

Derleme

Bakır Cüruflarından Metallerin Kazanılması

*Ayşe Vildan Beşe ^{*a}*

^a *Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye*

Öz

Bakır yer kabuğunda yaygın olarak bakır sülfür mineralleri, daha az oranda ise oksit mineralleri şeklinde bulunur. Endüstriyel olarak metalik saf bakır, 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 oluşan 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 sınıfta 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, aşındııcı 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, hidrometalurji, liçing, metal kazanımı, pirometalurji

The Recovery of Metals from Copper Slags

Abstract

Copper is most commonly found in the earth's crust as 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

* Corresponding author:
e-mail: ybese@atauni.edu.tr

Received: 06.12.2016
Accepted: 05.04.2017

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, hydrometallurgy, leaching, metal recovery, pyrometallurgy

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 cürüflardan 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 cürüfler oluşur. Bu yöntemin en önemli problemlerinden biri cürüflarda kalan bakırdır. Üretim şartları ve cevherin yapısına bağlı olarak cüruftaki bakır miktarı % 0.5-2 arasında değişmektedir. Cürüflar 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 cürüflar, 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 cürüflar "**potansiyel tehlikeli**" sınıfında değerlendirilir [4].

Bakır cevherleri geri dönüşümsüzdür. Artan bakır talebini karşılamak için cürüflar 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 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.

Bakır Üretim Yöntemleri

Bakır üretimi, yüksek sıcaklık işleme dayalı olan pirometalurjik yöntem ve su/sulu bir çözeltiyle (asidik veya bazik) cevherin çözündürülmesi esasına dayalı olan hidrometalurjik yöntemle yapılır. Üretilen bakırın yaklaşık %80'i pirometalurjik, % 20'si ise hidrometalurjik yöntemle elde edilir [1].

Pirometalurjik Yöntemle Bakır Üretimi

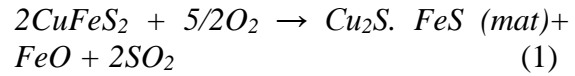
Bakır cevherlerinin yaklaşık % 80'ini sülfürlü mineraller oluşturmaktadır. En yaygın sülfürlü bakır mineralleri kalkopirit ($CuFeS_2$), bornit (Cu_5FeS_4) ve kalkosit (Cu_2S)'tir. Bu minerallerin sulu ortamlarda çözündürülmesi zor olduğundan dolayı, termal (pirometalurjik yöntem) uygulamalar tercih edilir. Pirometalurjik yöntemle bakır üretiminin temel basamakları; zenginleştirme, ergitme – dönüştürme ve saflaştırma.

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.

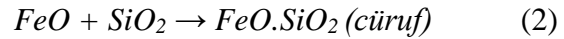
değerlendirilir. Metali giderilmiş cüruflar doğal bazalt veya obsidyen'e (volkan camı) benzer özellikler gösterdiklerinden dolayı aşındırıcı malzemelerin yapımı, inşaat sektöründe katkı maddesi, yol dolgu

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.

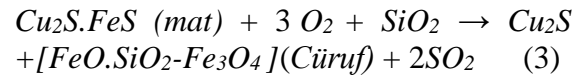
b. Ergitme-dönüştürme: Konsantre, oksijenle zenginleştirilmiş hava ve SiO_2 ile birlikte yaklaşık 1250 °C sıcaklıkta ergitilir (mat-cüruf ergitmesi). Bu işlemin amacı, oksitlenmiş yapıların cürufla ayrılması ve % 45-75 Cu içeren matın ($Cu_2S.FeS$) oluşturulmasıdır.



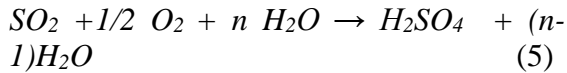
SiO_2 daha akıcı bir cüruf oluşturur ve demir, alümina, kalsiyum oksit gibi oksitleri bağlayarak cüruf fazında ayrılmalarını sağlar:



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



Blister bakırın yoğunluğu cürufun yoğunluğundan büyük olduğu için faz ayrımı gerçekleşir ve blister bakır cüruftan ayrılır. Proses yan ürünü olarak açığa çıkan SO_2 gazı, sülfürik asit üretim tesisine gönderilerek çevreye salınması önlenir [1].



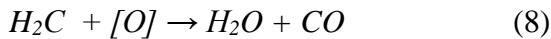
c. *Saflaştırma*: Eriyik haldeki blister bakırın içerdiği kükürt ve oksijen seviyesinin düşürülmesi için ateşte saflaştırma yapılır. Kükürdü uzaklaştırmak için sıcak oksijen gazı kullanılır.



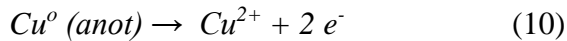
Oksijen aşağıdaki reaksiyon göre bakır içinde çözünür:



Çözünmüş oksijeni tüketmek için hidrokarbonlar kullanılır:



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.



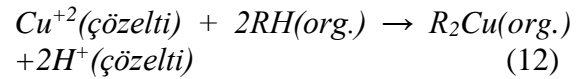
Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Üretimi

Oksitli cevherler, bakır içeriği düşük sülfürlü cevherler, atık ve hurdalardan bakırın kazanılmasında hidrometalurjik yöntem kullanılır. Yöntemin ana basamakları; metali sulu ortama alma (liçing), saflaştırma ve elektrolitik kazanımdır.

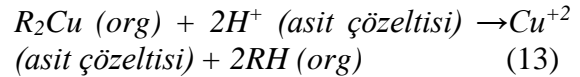
a. *Liçing*: Sulu bir çözelti ile cevher veya atık içindeki çözünebilir minerallerin çözeltiye alınması işlemidir. En yaygın kullanılan reaktif H_2SO_4 'tür. Oksitli bakır cevherleri sulu ortamlarda atmosferik koşullarda kolayca çözünürken, sülfürlü

cevherlerin çözünmesi için bir yükseltgeyici, yüksek sıcaklık ve basınç gerekebilir. Bakır minerallerinin liçing işlemi için kullanılan başlıca liçing yöntemleri; yerinde liçing, yığın liçingi, karıştırmalı liçing, basınç liçingi ve bakterilerle liçing'dir.

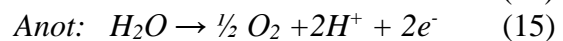
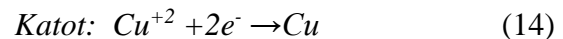
b. *Saflaştırma (çözücü ekstraksiyonu)*: Liçing işleminde cevher/atık içinde bulunan diğer çözülebilen türlerde çözeltiye geçtiğinden dolayı çözültide bakır dışında diğer metallerde bulunur. Çözücü ekstraksiyonu ile çözültiden bakır seçimli olarak uzaklaştırılır ve yüksek kaliteli bakır katotların üretileceği elektrolitik çözeltisi üretilir. Modern bakır ekstraksiyonu için *oxime* grupları içeren organikler (LIX, KELEX) kullanılır. İşlem yüklem ve sıyırma olarak iki aşamada gerçekleştirilir. Yükleme aşamasında metalleri içeren çözelti seçici organik faz ile temas ettirilir ve çözeltideki bakırın organik faza geçişi sağlanır.



Bakır ile yüklenmiş organik faz kuvvetli bir asit çözeltisi ile temas ettirilerek bakır sulu faza aktarılır. Böylece elektrolitik kazanım için gerekli elektrolit çözeltisi hazırlanır.



c. *elektrolitik kazanım*: Çözücü ekstraksiyonu sonucu elde edilen elektrolitten katodik indirgeme ile metalik bakır kazanılır. İnert anotların ve saf bakır katotların kullanıldığı elektrolitik hücreye 2-2.5 V potansiyel fark uygulanarak katot üzerinde %99.9 saflıkta bakır toplanır.



Bakır Cürufları

Ergitme teknolojisinin yan ürünü olarak çıkan metalürjik atıklar küller, çamurlar ve cüruflardır. Bu atıklar arasında cüruflar üretim miktarının fazlalığı ve içerdikleri değerli metaller açısından özel bir yere sahiptir. Önceleri cüruflar inert malzemeler olarak düşünüldükleri için atık sınıfında değerlendirilmekteydi. Ancak yapılan araştırmalar, çevresel faktörlerin etkisi ile cürufta bulunan metallerin aktif hale geçtiğini gösterdiği için cüruflar artık çevre açısından potansiyel tehlikeli sınıfta değerlendirilmektedir [4].

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.

1.Pirometalurjik-hidrometalurjik yöntemle metal kazanımı: İki aşamalı olan bu yöntemi kullanan araştırmacılar; birinci aşamada H₂SO₄, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, Fe₂(SO₄)₃ gibi bir kimyasal madde kullanılarak kavurma işlemi yapmış ve cüruftaki sülfürlü yapıları daha kolay çözünebilir sülfatlı veya oksitli yapılara dönüştürmüştür. İkinci aşamada su veya bir asit çözeltisi ile liçing işlemi uygulayarak cüruftaki metalleri çözelti ortamına almışlardır. Bu yöntem ile yapılan çalışmalar Tablo 3'te özetlenmiştir.

2.Hidrometalurjik yöntemle metal kazanımı: H₂SO₄, FeCl₃, Cl₂, K₂Cr₂O₇, Fe₂(SO₄)₃ gibi reaktiflerin kullanan araştırmacılar, liçing verimi üzerine reaktif konsantrasyonu, sıcaklık, katı sıvı oranı, karıştırma hızı ve süresi gibi parametrelerin metallerin çözünme verimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Bu yöntemle yapılan çalışmaların koşulları ve metal kazanma başarıları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 3. Bakır cüruflarından pirometalurjik-hidrometalurjik yöntemle metal kazanımı

Cürufun Bileşimi (% w)	Çalışma koşulları		Metal Kazanımı (%)	Kaynak
	Kavurma şartları	Liçing		
Cu: 4.03 Co: 0.48 Ni: 1.98	Kavurma maddesi: Bitümlü kömür, linyit Sıcaklık: 750 °C	FeCl ₃ g/ 10 g cüruf Sıcaklık: 100 °C	Cu: 80 Ni: 95 Co:80	[6]
Cu: 4.03 Co: 0.48 Ni: 1.98	Kavurma maddesi: (NH ₄) ₂ SO ₄ - H ₂ SO ₄ Sıcaklık: 30-600°C	H ₂ O	Cu: 90 Co:100 Ni: 95	[7]
Cu: 2.60 Co: 0.36 Zn: 1.98 Ni: 0.05	Kavurma maddesi: Fe ₂ (SO ₄) ₃ .xH ₂ O Sıcaklık:500 °C Süre: 120 dakika	H ₂ O Sıcaklık: 25 °C Sıvı/katı: 5 Süre:30 dakika	Cu: 93 Co: 38 Zn: 59 Ni: 13	[8]
Fe: 47.20 Cu: 2.64 Co: 0.09 Zn: 0.67	Kavurma maddesi: H ₂ SO ₄ Asit/cüruf: 3 Sıcaklık:150 °C Süre: 120 dakika	H ₂ O, H ₂ SO ₄ Sıcaklık: 70 °C Sıvı/katı: 5 Süre:1 saat	Fe: 83 Cu: 88 Co: 87 Zn: 93	[9]
Cu: 2.64 Co: 0.09 Zn: 0.67	Kavurma maddesi: Kükürt Sıcaklık:500°C Süre: 60 dakika	H ₂ O Oda sıcaklığı Süre:30 dakika	Cu: 86 Co: 20 Zn: 16	[10]
Fe: 36.41 Cu: 2.20 Zn: 5.92	Kavurma maddesi: NH ₄ Cl Sıcaklık: 280-320°C	H ₂ O Sıcaklık: 70 °C Sıvı/katı: 5 Süre: 1 saat	Fe: 35 Cu: 89 Zn: 91	[11]
Fe: 39.09 Cu: 0.97	Kavurma maddesi: H ₂ SO ₄ Sıcaklık: 150-800°C	H ₂ O Sıcaklık: 50 °C	Cu: 79-94 Fe: 6-55	[12]

3.Biyolojik kazanım: Yığın halindeki cürufların çevresinde bulunan doğal mikroorganizmaların cürufta bulunan metallerde çözünme özelliklerini değiştirdiğinin belirlenmesi, hidrometalurjik çalışmalarda mikroorganizmaların kullanılabilmesine dair önemli bir ufuk açmıştır [23]. Bakteriler tarafından üretilen enzim

katalizörlerle reaksiyonlar önemli ölçüde hızlandırılır. En yaygın kullanılan bakteriler; *Acidothiobacillusferrooxidans* r, *Leptospirillum ferriphilum* ooxidanlar ve *Acidothiobacill usthioxidanlar*'dır. Geleneksel liçing yöntemine alternatif olarak yapılan bakterilerle liçing yöntemine ait çalışmalar Tablo 5'te özetlenmiştir.

Tablo 4. Bakır cürüflarından hidrometalurjik yöntemle metal kazanımı

Cürufun Bileşimi (% w)	Çalışma koşulları	Metal Kazanımı (%)		Kaynak
Cu: 1.76 Co: 0.19 Ni: 0.23	Reaktif: FeCl ₃ Sıvı/katı: 10, sıcaklık:100 °C	Cu: 54 Ni: 77 Co:44		[13]
Fe: 32.24 Cu: 1.22	Reaktif: Su-Cl ₂ Sıcaklık: 7-45°C, Katı/sıvı: 60 Süre:5-30 dakika	Fe: 5 Cu:75-80		[14]
Fe: 45.20 Cu: 2.97 Zn: 1.54	Reaktif: H ₂ O-Cl ₂ Katı/sıvı: 0.166-0.1 Süre: 90- 210 dakika Karıştırma hızı: 550-750 rpm Sıcaklık: 30 °C	Fe: 8.97 Cu:98.35 Zn: 25.17		[15]
Fe: 52.18 Cu: 4.36 Zn: 0.64 Co: 0.45	Reaktif: H ₂ SO ₄ -K ₂ Cr ₂ O ₇ Katı /sıvı: 10 Süre: 2 saat, Sıcaklık: 25 °C Karıştırma hızı: 400 rpm	Fe: 3.15 Cu: 81.15 Zn: 10.27 Co: 12.00		[16]
Fe: 44.17 Cu: 3.25 Zn: 1.56 Co: 0.44	Reaktif: H ₂ SO ₄ -Fe ₂ (SO ₄) ₃ Sıvı / katı: 25 Süre: 40-180 dak. Karıştırma hızı: 650 rpm Sıcaklık: 25-65 °C	Ultrasessiz Fe: 12.16 Cu: 80.42 Zn: 48.28 Co: 64.52	Ultrasesli Fe: 13.73 Cu: 89.28 Zn:51.32 Co:69.87	[17]
Cu: 1.175 Zn: 0.14 Co: 0.244 Ni: 1.085	Reaktif: H ₂ SO ₄ (0.2-1 M) -O ₂ Sıcaklık: 175-250 °C Basınç:186-703 kPa Süre: 20-120 dakika	Cu: 97 Zn: 91 Co: 97 Ni: 97		[18]
Cu: 9.13	Reaktif: Fe ₂ (SO ₄) ₃ - H ₂ SO ₄ Sıcaklık: 25-80°C Sıvı/katı: 10-50 Süre: 120 dakika	Cu: 93		[19]
Fe: 28.43 Cu: 1.35 Zn: 1.70 Co: 4.09	Reaktif: H ₂ SO ₄ (0.2-1 M) Sıcaklık: 50-100 °C Sıvı/katı:15 /20 Süre: 0.25-5.5 saat	Fe: 0.02 Cu: 89 Zn: 97 Co: 98		[20]
Cu: 10.4 Zn: 55.4	Reaktif:H ₂ SO ₄ (% 30) Sıcaklık: 10-70 °C Sıvı/katı: 3-8, Süre: 5-80 dakika	Cu:99 Zn: 95		[21]
Fe: 39.09 Cu: 0.97	Reaktif:H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂ (0,5-3 M) Süre: 15-180 dakika	Fe: 48.6 Cu: 63.4		[22]

Tablo 5. Bakır cüruflarından biyolojik yöntemle metal kazanımı

Cürufun Bileşimi (% w)	Çalışma koşulları	Metal Kazanımı (%)	Kaynak
Cu: 1.80 Ni: 0.95 Co: 0.60	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i> , <i>Thiobacillus thiooxidans</i> -Fe ⁺² -S ⁰ Sıvı/katı:20; Sıcaklık:32 °C; pH=1-3.5	Cu: 80 Ni: 22 Co: 30	[24]
Cu: 0.35 Zn:1.70 Ni: 0.08	<i>Acidithiobacillus spp.</i> , <i>Leptospirillum spp.</i> %1 S ⁰ 4.5 g /LFe ⁺² - 5g/ L NaCl Sıvı/katı:10- 100; Sıcaklık:25 °C; pH=1-3.5	Cu: 100 Ni: 100 Zn: 64	[25]
Fe: 40.70 Cu: 0.35 Zn:1.70 Ni: 0.19	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> , <i>Sulfobacillus thermotolerans</i> , <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> Mineral tuz ortamı Sıvı/katı: 20; Sıcaklık:22 °C; pH=1	Fe: 58 Cu: 68 Zn:65 Ni: 53	[26]
Fe: 42.70 Cu: 2.74 Zn:2.49	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> , <i>Sulfobacillus thermotolerans</i> , <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> Fe ⁺³ : 33.6 g/ L Sıvı/katı:3.3-20; Sıcaklık:40 °C; pH=1.5	Cu: 89.40 Zn: 39.30	[27]
Cu:0.60	<i>L. Ferrooxidans ve thiooxidans</i> Fe ⁺² : 3g/ L Sıvı/katı:0.14; Sıcaklık:40 °C; pH=1.5	Cu:96	[28]
Cu: 0.38 Zn: 2.79	<i>Acidithiobacillusferrivorans</i> - <i>Alicyclobacillus cycloheptanicus</i> , Fe ⁺² -S ⁰ Sıvı/katı:10; Sıcaklık:27 °C; pH=2.5	Cu:80 Zn:25	[29]

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; bakır cüruflarındaki metallerin kazanılması için ucuz ve etkili yöntemler geliştirmek üzere çalışmaların artırmalarının önemi açık olarak görülmektedir.

Kaynaklar

- [1] Schlesinger ME, King MJ, Sole KC, Davenport WG, 2011. Extractive Metallurgy of Copper. Fifth Edition, Elsevier Ltd., UK. 13 p.
- [2] Edelstein DL, Porter KD, 2010. Copper statistics 1900-2008. Washington, DC, USA: United States Geological Survey.
- [3] Potysz A, van Hullebusch ED, Kierczak 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, Tyszk 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, Ussebaev 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, Viñals 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 slag by 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, 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] 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.

[24] 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.

[25] 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.

[26] Vestola EA, Kuusenaho MK, Närhi 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.

[27] 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.

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

[29] 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.