

## ERGANİ KONVERTER CÜRUFULARINDAN SİYANÜRLE BAKIR ELDEST

Utku SADIK \*)

### ÖZET :

Anlatılan çalışma, siyanür metodunun Ergani konverter cürufularına hangi şartlarda uygulanacağını göstermek için yapılmıştır. Maksimum bakır çözünürlüğü (% 92 Cu), - 200 meş cürufun, yüzde 0.5 NaON çözeltisi ile 8 saat üç yapılmasıyla elde olunmuştur. Bu şartlarda demirin çözünürlüğü ancak % 0.4 dür.

### ABSTRACT :

The present work was carried out in order to determine the feasibility of using cyanidation to recover the copper from the converter slags obtained from the smelter at Ergani in Turkey. Maximum copper solubility (92 percent Cu) was obtained by leaching minus 200 mesh slag for 8 hours with 0.5 percent NaCN solution. At these conditions, the solubility of iron was only 0.4 percent.

### Giriş :

Şurası bir gerçektir ki, bakır eldesi için en mükemmel pirometalurjik tesislere rağmen, konverterlerden çıkan cürufular daima önemli bir miktar bakır ihtiva ederler. Bu bakımdan, basit bir metodun kullanılmasıyla hem bu bakır kurtarılmalı ve hem de konverter cürufularının reverber fırınında tekrar işlenmesi ortadan kalkmalıdır.

Lâboratuvar çalışmaları [1,2], siyanür çözeltilerinin, bakır mineralleri, cevher ürünleri ve cürufular için uygun bir çözücü olduğunu göstermektedir. Son zamanlarda, White Pine Copper Co., kalsiyum siyanür ile flotasyon artıklarından bakır kazanmak için bir pilot tesis kurmuştur [3]. Çözeltideki bakır, sonradan  $Cu_2S$  halinde çöktürülmektedir.

### Konverter Cürufunun Bileşimi :

Bir konverter cürufu esas olarak magnetit ve ferro - silikatlardan meydana gelmiştir. Bazı tipik cüruf analizleri Tablo I de gösterilmektedir.

Bakır, bu cürufularda, bakır sülfür, metalik bakır ve bakır oksit halinde bulunur. Bakır sülfürün terkibi, (mat) tan, tamamen saf  $Cu_2S$  e kadar değişmektedir. Bakır silikatların bulunuşu hakkında kesin bir ispat yoktur [4,5].

### Siyanür Çözeltisinde Bakır Minerallerinin Çözünürlüğü :

Leaver ve Woolf [1], oda sıcaklığındaki siyanür çözeltilerinde, bazı önemli bakır minerallerinin ve metalik bakırın çözünürlüğünü tayin etmişlerdir. Sentetik cevher numuneleri, bakır mineralleriyle deniz kumunun kanştırıl-

**TABLO: 1**  
Bazı Konverter Cürufularının Kimyasal Bileşimi

Yüzde	K A Y N A K				
	Morenci	Noranda	Mufulira	Roan Antelope	Flin Flon
Cu	2.9	4.4	9.8	4.7	1.5
FeO	45.5	52.4	51.7	41.0	551.2
$Fe_3O_4$	18.0	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	26.4	25.0	21.5	25.4	30.0
S	1.5	—	2.8	1.5	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	4.8	3.5	1.7	4.4

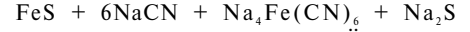
») Kimya Y. Müh. M.T.A. Enst. Metalürji Servisi.

masından ve sonra bu karışımların eksi 100 meşe öğütülmesi ile elde olunmuştur.

Aym benzerlikteki bir seri denemeler, Lower ve Booth C1 tarafından da yapıldı. Bakır minerallerinin çoğu sodyum siyanür, bornit ve kalkopirit ise kalsiyum siyanür ile iç edildi.

Bu çalışmaların bazı neticeleri Tablo 2 de gösterilmektedir. Burada siyanür oranı, numunedeki her bir gram bakırın çözmek için kullanılan sodyum siyanürün gram olarak miktarını gösterir.

Bakırın çözünme hızı siyanür konsantrasyonu ile artar. Harcanan siyanür miktarı ise, meselâ demir tuzlarından dolayı, teorik miktardan fazladır. Demir sülfür mineralleri ve suda çözünen demir tuzları, siyanürle kompleks tuz teşkil ederler, örneğin pirotin ile şu reaksiyon meydana gelir :



Metalik demir, hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) gibi okside demir minerallerine ve demir silikatlarına pratik olarak siyanür çözeltilerinin bir tesiri yoktur [4].

**TABLO : 2**  
**Siyanür Çözeltilisinde Bakırın Çözünürlüğü**

M i n e r a l	Leaver ve Woolf [1]		Lower ve Booth [2]	
	Siyanür Oranı	Kazanılan % Cu	Siyanür Oranı	Kazanılan % Cu
Malahit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	4.0	90	4.5	99
Kuprit $\text{Cu}_2\text{O}$	4.2	85	5.0	97
Krisokol $\text{CuSiO}_3$	4.0	17	—	—
Kalkosin $\text{Cu}_2\text{S}$	4.0	90	2.7	93
Kovellin $\text{CuS}$	—	—	5.1	95
Kalkopirit $\text{CuFeS}_2$	4.1	8*	2.8	6**
Bornit $\text{FeS} \cdot 2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$	3.6	94*	5.1	96
Metalik Bakır $\text{Cu}$	3.7	90	—	—

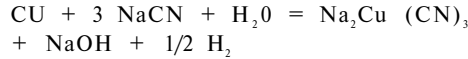
\* Sıcaklık 45 °C.

\*\* Eksi 325 meş.

Görüldüğü gibi, bakır minerallerinin çoğu siyanür çözeltilerinde kolaylıkla çözünmektedir. Kalkopirit ve krisokol ise en az çözünenlerdir.

Kimyasal Reaksiyonlar :

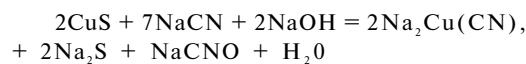
Sodyum siyanür ile metalik bakır arasındaki reaksiyon şu denklem ile gösterilir :



Bir değerli bakır mineralleri, meselâ kalkosin ile reaksiyon aynı kompleks tuzu verir :



iki değerli bakır mineralleri siyanür çözeltilisinde öne\* bir değerli bakıra indirgenir. Kovellin ile reaksiyon şöyledir :



Bakır, siyanür çözeltilerinde  $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$  ve  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$  gibi kompleksler de meydana getirebilir. Fakat kabul edilen kompleks  $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$  dir.

Denemeler :

Siyanürle iç denemelerinde kullanılan Ergani konverter cürufu, aşağıdaki mineralojik bileşimdeydi.

Takriben % 50 Olivin (Fayalit),

% 40 Magnetit

% 10 Kalkopirit (0.02 - 0.4 mm. lik ve kısmen Bornit ile zayıf ötektik büyüme göstermekte),

Numune Hazırlama :

100 er gram eksi 18 meşe kınılmış cüruf, bütün İngiliz Standartı eleklerini ihtiva eden bir eleme cihazında yarım saat kuru olarak elendi. Her fraksiyon vakum desikatöründe sabit tartıma getirildi ve birer gram numune de iodyür - tiosülf at metodu ile bakır analizi yapıldı.

Tablo 3. de görüldüğü gibi, cüruftaki ortalama bakır yüzdesi 1.60 dır. İnce taneler, örneğin eksi 200 meş, maksimum miktarda bakır ihtiva ederse de, cürufu eksi 18 meşe kırarakla, bakirli taneleri tamamen ayırmak mümkün değildir.

Permanganat metodu ile yapılan analizde ise, beş. fraksiyonun ortalama demir yüzdesi 50.8 olarak kabul edilmiştir.

#### Liç :

Liç denemeleri, bir su banyosu vasıtasıyla temin olunan  $25^{\circ} + 0.1 C^{\circ}$  lik sabit bir sıcaklıkta yapıldı. Sabit bir sallama hızı için de mekanik bir sallayıcı kullanıldı. Liç sonundaki süzmeden sonra, ana çözeltideki bakır, iodyür - tiosülfat metodu ile, demir, atomik absorpsiyon ve serbest siyanür de gümüş nitrat titrasyonu ile tayin edildi. Havadaki  $CO_2$  ve sodyum siyanürün zamanla hidrolizinden dolayı serbest siyanür analizi mümkün olduğu kadar çabuk yapıldı.

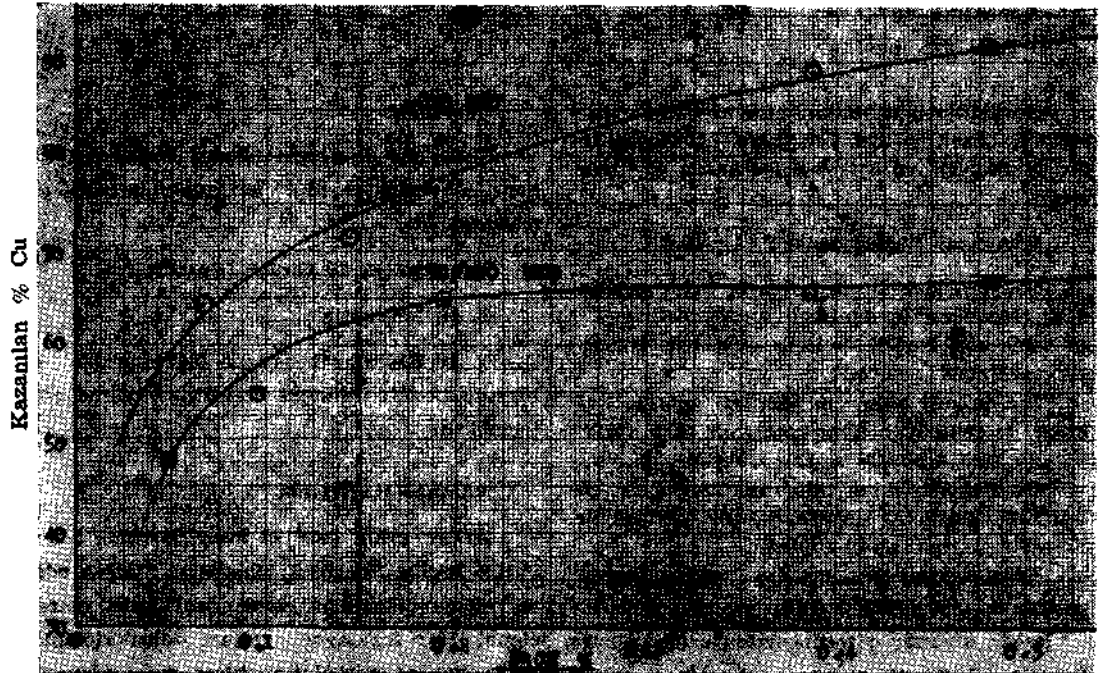
Siyanür Konsantrasyonunun Bakırın Çözünmesine Etkisi :

1. gr. eksi 200 meş ve 170/200 meş cüruf fraksiyonları, 100 mi. muhtelif konsantrasyondaki sodyum siyanür çözeltileri ile % 96 NaCN

TABLO : 3

Cüruf Fraksiyonla, inin Tane Büyüklüğü ve Bakır Analizi

Meş	A % Fraksiyon	B % Cu	A x B 100
18/22	6.83	1.53	0.104
22/25	10.75	1.46	0.156
25/30	7.73	1.40	0.108
30/36	10.40	1.46	0.151
36/44	7.40	1.50	0.111
44/52	5.02	1.51	0.075
52/60	6.78	1.59	0.107
60/72	4.07	1.59	0.064
72/85	6.93	1.60	0.048
85/100	4.57	1.71	0.078
100/120	4.50	1.72	0.077
120/150	4.42	1.75	0.077
150/170	2.21	1.79	0.039
170/200	3.61	1.91	0.068
-200	14.77	2.23	0.329
<b>Toplam</b>	<b>99.99</b>		<b>1.60 % Cu</b>



GRAFİK : 1. — Siyanür Konsantrasyonunun Bakır Kazanılmasına Tesiri  
(Zaman : 3 Saat)

İhtiva etmekteydi ve bu değer her denemeden evvel kontrol edildi.

Başlangıç siyanür konsantrasyonları, eksi 200 meş için % 0.07 NaCN ve 170/200 meş için de 0.05 NaCN olarak alındı. Bu değerler 3/1 ve 2.5/1 İlk siyanür oranlarına tekabül etmektedir. Teorik oran, bir gram bakır çözme için 2.32 gr. NaCN dir. Başlangıç oranlarından 2, 4, 8 ve 10 defa daha yüksek siyanür oranları ile denemeler yapılmıştır.

Neticeler, Grafik 1. de gösterilmiştir. Beklenildiği gibi bakırın kazanılması siyanür oram ile artmaktadır. 8 saatlik bir Uç işlemi için teorik orandan daha yüksek bir siyanür oram kullanılması lüzumludur. Cüruftaki bakırın % 92 si, 21/1 lik bir oran (% 0.5 NaCN) ile kazamlabilmektedir.

Bakır Kazanılmasının Tane Büyüklüğüne Göre Değişimi :

1 gr. 22/25, 44/52, 85/100, 170/200 ve eksi 200 meş cüruf fraksiyonları, 1/2, 1, 2, 4, ve 8 saat, % 0.5 sodyum siyanür çözeltileriyle lç edildi.

Denemelerin büyük tanelerle yapılmasının sebebi, bu tanelerin de önemli miktarda bakır ihtiva etmesi idi. Liç neticeleri Grafik 2 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, yüksek siyanür oranına rağmen, iri tanelerdeki bakırın kazanılması oldukça düşüktür. Eksi 200 meşteki bakırın % 901, 4 saat sonra kazamlabilmektedir. Liç esnasında, yan reaksiyonlarla siyanür kaybı önemsizdir, örneğin, maksimum demir çözünürlüğü yüzde 0.4 kadardır.

—200 meş Cürufun Tane Büyüklüğü Analizi :

Yapılan denemeler sonunda anlaşıldı ki, eski 200 meş cürufla en yüksek bakır çözünürlüğü elde edilmektedir. Fakat elek analizi eksi 200 meşten küçüldüğünde hassas değildir. Eksi 200 meş, 0-74 mikron gibi geniş bir alanı kaplar. Bu sebeplerden tane analizi için daha hassas bir metod, televizyonlu mikroskopla ölçme metodu, kullanıldı. Taneler, 0 -120 mikronluk bir alanda 10 mikron aralıklarla sayıldı, önemli bir nokta şudur ki, televizyonla ölçme metodunda tane büyüklüğü, tanenin maksimum yatay çapıdır. Halbuki, elek analizinde tane büyüklüğü elek açıklığı olarak kabul edilmiştir.

TaBLO : 4

—200 meş Cürufun Tane Büyüklüğü Analizi

Tane Büyüklüğü Aralığı (Mikron)	ölçülen Tane Sayısı	Tane Sayısı %
0— 10	632	51.08
10— 20	265	21.40
20— 30	162	13.08
30— 40	84	6.77
40— 50	43	3.45
50— 60	22	1.76
60— 70	12	0.96
70— 80	11	0.86
80— 90	1	0.08
90—100	5	0.40
100—110	—2	—
110—120	2	0.16
<b>Toplam</b>	<b>1287</b>	<b>100.00</b>

Neticeler Tablo 4 de gösterilmiştir : Dik-kati çeken taraf, eksi 200 meşteki tanelerin yüzde 51 inin, 10 mikrondan küçük oluşudur.

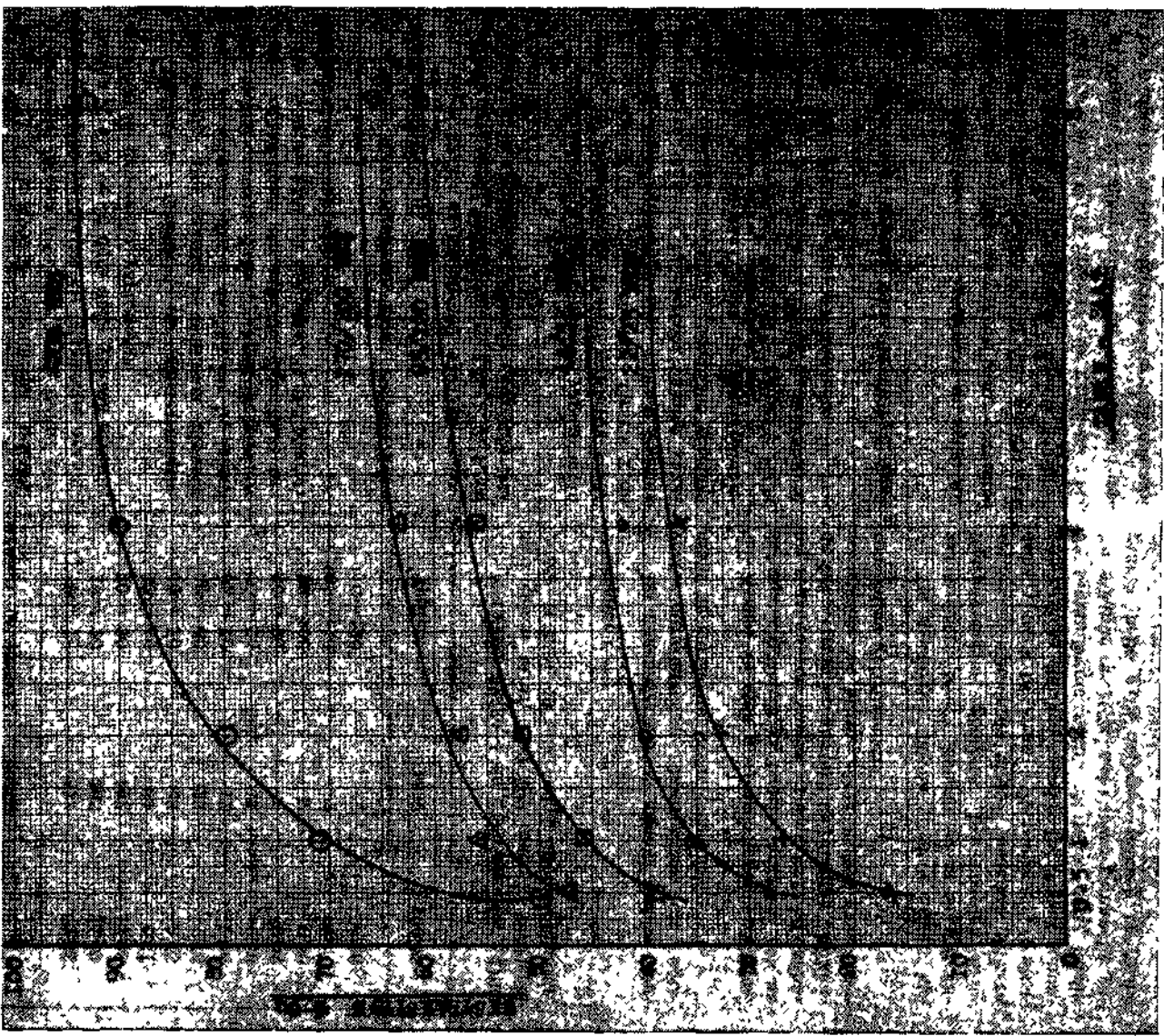
Sonuç :

Bu denemelerin esas amacı, Ergani konverter cüruflarından bakır eldesi için optimum lç şartlarını tayin etmek idi.

Kırma ve elek analizinden sonra, kimyasal analiz gösterdi ki, taneler arasında çok az bir segregasyon vardır. Dolayısıyla bu safhada bir ayırma ameliyesi uygulamak imkânsız gibidir ve bütün cüruf liçden evvel ince toz haline getirilmelidir.

ilk denemeler, büyük yüzdede bakır kazanılmasının teorik siyanür oranı ile gerçekleşemeyeceğini gösterir. Bu sebepten, daha sonraki denemelerde teorik orandan 10 defa daha yüksek bir oran kullanılmıştır. Reaksiyon zamanı oldukça kısadır. Liç 8 saat sonunda tamamlanmaktadır. Mamafi, daha küçük bir siyanür oranı ile daha uzun zaman liç yapılırsa, belki aynı derecede yüksek bir bakır çözünürlüğüne erişilebilir.

Sabit bir siyanür konsantrasyonu ile, ufak tanelerdeki bakırın kazanılması büyük tanelerdekinden daha yüksektir. Grafik 2 de görüldüğü gibi, eksi 200 meş ile 170/200 meş arasındaki bakırın çözünürlük farkı yüzde 25 kadardır. Bu, liçden önce bütün cürufun eksi 200 meşe kadar öğütme zorunluğunu gösterir.



GRAFİK : 2. -- Ergani Curufunun Baza Tane Fraksiyonlarındaki Bakırın Çözünürlüğü. (NaCN : % 0,5)

Bütün bu lâboratuvar çalışmaları dışında şu teknik ve ekonomik faktörler de düşünülmelidir :

1 — Siyanürün yeniden kazanılması : Lâboratuvar ve pilot çalışmalarda, sülfürik asitle yapılan siyanürün yeniden kazanılması işlemi en az % 80 lik bir verim gösterir.

2 — Bakırın çöktürülmesi : Ana çözeltideki bakır, sülfürik asit ve alkali ilâvesiyle  $Cu_2S$  halinde tamamen çöktürülmektedir. Siyanür çözeltilisinden, elektrolitik bakır eldesi de mümkündür.

3 — Bütün prosesin toplam maliyeti, konverter cürüflarının reverberde işlenmesinden daha düşük olmalıdır.

4 — Reverber fırınının kapasitesinin yükselmesi ile ilgili faktörler de şunlardır :

i — Reverberden çok miktarda mat ve az miktarda cüruf elde olunacaktır.

ii — Magnetit teşekkülünde azalma olacak ve böylece magnetit tabakasının (False

Bottom) meydana gelmesi ihtimali azalacaktır.

iii — Reverberde yüksek derecede oksitlenmiş bir cürufun yokluğu, cüruf fazındaki oksidasyonu azaltacak ve bakırın cürufta çözüme ile kaybını önliyecektir.

#### R E F E R A N S L A R

- [1] Leaver, E.S. ve Woolf, A.J. : Copper and Zinc in cyanidatlon sulphide - acid precipitation tech. P. 494 U.S. Bureau of Mines, (1931), 9.
- [2] Lower, G.W. ve Booth, BR. : Recovery of Copper by Cyanidatlon, American Cyanamid Co. Cyanidatlon studies.
- [3] Rose, D.H., Lessels, V. ve Buckwater, D.J. : White Pine Experiments with Cyanide leaching of Copper Tailings, Min. Eng. (1967), 9, 60.
- [4] Ruddle, R.W. : The Physical Chemistry of Copper Smelting. I.M.M. London (1953).
- [5] Evans, O.L. : Copper In Smelting - Furnace Slags, Min. Mag. (1953) 88, 9, 85, 145, 206.
- [6] Hedley, N. ve Tabachnick, H. : Chemistry of Cyanidatlon, American Cyanamid Co. Min. Dress. Notes No. 23, (1958), 28.