

KAYABAŞI MASİF BAKIR CEVHERİNİN FERRİK SÜLFAT LIÇI

FERRIC SULPHATE LEACHING OF KAYABASI MASSIVE COPPER ORE

Tuğba YILMAZ¹, İbrahim ALP¹, Hacı DEVECİ¹, Celal DURAN², Oktay CELEP¹
¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, TRABZON
²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, TRABZON

ÖZ: Bu çalışmada, Trabzon-Kayabaşı maden yatağı masif cevherinin mineralojik özellikleri ve sülfatlı ortamda ferrik liçi ile metal kazanımı araştırılmıştır. Yapılan mineralojik incelemeler sonucunda cevherin; kovellin, kalkozin, enarjit, bornit, kalkopirit gibi bakır mineralleri (%12,5 Cu) ile sfalerit (%4,9 Zn), pirit (%29,9 Fe) ve galenden (%0,7 Pb) oluştuğu ve Cu minerallerinin piritle kenetli olduğu belirlenmiştir. Liç çalışmalarında, ferrik demir konsantrasyonunun (0,0625-0,5 M), sıcaklığın (25-80°C) ve tane boyutunun (-106 µm) Cu ve Zn çözünmesi üzerine etkisi, %0,5 ağırlık/hacim pülp yoğunluğunda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın Cu ve Zn çözünme verimini önemli derecede etkilediği görülmüştür. 80°C ve 0,125 M Fe⁺³ iyon derişiminde, %90 Cu ve %54 Zn verimi elde edilmiştir. Deneysel koşullarda, ferrik iyon konsantrasyonunun artması ve tane boyunun azalması ile metal ekstraksiyonunda istenilen daha yüksek verim sağlanamamıştır.

Anahtar Kelimeler: Sülfat Liçi, Ferrik sülfat, İkincil bakır, Bak r-Çinko liçi, Kayabaşı, Bak r-Çinko cevheri.

ABSTRACT: In this study, the mineralogical characteristics and the acidic ferric leaching of Trabzon-Kayabaşı Massive Sulphide ore were investigated. Mineralogical analysis of the ore samples has shown that the ore contains a variety of copper sulphides (12.5% Cu) including covellite, chalcocite, enargite, bornite, chalcopyrite, sphalerite (4.9% Zn), pyrite (29.9% Fe) and galena (0.7% Pb). Copper bearing minerals were found to occur as closely associated with pyrite and sphalerite. In the leaching tests, the effect of ferric iron concentration (0.0625-0.5 M), leaching temperature (25-80°C) and particle size (-106 µm) on the extraction of copper and zinc were examined at 0.5% w/v pulp density. The results indicated that the temperature exerts a strong effect on the rate and extent of extraction of copper and zinc that tended to increase exponentially with increasing temperature and over 90% Cu and 54% Zn recoveries were obtained at 80°C. The decrease in the particle size and the increase in the ferric iron concentration under the test conditions did not produce the desired effect on the metal extraction.

Key Words: Leaching of sulphate, Ferric sulphate, Secondary copper, Leaching of copper and zinc, Kayabası, Copper-Zinc ore.

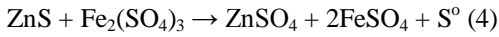
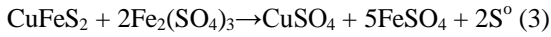
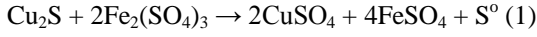
GİRİŞ

Yüksek tenörlü bakır sülfür cevherleri, genellikle flotasyon konsantre ürünlerinin ergitme ve rafinasyon adımlarını içeren pirometalurji prosesi ile muamele edilirler. Fakat çevreye verilen önemin artması ve ergitme rafinasyon işlemlerinin maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı sülfür cevherleri için hidrometalurjik prosesler önem kazanmıştır. (Davenport vd., 2002). Asidik ortamlardaki metal sülfürlerin çoğu düşük çözünürlüğe sahip olduklarından dolayı çözünmeyi sağlamak için oksijen ve ferrik demir gibi oksitleyici bir reaktifte ihtiyaç duyarlar (Dutrizac ve McDonald, 1974).

Fe⁺³ tuzlarının kullanıldığı proseslerde, kullanılan asidin sülfürik veya hidroklorik asit olmasıyla ilgili olarak, sırasıyla Fe₂(SO₄)₃ ve FeCl₃ kullanılmaktadır. Kalkopirit veya zengin bakır konsantrelerinin ferrik sülfat ve ferrik klorit liçi karşılaştırıldığı zaman ferrik sülfat liçinin daha yavaş olduğu ve daha uzun kalma sürelerinde daha düşük bakır ekstraksiyon etkilerinin olduğu görülmektedir (Arslan vd., 2004). Fe⁺³ iyonlarının yükseltgen etkisi yanında kompleks oluşturuca etkisi de bulunmakta ve pek çok mineral çözünmesinde etkili bir görev yapmaktadır. 770 mV standart elektrot potansiyeline sahip ferrik tuzları bakır sülfürleri etkili bir şekilde

oksitliyebilir (Arslan vd.,2003; Burkin, 2001). Ancak, ortam pH's 2-3 değerlerlerinde Fe^{+3} kolaylıkla hidroliz olduğundan $Fe(OH)_3$ şeklinde çökmesini engellemek için pH'nı kontrol altında tutulması gerekir (Canbazoğlu, 2001).

Bazı bakır minerallerinin ve sfaleritin asidik ferrik sülfat ortamında çözünmesi aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterilebilir;



Yukarıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü gibi, mineral yüzeyinde elementer sülfür toplanmaktadır. Bu durum özellikle kalkopiritin çözünmesine ters etki yaptığı doğrultusunda ileri sürülen hipotez kabul görmüştür (Dutrizac ve McDonald, 1974).

Bu hipoteze göre; mineralin çözünmesi esasında çözünmez karakterde bir katının yüzeyde oluşması, çözücü ile mineralin temasını ve meydana gelen ürünlerin reaksiyon bölgesinden difüzyonunu engellemektedir (Akdağ, 1986).

Diğer hipotez ise Arce ve Gonzalez, (2002) tarafından ileri sürülmüştür. Araştırmacılar farklı bakır sülfürlerin (kalkopirit, bornit ve kalkozin) kimyasal davranışını sülfirik asit çözeltisinde incelemişlerdir. Çalışmalar göstermiştir ki, kalkopirit oksidasyon prosesi bazı yazarların iddia ettiği gibi kovellin oluşturmamaktadır. Kalkopirit oksidasyonunun, stokiometrik olmayan bir sülfür ürettiği bulunmuştur ($Cu_{n-1}Fe_{n-1}S_{2n}$). Ayrıca bornitin kalkopirit indirgenmesiyle oluşan bir ara ürün olmadığı da ortaya çıkmıştır. Buna göre; kalkopiritin indirgenmesiyle direkt kalkozin üretilmektedir.

Bakır sülfür mineralleri üzerine birçok elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Brage vd., 1979; Woods ve Hope, 1999).

Çalışmaların çoğunda liç safhalarındaki minerallerin davranışlarının anlaşılması amaçlanmıştır. Kalkopiritten metal bileşenlerin çözünmesi yüksek asidik çözeltilerde bile yavaştır (Biegler ve Swift, 1977).

Bazı çalışmalar göstermiştir ki kalkopirit liçi, ara yüzeyde oluşan ve reaksiyonla giderek kalınlaşan ara ürün tarafından kontrol edilmektedir. Ancak bu tabakanın oluşumunu açıklayan elektrokimyas hakkında az şey bilinmektedir.

Carranza vd., (2004) kalkopirit ve ikincil bakır sülfür mineralleri (kalkozin ve kovellin) içeren bakır konsantreleri üzerine yaptıkları çalışmada BRISA (Biolixiviación Rápida Indirecta con Separación de Acciones: Fast Indirect Bioleaching with Actions Separation) prosesinin kullanımıyla incelemişlerdir.

Sonuçta 70°C'de 8 saat süreyle bakır konsantrelerine ferrik liçi uygulayarak %92 Cu ekstraksiyonları elde etmişlerdir. Ayrıca yazarlar yüksek kalkopirit içeriği ile konsantrelerden yüksek bakır çözümleri başarmak için uzun liç periyotları ve katalizör ilavesinin gerekli olduğunu gözlemlemişlerdir. Smalley ve Davis (2000) ikincil bakır cevherinin atmosferik ferrik liçinin teknik olarak olabilirliğini pilot ölçekte göstermiştir.

Laos'ta "Savannahet Province" tesisinde 2004'de yapılan bir çalışmada kalkozin-pirit'den bakır kazanımı üzerine çalışılmıştır. Kazanım 2 safhada gerçekleştirilmiştir. Atmosfer liçi ve basınç liçi. Buna göre; atmosfer liçinde basınç liçi aşamasının filtresinden elde edilen sülfirik asit ve ferrik iyon çözeltisi 80°C'de karıştırma tankında muamele edilmiştir. Katı sıvı ayrımından sonra geri kalan gang minerallerini uzaklaştırmak için bir flotasyon devresine gönderilmiştir. Sülfür konsantrisi ikinci basınç liç aşamasında muamele edilirken, çözelti solvent ekstraksiyon devresine gönderilmiştir. Basınç liçi, 180-195°C oksijen basıncı altında otoklavlarda gerçekleştirilmiştir. Katı sıvı ayrımından sonra pirit stoklanmış ve çözelti atmosferik liç aşamasına gönderilmiştir (Habashi, 2006).

Trabzon-Kayabaşı cevheri üzerine daha önceden yapılmış mineralojik incelemeler sonucu cevherin %0,3-11 Cu, %0,2-2 Pb, %0,1-3,9 Zn içerdiği belirlenmiştir. Au ve Ag ise cevher içerisinde sırasıyla 0,2-15 ppm ve 2-238 ppm arasında değişmektedir. Yapılan sondaj çalışmaları sonucunda 10,483 ton Metal Cu, 0,4 ton Au ve 12,4 ton Ag rezervi tespit edilmiştir (Akçay, 1998). Rezerv geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

Kayabaşı cevherinin flotasyon etkinliği önceki çalışmalarda incelenmiştir. Bakır minerallerinin yeterince serbestleşmemesinden ve ikincil bakır minerallerinin canlandırma etkisinden dolayı flotasyon zenginleşirmesinden etkili bir sonuç alınmadığı görülmüştür. Toplu flotasyon sonrası %21,6 Cu, % 9,1 Zn tenörlü konsantriler ile %84,3 Cu, %76,5 Zn verimli konsantriler elde edilmiştir. Selektif flotasyon sonrasında ise %30,3 Cu, %15 Zn tenörlü konsantriler ile %87,3 Cu, %86,5 Zn verimli konsantriler elde edilmiştir (Yılmaz, 2004). Sonuçta yüksek verimli fakat düşük tenörlü konsantriler elde edilmiştir. Cu-Zn ayrımını gerçekleştirilememiştir. Cu mineralleri ile Zn mineralinin birlikte hareket ettikleri söylenebilir. Bunun sebebi yeterli serbestleşmeye ulaşılamamasının yanında Zn mineralinin su içerisinde çözünürlüğü fazla olan kalkozin ve kovellin gibi ikincil Cu minerallerinden çözeltiliye geçen Cu iyonlarının sfalerit mineralini canlandırmasından da kaynaklanmaktadır.

Cevherde As ve Hg gibi istenmeyen minerallerin varlığı da flotasyon konsantrelerinde ve ergitmede olumsuz etki yaratmaktadır. Bu yüzden Kayabaşı cevherinin hidrometalurjik olarak değerlendirilmesinin araştırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada, Trabzon-Kayabaşı Maden yatağı masif cevherin mineralojik özellikleri ve sülfatlı ortamda ferrik liçi ile metal kazanımı araştırılmıştır.

MALZEME VE YÖNTEM

Malzeme

Kayabaşı bakır cevher yatağı Doğu Karadeniz Bölgesinde Trabzon Yomra ilçesinde yer almaktadır. Cevher yatağı masif ve stokvork sülfür tipte mineral karakterizasyonuna sahiptir. (Yılmaz, 2005; Er, 1998).

Deneylerde kullanılan cevher örnekleri, Trabzon-Kayabaşı cevher yatağından arama üretim galerilerinden kanal örneği olarak alınıp karıştırılmıştır. Ferrik liçi çalışmaları için örnekler hazırlanmıştır.

Cevherin mineralojik analizleri için kesitler hazırlanmış ve parlatılmıştır. Hazırlanan kesitler Leitz Wetzlar 1432 marka cevher mikroskopunda çeşitli büyütme kullanılarak incelenmiştir. Her kesitten ortalama 650-700 mineral tanesi incelenmiş ve mineral oranları belirlenmiştir (Yılmaz, 2004; Alp vd., 2003). Mikroskop çalışmaları neticesinde, kesitlerden incelenen tanelerin alanlarından yola çıkarak örnek içinde bulunan Cu minerallerinin birbirine göre bulunma oranları en yüksekte en düşüğe doğru, Kalkozin (Cu_2S), Dijenit (Cu_9S_5), Bornit (Cu_5FeS_4), Kovellin (CuS), Enarjit ($\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_4$), Kalkopirit (CuFeS_2) olarak sıralandığı söylenebilir. Örneklerin komple kimyasal analizleri Acme Analytical Laboratories laboratuvarında XRF ve ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) yöntemleriyle yapılmıştır (Çizelge 1).

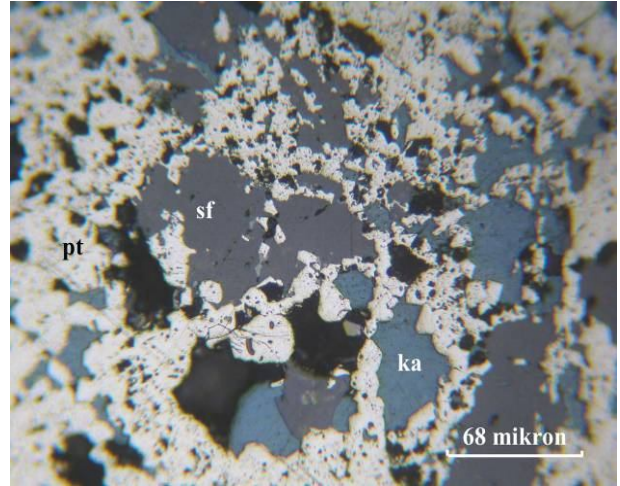
Çizelge 1'deki sonuçlara göre; cevherin bakır içeriği %12,5 gibi yüksek bir değerdedir. Zn içeriğinde oldukça yüksek değere ulaşmaktadır (%4,9). Cevherin geri kalan pirit, silikatlar ve baritten oluşmaktadır. Cevherde az miktarda kil ve arsenik minerallerinin varlığı görülmektedir. Cevherin önemli oranda Ag (117 ppm) ve Au (2,7 ppm) içerdiği de görülmektedir.

Çizelge 1: Numunenin komple analizi

Table 1: Complete analysis of sample.

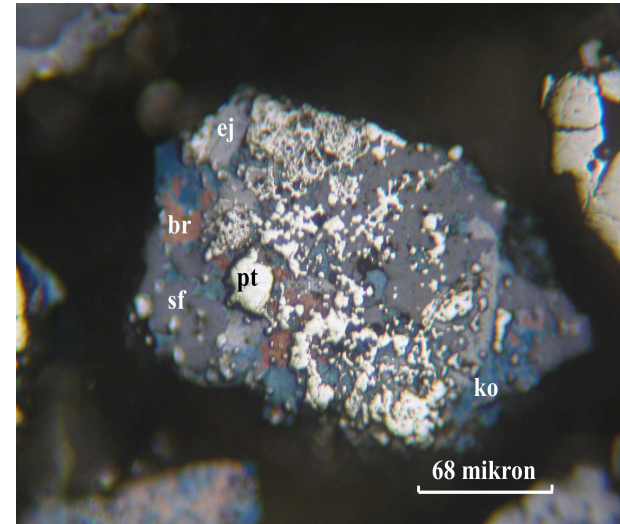
Bileşen	(%)	Bileşen	(%)	Element	ppm
SiO_2	10,56	Cu	12,5	Au	2,7
Al_2O_3	1,77	Pb	0,7	Ag	117
Fe_2O_3	33,37	Zn	4,9		
MgO	0,17	Fe	29,9		
CaO	1,79	As	0,9		
Na_2O	0,12	Sb	0,02		
K_2O	0,35	Ba	4,81		
TiO_2	0,05	LOI	24,3		
P_2O_5	<0,01	TOT/C	0,29		
MnO	0,04	TOT/S	32,01		
Cr_2O_3	0,008				

Laboratuvarda yapılan mineralojik incelemede masif cevherde birincil cevher minerali olarak kovellin-kalkozin, az oranlarda ise, bornit ve kalkopirit olduğu saptanmıştır. Cevher içerisinde yoğun olarak bulunan pirit, Cu minerallerinin ve Zn mineral taneleri içerisinde 1-5 mikron boyutlu olarak kapanmalar halinde bulunmaktadır. Bakır minerallerinin yanı sıra az oranda sfalerit'in, eser olarak da galenin olduğu gözlenmiştir. Bakır mineralleri daha çok piritle kenetli olarak bulunmaktadır (Şekil 1-2).



Şekil 1: Masif sülfid cevher tanelerinin mikroskop görünümü (Sf: sfalerit, Pt: pirit, Ka: kalkozin) (x400).

Figure 1: View of massive sulphide ore by microscope (Sf: sphalerite, Pt: pyrite, Ka: chalcocite) (x400).



Şekil 2: Masif sülfid cevher tanelerinin mikroskop görünümü (Sf: sfalerit, Pt: pirit, Ko: kovellin, Br: bornit, Ej: enarjit) (x400).

Figure 2: View of massive sulphide ore by microscope. (Sf: sphalerite, Pt: pyrite, Ka: covellite, Br: bornite, Ej: enargite) (x400).

Yöntem

Cevher örnekleri öğütüldükten sonra liç işlemine tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmada öğütme, laboratuvar tipi çubuklu değirmen ile yapılmıştır. Öğütülmüş malzeme, tane boyutunun etkisinin araştırılması amacıyla (125, 106, 90, 75, 63, 53, 45, 38) μm 'lik elek serilerinden elenmiştir. Öğütülmüş cevherin her bir fraksiyonunun kimyasal analizi Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3: Öğütülmüş cevherin kimyasal analizi
Table 3: Chemical analysis of ground ore

Parça Boyutu (μm)	%Miktar	%Cu	%Zn
+125	6,80	11,9	5,43
-125+106	15,27	11,43	5,08
-106+90	8,27	10,88	5,03
-90+75	9,32	11,65	4,99
-75+63	6,01	10,82	6,14
-63+53	7,94	11,33	4,77
-53+45	3,94	12,31	4,61
-45+38	5,99	13,71	4,95
- 38	36,46	10,06	2,86
	100,00	11,06	4,30

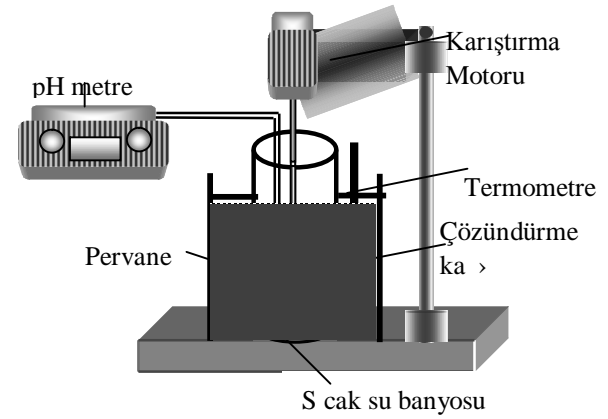
Liç deneyleri sıcaklık kontrollü su banyosunda kapalı cam bir kaptan gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). İstenilen oranlarda ferrik sülfat çözeltisine (300 ml, 0,0625-0,5 M Fe^{+3} + 0,25 M H_2SO_4) cevher örneği ilave edilmiştir. Tüm liç testlerinde pulpte kat oran %0,5 ağırlık/hacim (-106 μm) olarak alınmıştır. Karıştırma IKA-RW20 reaktörü ile 600 dev/dak. hızda gerçekleştirilmiştir. Belirli zamanlarda kaptan 1 ml örnekler alınmış ve filtre edildikten sonra AAS ile Cu, Zn ve Fe analizleri için kullanılmıştır. Analizlerde UNICAM 929 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde alevli modda çalışılmıştır. Standartlar ise Merck firmasından (spektroskopik saf maddeler) temin edilen 1000mg/l (ppm) stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Buharlaşma kayıplarını belirlemek için testler yapılmıştır. Başlangıçta cam kap ve çözelti miktarı belirlenmiştir. İncelenecek her bir sıcaklık (25-30-40-50-70-80) $^{\circ}\text{C}$ sonunda cam kap ve çözelti miktarları tekrar belirlenmiş ve azalma miktarları hesaplanmıştır. Deneysel çalışmada sıcaklık parametresini incelerken buharlaşma ile kaybolan miktar saf su ile telafi edilmiştir. pH ve Eh, liç testleri esnasında ölçülmüştür.

Liç çalışmalarında, ferrik demir konsantrasyonunun (0,5-0,0625)M, sıcaklığın (25-80) $^{\circ}\text{C}$ ve tane boyutunun (-106 μm) Cu ve Zn çözünmesi üzerine etkisi, %0,5 ağırlık/hacim pulp yoğunluğunda

incelenmiştir. Cevherin ferrik liç için deneysel şartları Çizelge 4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4: Ferrik liç için deneysel parametreler
Table 4: Experimental parameter of ferric leach

Ferrik sülfat çözeltisi, ml	300
Pülpte kat oran (ağırlık/hacim), %	0,5
Karıştırma hızı, dev/dak	600
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, M	0,5-0,25-0,125-0,0625
Liç zamanı, saat	8-12-23
Sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$	25-30-40-50-70-80



Şekil 3: Ferrik liç deney düzeneği.

Figure 3: Experimental set up for the ferric leaching

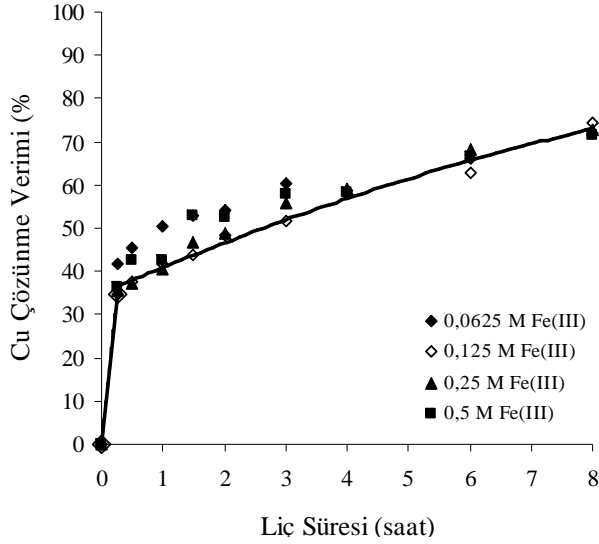
DENEYSEL SONUÇLAR

Cevherin Ferrik Liçi

Fe^{+3} konsantrasyonunun etkisi

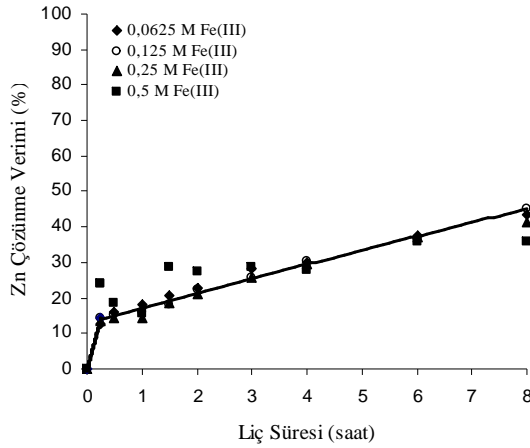
Fe^{+3} demir iyon konsantrasyonunun pulpte kat oran %0,5 ağırlık/hacim ve 70 $^{\circ}\text{C}$ 'de Cu ve Zn çözünme verimine etkisi Şekil 4-5'de gösterilmiştir. Metal çözünmesi üzerine konsantrasyonun önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. 8 saatlik liç zamanının sonunda, 0,125 M Fe^{+3} çözeltisi kullanılarak bakırın %74'ü ve çinkonun %45'i ekstrakte edilebilmiştir. Buradan bakırın çinkodan daha kolay bir şekilde çözüldüğü görülmektedir. Bakır çözünmesi başlangıçta 30 dakikalık liç süresinde (bakırın %37,71'i, çinkonun %15,4'ü ekstrakte edilmiştir) hızlı bir şekilde, daha sonra çözünme yavaşlamaktadır (Şekil 4).

Bu durum mineral yüzeyinde elementer sülfür gibi difüzyon tabakasının birikmesinden (Dutrizac ve McDonald, 1974) ve enarjit ve kalkopirit gibi inatçı fazların arkasında kalmış daha reaktif mineral fazların tüketilmesinden kaynaklanabilir. Benzer liç eğilimi Şekil 5'te de gözlemlenmektedir.



Şekil 4: Fe^{+3} iyon konsantrasyonunun Cu çözünmesi üzerine etkisi (Sıcaklık $70^{\circ}C$; Karıştırma hızı 600 dev/dak.; pülpte katı oran %0,5 ağırlık/hacim)

Figure 4: Effect of Fe^{+3} iron concentration on the dissolution of Cu (Temperature $70^{\circ}C$; Stirring speed 600 rpm; Pulp density 0.5% w/v).



Şekil 5: Fe^{+3} iyon konsantrasyonunun Zn çözünmesi üzerine etkisi (Sıcaklık $70^{\circ}C$; Karıştırma hızı 600 dev/dak.; pülpte katı oran %0,5 ağırlık/hacim).

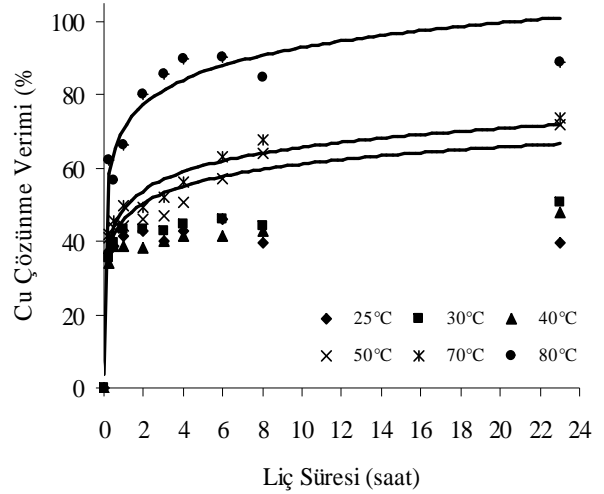
Figure 5: Effect of Fe^{+3} iron concentration on the dissolution of Zn (Temperature $70^{\circ}C$; Stirring speed 600 rpm; Pulp density 0.5% w/v).

Sıcaklığın etkisi

Şekil 6-7'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça çözünme artmaktadır. 8 saatlik liç periyodundan sonra $80^{\circ}C$ 'de %91 bakır ve %54 Zn çözüldüğü görülmektedir. Sıcaklık artışıyla çinko çözünmesinin artması da benzer bir şekilde olmaktadır. Ayrıca 8 saat sonra liç periyodu sürmesine rağmen Cu çözünmesinin azaldığı gözlenmektedir. Bu ya liç

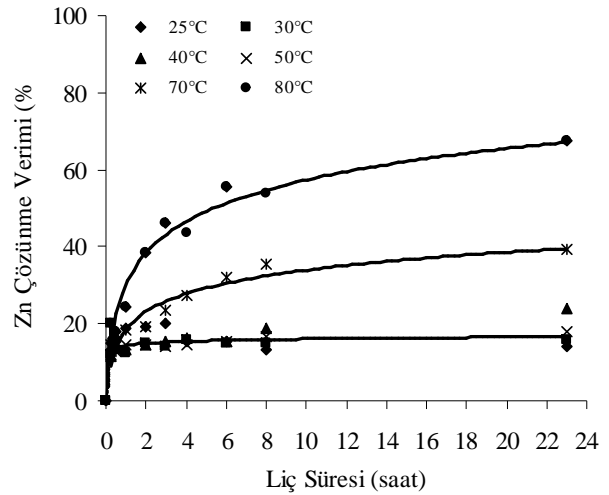
reaktifinin zayıf özelliğinden ya da refrakter bakır sülfürlerin düşük çözünme özelliğinden kaynaklanabilir.

Carranza vd., (2004); Palencia vd., (2002) $90^{\circ}C$ 'de sıcaklık artmasıyla ikincil bakır sülfür cevherinden bakır ve çinko çözünmesinde önemli bir gelişme gözlemlenmiştir. Onlar ayrıca $90^{\circ}C$ 'nin üzerinde Jarosit gibi demir çökeleklerinin arttığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada demir çökeleklerinin oluşmasını önlemek için $pH \leq 1$ 'de kontrol edilmiştir.



Şekil 6: Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisi (0,125M Fe^{+3} iyon konsantrasyonu; Karıştırma hızı 600 dev/dak.; pülpte katı oran %0,5 ağırlık/hacim).

Figure 6: Effect of temperature on the dissolution of Cu (0,125M Fe^{+3} ; Stirring speed 600 rpm; Pulp density 0.5% w/v).

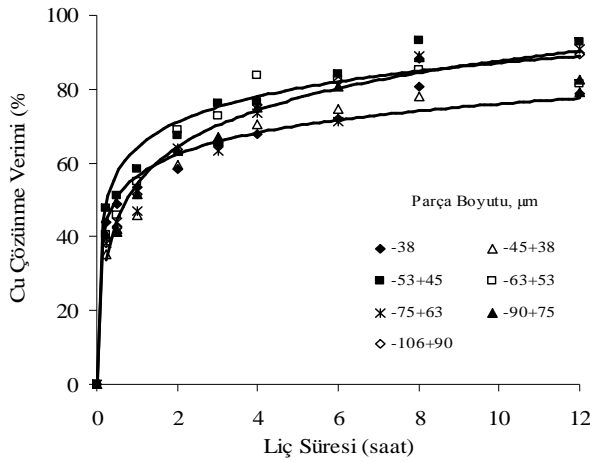


Şekil 7: Sıcaklığın Zn çözünmesine etkisi (0,125 M Fe^{+3} iyon konsantrasyonu; Karıştırma hızı 600 dev/dak.; pülpte katı oran %0,5 ağırlık/hacim).

Figure 7: Effect of temperature on the dissolution of Zn (0,125M Fe^{+3} ; Stirring speed 600 rpm; Pulp density 0.5% w/v).

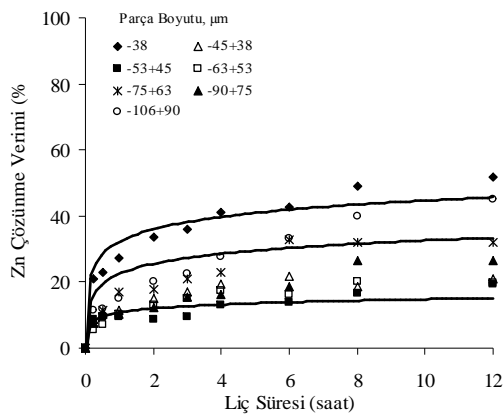
Tane boyutunun etkisi

Yüzeysel alan liç sistemlerinde önemli bir parametredir. Çünkü çözünme reaksiyonları mineral yüzeyinde oluşur. Liç hızı genellikle yüzey alanının artmasıyla artma eğilimindedir. Şekil 8-9'da, bakır ve çinkonun çözünmesi üzerine öğütülmüş cevherden elde edilen farklı tane boyutları kullanılarak yüzey alanının artmasının etkileri gösterilmektedir. Burada da bakır çözünmesi %78-93 oranlarında değişmektedir. Genelde tane boyutunun azalmasıyla çözünme artmaktadır. Fakat beklenen etki gözlenmemiştir.



Şekil 8: Tane boyutunun Cu çözünmesine etkisi (Sıcaklık 70°C; 0,125 M Fe⁺³ iyon konsantrasyonu, karıştırma hızı 600 dev/dak; pülpte katı oran %0,5 ağırlık/hacim).

Figure 8: Effect of particle size on the dissolution of Cu (Temperature 70°C; 0.125 M Fe⁺³; Stirring speed 600 rpm.; Pulp density 0.5% w/v).



Şekil 9: Tane boyutunun Zn çözünmesine etkisi (Sıcaklık 70°C; 0,125 M Fe⁺³ iyon konsantrasyonu, karıştırma hızı 600 dev/dak; pülpte katı oran %0,5 ağırlık/hacim).

Figure 9: Effect of particle size on the dissolution of Zn (Temperature 70°C; 0.125 M Fe⁺³; Stirring speed 600 rpm.; Pulp density 0.5% w/v).

SUMMARY

In this study, the mineralogical characteristics and the acidic ferric leaching of Trabzon-Kayabaşı Massive Sulphide ore were investigated. Mineralogical analysis of the ore samples has shown that the ore contains a variety of copper sulphides (12.5% Cu) including covellite, chalcocite, enargite, bornite, chalcopyrite, sphalerite (4.9% Zn), pyrite (29.9% Fe) and galena (0.7% Pb). Copper bearing minerals were found to occur as closely associated with pyrite and sphalerite. In the leaching tests, the effect of ferric iron concentration (0.0625-0.5 M), leaching temperature (25-80°C) and particle size (-106 µm) on the extraction of copper and zinc were examined at 0.5% w/v pulp density. Effects of Fe⁺³ iron concentration on the dissolution of Cu and Zn respectively from the ore at 0.5% w/v and 70°C were investigated. There appeared no significant influence of ferric iron concentration in the tested range on the metal extraction. The dissolution of copper was rapid during the initial leaching periods of 0.5 h; thereafter the dissolution rate slowed down. A similar leaching trend was also observed for zinc. At the end of leaching time of 8 h, approximately 74% of copper and 45% of zinc was extracted using 0.125 M Fe⁺³ solution. Copper seems to be solubilised more readily than zinc indicating the presence of more reactive copper phases than sphalerite. This could be consistent with the earlier reports that the rapid release of copper into the media adversely affected the flotation recovery of copper phases leading to the activation of pyrite and particularly sphalerite.

Influence of increasing temperature from 25°C to 80°C on the rate and extraction of copper and zinc respectively from the ore was investigated. Over a leaching period of 8 h approximately 91% of copper was dissolved at 80°C compared with 42% at 25°C. A similar trend of enhancement in the extraction of zinc with increasing temperature was also noted to occur. It was also observed that after 8 h the release of copper severely reduced despite the prolonged leaching period. This could be attributed to the poor accessibility of the leaching reagent to the remaining portion of copper or the slow dissolution characteristics of refractory copper sulphides.

Surface area is an important variable in the leaching systems since the dissolution reactions occur on the mineral surface. The rate and extent of leaching generally tend to increase with increasing reactive surface area. Effect of increasing surface area using the different size fractions obtained from the ground ore on the extraction of copper and zinc was investigated. The extraction of copper varied in the range of 78-93% with a general tendency of increasing with decreasing the particle size.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Akçay, M., Lermi, A., Van, A., 1998**, Biogeochemical Exploration For Massive Sulphide Deposits in Areas of Dense Vegetation: an Orientation Survey Around The Kanköy Deposit, *Journal of Geochemical Exploration*, 63, 173-187.
- Akdağ, M., 1986**, Ekstraktif Metalurji, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İzmir.
- Alp İ., Yılmaz T., Yazıcı E., Celep O., 2003**, Determination of the Degree of Liberation and Optimum Grind Time of Kayabaşı-Trabzon (Turkey) Cu-Pb-Zn Massive Ore, 3rd International Conference "Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection" SGEM, pp. 39-44., Bulgaria.
- Arce, E.M., Gonzalez, I., 2002**, A Comparative Study of Electrochemical Behavior of Chalcopyrite, Chalcocite and Bornite in Sulfuric Acid Solution, *Minerals Engineering*, 67, 17-28.
- Arslan, F., Bulut, G., Kangal, M.O., Perek, K.T., Gül, A., 2004**, Studies on Leaching of Massive Rich Copper Ore in Acidic Ferric Sulphate Solutions, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33, 6-14.
- Arslan F., Kangal M. O., Bulut G., Gül A., 2004**, Leaching of Massive Rich Copper Ore with Acidified Ferric Chloride, *Mineral Processing & Extractive Metall.*, 25, 143-158.
- Biegler, T., Swift, D.A., 1977**, Dissolution Kinetics Of Copper Sulphide Anodes, *Hydrometallurgy* 2, 335-349.
- Brage, M.C., Lamache, M., Bauer, D., 1979**, Contribution The Study Sulfides Copper Non Stoichiometer. *Electrochim. Acta* 24, 25-30.
- Burkin A.R., 2001**, *Chemical Hyrometallurgy*, Imperial College Press, London.
- Canbazoğlu M., 2001**, Çözelti Madenciligi Ders Notlar , Cumhuriyet Üniversitesi, Maden Müh. Bölümü, Sivas.
- Carranza F., Iglesias N., 2004**, Treatment of Copper Concentrates Containing Chalcopyrite and Non-Ferrous Sulphides by The BRISA Process, *Hydrometallurgy* 71. 413-420.
- Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K., 2002**, *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon, UK.
- Dutrizac, J.E., McDonald. R.J.C., 1974**, Ferric ion as a leaching medium, *Mineral Sci. Engng.* 6. No2. 59-95.
- Er, M., 1998**, Trabzon Yomra Kayabaşı Bakır Yatağı Maden Jeolojisi Raporu, Trabzon.
- Habashi, F., 2006**, Pressure Hydrometallurgy update, XXIII International Mineral Processing Congress, s.1265-1275.
- Palencia I., Romero R., 2002**, Treatment of Secondary Copper Sulphides (Chalcocite and Covellite) by The BRISA Process, *Hydrometallurgy* 66. 85-93.
- Smalley, N., Davis, G., 2000**, Operation of the Las Cruces Ferric Sulphate Leach Pilot Plant, *Minerals Engineering*, 13. 599-608.
- Woods, R., Hope, G.A., 1999**, A SERS Spectroelectrochemical Investigation of tThe Intersection of O-isopropyl-Nethylthionocarbamate with Copper Surfaces, *Colloids Surf., A* 146, 63-74.
- Yılmaz, T., 2004**, Yomra-Kayabaşı Masif Sülfid Cu-Pb-Zn Cevherinin Flotasyon Yöntemi İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans tezi, KTÜ Müh. Mim. Fakültesi, Trabzon.
- Yılmaz, T., Alp, İ., Devenci, H., Celep, O., 2005**, Concentration of Kayabaşı-Trabzon (Turkey) Cu-Zn Ore By Flotation, 5rd International Conference "Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection" SGEM, Bulgaria.

Yayına Geliş - *Received* : 23.03.2007

Yay na Kabul - *Accepted* : 20.07.2007