



Aşırı öğütülmüş kalkopirit konsantresinden bakırın nitrik asit ve dikromat ortamında seçimli kazanımı

Selective recovery of copper from intensively milled chalcopyrite concentrate in nitric acid and dichromate medium

Zeynel Abidin Sarı^{1*}, Mehmet Deniz Turan²

¹İskenderun Teknik Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü/Metalurji Programı, zeynel.sari@iste.edu.tr
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5932-2141>

²Fırat Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, mdturan@firat.edu.tr
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2136-1425>

MAKALE BİLGİLERİ

Makale Geçmişi:

Geliş 2 Haziran 2024
Revizyon 24 Haziran 2024
Kabul 19 Temmuz 2024
Online 30 Eylül 2024

Anahtar Kelimeler:

Kalkopirit Konsantresi, Aşırı Öğütme, Seçimli Liç, Potasyum Dikromat, Bakır

ÖZ

Kalkopiritin liçi, kompakt altıgen kristal yapısından dolayı çoğunlukla zordur. Kalkopiritten metal ekstraksiyonunu geliştirmenin yöntemlerinden biri de aşırı öğütmeyle mekanik aktivasyon işleminin uygulanmasıdır. Bu çalışmada, aşırı öğütmeyle tabii tutulmuş kalkopirit konsantresinin nitrik asit (HNO₃) ve potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) varlığında selektif liç işlemi incelenmiştir. Bunun için öncelikle kalkopirit konsantresi paslanmaz çelik hazne ve bilyelere sahip speks tipi bir öğütücüde belirli sürelerde öğütme işlemine tabii tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ürün, sıcaklığı ayarlanabilen kuvvet düzenekli çoklu bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre artan liç sıcaklığı ve liç süresi ile birlikte bakır kazanımının arttığı diğer taraftan selektifliği azaltan demirin ise sınırlı oranda çözündüğü belirlenmiştir. Optimum şartlar olarak 25 dk speks öğütme süresi, 1,5 M HNO₃ konsantrasyonu, 0,3 M K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu, 65 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 25 mL/g sıvı-katı oranı ve 400 rpm karıştırma hızında Cu ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla %98,6 ve %1,6 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan öğütmesiz koşullarda yapılan özdeş şartlardaki liç deneylerinde ise bakır ekstraksiyonunun %50 civarında olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca optimum şartlardaki deneylerde seçimliliği azaltan demirin liç artığında K-Cr-jarosit olarak kaldığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra demirin jarosit olarak çökmesinde ortam sıcaklığı ve çözelti pH değerinin oldukça etkin olduğu saptanmıştır.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 June 2024
Received in revised form 24 June 2024
Accepted 19 July 2024
Available online 30 September 2024

Keywords:

Chalcopyrite Concentrate, Intensive Milling, Selective Leaching, Potassium Dichromate, Copper

Doi: 10.24012/dumf.1494580

* Sorumlu Yazar

ABSTRACT

The leaching of chalcopyrite is generally difficult due to its compact hexagonal crystal structure. One of the methods to improve metal extraction from chalcopyrite is the application of mechanical activation through intensive milling. In this study, the selective leaching process of intensively milled chalcopyrite concentrate in the presence of nitric acid (HNO₃) and potassium dichromate (K₂Cr₂O₇) was examined. For this purpose, chalcopyrite concentrate was first milling for specific periods in a spex mill with stainless steel vessel and balls. Then, the obtained product was leached using a multiple magnetic stirrer with a temperature-adjustable bathtub device. According to the obtained results, it has been determined that copper recovery increases with increasing leaching temperature and leaching time, while iron, which reduces selectivity, dissolves in limited amounts. The optimum conditions were determined as follows: 25 minutes of spex milling time, 1.5 M HNO₃ concentration, 0.3 M K₂Cr₂O₇ concentration, 65°C leaching temperature, 120 minutes of leaching time, 25 mL/g liquid-solid ratio, and a stirring speed of 400 rpm. Under these conditions, the extraction efficiencies for Cu and Fe were determined as 98.6% and 1.6%, respectively. On the other hand, in similar leaching experiments conducted without milling, the copper extraction was calculated to be around 50%. Additionally, in experiments under optimum conditions, it was determined that iron, which reduces selectivity, remained in the leaching residue as K-Cr-jarosite. In addition, it has been determined that temperature and solution pH are very effective in the precipitation of iron as jarosite.

Giriş

Bakır, insan uygarlığının başlangıcından beri kullanılan temel metallerden birisidir. Bakır ilk endüstriyel metallerden birisi olup farklı endüstriyel alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Son zamanlarda bakır, bilgisayarlar, cep telefonları ve elektronik cihazlarda ve hatta elektrikli araçlarda kullanılması nedeniyle ilerleyen bilgi teknolojisi endüstrisinde önemli bir metal olarak yerini almıştır. 4. Sanayi devriminin öncüsü olan bilişim endüstrisinde bu açıdan elektronik üretimin daha da artması beklenmektedir. Çok iyi bir elektrik iletkenliğine sahip olan bakır, neredeyse tüm cihazlarda çok önemli bir unsur olduğundan, bilgi teknolojisi geliştikçe talebi de artacaktır [1].

Ancak uygarlık tarihinden beri bakırın yüksek talebi ve tüketimi nedeniyle bakır cevherleri ve tenör değerleri azalmış durumdadır. Daha önceleri, bakır oksitler veya ikincil bakır sülfür cevherleri yüzeye yakın halde bol miktarda bulunurken daha sonra yer yüzeyinin derinliklerindeki yataklarda bulunmaya başlanmıştır. Diğer taraftan sülfürlü bakır cevherlerinin mineral yapılarından dolayı refrakter yapıya sahip oldukları iyi bilinmektedir [2], [3]. Bu cevherlerden bakır üretimi ise daha yüksek maliyetli bir durumu meydana getirmektedir. Birincil bakır sülfit mineralinin en bilinen ve kullanılan örneklerinden biri kalkopirittir (CuFeS_2). Kalkopirit, dünya bakır rezervlerinin yaklaşık %70'ini meydana getiren, en bol bulunan birincil bakır sülfit minerallerinden birisidir [4]. Kalkopirit mineralinden bakır üretmek amacıyla genellikle geleneksel bir bakır üretim prosesi olan pirometalurjik işlemler uygulanmaktadır. İşlem sırasında öncelikle cevher hazırlama tesislerinde bakır konsantresi elde edilmekte ve daha sonra konsantrelerden bir takım ergitme proseslerinden sonra blister bakır üretilmektedir. Daha sonra ileri endüstriyel uygulamalara yönelik %99,99 saflıkta katodik bakır elde etmek amacıyla elektrorafinasyon prosesi uygulanmaktadır [5], [6]. Ancak pirometalurjik işlemler sırasında oluşan $\text{SO}_{x,2,3}$ gaz emisyonunun çevresel kaygıları nedeniyle proses zararlı olabilmektedir. Ayrıca pirometalurjik olarak, düşük tenör değerine sahip sülfür cevherlerini işlemek hedefleniyorsa bu çok dezavantajlı olmaktadır. Diğer taraftan süreç, hedef metallerin yanı sıra gangları da eritmek için yüksek miktarda enerji gerektirmekte ve bu da yüksek karbon ayak izine neden olmaktadır. Bununla birlikte burada bir izabe tesisinin sermaye maliyeti genel hidrometalurjik proseslerden yaklaşık üç kat daha yüksek olmaktadır [7]. Hidrometalurjik prosesler, daha çok liç işlemi ve çözelti saflaştırılması ile ilgilidir. Bu proses, düşük tenörlü sülfür cevherlerinin işlenmesi için uygun bir yöntem olabilir. Ama buradaki süreç cevher mineralojisine ve bakırın tenörüne göre değişmektedir. Bakır hidrometalurjisi, genel olarak bakırın liç işlemi ile sulu faza alınmasını, ardından çözeltilsinin saflaştırılmasını ve %99,99 saflıkta bakır katot üretmek için elektrokimyasal işlemi içermektedir [8]. Liç prosesinde, bakırın iyonik formda elde edilmesi için çeşitli liç reaktiflerine ihtiyaç duyulmaktadır. 25 °C'de suda Cu-S-O-H₂O için Pourbaix diyagramı incelendiğinde, iyonik bakırın, 5'in altındaki çözelti pH'sında sulu faz olarak mevcut olabilmektedir [9]. Bu, bakırın asidik durumda çözülebileceği anlamına gelmektedir. Sülfürik asit, hidroklorik asit ve nitrik asit bakırın liç işleminde sıklıkla kullanılan çözücülerdir. Tenorit (CuO), malakit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) ve krikozol ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$) gibi bakır oksitli

mineraller söz konusu asitlerde kolaylıkla çözünebilmektedir. Ama kalkopirit gibi kompakt altıgen kristal yapıya sahip bakır sülfür cevherleri liçi durumunda Fe^{3+} , O_2 , H_2O_2 , O_3 , KMnO_4 ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gibi çeşitli güçlü oksitleyici maddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bunların dışında birçok sülfürlü cevher yapılarının oksidasyonuna dayanan çok çeşitli bakteri kültürleri kullanılarak yapılan liç işlemleriyle metal ekstraksiyonlarının incelendiği biyoliç çalışmaları da mevcuttur [10]. Bununla birlikte çoğu zamanda asidik çözeltilerle birlikte, ultrason yöntemi, mikrodalgalar yöntemi, otoklav ve mekanik aktifleştirme gibi çeşitli liç yöntemleri de denenmiştir.

Kalkopiritin liçi, çözünmesi zor olduğundan ve güçlü kimyasal bağlara sahip olduğu için güçlü oksidantlar ve etkili liç koşulları gerektirmektedir. Ayrıca çözünme oranını arttırmak için araştırmacılar basınç liçi ve mekanik aktivasyon gibi bazı kombine yöntemlere odaklanmışlardır [11]–[13]. Öğütme yoluyla gerçekleştirilen mekanik aktivasyon, katı maddelerin yapısının, kimyasal bileşiminin ve özelliklerinin değiştirilmesini içeren karmaşık bir süreçtir. Örneğin yapılan bir çalışmada araştırmacılar, oksitleyici reaktif olarak hidrojen peroksit ve EDTA gibi şelatlayıcı bir ajan varlığında kalkopiritin geleneksel liç, mekanik aktivasyon ve ultrason liç işlemini incelemişlerdir. Kalkopirit konsantresinden metallerin çözünmesi için oksitleyici reaktifin gerekliliği ortaya konmuştur. Ayrıca artan metal ekstraksiyonu için mekanik aktivasyonun önemli bir parametre olduğu vurgulanmaktadır. Örneğin, 30 dk gibi bir öğütme işleminden sonra yapılan liç işleminde bakır ekstraksiyonunun öğütme ile birlikte %47'den %83'e yükseldiği belirtilmektedir [14]. Hidrojen peroksit sülfürlü mineraller için oksidant olarak uygun bir reaktiftir. Ama hidrojen peroksitin kararsız bir bileşik olması nedeniyle mineral yüzeyi ve çözünebilir iyonların varlığında hızlı bir şekilde katalizlenir. Bu durumda da peroksitin hızlı ekzotermik reaksiyonu neticesinde ortaya çıkan aktif oksijen, liç sistemindeki sülfür minerallerinin oksidasyonu için yeterince kullanılamaz. Bu durumu önlemek için deneylerde genellikle aseton, etilen glikol, alkoller, sitrik asit ve asetik asit gibi reaktifler eş zamanlı olarak kullanılmıştır. Hidrojen peroksit ve asetik asit varlığında RSM modelleme ile kalkopiritin liçi üzerine yapılan bir çalışmada spex tipi bir öğütücüde mekanik aktivasyon sonrası liç işleminin hidrojen peroksit kullanımını azalttığı ve daha düşük sıvı-katı oranlarında neredeyse bakırın tamamının ekstrakte edildiği belirtilmektedir [15], [16]. Liç davranışı ve mekanizması üzerine mekanik aktivasyonun etkisinin incelendiği bir başka çalışmada kalkopiritin liç kinetiğinin, onun refrakter doğası ve pasif katmanların oluşumundan dolayı yavaş olduğu belirtilmektedir. Mekanik aktivasyonun kalkopiritin liç kinetiğini büyük ölçüde geliştirdiği ve sulu ortamda demir ile birlikte bakır ekstraksiyonunu %14,1'den %91,8'e kadar artırdığı ifade edilmiştir. Ayrıca elektrokimyasal çalışma neticesinde mekanik aktivasyonun katodik reaksiyon kinetiğini değiştirmediği ancak anodik çözünme kinetiğini önemli ölçüde artırdığı belirtilmektedir [17]. Kalkopirit liçi, düşük maliyeti nedeniyle hem araştırma çalışmalarında hem de endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi görmüştür. Bununla birlikte, kalkopirit çözünme işlemi sırasında Cu liç hızının yavaş olması, geniş uygulamasını sınırlamaktadır. Bu durumu aşmak amacıyla yapılan bir çalışmada kalkopirit ve oksidant olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ birlikte öğütülüp aktive edilerek çözünebilir bakır sülfat reaksiyonlarının elde edildiği ve dolayısıyla Cu ekstraksiyon hızının önemli ölçüde arttığı

belirlenmektedir. Aktivasyondan sonra bakırın %98'inden fazlasının, 1,5 saat boyunca 348 K'de tutulan pH 1,0 sülfürik asit çözeltisi içerisinde ekstrakte edildiği rapor edilmiştir. Ama seçimliliği azaltan demirin ise sulu ortamda yoğun şekilde çözündüğü söylenebilir [18]. Diğer taraftan başka bir çalışmada ise %1,6 Cu oranına sahip bir kalkopirit cevherinin nitrat (NaNO_3 , KNO_3)-sülfürik asit-deniz suyu sistemi kullanılarak liç verimi incelenmiştir. Sülfürik asitteki nitratların sülfid cevherleri için iyi oksitleyici olduğu ifade edilmektedir. Liç testlerinde klorür iyonları mevcut olduğunda asit nitrat ortamında daha yüksek oranda bakır ekstraksiyonu elde edildiği bildirilmektedir. Ayrıca, en yüksek bakır ekstraksiyon oranı %97,2 ile 70 °C'de yüksek sülfürik asit (1 M) ve sodyum nitrat (1 M) konsantrasyonlarında elde edildiği belirtilmektedir. Nitrat yokluğunda, aynı liç koşulları altında, yalnızca ağırlıkça %28'lik bir bakır ekstraksiyonu elde edilebildiği vurgulanmaktadır [19]. Sülfürik asit ve potasyum dikromat mevcudiyetinde kalkopirit konsantresinin liçi üzerine yapılan bir çalışmada optimum şartlar olarak 97 °C, 150 dakika, 0,4 M H_2SO_4 ve 0,1 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ konsantrasyonu koşullarında bakırın yaklaşık %82 civarında ekstrakte edildiği bunun yanı sıra oksidasyon neticesinde hem kalkopiritten hem de piritten gelen demirinde ortamda yoğun şekilde çözündüğü ifade edilmiştir [20]. Sonuç olarak atmosferik koşullarda kalkopiritin şimdiye kadar asidik şartlarda yapılan liç çalışmalarında, ya bakır çözünürlüğünün sınırlı olduğu ya da liç ortamında seçimliliği azaltan demirin yüksek oranda çözündüğü belirlenmiştir.

Potasyum dikromat ve nitrik asit kombinasyonu, kalkopirit gibi sülfid minerallerini çözmekte etkilidir. Bu kombinasyon, bakırın çözünürlüğünü artırır ve demirin çözünürlüğünü sınırlayarak seçici yüksek metal kazanımı sağlamaktadır. Bu reaktifler, diğer liç yöntemlerine kıyasla daha hızlı reaksiyon hızları sağlayabilir. Bu, süreç süresini kısaltarak verimliliği artırmaktadır. Potasyum dikromat ve nitrik asit kullanımı, bakır ve demirin seçici olarak liç edilmesini sağlar, diğer istenmeyen metal bileşenlerin çözünmesini minimize eder.

Bu çalışmada, aşırı öğütmeye tabii tutulmuş kalkopirit konsantresinin nitrik asit ve potasyum dikromat varlığında selektif liç işlemi incelenmiştir. Bu amaçla öğütme süresi, nitrik asit ve dikromat konsantrasyonu, süre ve sıcaklık gibi değişkenlerin ekstraksiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Böylelikle kalkopiritin aşırı öğütme neticesinde dikromat ve ve nitrik asit çözeltileriyle liçi sonunda bakırın tamamen kazanılması ve selektifliği azaltan demirin ise oldukça sınırlı oranda çözünerek demir çözünme probleminin aşılması amaçlanmıştır.

Materyal ve metot

Ergani konsantresi olarak bilinen ve deneylerde kullanılan kalkopirit konsantresi faaliyet gösterdiği dönemlerde Elazığ ili Maden ilçesindeki flotasyon tesisinden temin edilmiştir. Bu konsantre öncelikle topaklanmaları dağıtmak ve belirli tane boyutunu elde etmek amacıyla bir halkalı değirmenden geçirildi ve -200 mesh tane boyutuna sahip kısmı elenerek tüm deneylerde kullanılmıştır. Bu tane boyutuna elenmiş konsantre, daha homojen ve tekdüze bir numune sağlamaktadır. Elenen konsantre önce havada bir gün boyunca, daha sonra bir gece 50 °C'ye ısıtılmış etüvde kurutulmuştur. Kurutulan örneklerin kimyasal analizlerini gerçekleştirmek üzere mikrodalga parçalama ünitesi yardımı ile örneklerin tamamının çözeltiye alınmasını takiben metaller yönünden analizi atomik absorpsiyon spektrometresi

(AAS, Perkin-Elmer- AAnalyst 400 Modeli) vasıtasıyla gerçekleştirildi. Diğer taraftan kükürt (S) içeriklerinin belirlenmesi ise X-ışını floresans (Bruker-S8 Tiger) ve gravimetrik olarak BaSO_4 yöntemiyle gerçekleştirildi. Konsantrenin kimyasal bileşimi Tablo. 1'de görülmektedir. Konsantresinin, mineralojik yapısının aydınlatılması için X ışını difraksiyon (XRD) (Shimadzu XRD-6000) analizi yapılmıştır. XRD analizi sonuçlarına göre mevcut mineral fazlarının baskın olarak kalkopirit (CuFeS_2) ve pirit (FeS_2) bileşiklerinden meydana geldiği belirlendi (Şekil. 1).

Orijinal ve aşırı öğütmeye tabii tutulmuş kalkopirit konsantresinin atmosferik liç deneylerinde, liç çözeltisi kuvvet düzenekli çoklu bir manyetik karıştırıcı (Velp Scientifica MultiStirrer 15) ile 0,1 L 'lik şilifli cam balonlarda liç işlemine tabii tutulmuştur. Gerekli olan liç sıcaklığı ise, bir su banyosu yardımı ile ısıtılan suyun kuvete gönderilmesi ve burada liç işleminin gerçekleştirilmesiyle sağlandı. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde buharlaşma kayıplarını önlemek amacıyla deneysel sistemde geri soğutucu kullanılmıştır. Aşırı öğütme işlemleri ise 2 kademeli devir hızına sahip (numune hareket hızı 1000 devir/dk olarak ayarlanmış) C-LIN (HHS4P-M) marka speks tipi bilyeli bir değirmende gerçekleştirilmiştir. Speks tipi bilyeli değirmen öğütülecek malzeme ile aktarılan ortamın bir arada tutulduğu çeliktan kabin, cihaz üzerinde bulunan hareketli bir tabla üzerine yerleştirilmesi ve cihazın yüksek bir devirle bu tablayı hareket ettirmesi sonucu öğütme işleminin gerçekleştirdiği bir öğütme sistemidir. Deneyler, 80 ml hacmindeki paslanmaz çelik öğütme hücresinde kuru olarak yapılmıştır. Öğütme esnasında öğütme haznesi içerisinde meydana gelebilecek sıcaklık artışını minimum düzeyde tutabilmek amacıyla cihaz 15 dakika çalıştırılıp 15 dakika durdurularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm öğütme işlemlerinde bilye-partikül oranı 10 ve öğütme haznesi doluluk oranı % 11 olacak şekilde sabit bırakılmıştır.

Liç işlemleri HNO_3 (Merck) ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck) varlığında hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinde 25 ml/g sıvı-katı oranı ve 400 rpm karıştırma hızı olacak şekilde sabit bırakılmıştır. Liç deneylerinin sonunda içerikler mavi bant süzgeç kâğıdından süzülükten sonra elde edilen çözeltilerde bakır ve demir metal içerikleri AAS cihazı kullanılarak metaller açısından analiz edilmiştir.

Deneysel bulgular ve tartışma

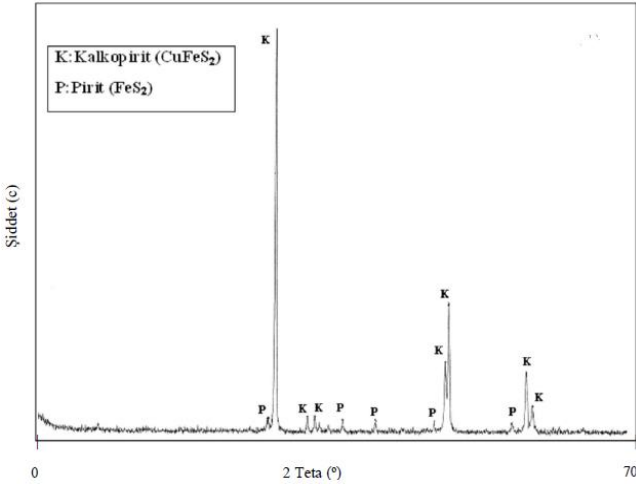
Deneysel çalışmalarda, aşırı öğütmeye tabii tutulmuş kalkopirit konsantresinin HNO_3 ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ varlığında selektif liç işlemi incelenmiştir. Bu amaçla atmosferik şartlarda yapılan deneylerde sırasıyla, öğütme süresi (0-40 dk), HNO_3 konsantrasyonu (0-2 M), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ konsantrasyonu (0-0,5 M), liç süresi (1-120 dk) ve liç sıcaklığı (25-65 °C) gibi parametreler incelenmiştir.

Öğütme süresinin etkisi

Sülfürlü cevherlerden demir dışı metallerin üretilmesi teknolojik açıdan zor ve ekonomik açıdan önemli görevler arasındadır. Sülfür kimyasal olarak stabil olduğu ölçüde ekstraksiyon zorlaşır.

Tablo 1. Kalkopirit konsantresinin kütlece kimyasal bileşimi.

Element	Cu	Fe	S	Si	Pb	Al
%	28,31	28,52	29,36	1,12	0,37	0,30

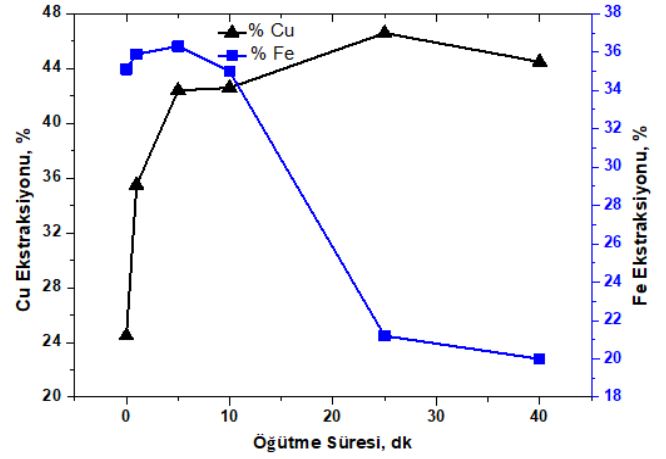


Şekil 1. Kalkopirit konsantrisinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları.

Bu nedenle, ya yoğun oksidatif reaksiyon koşulları uygulanmalı ya da sülfürlerin kimyasal stabilitesi uygun seçilmiş bir ön liç işlemiyle değiştirilmelidir. Cevherin aşırı öğütme yoluyla mekanik aktivasyonu, ikinci yolun tipik bir örneğidir. Bu açıdan sülfürlü bir yapıya sahip olan kalkopiritin liçi, kalkopiritin refrakter doğasından ve pasif katmanların oluşumundan dolayı yavaştır [21]. Aşırı öğütme, maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerini içerir; özellikle sülfürlerin aşırı öğütülmesi, reaksiyon hızlarını ve hedef minerallerin çözünabilirliğini önemli ölçüde artırabilir [22]. Ayrıca aşırı öğütmeyle parçacık yüzeyinde yeni aktif yüzeyler elde edilebilir ve böylece bu malzeme kimyasal reaktiflerle kolayca reaksiyona girebilir. Bunun sonucunda ince parçacıkların oluşması, spesifik yüzey alanının artması ve kusurlu yapıların oluşması, liç işlemini hızlandırır [23]. Bu aşamadaki çalışmalarda, kalkopirit konsantrisi öncelikle speks tipi bir değirmende 1, 5, 10, 25 ve 40 dk gibi farklı zamanlarda öğütülmüştür. Daha sonra öğütmesiz koşullar ve farklı sürelerde öğütme neticesinde elde edilen ürünler daha önce belirlenen bazı optimum şartlar olan; 1 M HNO₃ konsantrasyonu, 0,2 M K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu, 45 °C liç sıcaklığı, ve 30 dk liç süresi gibi sabit parametrelerde liç deneyleri yapılmıştır. Buna göre Şekil 2’de görüldüğü gibi artan öğütme süresine bağlı olarak bakır metali çözünme verimi artmıştır. Örneğin, öğütmesiz ortamda ve 25 dk öğütme neticesinde yapılan liç deneylerinde bakır ekstraksiyonu sırasıyla %24,5 ve %46,6 olarak elde edilmiştir. Ayrıca demir çözünmesinin ise öğütme süresi ile pek fazla değişmediği ama ilk 10 dk öğütmeden sonra azalarak %21 civarında çözüldüğü belirlenmiştir. Diğer taraftan 25 dk ’ya kadar artan öğütme sürelerinde bakır ekstraksiyon verimi artar iken bu süreden sonra ekstraksiyon veriminin pek değişmediği ya da azaldığı belirlenmiştir. Yani burada öğütme miktarının daha fazla artışı, partiküllerin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyini küçülterek oksidasyon hızını azaltmaktadır. Ayrıca Palaniandy [24], tarafından yapılan bir çalışmada da benzer nedenlerden kaynaklanan sonuçlar elde edildiği bildirilmektedir. Bu yüzden optimum öğütme süresi 25 dk olarak belirlenmiştir.

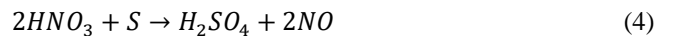
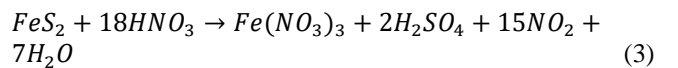
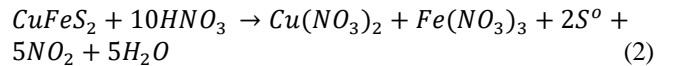
HNO₃ Konsantrasyonunun Etkisi

Nitrik asit sulu ortamda Denklem 1’deki gibi hidronyum iyonları (H⁺) ve nitrat (NO₃⁻) olarak çözünmektedir. NO₃⁻, ferrik iyon ile karşılaştırıldığında daha yüksek indirgeme potansiyeline sahiptir (NO₃⁻ → NO (g) için E = 0,96 V veya



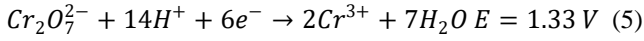
Şekil 2. Metal ekstraksiyonu üzerine öğütme süresinin etkisi (HNO₃ konsantrasyonu: 1 M; K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu: 0,2 M; liç süresi: 30 dk; liç sıcaklığı: 45 °C)

NO₃⁻ → NO₂ (g) için E= 0,80 V) [25]. Burada nitrat nitrik oksit (NO) veya nitrojen dioksit (NO₂) gazlarına indirgenir ve tüm redoks potansiyelleri ferrik iyondan daha yüksektir. Kalkopirit, pirit ve nitrik asit arasındaki reaksiyon yüksek derecede ekzotermiktir. Bu reaksiyon Denklem 2 ve 3’deki gibi tarif edilebilir. Burada kalkopirit liçi sırasında kalkopirit, bakır ve demir iyonuna çözünür ve sülfür, elementel kükürt’e oksitlenir. Kalkopirit oksitlenirken nitrat ya NO ya da NO₂’ye indirgenir. Üretilen elementel kükürt, Denklem 4’de gösterildiği gibi nitrik asit ile sülfata oksitlenir. Bu durumda kalkopiritin artan çözünmesi ile birlikte meydana gelecek elementel kükürten oluşan poröz kül tabakası da engellenmiş olur. Çünkü oluşan elementel kükürt tabakası, çözülmüş türlerin ve reaktantların difüzyonunu engelleyen bariyer oluşturarak sınırlar ve bu durum mineral çözünmesi oranını olumsuz etkiler [26].



Metal çözünmesi üzerine HNO₃ konsantrasyonunun etkisi 0, 0,1, 1, 1,5 ve 2 M asit çözeltisi kullanılarak incelenmiştir. HNO₃ konsantrasyonunun kalkopirit çözünmesi üzerindeki etkisi Şekil 3(a)’da görüldüğü gibi, artan asit konsantrasyonuyla birlikte bakır ekstraksiyonunun arttığını göstermektedir. 0,2 M K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu, 30 dk liç süresi ve 45 °C sabit sıcaklıkta 0,1 M ve 1,5 M HNO₃ konsantrasyonlarında bakır kazanımı sırasıyla %5 ve %61 civarında elde edilmiştir. Bunun yanı sıra daha da artan asit konsantrasyonlarında bakır çözünürlüğü artarak %88 civarına ulaşmasına rağmen %70 dolaylarında da yoğun miktarda demir çözülmüştür. Asit’in ekonomik kullanımı ve çözelti selektifliği de dikkate alınarak yapılan değerlendirmede optimum asit konsantrasyonu 1,5 M olarak belirlenmiştir. Ayrıca artan asit konsantrasyonu konsantrasyonun çözünmesi üzerinde oksitleyici bir özelliğe sahip olan dikromat redüksiyonunu da Denklem 5’de görüldüğü gibi arttıracaktır [27]. Yani Nernst denkleminin Denklem (5)’e

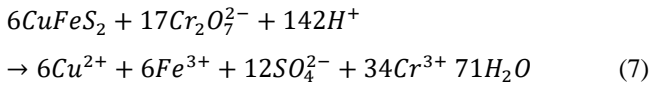
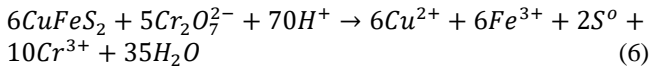
uygulanmasıyla, hidrojen iyonu konsantrasyonunun artırılmasının dikromat iyonunun indirgeme potansiyelini arttırdığı söylenebilir.



Bu potansiyel değer (1,33 V) hemen hemen tüm metal sülfürleri oksitlemeye yeterlidir.

K₂Cr₂O₇ Konsantrasyonunun Etkisi

Dikromat iyonu (Cr₂O₇²⁻), diğer oksitleyici liç reaktifleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek oksidasyon potansiyelleri nedeniyle son zamanlarda kalkopiritin sülfürik asitli ortamda çözülmesi için kullanılmıştır. Kalkopiritin asidik bir ortamda dikromat iyonları tarafından oksidatif çözünmesi, aşağıdaki reaksiyonlara göre (Denklem 6 ve 7) elementel kükürt veya sülfat oluşumuna yol açar [28].

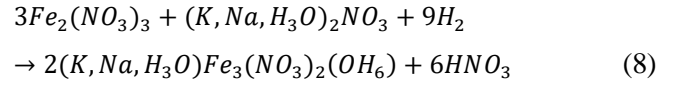


Dikromat konsantrasyonunun kalkopirit oksidasyonu üzerindeki etkisi, 1,5 M HNO₃ konsantrasyonu, 30 dk liç süresi ve 45 °C sabit sıcaklıkta başlangıç potasyum dikromat konsantrasyonunun 0-0,5 M aralığında değiştirilmesiyle araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3(b)'de görülmektedir. Buna göre dikromatın bulunmadığı şartlarda 30 dakikalık liç süresi sonunda %4 civarında bakır kazanılırken 0,3 M oluncaya kadar artan dikromat konsantrasyonlarında bakır kazanımı %68'e kadar ulaşmıştır. Bundan sonra artan dikromat konsantrasyonlarında ise bakır çözünürlüğünün pek etkilenmediği belirlenmiştir. Bunun muhtemel nedeni olarak ise, kalkopirit yüzeyinin krom (VI) ile kaplanarak, artan dikromat konsantrasyonunun oksidasyon hızı üzerinde esasen hiçbir etkisinin olmamasıdır [29]. Diğer taraftan demir çözünürlüğünün ise tüm konsantrasyon çalışmalarında neredeyse %40 civarında kaldığı belirlenmiştir. Ayrıca daha önceki yapılan çalışmalarda örneğin, sülfürik asit - potasyum dikromat çözeltisindeki sonuçlar, potasyum dikromat konsantrasyonundaki artışın kalkopirit oksidasyon hızını hem olumlu hem de olumsuz etkileyebileceğini gösterirken, diğer çalışmalarda adı geçen sistemdeki kalkopirit oksidasyon hızının yalnızca sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı arttığı tespit edilmiştir [28]. Burada yapılan çalışmalarda ise oksidasyon hızının dikromat konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.

Liç Süresinin Etkisi

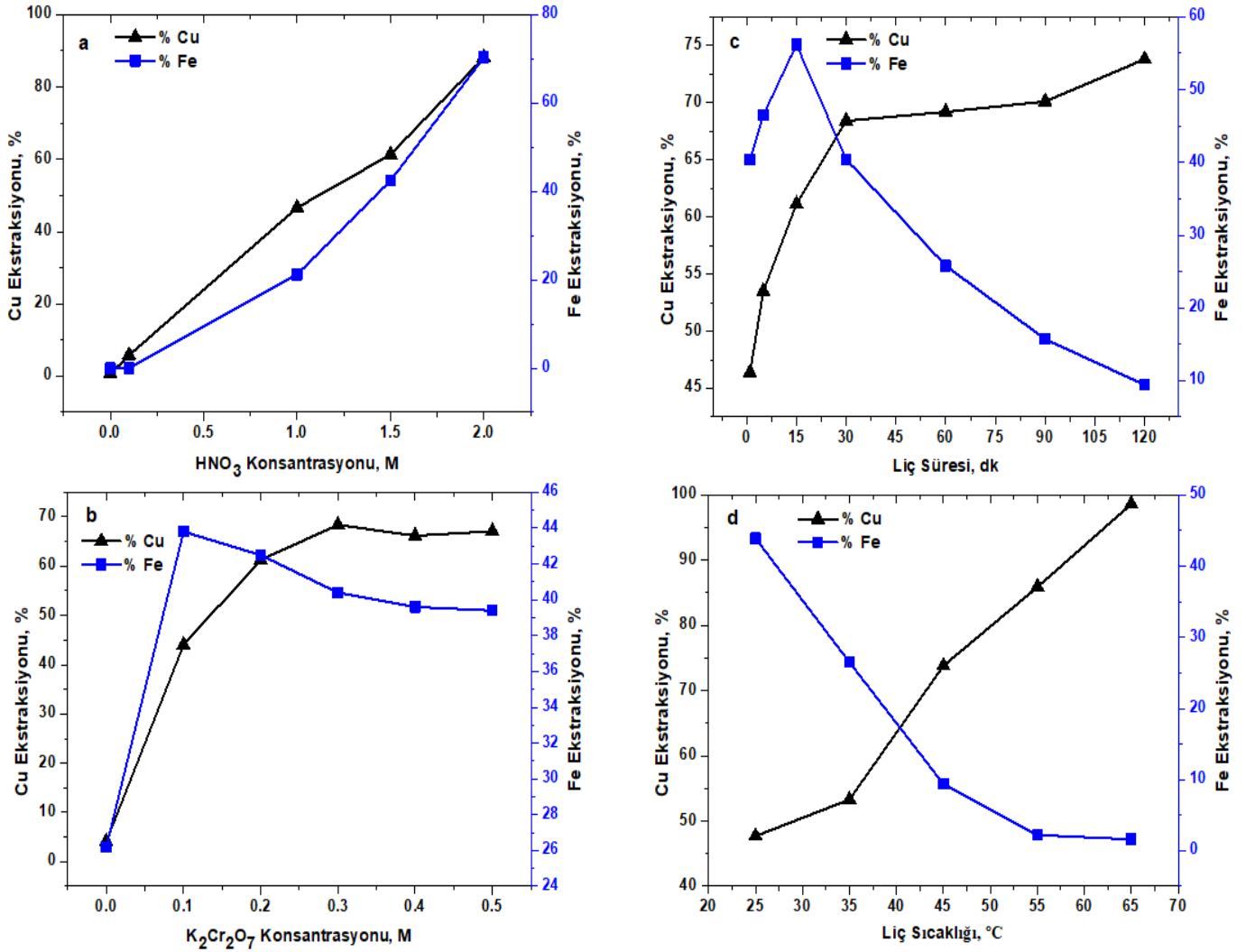
1.5 M HNO₃ konsantrasyonu, 0,3 M K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu ve 45 °C sabit sıcaklıkta liç süresi ile yapılan çalışmalarda, liç süresinin esasen bakır ekstraksiyonu üzerinde pek etkin bir parametre olmadığı belirlenmiştir. Şekil 3(c)'de görülen grafikte liç reaksiyonunun esasen hızlı olduğu söylenebilir. Liç işleminin ilk 1 dakikası içinde bakırın yaklaşık %46 'sı ekstrakte edilirken, 120 dk gibi yeterli miktarda tanınan uzun liç sürelerinde ise bakır ekstraksiyonun ancak %73 dolaylarında olduğu belirlenmiştir. Ama ilginç şekilde demir ekstraksiyonun ise 1 dakikalık liç süresinde %40 civarında olduğu, buna karşın 15 dakikadan sonra artan liç süresi ile birlikte giderek azaldığı ve 120 dakikalık liç süresi sonunda

%9 dolaylarında olduğu saptanmıştır. Bu açıdan selektifliği sağlamak amacıyla optimum liç süresi olarak 120 dakika seçilmiştir. Demirin artan liç süresi ile birlikte azalarak çökmesi ise HNO₃-dikromat liçi sırasında potasyum krom jarosit (KFe₃(CrO₄)₂(OH)₆) çökmesi için uygun koşulların oluştuğunu göstermektedir. Çünkü çözelti pH'sı bu çökeltinin oluşabilmesi için etkin bir parametredir [30]. Örneğin 1 dakikalık liç süresi sonunda çözelti pH'sı 0,86 olarak ölçülmüş, ama artan liç süresi ile birlikte pH'nın giderek arttığı ve 120 dakikalık liç süresi sonunda neredeyse söz konusu jarositin çökme aralığına denk gelen 1,89 civarında olduğu belirlenmiştir. Jarosit, kalkopiritin belirli koşullarda liçi sırasında çökeltilebilir temel ferrik tuzlarından biridir. Bu çalışma için örnek olabilecek jarosit çökmesinin kimyasal reaksiyon denklemi Denklem 8'de gösterilmiştir. Jarosit, ferrik (Fe³⁺) hidrolizi ve K⁺, Na⁺, H₃O⁺ ve NH₄⁺ gibi diğer tek değerli katyonlarla reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır [31].



Liç Sıcaklığının Etkisi

1.5 M HNO₃ konsantrasyonu, 0,3 M K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu ve 120 dk sabit liç süresi ile yapılan çalışmalarda metal ekstraksiyonu üzerine liç sıcaklığının etkisi Şekil 3(d)'de görülmektedir. Buna göre 25 °C'de %47,7 olan bakır ekstraksiyonunun 65 °C'ye kadar artan sıcaklık ile birlikte arttığı ve %98,6'ya ulaştığı belirlenmiştir. Bu durumda liç sıcaklığının bu şartlarda bakır kazanımı üzerine etkin bir parametre olduğu söylenebilir. Ama demir çözünmesinin ise artan sıcaklık ile birlikte giderek azaldığı 25 °C'de %43,9 iken 65 °C'de %1,6'ya kadar düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum çözünen demirin yine potasyum krom jarosit olarak çökmesini akla getirmektedir. Çünkü jarosit çökmesini oluşturan sıcaklık, çözelti pH'sı ve Eh gibi çeşitli faktörler vardır [32], [33]. Klauber (2008) yaptığı bir çalışmada jarosit oluşumunun yüksek sıcaklıkta arttığını öne sürmektedir [31]. Reaksiyon 60 °C'nin altındaki düşük sıcaklıkta engellenir, ancak çözelti pH'sı 2,0 civarındaysa jarosit hala stabildir. Jarosit çökme hızı pH 2,0 ile 3,0 arasında maksimumdadır ve pH 1,0'in altında veya 3,0'ün üstünde azalmaktadır. Ayrıca çözelti kimyası, jarosit oluşumunu tetiklemek üzere Fe³⁺'i hidrolize etmek için yüksek düzeyde oksidatif durumda olmalıdır [30]. Ayrıca yapılan çalışmalarda K-jarositin meydana geldikten sonra hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda oldukça düşük çözünürlük değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Örneğin 1,5 ile 3 arasındaki pH değerinde sentetik K-jarositin çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada 25 °C'de logK_{sp} değerinin -11 [34] olduğu başka bir çalışmada ise 100 °C'de -15,8 [35] olduğu bildirilmektedir. Bu bilgilere dayanarak jarosit oluşumu için Eh, pH ve sıcaklık koşulları Şekil 4 (a) gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi esasen belirli bir pH değerine kadar artan sıcaklık ile birlikte jarosit oluşumu gözlemlenmektedir. Örneğin bizim buradaki sıcaklık parametresi çalışmasında sıcaklığın demir çözünmesi ve çözelti pH'sı ile değişimini gösteren grafik Şekil 4 (b)'de görülmektedir. Şekle göre 25 °C'de yapılan deneylerde pH değeri 1,6 civarında iken çözelti ortamında pH-sıcaklık grafiğine göre Fe³⁺ türleri etkindir. Ama artan sıcaklık ile birlikte pH değeri de artmakta 45 °C'den sonra 2 üzerine çıkarak maksimum sıcaklıkta demir çözünmesi %1,6 civarında olmaktadır.



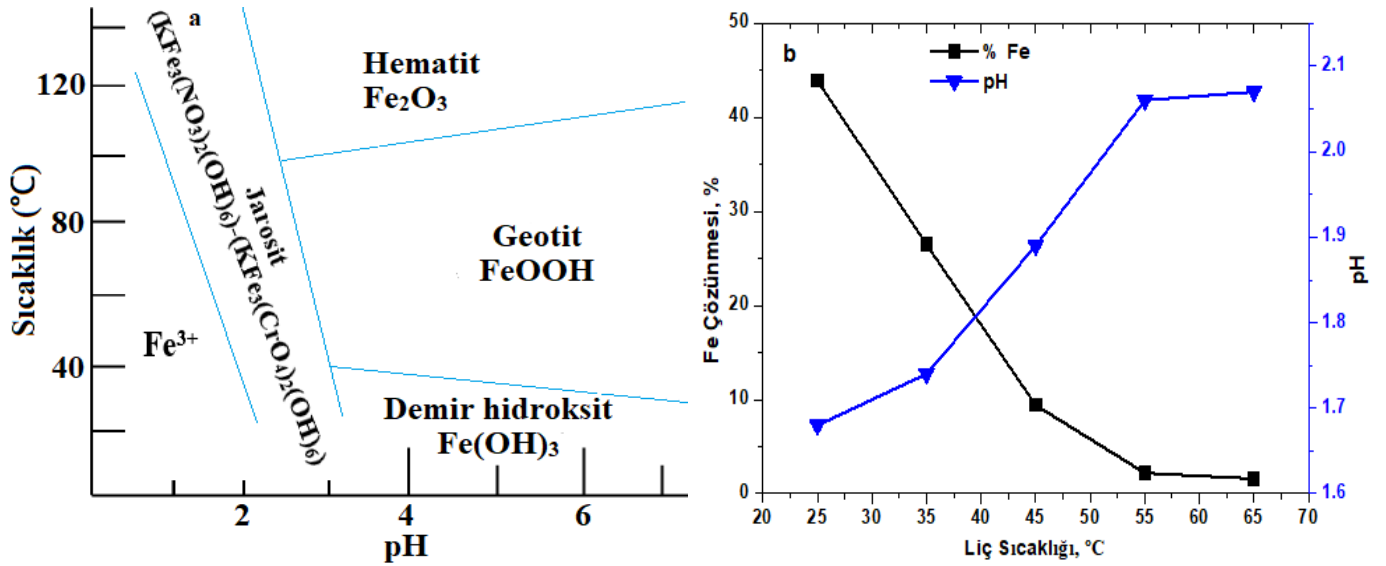
Şekil 3. Metal ekstraksiyonu üzerine **a.** HNO₃ konsantrasyonu, **b.** K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu, **c.** liç süresi, **d.** liç sıcaklığının etkisi

Bu durumda jarosit çökeltisinin oluşabilmesi için artan sıcaklık ve pH değeri ile birlikte çözeltide demir miktarının azalması söz konusu jarosit çökeltme prosesinin başarı ile gerçekleştirilerek selektif bir sulu bakır çözeltisinin elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca jarosit oluşumunu ispatlamak amacıyla optimum şartlarda elde edilen liç artığına XRD faz analizi uygulanmıştır. Liç artığının X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları Şekil 5'de görülmektedir. Analiz neticesinde katı artıktaki baskın olarak potasyum krom jarosit ($KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$) piklerine rastlanılmıştır. Bunun yanı sıra kısmen minör pikler halinde geotit ($FeOOH$), butlerite ($(Fe^{3+}(SO_4)(OH) \cdot 2H_2O)$) ve elementel sülfür (S) tabakasının oluşumu belirlenmiştir. Burada oldukça başarılı bir liç işleminin gerçekleştirilmesinin yanı sıra kullanılan liç kimyasallarının da bazı dezavantajları vardır. Örneğin, nitrik asitin diğer asitlere kıyasla daha pahalı olması, çevreye toksik gazlar salabilmesi ve kullanılan ekipmanlarda korozyona neden olabilmesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Benzer şekilde potasyum dikromatında diğer kimyasallara kıyasla maliyet ve çevresel açıdan dezavantajlı yanlarının bulunduğu söylenebilir. Diğer taraftan sulu çözeltide son adımda elektro kazanım yöntemi ile elektrolitik bakır üretimine gitmeden önce bakır iyonlarının nitrik asit veya nitrat sulu sisteminden seçici olarak organik faza transferi daha uygun olacaktır. Çünkü

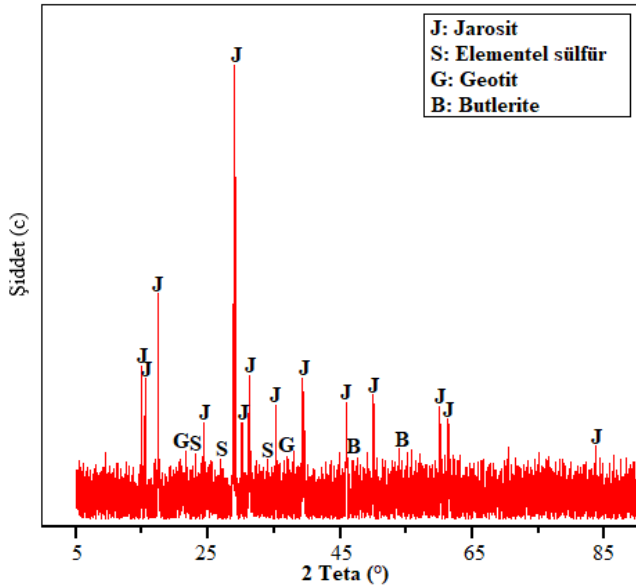
elektroliz safhasında zararlı NO_x gazları açığa çıkabilmektedir. Bu açıdan Lazorova (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, LIX reaktifleri ile nitrat ortamından bakırın başarılı şekilde solvent ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir [36]. Bu açıdan çözücü ekstraksiyon devresine uyumluluk durumunda nitrat ortamının uygulanması diğer alternatif oksidantlara göre nispeten daha kolay olabilir. Diğer taraftan selektif olarak elde edilen bakır nitrat ($(Cu(NO_3)_2)$ çözeltisi tekstil, seramik, elektronik, elektro kaplama sanayinde, kaplama olarak ve diğer metaller için parlatma aracı olarak da kullanılabilir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, kalkopirit konsantrasyonunun speks tipi bir değirmende aşırı öğütülmesi neticesinde elde edilen ürünün nitrik asit ve potasyum dikromat varlığında atmosferik koşullarda liç işlemine tabii tutularak seçimli bakır çözeltisi elde edildi. Metal çözünmesi üzerine selektifliğin sağlanması için çalışılan liç parametreleri içerisinde liç sıcaklığı ve süresinin oldukça etkin olduğu belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre 25 dk speks öğütme süresi, 1,5 M HNO₃ konsantrasyonu, 0,3 M K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu, 65 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 25 mL/g sıvı-katı oranı ve 400 rpm karıştırma hızında Cu ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla %98,6 ve %1,6 olarak belirlendi.



Şekil 4. a. Jarosit ve diğer demir çöktürlerinin pH ve sıcaklığa göre stabilitesi [37], b. Bu deneysel çalışma için bazı sabit koşullarda demir çözünmesinin sıcaklık ve pH'ya göre değişimi (Öğütme süresi: 25 dk; HNO₃ konsantrasyonu: 1,5 M; K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu: 0,3 M; Liç süresi: 120 dk; Liç sıcaklığı: 65 °C)



Şekil 5. Optimum şartlarda elde edilen liç artığının X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları (Öğütme süresi: 25 dk; HNO₃ konsantrasyonu: 1,5 M; K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu: 0,3 M; Liç süresi: 120 dk; Liç sıcaklığı: 65 °C)

Diğer taraftan öğütmesiz koşullarda yapılan benzer şartlardaki liç deneylerinde ise bakır ekstraksiyonunun %50 civarında kaldığı hesaplandı. Bu açıdan kalkopiritten metallerin ekstraksiyonu üzerine öğütme ile sağlanan aktivasyonun belirli bir süreye kadar gerekli ve faydalı olduğu gözlemlendi. Nitrik asit ve dikromat liç sisteminde 65 °C'ye kadar artan liç sıcaklığı karşısında elde edilen pH:2 civarında, demirin, liç atığında K-Cr-jarosit olarak çıktığı tespit edildi.

Sonuç olarak, kalkopiritin aşırı öğütme neticesinde potasyum dikromat ve nitrik asit çözeltileriyle liçi sonunda bakırın neredeyse tamamen kazanılarak bakır ekstraksiyonun iyileştirildiği selektifliği azaltan demirin ise oldukça sınırlı

oranda çözünerek demir çözünme probleminin aşıldığı belirlendi. Ayrıca optimum şartlarda elde edilen metal kazanımı değerleri benzer kazanım çalışmalarına göre daha düşük sıcaklık ve zaman koşullarında yapıldığından bu çalışmanın daha avantajlı olduğu görüldü.

Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Yazar Katkıları

Sarı: Çalışma konsepti ve tasarım, deneysel çalışma, verilerin analizi ve yorumlanması, makalenin yazılması, revizyon
Turan: Çalışma konsepti ve tasarım, verilerin analizi ve yorumlanması, revizyon

Teşekkür

Desteklerinden dolayı İskenderun Teknik Üniversitesine ve Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] V. Flores, B. Keith, and C. Leiva, "Using artificial intelligence techniques to improve the prediction of copper recovery by leaching," *J. Sensors*, vol. 2020, pp. 1–12, Feb. 2020, doi: 10.1155/2020/2454875.
- [2] G. Calvo, G. Mudd, A. Valero, and A. Valero, "Decreasing ore grades in global metallic mining: a theoretical issue or a global reality?," *Resources*, vol. 5, no. 4, p. 36, Nov. 2016, doi: 10.3390/resources5040036.
- [3] M. D. M. Vieira, M. J. Goedkoop, P. Storm, and M. A. J. Huijbregts, "Ore grade decrease as life cycle impact indicator for metal scarcity: the case of copper," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 23, pp. 12772–12778, Dec. 2012, doi: 10.1021/es302721t.

- [4] B.W. Chen and J.K. Wen, "Feasibility study on heap bioleaching of chalcopyrite," *Rare Met.*, vol. 32, no. 5, pp. 524–531, Oct. 2013, doi: 10.1007/s12598-013-0114-1.
- [5] R. Padilla, M. Rodriguez, and M. C. Ruiz, "Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulfur," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 34, no. 1, pp. 15–23, Feb. 2003, doi: 10.1007/s11663-003-0050-9.
- [6] H. R. Watling, "Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options," *Hydrometallurgy*, vol. 140, pp. 163–180, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.hydromet.2013.09.013.
- [7] M. Dimitrijević, A. Kostov, V. Tasić, and N. Milosević, "Influence of pyrometallurgical copper production on the environment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 892–899, May 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.099.
- [8] J. Paynter, "A review of copper hydrometallurgy," *J. South. African Inst. Min. Metall.*, vol. 74, no. 4, pp. 158–172, 1973.
- [9] G. Schlesinger, M. E. Davenport, W. G. Sole, G. C. Flores, *Extractive Metallurgy of Copper*. Elsevier, 2022.
- [10] S. Panda, P. K. Parhi, B. D. Nayak, N. Pradhan, U. B. Mohapatra, and L. B. Sukla, "Two step meso-acidophilic bioleaching of chalcopyrite containing ball mill spillage and removal of the surface passivation layer," *Bioresour. Technol.*, vol. 130, pp. 332–338, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.12.071.
- [11] M. D. Turan and H. S. Altundoğan, "Leaching of a copper flotation concentrate with ammonium persulfate in an autoclave system," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 21, no. 9, pp. 862–870, Sep. 2014, doi: 10.1007/s12613-014-0982-x.
- [12] K. Tkáčová and P. Baláž, "Reactivity of mechanically activated chalcopyrite," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 44–45, pp. 197–208, Mar. 1996, doi: 10.1016/0301-7516(95)00036-4.
- [13] M. D. Turan, Z. A. Sarı, and H. Nizamoğlu, "Pressure leaching of chalcopyrite with oxalic acid and hydrogen peroxide," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 118, pp. 112–120, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jtice.2020.10.021.
- [14] M. D. Turan, J. P. Silva, Z. A. Sarı, R. Nadirov, and N. Toro, "Dissolution of chalcopyrite in presence of chelating agent and hydrogen peroxide," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 75, no. 1, pp. 273–280, Jan. 2022, doi: 10.1007/s12666-021-02426-z.
- [15] M. D. Turan, Z. A. Sarı, H. Nizamoğlu and Y. Elmas, "Optimization of copper extraction from advanced milled chalcopyrite concentrate with hydrogen peroxide leaching," *J. Undergr. Resour.*, vol. 11, no. 6, pp. 47–51, 2017.
- [16] M. D. Turan, M. Sarıkaya, Z. A. Sarı and A. Haxhiaj, "Investigating and optimization of copper extraction from chalcopyrite concentrate with hydrogen peroxide in presence of acetic acid," *Curr. Phys. Chem.*, vol. 7, no. 4, Dec. 2017, doi: 10.2174/1877946807666170808114115.
- [17] Y. Bai, W. Wang, S. Zhao, D. Lu, F. Xie, and D. Dreisinger, "Effect of mechanical activation on leaching behavior and mechanism of chalcopyrite," *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 43, no. 4, pp. 440–452, May 2022, doi: 10.1080/08827508.2021.1906239.
- [18] Y. Li, B. Wang, Q. Xiao, C. Lartey, and Q. Zhang, "The mechanisms of improved chalcopyrite leaching due to mechanical activation," *Hydrometallurgy*, vol. 173, pp. 149–155, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.08.014.
- [19] P. Hernández, M. Taboada, O. Herreros, T. Graber, and Y. Ghorbani, "Leaching of chalcopyrite in acidified nitrate using seawater-based media," *Minerals*, vol. 8, no. 6, p. 238, Jun. 2018, doi: 10.3390/min8060238.
- [20] S. Aydogan, G. Ucar, and M. Canbazoglu, "Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution," *Hydrometallurgy*, vol. 81, no. 1, pp. 45–51, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.hydromet.2005.10.003.
- [21] G. Viramontes-Gamboa, M. M. Peña-Gomar, and D. G. Dixon, "Electrochemical hysteresis and bistability in chalcopyrite passivation," *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 1–2, pp. 140–147, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2010.08.012.
- [22] Y. Xu, T. Jiang, M. Zhou, J. Wen, W. Chen, and X. Xue, "Effects of mechanical activation on physicochemical properties and alkaline leaching of boron concentrate," *Hydrometallurgy*, vol. 173, pp. 32–42, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.05.014.
- [23] M. D. Turan, H. S. Altundoğan, M. Boyrazlı, Z. A. Sarı, H. Nizamoğlu, and A. Demiraslan, "Basic leaching behavior of mechanically activated zinc plant residue," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 72, no. 9, pp. 2359–2364, Sep. 2019, doi: 10.1007/s12666-019-01687-z.
- [24] S. Palaniandy, "Impact of mechanochemical effect on chalcopyrite leaching," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 136, pp. 56–65, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.minpro.2014.10.005.
- [25] M. D. Sokić, B. Marković, and D. Živković, "Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid," *Hydrometallurgy*, vol. 95, no. 3–4, pp. 273–279, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2008.06.012.
- [26] M. Z. Mubarak, K. Sukamto, Z. T. Ichlas, and A. T. Sugiarto, "Direct sulfuric acid leaching of zinc sulfide concentrate using ozone as oxidant under atmospheric pressure," *Miner. Metall. Process.*, vol. 35, no. 3, pp. 133–140, Aug. 2018, doi: 10.19150/mmp.8462.
- [27] F. M. Doyle, "Hydrometallurgical extraction and reclamation. By E. Jackson, Ellis Horwood Limited, Halsted Press, Chichester, 1986, 266 pp.," *AIChE J.*, vol. 33, no. 9, pp. 1580–1580, Sep. 1987, doi: 10.1002/aic.690330923.
- [28] M. M. Antonijević, Z. Janković, and M. Dimitrijević,

- “Investigation of the kinetics of chalcopyrite oxidation by potassium dichromate,” *Hydrometallurgy*, vol. 35, no. 2, pp. 187–201, Apr. 1994, doi: 10.1016/0304-386X(94)90051-5.
- [29] L. E. Murr and J. B. Hiskey, “Kinetic effects of particle-size and crystal dislocation density on the dichromate leaching of chalcopyrite,” *Metall. Trans. B*, vol. 12, no. 2, pp. 255–267, Jun. 1981, doi: 10.1007/BF02654458.
- [30] E. M. Córdoba, J. A. Muñoz, M. L. Blázquez, F. González, and A. Ballester, “Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential,” *Hydrometallurgy*, vol. 93, no. 3–4, pp. 88–96, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.hydromet.2008.04.016.
- [31] C. Klauber, “A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 86, no. 1–4, pp. 1–17, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.minpro.2007.09.003.
- [32] J. E. Dutrizac and T. T. Chen, “Factors affecting the precipitation of chromium(III) in jarosite-type compounds,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 36, no. 1, pp. 33–42, Feb. 2005, doi: 10.1007/s11663-005-0003-6.
- [33] I. A. Reyes, I. Mireles, F. Patino, T. Pandiyan, M.U. Flores, E.G. Palacios, E.J. Gutierrez and M. Reyes, “A study on the dissolution rates of K-Cr(VI)-jarosites: kinetic analysis and implications,” *Geochem. Trans.*, vol. 17, no. 1, p. 3, Dec. 2016, doi: 10.1186/s12932-016-0035-7.
- [34] D. Baron and C. D. Palmer, “Solubility of jarosite at 4–35 °C,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, no. 2, pp. 185–195, Jan. 1996, doi: 10.1016/0016-7037(95)00392-4.
- [35] C. Kashkay, Y. Borovskaya, and M. Babazade, “Determination of $G^{\circ}_f, 298$ of synthetic jarosite and its sulfate analogues,” *Geochem. Intl*, vol. 12, no. 3, pp. 115–121, 1975.
- [36] Z. Lazarova, M. Lazarova, “Solvent extraction of copper from nitratemedia with chelating LIX-reagents: comparative equilibrium study,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 23, pp. 695–711, 2005.
- [37] P.M. Swash, J. Monhemius, *The Scorodite Process: A technology for the disposal of arsenic in the 21st Century*. University of Concepción, Concepción, Chile, 1998.