

TÜRKİYE'DEKİ PİRİT KÜLLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesince
"Doktor Rer. nat."
ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır.

Kim. Y. Müh. Saadet COŞKUNER

Doktorayı yöneten : Prof. Dr. Saffet Rıza ALPAR
Doktora Komisyonu

üyeri : Prof. Dr. Halidun CİVELEKOĞLU
Prof. Nüşet SERDAROĞLU
Doç. Dr. Güven UYANIK

Tezin Dekanlığa verildiği tarih : 27.Temmuz.1975
Tezin Savunulduğu tarih : 7.Mayıs.1976

T Ü R K İ Y E ' D E K İ P İ R İ T K Ü L L E R İ N İ N
D E Ğ E R L E N D İ R İ L M E S İ

(T . B . T . A . K . n u n M A G - 3 0 9 N u m a r a l ı P r o j e s i)

D O K T O R A T E Z İ

Saadet COŞKUNER

Tezimi yöneten ve çalışmalarım boyunca bana her konuda önder olup devamlı yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Saffet Rıza ALPAR'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Doktora çalışmalarımı yaptığım İ.Ü. Kimya Fakültesindeki Dekanlığı sırasında, gerekli bütün cihazların temininde gösterdiği yardım ve ilgiden dolayı Sayın Hocam Prof. Dr. Emin ULUSOY'a müteşekkirim.

Deneyisel çalışmalarda yardımlarını gördüğüm, Sayın Doç. Dr. Yılmaz BÜRKÜT ve Fiz. Y. Müh. Tamer BÜYÜKOĞUZ'a teşekkür borçluyum.

Çalışmamızı, Mühendislik Araştırma Grubunun MAG-309'nolu projesi olarak kabul edip hiçbir yardımdan kaçınmayan T.B.T.A.K.' na ve bütün makaleleri en kısa zamanda temin eden TURDOK'a teşekkürlerimi sunarım.

Saadet COŞKUNER

Ö Z E T

Türkiye'deki pirit küllerinin değerlendirilmesi çalışmasında yurdumuzda kullanılan üç pirit cevherinin (Murgul, Küre ve Kıbrıs) külleri ele alınmıştır.

Bu küllerden, laboratuvar çapındaki deneylerle direkt çözme ve klorürleştirici kavurma metodlarını kullanarak, bakırın en yüksek verimle elde edilmesindeki şartlar bulunmuştur.

Bu deney sonuçlarına göre, bütün külleri ihtiva eden bir harman ile çalışmayla, düşük bir klorürleştirici kavurma temperaturünde yeterli bir bakır verimi elde edilecektir.

Bilinen tekniklerin pirit küllerine tatbiki ve optimum çalışma şartlarının bulunmasından sonra : G.T.A , D.T.A. ve X-Işınları mineralojik analiz metodlarıyla bu sonuçların nedenleri incelenmiştir. Bu metodlar pirit küllerine ilk olarak tatbik edilmiştir.

Gravimetrik termik analiz metoduyla, bir pirit külünden en iyi bakır veriminin elde edildiği temperaturün, klorürleştirici kavurma deney serilerinin yapılmadan bulunabileceği gösterilmiştir.

Diferansiyel termik analiz metoduyla, bakır veriminin değişim eğrisi arasında bir bağıntı kurulamamıştır.

X-IŞINLARI mineralojik analizi metodundan yararlanılarak, pirit küllerinin mineralojik yapısı aydınlatılmış ve çözme deneylerindeki verim farklılıkları izah edilmiştir.

A U S Z U G

Diese Arbeit wurde ausgeführt um die in der Türkei angehäuften Kiesabbrände technisch zu verwerten. Im Ausführung wurden Kiesabbrände der Schwefelerze aus den Erz-lagerstätten Murgul, Küre und Cypem herausgezogen.

Um das darin vorhandene Kupfer, in bestmöglich hoher Ausbeute zu gewinnen, wurde das direkte Lösungs- und das Chlorierende Röstungs-Verfahren angewandt.

Die Ergebnisse unserer Versuche aus Gemischen dieser drei Abbrände haben gezeigt, dass man mit einer verhältnismässig niedrigen Chlorierende-Röstungstemperatur die erwünschte Kupferausbeute erzielen kann.

Nach Erhaltung dieser optimalen Versuchsbedingungen wurden diese Reaktionen mittels G.T.A. , D.T.A. und Roentgenografisch-Mineralogisch untersucht. Die Ergebnisse sind folgende :

Die Gravimetrish-Thermische-Analyse hat gezeigt, dass die Bestimmung der optimalen Röstungstemperatur, um eine gute Kupferausbeute zu erzielen, auch ohne Chlorierende Röstung möglich ist.

Aus den Ergebnissen der Differenziellen Thermischen Analyse konnte kein Zusammenhang über die Änderung der Kupferausbeuten erzielt werden.

Mit Hilfe der Roentgenologisch-Mineralogischen Analyse konnten wir den mineralogischen Aufbau des Kiesabbrandes feststellen und dadurch die Löslichkeitsunterschiede bei unseren Versuche erklären.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sahife No :</u>
GİRİŞ	1
GENEL BİLGİ	6
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	
BÖLÜM : 1	
ANALİZ SONUÇLARI	16
A- Kimyasal Analizler	16
B- Elek Analizi	17
C- X-Işınları Kalitatif Analizi	20
BÖLÜM : 2	
ÇÖZME DENEYLERİ	25
A- Çözme süresinin tayini deneyleri	26
B- Çözme temperaturünün tayini deneyleri	26
C- Sülfat Asidi ile çözme deneyleri	29
D- Nitrat Asidi ile çözme deneyleri	29
E- Klorür Asidi ile çözme deneyleri	29
F- Çözme deneyleri sonuçları	33

BÖLÜM : 3Sahife No:

KLORÜRLEŞTİRİCİ KAVURMA DENEYLERİ	34
A- Kavurma temperaturü tayini deneyleri	38
B- Kavurma süresi tayini deneyleri	41
C- Kül / Tuz oranı tayini deneyleri	43
D- Klorürleştirici kavurma deneyi sonuçları	45

BÖLÜM : 4

GRAVİMETRİK TERMİK ANALİZ	46
A- Gravimetrik termik analiz deneyleri	48
B- Deney sonuçları	51
C- G. T. A. deneyleri ile klorürleştirici kavurma deneyleri sonuçlarının karşılaştırılması	54

BÖLÜM : 5

DİFERANSİYEL TERMİK ANALİZ	57
A- Diferansiyel termik analiz deneyleri	58
B- Deney sonuçları	61

BÖLÜM : 6

X - IŞINLARI MİNERALOGİK ANALİZİ	62
A- X-Işınları mineralojik analizi deneyleri	65
B- Deney sonuçları	73
SONUÇLAR	75
REFERANSLAR	77

G İ R İ Ő

Sülfat asidi fabrikalarında, kükürt dioksit eldesi için ham madde olarak kullanılan piritten geri kalan küllerin çoğunluğunu bilindiği gibi demir oksitleri teşkil eder. Ortalama % 55-60 demir ihtiva eden bu küller demir cevheri olarak kullanılır.

Pelet halinde sinterleştirildikten sonra yüksek fırına gönderilecek olan küllerin içerisinde, teknolojik yönden değerlendirilebilecek miktarlarda, bakır, kurşun, çinko, kobalt, nikel, altın ve gümüş bulunmaktadır. Bu metallerin ve bileşiklerinin yüksek fiyatlarla satış imkânının bulunması, küllerin değerlendirilmesindeki ekonomik önemi arttırmaktadır.

Pirit küllerinin değerlendirilmesi oldukça eski bir konudur. Çoğunlukla NaCl olan klorürleştirici bir madde- nin katılmasıyla ve hava fazlasıyla kavrulan küllerdeki % 0,8 - 1,3 civarında bulunan bakırın kazanılması ilk olarak Duisburger Kupferhütte'nin çalışmalarıyla mümkün olabilmıştır (20).

Klorürleştirici kavurma metodunun ampirik geliştirilmesi 19. yüzyılda İngiltere'de yapılmış ve Henderson prosesi olarak tanınmıştır (4). 19. yüzyıl ortalarında ise Almanya'da işletmeye açılan Duisburger Kupferhütte fabrikası, konunun teknik açıdan değerlendirilmesini yapan ilk kuruluş olmuştur.

Teknolojinin sülfat asidine, demir ve alaşımlarına duyduğu ihtiyacın artmasına paralel olarak pirit küllerinin değerlendirilmesiyle ilgili araştırmalar da hızlanmış, yeni metodlar bulunmuş veya bilinen metodlar geliştirilmiştir.

Buna bağlı olarak, pirit kavuran fabrika sayılarının zamanla artması, pirit külü kapasitesini büyütmüş, Tablo : 1 de gösterilen değerlere ulaştırmıştır.

Ü L K E L E R	Pirit Külü Kapasitesi (Ton)
BATI ALMANYA	1. 382. 000
İTALYA	1. 205. 000
İSPANYA	806. 000
FRANSA	378. 000
İSVEÇ	350 000
PORTEKİZ	231 000
HOLLANDA	190 000
BELÇİKA	162 000
İNGİLTERE	143. 000
FİNLANDİYA	103. 000
DANİMARKA	95. 000
DİĞERLERİ	291. 000
T O P L A M :	5. 336. 000

Tablo :1- 1965 yılı pirit külü kapasitesinin ülkelere göre dağılımı.

Dünyada pirit küllerini klorürleştirici kavurma ile değerlendirilen fabrikalar kapasiteleri ile birlikte Tablo : 2 de gösterilmiştir.

Tablo: 1 ve Tablo: 2 nin karşılaştırılmasından, 5 336 000 ton kapasitedeki pirit küllerinin yaklaşık olarak % 70' inin 3 700 000 tonluk kapasite ile değerlendirildiği görülmektedir.

F A B R İ K A L A R P İ R İ T K Ü L Ü K A P A S İ T E S İ
(Ton)

Duisburger Kupferhütte	2. 000. 000
Ertel Bieber and Co Hamburg	300. 000
Metallhüttenwerke Lübeck AG	200. 000
Sachtleben AG Homberg	200. 000
Reymersholm Gamla AG, Helsingborg	75. 000
Reymersholm Gamla AG, Oskarshamm	75. 000
Montecatini Werke Porto Marghera	130. 000
Companhia Uniao Fabril Barreiro	300. 000
Metal Quimica del Nervion SA Bibao	150. 000
R O M A N Y A	150. 000
J A P O N Y A	100. 000
T O P L A M	3.700. 000

Tablo: 2, 1965 yılında pirit küllerini değerlendiren fabrikaların kapasiteleri.

Türkiye'de pirit kavuran altı fabrika toplam olarak 2.000 ton/gün'e yaklaşan kapasitede çalışmaktadır. Bu fabrikaların yerleri, işledikleri pirit yatakları ve ton/gün cinsinden kapasiteleri Tablo : 3 de verilmiştir.

TÜRKİYE'DE PİRİT KAVURAN FABRİKALAR

Y E R İ	KAPASİTESİ (t/24h)	KULLANILAN YATAK
SAMSUN	580	MURGUL - KIBRIS
BANDIRMA	300	MURGUL
MERSİN	490	KIBRIS
İSKENDERUN	560	KÜRE
İZMİT	35	KÜRE
ÇAYCUMA	15	KÜRE

Tablo : 3 , Türkiye'deki pirit kavuran fabrikaların durumu (x)

Kıbrıs piriti her ne kadar Türkiye orijinli değilse de Tablo:3 'ün tetkikinden görüleceği üzere, büyük kapasitelerde çalışan Samsun ve Mersin fabrikalarının Kıbrıs piritini işlemeleri bu pirit küllerinin çalışmalara dahiliğini gerektirmiştir.

Pirit küllerinin fiziksel ve kimyasal bakımdan çeşitli özellikler göstermesi, piritlerin mineralojik farklılıklarına ilaveten değişik işletme şartlarında kavrulmuş olmalarından ileri gelmektedir. Bu değişik özellikler, pirit küllerinin değerlendirilmesindeki optimum çalışma şartlarının farklı olmasını gerektirmektedir.

Nitekim, Finlandiya, İtalya, Japonya, Almanya, İspanya ve Kanada gibi pirit küllerini değerlendiren ülkelerin farklı metod ve çalışma şartları uyguladıkları görülmüştür ⁽⁵⁰⁾.

(x) : Tablodaki değerler, ilgili fabrikalarla yazışma sonucu yetkililerce verilen bilgilerden toplanmıştır.

Bu konudaki araştırmalar sonunda çok sayıda yayın yapılmış, patentler alınmış, hatta konuyla ilgili araştırmalar yapmak üzere araştırma enstitülerinde bölümler kurulmuştur⁽⁵⁰⁾.

Tablo: 3 ' n tetkikinden anlaşılacağı üzere 2 000 ton/günlük kapasiteye sahip olan ülkemiz için pirit küllerinin değerlendirilmesindeki önem açıktır. Yurdumuzda da bu konunun T. B. T. A. K. 'nun Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsünde, Etibank' ın projesi olarak incelenmesi proğramlanmıştır.

şimdiye kadar, Türkiye'de pirit küllerinin değerlendirilmesi üzerinde bir araştırma yapılmamıştır. Bu noktadan hareket edilerek, Türkiye'deki pirit küllerinin değerlendirilmesindeki optimum alışma Şartlarının laboratuvar çapındaki deneylerle tespiti çalışmanın amacı olarak ele alınmıştır.

GENEL BİLGİ

Piritlerin kavrulmasında sülfür halindeki bileşiklerden kükürtdioksit üretilirken, bir yandan da metal oksitleri ele geçmektedir. Bunun sonucu olarak, pirit küllerinin esas yapısını Fe_2O_3 teşkil etmektedir. Az miktarda $Fe_2(SO_4)_3$ da bozunmadan külde kalabilmektedir. Tali derecede bulunan Cu_2S 'ün ise bir kısmı CuO yapısına kadar giderken bir kısmı da $CuSO_4$ basamağında kaldığından, toplam bakırın % 30-50 kadarı suda çözünebilen bakır bileşiği halinde olabilmektedir.

Bütün bu değişik oluşum imkânlarının, kavurma ürününün mineralojik, fiziksel ve kimyasal yapısına, kavurma atmosferine ve katalitik etkilere bağlı olduğuna dair bilgiler vardır⁽¹⁷⁾.

Gerek bu yapı farkları ve gerekse teknolojik şartlar küllerin değerlendirilmesinde temelini iki ana prensipten alan çok sayıda metodun geliştirilmesine yol açmıştır.

Pirit küllerindeki metallerin kazanılmasıyla değerlendirmede uygulanan iki ana prensipten birine göre küller, direkt olarak su veya seyreltik asitlerle muamele edilir. Böylelikle çözünebilen bakır bileşiklerini çözücü fazına geçerek demir oksitten ayrılır.

Güç çözünebilen bileşiklerini halinde olan bakırın, klorürleştirici maddeler ve hava fazlasıyla kavruktan sonra seyreltik asit fazına alınma imkânını sağlayan metod ise ikinci ana prensibin esasını teşkil eder^(16, 49).

Cevherin karakteri, kullanılan tuzun şekli ve miktarı kavurma ürününün bileşimi üzerine etki eden faktörlerdendir. Pirit cevherindeki $CaCO_3$ 'ün kavurma sırasında teşekkül eden CaO tarafından $CaSO_4$ vererek SO_3 tutması şeklinde, kavurma ürününe olumsuz etkiler yaptığı bilinmektedir. Böylece bağlanan SO_3 , $CuSO_4$ teşkiline engel olmakta, ancak az miktarda $CuCl_2$ teşekkül edebilmektedir⁽⁴²⁾.

Bakırın yüksek temperaturdeki kavurma ürünlerinde düşük çözünürlük göstermesi, yüksek sıcaklıklarda artan oksitleyici kavurmanın geri dönmesinden ileri gelir.⁽³⁶⁾

Klorürleştirici kavurmada bu az çözünme oranı, piritin CaCO_3 ihtiva etmesinde de görülür. CaO din SO_3 'ü bağlamasından ileri gelen bu zararlı etkinin giderilmesi için küle pirit katılır. Fakat cevherde CaO bulunduğu zaman klorürleştirme sıcaklığı yükselir ve çözme işleminde asid harcaması artar⁽³⁶⁾.

Pirit çoğu zaman bakırla cevherleşmiş haldedir. Piritin klorürleşme prosesinde önemi büyüktür. Çünkü çok kolay kavrulmaktadır. Klorürleşen metallerin, kolay veya güç kavrulabilen minerallerle cevherleşmesi ve meydana gelen kavurma ürününün NaCl ile kolaylıkla yer değiştirebilmesi çok önemlidir⁽²³⁾.

Kükürt fazlası, klorürleştirici maddenin sarfına sebep olduğu gibi, sıcaklığın da istenilen sınırlar arasında ayarlanmasını zorlaştırır. Pirit kükürdü oksitleyici reaksiyona zarar verir. Bundan dolayı gerektiği⁽⁴⁵⁾ taktirde evvelâ oksitleyici bir kavurma ile uzaklaştırılır.

Proseste etkin rol oynayan sadece bakır ve demire bağlı kükürttür. Çinko sülfürün ihtiva ettiği kükürt etkili değildir. Ekzoterm reaksiyondaki ısı ile yakıt tasarrufu sağlamak amacıyla kükürt oranının % 3,5 dan yüksek olması gerekmektedir. Daha az oranda kükürt ihtiva eden küllere uygun miktarda pirit katılması olumlu sonuçlar vermektedir⁽²⁴⁾.

Klorürleştirici kavurmanın yürüyüşü, klorürleştirici olarak katılan tuzun cinsine sıkı sıkıya bağlıdır. NaCl kullanılması halinde, Glauber tuzu teşekkülü için gerekli olan 2 mol NaCl / 1 mol S oranı sağlanmalıdır⁽²⁵⁾.

KCl ile yapılacak klorürleştirici kavurma işlemleri NaCl ile yapılanlara oranla hem daha büyük bir hızla yürümekte, hem de reaksiyon 50°C daha düşük bir sıcaklıkta olabilmektedir.

Ancak bu olumlu yanlarına rağmen KCl'ün pahalı olması teknolojik bakımdan kullanılmamasına sebep olmaktadır⁽⁴³⁾.

Klorürleştirme işleminde CaCl_2 de hızlı ve enerjik tesir etmekte ancak sonraki işlemlerde CaSO_4 halinde çökmesi dolayısıyla kullanılması sakıncalı görülmektedir.⁽⁴²⁾

Yukarıda avantaj ve dezavantajları özetlenen klorürleştirici kavurma maddelerinin miktarını seçmek için külün tane büyüklüğünü, kükürt ve gümüş miktarını göz önüne almak gerekmektedir⁽⁴⁹⁾.

Metal miktarına ekivalent klor temin edebilmek için, kükürt ve metal miktarları arasında uygun oranın seçilmesi lazımdır. Şöyle ki, iki değerli bir metal klorürün kantitatif teşekkülü 2 mol NaCl gerektirmektedir. NaCl'ün parçalanması, yani klorürleştirici etkiyi yapabilmesi için ise 1 atom kükürde ihtiyaç vardır. Bu nedenle bakır için en düşük olarak Cu/S/NaCl: 2/1/2 oranlarının gerekli olduğu tespit edilmiştir⁽¹⁷⁾.

Büyük işletmelerde, Zn ihtiva eden pirit külleri için bu oran Cu/S/NaCl : 1/3,5/6,5 sınırındadır⁽³⁷⁾.

Pratikte elde edilen mol oranları ile teorik mol oranları arasındaki fark reaksiyonun tamlik derecesi hakkında bir fikir verebilir⁽¹⁷⁾.

Klorürleştirici kavurma sonucu teşekkül eden metal klorürleri ile tuzların meydana getirebileceği çift tuzların teşekkülü önemlidir. Böylece metal klorürlerinin parçalanması önlenmiş olur. Cu/S/NaCl : 1/2,8/5 oranı bu amaç için en uygunu olup ortalama % 16 NaCl ile çalışılmaktadır⁽²²⁾.

1 Cu_2S / 4 Ham Tuz (NaCl-KCl) karışımıyla 315° C da olan klorürleştirici kavurma reaksiyonlarında bakırın 1/3'ü suda, 2/3'ü ise asitte çözünen şekle dönüşür. Pratikteki tuz oranı, teorik olarak bulunandan daha büyüktür ve % 8-12 NaCl'e ulaşır⁽⁴⁴⁾.

Tuzun buhar baskısı, meydana gelen metal klorür-lerinkinden fazla ise artan tuz miktarıyla ters orantılı olarak metal klorürlerinin uçuculuğu azalır⁽¹⁷⁾.

Kavurma atmosferi de kimyasal değişimlere bir reaksiyon komponenti olarak katılır ve değişimlerin yürüyüşü atmosferin durumuna bağlıdır. Örneğin hava fazlasıyla sağlanan kavurma atmosferinde oksijen reaksiyon komponenti olarak katılır ve tuz beraberliğinde⁽⁴²⁾ katı faz reaksiyonu ile sülfür-klorür dönüşümünü sağlar,

Ayrıca su buharının bulunması, oksijene oranla sülfürler üzerinde daha az bir parçalayıcı etki yapar. Sülfür filizlerinde kavurma hızlanmaz, ancak yüksek sıcaklıklarda su buharı, kavurmanın gidişine olumlu bir etki yapar. SO_3 teşekkülü için, ortamda O_2 taşıyıcı olarak Fe_2O_3 ve CuO gibi metal oksitlerine ihtiyaç vardır⁽³³⁾.

Sülfürlerin ekzoterm kavrulması, $250-300^\circ C$ ye kadar ısıtmak suretiyle gerçekleşir. Kavrulan cevher kükürtçe ne kadar zenginse reaksiyon o kadar kuvvetli olur ve sıcaklık yükselir.

Kükürdün bakır veya demir gibi kolay tutuşan maddelere veya çinko gibi zor tutuşan maddelere bağlı bulunmasının reaksiyon hızı ve sıcaklık üzerindeki rolü büyüktür. Birçok hallerde $375-400^\circ C$ arasındaki sıcaklık, şiddetli reaksiyon için yeterlidir. Daha düşük sıcaklıklarda $CuCl_2$, CuO teşkiliyle parçalanarak suda çözünmeyen $CuCl$ ve $3 CuO$ meydana gelir. Böylelikle olumsuz sonuçlar ortaya çıkar. $500^\circ C$ nin üzerinde ise oksitleyici kavurma etkili olmaktadır. Hava fazlası oksitleyici kavurmaya sebep olmakta, dolayısıyla kavurma ürünündeki suda çözünen bakır miktarını azaltarak asit harcamasını yükseltmektedir⁽⁴⁵⁾.

Uygulamada ayrı bir çalışma şekli olan, Uçucu klorürleştirici kavurmada (Klorürleştirici Buharlaştırma) ise pratik klorürleştirme sıcaklığı $1000^\circ C$ nin üzerindedir. Böylelikle meydana gelen klorürler

buharlaşırlar ve metaller gangdan ve uçucu olmıyan kısımlardan iyice ayrılmış olur⁽¹⁰⁾.

Klorürleştirici madde olarak NaCl, CaCl₂, Cl₂ kullanılmaktadır. Meydana gelen metal klorürlerinin buharlaşma noktaları şöyledir :

CuCl : 1367°C (500°C nin üzerinde buharlaşmaya başlar). ZnCl₂: 730°C , PbCl₂: 900°C, AgCl : 1554°C .

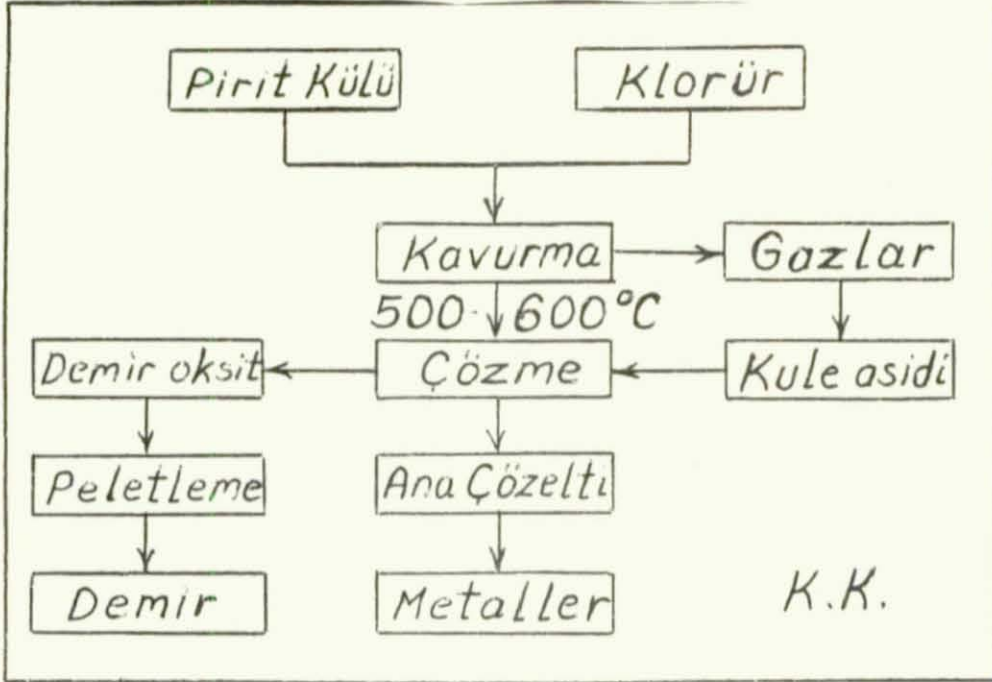
Klorürleştirici kavurmaya ait literatürde raslanılan teorik bilgiler özetlenmiştir. Konunun teknik tatbikatına ait araştırmalarda ise klorürleştirici kavurma (K.K.) ve klorürleştirici buharlaştırma (K.B.) olmak üzere iki ana metod tespit edilmiştir.

1. Klorürleştirici Kavurma :

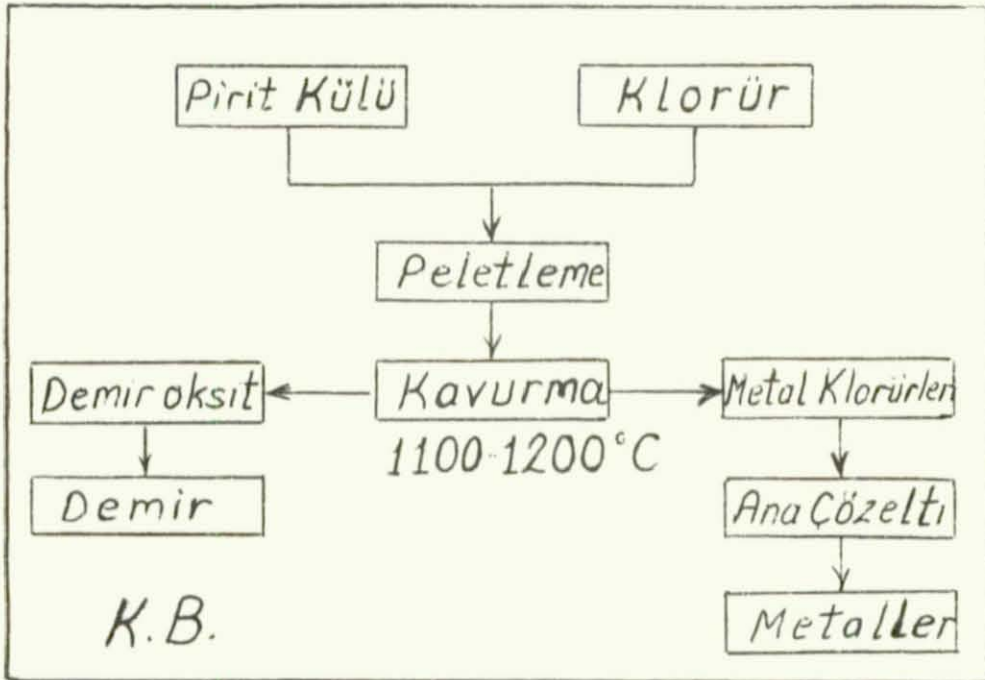
Çoğunlukla sabit bir yatakta, klorürleştirici madde olarak NaCl, CaCl₂ ve Cl₂ kullanılarak, 500-600°C arasında çalışılmaktadır. Reaksiyon sonucu çıkan gazlar HCl, SO₂, SO₃, Cl₂ yıkama kulelerinde tutularak kule asidi elde edilmektedir. Bu asit çözücü olarak kullanılmaktadır. Çözünen tali metaller çeşitli metodlarla asid çözeltisinden elde edilmekte, geri kalan saf demir oksid de sinterleştirilmiş peletler halinde demir ve alaşımlarının eldesi amacıyla cevher olarak kullanılmaktadır. Metodun ana akım şeması Tablo:4 de verilmiştir.

2. Klorürleştirici Buharlaştırma :

Metodun esası, demir dışındaki metallerin klorürleri halinde buharlaşarak demir oksitten ayrılmasıdır. Pirit külleri HCl, CaCl₂, NaCl, Cl₂ ile genellikle akışkan bir yatakta 1100-1200°C da klorürleştirilir. Örneğin Japonların KoWa-Seiko prosesinde küller gerekli miktarda CaCl₂ ile karıştırılıp peletlendikten sonra klorürleştirici buharlaştırmaya tabi tutulmaktadır. Önce tozlarından ayrılan metal klorürleri suda çözülür ve bu çözeltiden metaller çeşitli metodlaryardımlıyla elde edilir. Tasfiye edilen peletler doğrudan doğruya yüksek fırına verilir. Klorürleştirici olarak klor gazı kullanıldığında peletler kavurma fırınında gaz ile muamele edilir. Metodun ana akım şeması Tablo : 5 de verilmiştir.



Tablo: 4, Klorürleştirici Kavurma Metodunun Ana Akım Şeması



Tablo: 5, Klorürleştirici Buharlaştırma Metodunun Ana Akım Şeması

Klorürleştirici kavurma ve klorürleştirici buharlaştırma metodlarının genel karşılaştırılması :

1. K. B. metodu K. K. metoduna oranla daha hızlıdır.
2. K. B. metodunda ince taneli külleri saflaştırmak mümkündür.
3. K. B. metodunda küllerin önce pelet haline getirilmesi gerekir.
4. K. B. Metodunda , peletler aynı fırında kavrulup klor gazı ile muamele edildiğinden fırın dizaynı zordur.
5. K. B. metodunda çıkış gazlarından metallerin açığa çıkarılması daha zordur, fakat demir oksidin saflaştırma derecesi daha iyidir.
6. K. B. metodunda fazla kurşun ihtiva eden cevherlerde kurşunu kazanmak için ayrı bir işlem gerekli değildir.
7. K. B. metodu, K. K. metoduna oranla daha masraflı.

Literatürde çeşitli ülke ve fabrikalarda, pirit küllerinin saflaştırılmasında kullanılan şu metodlara rastlanılmıştır :

Klorürleştirici kavurma için akışkan yatakta, SO_3 , HCl , Cl_2 ihtiva eden oksitleyici gazlarla $550-650^\circ\text{C}$ arasında çalışılmıştır⁽⁵⁾.

İspanya pirit külleri, 500°C civarındaki bir sıcaklıkta % 10 kaya tuzu katılarak bir saat kavrulmak suretiyle⁽⁶⁾ ve bakiyede 0,15 Cu kalacak şekilde değerlendirilmiştir .

Klor gazı ile iki saat kadar düşük sıcaklıkta kavru lan küller, seyreltik sülfat asidi ile çözülerek % 94,7 Cu verimi elde edilmiştir⁽⁷⁾.

Pirit küllerinin değerlendirilmesinde en iyi sonuçlar $550-650^\circ\text{C}$ de NaCl ile 3,5-4 saat kavurma ve % 1 lik HCl ile 1-2 saat çözme ile % 83 Cu verimi olarak tesbit edilmiş bulunmaktadır⁽²¹⁾.

Klorürleştirici kavurma, tuz fazlasıyla $580-650^\circ\text{C}$ da yapılmaktadır. Bu sıcaklık CuSO_4 teşekkülü için en uygun olanıdır⁽³¹⁾.

Ayrıca cevhere % 8-10 oranında NaCl katılarak 430-480°C civarında çalışılmakta ve klorür miktarının artmasıyla gümüş verimi yükselmektedir⁽⁴⁸⁾.

Klorürleştirici kavurma metoduyla çalışan tesislerin optimal şartları ve bakır verimlerini kısaca gözden geçirdikten sonra klorürleştirici buharlaştırma metodunun teknik tatbikatına ait literatürde şu değerlere rastlanılmıştır.

Pirit külleri, 1220-1250°C da 2 saat müddetle teorik miktarın % 400'ü CaCl₂ ilavesiyle klorürleştirici buharlaştırmaya tabi tutulmuş ve % 88 Cu verimi elde edilmiştir⁽¹⁾.

Akışkan yatakta, 850-950°C da klorlu hava atmosferinde 100 dakika bırakılan külde, bakiyede % 0,02 Cu kalmaktadır⁽⁹⁾.

Yine akışkan yatakta, % 1,2 klor gazı ile çalışıldığında 900°C de 30 dakika yeterli olmaktadır. Aynı kül için sabit yatakta % 5 NaCl veya % 3 CaCl₂ ile 30 dakikalık bir sürede 900-1000°C lik bir sıcaklıkta kavrulması gerekmektedir⁽¹²⁾.

% 10 NaCl ile 1050-1100°C de % 90 verimle bakırın kazanılması mümkün olabilmiştir⁽²⁷⁾.

% 6-12 NaCl ve 1000-1200°C lik çalışma şartlarında bakırın % 95'i elde edilebilmiştir⁽²⁶⁾.

Pirit külleri % 3,5-4 klor ortamında, % 83 Cu verimiyle 1050°C de değerlendirilmiştir⁽²⁸⁾.

Pirit küllerinin 1000°C de, seyreltik klor atmosferinde kavrulmasıyla bakiyedeki bakır % 0,047 ye kadar düşürülebilmektedir⁽³²⁾.

% 10 Cl₂ iye 900°C de döner bir fırında çalışılarak bakırın kazanılması mümkün olmuştur⁽³⁹⁾.

Pirit küllerindeki bakır, 500-1000°C de % 1-10 Cl₂ ihtiva eden hava akımında ısıtılarak değerlendirilmiştir⁽⁴⁰⁾.

Küller, % 8 CaCl_2 ile 1130°C da 60 dakika kavruktan sonra, bakiyede % 0,03 bakır kalmıştır⁽⁴¹⁾.

% 2-6 oranındaki CaCl_2 ile $1100-1350^\circ\text{C}$ civarında kavruktan sonra bakiyede % 0,18'e kadar düşürülebilmektedir.⁽⁴⁷⁾

Klorürleştirici buharlaştırmada en az CaCl_2 kullanarak en yüksek verimin elde edilmesi 1100°C da su ve SO_2 bulunan atmosferde çalışmak suretiyle mümkün olabilmektedir.⁽⁵¹⁾

Çok ince öğütülmüş pirit külüne su ortamında klor gazı gönderilmekte, bakır klorür ve sülfat haline geçirilerek su ile ayrılabilir.⁽³⁾

Literatürde pirit küllerinin değerlendirilmesi için, sülfatlaştırıcı kavurma metoduna da rastlanılmıştır. Bu metodun tatbikatlarından bazıları şöyledir.

Pirit külleri, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün doymuş bir çözeltisi ile karıştırılarak 500°C da 60 dakika ısıtılmakta ve % 2 H_2SO_4 ile çözülerek bakiyede 0,072 Cu kalmaktadır.⁽²⁾

52 Bé lik sülfat asidi ile nemlendirilmiş küller, 590°C da 2-4 saat ısıtıldığında, bakırın % 90'nı suya, % 97'si ise, % 4 lük H_2SO_4 'e alınarak değerlendirilebilmektedir.⁽⁸⁾

Pirit külleri, % 2 H_2SO_4 ile karıştırılıp ısıtıldığında bakiye su ile alınabilmekte ve bakırın ancak % 0,07'si külde kalmaktadır.⁽²⁾

Döner fırında, % 10 luk $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile 1 saat $500-600^\circ\text{C}$ da kavruktan sonra bakiyede % 0,08 Cu kalmaktadır.⁽⁴⁶⁾

Kül, odalar sülfat asidi ile nemlendirilmekte, $500-600^\circ\text{C}$ de kavruktan sonra, % 4 lük H_2SO_4 ile muamele edilmektedir. Bu surette bakırın % 97'si kazanılmaktadır.⁽⁵²⁾

Pirit küllerinin değerlendirilmesinde diğer bir metod da küllerin çeşitli çözücülerle (su ve seyreltik asidler) muamele edilerek çözünebilir metal bileşiklerinin demir oksitten ayrılmasıdır. Böyle bir tatbikatın ekonomik ölçüde başarılı olabilmesi için, pirit küllerindeki bakırın çoğunlukla oksid ve sülfat şeklinde olması gerekir.

Tatbikattaki bazı örnekler şöyledir:

İnce taneli küller magnetik seperatörden geçirilerek tane büyüklüklerine göre ayrılır. Küçük taneli olan non-magnetik kısımlardan bakır asidli suyla alınabilmektedir. Büyük taneli magnetik kısımlarda ise bakır çözünmeyen bileşikleri halinde olduğundan klorürleştirici kavurma gereklidir⁽¹¹⁾.

Küllere % 5 NaCl katılması HNO₃ ile yapılacak çözümlendirme için olumlu netice vermektedir⁽¹⁴⁾.

Nitrat asidiyle çözmeye, en uygun çalışma şartları olarak 1/1, Kül/HNO₃ oranı ve 70° C çözme temperaturü tesbit edilmiş bulunmaktadır⁽¹⁵⁾.

Küllerin % 14 lük CaCl₂ çözeltisiyle 12 saat muamele edilmesi sonucu % 95,5 Cu verimine ulaşılmaktadır.⁽¹⁸⁾

Bakır miktarının 1/3' ü su ile yapılan çözmeye elde edilebilmiş, % 4 lük H₂SO₄ ile oda temperaturünde verim % 60'a yükselmiş, ısıtılmakla % 65'e ulaşmıştır. Asit konsantrasyonunun % 20 ye kadar arttırılmasıyla verimde bir değişme görülmemiştir⁽¹⁹⁾.

Küldeki bakiye sülfür miktarı bakırın çözünme derecesini düşürmekte, sülfat kükürdü ise olumlu etki yapmaktadır. Külün magnetik kısımlarının çözünürlüğü düşük, non-magnetik kısımlarının yüksektir⁽³⁴⁾.

Biz, Türkiye'deki pirit küllerinin değerlendirilmesi çalışmasında, laboratuvar çapındaki deneylerimizde, direkt çözme ve klorürleştirici kavurma metodlarını kullanarak bakırın pirit küllerinden optimum şartlarla elde edilmesini araştırdık.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

1. ANALİZ SONUÇLARI :

A- KİMYASAL ANALİZLER :

Bilindiği gibi, pirit külleri ana olarak bir hematit magnetit karışımıdır. İçinde düşük yüzdelerde, bakır, kükürt, silis, kalsiyum, alüminyum, potasyum, kurşun, çinko, kobalt, nikel, altın ve gümüş ihtiva eder.

Pirit küllerinde yapılan kantitatif analizler, Duisburger Kupferhütte tarafından tavsiye edilen, 'Analyse der Metalle , Betriebsanalysen, 1. und 2. Band Springer-Verlag , 1961 Berlin ' adlı kitaptan yararlanılarak yapılmıştır. Küllerin değerlendirilmesinde önemli olan elementlerin analiz sonuçları Tablo : 6 da toplu olarak verilmektedir.

Analiz sonuçlarının incelenmesinden, en büyük bakır yüzdesinin Murgul pirit külünde olduğu görülmektedir. Küre pirit külünün bakır miktarı da iyi nitelendirilebilir, fakat Kıbrıs külünün bakır değeri düşüktür. (2, 6, 7, 12, 34, 35, 52)

Bütün küllerdeki çinko ve kurşun miktarı, literatürde raslanılan değerlerin altındadır (6, 9, 12, 41, 47)

Küre pirit külündeki kobalt miktarı önemlidir (9, 34, 37) Pirit küllerindeki bakiye kükürt ortalamanın altındadır.

Küçük taneli ve bakiye kükürt miktarı az olan pirit küllerinde, bakırın çözünürlük derecesini yükseltmek için, kavurma sırasında flotasyon piriti katılır (13)

Bulunan Madde (%)	MURGUL	KÜRE	KIBRIS
DEMİR	51 - 53	60 - 61	55 - 57
BAKIR	1.2 - 1.5	0.85 - 0.96	0.40 - 0.45
ÇİNKO	0.17 - 0.26	0.15 - 0.22	0.10 - 0.13
KURŞUN	0.15	0.015	0.020
KOBALT	0.015	0.3	-
KÜKÜRT	2.36 - 2.75	1.37 - 1.56	0.90 - 0.95
Çözünmeyen	15.30 - 16.00	10.52 - 11.00	8.1 - 8.5
Tane Büyüklüğü (mm)	0.4723	0.1928	0.1156

Tablo : 5 Türkiye'deki pirit küllerinin kantitatif elementel analiz sonuçları.

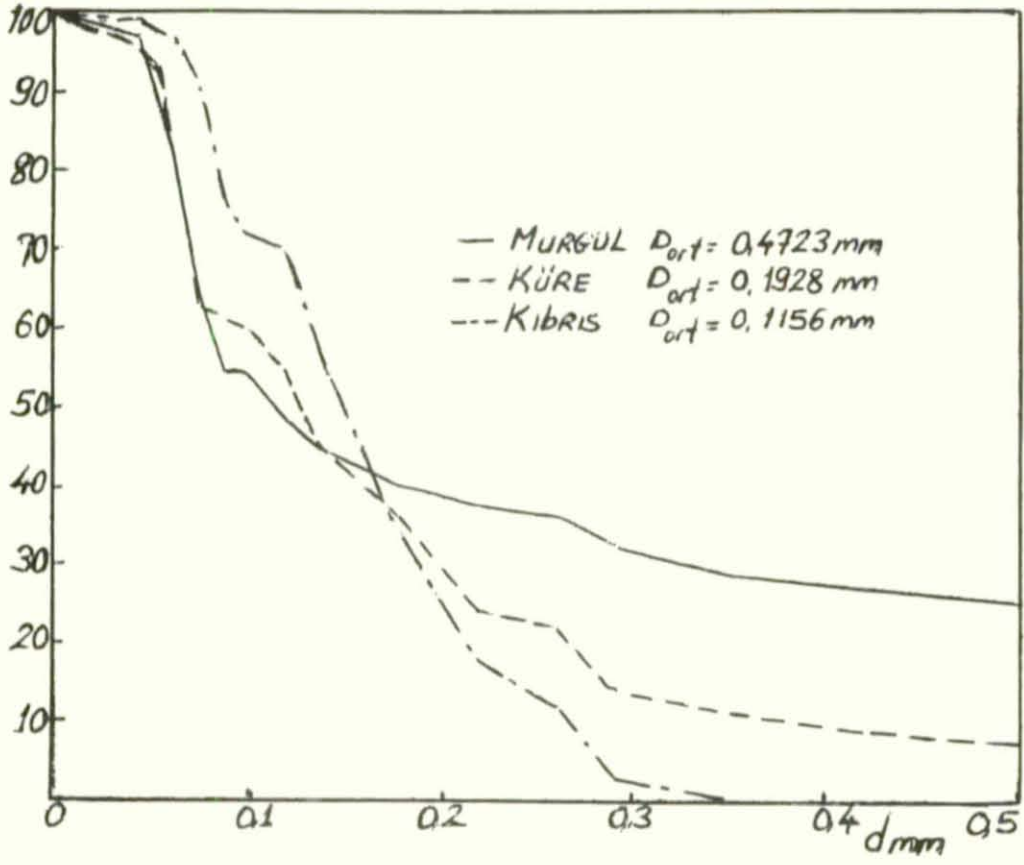
B - ELEK ANALİZİ :

Pirit külleri akışkan yatakta kavrukluklarından tane büyüklükleri düşüktür. (1,6,28)

Elek analizleri ASTM standartlarına göre yapılmış bir seri elek üzerinde yapılarak ortalama değerler alınmıştır. Analiz sonuçları Tablo : 6 ve Şekil : 1 de gösterilmiştir.

Elek analizi sonunda, Murgul pirit külünde $D_{ort} = 0,4723$ mm, küre pirit külünde $D_{ort} = 0,1928$ mm ve Kıbrıs pirit külünde $D_{ort} = 0,1156$ mm değerleri bulunmuştur.

Bütün analizler, fabrikalar tarafından ortalama kaydıyla gönderilen pirit külü numuneleri üzerinde yapılmıştır.



Şekil : 1, Türkiye'deki pirit küllerinin kumülatif elek analizi.

ELEK ANALİZİ		Murgul Külü		Küre Külü		Kıbrıs Külü	
Tane (dmm)							
Büyüklüğü		%	Kum	%	Kum	%	Kum
	2.38	9.70	9.70	0.84	0.84	-	-
2.38	- 2.00	1.93	11.63	0.60	1.44	-	-
2.00	- 1.68	0.83	12.46	0.35	1.79	-	-
1.68	- 1.42	1.80	14.26	0.10	1.89	-	-
1.42	- 1.19	0.97	15.23	0.57	2.46	-	-
1.19	- 1.00	1.93	17.16	1.18	3.65	-	-
1.00	- 0.84	1.80	18.96	0.96	4.64	-	-
0.84	- 0.71	1.66	20.62	0.78	5.41	-	-
0.71	- 0.59	1.52	22.14	1.16	6.57	-	-
0.59	- 0.50	2.20	24.34	1.54	7.11	-	-
0.50	- 0.42	0.97	25.31	0.48	7.59	-	-
0.42	- 0.35	2.34	27.65	1.88	8.47	0.09	0.09
0.35	- 0.29	1.66	29.31	1.67	10.14	0.38	0.47
0.29	- 0.26	3.18	32.49	3.74	13.88	2.06	2.53
0.26	- 0.22	3.70	36.19	8.24	22.12	9.60	12.13
0.22	- 0.18	1.10	37.29	1.85	23.97	5.80	17.93
0.18	- 0.15	2.50	39.79	11.95	35.92	16.20	34.13
0.15	- 0.13	5.10	44.89	8.40	44.30	22.00	56.13
0.13	- 0.10	4.80	49.69	10.95	55.25	14.20	70.33
0.10	- 0.087	3.88	54.54	4.86	60.11	1.74	72.07
0.087	- 0.076	0.22	54.76	0.50	60.61	4.05	76.12
0.076	- 0.063	9.60	64.36	2.72	63.33	15.00	91.12
0.063	- 0.055	17.00	81.36	18.60	81.93	5.80	96.92
0.055	- 0.045	10.60	91.96	11.80	93.73	0.92	97.84
0.045	- 0.039	5.10	97.06	2.84	96.57	1.20	99.04
	0.039	2.94	100.00	3.43	100.00	0.96	100.00

Tablo : 6, Türkiye'deki pirit küllerinin tane büyüklüklerinin dağılımı.

C. X-IŞINLARI KALİTATİF
ANALİZİ :

Pirit küllerinin X-Işınları ile kalitatif analizleri yapılmıştır. Numuneler öğütülerek, 325 mesh'in altına elenmiştir. Cihazın özel alüminyum kaplarında 20 ton ile basılarak düzgün bir yüzey elde edilmiştir.

Bu şekilde hazırlanan numunelerin iki ayrı deney şartlarında kalitatif analizleri yapılmıştır. Birinci çalışma şekli hafif elementleri, ikinci çalışma şartı ağır elementleri tayinde kullanılmıştır.

Birinci deney serisinde çalışma şartları şöyledir:

Cihazın Markası : Philips
Cihazın Modeli : PW - 1410
Kamera Cinsi : Spektrometre
Deneyin yapıldığı sıcaklık : 20 °C
Tüp : Tungsten
Yüksek voltaj : 40 KV
Akım şiddeti : 20 mA
Sayaç tipi : Metan-argon karışımı gaz akışlı
orantılı sayaç
Çalışma potansiyeli : 550 bölme
Alt seviye : 215 bölme
Tarama hızı : 2⁰/ dak
Zaman sabiti : 1 sn
Yazıcı kağıd hızı : 10₃ mm/dak
Enerji zayıflatması : 2³
Tam skala sapması : 10 000 sayma/saniye
Analizleme kristali : PET
Ortam : Vakum
Numune dönüş hızı : 60 rpm

Yukardaki deney şartlarında pirit küllerinin kalitatif analizinde : Demir, kalsiyum, bakır, potasyum, silis, çinko, alüminyum ve kükürde ait pikler bulunmuştur.

Pirit küllerinin eğrileri şu sıraya göre verilmiştir: Murgul, Şekil:2, Küre, Şekil:4, Kıbrıs, Şekil:6 .

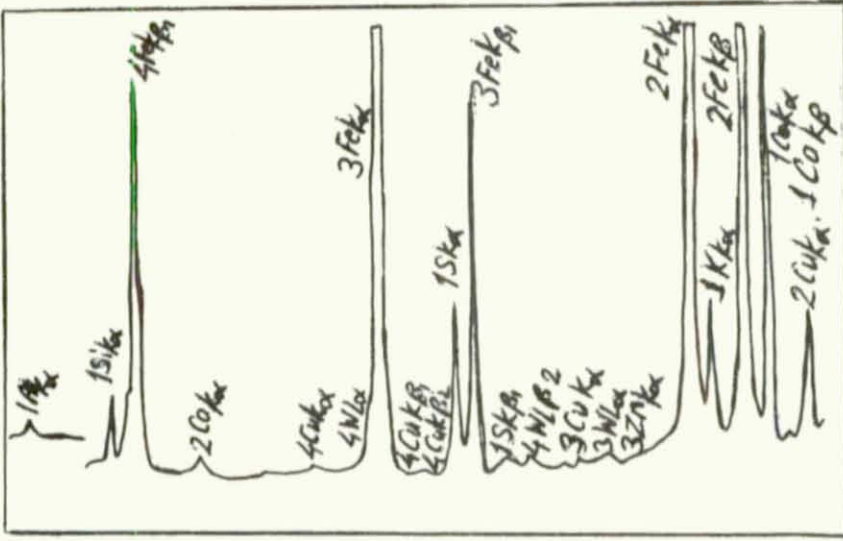
Deney sırasında, demir piklerinin şiddetini düşürmek için pik yerlerinde alüminyum filtre kullanılmış ve tam skala sapması 20 000 sayma / saniyeye çıkarılmıştır.

Ağır elementlerin tesbitine uygun olan ikinci deney serisiyle yapılan çalışmada bulunan pikler şunlardır: Demir, bakır, kurşun , çinko, kobalt.

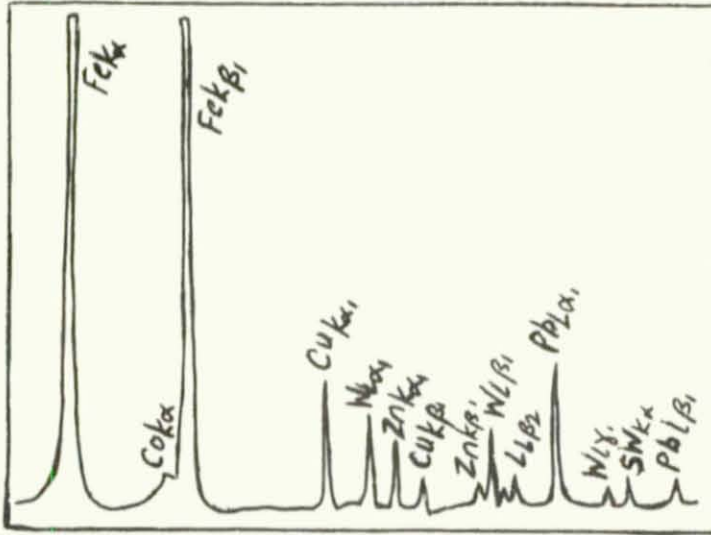
Pirit küllerinin eğrileri, Murgul , Şekil:3, Küre, Şekil:5, Kıbrıs, Şekil:7 sırasıyla verilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan deney şartlarından farklı olanları aşağıda verilmiştir:

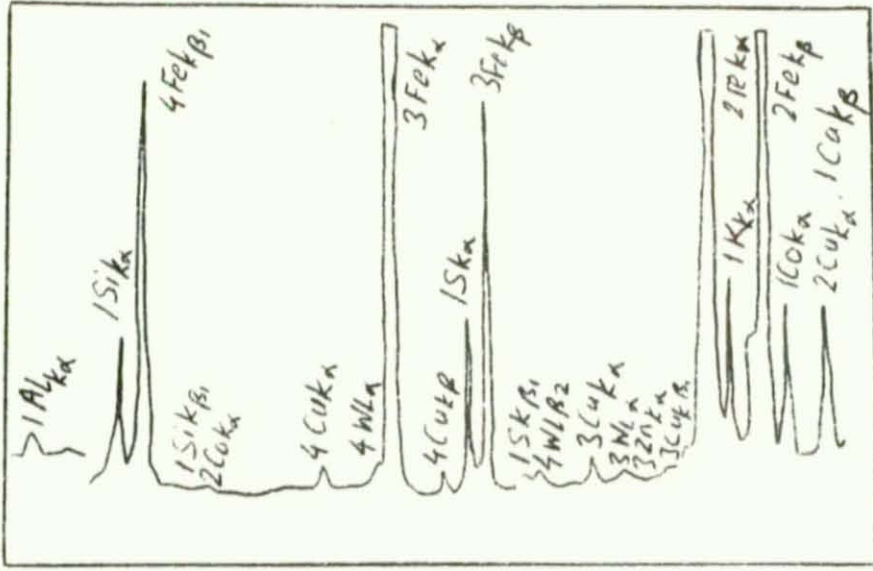
Yüksek voltaj	: 50 KV
Akım şiddeti	: 16 mA
Sayaç tipi	: Pırıltılı sayaç
Çalışma potansiyeli	: 298 bölme
Tarama hızı	: 1 ^o / dak
Zaman sabiti	: 0,4 sn
Analizleme kristali	: LiF
Ortam	: Hava



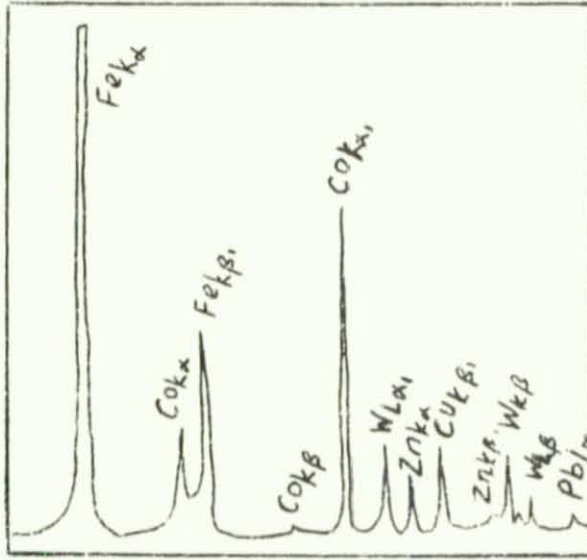
Şekil : 2 , Murgul pirit külünün hafif elementlerinin eğrisi



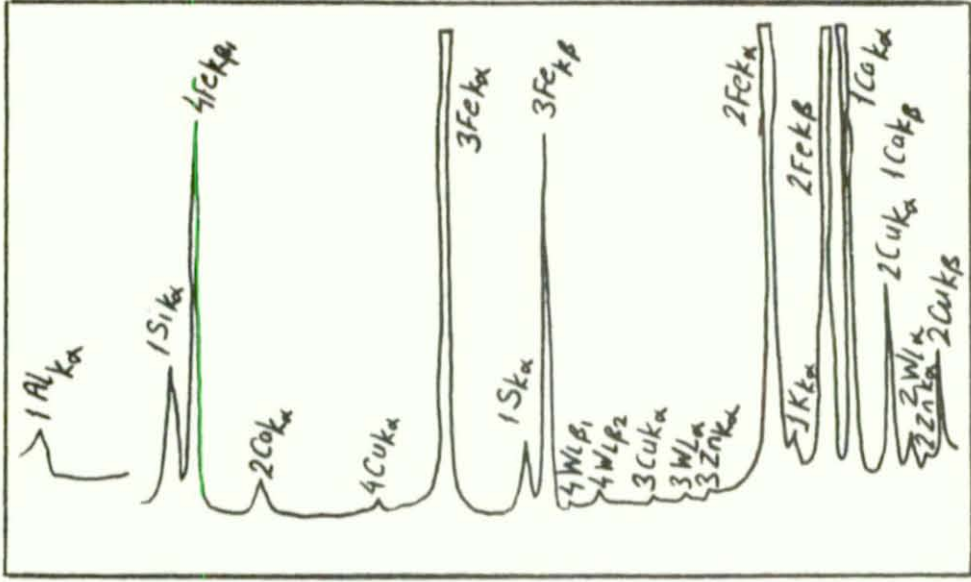
Şekil : 3 , Murgul pirit külünün ağır elementlerinin eğrisi



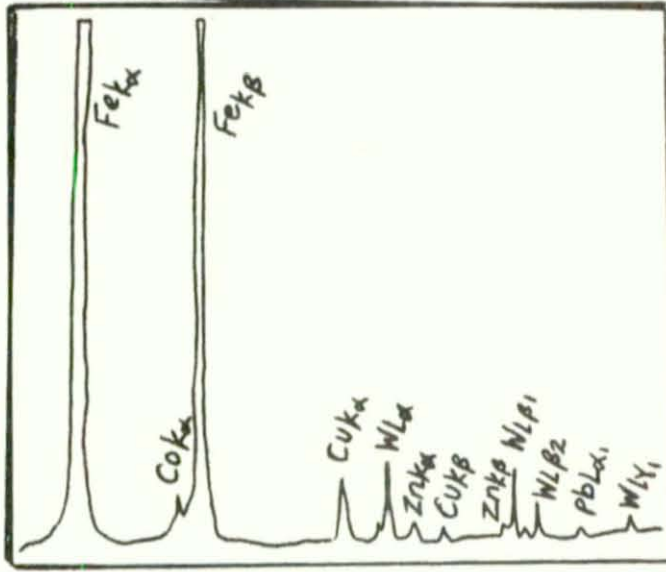
Şekil : 4, Küre pirit külünün hafif elementlerinin eğrisi



Şekil : 5, Küre pirit külünün ağır elementlerinin eğrisi



Şekil : 6, Kıbrıs pirit külünün hafif elementlerinin eğrisi



Şekil : 7 , Kıbrıs pirit külünün ağır elementlerinin eğrisi

2. PİRİT KÜLLERİNDEKİ BAKIR ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ DENEYLERİ:

Küllerimizin fiziksel ve kimyasal özellikleri çözme işlemine uygun bir yapı göstermektedir.

Çözme işlemine uygun olmanın ilk şartı bilindiği gibi tane büyüklüğüdür. Küller akışkan yatakta kavrulmuş piritlerden geldiklerinden tane büyüklükleri düşüktür. Yine aynı nedenle, çözme işleminde negatif rol oynayan bakiye kükürt miktarı küllerimizde azdır⁽³⁴⁾.

Bu iki faktörün olumlu yönde olması, pirit küllerinin klorürleştirici kavurmaya tabi tutulmadan direkt olarak çözücülerle muamelesi fikrini vermiştir.

Demir oksidin cinsi çözme deneylerinde en önemli faktörlerdendir. Magnetik olan cevherlerde çözünürlük, non-magnetik olanlara oranla çok daha düşüktür⁽³⁴⁾.

Çözme deneylerinde kullanılan şartlar şöyledir :

Pirit külü miktarı : 5 gr
Çözelti hacmi : 100 cm³
Metod : Karıştırma metodu
Analiz metodu : Çözeltiden elektrolizle bakır tayini

Isıtma işleminin tatbik edildiği deneylerde, bir kontakt termometre ile temperatur ayarı yapılmıştır.

Asid miktarının artmasıyla, bakır çözünürlüğünün incelendiği deneylerde asid yüzdesi, hacim yüzdesi olarak alınmıştır.

Bütün deneylerde karıştırma metodu kullanılmış, işlem sonunda kül süzülerek ayrılmıştır. Süzüntüdeki bakır bir elektroliz cihazında, platin katodda çöktürülerek tayin edilmiştir.

A- ÇÖZME SÜRESİNİN BAKIR VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ DENEYLERİ :

Çözme süresinin arttırılmasıyla bakır veriminin ne şekilde değişeceği incelenmiştir. Deney şartları şöyledir :

Sıcaklık : Oda temperaturü
Çözücü : Su
Çözme süresi: 5 , 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 dakika

Deney sonuçları Şekil:8 ve Tablo:7 de verilmiştir. Görüldüğü gibi bakır verimi sürenin uzamasıyla değişmiştir . Elde edilen değerlere göre beş dakikalık karıştırma süresi yeterlidir .

Bu deney şartlarında bakır verimi : Murgul külünde % 70, Küre külünde % 38 ve Kıbrıs külünde % 40 civarında kalmıştır.

Tane büyüklüğü ve bakiye kükürt miktarının yüksek olmasına rağmen Murgul pirit külünün yüksek çözünürlük göstermesinin nedeni magnetit miktarının çok düşük olmasıdır.

B- ÇÖZME TEMPERATÜRÜ DEĞİŞİMİNİN BAKIR VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ DENEYLERİ :

Bu deney serisinde, çözeltili temperaturünün yükselmesiyle bakır verimi arasındaki ilişki araştırıldı.

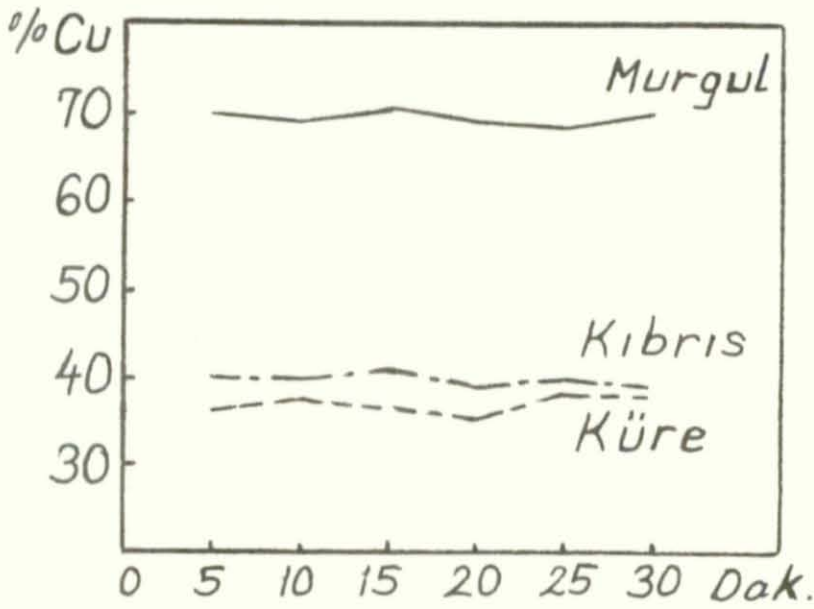
Deney şartları şöyledir :

Çözücü : Su
Çözme süresi : 5 dakika
Çözme temp. : 20, 30, 40, 50, 60^o C

Deneyler sonucunda, bütün pirit küllerinde çözme temperaturünün artmasıyla bakır veriminin değişmediği görülmüştür. Sonuçlar, Şekil :9 ve Tablo :8 de toplu olarak gösterilmiştir.

Dakika	MURGUL		K Ü R E		KIBRIS	
	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu
5	42.0	70.0	15.8	37.2	8.0	40.0
10	41.7	69.5	16.0	37.7	8.0	40.0
15	42.2	70.5	15.5	36.5	8.2	41.0
20	41.5	69.2	15.0	35.5	7.9	39.5
25	41.0	68.4	16.5	38.8	8.0	40.0
30	42.1	70.2	16.1	37.9	7.8	39.0
60	42.4	70.6	15.1	35.5	7.8	39.0
90	41.8	69.6	15.7	37.0	8.0	40.0
120	42.3	70.5	16.3	38.4	8.1	40.5

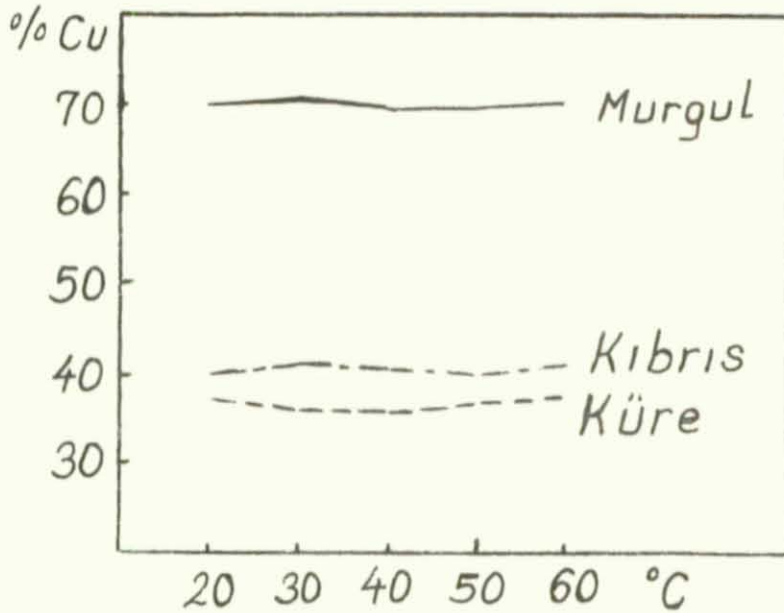
Tablo: 7, Pirit küllerinin çözme zamanına bağlı olarak bakır miktarı ve verimi değerleri.



Şekil: 8, Pirit küllerinin çözme zamanına bağlı olarak bakır verimi değerleri.

$t^{\circ}\text{C}$	MURGUL		K Ü RE		KIBRIS	
	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu
20	42.0	70.0	15.8	37.2	8.0	40.0
30	42.3	70.5	15.2	35.8	7.9	39.5
40	41.9	69.8	15.0	35.3	8.1	40.5
50	41.6	69.5	15.6	36.7	8.0	40.0
60	42.1	70.2	16.0	37.7	8.2	41.0

Tablo: 8, Pirit küllerinin çözme temperaturüne bağlı olarak bakır miktarı ve verimi değerleri.



Şekil: 9, Pirit küllerinin çözme temperaturüne bağlı olarak bakır verimi eğrileri

C- SÜLFAT ASİDİ YÜZDESİ DEĞİŞİMİNİN BAKIR VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ DENEYLERİ :

Sülfat asidinin bakır üzerindeki çözme etkisi incelenmiştir . Deney şartları şöyledir :

Çözme temp. : Oda temp.
Çözme süresi : 5 dakika
Asid kons : % 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 H₂SO₄ (Vol)

Bu deney serisi sonunda bulunan maksimum bakır ortalama verimleri şöyledir : Murgul külünde : % 82, Küre külünde : % 59, Kıbrıs külünde : % 48,5 (Şekil:10, Tablo : 11).

D- NİTRAT ASİDİ YÜZDESİ DEĞİŞİMİNİN BAKIR VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ DENEYLERİ :

Nitrat asidinin bakır üzerindeki çözme etkisi incelenmiştir. Deney şartları şöyledir :

Çözme temp. : Oda temp.
Çözme süresi : 5 dakika
Asid kons : % 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 HNO₃ (Vol)

Nitrat asidi ile çalışmada Küre pirit külündeki verim artışı diğerlerine oranla daha hızlı olmuştur. Elde edilebilen en yüksek bakır verimleri şöyledir: Murgul külünde % 77,5, Küre külünde : % 67,0, Kıbrıs külünde % 47,5 (Şekil : 11 ve Tablo : 12) .

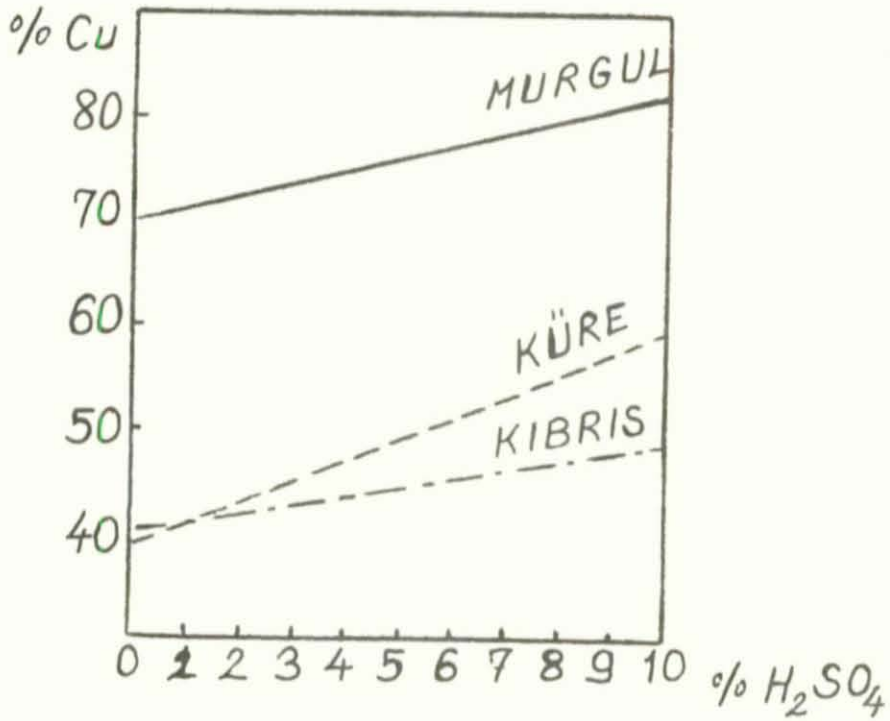
E- KLORÜR ASİDİ YÜZDESİ DEĞİŞİMİNİN BAKIR VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ DENEYLERİ :

Klorür asidinin bakır üzerindeki çözme etkisi incelenmiştir . Deney şartları şöyledir :

Çözme temp : Oda temp.
Çözme süresi : 5 dakika
Asid kons : % 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 HCl (Vol)

H_2SO_4 %	MURGUL		K Ü R E		KIBRIS	
	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu
0	42.0	70.0	16.5	38.8	8.0	40.0
1	42.6	71.2	17.0	40.0	8.1	40.5
2	43.5	72.5	18.1	42.6	8.3	41.5
3	44.2	73.5	19.3	45.3	8.5	42.5
4	45.0	75.0	20.0	47.0	8.7	43.5
5	46.1	77.0	20.7	48.6	8.9	44.5
6	46.8	78.0	21.1	49.6	9.0	45.0
7	47.2	78.5	22.2	52.7	9.2	46.0
8	48.0	80.0	23.1	54.3	9.4	47.0
9	48.4	80.5	24.5	57.6	9.5	47.5
10	49.0	82.0	25.0	59.0	9.7	48.5

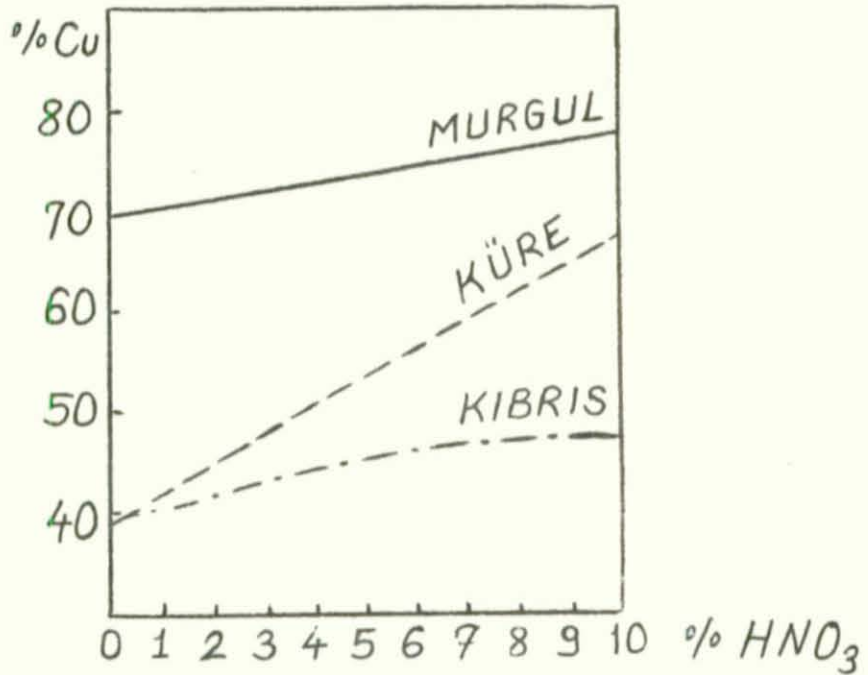
Tablo: II, Pirit küllerinde sülfat asidi yüzdesine göre bakır miktarı ve verimi değerleri.



Şekil: 10, Pirit küllerinde sülfat asidi yüzdesine göre bakır verimi eğrileri.

HNO ₃ %	MURGUL		K Ü R E		KIBRIS	
	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu
0	42.0	70.0	16.5	38.8	8.0	40.0
1	42.3	70.5	17.8	41.8	8.1	40.5
2	42.5	70.8	18.9	43.6	8.3	41.5
3	43.1	71.8	20.7	48.6	8.6	43.0
4	43.6	72.8	21.9	51.5	8.8	44.0
5	44.0	73.4	22.8	53.6	9.0	45.0
6	44.6	74.5	24.0	56.5	9.2	46.0
7	45.2	75.4	25.2	59.3	9.3	46.5
8	45.7	76.0	26.4	62.1	9.4	47.0
9	46.0	76.5	27.3	64.3	9.4	47.0
10	46.5	77.5	28.0	67.0	9.5	47.5

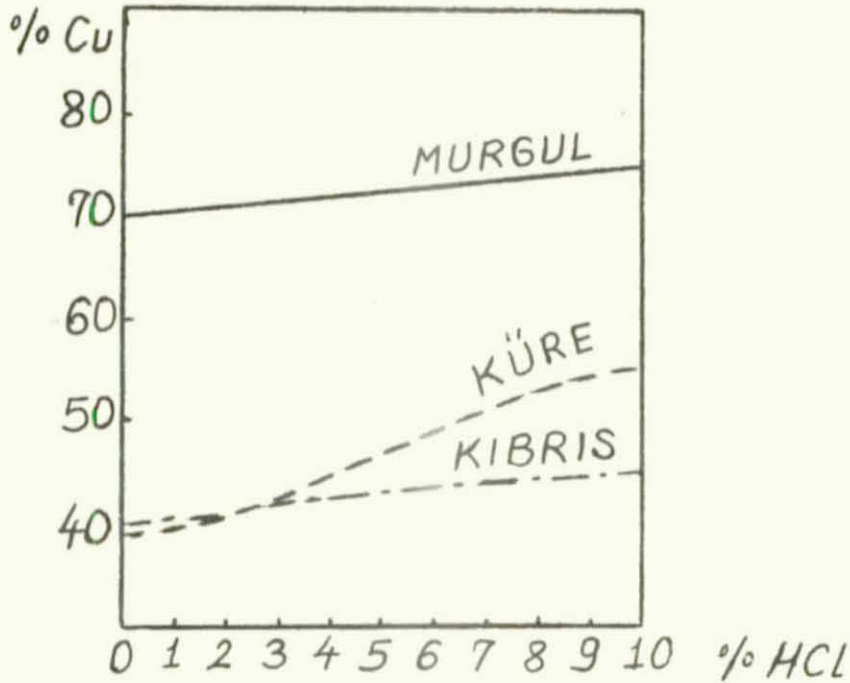
Tablo: 12, Pirit küllerinde nitrat asidi yüzdesine göre bakır miktarı ve verimi değerleri.



Şekil: 11, Pirit küllerinde nitrat asidi yüzdesine göre bakır verimi eğrileri.

HCl %	MURGUL		K Ü R E		KIBRIS	
	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu	mgCu	%Cu
0	42.0	70.0	16.5	38.8	8.0	40.0
1	42.4	70.6	16.8	39.6	8.1	40.5
2	42.8	71.4	17.5	41.2	8.2	41.0
3	43.0	71.6	18.0	42.4	8.5	42.5
4	43.2	72.0	19.2	45.2	8.6	43.0
5	43.5	72.5	19.7	46.4	8.6	43.0
6	43.8	73.0	20.3	47.7	8.7	43.5
7	44.0	73.2	21.4	50.3	8.8	44.0
8	44.4	74.0	22.6	53.2	8.8	44.0
9	44.8	74.5	23.0	54.1	8.9	44.5
10	45.0	75.0	23.5	55.0	9.0	45.0

Tablo: 13, Pirit küllerinde klorür asidi yüzdesine göre bakır miktarı ve verimi değerleri.



Şekil: 12, Pirit küllerinde klorür asidi yüzdesine göre bakır verimi eğrileri.

Bu çalışmada bakır verimi artışı, sülfat asidine oranla daha düşüktür. Bu değer Murgul külünde: % 75, Küre külünde % 55 ve Kıbrıs külünde % 45 dir (Şekil:12, Tablo:13)

F- PİRİT KÜLLERİNDEN BAKIR ÇÖZME DENEYLERİ SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI :

Pirit küllerinin çeşitli asidlerle çalışmadaki bakır verimleri toplu olarak gözden geçirildiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir

Murgul pirit külünde sudaki bakır verimi yüksektir. Fakat çeşitli asidlerle çalışmada, bakır veriminde büyük bir artış görülmemektedir. Bakır veriminin yükselişi sülfat asidinde % 82 ile en yüksek seviyededir, nitrat asidinde % 77 ve klorür asidinde % 75 değerleri elde edilmiştir.

Küre pirit külünde ise başlangıçta bakır verimi düşüktür. Asidlerle muamelede, asid konsantrasyonu arttıkça bakır veriminde hızlı bir yükselme görülmektedir. Bilhassa nitrat asidiyle çalışmada bu artış çok açıktır ve % 67 değerine yükselmektedir. Sülfat asidinde % 59 ve klorür asidinde % 55 lik bakır verimleri elde edilmiştir.

Kıbrıs pirit külünün sudaki çözünürlüğü Küre pirit külününkine yakındır. Fakat asitlerle muamelede bakır verimi artışı daha düşüktür. Bu küldeki verim artışı, Murgul külündeki gibidir, yani en yüksek değerler sırasıyla, sülfat asidi % 48,5, nitrat asidi % 47,5 ve klorür asidi % 45 ile elde edilmiştir.

Bilindiği gibi tatbikatta çözme işlemlerinde sülfat asidi kullanılmaktadır. Bu nedenle küllerin bu asiddeki bakır verimleri teknik açıdan önemlidir.

Sonuç olarak, Murgul pirit külünden çözme metoduyla bakırın geri kazanılmasında elde edilen verim tatmin edicidir. Küre ve Kıbrıs pirit küllerinde bakırın çözünme verimi düşük olduğundan bu küllerin değerlendirilmesinde klorürleştirici kavurma gereklidir.

3- KLORÜRLEŞTİRİCİ KAVURMA METODUYLA PİRİT KÜLLERİNDEN BAKIR ELDESİ DENEYLERİ :

Daha önce de belirtildiği gibi deneylerimizde klorürleştirici kavurma metodunu, solid bir klorürleştirici maddeyi (NaCl) ve sabit yatakta çalışmayı seçmiş bulunuyoruz.

Klorürleştirici kavurma reaksiyonundaki ana faktörler şunlardır⁽¹⁶⁾ :

- A- Kavurma Temperaturü
- B- Kavurma süresi
- C- Tuz yüzdesi

Bunların yanında etkili olan ikinci derecedeki faktörler ise, kavurma atmosferi, karıştırma hızı, ortamdaki nem, temperaturün yükselme hızı v.b. dir⁽¹⁷⁾.

Laboratuvarda klorürleştirici kavurma deneylerini yapabilmek için ilk olarak bir reaktöre ihtiyacımız vardı. Kavurma ünitesi adını verdiğimiz bu reaktörü düşündüğümüz şekil ve ölçülerde fakülte atölyesinde yaptırdık. Paslanmaz çelikten olan bu kavurma ünitesinin dış çapı 14 cm, iç çapı 9 cm, yüksekliği 6 cm, et kalınlığı 3 mm dir. Şekil : 13 deki şemasında görüldüğü gibi, kavurma ünitesinin karıştırıcısı, hava giriş, gaz çıkış boruları ve termoelement ölçüm borusu bulunmaktadır. Yine paslanmaz çelikten yapılmış olan karıştırıcının birbirine zıt yönde 60° lik açı yapan taraklarıyla külün hareketi sağlanmaktadır (Şekil : 14).

İstediğimiz deney şartlarını sağlayabilmek amacıyla laboratuvarda bir çalışma düzeni geliştirilmiştir (Şekil : 15). Çalışılacak kavurma temperaturünü elde edebilmek için kavurma ünitesi bir elektrik fırını içerisine yerleştirilmiştir. Bu fırın istenilen ısıtma hızını sağlayabilmek amacıyla bir varyabl transformatör ile beslenmektedir.

Kavurma ünitesindeki külün sıcaklığı temperatur ölçüm borusundan bir Pt-Pt/Rh termoelement yardımıyla ölçülmektedir. Bu termoelementin bağlı olduğu pirometre (Norfa-Regler) sınır göstergesi yardımıyla devreyi açıp

kapayabilmekte ve fırının istenilen sabit sıcaklıkta çalışmasını sağlayabilmektedir.

Kavurma ünitesinin hava giriş borusundan kompresör ile hızı istenilen şekilde ayarlanabilen hava gönderilmektedir. Çıkış borusundan ayrılan gazlar yıkama şişelerinden geçirilmektedir. Bütün sistem gaz kaçağını önlemek amacıyla bir ocak içerisine yerleştirilmiştir.

Taraklı karıştırıcıya bir redüktörlü motor kumanda etmektedir. Karıştırıcı ve redüktörlü motor milleri üzerine monte edilen makaralar yardımıyla istenilen karıştırma hızı sağlanmaktadır.

Bütün deneylerde sabit tutulan şartlar şöyledir:

Madde miktarı : 50 gr (pirit külü ve sodyum klorür)
Isıtma hızı : 200°C/saat
Karıştırma hızı: 1 devir / dakika
Hava gönderme hızı: 5 lt/dakika

Kavurma deneyi sonuçlarını karşılaştırabilmek için sabit çözme şartlarının bulunması gereklidir. Bu amaçla klorürleştirici kavurulmuş bir pirit külünde çözme deneyleri yapılarak optimum çözme şartları tespit edilmiştir.

Kullanılan numune : Murgul pirit külü
Tuz yüzdesi : % 10 NaCl
Kavurma temp : 400°C
Kavurma süresi : 30 dakika

Diğer deney şartları başlangıçta verildiği gibidir. Bu kavurulmuş kül numunesinden 5 gr. lık tartımlar alınarak 50 cm³ lük çözeltilerde 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılarak çözülmüştür. Çözme işlemi sonunda süzün-tüde elektrolizle yapılan bakır tayininde bulunan sonuçlar şöyledir :

<u>Çözücü : % H₂SO₄</u>	<u>% Bakır</u>
0 (Su)	76.0
1	80.3
2	84.6
3	88.2

4	90.1
5	91.0
6	90,5

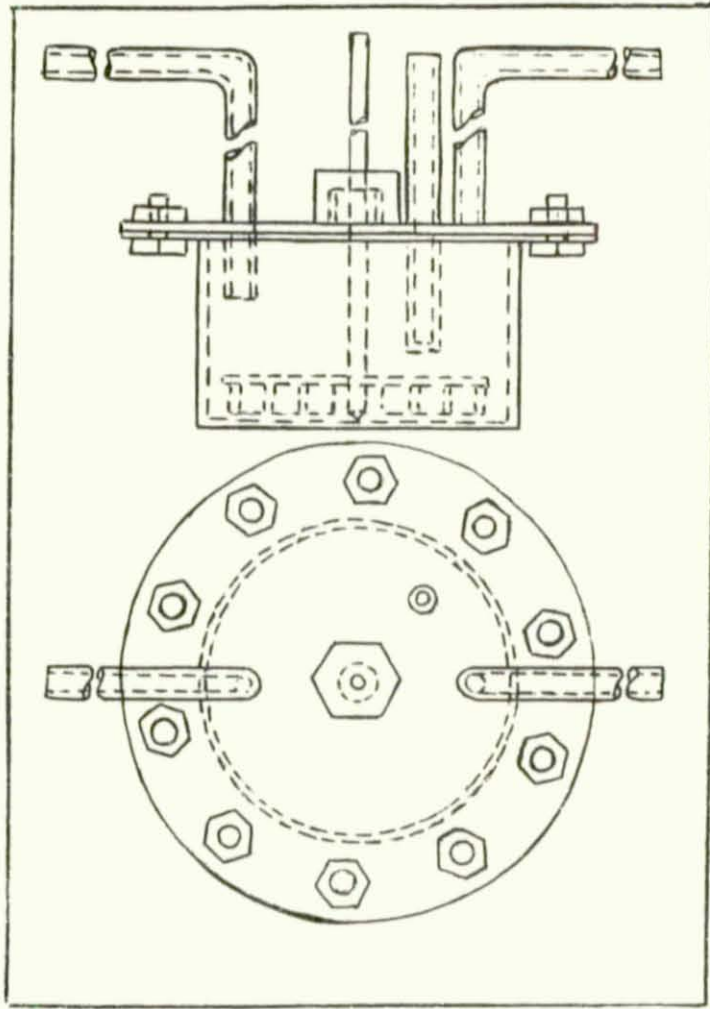
Çalışma sonunda % 4 H₂SO₄ den yüksek konsantrasyonda verimde bir artış olmadığı görülmüştür. Bu konsantrasyonda süre arttırıldığında (1, 2, 3, 4, 5 saat) bakır verimi değişmemiştir.

Çözme işlemlerinde Katı/Sıvı oranı ile bakır verimi arasında ters bir orantı vardır. Çözelti miktarı azaldıkça, aynı şartlarda çözeltiye geçen bakır miktarı da düşmektedir. Fakat çok seyreltik çözeltilerle çalışma da, çözeltiden bakır elde edilmesi işleminde sakıncalı olduğundan Katı/Sıvı oranınının 1/5 olması uygun görülmüştür.

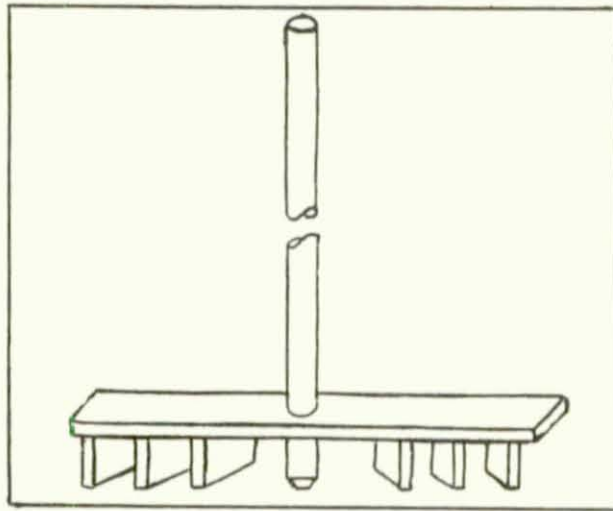
Bu çalışmalar sonucunda, kavurma deneylerinin çözme işlemlerinin şu şartlar altında yapılması kararlaştırılmıştır.

Kavurma deneylerinde kullanılan çözme şartları :

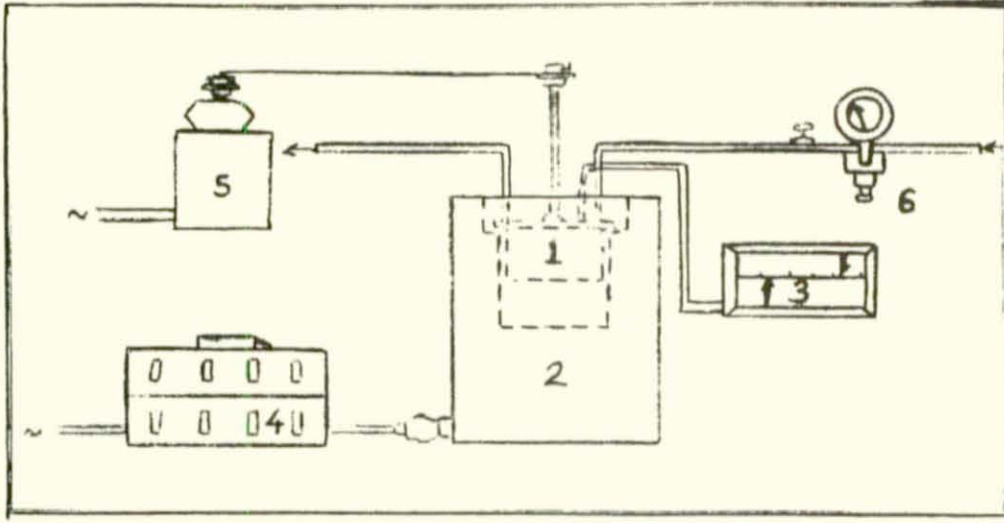
Asid kons . : % 4 H₂SO₄
Çözme temp. : Oda temp.
Çözme süresi: 30 dakika
Katı/Sıvı : 1 / 5



Şekil: 13, Klorürleştirici Kavurma deneylerinde kullanılan kavurma ünitesi



Şekil : 14, Kavurma ünitesinin taraklı karıştırıcısı



- | | |
|--------------------|---------------------------|
| 1. Kavrma Ünitesi | 4. Değişken transformatör |
| 2. Elektrik fırını | 5. Redüktörlü motor |
| 3. Pirometre | 6. Hava ayar manometresi |

Şekil : 15 , Klorürleştirici kavrma deneylerinde kullanılan düzen

A- OPTİMUM KLORÜRLEŞTİRİCİ KAVURMA TEMPERATÜRÜNÜN TAYİNİ DENEYLERİ :

Klorürleştirici kavurmada en önemli faktör bakır veriminin yüksek olduğu temperatur bölgesinin seçilmesidir. Bu amaçla 20°C lik aralıklarla kavrma deneyleri tekrarlanmıştır. Bu deneylerde başlangıçtaki şartlara ilaveten tuz yüzdesi ve kavrma süresi de sabit tutulmuştur.

Tuz yüzdesi : % 10 NaCl
Kavrma süresi : 30 dakika

Kavrmanın yürüyüşü, kavrma temperaturünün yüksekliğine ve temperatur etkisinin süresine bağlıdır⁽¹⁶⁾. Çok hızlı temperatur yükselmesi kısmi kavrma tehlikesi yaratır. Isıtma hızı 200 C/saat olarak sabit tutulmuştur. Bu hız G. T. A. deneylerinde kullanılan hızın aynıdır. Uzun kavrma süresiyle tamamlanması zamana bağlı olan reaksiyonlar başarılıdır.

Literatür verilerine göre, kavurmanın yapılmasında ekzoterm reaksiyonun başlaması için $250-300^{\circ}\text{C}$ ye ısıtmak yeterlidir. Kavurma ürününde kükürt ne kadar fazla ise sıcaklığın kendi kendine yükselişi o kadar kuvvetli ölçüde olur⁽⁴⁵⁾. Pirit küllerimizdeki kükürt miktarı, literatürde rastlanılan ortalamanın altındadır.

Elde edilen sonuçlar, Tablo: 14 ve Şekil : 16 da toplu olarak gösterilmiştir.

Küre külü ile çalışmada verim 280°C de en yüksek değerine (% 86) erişmekte ve 380°C ye kadar bu değerini korumaktadır. 400°C den itibaren verimde düşme olmakta, $440 - 460^{\circ}\text{C}$ de % 73 değerine inmektedir. Sonra bakır miktarı artış göstererek 500°C de verim tekrar % 86 lık değerine erişmektedir.

Düşük sıcaklıkta çalışmak rantabl olacağından bu kül için $280 - 300^{\circ}\text{C}$ lik kavurma sıcaklığı yeterlidir.

Murgul külü ile çalışmada verim 380°C de % 90 değeri ile maksimuma ulaşmaktadır. Bu değer 420°C ye kadar sabit kalmakta ve 440°C den itibaren düşme göstermektedir. Verim $460 - 480^{\circ}\text{C}$ de % 78 ile en düşük seviyesine inmektedir. Artan sıcaklıkla 520°C de verim tekrar % 90 lık ilk rakkama ulaşmaktadır. Murgul külünde optimum bakır verimi için $380 - 420^{\circ}\text{C}$ aralığı yeterlidir.

Kıbrıs pirit külü de Murgul gibi en yüksek bakır verimini % 83 ile 380°C de vermektedir. Bu külde de kavurma sıcaklığının yükselmesiyle verimde düşme görülmektedir. Verimin en düşük olduğu bölge $480-500^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Burada bakır verimi % 71 değerine inmektedir. 540°C de yine ilk yüksek verime erişilmektedir. Kıbrıs külünde uygun çalışma sıcaklığı $380-440^{\circ}\text{C}$ aralığıdır.

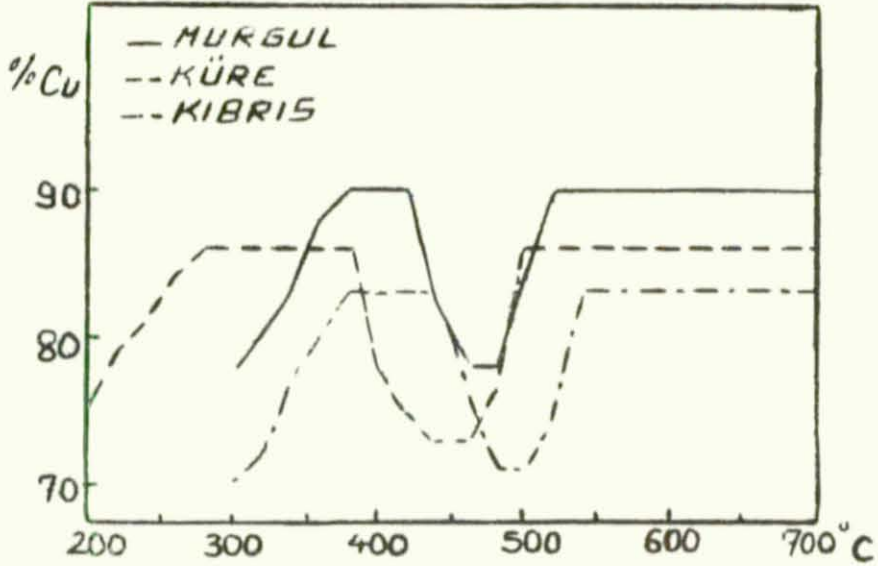
Sonuç olarak, bütün külleri birlikte ihtiva eden bir harman ile çalışmada 380°C civarı en uygun sıcaklıktır. Bu noktada Murgul'dan % 90, Küre'den % 86 ve Kıbrıs'dan % 83 bakır elde etmek imkanı vardır.

Küllerde ortak olan bir diğer yön de 460°C civarında verimde bir düşme olmasıdır.

Kavurma sıcaklığının 700°C'a kadar arttırmakla elde edilen verimlerde bir değişim olmamıştır.

Kavurma Temp. T°C	BAKIR VERİMİ (%)		
	MURGUL	KÜRE	KIBRIS
200	-	75	-
220	-	79	-
240	-	81	-
260	-	84	-
280	-	86	-
300	78	86	70
320	80	86	72
340	83	86	77
360	85	86	80
380	90	86	83
400	90	80	83
420	90	75	83
440	82	73	83
460	78	73	75
480	78	77	71
500	84	86	71
520	90	86	74
540	90	86	83
560	90	86	83
580	90	86	83
600	90	86	83

Tablo : 14. Pirit küllerinin klorürleştirici kavurmada çeşitli sıcaklıklardaki verimi değerleri



Şekil : 16, Pirit küllerinin klorürleştirici kavurmada çeşitli sıcaklıklardaki bakır verimi eğrileri .

B - KLORÜRLEŞTİRİCİ KAVURMADA OPTİMUM REAKSİYON SÜRESİNİN TAYİNİ DENEYLERİ :

Klorürleştirici kavurmada tamamlanması zamana bağlı olan reaksiyonların olabilmesi için kavurma süresi uzatılmıştır. Kavurma sıcaklığı olarak bütün küllerin maksimum verim verdikleri nokta alınmıştır. Bu deneylerde:

Tuz yüzdesi : % 10 NaCl
Kavurma sıcaklığı : 380°C

olarak alınmıştır.

Kavurma süresinin 1,2,3,4,5 saat olarak arttırılmasıyla bakır veriminde hiçbir değişim olmadığı görülmüştür.

Bu nedenle ilk denemelerde kullanılan 30 dakikalık sürenin reaksiyonun tamamlanması için yeterli olduğu anlaşılmıştır.

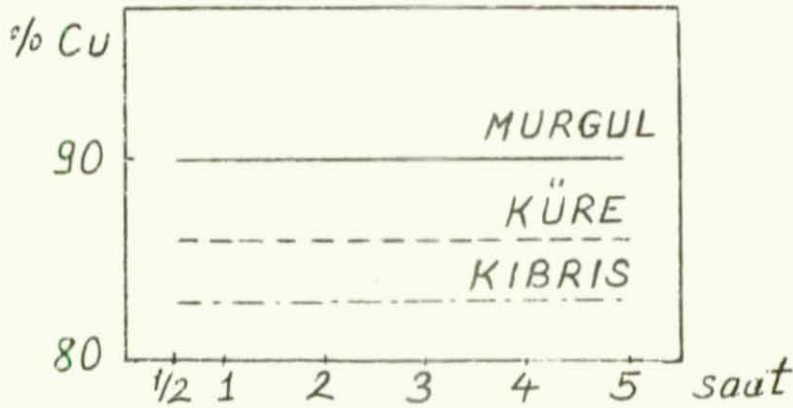
Bulunan bu süre sabit yatakta yapılan çalışmalar içinde rastladığımız en kısa süredir. Literatürde bulunan bazı değerler şöyledir : 2 saat⁽¹⁾, 3,5 - 4 saat⁽¹⁹⁾, 1 saat⁽⁴²⁾.

Akışkan yatakta yapılan çalışmalar için daha kısa süreler bulunmuştur : 1 saat⁽²⁾, 1 saat⁽⁶⁾, 2 saat⁽⁷⁾, 1 saat⁽⁹⁾, 1/2 saat⁽¹¹⁾, 3/4 saat⁽³⁶⁾, 1 saat⁽³⁹⁾.

Sonuçlar, Tablo:15 ve Şekil : 17 de toplu olarak gösterilmiştir. Referans olarak verilen deney süreleri prosesin teknik tatbikatında bulunan sürelerdir.

Reaksiyon Süresi T Saat	Bakır Verimi %		
	MURGUL	KÜRE	KIBRIS
1/2	90	86	83
1	90	86	83
2	90	86	83
3	90	86	83
4	90	86	83
5	90	86	83

Tablo : 15 , Pirit küllerinin klorürleştirici kavurmasında kavurma süresine bağlı olarak bakır verimi değerleri



Şekil : 17. Pirit küllerinin klorürleştirici kavurulmasında kavurma süresine bağlı olarak bakır verimi değerleri

C- KLORÜRLEŞTİRİCİ KAVURMADA OPTİMAL
TUZ / KÜL ORANININ TAYİNİ DENEYLERİ :

Klorürleştirici maddenin miktarı etkileyen esas faktörler kükürt yüzdesi ve tane büyüklüğüdür⁽⁴⁷⁾

İlave edilen tuz miktarı onunla reaksiyona giren kükürt miktarına bağlı olduğundan metal miktarına eki-valent klor miktarına erişebilmek için kükürt miktarı ve metal miktarı arasında uygun oran alınmalıdır.⁽¹⁷⁾

Literatürde bakır, kükürt ve sodyum klorür mol oranları arasında şu bağıntılar verilmektedir :

Cu / S / NaCl : 2 / 1 / 2 ⁽¹⁷⁾ (1)
Cu / S / NaCl : 1 / 2,8 / 5 ⁽²²⁾ (2)
Cu / S / NaCl : 1 / 3,5 / 6,5 ⁽³⁷⁾ (3)
Cu ₂ S / NaCl : 1 / 4 ⁽⁴⁴⁾ (4)

Küllerimiz akışkan yatakta kavrulmuş piritlerden geldiklerinden tane büyüklükleri çok düşüktür^(1, 6, 28). Küllerin ince taneli olması iyi bir karışma sağlamakta ve reaksiyon hızını arttırmaktadır. Kükürt miktarı da literatürde verilen değerlerden düşüktür^(9, 34, 39).

Bu deneylerde :

Kavurma temp. : 380^oC
Kavurma süresi: 30 dakika

olarak sabit tutulmuştur.
Tuz yüzdesi : % 1 - 10 NaCl aralığında değiştirilmiştir.

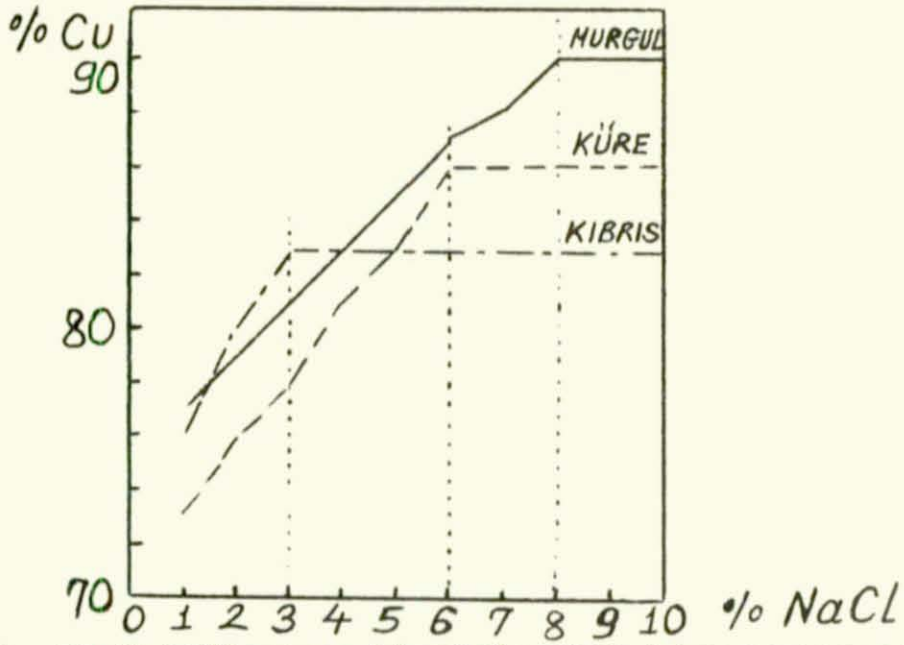
Klorürleştirici Kavurma deneyleri sonucunda elde edilen bakır verimi değerleri Tablo : 16 ve Şekil : 18 de verilmiştir.

Deney sonuçlarından da tuz yüzdesinin bakır ve kükürt miktarıyla orantılı olduğu görülmektedir . Küllerimizde bakır ve kükürt miktarı büyüklüğü Murgul, Küre ve Kıbrıs sırasını takip etmektedir. Buna paralel olarak gerekli tuz miktarları , Murgul külünde % 8 NaCl, Küre külünde % 6 NaCl ve Kıbrıs külünde % 3 NaCl olarak bulunmuştur.

Bu deneysel sonuçlar (3) nolu bağıntı ile yakınlık göstermektedir. Bu bağıntıya göre yapılan hesaplarla Murgul külü için % 7,2, Küre külü için % 5,4, Kıbrıs külü için % 2,4 değerleri bulunmuştur.

Tuz Yüzdesi	Bakır Verimi %			
	% NaCl	MURGUL	KÜRE	KIBRIS
1		77	73	76
2		79	76	80
3		81	78	83
4		83	81	83
5		85	84	83
6		86	86	83
7		88	86	83
8		90	86	83
9		90	86	83
10		90	86	83

Tablo : 16, pirit küllerinin klorürleştirici kavurmasında çeşitli tuz yüzdelerinde bakır verimi değerleri.



Şekil : 18, Pirit küllerinin klorürleştirici kavurmasında çeşitli tuz yüzdelerinde bakır verimi eğrileri

D - KLORÜRLEŞTİRİCİ KAVURMA DENEYİ SONUÇ - LARININ KARŞILAŞTIRILMASI :

Klorürleştirici kavurma deneyleri sonuçlarının toplu olarak incelenmesiyle optimum bakır verimi elde edilmiş sıcaklığının (380°C) ve reaksiyon süresinin (30 dak) bütün küller için aynı olduğu görülmüştür. Böylelikle bu küllerin karışımını ihtiva eden bir harman ile çalışabilme imkânı vardır. Sadece küllerdeki bakır ve kükürt yüzdesine bağlı olarak tuz ihtiyacı farklıdır.

Sonuçlar Tablo : 17 de toplu olarak verilmiştir.

PİRİT KÜLÜ	KAVURMA TEMP.	KAVURMA SÜRESİ	% TUZ	% BAKIR
MURGUL	$330 - 420^{\circ}\text{C}$	30 dakika	8 NaCl	90
KÜRE	$280 - 380^{\circ}\text{C}$	30 dakika	6 NaCl	86
KIBRIS	$380 - 440^{\circ}\text{C}$	30 dakika	3 NaCl	83

Tablo : 17 , Pirit küllerinden optimum bakır verimi elde edebilmek için gerekli olan klorürleştirici kavurma şartları

4- PİRİT KÜLLERİNİN GRAVİMETRİK TERMİK ANALİZİ :

Pirit küllerinin klorürleştirici kavurma sırasında uğradıkları değişimleri daha iyi anlayabilmek amacıyla gravimetrik termik analizleri yapılmıştır. Bu konuda literatürde daha önce yapılmış bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Deneyler önce orijinal kül numunesi üzerinde ve sonra bu numuneye % 10 NaCl katılarak tatbik edilmiştir. Birinci deney serisinde pirit külü numuneleri öğütme eleme işlemine tabi tutulmadan, tabii haliyle alınmıştır. İkinci deney serisinde aynı küllere tuz katılarak karıştırılmıştır.

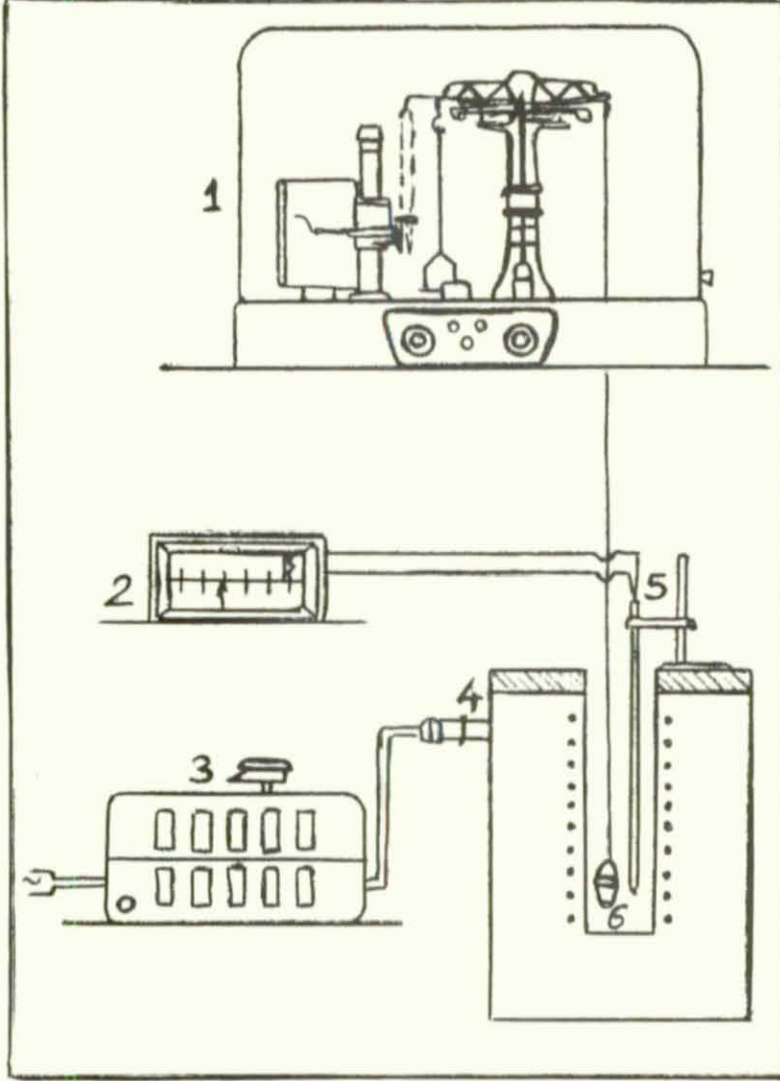
Numuneler hava ortamındadır. Kullanılan ısıtma hızı, klorürleştirici kavurma deneylerinde tatbik edilenin aynıdır. Temperatur ölçümlerinde fark olmaması amacıyla aynı termoelement ve pirometre sistemi kullanılmıştır. Tek fark numunelerin karıştırılmamış olmasıdır.

Özet olarak, tam bir karşılaştırma yapabilmek amacıyla, klorürleştirici kavurma deneylerindeki şartlara mümkün olduğu kadar benzer bir ortamda çalışılmıştır.

Optimum çalışma yöntemlerini bulmak için bir seri deney yapılarak aşağıdaki şartlar saptanmıştır :

Terazinin Markası	: Prolabo
Terazinin Modeli	: F - Martin
Tuz Yüzdesi	: % 10 NaCl
Isıtma hızı	: 200° C / saat
Hassasiyet	: 5 mg / mm
Kağıd hızı	: 1 cm / 1,2 dak
Atmosfer	: Hava ortamı
Termoelement	: Pt - Pt / Rh
Kröze	: Kuvars

Terazinin yazıcısı zamana bağılı olarak ağırlık de-ğişimini çizmektedir. Grafikler pirometreden okunan temperatur değerleri ile, yazıcıdan alınan ağırlık de-ğişimi değerleri arasında çizilmiştir. Deneylerin yapıldığı çalışma düzeni Şekil : 19 da verilmiştir.

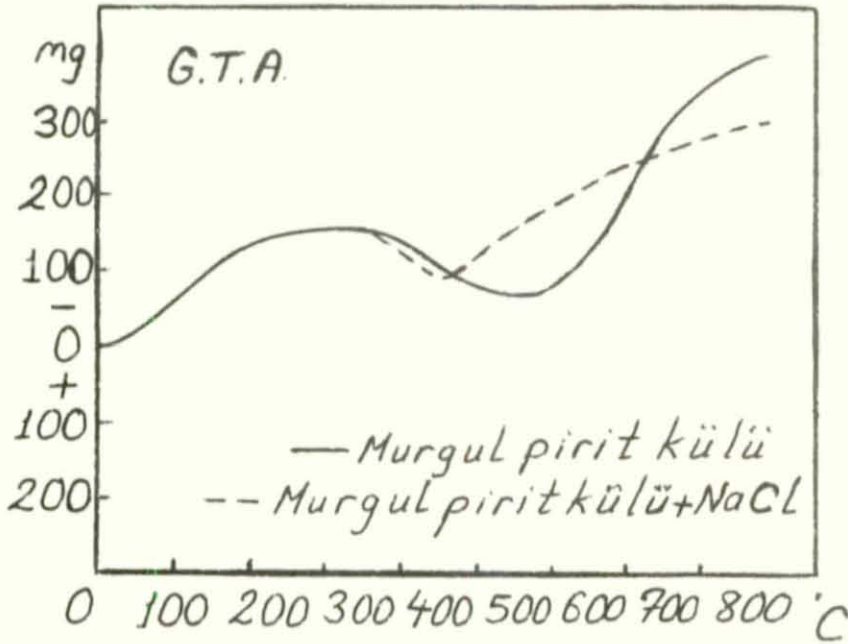


1. Yazıcı terazi , 2. Pirometre , 3. Varyabl transformatör
4. Fırın 5. Termoelement 6. Numune

Şekil : 19, Gravimetrik Termik Analiz deneylerinin Yapıldığı çalışma düzeni

A - GRAVİMETRİK TERMİK ANALİZ DENEYLERİ :

Şekil : 19 da gösterilen çalışma düzeni içinde Murgul, Küre, Kıbrıs pirit küllerinin gravimetrik termik analizleri yapılmıştır. Elde edilen deney sonuçları şöyledir :



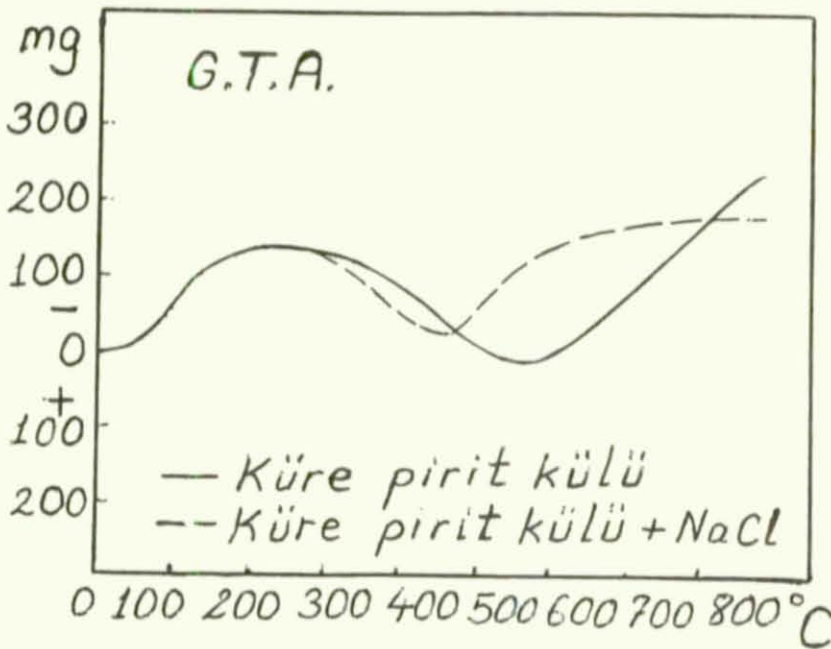
Şekil : 20, Murgul pirit külü ve pirit külü - NaCl karışımının gravimetrik termik analiz eğrisi

Murgul pirit külü ile çalışıldığında ağırlık kaybının hemen başladığı, 300°C a kadar hızla arttığı ve 380°C de eğrinin bir dönüm noktası verdiği görülmüştür. 380°C den itibaren ağırlık artması vardır ve bu durum 560°C ye kadar devam etmektedir. 560°C den sonra tekrar ağırlık azalması başlamıştır.

Aynı numuneye % 10 NaCl ilave edilip, gravimetrik termik analizi yapıldığından başlangıçta tamamen aynı bir eğri elde edilmiştir. Bu eğri de 380°C de dönüm noktası vermiş ve bu noktadan itibaren daha hızlı bir ağırlık artışı göstererek ilk eğriden ayrılmıştır. Bu ağırlık artışı 460°C de sona ermiş ve bu noktadan itibaren tekrar ağırlık azalması başlamıştır.

Görüldüğü gibi iki eğrinin karakteristikleri aynıdır. Yalnız kül 560°C de, klorürlü kül 460°C de bir minimum vermektedir. Klorür ilavesi minimum noktasını 100°C düşürmüştür.

Klorürlü numunede minimum noktasındaki mutlak değer daha düşüktür. Bu noktadan sonraki ağırlık kaybı daha yavaştır (Şekil : 20).

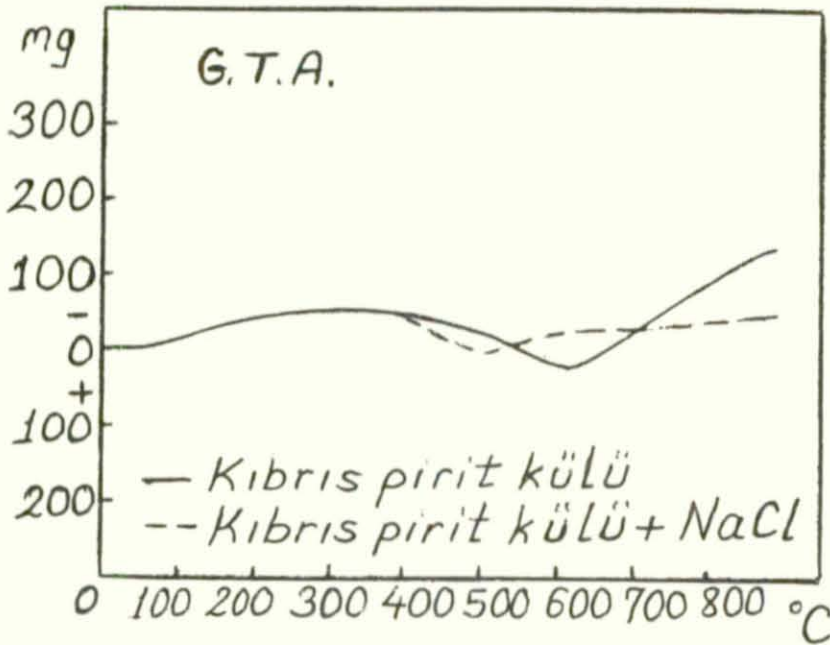


Şekil : 21, Küre pirit külü ve pirit külü - NaCl karışımının gravimetrik termik analiz eğrisi

Küre pirit külü ile çalışıldığında ağırlık kaybı 200°C da kadar hızla devam etmiştir. Eğri 280°C de bir dönüm noktası göstermektedir. Ağırlık artışı 560°C ye kadar devam etmekte ve bu minimum noktasından sonra tekrar ağırlık kaybı başlamaktadır.

Bu numuneye %10 NaCl ilave edilerek aynı şartlarda (aynı ısıtma hızı, madde miktarı v. b.) gravimetrik termik analizi yapıldığında dönüm noktası olan 280°C ye kadar eğrinin gidişi tamamen aynıdır. Bu noktadan itibaren klorürlü numune daha hızlı bir ağırlık artışıyla ilk eğriden ayrılmış ve 460°C de minimum vermiştir.

Küre pirit külünde de, klorürlü ve klorürsüz çalışmada ağırlık artışının bitim noktaları arasında 100°C lik bir fark vardır ve klorürlü numunedeki ağırlık kaybı orijinal kül numunesine oranla daha düşük tür. 460°C deki minimumun mutlak değeri 560°C dekine oranla daha küçüktür (Şekil : 21).



Şekil : 22, Kıbrıs pirit külü ve pirit külü - NaCl karışımının gravimetrik termik analiz eğrisi.

Kıbrıs pirit külünün gravimetrik termik analizinde ağırlık kaybı 75°C dan başlamakta ve 300°C da kadar bariz olarak devam etmektedir. Bu eğrinin dönüm noktası 380°C dedir. 380°C den başlayan ağırlık artması 600°C ye kadar devam etmektedir. Minimum noktasından sonra ağırlık kaybı tekrar başlamaktadır.

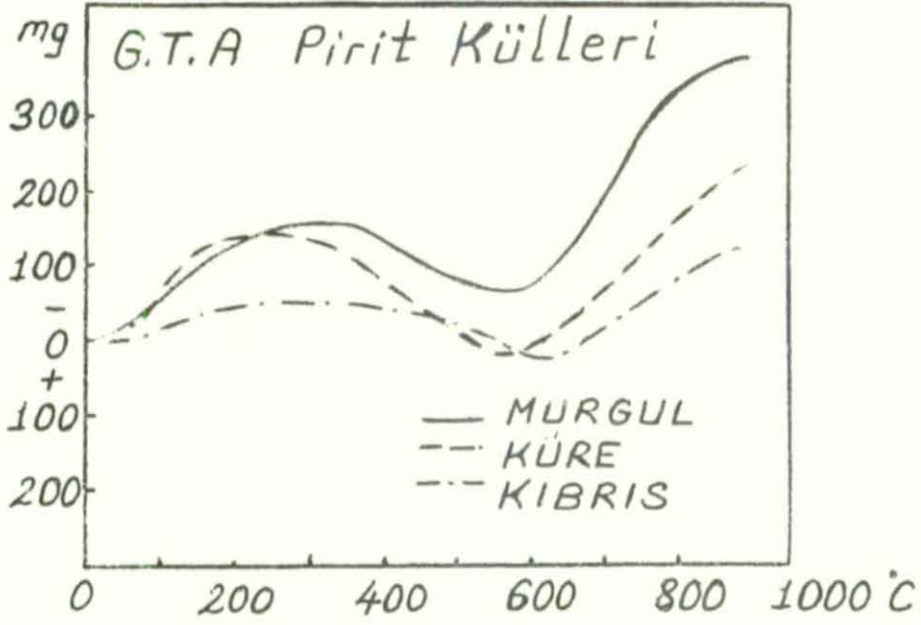
Klorür ilave edildiğinde eğri yine 380°C ye kadar tamamen aynı gitmektedir. 380°C deki dönüm noktasından sonra klorürlü numune hızlı ağırlık kaybından dolayı birincisinden ayrılmaktadır. Bu numunenin dönüm noktası 500°C dedir. Bu değer de klorürsüz numuneye oranla 100°C daha düşüktür. 500°C den sonra tekrar başlayan ağırlık kaybı orijinal numuneye oranla daha ağır ilerlemektedir. Klorürlü numunenin ağırlık artışı, orijinal kül numunesine oranla daha azdır. (Şekil : 22).

B- GRAVİMETRİK TERMİK ANALİZ DENEYLERİ SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI :

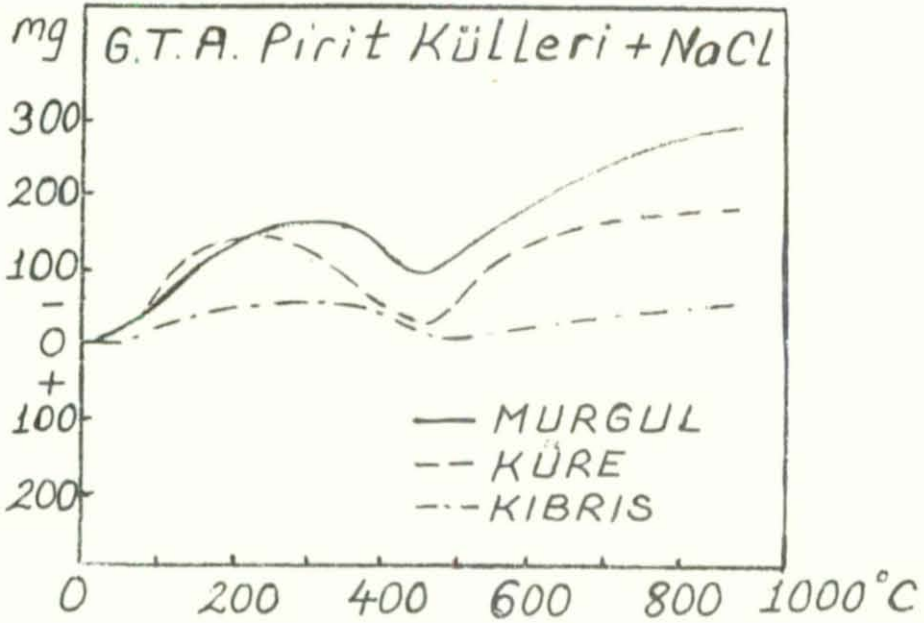
Gravimetrik termik analizde, başlangıçta bütün pirit küllerinde bir ağırlık kaybı görülmüştür. Bu ağırlık kaybının mutlak değeri bütün küller aynı tartımda alındığı halde birbirinden farklıdır. Bu farkın kükürt yüzdeleri değişiminden ileri geldiği sanılmaktadır.

Ağırlık kaybının sona erdiği ilk dönüm noktası Murgul külünde 380°C , Küre külünde 280°C ve Kıbrıs külünde 380°C dir. Küre külündeki ilk dönüm noktasının 100°C önce meydana gelmesinin bu küldeki yüksek magnetit oranının etkisiyle olduğu düşünülmektedir. Çünkü bu külü diğerlerinden ayıran en bariz nokta magnetit - hematit oranındadır.

Bu ilk dönüm noktasından itibaren ağırlık artışı başlamaktadır. Ağırlık artışının sona erdiği ikinci dönüm noktası Murgul külünde 560°C ve Kıbrıs külünde 600°C dir. İkinci dönüm noktasından itibaren de tekrar ağırlık kaybı başlamaktadır (Şekil : 22).



Şekil : 22, Pirit küllerinin gravimetrik termik analiz eğrileri



Şekil : 23, Klorürlü pirit küllerinin gravimetrik termik analiz eğrileri

Klorür katılmış küllerin ilk dönüm noktaları yine aynı sıcaklıklardadır. Bu dönüm noktasından sonra ağırlık artışının hızlı olmasından dolayı ilk eğrilerden ayrılmaktadır.

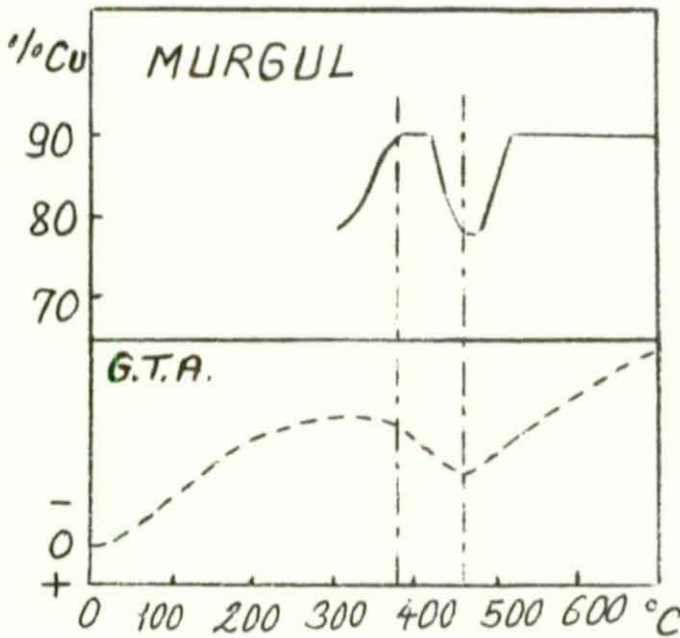
Murgul külü 460°C de, Küre külü 460°C de ve Kıbrıs külü 500°C de bir minimum vermektedir. Bu minimumların mutlak değeri klorürsüz olanlara oranla daha azdır ve sıcaklığı 100°C daha düşüktür. Minimum noktasından sonraki ağırlık azalışı klorürlü numunelerde daha yavaştır (Şekil : 23).

Gravimetrik termik analiz sonuçlarını özetliyecek olursak :

1. Bütün küller önce bir ağırlık azalışı gösterirler ve dönüm noktasına kadar klorürlü ve klorürsüz numunelerin eğrileri aynıdır.
2. Dönüm noktasından sonra klorürlü numunelerin ağırlık artışı daha hızlıdır.
3. Bütün küller ağırlık artışının bittiği noktada bir minimum gösterirler. Bu minimum klorür ilavesiyle 100°C önce meydana gelir ve minimumun mutlak değeri daha azdır.
4. Klorürlü numunelerin minimum noktasından sonraki ağırlık kaybı orijinal numuneye oranla daha yavaştır.

C - GRAVİMETRİK TERMİK ANALİZ EĞRİLERİ İLE BAKIR VERİMİ EĞRİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

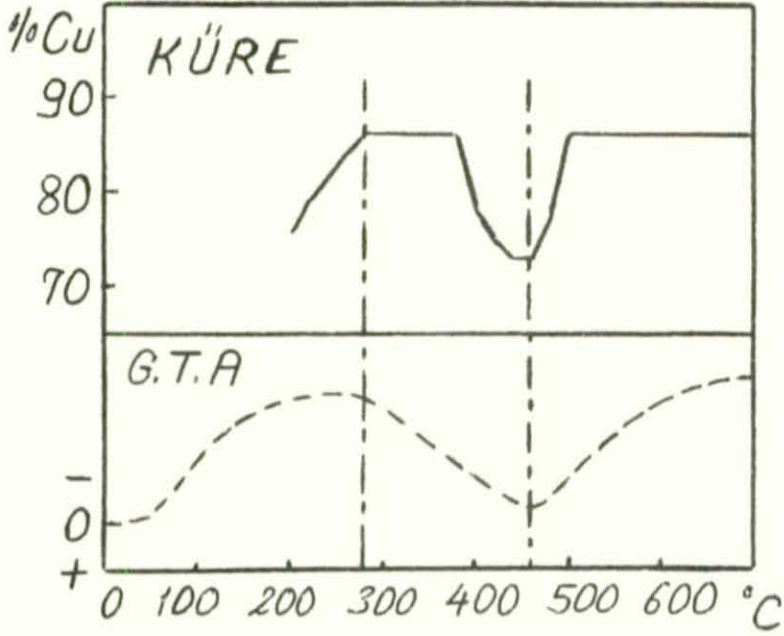
Bütün pirit küllerinin G. T. A. eğrileri ile bakır verimi eğrileri arasında bir bağıntı olduğu görülmüştür. Bu bağıntı her pirit külünde ayrı ayrı incelenmiştir.



Şekil : 24, Murgul pirit külünün G. T. A. eğrisi ile bakır verimi eğrisinin karşılaştırılması.

Murgul pirit külünün G. T. A. eğrisinde ağırlık kaybının 380°C ye kadar devam ettiği ve bu noktadan itibaren eğrinin bir dönüm noktası gösterdiği tesbit edilmiştir. Bakır verimi de 380°C de en yüksek değerine erişmektedir.

G. T. A. eğrisinin ağırlık artışı 460°C de son bulmaktadır. Bu nokta aynı zamanda bakır veriminin en düşük olduğu yerdir (Şekil : 24) .

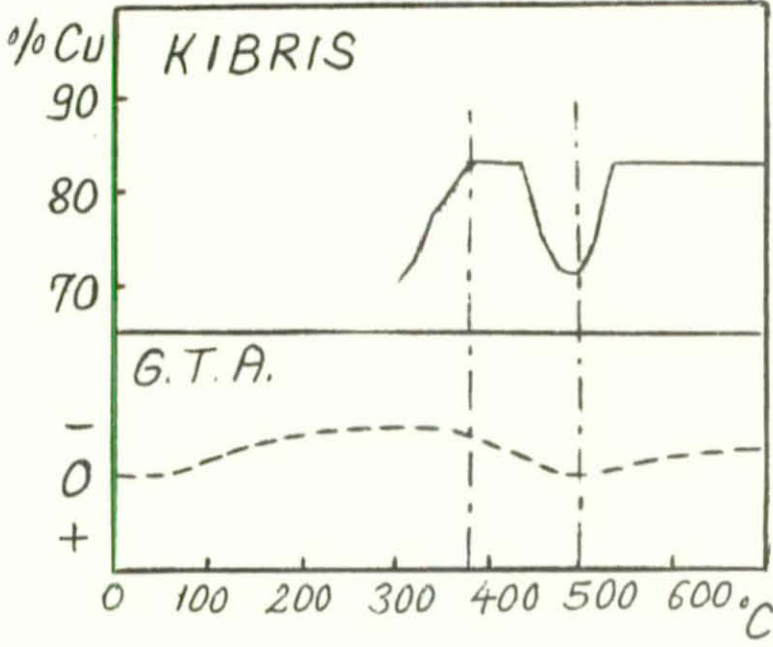


Şekil : 25 , Küre pirit külü G. T. A. eğrisi ile bakır verimi eğrisinin karşılaştırılması

Benzer durum Küre pirit külü için de söz konusudur. İlk dönüm noktası olan 280°C da bakır verimi maksimuma erişmektedir. Tekrar ağırlık kaybının başladığı 460°C da ise verim en düşük değerini alır (Şekil : 25) .

Üçüncü numune olan Kıbrıs pirit külü de bu durumu gerçeklemektedir. Bu külün G. T. A. eğrisinin ilk dönüm noktasında en düşük verim elde edilmiştir (380°C) . İkinci dönüm noktasında (500°C) en düşük verim değeri bulunmuştur (Şekil : 26) .

Sonuç olarak diyebiliriz ki, bir pirit külünün klorürleştirici kavurması için optimum şartları bulabilmek için gravimetrik termik analizinin yapılması yeterlidir.



Şekil : 26 , Kıbrıs pirit külü G. T. A. eğrisi ile bakır verimi eğrisinin karşılaştırılması.

Gravimetrik termik analizde, ağırlık kaybının sona erdiği ilk dönüm noktasında en yüksek verim elde edilir. Ağırlık artışının bittiği ikinci dönüm noktası civarında çalışılmamalıdır, çünkü verim burada en düşük değerini almaktadır.

Düşük sıcaklıkta çalışmak mantıklı olacaktır ilk dönüm noktası civarında çalışmak, en yüksek bakır, verimi elde etmek açısından uygundur.

5 - PİRİT KÜLLERİNİN DİFERANSİYEL TERMİK ANALİZLERİ :

Bu deneyler, pirit küllerinin klorürleştirici kavurmasında meydana gelen reaksiyonlar hakkında fikir edinebilmek ve gravimetrik termik analiz sonuçlarıyla bağlantı kurabilmek amacıyla yapılmıştır. Literatürde diferansiyel termik analizle pirit külleri üzerinde yapılan bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Diferansiyel termik analiz deneyleri de önce kül numuneleri üzerinde ve sonra aynı deney şartlarında kül numunelerine NaCl katılarak yapılmıştır.

Pirit külü numuneleri cihaza yerleştirilmeden evvel öğütülüp elenerek 325 mesh'in altına geçirilmiştir. Klorür ilave edilen pirit külleri de aynı tane büyüklüğündedir.

Referans maddesi Al_2O_3 saf olup, her deneyden önce kızdırılmaktadır. Böylelikle referans maddesi termik açıdan tamamen stabildir.

Reaksiyon için gerekli havayı temin edebilmek ve reaksiyon sonucu çıkan gazların cihaza zarar vermeden uzaklaşmasını sağlamak amacıyla, deney sırasında bir kompresör yardımıyla cihaza hava gönderilmiştir.

İlk deneylerde, temperatur $1000^{\circ}C$ ye kadar yükseltildiği halde hiçbir pik elde edilememiştir, yazıcı tamamen lineer bir hat çizmiştir. ΔT milivoltunu düşürerek denemelere devam edilmiş ve ancak cihazın en hassas çalışma durumu olan 0,05 mV da bir eğri elde edilebilmiştir.

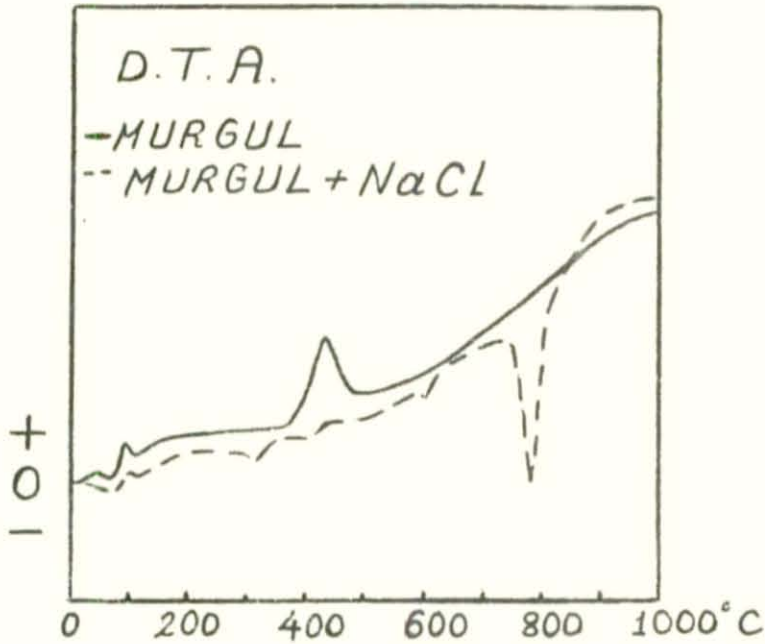
Diferansiyel termik analiz cihazı iki kanallıdır. Bir kanal temperaturü, diğer kanal ΔT değerlerini kaydeder. Grafikler yazıcıdan alınan T ve ΔT değerleri arasında çizilmiştir.

D. T. A. deneylerinde kullanılan çalışma şartları aşağıdadır :

Cihazın markası	:	Linseis
Cihazın modeli	:	L - 62
Isıtma hızı	:	10°C / dak
Kağıd hızı	:	2,5 mm / dak
Termoelement	:	Pt - Pt / Rh
Atmosfer	:	Devamlı hava akışı
Temperatür skala	:	10 mV
ΔT Skala	:	0,05 mV
Referans	:	Al ₂ O ₃
Kröze	:	Alümina

A- DİFERANSİYEL TERMİK ANALİZ DENEYLERİ :

Yukarıda verilen deney şartlarında Murgul, Küre ve Kıbrıs pirit küllerinin diferansiyel termik analizleri yapılmıştır.

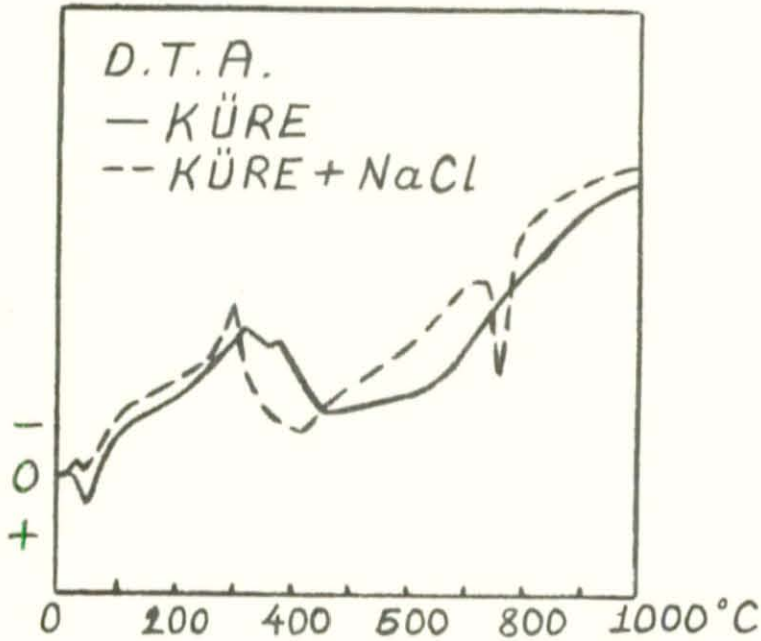


Şekil : 27, Murgul pirit külü ve pirit külü - NaCl karışımının diferansiyel termik analiz eğrisi.

Eğrinin incelenmesinden görüleceği gibi 75° ve 110° C lerde iki endoterm pik vardır. Bu piklerden 75° C deki mutlak değerce daha büyüktür. Bu endoterm pikler her iki durumda da (Kül numunesi ve klorürlü kül numunesi) görülmektedir.

300° C da kadar iki numunede de bir değişim görülmemiştir. Klorürlü numune 310° C de küçük bir endoterm pik vermiştir. Buna karşılık Murgul pirit külü numunesinde 430° C da büyük bir ekzoterm pik görülmektedir. Aynı sıcaklık bölgesinde klorürlü numune yatay bir gidiş göstermektedir.

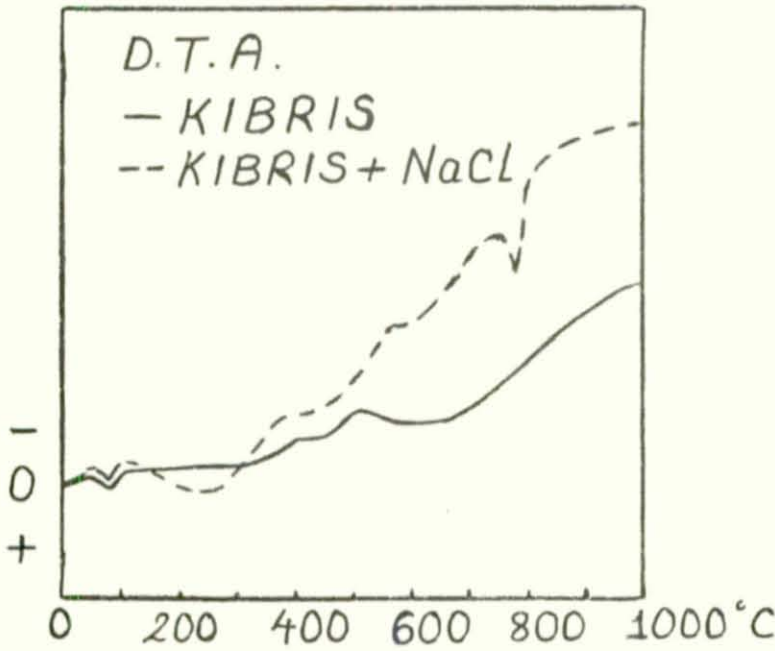
Klorürlü kül 600° C de yine küçük bir endoterm pik vermektedir. Son olarak 780° C de büyük bir endoterm pike rastlanılmaktadır. Bu pik bütün klorürlü numunelerde bulunmakta olup sinterleşme noktası olduğu sanılmaktadır (Şekil : 27).



Şekil : 28, Küre pirit külü ve pirit külü - NaCl karışımının diferansiyel termik analiz eğrisi

Küre pirit külüyle çalışıldığında, ilk olarak 50°C da bir endoterm pik görülür. Klorürlü numune 300°C da büyük ekzoterm bir pik vermektedir. Bu pikin bitim noktası 410°C dadır.

Orijinal kül numunesi ise 320°C ve 380°C larda iki ekzoterm pik vermiştir. Pik inişi 460°C da sonuçlanmıştır. Klorürlü numune 780°C da büyük bir endoterm pik vermiştir.



Şekil : 29, Kıbrıs pirit külü ve pirit külü - NaCl karışımının diferansiyel termik analiz eğrisi

Bu külün endoterm piki 75°C dedir. 780°C deki sinterleşme piki dışında bariz bir pik göstermemektedir. Bütün numunelerde olduğu gibi ısı kapasitesi farkından dolayı bir ekzoterm gidiş vardır. Bazı bölgelerde bu gidiş yavaşlamakta ve eğri yatay bir hal almaktadır. Bu sıcaklıklar 375°C ve 560°C dir.

Orijinal kül numunesinin ise 500°C de piki andıran bir yüksekliği vardır. Başta da belirtildiği gibi D. T. A. eğrileri cihazın en hassas çalışma şartı olan 0,05 mV da alınmıştır.

B- D. T. A. DENEYLERİ SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI :

Özet olarak , pirit küllerinin ve klorürlü pirit küllerinin diferansiyel termik analizi beklenen sonucu sağlamıştır.

1. Deney verilerine dayanarak pirit küllerinin diferansiyel termik analizleri hakkında bir genelleme yapmak imkânı olmamıştır.

2. Elde edilen pikler, gravimetrik termik analiz eğrisi ile bir bağlantı göstermemektedir. Dolayısıyla verim değişimini açıklamada yaralı olmamıştır.

3. Pirit küllerinin ana kütlelerinin termik bakımdan stabil olduğu, sadece içindeki az miktarda bulunan maddelerin bir değişime uğrıyarak pik verdikleri sonucuna varılmıştır. Bu maddelerin farklı bileşik ve miktarlarda olması da D. T. A. eğrilerinin değişimine sebep olmaktadır.

6- PİRİT KÜLLERİNİN X-IŞINLARI MİNERALOJİK ANALİZİYLE İNCELENMESİ :

X-Işınları mineralojik analizleri pirit küllerinin mineralojik yapısını daha iyi tanıyabilmek, çözme ve klorürleştirici kavurma deneylerinde elde edileben farklı bakır verimlerinin nedenini açıklayabilmek amacıyla yapılmıştır.

İlk olarak pirit küllerinin (Murgul, Küre ve Kıbrıs) orijinal numunelerinin X-Işını spektroskopik eğrileri alınmıştır. Bunu takiben klorürleştirici kavurmada verim değişimi ve aynı zamanda gravimetrik termik analizde dönüm gösteren noktalara kadar kalsine edilerek pirit külü numuneleri hazırlanmıştır.

Difraktometreden iyi sonuçlar alınması, deney koşullarının uygun seçilmesine bağlıdır. Şiddet çözme gücü, tarama hızı gibi faktörler arasında uygunluk sağlanmalıdır. Özel haller dışında X-Işına tübü maksimum güçte çalıştırılır.

Çalışma sırasında göz önünde bulundurulacak ana faktörler şunlardır :

1. Çözme gücünün arttırılması (odaklama aralığı genişliğinin azaltılmasıyla yapılır), pik şiddetinin azaltılmasına sebep olur.

2. Grafiklerin titreşimlerinin azaltılması (zaman sabitinin arttırılmasıyla yapılır), çözme gücünün azalmasına, tarama doğrultusunda piklerin kaymasına, çizgilerin asimetrisinin artmasına ve pik şiddetlerinin azalmasına sebep olur.

3. Sayaç devresinin zaman sabitinden ileri gelen pik kayması miktarı tarama hızı ve odaklama aralığı genişliğine bağlıdır. Philips vertikal goniometre için ,

Tarama hızı X Zaman sabiti : 2 , olarak verilmiştir.

Pirit küllerinde yüksek oranda demir olduğundan bakır tüp floresans ışına vermiştir. Demir tübün gücü düşük olduğundan pik şiddetleri azalmıştır. Numuneyle en uygun çalışma imkânını kobalt tüpün verdiği ,

$\lambda_{Co K_{\alpha}}$: 1,79 Å dalgı boylu X-Işınları vermiştir.

Demir filtre kobalt ışınının K_{β} sını absorplayıp monokromatiğe yakın kobalt K_{α} X-Işınları sağladığı için seçilmiştir.

Ksenon orantılı sayaç, 1,5 - 2,3 Å bölgesinde çok hassastır. Çözme gücü ve kuantum verimi yüksek, ölü zamanı azdır. Bu nedenlerle seçilmiştir.

Pik şiddetlerini arttırabilmek için maksimum güce yakın olan 50 KV yüksek voltaj ve 20 mA tüp akımı değerleri kullanılmıştır.

Tarama hızı olarak, pik yerlerinin hassaslığı ve zaman faktörü göz önünde bulundurularak 1°/ dakika alınmıştır.

Odaklama aralığının 0,3 mm seçilmesi, optimum çözme gücünün ve şiddetinin sağlanması içindir.

Tam skala sapması 400 Sayma / sn seçildiği için titreşimi azaltmak için zaman sabiti 4 sn olarak alınmıştır.

Ksenon orantılı sayacın çalışma potansiyelinin 1722 volt olarak seçilmesinin nedeni, plato bölgesinin 1/3 lük bölümüne karşı geldiğinden voltaj değişiminin sayma sayısını etkilememesidir.

Pirit küleriyle bir seri çalışma yapılarak, maksimum pik yüksekliği ve çözme sağlayan şartlar saptanmıştır. Bulunan bu deney şartları pirit küllerinin mineralojik analizi için en uygun olanıdır.

X- IŞINLARI MİNERALOGİK ANALİZİNDE ÇALIŞMA ŞARTLARI

Cihazın markası	:	Philips
Cihazın modeli	:	PW - 1410
Kamera cinsi	:	Vertikal goniometre
Odaklama	:	Geniş çizgi odaklama
Sayaç tipi	:	Ksenon orantılı sayaç
Tüp	:	Kobalt target
Filtre	:	Demir
Yüksek voltaj	:	50 KV
Akım şiddeti	:	20 mA
Tarama hızı	:	1° / dak
Zaman sabiti	:	4 saniye
Çalışma potansiyeli	:	650 bölme : 1722 volt
Alt seviye	:	120 bölme
Dağılma aralığı	:	1°
Saçılma aralığı	:	1°
Odaklama aralığı	:	0,3 mm
Grafik hızı	:	10 mm / dak
Enerji zayıflatması	:	2 ³
Tam skala sapması	:	400 sayma / sn

A - X-IŞINLARI MİNERALOJİK ANALİZ DENEYLERİ :

İlk olarak ihçbir işlem görmemiş (elenip, öğütülmemiş) pirit küllerinin X-Işınları mineralojik analiz eğrileri bulunan deney şartlarında alınmıştır.

X-Işınları spektroskopik eğrisinden teşhis edilebilen maddeler : Fe_2O_3 (hematit), Fe_3O_4 (magnetit), SiO_2 ve $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2 H_2O$ dur.

Bu bileşiklerin ASTM kart numaraları aşağıda verilmiştir:

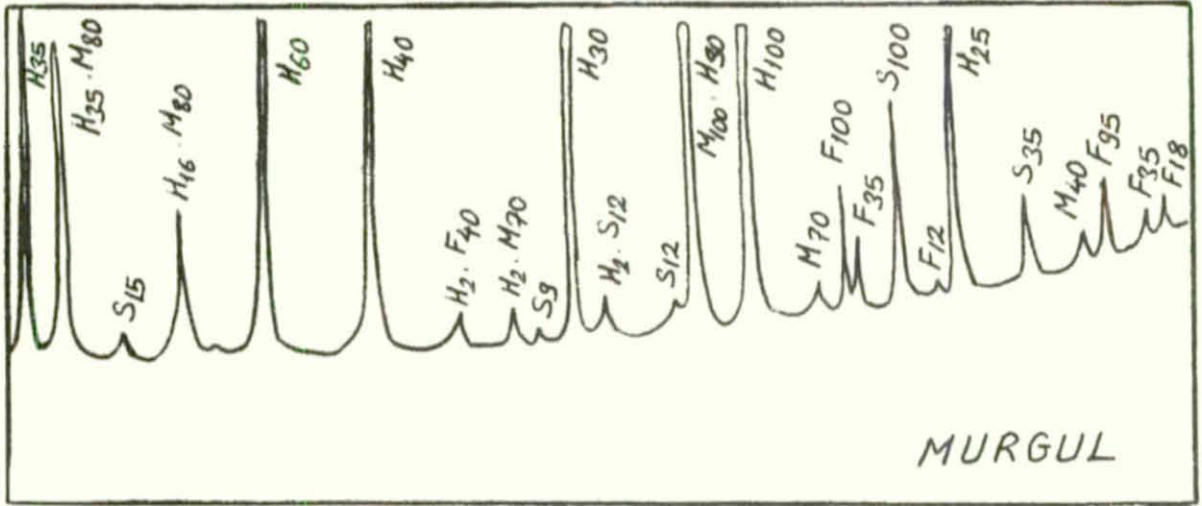
Fe_2O_3	13 - 534
Fe_3O_4	11 - 614
SiO_2	5 - 490
$Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2 H_2O$	18 - 653

X- Işınları spektroskopik eğrilerinde, hematit (H), magnetit (M), demir hidroksi sülfat (F) ve silis (S) rumuzlarıyla gösterilmiştir. Yanlarındaki rakkamlar da pik şiddetlerini ifade etmektedir.

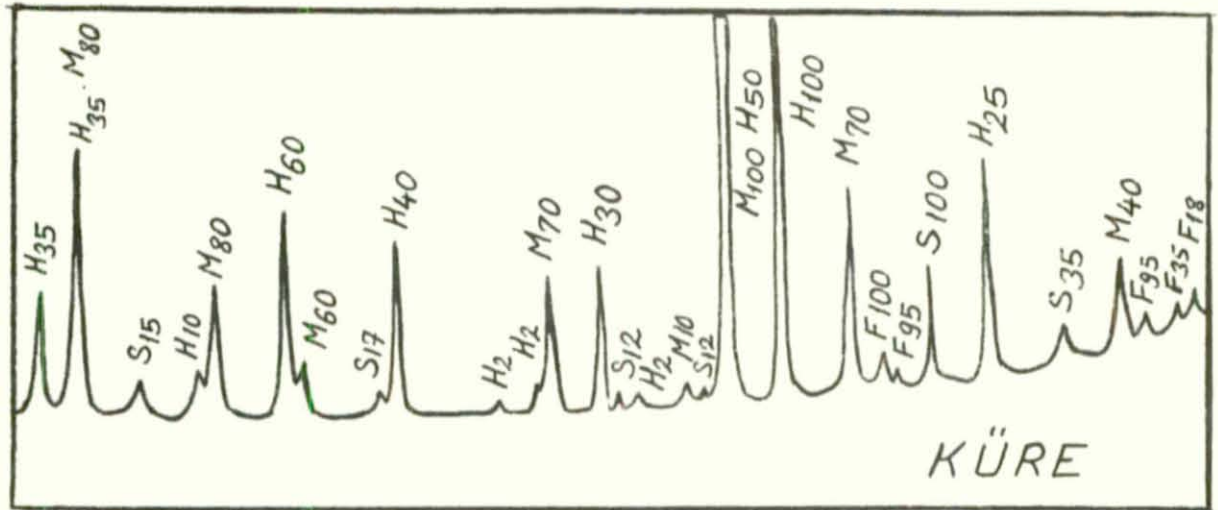
Bu deney serisine ait eğriler : Şekil : 30 Murgul, Şekil : 31 Küre ve Şekil : 32 Kıbrıs sırasıyla verilmiştir.

İkinci deney serisi olarak, bütün küllerde bakır veriminin yüksek olduğu $380^{\circ}C$ de klorürleştirici kavurmaya tabi tutularak hazırlanmış pirit külü numunelerinin X-Işınları spektroskopik eğrileri alınmıştır.

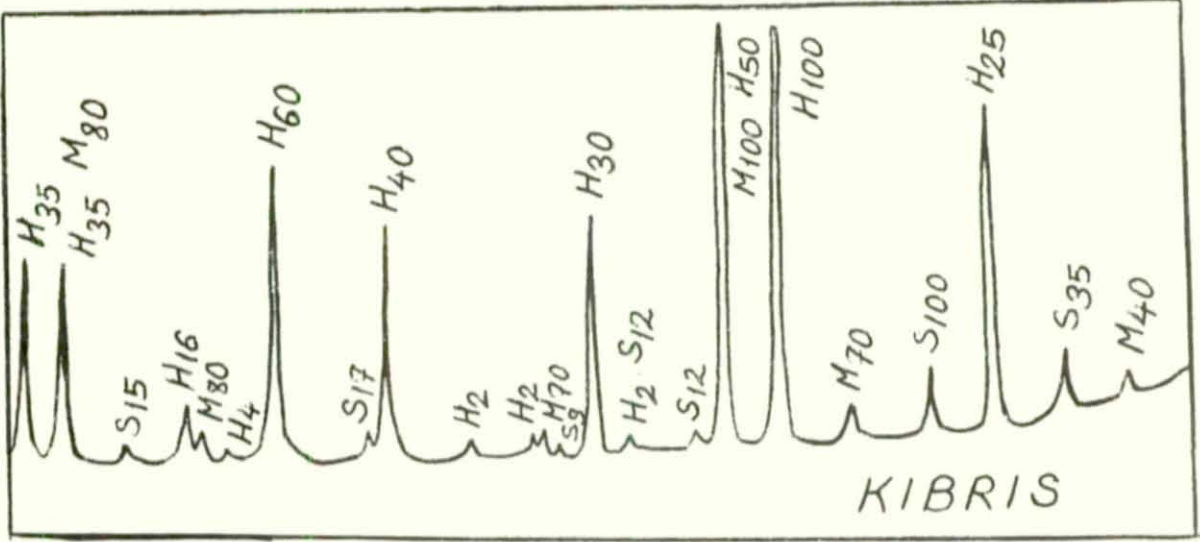
Bu eğrilerde katılan NaCl' e ait olan pikler , (5 - 628) nolu ASTM kartına uymaktadır. İlk deney serisinde bulunanlardan farklı bir bileşik görülememiştir. Eğriler, Şekil: 33 Murgul, Şekil: 34 Küre ve Şekil: 35 Kıbrıs sırasına göre verilmiştir.



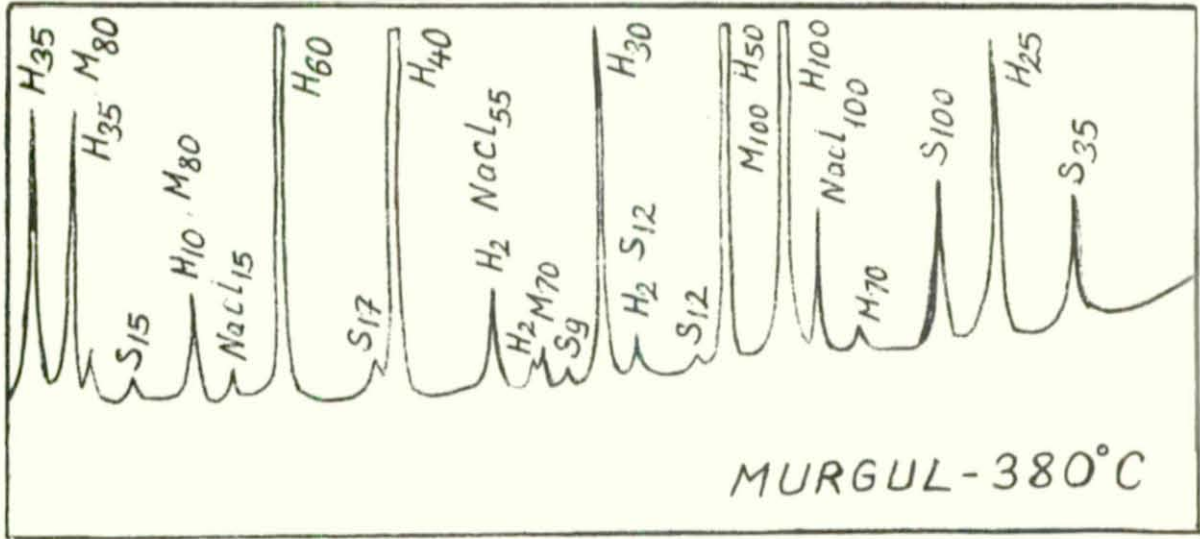
Şekil : 30 , Murgul pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi.



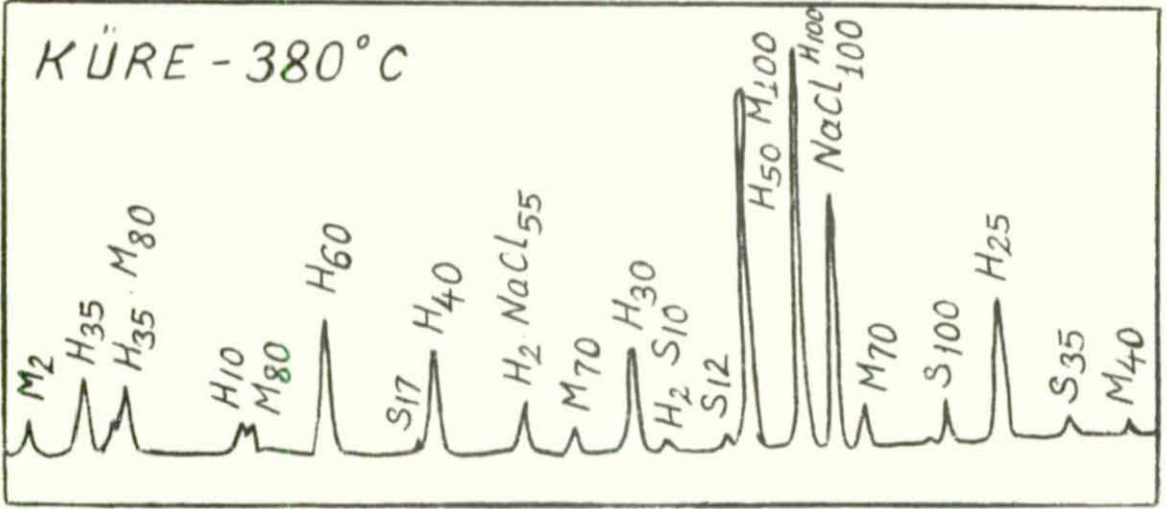
Şekil : 31. Küre pirit külünün X -Işınları spektroskopik eğrisi



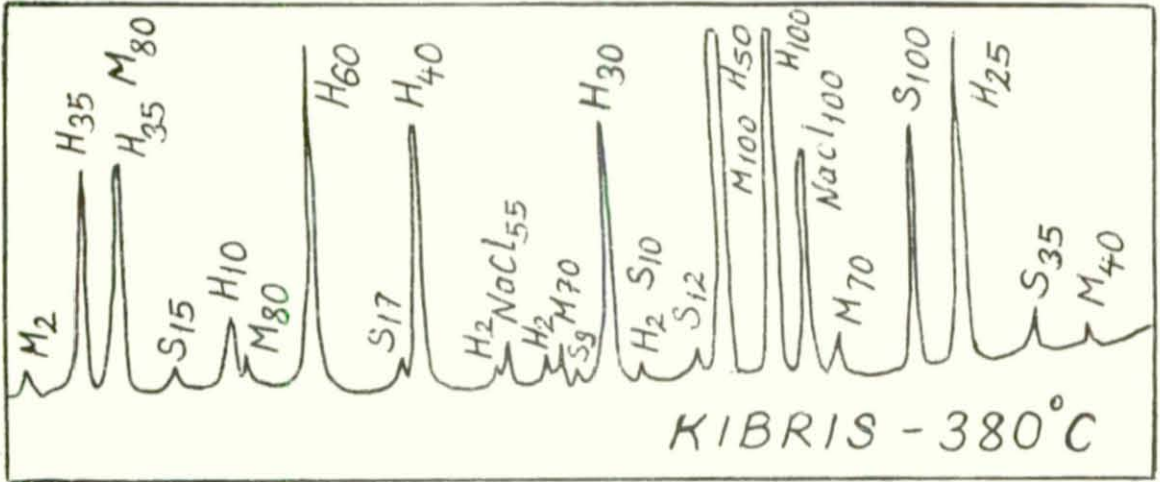
Şekil : 32, Kibris pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi.



Şekil : 33, 380^o C da klorürleştirici kavurmaya tabi tutulan Murgul pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi



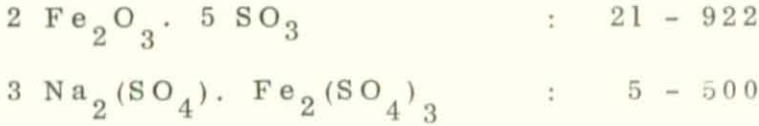
Şekil : 34, 380°C da klorürleştirici kavurmaya tabi tutulan Küre pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi.



Şekil : 35, 380°C de klorürleştirici kavurmaya tabi tutulan Kıbrıs pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi.

Üçüncü deney serisinde ise bakır veriminin düşme gösterdiği sıcaklıkta (Murgul, Küre için 460°C , Kıbrıs için 480°C) klorürlü eşirici kavrularak hazırlanan numunelerin X-Işınları spektroskopik eğrileri alınmıştır. Bu deney serisinde , sadece Murgul pirit külünün eğrisinde bir farklılık görülmüştür.

Tesbit edilebilen bileşiklere ait ASTM kart numaraları aşağıdadır :

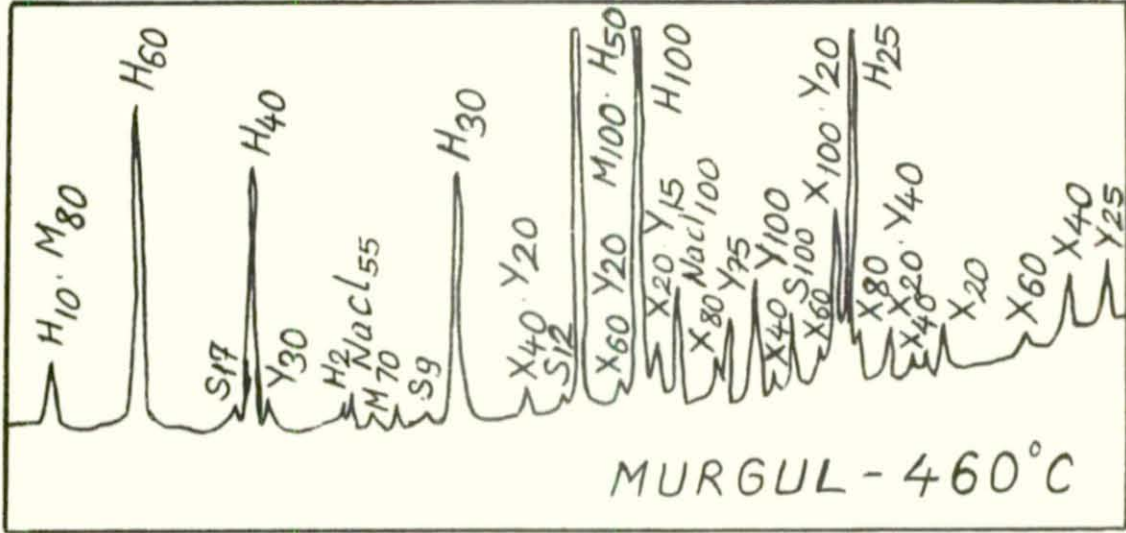


Grafiklerde demir sülfat bileşiği (X) ile, sodyum sülfat demir sülfat çift tuzu ise (Y) ile gösterilmiştir. Bu sülfatlı bileşiklerin teşekkülü G. T. A. deki ağırlık artışının sülfatlaşmadan dolayı olduğunu ispatlamaktadır. Nitekim bu noktadan itibaren ağırlık kaybı başlamakta ve sülfatlı bileşikler bozunmaktadır.

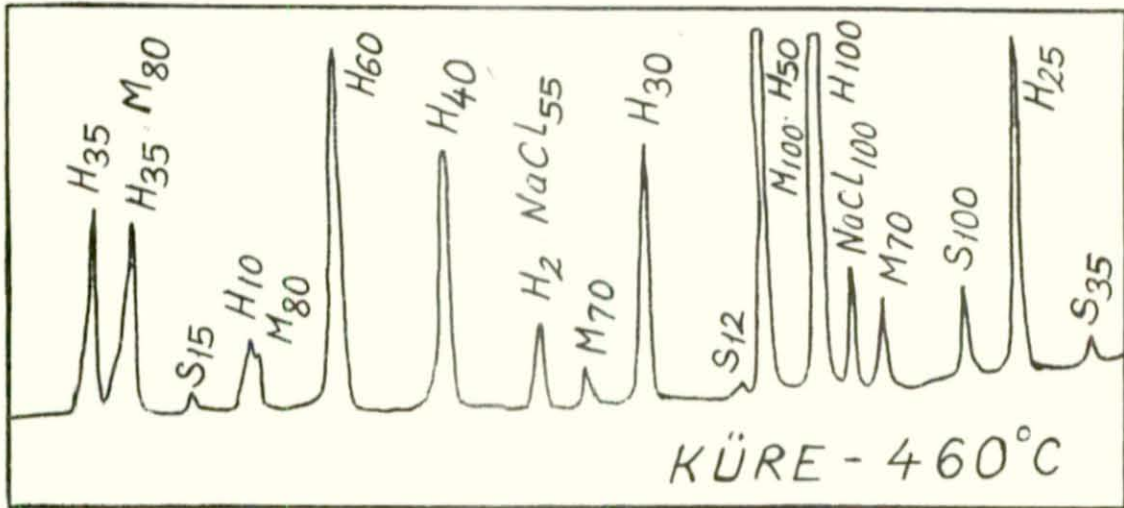
Eğrilerin verilmiş sırası, Şekil:36 Murgul, Şekil:37 Küre ve Şekil:38 Kıbrıs şeklindedir.

Dördüncü deney serisinde, numuneler 600°C da klorürleştirilerek hazırlanmıştır. Bu sıcaklıkta, bütün küllerdeki bakır verimi tekrar ilk yüksek değerini almaktadır. Fakat elde edilen eğrilerden hiçbir yeni bileşik teşhis edilememiştir.

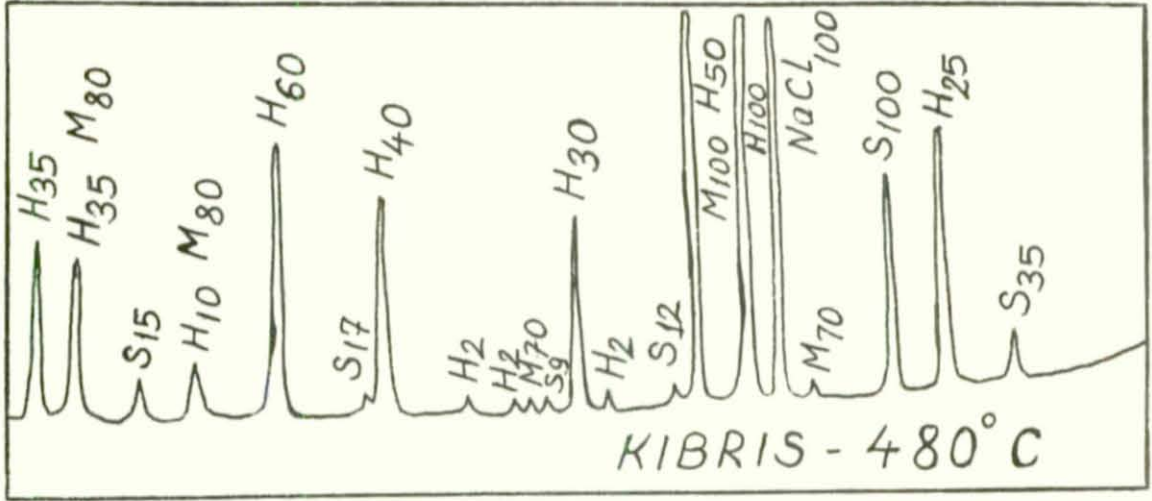
Elde edilen eğriler, Şekil :39 Murgul, Şekil:40 Küre ve Şekil:41 Kıbrıs sırasıyla verilmiştir.



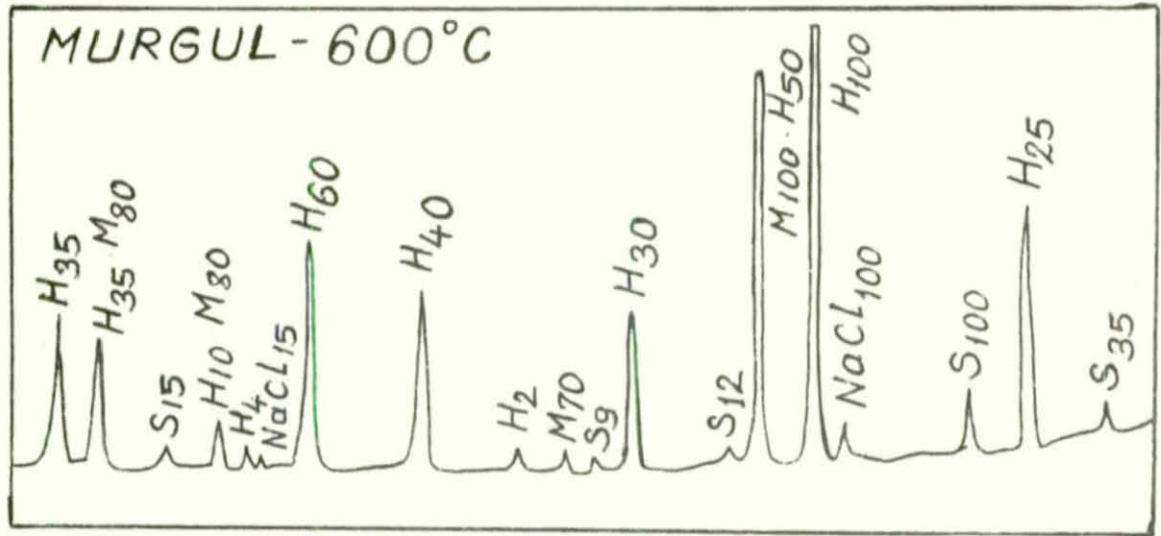
Şekil : 36, 460°C da klorürleştirici kavurmaya tabi tutulan Murgul pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi.



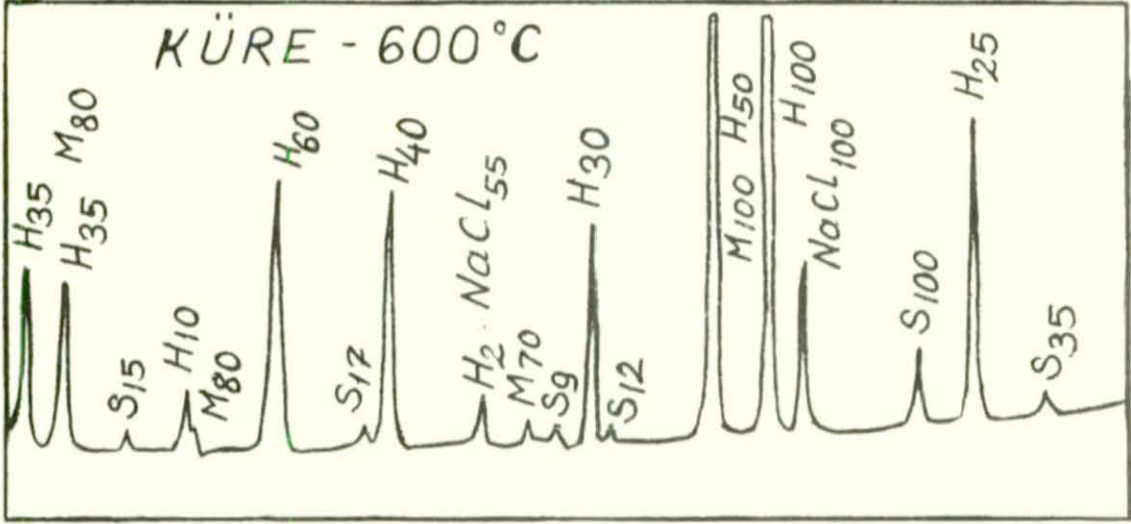
Şekil : 37, 460°C da klorürleştirici kavurmaya tabi tutulan Küre pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi



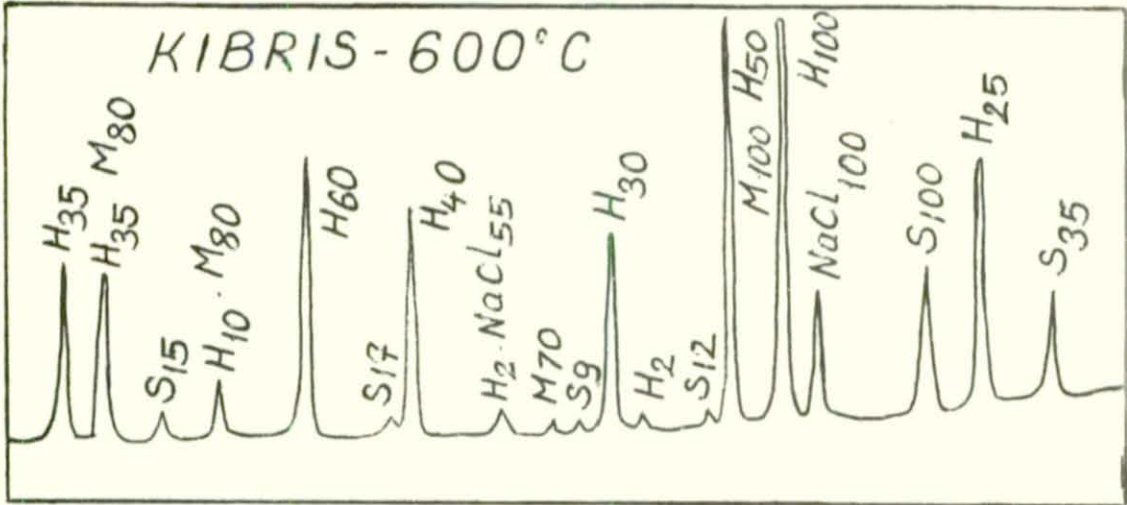
Şekil : 38, 480° C da klorürleştirici kavurmaya tabi tutulan Kibris pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi.



Şekil : 39, 600° C da klorürleştirici kavurmaya tabi tutulan Murgul pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi.



Şekil : 40, 600°C da klorürleştirici kavurmaya tabi tutulan Küre pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi.



Şekil : 41, 600°C da klorürleştirici kavurmaya tabi tutulan Kıbrıs pirit külünün X-Işınları spektroskopik eğrisi.

B- X-IŞINLARI MİNERALOGİK ANALİZ DENEYLERİ SONUÇLARI :

Dört deney serisinden elde edilen üç ayrı küle ait on iki X-Işınlari spektroskopik eğrisinin hiçbirinde bakıra ait pikler, bakır yüzdesinin düşük olması nedeniyle teşhis edilememiştir .

Bu sebeple, X-Işınlari mineralojik analizi yardımıyla, klorürleştirici kavurmadaki bakır veriminin değişim nedenlerini incelemek mümkün olmamıştır. Çalışmalar sonucunda sadece pirit küllerinin mineralojik yapısı açıklık kazanmıştır.

X-Işınlari spektroskopik eğrilerinin incelenmesinden görüleceği gibi Murgul, Küre ve Kıbrıs pirit küllerinde hematit-magnetit oranı farklıdır. Bu oran Murgul'da % 98 hematit, % 2 magnetit, Küre'de % 65 hematit, % 35 magnetit, Kıbrıs'ta % 93 hematit, % 7 magnetit olarak bulunmuştur.

Dikkati çeken bir husus da, Murgul ve Küre pirit küllerinde demir hidroksi sülfat teşekkülüdür. Bu bileşiğin Murgul pirit külünde daha yüksek oranda olduğu görülmektedir.

Demir hidroksi sülfatın, fabrika yanında büyük kümeler halinde uzun süre bekliyen cevherde nem yardımıyla teşekkül ettiği sanılmaktadır. Nitekim ısıtılmış numunelerde bu yapının bozularak piklerin kaybolduğu görülmüştür.

X-Işınlari spektroskopik eğrileri Murgul pirit külündeki bakırın, çözme deneylerindeki yüksek çözünürlüğünü kısmen açıklamaktadır. Birincisi, Murgul'daki hematit oranının yüksekliği, ikincisi de demir hidroksi sülfatın teşekkülüdür. Çünkü aynı derecede yüksek hematit ihtiva eden Kıbrıs pirit külünde bu bileşik görülmemiştir ve bakır çözünme verimi düşüktür.

Bu bileşiğin tesbit edildiği küllerde sülfatlaşmaya uygun şartların meydana geldiği düşünülmüştür.

Sadece Murgul pirit külünün 460^o C ye kadar klorürleştirilerek hazırlanan numunesinde iki yeni bileşik (demir sülfat ve sodyum sülfat-demir sülfat çift tuzu) tesbit edilebilmiştir.

Bunlar daha yüksek temperatürlerde alınan numunelerde tekrar kaybolmuşlardır. Bu bileşiklerin teşekkülü G. T. A. deki ağırlık artışının sülfatlaşmadan ileri geldiğini ispatlamaktadır.

Pirit külleri numunelerinin hazırlandığı klorürleştirici kavurma temperatürü yükseldikçe magnetite ait olan piklerde bariz bir şiddet azalması olmaktadır.

Demir sülfat ve sodyum sülfat-demir sülfat çift tuzunun sadece Murgul pirit külünde teşhis edilebilmesi, bu pirit külünün toplam kükürt miktarının yüksek olmasındandır.

SONUÇLAR

Türkiye'deki pirit küllerinin değerlendirilmesi çalışmasında, laboratuvar çapındaki deneylerle, direkt çözme ve klorürleştirici kavurma metodları kullanılarak bakırın pirit küllerinden optimum verimle elde edilmesindeki şartlar bulunmuştur.

Pirit küllerimizin tane büyüklükleri çok düşüktür. Kurşun ve çinko miktarları ortalamanın altındadır. Bakır yüzdeleri ise Kıbrıs pirit külü hariç iyi sayılabilir.

Bakır çözünürlüğünün incelenmesi deneyleri sonuçlarına göre Murgul külünden bu metodla bakırın geri kazanılmasında erişilen verim tatmin edicidir. Küre ve Kıbrıs pirit küllerinde bakırın çözünme verimi düşük olduğundan bu küllerin değerlendirilmesinde klorürleştirici kavurma gereklidir.

Klorürleştirici kavurma deneylerinde optimum bakır veriminin elde edildiği sıcaklık ve reaksiyon süresi bütün küller için aynıdır. Bakır veriminin yüksek olduğu sıcaklık (380°C), literatürde rastlanılan değerlerden düşüktür. Elde edilen bakır verimleri yeterli sayılabilir. Küllerdeki bakır ve kükürt yüzdesine bağlı olarak gerekli tuz miktarı farklıdır.

Bu sonuçlara göre küllerin üçünü birden ihtiva eden bir harman ile çalışabilme imkanı vardır.

Bakır eldesi için gerekli olan bu bilinen tekniklerin pirit küllerine tatbiki ve optimum sonuçların bulunmasından sonra, G. T. A., D. T. A. ve X-Işınları mineralojik analiz metodlarıyla bu sonuçların nedenleri incelenmiştir. Bu metodlar pirit küllerine ilk olarak tatbik edilmiştir.

Gravimetrik termik analiz metodu ile elde edilen sonuçlar en başarılısıdır. Çünkü bu analiz metoduyla bütün küller ve klorür katılmış küller için genel sonuçlar bulunmuştur. Klorürleştirici kavurma metoduyla elde edilen bakır verimleriyle G. T. A. eğrileri arasındaki bağıntı tesbit edilmiştir.

Böylelikle, bir pirit külünden en iyi verimle bakır elde edilme temperaturü klorürleştirici kavurma deney serilerini yapmadan, gravimetrik termik analiz eğrisi yardımıyla bulunabilecektir

Diferansiyel termik analiz deneyleri beklenen sonuçları vermemiştir. Çünkü bu deneyler sonucunda hem pirit külleri hakkında bir genelleme yapmak imkânı olmamıştır, hem de bakır verimi değişim ve gravimetrik termik analiz eğrileriyle aralarında bir bağıntı kurulamamıştır. Bunun nedeninin, pirit küllerindeki pik veren düşük oranlardaki maddelerin cins ve miktarlarının farklılığı olduğu sanılmaktadır.

X-Işınları mineralojik analizi sonuçlarının yardımıyla pirit küllerinin mineralojik yapısını tanıma imkânı olmuştur. Fakat, bakır miktarının pirit küllerinde az olması nedeniyle bu bileşiğe ait pikler tanınamamıştır.

Bu nedenle, X-Işınları mineralojik analizi metoduyla, klorürleştirici kavurmadaki bakır veriminin değişim nedenlerini incelemek mümkün olmamıştır. Sadece çözme denemelerindeki bakır veriminin farklılığı yorumlanabilmiştir.

R E F E R A N S L A R

1. ALTASIĆ, Tr. Gorno Met. Nauchn-Issled. Inst. Akad. Nauk.
Kaz. SSSR 14, 1963, 66-74.
2. AMATSU, Hideo. Japan 4302, 28 June 1957.
3. AMIYA, Yoshiro. Japan 1 407, 27 Feb 1957.
4. ARSDALE van G.D. Hydrometallurgy of basi metals. 190-202
1953
5. BADISCHE Anilin und Soda Fabrik Akt-Ges. Brit 802 037
24 Sept 1950
6. BADISCHE Anilin und Soda Fabrik Akt-Ges. Brit 697 003
19 Aug 1953
7. BRATU, Em. Bul. Inst. Natl. Cercetari Technol 2,143-9,947
8. CIZIKOV, D.M. Marzdina S.S. Zuranl fiz.chim.12,1935,811
9. COLOMBO, U. Montecatini Edison S.p.A. Ger 1 937 948
15 Jun 1970
10. CROASDALE, S. Engg.Min.J. 1903,312-4,U.S.P. 741 712,
11. CURTIUS, F. D. P. 427 011, 1924-26.
12. DRİGO, G. Cento Sper. Met. S.p.A. Genoa, Met. Ital.
59/10, 1967, 852-60.
13. DUISBURGER Kupferhütte, D.A.S. 1 224 508, 8. 9. 1966.
14. EMPRESA Auxiliar de la Industrie S.A. Ger. 1 189 720
25. 4. 1965
15. EMPRESA Auxiliar de la Industrie S.A. Fr. 1 390 066
19. 2. 1965

16. GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nummer
60, Kupfer Teil A, Lieferung 1, 423-445, 1955
17. HIEMANN, F.R. Met.Erz. 27, 1930, 474-86.
18. HUITFELDT, Léon de Moltke, F.P. 627 639, 17. 1. 1927
19. JUSKEVIC, H. Zurnal chim. Promyslenosti 1, Nr.1, 1924, 5-11
20. KAISER, W.F. Chemische Technologie Bd.5 Münschen 953, 277.
21. KAROLY, Sziklavari, Femkohaszattani Tanszek. Hung.
Kohaszat 1968 (101), 10, 427-9.
22. KLASON, C. Min. Mag. 19, 1911 301-4.
23. KOTHNY, F. Met. 8, 1911, 389-99.
24. KROLL, W. J. Met.Inst. London 81, 1952, 243-5, 252,
269-71, 284-6, 325-6, 341-3, 365-6.
25. KROLL, W. J. Met. Erz 36, 1939, 125_31, 101-6.
26. LANGER. W. Metallur. 9, 1930, 109-11.
27. LEBEDEW, B.N. Sowjet-Gold-Ind. 1936, Nr.6, 45-49 Juni.
28. LEIZEROVICH, G.Ya. Inst. Tsvet. Metall. 969. No:30, 113-26.
29. LEIZEROVICH, G.Ya. Sb. Nauch. Tr. Gos. Nauch-Issled Inst.
Tsvet. Metall 1961, No:30, 126-35.
30. LIEPERT, K.K. Institute of Mining and Metallurgy Bulletin
of Great Britain, Vol:78, No:751, 98-107, 1969.
31. METALLBANK und METALLURGISCHE Ges.A.G., B.P.288 266, 1928
32. METALLGES Akt-Ges. Ger. 1 133 560 . 19. 6. 1962.
33. NEUMANN, B. Arch. Erzbergbau Erz. Met. 1. 1931, 68-72.
34. NISHIRARA, K. Memb Eng. Kyoto Univ. 14, 1952, 145-67.
35. NISSAN Chemical Industries Ltd. Japan 9 662 , 1958.

36. NOWACKI, H.J. Met. Erz. 42, 1945, 7-16, 31-39.
37. OSTMANN, B. R. Engg. Min.J. 111, 1921, 417-22.
38. UKOBO, Yasutake, Journal of Metals, March 1968, (63).
39. REYMESRHOLMS Gamla Industrie Aktiebolag, Brit. 743 224
11. 1. 1956.
40. REYMERSHOLMS Gamla Industrie Aktiebolag, Ger. 1 117 618
23. 9. 1961
41. RUDY, V. Horak, Prague 10, 1962, 38-41.
42. TAFEL, V. Metallbörse 13, 1923, 64-65, 67-68, 313-14,
457-9, 505, 601-2.
43. TAFEL, V. Met. Erz 20. 1923, 259-63.
44. TAFEL, V. Lehrbuch der Metallh. 2. Bd. 1 Leipzig 951.
45. TAFEL, V. Mitt. K.W. Inst. Eisenforsch 1, 1922, 58-68.
46. TANAKO, Shiro, Japan 2, 12. 1. 1957.
47. TRĪPSA, Iosif. Rom 51 994, 31. 10. 1969.
48. TRUMBULL, R.C. Bl.Inst.Min.Metallurg. Nr.505, 1940, 1-32.
49. ULLMANN'S Encyklopädie der technischen Chemie, 1964,
7 : 185, 9 : 620, 11 : 174, 237, 12:685, 21:819.
50. VIAN, Angel, Chemie et Industrie, Vol.100, No:10, Dec 1968.
51. YAZAWA, Akira. Can Met Quart (13), 1967, 263-60.
52. YUSKEVICH, N.F. J.Chem.Ind.Russia 1, 5-11, Nov-Dec 1924.

Ö Z G E Ç M İ Ş

Saadet COŞKUNER, 1948 yılında Ankara'da doğdu. 1970 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, Kimya Yüksek Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu.

1971 yılında aynı Fakültenin Sınai Kimya Kürsü_sünde asistanlığa başladı.

1974'den itibaren T.B.T.A.K. Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsünde çalışmaktadır.