ÖZET

LATERİTİK CEVHERLERİN SO_2 GAZI İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN BİR YÖNTEM

Mevcut buluş ile, lateritik cevherin %30 oranında kuru katıya sahip olacak şekilde çamur olarak hazırlanması, hazırlanan çamurun atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine alınması, bahsedilen çamur içerisine bir SO_2 kaynağından alınan SO_2 gazı ile havanın verilmesi, atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine verilen SO_2 ile cevher içerisinde bulunan karbonat yapılı bileşiklerin tepkimeye girmesiyle ortaya çıkan karbondioksit gazının uzaklaştırılması, bahsedilen cevher içerisinde bulunan kalsiyum, magnezyum, mangan, nikel ve kobalt metallerinin çözelti içerisine geçmesi, bahsedilen tank içerisinde bulunan çamurun katı-sıvı faz ayrımının gerçekleştirilmesi, bahsedilen çamur içerisinden ayrılan, katı halde bulunan lateritik cevherin yüksek sıcaklık ve basınç altında bir otoklav içerisinde liçlenmesi, bahsedilen çamur içerisinden ayrılan ve çözelti ortamına geçen nikel ve kobaltın bir iyon değiştirici reçine uygulaması ile çözelti ortamından uzaklaştırılarak geri kazanılması adımlarını içeren bir lateritik cevher zenginleştirme yöntemi geliştirilmektedir. Buluşla geliştirilen cevher zenginleştirme yöntemi sayesinde, CO_2 gazı oluşumu sebebiyle otoklavın etkin çalışma hacminin düşmesi problemine çözüm getirilmektedir. Buna ek olarak, cevher içerisinde bulunan nikel ve kobaltın yüksek oranda geri kazanılması sağlanmaktadır.

İSTEMLER

1. Bir lateritik cevher zenginleştirme yöntemi olup özelliği;
   - lateritik cevherin kütlece %30 oranında kuru katıya sahip olacak şekilde çamur olarak hazırlanması;
   - hazırlanan çamurun atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine alınması;
   - bahsedilen çamur içerisine bir SO_2 kaynağından alınan SO_2 gazı ile havanın verilmesi;
   - atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine verilen SO_2 ile cevher içerisinde bulunan karbonat yapılı bileşiklerin tepkimeye girmesiyle ortaya çıkan karbondioksit gazının uzaklaştırılması;
   - bahsedilen cevher içerisinde bulunan kalsiyum, magnezyum, mangan, nikel ve kobalt metallerinin çözelti içerisine geçmesi;
   - bahsedilen tank içerisinde bulunan çamurun katı-sıvı faz ayrımının gerçekleştirilmesi;
   - bahsedilen çamur içerisinden ayrılan, katı halde bulunan lateritik cevherin yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan bir otoklav içerisinde liçlenmesi;
   - bahsedilen çamur içerisinden ayrılan ve çözelti ortamına geçen nikel ve kobaltın bir iyon değiştirici reçine uygulaması ile çözelti ortamından uzaklaştırılarak geri kazanılması

   adımlarını içermesidir.

2. İstem 1'e göre bir yöntem olup özelliği; bahsedilen lateritik cevherin kütlece %0.5-0.9 nikel, %0.02-0.05 kobalt, %13-18 demir, %14-19 silisyum, %5-11 kalsiyum ve %3-7 magnezyum içermesidir.

3. Yukarıdaki istemlerden herhangi birine uygun bir yöntem olup özelliği; bahsedilen yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan otoklavın çalışma şartlarının 250-255°C ve 42-46 bar arasında olmasıdır.

4. Yukarıdaki istemlerden herhangi birine uygun bir yöntem olup özelliği; bahsedilen SO_2 kaynağının, kükürt (S) ya da piritin (FeS_2) yakılmasıyla elde edilmesidir.

5. Yukarıdaki istemlerden herhangi birine uygun bir yöntem olup özelliği; bahsedilen atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine verilen SO_2 gazı ile havanın eş zamanlı olacak şekilde birlikte verilmesidir.

TARİFNAME

LATERİTİK CEVHERLERİN SO_2 GAZI İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN BİR YÖNTEM

Teknik Alan

Mevcut buluş, yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan bir otoklav içerisinde lateritik cevherlerin liçlenmesini içeren bir lateritik cevher zenginleştirme yöntemi ile ilgilidir.

Önceki Teknik

Bir cevheri, içerisindeki çeşitli minerallerin kimyasal yapılarını bozmadan, endüstrinin ihtiyacı olan en uygun hammadde haline getirmeye ve ekonomik değer taşıyan minerallerin, ekonomik değeri olmayan minerallerden ayrılması işlemlerinin bütününe cevher zenginleştirme denilmektedir. Cevher zenginleştirme işlemlerinde; minerallerin fiziksel özelliklerinden (sertlik, gevreklik, renk veya parlaklık, özgül ağırlık, manyetik duyarlık, floresans veya fosforesans özellik, radyoaktivite vs.), fiziko-kimyasal özelliklerinden (yüzey özellikleri, ara yüzey özellikleri vs.) ve kimyasal özelliklerinden (termal özellik, farklı çözünürlük vs.) yararlanılmaktadır.

Cevher zenginleştirme yöntemlerinden biri olan hidrometalurji temel olarak; sıvı kimyasalların kullanılmasıyla uygulanan ekstraktif metalurji yöntemidir. Hidrometalurji yöntemi; liç, safsızlaştırma ve metal kazanımı olarak üç başlık altında incelenmektedir. Liç işleminde, çözücü özellik gösteren sıvı kimyasallar kullanılarak, kıymetli metallerin kazanılması sağlanmaktır. Zenginleştirilmek istenilen metal, kimyasalların (genel olarak asit veya baz) içerisinde çözündürülerek bir çözeltiye alınmaktadır. Seçilen kimyasalların türü ve konsantresi; çözündürülmek istenilen metalin özelliklerine göre değişim göstermektedir.

Lateritik cevherlerin veya konsantrelerin liç işlemleri sırasında, SO_2 veya SO_2/O_2 (hava) gazları ortama verilebilmektedir.

Atmosferik şartlarda H_2SO_4 ile gerçekleştirilen lateritik cevherlerin veya konsantrelerin liç işlemleri sırasında; ortama SO_2 gazı verilebilmektedir. Buradaki amaç, lateritik cevherde veya konsantrede bulunan ve asidik ortamda kolaylıkla liç edilemeyen kobalt içeren

manganez minerallerinin, örneğin asbolan Mn^{4+} $(O,OH)_{2+}\cdot(Co,Ni,Mg,Ca)_x(OH)_{2x}\cdot nH_2O$'nın SO_2 tarafından redüklenerek liç olmasını sağlamaktır. Bu proses, "Reductive Atmospheric Acid Leaching" veya RAAL olarak adlandırılmaktadır. Redükleyici atmosferik asit liçi sırasında, Mn^{4+} Mn^{2+}'ye indirgenmekte ve bu sayede, asbolan minerali içerisinde bulunan nikel ve kobalt liç çözeltisine geçmekte, dolayısıyla liç verimi arttırılmaktadır. Fakat bu işlem sırasında, çözelti içerisinde bulunan bir miktar Fe^{3+} Fe^{2+}'ye indirgenmekte ve MHP (nikel-kobalt oksit) üretiminde sorun olabilmektedir. Bu sebeple, MHP üretiminde indirgenen demirin nikel-kobalt hidroksit çöktürmesi öncesi tekrar oksitlenmesi gerekmektedir.

SO_2'nin lateritik cevherler veya konsantreler için ikinci kullanımı ise, oksitleyici olarak SO_2/O_2 veya SO_2/hava karışımı ile "Oxidative Precipitation" yöntemi olabilmektedir. Lateritik nikel ve kobalt cevher veya konsantrelerinden MHP üretildikten sonra, elde edilen bu üründe genellikle yüksek oranda manganez bulunmaktadır. Ancak, bu manganezin katı MnO_2 şeklinde çöktürülerek elimine edilmesi gerekmektedir.

Buna ek olarak, nikel ve kobaltın geri kazanımı için, cevher, yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan bir otoklav içerisinde liçlenebilmektir (High Pressure Acid Leaching). Ancak, cevher içerisinde bulunan karbonatlı bileşikler H_2SO_4 ile karşılaşarak, CO_2 oluşumuna sebep olmaktadır. Bahsedilen bu gaz otoklav içerisinde, olması gerekenden fazla bir basınca sebep olarak otoklavın etkin çalışma hacmini düşürmektedir. Bu sebeple, üretim kapasitesi de azalmaktadır.

Buluşun Kısa Açıklaması

Mevcut buluşla geliştirilen lateritik cevher zenginleştirme yöntemi;

- lateritik cevherin kütlece %30 oranında kuru katıya sahip olacak şekilde çamur olarak hazırlanması;
- hazırlanan çamurun atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine alınması;
- bahsedilen çamur içerisine bir SO_2 kaynağından alınan SO_2 gazı ile havanın verilmesi;
- atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine verilen SO_2 ile cevher içerisinde bulunan karbonat yapılı bileşiklerin tepkimeye girmesiyle ortaya çıkan karbondioksit gazının uzaklaştırılması;

- bahsedilen cevher içerisinde bulunan kalsiyum, magnezyum, mangan, nikel ve kobalt metallerinin çözelti içerisine geçmesi;
- bahsedilen tank içerisinde bulunan çamurun katı-sıvı faz ayrımının gerçekleştirilmesi;
- bahsedilen çamur içerisinden ayrılan, katı halde bulunan lateritik cevherin yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan bir otoklav içerisinde liçlenmesi;
- bahsedilen çamur içerisinden ayrılan ve çözelti ortamına geçen nikel ve kobaltın bir iyon değiştirici reçine uygulaması ile çözelti ortamından uzaklaştırılarak geri kazanılması

adımlarını içermektedir.

Buluşla geliştirilen cevher zenginleştirme yöntemi sayesinde, CO_2 gazı oluşumu sebebiyle otoklavın etkin çalışma hacminin düşmesi problemine çözüm getirilmektedir. Buna ek olarak, cevher içerisinde bulunan nikel ve kobaltın yüksek oranda geri kazanılması sağlanmaktadır.

Buluşun Amacı

Mevcut buluşun amacı; bir lateritik cevher zenginleştirme yöntemi geliştirmektir.

Mevcut buluşun bir diğer amacı; CO_2 oluşumu sebebiyle otoklavın etkin çalışma hacminin düşmesini önleyen bir lateritik cevher zenginleştirme yöntemi geliştirmektir.

Mevcut buluşun bir başka amacı; cevher içerisinde bulunan nikel ve kobaltın yüksek oranda geri kazanımlarını sağlayan bir lateritik cevher zenginleştirme yöntemi geliştirmektir.

Buluşun Ayrıntılı Açıklaması

Sıvı kimyasalların kullanılmasıyla uygulanan ekstraktif yöntem olan hidrometalurji ile kıymetli metallerin cevherden ayrılması, zenginleştirilmesi veya geri dönüşümü sağlanmaktadır. Bahsedilen yöntem üç başlık altında incelenmektedir; liç, safsızlaştırma ve metal kazanımı. Liç işlemi sırasında, cevherden ayrılması istenen metal, asit veya baz içerisinde çözündürülerek çözelti ortamına alınmaktadır.

Lateritik cevherler veya konsantreleri, yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan bir otoklav içerisinde liçlenebilmektedir (HPAL- High Pressure Acid Leaching). Belirli bir katı oranındaki bahsedilen cevher, çamur haline getirildikten sonra otoklava beslenmektedir. Bu cevher içerisinde, karbonat yapılı bileşikler $CaCO_3$ (kalsiyum karbonat) ve $CaMg(CO_3)_2$ (dolomit) minerali şeklinde bulunmaktadır. Bahsedilen bu karbonatlı bileşikler H_2SO_4 ile karşılaştığında, kalsiyum karbonat ve dolomit mineralinin yapısında bulunan karbonatlar, sülfürik asitle parçalanarak karbondioksit (CO_2) gazı oluşumuna sebep olmaktadır. Bu gaz otoklav içerisinde, olması gerekenden fazla bir basınca sebep olarak otoklavın etkin çalışma hacmini düşürmektedir. Bu durumda da üretim kapasitesi azalmaktadır. Bu sebeple, işlenecek lateritik cevher içerisindeki karbonat yapılı kalsiyum ve magnezyum bileşiklerinin, belirli bir oranı geçmemesi gerekmektedir. Bu bağlamda mevcut buluşla, söz konusu problemlerin çözümüne ilişkin bir lateritik cevher zenginleştirme yöntemi geliştirilmektedir.

Mevcut buluşla geliştirilen lateritik cevher zenginleştirme yöntemi;

- lateritik cevherin kütlece %30 oranında kuru katıya sahip olacak şekilde - çamur olarak hazırlanması;
- hazırlanan çamurun atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine alınması;
- bahsedilen çamur içerisine bir SO_2 kaynağından alınan SO_2 gazı ile havanın verilmesi;
- atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine verilen SO_2 ile cevher içerisinde bulunan karbonat yapılı bileşiklerin tepkimeye girmesiyle ortaya çıkan karbondioksit gazının uzaklaştırılması;
- bahsedilen cevher içerisinde bulunan kalsiyum, magnezyum, mangan, nikel ve kobalt metallerinin çözelti içerisine geçmesi;
- bahsedilen tank içerisinde bulunan çamurun katı-sıvı faz ayrımının gerçekleştirilmesi;
- bahsedilen çamur içerisinden ayrılan, katı halde bulunan lateritik cevherin yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan bir otoklav içerisinde liçlenmesi;
- bahsedilen çamur içerisinden ayrılan ve çözelti ortamına geçen nikel ve kobaltın bir iyon değiştirici reçine uygulaması ile çözelti ortamından uzaklaştırılarak geri kazanılması

adımlarını içermektedir.

Mevcut buluş ile geliştirilen bu yöntemde; stok sahasından alınan ve belirli bir boyutlandırma işlemine tabi tutulan lateritik cevher, tercihen kütlece %20-40 oranında (daha spesifik olarak tercihen kütlece %30 oranında) kuru katı içerecek şekilde çamur olarak hazırlanmaktadır. Söz konusu çamur, atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine alınmaktadır. Daha sonrasında, bahsedilen tank içerisine SO_2 gazı ile hava verilmektedir. SO_2 gazının tank içerisine verilmesiyle aşağıda reaksiyonlar gerçekleşmektedir:

$SO_2 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_3 + CO_2$ (1)

$SO_2 + MgCO_3 \rightarrow MgSO_3 + CO_2$ (2)

Bu reaksiyonlar sonucu, bahsedilen lateritik cevherde yer alan karbonatlı bileşiklerin yapısında bulunan karbonatlar, karbondioksit gazı oluşturmaktadır. Söz konusu karbondioksit gazı atmosferik şartlar altında çalışan tanktan uzaklaştırılmaktadır. Bu sayede, cevher içerisinde bulunan, yüksek basınca sebep olan iki mineral $CaCO_3$ ve $CaMg(CO_3)_2$ otoklav içerisine alınmadan önemli ölçüde bertaraf edilmektedir.

Mevcut buluşla geliştirilen cevher zenginleştirme yöntemi ile cevher çamur halindeyken SO_2 gazının ortama verilmesiyle önemli ölçüde Ca, Mg, Mn, Co ve bir miktarda Ni çözelti ortamına geçmektedir.

Atmosferik şartlar altında çalışan tank içerisine havanın beslenmesiyle, tercihen karbondioksit gazının tanktan uzaklaşmasına müteakip tank içerisinde H_2SO_3 iyon çözeltisi ($H^+ + SO_3^{2-}$) oluşmaktadır. Yukarıda belirtilen bir numaralı reaksiyon sonucunda elde edilen kalsiyum sülfit ($CaSO_3.xH_2O$)'in bahsedilen zayıf asit çözeltisi (diğer bir deyişle H_2SO_3 iyon çözeltisi) içerisindeki çözünürlüğü sayesinde, kalsiyum sülfat olarak çöken katı bir formdan, çözelti içerisinde iyonik halde bulunan bir kalsiyum formu elde edilmektedir. Bahsedilen çözünürlük sayesinde, kalsiyum çözelti ortamına alınmaktadır. Söz konusu çözelti ortamına bahsedilen cevher içerisindeki kalsiyumun kütlece yaklaşık olarak %45-85'i, magnezyumun kütlece yaklaşık olarak %35-55'i, manganın kütlece yaklaşık olarak %40-60'ı, kobaltın kütlece yaklaşık olarak %35-55'i ve nikelin kütlece yaklaşık olarak %8-22'si geçmektedir. Daha sonrasında, tank içerisinde katı-sıvı faz ayrımı yapılarak katı halde elde edilen lateritik cevher; yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan bir otoklav içerisinde liçlenmektedir. İyon değiştirici reçine uygulaması (Ion Exchange) ile çözelti

içerisine geçen nikel ve kobaltın çözeltiden, yaklaşık olarak kütlece %90 oranında geri kazanımı sağlanabilmektedir. Bahsedilen iyon değiştirici reçine uygulaması sırasında, nikel ve kobaltın geri kazanımları için uygun afiniteye sahip bir reçine seçilmektedir.

Mevcut buluşun bir uygulamasında; bahsedilen lateritik cevher tercihen yaklaşık olarak kütlece %0.5-0.9 nikel, %0.02-0.05 kobalt, %13-18 demir, %14-19 silisyum, %5-11 kalsiyum ve %3-7 magnezyum içermektedir.

Mevcut buluşun bir diğer uygulamasında; bahsedilen otoklav çalışma şartları gereği tercihen 230-265°C (daha spesifik olarak tercihen 250-255°C) ve tercihen 35-50 bar (daha spesifik olarak tercihen 42-46 bar) arasında çalışmaktadır.

Mevcut buluşun alternatif bir uygulamasında tercihen; cevher içerisinde karbonatlı yapıda bulunan kalsiyum ve magnezyum bileşiklerinin tüm cevhere göre kütlece belirli bir oranda (bahsedilen oran kalsiyum için tercihen %0.6 ve magnezyum için ise tercihen %1.64) olması gerekmektedir. Bu oranlar HPAL tesisinin dizayn değerleridir. Otoklav içerisinde belirli bir miktarda yüksek basınç etkisi olması istenmektedir. Bunun sebebi ise, otoklav içerisinde 3 faz oluşumunu engellemektir. Otoklav içerisini ısıtmak için otoklava kızgın buhar verilmektedir. Eğer otoklavın iç basıncı, otoklav içerisine giren kızgın buharın basıncından düşük olursa, otoklav içerisinde kaynama meydana gelmektedir ve bu durum 3 faz (katı, sıvı, gaz) oluşumuna sebep olmaktadır Bahsedilen 3 faz oluşumunu engellemek amacıyla, otoklav içerisinde bir miktar yüksek basınç etkisi yaratacak karbon yapılı bileşiklerin olması istenmektedir. Söz konusu değerler ona karşılık gelmektedir.

Mevcut buluşun bir başka uygulamasında tercihen; sürekli (kesintisiz) bir SO_2 kaynağı, kükürdün (S) ya da piritin (FeS_2) yakılmasıyla elde edilmektedir. Buna ek olarak, kullanılan SO_2 miktarına bağlı olarak, cevher içerisinden istenilen ölçüde kalsiyum, magnezyum, mangan bileşikleri uzaklaştırılabilmektedir.

Buluşla geliştirilen yöntem sayesinde, CO_2 gazı oluşumu sebebiyle otoklavın etkin çalışma hacminin düşmesi problemine çözüm getirilmektedir. Buna ek olarak, cevher içerisinde bulunan nikel ve kobalt yüksek oranda geri kazanılmaktadır.