

Kalkopiritin Asitli Çözeltilerdeki Elektrokimyasal Davranışı

Electrochemical Behavior of Chalcopyrite In Acidic Solutions

Özge Gök¹, Erkan Güler¹, Abdullah Seyrankaya^{1*}

1 Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, İzmir

** Sorumlu Yazar: a.seyrankaya@deu.edu.tr*

Özet

Bakır üretimi, genellikle sülfürlü cevherlerinden elde edilen flotasyon konsantrelerinin izabe edilmesiyle yapılmaktadır. Son yıllarda artan çevresel kısıtlamalar ve cevher oluşumundaki empüriteler nedeniyle pirometalurjik yöntemler, yerlerini hidrometalurjik işlemlere bırakmaktadır. Bakır hidrometalurjisi 1970'li yıllardan beri araştırılmaktadır. Ancak teknik başarısına karşın ekonomik olarak uygun olmaması nedeniyle uzun süre uygulama alanı bulamamıştır. Solvent ekstraksiyon ve elektroliz proseslerinin entegre edilmesi, bu alana olan ilginin 1990'lı yıllarda yeniden artmasına neden olmuştur. Bu nedenle kompleks mineral olarak nitelendirilen kalkopiritin, atmosferik basınç altında asitli çözeltilerdeki reaksiyon mekanizması, mineral yüzeyinde oluşan bileşikler ve bunların çözünme hızına etkileri detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bu çalışmada farklı gözlemlerin ve sonuçların ortaya atıldığı bu çalışmaların bir derlemesi sunulmaktadır. Kalkopirit liçinde sıklıkla gözlemlenen ve belirtilen mekanizmalara göre, çözelti potansiyeli, sıcaklık ve Fe^{3+}/Fe^{2+} derişimine bağlı olarak mineral yüzeyinde metal-eksikli sülfürler oluşmaktadır. Bu bileşiklerin oluşumu iyon difüzyonunu engelleyerek çözünme işlemini yavaşlatmaktadır. Bu durumu ortadan kaldırmak için uygulanan çeşitli yöntemlerden de bahsedilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Atmosferik liç, kalkopirit, metal-eksikli sülfürler, yüzey pasivasyonu

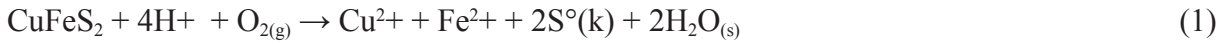
Abstract

The copper production usually involves subjecting the sulfidic flotation concentrates to smelting. Recently due to increase in environmental limitations and impurities in ore formation, hydrometallurgical routes are preferred as an alternative to pyrometallurgical processes. The copper hydrometallurgical investigations have been made since 1970's. Despite reasonable technical success, the process was not proved economically. Since then the integration of solvent extraction and electrowinning technology has led to renewed interest in this area in 1990's. Thus, the detail investigations have been conducted on the complex chalcopyrite ore under atmospheric pressure to elucidate the reaction mechanism, formation of intermediate sulfides and their effects on leach kinetics. In this study, the compilation of the studies including various observations and outcomes, are presented. The general conclusion is that the electrode potential, temperature and concentration ratio of Fe^{3+}/Fe^{2+} are responsible for the formation of metal-deficient sulfides on mineral surface. These species hinder the dissolution rate by preventing the ion diffusion through the mineral surface. The methods applied to overcome this drawback are also discussed in the present study.

Keywords: Atmospheric leach, chalcopyrite, metal-deficient sulfides, surface pasivation

1. Giriş

Asidik liç çözeltilerinde kalkopiritin çözünmesinin aşağıdaki gibi gerçekleştiği bilinmektedir (Yu ve ark., 1973; Klauber ve ark., 2001).



Otuz yılı aşkın süredir yapılan çalışmalarda, asidik ortamdaki kalkopirit liçinde meydana gelen reaksiyon kinetiğinin oldukça yavaş olduğunu vurgulanmış ve etkin reaksiyon mekanizmaları araştırılmıştır (Dutrizac, 1978; Munoz ve ark., 1979; Majima ve ark., 1985; Hackl ve ark., 1995; Lu ve ark., 2000; Antonijevic' ve ark., 2004; Yoo ve ark., 2010). Bakırın asidik sülfat ve/veya klorür çözeltilerinde çözünme hızını etkileyen faktörler i) pasivize eden yüzey tabakaları, ii) çözelti potansiyeli, iii) çözeltideki türler şeklinde sıralanmaktadır (Li ve ark., 2010).

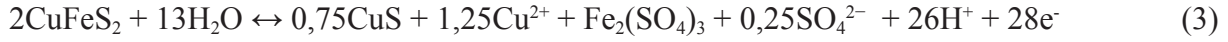
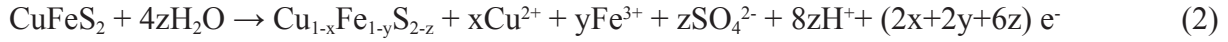
2. Yüzey Pasivasyonu

Kalkopiritten bakır liç hızının zamanla yavaşlamasının ve reaktif difüzyonunun azalmasının nedeni olarak mineral yüzeyinde oluşan katmanlar gösterilmektedir (Linge, 1976; Munoz ve ark., 1979; Hackl ve ark., 1995; Kaluber ve ark., 2001). Araştırmalar sonunda diğer bakır minerallerine göre daha sıklıkla kalkopiritte gözlenen bu davranış ile ilgili 3 teori öne sürülmüştür: 1) Kalkopiritin çözünmesi esnasında oluşan metalce eksikli sülfür veya polisülfür bileşiklerinin, mineralle çözelti arasında "katı-elektrolit arafazı" gibi davranıp yüzeyi bloke etmesi (Linge, 1976; Parker ve ark., 1981; McMillan ve ark., 1982; Hackl ve ark., 1995), 2) Mineral yüzeyinde zamanla oluşan kükürt tabakasının yüzeyden (veya yüzeye) olan iyon difüzyonunu pasivize etmesi (Munoz, 1979), 3) Demir bileşiklerinin yüzeyi kaplayarak bir tabaka oluşturması ve reaktif geçişine engel olması (Dutrizac, 1978; Stott ve ark., 2000).

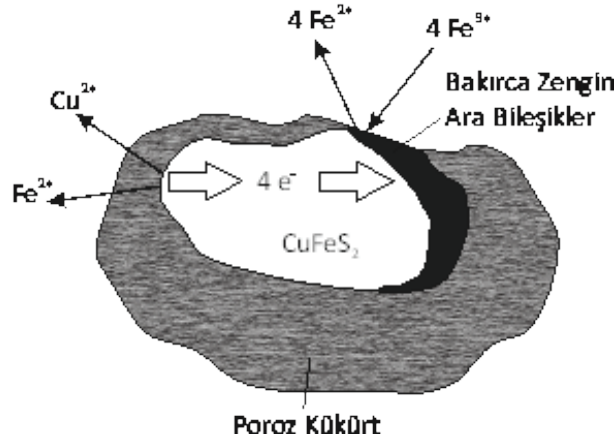
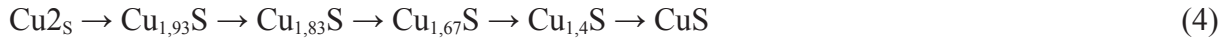
2.1. Metal Sülfür/Polisülfür Oluşumu

Metal eksikli sülfürler ve polisülfürler mineral yüzeyinin pasivasyonuna neden olan türler olarak bildirilmektedir (Burkin, 1969; Parker ve ark., 1981; Warren ve ark., 1982; Hackl ve ark., 1995; Lu ve ark., 2000; Lazaro ve Nicol, 2006). Bu tip yarı kararlı bileşiklerin oluşumu, bakır ve demirin stokiometrik olarak çözünmemesinden yola çıkılarak açıklanmaktadır. Liç sırasında zamanla çözeltideki demir derişimi artarken, yüzeyde bakırca zengin sülfürler oluşmaktadır. Hackl ve ark. (1995), 110 °C ve 1,38 MPa oksijen basıncında, 3 saat süreyle kalkopirit liçi yaparak mineral yüzeyindeki değişimleri Auger Elektron Spektroskopisi (AES) ile incelemişlerdir. Çalışmada, önce demirin çözündüğü kalkopirit liçi, üç basamaklı reaksiyon mekanizması ile gösterilmiştir. En hızlı gerçekleşen ilk aşamada bakırca zengin, demir eksikli $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}^2$ ($y \gg x$, $x+y \approx 1$) ara ürünü oluşmakta, ikinci aşamada ise daha yavaş bir hızda bakır polisülfür (Cu_nS_n , $n > 2$) oluşmaktadır. Oluşan bu ürün, yüzeyi pasivize etmektedir. En düşük hızda meydana gelen son basamakta Cu^{2+} iyonları oluşurken elementel kükürdün açığa çıktığı belirtilmiştir. Sıcaklık arttıkça CuS_2 bozunmasının arttığı, 200 °C'den yüksek sıcaklıklarda da yüzey pasivasyonunun meydana gelmediği eklenmiştir. Lazaro ve Nicol (2003) ve Lazaro ve ark. (1995) yüzey pasivasyonunun elementel kükürten değil, düşük potansiyellerde (400 mV, SHE), reaksiyonun başlarında demirin öncelikli olarak çözünerek, bakırca zengin bornit, djurleit, dijenit gibi bileşiklerin oluşmasından kaynaklandığını savunmuşlardır. Karbon/kalkopirit elektroduyla yapılan bir başka çalışmada, polisülfür tabakasının aşağıdaki reaksiyonla oluşmaya başlaması sebebiyle, çözünmenin düşük anodik potansiyellerde ($374 \leq E^\circ < 774$ mV, SCE) başladığı belirtilmiştir (Nava ve ark., 2008). Yüksek elektrot potansiyellerinde ise ($774 \leq E^\circ < 844$ mV, SCE) yarı kararlı sülfür tabakasının çözünerek bakırın çözeltiliye geçtiği $844 \leq E^\circ < 924$ mV (SCE) aralığında, kalkopirit yapısındaki demirin tamamen çözünerek elektrot yüzeyinde kovellin (CuS) tabakası oluşmasını sağladığı iddia edilmiştir. Oluşan CuS tabakası ise 924 mV

üzerindeki potansiyellerde tamamen çözülmüştür (Jones ve Peters ,1976; Page, 1988).



Kalkozinin kovelline hangi şekilde yükselttiğini, kuprik iyonları varlığında inceleyen Sequeira ve ark. (2008), kovellinin kısa liç sürelerinde (<60 saniye), dijenitin ($\text{Cu}_{1,83}\text{S}$) ise daha uzun sürelerde (>150 saat) oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Kalkozinin kovelline yükseltgenme basamaklarının araştırıldığı elektrokimyasal incelemelerde, rest potansiyeli en düşük olduğu zamandan en yüksek olduğu zamana kadar etkin olan bakır sülfür bileşikleri aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Koch ve McIntyre, 1976).



Şekil 1. Bakırca zengin sülfürlerin oluşumunun liçe etkisi

2.2. Elementel Kükürt Oluşumu

Kalkopiritin asidik ferrrik sülfat liçinde elementel kükürdün sistematik bir ürün olduğu ve farklı morfolojilerde oluşabileceği belirtilmiştir (Dutrizac, 1989). SEM ile yapılan incelemelerde özellikle düşük sıcaklıklarda (95 °C) kükürdün kalkopirit yüzeyinde ince bir tabaka oluşturarak (<40µm) yüzeyi tamamen kapladığı görülmüştür. Parker ve ark. (1981), yüzeyde elementel kükürt oluşumunu görmelerine karşın yüzeyin bu nedenden dolayı pasivize olmadığını belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada CS₂ kullanılarak kükürt tabakası uzaklaştırılmış olmasına rağmen kalkopirit çözünme hızlarında bir artış gözlenmemiştir. Ancak bu araştırmacılar, bazı elementel polisülfürlerin (örn. S_n) bu çözücüde çözünmediğini göz ardı etmişlerdir (Klauber, 2008). Havlik ve Kammel (1995), ferrik klorür liçi sonucunda oluşan kükürt tabakasını, karbon tetraklorür (kükürt çözücüsü) ortamında uzaklaştırdıklarında bakır veriminin 40 °C'de %4,4'ten %9,4'e, 80 °C'de % 16,2'den % 23,2'e yükseldiğini göstermişlerdir. Bu durumda, farklı şartlarda farklı sülfür allotropları meydana geldiği sonucuna varılmıştır (Klauber, 2008). Harmer ve ark. (2006) 3 basamaklı liç mekanizmasını, Cu²⁺ ve Fe²⁺ iyonları çözeltilere geçerken, monosülfürlerin (S²⁻) polisülfüre (S_n²⁻) polimerizasyonu ve kısa zincirli polisülfürlerin oksitlenerek kristalin elementel kükürt (S⁰) oluşturması şeklinde açıklamışlardır. Elementel kükürdün etkisini azaltarak bakır çözünme hızını arttırmak amacıyla i) mikroorganizmalar yardımıyla pasif yüzeyi oksitleme (Gomez ve ark., 1996; Peterson ve Dixon, 2002), ii) sıcaklığı arttırarak yüzeyi bozundurma (Tshilombo ve ark., 2002), iii) kalkopiritin elektrokimyasal davranışının değişmesini sağlayan Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Ag⁺ gibi iyonlar ekleme (Gomez ve ark., 1999), iv) iki mineral arasındaki gal-

vanik etkinin oluşmasını sağlayan mineral (örn. pirit) ekleme (Dixon ve ark., 2008) uygulanan yöntemler arasındadır.

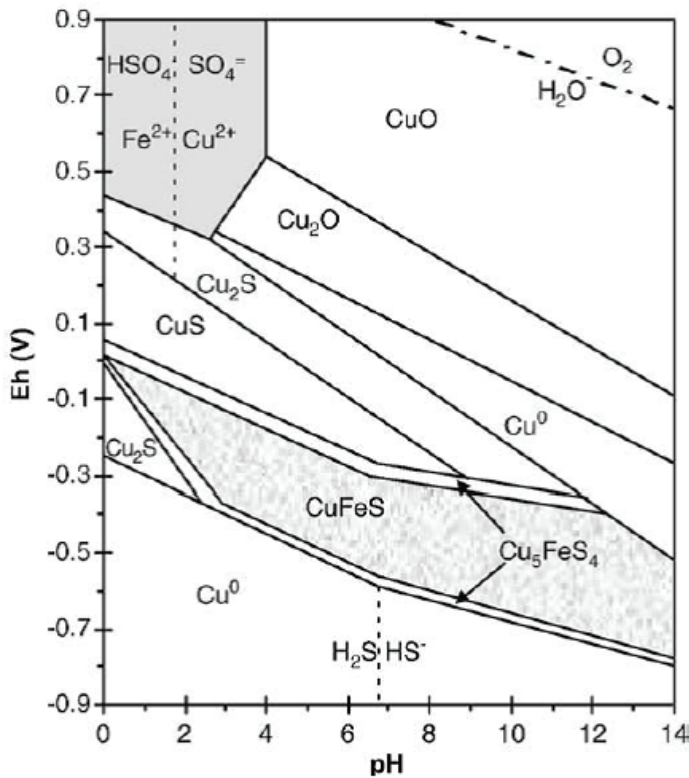
2.3. Demir Bileşiklerinin Oluşumu

Kalkopirit yüzey pasivasyonunun bir başka nedeni olarak demirin yüzeyde jarosit formunda çökmesi gösterilmektedir (Pinches ve ark., 1976). XPS ile yapılan incelemelerde, ferrik sülfatlı bileşiğin ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$) kalkopirit yüzeyinde oluşarak zamanla jarosite dönüşüğü ifade edilmektedir (Bigam ve ark., 1996). Yüzeyde jarosit oluşumu sıcaklıkla artmakta, pH 2'de maksimuma ulaşmaktadır. Ancak uygun pH aralığında ve sıcaklıkta bu bileşiklerin tek başına reaksiyon hızına bu kadar etki edebileceği düşünülmektedir (Hackl ve ark., 1995).

3. Çözelti Potansiyeli

Kalkopirit, $10-3\Omega.m$ ($25\text{ }^\circ C$) dirence ve yüksek iletkenliğe sahip bir mineraldir (Biegler ve Swift, 1979). Oksitleyici bir ortamda anot gibi davranan iletken sülfürlü mineralin çözündürülmesi bir korozyon prosesi olduğundan, çoğunlukla bakırın çözünme hızı ve mekanizması elektrokimyasal olarak incelenmiştir (Hiroyoshi ve ark., 2008). Bakırın liç hızı üzerine yapılan çalışmalar, redoks potansiyelinin çözünme hızı için önemli bir faktör olduğunu göstermektedir (Hiroyoshi ve ark., 2007; Kametani ve Aoki, 1985; Okamoto ve ark., 2005; Peterson ve Dixon, 2006).

Pourbaix diyagramından da görüleceği üzere (Şekil 2) kalkopirit, asidik çözeltide ($pH < 4$) çözünmesi esnasında, bornit (Cu_5FeS_4), kovellin (CuS), kalkozin (Cu_2S) gibi bakırca zengin sülfürlü ara ürünlere dönüşmektedir. Diyagrama göre bakır, redoks potansiyelinin 400 mV (SHE) üzerinde, pH'ın 4'ten küçük olması durumunda çözünmektedir (Garrels ve Christ, 1965). Ancak kalkopirit cevheri/konsantresi/minerali gerçekte bu şekilde çözünmemektedir.



Şekil 2. $CuFeS_2-H_2O$ sistemi için Eh-pH diyagramı ($25\text{ }^\circ C$)

Kontrollü çözeltiler potansiyelinin kalkopirit liçindeki önemini vurgulayan ilk araştırmacılar olan Kametani ve Aoki (1985), incelemelerini 90 °C 1,0 M H₂SO₄.KMnO₄ çözeltilerinde, Fe³⁺ iyonlarının rejenerasyonu ile 300-650 mV (SCE) arasında yürütmüşlerdir. Kalkopirit liç hızı 400-430 mV arasında en yüksek seviyeye ulaşmış, ardından 450 mV üzerinde düşüşe geçmiştir. Bu çalışmada bulunan bu değerler birçok araştırmacıya esin kaynağı olmuştur.

Diğer bir çalışmada kalkopirit liçi, başlangıç potansiyeli 255-555 mV arasına ayarlanarak yapılmış, en iyi bakır liç verimi 455 mV (35 °C) ve 355 mV (68 °C) (SCE) potansiyellerinde elde edilmiştir. Kritik pasivasyon potansiyelinin sıcaklığa bağlı olduğu ve yüksek Fe³⁺/Fe²⁺ oranının bu davranışı tetiklediği görülmüştür (Ballester ve Cordoba, 2005). Daha sonra yapılan çalışmada, mineral yüzeyinde blokajın düşük sıcaklıklarda (<50 °C) 440 mV, yüksek sıcaklıklarda (>50 °C) ise 515 mV (SCE) potansiyelde meydana geldiği ifade edilmiştir (Viramontes-Gamboa ve ark., 2007).

Hiroyoshi ve ark. (2007), oda sıcaklığında ve 0,1 M H₂SO₄ derişimiyle gerçekleştirdikleri kalkopirit liçinde, potansiyeli ayarlamadan değişimleri gözlemleyerek, pasivasyonun 330 mV gibi düşük değerlerde başladığını, Bi³⁺ ve Ag⁺ iyonlarının çözeltilere eklenmesiyle pasivasyon potansiyelinin daha yüksek değerlere çekildiğini ifade etmişlerdir. Ancak Pd²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, and Mn²⁺ gibi diğer iyonların bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir.

Kalkopirit liçinde optimum potansiyelin (SHE) aşağıdaki denklemle hesaplanabileceği belirtilmiştir (Hiroyoshi ve ark., 2008). Denklem, 374-440 mV (SCE) arasında $C_{Fe^{2+}} = 0,1$ M, $C_{H_2SO_4} = 0,1$ M ve $C_{Cu^{2+}} = 0,01-1,0$ M iken geçerli olmaktadır.

$$E_{\text{optimum}} = 0,691 + 0,030\log C_{Cu^{2+}} + 0,013\log C_{Fe^{2+}} \quad (5)$$

Benzer bir çalışmada, kalkopiritten kalkozinin oluştuğu kritik potansiyelden düşük değerlerde, $E_{ox} < E < E_c$, liçin daha hızlı olduğu (30 °C, pH~1,5) varsayılarak aşağıdaki denklemler verilmiştir (Hiroyoshi ve ark., 2000). E_{ox} , Cu₂S yükseltgenme potansiyelini, E_c , kalkozin oluşumu için gerekli kritik potansiyeli (SHE) ifade etmektedir.

$$E_c = 0,681 + 0,059\log[(a_{Cu^{2+}})^{0,75} + (a_{Fe^{2+}})^{0,25}] \quad (6)$$

$$E_{ox} = 0,561 + 0,059\log[(a_{Cu^{2+}})^{0,5}] \quad (7)$$

Çoęu çalışmada, optimum redoks potansiyeli değerine kadar potansiyel arttıkça hızın arttığı, bu değere ulaşıldığında ise azalmaya başladığı, ancak çok yüksek potansiyelerde çözünme hızını etkilemediği belirtilmiştir (Cordoba ve ark., 2009).

4. Oksidan ve Katalitik Türler

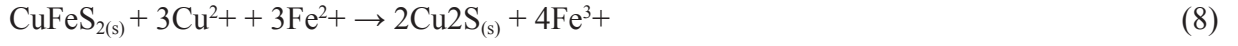
Bakır çözünme hızını arttırabilmek için çoğu araştırmacı kalkopiritten bakır çözünme hızını arttıran Fe³⁺ (ferrik), Fe²⁺ (ferroz), Cu²⁺ (kuprik), Ag⁺ gibi iyonlar veya pirit minerallerden yararlanmıştır (Hiroyoshi ve ark., 1997; Ballester ve ark., 2007; Lundström ve ark., 2005; Cordoba ve ark., 2008).

4.1. Fe³⁺ ve Fe²⁺ İyonlarının Etkisi

Sullivan (1933), Dutrizac ve ark. (1969), Linge (1976), Munoz ve ark. (1979) ve Kametani ve Aoki (1985), 0,01 M'a kadar ferrik derişimlerinin çözünme üzerinde kinetik etkisinin olduğunu

savunmuşlardır. Yürütülen pek çok çalışma, klorür ve/veya sülfatlı ortamda gerçekleştirilmiş ve çözünme kinetiği incelenmiştir. Kalkopiritin ferrik klorür liçi ilk olarak Traill ve McClelland (1926) tarafından 70 g.L⁻¹ derişimde, 95 °C’de yapılmış ve 5 saat sonunda % 90 Cu, % 60–70 Fe verimi elde edilmiştir. Ichikuni (1960) ferrik sülfatla yaptığı incelemelerde, reaksiyon başlangıcında klorürlü ortama göre demirin daha önce çözündüğünü belirlemiştir. Dutrizac ve ark. (1969), sinterlenmiş kalkopirit disklerinin çözeltmesini yaptıkları çalışmada, hız belirleme basamağının, ferrik sülfatın kükürt tabakasından taşınımı olduğunu belirtmiştir. Daha sonraki çalışmada, 95 °C’de yapılan liç sonunda mineral yapısındaki sülfürün hemen hepsinin elementel kükürde oksitlendiğini ifade etmişlerdir (% 94). Yüksek sıcaklık ve oksijen basıncında (0,69 MPa) yapılan çalışmalarda, sıcaklık 110 °C’den 200 °C’ye çıktığında sülfürün sülfata dönüşme oranı % 72 oranında artmıştır (Dutrizac, 1978).

Kalkopiritin iki aşamalı ferrik sülfat liçi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Hiroyoshi ve ark., 2008). Oluşan ara ürünün (kovellin), ferrik iyon etkisiyle kalkopiritten daha hızlı çözüldüğü belirtilmektedir.



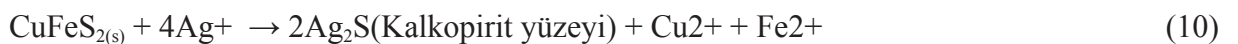
Kalkopirit yüzeyindeki anodik reaksiyonun çok yavaş olması nedeniyle, çok yüksek derişimlerde bile ferroz iyonlarının bakır liç hızına bir etkisi olmadığı ifade edilmektedir (Dutrizac, 1978; Jones ve Peters, 1976; Majima ve ark., 1985; Hirato ve ark., 1986). Kuprik iyonlarının klorür iyonlarıyla kompleks yapması nedeniyle ferrik klorür liçinde katalitik etki yarattığı belirtilmektedir (Jones ve Peters, 1976; Bonan ve ark., 1981).

4.2. Cu²⁺ İyonunun Etkisi

Kalkopiritin sülfat liçinde, kuprik (Cu²⁺) iyonlarının tek başına liç hızını etkilemediği (Dutrizac, 1981; Munoz ve ark., 1979), ancak klorür liçinde ferrik iyonları varlığında bakırın çözünme hızını arttırdığı belirtilmektedir (Jones ve Peters, 1976). Kuprik iyonlarının yanı sıra bulunan ferrik iyonları, ortamdaki kuproz (Cu⁺) iyonlarının derişimini azaltıp, Cu²⁺/Cu⁺ redoks çiftine ait potansiyeli ve Cu²⁺ iyonunun aktifliğini artırarak bakırın kalkopirit yüzeyindeki dönüşümünü sağlamaktadır (Parker ve ark., 1981). Hiroyoshi ve ark. (2001), Fe²⁺ ve Cu²⁺ sülfatlı çözeltilerle yaptıkları kalkopirit liçinde, ortamda ferrik iyonu bulunmadığı durumlarda, bu iyonların bakır liç veriminin düşmesine neden olduğunu belirtmişlerdir. Ferrik iyonları varlığında ise Fe²⁺ iyonlarıyla, Cu²⁺ iyonlarına göre daha yüksek liç verimi elde edilmiştir.

4.3. Ag⁺ İyonunun Etkisi

Demir ve bakır dışında gümüş iyonlarının da bakır liçinde sülfürlü yüzeye adsorbe olarak katalitik etki yarattığı ön görülmüştür. Pawlek (1976), gümüş iyonları varlığında, 110 °C ve 100 kPa basınç altında yaptığı kalkopirit liçinde, 30 dakika sonunda bakırın tamamının çözeltilmeye geçtiğini belirtmiştir. Bunun sebebi olarak liç esnasında oluşan kükürt tabakasının gözenekli olması ve Ag₂S kristalleri üzerinde birikmeye devam etmeleri gösterilmektedir (Miller ve Portillo, 1979; Burkin, 1982). Bunun yanı sıra gümüş sülfür tabakasının, elektronların mineral yüzeyine taşınmasına izin veren yüksek elektrik iletkenliği sağladığı ifade edilmiştir (Price ve Warren, 1986).





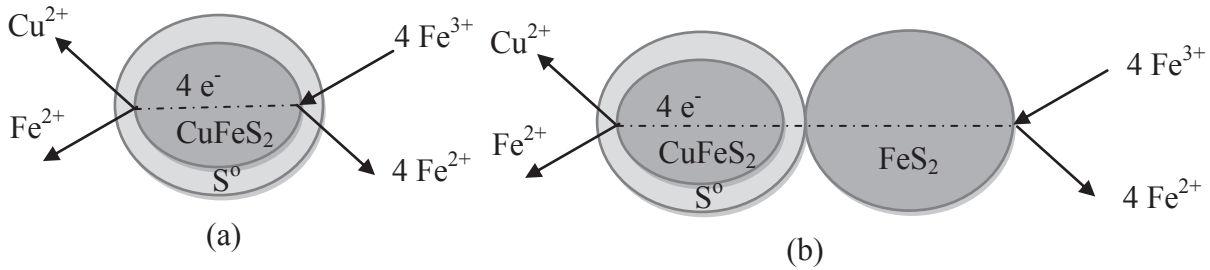
Ancak gümüş iyonlarının aşırısının, mineral yüzeyinde gümüş sülfat veya jarosit olarak çökelebileceği de iddia edilmektedir (Carranza ve ark., 1997; Bolorunduro ve ark., 2003).



Cordoba ve ark. (2008), demir sülfat tuzlarıyla redoks potansiyelini ayarladıkları, pH 1,8 ve 35-68 °C'de 1 g Ag/kg Cu ile yürüttükleri çalışmalarında, kalkopirit çözünme hızının redoks potansiyeli ile arttığını belirtmişlerdir. Aşırı gümüş eklendiğinde kalkopirit yüzeyi kovellin (CuS) ve geerite (Cu₈S₅) dönüşerek galvanik etkinin (CuFeS₂/Ag₂S) oluşumunu engellemiştir. Kalkopirit liçi, gümüş iyonları sayesinde 5 kat daha az aktivasyon enerjisine (29,25 kJ/mol) ihtiyaç duymaktadır. Gümüşle katalizlenmiş liçin elektrokimyasal, kimyasal ve difüzyon kontrollü olduğu gösterilmiştir.

4.4. Pirit Kullanımı

Mineral yüzeyiyle temasta olmayan pirit gibi fazların, genellikle kalkopiritten daha hızlı çözüldüğü, ancak yüzeyleri galvanik etkileşimde oldukları durumda piritin kalkopirit çözünmesini hızlandırdığı düşünülmektedir (Berry ve ark., 1978; Dixon ve ark., 2008) (Şekil 3).



Şekil 3. Kalkopiritin ferrik iyonlarıyla liçi (a) pirit yokluğunda, (b) pirit varlığında

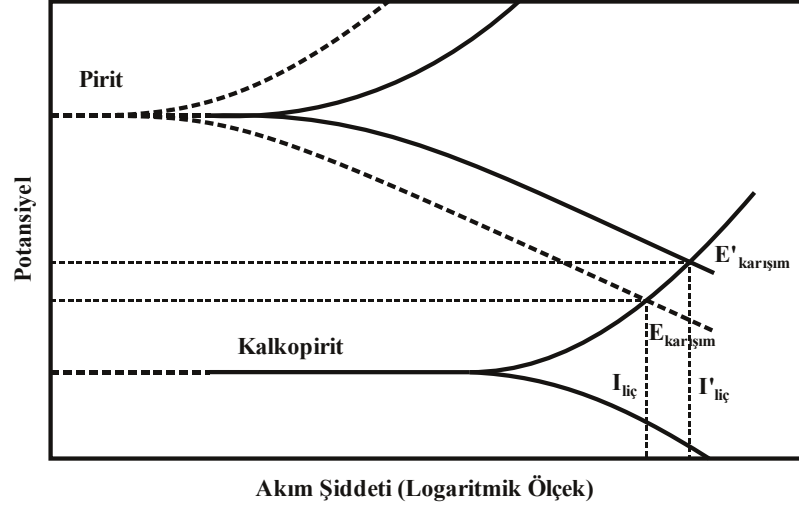
Mehta ve Murr (1983) bakteri liç şartlarında yaptıkları çalışmalarda, piritin bakır çözünmesini hızlandırdığını, liç başında parabolik olan çözünme eğrisinin işlem sonuna doğru lineer davranış gösterdiğini ifade etmişlerdir. Pirit, ferrik iyonunun indirgenmesi için alternatif bir katodik yüzey oluşturarak çözeltilerdeki Fe³⁺ miktarını ayarlamaktadır. Bu sayede kalkopiritin anodik çözünme hızı artmaktadır (Tshilombo, 2004). Bu etki karışım potansiyeli ve alan oranlarıyla açıklanmaktadır;

$$\frac{A_a}{A_c} = \frac{\theta_{cp}}{(1-\theta_{cp})+\beta} \quad (13)$$

A_a ve A_c sırasıyla, anodik ve katodik yüzey alanını; θ_{cp}, kalkopirit yüzeyindeki anodik alanı, β, pirit yüzey alanının kalkopirit yüzey alanına oranını ifade etmektedir. Karışım potansiyelinde, anodik akım katodik akımlarla dengededir. Katodik alanın artması karışım potansiyelinin artmasına neden olmaktadır. Şekil 4'ten görüldüğü gibi potansiyel ve akım arasındaki ilişki lineerdir ve pirit eklenmesiyle artan katodik alan sayesinde karışım potansiyeli artarak liç hızını arttırmaktadır (Kelly ve ark., 2003). Pirit eklenerek yapılan çalışmalarda, çözelti potansiyeli Fe²⁺/Fe³⁺ sülfat tuzlarıyla ayarlanmaktadır (Koleini ve ark., 2011; Nazari ve ark., 2011). Atmosferik basınçta, 85 °C'de gerçekleştirilen incelemelerde 24 satten kısa sürelerde % 80 üzerinde Cu verimi elde etmişlerdir (Koleini ve ark., 2011). Farklı çözelti potansiyellerinin (390-460 mV, SCE) etkisinin araştırıldığı çalışmada en yüksek Cu verimi 410 mV'da elde edilmiştir.

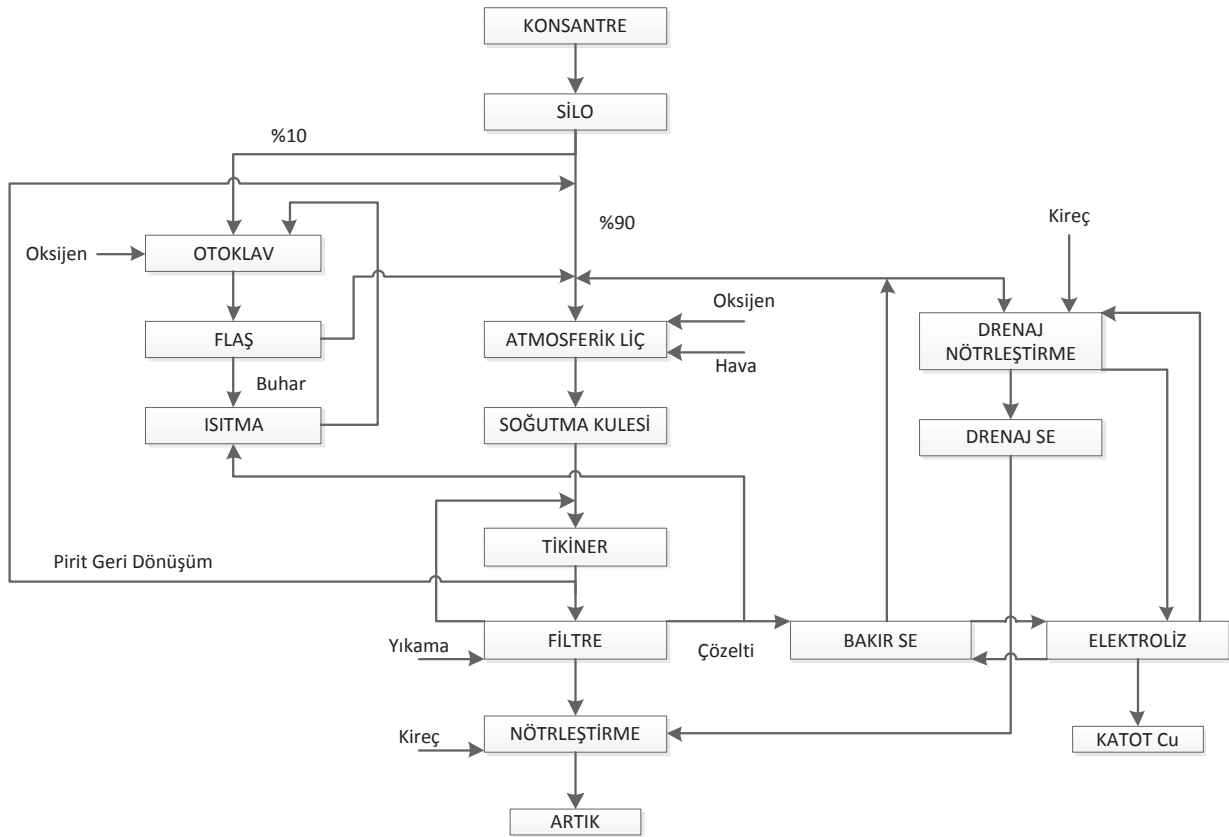
Nazari ve ark. (2011), pirit/kalkopirit oranı 2/1 olacak şekilde yaptıkları çalışmada 100 ppm gümüş eklemesiyle bakırın tamamını 10 saatten kısa sürede kazanabilmişlerdir.

$$I_{a,cp} = I_{c,cp} + I_{c,py} \quad (14)$$



Şekil 4. Katodik alan anodik alandan büyük olduğu durumdaki polarizasyon eğrileri

Literatürde pirit/kalkopirit oranı 2 ile 4 arasında kalkopirit liç verimi için uygun olduğu belirtilmiştir (Dixon ve ark., 2008). Zayıf galvanik etkileşim durumunda (yüksek kuvars içeriğinde) piritin seçimli olarak demir salınımını arttırabileceği de ifade edilmiştir.



British Columbia Üniversitesinde kalkopiritten bakır liçi için geliştirilen ve atmosferik şartlarda uygulanan Galvanox yönteminde piritin galvanik etkisinden ve gümüşün katalitik özelliğinden yararlanarak kısa sürede (<12 saat) bakırın tamamına yakını (% 96) çözülebilmektedir (Dixon ve ark., 2008). Yöntemde % 22 Cu tenörlü kalkopirit konsantrasyonunun % 90'ı Galvanox sistemine, % 10'u da basınçlı sisteme beslenmektedir. Basınçlı sistem, asit ve ferrik iyonu ihtiyacını karşılamak için kullanılmaktadır. Oksijen (hava), pirit ve gümüş verilerek düşük elektrot potansiyellerinde ve 80 °C'de yapılan liç sonrasında elde edilen çözeltiden bakır, solvent ekstraksiyonu ve elektroliz ile kazanılmaktadır (Şekil 5). Sisteme eklenen piritin %96-98 kadarı geri kazanılarak tekrar liç ünitesine beslenmektedir. Gümüş sülfür halinde çökelen gümüş ise $CuCl_2$ ile $AgCl$ formuna dönüştürülerek $Na_2S_2O_3$ ile liç edilmektedir.

5. Sonuçlar ve Tartışma

Primer sülfürlü bakır cevheri olan kalkopiritin atmosferik ortamda klorür ve sülfat çözeltileriyle yapılan çözdürme işlemi, günümüzde hali hazırda tesis boyutunda uygulanmakta olan örneklerinden de görüleceği üzere uzun zaman almaktadır. Otuz yılı aşkın süredir yapılan çalışmalar, bu davranışın mineral yüzeyindeki pasivasyondan kaynaklandığını ortaya çıkarmıştır. Günümüze kadar yapılan pekçok araştırmada pasivasyona neden olarak elementel kükürt, metal-eksikli- veya poli-sülfürler, demir oksitlerin oluşumu belirtilmesine rağmen halen kesin bir yargıya varılamamıştır. Bunun nedeni yüzeyde oluşan bu bileşiklerin birkaç mikron boyutunda olması ve geliştirilen elektrokimyasal ya da spektrofotometrik yöntemlerle incelenmesinin güç olmasıdır. Elementel kükürdün iyon difüzyonuna engel olup olmadığı hala tartışma konusu olsa da mineral yüzeyinde klorürlü liç ortamında poroz yapıda, sülfatlı çözeltide ise yoğun yapıda olduğu ortak kanıdır. Yüksek sıcaklıklarda (>120 °C) yürütülen proseslerde bu oluşumu engellemek için çeşitli yüzey aktif maddeler ve aktif kömür kullanılmaktadır. Metal-eksikli sülfürlerin işlem başlangıcında yüzeyde oluşarak çözünmeyi yavaşlattığını savunan araştırmacılar ise bu oluşumların çözelti potansiyelinden kaynaklandığını belirtmektedir. Son zamanda geliştirilen liç yöntemlerinde de Fe^{3+}/Fe^{2+} derişimi, çözelti potansiyelinin yüzeyin pasivize olmaya başladığı kritik potansiyele ulaşmamasını sağlamak amacıyla takip edilmektedir. Sıcaklığa ve toplam demir derişimine göre değişiklik gösteren potansiyelin 450-500 mV (SCE) arasında tutulmasının kalkopirit liçinde çok önemli bir faktör olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan araştırmalardan görülmektedir ki, yüzeyde elementel kükürt ve metal-eksikli sülfürlerin oluşması kaçınılmaz olmasına karşın, bu türlerin etkilerini azaltmak mümkün olabilmektedir. Örneğin pirit ve/veya gümüşle katalizlenmiş pilot çaplı uygulanmakta olan yöntemler sayesinde günlerce sürebilen bakırın atmosferik liçi, yüzeydeki sülfürün poroz hale getirilmesi ve potansiyelin belli seviyelerde tutulmasıyla kısa sürelerde tamamlanabilmektedir.

Kaynaklar

- Antonijevic, M.M., Bogdanovic, G.D., 2004. Investigation of the leaching of chalcopirite ore in acidic solutions. *Hydrometallurgy*. 73, 245–256.
- Ballester, A., Córdoba, E., 2005. Hidrometalurgia de la calcopirita. In: Menacho, J., Casas de Prada, J. (Ed.), *Hydrocopper 2005*. Universidad de Chile, Santiago, 19–41.
- Berry, V.K., Murr, L.E., Hiskey, J.B., 1978. Galvanic interaction between chalcopirite and pyrite during bacterial leaching of lowgrade waste. *Hydrometallurgy*. 3, 309–326.
- Biegler, T., Swift, D.A., 1979. Anodic electrochemistry of chalcopirite. *Journal of Applied Electrochemistry*. 9, 545–554.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60, 2111–2121.
- Bolorunduro, S.A., Dreisinger, D.B., Van Weert, G., 2003. Fundamental study of silver deport-

- ment during the pressure oxidation of sulphide ores and concentrates. *Minerals Engineering*. 16, 695–708.
- Bonan, M., Demarthe, J.M., Renon, H., Baratin, F., 1981. Chalcopyrite leaching by CuCl_2 . *Metallurgical Transaction B*. 12B, 269–274.
- Burkin, A.R., 1969. Solid-state transformations during leaching. *Minerals Science and Engineering*. 1, 4–14.
- Burkin, A.R., 1982. Composition and phase changes during oxidative acid leaching reactions. In: Bautista, R.G. (Ed.), *Hydrometallurgical Process Fundamentals*. Plenum Press, NY, 113–123.
- Carranza, F., Palencia, I., Romero, R., 1997. Silver catalyzed IBES process: application to a Spanish copper–zinc sulphide concentrate Part 1. *Hydrometallurgy*. 44, 29–42.
- Córdoba, E.M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., Ballester, A., 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: effect of redox potential. *Hydrometallurgy*. 93, 88–96.
- Córdoba, E.M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., Ballester, A., 2009. Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 °C. *Minerals Engineering*. 22, 229–235.
- Dixon, D.G., Mayne, D.D., Baxter, K.G., 2008. Galvanox™ – a novel galvanically assisted atmospheric leaching technology for copper concentrate. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 47, 327–336.
- Dutrizac, J.E., MacDonald, R.J.C., Ingraham, T.R., 1969. The kinetics of dissolution of synthetic chalcopyrite in aqueous acidic ferric sulphate solutions. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 245, 955–959.
- Dutrizac, J.E., 1978. The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. *Metallurgical Transactions B—Process Metallurgy*. 9, 431–439.
- Dutrizac, J.E., 1981. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulphate and ferric chloride media. *Metallurgical Transactions B*. 12, 371–378.
- Dutrizac, J.E., 1989. Elemental sulfur formation during the ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 28, 337–344.
- Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965. *Solution, Minerals, and Equilibria*. Harper & Row, New York, 213–233.
- Gómez, C., Figueroa, M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., Ballester, A., 1996. Electrochemistry of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*. 43, 331–344.
- Gomez, E., Ballester, A., Blazquez, M.L., Gonzaez, F., 1999. Silver-catalysed bioleaching of a chalcopyrite concentrate with mixed cultures of moderately thermophilic microorganisms. *Hydrometallurgy*. 51 (1), 37–46.
- Hackl, R.P., Dreisinger, D.B., Peters, E., King, J.A., 1995. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*. 39, 25–48.
- Harmer, S.L., Thomas, J.E., Fornasiero, D., Gerson, A.R., 2006. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70, 4392–4402.
- Havlik, T., Kammel, R., 1995. Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon-tetrachloride addition. *Minerals Engineering*. 8 (10), 1125–1134.
- Hirato, T., Kinoshita, M., Awakura, Y., Majima, H., 1986. The leaching of chalcopyrite with ferric chloride. *Metallurgical Transactions B, Process Metallurgy*. 17, 19–28.
- Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 1997. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy*. 47, 37–45.
- Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2000. A model for ferrous promoted chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy*. 57, 31–38.

- Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2001. Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy*. 60, 185–197.
- Hiroyoshi, N., Kuroiwa, S., Miki, H., Tsunekawa, M., Hirajima, T., 2007. Effects of coexisting metal ions on the redox potential dependence of chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*. 87 (1–2), 1–10.
- Hiroyoshi, N., Kitagawa, H., Tsunekawa, M., 2008. Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*. 91, 144–149.
- Ichikuni, M., 1960. The dissolution of sulphide minerals in various media. III. Factors intervening in the dissolution of chalcopyrite. *Bulletin of Chemical Society of Japan*. 33, 1159–1162.
- Jones, D.L., Peters, E., 1976. Leaching of chalcopyrite with ferric sulfate and ferric chloride. *Extractive Metallurgy of Copper, International Symposium*, 2, 633–653.
- Klauber, C., Parker, A., van Bronswijk, W., Watling, H., 2001. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*. 62, 65–94.
- Klauber, C., 2008. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *International Journal of Mineral Processing*. 86, 1–17.
- Kametani, H., Aoki, A., 1985. Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in sulphuric acid solution. *Metallurgical Transactions B*. 16B, 695–705.
- Kelly, G.R., Scully, J.R., Shoesmith, W.D., Buchheit, R.G., 2003. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dekker, NY.
- Koch, D.F.A., McIntyre, R.J., 1976. The application of reflectance spectroscopy to a study of the anodic oxidation of cuprous sulfide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 71, 285–296.
- Koleini, S.M.J., Aghazadeh, V., Sandström, A., 2011. Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite. *Minerals Engineering*. 24, 381–386.
- Lázaro, I., Martínez-Medina, N., Rodríguez, I., Arce, E., González, I., 1995. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: chalcopyrite. *Hydrometallurgy*. 38, 277.
- Lazaro, I., Nicol, M.J., 2003. The mechanism of the dissolution and passivation of chalcopyrite: an electrochemical study. In: Young, C. (Ed.), *Hydrometallurgy 2003, Proceedings of the International Symposium honoring Professor Ian M. Ritchie, 5th, Vancouver, BC, Canada, Aug. 24–27, Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale PA*. 1, 405–417.
- Lazaro, I., Nicol, M.J., 2006. A rotating ring-disk study of the initial stages of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 36, 425–431.
- Li, J., Kawashima, N., Kaplun, K., Absolun, V.J., Gerson, A.R., 2010. Chalcopyrite leaching: the rate controlling factors. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 74, 2881–2893.
- Linge, H.G., 1976. A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration. *Hydrometallurgy*. 2, 51–64.
- Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F., 2000. An electrochemical study of the effect of chloride ion on the dissolution of chalcopyrite in acid solutions. *Hydrometallurgy*. 56, 145–155.
- Lundström, M., Aromaa, J., Forsen, O., Hyvarinen, O., Barker, M.H., 2005. Leaching chalcopyrite in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy*. 77, 89–95.
- Majima, H., Awakura, Y., Hirato, T., Tanaka, T., 1985. The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 24 (4), 283–291.
- McMillan, R.S., MacKinnon, D.J., Dutrizac, J.E., 1982. Anodic dissolution of n-type and p-type

- chalcopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry*. 12, 743–757.
- Mehta, A.P., Murr, L.E., 1983. Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. *Hydrometallurgy*. 9, 235–256.
- Miller, J.D., Portillo, H.Q., 1979. Silver catalysis in ferric sulphate leaching of chalcopyrite. In: Lawkosky, A.J. (Ed.), 13th International Mineral Processing Congress. Part A. Elsevier, Amsterdam, 851–901.
- Munoz, P.B., Miller, J.D., Wadsworth, M.E., 1979. Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy*. 10B, 149–158.
- Nava, D., González, I., Leinen, D., Ramos-Barrado, J.R., 2008. Surface characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry of products formed during the potentiostatic reduction of chalcopyrite. *Electrochimica Acta*. 53, 4889–4899.
- Nazari, G., Dixon, D.G., Dreisinger, D.B., 2011. Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the Galvanox™ process. *Hydrometallurgy*. 105, 251–258.
- Okamoto, H., Nakayama, R., Kuroiwa, S., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., 2005. Normalized redox potential used to assess chalcopyrite column leaching. *Journal of MMIJ*. 121, 246–254.
- Page, P.W., 1988. Electrochemical behaviour of pyrite, pyrrotite, pentlandite and chalcopyrite. Doktora tezi, University of London, London.
- Parker, A.J., Paul, R.L., Power, G.P., 1981. Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 118, 305–316.
- Pawlek, F.E., 1976. The influence of grain size and mineralogical composition on the leachability of copper concentrates. *Extractive metallurgy of copper, AIME, NY*. 2, 690–705.
- Pinches, A., Al-Jaid, F.O., Williams, D.J.A., 1976. Leaching of chalcopyrite concentrates with thiobacillus ferrooxidans in batch culture. *Hydrometallurgy*. 2, 87–103.
- Price, D.W., Warren, G.W., 1986. The influence of silver ion on the electrochemical response of chalcopyrite and other mineral sulfide electrodes in sulfuric acid. *Hydrometallurgy*. 15, 303–324.
- Sequeira, C.A.C., Santos, D.M.F., Chen, Y., Anastassakis, G., 2008. Chemical metathesis of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*. 92, 135–140.
- Stott, M.B., Watling, H.R., Franzmann, P.D., Sutton, D., 2000. The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching. *Minerals Engineering*. 13, 1117.
- Sullivan, J.D., 1933. Chemical and physical features of copper leaching. *Transactions of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 106, 515–546.
- Traill, R.J., McClelland, W.R., 1926. Investigations in Ore Dressing and Metallurgy, Department of Mines, Mines Branch, Rep., Ottawa. 688, 101–109.
- Tshilombo, A.E., Peteson, J., Dixon, D.G., 2002. The influence of applied potentials and temperature on the electrochemical response of chalcopyrite during bacterial leaching. *Minerals Engineering*. 15 (11), 809–813.
- Tshilombo, A.F., 2004. Mechanism and kinetics of chalcopyrite passivation and depassivation during ferric and microbial leaching solutions. Doktora Tezi, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada.
- Viramontes-Gamboa, G., Rivera-Vásquez, B.F., Dixon, D.G., 2007. The active-to-passive transition of chalcopyrite. *Journal of Electrochemical Society*. 154, C299–C311.
- Warren, G.W., Wadsworth, M.E., El-Raghy, S.M., 1982. Passive and transpassive anodic behaviour of chalcopyrite in acid solutions. *Metallurgical Transactions B, Process Metallurgy*. 13B, 571–579.

- Yoo, K., Kim, S.-K., Lee, J.-C., Ito, M., Tsunekawa, M., Hiroyoshi, N., 2010. Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite. *Minerals Engineering*. 23, 471–477.
- Yu, P.H., Hansen, C.K. ve Wadsworth, M.E., 1973, A kinetic study of the leaching of chalcopyrite at elevated temperatures, *Metallurgical and Materials Transactions B*. 4 (9), 2137-2144.