

Karadeniz Rize Bölgesi Bakır Sülfür Cevherlerinin Anodik Oksidasyon Prosesi ile Liçi ve Çevre Açısından Önemi

¹Figen Özboz, ¹Muhammet Kartal, *¹Ahmet Alp
¹Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Türkiye

Özet

Sülfürlü cevherlerden bakır üretimi çoğunlukla pirometalurjik işlemlerle elde edilmektedir. Ancak, enerji verimliliği, daha az yatırım maliyeti, çevreye daha duyarlı oluşu ve bakır cevheri içerisindeki bakır dışında diğer elementlerin eldesi gibi sebeplerden dolayı hidrometalurjik olarak bakır üretimi son yıllarda dünyada önem kazanmıştır. Bu çalışmada Karadeniz Rize bölgesindeki bakır sülfür cevherlerinin anodik oksidasyon liçi işlemi incelenmiştir. Konsantre edilmiş bakır cevheri gezegensel değirmen içerisinde, optimum koşullarda mekanik aktive edilmiştir. Akabinde aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numuneler H₂SO₄ çözeltisi içerisinde farklı koşullarda (hava ile, havasız) liçi edilmiştir. Ayrıca, sıcaklığın ve potansiyelin anodik oksidasyon liçi işlemine etkileri çalışılmıştır. Daha sonra çözeltiler AAS ve titrasyon işlemleri ile analiz edilmiş ve bakır kazanım verimliliği farklı liçi koşullarına göre hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Konsantre edilmiş bakır cevheri, mekanik aktivasyon, anodik oksidasyon, hidrometalurjik proses, elektrometalurjik proses

Abstract

Copper production from sulfide ores are mostly carried out with pyrometallurgical processes. However, for the reasons such as energy efficiency, less investment cost, more friendly environmental process and extraction of other elements except copper in ore, hydrometallurgically copper extraction has gained importance in the world in recent years. In this study, anodic oxidation leaching process of Rize region complex copper sulfide ores on Black Sea were investigated. Concentrated copper ore was mechanically activated in a planetary mill for optimum conditions and then non-activated and activated samples were leached in H₂SO₄ solution in different conditions (with air and without air). And also the effects of temperature and voltage in anodic oxidation leaching process were studied. Afterwards, solutions was analyzed with AAS and titrimetric processes and the copper extraction efficiency was calculated in different leach conditions.

Keywords: Concentrated copper ore, mechanically activation, anodic oxidation, hydrometallurgical process, electrometallurgical process

1. Giriş

Dünyada bakır üretimi, sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinin madencilik yöntemleri ile çıkarılması, zenginleştirilmesi ve değerlendirilmesi ile yapılmaktadır. Dünya geneline bakıldığında bakır üretiminin yaklaşık %80'i pirometalurjik yöntemler ile gerçekleşmekte ve %20 civarında ise hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır [1].

Sülfürlü cevher ve konsantrelerden bakır üretimi genellikle yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen izabe

*Corresponding author: Address: Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering Sakarya University, 54187, Sakarya TURKEY. E-mail address: alp@sakarya.edu.tr, Phone: +902642955765

işlemlerini içeren pirometalurjik tekniklerle yapılmaktadır. Pirometalurjik teknikler kullanılarak gerçekleştirilen izabe işlemi sırasında açığa çıkan kükürtlü gazların çevresel problemlere neden olmasının yanı sıra yatırım ve işletim maliyetlerinin yüksek olması, bakır cevheri tenörlerinin düşmesi gibi ekonomik problemlerden dolayı sülfürlü cevherlerden bakır üretimi için alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Alternatif yöntemler arasında sülfürlü cevherlerin sulu ortamda gerçekleştirilen liç işlemlerini içeren hidrometalurjik tekniklerin kullanımı önemli bir yer tutmaktadır [2]. Bu yöntemlerde temel prensip cevher içindeki kıymetli elementi, olabildiğince seçici olan bir reaktif ile çözündürerek çözeltiye almaktır. Sülfürlü bakır cevherleri yükseltgen maddelerin bulunduğu liç çözeltilerinde veya yükseltgendikten sonra asidik veya kompleksleştirici maddelerin olduğu çözeltilerde liç edilmektedir [3]. Asidik ortamlardaki metal sülfürlerin çoğu düşük çözünürlüğe sahip olduklarından dolayı çözünmeyi sağlamak için oksijen ve ferrik demir gibi oksitleyici bir reaktife ihtiyaç duyarlar [4].

Sülfürlü cevherlerin elektrooksidasyonu son yıllarda araştırılan konulardan biridir. Bu çalışmalardan birinde bakteri ortamında, membran ile ayrılmış anot ve katot bölgesine iki ayrı tüp daldırılarak ayrı ayrı bölmelere hava üflenmektedir. Membran iyon transferine izin vermektedir ve katot da MnO_2 den yapılmıştır. Çalışma sonucu kalkopiritin çözünerek yapıdaki bakır ve demirin iyonlaştığı, kükürdün ise elementel hale geçtiği ifade edilmiştir. Bakırın çözünme verimi 1,5 saatte %62, demirin ise %64 olarak gerçekleşmiştir [5]. Bakır ve karbon esaslı bir pastanın kullanıldığı bir çalışmada, potansiyostat-galvanostat eşliğinde sülfürik asit liçi ile yapılan elektrooksidasyon çalışmasında ortamda pirit olması durumunda 10 saat sürede %70 ler düzeyinde liç verimi gerçekleşirken, pirit olmadığı durumda %30 lar düzeyinde kaldığı vurgulanmıştır [6]. Bornit ve kalkopiritin elektrooksidasyonu anot potansiyeli-süre ilişkisi incelenmiş olup, çalışma içerisinde sıcaklık, çözelti kompozisyonu ve akım yoğunluğunun etkisi araştırılmıştır. Bornit çalışmasında maksimum akım ve enerji verimliliği için optimum koşulların 60 °C de yüksek sıcaklıkta, düşük akım yoğunluğu ve elektrolitte klorürlerin olması şartlarında mümkün olduğu tespit edilmiştir. Kalkopirit için optimum koşullara ilaveten klorürlü çözeltilerde asit konsantrasyonunun azaltılmasıyla mümkün olduğu ileri sürülmüştür [7]. Asidik ortamda ve atmosferik şartlar altında düşük oksidasyon hızıyla bornitin oluşumunu ortaya koyan bir çalışmada, oda sıcaklığında 0,1 M H_2SO_4 konsantrasyonunda, 0,75-0,9 V değerlerinin kritik potansiyel olduğu, bazı oksidasyonların bu aralıkta özellikle 0,8 voltta meydana geldiği, 1 voltta sülfürün görüldüğü, 0,6-0,8 V da kalkopirit üzerinde kovelitin görüldüğü ifade edilmiştir [8]. Ag_2S içeren kalkopiritin bakteri mevcudiyetinde asidik şartlarda grafit elektrotlar eşliğinde çözünmesini inceleyen çalışmalar da mevcuttur [9].

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıkta mat-beyaz mat-blister bakır-elektrolitik bakır şeklinde aşamalı üretim teknikleriyle Karadeniz Rize bölgesi sülfürlü bakır cevherinden bakır üretimi yerine düşük sıcaklık prosesi olması, SO_2 gazı üretmemesi nedenleri ile daha çevreci bir proses olan anodik oksidasyon yöntemi ile bakır metallerin ekstraksiyonu ve prosesin optimum şartları araştırılmıştır. Hidro-elektro hibrit prosesi olarak da düşünülebilecek anodik oksidasyonla liç prosesi ile sülfürlü cevherlerden elektrolitik bakır kazanımı üzerine mekanik aktivasyon, sıcaklık, ve voltaj ilavesinin etkisi araştırılmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzeme

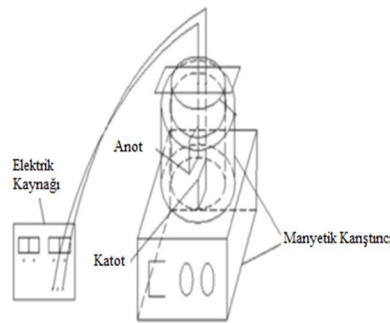
Bu çalışmada kullanılan cevher örnekleri, Rize ili Çayeli ilçesi Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş.' den konsantre halde temin edilmiştir. Konsantreler halkalı değirmende öğütüldükten sonra, 200 mesh elek altına elenmiştir. Konsantre bakır 1/30 katı/bilye oranında, 2 saat ve 600 devir/dk koşullarında gezegensel bilyalı değirmende WC bilyalar kullanılarak mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu şartlarda mekanik aktivasyona tabi tutulan numunenin kimyasal analizi BRUKER AXS'in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmıştır. Cevherin bileşenlerinin %13,05 Cu, % 22,32 Fe, % 20,80 S, % 9,30 Zn, % 0,58 Pb, % 31,80 O, % 1,5 Ba ve % 0,65 diğerleri olduğu belirlenmiştir [3].

2.2. Yöntem

Klasik liç çalışmaları ile anodik oksidasyonla liç çalışmalarının farkını inceleyebilmek amacıyla öncelikle klasik liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numuneler kullanılarak, sülfürik asit çözeltisinde havalı ortamda herhangi bir ön termal işlem uygulamaksızın direkt olarak liç çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaların her biri 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 25-75 °C sıcaklık aralığında, 1/30 katı/sıvı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi ve hava üfleme (5 L/dk) liç koşulları altında yapılmıştır.

Anodik oksidasyon yöntemi ile yapılan liç deneylerinde, asidik ortamda çözünmeyen inert elektrotlar kullanılmıştır. Anot bir torba içine asılmıştır ve konsantre cevher de bu anot torbasına ilave edilmiştir. Çalışmalar 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 1/30 katı/sıvı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi koşulları altında yapılmıştır. Liç ünitesi Şekil 1 'de gösterilmiştir.

Liç deneyleri sonrası elde edilen çözeltilerin analizi Atomik Adsorpsiyon ve kompleksometrik titrasyon yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.



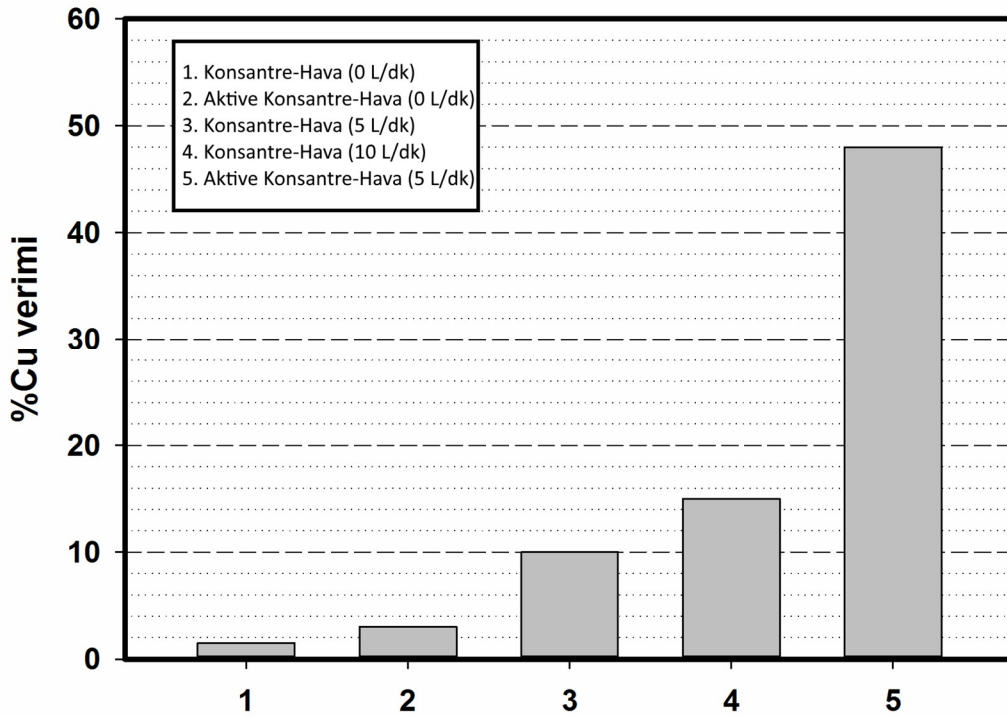
Şekil 1. Liç ünitesinin şematik gösterimi [10].

3. Bulgular

3.1. Direkt Liç Çalışmaları

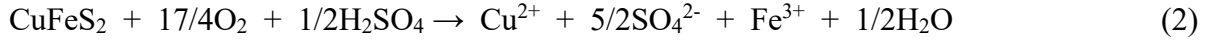
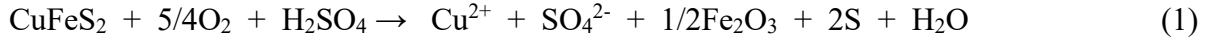
3.1.1. Mekanik Aktivasyon işlemi ve hava vermenin liç verimine etkisi

Aktive edilmiş (kısım 2.1 de ifade edildiği gibi) ve aktive edilmemiş numunelerin hava vermeden ve hava vererek liç çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar 3 M sülfürik asit çözeltisinde 1/30 katı/sıvı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi koşulları altında yapılmıştır. Elde edilen değerler Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. Aktivasyon ve hava kullanımının sülfürlü bakır cevherinin liç verimine etkisi. (3M H₂SO₄ çözeltisi, 1/30 k/s oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat süre)

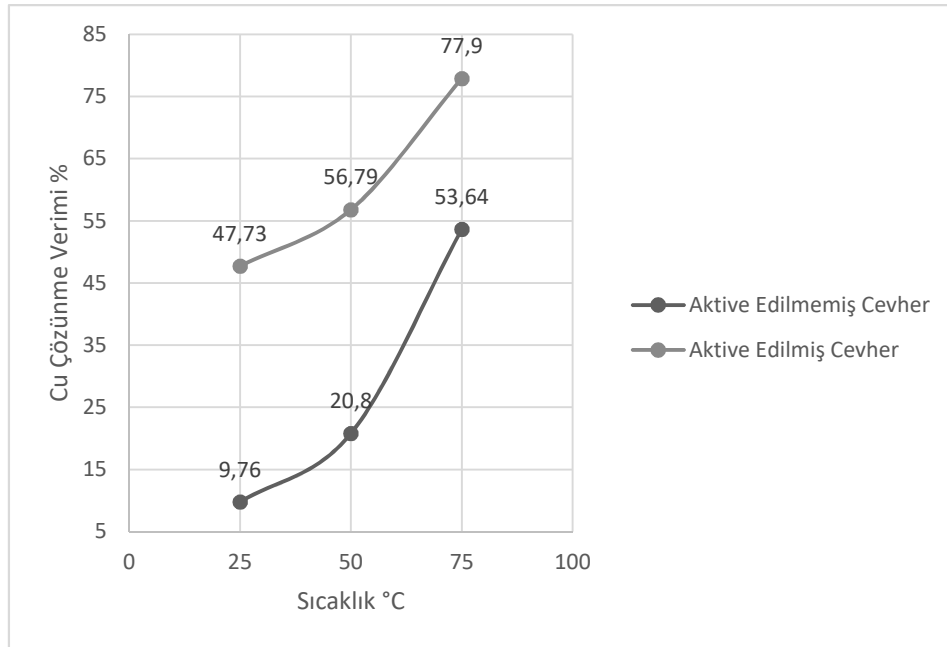
Şekil 2’de hava olmadığı ve olduğu şartlarda aktivasyonun bakır liç verimine etkisi görülmektedir. Havasız ortamda sülfürlü bakır konsantrelerinin liç edilmesi durumunda aktivasyonun yapıldığı numunede Cu çözünme verimi aktive edilmemiş (orjinal konsantre) numuneye göre yaklaşık 2 kat artmıştır. Orjinal (aktive edilmemiş) konsantreye 5 lt/dk debiyle hava vererek liç etmeyle hava vermeden liç etme durumuna göre verim yaklaşık 6,5 kat artmaktadır. Şayet bakır konsantresi bir de aktive edilirse verim yaklaşık 5 kat daha artmaktadır. Aktive edilmiş numune hava (5 L/dk) katkısı ile liç edildiğinde aktivesiz ve hava kullanılmayan liçe göre verim 30 kattan daha fazla olmaktadır. Bu da hem aktivasyonun hem de liç işleminde yükseltgeyici özelliği olan hava kullanımının önemini göstermektedir. Artan havanın dolayısı ile oksijenin etkisini aşağıdaki reaksiyonlardan görmek mümkündür [11]:



(1) nolu reaksiyonda fazla asit olmasına rağmen az oksijen var ise kükürt oluşmakta, bunun da konsantrenin etrafında engel tabaka oluşturarak reaksiyonu ilerleyen aşamada zorlaştırma ve çözünürlüğü azaltma etkisi söz konusu olabilmektedir. (2) nolu reaksiyonda daha fazla oksijen söz konusu olduğunda daha az aside rağmen kükürt de oluşmayacaktır.

3.1.2. Sıcaklığın liç verimine etkisi

Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numunelerin havalı ortamda (5 L/dk) gerçekleştirilen liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Direkt liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3M H₂SO₄ çözeltisi, 1/30 k/s oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat süre)

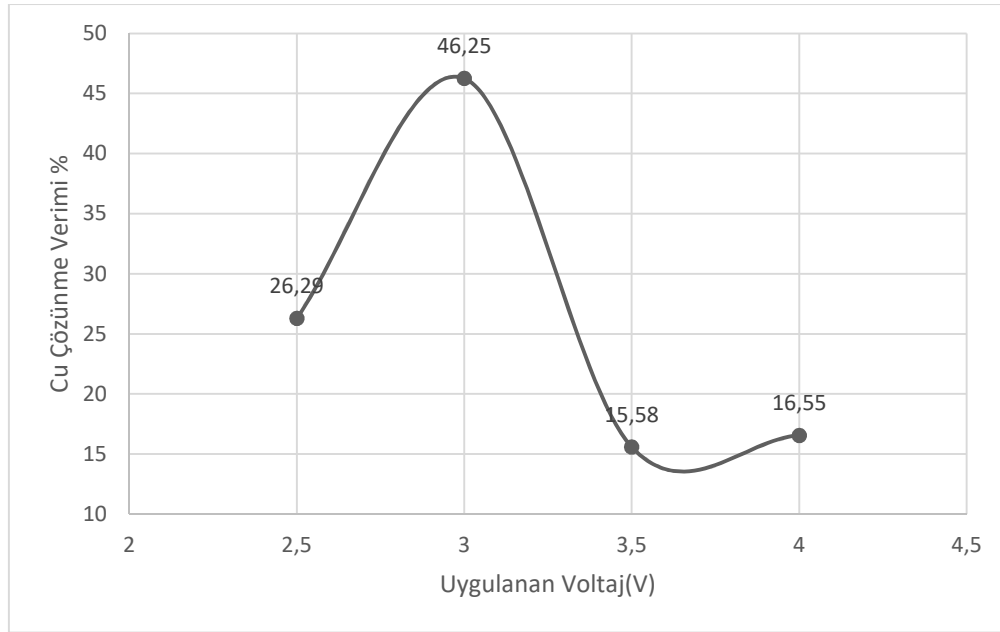
Şekil 3'te görüldüğü gibi hem mekanik aktivasyonun hem de sıcaklığın liç verimi üzerine pozitif bir etkisi söz konusu olup, sıcaklık arttıkça liç verimi artmaktadır. Aktivasyonun liç verimi üzerine pozitif etkisi literatürde birçok çalışmada da ortaya konmuştur [12]. Aktivasyon sonrası kristal yapıda oluşan kusurlar, amorflaşma ve artan yüzey alanı çözünmede ciddi bir verim artışına neden olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 3'ten aktivasyonun etkisinin düşük sıcaklıklarda daha fazla olduğu da gözükmemektedir. 25 °C'de aktivasyonlu şarttaki numunede verim artışı aktivasyonsuzun yaklaşık 5 katıdır. Liç sıcaklığı arttıkça aktivasyon işleminin katkısı biraz daha azalmaktadır.

Aktivasyonsuz numuneye göre aktivasyonlu numunenin liç verimi 50 °C’de 2,7 kat, 75 °C’de ise 1,5 kat artmıştır. Bu durum sıcaklığın yüksek olduğu şartlarda liç verimi üzerine aktivasyon etkisinin biraz azaldığını, sıcaklığın biraz daha etkili bir faktör olarak rol oynadığını göstermektedir. Sıcaklık liç işlemlerinde ciddi etki etmektedir. Çeşitli bileşikler artan sıcaklıkta daha fazla çözünme özelliği gösterir. Maddeye verilen ısı, çözünmeyi kolaylaştırıcı bir etki yapmaktadır [13].

3.2. Anodik oksidasyon yöntemiyle liç işlemi

3.2.1. Uygulanan voltajın liç verimine etkisi

Aktive edilmiş numuneler kullanılarak, 25°C sabit sıcaklıkta anodik oksidasyon yöntemi ile liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Liç çalışmalarında uygulanan voltajın Cu verimine etkisi Şekil 4 de verilmiştir.



Şekil 4. Uygulanan voltajın Cu çözünme verimine etkisi. (3M H₂SO₄ çözeltisi, 1/30 k/s oranı, 25°C sıcaklık, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat süre)

Şekil 4 'ten, uygulanan voltajın artırılması ile Cu çözünme veriminin başlangıçta arttığı ve 3V değerinden sonra uygulanan voltajın artırılmasının verimin azalması yönünde negatif etkilediği görülmektedir. Anodik oksidasyon ile yükseltgen ortam oluşturulmak istenen liç ortamında, 3V değerinden sonra çözünme veriminin düşmesinin nedeni; partikül yüzeyinde oluşan elementel kükürdün pasivizasyon etkisi göstererek difüzyon hızını düşürmesi ve metallerin ekstraksiyonunu önemli ölçüde etkilemesidir [2]. Bu etkinin 3 volttan sonra arttığı ve verimin yaklaşık 1/3 e düştüğü görülmüştür. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir:

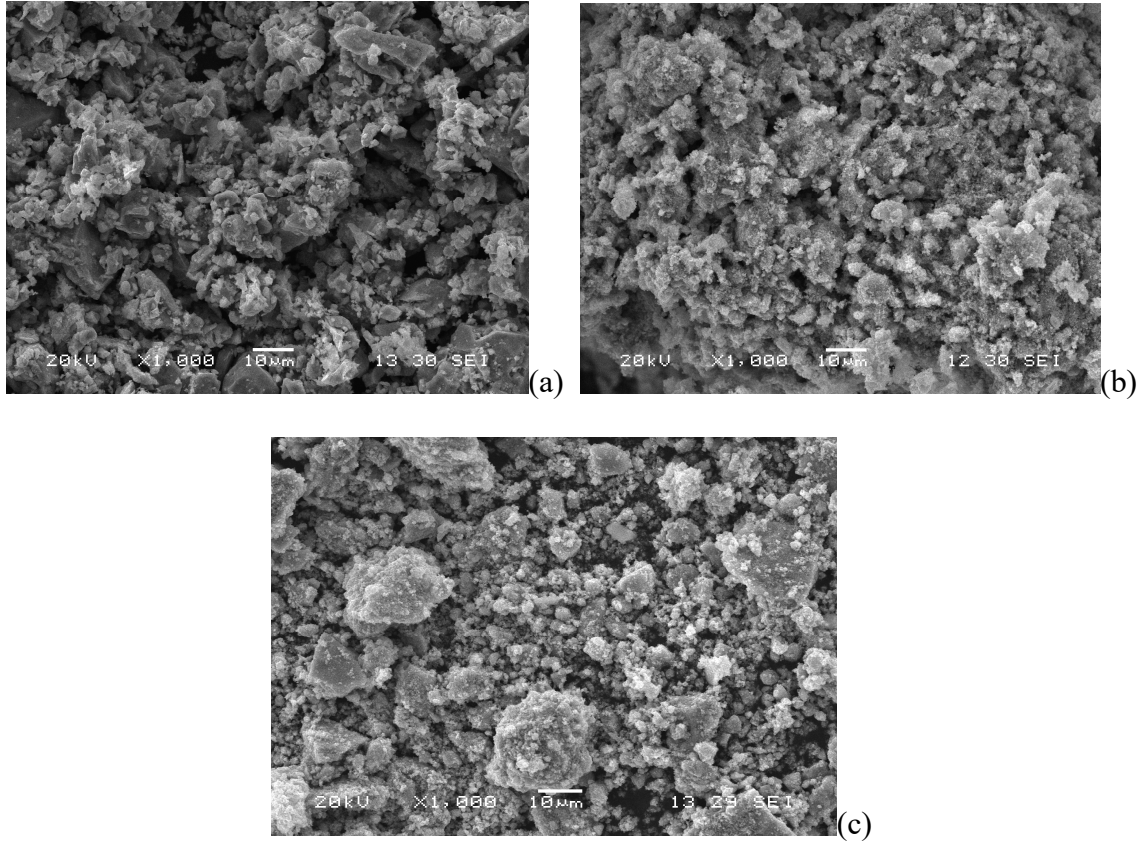




Anot çözünmeyen elektrot olduğundan yükseltgeme ve elektron çıkışı çözeltideki OH⁻ iyonlarının yükseltgenme reaksiyonu sayesinde sağlanmıştır. Bu esnada çıkan oksijen yükseltgeyici ajan olarak davranmakta ve bakır sülfürlerin çözünmesinde etkin rol oynamaktadır.

3.3. Liç kalıntılarının incelenmesi

Liç işlemi sonrası numunelerin JEOL marka JSM 6060 LV model taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Farklı büyütmelerde yüzey morfolojisi, yüzey topografileri ve boyutları hakkında bilgi edinmek için görüntüleri Şekil 5 'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Cevherin 75°C sıcaklık koşullarında a) aktive edilmemiş cevherin 5 L/dk hava, b) aktive edilmiş cevherin 5 L/dk hava, c) aktive edilmiş cevherin anodik oksidasyon ile, uygulanan liç işlemi sonrası elde edilen liç kalıntısının SEM görüntüsü

Şekil 5 'de görüldüğü gibi liç işleminin verimi ile bağlantılı olarak boyut dağılımının değiştiği görülmektedir. Liç veriminin arttığı aktive edilmiş cevher kullanılarak yapılan, direkt liç (b) ve

anodik oksidasyon yöntemi ile liç (c) çalışmalarında, aktive edilmemiş cevher ile yapılan direkt liç (a) çalışmasına göre partiküllerin boyut dağılımının küçüldüğü gözlemlenmiştir. Bunun da nedeni b ve c koşullarında liç verimlerinin a şartlarında liç sonucu elde edilenden daha yüksek olmasıdır. Çözünmenin artması tanelerin küçülmesine neden olmuştur.

Sonuçlar

Türkiye Karadeniz Rize bölgesi sülfürlü bakır konsantrelerinin oksidasyon gibi bir yüksek sıcaklık ön işlemine tabi tutulmadan çeşitli yükseltgen ortamlarda direk olarak liç edilebileceği ve yüksek bir verimle bakırın çözünebileceği anlaşılmıştır.

Orijinal aktive edilmemiş sülfürlü konsantrenin direk olarak 3M H₂SO₄ çözeltisinde 1/30 katı/sıvı oranı, 75°C sıcaklık, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç şartlarında havasız ortamda liç edildiğinde % 1,5 bakır liç verimi elde edilirken, aynı şartlarda aktive edilmiş konsantrede % 3 bakır verimine ulaşılmıştır. Orjinal konsantre 5 L/dk hava verilerek aynı koşullarda liç edildiğinde % 10 bakır verimi elde edilirken, hava debisi iki kat artırılarak 10 L/dk ya çıkarıldığında verim % 50 artışla % 15 e çıkmıştır. Aktive edilmiş konsantrenin 5 L/dk hava verilerek aynı koşullarda liç edilmesinde % 48 bakır verimi elde edilmiştir.

Anodik oksidasyon yöntemi ile 3M H₂SO₄ lık çözeltide 1/30 k/s oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç şartlarında 3V luk hücre voltajında yapılan liç çalışmalarında 25 °C de hava vermeksizin yaklaşık % 46 lık bir verimle bakırın çözümlenebileceği görülmüştür. Sıcaklık arttıkça verimin daha da artabileceği açıktır. Bu da sülfürlü bakır cevherlerinden bakırın eldesinde hidro-elektro metalurjik bir proses olan anodik oksidasyonla liç işleminin, 1250°C civarında çok kademeli yüksek sıcaklık proseslerini içeren pirometalurjik prosesle bakır eldesine alternatif olma potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bakırın anodik oksidasyon süreciyle oda sıcaklığındaki koşullarda liçi sırasında harcanacak enerji, 1250 °C civarında çok kademeli yüksek sıcaklık proseslerini içeren pirometalurjik proseslerle harcanacak enerjiye göre son derece az olacağı da açıktır.

Pirometalurjik yüksek sıcaklık prosesleri ciddi ısı tüketen prosesler olduklarından çevre açısından yük getirmekte, çevrenin entropisini artırmaktadır. Bu çalışma, düşük sıcaklıklarda kompleks bakır cevherlerinin ciddi oranda çözümlenebileceğine, çevresel ısı yükünü bu yolla azaltılması ve entropi artışının daha düşük düzeyde tutulmasının mümkün olabileceğine ışık tutmaktadır. Ayrıca bu çalışmada incelenmemiş olsa da diğer metal sülfür bileşiklerinin de anodik oksidasyonla yüksek bir verimle çözüme geçmesi ve kazanılmasının mümkün olabileceğine de işaret olup, bu da pirometalurjik proseslere göre önemli avantajlar sunmaktadır.

Endüstriyel olarak sülfürlü cevherlerin değerlendirilmesinin Türkiye’de hemen hemen sadece pirometalurjik proseslerle yapıldığı göz önüne alındığında, bu çalışma daha az enerji gerektiren, pirometalurjik proseslerde olduğu gibi SO₂ gazı vermediğinden çevreye daha duyarlı bir proses olabileceğini de göstermektedir.

Kaynaklar

- [1] Kökeş H. Oksitli Bakır Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Sülfat Kristalleri Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YLS Tezi, Türkiye, 2013.
- [2] Sital B, Keskin E, Turan MD, Altundoğan HS. Sülfürik Asit Varlığında Hava Oksijeni Kullanarak Küre Kalkopirit Konsantresinden Bakırın Ekstraksiyonu, Fırat Üniversitesi, Türkiye, <http://www.ukmk11.ogu.edu.tr/arsiv/ukmk9/Lisans/8-311.pdf>, Son erişim tarihi:01.06.2016.
- [3] Demirel S., Rize Bölgesi Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü YLS Tezi, Türkiye, 2011.
- [4] Yılmaz T, Alp İ, Deveci H, Duran C, Celep O. Kayabaşı Masif Bakır Cevherinin Ferrik Sülfat Liçi, İstanbul Üniversitesi, Yerbilimleri Dergisi, 2007;20:63-69.
- [5] Xiao L, Fang Z, Qiu GZ, Wang SF, Wang C-X. Mechanism of Electro-Generative-Leaching of Chalcopyrite-MnO₂ in Presence of Acidithiobacillus Ferrooxidans, Trans.Nonferrous Met. Soc. China 2010;20:15-20.
- [6] Eghbalnia M, Dixon DG., Electrochemical Study of Leached Chalcopyrite Using Solid Paraffin-Based Carbon Paste Electrodes, Hydrometallurgy, 2011;110:1–12.
- [7] Price DC, Chilton JP. The electroleaching of Bornite and Chalcopyrite, Hydrometallurgy, 1980;5:381-394.
- [8] Majuste D, Ciminelli VST, Osseo-Asare K, Dantas MSS, Magalhães-Paniago R. Electrochemical dissolution of chalcopyrite: Detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process, Hydrometallurgy, 2012;111:114-123.
- [9] Muñoz JA, Gómez C, Ballester A, Blázquez ML, González F, Figueroa M. Electrochemical Behaviour of Chalcopyrite in the Presence of Silver and Sulfolobus Bacteria, J. Appl. Electrochem. 1997;28: 49-56.
- [10] Liu Z, Li Y, Chen M, Nueraihemaiti A, Du J, Fan X, Tao CY. Enhanced leaching of vanadium slag in acidic solution by electro-oxidation, Hydrometallurgy, 2016;159:2.
- [11] Schlesinger ME, Kathryn MJK, William CS, Davenport G. Extractive Metallurgy of Copper, Elsevier, 11.Edition, Amsterdam, 2011.
- [12] Perek KT, Arslan F. Effect of Mechanical Activation on Pressure Leaching of Küre Massive Rich Copper Ore, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2010;31:191-200.
- [13] Schaming J. An Investigation of Leaching Chalcopyrite Ore, Queen's University Master Thesis, Canada, 2011.