



## Yüksek basınç reaktör sisteminde küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerine bir araştırma

M. Deniz Turan<sup>1</sup>, Hasan Arslanoğlu<sup>2\*</sup>, H. Soner Altundoğan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Elazığ

<sup>2</sup>Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Elazığ

<sup>3</sup>Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik, Elazığ

05.08.2013 Geliş/Received, 11.11.2013 Kabul/Accepted

### ÖZET

Bu çalışmada, Küre kalkopirit konsantresinden metallerin amonyum persülfat liçi bir yüksek basınç reaktöründe, cevap yüzey yöntemleri (RSM-Response Surface Methodology) kullanılarak incelendi. Merkez kompozit dizayn (CCD-Central Composite Design) yöntemi ile tüm faktöriyel düzen kullanılarak 10 tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 86 adet deney tasarlandı. Sonuç üzerindeki etkisi araştırılan parametrelerin tamamı bağımsız değişken olarak tanımlandı. Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenen parametreler; amonyum persülfat (APS) konsantrasyonu, liç sıcaklığı, karıştırma hızı, sıvı/katı oranı, reaktör doluluk kesri ve liç süresidir. Liç deneyleri 300 ml hacimli bir basınç reaktöründe kesikli olarak gerçekleştirildi. Farklı şartlarda yapılan deneylerden elde edilen veriler ışığında, en yüksek bakırın yanı sıra demirin en düşük miktarda çözeltiye geçtiği deney şartları optimize edildi ve her iki cevap değeri için model denklemi oluşturuldu. Bakır ve demir ekstraksiyonu için elde edilen model denklemlerinin ikinci derece modele uyduğu belirlendi. Optimum liç şartları altında farklı çözüm noktaları belirlendi ve bu çözüm noktalarında yapılan deneyler sonucunda bakırın yaklaşık olarak %55'i çözeltiye alınırken demirin yaklaşık %15'nin çözeltiye alındığı belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Kalkopirit, Basınç liçi, Amonyum persülfat, Metal ekstraksiyonu

## A research on the extraction of metals from kure chalcopyrite concentrate in the pressure reactor system

### ABSTRACT

In this study, ammonium persulfate leaching of metals from Küre chalcopyrite concentrate was investigated in the pressure reactor by using response surface methodology (RSM). Experiments were planned with all factorial array of central composite design (CCD) as total 86 experiments, so that 10 experiments in centre. The all of investigating parameters having affected on the results were defined as independent variable. The investigating parameters that effect on the metal extraction yield in the chalcopyrite leaching are concentration of ammonium persulfate (APS), leaching temperature, stirring speed and ratio of liquid-solid, reactor occupancy and leaching time. Leaching experiments were performed as batch in the 300 ml pressure reactor. The data obtained from different experimental conditions were optimized that optimizing criteria is maximum copper and minimum iron passing into leach solution, and model equation were formed for both response values. The obtained model equations for copper and iron extraction were determined as second order model. Under the optimum leaching conditions, some model solution points were determined. According to results of performed experiments in these solution points, copper extraction yield is 55% while iron is about 15%.

**Key Words:** Chalcopyrite, Pressure leaching, Ammonium persulfate, Metal extraction

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author

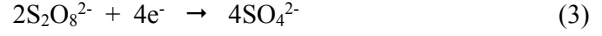
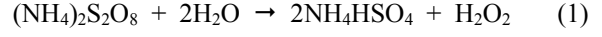
## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sülfürlü cevher ve konsantrelerden bakır üretimi, önemli ölçüde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen izabe işlemlerini içeren pirometalurjik tekniklerle yapılmaktadır. Artan çevresel duyarlılık ve çeşitli ekonomik faktörler nedeniyle, sülfürlü cevherlerden bakır üretimi için sürekli olarak alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Kalkopirit dünya bakır ihtiyacını karşılayan önemli sülfürlü bakır materyalidir ve oksidatif liç yöntemleriyle bakır üretiminin amaçlandığı pek çok çalışmaya konu edilmiştir. Sülfürlü konsantrelerden bakırın ekstraksiyonu için geliştirilmiş olan ticari hidrometalurjik prosesler mevcut olup, bu prosesler mekanik aktifleştirme, etkin oksidatif liç kademesi ve liç sonrası elde edilen çözeltilerin artımı gibi yüksek maliyetli adımlara ihtiyaç duyan yöntemlerdir [1]. Hidrometalurjik proseslerle kompleks sülfürlü bakır konsantrelerinin işlenmesi sırasında karşılaşılan en önemli problemler düşük ekstraksiyon verimi ve elde edilen liç çözeltilerinin bakır yanında yüksek konsantrasyonlarda demir içermesidir. Ekstraksiyon veriminin düşük oluşunun en önemli nedeni, oksidatif liç işlemi sırasında kalkopirit yapısındaki sülfür kükürdünün önemli ölçüde metalik kükürde yükseltgenmesi sonucu partikül yüzeyinde meydana gelen pasifleşme etkisidir. Diğer taraftan asidik şartlarda yürütülen bir liç prosesinde çözeltiye geçen demir miktarlarının yüksek oluşu da kaçınılmaz bir durumdur. Bu problemlerin aşılabilmesi için en uygun yol, liç işleminin yüksek sıcaklık ve basınç altında oluşturulan etkin oksidasyon şartlarında gerçekleştirilmesidir. Zira etkin oksidasyon şartları altında sülfür kükürdünün sülfata kadar yükseltgenmesi mümkün olabilmekte ve çözeltiye geçen demirin de yüksek sıcaklık-basınç şartlarında asidik ortamda jarosit, hematit veya geotit formunda uzaklaşması mümkün olabilmektedir [2].

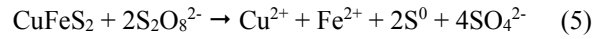
Kalkopiritten bakırın kazanımı için birçok hidrometalurji çalışması yapılmış olup, bu çalışmalarda çeşitli liç materyallerin ve yöntemlerinin kullanılabilme imkânları araştırılmıştır. Bu amaçla kalkopiritten bakırın liçi için temel reaktifler olarak, sülfürik asit [3-8], nitrik asit [9], hidroklorik asit [10-11], amonyak [12-13] gibi liç vasıtalarının kullanılabilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Diğer taraftan oksidatif liç [12, 14-16] ortamının oluşturulmasında kullanılan konvansiyonel yöntem, basınçlı bir reaktöre [17-20] dışarıdan beslenen oksijen ile yapılan çalışmalardır. Ancak oksijenin basınçlı bir ortama beslenmesi yoluyla yükseltgen bir ortamın oluşturulması oldukça güç ve masraflıdır.

Persülfatlar yükseltgeme kabiliyeti en yüksek bileşikler arasında yer alan ve pek çok kimyasal proseste oksidasyon vasıtası olarak kullanılan kimyasallardır [21]. Sulu çözeltide asidik özellik

sergilerler ve ortam şartlarına bağlı olarak oksijen ve/veya hidrojen peroksit vermek suretiyle bozunabilirler. Kuvvetli yükseltgen özellikleri, bu bileşiklerin özellikle sülfürlü cevher ve konsantrelerden metallerin ekstraksiyonu amacıyla kullanılabilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir.



3 ve 4' den elde edilen net reaksiyon;



Bu çalışmada, yüksek basınç reaktöründe amonyum persülfatın kullanılabilme imkânları araştırıldı. Amonyum persülfatın basınç liçi sisteminde kalkopirit konsantrisinin liçi amacıyla oksidasyon vasıtası olarak kullanılması durumunda, çözünmüş materyallerin bozunmasıyla açığa çıkan doğum halindeki oksijenin etkin bir oksidasyon sağlaması, oluşan liç ortamının tamamen sülfatlı bir ortam gibi önemli avantajlara sahip olduğu düşünülmektedir.

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

### 2.1. Kalkopiritin Hazırlanması ve Analizi (Chalcopyrite's Preparation and Analysis)

Küre kalkopirit konsantrisi, Samsun'da bulunan Karadeniz Bakır İşletmesi'nden 2007 yılında temin edildi. Tesis sahasında bulunan yığınlardan örnekleme usulleriyle alınan yaklaşık 25 kg ağırlığındaki ve % 90'ı 200 meshlik elekten geçebilen kalkopirit konsantrisi, içerdiği nemin giderilmesi amacıyla önce oda sıcaklığında daha sonra 80 °C'ye ısıtılmış etüvde 12 saat süreyle kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere, kapaklı kaplarda muhafaza edildi.

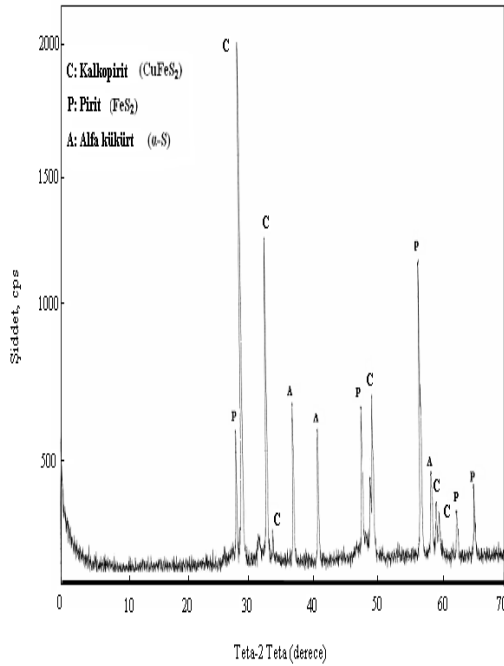
Örneklerin kimyasal analizleri mikrodalga parçalama ünitesinde uygun bir çözünürleştirme yöntemi kullanılarak, kalkopirit konsantrisinin tamamının çözeltiye alınmasını takiben elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edilmesiyle gerçekleştirildi. Metal analizleri bu şekilde gerçekleştirilirken, konsantredeki kükürt içeriği gravimetrik olarak BaSO<sub>4</sub> yöntemi ile tayin edildi [22] Kalkopirit konsantrisinin kimyasal analizi Tablo 1'de görülmektedir.

Kalkopirit konsantresinin mineralojik analizleri X-ışını difraktometresi ve partikül boyut dağılımı ölçümleri ise lazerli partikül boyut dağılımı analiz sistemiyle yapıldı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 1 ve 2'de görülmektedir.

Tablo 1. Kalkopirit konsantresinin kimyasal analizi

Bileşen	Bileşim (Ağırlıkça %)
Cu	22.02
Fe	28.85
Mn	0.44
Pb	1.44
S	27.50
Si	0.57
Zn	0.66
K.K*	24.88

\* Kızdırma kaybı (900 °C)

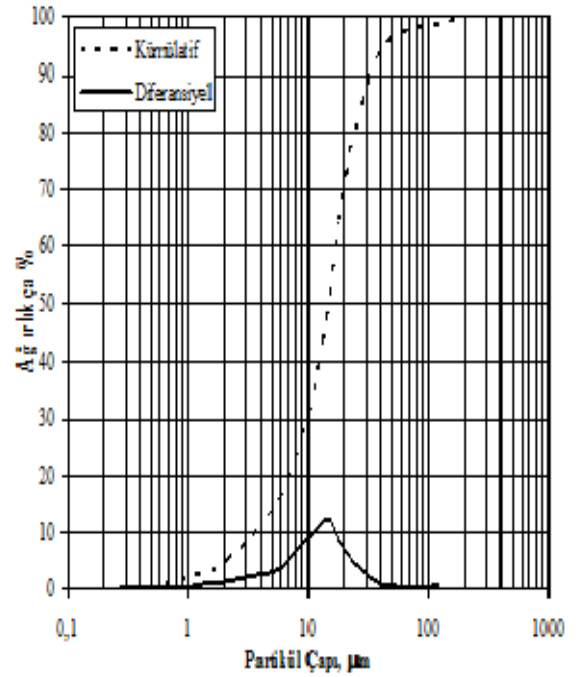


Şekil 1. Kalkopirit konsantresinin X-ışını difraktogramı ve mineral fazları.

## 2.2. Deneilerin Yapılışı (Experimentation)

Deneilerde kullanılan basınç reaktörü 300 ml hacminde olup titanyum alaşımından imal edilmiştir (Parr Model No:4561). Reaktör kabının bir ceketli ısıtıcı yardımı ile endirekt olarak ısıtılma ve reaktör kabı içerisinde bulunan ısı değiştirici borulardan su geçirilmesi suretiyle soğutma olanağı bulunmaktadır. Ayrıca reaktör bir pervane yardımı

ile sürekli olarak karıştırmaya uygun, sıcaklık ve basıncın uygun bir bilgisayar yazılımı vasıtasıyla kontrol ve ölçümüne olanak sağlayan PID kontrollü bir sisteme sahiptir. Kullanılan yüksek basınç reaktörünün yapısı Şekil 3'de görülmektedir. Liç deneyleri bu reaksiyon sisteminde kesikli olarak gerçekleştirildi. Tartılan kalkopirit örnekleri ve hazırlanan çözeltiler reaktöre konulduktan sonra, ön görülen sıcaklıklarda ve sürelerde deneyler gerçekleştirildi. Deneyler süresince reaktör sıcaklığı ve basıncı bilgisayar aracılığıyla takip edildi. Liç süresi sonunda reaktör hızlı bir şekilde soğutuldu ve reaktörden alınan karışımlar mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü. Elde edilen çözeltiler analize kadar muhafaza edilmek üzere kapaklı kaplara alındı ve metal analizleri yapıldı.



Şekil 2. Kalkopirit konsantresinin tane boyut dağılımı analiz sonuçları

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

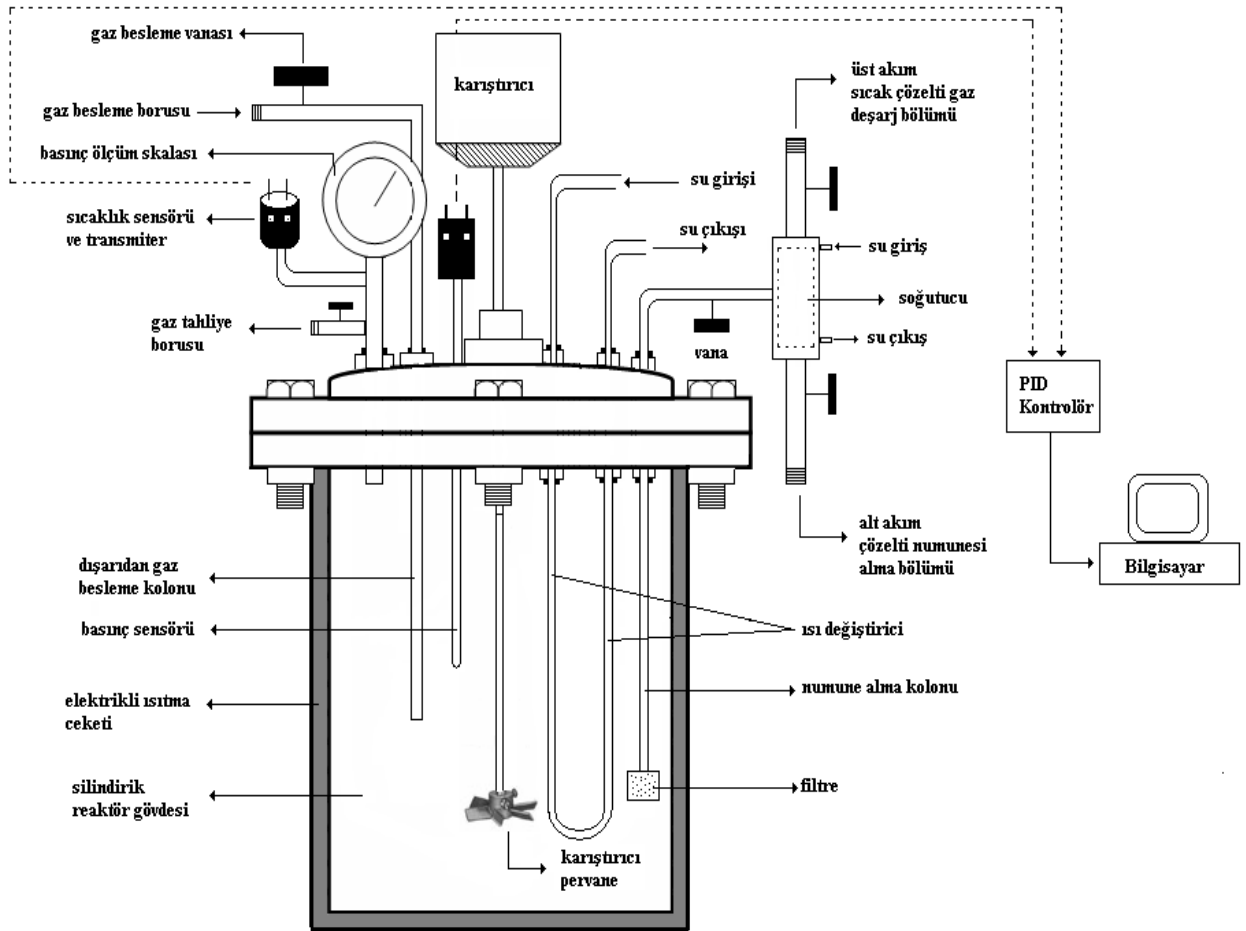
Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyon verimi üzerinde etkin olan parametreler, amonyum persülfat (APS) konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi, karıştırma hızı, sıvı/katı oranı ve reaktör doluluk kesri olarak sıralanabilir. Deneysel çalışmada dizayn modeli olarak merkez kompozit dizaynı (CCD) kullanıldı. CCD dizaynının en önemli özelliği merkez ve dizayn noktalarının dışında uç noktalarda da deney tasarımının yapılmasına olanak vererek dizayn düzlemine döndürülebilirlik kazandırmasıdır.

Etkin parametrelerin inceleme aralıkları Tablo 2’de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere her bir faktörün alt ve üst limit değerleri CCD’de tanımlandı. Etkinliği araştırılan parametrelerin bağımsız değişken olarak tanımlandığı bir CCD modelinde merkez noktadan  $\alpha$  kadar uzaklıkta yıldız noktalarında deney dizaynının oluşturulması, parametrelerin oldukça geniş bir aralıkta incelenmesine olanak vermektedir.

Sonuç üzerinde etkin olan parametrelerin tamamı bağımsız değişken olarak tanımlandıktan sonra on

tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 86 adet deney yapıldı. tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 86 adet deney yapıldı. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, RSM dizaynı için kullanılan programa veri olarak aktarıldı ve model analizleri gerçekleştirildi.

Elde edilen sonuçların yazılım programında değerlendirilmesi sonucu her bir parametrenin birbiri ile etkileşimi belirlendi ve ANOVA (Analysis of variance-değişken analizi) tabloları ile ortaya konuldu. Oluşturulan ANOVA



Şekil 3. Deneylerde kullanılan yüksek basınç reaktörünün yapısı

tablolarında bulunan  $prob > F$  değerinin 0.05’den küçük olan bağımsız değişkenlerin sonuç üzerindeki etkisinin fazla olduğu belirtilmektedir [23]. Elde edilen deneysel verilere göre bakır ve demir ekstraksiyonu için istatistiksel değerlendirmelerin özeti Tablo 3’de görülmektedir. Tabloda görüldüğü üzere CCD kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonucuna göre bakır ve demir cevap değerleri için modelin ikinci dereceden (Quadratic) modele uyduğu anlaşılmaktadır. Amonyum persülfat varlığında yüksek basınç reaktör sisteminde yapılan liç

çalışmasında ekstrakte edilen bakır miktarı üzerinde APS konsantrasyonu ve liç süresi birinci dereceden ve lineer etki göstermektedir.

APS konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve sıvı/katı oranı sonuç üzerinde ikinci dereceden bir etkiye sahip olup bu parametrelerdeki değişim sonuç üzerinde karesi şeklinde yansıdığı, ayrıca APS konsantrasyonu-liç sıcaklığı parametrelerinin arasındaki etkileşimin sonuç üzerinde etkin olduğu söylenebilir.

Tablo 2. Altı faktörlü CCD’de kullanılan bağımsız değişkenlerin incelenen etkinlik aralığı.

Parametre	Sembol	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
APS Kons., (g/l)	$x_1$	11.30	185.00	280.00	375.00	548.70
Karıştırma Hızı, (dev/dk)	$x_2$	54.73	265.00	380.00	495.00	705.27
Liç Sıcaklığı, (°C)	$x_3$	83.43	120.00	140.00	160.00	196.57
Sıvı/katı oranı, (ml/g)	$x_4$	1.86	11.00	16.00	21.00	30.14
Reaktör doluluk kesri (çözelti/300 ml)	$x_5$	0.17	0.39	0.50	0.61	0.83
Liç süresi, (dk)	$x_6$	10.15	65.00	95.00	125.00	179.85

Tablo 3. Bakır ve demir ekstraksiyonu için elde edilen istatistiksel sonuçların özeti.

Cevap	R <sup>2</sup>	Temsili model	Standart sapma	Sonuç üzerinde etkin olan parametreler
Cu	0.5201	İkinci derece	7.51	$x_1, x_6, x_1^2, x_3^2, x_4^2, x_1x_3$
Fe	0.8772	İkinci derece	5.24	$x_1, x_2, x_3, x_4, x_6, x_1^2, x_2^2, x_3^2, x_4^2, x_5^2, x_1x_3, x_1x_4, x_1x_6, x_2x_3, x_3x_4, x_4x_5, x_5x_6$

Diğer taraftan çözeltiliye geçen demir açısından liç parametrelerinin tamamının etkin olduğu görülmektedir. İstatistiksel değerlendirmelerin sonuçlarına göre bakır için model uyumunu gösteren parametrelerden biri olan R<sup>2</sup>’nin düşük, demir için ise yüksek olduğu görülmektedir.

RSM yöntemleri esasen istatistiksel değerlendirmeler sonucu belirli bir modelin oluşturulması temeline dayanmaktadır. Diğer taraftan yükseltgen liç vasıtaları ile yapılan çalışmalarda pek çok özel noktanın göz ardı edilmemesi gerekmektedir. Örneğin, ortamın oksidatif potansiyeline de bağlı olarak belirli bir sıcaklık ve APS konsantrasyonunda sülfür kükürdünün elementel kükürde yükseltgenmesi sonucu, partikül yüzeyini kaplamakta ve oluşan metalik kükürt partikül yüzeyinde difüzyon hızını düşürerek pasifleşme etkisi oluşturmakta ve metallerin ekstraksiyon verimini düşürmektedir. RSM yöntemleri kullanılarak yapılan hidrometalurjik bir çalışmada bu gibi özel nedenlerden dolayı model uyumunda bazı sıkıntılar olacağı düşünülmektedir. Hidrometalurjik bir çalışmada kullanılacak RSM yönteminde bu tip özel hususlara dikkat edilmesi ve bu özel durumların ayrıca incelenmesinin daha doğru olacağı düşünülmektedir. Model uyumunu etkileyen diğer önemli faktör ise tanımlanan bağımsız değişkenlerin sayısıdır. Değişken parametre sayısının artması ile birlikte tasarlanan deney sayısı artmakta ve

elde edilen sonuçların model uyumunun azaldığı düşünülmektedir.

Sonuç üzerinde etkinliği araştırılan parametrelerden oluşan tahmini model denklemleri, bakır ve demir ekstraksiyonu için şu şekilde elde edildi.

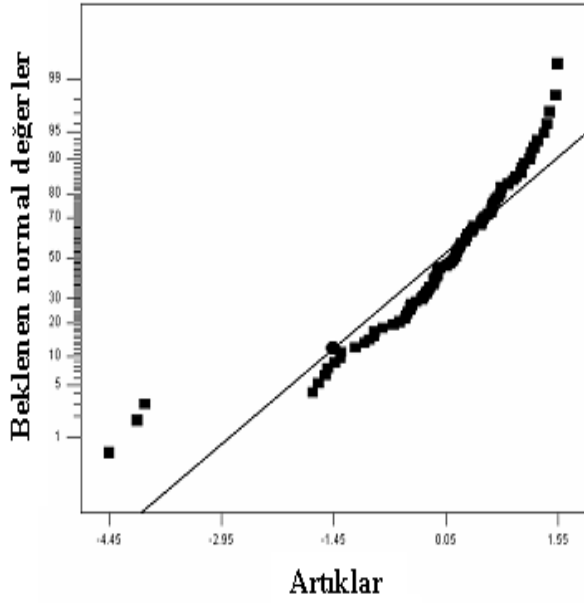
#### %Cu Ekstraksiyonu

$$= -137.90 + 0.33x_1 - 0.10x_2 + 1.85x_3 + 4.47x_4 - 18.14x_5 - 0.23x_6 - 2.23 * 10^{-4}x_1^2 + 3.96 * 10^{-5}x_2^2 - 4.62 * 10^{-3}x_3^2 - 0.09x_4^2 + 62.87x_5^2 + 8.44 * 10^{-4}x_6^2 - 3.02 * 10^5x_1x_2 - 1.23 * 10^{-3}x_1x_3 - 1.65 * 10^{-3}x_1x_4 + 7.59 * 10^{-3}x_1x_5 + 3.11 * 10^4x_1x_6 + 4.38 * 10^{-4}x_2x_3 + 1.29 * 10^{-4}x_2x_4 - 0.05x_2x_5 + 4.33 * 10^{-4}x_2x_6 - 6.76 * 10^{-3}x_3x_4 - 0.44x_3x_5 - 6.49 * 10^{-4}x_3x_6 + 0.83x_4x_5 - 6.19 * 10^{-3}x_4x_6 + 0.13x_5x_6$$

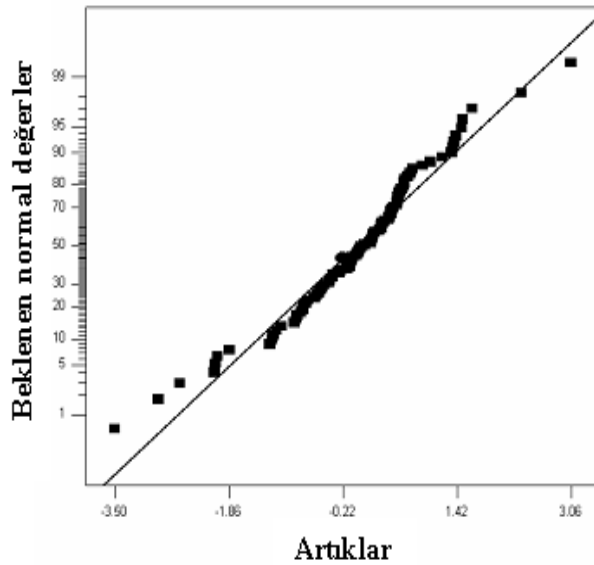
#### %Fe Ekstraksiyonu

$$= +229.83 - 0.28x_1 - 0.23x_2 - 2.03x_3 - 2.77x_4 + 42.95x_5 - 0.22x_6 + 1.51 * 10^{-4}x_1^2 + 1.47 * 10^{-4}x_2^2 + 5.72 * 10^3x_3^2 + 0.06x_4^2 + 158.66x_5^2 + 7.34 * 10^{-4}x_6^2 + 8.02 * 10^{-5}x_1x_2 + 1.19 * 10^{-3}x_1x_3 + 3.63 * 10^{-3}x_1x_4 - 0.08x_1x_5 + 6.17 * 10^4x_1x_6 + 5.96 * 10^{-4}x_2x_3 + 1.81 * 10^{-3}x_2x_4 - 0.07x_2x_5 + 3.60 * 10^{-4}x_2x_6 + 0.01x_3x_4 - 0.47x_3x_5 + 6.50 * 10^{-4}x_3x_6 - 2.93x_4x_5 - 1.45 * 10^{-3}x_4x_6 - 0.46x_5x_6$$

Elde edilen sonuçlara göre normal olasılık grafikleri oluşturuldu. Bakır ve demir için elde edilen normal olasılık grafikleri sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5’de görülmektedir. Şekillerde görüldüğü üzere bakır için oluşturulan grafikte artıkların normalden bir miktar saptığı buna karşın demir için elde edilen grafikte artıkların normal dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır [24]

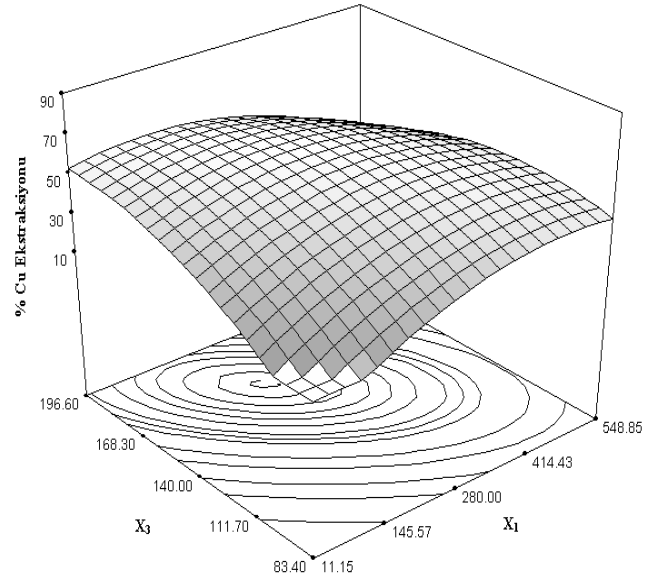


Şekil 3. Bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.



Şekil 4. Demir ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.

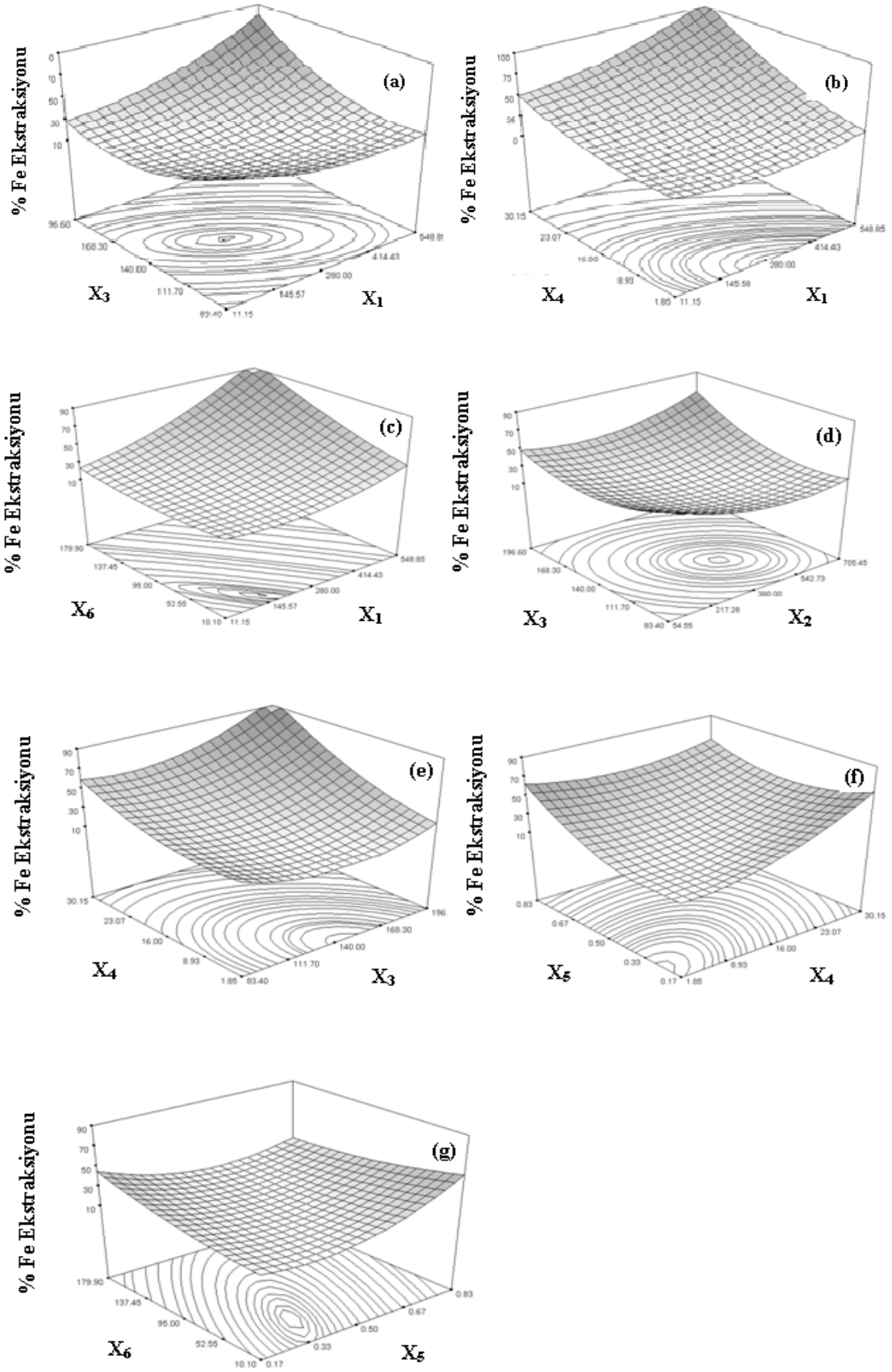
Deneysel verilerin ışığında optimum liç şartları belirlendi. Optimum liç şartları belirlenirken maksimum bakır ekstraksiyonunun yanı sıra minimum miktarda demirin çözeltiliye geçtiği şartlar belirlenmeye çalışıldı. Bu şartlar altında bakır ve demir ekstraksiyonu için elde edilen üç boyutlu grafikler her bir parametrenin etkileşimini göstermektedir ve toplam 30 adet grafik oluşmaktadır. Bundan dolayı sadece sonuç üzerinde etkin olan parametrelerin etkileşimini gösteren grafikler burada verilmiştir. Bakır ve demir ekstraksiyonu için elde edilen üç boyutlu grafikler sırasıyla Şekil 6 ve 7'de görülmektedir.



Şekil 5. Bakır ekstraksiyonu için optimum şartlarda etkin parametrelerin sonuç üzerindeki etkisi

Şekil 6'da liç sıcaklığı ile APS konsantrasyonu etkileşiminin bakır ekstraksiyonu üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere grafiğin alt kısmında bulunan elips halkaların varlığı bu iki terimin etkileşiminde optimum bölgenin yakalandığını göstermektedir. Diğer taraftan, 130–180 °C liç sıcaklığı aralığında ve APS konsantrasyonunun 100–250 g/l aralığında yapılacak deneylerde en yüksek bakır ekstraksiyonunun elde edilebileceği anlaşılmaktadır. Amonyum persülfatın bozunmasının liç sıcaklığı ile yakından ilgili olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda amonyum persülfatın tamamının bozularak doğum halinde oksijen verdiği, buna karşın düşük liç sıcaklıklarında yapılacak çalışmalarda APS'nin kısmen bozunmasından dolayı ortamda yeterli miktarda oksijenin olmamasından dolayı metal ekstraksiyonunu düşürdüğü söylenebilir. Nitekim söz konusu grafikte düşük liç sıcaklığı ve düşük APS konsantrasyonunda yapılacak çalışmalarda bakırın hemen hemen hiç çözeltiliye geçmediği görülmektedir.

Şekil 7'de çözeltiliye geçen demir açısından oldukça fazla sayıda parametrenin etkin olduğu görülmektedir. Şekil 7 a, c, d ve g ile temsil edilen grafiklerde optimum bölgelerin var olduğu anlaşılmaktadır. Söz konusu şekilde yüksek APS konsantrasyonunda yapılacak deney şartlarında çözeltiliye yüksek miktarda demir geçeceği anlaşılmaktadır. Aynı durum yüksek liç sıcaklığında yapılacak deneylerde de benzer olmakla birlikte, liç sıcaklığının yüksek olduğu deney şartlarında özellikle asidik liç ortamında çözeltiliye geçen demirin fazla olması esasen beklenen bir durumdur. Ayrıca liç süresi kısa tutulmak üzere düşük



Şekil 6. Demir ekstraksiyonu için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi

sıvı/katı oranı ve reaktör doluluk kesrinde yapılacak deneylerde çözeltiye geçen demirin oldukça sınırlı miktarda olacağı anlaşılmaktadır.

Son olarak, elde edilen veriler ışığında model üzerinde çözüm noktaları belirlendi. Söz konusu çözüm noktalarında tahmini bakır ve demir ekstraksiyonunda yapılacak deneylerle ne kadar yaklaşılabileceğini ortaya koymak için seçilen 2 çözüm noktasında deneyler

yapılarak test edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4’de görülmektedir. Tablodan da görüleceği üzere bakır ve demir ekstraksiyonu tahmini ekstraksiyon değerlerine yakın olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan önerilen liç süresinin kısa olması (~ 10dk) ve bu sürede elde edilen bakır ekstraksiyon değerinin %54 civarında olması oldukça önemlidir. Zira basınç reaktöründe yapılan çalışmada liç hızının oldukça yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

Tablo 4. CCD modeline göre elde edilen çözüm noktaları ve deneysel sonuçların karşılaştırması.

Çözüm No	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	x <sub>5</sub>	x <sub>6</sub>	Tahmini		Deneysel	
							% Cu	% Fe	% Cu	% Fe
1	230.73	349.79	145.89	9.27	0.17	10.10	54.00	12.60	50.01	12.41
2	195.32	380.69	149.22	9.80	0.17	10.10	53.99	12.91	54.44	14.99

Tablo 5. Küre kalkopirit konsantrasyonunun farklı şartlarda liçi sonrası elde edilen örneklerin XRD analizi sonuçları.

Liç Sıcaklığı (°C)	Kalkopirit (CuFeS <sub>2</sub> )	Pirit (FeS <sub>2</sub> )	Kovellit (CuS)	Kuvars (SiO <sub>2</sub> )	Kalsit (CaCO <sub>3</sub> )
90	•	•	•	•	
110	•	•	•	•	•
150	•	•	•	•	•
175	•	•	•	•	•
200	•	•	•	•	

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Amonyum persülfat (APS) varlığında yüksek basınç reaktör sisteminde Küre kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu cevap yüzey yöntemi kullanılarak incelendi. Metallerin ekstraksiyon verimi üzerinde etkin olan parametreler bağımsız değişken olarak merkez kompozit dizaynı deney düzeni oluşturularak tanımlandı ve altı faktörlü deney tasarımı yapıldı. Belirlenen deney şartlarında 10 tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 86 adet deney gerçekleştirildi ve elde edilen veriler ışığında sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi yapıldı. Cevap değerlerinin model uyumunu gösteren parametrelerden biri olan R<sup>2</sup> değerinin demir için yüksek, bakır için düşük değerlere sahip olduğu belirlendi. R<sup>2</sup>’nin düşük olmasının muhtemel nedeni ara sıcaklıklarda meydana gelen ve elementel Çözeltiye geçen demir iyonları açısından bakıldığında Cu/Fe seçicilik oranının ümit verici olduğu görülmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonrası, liç mekanizmalarının açıklanmasına katkıda bulunmak amacıyla farklı liç sıcaklıklarında elde edilen bakiyelerin XRD ile mineralojik analizleri gerçekleştirildi. Belirlenen mineral fazları Tablo 5’de görülmektedir. Tablodan görüldüğü üzere çeşitli sıcaklıklarda yapılan liç deneyleri sonucu elde edilen bakiyelerin tamamında kalkopiritin varlığını

koruduğu anlaşılmakla birlikte bir kısmının kovellite dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca orijinal kalkopirit konsantrasyonunun mineralojik analizinde tespit edilemeyen çeşitli mineral fazlarının (kuvars, kalsit) liç bakiyesinde görülmesi dikkat çekicidir ve ayrıca incelenmesi gereken bir husustur.

kükürten kaynaklanan pasifizasyon etkisi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca çok sayıda parametrenin bağımsız değişken olarak tanımlanarak parametrelerin inceleme aralığının çok geniş tutulmasının da R<sup>2</sup> değerini olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Bu nedenlerden dolayı aynı çalışmanın cevap değerlerinin transforme edilmesi veya daha az sayıda bağımsız değişken tanımlayarak ve parametrelerin inceleme aralığını azaltarak yapılması halinde, model uyumunun artacağı düşünülmektedir.

Liç şartlarının optimizasyonu yapılırken ekstrakte edilen bakırın maksimum olmasına karşın çözeltiye geçen demirin minimum olduğu şartlar hedef alındı. Elde edilen çözüm noktalarından iki tanesi seçildi ve belirlenen şartlarda deneyler yapılarak tahmini cevap değerleri ile karşılaştırıldı. Buna göre 195.32 g/l APS konsantrasyonu, 380.69 dev/dk karıştırma hızı, 149.22 °C liç sıcaklığı, 9.80 çözelti/g kalkopirit konsantrasyonu, 0.17 çözelti/300 ml reaktör doluluk kesrinde ve 10.10 dk liç süresi şartlarında bakırın yaklaşık % 55’i ekstrakte edilirken çözeltiye geçen demirin % 15 olduğu belirlendi.



### **Teşekkür (Acknowledgements)**

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 106M177 nolu araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Gurubu Başkanlığı'na teşekkürlerini sunmaktadır.

### **KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- [1] Prasad, S., Pandey, B.D. (1998) 'Alternative processes for treatment of chalcopirite', *Minerals Engineering*, Vol. 11, pp. 763-781.
- [2] Stott, M.B., Watling, H.R., Franzmann, P.D., Sutton, D. (2000) 'The Role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopirite during bioleaching', *Minerals Engineering*, Vol. 13, pp. 1117-1127.
- [3] Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M. (1997) 'A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopirite leaching', *Hydrometallurgy*, Vol. 47, pp. 37-45.
- [4] Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M. (2001) 'Enhancement of chalcopirite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulphate solutions', *Hydrometallurgy*, Vol. 60, pp. 185-197.
- [5] Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F. (2000) 'The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopirite in acidic solutions', *Hydrometallurgy*, Vol. 56, pp. 189-202.
- [6] Dreisinger, D., Abed, N. (2002) 'A fundamental study of the reductive leaching of chalcopirite using metallic iron part: kinetic analysis', *Hydrometallurgy*, Vol. 66, pp. 37-57.
- [7] Han, K.N., Meng, X. (2003) 'Recovery of copper from its sulphides and other sources using halogen reagents and oxidants', *Minerals & Metallurgical Processing*, Vol. 20, pp. 160-164.
- [8] Koleini, J.S.M., Aghazadeh, V., Sandstrom, A. (2011) 'Acidic sulphate leaching of chalcopirite concentrates in presence of pyrite', *Minerals Engineering*, Vol. 24, pp. 381-386.
- [9] Bjorling, G., Faldt, I., Lindgren, E., Toromanov, I. (1976) 'A nitric acid route in combination with solvent extraction for hydrometallurgical treatment of chalcopirite', In *Extractive Metallurgy of Copper*, AIME, Vol. 2, pp. 725-737, New York.
- [10] Maurice, D., Hawk, J.A. (1998) Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopirite, *Hydrometallurgy*, Vol. 49, pp. 103-123.
- [11] Tamagawa, T., Tabaian, S.H., Fu, N.X., Kobayashi, M., Iwasaki, I. (2000) 'Extraction of copper from chalcopirite concentrates without sulphuric acid generation via chlorination, Part 1: gaseous chlorination of sulphide concentrates', *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 17, pp. 259-263.
- [12] Sarvesware, K., Rao, K., Ray, H.S. (1998) 'A new look at characterisation and oxidative ammonia leaching behaviour of multimetal sulphides', *Minerals Engineering*, Vol. 11, pp. 1011-1024.
- [13] Feng, D., Van Deverter, J.S.J. (2002) 'Leaching behavior of sulphides in ammoniacal thiosulphate systems 2', *Hydrometallurgy*, Vol. 63, pp.189-200.
- [14] Havlik, T., Miskufova, A., Tatarka, P. (2001) 'Modern methods of oxidative chalcopirite leaching', *Acta Metallurgica Slovaca*, Vol. 4, pp. 62-68.
- [15] Ting-Sheng, Q., Guang-Hua, N., Jun-Feng, W., Li-Feng, C. (2007) 'Kinetic process of oxidative leaching of chalcopirite under low oxygen pressure and low temperature', *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, pp. 418-422.
- [16] Mcdonald, R.G., Muir, D.M. (2007) 'Pressure oxidation leaching of chalcopirite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products', *Hydrometallurgy*, Vol. 86, pp. 191:205.
- [17] Padilla, R., Pavez, P., Ruiz, H. (2008) 'Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopirite at high pressure in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>', *Hydrometallurgy*, Vol. 91, pp. 113-120.
- [18] Akçıl, A. (2002) 'A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Küre copper mine Turkey', *Minerals Engineering*, Vol. 15, pp. 1193-1197.
- [19] Touro, F.J. (1976) 'Oxidation-leaching of chalcopirite, United States Patent, 3 962 402.
- [20] Padilla, R., Vega, D., Ruiz, M. C. (2007) 'Pressure leaching of sulfidized chalcopirite in sulfuric acid-oxygen media', *Hydrometallurgy*, Vol. 86, pp. 80-88.
- [21] Jackson, E. (1986) 'Hydrometallurgical extraction and reclamation', Ellis Harwood Ltd., pp. 56-61, Newyork,
- [22] Vogel, A.I. (1989) 'Vogel's textbook of quantitative chemical analysis', 5th edition, ISBN:0-582-44693-7, London.
- [23] Montgomery, C. D. (2001) 'Design and Analysis of Experiments', 5<sup>th</sup> Edition, A.B.D.
- [24] Kul, S. (2004) 'Cevap Yüzey Yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi', Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyoistatistik Anabilim Dalı, Mersin.

