



## Giriş

Konverter ve flaş fırın cürufları pirometalurjik bakır üretimi sırasında oluşur ve genellikle önemli miktarlarda bakır, kobalt, nikel ve çinko gibi değerli metalleri içerir. Bir izabe yöntemi olan flaş fırın yöntemi, uygulaması çok duyarlı olan bir yöntemdir. Flaş izabeden elde edilen matın bakır içeriği %50'nin üzerinde olup, önemli miktarda bakırın cürufla birlikte atılması söz konusudur(Boyrazlı vd. 2006, Altundoğan vd. 2006).

Son yıllarda bakır üretim artışı cürufların değerlendirilmesi için yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmaların büyük çoğunluğunda hidrometalurjik yöntemler kullanılarak bakır, kobalt ve nikel gibi değerli metallerin kazanılmasına çalışılmıştır (Boyrazlı vd. 2006, Altundoğan vd. 2006).

Bu çalışmada cüruflarda genellikle metalik veya sülfürlü bileşikler halinde bulunan bakırın sülfürik asit-peroksitli ortamda liçi sırasında başta liç kinetiği olmak üzere elde edilen metal kazanım verimleri üzerine çeşitli parametrelerin etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## Materyal ve yöntem

### Kullanılan malzemeler

Karadeniz Bakır İşletmeleri(KBİ)-Samsun'dan temin edilen cüruf karışımının yükseltgen ortamdaki liç şartlarını araştırmak amacıyla yapılan bu çalışmada liç vasıtası olarak çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanmış sülfürik asit ve hidrojen peroksit karışımından oluşan liç çözeltisi kullanılmıştır. Örnekler, genellikle metalik, sülfürlü ve az miktarda oksitli bileşikler halinde bulunmaktadır.

Cüruf numuneleri, boyut küçültme işlemlerinden sonra deneylerde kullanılmak üzere 5 farklı fraksiyona ayırdı. Cüruf karışımının metaller yönünden analizi mikrodalga teknikleri kullanılarak yapıldı. Örneklerin tamamının sıvı faza alınmasının ardından, çözeltilerin metal analizleri atomik

tirildi (Şekil 1a). Liç deneylerinde, % 96'lık sülfürik asit ve %35'lik hidrojen peroksit çözeltileri kullanıldı.

Tane boyutunun etkisinin araştırıldığı deneyler dışındaki tüm liç deneyleri -200 mesh (75µm) tane boyutundaki cüruf örnekleriyle gerçekleştirildi. Liç işlemi, su banyosuyla teçhiz edilmiş çoklu manyetik karıştırıcıda(Şekil 1b) yaklaşık 400 devir/dk karıştırma hızında gerçekleştirildi.

Liç vasıtalarının etkinliğini araştırmaya yönelik bazı ön denemeler ve uygun liç şartlarının belirlenmesi için önce  $H_2SO_4$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonunun metal kazanımı üzerindeki etkisi birlikte incelendi. Bunun için 0.1-3.0 M  $H_2SO_4$  ve 0.5-4.0 M  $H_2O_2$  aralığında farklı konsantrasyonlara sahip liç çözeltileri ile 1/100 cüruf/çözelti oranında, 30 °C sıcaklıkta ve 120 dk. liç süresince deneyler yapılarak bakır ve çinkonun çözeltiye maksimum, demirin ise minimum miktarda geçtiği şartlar belirlendi. Tane boyutunun liç verimi üzerindeki etkisini incelemek için aynı şartlarda farklı tane boyutuna sahip cüruf karışımı örnekleri ile çalışmalar sürdürüldü.

Liç kinetiğinin belirlenmesi için yapılan deneylerde, katı/sıvı oranı 1/100 olmak üzere, sıcaklığın, peroksit konsantrasyonunun ve sülfürik asit konsantrasyonunun metallerin kazanımı üzerine etkisi süreye bağlı olarak incelendi.

Liç sıcaklığının metallerin liç kinetiği üzerine etkisini incelemek için 2.00 M  $H_2O_2$  ve 0.25 M  $H_2SO_4$  içeren çözeltilerle, 1/100 katı/sıvı oranında 5-240 dakika arasında değişen sürelerde ve 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildi.

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun liç kinetiği üzerine etkisinin ortaya konulması için 30 °C'de 0.25 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu sabit tutularak 0.5, 1.0, 2.0 ve 3.0 M  $H_2O_2$  içeren çözeltilerle süreye bağlı liç deneyleri gerçekleştirildi.

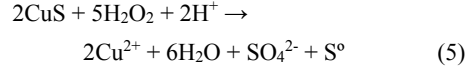
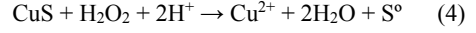


(a)



(b)

kükürdü sülfata kadar yükseltgenmektedir. Diğer taraftan liç ortamının oksidatif potansiyeli yeterli olmadığı durumda aşağıdaki reaksiyonlar gereği elementel kükürt oluşabilir.



**Tablo 1.** Cüruf karışımı kimyasal analizi

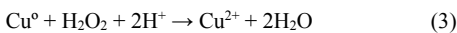
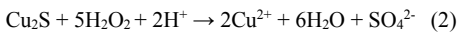
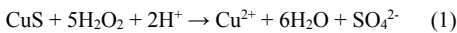
Bileşenler	İçerik, %
Cu	3.00
Fe	31.72
Zn	4.01
Ni	0.01
Co	0.11

*Şekil 1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi. (a), Su banyosuyla teçhiz edilmiş çoklu manyetik karıştırıcı (b).*

Son olarak sülfürik asit konsantrasyonunun liç kinetiği üzerine etkisini ortaya koymak için aynı sıcaklık ve katı/sıvı oranı şartlarında 2.0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yanında 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltilerle süreye bağlı olarak liç deneyleri yapılarak, filtreleme sonrası metal analizleri gerçekleştirildi.

## Sonuçlar ve tartışma

Deneylerde kullanılan cüruf karışımının yapılan kimyasal analizi Tablo 1.'de verilmiştir. Cüruf karışımının demirin yanı sıra bakır ve çinko içerdiği görülmektedir. İki farklı kaynaktan gelen cüruf karışımının esasen bakır ve demir sülfürlerin bir karışımı olduğu söylenebilir. Dolayısıyla sülfürik asit varlığında hidrojen peroksit ile yapılan bir liç çalışmasında aşağıdaki reaksiyonların oluşması mümkündür.



Reaksiyonlardan da görüldüğü gibi, ortamdaki

Bütün metallerin asidik ortamda çok iyi çözümlerinden dolayı, yüksek metal kazanımlarına ulaşmak için asidik liç çözeltileri tercih edilirler(Turan ve Kalender, 2014). Bu çalışmada, cüruf karışımının sülfürik asit ve hidrojen peroksitle ayrı ayrı liç edilebilirliğini ortaya koymak için ön denemeler yapılmıştır. Bu ön denemelerin tamamı 30 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 100/1 sıvı/katı oranında gerçekleştirildi. Sadece H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün kullanıldığı deneylerde asit konsantrasyonunun metal kazanımı üzerindeki etkisi 0.1–3.0 M gibi geniş bir aralıkta incelendi. Elde edilen sonuçlara göre cüruf karışımından kazanılan bakır ve çinko miktarı sırasıyla % 18 ve % 75 civarında iken çözeltiye geçen demirin % 62 civarında olduğu belirlendi. 0.1–4.0 M konsantrasyon aralığında kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin metal kazanımı üzerindeki etkisi incelendiğinde, bakır ve çinko kazanımı sırasıyla % 3 ve % 7 civarında olurken çözeltiye geçen demirin eser miktarda olduğu belirlendi.

Ön denemelerde, sülfürik asit ve hidrojen peroksitin tek başına bir liç reaktifi olarak kullanıldığında metal kazanım verimlerinin tatminkâr seviyelerde olmadığı ve düşük sıvı/katı oranlarında yapılan deneylerde, liç çözeltisinin aşırı miktarda köpürerek izotermal

ekzotermik reaksiyonlardan kaynaklanan kontrolsüz köpürmelerin önüne geçmek için sonraki deneylerin tamamında sıvı/katı oranı 100 ml çözelti/g cüruf olacak şekilde sabit tutuldu.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun metal kazanımı üzerindeki etkileri birlikte incelendiğinde artan asit ve peroksit konsantrasyonu ile birlikte metal kazanımının arttığı görüldü(Şekil 2).

Sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltiye geçen demir miktarının 1.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonuna kadar artış gösterdiği ve yaklaşık %40'nın çözeltiye geçtiği, aynı liç şartlarında çinkonun yaklaşık % 65, bakırın ise % 90 oranında kazanıldığı görülmektedir.

Liç işlemlerinde önemli bir kirletici olarak görülen demirin çözeltiye geçmediği ya da minimum geçtiği değerli metallerin ise maksimum miktarda geçtiği şartlar önemlidir. Yüksek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda yapılan deneylerde bakır ve çinko kazanım verimi yüksek olurken aynı şartlarda demirinde yüksek oranda çözündüğü görüldüğünden düşük asit konsantrasyonunda çalışılması gerektiği anlaşılmıştır.

2.00 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlarında yapılan liç deneylerinde cüruf karışımından bakırın % 70.83'ü, çinkonun % 13.84'ü çözeltiye geçerken, demirin % 5.51 oranında çözündüğü belirlenmiştir.

Cüruf/çözelti oranı 1/100 olacak şekilde 2.00 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren liç çözeltileri ile 30–50 °C aralığında seçilerek sıcaklığın liç kinetiği üzerine etkisi incelenmiştir(Şekil 3). Fe ve Zn kazanım verimlerinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı Cu'nun ise 90 dk'lık bir sürenin sonunda zamana bağlı olarak fazla değişiklik göstermediği söylenebilir.

Liç işlemlerinde, ortamda peroksit olması durumunda metal kazanım veriminin sürekli artması beklenir(Antonijević vd.1997). Dolayısıyla belli bir sürenin sonunda çözünme

reaksiyonunun sonlanması, ya peroksitin tamamen reaksiyonda harcanarak tüketilmesi veya reaksiyon sırasında elementel kükürt oluşumu sonucu yüzeyin kükürtle kaplanarak pasifizasyonun gerçekleşmesi şeklinde yorumlanabilir. Deneyler sırasında liç çözeltisinin yüzeyinde gözle görülebilecek miktarda kükürt oluşumu tespit edilmiştir. Antonijević vd.(1997) yaptıkları peroksit ile piritin oksidasyonu çalışmasında, sülfür kükürdünün kademel olarak önce S<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ve S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>'ye yükselttiğini daha sonra peroksit etkisiyle S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> kısmen sülfata yükseltgenirken, kısmen de asit etkisiyle HS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>'ye dönüştüğünü ve bunun da aşağıdaki reaksiyon gereği kısmen elementel kükürde dönüştüğünü ifade eden bir mekanizma önermektedir.



Sülfürlü minerallerin farklı liç vasıtaları ile liç kinetiğinin araştırıldığı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan kinetik modeller yüzey reaksiyonu kontrollü küçülen partikül modeli (Bayrakçeken vd., 1990a-1990b; Cheng ve Lavson, 1991a-1991b; Papangelakis ve Demopoulos, 1991; Antonijević vd., 1993; Antonijević vd., 1997) ve difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modelleridir (Karaca vd., 1997; Bodas ve Mathur, 1997; Ruiz ve Padilla, 1998; Vracar ve Cerovic, 2000).

Sonuçlar iki farklı kinetik modele uygulanmıştır. Yüzey reaksiyonu kontrollü küçülen partikül modeli için önerilen aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$k_p t = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (7)$$

Burada,

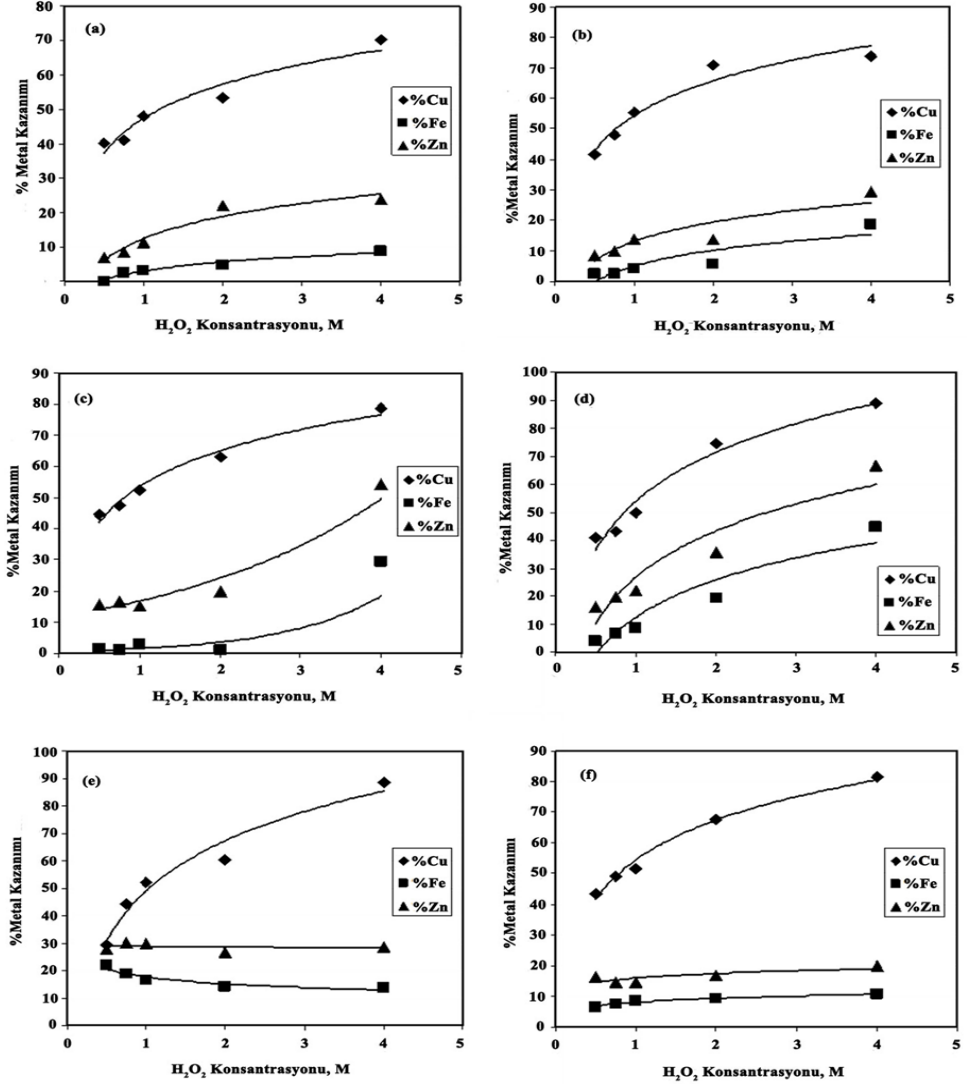
x: herhangi bir t (dk) anındaki dönüşüm kesri.

k: yüzey reaksiyonu kontrollü model için birinci mertebeden görünür hız sabiti (dk<sup>-1</sup>).

Diğer taraftan difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeli için önerilen eşitlik ise,

$$k_d t = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) \quad (8)$$

*KBİ cürüflarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç kinetiğinin incelenmesi*



*Şekil 2. Cürüf karışımından metallerin kazanımına H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun etkisi [liç sıcaklığı: 30°C, liç süresi: 120 dk, Cürüf/Çözelti oranı: 1/100 g/ml, tane boyutu: -200mesh, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, M; (a):0.10; (b):0.25; (c):0.50; (d): 1.00; (e):2.00; (f):3.00]*

şeklinde olup, burada  $k_d$  ( $dk^{-1}$ ), difüzyon kontrollü kinetik model için birinci mertebe görünür hız sabitidir.

Farklı liç sıcaklığında süreye bağlı olarak elde edilen Cu kazanım verimlerinin, ilk 90 dk'lık bölümünün kinetik modellere uygulanması sonucu reaksiyonun difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uyduğu belirlendi. Elde edilen grafik Şekil 4'de, bu doğrulara ait regresyon katsayıları ve eğimlerden hesaplanan hız sabitleri ise Tablo 2'de görülmektedir.

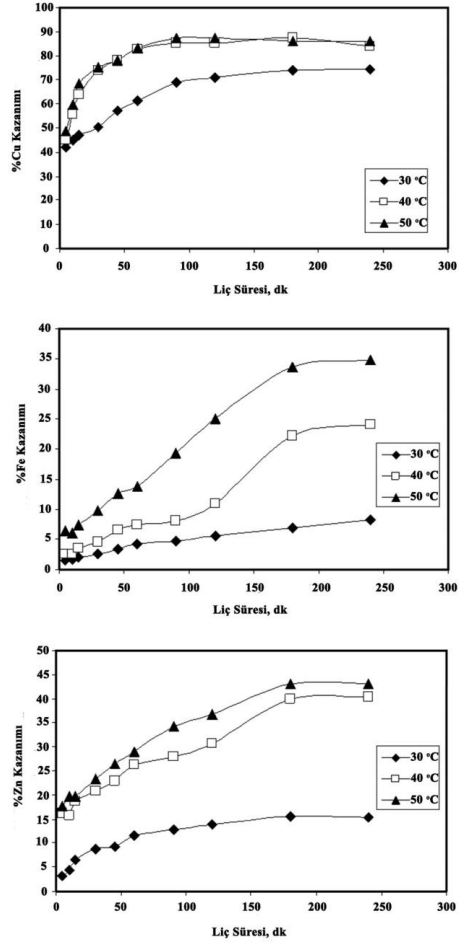
Hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit ile liç işlemi sırasında bakırın kazanımı için aktivasyon enerjisi Arrhenius ilişkisinden faydalanılarak bulundu. Arrhenius eşitliği:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (9)$$

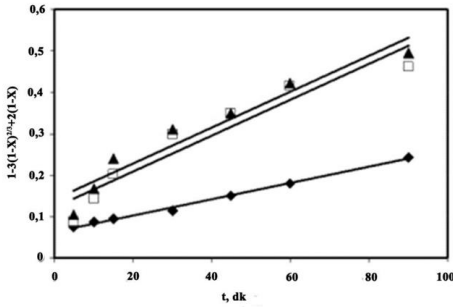
şeklinde olup, burada A: Arrhenius sabiti.  $E_a$ : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol). R: İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol K). T: Mutlak sıcaklık (K). Bakır kazanımı için aktivasyon enerjisi 31.63 kJ/mol Cu olarak hesaplanmıştır.

Ancak  $H_2O_2$  konsantrasyonunun 2.0 M'dan 3.0 M'a çıkarılması sonucunda Cu kazanım verimindeki artışın daha fazla olduğu açıktır. Bu konsantrasyonda ekzotermik bozunma reaksiyonunun daha hızlı olması nedeniyle izotermal şartların sağlanması güç olmaktadır.

Sülfürik asit konsantrasyonunun 0.25 M'de sabit tutulmasıyla metallerin liç kinetiği üzerine peroksit konsantrasyonunun etkisi aynı katı-sıvı oranında ve 30°C'de incelenmiştir. Artan hidrojen peroksit konsantrasyonu ile bakır kazanım verimlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 5).



Şekil 3. Cüruf karışımından metallerin kazanımına sürenin ve sıcaklığın etkisi [sıvı/katı oranı: 100 ml çözelti/g cüruf,  $H_2O_2$  konsantrasyonu: 2.00 M,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu: 0.25 M]



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen  $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$  grafikleri (Cürüf/Çözelti oranı : 1:100; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons: 2.00 M; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kons.: 0.25 M; Sıcaklıklar: ◆ 30°C, □ 40°C, ▲ 50°C)

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda belirlenen hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık (°C)	$k \times 10^{-3}$	R <sup>2</sup>
30	2.0	0.9949
40	4.4	0.9094
50	4.3	0.9280

Peroksit konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen bakır kazanım verimleri, difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uygulanmış ve peroksit konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen model doğruları şekil 6'da, bu doğrulardan elde edilen hız sabitleri ve korelasyon katsayıları ise tablo 3'de verilmiştir.

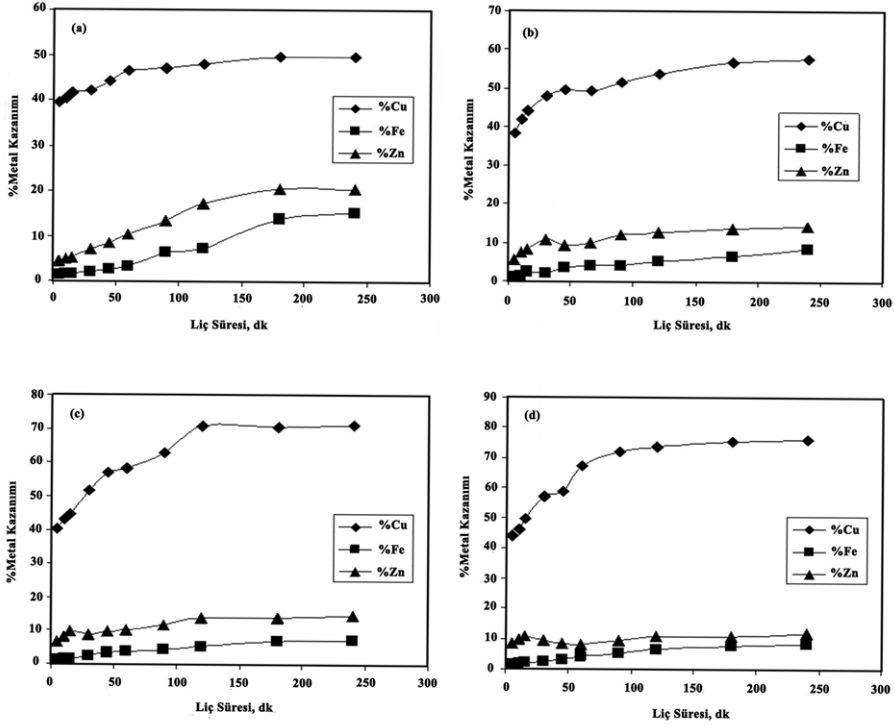
Vracar vd. (2000) bakır sülfürün CaCl<sub>2</sub> ile liç kinetiğini araştırdıkları çalışmada başlangıç klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı hız sabitlerinin logaritmasını grafiğe alarak elde ettikleri doğrunun eğiminden, liç reaksiyonunun klorür konsantrasyonuna göre kaçınıcı mertebeden olduğunu belirlemişlerdir.

Bu çalışmada da aynı yöntem peroksite göre reaksiyon mertebesinin belirlenmesinde kullanılmış, bakırın kazanım veriminin araştırılan konsantrasyon aralığında peroksit konsantrasyonuna bağlılığının birinci mertebeden olduğunu belirlenmiştir.

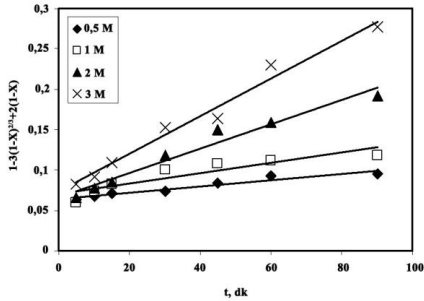
Cürüf karışımının peroksit varlığında, asit liçi ile metallerin kazanımına H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi 1/100 katı/sıvı oranında, 2.0 M peroksit konsantrasyonunda ve 30 °C'de konsantrasyonun 0.25–1.50 M arasında değiştirilmesiyle incelendi (Şekil 7). Ayrıca sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen model grafiği Şekil 8'de ve farklı asit konsantrasyonları için belirlenen hız sabitleri ile korelasyon katsayıları Tablo 4'de görülmektedir. Artan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ile birlikte metallerin kazanımı çok fazla değişmemektedir(Şekil 7). 90 dakika liç süresine kadar çözeltiliye geçen bakır miktarı artarken, daha uzun sürelerde, elementel kükürdün oluşmasından dolayı metal kazanım veriminin değişmediği görülmüştür.

Sabit peroksit konsantrasyonunda yapılan deneylerde, kullanılan peroksit miktarının yeterli olduğu ve liç ortamının oksidatif potansiyelinin yüksek olmasından dolayı sülfür kükürdünün elementel kükürde yükseltgenerek söz konusu liç süresi sonunda sülfür kükürdünün büyük bir kısmının elementel kükürde dönüştüğü düşünülmektedir.

Şekil 7, şekil 8 ve korelasyon katsayılarına bakılarak cürüf karışımından bakır kazanımının difüzyon kontrollü küçülen çekirdek kinetik modeline uyduğu söylenebilir. Ancak peroksit miktarının sabit tutulması ile gerçekleştirilen çalışmada, elde edilen metal kazanım verimleri asit konsantrasyonu ile fazla değişmemektedir. Dolayısıyla liç işlemi sırasında reaksiyonu kontrol eden reaktanın büyük ölçüde hidrojen peroksit olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5. Cüruf karışımından metallerin kazanımına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun süreye bağlı olarak etkisi (Cüruf/Çözelti oranı : 1: 100; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kons.: 0.25 M; Sıcaklık: 30 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kons.: (a) 0.5 M, (b) 1.0 M, (c) 2.0 M, (d) 3.0 M)



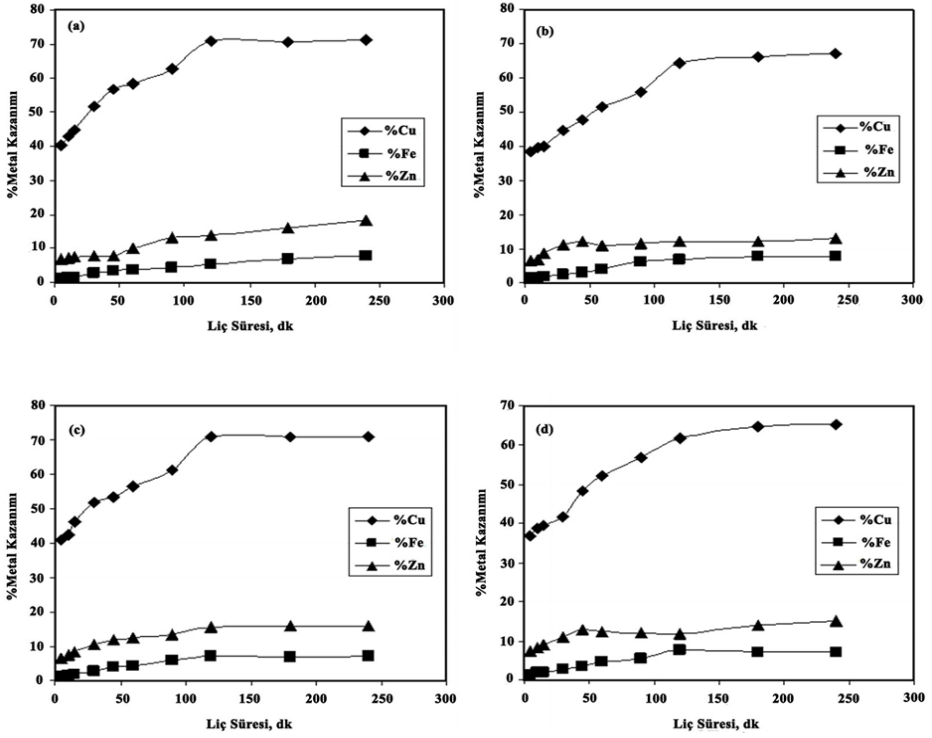
Şekil 6. Farklı peroksit başlangıç konsantrasyonları için elde edilen  $t-1-3(1-X)^3+2(1-X)$  grafikleri (Cüruf/Çözelti oranı : 1: 100; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kons.: 0.25 M; Sıcaklık: 30 °C)

Tablo 3. Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında Cu liçi için belirlenen hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

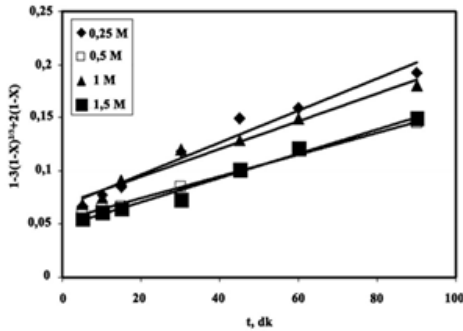
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Kons. M	kx10 <sup>4</sup>	R <sup>2</sup>
0.5	4.0	0.9386
1.0	6.0	0.8200
2.0	15.0	0.9650
3.0	23.0	0.9801



KBİ cürüflarının  $H_2O_2$  ortamında  $H_2SO_4$  ile liç kinetiğinin incelenmesi



Şekil 7. Cürüf karışımından metallerin kazanımına  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun süreye bağlı olarak etkisi (Cürüf/Çözelti oranı : 1 : 100;  $H_2O_2$  kons.: 2.00 M; Sıcaklık: 30 °C,  $H_2SO_4$  kons.: (a) 0.25 M, (b) 0.50 M, (c) 1.00 M, (d) 1.50 M)



Şekil 8. Farklı  $H_2SO_4$  başlangıç konsantrasyonları için elde edilen  $t-1-3(1-X)^{3/2}+2(1-X)$  grafikleri (Cürüf/Çözelti oranı : 1 : 100;  $H_2O_2$  kons.: 2.0 M; Sıcaklık: 30 °C).

Tablo 4. Farklı  $H_2SO_4$  konsantrasyonlarında Cu liçi için belirlenen hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

$H_2SO_4$ Kons., M	$k \times 10^{-4}$	$R^2$
0.25	15.0	0.965
0.50	10.0	0.997
1.00	13.0	0.973
1.50	11.0	0.984

### Genel Sonuçlar

Karadeniz Bakır İşletmeleri'nden temin edilen cürüf karışımından hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit liçi ile metallerin kazanımları ve Cu liç kinetiğinin incelenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- 1- Temin edilen cüruf örneklerinin yapılan kimyasal analizleri sonucu, Cu, Fe ve Zn içeriği sırasıyla % 3.00, % 31.72 ve % 4.01 olduğu belirlendi.
- 2- Konsantr bir bakır çözeltisi elde edebilmek amacıyla 1/10 katı/sıvı oranında farklı hidrojen peroksit ve sülfürik asit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerle yapılan ön denemeler sonunda, artan asit ve peroksit konsantrasyonlarına bağlı olarak ve ortamda mevcut katı madde miktarının yüksek oluşu nedeniyle, hidrojen peroksidin bozunma hızının artması ve bozunma reaksiyonunun ekzotermik oluşu nedeniyle izotermal şartların bozulduğu ve reaksiyonun kontrollü bir şekilde ilerlemediği belirlenmiştir. Ayrıca liç reaktanı olarak hidrojen peroksit ve sülfürik asit çözeltilerinin tek başına kullanıldığı deneylerde ise tatminkar metal kazanım verimlerinin elde edilemediği ve özellikle yüksek asit konsantrasyonunda yapılan deneylerde çözeltiye geçen demir miktarının çok yüksek olduğu belirlendi.
- 3-  $H_2SO_4$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonunun metal kazanımı üzerindeki etkisi birlikte incelendi. Buna göre artan konsantrasyon ile birlikte metal kazanım verimlerinin de arttığı belirlendi. Sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltiye geçen demir miktarının 1.00 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna kadar artış gösterdiği ve yaklaşık % 40'nın çözeltiye geçtiği belirlendi. Aynı liç şartlarında çinkonun yaklaşık % 65' nin ve bakırın ise % 90' nın kazanılabildiği belirlendi.  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun yüksek olduğu deney şartlarında elde edilen bakır ve çinko kazanımlarının yüksek olmasına rağmen aynı şartlarda çözeltiye geçen demir miktarının da yüksek olmasından dolayı düşük asit konsantrasyonunda çalışılması gerektiği anlaşılmıştır.
- 4- Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak yürütülen liç deneylerinden, artan sıcaklık ile metallerin çözünme hızının arttığı belirlenmiştir. 0.25 M  $H_2SO_4$  ve 2.00 M  $H_2O_2$  içeren karışımlarla 30–50°C arasında değişen sıcaklıklarda süreye bağlı olarak yapılan deneylerle elde edilen sonuçlar, yüzey reaksiyonu kontrollü küçülen tanecik modeline ve difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uygulanmış, yapılan regresyonel analizler sonucu verinin difüzyon kontrollü modelle iyi bir uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca bakır liçinin aktivasyon enerjisi 31.63 kJ/mol Cu olarak hesaplanmıştır.
- 5- Liç kinetiğinin hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlılığını ortaya koymak için yapılan deneylerde, artan peroksit konsantrasyonu ile liç hızının az bir miktar arttığı ve liç reaksiyonunun peroksit göre mertebesinin 0.5-3.0 M konsantrasyon aralığında yaklaşık 1 olduğu belirlenmiştir.
- 6- Cüruf karışımından bakırın çözünme kinetiğinin sülfürik asit konsantrasyonuna bağlılığını ortaya koymak üzere yapılan deneyler, 0.25-1.50 M  $H_2SO_4$  konsantrasyon aralığında incelendi ve reaksiyonun  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak difüzyon kontrollü ilerlediği belirlendi

## Teşekkür

Bu çalışma FÜBAP tarafından desteklenen MF.11.05 nolu “KBİ Konverter ve Flaş Fırın cüruflarının Hidrojen Peroksitli Ortamda Sülfürik Asitle Liç Kinetiğinin İncelenmesi” adlı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Desteklerinden dolayı FÜBAP’ a ve M.D. Turan’a teşekkür ederim.

## Kaynaklar

- Boyrazlı, M., Altundoğan, H.S. ve Tümen, F., (2006). Recovery of Metals From Copper Converter Slag by Leaching with  $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ , *Canadian Metallurgical Quarterly*, **45**, 2, 145-151
- Altundoğan, H.S., Boyrazlı, M. ve Tümen, F., (2004). A Study on the Sulphuric Acid Leaching of Copper Converter Slag in the Presence of Dichromate, *Minerals Engineering* **17**, 465-467

- Turan, M. D. ve Kalender L., (2014). An Alternative Approach for the Metal Production from Copper Slag, *Current Physical Chemistry*, **4**, 313-317
- Antonijević, M.M., Dimitrijevic, M. ve Jankovic, Z., (1997). Leaching of Pyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid, *Hydrometallurgy*, **46**, 71-83
- Bayrakçeken, S., Yaşar, Y. ve Çolak, S., (1990a). Leaching of FeS in Aqueous Chlorine Solution, *Hydrometallurgy*, **25**, 357-365
- Bayrakçeken, S., Yaşar, Y. ve Çolak, S., (1990b). Kinetics of Chlorination of Pyrite in Aqueous Chlorine Suspension, *Hydrometallurgy*, **25**, 27-36
- Cheng, C. Y. ve Lawson, F., (1991a). The Kinetics of Leaching Chalcosite in Acidic Oxygenated Sulphate-Chloride Solutions, *Hydrometallurgy*, **27**, 249-268
- Cheng, C. Y. ve Lawson, F., (1991b). The Kinetics of Leaching Covellite in Acidic Oxygenated Sulphate-Chloride Solutions, *Hydrometallurgy*, **27**, 269-284
- Antonijević, M.M., Dimitrijevic, M. ve Jankovic, Z., (1993). Investigation of Pyrite Oxidation by Potassium Dichromate, *Hydrometallurgy*, **32**, 61-72
- Papangelakis, V. G., Georgio, D. ve Rubisov, D.H., (1991). Acid Pressure Oxidation of Pyrite: Reaction Kinetics, *Hydrometallurgy*, **25**, 309-325
- Karaca, S., Kadioğlu, Y., Bayrakçeken, S. ve Gülaboğlu, M.Ş., (1997). Chlorination Kinetics of Pyrite Mineral in Two Turkish Lignites, *Fuel Processing Technology*, **50**, 225-234
- Bodas, M.G., ve Mathur, S. B., (1997). Studies in Reduction – Roast Leaching Ion Exchange of Copper Converter Slag From an Indian Copper Complex, Ghatshila, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 5419-5424
- Ruiz, M.C., ve Padilla, R., (1998). Copper Removal From Molybdenite Concentrate by Sodium Dichromate Leaching, *Hydrometallurgy*, **48**, 313-325
- Vracar, R.Z., Parezanovic, I.S. ve Cerovic, K. P., (2000). Leaching of Copper (I) Sulfide in Calcium Chloride Solution, *Hydrometallurgy*, **58**, 61-267

## Investigation of leaching kinetics of KBI slags with sulfuric acid in hydrogen peroxide medium

### Extended abstract

This study was conducted to investigate the extraction and leaching kinetics of metals as a result of applying leaching process to KBI (Samsun) Converter- flash slag mixtures in a hydrogen peroxide environment with sulphuric acid. As a result of chemical analyses of slag samples, Cu, Fe and Zn contents were determined as 3.00%, 31.72%, and 4.01%, respectively. In the studies conducted with solutions having different hydrogen peroxide and sulphuric acid concentrations in 1:10 solid/liquid ratio to determine a concentrated copper solution, it was determined that decomposition rate of hydrogen peroxide increased and the decomposition reaction was exothermic based on the increased acid and peroxide concentrations and because of the high amount of current solid matter in the medium, therefore, the isothermal conditions were deteriorated and the reaction did not proceed in a controlled manner. It was determined in the experiments in which hydrogen peroxide and sulphuric acid solutions were used alone as leaching reactant that satisfactory metal extractions could not be obtained and the amount of iron passing into the solution was very high especially in the experiments carried out in high acid concentration. Depending on the concentration of sulphuric acid, it was determined that the amount of iron passing into the solution increased up to 1.00 M  $H_2SO_4$  concentration and approximately 40% of them passed into the solution. At the same conditions, it was determined that about 65% of zinc and 90% of copper were extracted. Although the copper and zinc extraction obtained under the experimental conditions with a high  $H_2SO_4$  concentration was high, the amount of iron passing into the solution was also high in the same conditions, therefore it was understood that it should be studied at low acid concentration.

It was found in the studies investigating the effect of temperature that extraction rate of the metals increased with increasing temperature. The results obtained from the experiments performed with mixtures containing 0.25 M  $H_2SO_4$  and 2.00 M  $H_2O_2$  depending on the time at the temperatures varying between 30–50 °C were applied to surface reaction controlled shrinking grain model and diffusion

controlled shrinking core model, it was revealed as a result of the regression analyses that data showed a good agreement with the diffusion controlled model. Furthermore, activation energy of the copper leach by this method was calculated as 31.63 kJ/mol Cu with the help of Arrhenius equation.

The experiments conducted to demonstrate the dependence of leaching kinetics on hydrogen peroxide concentration showed that leaching rate slightly increased with the increasing peroxide concentration and the level of leaching reaction was determined to be approximately 1 in concentration range of 0.5-3.0 M compared to peroxide.

The experiments carried out to reveal the dependence of the copper extraction kinetics on the sulphuric acid concentration were examined in the concentration range of 0.25-1.50 M  $H_2SO_4$  and it was found that the reaction progressed in diffusion controlled way depending on  $H_2SO_4$  concentration.

**Keywords;** Copper converter-Flash slag, Peroxide leaching, Leaching kinetics