

622.363.7:622.782

Ç 139 k

1996-1176

TÜRKİYE NÜMİSEL ve TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU

MAG - 158

KOLEMANİT CEVHERİNDEN ARSENİK AYRILMASI

ASOSYE PROF. DR. TEMEL ÇAKALOZ

ASİSTAN

ASİSTAN

ESİN TAN

DIKMEN ARIKUT

ETİBANK - ODTÜ

K69B

M69B50

622.363.7;622.782

Ç 139 k

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU

MAG - 158

KOLEMANİT CEVHERİNDEN ARSENİK AYRILMASI

ASOSYE PROF.Dr. TEMEL ÇAKALOZ

ASİSTAN

ESİN TAN

ASİSTAN

DİKMEN ARIKUT

M69B50

ETİBANK - ODTÜ

TÜRKİYE
BİLİMSEL VE TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
(EÜBÜP/ETİBANK)

41541

2. ÖNSÖZ

Proje yöneticisi, projenin TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU tarafından (proje numarası MAG 158) desteklenmiş olmasından iftihar duyar. Ayrıca ETİBANK GENEL MÜDÜRLÜĞÜ'nün konuya gösterdiği ilgi ve yardımlarından dolayı kendilerine teşekkürü bir borç bilir.

TÜRKİYE
BİLİMSEL ve TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
KÜTÜPHANESİ

3. İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ABSTRACT	1
ABSTRAKT	2
RAPOR	3
Tahdim	3
Cihaz	4
İşlem ve ölçmeler	5
SONUÇLAR	6
ÖZET	11
LİTERATÜR	12
EK I	
Flotasyon metodunun uygulanması	14
EK II	
Katı ekstraksiyon metodunun uygulanması	15
EK III	
Siklon ayırıcısı ile çalışmalar	16
EK IV	
Akışkan yataktan elde edilen ürünün partikül büyüklüğü	17

4. ABSTRACT

This research topic deals with a process of removal of arsenic occurred as Realgar and Orpiment in Colemanite ores using a Fluidized bed calcination technique. The experiments carried out at 400°C bed temperature under semi-reduced atmosphere have shown that the arsenic content of the original ore could be reduced by 95.5 % for a 75 minute calcination in the Fluidized bed. The results thus obtained showed that this method has economical advantages upon the Flotation, Cyclone separation and leaching processes.

4. ABSTRACT

This research topic deals with a process of removal of arsenic occurred as Realgar and Orpiment in Colemanite ores using a Fluidized bed calcination technique. The experiments carried out at 400°C bed temperature under semi-reduced atmosphere have shown that the arsenic content of the original ore could be reduced by 95.5 % for a 75 minute calcination in the Fluidized bed. The results thus obtained showed that this method has economical advantages upon the Flotation, Cyclone separation and leaching processes.

4. ABSTRAKT

Bu araştırma projesi kolemanit cevherinde, zellikle Realgar ve Orpiment halinde bulunabilen arsenik bileşiklerinin bir akışkan yataklı kalsinasyon cihazında arıtılması metodunu içine almaktadır. Bir pilot tesiste, 400°C yatak sıcaklığında, yarı indirgen atmosfer altında geliştirilen deneylerden, cevherde bulunan arseniğin % 95.5 kadarının giderilebildiği ulaşılmaktadır. Bu iř için kalsinasyon süresi 75 dakika olarak tespit edilmiştir. Bu metedla elde edilen sonuçların, Flotasyon, Siklon ayrılması ve katı etkstaksiyon metodları ile elde edilen sonuçlardan daha ekonomik olduğu grlmştir.

5 RAPOR

5.1. TAKDİM

Kolemanitten arseniğin arıtılması problemi Türkiye ekonomisinde önemli bir yer işgal etmektedir. Kolemanitten elde edilen boraks ta arseniğin belirli bir limitte bulunması gerektiğinden cevherde bulunan arsenik oranında mümkün olduğu kadar az olması istenmektedir. Etibank, Emet-Hisarçık kolemanit işletmesinde, cevherde bulunan Arsenik, % 1 As oranına kadar çıkmaktadır.

Genel olarak pratikte demir, cobalt, wolfram v.b. cevherlerden arsenik ayrılmasında mekaniksel ayırma, flotasyon katr. ekstraksiyon veya kalsinasyon metodları kullanılmaktadır. Cevherde bulunan arsenikli birleşikler yapı içinde birkaç mikron tane büyüklüğüne kadar dağılmışsa veya kenetlenmişse kalsinasyon metodu tercih edilmektedir (5, 8, 9, 10). Hisarçık kolemanit nümunesinden alınan kesitte, dealgar ve Orpiment halindeki Arseniğin cevher içinde büyük bir kısmının bir mikron büyüklükte dağılmış olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle kalsinasyon işleminin aydınlatılmasına önem verilmiştir. Bundan başka ön denemelerden elde edilen sonuçlardan kalsinasyonun 400°C ı geçmemesi gerektiği anlaşıldığından, en uygun kalsinasyon işleminin akışkan yataklı kalsinasyon (Fluidized bed calcination) sisteminde gerçekleştirilebileceği meydana çıkmıştır. Akışkan yataklı kalsinasyon cihazlarının endustride kullanılması yakın zamanlara rastlamaktadır ve bunların diğer kalsinasyon cihazlarına üstünlüğü, kalsinasyon bölgesindeki ince taneli maddelerin homojen bir karışma rejiminde kalsine edilebilmesi ve istenilen sıcaklığın bütün kal-

sinasyon bölgesinde sabit tutulabilmesidir.⁽⁶⁾

Pilot tesis ile yapılan akışkan yataklı kalsinasyon denemelerinde arseniğin kolemanitten ayrılmasına etkin olan faktörlerden kalsinasyon süresi ve cevherin parça büyüklüğü incelendi ve diğer değişkenlerden, kalsinasyon atmosferindeki oksijen oranı hakkında kalitatif bilgiler verildi.

5. 2 CİHAZ

Başlıca iki kısımdan ibarettir (Şekil 1)

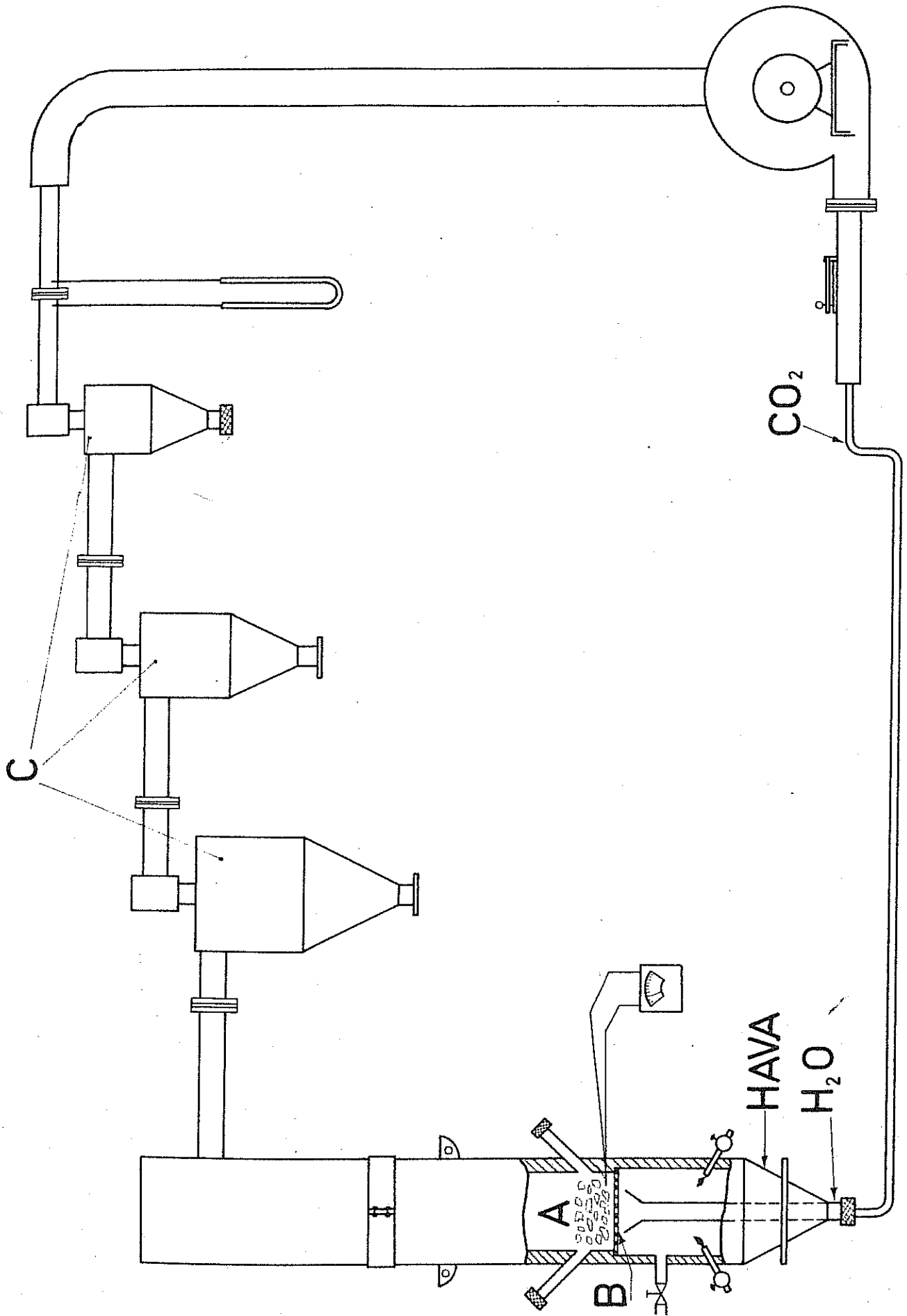
Akışkan yataklı kalsinasyon kolonu
Siklon sistemi ve gaz devresi bağlantısı

Akışkan yataklı kalsinasyon kolonu:

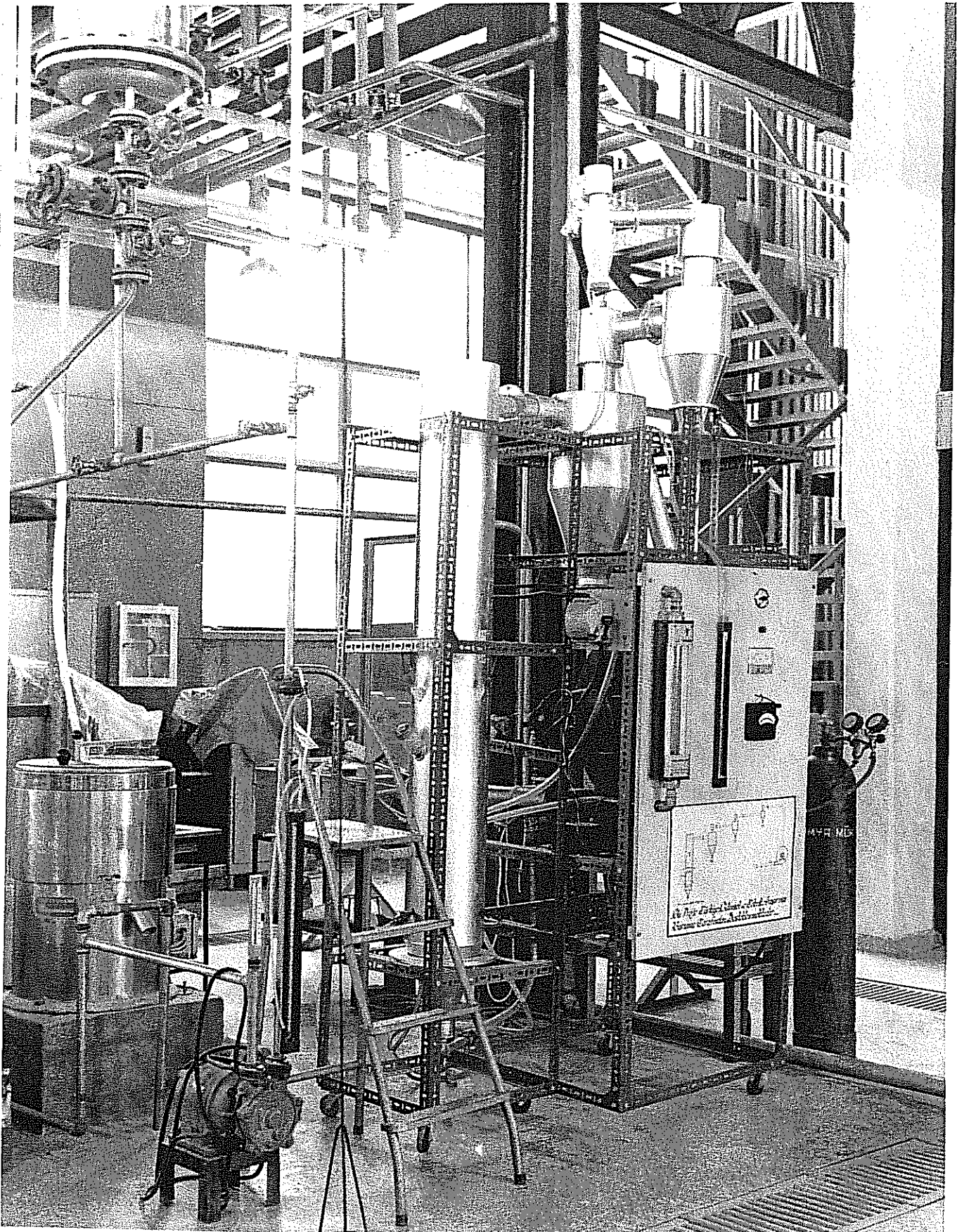
23 cm iç çapında ve 200 cm yüksekliğinde iç içe geçmiş 2 saç silindirden yapılmış olup iki silindir arası asbest ile izole edilmiştir. Izgaranın altında (B) yanma odası bulunmaktadır. Yanma, havagazı ile temin edilmektedir ve yanma odasının cidarı kilden yapılmış bir silindir ile izole edilmiştir. Izgara (B) delik açıklığı 1 mm ve kalınlığı 2 mm olan saçtan yapılmıştır. Yatağa açılan iki pencere vardır, bunlardan biri yatağın iç kısmının aydınlatılmasında diğeri ise gözetleme ve cevher besleme için kullanılmıştır. Yatak sıcaklığı bir termokupl ile kontrol edilmiştir.

Siklon sistemi ve gaz devresi bağlantısı:

Çapları 35,20 ve 12 cm olan üçlü bir siklon serisidir (C). Kalsine olmuş cevherin yanma gazları ile sürüklenen partiküllerini



SERIL -1- CIHAZ



büyükliklerine göre tutmaya yarar. En küçük siklonun çıkışı $8 \text{ m}^3/\text{dak.}$ kapasiteli bir aspiratörün emişine bağlıdır. Yanma gazlarının geçiş hızı bir orifismetre ile ölçülmüştür. Aspiratörün çıkışı akışkan yataklı kalsinasyon kolonunun yanma odasına verilmiştir. Bu çıkış yolu üzerinde sisteme CO_2 beslemesi yapan bir tüp ve su buharı girişi konmuştur.

5.3 İŞLEM VE ÖLÇÜLER

1 kg cevher, sıcaklığı 400°C dolaylarında tutulan yanma gazları ile temasa gelecek şekilde akışkan yatağa şarj edilir. Bu sıcaklıkta cevher önce billur suyunu kaybederken kendi kalsine ufalanır. Bunun sonucu olarak 10 dakika içinde akışkan yatağı şarjları teessüs eder. Gaz akımı $4 \text{ m}/\text{dak.}$ lık bir hıza ayarlanır. Kalsinasyon süresi sonunda ısıtma durdurulur ve $8 \text{ m}/\text{dak.}$ gaz akımı hızında gaz ile birlikte sürüklenen kalsine olmuş cevher partikülleri siklon sisteminde tutulur.ve yeni bir şarj yapılır. Kalsinasyon süresince gaz devresine belirli miktarda su buharı ve CO_2 beslemesi yapılarak yanma gazlarının kompozisyonu bir miktar değiştirilebilmiştir. Yanma gazlarının kompozisyonu Orsat Analizi ile aydınlatılmıştır. Bazı denemelerde cevherle birlikte sodyum klorür ve toz kömür kullanılmış ve bunların arseniğin giderilmesine etkileri kalitatif olarak incelenmiştir. Her şarjın sonunda akışkan yataklı ızgara üzerinde biriken safsızlıklar (silis gibi), şarj borusundan uygulanan basınçlı hava ile dışarıya atılmıştır. Böylece cevherin saflandırma işlemine kalsinasyon ile birlikte yürütülmüştür. Cevher ve üründeki Arsenik miktarı Gutseit , Bor miktarı ise Titrasyon- metodu ile tayin edilmiştir. Kalsinasyonda cevherin verimi, safsızlığa bağlı olarak, susuz madde üzerinden % 90-94 arasında değişmektedir.

6 SONUÇLAR

Değişkenlere göre 50 den fazla yapılan denemelerin (Bazı denemeler 2 hatta 3 kez tekrarlanmıştır) sonuçları çizelge I de verilmiştir. Arsenik kaybı yüzdesinin, kalsinasyon süresi ve Beslenen Cevherin parça büyüklüğü ile değişiminin incelenmesi birinci plâna alınmıştır.

ÇİZELGE I

deneý	CEVHERDE %As ₂ O ₃	Yatak sıcaklığı °C	Parga Büyüklüğü TYLER	akış, suresi dak.	O ₂ %	Kayıp As ₂ O ₃ %	ÜRÜNDE %As ₂ O ₃	%B ₂ O ₃	
1	0.525	500	-3+5	40	20	43	0.300	60.0	Yanan gaz
2	1 in ürünü	550°C	-150	60	20	0	0.300		devreye : so-
3	0.525	500	-3+5	70	20	57	0.225	-	kullanılır
4	0.325	420	-3+5	40	19	46	0.175	-	"
5	0.325	400	-3+5	45	18	85	0.050	-	10% C.
6	0.325	400	-3+5	65	17	92	0.025	52.3	25% C.
7	0.325	400	-3+5	60	18	89	0.034	62.1	
8	0.325	400	-3+5	70	17	93	0.022	-	
9	0.325	400	-1+3	75	18	95.5	0.015	-	
10	0.125	380	-1+3	60	17	91.0	0.012	-	1 % NaCl.
11	0.125	400	-1+3	15	18	60.0	0.050	-	
12	0.125	400	-1+3	20	18	66	0.042	-	

SİZEJGE I (Devamı)

deneý	CEVHERDE	Yatak sicoklığı °C	Zaýva Hiyoklıgı TYLE #	Kals. süresi	O ₂ %	KAYIB As ₂ O ₃ %	ÜRÜNDE As ₂ O ₃ %
No	%As ₂ O ₃						
13	0.325	380	-1+3	55	17	90.0	0.032
14	0.125	350	-16+42	40	17	76.0	0.030
15	0.125	400	-16+42	25	16	70.0	0.038
16	0.125	400	-16+42	15	18	65.0	0.043
17	0.125	380	-16+42	30	18	72.0	0.035
18	0.125	400	-16+42	10	18	63.0	0.046
19	0.325	500	-3+5	45	17	87	0.043
20	0.325	400	-42+150	10	19	62	0.125
21	0.325	400	+1	40	18	94	0.018
22	0.325	400	+1	60	18	94.5	0.017
23	0.125	370	-1+3	60	17	91.0	0.012
24	0.125	380	-16+42	25	17	52.0	0.060
25	0.125	380	-16+42	20	18	52.0	0.060
26	0.125	380	-16+42	25	18	68.0	0.040

5% C, 1% NaCl

5 % C

25% C

Homojen akı yatak ęartla elde edileme "

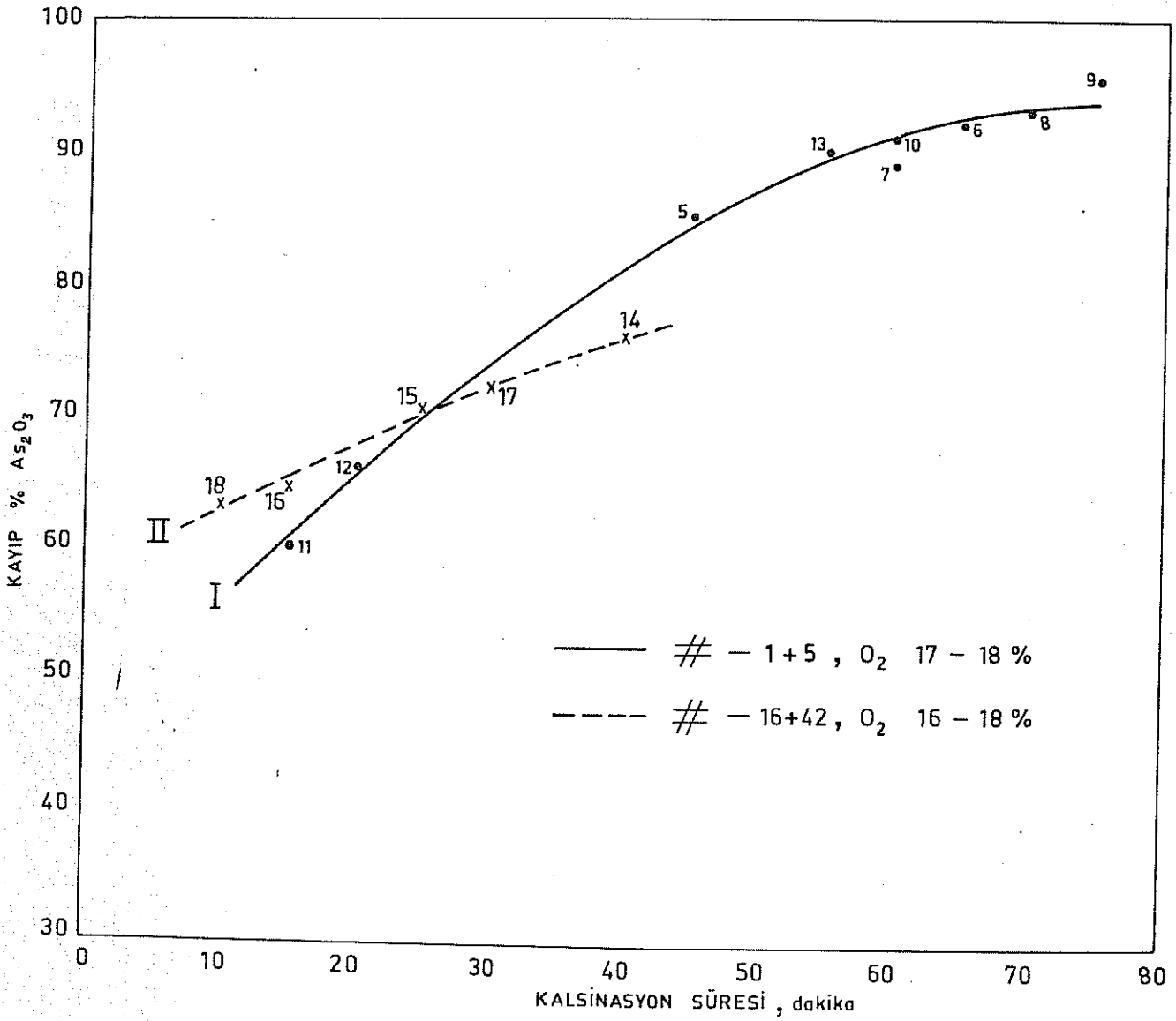
1 % NaCl.

Çizelge I de 1-4 numaralı deneylerde yanma gazları devreye sokulmamıştır. Arsenik kaybı azdır. 500°C da arsenik kaybı kalsinasyon süresiyle değişmemektedir. Diğer denemelerde yanma gazları deneye sokulmuş bunlardan bir kısmında cevher, kömür ve NaCl katkı maddeleriyle birlikte sisteme beslenmiştir. Yanma gazlarının devreye sokulması ile arsenik kaybı yükselmiştir. Bu olay kalsinasyon atmosferinde azalan oksijen miktarı ile artan CO, su buharı miktarları nedenine bağlanmıştır. CO, arseniğin üç değerli kalmasına su buharı ise cevherin büyük parçalarının ufalmasına etkin olmaktadır. Denemelerden CO₂ in arsenik kaybına belirli bir etkisi bulunmadığı anlaşılmıştır. Ön denemelerden, kalsinasyon sıcaklığının 350-450°C da tutulması gerektiği bulunmuştur.

Arsenik kaybı ile kalsinasyon süresi arasındaki bağıntı Şekil 2 deki grafikte verilmiştir. I numaralı eğri, cevherin, Tyler serisinin 1 numaralı eleği ile 5 numaralı eleği arasında kalan fraksiyonu şarj olarak kullanıldığında II numaralı eğri ise cevherin, 16 numaralı elek ile 42 numaralı elek arasında kalan fraksiyonu şarj olarak kullanıldığında elde edilen sonuçlardır. Görüldüğü gibi şarjın parça büyüklüğü arttığında eğrinin eğimi artmaktadır. Bu bağıntının izahı biraz zordur. Olayın yorumlanması aşağıdaki gibi yapılabilir.

Sülfürler halinde bulunan arseniğin bir kısmı kalsinasyon süresinde As₂O₃ diğer kısmı As₂O₅ haline geçmektedir. As₂O₃ kolaylıkla sublimasyona uğrar (Sublimasyon sıcaklığı 193°C) ve bünyeyi terkeder. Uçuculuğu az olan As₂O₅ in büyük kısmı ise kolmanitin bünyesinde bağlanır.

II numaralı eğri ile temsil edilen durumda, cevherin birim ağırlığı hesabına hava ile temasa getirilen Arsenik miktarı fazladır.



ŞEKİL - 2 - ARSENİK KAYBININ KALSINASYON SÜRESİ İLE DEĞİŞİMİ

Hem sublimasyon yoluyla bünyeden arsenik ayrılması hemde oksidasyon yolu ile As_2O_5 in sulp bünyeye katılma reaksiyonları beraberce yürür ilk anlarda birincisinin reaksiyon hızı yüksektir kalsinasyon yürüdükçe ikinci reaksiyon hakim olmaya başlar.

I numaralı eğri ile temsil edilen halde, cevherin birim ağırlığı hesabına hava ile temasa getirilen arsenik miktarı azdır. Bir kısım arsenik bileşikleri hava temasıyla yükseltgenmeden süblümasyona uğrar, kalsinasyon süresince partiküller kendi kendilerini ufaltmaya devam ettiklerinden birinci reaksiyon etkinliğini yürütür. Şüphesizki burada söylenenler reaksiyonların kinetiğini incelemeden bir spekülasyondan ileri gidemez.

Toz kömür ve NaCl ilâvesiyle yapılan kalsinasyon deneylerinde Arsenik kaybı bakımından belirli bir fark tespit edilmemiştir. Yalnızca bu maddeler kalsinasyon süresi içinde cevherin akışkanlık özelliklerini geliştirmekte olduğu gözlenmiştir.

Besleme ince taneli cevherle yapıldığında elde edilen ürünün tane büyüklüğü 1μ a kadar düşmekte ve ürünün akışkan yatakta uzun bir süre tutulabilmesi zorlaşmaktadır. Bu nedenle II numaralı eğrinin sağ tarafa olan uzanımı daha ileriye götürülememiştir.

7 ÖZET

Kolemanit cevherinde bulanabilen arseniğin, bir akışkan yataklı kalsinasyon pilot tesisinde arıtılması tekniği incelenmiştir. Etkin değişkenler; kalsinasyon sıcaklığı, cevherin parça büyüklüğü, kalsinasyon süresi ve gaz kompozisyonu olarak tespit edilmiştir. Bunlardan kalsinasyon süresi ve cevherin parça büyüklüğünün arsenik azalmasına etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Şarj (batch) usulü ile yapılan deneylerden arseniğin % 95.5'inin 75 dakikalık bir kalsinasyon süresi ile giderilebileceği anlaşılmaktadır. Maddenin yatak yüksekliğinin arttırılması sonucu akışkan yatakta meydana getirilecek gaz akımı basınç düşmesi ile ve cevherin parça büyüklüğünü arttırmakla bu sürenin kısaltılabileceği ümit edilmektedir. Cevherle birlikte akışkan yatağa verilen toz kömür ve sodyum klorürün ayrılan arsenik miktarına doğrudan bir etkisi olduğu tespit edilmemiştir. Ancak bunların akışkan yatak rejimine iyi yönde etkisi olduğu örneğin, gaz akımının 2 m/dak. gibi düşük bir hız değerinde dahi akışkan yatak şartlarının teessüs ettiği görülmüştür.

Kalsinasyonda; kolemanitin B_2O_3 değeri % 60 a kadar çıkmakta böylelikle satış değeri bu yönden de artmaktadır.

Bu metodun, kolemanitten arsenik ayrılması amacıyla denenen Flotasyon, katı ekstraksiyon ve partikül mekaniği metodlarına ekonomik üstünlüğü açıkça görülmektedir.

8 LITERATUR

1. BOLIDIENS, G.,
ROASTING OF IRON SULFIDE ORES
Chem Abst. 8433 a, 1966
2. ESPINOZA, M.H.V.,
PROCESS FOR THE REMOVAL OF ARSENIC OR ARSENIC COMPOUNDS
US 3,220, 796 Nov. 30, 1965
3. GRISWOLD, W.T.,
SIMULTANEOUS CALCINATION AND CLASSIFICATION OF BORATE
MINERALS
US 3,309, 170, March 21, 1966
4. LEVA, M.,
FLUIDIZATION, MCGRAW-HILL BOOK Co. NEW YORK, Sahife 6, 1956
5. MEYER, K.,
ARSENIC REMOVAL AND PELLETIZING OF SINTERED IRON ORES
US 2,977,215 Mar. 28, 1961
6. OTHMER, D.F.,
FLUIDIZATION, REINHOLD PUBLISHING Co. NEW YORK, 1956
7. PERRY, J.H.,
CHEMICAL ENGINEERING HANDBOOK, MCGRAW HILL Co. NEW YORK 1963

8. SANTOS, J.M.F.,
VERFAHREN ZUM RÖSTEN VON ARSEMHALTIGEN
SULFIDISCHEN ERZEN
DEUTSCHES PATENTAMT, 1,240,899-24 Mai 1967
9. SILL, H.A.,
PROCESS FOR TREATING COMPLEX ORES
US 2,951,741 Sept. 6, 1960
10. SOROKIN, BULGAKOV.,
ELIMINATION OF ARSENIC FROM KERCH ORES
REFERAT. ZHUR., IET, Abst. No. 14499, 1960
11. VASYUTINSKI, G.,
ROASTING OF IRON ORE
Chem. Abst. 25707 g, 1961

FLOTASYON METODUNUN UYGULANMASI

CIHAZ : Tek hücreli FLOTASYON Cihazı (2 lt kapasiteli)

KOLEMANİT TANE BÜYÜKLÜĞÜ : Tyler -115 +200

FLOTASYON SÜRESİ : 20 dakika

YÜZDÜRME REAKTİFLERİ : Arsenik miktarı az olduğundan arsenik sülfürlerinin yüzdürülmesi uygun görülmüş ve 2 tip yüzdürme reaktifi ile çalışılmıştır.

1. Sodyum İzopropil ksantat 0.2-0.5 g/2 lt
Borik asit* 0.1-0.2 g/2 lt
Çam yağı 0.02 g/2 lt
2. Gaz yağı (kerosene) 0.2.g/2 lt
Çam yağı 0.02 g/ 2 lt

SONUÇLAR :

Cevherde	Cevher miktarı	Yüzdürme	Üründe	Verim
% As ₂ O ₃	g.	reaktifi	%As ₂ O ₃	%
0.5	710	1	0.25	96
0.5	500	2	0.25	70

* Reaktif 1 deki Borik asit yerine aynı miktar CuSO₄ kullanıldığında sonuç aynı kalmıştır.

Not : Yüzdürme reaktifleri miktarlarının değiştirilmesi ile sonuçun etkilenmediği görülmüştür.

KATI EKSTRAKSİYON METODUNUN UYGULANMASI

CİHAZ : Manyetik karıştırıcı
Erlen , 250 ml.lik

KOLEMANİT MİKTARI : 20 g.

KOLEMANİT PARÇA BÜYÜKLÜĞÜ: TYLER - 100 # , -200 #

KOLEMANİTTE ARSENİK MİKTARI: 0.70 As₂O₃

REAKTİFLER : NaOH, Na₂S çözeltileri

EKSTRAKSİYON SICAKLIĞI : 80°C

SONUÇLAR :

Reaktif Kompozisyon	Reaktif Hacmi, ml	reaksiyon süresi, dak.	Üründe %As ₂ O ₃	Verim %
1. N. NaOH	100	90	0.57	70
2. <u>N</u> .NaOH 10	100	60	0.18	85
3. <u>U</u> .NaOH 20	100	60	0.30	92
4. <u>N</u> .NaOH 10 2 g Na ₂ S	150	60	0.30	92
5* <u>H</u> .NaOH 10	100	60	0.14	78

* Kolemanit parça büyüklüğü Tyler -200

SİKLON AYIRICISI İLE ÇALIŞMALAR

CIHAZ : Siklon serisi (DENVER)

Seri halde bağlı, çapları 15 ve 20 cm olan, iki havalı siklon-
dan yapılmıştır. Bir helezon besleyici ile toz halindeki madde
sisteme verilmektedir.

KOLEMANİT PARÇA BÜYÜKLÜĞÜ: TYLER -80 +200

KOLEMANİTE ARSENİK MİKTARI : % 0.32 As_2O_3

SONUÇLAR :

Siklon sisteminde

basmaç düğmesi mm H ₂ O	Üründe % As_2O_3	Verim %
20	0.20	65
50	0.13	40
60	0.13	40
80	0.08	20

AKIŞKAN YATAKTA ELDE EDİLEN ÜRÜNÜN PARTİKÜL BÜYÜKLÜĞÜ

Birinci siklondan alınan numunelerde,
Mikroskop ile yapılan ölçmelerden elde edilen sonuçlar ortalama
değer olarak aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Partikül büyüklüğü mm	Partikül adedi %
0.0010 - 0.0020	15.4
0.0020 - 0.0050	8.2
0.0050 - 0.0100	5.4
0.0100 - 0.0160	5.3
0.0160 - 0.0330	23.7
0.0330 - 0.0500	17.0
0.0500 - 0.0670	10.8
0.0670 - 0.0850	7.4
0.0850 - 0.1850	6.8
	<hr/>
	100.0