**Bakır cüruflarından metallerin kazanılması**

Ayşe Vildan BEŞE\*

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

 \*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ayşe Vildan BEŞE, vbese@atauni.edu.tr

**Öz**

Bakır yerkabuğunda yaygın olarak bakır-demir-sülfür ve bakır sülfür mineralleri, daha az oranda ise oksit mineralleri olarak bulunur. Endüstriyel olarak saf bakır metali pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemle üretilir. Üretilen bakırın yaklaşık %80’i pirometalurjik, % 20’si ise hidrometalurjik yöntemle elde edilir.Bakır cürufları, sülfürlü bakır cevherlerinden pirometalurjik yöntemle bakır üretimi sürecinde üretilen katı yan ürünlerdir. Dünya genelinde yılda yaklaşık olarak elli milyon ton cüruf üretilmektedir.Üretim tesislerinin yakınlarında açık alanlara korumasız olarak yığılan cüruflardaki Cu, Ni, Co ve Zn gibi metaller, atmosferik koşulların etkisi ile aktif hale geçerek toprak ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olur. Bundan dolayı cüruflar tehlikeli kimyasal sınıfında değerlendirilir. Cüruflar, metallerin kazanılacağı ikincil kaynaklar olarak ilgi çekicidir. Metali giderilmiş bakır cürufları, fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı inşaat sektörü, yol çapımı, çimento katkı malzemesi, aşındıcı alet yapımı gibi pek çok alanda değerlendirilebilir. Bu çalışma, bakır cüruflarından metallerin kazanılması üzerine yapılmış deneysel araştırmaların, çalışma koşulları ve metal kazanım başarılarına ilişkin genel bir değerlendirmedir.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır cürufu, Pirometalurji, Hidrometalurji, Metal kazanımı

**The recovery of metals from copper slags**

**Abstract**

Copper is most commonly found in the earth’s crust as copper-iron-sulfide and copper sulfide minerals and lesser extend in oxide minerals. Pure copper metal industrially is produced by pyrometallurgical and hydrometallurgical processes. While about 80% of produced copper is produced by pyrometallurgical process, the other 20% is produced by hydrometallurgical process. Copper slags are solid by- products produced during the pyrometallurgical production of copper from copper sulfides. Approximately fifty million tons of slag is produced annually worldwide. Metals such as Cu, Ni, Co and Zn in the slags, unprotected dumped in close to the production area, become active due to atmospheric conditions and cause soil and groundwater pollution. Therefore the slags are considered in the dangerous chemical category. Since slags contain metals, it is attractive as secondary source for metal recovery. The copper slags after recovering the metals can be utilized to make the products such as the construction industry, road construction, cement additives, abrasive tool etc. due to physical and mechanical properties. This study is an evaluation of experimental investigations on achievement of metals from slag, and study conditions of metal achievement.

**Keywords:** Copper slag, Pyrometallurgy, Hydrometallurgy, Metal recovery

**Giriş**

Bakırın insanlık tarihinde kullanılmaya başlamasının M.Ö. 10.000 yılına dayandığı tahmin edilmektedir. Bakır, hoş rengi ve kolay işlenebilme özelliklerinden dolayı süs eşyası, sanat eserleri, çeşitli araç- gereç ve silah yapımında kullanılmıştır. M.Ö. 2500 yıllarında kalayla karıştırılması sonucu üretilen bronz yeni bir çağı başlatmıştır. 20. yüzyılda elektrik ve ısıyı mükemmel iletme ve korozyon direnci gibi özelliklerinin keşfedilmesiyle bakıra olan talep artmıştır. 21. yüzyılda Çin’in endüstrileşmede hızlı gelişimiyle birlikte bakır üretimi kayda değer bir şekilde artmaya devam etmektedir [1]. Bakır üretiminin yıllara göre değişimi Tablo 1’de görülmektedir [2].

**Tablo 1**. Dünya bakır üretiminin yıllara göre değişimi

|  |  |
| --- | --- |
| Yıl |  Milyon ton/yıl |
| 1910 | 1.20 |
| 1930 | 2.25 |
| 1950 | 2.75 |
| 1970 | 8.15 |
| 1990 | 9.50 |
| 2010 | 15.30 |

2015’te dünya genelinde bakır üretimi yaklaşık 23 milyon tona ulaşmıştır. Bu üretimin yaklaşık 18 milyon tonu cevherlerden, 5 milyon tonu ise hurda ve cüruflardan elde edilmiştir (World Bureau of Metal Statistics, 2015). Tablo 2 üretilen bakırın kullanım alanlarına göre dağılımını göstermektedir [1].

**Tablo 2.** Bakır kullanımının sektörlere göre dağılımı

|  |  |
| --- | --- |
| Kullanım alanı | Pay (%) |
| İnşaat sektörü | 23 |
| Isıtma | 13 |
| Otomotiv sektörü | 10 |
| Klima ve buzdolabı | 10 |
| Güç araçları | 9 |
| İletişim | 6 |
| Fabrika donanımı | 5 |
| Ordu teçhizatı | 3 |
| Aydınlatma ve kablo  | 2 |
| Diğer | 19 |

Pirometalurjik yöntemle bakır üretiminin ergitme-dönüştürme aşamasında yan ürün olarak cüruflar oluşur. Bu yöntemin en önemli problemlerinden biri cüruflarda kalan bakırdır. Üretim şartları ve cevherin yapısına bağlı olarak cüruftaki bakır miktarı % 0.5-2 arasında değişmektedir. Cüruflar bakır dışında Zn, Co, Ni gibi değerli metaller de içerdiklerinden dolayı atık sınıfında değerlendirilmezler. Bir ton bakır üretimi sırasında yaklaşık 2.2 ton cüruf açığa çıkmaktadır. Dünya genelinde üretilen yıllık cüruf miktarı yaklaşık 50 milyon tondur [3]. Üretilen cüruflar, üretim tesislerinin yakınlarında açık alanlara yığılırlar. Korumasız yığılan cüruftaki metaller, biyokimyasal ve fiziksel erozyona bağlı olarak aktif hale geçer ve çevre kirliliğine yol açar. Bu nedenle cüruflar **"potansiyel tehlikeli"** sınıfında değerlendirilir [4].

Bakır cevherleri geri dönüşümsüzdür. Artan bakır talebini karşılamak için cüruflar potansiyel ikincil kaynaklar olarak düşünülmektedir. Cüruf içindeki metallerin kazanılması hem ekonomi hem de çevre açısından zorunluluktur. Cüruflardaki metal içerikleri % 0.8’den daha küçük bir değere düştüğü zaman atık ya da katı sınıfında değerlendirilir. Metali giderilmiş cüruflar doğal bazalt veya obsidyen’e (volkan camı) benzer özellikler gösterdiklerinden dolayı aşındırıcı malzemelerin yapımı, inşaat sektöründe katkı maddesi, yol dolgu malzemesi, cam ve fayans üretiminde kullanılırlar [5]. Bu derleme makalesinin amacı, bakır cüruflarından metallerin kazanımı üzerinde yapılmış deneysel çalışmaları, uygulanan deneysel yöntemlere göre sınıflandırmak ve metal kazanım başarılarını değerlendirmektir.

**Pirometalurjik yöntemle bakır üretimi ve cüruf oluşumu**

Bakır cevherlerinin yaklaşık % 80’ini sülfürlü mineraller oluşturmaktadır. En yaygın sülfürlü bakır mineralleri kalkopirit (CuFeS2), bornit (Cu5FeS4) ve kalkosit (Cu2S)’tir. Bu minerallerin sulu ortamlarda çözündürülmesi zor olduğundan dolayı, termal (pirometalurjik yöntem) uygulamalar tercih edilir. Pirometalurjik yöntemle bakır üretiminin temel basamakları; zenginleştirme, ergitme – dönüştürme ve saflaştırmadır.

*a. zenginleştirme:* cevherler yaklaşık % 0.5-2 civarında bakır içerir. Kırma- öğütme- eleme aşamalarından geçirilen cevherleri zenginleştirmek için kullanılan en yaygın yöntem köpük flotasyonudur. Bu işlemde su-cevher pulpunu içeren havuzlara, sülfürlü minerale ilgi duyan kimyasallar ilave edilerek sülfürlü mineralin yüzeyi hidrofobik hale getirilir. Flotasyon hücresine üflenen hava, ortamda bulunan köpük yapıcı madde ile köpük oluşturulur. Hidrofob özellik kazanmış olan mineral, köpüğe tutunan havuzun yüzeyine ulaşır ve sülfürlü mineral oksitli gangdan ayrılır. Bu işlem sonunda bakır içeriği % 20- 30 seviyesinde olan bakır konsantresi elde edilir.

*b. ergitme-dönüştürme***:** Konsantre, oksijenle zenginleştirilmiş hava ve SiO2 ile birlikte yaklaşık 1250 oC sıcaklıkta ergitilir (mat-cüruf ergitmesi). Bu işlemin amacı, oksitlenmiş yapıların cürufla ayrılması ve % 45-75 Cu içeren matın (Cu2S.FeS) oluşturulmasıdır.

*2 CuFeS2 + 5/2O2 → Cu2S. FeS (mat)+ FeO + 2SO2* (1)

SiO2 daha akıcı bir cüruf oluşturur ve demir, alümina, kalsiyum oksit gibi oksitleri bağlayarak cüruf fazında ayrılmalarını sağlar:

 *FeO + SiO2* → *FeO.SiO2 (cüruf)*  (2)

Eriyik haldeki mat fazı içine sürekli beslenen hava ile mattan blister bakıra dönüşüm gerçekleşir:

 *Cu2S.FeS* *(mat)* + 3 *O2* +  *SiO2*→ *Cu2S*  *+[FeO.SiO2-Fe3O4 ]*(*Cüruf)* + 2*SO2* (3)

*Cu2S + O2 → 2Cu + SO2*  (4)

Proses ürünleri, blister bakır ve cüruf olmak üzere iki sıvı fazdır. Blister bakırın yoğunluğu cürufun yoğunluğundan büyük ve viskozitesi cürufun viskozitesinden küçük olduğu için faz ayrımı gerçekleşir. Proses yan ürünü olarak açığa çıkan SO2 gazı, sülfürik asit üretim tesisine gönderilerek çevreye salınması önlenir [1].

*SO2 + 1/2 O2 + n H2O → H2SO4 + (n-1)H2O* (5)

*c. saflaştırma:*Eriyik haldeki blister bakırın içerdiği kükürt ve oksijen seviyesinin düşürülmesi için ateşte saflaştırma yapılır. Kükürdü uzaklaştırmak için sıcak oksijen gazı kullanılır.

*S + O2 → SO2* (6)

Oksijen aşağıdaki reaksiyon göre bakır içinde çözünür:

*O2 → 2 [O]*  (7)

Çözünmüş oksijeni tüketmek için hidrokarbonlar kullanılır:

*H2C + [O] → H2O + CO*  (8)

*CO + [O] → CO2*  (9)

Ateşle saflaştırılan eriyik daha yüksek saflığa ulaşmak için anotlar halinde dökülerek elektrolitik arıtım ünitesine gönderilir. Bakır anotlar % 98.5-99.5 saflığa sahipken, elektrolitik arıtım prosesi ile %99.99 saflığa ulaşır.

*Cuo (anot) → Cu2+ + 2 e-*  (10)

*Cu2+ + 2e- → Cuo (katot)* (11)

**Bakır cüruflarının özellikleri**

Bakır cürufları siyah renkli ve camsı görünüme sahiptir. Cürufların yaklaşık % 95’ini demir oksitler, silika, alümina ve kalsiyum oksit oluşturur. Bakır cüruflarının kimyasal bileşimi işletme koşullarına ve cevherin özelliğine göre değişiklik göstermekle beraber, yaklaşık olarak tipik bir bakır cürufunun bileşimi; %30-40 Fe, %35-40 SiO2, % ≤ 10 CaO, % ≤ 10 Al2O3, %0.5-2 Cu ve diğerleri (Co, Zn, Ni, Mn) şeklindedir. Cüruflar, yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip kararlı yapılardır. Bu üstün fiziksel ve mekaniksel özelliklerinden dolayı metali giderilmiş cüruflar aşındırıcı malzemelerin yapımında, inşaat sektöründe, çimentoda, yol yapımında, cam ve fayans üretiminde kullanılabilirler [5].

 **Cüruflardan metal kazanımı üzerine yapılan çalışmalar**

Cüruflardan metallerin kazanılması üzerine yapılan çalışmalar seksenli yıllarda başlamış, son yirmi yılda ise ilgi giderek artmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar kullanılan metal kazanım yöntemlerine göre; pirometalurjik-hidrometalurjik, hidrometalurjik ve biyolojik kazanım olarak sınıflandırılmıştır.

 ***pirometalurjik-hidrometalurjik yöntemle metal kazanımı:***

İki aşamalı olan bu yöntemin birinci aşamasında H2SO4, NH4Cl, (NH4)2SO4, Fe2(SO4)3 gibi bir kimyasal madde ile cüruf kavurma işlemine tabi tutularak, cüruftaki sülfürlü yapılar daha kolay çözünebilir sülfatlı veya oksitli yapılara dönüştürülür. İkinci aşamada ise su veya bir asit çözeltisi ile liçing işlemi uygulayarak cüruftaki metalleri çözelti ortamına alınır. Bu yöntem ile yapılan çalışmalar Tablo 3’te özetlenmiştir.

***hidrometalurjik yöntemle metal kazanımı:*** Bu yöntemde H2SO4,FeCl3, Cl2, K2Cr2O7, Fe2(SO4)3 gibi reaktiflerin sulu çözeltileri ile cüruf içindeki çözünebilen metaller sulu ortam alınmıştır.

**Tablo 3.** Bakır cüruflarından pirometalurjik-hidrometalurjik yöntemle metal kazanımı

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cürufun Bileşimi (% w) | Çalışma koşulları | Metal Kazanımı (%) | Kaynak |
| Kavurma şartları | Liçing |
| Cu: 4.03Co: 0.48Ni: 1.98 | Kavurma maddesi: Bitümlü kömür, linyitSıcaklık: 750 oC | FeCl3 g/ 10 g cürufSıcaklık: 100 oC | Cu: 80Ni: 95Co:80 | [6] |
| Cu: 4.03Co: 0.48Ni: 1.98 | Kavurma maddesi: (NH4)2SO4 - H2SO4Sıcaklık: 30-600oC | H2O | Cu: 90Co:100 Ni: 95 | [7] |
| Cu: 2.60Co: 0.36Zn: 1.98Ni: 0.05 | Kavurma maddesi: Fe2(SO4)3.xH2OSıcaklık:500 oCSüre: 120 dakika | H2OSıcaklık: 25 oCSıvı/katı: 5Süre:30 dakika | Cu: 93Co: 38Zn: 59Ni: 13 | [8] |
| Fe: 47.20Cu: 2.64Co: 0.09Zn: 0.67 | Kavurma maddesi: H2SO4Asit/cüruf: 3Sıcaklık:150 oCSüre: 120 dakika | H2O, H2SO4Sıcaklık: 70 oCSıvı/katı: 5Süre:1saat | Fe: 83Cu: 88Co: 87Zn: 93 | [9] |
| Cu: 2.64Co: 0.09Zn: 0.67 | Kavurma maddesi: KükürtSıcaklık:500oCSüre: 60 dakika | H2OOda sıcaklığıSüre:30 dakika | Cu: 86Co: 20Zn: 16 | [10] |
| Fe: 36.41Cu: 2.20Zn: 5.92 | Kavurma maddesi: NH4ClSıcaklık: 280-320oC | H2OSıcaklık: 70 oCSıvı/katı: 5Süre: 1 saat | Fe: 35Cu: 89Zn: 91 | [11] |
| Fe: 39.09Cu: 0.97 | Kavurma maddesi: H2SO4Sıcaklık: 150-800oC | H2OSıcaklık: 50 oC | Cu: 79-94Fe: 6-55 | [12] |

Çalışmalarda reaktif konsantrasyonu, sıcaklık, katı sıvı oranı, karıştırma hızı ve süresi gibi parametrelerin metallerin çözünme verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu yöntemle yapılan çalışmaların koşulları ve metal kazanma başarıları Tablo 4’te verilmiştir.

**Tablo 4.** Bakır cüruflarından hidrometalurjik yöntemle metal kazanımı

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cürufun Bileşimi (% w) | Çalışma koşulları | Metal Kazanımı (%) | Kaynak |
| Cu: 1.76Co: 0.19Ni: 0.23 | Reaktif: FeCl3Sıvı/katı: 10, sıcaklık:100 oC | Cu: 54Ni: 77Co:44 | [13] |
| Fe: 32.24Cu: 1.22 | Reaktif: Su-Cl2Sıcaklık: 7-45oC, Katı/sıvı: 60Süre:5-30 dakika | Fe: 5Cu:75-80 | [14] |
| Fe: 45.20Cu: 2.97Zn: 1.54 | Reaktif: H2O-Cl2Katı/sıvı: 0.166-0.10Süre: 90- 210 dakikaKarıştırma hızı: 550-750 rpmSıcaklık: 30 oC | Fe: 8.97Cu:98.35Zn: 25.17 | [15] |
| Fe: 52.18Cu: 4.36Zn: 0.64Co: 0.45 | Reaktif: H2SO4-K2Cr2O7Katı /sıvı: 10Süre: 2 saat, Sıcaklık: 25 oCKarıştırma hızı: 400 rpm | Fe: 3.15Cu: 81.15Zn: 10.27Co: 12.00 | [16] |
| Fe: 44.17Cu: 3.25Zn: 1.56Co: 0.44 | Reaktif: H2SO4-Fe2(SO4)3Sıvı / katı: 25Süre: 40-180 dak.Karıştırma hızı: 650 rpmSıcaklık: 25-65 oC | Ultrasessiz | Ultrasesli | [17] |
| Fe: 12.16Cu: 80.42Zn: 48.28Co: 64.52 | Fe: 13.73Cu: 89.28Zn:51.32Co:69.87 |
| Cu: 1.17Zn: 0.14Co: 0.24Ni: 1.08  | Reaktif: H2SO4 (0.2-1 M) -O2Sıcaklık: 175-250 oCBasınç:186-703 kPaSüre: 20-120 dakika | Cu: 97Zn: 91Co: 97Ni: 97 | [18] |
| Cu: 9.13 | Reaktif: Fe2(SO4)3- H2SO4Sıcaklık: 25-80oC Sıvı/katı: 10-50Süre: 120 dakika | Cu: 93 | [19] |
| Fe: 28.43Cu: 1.35Zn: 1.70Co: 4.09 | Reaktif: H2SO4 (0.2-1 M)Sıcaklık: 50-100 oCSıvı/katı:15 /20 Süre: 0.25-5.5 saat | Fe: 0.02Cu: 89Zn: 97Co: 98 | [20] |
| Cu: 10.40Zn: 55.38 | Reaktif:H2SO4(%30)Sıcaklık: 10-70 oCSıvı/katı: 3-8, Süre: 5-80 dakika | Cu:99Zn: 95 | [21] |
| Fe: 39.09Cu: 0.97 | Reaktif:H2SO4-H2O2 (0,5-3 M)Süre: 15-180 dakika | Fe: 49Cu: 64 | [22] |

***biyolojik kazanım*:** Yığın halindeki cürufların çevresinde bulunan doğal mikroorganizmaların cürufta bulunan metallerin çözünme özelliklerini değiştirdiğinin belirlenmesi, hidrometalurjik çalışmalarda mikroorganizmaların kullanılabileceğine dair önemli bir ufuk açmıştır [29]. Bakteriler tarafından üretilen enzim katalizörler reaksiyonları önemli ölçüde hızlandırılır. Geleneksel liçing yöntemine alternatif olarak yapılan bakterilerle liçing yöntemine ait çalışmalar Tablo 5’te özetlenmiştir.

**Tablo 5.** Bakır cüruflarından biyolojik yöntemle metal kazanımı

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cürufun Bileşimi (% w) | Çalışma koşulları | Metal Kazanımı (%) | Kaynak |
| Cu: 1.80Ni: 0.95Co: 0.60 | *Thiobacillus ferroxidans, Thiobacillus thiooxidans-*Fe+2-SoSıvı/katı:20; Sıcaklık:32 oC; pH=1-3.5 | Cu: 80Ni: 22Co: 30 | [23] |
| Cu: 0.35Zn:1.70Ni: 0.08 | *Acidithiobacillus spp., Leptospirillum spp.* %1 So 4.5 g /LFe+2- 5g/ LNaClSıvı/katı:10- 100; Sıcaklık:25 oC; pH=1-3.5 | Cu: 100Ni: 100Zn: 64 | [24] |
| Fe: 40.70Cu: 0.35Zn:1.70Ni: 0.19 | *Acidithiobacillus ferrooxidans, Sulfobacillus thermotolerans, Leptospirillum ferrooxidans*Mineral tuz ortamıSıvı/katı: 20; Sıcaklık:22 oC; pH=1 | Fe: 58Cu: 68Zn:65Ni: 53 | [25] |
| Fe: 42.70Cu: 2.74Zn:2.49 | *Acidithiobacillus ferrooxidans, Sulfobacillus thermotolerans, Leptospirillum ferrooxidans*Fe+3: 33.6 g/ LSıvı/katı:3.3-20; Sıcaklık:40 oC; pH=1.5 | Cu: 89.40Zn: 39.30 | [26] |
| Cu:0.60 | *L. Ferrooxidans ve thiooxidans*Fe+2: 3g/ LSıvı/katı:0.14; Sıcaklık:40 oC; pH=1.5 | Cu:96 | [27] |
| Cu: 0.38Zn: 2.79 | *Acidithiobacillusferrivorans -Alicyclobacillus cycloheptanicus,* Fe+2-SoSıvı/katı:10; Sıcaklık:27 oC; pH=2.5 | Cu:80Zn:25 | [28] |

**Sonuç**

Dünya genelinde artan cüruf miktarı ve çevre açısından oluşturduğu potansiyel tehlikeden dolayı, cüruftaki metallerin kazanılması zorunludur. Ayrıca, dönüşümsüz kaynaklar olan bakır rezervlerinin azalması ve bakır içeriklerinin %1 civarına düşmesi, artan bakır talebini karşılamak için ikincil kaynaklara yönelmeyi gerektirmektedir. Günümüzde ekonomik ve çevresel faktörler göz önüne alındığında, araştırmacıların bakır cüruflarından metallerin kazanımı için ucuz ve etkili yöntemler geliştirmek üzere çalışmalarını artırmaları önemi açık olarak görülmektedir.

**Kaynaklar**

[1] Schlesinger ME, King MJ, Sole KC, Davenport WG, 2011. Extractive Metallurgy of Copper. Fifth Edition, Elsevier Ltd., UK. p 13-35.

 [2] Edelstein DL, Porter KD, 2010. Copper statistics 1900-2008. Washington, DC, USA: United States Geological Survey.

[3] Potysz A, van Hullebusch ED, Kierczac J, Grybos M, Lens PN, Guibaud G, 2015. Copper metallurgical slags- current knowledge and fate: a review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 45: 2424-2488.

[4] Kierczak J, Potysz A, Pietranik A, Tyszka R, Modelska M, Néel C, Ettler V, Mihaljevič M, 2013. Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains (south-western Poland), Journal of Geochemical Exploration, 124: 183-194.

[5] Gorai B, Jana RK, Premchand, 2003. Characteristics and utilization of copper slag- a review, Resources, Conservation and Recycling, 39: 299-313.

[6] Anand S, Rao PK, Jena PK, 1980. Recovery of metal values copper converter and smelter slags by ferric chloride leaching, Hydrometallurgy, 5(4) : 355-365.

 [7] Sukla LB, Panda SC, Jena PK, 1986. Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through with ammonium sulphate and sulphuric acid, Hydrometallurgy 16(2): 153-165.

[8] Altundoğan HS, Tümen F, 1997. Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate, Hydrometallurgy, 44: 261-267.

[9] Arslan C, Arslan F, 2002. Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slag, Hydrometallurgy, 67: 1-7.

[10] Altundoğan HS, Turan D, 2012. Bakır converter curufundan değerli metallerin kükürt kavurması- su liçi yöntemiyle geri kazanılması, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(1): 37-44.

[11] Nadirov RK, Syzdykova LI, Zhussupova AK, Usserbaev MT, 2013. Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment, International Journal of Mineral Processing, 124: 145-149.

[12] Dimitrijevic MD, Urosevic DM, Jankovic ZD, Milic SM, 2016. Recovery of copper from smelting slag by sulphation roasting and water leaching, Physicochemical Problems Mineral Processing, 52(1): 409-421.

[13] Anand S, Das RP, Jena PK, 1981. Reduction-roasting and ferric chloride leaching of copper converter slag for extraction copper, nickel and cobalt values, Hydrometallurgy, 7(3) 243- 252.

[14] Herreros O, Quiroz R, Manzano E, Bou C, Viňals J,1998. Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching, Hydrometallurgy, 49: 87-101.

[15] Beşe AV,Ata ON, Çelik C, Çolak S, 2003. Determination of the optimum conditions of dissolution of copper in converter slag with chlorine gas in aqueous media, Chemical Engineering and Processing, 42: 291-298.

 [16] Altundogan HS, Boyrazlı M, Tumen F, 2004. A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate, Minerals Engineering, 17: 465-467.

 [17] Beşe AV, 2007. Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slagby acid leaching, Ultrasonics Sonochemistry, 14: 290-296.

[18] Li Y, Peredery I, Papangelakis VG, 2008. Cleaning of waste smelter slags and recovery of valuable metals by pressure oxidative leaching, Journal of Hazardous Materials, 152: 607-615.

[19] Carranza F, Iglesias N, Mazuelos A, Romero R, Forcat O, 2009. Ferric leaching of copper slag flotation tailing. Minerals Engineering, 22: 107-110.

[20] Yang Z, Rui-lin M, Wang-dong N, Hui W, 2010. Selective leaching of base metals from copper smelter slag, Hydrometallurgy, 103: 25-29.

[21] Ahmed LM, Nayl AA, Daund JA, 2012. Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid, [Journal of Saudi Chemical Society](http://www.sciencedirect.com/science/journal/13196103), doi:10.1016/j.jscs.2012.11.003.

[22] Urosevic DM, Dimitrijevic MD, Jankovic ZD, Antic DV, 2015. Recovery of copper from copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching, Physicochemical Problems Mineral Processing, 51(1):78-82.

[23] van Hullebusch ED, Yin NH, Seignez N, Labanowski J, Gauthier A, Lens PNL, Avril C, Sivry Y, 2015. Bio-alteration of metallurgical wastes by Pseudomonas aeruginosa in a semi flow-through reactor, Journal of Environmental Management, 147: 297-305.

[24] Mehta KD, Pandey BD, Premchand, 1999. Bio-assisted leaching of copper, nickel and cobalt from copper converter slag, Materials Transactions, JIM, 40(3): 214-221.

 [25] Vestola EA, Kuusenaho MK, Narhi HM, Tuovinen OH, Puhakka JA, Plumb JJ, Koksonen AH, 2010. Acid Bioleaching of solid waste materials from copper, steel and recycling industries, Hydrometallurgy, 103(1-4): 74-79.

 [26] Kaksonen AH, Lavonen L, Kuusenaho M, Kolli A, Närhi H, Vestola E, Puhakka JA, Tuavinen OL, 2011.Bioleaching and recovery of metals from final slag waste of the copper smelting industry, Minerals Engineering, 24: 1113-1121.

 [27] Muravyov MI, Fomcehenko NV, 2013. Leaching of nonferrous metals from copper converter slag with application of acidophilic microorganisms, Applied Biochemistry and Microbiology, 49(6): 561-569.

[28] Panda S, Mishra S, Rao DS, Pradhan N, Mohapatra U, Angadi S, Mishra BK, 2015.Extraction of copper from copper slag: Mineralogical insights, physical beneficiation and bioleaching studies, Korean Journal of Chemical Engineering, 32(4):667-676.

[29] Kaksonen AH, Särkijärvi S, Puhakka JA, Peuraniemi E, Junnikkala S, Tuavinen OL, 2016. Chemical and bacterial leaching of metals from a smelter slag in acid solutions, Hydrometallurgy, 159: 46-53.