




Kompleks Sülfürlü Çinko Cevherlerinden Anodik Oksitleme ile Zn Kazanımına H₂SO₄ Derişimi ve Elektrotlar Arası Mesafenin Etkisi


*¹Figen Özboz, ¹Seda Ulu, ¹Abdülkadir Akyol, ¹Mehmet Uysal, ²Harun Gül, ¹Ahmet Alp, ³Ali Osman Aydın


¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, figenozboz@gmail.com, 


¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, seda.ululu91@gmail.com, 

¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, abdukkadir.akyol1@sakarya.edu.tr, 

¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, mehmetu@sakarya.edu.tr, 

²Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tek. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, harungul@subu.edu.tr, 

¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, alp@sakarya.edu.tr, 

³Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya, aaydin@sakarya.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 04.10.2018

Kabul Tarihi: 02.06.2019

Öz

Kompleks sülfürlü çinko cevherinden çinko kazanımı genellikle yüksek sıcaklık prosesleriyle gerçekleşmektedir. Çinko ekstraksiyon proseslerinin içerdiği kavurma işlemleri, yüksek sıcaklıklar gerektirmesi ve çevreye zararlı kükürtlü gazların çıkışından dolayı alternatif yöntemler arayışına neden olmaktadır. Bu çalışmada Rize Bölgesi kompleks sülfürlü çinko cevherlerinin hidro-elektrometalurjik bir proses olan anodik oksitleme liç işlemi araştırılmıştır. Liç çalışmalarında mekanik olarak aktive edilmiş cevherden çinko kazanımına sülfürik asit derişimi ve elektrotlar arası mesafenin etkileri incelenmiştir. Elde edilen çözeltiler AAS ile analiz edilip çinko ekstraksiyon verimliliği hesaplanmıştır. Bu çalışmada en yüksek Zn ekstraksiyon verimi çözeltiler derişiminin 3M ve elektrotlar arası mesafenin 3 cm olduğu koşullarda elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kompleks sülfürlü Zn cevheri, liç, anodik oksitleme, hidro-elektrometalurjik proses

The Effects of Sulfuric Acid Concentration and Interelectrode Distance on the Zinc Extraction from Complex Sulfide Ores by Anodic Oxidation

*¹Figen Özboz, ¹Seda Ulu, ¹Abdülkadir Akyol, ¹Mehmet Uysal, ²Harun Gül, ¹Ahmet Alp, ³Ali Osman Aydın

¹Sakarya University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Turkey, figenozboz@gmail.com

¹Sakarya University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Turkey, seda.ululu91@gmail.com

¹Sakarya University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Turkey, abdukkadir.akyol1@sakarya.edu.tr

¹Sakarya University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Turkey, mehmetu@sakarya.edu.tr

²Sakarya Univ. of Applied Science, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Turkey, harungul@subu.edu.tr

¹Sakarya University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Turkey, alp@sakarya.edu.tr

³Sakarya University, Department of Chemistry, Turkey, aaydin@sakarya.edu.tr

Abstract

Zinc extraction from complex sulfide ores is usually carried out by high temperature processes. The roasting process in zinc extraction caused that research for alternative methods because of the necessity of high temperatures and the emission of harmful sulfur gases. In this study, anodic oxidation leaching that is hydro-electro metallurgy process was investigated with complex sulfide Zn ores of Rize region. The effects of sulfuric acid concentration and interelectrode distance were investigated on Zn extraction with using mechanically activated ores in leaching processes. The obtained solutions were analyzed by AAS for Zn extraction efficiency calculations. In this study, the highest Zn extraction efficiency is obtained in condition of 3 M solution concentration and interelectrode distance of 3 cm.

Keywords: Complex sulfide Zn ore, leaching, anodic oxidation, hydro-electrometallurgical process

*Sorumlu Yazar: Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, figenozboz@gmail.com

Bu çalışma ISEM2018 sempozyumunda "Kompleks Sülfürlü Çinko Cevherlerinden Anodik Oksitleme ile Zn Kazanımına H₂SO₄ Derişimi ve Elektrotlar Arası Mesafenin Etkisi" başlıklı bildiri olarak sunulan çalışmadan geliştirilmiştir.

1. GİRİŞ

Metalik çinko üretiminde en önemli kaynaklardan biri kompleks çinko cevherleridir. Bütün çinko kazanım metotlarında çinko cevher ya da konsantrelerinin oksit hale getirilmesinde kavurma prosesi ilk işlemdir. Hidrometalurji yöntemleri ile çinko kazanımında iki kademe mevcuttur. Birincisi kalsine edilmiş cevheri asitli ortamda liç işlemine tabii tutmak, ikincisi ise elektroliz ile çözültüden metalik çinko elde etmektir [1].

Hidrometalurji, kıymetli metalleri cevherlerinden kazanımında ekonomik yönden ekstrasyon verimini iyileştirmek için yapılan çok farklı liç proseslerini içermektedir [2]. Cevher içeriğine göre sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit gibi çözücüler, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, KCN , $NaCN$ reaktif çözültüleri ya da amonyaklı ortamlarda liç işlemleri yapılabilmektedir [2,3,4].

Hidrometalurjik yöntemlerle çinko üretiminde kavurma işleminden kaynaklanan üç sorun önlenabilir. Björling, Forward ve Veltman'ın yaptığı çalışmaya göre bu sorunların çözülebilmesi basınç liçiyle mümkün olmuştur. Bu çalışmalara göre kavurma işlemiyle oluşan ferritler, SO_2 gazı çıkışı önlenmektedir ve liç sonrası atıkta kalan civa çevre kirliliğine neden vermeyecek şekilde izole edilmektedir [5].

Hidrometalurji proseslerinde yenilikçi bir yöntem olan elektrooksidasyon uygulamaları çalışılmaktadır. Elektrooksidasyon yönteminde çözünmeyen elektrotlar kullanılarak (Pt,Ti,Ru, paslanmaz çelik gibi) indirgenmeye etki eden gazların (O_2 ve H_2) ortaya çıkarılması esastır. Bu işlem sonucunda çözünebilirliği zor olan birçok bileşik içinden istenen elementler daha kolay ekstrakte edilebilmektedir [6]. Bu sayede inert özellik gösteren metal elektrotların kullanılmasıyla doğrudan ya da dolaylı bir şekilde oksitlenme sağlanmaktadır. Elektrooksidasyon prosesinde elektrot tipi, akım yoğunluğu, süre, pH gibi parametreler önemlidir [7]. Elektro destekli indirgeyici liç işlemini inceleyen bir çalışmada, kalkopiritin 300 dakika süre ile 0,7 A, 0,5 A ve 0,3 A deney koşullarında sırasıyla %96, %84 ve %60 indirgendiği raporlanmıştır [8]. Vanadyum cürufundan vanadyumun elektrooksidasyonu ile kazanımı yapılan bir çalışmada, 250 g/L katı konsantrasyonu, 0,4 A anot akımı, 2,8-3 V potansiyel, 20 mm elektrot aralığı, 75 °C sıcaklık ve 4 saat deney koşullarında %75'lere varan çözünme verimine ulaşıldığı görülmüştür [9].

Geleneksel pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerde kompleks cevherden metal kazanımı cevherlerin ihtiva ettiği kıymetli metallerin ayrı ayrı konsantre edilmesi ile mümkündür. Hidro-elektrometalurji yöntemi olan anodik oksitleme liç işlemi ile metal kazanımında ise cevherin ihtiva ettiği metaller tek adımda çözültüye geçebilmektedir [10].

Bu çalışma ile Rize bölgesi kompleks sülfürlü çinko cevherlerinden, yüksek sıcaklık işlemlerini içeren, çevreye ve sağlığa zararlı kükürtlü gazların açığa çıktığı geleneksel

kazanım metotlarına alternatif bir yöntem olan anodik oksitleme liç işlemi ile çinko ekstraksiyon araştırmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, cevherden çinko kazanımına çözültü derişimi ve elektrotlar arası mesafe parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Çalışmalarda kullanılan cevher, Karadeniz bölgesi Rize ili Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş. 'den konsantre halde temin edilmiştir. Konsantre cevher, halkalı değirmende öğütüldükten sonra neminden arındırmak üzere etüvde bekletilmiştir ve sonrasında 200 mesh elek altına elenmiştir. Cevher, WC bilyalar kullanılarak 1/30 katı/bilye oranında, 600 devir/dk ve 2 saat süre parametreleri kullanılarak gezegenel bilyalı değirmende mekanik olarak aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi sonrasında kimyasal analiz BRUKER AXS'in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmıştır. Cevherin kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Cevherin kimyasal analizi.

Element	%
Zn	9,30
Fe	22,32
S	20,80
Cu	13,05
Pb	0,58
O	31,80
Ba	1,5
Diğerleri	0,65

2.2. Yöntem

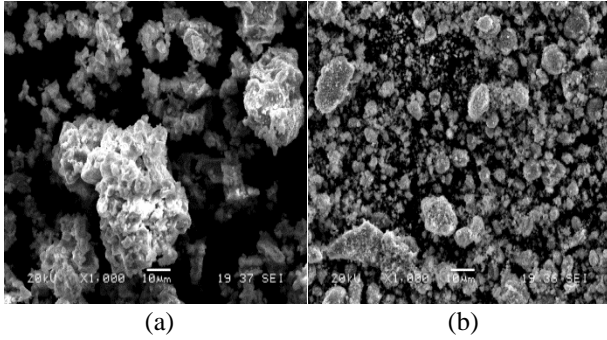
Anodik oksitleme yöntemi ile liç çalışmalarında DC güç kaynağı, manyetik karıştırıcı ısıtıcı, liç kabı ve asidik ortamda çözünmeyen metal elektrotlardan oluşan liç ünitesi kullanılmıştır. Optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için literatürde anodik oksitleme yöntemi ile yapılan bakır ekstraksiyon veriminin incelendiği liç çalışmaları referans olarak kabul edilmiştir [4]. Çözücü derişiminin ve liç ünitesinde elektrotlar arası mesafenin değışiminin çözünme verimine etkisinin incelendiği çalışmalarda 75°C sıcaklık, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat liç süresi koşulları sabit tutulmuştur.

Liç çalışmaları sonrası elde edilen çözültülerin Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi ile analizi yapılarak çözünme verimleri hesaplanmıştır. Çözücü derişimi ve elektrotlar arası mesafe parametreleri değıştirilerek çözünme verimine etkileri incelenmiştir.

3. BULGULAR

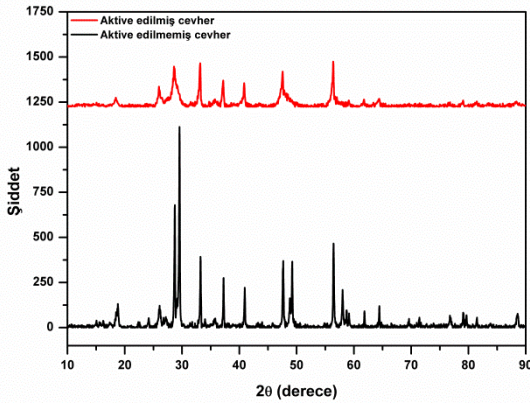
3.1. Anodik Oksitleme Liç Çalışmaları

Literatürde aynı konsantrite cevher kullanılarak yapılan çalışmalarda mekanik aktivasyon işlemi ile partiküllerin ufalması sonucu tanelerin ve içindeki elementlerin homojen ve küçük boyutlarda dağılmak suretiyle serbestleştiği, böylece cevherin uygulanacak pirometalurjik veya hidrometalurjik proses için daha uygun bir fiziksel hale geldiği açıklanmıştır [4,11]. Konsantrite cevherin mekanik aktivasyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 1.'de verilmiştir.



Şekil 1. a) Aktive edilmemiş; b) Mekanik olarak aktive edilmiş konsantrenin SEM görüntüleri.

Şekil 2.'de numunelerin XRD analizleri sonucunda aktivasyon sonrası piklerin şiddet değerlerinin düştüğü, mineralin kristal yapısının deforme olduğu ve kısmi amorflaşmanın gerçekleştiği görülmektedir. Bu sebeplerle yapılan tüm çalışmalarda mekanik olarak aktive edilmiş numuneler kullanılmıştır.



Şekil 2. Aktive edilmemiş ve mekanik olarak aktive edilmiş cevherlerin XRD analizleri.

3.1.1. Çözelti Derişiminin Liç Verimine Etkisi

Mekanik olarak aktive edilmiş numuneler kullanılarak, çözünme verimine çözücü derişiminin etkisini incelemek için anodik oksitleme yöntemi ile liç çalışmaları yapılmıştır. Çözelti derişiminin liç verimine etkisinin incelendiği liç çalışmalarında 3 cm elektrotlar arası mesafe, 30 sıvı/katı

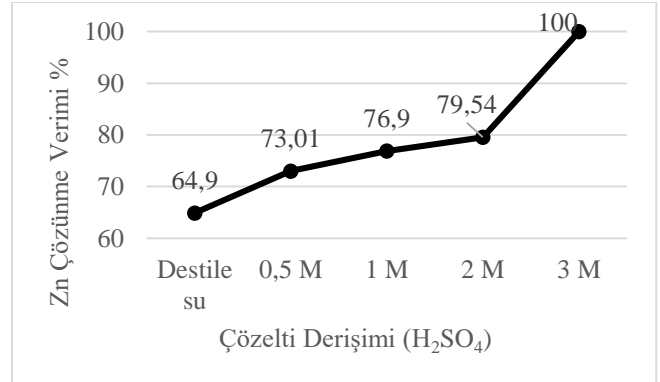
oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat süre koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Çinko çözünme verimlerine ait değerler Tablo 2'de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 3.'de verilmiştir.

Tablo 2. H₂SO₄ derişiminin Zn çözünme verimine etkisi.

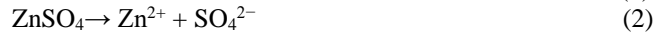
H ₂ SO ₄ Derişimi	% Zn Verimi
Destile Su	64,9
0,5 M	73,01
1 M	76,9
2 M	79,54
3 M	100

Tablo 2'deki değerler incelendiğinde, H₂SO₄ derişimi artışının Zn çözünme verimine etkisi artmaktadır. Asitsiz ortamda Zn çözünme verimi % 64,9 değerinde iken 3 M H₂SO₄ ortamında çözünme verimi % 100 ulaşmıştır.



Şekil 3. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında H₂SO₄ derişiminin Zn çözünme verimine etkisi.

Liç sisteminde oksijenin gerekliliği aşağıdaki reaksiyonlarda görülmektedir.



Saf suda dahi çözünme veriminin yüksek olması, anodik oksitleme yöntemi ile açığa çıkan ve kompleks cevherlerin çözünmesinde önemli rol oynayan O₂ gazının etkisi olarak düşünülmektedir [4].

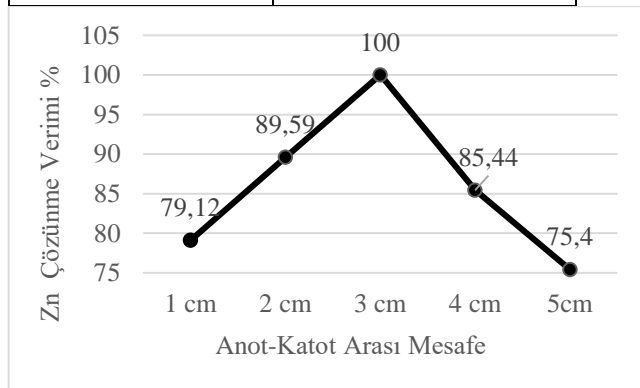
3.1.2. Elektrotlar Arası Mesafenin Liç Verimine Etkisi

Çözünme verimine elektrotlar arası mesafenin etkisini incelemek amacıyla anodik oksitleme yöntemiyle yapılan liç çalışmalarında, diğer koşullar sabit tutularak yine mekanik olarak aktive edilmiş numuneler kullanılmıştır.

Çalışmalar sırasında seçilen elektrotlar arası mesafeler ve elde edilen çinko çözünme verimlerine ait değerler Tablo 3'de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen grafik ise Şekil 4'de görülmektedir.

Tablo 3. Elektrotlar arası mesafe değişiminin Zn çözünme verimine etkisi.

Elektrotlar Arası Mesafe	% Zn Verimi
1 cm	79,12
2 cm	89,59
3 cm	100
4 cm	85,44
5 cm	75,45



Şekil 4. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında elektrotlar arası mesafenin Zn çözünme verimine etkisi.

Elektrotlar arası mesafe çok yakın olması durumunda zaman zaman partiküllerin elektrotlara ve birbirlerine temas eden köprüler kurdukları ve akımın da zaman zaman bu köprüden geçmesi nedeni ile anot yüzeyinde oksidasyon oluşmadığı ve bu nedenle verimin düşük kaldığı söylenebilmektedir. Elektrotlar arası mesafenin fazla olması durumunda anot yüzeyinde açığa çıkan oksijen ile reaksiyona girecek yüzeyde yeterli partikülün az olması nedeni ile oksidasyon (çözünme) sınırlı kalmaktadır. Anodik oksitleme liç sisteminde mesafe 3 cm olarak ayarlandığında ise bu işlem optimum düzeyde olmaktadır [4].

4. SONUÇLAR

Kompleks sülfürlü çinko konsantrasyonunun anodik oksitleme liç yöntemi ile kavurma gibi yüksek sıcaklıklar gerektiren ön işlemler uygulanmadan, atmosferik basınçta ve düşük sıcaklıklarda yüksek çözünme verimlerinin elde edilebileceği görülmüştür.

Anodik oksitleme liç çalışmalarında mekanik olarak aktive edilmiş numuneler kullanılmasıyla çözücü olarak saf suyun kullanılmasında dahi yüksek çözünme verimleri elde edilmiştir. Elektrotlar arası mesafenin 3 cm olduğu, 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 75°C sıcaklıkta, 30/1 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 V voltaj ve 2 saat liç

süresi koşullarında yapılan liç çalışmalarda Zn çözünme verimi % 100 olarak elde edilmiştir.

Sülfürlü cevherlerin değerlendirilmesi, endüstriyel olarak yüksek sıcaklıkların kullanıldığı, çevreye zararlı birçok kükürlü gazların çıkışını ihtiva eden pirometalurji veya pirohidro-elektrometalurji yöntemleri ile yapılmaktadır. Hidro-elektrometalurji yöntemi olan anodik oksitleme yöntemi; çözünme verimlerinin yüksek olması, düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, kükürlü gazların çıkışının olmaması gibi çevreye ve ekonomiye daha duyarlı avantajlar içermekte ve geleneksel yöntemlere alternatif olabileceği anlaşılmaktadır.

KAYNAKÇA

- [1].Aykaç Yıldız, "Oksit-Sülfür Karışımı Kurşun-Çinko Cevherlerinin Flotasyon Artıklarından Hidrometalurjik Yöntemlerle Çinko Kazanılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [2].N. Sabba, D.E. Akretche, "Use of membranes in copper hydrometallurgy," Desalination, vol. 193, no 1-3, pp. 422-425, May 2006.
- [3].M.D. Turan, H. Arslanoğlu, H.S. Altundoğan, "Yüksek basınç reaktör sisteminde küre kalkopirit konsantrasyonundan metallere ekstraksiyonu üzerine bir araştırma," Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, vol. 17, no 3, pp. 447-455, June 2013.
- [4].Özboz Figen, "Rize bölgesi kompleks sülfürlü bakır cevherlerinin anodik oksitleme yöntemi ile liçi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2017.
- [5].F. Habashi, M. Cambazoğlu, "Hidrometalurjide Yeni Gelişmeler," Bilimsel Madencilik Dergisi, vol. 18, no 4, pp. 21-38, December 1979.
- [6].K. İlhan, U. Kurt, Ö. Apaydın, E. Arslankaya and M.T. Gönüllü, "Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması", AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, İstanbul, 2007.
- [7].C. Akarsu, F. Taner, A. Ayol, "Sızıntı Suyunun Elektrooksidasyon Prosesi ile Arıtılması", 2nd International Symposium on Environment and Morality ISEM 2014, Adıyaman, 914-920, (2014).
- [8].V.J. Martinez-Gomez, J.C. Fuentes-Aceituno, R. Perez-Garibay, J.C. Lee, "A phenomenological study of the electro-assisted reductive leaching of chalcopyrite," Hydrometallurgy, vol. 164, pp. 54-63, September 2016.
- [9].Z. Liu, Y. Li, M. Chen, A. Nueraihemaiti, J. Du, X. Fan, C.Y. Tao, "Enhanced leaching of vanadium slag in acidic solution by electro-oxidation," Hydrometallurgy, vol. 159, pp. 1-5, January 2016.
- [10]. Ö. Ayışkan, "Sülfürlü Bakır cevherleri ve cevher zenginleştirme yönünden problemleri," Bilimsel Madencilik Dergisi, vol. 13, no 2, pp. 35-41, February 1974.
- [11].Demirel Sedat, "Rize bölgesi bakır cevherlerinden bakır kazanımına mekanik aktivasyonun etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2011.