte ve değerlendirilebilmektedir. Nitekim, Japonya'daki Akita

Çinko rafinerisi (Dowa Mining) ve Almanya'daki Ruhr-Zink rafinerisi hematit artıklar üretip satmaktadır. Sonuç olarak, çinko basınç liçi prosesi ve demirin hematit olarak çöktürülmesi çinko üretimi ve demirin atımı açısından günümüzde ve gelecekteki evre koruma gereksinimlerini karşılamak yönünden cazip bir yöntemdir.

2.3.5 Ekonomik Avantajlar

Yapılan alışmalar basınç liçi prosesinin, kavurma-liç- elektrokazanım yöntemine göre yatırım maliyeti açısından avantajlı, işletme maliyeti açısından ise denk olduğunu göstermiştir. Yatırım maliyeti, 100.000 ton/yıl çinko üretim kapasiteli küçük sayılabilecek bir elektrokazanım tesisi baz alındığında kavurma-liç- elektrokazanım yöntemine kıyasla % 23 daha az olmaktadır. işletme maliyeti gözönüne alındığında ise basınç liçi % 18 az işgücü gerektirmekte fakat % 14 daha çok enerji tüketmektedir. Enerji tüketim fazlalığının başlıca nedeni basınç liçi reaksiyonları için gereken oksijenin üretimidir. Ayrıca, kavurma sırasında ortaya çıkan buhar da enerji tüketimleri arasındaki farkı yaratmaktadır. Aslında, basınç liçi sırasında üretilen elementer kükürtte bir enerji potansiyeli varolup sülfürik asit üretimi sırasında ortaya çıkacaktır. işletme maliyetlerinin elementer kükürt ve sülfürik asit talebine bağlı olarak telafi edilebileceği de bir gerçektir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

3.1.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresi

Oksitleyici basınç liçi deneylerinde , Çayeli bakır-çinko cevherlerinden seçimli flotasyon metodu ile ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü tarafından ÇİNKUR'da üretilen çinko sülfür konsantresi kullanılmıştır.

3.1.1.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Kimyasal Kompozisyonu

Çayeli sfalerit konsantresinin kimyasal analiz sonucu belirlenen kimyasal kompozisyonu Tablo 3.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi konsantre yaklaşık % 50 çinko ve % 35 kükürt içermektedir.

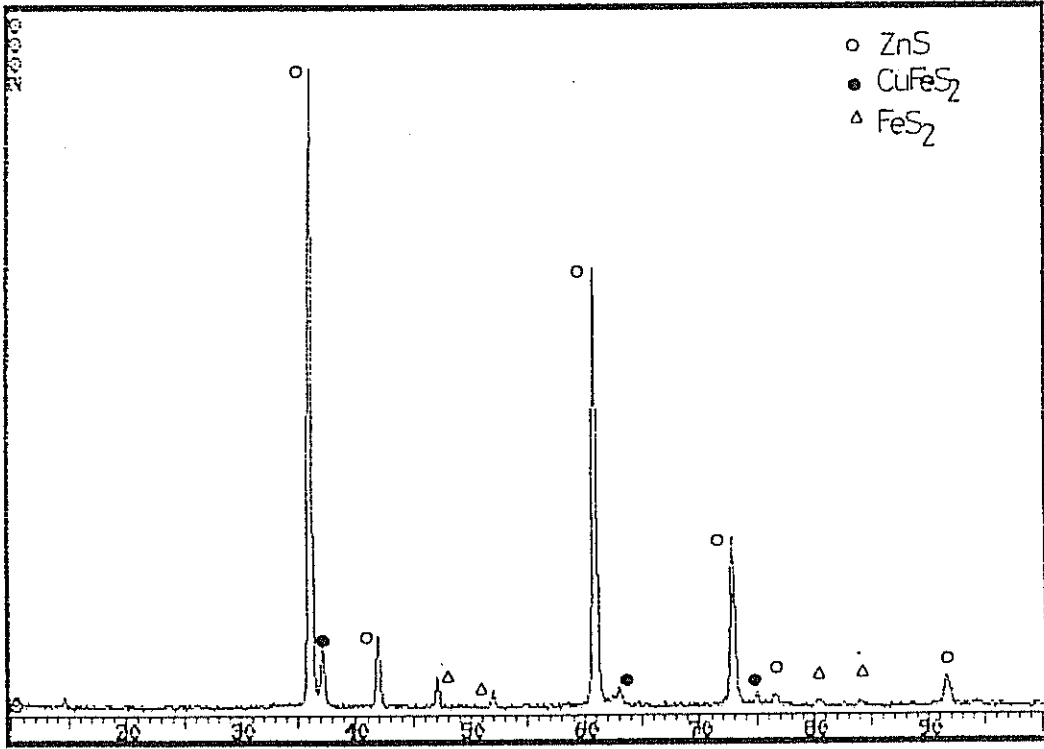
3.1.1.2 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin X-Işınları Kırınımı Analizi

Çayeli sfalerit konsantresinin X-ışınları kırınımı analizi Rigaku Geigerflex X-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. Elde edilen kırınım diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir. Sfalerit, kalkopirit ve piritin konsantrede bulunan başlıca mineraller olduğu saptanmıştır.

Table 3.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Kimyasal Kompozisyonu.

Element ve Analiz Metodu	Ağırlık %	Element ve Analiz Metodu	Ağırlık %
Zn, A.A.S.*	49.73	Mg, A.A.S.	0.01
Cu, A.A.S.	3.76	Ca, A.A.S.	0.09
Fe, A.A.S.	7.16	Mn, A.A.S.	0.02
Pb, A.A.S.	0.29	Si, Gravimetrik	0.18
Cd, A.A.S.	0.123	S, Gravimetrik	34.76
Ag, A.A.S.	0.003		
Sadece Optik Spektrometre ile Analiz Edilen Elementler			
Element		Ağırlık %	
Ba		0.04	
Optik Spektrometre ile Gözlenmeyen Elementler ve Deteksiyon Limitleri			
Ağırlık %			
<u>DL</u>	<u>DL</u>	<u>DL</u>	<u>DL</u>
Co 0.004	Ni 0.004	Sr 0.100	Cr 0.004
In 0.010	Ta 0.100	Bi 0.004	Tl 0.010
Li 0.100	Ga 0.010	Mo 0.004	B 0.010
Ge 0.010	Sc 0.004	W 0.100	Zr 0.010
Nb 0.010	Y 0.010	Sb 0.100	As 1.000
Al 0.010	Sn 0.004	Ti 0.004	Ce 0.200
V 0.010	La 0.010		

*Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi



Şekil 3.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin X-Işınları Kırınımı Diyagramı

3.1.1.3 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop ile Mineralojik Analizi

Mineralojik analiz için Çayeli sfalerit konsantresinden dört adet parlak kesit hazırlanmış ve bu kesitler Leitz-Orthoplan marka bir optik mikroskopta incelenmiştir.

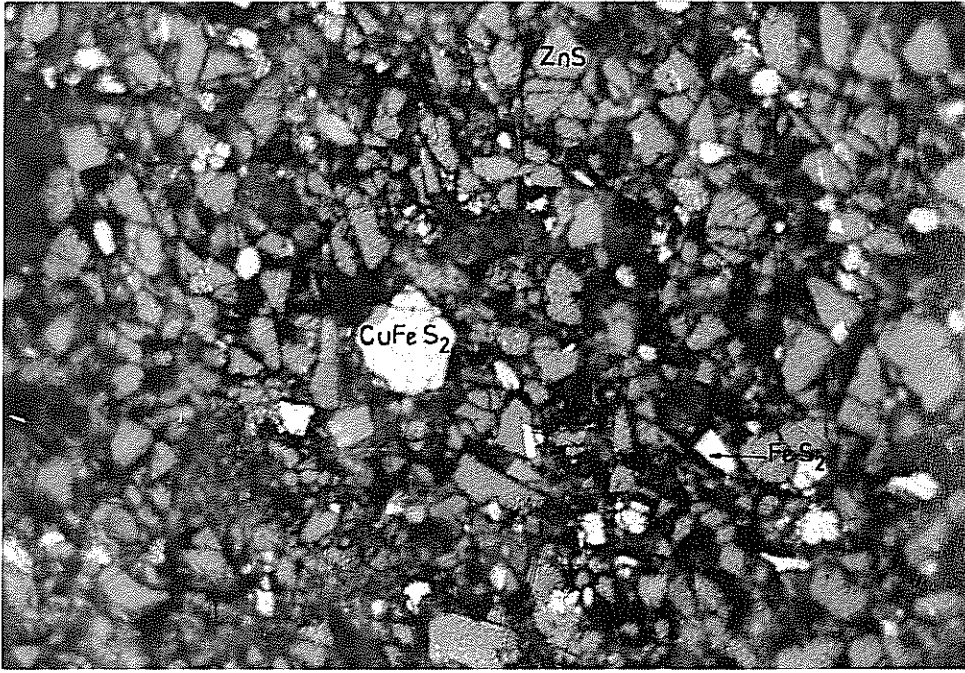
Kesitler içerdikleri cevher ve gang mineralleri, bunların tane boyutları ve kenetlenme-serbestlilik durumları, ayrıca miktarları bakımından büyük benzerlikler göstermekle birlikte ufak farklılıklar da gözlenmiştir.

Kesitlerde çoğunluk sırasına göre sfalerit (ZnS), kalkopirit ($CuFeS_2$), pirit (FeS_2), limonit ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), galenit (PbS), markasit (FeS_2), hematit (Fe_2O_3), fahlerz (tetrahedrit ($Cu_8Sb_2S_7$))-tennantite ($Cu_8As_2S_7$)), bornit ($Cu_2S \cdot CuS \cdot FeS$) ve elektrum gibi cevher mineralleri ile çok az miktarlarda kuvars (SiO_2), barit ($BaSO_4$), anglezit ($PbSO_4$) gibi ganglar gözlenmiştir.

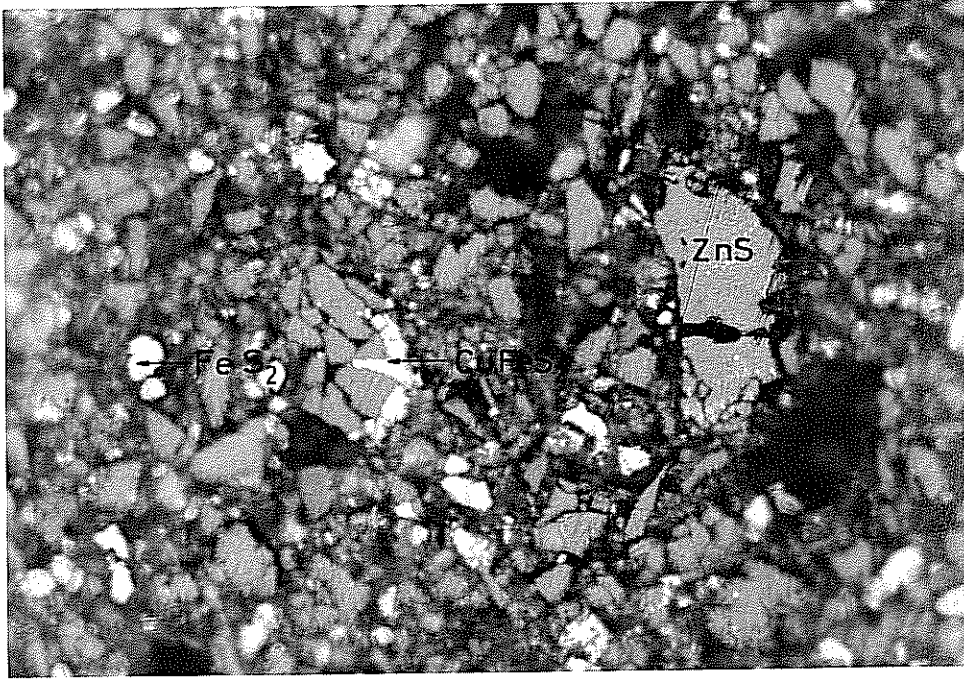
Şekil 3.2-3.7'de konsantrenin başlıca mineralleri olan sfalerit, kalkopirit, pirit, limonit ve galen görülmektedir.

3.1.1.3.1 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Cevher Mineralleri

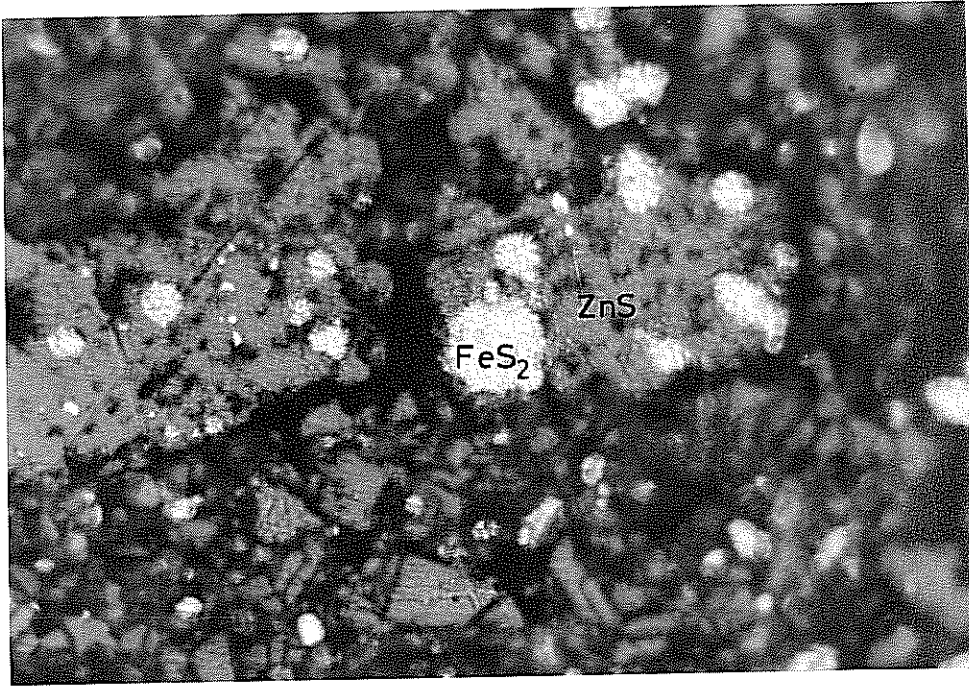
Sfalerit en fazla izlenen cevher mineralidir. Cevher minerallerinin yaklaşık % 70-75'lik bir kısmı sfaleritten oluşmaktadır. En iri sfalerit taneleri ancak 150-160 mikron boyutlarında olup tanelerin % 80-90'lık kısmı 40 mikronun altındadır. Sfalerit tanelerinin yaklaşık % 75-80'lik kısmı serbest, geri kalan kısmı ise diğer cevher mineralleri ile kenetli halde bulunmaktadır. Kenetli sfalerit tanelerinin çok büyük kısmı kalkopirit ile diğerleri ise pirit, markasit, fahlerz ve galenit ile kenetlidir. Bazı sfalerit taneleri içinde mikro-oluşumlar şeklinde kalkopirit ayrılımları izlenmektedir.



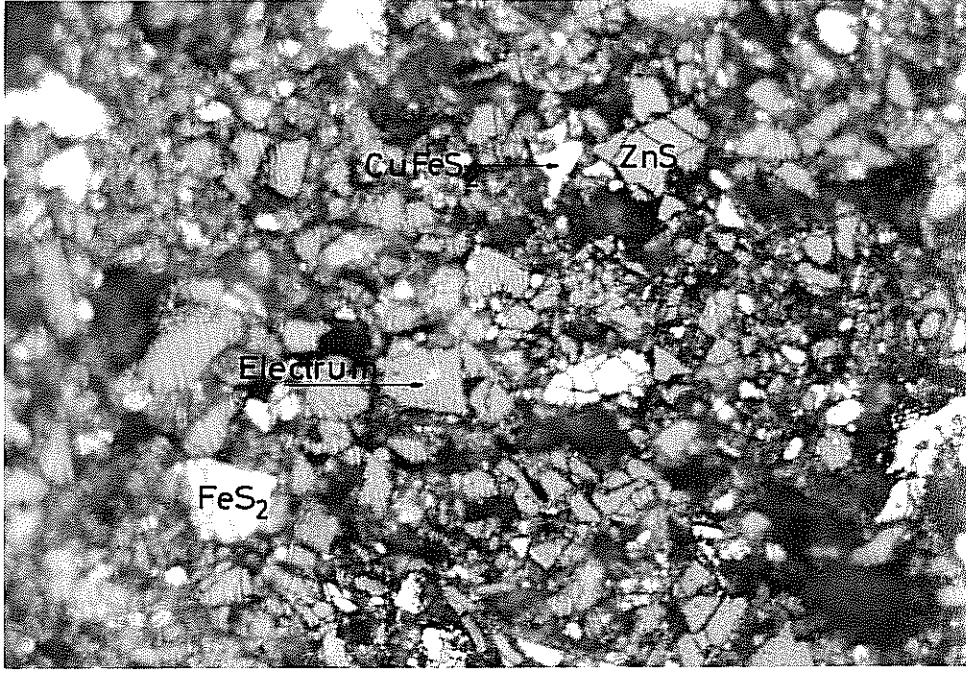
Şekil 3.2 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü;
Sfalerit (kahverengi-gri), kalkopirit (açık sarı) ve pirit (beyaz).
Kalkopiritle kenetli halde çok az sfalerit mevcut.
Sfaleritin büyük kısmı serbest.
(320X)



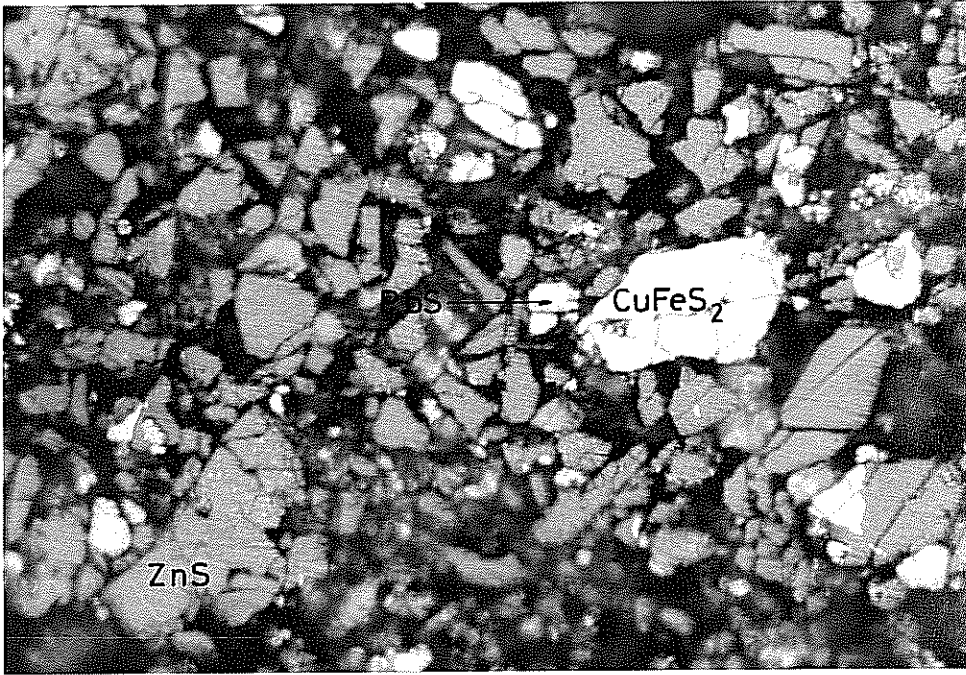
Şekil 3.3 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü;
Sfalerit (gri), kalkopirit (açık sarı) kısmen kenetli, kısmen serbest halde.
Pirit (beyaz) serbest halde ufak parçacıklar halinde.
(320X)



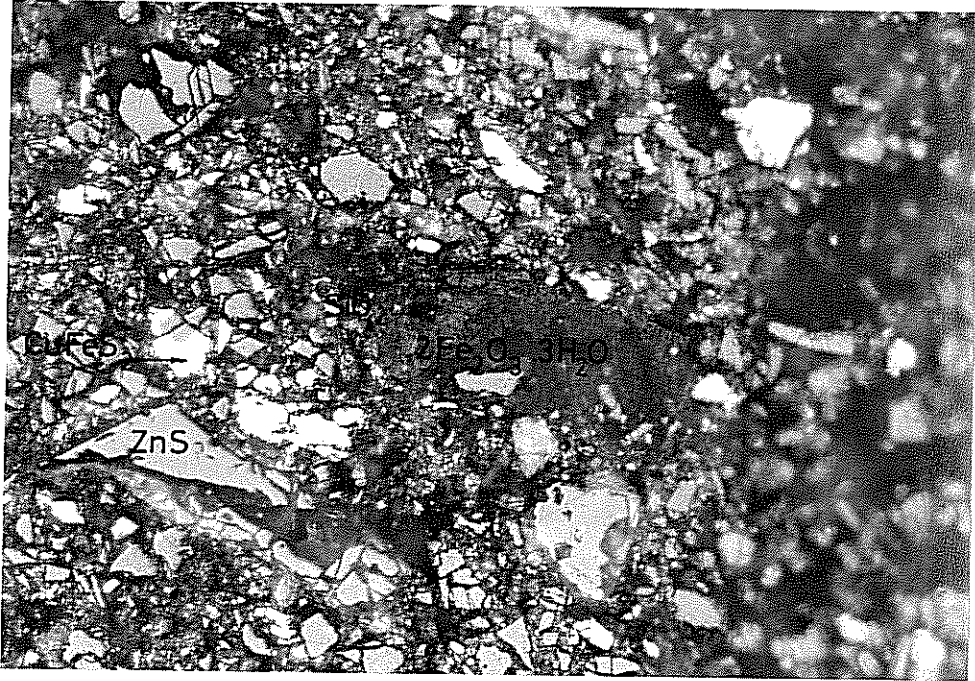
Şekil 3.4 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü;
Sfalerit (gri) içinde pirit (beyaz) kürecikleri.
(320X)



Şekil 3.5 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü;
Elektrum (ortadaki bir sfalerit tanesi içinde).
Sfalerit (gri), kalkopirit (açık-sarı) ve pirit (beyaz)
genelde serbest halde.
(320X)



Şekil 3.6 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü; Galenit (ortada ve ufak mavimsi tonlu beyaz), kalkopirit (açık sarı), sfalerit (kalahverengimsi tonlu gri). Sfalerit ve kalkopirit kısmen kenetlidir. (320X)



Şekil 3.7 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Optik Mikroskop Görüntüsü;
Limonit (kahverengi) içinde kuvars.
Sfalerit (gri) ve kalkopirit (açık sarı)
serbest ve kenetli parçalar halinde.
(320X)

Kalkopirit sfaleritten sonra en fazla izlenen cevher mineralidir. Nununenin hacımsal olarak yaklaşık % 9-10'luk bir kısmı kalkopiritten oluşmaktadır. Kalkopiritin % 70-80'lik bir kısmı serbest geri kalan daha az kısmı ise sfalerit, pirit-markasit ve fahlerz ile kenettir. En iri serbest kalkopirit taneleri 60-70 mikron boyutunda olup kenetliler daha ufaktır.

Pirit hacımsal olarak cevher minerallerinin yaklaşık % 7-8'lik bir kesimini oluşturmaktadır. Piritler kısmen kalkopirit, sfalerit ve markasit ile kenetli (yaklaşık % 30-40 gibi), geri kalan daha büyük kısmı ise serbest halde gözlenmektedir. Pirit iki ayrı şekildedir. Bunlardan jel-dokulu, konsantrik kabuklu, kürecikler şeklindeki kolloform pirit tane ve parçaları daha azdır. Bunlar markasit, kalkopirit, sfalerit ve gang ile kenettir. Kolloform piritler bazen sfalerit içinde ufak kürecikler oluşturmaktadır.

Limonit çok az miktarda, ancak % 1'lik bir oranda izlenmekte ve genelde götit modifikasyonu şeklinde bulunmaktadır. Limonit ikincil bir mineral olarak kısmen pirit ve kalkopirit gibi sülfürlü minerallerin kısmen de siderit ve ankenit gibi karbonatların yüzeysel ayrışması ile oluşmuştur. Limonit kısmen serbest kısmen de siderit-ankenit ve kil mineralleri ile kenetli haldedir.

Galenit çok az miktarda (% 1'in çok altında) ufak ve genelde serbest tanecikler halinde gözlenmektedir. Galenit taneleri dilinim ve kenarları boyunca kısmen anglezit ve serrusite dönüşme göstermektedir. Ayrıca sfalerit ile kenetli galenit tanecikleri de izlenmektedir. En iri serbest galenit tanesi 50-60 mikron kadardır.

Markasit çok az miktarda izlenmektedir. Genelde pirit ile kenetli halde bulunmakta ve kısmen piritlerin kolloform yapısına eşlik etmektedir.

Hematit çok az miktarda (% 1'in çok az altında), kısmen serbest, kısmen de gang mineralleri ile kenetli halde gözlenmiştir. Hematit daha çok martitleşme ürünü hematitlere benzemektedir.

Fahlerz eser miktarda, çok ufak tanecikler halinde kalkopirit ve sfalerit, ayrıca galenit içinde gözlenmiştir. Fahlerz bazen kalkopirit gibi sfalerit içinde de ufak mikro-ayrılım tanecikleri oluşturmaktadır.

Bornit eser miktarda kısmen serbest, kısmen de kalkopirit ve sfalerit ile kenetli olarak izlenmektedir.

Elektrum sfalerit içinde 3X5 mikron boyutunda bir tane şeklinde izlenmiştir.

3.1.1.3.2 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Gang Mineralleri

Gang mineralleri çok az ve eser miktarlarda izlenmiştir. Bunlardan kuvars kısmen diğer mineraller ile kenetli halde kısmen de serbest şekilde gözlenmiştir. Kil mineralleri diğer gang mineralleri ve limonit ile kenetlidirler. Siderit-ankenit-kalsit ise kısmen limonite dönüşmüşlerdir. Barit kısmen diğer mineraller ile kenetli kısmen de serbest haldedir. Barit eser miktarda izlenmektedir. Gang minerallerinin toplamı hacimsal olarak numunenin ancak % 2-3'lük bir kısmını oluşturmaktadır.

3.1.1.4 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu ile Mineralojik Analizi

Çayeli sfalerit konsantresinin tarama elektron mikroskobu analizi daha önce mineralojik analiz için hazırlanan parlak kesitler üzerinde, EDS Tracor Series II Analiz Sistemli JEOL JSM-6400 model bir tarama elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir.

Tarama elektron mikroskobu sonuçları, mineralojik analiz ve X- ışınları analiz sonuçlarını doğrulamıştır. ZnS , $CuFeS_2$, FeS_2 ve PbS ana cevher mineralleri, SiO_2 ve $BaSO_4$ ise ana gang mineralleri olarak gözlenmiştir. Bu minerallerin tarama elektron mikroskobunda çekilen fotoğrafları Şekil 3.8-3.12'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 3.12'nin tarama elektron mikroskobu element haritası da Şekil 3.13'te verilmiştir. Tarama elektron mikroskobu analizi sırasında gözlenen tane boyutları ve serbestleşme dereceleri de optik mikroskopta yapılan mineralojik analiz sonuçları ile uyumludur. Marmatit (yaklaşık % 15 FeS içeren ZnS) optik mikroskopta olduğu gibi tarama elektron mikroskobu analizlerinde de gözlenmemiştir. Böylece, sfaleritin çinko içeren tek cevher minerali olduğu saptanmıştır.

Optik mikroskop ve tarama elektron mikroskobu çalışmalarında, Çayeli konsantresindeki çinko minerali olan sfaleritin büyük oranda serbest ve küçük tanecikler halinde bulunduğunun belirlenmesi, konsantrenin oksitleyici basınç liçi prosesi için uygun olduğunu göstermiştir.

3.1.1.5 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Mineralojik Kompozisyonu

Çayeli sfalerit konsantresinin kimyasal, X-ışınları, optik mikroskop ve tarama elektron mikroskobu analiz sonuçları kullanılarak hesaplanan mineralojik kompozisyonu Tablo 3.2'de verilmiştir.

Konsantrenin özgül ağırlığı hava piknometresi ile 4.28 olarak bulunmuştur.

3.1.1.6 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Elek Analizi

Çayeli sfalerit konsantresinin yaş elek analizi konsantrenin tane boyutunun yaklaşık % 100 -37 mikron (400 Tyler meş) olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, elekaltı analizi gerekli görülmüştür. Konsantrenin Warman Cyclosizer ile yapılan elekaltı analizi Tablo 3.3'te verilmiştir. Konsantrenin tane boyutu basınç liçi prosesi için yeteri kadar ufak olduğundan ayrıca öğütülmemiştir.

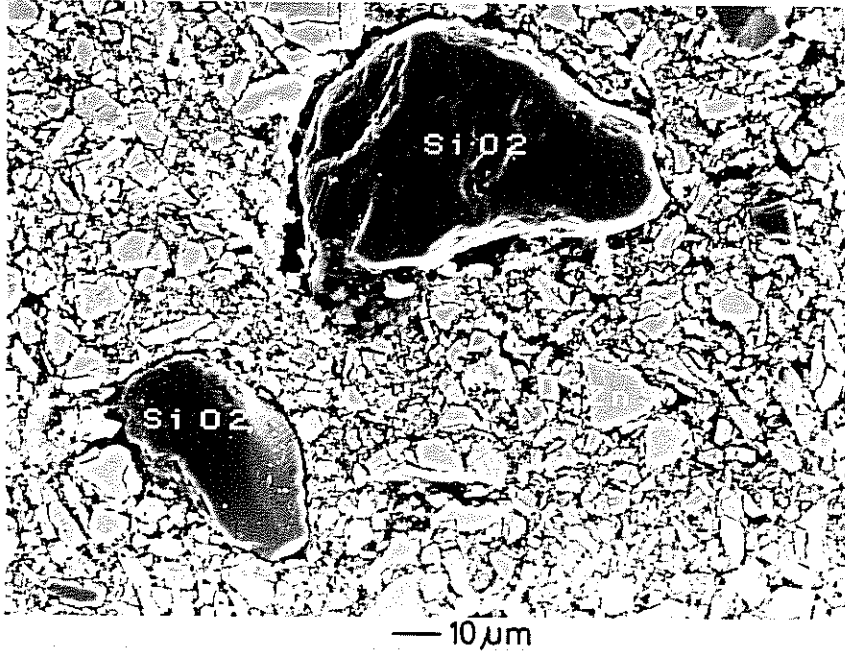
3.1.2 Kimyasal Reaktifler

Çayeli sfalerit konsantresinin oksitleyici basınç liçi deneylerinde kullanılan kimyasal reaktifler aşağıda verilmiştir.

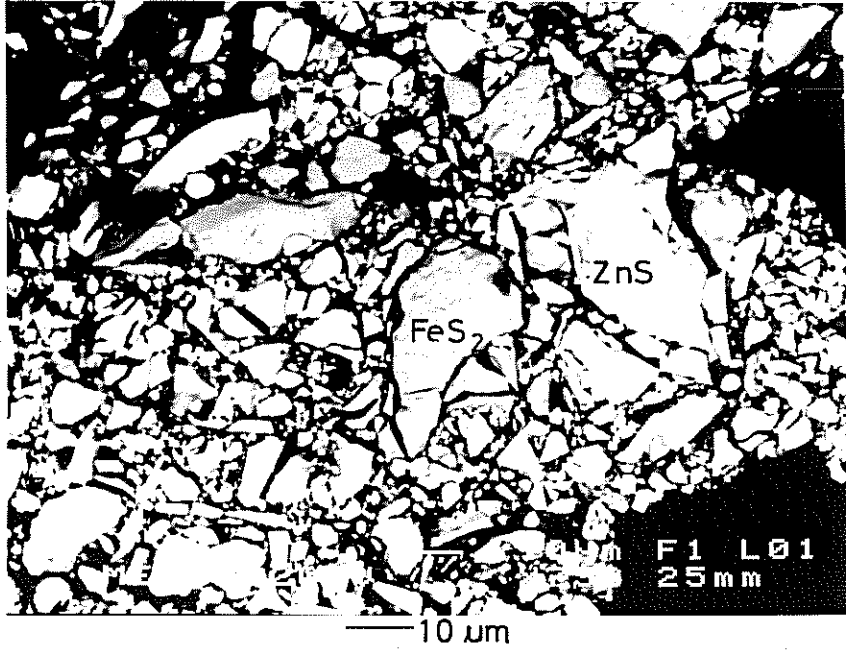
1. Sülfürik Asit (H_2SO_4), % 95-98, Merck.
2. Çinko Sülfat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), Merck.
3. Quebracho, Bisulfited, Iteq.
4. Na lignin Sulphonate, Orzan S.

3.1.3 Saf Su

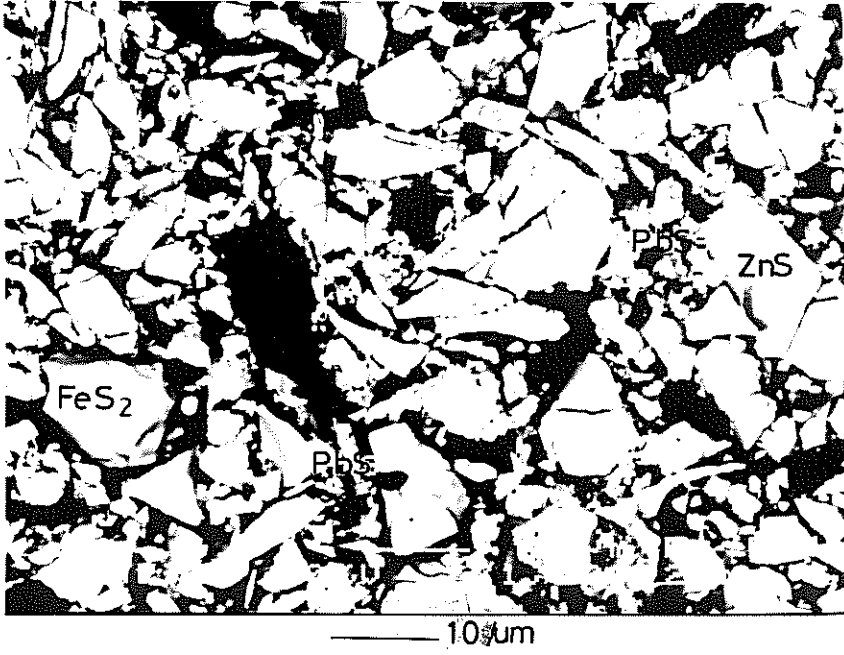
Deneylerde kullanılan saf su ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuvarında üretilmiştir.



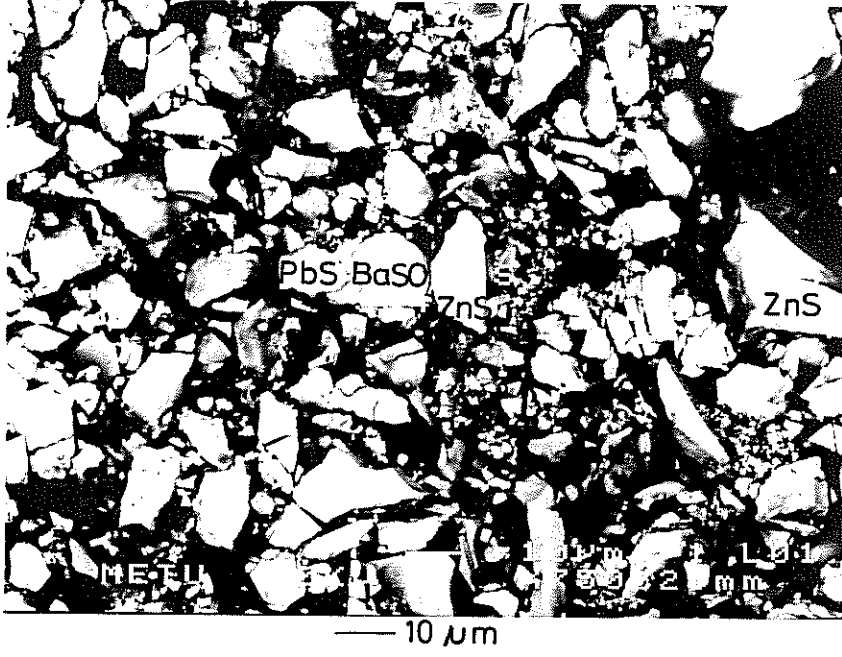
Şekil 3.8 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü; Sfalerit ve Quartz Tanecikleri.



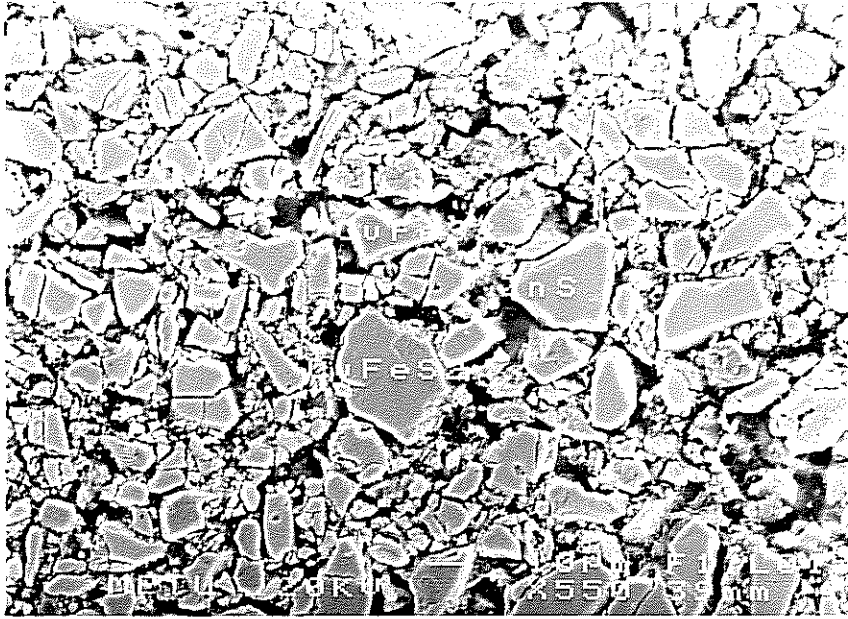
Şekil 3.9 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü; Pirit ve Sfalerit Tanecikleri.



Şekil 3.10 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü; Sfalerit, Pirit ve Galenit Tanecikleri.

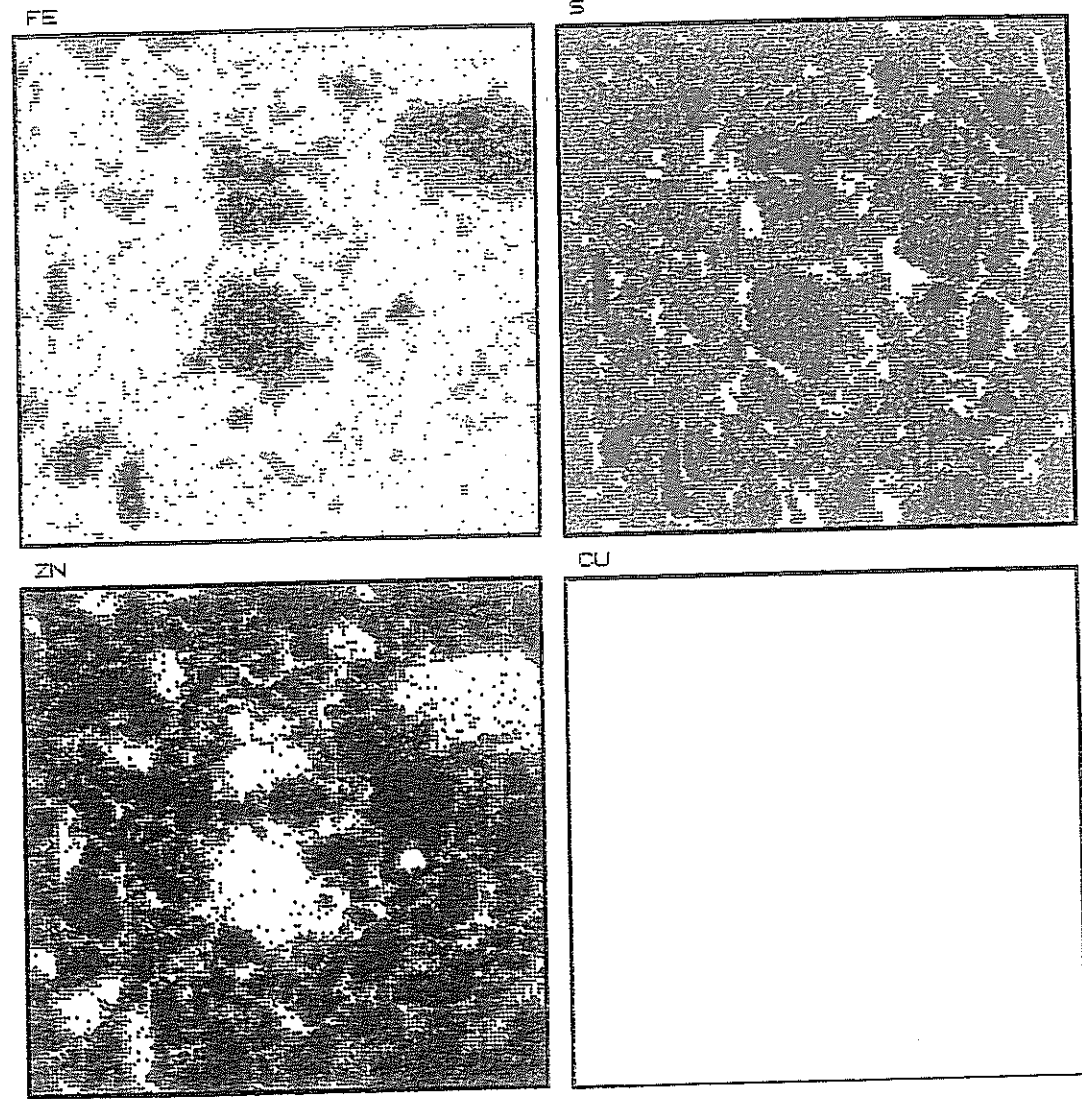


Şekil 3.11 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü; Sfalerit, Barit ve Galenit Tanecikleri.



Şekil 3.12 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüsü; Kalkopirit ve Sfalerit Tanecikleri.

ÇAYELI ZnS CONCENTRATE
50 micron



Şekil 3.13 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Şekil 3.12'de Verilen Bölgedeki Tarama Elektron Mikroskobu Element Haritası.

Tablo 3.2 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin
Mineralojik Kompozisyonu

Mineral	Ağırlık %
ZnS	74.12
CuFeS ₂	10.86
FeS ₂	8.27
PbS	0.34
SiO ₂	0.39
Diğer	6.02

Tablo 3.3 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin
Elekaltı Analizi

Tane Boyutu (µm)	Dağılım (%)
+37	3.47
-37+28	5.48
-28+19	12.63
-19+13	15.92
-13+9	19.56
-9	42.94
Toplam	100.00

3.2 Otoklav Ünitesi

Liç deneyleri, Parr Instrument Company (USA) tarafından üretilmiş 4532 model bir otoklavda yapılmıştır. Gövdesi ve kapak kısmı korozyona dayanıklı titanyumdan yapılmış olan otoklavın hacmi 2.0 litre, maksimum çalışma kapasitesi ise 1.5 litredir. Sistem güvenlik somunları sayesinde maksimum çalışma sıcaklığı olan 300 °C'de 900 psi (6200 kPa) kadar basınca dayanabilmekte, istendiğinde kolaylıkla sökülebilecek Calrod tipi bir ısıtıcı ile ısıtılmaktadır. Bu ısıtıcı ile 400 °C'ye kadar çalışma sıcaklığı sağlamak mümkündür. Karıştırma maksimum 1750 devir/dakika hıza sahip manyetik bir mekanik karıştırıcı ile sağlanır. Fırın ve otoklavın içerisindeki çözeltinin sıcaklığı ve karıştırıcının hızı Parr 4842 model kontrolör ile kontrol edilir. Çözelti sıcaklığı kontrolörden ayarlanan sıcaklığın üzerine çıktığında sistemi soğutmak üzere bir solenoid vana otoklavın kapak kısmında bulunan soğutma spiraline ve musluk suyuna bakır borular ile bağlanmıştır. Solenoid vana kontrolöre bir soket ile bağlanır. Kontrolör tarafından soğutma için sinyal geldiğinde vana devreye girer ve soğutma spiralinde sirküle olan soğuk su sistemi soğutur. Otoklava reaksiyonlar için gerekli olan oksijen bir oksijen tüpünden sağlanır. Basınca dayanıklı özel bağlantı hortumu vasıtasıyla oksijen otoklavın kapak kısmına monte edilmiş bir boru ile verilir. Deney sırasında bu boru çözeltinin içerisine dalmakta ve böylece oksijen doğrudan çözeltiye verilebilmektedir. Sistemdeki basınç, otoklavın kapak kısmında bulunan bir manometre ile ölçülebilmektedir.

3.3 Deney Planı

Çayeli sfalerit konsantresinin oksitleyici basınç liçi deneyleri, sistemin karmaşıklığı dikkate alınarak, istatistiki bir deney planına göre gerçekleştirilmiştir. İstatistiki deney planı ile proses değişkenlerinin çinko liç verimi üzerindeki etkisinin yanısıra, bu değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimlerini de saptamak mümkündür.

Deneylerde incelenen proses değişkenleri aşağıda verilmiştir:

- 1.Sıcaklık (°C), X_1
- 2.Süre (dakika), X_2
- 3.Oksijen kısmi basıncı (kPa), X_3
- 4.Sülfürik Asit Konsantrasyonu (g/l), X_4
- 5.Reaktif Oranı (Lignin/quebracho), X_5

Liç sistemlerinde, çözünen metal miktarı genellikle proses değişkenlerinin kompleks bir fonksiyonu olmasına rağmen belirlenen proses değişken aralıklarında geçerli olabilecek matematiksel modeller bulmak mümkündür. Bu modellerin en yaygın olanı ise ikinci derece modeldir. Modellemeye çinko liç verimi ile proses değişkenleri arasında aşağıda verilen ikinci derece denklem ile ifade edilen bir bağlantı olduğu varsayılarak başlanır.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_6X_1^2 + b_7X_2^2 + b_8X_3^2 + b_9X_4^2 + b_{10}X_5^2 + b_{11}X_1X_2 + b_{12}X_1X_3 + b_{13}X_1X_4 + b_{14}X_1X_5 + b_{15}X_2X_3 + b_{16}X_2X_4 + b_{17}X_2X_5 + b_{18}X_3X_4 + b_{19}X_3X_5 + b_{20}X_4X_5 \quad (3.1)$$

Bu denklemde, $b_1, b_2, b_3, \dots, b_{20}$ istatistiki analiz ile belirlenecek olan katsayılardır. Denklem, proses değişkenlerinin lineer etkilerinin yanısıra iki yönlü etkileşimlerini de kapsamaktadır.

Yukarıda verilen modeli uygulayabilmek için deneyler beş değişken için düzenlenen ve Tablo 3.4'te verilen istatistiki plana göre yapılmıştır (Cochran,1957). Bu tabloda, değişken düzeyleri kodlu olarak verilmiştir. Tablo'nun bu çalışmaya uygulanmış hali bir sonraki 'Deneysel Sonuçlar ve Yorumlar' Bölümünde yer almaktadır.

3.4 Deneylerin Yapılışı

Deneylerde, oksitleyici basınç liçi prosesinin korozyona yol açması nedeniyle, otoklavın en az düzeyde korozyona maruz kalmasını sağlamak amacıyla borosilikatlı cam (Pyrex) bir kap kullanılmıştır. Belirlenen miktarlarda konsantre, yüzey aktif reaktifler ve liç çözeltisi borosilikatlı cam kap içerisine konur. Kap, otoklava yerleştirilir. Otoklavın kapağı kapatılır ve sistem ısıtmaya başlanır. Otoklavın içindeki havanın azotunu gidermek için sistem üç kere oksijen ile temizlenir. H₂S gazının oluşumunu önlemek için deneyin başında otoklavın içerisine oksijen verilir. Katının otoklav dibinde şişip kekleşmesini engellemek için ise yine deneyin başında çözelti karıştırılmaya başlanır. Çözelti istenilen sıcaklığa ulaştığında sistemdeki basınç oksijen gazı vanası açılarak daha önce belirlenmiş değere artırılır ve bu an deneyin başlangıcı olarak kabul edilir. Kullanılan oksijen gazı ticari saflıktadır (\approx % 99 O₂). Liç süresi bittiğinde ısıtma durdurulur ve soğutma spirali yardımı ile çözelti yaklaşık 40 °C'ye kadar soğutulur. Otoklavın kapağı açılarak çözelti alınır ve bu çözelti bir vakum pompası ile süzülür. Liç artığının Zn analizi atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer Model 2380) ile yapılır. Çinko liç verimleri, konsantre ve artık kimyasal analizlerine göre hesaplanır.

Her deneyde, 80 g konsantre ve 50 g/l Zn içerecek şekilde hazırlanmış liç çözeltisinden 400 ml kullanılmıştır. Konsantrenin çözünebilmesi için gerekli olan sülfürik asit miktarı Bölüm 2.2'de verilen 1, 2 ve 3 numaralı reaksiyonlardan hesaplanmıştır. Yüzey aktif reaktif ilavesi (Nalinosülfanat ve quebracho) 0.5 g/l (veya 2.5 kg/ton konsantre); karıştırma hızı ise 1000 devir/dakika olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Tablo 3.4 Beş Değişkenli İstatistiki Deney Planı (Cochran,1957).

Deney No	Kodlanmış Değişkenler				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	1
17	-2	0	0	0	0
18	2	0	0	0	0
19	0	-2	0	0	0
20	0	2	0	0	0
21	0	0	-2	0	0
22	0	0	2	0	0
23	0	0	0	-2	0
24	0	0	0	2	0
25	0	0	0	0	-2
26	0	0	0	0	2
27	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0
31	0	0	0	0	0
32	0	0	0	0	0

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

4.1 Deneysel Veriler

Çayeli çinko sülfür konsantrasyonunun oksitleyici basınç liçi deneylerinde çalışılan deneysel değişkenler ve değişken aralıkları aşağıda verilmiştir.

Sıcaklık, X_1 : 120-160 °C

Süre, X_2 : 60-180 dakika

Oksijen Kısmi Basıncı, X_3 : 200-1000 kPa

Sülfürik Asit Konsantrasyonu, X_4 : 145-205 g/l

Yüzey Aktif Reaktif Oranı (Lignin/quebracho), X_5 : 1/3 - 3/1

Değişkenlerin düzeyleri, proses hakkında literatürden elde edilen bilgiler dikkate alınarak saptanmıştır. Proses için gerekli olan stokiyometrik sülfürik asit miktarı Bölüm 2.2'de verilen 1,2 ve 3 numaralı reaksiyonlara göre hesaplanarak 175 g/l bulunmuş ve çalışılacak sülfürik asit konsantrasyon aralığı 145-205 g/l olarak seçilmiştir.

Tablo 3.4'te verilen istatistikî deney planının bu çalışmaya uygulanmış hali ve deneylerde elde edilen çinko liç verimleri Tablo 4.1'te verilmiştir. Deneylerin sırası, bilinmeyen veya deney sırasında kontrol edilmeyen bir takım faktörlerin yaratabileceği sistematik hatalardan kurtulmak amacıyla kurra usulüyle belirlenmiştir. Tablodan görülebileceği gibi çinko liç verimleri % 90 ile % 99'dan büyük değerler arasında değişmektedir.

Tablo 4.1 Beş Değişkenli İstatistiki Deneysel Planının Çayeli Çinko Sülfür Konsantrasyonunun Oksitleyici Basınç Liçi Prosesine Uygulanmış Hali ve Çinko Liç Verimleri

Deneysel No	Deneysel Strati	Değişken					Zn Verimi (%)
		X ₁ (T=°C)	X ₂ (t=dakika)	X ₃ (P _{O₂} =kPa)	X ₄ ([H ₂ SO ₄]=g/l)	X ₅ (L/Q)	
1	24	130	90	400	160	2.33	93.85
2	21	150	90	400	160	1.00	97.14
3	13	130	150	400	160	1.00	90.24
4	3	150	150	400	160	2.33	98.80
5	9	130	90	800	160	1.00	96.85
6	19	150	90	800	160	2.33	98.79
7	18	130	150	800	160	2.33	98.71
8	5	150	150	800	160	1.00	97.78
9	6	130	90	400	190	1.00	95.50
10	10	150	90	400	190	2.33	99.57
11	22	130	150	400	190	2.33	98.93
12	16	150	150	400	190	1.00	96.10
13	23	130	90	800	190	2.33	99.12
14	28	150	90	800	190	1.00	99.45
15	7	130	150	800	190	1.00	98.64
16	25	150	150	800	190	2.33	98.57
17	26	120	120	600	175	1.67	98.12
18	1	160	120	600	175	1.67	99.50
19	31	140	60	600	175	1.67	99.13
20	2	140	180	600	175	1.67	97.09
21	11	140	120	200	175	1.67	97.24
22	32	140	120	1000	175	1.67	97.52
23	8	140	120	600	145	1.67	98.90
24	29	140	120	600	205	1.67	96.93
25	14	140	120	600	175	0.33	98.62
26	15	140	120	600	175	3.00	96.03
27	30	140	120	600	175	1.67	94.17
28	12	140	120	600	175	1.67	99.68
29	17	140	120	600	175	1.67	98.58
30	4	140	120	600	175	1.67	99.32
31	27	140	120	600	175	1.67	99.45
32	20	140	120	600	175	1.67	99.36

Kodlanmış Değişken Düzeyleri:

X₁: -2=120, -1=130, 0=140, 1=150, 2=160
X₂: -2=60, -1=90, 0=120, 1=150, 2=180
X₃: -2=200, -1=400, 0=600, 1=800, 2=1000
X₄: -2=145, -1=160, 0=175, 1=190, 2=205
X₅: -2=0.33, -1=1.00, 0=1.67, 1=2.33, 2=3.00

Dönüşüm Formülleri:

X₁ = (T - 140)/10
X₂ = (t - 120)/30
X₃ = (P_{O₂} - 600)/200
X₄ = ([H₂SO₄] - 175)/15
X₅ = ((L/Q) - 1.67)/0.67

4.2 Deneysel Verilerin İstatistiksel Analizi

Tablo 4.1'de verilen çinko liç verimi verileri bilgisayarda istatistiksel bir analiz programı olan SPSS for Windows programı kullanılarak regresyon metodu ile analiz edilmiştir. Analiz sonucu, çinko liç veriminin deneysel değişkenler tarafından tanımlandığı aşağıdaki denklem bulunmuştur:

$$\begin{aligned} \text{Zn\%} = & -238.99874 + 3.337972X_1 + 0.54938X_2 + 0.03543X_3 + 0.682729X_4 - \\ & 0.010997X_1^2 - 4.49884 \times 10^{-4}X_2^2 - 0.001448X_4^2 + 0.830842X_5^2 - 0.001265X_1X_2 - \\ & 0.024366X_1X_5 - 8.71875 \times 10^{-5}X_2X_3 - 0.001121X_2X_4 - 1.46042 \times 10^{-4}X_3X_4 \end{aligned} \quad (4.1)$$

4.3 Deneysel Değişkenlerin Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi

4.3.1 Sıcaklığın Çinko Liç Verimi Üzerine Etkisi

Sıcaklığın çinko liç verimi üzerindeki etkisini görebilmek için 4.1 numaralı denklemde sıcaklık ile ilişkili bütün terimler ortak paranteze alınarak aşağıda verilen denklem elde edilmiştir:

$$X_1(3.337972 - 0.010997X_1 - 0.001265X_2 - 0.024366X_5) \quad (4.2)$$

Bu denklemden görülebileceği gibi sıcaklığın çinko liç verimi üzerindeki etkisi süre ve yüzey-aktif reaktif oranına bağlıdır.

Şekil 4.1'de sıcaklığın çinko liç verimi üzerindeki etkisi değişik süreler için çizilmiştir. Görüldüğü gibi çalışılan bütün proses süreleri için çinko liç verimleri belli bir sıcaklığa kadar

artan sıcaklık ile artmış daha sonra ise düşmeye başlamıştır. Çinko liç veriminin sıcaklık ve süre ile değişimi ayrıca üç boyutlu olarak Şekil 4.2'de verilmiştir.

Şekil 4.3'te ise sıcaklığın çinko liç verimi üzerindeki etkisi farklı yüzey-aktif reaktif oranları için çizilmiştir. Bütün yüzey- aktif reaktif oranları için sıcaklık arttıkça çinko liç verimi de belli bir sıcaklığı kadar artmış daha sonra ise düşmeye başlamıştır. Çinko liç veriminin sıcaklık ve yüzey-aktif reaktif oranı ile değişimi üç boyutlu olarak Şekil 4.4'te yer almaktadır.

Bu grafiklerden optimum proses sıcaklığının 140-145 °C arasında olduğu saptanmıştır.

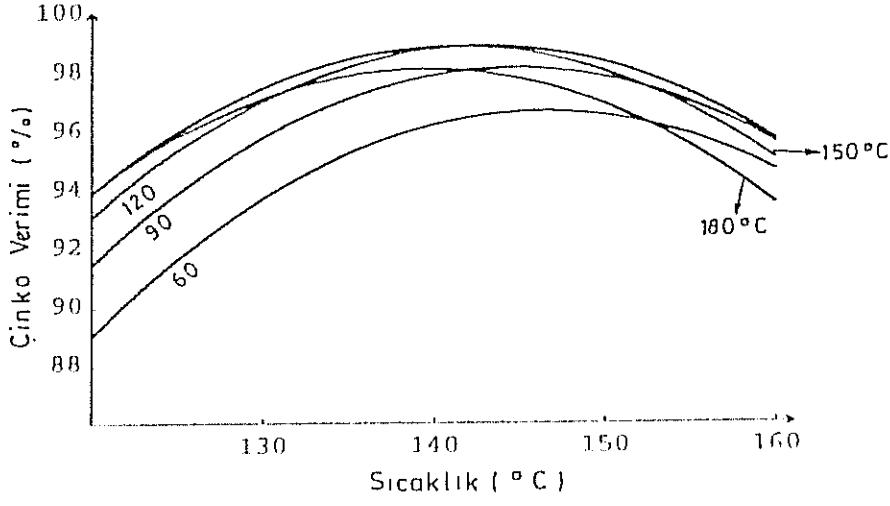
4.3.2 Sürenin Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi

Daha önce verilen 4.1 numaralı denklemde süre ile ilişkili bütün terimler ortak paranteze alındığında aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

$$X_2(0.54938-4.49884 \times 10^{-4} X_2-0.001265 X_1-8.71875 \times 10^{-5} X_3-0.001121 X_4) \quad (4.3)$$

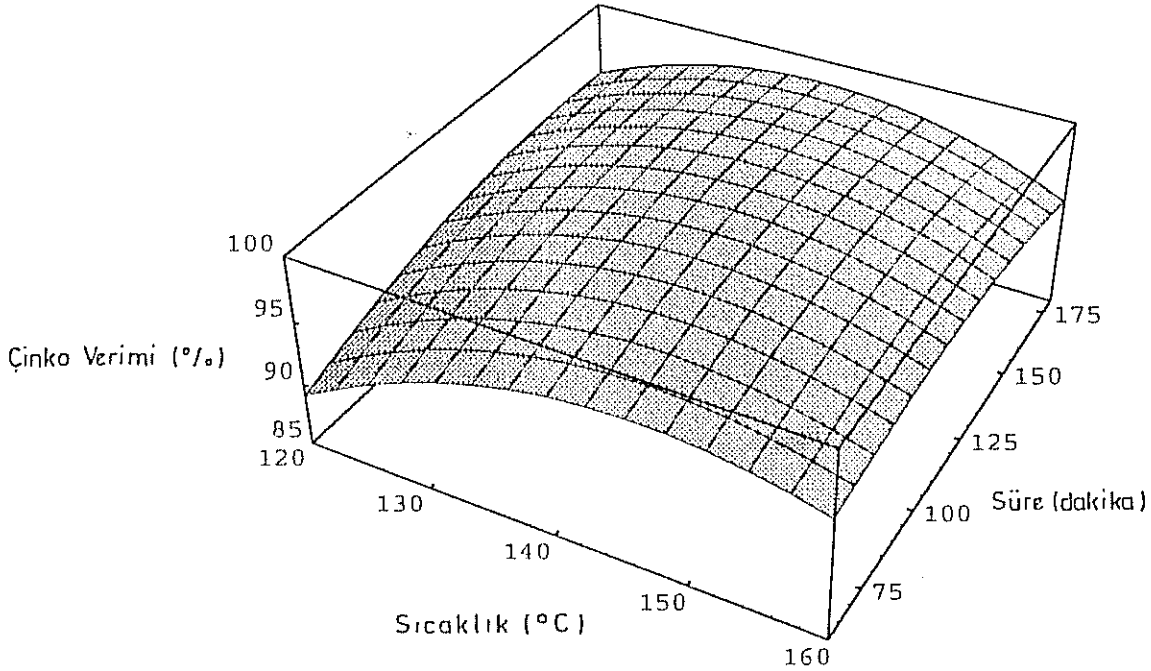
Bu denklemden görülebileceği gibi sürenin çinko liç verimi üzerindeki etkisi sıcaklık, oksijen kısmi basıncı ve sülfürik asit konsantrasyonuna bağlıdır.

Farklı sıcaklıklarda sürenin çinko liç verimi üzerindeki etkisi Şekil 4.5'te verilmiştir. Çalışılan bütün sıcaklıklarda çinko liç verimi artan süre ile belli bir noktaya kadar artmış daha sonra ise düşmeye başlamıştır. Bu düşüş özellikle 150 ve 160 °C'de önemli oranda ortaya çıkmıştır.



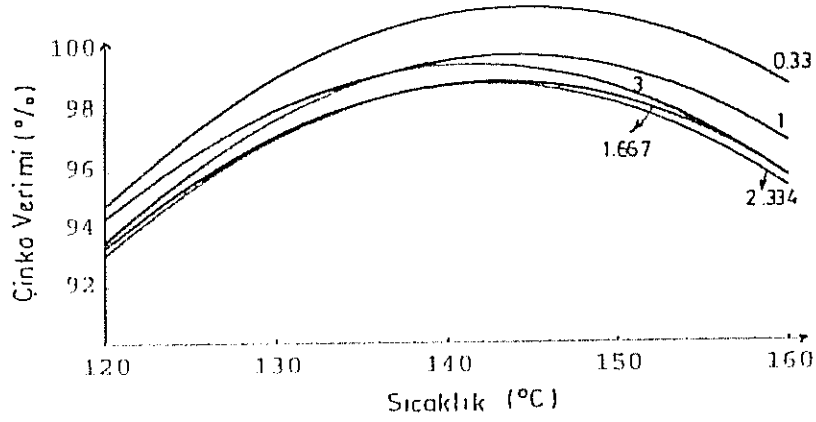
Şekil 4.1 Sıcaklığın Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi;

$X_2=60,90,120,150,180; X_3=600; X_4=175; X_5=1.667.$



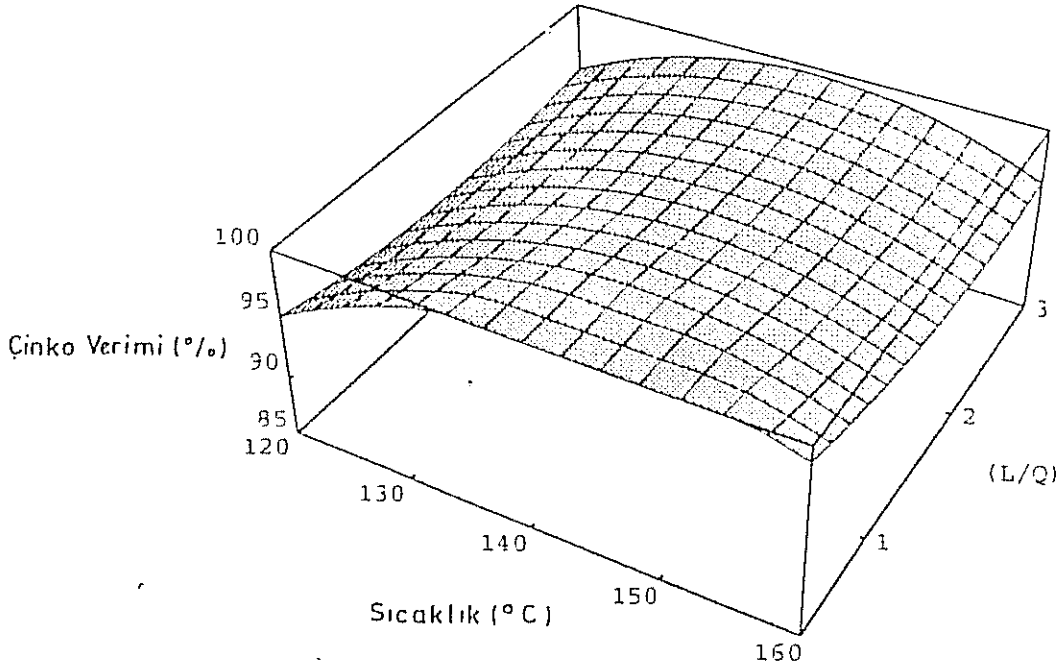
Şekil 4.2 Çinko Liç Veriminin Sıcaklık ve Süre ile Değişimi;

$X_3=600; X_4=175; X_5=1.667.$



Şekil 4.3 Sıcaklığın Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi;

$X_2=120; X_3=600; X_4=175; X_5=0.33, 1, 1.667, 2.334, 3.$



Şekil 4.4 Çinko Liç Veriminin Sıcaklık ve Yüzey-Aktif Reaktif Oranı ile Değişimi;

$X_2=120; X_3=600; X_4=175.$

Şekil 4.6'da sürenin çinko liç verimi üzerindeki etkisi farklı oksijen kısmi basınçları için çizilmiştir. Bütün eğriler yaklaşık 113 dakikada kesişmiştir. Oksijen kısmi basıncı arttıkça aynı liç verimini elde etmek için gerekli süre azalmıştır. Çinko liç veriminin süre ve oksijen kısmi basıncı ile değişimi Şekil 4.7'de üç boyutlu olarak yer almaktadır.

Şekil 4.8'de çinko liç veriminin süre ile değişimi farklı sülfürik asit konsantrasyonları için verilmiştir. 145,160 ve 175 g/l sülfürik asit konsantrasyonu için süre arttıkça liç verimi artmış, 190 ve 205 g/l için ise liç verimleri artan süre ile düşme eğilimi göstermiştir. Şekil 4.9'da süre ve sülfürik asit konsantrasyonunun çinko liç verimi üzerindeki etkisi üç boyutlu olarak verilmiştir.

Bu şekillerden optimum proses süresinin sıcaklık, oksijen kısmi basıncı ve sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak 60-120 dakika arasında olduğu saptanmıştır.

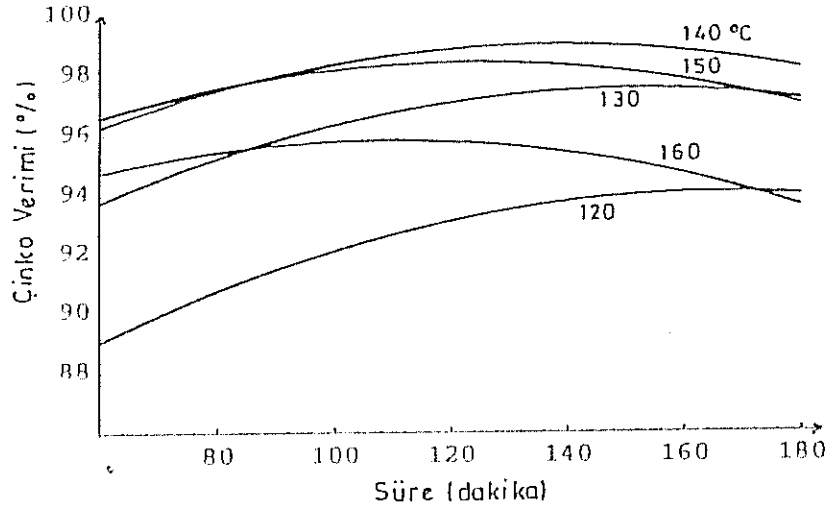
4.3.3 Oksijen Kısmi Basıncının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi

Verilmiş olan 4.1 numaralı denklemde oksijen kısmi basıncı ile ilişkili terimler ortak paranteze alındığında aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

$$X_3(0.03543-8.71875 \times 10^{-5} X_2-1.46042 \times 10^{-4} X_4) \quad (4.4)$$

Bu denklem, oksijen kısmi basıncının çinko liç verimi üzerindeki etkisinin süre ve sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.

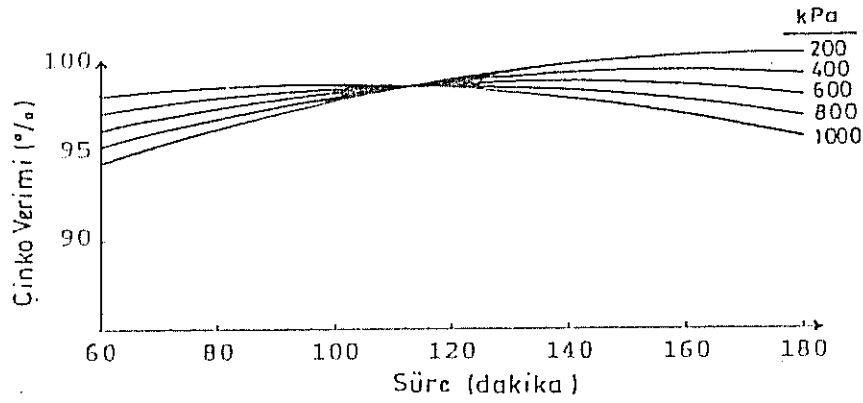
Şekil 4.10'da oksijen kısmi basıncının çinko liç verimleri üzerindeki etkisi farklı süreler için çizilmiştir. 4.4 numaralı denklemde de tahmin edilebileceği gibi çinko liç verimi artan oksijen kısmi basıncı ile farklı sürelerde lineer olarak değişmektedir. 60 ve 90 dakika için çinko liç verimi



Şekil 4.5 Sürenin Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi;

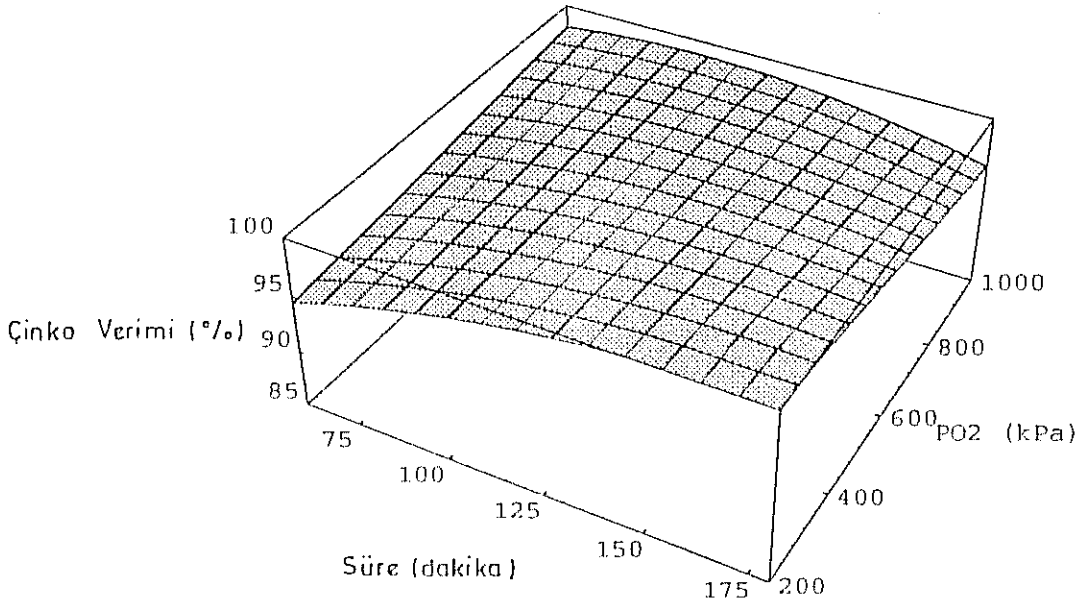
$X_1=120,130,140,150,160;X_3=600;X_4=175;X_5=1.667$.

Zn Recovery (%)

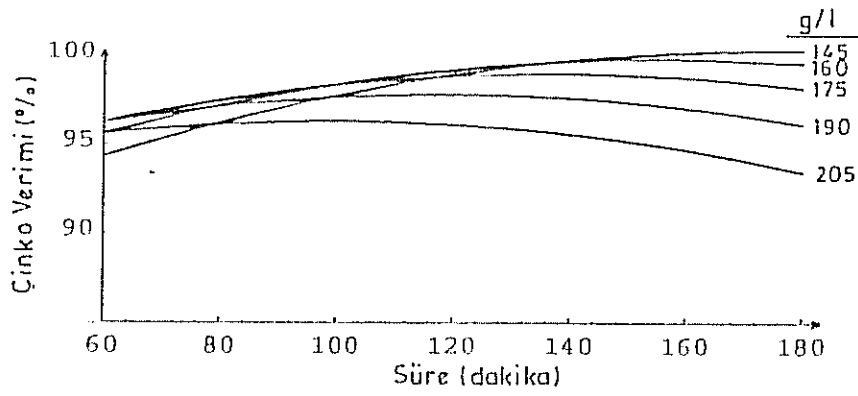


Şekil 4.6 Sürenin Çinko Liç Verimleri Üzerindeki Etkisi;

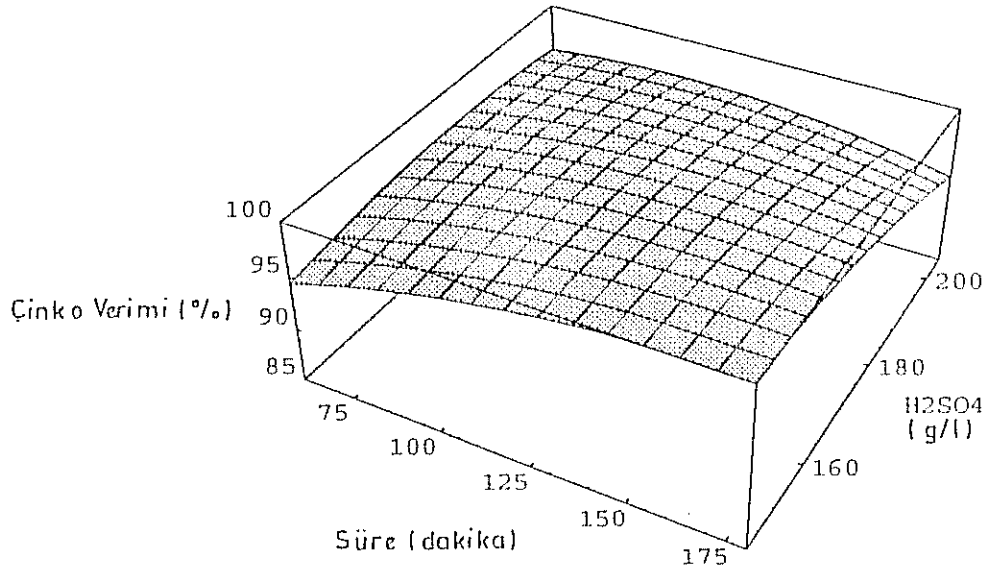
$X_3=200,400,600,800,1000;X_4=175;X_5=1.667$.



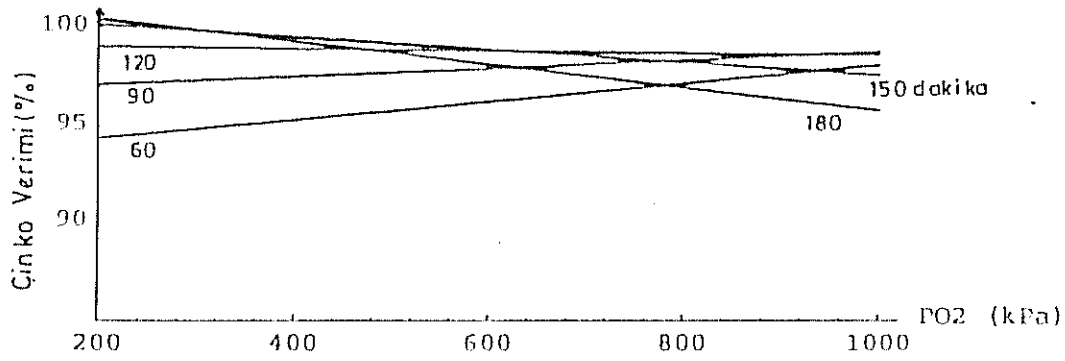
Şekil 4.7 Çinko Liç Veriminin Süre ve Oksijen Kısmi Basıncı ile Değişimi;
 $X_1=140; X_4=175; X_5=1.667$.



Şekil 4.8 Çinko Liç Veriminin Süre ile Değişimi;
 $X_1=140; X_3=600; X_4=145, 160, 175, 190, 205; X_5=1.667$.



Şekil 4.9 Süre ve Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_1=140$; $X_3=600$; $X_5=1.667$.



Şekil 4.10 Oksijen Kısmi Basıncının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi; $X_1=140$; $X_2=60, 90, 120, 150, 180$; $X_4=175$; $X_5=1.667$.

artan oksijen kısmi basıncı ile artarken 150 ve 180 dakika için düşmüştür. 120 dakika için ise çinko liç verimi artan oksijen kısmi basıncı ile değişmeyip hemen hemen sabit kalmıştır.

Şekil 4.11'de oksijen kısmi basıncının çinko liç verimi üzerindeki etkisi farklı sülfürik asit konsantrasyonları için çizilmiştir.Çinko liç verimi ve oksijen kısmi basıncı arasında yine lineer bir ilişki olduğu görülmüştür. 145 g/l sülfürik asit konsantrasyonu için artan oksijen kısmi basıncı ile çinko liç verimi artarken diğer konsantrasyonlarda düşmüştür.

Optimum oksijen kısmi basıncının 1000 kPa civarında olduğu sonucuna varılmıştır.

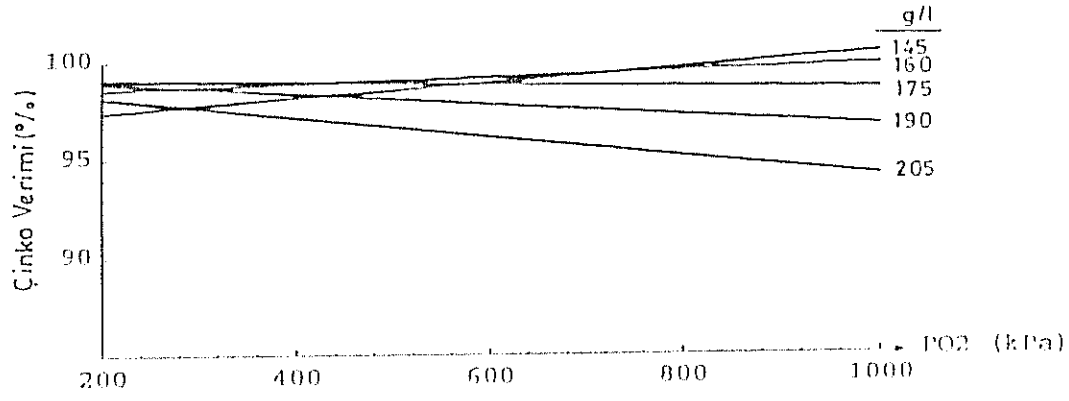
4.3.4 Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi

Bulunmuş olan 4.1 numaralı denklemde sülfürik asit konsantrasyonu ile ilişkili terimler ortak paranteze alındığında aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

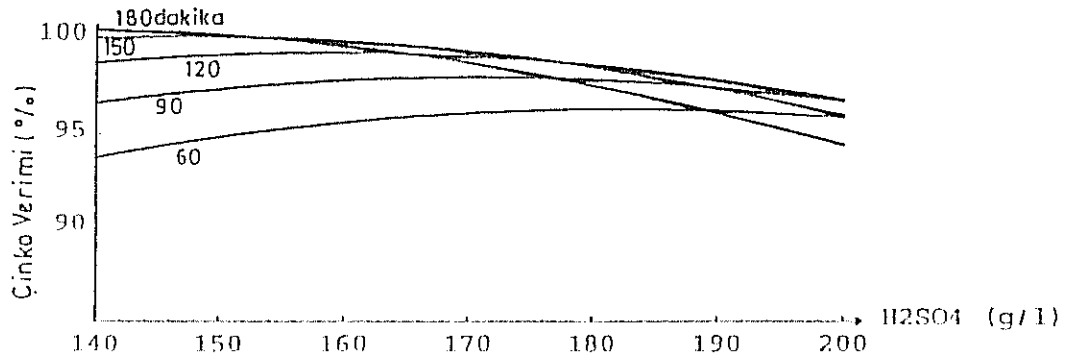
$$X_1(0.682729-0.00144X_1-0.001121X_2-1.46042 \times 10^{-1}X_3) \quad (4.5)$$

Bu denklemden görülebileceği gibi sülfürik asit konsantrasyonunun çinko liç verimi üzerindeki etkisi süre ve oksijen kısmi basıncına bağlıdır.

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te çinko liç veriminin sülfürik asit konsantrasyonu ile değişimi farklı süre ve farklı oksijen kısmi basıncı değerleri için çizilmiştir.Bu şekillerden optimum sülfürik asit konsantrasyonunun 170 g/l civarında olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.11 Oksijen Kısmi Basıncının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi;
 $X_1=140; X_2=120; X_4=145, 160, 175, 190, 205; X_5=1.667$.



Şekil 4.12 Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi;
 $X_1=140; X_2=60, 90, 120, 150, 180; X_3=600; X_5=1.667$.

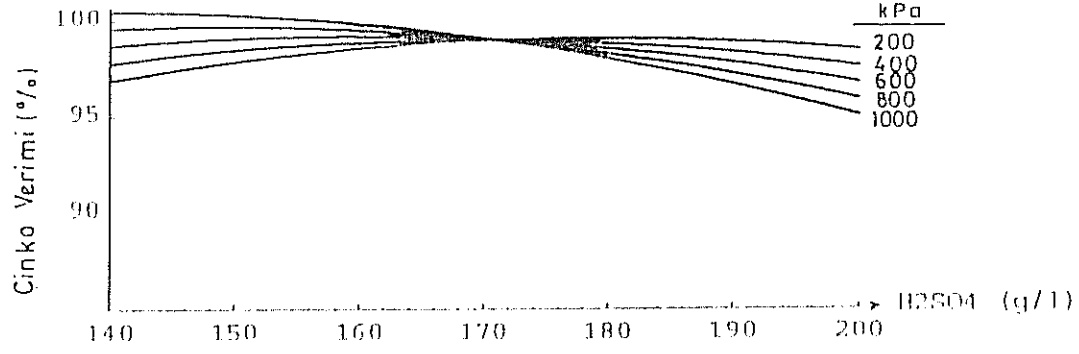
4.3.5 Yüzey-Aktif Reaktif Oranının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi

Yüzey-aktif reaktif oranının çinko liç verimi üzerindeki etkisini saptayabilmek için 4.1 numaralı denklemde lignin-quebracho oranı ile ilişkili terimler ortak paranteze alındığında aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

$$X_5(0.830842X_5-0.024366X_1) \quad (4.6)$$

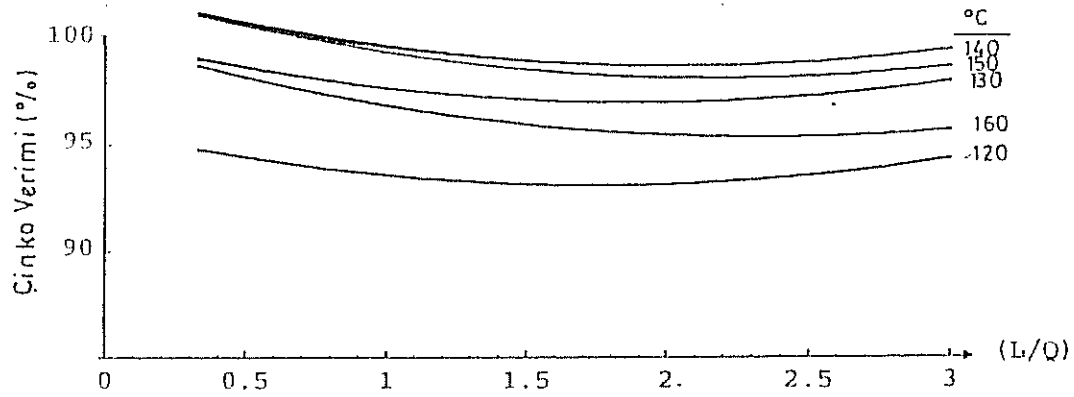
Bu denklemden görüldüğü gibi lignin-quebracho oranının çinko liç verimi üzerindeki etkisi sadece sıcaklığa bağlıdır.

Şekil 4.14'te çinko liç veriminin lignin-quebracho oranı ile değişimi farklı sıcaklıklar için verilmiştir. Tüm sıcaklıklar için en yüksek liç verimleri 3/1 ve 1/3 yüzey-aktif reaktif oranlarında elde edilmiştir. Her iki değer de optimum olarak seçilebilir. Fakat, yüksek quebracho miktarlarında flotasyon sırasında ayrımı zor olan daha ince taneli kükürt peletleri oluştuğu için (Doyle ve arkadaşları,1978) yüzey-aktif reaktif oranını 3/1 olarak seçmek daha uygun görülmüştür.



Şekil 4.13 Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi;

$$X_1=140; X_2=120; X_3=200, 400, 600, 800, 1000; X_5=1.667.$$



Şekil 4.14 Lignin-Quebracho Oranının Çinko Liç Verimi Üzerindeki Etkisi;

$$X_1=120, 130, 140, 150, 160; X_2=120; X_3=600; X_4=175.$$

4.4 Çayeli Çinko Sülfür Konsantresinin Oksitleyici Basınç Liçi Prosesinde Elde Edilen Artıkların X-Işınları Kırınımı Analizi ile Mineralojik İncelenmesi

Çayeli çinko sülfür konsantresinin oksitleyici basınç liçi deneylerinde elde edilen artıkların bir kısmı X-ışınları kırınımı analizi ile incelenmiştir.

İncelenen artıkların tümünde elementer kükürt ve proses sırasında çözünmeyen piritin bulunduğu saptanmıştır. Artıklarda, ayrıca ana cevher mineralleri olan ve proses sırasında tam olarak çözünmeyen sfalerit ve kalkopiritin bulunduğu tespit edilmiştir.

Çözeltiye geçen demirin proses sonunda ne şekilde çöktüğünü belirlemek, artıklarda elementer kükürtün çok fazla olması nedeniyle kolay değildir. Ancak, 160 °C'de gerçekleştirilen 18 numaralı ve 145 g/l sülfürik asit konsantrasyonunda gerçekleştirilen 23 numaralı deneyler sonucu elde edilen artıkların X-ışınları kırınımı analizi ile , demirin hematit olarak çöktüğü belirlenebilmiştir.

BÖLÜM 5

ÖZET VE SONUÇLAR

Bu çalışmanın ana amacı, oksitleyici basınç liçi prosesinin Çayeli cevherlerine uygulanabilirliğini saptamaktır.

Oksitleyici basınç liçi veya diğer adıyla Sherritt Gordon prosesi basit ve verimli olması, sülfürik asit üretiminden bağımsız olması, entegrasyon ve kullanılan konsantre açısından esneklik sağlaması, çevre ile dost olması ve sağladığı ekonomik avantajlar nedeniyle dünyada endüstriyel uygulama bulmuş olan ve ülkemizin de kükürtlü cevher potansiyelini değerlendirmede ilk düşünülecek prosestir.

Bu proje kapsamında gerçekleştirilen basınç liçi prosesi deneylerinde kullanılan Çayeli konsantresinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

1.Konsantrenin tane boyutu % 43 -9 mikron, özgül ağırlığı ise 4.28'dir. Konsantrenin tane boyutu oksitleyici basınç liçi prosesi için yeteri kadar küçük olduğu için daha fazla öğütülmemiştir.

2.Konsantre % 49.73 Zn, % 3.76 Cu, % 7.16 Fe, % 0.29 Pb ve % 34.76 kükürt içermektedir.

3.Konsantrenin başlıca cevher mineralleri sfalerit, kalkopirit, pirit, limonit , galen, markasit, hematit, fahlerz, bornit ve elektrum'dur. Kuvars, kil mineralleri, kalsit, barit, karbonatlar ve ankerit az miktarda bulunan gang mineralleridir.

4.Konsantre mineralojik olarak % 74.12 sfalerit, % 10.86 kalkopirit, % 8.27 pirit, % 0.34 galen içermektedir. Sfalerit konsantrede çinko içeren tek cevher mineralidir. Oksitleyici basınç liçi deneyleri korozyondan korunmak için proje kapsamında yurtdışından satın alınan titanyum bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Deneyler istatistiki bir deney planına göre gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde incelenen proses değişkenleri ve değişken aralıkları aşağıdaki gibidir.

Sıcaklık:120-160 °C

Süre:60-180 dakika

Oksijen Kısmi Basıncı:200-1000 kPa

Sülfürik Asit Konsantrasyonu:145-205 g/l

Yüzey-Aktif Reaktif Oranı (Lignin/Quebracho):1/3 - 3/1

Değişken aralıkları literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda belirlenmiştir.

Bütün deneylerde, 50 g/l çinko içeren liç çözeltilisinden 400 ml ve 80 g konsantre kullanılmıştır.Böylece pülp yoğunluğu 200 g/l olarak sabit tutulmuştur.Yüzey-aktif reaktiflerin oranı 1/3 ile 3/1 arasında değiştirilmekle birlikte toplam miktarı 0.5 g/l (2.5 kg/ton konsantre) olacak şekilde sabit tutulmuştur.Karıştırma hızı bütün deneylerde 1000 devir/dakika'dır. Her deneyden sonra elde edilen artığın çinko içeriği atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile bulunarak çinko liç verimini hesaplamakta kullanılmıştır.

Deneyler sonucu elde edilen çinko liç verimi verileri bilgisayarda SPSS for Windows programı ile regrasyon metodu kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz sonucu çinko liç veriminin deneysel değişkenler tarafından tanımlandığı aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Zn\%} = & -238.99874 + 3.337972X_1 + 0.54938X_2 + 0.03543X_3 + 0.682729X_4 - \\ & 0.010997X_1^2 - 4.49884 \times 10^{-4}X_2^2 - 0.001448X_4^2 + 0.830842X_5^2 - 0.001265X_1X_2 - \\ & 0.024366X_1X_5 - 8.71875 \times 10^{-5}X_2X_3 - 0.001121X_2X_4 - 1.46042 \times 10^{-4}X_3X_4 \end{aligned}$$

Bu denklem , çalışılan değişken aralıklarında çinko verimini veren bir polinomdur. Denklem deneysel değişkenler arasında etkileşim olduğunu göstermiştir. Bu herhangi bir değişkenin çinko liç verimi üzerindeki etkisinin diğer değişkenlerin düzeylerine bağlı olduğu anlamına gelmektedir.

Deneysel değişkenlerin çinko liç verimi üzerindeki etkisini saptayabilmek amacı ile iki ve üç boyutlu grafikler çizilmiştir. Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Sıcaklık, süre ve lignin-quebracho oranı ile etkileşim içerisindedir. Çinko liç verimleri belli bir sıcaklığa kadar artan sıcaklık ile artmakta, daha sonra ise düşmektedir. Optimum liç sıcaklığı 140-145 °C civarındadır.

2. Süre, yüzey-aktif reaktif oranı hariç diğer bütün değişkenler ile etkileşim içerisindedir ve bu nedenle çinko liç verimini tahmin etmede önemli bir değişkendir. Optimum süre 60-120 dakika aralığındadır.

3. Oksijen kısmi basıncı, süre ve sülfürik asit konsantrasyonu ile etkileşim içerisinde olup çinko liç verimi üzerinde fazla etkili değildir. Ancak, oksijen kısmi basıncı arttıkça aynı liç verimini elde etmek için gerekli olan süre azalmaktadır. Optimum oksijen kısmi basıncı 1000 kPa civarındadır.

4. Sulfirik asit konsantrasyonu, süre ve oksijen kısmi basıncı ile etkileşim içerisinde. Optimum asit konsantrasyonu 170 g/l civarındadır.

5. Lignin-quebracho oranı sadece sıcaklık ile etkileşim içerisinde. 3/1'lik oran optimum olarak belirlenmiştir.

Bu çalışma, oksitleyici basınç liçi prosesinin Çayeli çinko sülfür konsantrasyonlarına % 99'un üzerinde verimler ile uygulanabileceğini ve istatistikî deney planı ve analizi ile oksitleyici basınç liçi gibi karmaşık prosesler hakkında ayrıntılı ve güvenilir sonuçlar elde edilebileceğini göstermiştir.

Konu üzerinde, dünyada da son zamanlarda araştırılmakta olan lignin ve quebracho yerine kullanılacak başka yüzey-aktif reaktifler üzerine çalışmalar ve işletme sırasında proses kontrolünde kolaylık sağlamak üzere kinetik modelleme çalışmaları yapılmalıdır.

FAYDALANILAN KAYNAKLAR

Alp, C. ve diğeri, VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demir-Dışı Metaller Komisyonu, Çinko, Kurşun ve Kadmiyum Raporu, (1993).

Ashman, D.W., Jankola, W.A., Recent Experience with Zinc Pressure Leaching at Cominco, In Lead-Zinc'90, T.S. Mackiw and R.D. Prengaman, eds., TMS, Warrendale, Pennsylvania, U.S.A., (1990), pp:253- 275.

Berezowsky, R.M.G.S., Collins, M.J., Kerfoot, D.G.E., Torres, N., The Commercial Status of Pressure Leaching Technology, Journal of Metals, (February 1991), pp: 9-15.

Boissoneault, M., Gagnon, S., Henning, R. , Lachance, E., Improvements in Pressure Leaching at Kidd Creek, Hydrometallurgy, 39, (1995), pp: 79-90.

Chalkley, M.E. , Özberk ,E. and W.D. Vardill, The Treatment of Bulk Concentrates by the Sherritt Zinc Pressure Leach Process, Minerals Engineering, Vol. 6, No. 8-10, (1993), pp:937-948.

Cochran, W.G., Cox, G.M., Experimental Designs, Second Edition, John Wiley and Sons, (1957).

Collins, M.J., Doyle, B.N., Özberk, E., Masters, I.M., The Zinc Pressure Leaching Process Applications, In Lead-Zinc'90, T.S. Mackey and R.D. Prengaman, eds., TMS, Warrendale, Pennsylvania, U.S.A., (1990), pp:293-311.

Collins, M.J., McConaghy, E.J., Stauffer, R.F., Desroches, G.J., and Krysa, B.D., Starting Up the Sherritt Zinc Pressure Leach Process at the Hudson Bay Plant, Journal of Metals, Vol. 46, No.4, (1994), pp:51-58.

Collins, M.J., Masters, I.M., Özberk, E., Krysa, B.D., Desroches, G.J., Department of Selected Minor Elements at the HBMS Zinc Pressure Leach Plant, CIM Bulletin, Vol. 88, No.986, (January 1995), pp: 62-67.

Doyle, B.N., Masters, I.M., Webster, I.C. and Veltman, H., Acid Pressure Leaching Zinc Concentrates with Elemental Sulphur as a by- product, Proc. Eleventh Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, Hong Kong, Jones M.J. ed. (London:IMM,1978), May 6-12, (1978),

Jankola, W.A., Zinc Pressure Leaching at Cominco, Hydrometallurgy, 39, (1995), pp:49-52.

Krysa, B.D., Zinc Pressure Leaching at HBMS ,Hydrometallurgy, 39, (1995), pp: 71-77.

Makwana, M., Collins, M.J., Advantages of the Sherritt Zinc Pressure Leach Process, Presented at Lead and Zinc in the 1990's World and Latin America, Sao Paulo, Brazil. (February 1991).

Martin, M.T., Jankola, W.A., Cominco's Trail Zinc Pressure Leach Operation, CIM Bulletin, (April 1985), pp: 77-81.

Masters, I.M., Weir, D.R., Energy Requirements of the Sherritt Zinc Process, Zinc'85, MMIJ, Tokyo, (1985), pp:497-519.

Monhemius, A. J., The Electrolytic Production of Zinc, Topics in Non-ferrous Extractive Metallurgy, Edited by A.R. Burkin, Blackwell Scientific, Oxford, (1980), pp:104- 130.

Parker, E.G., Romanchuk, S., Pilot Plant Demonstration of Zinc Sulphide Pressure Leaching, Proceedings, World Symposium on Metallurgy, TMS-AIME, 109th AIME Annual Meeting, Las Vegas, (February 1980), pp:407-425.

Parker, E.G., McKay, D.R., and Salomon-De-Freidberg, H., Zinc Pressure Leaching at Cominco's Trail Operation, Proceedings of the 3rd International Symposium on Hydrometallurgy- 112th AIME Annual Meeting, Atlanta, Georgia, (March 1983), pp: 927-940.

Parker, E.G., Oxidative Pressure Leaching of Zinc Concentrates, CIM Bulletin, (April 1985), pp:77-81.

Sutherland, C.A., Modernization of Cominco's Zinc Plant and Lead Smelter at Trail, British Columbia, CIM Bulletin, 81, (April 1988).

Temple, D.A., Zinc-From Mine to Market Some Views on the Industry, Zinc'85, (1985), pp: 3-18.

Özberk E., Jankola, W.A., Vecchiarelli, M., Krysa, B.D., Commercial Operations of the Sherritt Zinc Pressure Leach Process, Hydrometallurgy, 39, (1995), pp: 49-52 (1).

Özberk, E., Collins, M.J., Makwana, M., Masters, I.M., Püllenbergr, R., Bahl, W., Zinc Pressure Leaching at the Ruhr Zink Refinery, Hydrometallurgy, 39, (1995), pp: 53-61 (2).

Veltman, H., Bolton, G.L., Direct Pressure Leaching of Zinc Blende With Simultaneous Production of Elemental Sulphur. A State- of-the-Art Review, Erzmetall 33, (1980), Nr.2, pp: 76-83.

YOĞRAFİK BİLGİ FORMU

Proje No: MISAG-55

2- Rapor Tarihi: 11.12.1995

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.8.1993 - 1.8.1995

Projenin Adı: SFALERİT KONSANTRELERİNDEN OKSİTLEYİCİ BASINÇ LIÇI İLE ÇİNKO KAZANIMI

Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof.Dr.YAVUZ A.TOPKAYA
Prof.Dr.AHMET GEVECİ
Met.Yük.Müh. NURŞEN GÜRESİNProjenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:
Atatürk Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü
Kavaklıdere Bulvarı 06531 ANKARADestekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
TÜBİTAK, Atatürk Bulvarı No:221 Kavaklıdere, ANKARA**Özet (Abstract):**

Bu çalışmada, Gayeli bakır-çinko cevherlerinden seçimli flotasyon yöntemi ile elde edilmiş çinko sülfür konsantresinin yaklaşık %50'sini oluşturan çinkonun hidro-metalurjik olarak kazanılması amacı ile titanyum otoklavda oksitleyici basınç liçi veya Sherritt Gordon prosesinin uygulanma çalışmaları yapılmıştır. Sıcaklık (120-150 °C), süre (60-180 dakika), oksijen kısmi basıncı (200-1000 kPa), sülfürik asit konsantrasyonu (145-205 g/l) ve yüzey aktif reaktif oranı (Na-lignosülfanat/uebracho:1/3 - 3/1) incelenen liç değişkenleridir. Deneyler istatistiki bir deneysel plana göre gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, çinkonun %99'a varan liç verimi ile kazanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksitleyici Basınç Liçi, Sherritt Gordon Process, Çinko Sülfür, İstatistiki Deneysel Planı.

Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler:
Gayeli Sfalerit Konsantresinin Oksitleyici Basınç Liçi, 8.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 6-9 Haziran 1995, İstanbul, Sayfa 123-128.Bilim Dalı: Üretim Metalurjisi
Doçentlik B. Dalı Kodu: 604.001
Uzmanlık Alanı Kodu:

ISIC Kodu:

Dağıtım (*): Sınırlı Sınırsız

Raporun Ulaştırılacağı Kuruluş : ÇINKUR A.Ş.

Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz