

Tungsten Cevher ve Konsantrelerinin Liçi

Tungsten Ores and Concentrates Leaching

Selami ÖZDEMİR(*)
ismail GİRGIN(**)

ÖZET

Tungsten cevher ve konsantrelerinden çeşitli tungsten bileşikleri üretiminin ilk adımı, malzemenin karakter ve tenörüne bağlı olarak, asit ya da alkali liçi yöntemlerine dayanmaktadır. Asit liçi yöntemlerinde tepkime ürünü tungstik asit olurken, alkali liçi yöntemlerinde sodyum tungstat olmaktadır. Asit ya da alkali liçi uygulamalarında elde edilen bu ürünlerden, çeşitli saflaştırma işlemlerinden sonra, tungstik asit, sentetik şelit, amonyum paratungstat (APT) gibi tungsten ara ürünleri eldesine gidilmektedir.

Bu yazının amacı, tungsten cevher ve konsantrelerine uygulanmakta olan asit ve alkali liçi yöntemleri ile özellikle liç sırasında ortamda bulunabilecek çeşitli safsızlıkların davranışı konusunda bilgi vermektir.

ABSTRACT

The first step in the production of tungsten compounds from tungsten ores and concentrates is the acid or alkaline leaching methods depending on the character and grade of the feed. The reaction product of the acid leaching processes in tungstic acid while it is sodium tungstate in the alkaline leaching methods. The products obtained from acid or alkaline leaching methods, are converted to tungsten compounds such as tungstic acid, synthetic scheelite and ammonium paratungstate (APT), following several steps of purification.

The aim of this paper is to summarize the acid and alkaline leaching methods used for tungsten ores and concentrates with special emphasis on the behaviour of the possible contaminants in the leaching media.

(*) Maden Müh., Araş.Gör., H.O. Maden Müh.Böl., Beytepe, ANKARA.

(**) Doç.Dr., öğretim Üyesi, H.Ü. Maden Müh.Böl., Beytepe, ANKARA.

1. GİRİŞ

Tungsten 1781 yılında İsviçreli kimyacı K.V. Scheele tarafından bulunmuştur. 1783 yılında ise Volframitten tungstik asit ve tungstik trioksidin karbonla indirgenmesi yoluyla, toz halde tungsten elde edilmiştir (Smithells, 1952).

Tungsten, bulunmasından ancak yüzyıl kadar sonra teknolojik öneme sahip bir metal olabilmıştır. Çeliğin özelliklerini etkileyebileceği 1850'lerde gözlenmiş olmasına karşın, tungstenin çelik üretiminde kullanılması 19. yüzyılın sonu ve 20. yüzyılın başlarında gerçekleşebilmiştir (Zelikman ve ark., 1966).

Tungsten, ergime noktası en yüksek ($3410 \pm 20^\circ\text{C}$) metaldir. Ergime noktasının çok yüksek olması, bu metalin pirometalurjik yöntemler yerine hidrometalurjik yöntemlerle üretimini zorunlu kılmaktadır.

Sodyum tungstat ve tungstik asit üretimine ilişkin ilk patent, 1847 yılında İngiltere'de Robert Oxland tarafından alınmıştır. 1910 yılında C.M. Johnson, yüksek tenörlü şeliti asidik ortamda çözerek, tungstik asit eldesi yöntemini geliştirmiştir. Tungsten liçi konusundaki en son yöntem ise, 1939 yılında Maslenitsky tarafından geliştirilen "soda-otoklav" yöntemidir (Maslenitsky ve Perlov, 1960).

Tungsten hidrometalurjisi tungsten konsantrlerinin asit ve alkalilerle liçini takiben, tungsten ara ürünlerinin (genellikle APT (Amonyum paratungstat) ve tungstik asit) üretimini kapsamaktadır. Elde edilen ara ürünlerden ise, daha sonra çeşitli metalurjik yöntemlerle, istenilen özellik ve saflıkta metalik tungsten eldesi yoluna gidilmektedir (Smithells, 1952; Li ve Wang, 1955; Yih ve Wang, 1979).

Bu yazının amacı, halen uygulanmakta olan tungsten liçi yöntemleri konusunda bilgi vermektir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tungsten Mineralleri

Tungsten yerkabuğunun yaklaşık 1×10^{-4} ünü oluşturmaktadır. Günümüzde 15 kadar tungsten minerali bilinmesine karşın, ekonomik öneme sahip tungsten minerallerinin sayısı oldukça azdır (Yih ve Wang, 1979). Yaygın olarak bulunan ve

ekonomik önem taşıyan tungsten minerallerini iki grupta incelemek mümkündür:

- Şelit grubu mineraller : Şelit (CaWO_4)
- Volframit grubu : Hübnerit (MnWO_4)
mineraller Ferberit (FeWO_4)
Volframit [$(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$]

2.2. Kullanım Alanları

Şelit konsantrileri; çelik ve ferrotungsten üretimi amacıyla doğrudan kullanılabilirdiği gibi, tungsten ara ürünleri üretimi amacı ile de kullanılmaktadır. Buna karşılık; tungsten ara ürünleri üretimi yanında, ferrotungsten ve metalik tungsten üretiminde volframit konsantrileri tercih edilmektedir.

Saf tungsten; elektrik ampulleri üretiminde, elektrik bağlantı elemanlarında, x ışını teknolojisinde, galvanometre, teleskop, yay, jilet, piyano teli, metal aynası, ısıtma elemanı, termostat yapımlarında, tungsten alaşımları ise; yüksek devirli kesiciler, valf, yay, buji vb. yapımında kullanılmaktadır. Tungstenin en önemli kullanım alanlarından biri de tungsten karbür üretimidir. Tungsten karbür, kesici ve delici aletlerin yapımında kullanılmaktadır (Zelikman ve ark., 1966; Yih ve Wang, 1979).

2.3. Tungsten Cevher Hazırlaması

Tungsten cevherleri genel olarak $\% 0.4-3 \text{WO}_3$ içermektedirler. Bu cevherlerin zenginleştirilmesinde, cevherin karakterine bağlı olarak, yerçekimi, flotasyon, manyetik ve elektrostatik ayırma yöntemlerinden yararlanılarak, yaklaşık $\% 60 \text{WO}_3$ tenörlü standart konsantreler üretilmesi amaçlanmaktadır (Yih ve Wang, 1979). Elle ve otomatik ayıklama (sorting) yoluyla da, tungsten cevherlerinin ön zenginleştirilmesi yapılabilmektedir (Wyllie ve Pazour, 1979; Mining Magazine, 1979).

Yüksek yoğunlukları nedeniyle, volframit ($d:7.1-7.9 \text{ g/cm}^3$) ve şelit ($d:5.9-6.1 \text{ g/cm}^3$) genel olarak yoğunluk farkına dayalı gravimetrik ayırma yöntemleri ile zenginleştirilmektedir. Gravimetrik yöntemlerin ara ürün ve ürünlerinin boyutları küçültüldükten sonra, genelde flotasyon uygulaması ile konsantr kalitesinde artış sağlanabilmektedir. Ancak, şelitin oldukça kırılma yapıda olması nedeniyle, öğütme sonrası şlamdaki metal kayıpları da artabilmektedir. Flotasyon, dissêmine cevherlerde verim artırıcı bir yöntem olmasına karşın, or-

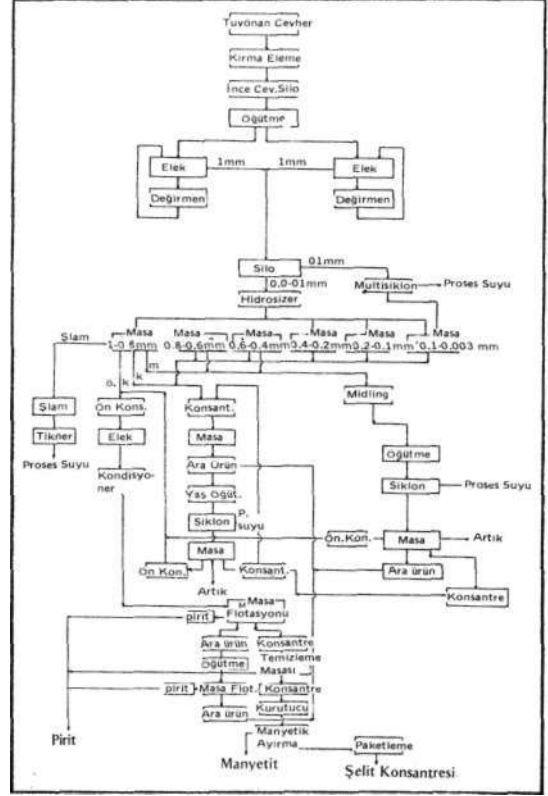
tamda kalsit gibi şelit mineraline benzer yüzey özelliklerine sahip gang minerallerinin bulunması, çeşitli zorluklara neden olmaktadır (Vazquez ve ark., 1976).

Türkiye'nin en önemli tungsten yatağı Uludağ'da bulunmakta olup, yatağın işletme ve zenginleştirilmesi Etibank tarafından yapılmaktadır. Zenginleştirme tesisine beslenen ham cevherden, boyut küçültme işlemlerinden sonra, sallantılı masalarda ön konsantre elde edilmektedir. Daha sonra ön konsantreye masa flotasyonu uygulanarak ortamdan pirit uzaklaştırılmakta, masa flotasyonu konsantresindeki manyetit minerali ise manyetik ayrıcılarla alınmaktadır. Ancak masa flotasyonu istenilen verimde çalışmamakta ve belirli bir boyutun üzerindeki piritler şelit konsantresinde toplanmaktadır. Bu durumda konsantrenin içerdiği kükürtten dolayı satışlar cezalı olmaktadır. Öztürk (1986), masa flotasyonu ile atlamayan kükürtün uzaklaştırılması için flotasyon ünitesi oluşturulması gerektiğini iddia etmektedir. Bunun için, masa flotasyonu konsantresinin döner kurutucularda kurulacağı, kuru manyetik ayrıcılarla içindeki manyetit alınacağı ve öğütme işleminden sonra, yeni bir flotasyon ünitesiyle kükürtün yüzdürülmesi yoluna gidileceğini belirtmektedir.

Uludağ şelit konsantresinin içerdiği diğer önemli gang mineralleri ise, gamet (% 23) ve manyetit (% 12.5). Gamet, işlemdeki yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayrıcılarla verimli olarak kazanılmadığı için, şelit konsantresinde kalmaktadır. Diğer yandan piyasa istekleri doğrultusunda konsantre tenörü, düşük alan şiddetli manyetik ayırıcı ile ayarlanarak, % 4045 W_3 oranında tutulmaya çalışılmaktadır. Bunun sonucunda konsantredeki manyetit içeriği % 12.5'lere kadar ulaşmaktadır. Şekil Vde Etibank Uludağ tesislerinde uygulanan zenginleştirme yönteminin genel bir akım şeması verilmektedir (Öztürk, 1986).

2.4. Tungsten Konsantrelerine Uygulanan Ön Sıfırlama İşlemleri

Tungsten konsantreleri, liç aşamasında sorun yaratabilecek fosfor, arsenik, silis, molibden, sülfür, bismüt, antimon, demir, kalay, alüminyum, bakır, vb. safsızlıklar içerebilmektedirler. Bu safsızlıklardan bazılarının, daha ileriki adımlarda uzaklaştırılması oldukça zor ve pahalı olduğu için, liç öncesinde çoğu kez konsantrenin ön sıfırlama yoluyla gidilmektedir.



Şekil 1. Uludağ volfram zenginleştirme tesisi akım şeması (Öztürk, 1986).

Sıfırlama, bilinen cevher hazırlama yöntemlerinin dışında, konsantredeki safsızlıkların cinsine bağlı olarak liç ya da kavurma yöntemleri ile yapılmaktadır.

Apatit şeklinde bulunan fosfor ile oksitler halinde bulunan bismüt, hidroklorik asitle çözeltiye alınarak uzaklaştırılmaktadır. Ancak, hidroklorik asit ortamında şelitin çözünmesini önlemek için, asitle çözeltiye alma koşullarının çok iyi optimize edilmesi gerekmektedir. Monazit şeklinde bulunan fosforun ise, manyetik ayırma yöntemi ile uzaklaştırılması yoluna gidilmektedir (Li, 1982). Antimon ve arsenik sülfürlerin giderilmesi için de, alkali ortamda çözeltiye alma yöntemlerine başvurulmaktadır (Yih ve Wang, 1979).

Safsızlık olarak sülfür, arsenik içeren volframitler; sülfür, arsenik ve organik safsızlıklar içeren düşük tenörlü şelit konsantreleri, kavurma yoluyla busafsızlıklardan arındırılmaktadır (Lassner, 1982). Şelit konsantrelerindeki organik safsızlıklar cevherden gelebildiği gibi, flotasyon reaktiflerinden de kaynaklanabilmekte ve özellikle alkali liçi yöntemlerinde aşırı köpürmeye neden olmaktadır.

Konsantrelerin hava ortamında 650-800°C arasındaki sıcaklıklarda, 2-4 saat süreyle kavrulması sonucu, safsızlıklar çok büyük oranda ortamdaki uzaklaştırılmaktadır (Lassner, 1981).

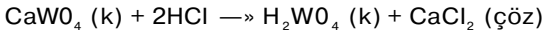
3. TUNGSTEN HIDROMETALURJİSİ

Tungsten cevheri ve konsantrelerinin liçinde, tungsten mineralinin cinsi, tenörü ve safsızlıklara bağlı olarak asit ve alkali liçi yöntemleri kullanılmaktadır.

Genelde volframit cevherlerine alkali liçi yöntemleri, şelit cevherlerine de tenöre bağlı olarak asit ya da alkali liçi yöntemleri uygulanmaktadır. Asit liçi, daha çok yüksek tenörlü (> % 60 WO₃) şelitlere uygulanmaktadır.

3.1. Asit Liçi Yöntemi (Zelikman ve ark., 1966; Yih ve Wang, 1979)

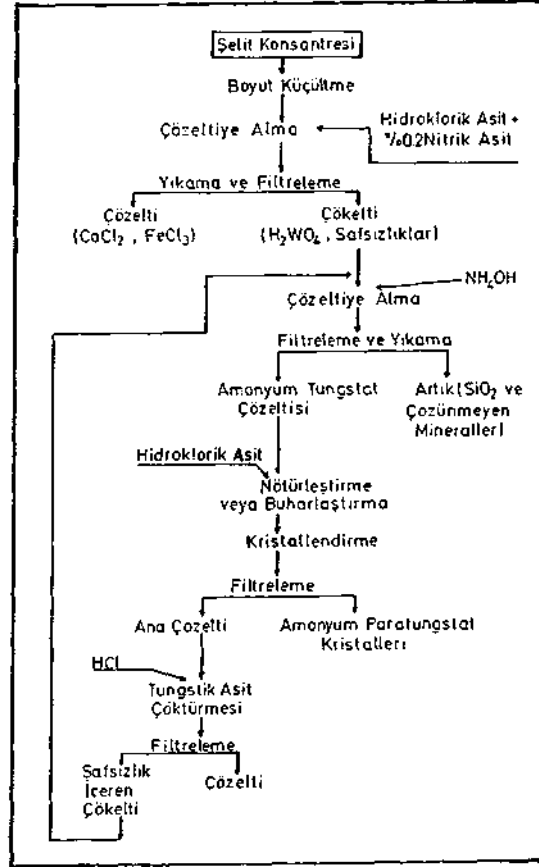
Tungsten minerallerinin asidik ortamlarda çözümleri genelde yüksek tenörlü şelit cevherlerinin hidroklorik asitle liçi uygulamaları ile sınırlıdır. Şelitin hidroklorik asitle etkileşmesi sonucunda tungstik asit (H₂WO₄) oluşmakta ve liç koşullarında çökelmektedir. Liç olayı



[1] tepkimesi ile ifade edilmektedir. Tepkime sonucu oluşan katı tungstik asitle, çözeltideki kalsiyum klorür, filtrasyon yoluyla birbirinden ayrılmaktadır.

Tepkime Tin denge sabiti 20-80°C arasındaki sıcaklıklarda 10⁴ olmasına rağmen, uygulamada şelitin hidroklorik asitle çözünme hızı oldukça düşüktür. Çünkü, tepkime sonunda oluşan tungstik asit, ortamda henüz çözünmemiş şelit taneciklerinin yüzeyine kaplayarak çözünmeyi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, uygulamada Tepkime 1'e göre hesaplanan asit miktarının % 300-400 oranından fazlasını kullanmak gerekmektedir. Hidroklorik asit liçi uygulamalarında; asidin kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda, 3-5 saatlik bir süre sonunda tungsten çözeltiye alınabilmektedir.

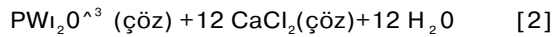
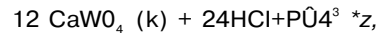
Asit derişiminin artırılması yanında, cevherin ince öğütülmesi (< 44 µm) ve etkili bir karıştırma yapılması ile tepkime hızı artırılabilir. Tepkimenin bilyalı reaktörlerde gerçekleştirilmesi de başvurulan yollardan birisidir. Ancak, bu tür uygu-



Şekil 2. Asit liçi yönteminin şelit konsantrelerine uygulanması.

lamalarda reaktör için malzeme seçimi konusunda sorunlarla karşılaşılabilir. Şekil 2'de asit liçi prosesinin şelit konsantrelerine uygulanmasının genel bir akım şeması verilmektedir.

Détienne ve ark. (1979) ile Xuin ve ark. (1986) yaptıkları çalışmada, tepkime hızını artırmak amacıyla ortama fosfat ekleme yoluna gitmişlerdir. Liç ortamına fosfat iyonları eklenmesi sonucunda, çözünür tungstatofosforik asit bileşikleri oluşturulmakta ve katı tungstik asidin şelit taneciklerinin yüzeyini kaplaması etkisi önlenmektedir. Tepkime 2, fosfat iyonlarının çözünmeye olan etkisini göstermektedir.



3.1.1. Safsızlıkların Davranımı

Hidroklorik asit liçi uygulamalarında cevherde safsızlık olarak bulunabilecek demir ve alüminyum

mineralleri, çözeltiliye klorürler şeklinde geçmektedirler. Çözeltideki demirin + 2 değerlikli halde bulunması, jel oluşması nedeniyle filtrasyon işleminde sorun yaratmaktadır. Bu nedenle, liç ortamına az miktarda (% 0.2-0.5) nitrik asit ya da başka bir yükseltgeyici reaktif ekleyerek, demirin + 3 değerlikli hale yükseltgenmesi yoluna gidilmektedir. Ayrıca nitrik asit ilavesiyle, sülfürlü safsızlıkların çözünmesi sonucu oluşması mümkün hidrojen sülfürün, tungstik asidi indirgemesi de önlenmiş olmaktadır.

Liç koşullarında silis, fosfor, arsenik ve molibden tungstik asitle beraber çöktükleri için, ilk planda ortamdan uzaklaştırılmaları mümkün olamamaktadır (Li, 1962; Zelikman ve ark., 1966; Yih ve Wang, 1979).

3.1.2. Çözelti Arıtımı

Liç çözeltisinden filtrasyon yoluyla ayrılan tungstik asit genelde amonyak çözeltisi kullanılarak saflaştırılmaktadır. Tungstik asit amonyak çözeltisinde kolaylıkla çözünmekte, buna karşılık silis, demir ve mangan oksitler çözünmemektedirler (Zelikman ve ark., 1966). Arsenik ve fosfor ise, ortama az miktarlarda magnezyum oksit ilavesi ile, magnezyum amonyum fosfat ve arsenat şeklinde çöktürülebilmektedir. Demir ve benzeri metaller koloidal hidroksitler oluşturacaklarından, bunların ve koloidal silikanın uzaklaştırılması için ortama aktif karbon ilavesi yoluna gidilmektedir. Böylece filtrasyon sonunda amonyum tungstat çözeltisi büyük ölçüde safsızlıklardan arındırılabilir (Yih ve Wang, 1979).

Tungstik asit, sodyum hidroksit çözeltisinde de çözünebilmektedir. Kanadalılar tarafından önerilen DEMR yönteminde; tungstik asit sodyum hidroksit çözeltisinde çözündürülerek, sodyum tungstat (Na_2WO_4) çözeltisi elde edilmekte ve bu çözelti katı artıklardan filtrasyon yoluyla arındırılmaktadır. Daha sonra sodyum tungstat çözeltisi, (NH_4) ile aktive edilmiş iyon değiştirici reçinelerden geçirilerek, amonyum tungstat çözeltisi elde edilmektedir (Vezina ve Gow, 1966; Vezina ve Gow, 1967; E/MJ, 1970).

Amonyakla çözeltiliye alma işleminde ortamda daima fazla miktarlarda amonyak bulunması ve bu durumun ileride APT kristallendirme basamağında sorun yaratması nedeniyle, Vezina ve Gow (1966) amonyak yerine sodyum hidroksit kullanmayı

önermektedirler. Aynı çalışmada, iyon değiştiriciler kullanarak, çözeltideki istenmeyen safsızlıkların seçimli olarak adsorblanabilecekleri de belirtilmektedir.

3.1.3. Tungsten Ara Ürünlerinin Üretimi

Safsızlıklardan arındırılmış amonyum tungstat çözeltisine, HCl ilave edilerek tungstik asit üretilmekte ya da çözeltiden amonyum para tungstat (APT) üretimi yoluna gidilmektedir. Tungstik asit eldesi için izlenen yol, sodyum tungstat çözeltisinden tungstik asit çöktürülmesi için izlenen yolun aynısı olmaktadır (Zelikman ve ark., 1966).

APT üretimi ise, buharlaştırma ya da nötrleştirme yoluyla olmaktadır (Yih ve Wang, 1979). Amonyum tungstat çözeltisi buharlaştırıldığında, içerdiği amonyağın bir kısmını kaybetmekte ve APT kristalleri oluşmaktadır. Buharlaştırma işlemi hızlı olursa pentahidrat [$5(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] formunda ve plakalar şeklinde APT kristalleri; yavaş olursa dodekahidrat [$5(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$] formunda ve iğneler şeklinde APT kristalleri elde edilmektedir (Smithells, 1952).

Nötrleştirme yoluyla APT eldesinde ise, soğuk amonyum tungstat çözeltisinin pH'ı genelde HCl kullanılarak 7,3-7,4 değerine ayarlanmakta ve iğnemi APT kristalleri çöktürülmektedir. Vezina ve Gow (1967), nitrik asit nötrleştirilmesi ile elde edilen APT'nin, buharlaştırmayla elde edilen APT'ye nazaran, daha fazla safsızlık içerdiğini belirtmektedirler.

3.2. Alkali Liçi Yöntemleri

Alkali liçi yöntemleri asit liçi yöntemlerine oranla daha pahalı olmaktadır. Ancak, volframit cevherleri ve düşük tenörlü şelit cevherleri (tenor % 1 WO_3 'e kadar düşebilir), bu yöntemlerle daha verimli olarak çözeltiliye alınabilmektedir. Alkali yöntemlerinin tümünde, tungsten sodyum tungstat (Na_2WO_4) şeklinde çözeltiliye alınmakta ve safsızlıkların önemli bir kısmı, liç koşullarında çözünmemektedirler. Alkali liç yöntemlerini,

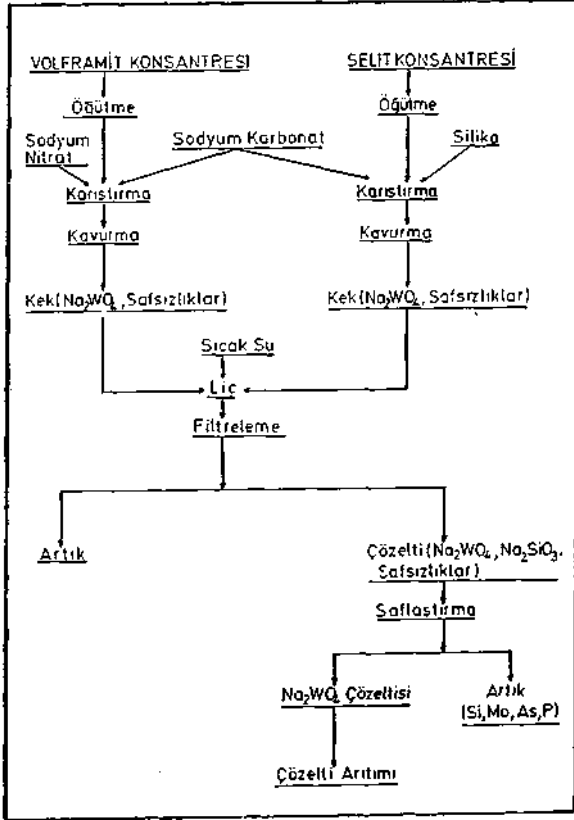
- Soda ile kavurma işleminin ardından liç,
- Soda-otoklav yöntemi ve
- Sodyum hidroksit liçi yöntemi

olmak üzere üç kısımda incelemek mümkündür.

3.2.1. Sodyum Karbonatla (Soda) Kavurmayı Takiben Liç

Bu yöntemde; cevherdeki tungsten, içi genellikle yüksek yoğunlukta alümina astarla kaplı döner

fırınlarda, 800-900°C sıcaklıkta, sodyum karbonatla kavrularak sodyum tungstat'a dönüştürülmektedir. Oluşan sodyum tungstat 80-90°C sıcaklıkta su ile çözeltiye alınmakta, çözünmeyen kısım ise artık olarak atılmaktadır (Li ve Wang, 1955). Şekil 3'de, volframit ve şelit konsantrelerinin sodyum karbonatla kavrulmasının ardından liçi yönteminin bir akım şeması verilmektedir.



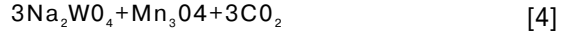
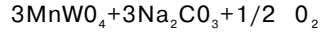
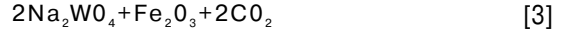
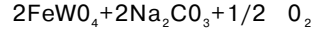
Şekil 3. Tungsten konsantrelerine sodyum karbonatla kavurmayı takiben uygulanan liç yönteminin akım şeması.

Çizelge 1'de sodyum tungstatın farklı sıcaklıklarda içerdiği kristal suyu ve çözünürlük değerleri görülmektedir (Zelikman ve ark., 1966). Çizelgeden de anlaşılacağı gibi sıcaklığın artması, sodyum tungstatın sudaki çözünürlüğünü artırmaktadır.

Çizelge 1. Sodyum Tungstat'ın Suda Çözünürlüğü

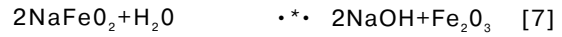
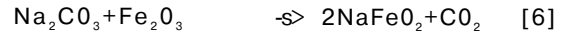
| Sıcaklık ° C | - | 5 | 0 | 5 | 6 | 10 | 20 | 40 | 80 | 100 | |
|--------------|------|--|------|------|------|------|---|------|------|-----|--|
| Çözünürlük % | 30.6 | 35.4 | 41.0 | 41.8 | 41.9 | 42.2 | 43.8 | 47.4 | 49.2 | | |
| | | Na ₂ WO ₄ · 10H ₂ O | | | | | Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O | | | | |

Volframit ve şelit konsantrelerinin sodyum karbonatla kavrulmaları sırasındaki etkileşimleri



tepkimleri ile belirtilebilir.

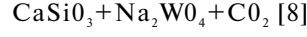
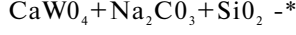
Volframitin kavrulması sırasında kullanılan sodyum karbonat miktarı, stokiyometrik olarak hesaplanan miktarın yaklaşık % 110-115'i dolayında olması gerekmektedir. Ortama ağırlıkça % 1-4 oranında sodyum nitrat eklenmesiyle oksidasyon hızı artırılabilir (Zelikman ve ark., 1966). Gereğinden çok sodyum karbonat kullanılması durumunda oluşan sodyum ferrit, çözeltiye alma basamağında, aşağıdaki tepkimeler uyarınca sorun yaratmaktadır;



Beslemeye sodyum klorür eklenmesiyle hem sodyum karbonat tüketiminden artırım sağlanmakta, hem de tepkime hızı artırılabilir (Bhat ve Gokhale, 1966).

Şelitin kavrulması sırasında kullanılan sodyum karbonat miktarının da, stokiyometrik miktardan % 150-200 oranında fazla olması gerekmektedir (Yih ve Wang, 1979). Kavurma sırasında tepkime 5 uyarınca oluşan CaCO₃, yüksek sıcaklıklarda parçalanarak CaO'e dönüşmektedir. Suyla liç sırasında oluşan kalsiyum hidroksit ise, sodyum tungstatın kalsiyum tungstat (şelit) halinde çökmesine neden olmaktadır. Bu sakıncayı önlemenin bir yolu kavurma sırasında sodyum karbonat miktarını ar-

tirmek, diğer bir yolu da ortama silika eklemektir. Silika eklemenin etkisi tepkime 8'den de anlaşılacağı gibi, kalsiyum silikat oluşumunu sağlamaktadır.



Şelitin sodayla kavrulması, fazla miktarda sodyum karbonat eklenmesine karşın, yukarıda anlatılan nedenlerden ötürü tam anlamıyla verimli olmamaktadır. Yöntem ancak yüksek tenörlü volframitlere uygulandığında gerek sodyum karbonat tüketimi gerekse tungsten kazanma verimi açısından olumlu sonuç vermektedir.

Soda ile kavrurma yönteminin genel dezavantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

- Fırın bakım masraflarının fazla olması,
- Kavrulmuş malzemenin liçini gerektiren ilave adımlar olması,
- Düşük tenörlü cevherlere uygulanması durumunda, sodyum karbonat tüketiminin hızla artması,
- Arsenik, silis, fosfor, molibden vb. safsızlıkların liç adımında tungstenle birlikte çözeltiye geçmesi.

3.2.2. Soda-Otoklav Yöntemi

Soda-otoklav yöntemi 1918'de A.B.D.'nde, E.M. Hamilton tarafından bulunmuş ve 1939 yılında S.S.C.B'de Maslenitsky tarafından geliştirilmiştir (Yih ve Wang, 1979). Maslenitsy ve Perlov (1960), ince öğütülmüş şelitin soda ile çözeltiye alınmasında sıcaklığın 100°C'dan 200-225°C'a yükseltilmesi sonucunda, çözünürlükte ani bir artış olduğunu belirtmektedirler. Tungsten çözünürlüğünün artışına karşılık, safsızlıkların çözünürlüğünün ihmal edilebilir düzeyde olması, bu yöntemin düşük tenörlü cevherlere uygulanabilirliğini gündeme getirmiştir. Günümüzde, soda-otoklav yöntemi daha çok düşük tenörlü şelit konsantrlerine uygulanmakta olup, tungsten % 94-99 verimle çözeltiye alınabilmektedir (Zelikman ve ark., 1966; Bellingham ve ark., 1983).

Yöntem, başka zenginleştirme tesislerindeki tungstence zengin artıklara da uygulanabilmektedir. Örneğin altın cevheri artıklarındaki şelitlerden (% 0.2 WO_3), ön zenginleştirme ile elde edilen düşük tenörlü şelit konsantrisine (% 13.3 WO_3) soda-otoklav yöntemi uygulanabilmektedir (Totlani,

1976). Mangan içeriği düşük volframitler ve karışık cevherlerin çözeltiye alınmasında da bu yöntem kullanılabilir (Yih ve Wang, 1979).

Endüstrideki uygulamalarında; — 44 °tm ile — 90/um'a kadar öğütülen cevher, çelik otoklavlarda 190-225°C sıcaklık ve 15-25 kg/cm² basınç altında sodyum karbonat çözeltisi ile 1 1/24 saat arasında çözeltiye alınmaktadır (Queneau ve ark., 1981; Shamsuddin ve Sohn, 1981; Bellingham ve ark., 1983).

Soda-otoklav yönteminin uygulanışı sırasında, ortama bir miktar sodyum hidroksit eklemenin, liçi olumlu yönde etkilediği anlaşılmıştır. Queneau ve ark. (1981), ortam alkaliliğinin % 92'sinin sodyum karbonat ve % 8'inin de sodyum hidroksitle sağlanmasının, tungsten kazanma verimini biraz artırdığını; sodyum hidroksit miktarının % 16'dan çok olması durumunda ise, verimin düştüğünü belirtmektedirler. Sodyum hidroksit ilavesi, tungstenin çözeltiye alınmasını % 1-2 oranında artırmakla birlikte, ortamdaki silisin çözünmesine de yardım etmektedir (Totlani, 1976). Çözeltideki silis miktarının artması ise ilerideki basamaklarda sorunlara neden olmaktadır.

Soda-otoklav yönteminde tungsten, sodyum tungstat şeklinde çözeltiye geçmektedir. Uygulamada 1 ton WO_3 başına, 1,54 ton arasında soda tüketilmektedir. WO_3 tenörü % 3'den az olan besleme malzemeleri için bu değer 5-7 ton soda dolayına çıkabilmektedir (Yih ve Wang, 1979). Soda tüketimi, beslemedeki tungsten minerali ve gang mineralinin cinsine bağlı olarak değişmektedir. Queneau ve ark. (1981), % 15 WO_3 tenörüne sahip şelit konsantrisine, diğer liç koşulları her defasında aynı kalmak üzere, % 25 oranında florit, kuvars, klorit, tremolit, talk, filogopit, muskovit, apatit, jibsit, piroksen, garnet, pirotin minerallerinden birisini ekleyerek liç olayına etkisini incelemiştir. Bu minerallerden talk, filogopit, muskovit, apatit, garnet ve pirotinin ortamda bulunması, tungsten kazanım verimini etkilemezken; florit, piroksen, tremolit ya da jibsit eklemenin verimi yaklaşık % 2, kuvars ve klorit eklemenin de verimi % 10-15 dolayında düşürdüğü gözlenmiştir.

Maslenitsky ve Perlov (1960) tarafından yapılan çalışmada; soda derişiminin 230 gr/lt. arasında olmasının tungsten kazanma verimini pek etkilemediği, soda derişiminin 230 gr/lt. den daha çok olması durumunda ise, tungsten kazanma veriminin

aniden düştüğü anlaşılmıştır. Bunun nedeni, soda fazlasının ortamda çözünmeyen Na_2CO_3 . CaCO_3 ve Na_2CO_3 . 2CaCO_3 türünde bileşikler oluşması ve bu bileşiklerin şelit taneciklerinin yüzeyini ince bir film tabakası şeklinde kaplamasına bağlanmıştır. Şelit yüzeyinin böyle bir tabaka ile kaplanması, çözünmeyi zorlaştırarak işlem hızını azaltmakta, dolayısıyla soda tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Çünkü, Queneau ve Cooke (1969) tarafından da belirtildiği gibi, çözeltideki CO_3^{2-} iyonlarının yüzeydeki bu tabaka içinden şelit yüzeyine ulaşabilmeleri liç tepkimesinin hız belirleyen adımını oluşturmaktadır.

Soda-otoklav yönteminde, soda tüketimini azaltmak için alınması gerekli önlemler şu şekilde sıralanabilir:

— Çelik bilya kullanımı ile soda tüketimi azaltabilmektedir. Maslenitsky ve Perlov (1960) yaptıkları çalışmada, 200°C 'da bilyasız ortamda stokiometrik olarak hesaplanan miktarın % 250'si olan soda miktarının, bilyalı ortamda % 200'e düşebileceğini göstermişlerdir. Kullanılacak çelik bilya ağırlığının konsantr e ağırlığına oranının 1:1 arasında olması yeğlenmektedir.

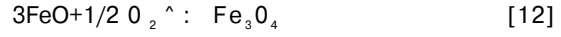
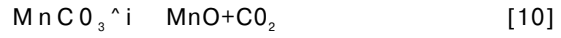
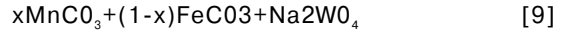
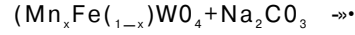
— Çözeltiye alma işleminin iki basamakta gerçekleştirilmesi ile verimde artış sağlanabilmektedir. İlk çözeltiye alma işleminden sonra elde edilen artık kurutulmakta ve yüzeyindeki CaCO_3 filmini uzaklaştırmak için öğütüldükten sonra ikinci kez çözeltiye alınmaktadır. Sonuçta iki kademeli liç işleminin toplam verimi, tek kademeli liç işleminden daha iyi olmaktadır (Maslenitsky ve Perlov, 1960; Totlani, 1976).

— Ortama ultrasonik vibrasyonla hareket verilerek ve ters akım (countercurrent) liç düzeniyle soda tüketimi azaltabilmektedir (Yih ve Wang, 1979).

— Pülpe kireç eklenerek volframit konsantr e rindeki soda tüketimi % 30-50 düşürülebilmektedir. Volframit liçi sırasında oluşan demir ve mangan karbonatlar hidrolize uğrayarak Na_2CO_3 'ın NaHCO_3 'a dönüşmesine yol açmaktadırlar. Maslenitsky ve Perlov'a (1960) göre, ortama kireç eklenmesi NaHCO_3 oluşumunu önlemektedir. Diğer yandan otoklavdan CO_2 çıkışı sağlanarak da bikarbonat oluşması engellenebilmektedir (Yih ve Wang, 1979).

Volframitin soda-otoklav yöntemiyle liçi uygulamaları şelitinki kadar çok değildir. Çünkü; liç sı-

rasında oluşan demir ve mangan karbonatların parçalanması sonucu ortamdaki sodanın bikarbonata dönüşmesi, soda tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Bu dönüşümlerle ilgili tepkimeler aşağıda verilmektedir.



Soda-otoklav yönteminin başlıca yararları şunlardır:

— WO_3 tenörü % 20'nin altında olan düşük tenörlü şelit konsantr e lerine, tenörü % 5 WO_3 'in altındaki şelit artıklarına ve düşük tenörlü volframitlere uygulanabilmektedir.

— Liç koşullarında gang mineralleri çok az çözündükleri için çözelti arıtımı daha kolay yapılabilmektedir.

— Tungsten yüksek verimde kazanabilmektedir.

— Yöntemin çeşitli tenörlerdeki tungsten-molibden konsantr e lerine uygulanması mümkündür.

— İşlem tek bir otoklavda gerçekleştirilebildiği için bakım giderleri az olmakta, mekanizasyon ve otomatik kontrol uygulamasına gidilebilmektedir.

Uygulamanın başlıca dezavantajları ise:

— İstenilen verime ulaşabilmek için fazla miktarda soda tüketilmesi,

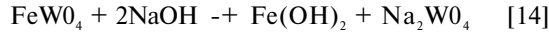
— Yüksek sıcaklıkta basınç (otoklav) liçi uygulaması olduğu için pahalı bir yöntem olmasıdır.

3.2.3. Sodyum Hidroksit Liçi

Bu yöntemde; volframit cevherlerindeki tungsten, % 40-50'lik NaOH çözeltisiyle liç edilerek sodyum tungstat şeklinde çözeltiye alınmaktadır. Yöntem, düşük tenörlü volframitlere uygulandığında, elde edilen tungsten çözeltisinin genelde çok fazla safsızlık içermesi, diğer yandan da sodyum

hidroksit çözeltisinin şeliti etkilememesi nedeniyle, pratikte fazla kullanım alanı bulamamaktadır.

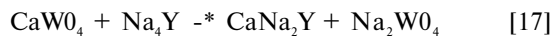
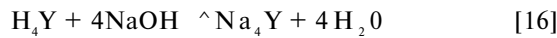
Uygulamada, yaklaşık —44/tum (—326 mesh) tane büyüklüğüne indirilen cevher, stokiyometrik olarak hesaplanan miktarın en az % 150'si kadar NaOH kullanılarak, 100-130°C sıcaklıkta liç edilmektedir (Zelikman ve ark., 1966; Yih ve Wang, 1979). Bu koşullarda iyi bir karıştırma sonucunda tungstenin % 98'inden fazlası kazanılabilmektedir. Liç tepkimeleri



şeklinde ifade edilebilir.

Liç ortamına CO₂'siz hava gönderilmesi sonucu demir ve mangan hidroksitler, Fe₃O₄ ve Mn₃O₄'e dönüştürülerek tepkime hızı artırılabilir. Ayrıca liç ortamına bilya ilave edilmesi, çözünme hızının artmasına ve alkali tüketiminin de azalmasına neden olmaktadır (Yih ve Wang, 1979).

Payne (1969), ortama EDTA (Etilen diamin tetra asetik asit) eklemenin şelit liçinde olumlu sonuç verdiğini belirtmekte ve NaOH-EDTA liçini düşük tenörlü şelitlerin soda-otoklav yöntemiyle liçine alternatif yöntem olarak önermektedir. Daha sonra Marshall (1983) düşük tenörlü (< % 0.5 W₀₃) şelit artıklarını NaOH-EDTA çözeltisiyle liç ederek, Payne tarafından önerilen bu yeni yöntemi modifiye etmiştir. Bu yöntemde şelit, NaOH-EDTA çözeltisinde, atmosferik basınç altında ve 100°C sıcaklıkta liç edilmektedir. Çözünme şelitteki kalsiyum ile EDTA'nın kompleks oluşturma eğilimine dayanmaktadır. Tepkime şu şekilde gösterilebilir:



Ke ve arkadaşları (1986), yukarıdaki çözünme tepkimesinin, çözelti fazındaki kütle transferine bağlı olarak kontrol edildiğini belirtmektedirler.

Bu uygulamada oluşan tepkime ürünlerinin her ikisi de çözelti fazında kalmaktadır. Filtrasyon sonunda çözelti artıklardan arındırılmakta; tungsten çözücü özütlemesi (Solvent extraction) ya da çöktürmeyle, EDTA ise çözeltinin asidik hale getirilmesi ile yeniden kazanılabilmektedir (Payne, 1969).

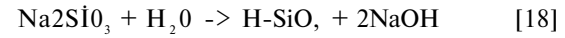
Sodyum hidroksit liç yöntemi, sodyum karbonatla kavurmanın ardından liç yöntemiyle karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklık gerektirmemesi bakımından avantajlı; ince öğütme gerektirmesi ve NaOH'in daha pahalı olması bakımından ise dezavantajlıdır. Ayrıca ortamdaki silisin, liç koşulları altında sodyum silikata dönüşerek filtreleme problemleri yaratması, yöntemin diğer bir dezavantajını oluşturmaktadır.

3.2.4. Sodyum Tungstat Çözeltilerinde Safsızlıkların Davranımı

Alkali liç yöntemlerinin tümünde tungsten, sodyum tungstat şeklinde çözeltiye alınarak katı haldeki safsızlıklardan arındırılmaktadır. Ancak silis, molibden, fosfor ve arsenik gibi safsızlıklar da, liç koşullarında tungsten ile beraber çözeltiye geçmektedirler. Bu nedenle sodyum tungstat çözeltilerinin, safsızlıklardan arındırılması gerekmektedir.

3.2.5. Çözelti Arıtımı

Çözeltideki silisin uzaklaştırılması amacıyla başvurulan en yaygın yöntem, çözelti pH'ını 8-9 dolayına ayarlayarak silisik asit şeklinde çöktürmedir. Bu da yaklaşık 80°C dolayındaki çözeltiye HCl ilave ederek sodyum silikatın silisik aside hidrolizlenmesi ile gerçekleştirilmektedir (Gokhale ve Gupta, 1968).

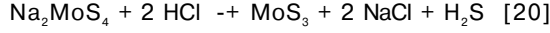
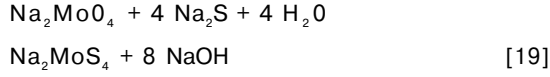


Nötrüleyici reaktif olarak amonyum klorür de kullanılabilmektedir (Zelikman ve ark, 1966).

Silisin çöktürülmesinde kullanılan bir başka yöntem de çözeltiye alüminyum sülfat (Al₂(SO₄)₃ . 18H₂O) ve magnezyum sülfat (MgSO₄ . 7H₂O) eklenmesidir (Yih ve Wang, 1979).

Fosfor ve arseniği uzaklaştırmak amacıyla, çözeltiye magnezyum klorür ve amonyak eklenerek safsızlıkların magnezyum amonyum fosfat (Mg (NH₄)PO₄ . 6 H₂O) ve magnezyum amonyum arsenat (Mg (NH₄) AsO₄ . 6H₂O) şeklinde çökmeleri sağlanmaktadır. Bu tuzların hidrolize uğrayarak çözünebilir asit fosfat ve arsenatlar oluşturmasını önlemek için ortamdaki amonyak miktarını fazla tutmak gerekmektedir. Öte yandan, magnezyum hidroksit halinde çökelmeyi engellemek için de, ortama amonyum klorür eklenmesi gerekmektedir (Zelikman ve ark, 1977; Yih ve Wang, 1979).

Liç çözeltilerindeki molibden, MoS_3 şeklinde seçimli çöktürme yoluyla ayrılabilir. Çöktürme, çözelti pH'ı 2.5-3'e ayarlandıktan sonra Na_2S eklenmesiyle aşağıda verilen tepkimeler uyarınca gerçekleştirilmektedir:



Bu yöntemle örnek olarak Avustralya King Island tesisindeki uygulama verilebilir. Tesise beslenen % 20 WO_3 ve % 2.5 Mo tenörlü flotasyon konsantrasyonundan, soda-otoklav yöntemi uygulaması sonunda, % 78 WO_3 ve % 0.01 Mo tenörlü ürün elde edilmektedir (Bellingham ve Collier, 1983).

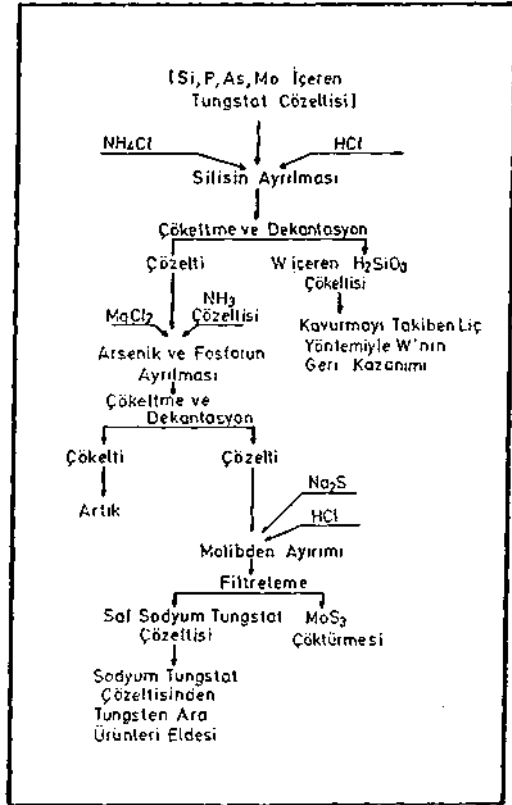
Molibdenin çöktürülerek ayrılması; molibdenin uzaklaştırılması açısından olumlu olmakla birlikte, çöktürmede tungsten kaybına ve ortamda istenmeyen hidrojen sülfür oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, molibdenin uzaklaştırılması amacıyla çözücü özütlemesi yöntemlerinin kullanılması önerilmektedir (Esnault ve ark., 1974; Kim ve MacLennan, 1981; Qingyuan ve Huihao, 1986).

Sodyum tungstat çözeltilerinin arıtılmasının bir akım şeması, Şekil 4'te verilmektedir (Zelikman ve ark., 1966).

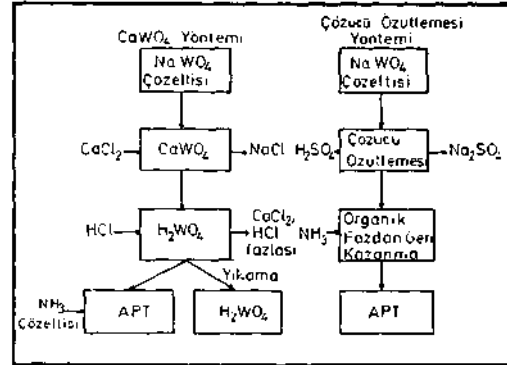
3.2.6. Tungsten Ara Ürünlerinin Üretimi

Sodyum tungstat çözeltilerinin arıtımından sonra istenilen ara ürünün üretimine geçilebilmektedir (Li ve Wang, 1955). Çözeltiye HCl eklenmesiyle tungstik asit, CaCl_2 eklenmesiyle sentetik şelit (CaWO_4), kristallendirme yoluyla sodyum tungstat üretimine gidilebilmektedir. Ancak, genelde üretilmek istenen ara ürün APT olduğu için kısaca bu konu üzerinde bilgi verilecektir.

Sodyum tungstat çözeltilerinden APT üretimi, Şekil 5'te görüldüğü gibi, CaWO_4 işlemi ya da çözücü özütlemesi yoluyla olmaktadır (Borchers, 1979). CaWO_4 yönteminde; sodyum tungstat çözeltisine kalsiyum klorür eklenmesiyle sentetik şelit çöktürülür, çözelti filtrasyonla ayrıldıktan sonra HCl ile liç edilerek tungstik asit elde edilmektedir. Daha sonra, tungstik asit amonyak çözeltisinde çözümlenerek Bölüm 3.1.3.'te anlatıldığı gibi APT eldesine gidilmektedir.

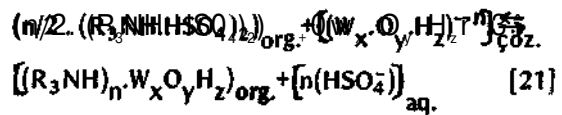


Şekil 4. Sodyum tungstat çözeltisinin arıtılması.



Şekil 5. Sodyum tungstat çözeltilerinden APT üretimi (Borchers, 1979).

Çözücü özütlemesi yoluyla APT eldesinde ise; sodyum tungstat çözeltisi organik bir çözücü ile karıştırılarak, çözelti fazındaki tungstenin organik faza geçmesi sağlanmaktadır (Churchward ve Bridges, 1966; Yih ve Wang, 1979; Shamsuddin ve Sohn, 1981). Tepkime şu şekilde ifade edilebilir:



Organik çözücü yüksek moleküler ağırlıklı bir amin olup, genelde gazyağı içinde hacimce % 5-10 alamine-336 (bir tricaprylamin) ve düzenleyici olarak da hacimce % 5-10 dekanol ya da benzeri bir alkol içermektedir. Uygulamada sülfürikasit kullanılarak çözeltinin pH'ı ayarlanmakta ve en iyi verim pH 1-3 arasındayken elde edilmektedir (Yih ve Wang, 1979).

Tungstenin organik faza geçmesi sağlandıktan sonra, organik faz ayrılmakta ve sodyum kirlenmesini önlemek amacıyla su ile yıkanmaktadır. Yıkama işleminden sonra, seyreltik amonyak çözeltisi kullanılarak, organik fazdaki tungsten geri kazanılmakta ve amonyum tungstat çözeltisi elde edilmektedir. Sonuçta amonyum tungstat çözeltisinden APT eldesine gidilirken, organik faz yine kullanılmak üzere devreye geri beslenmektedir.

Sürekli bir işlem olması, kimyasal malzeme ve su tüketiminden tasarruf sağlanması, safsızlıkların sorun yarattığı konsantrelere uygulanabilirliği ve daha az çevresel sorunlar yaratması, çözücü özütlemesi yönteminin avantajlarını oluşturmaktadır.

Ayrıca $CaWO_4$ yönteminde çöktürme kayıpları nedeniyle tungsten kazanım verimi daha düşük olmakta ve bu nedenlerden dolayı endüstride çözücü özütlemesi yöntemi tercih edilmektedir.

4. SONUÇ

Tungsten stratejik öneme sahip bir metal olup, Çizelge 2'den de görülebileceği gibi, Dünya gereksiniminin yarısına yakını Çin ve S.S.C.B. tarafından sağlanmaktadır.

Çin'in, Dünya piyasasına çok düşük fiyatla ve fazla miktarlarda tungsten ürünü sürmesi, A.B.D.'nin devlet stoklarından tungsten kullanım oranının artması, tungsten fiyatlarının son yıllarda düşmesine neden olmaktadır. Buna karşın Çizelge 3'ten de anlaşılabilir olduğu gibi, 1980'den beri tungsten konsantresi fiyatlarındaki yarıdan fazla düşmeye karşılık, tungsten ürünlerinde ferrotungsten hariç, bu denli bir düşüş söz konusu değildir.

Ülkemiz açısından, yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, tungsten konsantresi üretimi yerine, fiyatları daha yüksek ve durağan olan tungsten ara

Çizelge 2. Dünya Tungsten Üretimi*

| Ülkeler | İretim (Metrik Ton, Tungsten) | | | | |
|------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1981 | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 |
| Çin | 13500 | 12500 | 11500 | 12500 | 12500 |
| S.S.C.B. | 8850 | 9000 | 9100 | 9100 | 9100 |
| Kanada | 2052 | 2938 | 328 | 3715 | 3000 |
| K.Kore | 2742 | 2539 | 2101 | 2702 | 2572 |
| Avustralya | 3333 | 2588 | 2061 | 1825 | 2000 |
| Bolivya | 2778 | 2534 | 2490 | 1887 | 1551 |
| Portekiz | 1396 | 1343 | 1164 | 1486 | 1400 |
| Avusturya | 1450 | 1406 | 1400 | 1400 | 1400 |
| Brezilya | 1248 | 1365 | 1026 | 1037 | 1175 |
| Burma | 825 | 844 | 930 | 1096 | 1100 |
| G.Kore | 2200 | 2200 | 1000 | 1000 | 1000 |
| A.B.D. | 3605 | 1521 | 80 | 1203 | 950 |
| Türkiye | 73 | 119 | 97 | 119 | 100 |
| Diğerleri | 4649 | 4535 | 3900 | 6309 | 4773 |
| TOPLAM | 48701 | 45432 | 38077 | 45379 | 43621 |

(*) Tungsten Statistics, UNCTAD, 1986

Çizelge 3. Tungsten Konsantre ve Ürünlerinin Fiyatları*

| Yıl | Volframit Konsantre (t/mtu.WO ₃) | Şelit Konsantre (?/mtu.WO ₃) | Tungsten Toz (S/kg.W) (% 99.5 W) | Ferrotung. (S/kg.W) | Tungsten Karbür O/kg.) |
|--------|--|--|----------------------------------|---------------------|------------------------|
| 1980 | 144.4 | — | 28.44 | 19.79 | — |
| 1981 | 143.5 | — | 27.30 | 20.00 | — |
| 1982 | 106.3 | — | 21.16 | 15.92 | — |
| 1983 | 80.9 | — | 16.80 | 12.15 | — |
| 1984 | 81.2 | 92.14 | 17.41 | 11.80 | 17.78 |
| 1985 | 67.7 | 74.13 | 20.03 | 9.33 | 19.43 |
| 1986** | 47.5 | 55.10 | 20.34 | 8.68 | 20.27 |
| 1987** | 48.3 | 56.40 | 21.41 | 9.06 | 21.49 |

(*) UNCTAD, TD/B/C.1/Tungsten/63,1986

(**) 1986 ve 1987 yılına ait veriler "Metal Bulletin"den alınmıştır. 1987 yılının verileri ilk 10 aya aittir.

ürünleri üretimine geçilmesinin daha yerinde olacağı anlaşılmaktadır. Bu konuda atılması gereken ilk adım APT üretimine gidilmesi olabilir.

KAYNAKLAR

- BELLINGHAM, A.I., MURRAY, R.J., COLLIER, D.E., 1983; "The Application of Continous Processing to The Manufacture of Artificial Scheelite at King Island", Hydrometall. Res. Dev. Plant Pract., Proc. Int. Symp. 3rd, s. 87-105.
- BHAT, T.R., GOKHALE, Y.W.* 1966; "Extraction of Tungsten from Wolframite", Government of India Atomic Energy Establishment Trombay, Bombay, India, 21 s.
- BORCHERS, P., 1979; "Processing of Tungsten", Proc. of the first Int. Tungsten Symp., Stockholm, Mining Journal Books Ltd., London, s. 64-77.
- CHURCHWARD, P.A., BRIDGES, D.W., 1966; "Tungsten Recovery from Low-Grade Concentrates by Amine Solvent Extraction", Bureau of Mines, RI 6845.
- DETIENNE, J.L., HOUOT, R., LARRIBAU, E., VESTIER, D., 1979; "Beneficiation of a Low-Grade Scheelite Ore", 13th Int. Mineral Processing Congress, Proc. Part B, Vol. 2, PWN-Polish Scientific Publishers, Warsaw, s. 1768-1799.
- ESNAULT, F., ROBAGLIA, M., LATARD, J.M., DEMARTE, J.M., 1974; "Seperation of Molybdenum and Tungsten by a Liquid-Liquid Ion-Exchange Method", Proc. Int. Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 3, Society of Chemical Industry, London, s. 2765-2785.
- GOKHALE, Y.W., GUPTA, S.S., 1968; "Extraction of Tungsten from Wolframite", Government of India Atomic Energy Commission, Bhabha Atomic Research Center, Bombay, India, 5 s.
- KE, J.J., Yue, L.D., Liu, W.D., 1986; "Kinetics of Synthetic Scheelite by an Alkaline EDTA Leach Solution", Hydrometallurgy, 16, s. 325-334.
- KIM, T.K., MacInnis, M.B., 1981; "Seperation of Molybdenum from Tungsten by Solvent Extraction of Alkali Tungstate Solution", Extr. Metall, of Refract. Met., Proc. of the 110. AIME Annual Meeting, s. 33-44.
- LASSNER, E., 1981; "Effect of Flotation Reagents on Autoclave Soda Ammonium Daratungstate Process", Extr. Metall, of Refract. Met., Proc. of the 110. AIME Annual Meeting, s. 269-272.
- LASSNER, E., 1982; "Modern Methods of APT Processing", Proc. of the Secont Int. Tungsten Symp., San Francisco, Mining Journal Books Ltd., London, s. 71-80.
- LI, K.C., WANG, C.Y., 1955; "Tungsten; its History, Geology, Ore-Dressing, Metallurgy, Chemistry, Analysis, Applications and Economics, Reinhold Publishing Corp., New York, 506 s.
- LI, K.C., 1962; "Chemical Processing Tungsten Ores and Concentrates", Journal of Metals, Vol. 14, No. 6, s. 413-417.
- MARSHALL, R.E., 1983; "Hydrometallurgical Extraction of Tungsten from Low Grade Residue Dumps", Proc. Australas. Inst. Min. Metall., No. 287, s. 47-50.
- MASLENITSKY, N.N., PERLOV, P.M., 1960; "Development of the Autoclave-soda Process for the Treatment of Tungsten Concentrates", 5th Int. Mineral Processing Congress, London, s. 839-854.
- ÖZTÜRK, N., 1986; "Uludağ Volfram Konsantratöründe Standart kalitede Şelit Üretimi için Yapılan Çalışmalar", Etibank Bülteni, 90-91, s. 26-31.
- PAYNE, C.M., 1969; "The Extraction of Tungsten Values from Scheelite Ores Using a Sequestering Agent", New Zealand Journal of Science, 12, s. 13-26.
- OINGYUAN, Z., HUIHAO, F., 1986; "Seperation of Molybdenum from Tungsten by Dj-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid Extradant", Hydrometallurgy, 16, s. 263-270.
- QUENEAU, P.B., COOKE, R.B., 1969; "The Kinetics of the Dissolution of Scheelite in Alkaline Aqueous Solutions", Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 245, November, s. 2451-2459.
- QUENEAU, P.B., HUGGINS, D.K., BECKSTEAD, L.W., 1981; "Soda Ash Digestion of Scheelite Concentrates" Extr. Metall, of Refract. Met., Proc of the 110. AIME meeting, s. 237-267.
- SHAMSUDDIN, M., SOHN, H.Y., 1981; "Extractive Metallurgy of Tungsten", Extr. Metall, of Refract. Met., Proc. of the 110. AIME meeting, s. 205-230.
- SMITHELLS, C.J., 1952; "Tungsten", 3rd ed., Chapman-Hall Ltd., London.
- TOTLANI, M., 1976; "Autoclave-Soda ash Leaching of Low-Grade Scheelite Concentrates", Trans. Indian Inst. Met., 29 Part 3, s. 181-184.
- VAZQUEZ, L.A., RAMACHANDRAN, S., GRAUERHOLZ, N.L., 1976; "Selective Flotation of Scheelite", Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol. 1, American Inst. of Min. Metall. Petroleum Eng., New-york.
- VEZINA, J.A., GOW, W.A., 1966; "A Process for Preparing Tungstik trioxide of High Purity from Canadian Scheelite Concentrate", Trans. Can. Inst. Min. Metall., 69, s. 445-449.
- VEZINA, J.A., GOW, W.A., 1967; "Continous process for Production of High-Purity Tungstic Trioxide from Scheelite", Advanced Extr. Met., Proc. Symp., Londons. 759-775.
- WYLLIE, R.J.M., PAZOUR, D., 1979; "Xihuashan Mines Mills 3000 daily tons Tungsten ore", Wold Mining, October, s. 92-97.
- XUIN, G.H., YU, D.Y., SU, V.F., 1986; "Leaching of Scheelite by Hydrochloric Acid in the Precence of Phosphate", Hydrometallurgy, 16, s. 27-40.
- YIH, S.W.H., WANG, C.T., 1979; "Tungsten Sources, Metallurgy, Properties and Applications", Plenum Press, New York and London, 499 s.
- ZELIKMEN, A.N., KREIN, O.E., SAMSONOV, G.V., 1966; "Metallurgy of Rare Metals", Israel Program for Scientific Translations, 2nd ed., Jerusalem.
- , 1970; "A new way to Tungsten", Engineering and Mining Journal, 171, 7, s. 81-86.
- , 1979; "Photometric ore sorting at Mount Carbine Wolframite Mine, Mining Magazine, 140, January, s. 28-37.
- , 1986; "Tungsten Statistics", Quarterly Bulletin of the UNCTAD Committee on Tungsten, 20, 1, s. 5.
- , 1986; "UNCTAD (United Nations Conference on Trade and Development), TD/B/C.I./Tungsten/61.