

Bakır İzabe Curufu Flotasyon Atığından FeS₂ İlaveli Asit Kavurma, Liç ve Manyetik Ayırma ile Baz Metal ve Manyetik Ürün Eldesinin Araştırılması

Investigation of Base Metals and Magnetic Product Extraction from Copper Smelter Slag Flotation Tailing by FeS₂ Added Acid Baking, Leaching and Magnetic Separation

Elif UZUN KART¹ 

¹Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34854, İstanbul, Türkiye

Öz

Bakır izabe curufu flotasyon atığına (CFA) daha önce literatürde ve endüstride hiç uygulanmamış pirit ilaveli asit kavurma işlemi sonrası liç ile baz metallerin ve liç atığı manyetik ayırma ile manyetik ürünlerin kazanımı çalışılmıştır. Çalışmadaki CFA, Türkiye'nin kuzeyinde bulunan sülfürlü bakır madeninin izabesi sırasında açığa çıkan curufun %87 bakır geri kazanılan flotasyonu sonucu kalan fayalit (FeO·SiO₂) faz ve bu faza nüfuz etmiş (%0,34) Cu, (%4,16) Zn ve (%0,15) Co baz metallerini içeren çözünmeyen/refrakter camı/amorf yapıdır. Piritli, pirit ilaveli asitli kavurma işlemlerinin optimizasyonu için sıcaklıklar değiştirilirken (350° C-650 °C), asit miktarı 10ml H₂SO₄ olarak ve kavurma süresi 1s olarak sabit tutulmuştur. Asitsiz yapılan pirit kavurmada fayalit fazının bozunmadığı, 450° C'de yapılan kavurma ile 500° C, 550° C ve 650° C sıcaklıklarda elde edilen kalsinlerin X ışını kırınımı desenlerinin benzer olduğu tespit edilen CFA için 350° C, 400° C, 450° C sıcaklıklarda 10 ml H₂SO₄ ve 1:4 pirit/CFA oranında pirit ilavesi yapılarak FeS₂ ilaveli asit kavurma işlemi uygulanmıştır. Optimum piritli asit kavurma sıcaklığının tespit edilmesi için liç edilen kalsinlerin liç atıklarının X ışını kırınımı desenleri incelenmiş ve ana fazların manyetit, vustit, hematit ve fayalit olduğu görülmüştür. Liç atıklarının da değerlendirilebilmesi için gerekli olan manyetik ürünlerden vustit ve manyetit fazlarının en fazla görüldüğü koşulun 400° C'de yapılan piritli asit kavurmada açığa çıktığı tespit edilmiştir. Manyetik ayırma gerçekleştirilen liç atığı ile elde edilen manyetik ürünün analizi sonucunda ana fazların manyetit olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bakır izabe curufu, piritli kavurma, asit kavurma, baz metaller, liç, manyetik ayırma.

Abstract

Copper smelter slag flotation tailing's (SFT) that has not been evaluated yet pyrite additive acid baking phase transformation and water leaching of base metals behaviour and magnetite product by magnetic separation were investigated. The SFT in the study consists of the residual fayalite (FeO·SiO₂) phase from the flotation, with a copper recovery of 87%, of the slag released during the smelting of the copper sulphide mine in northern Turkey, and the non-soluble glassy/amorphous structure containing the 0.34% Cu, 4.16% Zn and 0.15% Co base metals locked and doped to this phase. While the temperatures were changed (350° C -650 °C) for the optimization of acid baking processes with and without pyrite, the amount of acid was kept constant as 10ml H₂SO₄ and the baking time as 1h. It was determined that the fayalite phase did not decompose in acid-free pyrite roasting, and the X-ray diffraction patterns of the calcines obtained at 500° C, 550° C and 650° C temperatures by roasting at 450° C were similar. For this reason, an acid baking process with the addition of FeS₂ was applied by adding 10 ml H₂SO₄ and 1:4 pyrite/SFT ratio of pyrite at 350° C, 400° C, 450° C temperatures. In order to determine the optimum pyrite acid baking temperature, the X-ray diffraction patterns of the leachates of the calcines were examined and it was observed that the main phases were magnetite, wustite, hematite and fayalite. It has been determined that the magnetic products required for the beneficiation of leachates, wustite and magnetite phases, are most common in pyrite acid roasting at 400° C. As a result of the analysis of the magnetic product obtained with the leachates, which was magnetic separation, it was seen that the main phases were magnetite.

Keywords: Copper smelter slag, roasting with pyrite, acid baking, base metals, leaching, magnetic separation.

I. GİRİŞ

Dünya kaynaklarının tükenmesi, endüstrinin yönü, teknolojik gelişmenin yönlendirilmesi ve kurumsal değişimin uyum içinde olduğu ve insan ihtiyaçlarını ve isteklerini karşılayabilme potansiyelinin hem günümüzde hem de gelecek için korunduğu dengeli bir ortamda değişimin sağlanması olarak ortaya çıkan bir tanım olarak sürdürülebilirlik, metalurjik atıkların değerlendirilmesini de önemli kılmıştır. Yerkabuğunda azalan cevher rezervlerine hali hazırda var olan alternatifler sunmak ve atıkların çevreye verdiği olumsuz etkileri azaltmak, bunun yanında ekonomik büyümeyi kolaylaştırmak ve teşvik etmek, doğal kaynakların kullanımını

sürdürülebilirlik stratejisinin önemli bir noktasına getirmektedir [1]. Bu stratejisi ile atıkların değerlendirilmesi küresel olarak yaygınlaşmıştır [2]. Dünya çapında yılda yaklaşık 37.7 milyon ton üretilen bakır izabe curuflarının potansiyel ekonomik değerleri ve çevresel etkilerinin olumsuzluğu söz konusu olduğunda, bu atıkların bertaraf edilmesinin yanı sıra sıfır atık stratejisi ile tekrar değerlendirilmesine odaklanılmıştır [3-5]. Bakır, kobalt ve çinko gibi değerli metalleri içeren bakır izabe curuflarının ikincil hammadde olarak kullanılması atık yönetimi için uygun bir seçenek olarak görülmektedir [6]. Bu bağlamda, bakır izabe curufların içeriğinde bulunan değerli metallerin düşük maliyetli ve çevre dostu yöntemlerle geri kazanımı, hem metal tedariği hem de atık bertarafı sorunlarının çözülmesi için etkili bir geri dönüşüm stratejisi olarak kabul edilmektedir [4]. Bakır izabe curuflarının mineralojik bileşimi, işlenen cevherin tipi, kullanılan fırın çeşidi ve soğutma yöntemleri gibi birçok faktöre bağlı olarak farklılık göstermektedir [7]. Bu sebeple izabe curuflarından değerli metallerin kazanımı çeşitli ekstraktif metalurji yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır [3]. Bakır izabe curufları içerisinde kaçak olarak geçen metalik bakırın ve sülfürlü bakır bileşiklerin endüstriyel olarak tekrar kazanımı için flotasyon yöntemi kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemle camsı curuf yapısı içerisinde ani kapanım ile nüfuz eden baz metallerin (Co, Zn, Ni gibi) ya da oksit formlarının kazanımı yapılamamaktadır [8]. Flotasyon yöntemiyle metalik bakır ve sülfür minerallerinin %85-88'inin geri kazanımının ardından fayalit (ana) ve manyetit (nadir) fazlarında %32-52 Fe içerikli curuf flotasyon atığı (CFA) açığa çıkmaktadır [9]. Fayalit (FeO·SiO₂), Co, Zn, Ni, Cu gibi metalleri kristal kafes yapısında bulunduran amorf bir yapıdır [10]. Fayalit yapısında bulunan baz metaller amonyum klorür [11], amonyum sülfat [12], [13], demir sülfat [14], pirit [15] ve sülfürik asit [8], [9], [16], [17], ilaveleriyle kavurma işlemi takip eden su liçi yöntemleriyle kazanılmıştır. Ancak bu çalışmaların çoğu izabe curufuna direk uygulanmış olup izabe curuf flotasyonu atığından kazanım çalışmaları nadiren görülmektedir [8], [9].

Kalkopirit cevherine flotasyon yöntemi ile zenginleştirme işlemi uygulamasının ardından gang minerali olarak açığa çıkan pirit içeriğindeki yüksek miktardaki kükürtten dolayı sülfürik asit üretimi yapılan endüstriyel tesislerde kükürt kaynağı olarak kullanılmaktadır [18]. Literatürde, demir cevheri rezervlerinin azalması ve bu cevherlere artan talep doğrultusunda ve yüksek demir içeriği sebebi ile piritin değerlendirilmesi çalışmaları yapılmış ve kavurma ile manyetite dönüştürülen piritten, manyetik ayırma uygulamaları ile manyetit (FeO·Fe₂O₃) elde edilmiştir [19-21]. Bu bağlamda CFA ve pirit gibi ikincil hammadde potansiyeline sahip atıklardan katma değeri yüksek ürünlerin eldesi için yeni nesil yöntemlerin kullanımı; düşük enerji tüketimi, dünyanın sınırlı kaynaklarını koruma ve atıkların

çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltılması ile sorumlu üretim için büyük önem arz etmektedir.

Literatürde CFA'dan baz metallerin kazanımına ek olarak manyetik ayırma yöntemi ile manyetit eldesinin gerçekleştiği bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma kapsamında CFA'ya asitle kavurma işlemine ek olarak atık olarak bulunan piritin de kavurma işlemine ilavesi ile baz metallerin kazanımı üzerine çalışılmıştır. Ayrıca çalışma kapsamında piritin yüksek kükürt/demir içeriği sebebi ile kavurmada ihtiyaç duyulan kükürte bir kaynak (kullanılan asit miktarını füzyon tepkimelerinin başlatıcı olacak kadar en aza indirebilmek), aynı zamanda da kükürdünden arındırılan demirin, demir-çelik sektörü için ayrı bir kaynak olarak değerlendirilebilirliği de araştırılmıştır. Asit kavurma işlemine yapılan pirit ilavesi, literatürde daha önce denenmemiş kavurma sıcaklıklarında yapılmıştır. Kavruulan malzemelere (kalsin) uygulanan su liçi sonrası kalan liç atıklarına manyetik ayırma işlemi uygulanarak elde edilen manyetit fazın özellikleri araştırılmıştır.

II. DENEYSEL METODOLOJİ

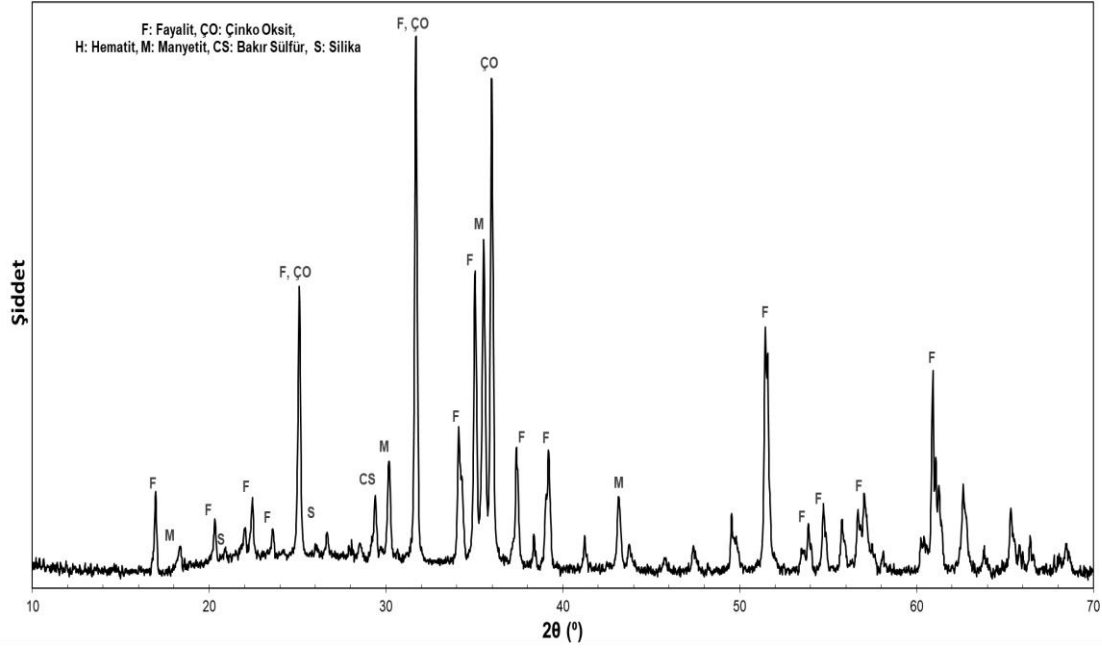
2.1. Kullanılan malzemeler ve analizler

Deneysel çalışmalarda, Cu, Zn ve Co içerikli CFA ve aynı cevherin flotasyonu sonrası gang minerali olarak açığa çıkan %45 Fe, % 45-50 S ve %2 SiO₂ içerikli pirit kullanılmıştır. CFA'nın ve piritin kantitatif mineralojik analizi X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CFA ve pirit numunelerinin mineralojik analizi sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.

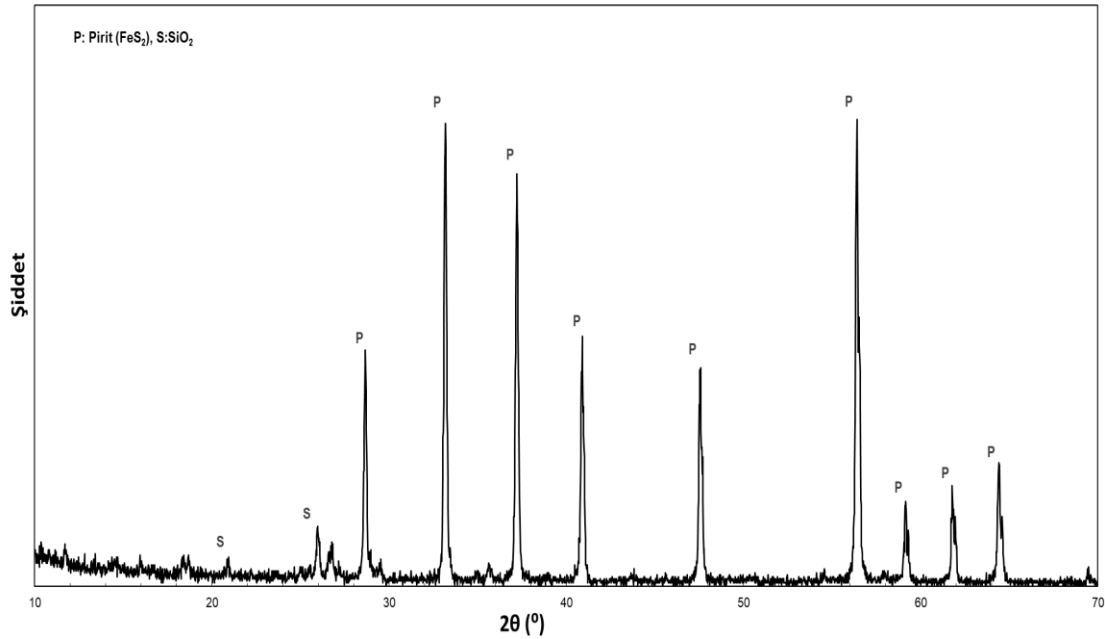
CFA numunesinin Şekil 1'de verilen XRD deseninde başlıca 17, 20, 23, 25, 31, 34, 35, 37, 39, 51, 53, 54, 57, 60 θ'daki (ref. kod. 01-087-0625) fayalit, 18, 30, 35, 43 θ'daki (ref. kod. 01-075-1609) manyetit ve 25, 31, 36 θ'daki (ref. kod.01-079-0208) çinko oksit minerallerinden oluştuğu gösterilmiştir. Ayrıca numunede 20, 26 θ'da (ref. kod. 01-083-2466) silika ve 29 θ'da (ref. kod. 01-084-0209) ise az miktarda bakır sülfür (ref. kod. 01-084-0209) minerali bulunmaktadır. Kimyasal analizi Tablo 1'de verilen CFA'nın elementel analizi ICP-AES kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ICP-AES analizi sonucu 38.08% Fe, 0.35% Cu, 4.48% Zn, %0.16 Co ve %0.37 S içerdiği tespit edilmiştir. XRD analizinde düşük miktarda pik veren silikanın ICP-AES analizi sonucu %32.5 silika içermesi silikanın çoğunluğunun fayalit (FeO·SiO₂) yapısında bulunmasından kaynaklanmaktadır. Fayalitte bulunan %0.37 S ise bakır sülfürde bulunan kükürtten kaynaklanmaktadır. XRD analizinde Fe, Si, Cu ve Zn içeren mineral pikleri görülürken Co içeren serbest mineral pikine rastlanmamıştır. Fakat Tablo 1.'de ICP-AES analizi sonucu %0,16 Co sonucu tespit edilmesi amorf yapıyı fayalitin kristal kafes yapısı içerisinde bulunduğu düşüncesini vurgulamaktadır [9]. Pirit numunesinin

Şekil 2'de verilen XRD deseni incelendiğinde ise numune 28, 33, 37, 40, 47, 56, 59, 61, 64 θ 'da (ref. kod. 01-071-2219) pik veren pirit ve 20 ve 26 θ 'da pik

veren (ref. kod. 01-083-2465) silika minerallerinden oluşmaktadır.



Şekil 1. CFA'nın XRD deseni.



Şekil 2. Piritin XRD deseni.

Tablo 1. CFA'nın minerolojik ve kimyasal bileşimi

Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)	Co (%)	S (%)	FeO _(toplam) (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
38.08	0.35	4.48	0.16	0.37	49.9	32.5	0.10	2.63

Yapılan asit kavurma ve su liçi deneylerinde Merck kalite H₂SO₄ (%96, d: 1.84 g/cm³) ve de-iyonize su kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan CFA kalsinlerinin ve liç atıklarının minerolojik yapıları XRD analiziyle tespit edilmiştir.

2.2. Yöntem

Deneysel çalışmada, asit kavurma deneyleri 24 saat boyunca 105 °C sıcaklıkta fiziksel suyu uzaklaştırılmış ve vakumlu kaplarda saklanmış ve kavurma işlemi katı beslemesinin pirit/CFA oranı 0.25 olacak şekilde ayarlanmıştır. Uzun Kart [9], CFA'ya, 350-650 °C sıcaklık aralığında 6, 8, 10 ml H₂SO₄ ilaveleriyle yapılan asit kavurma uygulamasının ardından artan sıcaklık ve H₂SO₄ miktarı ile metal kazanım verimlerinin arttığını gözlemlemiştir. Tümen ve Bailey [15], 400-750 °C sıcaklık aralığında farklı oranlarda pirit ilavesi yaparak kavurma işlemi uyguladığı bakır izabe curuflarından, 0.25 pirit/CFA üzerindeki oranlarda pirit ilavesinin metal kazanım verimlerinde büyük bir değişim göstermediğini vurgulamıştır. Literatürde pirit ve CFA'da bulunan demirin asitle kavrulması sonrasında yüksek sıcaklıklarda hematite dönüşmesi ve manyetik ayırma işlemi için uygun olmadığı vurgulanmıştır. Bu sebeple pirit ilaveli asit kavurma fayalite bulunan baz

metallerin sülfatlaşma davranımının incelenmesi amacıyla 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Yüksek baz metal kazanımı ve manyetik ürün eldesinin amaçlandığı bu çalışmada H₂SO₄ miktarı, pirit miktarı ve kavurma süresi sabit tutularak (10 ml H₂SO₄, 0.25 pirit/CFA, 1saat) 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda kavurma yapılarak kalsinler elde edilmiştir.

CFA kalsinlerin çözünme ve manyetik ayırma davranımının incelenmesi için 10 g kalsin 50 °C sıcaklıkta, de-iyonize su kullanılarak 1/10 (k/s) katı-sıvı oranında 1 saat süreyle atmosferik koşullarda su liçine tabi tutulmuştur. Liç deneylerinin tamamlanmasının ardından, vakum filtre yardımıyla filtrasyon işlemi gerçekleştirilerek katı atık ve yüklü çözelti elde edilmiştir. Elde edilen yüklü çözelti balon joje içerisinde muhafaza edilirken, yıkanmış katı atık 65 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuş ve neminden tamamen uzaklaştırılmıştır. Kurutma işleminden ardından katı atıkların manyetik davranımının incelenmesi amacıyla kuru manyetik ayırma işlemi yapılmıştır. Deneysel çalışmanın akım şeması Şekil 3'te ve deneysel çalışmanın asit kavurma koşulları ise Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Deneysel koşulları.

Pirit Miktarı	Sıcaklık (° C)	H ₂ SO ₄ miktarı (ml)	Süre (dk)
%100	450	0	60
	450		
	500		
	550		
	650		
0 (Piritsiz)	350	10	60
	400		
	450		
	450		
	450		
%0,25	400	10	60
	450		

III. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

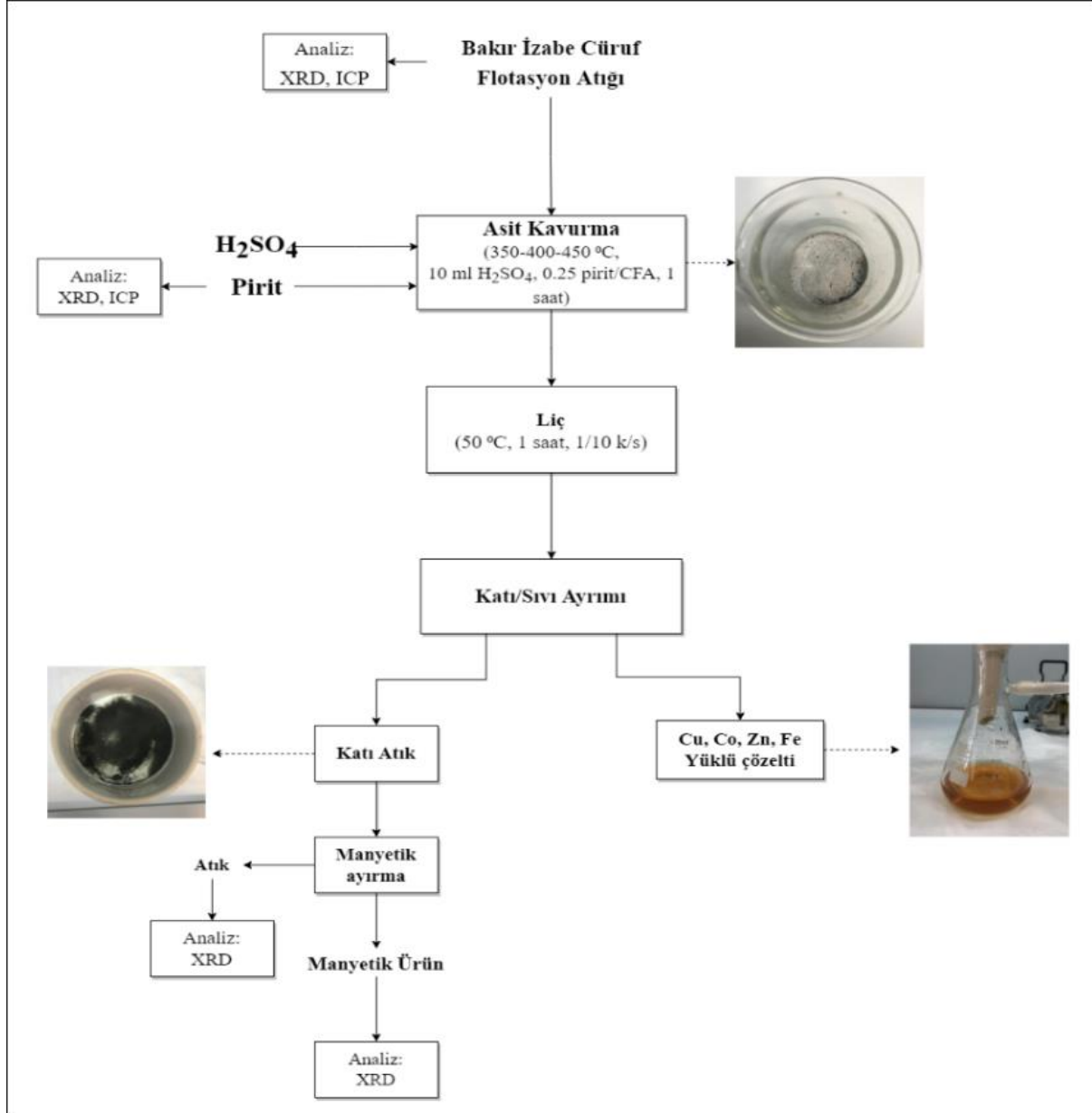
Fayalitin kristal kafes yapısında bulunan Cu, Zn ve Co gibi metaller, kükürt içeren bir asit ve katkı maddeleriyle asit kavurma işlemi uygulanmasının ardından suda çözünebilir metal tuzlarına dönüştürülerek geri kazanılabilmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde fayalitin silikat refrakter yapısı, amonyum klorür [11], amonyum sülfat [12], [13], demir sülfat [14], pirit [15] ve sülfürik asit [8], [9], [16], [17] gibi çeşitli sülfat kaynaklarıyla bozundurulup, metal kazanımları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında CFA'dan baz metallerin kazanımının gerçekleştirilebilmesi için sülfat kaynağı olarak FeS₂-H₂SO₄ tercih edilmiştir. FeS₂-H₂SO₄'ün birlikte kullanıldığı bu çalışma, H₂SO₄'ün kimyasal füzyon ile fayalit yapısını bozundurması ve buna ek olarak piritin yapısında bulunan kükürtün SO₂'ye yükseltgenmesiyle bozunmuş fayalitin içerdiği baz metalleri daha düşük sıcaklıklarda sülfat bileşiklerine dönüştürülmesi amacıyla yapılmıştır. Asit kavurma

işleminin 500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılabilirliğinin gösterilmesi enerji tüketiminin azaltılması açısından önem arz etmektedir [22]. Ayrıca yapılan çalışmalar incelendiğinde piritte uygulanan ısıl işlem ile manyetit oluşumunun gerçekleştiği ve manyetitlerin, manyetik ayırma yoluyla ayrılabilirdiği vurgulanmıştır [20], [21]. Waters vd., [21], piritte 200 °C'de ısıl işlem uyguladığında yaklaşık %20 verimle manyetik ayırma yapmıştır ve sıcaklık 400 °C'ye çıkarıldığında manyetik ayırma veriminin yaklaşık %80'e yükseldiğini vurgulamıştır. Schorr ve Everhart [23], ise piritte uyguladığı ısıl işlem sonrası 420°C ve üzerindeki sıcaklıklarda piritin hematit dönüşümünün gerçekleştiğini vurgulamıştır. Tüm bunlar dikkate alındığında düşük sıcaklıklarda baz metal kazanımının haricinde liç işlemi sonrası çözünmeyen katıya manyetik ayırma işlemi uygulanması da bu çalışma kapsamında araştırılmıştır.

Tümen ve Bailey [15], bakır izabe curuflarına 400-750 °C sıcaklık aralığında farklı oranlarda pirit ilavesi yaparak 550° C, 1:4pirit/bakır izabe curuf oranında

maksimum baz metal kazanımı elde etmiştir. Uzun Kart [9], CFA'ya 350-650° C sıcaklık aralığında asit kavurma işlemi uygulayarak; 650° C sıcaklıkta 10 ml H₂SO₄ ilavesiyle maksimum baz metal kazanımı elde etmiştir. Uzun Kart vd., [8], ise CFA'ya uyguladığı asit kavurma sonrası 650 ° C üzerindeki sıcaklıklarda hematitleşmenin arttığını vurgulamıştır. Yüksek

sıcaklıklarda pirit ve CFA'da hematit oluşumunun manyetik ayırma verimini düşürmesi sebebi ile CFA 350° C, 400° C, 450 ° C sıcaklıklarda 10 ml H₂SO₄ ve 1:4pirit/CFA oranında pirit ilavesi yapılarak asit kavurma işlemine tabi tutulmuştur.



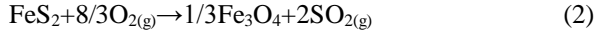
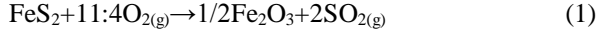
Şekil 3. Deneysel çalışmanın genel akım şeması

3.1. CFA kalsinlerinin mineralojik analizi

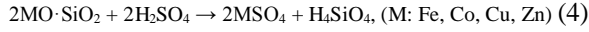
CFA'ya asitsiz, yalnızca pirit kavurması yapıldıktan sonra (1:4 pirit/CFA, 450 ° C, 1 s) elde edilen kalsin için XRD deseni çıkartılmış, işlem görmemiş CFA ve işlem görmemiş pirit XRD deseni ile Şekil 4'te kıyaslamalı bir şekilde verilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde 450 ° C'de yapılan asitsiz pirit kavurması ile elde edilen kalsin, CFA ve pirit ile kıyaslandığında özellikle; 17, 20, 23, 25, 31, 34, 35, 37, 39, 51, 53, 54, 57, 60 θ (ref. kod. 01-087-

0625)'daki fayalit fazının bozunmadığı yani dönüşüme uğramadığı tespit edilmiştir. Yine aynı desenlerde, kavurma ile elde edilen kalsinde pirit piklerinin kaybolması, piritin yerine 33 θ'da hematitin (Fe₂O₃) (ref. kod. 00-039-1346), 37 θ'da manyetit (Fe₃O₄) (ref. kod 01-075-1609) görülmesi, kükürtün bu sıcaklıkta uzaklaştığını ve piritin oksitlendiğini göstermektedir. Ancak bu XRD desenlerinde herhangi bir sülfatlı metal pikine rastlanmamıştır. Bu da 450° C yalnızca pirit ile kavurmanın sülfatlaşmayı

başlatamadığının tespiti olmuştur. Kavurma sırasında meydana gelen hematit ve manyetit oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir (**Eşitlik 1-2**) [18]:

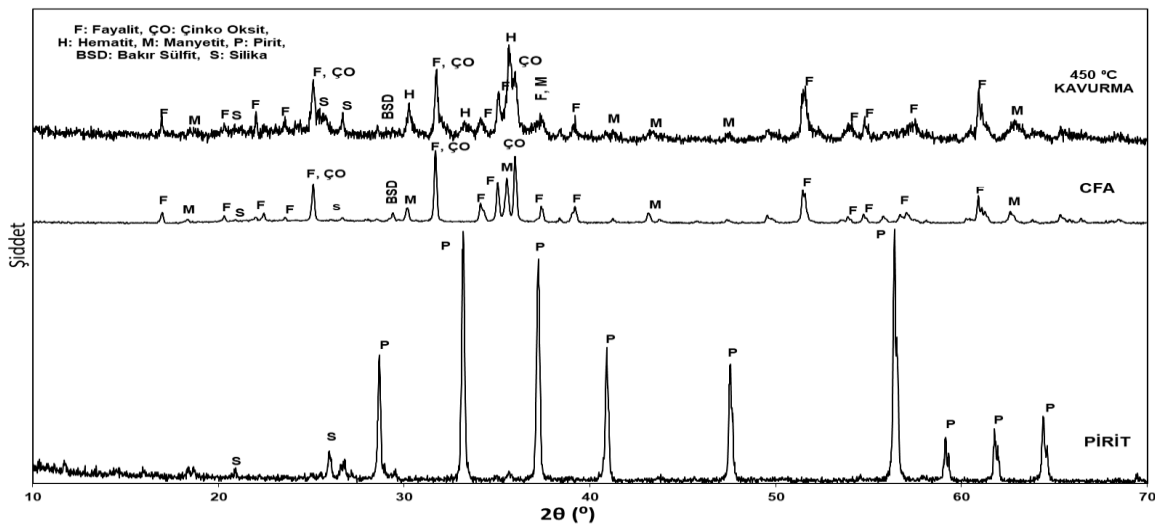
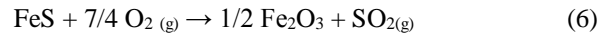
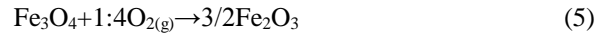


Literatürde piritin 420°C ve üzerindeki sıcaklıklarda hematite dönüşümü, 450 ° C'de yapılan kavurma sonrası hematit oluşumu ile uyumludur [23]. Bu sebeple 450 ° C'de 1:4 pirit/CFA oranında yapılan kavurma işleminin ardından piritte bulunan kükürtün oksidasyonu ile oluşan SO₂'nin fayalit yapısındaki bazı metallerin sülfat tuzlarına dönüşümü için yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın yetersiz olduğu düşünülerek 450 ° C haricinde 500, 550 ve 650° C sıcaklıklarda kavurma işlemi gerçekleştirilmiştir. 500, 550 ve 650° C sıcaklıklarda yapılan kavurma işlemi ile 450° C'de yapılan kavurma işlemi kalsinlerinde hemen hemen aynı mineralojik dönüşümler meydana gelmiştir. Bu sebeple 450 ° C'de yapılan kavurma işleminin bu çalışma kapsamında incelenmesi yeterli görülmüştür. Bu durumda fayalit yapısının bozundurulması için kimyasal füzyon etkisini başlatacak bir ajana yani H₂SO₄ kullanımının gerekliliğine karar verilmiştir. Asit kavurma sırasında meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir (**Eşitlik 3-4**) [14]:



CFA 350° C, 400° C, 450° C sıcaklıklarda 10 ml H₂SO₄ ve 1:4 pirit/CFA oranında pirit ilavesi yapılarak FeS₂ ilaveli asit kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan kavurma işlemleri sonrası elde edilen kalsinlerin XRD desenleri Şekil 5'te verilmiştir. XRD desenleri FeS₂ ilaveli asit kavurma

nedeniyle fayalitin bazı metal sülfatlara, demir sülfata ve manyetitten hematite, çinko oksitten çinko sülfata, bakır sülfürden bakır sülfata dönüşümünü göstermektedir. 350° C'de yapılan kavurma XRD deseni incelendiğinde, fayalitin kristal kafes yapısında bulunan fakat XRD deseninde (Şekil 1) pik vermeyen kobalt metali, fayalit yapısının bozunmasıyla camı yapıdan ayrılarak 21, 30 θ'da (ref. kod. 01-072-1454) kobalt sülfat (CoSO₄) olarak pik vermiştir. CFA'nın XRD deseninde (Şekil 1) 29 θ'da bulunan bakır sülfür (CuS), 28 θ'da (ref. kod. 01-072-0090) bakır sülfata (CuSO₄); 25 ve 36 θ'da serbest halde bulunan çinko oksit (ZnO) ise 24, 36 θ'da (ref. kod. 36 01-080-2210) çinko sülfata (ZnSO₄) dönüştüğü tespit edilmiştir. Fakat 350° C'de 25 ve 37 θ'da fayalit piklerinin bulunması fayalit yapılarının tamamen bozunmadığını ve kısmi bir bozunma gerçekleştiğini göstermektedir [9]. 350° C'de bulunan 28 ve 33 θ'da bulunan piritin, 400 ° C'de yapılan kavurmanın ardından 33 θ'da (ref. kod. 01-080-1028) FeS'ye ve 37 θ'da ise manyetite dönüştüğü (**Eşitlik 2**) tespit edilmiştir. Piritin FeS ve manyetite dönüşümü, ortamdaki SO₂ miktarının artmasına sebep olacaktır [18]. Bu sebeple 400° C'de yapılan asit kavurma işleminin XRD deseni incelendiğinde, sıcaklık arttıkça 25 ve 37 θ'da bulunan fayalit piklerinin de sırasıyla kobalt sülfat ve çinko sülfata dönüşümü piritin ortamdaki SO₂ miktarını arttırmasının bir sonucu olarak vurgulanmıştır [9], [10]. Ayrıca 25 θ'da silikanın oluşumu fayalitin bozunmasıyla silikanın yapıdan ayrılmasından kaynaklanmaktadır. 450° C'de 30 ve 35 θ'da bulunan manyetitin ve 33 θ'da bulunan FeS'in hematite dönüşümü gerçekleşmektedir. Manyetit ve FeS'in hematite dönüşümü sırasında meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir (**Eşitlik 5-6**) [18]:



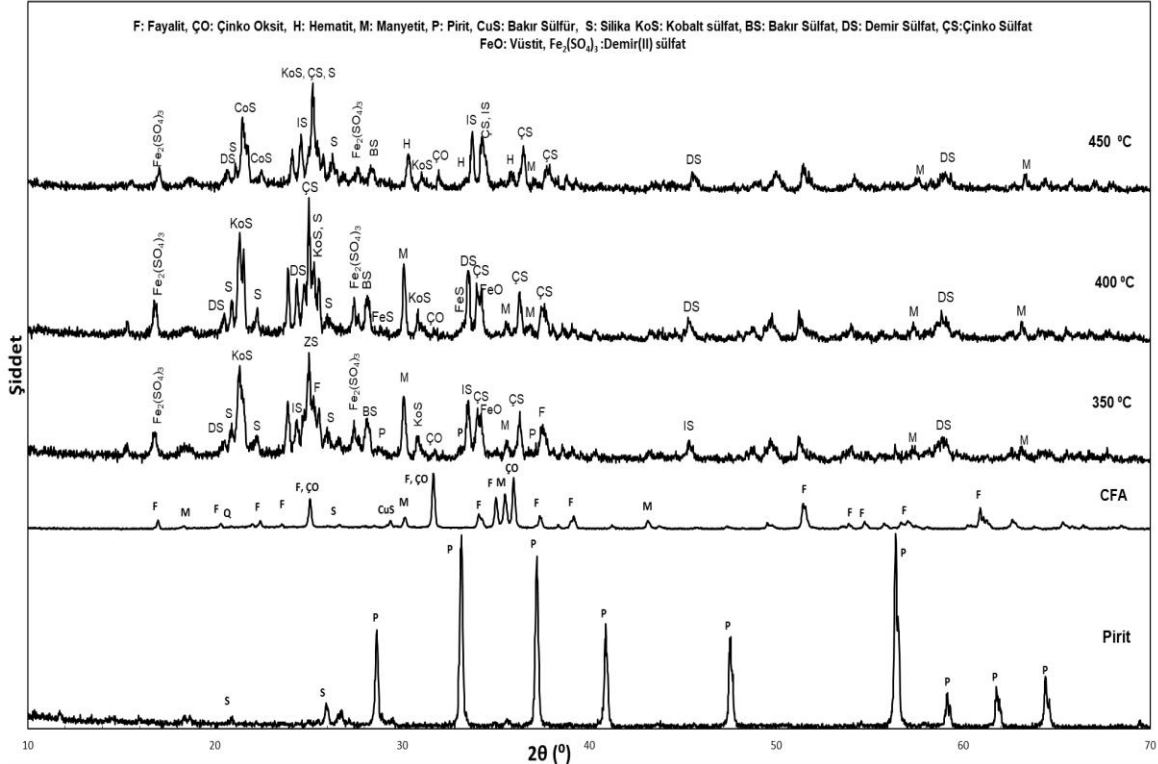
Şekil 4. 450 ° C'de yapılan kavurma işlemi sonrası elde edilen kalsinin XRD deseni.

3.2. Liç ve manyetik ayırma davranımının incelenmesi

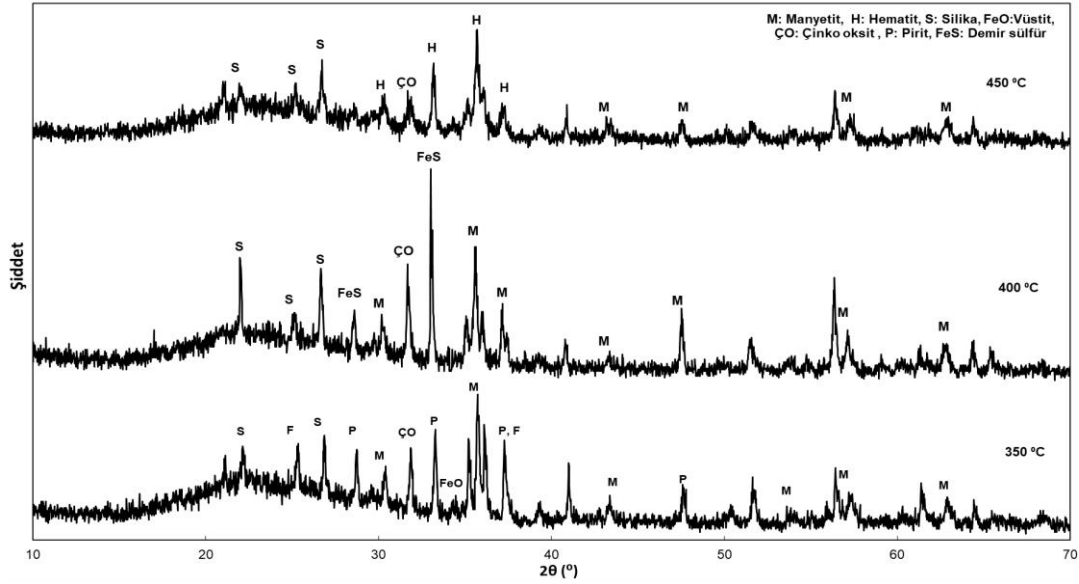
Farklı sıcaklıklarda FeS₂ ilaveli asit kavurma uygulanan CFA'nın mineralojik dönüşümleri gerçekleştiikten sonra çözünme ve manyetik ayırma davranımının incelenmesi amacıyla kalsinlere, 10 g kalsin, de-iyonize su kullanılarak 50 ° C'de 1:10 katı/sıvı oranında 1 saat süreyle liç işlemi uygulanmıştır. Liç işlemi sonrası çözünmeden kalan katı atıkların XRD desenleri Şekil 6'da verilmiştir. FeS₂ ilaveli asit kavurma sonrası metal sülfat tuzları liç işlemi ile çözeltilen alındıktan sonra kalan katı atığa manyetik ayırma uygulanabilmesi için asit kavurma sonrası manyetit dönüşümlerinin gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu sebeple 350 ° C'de yapılan asit kavurma işlemi sonrası kalan katı atığın XRD deseni incelendiğinde 30, 35, 43, 53, 57, 63 θ'da (ref. kod 01-075-1609) manyetit pikleri gözlemlenmiştir. Fakat 25, 37 θ'da fayalit piklerinin bulunması fayalitin kısmi bozunmaya uğradığını ve bu durumda çözeltiyeye geçen baz metal miktarının düşük olacağını ifade etmektedir [8]. Ayrıca fayalit, SiO₂'nin vüstit (FeO) ve manyetit (FeO·Fe₂O₃) ile kompleks oluşturması nedeniyle manyetik özelliğe sahiptir [24]. Bu sebeple fayalit ve 32 θ'da bulunan FeO, manyetik özellikleri sebebiyle manyetik ayırım sırasında manyetit ile birlikte

ayrılabilir [25]. 400° C'de yapılan kavurma işlemi sonrası kalan katı atığın XRD deseninde 37 ve 47 θ'da manyetit pikleri piritin kavurma sırasında dönüşümünden kaynaklanmaktadır (Eşitlik 2) [18].

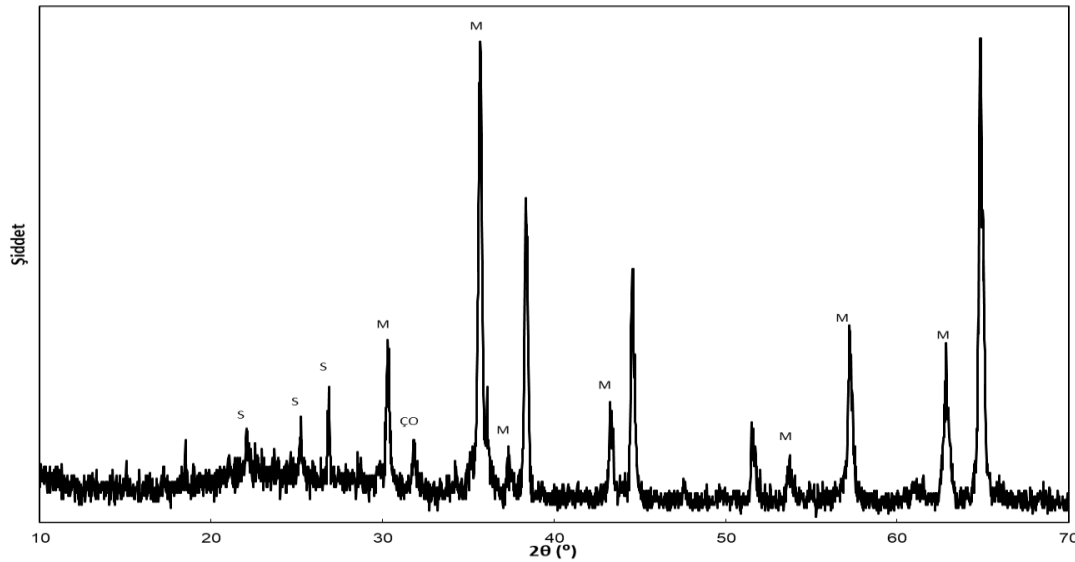
Bu dönüşüm manyetitleşmenin kavurma sonrası sıcaklığın etkisiyle arttığını vurgulamaktadır. 450 ° C'de yapılan asit kavurma işlemi sonrası çıkan katı atıkta ise 47 θ'da manyetit pikinin yoğunluk değerindeki azalma ve 30, 35 ve 37 θ'da hematit piklerinin varlığı hematitleşmenin arttığını ifade etmektedir. Bu sebeple manyetitleşmenin en yüksek olduğu sıcaklık 400 ° C'de olarak tespit edilmiştir. 400° C'de yapılan kavurma işlemi sonrası kalan katı atığa manyetik ayırım uygulanarak elde edilen manyetik ürüne analiz yapılmış ve XRD deseni Şekil 7'de verilmiştir. XRD deseni incelendiğinde ana fazın 30, 35, 43, 53, 57 ve 62 θ'da (ref. kod. 01-075-1609) bulunan manyetit olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca manyetik üründe 22, 25, 26 θ'da (ref. kod. 01-083-2471) bulunan silika ve 32 θ'da (ref. kod.01-079-0208) bulunan çinko oksit fazları da mevcuttur. Bu durumda ana fazın manyetit olması sebebiyle 400 °C'de yapılan asit kavurma işleminin manyetik ayırım yapılabilmesi için uygun olduğu teyitlenmiştir.



Şekil 5. CFA'ya farklı sıcaklıklarda uygulanan FeS₂ ilaveli H₂SO₄ kavurma ile elde edilen kalsinlerin XRD desenleri.



Şekil 6. Kalsinlere uygulanan liç işleminin sonrası 1 katı atıkların XRD deseni.



Şekil 7. Liç atığına uygulanan manyetik ayırma sonucu elde edilen manyetik ürünün XRD deseni.

IV. SONUÇ

Flotasyon ile tekrar bakır kaynağı olarak kullanılmış curufun atığındaki büyük bir kısmı fayalit yapı içinde hapsolmuş baz metallerin (Cu:0,34%, Zn:4,16%, Co:0,15%) kazanımı için FeS₂ ilaveli asitli kavurma, atmosferik su liçi ve manyetit konsantre eldesi için manyetik ayırma deneyleri yapılmıştır. Öncelikli olarak çözünmeyen camsı yapılı curuf içerisine hapsolmuş baz metallerin sülfatlaşması için 0.25 pirit/CFA oranında 10ml H₂SO₄ ilavesi ile 1 saat süreyle 350, 400 ve 450° C sıcaklıklarda FeS₂ ilaveli asitli kavurma işlemi uygulanmıştır. 450° C'de yapılan asitsiz pirit kavurması ile elde edilen kalsindeki fayalit fazının bozunmadığı yani dönüşüme uğramadığı ancak hematit ve manyetit piklerinin varlığı tespit edilmiş ve piritteki kükürtün uzaklaştığı ancak fayalit yapısı bozunmadığı için baz metallere sülfat oluşturmadığı görülmüştür. Bu sebeple fayalit yapısının bozundurulabilmesi için kimyasal füzyon

etkisini başlatacak olan H₂SO₄ ajanı kullanılarak 0.25 pirit/CFA oranında 350, 400 ve 450° C sıcaklıklarda asit kavurma işlemi gerçekleştirilmiştir. 350° C sıcaklıkta fayalitın kısmi bozunmasıyla baz metal sülfat, demir sülfat dönüşümleri gerçekleşmiş fakat fayalit yapılarının tamamen bozunması, piritin de FeS ve manyetite dönüşümünün etkisiyle (ortamdaki SO₂ miktarının artırması sebebiyle) 400° C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Sıcaklık 450° C'ye ulaştığında fayalit yapısının tamamen bozunmasına ek olarak, manyetit ve FeS'nin, hematite dönüşümü gerçekleşmiştir. 350° C'de baz metal kazanımının fayalitın kısmi bozunmasından kaynaklı olarak düşük olması ve 450° C'de manyetitlerin hematite dönüşümü, asit kavurma deneylerinin ardından manyetit konsantre eldesi için uygun görülmemiştir. Bu sebeple manyetit dönüşümlerinin en yüksek olduğu asit kavurma sıcaklığı 400° C olarak tespit edilmiş ve bu sıcaklıkta elde edilen kalsinin liç atığına kuru manyetik

ayırma işlemi uygulanmıştır. Liç atığına uygulanan kuru manyetik ayırma sonrası ana fazı manyetit olan manyetik ürün eldesi gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak; düşük sıcaklıklarda yüksek baz metal kazanımı ve manyetit konsantrasyonunun araştırıldığı bu çalışma kapsamında, asit kavurma işlemi sonrası fayalit yapılarının tamamının bozunduğu ve yüksek oranda manyetit dönüşümlerinin gerçekleştiği optimum deney koşullarının 0.25 pirit/CFA oranında, 10ml H₂SO₄ ilavesi ile 1 saat süreyle 400 ° C sıcaklık olduğu tespit edilmiştir.

Kısaltmalar ve Semboller

CFA: Curuf flotasyon atığı

XRD: X-Işını Kırınımı

Cu: Bakır

Zn: Çinko

Fe: Demir

Al: Alüminyum

Θ: Teta

KAYNAKLAR

- [1] Behrens, A., Giljum, S., Kovanda, J., & Niza, S. (2007). The material basis of the global economy. Worldwide patterns of natural resource extraction and their implications for sustainable resource use policies.
- [2] Yin, Z., Sun, W., Hu, Y., Zhang, C., Guan, Q., & Wu, K. (2018). Evaluation of the possibility of copper recovery from tailings by flotation through bench-scale, commissioning, and industrial tests. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1039–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.020>
- [3] Gorai, B., Jana, R. K., & Premchand. (2003). Characteristics and utilisation of copper slag - A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 39(4), 299–313. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4)
- [4] Phiri, T. C., Singh, P., & Nikoloski, A. N. (2021). The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review – Part II. *Minerals Engineering*, 172(July), 107150. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107150>
- [5] Tian, H., Guo, Z., Pan, J., Zhu, D., Yang, C., Xue, Y., Li, S., & Wang, D. (2021). Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag. *Resources, Conservation and Recycling*, 168(September 2020), 105366. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105366>
- [6] Alp, I., Devenci, H., & Süngün, H. (2008). Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2–3), 390–395.
- [7] Shen, H., & Forsberg, E. (2003). An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*, 23(10), 933–949. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00164-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00164-2)
- [8] Kart, E. U., Yazgan, Z. H., & Gumuşsoy, A. (2021). Investigation of iron selectivity behavior of copper smelter slag flotation tailing with hematitization baking and base metals leaching methods. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 57(5), 164–175. <https://doi.org/10.37190/PPMP/141947>
- [9] Kart, E. U. (2021). Evaluation Of Sulphation Baking And Autogenous Leaching Behaviour Of Turkish Metallurgical Slag Flotation Tailings. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 57(4), 107–116. <https://doi.org/10.37190/PPMP/138839>
- [10] Z. Yang, M. Rui-Lin, N. Wang-Dong, and W. Hui, “Selective leaching of base metals from copper smelter slag,” *Hydrometallurgy*, vol. 103, no. 1–4, pp. 25–29, 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2010.02.009.
- [11] Nadirov, R. K., Syzdykova, L. I., Zhussupova, A. K., & Ussebaev, M. T. (2013). Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment. *International Journal of Mineral Processing*, 124, 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.07.009>
- [12] Hamamci, C., & Ziyadağullari, B. (1991). Effect of Roasting with Ammonium Sulfate and Sulfuric Acid on the Extraction of Copper and Cobalt from Copper Converter Slag. *Separation Science and Technology*, 26(8), 1147–1154. <https://doi.org/10.1080/01496399108050520>
- [13] Sukla, L. B., Panda, S. C., & Jena, P. K. (1986). Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 16(2), 153–165. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(86\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0304-386X(86)90040-X)
- [14] Altundoğan, H. S., & Tümen, F. (1997). Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 44(96).
- [15] Tümen, F., Bailey, N. T. (1990). Recovery of metal values from copper smelter slags by roasting with pyrite. *Hydrometallurgy*, 25, 317–328. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-386X\(90\)90047-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-386X(90)90047-6)
- [16] Arslan, C., & Arslan, F. (2002). Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags. *Hydrometallurgy*, 67(1–3), 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00139-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00139-1)
- [17] Dimitrijevic, M. D., Urosevic, D. M., Jankovic, Z. D., & Milic, S. M. (2016). Recovery of copper from smelting slag by sulphation roasting and water leaching. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(1), 409–421. <https://doi.org/10.5277/ppmp160134>
- [18] Zhang, Y., Li, Q., Liu, X., Xu, B., Yang, Y., & Jiang, T. (2019). A thermodynamic analysis on the roasting of pyrite. *Minerals*, 9(4). <https://doi.org/10.3390/min9040220>
- [19] Silva, R. G., Silva, J. M., Souza, T. C., Bianchetti, M., Guimarães, L., Reis, L., & Oliveira, E.

- (2021). Enhanced process route to produce magnetite pellet feed from copper tailing. *Minerals Engineering*, 173(August). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107195>
- [20] Wang, L., Pan, Y. X., Li, J. H., & Qin, H. F. (2008). Magnetic properties related to thermal treatment of pyrite. *Science in China, Series D: Earth Sciences*, 51(8), 1144–1153. <https://doi.org/10.1007/s11430-008-0083-7>
- [21] Waters, K. E., Rowson, N. A., Greenwood, R. W., & Williams, A. J. (2008). The effect of heat treatment on the magnetic properties of pyrite. *Minerals Engineering*, 21(9), 679–682.
- [22] Kim, B., Park, C., Cho, K., Kim, J., Choi, N., & Lee, S. (2021). Sulfuric acid baking—water leaching for gold enrichment and arsenic removal from gold concentrate. *Minerals*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/min11121332>
- [23] Schorr, J. R., & Everhart, J. O. (1969). Thermal Behavior of Pyrite and Its Relation to Carbon and Sulfur Oxidation in Clays. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(7), 351–354.
- [24] Li, S., Pan, J., Zhu, D., Guo, Z., Xu, J., & Chou, J. (2019). A novel process to upgrade the copper slag by direct reduction-magnetic separation with the addition of Na₂CO₃ and CaO. *Powder Technology*, 347, 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.02.046>
- [25] Zhang, P., Cohen, R. E., & Haule, K. (2017). Magnetic phase diagram of FeO at high pressure. *Journal of Physics: Conference Series*, 827(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/827/1/012006>