

# KÜRE PİRİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN KOBALT, BAKIR, ALTIN VE GÜMÜŞÜN HİDROMETALURJİK SÜREÇLERLE KAZANILMA OLANAKLARI

Mehmet CANBAZOĞLU(\*)  
Mukadder UZUN(\*\*)  
Ömer ÇELİK(\*\*\*)  
Muhterem KÖSE(\*\*\*\*)

## ÖZET

*Küre piritli bakır cevherleri örnekleri ferrik klorür, küprik klorür, amonyak ve hidroklorik asit + magnezyum klorür çözeltileri ile Uç edilmişlerdir. Elde edilen sonuçlar kobalt, bakır, altın ve gümüşün bu işlemlerle kazanılamayacağını ortaya koymuştur. Ayrıca, Küre cevherlerinden elde edilen pirit küllerinin klorlayıcı kavurma süreci ile değerlendirilmesi umut verici olamazken sülfatlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma süreçleri başarılı olmuş ve % 85-99 verimlerle metaller kazanılmıştır. Bu iki süreci alternatif olarak içeren bir akım şeması önerilmiştir*

## ABSTRACT

*Representative samples of Küre pyritic copper ores were leached with ferric chloride, cupric chloride, ammonical and hydrochloric acid + magnesium chloride solutions to extract cobalt, copper, gold and silver. Poor recoveries were obtained. Chloridizing roasting of pyrite cinders obtained from the ores did not appear promising, but sulphate roasting and chloridizing volatilization were found successful, with metal recoveries of 85-99%. A process flowsheet incorporating the two alternatives is proposed.*

- (\*) Dr., Teknoloji Dairesi, M.T.A., Ankara  
(\*\*) Kimya Yük. Müh., Teknoloji Dairesi, M.T.A., Ankara  
(\*\*\*) Kimya Müh., Teknoloji Dairesi, M.T.A., Ankara  
(\*\*\*\*) Maden Müh., Teknoloji Dairesi, M.T.A., Ankara

## 1. GİRİŞ

Bildiri, Küre piritli bakır cevherlerinin içerdikleri Co, Cu, Au, Ag vs. gibi metalik değerlerin cevherlerden hidrometalurjik süreçlerle ve pirit küllerinden kavurma süreçleri ile bu metalik değerler kazanıldıktan sonra elde edilen demirce zengin ürünün demir hammaddesi olarak kullanılması için yapılan çalışmaları kapsamaktadır.

## 2. KÜRE PİRİTLİ BAKIR YATAKLARI

Aşıköy ve Bakibaba yataklarındaki cevher rezervi ile Cu, S, Co, Au, Ag tenörleri Tablo 1 a'da metal içerikleri ve ekonomik değerleri Tablo 1 b'de verilmiştir. Ayrıca bu yataklardan Outokumpu Oy firmasının geliştirdiği akım şemasına göre, % 80 verimle % 15 Cu tenörlü kalkopirit konsantresi üretileceği öngörülmektedir, yataklardan elde edilecek pirit ve kalkopirit konsantreleri miktarları ve bunların ekonomik değerleri Tablo 1 c'de verilmiştir(1-5).

Yatakların içerdikleri metal değerlerine bakıldığında kobaltın bakıra oranla üç kat daha fazla ekonomik değer oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca yataklarda bakıra eşdeğer altın bulunmaktadır.

Piritli bakır cevherlerinin değerlendirilmesinde uygulanan klasik işlemlere göre önce fiziksel yöntemlerle cevherlerden pirit-bakır mineralleri ayırımı yapılmakta ve sonra elde edilen bakır konsantrelerinden izabe işlemi ile bilister bakır, pirit konsantrelerinden ise oksitleyici kavurma işlemi ile  $SO_2$  sonra  $H_2SO_4$  üretilmektedir. Bu işlemler sırasında;

— Bakır konsantrelerinde bulunan altın ve gümüş izabede bilister bakırda kalmakta daha sonra rafinasyon işlemleri sırasında kazanılmaktadır. Ancak altın ve gümüşün kazanılma oranı cevherlerden elde edilecek bakır konsantreleri oranına bağlı olup bu oran Küre için % 10 dolayındadır(5). Kobalt ise izabe sırasında konverter cürüflarına geçmekte ve değerlendirilememektedir.

- Pirit konsantrelerinde kalan Co, Cu, Au ve Ag gibi metalik değerler ise yakma işlemi sonrası küllerde kaldıklarından ancak küllerin değerlendirilmesi sırasında kazanabilmektedir.

## 3. CEVHERLERDEN VE PİRİT KÜLLERİNDEN Co, Cu, Au ve Ag KAZANILMASI

Sülfürlü cevherlerden söz konusu metallerin kazanılması amacıyla son yıllarda hidrometalurjik süreçler pirometalurjik süreçlere seçenek olarak geliştirilmişlerdir. Üretilen toplu konsantreler liç edilmektedir. Pirit ve gang minerallerine oranla cevherde bulunan diğer sülfür mineralleri yükseltgeyici etkenlerle sülfatlı ortamda  $Fe^{+3}$  veya basınç altında  $O_2$  ile(6,7), klorlu ortamda  $Fe^{+3}$  veya  $Cu^{+2}$  ile(8-13), nitrik asitli ortamda  $O_2$  ile(14) ve amonyaklı ortamda basınç altında  $O_2$  ile(15-17) çözündürülmededir. Başka bir süreçle de, klorik asitli ortamda pirit ve kalkopiritin çözünme gücünden yararlanarak,  $HCl + MgCl_2$  çözeltisi ile seçmeli olarak Pb, Zn, Cd ve Co sülfürler çözündürülerek artıktaki pirit ve kalkopirit içeren bir konsantre elde edilmektedir(18-20).

Tablo 1a - Küre Piritli Bakır Yatakları: Rezerv ve Tenor Durumları(1)

| Yatak    | Cevher Rezerv (ton) | Cu (%) | S (%) | Tenor Co (%) | Au (g/t) | Ag (g/t) |
|----------|---------------------|--------|-------|--------------|----------|----------|
| Aşıköy   | 11 792 550          | 1.69   | 39.40 | 0,3          | 2,48     | 10,0     |
| Bakibaba | 1 505 488           | 3.42   | 43.49 |              |          |          |

Tablo 1b - Küre Piritli Bakır Yatakları: Metal İçerikli ve Parasal Durumu(2)

| Metaller | İçerik (ton) | Parasal Değer(\$) |
|----------|--------------|-------------------|
| Kobalt   | 39 893       | 1 099 331 400     |
| Altın    | 32.9         | 357 522 330       |
| Bakır    | 251 781      | 307 172 820       |
| Gümüş    | 133          | 29 260 000        |
| Toplam   |              | 1 803 286 550     |

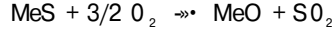
Tablo 1c - Küre Piritli Bakır Yatakları: Konsantratör Çıkışı Ürünlerinin Parasal Durumu (2-5)

| Üretilen Konsantre (ton) | Satış Fiyatı \$ / ton konsantre | Parasal Değer (\$) |             |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------|-------------|
| Pirit                    | 11968 234.2                     | 16.74              | 200 348 240 |
| Kalkopirit               | 1329 803.8                      | 85.30*             | 113 432 260 |
| Toplam                   |                                 | 313 780 500        |             |

\* % 15 Cu içeren konsantre için hesaplanmıştır.

Pilot ölçekte denenmiş veya endüstriyel uygulamaya geçmiş süreçler şunlardır(21): Bu of Mines ve Cominco (ferrik klorür), Sherrit-Gordon ve Pennoroya (küprik klorür), Cymet (ferrik klorür + elektroliz), Duval (ferrik klorür + küprik klorür) ve Arbiter (amonyaklı ortamda oksijen).

Pirit konsantreleri yakıldıklarında metal sülfürler aşağıdaki tepkimeye göre yükseltgenirler:



(Me = Fe, Cu, Zn, Pb vs.)

Okside dönüştürülen bu metallerin kazanılmasında uygulanan süreçler şunlardır(22,23):

### 3.1. Sülfat Asidi ile Liç

Küller düşük asit (% 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) içeren çözeltilerle liç edilmektedir. Suda çözünen baktır sülfat ile asitte çözünen bakır oksitler bu işlemde çözündürülürken diğer bakır bileşikleri liç artığında kalmaktadır. Bu süreç, Amagasaki'de Dowa Seiko tarafından bakır ve demir kazanımı amacıyla 1953'den 1969'a kadar pirit küllerine uygulanmıştır(24,25).

Bu sürecin doğurduğu sakıncalar aşağıda verilmiştir:

- Oluşan liç çözeltilerinin çözülmemeyen kısımlardan ayrılması problem olmaktadır,
- Bakır % 30-70 dolayında verimlerle kazanılırken diğer metaller arzulanan verimlerle alınamamaktadır,
- Liç çözeltilerinden bakır semantasyonla sementte bakır olarak elde edilmektedir.

### 3.2. Sülfatlayıcı Kavurma ve Liç

Bu süreçte küllere önce belirli oranlarda derişik sülfirik asit karıştırılmakta ve elde edilen bulamaç kurutulduktan sonra 600-700°C'de kavrulmaktadır. Daha sonra kavru lan bu ürün seyreltik asitte liç edilmektedir(26-29). Burada amaç demir oksitleri sülfatlama dan demirdışı metal oksitleri seyreltik asitte çözünen sülfatlara dönüştürmektedir.

Bu sürecin sakıncaları aşağıda verilmiştir:

- Süzme güçlüklerini azaltmak için asit karıştırılan küllerin peletlenerek kavurma işleminin yapılması gerekmektedir.
- Bakır, çinko ve kobalt yüksek verimlerle kazanılsa da, fazla arsenik içeren küllerden arseniğin zor çözünmesi nedeniyle liç artığının demir girdisi olarak yüksek fırına beslenebilmesi mümkün olamamaktadır.
- Liç çözeltilerinden bakır semantasyonla kobalt ve çinko ise pH yükseltılarak elde edilir.

### 3.3. Klorlayıcı Kavurma ve Liç

Bu süreç sülfatlayıcı kavurma sürecine benzer olup küllere asit yerine pirit ve NaCl karıştırılmaktadır. Kavurma oksitleyici ortamda 500-600 C'de yapılmakta ve kavru lan ürün seyreltik asitte liç edilerek demirdışı metaller çözündürülmektedir(30). 1965 yılında 3,7 milyon ton kül bu süreçle başta Batı Almanya'da Duisburger Kupferhütte olmak üzere İspanya'da Montecatini dahil 10 tesiste değerlendirilmiş olup işletilecek bakır tenoru için en az % 0.7 limiti önerilmektedir(36).

Klorlayıcı kavurma ve liç sürecinin sakıncaları aşağıdadır:

- Bakır, çinko yüksek verimlerle çözündürülürken kobalt verimi düşük olmaktadır,
- Liç çözeltilerinin kolay suzulebilmesini sağlamak için, sülfatlayıcı kavurmada olduğu gibi, pirit ve NaCl karıştırılan küllerin peletlenerek kavrulması gerekmektedir,

- Çökeltiye alınan metalik değerlerin kazanılması sürecin en önemli aşaması olup bunlar bakırın sementasyonla çöktürülmesi,  $\text{Na}_2\text{S}_4$  ayrılması, pH yükseltilerek demir, kobalt ve çinkonun çöktürülmesi ve çinko tozu ile kadmiyum, talyum ve indiyum'un sementasyonla alınması.

Sülfatlayıcı ve klorlayıcı kavurma süreçlerinde soy metallerin eldesi için ayrıca bir siyanürleme işlemine gereksinim bulunmaktadır.

#### 3.4. Klorlayıcı Buharlaştırma

Bu süreçte küller ya 1 250 C'ye varan sıcaklıklarda belirli oranlarda kalsiyum klorür karıştırılarak peletlenmekte ya da yalnız peletlendikten sonra yine yüksek sıcaklıklarda klor gazı veya gaz hidroklorik asitle şaft, döner veya akışkan yataklı fırınlarda buharlaştırmaya tabi tutulmaktadır. Kalsiyum klorür(24-26, 30-34) Kowa Seiko sürecinde, klor gazı(30,35-37) Lurgi Duisburger Kupferhütte (LDK) sürecinde kullanılmakta olup klorlayıcı buharlaştırmada amaç demir dışı metalleri, Au ve Ag dahil, metal klorürler şeklinde buharlaştırıp elde edilen Cu, Pb, Zn, Co, Au, Ag vs. gibi klorürler ile  $\text{S}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ve HCl içeren gazları gaz yıkama kulelerinde yıkayarak çözeltiye almak ve kazanmaktır. Ayrıca bu uygulama ile yüksek fırına beslenebilecek özelliklere sahip demir girdisi de üretilebilmektedir.

Diğer taraftan buharlaştırıcı kavurma süreçlerinde ortamdaki oksijen ve metal klorürlerin hidrolizine sebep olan subuharı önemli değişkenler olup bakır ve kobaltın ekstraksiyonunu ters yönde etkilemektedir(24,32).

Çözeltiye alınan metalik değerler Amagasaki de şöyle kazanılmaktadır(24):

- Kireçle pH yükseltilerek önce  $\text{CaSO}_4$  alınır,
- Bakır sementasyonla çöktürülerek alınır. Au, Ag ve As semente bakıra geçer,
- Ortamda bulunan demir iyonları  $\text{HNO}_3$  ile yükseltgendikten sonra pH yükseltilerek hidroksit şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılır,
- pH yükseltilerek önce kurşun  $\text{PbCl}_2$  ve  $\text{PbSO}_4$  şeklinde sonra  $\text{Cl}_2$  ile Mn ve Co çöktürülerek alınır. Daha sonra yine pH yükseltilerek çinko alınır ve geriye küllere karıştırılabilecek  $\text{CaCl}_2$ 'IU çözelti kalır.

Bu süreç klorlu ortamda çalışmak sakıncasını içermesine karşın demir dışı metallerin kazanılmasında etkili olmaktadır: Bakır % 99, çinko % 94, kurşun % 86, altın % 94, gümüş % 89, kobalt % 30-50 ve arsenik % 60-70 verimlerle kazanılabilmektedir(25,35).

#### 4. KÜRE CÜRUF, CEVHER VE KÜLLERİ ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Küre de mevcut izabe cürufları, tarihsel cüruflar, MTA'da yapılan bir çalışmada bakır ve kobalt içeriklerinin değerlendirilmesi için incelenmiştir: Cüruflardan siyanürleme ile bakırın % 75 verimle kazanılabileceği ve yine piritle karıştırılan cüruflardan kavurma + sülfat asiti ile liç uygulaması sonunda bakırın % 60, kobaltın % 75 verimlerle kazanılabileceği ortaya konmuştur(38).

MTA'da yapılan bir diğ er ç alışmada Küre yataklarındaki kobaltın pirit ve kalkopiritle izomorf olarak bulunması nedeniyle fiziksel yöntemlerle konsantr e edilemeyeceğ i orta-ya konmuştur(3).

Kowa Seiko Türkiye pirit külleri raporunda Küre yatakları küllerinin sülfatlayıcı kavurma ile değerlendirilmesini önermiştir(26).

Burada ithal ve Murgul pirit külleri üzerinde TÜBİTAK MAE tarafından Etibank'a yapılan kalsine pirit artıklarının değerlendirilmesi ç alışmalarına işaret etmekte yarar vardır: Denenen sülfat asit liç i, klorlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma süreçlerinden klorlayıcı buharlaştırma sürecinin daha avantajlı olacağ ı sonucuna varılmış ve bir ön fizibilite raporu hazırlanmıştır(23).

## 5. DENEYLERDE KULLANILAN ÖRNEKLERİN TANIMI

Deneyler Küre'de kurulmakta olan konsantratör tesisi için öngörülen ortalama % 1,6 Cu içeren temsili örnekler ile KBİ Samsun Küre konsantratöründen sağ lanan stok pirit konsantr esinin oksitleyici koşullarda 700 C'de kavrulmasıyla elde edilmiş küller üzerinde yapılmış olup bu örneklerin kimyasal bileşimleri Tablo 2'de verilmiştir. Temsili cevher örnekleri (%90 -325 meş ) üzerinde doğ rudan hidrometalurjik süreçler ve küller (% 48 -325 meş ) üzerinde ise sülfatlayıcı kavurma, klorlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma süreçleri incelenmiştir.

**Tablo 2- Deneylerde Kullanılan Örneklerin Kimyasal Bileşimi**

| Kimyasal Bileşim % | Orjinal Küre Cevheri | Samsun Konsantratörü stok pirit Konsantr esi | Külü  |
|--------------------|----------------------|----------------------------------------------|-------|
| Fe                 | 38.55                | 37.22                                        | 50.50 |
| Cu                 | 1.60                 | 1.57                                         | 1.99  |
| Zn                 | 0.13                 | 0.19                                         | 0.25  |
| Pb                 | 0.005                | 0.007                                        | 0.009 |
| Co                 | 0.26                 | 0.17                                         | 0.23  |
| Ca                 | 0.15                 | 0.20                                         | 0.27  |
| As                 | G                    | G                                            | G     |
| S                  | 41.81                | 37.93                                        | 3.40  |
| Ag(*)              | 3.4                  | 5.40                                         | 7.30  |
| Au(*)              | 1.2                  | 0.80                                         | 1.08  |
| SiO <sub>2</sub>   | ~ 10                 | ~ 7                                          | ~ 10  |

(\*) : g/t

G : Optik Spektrografik Analizde Görülmedi

## 6. BULGULAR VE İRDELENMESİ

### 6.1. Hidrometalurjik Süreçlerle Cevherlerden Cu, Co, Au ve Ag Kazanılması

Küre piritli bakır cevherlerinden pirit-bakır mineralleri ayırımı yapılmaksızın oksitleyici liç ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{O}_2$  ile piriti çözmeden) koşullarında Cu, Co, Au ve Ag ve yine seçmeli liç ( $\text{HCl}$  +  $\text{MgCl}_2$  ile piriti ve bakır minerallerini çözmeden) koşullarında Co, Au ve Ag kazanılabilme olanakları araştırılmıştır. Optimum koşullarda elde edilen bulgular Tablo 3'de verilmiştir. Deney sonuçları aşağıdaki koşullara özgüdür:  $\text{HCl}$  +  $\text{MgCl}_2$  ile seçmeli liç ( $90^\circ\text{C}$ , 2 saat, katı/sıvı = 1/5,  $\text{HCl} = 220$  g/l,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 509$  g/l),  $\text{FeCl}_3$  ile liç ( $100^\circ\text{C}$ , 6 saat, katı/sıvı = 1/5,  $\text{Fe}^{+3} = 100$  g/l,  $\text{HCl} = 33$  g/l,  $\text{NaCl} = 175$  g/l),  $\text{CuCl}_2$  ile liç ( $100^\circ\text{C}$ , 3 + 3 saat, katı/sıvı = 1/5,  $\text{Cu}^{+2} = 100$  g/l,  $\text{HCl} = 33$  g/l,  $\text{NaCl} = 292$  g/l) ve amonyak liçi ( $90^\circ\text{C}$ , 1 saat, katı/sıvı = 1/5,  $\text{NH}_4\text{OH} = 100$  g/l,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 300$  g/l, 900 rpm).

Tablo 3- Küre Piritli Bakır Yataklarının Doğrudan Hidrometalurjik Süreçlerle Değerlendirilmesi

| Uygulanan Süreç                                          | Liç Ağırlık Kaybı % | Çözünenler (%) |       |       |      |       |       |
|----------------------------------------------------------|---------------------|----------------|-------|-------|------|-------|-------|
|                                                          |                     | Fe             | Cu    | Co    | S    | Au    | Ag    |
| $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$ Liçi                        | 9.33                | 12.74          | 55.23 | 5.84  | 1.91 | 32.01 | 38.66 |
| $\text{FeCl}_3$ Liçi                                     | 14.78               | 12.92          | 69.41 | 11.50 | 5.11 | 28.45 | 54.55 |
| $\text{CuCl}_2$ Liçi                                     | 12.57               | 18.80          | 98.36 | 9.20  | 3.61 | 56.28 | 38.28 |
| $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Liçi | 4.72                | 3.28           | 32.70 | 12.04 | Y    | Y     | Y     |

Y : Analiz edilmedi

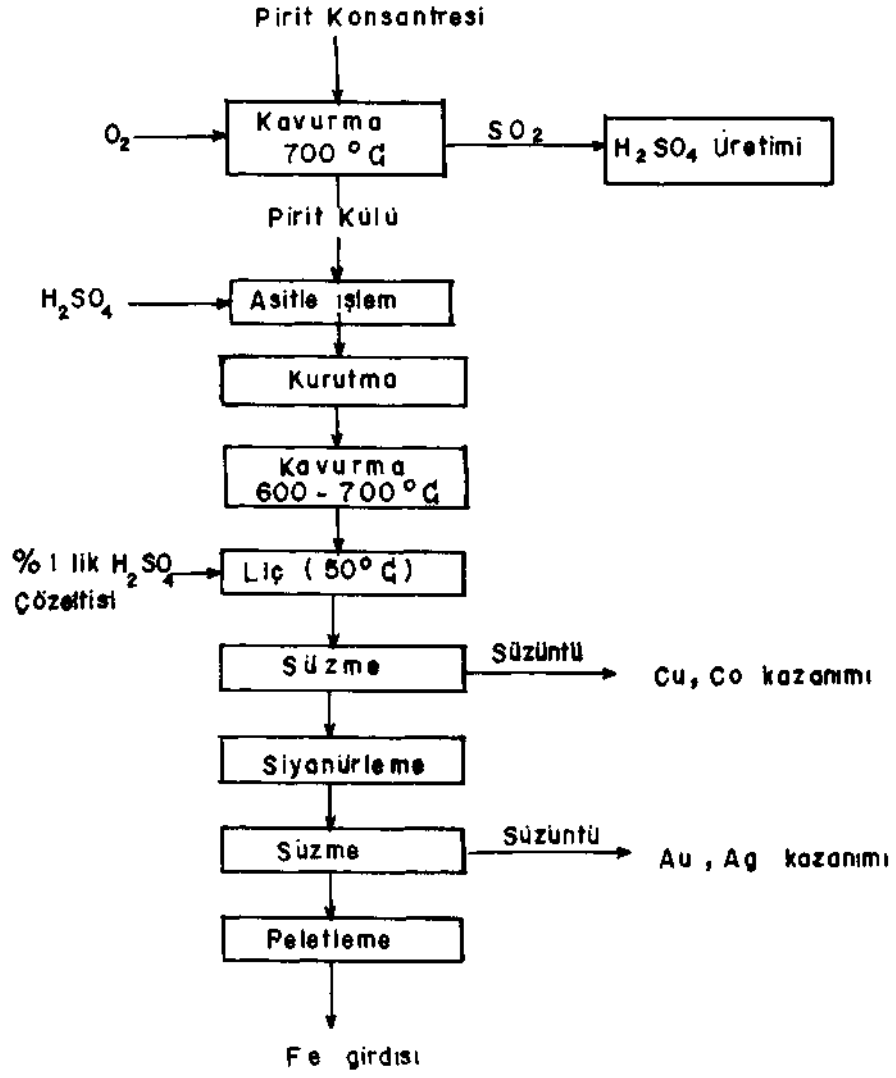
Bulgular, metalik değerleri yüksek verimlerle kazanmanın incelenen süreçlerde mümkün olamayacağını ortaya koymaktadır. Kobaltın en fazla % 10'u, altın ve gümüşün ise % 30-50'si çözümlenmektedir. Bakırın çözünürlüğü ise farklıdır: Cevherlerde kalkopiritle beraber bu mineralin bozunma ürünü kalkozin ve kovelin bulunduğu söz konusu süreçlerde bu minerallerin tavrı farklı olmaktadır. Bu nedenle de bakır verimi % 32-98 arasında süreçlere bağlı olarak değişmektedir. Ancak kobalt cevherde izomorf karışım şeklinde bulunduğundan sadece pirit ve kalkopiritin çözümlenebildiği oranda çözümlenebilmektedir.

### 6.2. Kavurma Süreçleri ile Küllerden Co, Cu, Au ve Ag Kazanılması

Küller üzerinde gerçekleştirilen sülfatlayıcı kavurma, klorlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma süreçleri ile ilgili bulgular aşağıda verilmiştir.

#### 6.2.1. Sülfatlayıcı kavurma

Bu süreçten önce küllere değişik oranlarda asit karıştırılarak elde edilen bulamaç kurtulmuş ve sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılmıştır. Kavurma, asitte liç, çözeltiden Cu ve Co ve liç artığından Au ve Ag kazanımı çalışmaları. Uygulanan akım şeması Şekil V de verilmiştir.



Şekil 1— Küre yatakları pirit konsantre küllerinin değerlendirilmesi: Sulfatlayıcı kavurma süreci akım şeması

Değişik oranlarda asit karıştırılarak hazırlanan küller kavurma işlemine tabi tutulmadan ve tutulduktan sonra seyreltik asitte liç edilmiştir. Elde edilen bulgular Tablo 4'de verilmiştir.



Tablo 4— Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinin Değerlendirilmesi  
Sülfatlandırıcı Kavurma = Kavurma Sıcaklığının Etkisi

|                  |           |                                |                 |
|------------------|-----------|--------------------------------|-----------------|
| Kavurma : Cevher | = 50 g    | Liç . Sıcaklık                 | = 50 °C         |
| Süre             | = 15 dak. | Süre                           | = 60 dak        |
|                  |           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | = 50 kg/ton kul |
|                  |           | Katı/Sıvı                      | = 1/5           |

| Kavurma Sıcaklığı (<C) | Kullanılan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/ton kul) |             |       |                   |             |        |       |       |
|------------------------|--------------------------------------------------------|-------------|-------|-------------------|-------------|--------|-------|-------|
|                        | 18                                                     |             |       |                   | 107         |        |       |       |
|                        | Ağırlık kaybı (%)                                      | Çözünme (%) | n (%) | Ağırlık kaybı (%) | Çözünme (%) | n (%)  |       |       |
|                        | kavurma                                                | toplam      | Cu    | Co                | kavurma     | toplam | Cu    | Co    |
| -                      | -                                                      | 9.20        | 64.53 | 84.86             | -           | 23.40  | 89.87 | 86.07 |
| 600                    | 1.20                                                   | 9.74        | 87.77 | 81.19             | 2.90        | 22.00  | 93.27 | 84.40 |
| 625                    | 1.20                                                   | 9.72        | 87.77 | 81.19             | 3.20        | 22.00  | 94.17 | 85.10 |
| 650                    | 1.10                                                   | 9.78        | 88.25 | 81.58             | 3.72        | 21.38  | 94.17 | 84.63 |
| 675                    | 1.62                                                   | 8.34        | 77.56 | 74.41             | 6.42        | 19.42  | 94.90 | 85.34 |
| 700                    | 1.44                                                   | 8.66        | 82.87 | 78.30             | 6.04        | 20.00  | 94.48 | 85.45 |

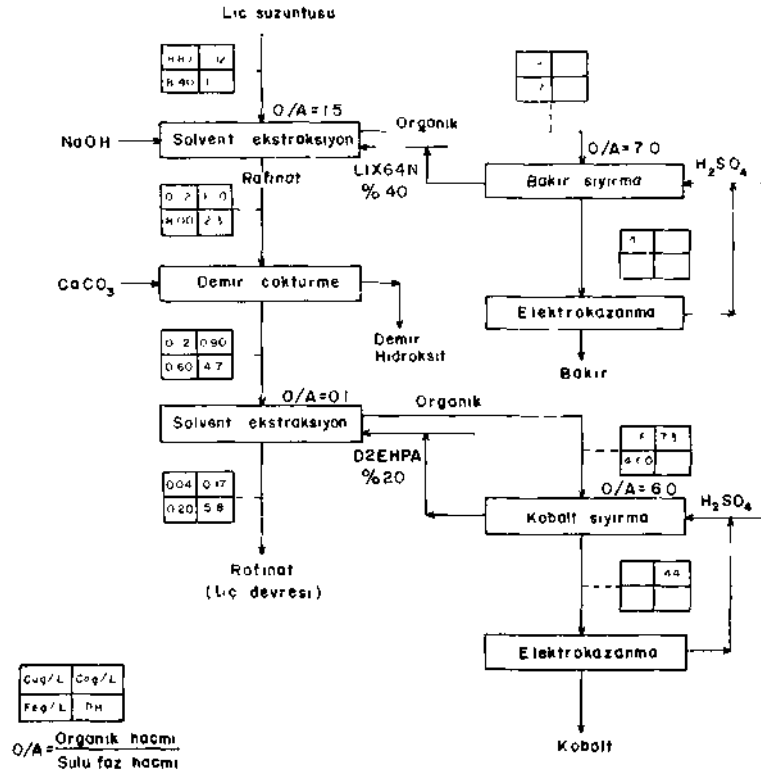
Tablo 4'de verilen bulgulardan;

— Kavurma yapılmadan I iç işlemi uygulamasında küllere karıştırılan asit miktarı arttırıldığında küllerin çözünen ağırlığı % 9.20'den % 23.40'a ve yine küllerden çözünen bakır oranı % 64.53'den % 89.87'ye ulaşmaktadır. Fakat kobalt bu değışkenden çok az etkilenecek % 84-86 dolayında çözünmektedir. Bu işlemler sırasında küllere karıştırılan asit miktarının arttırılmasının bakırın daha fazla çözünlmesine neden olmakla birlikte yüksek oranlarda demirin de çözümlülmesine sebep olmaktadır.

- Kavurma yapıldıktan sonra liç işlemi uygulamasında küllere karıştırılan asit miktarı arttırıldığında küllerden çözünen ağırlık artmaktadır. Çözümlülen bakır % 85-95'e kobalt ise % 80-85'e ulaşmaktadır. 600-700 C aralığında kavurma sıcaklığının çözümlülmesine etkisi değışmemektedir.

Pirit küllerinin sülfatlayıcı kavurma ve sülfirik asitte liçi sonucu elde edilen, pH'sı 0.5-1.5 arasında olan bir çözümlülen bakır, demir ve kobaltın ayrılması ve bakır ile kobaltın kazanılmasında solvent ekstraksiyon-elektrokazanma yöntemi uygulanabilir. Bu amaçla, çözümlüden önce bakır pH 1.5-2.5'da çelat türü bir organik, örneğin LIX 64N kullanılarak ekstrakt edilir. Bakır yüklü organik uygun konsantrasyon ve oranda sülfirik asitle kontakt ettirilerek elektrokazanmaya uygun yaklaşık 40 g/l bakır ve 150 g/l sülfirik asit içeren bir elektrolit elde edilir, buradan elektrokazanma sonucu metalik saf bakır üretilir. Bakır LIX 64N'le uzaklaştırılmış olan liç çözümlüsinden önce demir pH 4 civarında hidroksit şeklinde çöktürülerek ayrılır. Çöktürülen kobalt pH 5-6.5 arasında, önceden amonyum hidroksit ile dengelenmiş D2EHPA, di-2-etilhekzil fosforik asitle ekstrakt edilebilir. Kobalt yüklü D2EHPA'dan kobalt uygun oranlarda % 10'luk sülfirik asitle sıyırılarak yaklaşık 40 g/l kobalt içeren elektrokazanmaya uygun bir çözümlü elde edilir. Buradan da kobalt metalik olarak kazanılabilir(39).

Küllerden sülfatlayıcı kavurma ve sülfat asitte Uç sonucu elde edilen 8.8 g/l bakır, 1,2 g/l kobalt, 8.40 g/l demir içeren ve pH'sı 1.2 olan bir çözeltilerden bakır ve kobaltın solvent ekstraksiyon-elektrokazanma işlemi ile ayrılıp elde edildiği araştırılmıştır. Uygulanan akım şeması ve ulaşılan sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Bakır % 98.6'lık kobalt ise % 81'lik verimlerle organik faza alınmakta buradan da elektrokazanmaya uygun çözeltiler elde edilmektedir. Ancak kapalı sistem çalışıldığında, bir devrede tamamı alınamayan, bakır ve kobalt daha yüksek verimlerle kazanılabilecektir.



Şekil 2— Küre yatakları pirit konsantresi küllerinin değerlendirilmesi: Sülfatlayıcı kavurma. Solvent ekstraksiyon - Elektrokazanma akım şeması

Pirit küllerinin sülfatlayıcı kavurma ve sülfat asitle liçi sonucu soy metaller, aynen sülfürlü cevherlerin sülfatlayıcı kavurma süreçleriyle değerlendirildikleri koşullarda olduğu gibi, liç artıklarında kalmakta ve siyanürle liç edilerek kazanılabilmektedir(28).

Sülfatlayıcı kavurma sürecinde optimum olmayan bir koşulda elde edilmiş % 0.31 bakır, % 0.065 kobalt, % 0.63 kükürt, 1.2 g/t altın ve 1.4 g/t gümüş içeren liç artığına siyanürleme şişe testi (8 kg NaCN/ton girdi, Katı/sıvı = 1/4, pH = 11.5, süre = 48 saat) uygulanmıştır. Bu işlemle altın ve gümüş siyanürleme artığında kimyasal analiz dedeksiyon limitleri altına indirilerek yüksek verimlerle siyanür çözeltisine alınmıştır. Ancak bu işlemler sırasında bakır çözündürülmezken kükürt % 49 oranında çözündürülmektedir.

Sonuç olarak sülfatlayıcı kavurma ve sülfat asitle liç süreci ile pirit küllerinin içerdikleri Co, Cu, Au ve Ag kazanılması ve demir tenörü yüksek artıkların da peletlenip pişirildikten sonra yüksek fırında değerlendirilebilmesi olanağı ortaya çıkmaktadır.

#### 6.2.2.Klorlayıcı kavurma

Bu süreçte ise küllere, sülfatlayıcı kavurma sülfatlayıcı kavurma sürecinde olduğu gibi asit yerine, belirli oranlarda kalsiyum klorür çözeltisi karıştırılmıştır. Elde edilen bulaş kurutularak önce kavurma sonra liç işlemine tabi tutulmuştur. CaCl<sub>2</sub> karıştırılan küllerin kavurma yapılmadan ve yapıldıktan sonra liç edildiklerinde elde edilen bulgular Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5— Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinin Değerlendirilmesi  
Klorlayıcı Kavurma = Kavurma Sıcaklığının Etkisi

Kavurma Cevher = 509 Liç Sıcaklık = 50°C  
Sure = 45 dak Sure = 60 dak.  
HCl = 100 g/ton kul  
Katı/Sıvı = 1/5

| Kavurma Sıcaklığı (°C) | Kullanılan COCl <sub>2</sub> (kg/ton kul) |                 |                |       | Kullanılan CaCl <sub>2</sub> (kg/ton kul) |                 |                |       |
|------------------------|-------------------------------------------|-----------------|----------------|-------|-------------------------------------------|-----------------|----------------|-------|
|                        | Ağırlık kaybı (%)                         | kayı (%) toplam | Çözünen (%) Cu | Co    | Ağırlık kaybı (%)                         | kayı (%) toplam | Çözünen (%) Cu | Co*   |
| -                      | -                                         | 7.60            | 57.35          | 47.77 | -                                         | 10.60           | 56.28          | 49.46 |
| 550                    | 0.74                                      | 8.50            | 84.51          | 52.26 | 2.00                                      | 10.04           | 90.62          | 21.27 |
| 600                    | 0.88                                      | 9.00            | 80.40          | 52.52 | 1.50                                      | 9.00            | 79.61          | 28.78 |
| 650                    | 1.60                                      | 8.10            | 84.91          | 52.05 | 2.40                                      | 8.90            | 92.88          | 20.78 |
| -                      | -                                         | 14.32           | 58.11          | 46.96 | -                                         | 18.62           | 59.31          | 48.60 |
| 550                    | 1.60                                      | 8.10            | 84.91          | 2.05  | —                                         | —               | —              | —     |
| 600                    | 2.14                                      | 12.50           | 81.14          | 20.83 | 3.21                                      | 18.69           | 82.61          | 6.39  |
| 650                    | 3.60                                      | 10.10           | 95.03          | 27.22 | —                                         | —               | —              | —     |

Tablo 5'deki bulgulardan;

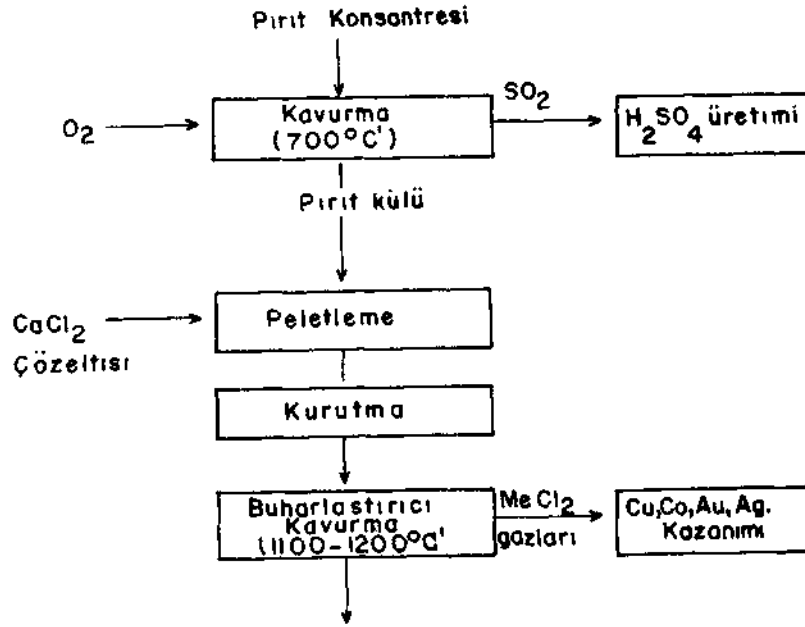
— Kavurma yapılmadan liç işlemi uygulamasında küllere karıştırılan CaCl<sub>2</sub> miktarı arttırıldığında küllerden çözünme, ağırlıkça % 7.60'dan % 18.62'ye kadar artarken çözünen bakır oranı % 59 kobalt ise % 48 dolayında olmaktadır.

— Kavurma sonrası liç uygulamasında ise artan CaCl<sub>2</sub> oranlarında yine küllerden çözünme kavurma sıcaklığından etkilenmeden, ağırlıkça %8.50'den % 18'e kadar artmakta ve çözünen bakır oranı % 80 dolayında olmaktadır. Ancak kobaltın çözünürlüğü % 52'den % 6'ya kadar düşmektedir.

Klorlayıcı kavurma deney sonuçları, Küre yatakları pirit konsantreleri küllerinin değerlendirilmesinde bu sürecin kobalt kazanımı için uygun olamayacağını ortaya koymaktadır.

### 6.2.3. Klorlayıcı buharlaştırma

Bu sürecin klorlayıcı kavurmadan farkı,  $\text{CaCl}_2$  karıştırılmış küllerden  $500\text{-}600^\circ\text{C}$ 'de kavurma ile asitte çözünen metal klorürler oluşturmak yerine, yüksek sıcaklıklarda metal klorürleri buharlaştırarak kazanmak ve safsızlık içermeyen yüksek fırında işlenebilir demir girdisi elde etmektir. Basitleştirilmiş klorlayıcı buharlaştırma akım şeması Şekil 3' de verilmiştir.



Şekil 3— Küre yatakları pirit konsantresi ve küllerinin değerlendirilmesi klorlayıcı buharlaştırma akım şeması

Klorlayıcı buharlaştırma deneyleri için küllere belirli oranlarda  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi karıştırılmış ve elde edilen bulamaç daha sonra elle 1 inç boyutuna peletlenmiştir. Kurutulan peletler sonra  $100\text{-}200^\circ\text{C}$  arasında sabit tüp fırında oksitleyici olmayan koşullarda klorlayıcı buharlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Buharlaştırma işlemi sırasında oluşan metal klorür buharlarını yıkayarak çözeltilmeye almak ve değerlendirmek yerine laboratuvar ölçeğinde  $\text{CaCl}_2$  karıştırılmış peletlerden metal klorürlerin hangi oranlarda buharlaştırıldığı araştırılmıştır. Bu nedenle de deneyler sırasında metal klorür buharları soğuk bir zonda soğutulmuş ve yoğunlaştırılmıştır. Buharlaştırmanın metallerin oranı, peletlerin buharlaştırma öncesi ve sonrası kimyasal analizlerinden hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular Tablo 6'da verilmiştir.

**Tablo 6— Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinin Değerlendirilmesi:  
Klorlayıcı Buharlaştırma - Kavrurma Sıcaklığının Etkisi**

Cevher — 75 g pelet  
Süre — 4 saat

| Buharlaştırıcı<br>Kavrurma<br>Sıcaklığı<br>(°C) | Kullanılan CaCl <sub>2</sub> (kg/ton kül) |                |       |                                       |                |       |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------|-------|---------------------------------------|----------------|-------|
|                                                 | 14                                        |                |       | 140                                   |                |       |
|                                                 | Buharlaştırma<br>Ağırlık kaybı<br>(%)     | Buharlaşan (%) |       | Buharlaştırma<br>Ağırlık kaybı<br>(%) | Buharlaşan (%) |       |
|                                                 |                                           | Cu             | Co    |                                       | Cu             | Co    |
| 1100                                            | 6.81                                      | 98.56          | 59.48 | -                                     | -              | -     |
| 1150                                            | —                                         | —              | —     | 11.78                                 | 99.51          | 57.99 |
| 1200                                            | 8.77                                      | 92.51          | 4.80  | 11.23                                 | 98.03          | 36.59 |
| Buharlaştırıcı<br>Kavrurma<br>Sıcaklığı<br>(°C) | Kullanılan CaC 2 (kg/ton kül)             |                |       |                                       |                |       |
|                                                 | 105                                       |                |       | 140                                   |                |       |
|                                                 | Buharlaştırma<br>Ağırlık kaybı<br>(%)     | Buharlaşan (%) |       | Buharlaştırma<br>Ağırlık kaybı<br>(%) | Buharlaşan (%) |       |
|                                                 |                                           | Cu             | Co    |                                       | CU             | Co    |
| 1100                                            | 13.78                                     | 99.26          | 87.06 | 16.22                                 | 99.02          | 83.36 |
| 1150                                            | 14.61                                     | 98.53          | 82.92 | 17.60                                 | 98.56          | 86.99 |
| 1200                                            | 13.85                                     | 98.52          | 82.77 | 16.62                                 | 98.54          | 86.83 |

Klorlayıcı buharlaştırma deney sonuçlarından:

- Ton kül başına küle karıştırılan CaCl<sub>2</sub> miktarı 14'den 140 kg'a kadar arttırıldığında peletlerden 1 200°C'de buharlaşan toplam ağırlık % 8.77'den % 16,62'ye, bakır % 92.51'den % 98.54'e, kobalt ise % 4.80'den % 86,83'e ulaşmaktadır. Aynı sıcaklıkta, buharlaştırma sonrası peletlerde altın ve gümüşün kimyasal analiz dedeksiyon limitleri altına kadar buharlaştırıldığı saptandığından bu metallerin de buharlaştırılma dereceleri yüksek olmaktadır.

- Kullanılan klorlayıcı miktarı bakırdan çok kobaltın buharlaştırılmasına etken olmaktadır. Ancak oluşan buharların ve gazların değerlendirilmesi sırasında CaCl<sub>2</sub> tekrar kazanılacağından kobalt kazanımı için fazla klorlayıcı kullanılması sorun olmamaktadır (24).

Sonuç olarak klorlayıcı buharlaştırma sürecinde, sülfatlayıcı kavrurma sürecinde olduğu gibi, küllerden Co, Cu, Au ve Ag kazanılabileceği ve süreç artığı peletlerin de yüksek fırınlarda kullanılabileceği ortaya çıkmaktadır.

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Küre cevherlerinin içerdikleri metalik değerlerin (Co, Cu, Au, Ag vs.) kazanılması amacıyla cevher ve küller üzerinde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Cevherden giderek doğrudan hidrometalurjik süreçlerle yukarıda belirtilen metalik değerlerin kazanılmasında kobaltın, mineral şeklinde olmayıp pirit ve kalkopiritle izomorf olarak bulunması nedeniyle başarılı olunamamıştır.

Küre cevherlerinden elde edilecek pirit küllerinin değerlendirilmesinde klorlayıcı kavurma süreci başarılı olamazken sülfatlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma süreçleri istenilen sonuçlara ulaşılabileceğini ortaya koymaktadır.

- Küllerden yüksek verimlerle bakır, kobalt, altın ve gümüş kazanılmaktadır,
- Süreç artıkları demir hammaddesi olarak kullanılabilir saflıkta ve tenörde olmaktadır.

Sülfatlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma süreçleri ile optimum koşullarda elde edilen artıkların kimyasal bileşimleri, yüksek fırınlara beslenen demir hammaddeleri safsızlık limitleri karşılaştırılmalı olarak Tablo 7'de verilmiştir.

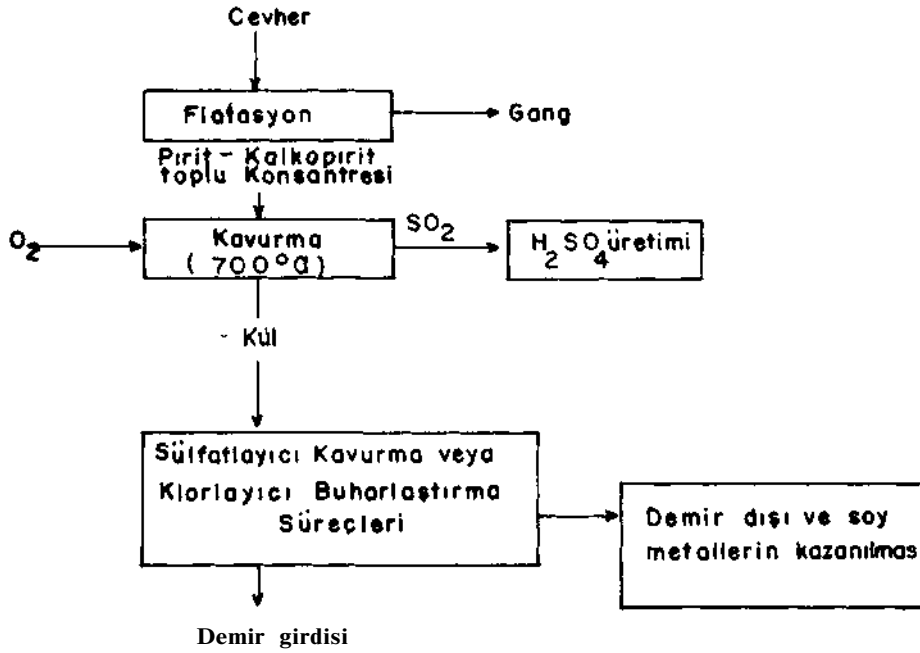
Tablo 7- Küre Yatakları Pirit Konsantresi Küllerinin Değerlendirilmesi: Klorlayıcı Buharlaştırma ve Sülfatlayıcı Kavurma süreçleri ile elde edilen ürünlerin yüksek fırında girdi olarak kullanılabilirliği

| URUNLER                                                                                  | Kimyasal bileşim (%) |       |      |       |      |       |     |      |                  |      |      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------|------|-------|------|-------|-----|------|------------------|------|------|-----|
|                                                                                          | Fe                   | Cu    | Zn   | Pb    | Co   | Ca    | As  | S    | SiO <sub>2</sub> | Ag   | Au   |     |
| Pirit kütü                                                                               | 50.50                | 1.99  | 0.25 | 0.009 | 0.23 | 0.27  | G   | 3.40 | >10              | 7.30 | 1.08 |     |
| 1150°C'de<br>Sülfatlayıcı<br>Kavurma<br>(CaO/Fe)<br>(100/ton Fe)                         | 70                   | 10    | 0.04 | G     | G    | 0.15  | >1  | G    | >10              | G    | G    |     |
|                                                                                          | 105                  | 51.87 | 0.03 | G     | G    | 0.04  | >1  | G    | >10              | 0.5  | 0.5  |     |
|                                                                                          | 140                  | 50.38 | 0.02 | G     | G    | 0.03  | >1  | G    | >10              | 0.5  | 0.5  |     |
| 800°C'de<br>Sülfatlayıcı<br>Kavurma<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )<br>(100/ton Fe) | 18                   | 55.7  | 0.26 | G     | G    | ~0.06 | >1  | G    | ~1.3             | >10  | 0.5  | 0.5 |
|                                                                                          | 107                  | 55    | 0.13 | G     | G    | ~0.06 | >1  | G    | ~0.3             | >10  | 0.5  | 0.5 |
| Demir hammaddesi                                                                         | 50                   | 0.1   | 0.1  | 0.1   | Yok  | Yok   | 0.1 | 0.2  | —                | —    | —    |     |
| Safsızlık limitleri                                                                      |                      |       |      |       |      |       |     |      |                  |      |      |     |

\* : g/ ton

G : Dedeksiyon limitleri altında

Şekil 4'de verilen akım şemasına göre cevherden elde edilecek toplu konsantre 700 C de yakıldıktan sonra elde edilen küllerden Co, Cu, Au ve Ag sülfatlayıcı kavurma veya klorlayıcı buharlaştırma süreçleri ile değerlendirilebilir. Ayrıca bu işlemle süreç artıklarındaki demir tenörü daha yüksek olacaktır.



Şekil 4— Küre yataklarının değerlendirilmesi için önerilen akım şeması

#### KAYNAKLAR

1. ÇAĞATAY, A., PEHLIVANOĞLU, H., ALTUN, Y., Küre Piritli Bakır Yataklarının Kobalt-Altın Mineralleri ve Yataklarının Bu Metaller Açısından Ekonomik Değeri, MTA Dergisi No 93/94, Ankara, 1982, s. 100-117.
2. MTA Maden Haberleri Bülteni, Kasım, cilt 2, sayı 4 Ankara, 1984
3. UÇURUM, M., YILDIRIM, M., KoSE, M., Küre piritli Bakır Yataklarındaki Kobaltın Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirme Çalışmaları, MTA Teknoloji Dairesi Rapor, Eylül, Ankara, 1982
4. Siirt Madenköy Fizibilite Etudu, MTA, Ankara, 1981
5. Laboratory Flotation Tests of Kure Aşıkoş Ore Samples of Etibank, Outokumpu O, Metallurgical Research Centre, Porl, June 29, 1977
6. YU, H., HANSEN, K., WADSWORTH, M., A Kinetic Study of The Leaching of Chalcopynte at Elevated Temperatures, Metall. Trans., 4, 1973, s. 2138-2144
7. GERLACH, J.K., GOCK, E. D., GHOSH, S. K., Activation and Leaching of Chalcopynte Concentrates With Dilute Sulfuric Acid, Int. Symposium on Hydrometallurgy, Chicago, AIME, Ed. Evans, D. J. I., Shoemaker, R. S., New York 1973, s. 403-416.
8. CANBAZOĞLU, M., Oxydation Ménagée de la Chalcoprite en Solution Acide Chlorurée, Analyse Cinétique des Reactions, Doktora Tezi, I.N.P.L. Nancy-Fransa, 1978
9. CONDE, J., Etude de la Cinétique de la Dissolution de la Chalcoprite par les Sels Ferriques, Doktora Tezi, I.N.P.L. Nancy-Fransa, 1974
10. HOVER, E. P., WONG, M. M., Recovery of Elemental Sulfur from Non Ferrous Minerals Ferric Chloride Leaching of Chalcopynte Concentrate, U.S. Bur. of Mines, RI 7474, J. of Metals, vol 23, no 2, 1971, s. 25-29
11. HOVER, E. P., BAKER, R. D., WONG, M. M., Improvement in the Ferric Chloride Leaching of Chalcoprite Concentrates, U S Bur. of Mines RI 8007, 1975
12. KUNDA, W., HİTESMAN, R., VELTMAN, H., Treatment of Sulphidic Copper Concentrate in Chloride Systems, Extractive Metallurgy of Copper, Las Vegas, AIME New York, 1976 s 738-813
13. DEMARTHE, J. M., GORDON, L., GEORGEAUX, A., A New Hyarometallurgical Process for Copper, Extractive Metallurgy of Copper, Las Vegas, AIME New York, 1976, s. 825-848

14. BJORLING, G., FALDT, I., LINGREN, E., TOROMANOV, I., A Nitric Acid Route In Combination With Solvent Extraction for Hydrometallurgical Treatment of Chalcopyrite, Extractive Metallurgy of Copper, Las Vegas, AIME New York, 1976, s. 725-737
15. ARBITER, N., KUHN, M, C, KLING, H., Anaconda s Arbitr Process for Copper, CIM Bulletin, vol. 67, no 742, February, 1974, s. 62-71
16. EX, S, C, Oxidative Ammoniacal Leaching of Sulfide Minerals and Their Mineralogical Structure, Dept. of non ferrus metallurgy, University of Liege Belçika, 1979
17. TOZAWA, K., UMETSU, Y., SATO, K., On Chemistry of Ammonia Leaching of Copper Concentrate, Extractive Metallurgy of Copper, Las Vegas, AIME New York, vol. II, chap. 36, 1976, s. 706-721
18. ERMILOV, V, V , TKACHENKO, O, B., TSEFT, A, L., Hydrochloric Acid Method for Processing a Copper-Zinc-Lead Sulphide Concentrate Vestn., Akad. Nauk. Kazakh. SSR, 24, no II, 1968 s 43-49. Chemical Abstr., 70, 1969, 89845 v.
19. SCOTT, T, R., DYSON, N, F., The Beneficiation of Chalcopyrite Concentrates by Leaching with HCl-CaCl<sub>2</sub> and HCl-MgCl<sub>2</sub> Solutions, CSIRO IR 827, Trans. Inst. Mm. Met., 85 c, 1976, s. 40
20. CANBAZOĞLU, M., oZKOL, S., Leaching of Çayeli Complex Ore by HCl+ MgCl<sub>2</sub> Solution: Recovery of Pb, Zn and CuFeS<sub>2</sub> Concentrates, Complex Sulphide Ores Congress, Rome, IMM, 1980 s. 7-12
21. CANBAZOĞLU, M., Suifurlu Cevherlerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi, Madencilik. Aralık, 1979, s. 9-20.
22. KUYUCAK, S., Türkiye'nin Pirit Kulu Kaynaklarının Demir ve Demir Dışı Metaller Yönünden Değerlendirilmesi, MTA Teknoloji Dairesi, Araştırma Raporu 1, Ankara, Nisan 1977
23. GUCER, D , BUYURAN, M, S., COŞKUNER, S., YILDIRIM, G., BUTUN, B., Kalsine Pirit Artıklarını Değerlendirme Projesi, TÜBİTAK MAE, Rapor no 1-10 ve nihai rapor, Gebze, Mart 1980
24. OKUBO, Y , The Treatment of Pyrite Cinders at DoWa Seiko, Amagasaki Plant, Joint Meeting MMIJ-AIME, Tokyo, May, 1972, s. 24-27
25. OKUBO, Y., Kowa Seiko Pelletizing Chlorination Process-Integral Utilization of Iron Pyrites, Journal of Metals, March, 1968, s. 63-67
26. Bench Test Report on Turkish Pyrite Ores, Kowa Seiko Co. Ltd., Tokyo, 1971, s. 9
27. MEDDINGS, B., EVANS, D, J, I., The Changing Role of Hydrometallurgy, CIM Transactions, vol LXXIV, 1971, s. 42-51
28. SUBRAMANIAN, K, N., JENNİNG, P, H., Review of the Hydrometallurgy of Chalcopyrite Concentrates, Can Metall. Quarterly, vol. 11, no 2, 1972, s. 387-400
29. SOHN, H, Y., GOEL, R, P., Principle of Roasting, Minerals Sei. Engng., Vol 11, no 3, July, 1979, s. 137-153
30. WALDEN, H., Processing of Solutions Accruing in Connection with Chloridizing Volatilization Process, Journal of Metals, August, 1969, s. 25-30
31. Kowa Seiko Process for Overall Utilization of Pyrites, Sulphur, no 69, March/April, 1967
32. The Purification and Pelletization of Pyrites Cinders Recent Modifications to Kowa Seiko's Tobata Plant, Sulphur, no 77, July/August, 1968
33. Kowa Seiko Pyrites Cinders Treatment Process Economics of Chlorinated Volatilizing Using Calcium Chloride, Sulphur, no 38, July/August, 1969, s. 35-38
34. YAZAMA, A., KAMEDA, M., The Removel of Impurities from Pyrite Cinders by A Chloride Volatilization Process, Can. Metall. Quarterly, vol 6 no 3, 1967, s. 263-280
35. LIPPERT, K, K., PIETSCH, H, B., ROEDER, A., WALDEN, H, W., Recovery of Non Ferrous Metal Impurities from Iron Ore Pellets by Chlorination (CV or LDK process), IMM Trans. C, vol 79, 1980, s. C71-C78
36. RIEDER, V., Pyrite Cinder Chlorination by The LDK Process, Special reprint the Zeitschrift fur Erzbergbau und Metallhüttenwesen, vol XX, no 1, 1967, s 7-13
37. HENRICH, G., Future Prospects for Pyrites from the Point of View of Cinders Extraction, Paper read on the occasion of the roasting experts meeting at the Dusbürger Kupferhütte on June 18, 1969
38. SAĞDIK, U., Curuflardaki Bakır ve Kobaltın Kimyasal Bileşimlerinin Saptanması ve Ekstraksiyonları Hakkında Araştırma, MTA Teknoloji Dairesi, Ankara, 1976
39. RITCEY, G, M., ASHŞROOK, A, W., Solvent Extraction, Principles and Application to Process, Metallurgy, part II, Elsevier pub. CO., Amsterdam, 1979, s. 281-285, 295