

# *Hidrometalurji*

Hydrometallurgy (\*)

Fathi HABASHI (\*\*)

Çeviren: Mehmet CANBAZOĞLU (\*\*\*)

## ÖZET

Metal üretiminde kısmen düşük sıcaklıklarda etkin olan hidrometalurjik yöntemler yüksek sıcaklık gerektiren pirometalurjik yöntemlere üstünlük kazanmaktadır.

## ABSTRACT

Recovering metals by use of aqueous solutions at relatively low temperatures increasingly is competing with dry, high-temperature pyrometallurgical methods.

(\*) Chemical and Eng. News, Şubat 1982, Sayfa 46-58.

(\*\*) Prof. Dr., Faculty of Min. and Met, Laval University, Ouebec, Kanada

(\*\*\*) Dr. Maden Yük. Müh., MTA Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi, Ankara.

## 1. NİÇİN HİDROMETALURJİ ?

Hidrometalurji, metal üretiminde eski bir sanat olan pirometalurjiye oranla yeni gelişmektedir. İnsanlar binlerce yıl önce fırın inşa etmeyi ve cevherleri eritmek için ateş yakmayı öğrenerek metalleri üretmişlerdir. Cevherlerin değerlendirilmesinde yüksek sıcaklık gerektiren yöntemler yerine su ve çözücü kullanımı daha sonra gündeme gelmiştir.

Modern hidrometalurji kendi yerini ancak 19. asrın sonunda, iki yöntemin keşfedilmesiyle bulabilmiştir: Seyreltik sodyum siyanür çözeltisi ile cevherlerden altını çözmek için siyanürleme yöntemi (çözeltiye alınan altın daha sonra çinko tozu ile çöktürülerek kazanılmaktadır) ve alumina üretmek için, basınç ve yüksek sıcaklık kullanılarak sodyum hidroksit ile boksitlerin özütlenmesi, Bayer Yöntemi. Bir diğer önemli hamle 1940'lerde uranyum yatakları için yeni özütleyicilerin bulunması ile gerçekleştirilmiş ve bunu iyon değiştirici ve solvent ekstraksiyon kullanımı izlemiştir. Bu gelişmelerden sonra da gelişmeye devam eden hidrometalurji klasik pirometalurjik süreçlerin yerini almaya başlamıştır.

Hidrometalurji, pirometalurji ile bazı önemli alanlarda başarı ile rekabet edebilmektedir. Birinci nokta rafinasyonu pirometalurjik süreçlerle pahalı olan düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde hidrometalurji kullanılabilir. Örneğin düşük tenörlü uranyum yatakları Teksas'ta, sodyum karbonat özütleyici etkenini, herhangi bir taşıma işlemine gerek duyulmaksızın, yatağa pompalayarak, sınırlı boyutlarda değerlendirilmektedir. Aynı şekilde bu tekniğin yerinde testleri Wyoming, New Mexico ve Colorado'da uygulamaya devam etmektedir. Yine bakır yataklarında az bulunan uranyum hidrometalurjik yöntemlerle başarılı bir şekilde bakır özütleme çözeltilerinden elde edilmektedir.

Hidrometalurji özellikle kompleks cevherler, konsantreler, izabe ara ürünleri ve matların değerlendirilmesinde de aranan bir yöntemdir. Hidrometalurjistler aynı grupta metalleri (örneğin kendi cevherlerinden nadir toprak metallerini) hafniyumdan zirkonyumu ya da tantalumdan ayrıştırmayı başarı ile ayırmışlardır. Hidrometalurjik yöntemlerle elde edilen ürünler pirometalurjik yöntemlerle elde edilenlerden daha temiz olmaktadır.

Hidrometalurji bazı durumlarda kırma, öğütme ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerine gerek duyulmaksızın metallerin eldesine olanak sağlayan tek yöntemdir. Bu durumda cevher sadece parçalanır, yerinde sulu çözeltilerle özütlenerek değerlendirilir ve böylece önemli giderlerden kaçınılır.

Hidrometalurji, klasik pirometalurjik yöntemlerin doğurduğu çevre kirlenmesine (izabe gazları, özellikle SO<sub>2</sub>) çözüm olarak önerilmektedir. Buna karşın hidrometalurjik yöntemlerde sorun, oluşan katı ve sıvı artıkların giderilmesinde yatmaktadır.

Avantajı kesin olarak ortaya konulmamış olsa bile hidrometalurji, enerji tüketimini azaltmak için bir çözüm olarak önerilmektedir. Bu yöntemler düşük tenörlü cevherlere madende yerinde uygulandıklarında az enerji tüketmektedirler. Üstelik hidrometalurjik çalışmalar çoğu zaman oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirken pirometalurjik çalışmalar ise ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmek durumundadır (~1500°C). Pirometalurjik yöntemlerde kullanılan enerjinin büyük bölümünün verimli olarak kullanılması zor, hatta olanaksızdır. Buna karşın metal üretimi için çözeltilerin temizlenmesi, çözücü etkenlerin yeniden kazanılması ve elektro-kazanma gibi aşamalarda hidrometalurjik yöntemlerin yoğun enerji tüketmeleri sözkonusu olabilmektedir.

Genel olarak, pirometalurji, yüksek fırınlarda yüksek tenörlü masif sülfürlü cevherlerin değerlendirilmesinde oldukça başarılı olarak kullanılmaktadır. Zira böyle bir fırında ısı transferi gerçekleşmekte maksimum ısı geri kazanılmaktadır. Üstten beslenen soğuk malzeme fırından yükselen sıcak gazlarla ön ısıtmaya tabi tutulmaktadır. Aynı şekilde toz problemi azaltılmıştır, çünkü cevher iri parçalar halindedir.

Böyle zengin yatakların tükenmekte olması nedeniyle metalurjistler tenörleri düşük yatakları değerlendirmeye yöneldiler. Bu yataklardan konsantre üretmek için ince öğütme ve sülfür flotasyonuna gereksinim duyulmaktadır. Tane iriliği düşük bu konsantreler yüksek fırına beslendiğinde gazların yükselmesini önlemektedirler. Bu nedenle fosil-fuel yakıt! reverber fırınlar yüksek fırınların yerini almışlar; ancak hava kirliliği, enerji tüketimi ve toz oluşumu sorununa da neden olmuşlardır.

Tipik reverber fırınların gaz içeriğinde % 0,1-0,2 SO<sub>2</sub> bulunmaktadır. Bu oran ekonomik olarak sülfirik asite dönüştürülmek için çok düşüktür. Bu nedenlerle oluşan gaz havaya verilir. Fırınlarda fosil yakacakların kullanılması durumunda ise daha yoğun gaz çıkmakta ve bu gazlar ince tozları da beraberinde sürüklemektedir.

Malzemenin hazırlanması bir diğer problemdir. Pirometalurjik yöntemlerde, ergimiş cüruf ve matlar bir fırından diğerine ağır refrakter potalarla taşınmak zorundadır. Bu da pahalı ve sakıncalıdır. Ayrıca, kükürt dioksit doyunmuş ergimiş malzemenin soğuma sırasında, gaz çözünürlüğünün azalması nedeniyle, bu gazı geri vermesi söz konusudur. Buna karşın hidrometalurjik tesislerde çözelti ve pülpün boru taşımacılığı ile kolayca taşınması olanağı vardır.

Genel olarak hidrometalurji iki önemli aşamadan oluşmaktadır: Cevherdeki metalik değerlerin seçmeli olarak çözündürüldüğü özütleme ve çözeltiye alınan metalik değerlerin seçmeli olarak kazanılmaları. Bu iki aşama arasında özütleme çözeltisi sık sık temizlenmek ve konsantre edilmek zorundadır. Konsantre edilme işlemi süzme ve yıka-mayla yapılabilir.

Özütleme işlemleri altın, gümüş gibi nabit metal içeriklerinden oksitli, sülfürlü ve arsenikli cevherlere kadar çok çeşitli hammaddelere uygulanabilmektedir. Yine bu işlemler bilister bakır rafınasyonunda (aritmada) oluşan anot çamurlarından selen ve tellür'ün ve pirit küllerinin klorlaştırıcı ve saflaştırıcı kavurma işlemlerine tabi tutulmaları sonunda elde edilen demir hammaddesi yanında klorür ve sülfat bileşiklerinin yan ürün olarak kazanılmalarında da kullanılmaktadır. Genellikle cevherler kırma, küller ise toplama işlemine tabi tutulur. Bazan bu hammaddeler özütleme işlemlerinden önce fiziksel yöntemlerle zenginleştirilirler ve bazı durumlarda ise özütleme işlemlerinden önce hammaddeler ya özütlemeye daha uygun hale getirilmek ya da istenmeyen bileşenleri ayırmak için kavrulurlar.

Hidrometalurjik yöntemler, çok az işlemlerle kullanıma sunulabilecek özellikleri olan bakır, nikel ve çinko gibi metallerin üretimleri ile rafınasyona (aritmaya) uygun yeterince saf bakır, altın ve kadmiyum gibi metallerin bileşiklerinin üretiminde de kullanılabilmektedirler. Diğer taraftan bir yöntemle üretilen saf bir bileşikten diğer bir yöntemle saf metal üretilebilmektedir. Örneğin; temiz

alüminyum, magnezyum, uranyum ve berilyum bileşikleri hidrometalurjik yöntemlerle elde edilirler. Fakat bu bileşiklerden metallerin eldesi ya pirometalurji ya da ergitilmiş tuz elektroliz yöntemiyle yapılır.

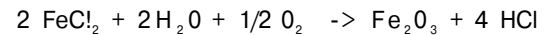
Aynı şekilde hidrometalurji kimyasal yöntemlerin kullanımına da geniş olanak sağlamaktadır. Bu durumda, hammaddeden istenmeyen bileşenler özütlenerek uzaklaştırılabilmekte ve geriye kalan katı, metal üretimi için kullanılabilir. Örnek olarak yapay rutil elde etmek için ilmenitin ve temiz tungsten konsantresi üretmek için tungsten cevherlerinin işlenmesi verilebilir.

Günümüzde hidrometalurji değişik hammaddelerden metalleri üretmek için kullanılmaktadır. Hatta kömürün sülfürlerden arındırılması için bile önerilmektedir. Pirometalurji ile bakır, çinko ve nikel üretiminde rekabet etmektedir.

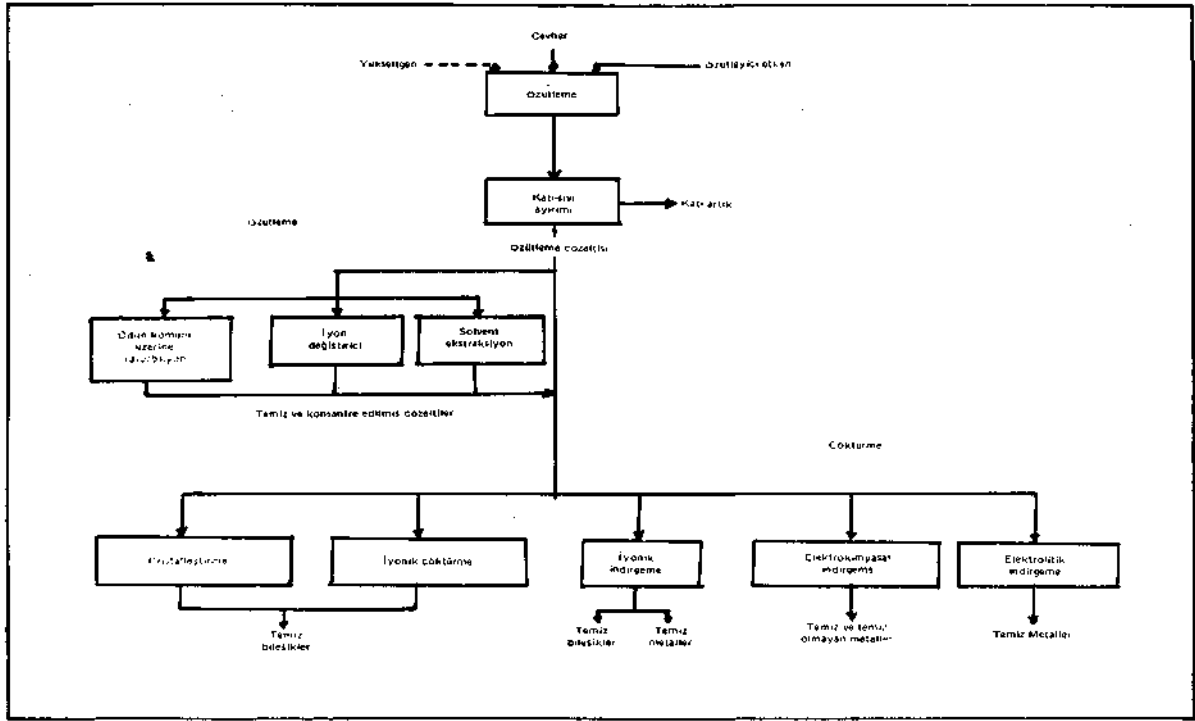
## 2. ÖZÜTLEME YÖNTEMLERİ

Cevherlerin kavrulması ile elde edilen çözünür klorür ve sülfatların özütlenmesinde kullanılan sudan başka, hidrometalurjistlerin ellerinde değişik özütleyici etkenler bulunmaktadır. Asitler çok fazla kullanılmaktadır. Özellikle sülfürlü yatakların izabesi sırasında elde edilen sülfirik asit, ucuz bir asit olmasına karşın klorik ve nitrik asit ile rekabet etmek zorundadır (Şekil 1).

Sülfirik asit kullanımı iki sorunu beraberinde getirmektedir. Özütlenecek hammaddelerin önemli boyutta demir içermeleri durumunda ferro sülfat oluşumu çok önemli bir sorun olmaktadır. Ferro sülfat dereye boşaltılamaz ve bu nedenle ya nötralize edilmelidir ya da kristalleştirilerek ayrılmalı veya bozundurulmalıdır. Ancak bu işlemler pahalı işlemlerdir. Ferro sülfatların bozundurulması ferro klorürün bozundurulmasından daha zordur. Çünkü bozunma için yüksek sıcaklık gerektiği gibi ayrıca bozunmada oluşan gazlar (özellikle kükürt dioksit) tekrar sülfirik asit devresine verilmek zorunda olduğundan ek giderler gerekmektedir. Buna karşın, ferro klorür, aşağıdaki tepkimeye göre, normal sıcaklıklarda önemli yan ürün olan ferrik oksit ve rejenere edilmiş hidroklorik asite oksihidroliz olur:



Bu sakıncaları nedeniyle titan dioksit boyası proses aşamaları için yapay rutili elde etmek amacıyla ilmenitin (FeTiC<sup>+</sup>) hidroklorik asitle değerlendirilmesi yararlı olmaktadır.



Şekil 1. Hidrometalurjide iki önemli aşama, özütleme ve çöktürme.

Sülfirik asit kullanımının getirdiği ikinci sorun radyumun içeren cevherlere, uranyum yataklarında olduğu gibi, uygulandığında ortaya çıkmaktadır. Radyum sülfat içeriği nedeniyle artık, halk sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle uranyum ekstraksiyon işlemlerinde sülfirik asit yerine nitrik asit önerilmektedir. Nitrik asit kullanılması durumunda radyum uranyumla beraber çözeltiye alınmakta ve çözeltide kontrol altında tutulmaktadır. Sonuç olarak bu işlemlere maruz kalan artık radyum içermemektedir (Çizelge 1).

Fosfat gübre üreticileri benzer bir sorunla karşı karşıyadır. Fosfat yatakları 100-200 ppm uranyum içerirler. Bu yatakların fosforik asit üretimi için sülfirik asitle özütlenmesi sırasında uranyum çözümlenirken radyum jips artıktaki kalmaktadır. Avrupa'da nitrofosfat gübresi yapmak için nitrik asit, fosfat kayalarının özütlenmesinde kullanılmaktadır. Bu da radyum içeren jipsin stoklanma sorununu ortadan kaldırmaktadır. Yöntemler, böyle gübre fabrikaları çözeltilerinden uranyum ve radyumu uzaklaştıracak ve böylece gübre ile toprağa verilmeleri önlenecek şekilde geliştirilmektedir.

Kireçtaşı ve dolomit gibi 1 it tüketen gang mineralleri içeren cevherler için sülfirik asite karşı olarak amonyum hidroksit ya da amonyum karbonat gibi bazik özütleyici etkenler kullanılmaktadır.

Böyle asit tüketen minerallere inert tavır koyan bazik özütleyici etkenlerin, kendi fiyatlarının yüksek olmasına karşın, kullanılması daha ekonomik olmaktadır.

Geçmiş yirmi yılda bazı mikroorganizmaların, Thiobacillus ferrooxidanslar gibi, sülfürü cevherlerin özütlenme hızlarını etkiledikleri ortaya konmuştur. Aynı koşullar altında, metal sülfürlerin steril çözeltilerde çok az çözüldükleri ya da hiç çözünmedikleri görülmektedir. Bu mikroorganizmalar autotrophic olup, heterotrophic mikroorganizmaların organik ortamda yaşamalarına karşın, kendi öz yiyeceklerini inorganik malzemelerden sağlarlar.

Autotrophic bakteriler hücre yapılarının jenerasyonu için gerekli karbon gereksinimlerini atmosferik karbondioksitten sağlarlar. Organik malzemeyi bir enerji kaynağı olarak kullanmaktan çok bu organizmalar, organik malzemenin bulunmasına hiçbir şekilde dayanamazlar. Bu mikroorganizmalar, bir besi yerinde gelişemezler ve enerjilerini inorganik malzemelerin yükseltgenmesiyle elde etmektedirler. Bu da özütleme yöntemlerinde gereksinim duyulan iki ürünü, asit ve okside demiri, üretmek için sülfür ve demirin yükseltgenmesini kapsamaktadır.

**Çizelge 1 - Özütleme Hammaddeleri, Özütleme Etkenleri ve Kullanım Alanları.**

Özütleme hammaddeleri		Özütleme etkenleri ve kullanım alanları		
	Ölçekler		Etkenler	Örnekler: Hammaddeler*
Metaller	Nabit altın, gümüş, bakır ve platin gurubu metaller; oksitlerin indirgenmesi ile üretilmiş bakır, nikel ve kobalt	Asitler	Seyreltik sülfürik	Bakır oksit yatakları, çinko oksit
Oksit ve Hidroksitler!	Boksit, lateritler, bakır oksit yatakları, uranyum yatakları, çinko yatakları ve kahlileri, magnezyum yatakları ve kalsinleri		Seyrettik sülfürik + yükselt.	Uranyum yatakları
			Derişik sülfürik	Sülfür konsantreleri, lal eri ti er
Kompleks oksitler	Kromit, niyobit, tantanit, piroklorür, ilmenit, volframit, şelit		Hidroklorik	Ilmenit
			Nitrik	Uranyum konsantresi
Sülfürler	Bakır, nikel, kurşun veya çinko gibi pirimer metallerin sülfürleri		Hidroflorik	Nobyum ve tantalyum yatakları
			Kral suyu	Külçe altın ve platin metalleri
Sellenid ve Tellüridler	Bakır elektrolizinde anot çamurlarından	Bazlar	Sodyum hidroksit	Boksit
			Amonyum hidroksit + hava	İndirgenmiş lateritlere, nikel sülfür konsantrelerine
Arsenitler	Arsenikli nikel ve kobalt yatakları, arsenikli hammaddeler	Tuz çözeltiler	Ferrik klorür	Bakır sülfür konsantreleri
Fosfatlar	Fosfat kayalar, monazit kumlar		Sodyum karbonat	Tungsten yatakları
Silikatlar	Killer, nepheline-syenite, berilyum yatakları. serpantin		Sodyum karbonat + yükseltgen	Uranyum yatakları
Klorür ve sülfatlar	Sülfat ve klorür süreçlerin pirit külleri		Sodyum siyanür + hava	Altın ve gümüş yatakları
		Su		Sülfat ve klorürler

Bu bakteriler, yaşamın diğer alanlarında genellikle zehirli etki gösteren bir çok ağır metal iyonlarının bulunduğu ortamda ve yoğun asidik ortamda (pH 1,5-3) yaşamaya alışmışlardır. Buna karşın yaşamak için oksijene gereksinim duyarlar. Optimum etkinlikleri 35°C civarında oluşmaktadır.

Değişik malzeme kullanan bu altı yöntem özütleme işlemi için kullanılmaktadır. Yerinde özütleme; özütleme çözeltisi, metalik değerleri çözmek için patlatıcılarla parçalanmış kayaçların içine püskürtülmekte ya da akıtılmaktadır. Daha sonra özütleme çözeltisi yüzeye pompalanır ve metal eldesi için işleme sokulur. Aynı şekilde bu yöntem tükenmiş madenlerde kalan metalik değerlerin özütleme için kullanılır.

Yığın ya da yığma özütlemede, parçalanmış cevher yataktan alınarak, hazırlanan bir yere yığılır. Özütleme çözeltisi yığının üstünden verilir ve altından metal üretimi için alınır.

Perkolasyon özütlemede cevher, altında bir tank olan geniş bir yere dökülür. Altını özütmek için, özütleme çözeltisi üstten püskürtülür alttan alınır. Arzulanan optimum metal derişimine ulaşılncaya kadar özütleme çözeltisi tank serilerinin içinden geçirilir ya da bir kaç kez devreye geri verilir. Daha sonra tanklar mekanik olarak boşaltılır ve işlemler tekrar edilir.

Pülp özütleme (pulp leaching) normal basınçta karıştırmalı tanklarda ya da basınç altında otoklavlarda yapılabilir. Basınç altında özütleme hidrometalurjide çok avantajlı bir teknolojidir ve günümüzde hızla gelişmektedir.

Özütleme işlemlerinde kullanılan otoklavlar, dikey, yatay, küresel ya da yatay uzun tüp şeklinde olabilirler. Yatay otoklavlar ya mekanik olarak palet (pervane) ile ya da küresel otoklavlarda olduğu gibi kendi orijinal milleri üzerinde otoklavın yekpare döndürülmesi ile karıştırılırlar. Yekpare döndürme, döndürme mekanizmasının döndürülen pülp ile

temasta bulunmaması nedeniyle bakım giderleri problemini azaltmaktadır. Dikey otoklavlar genellikle buhar gücü ile karıştırılırlar, bu da aynı şekilde otoklav içinde hareketli kısımların bulunmaması nedeniyle bakım giderlerini azaltmaktadır. Ancak bu işlem mekanik karıştırmadan daha az etkilidir. Tüp otoklavlarda pülp bir uçtan pompalanır diğer uçtan yalnızca 2-5 dakika sonra geri alınır. Bunlar da aynı şekilde bakım giderleri az olan otoklavlardır ve yüksek termik etkinliğe sahiptirler (Çizelge 2).

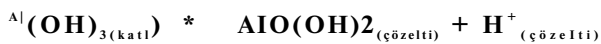
Otoklavlar genellikle yumuşak çelikten (kaplanmış ya da tuğla örülmüş), paslanmaz çelikten ya da titanyumdan yapılırlar. Yakın geçmişte ise fiber-glas ile sertleştirilmiş plastik otoklavlar kullanılmaya başlanmıştır, örnek; Tucson, Ariz., yakınlarında Pennzoil's Duval tarafından bakır sülfür konsantrelerini değerlendirmek için Sierrita made' ninde (Çizelge 3).

Bir katının özütlenmesinde en basit yöntem, sıvı ortamın yalnızca su olduğu yani hiç bir kimyasal değişimin olmadığı fiziksel yöntemdir. Bu yöntem, iyonların hidrasyon derecesi ve kristali oluşturulan iyonların kısmi derişimi ile yönlendirilir. Az ya da çok yüklü katyonlar su moleküllerine en yüksek çekim özelliğine ve en yüksek hidrasyon değerine sahiptirler. Eğer iyonların derişimlerinde dengesizlikler varsa kristalin kararlılığı azalmaktadır. Bunun nedeni derişimleri düşük olan iyonların derişik iyonları bünyelerine alamamalarıdır. Derişik iyonların diğerlerine ve daha kapalı olanlara yaklaşmalarından dolayı karşılıklı etkiler artmakta ve kristal daha dengesiz ve sonuçta daha çözünür hale gelmektedir.

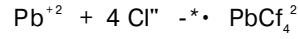
Sulu ortamda bir katının kimyasal bir çözücü ile çözülmesi durumunda iyonik ya da yükseltgeyici tepkimeler oluşabilmektedir.

İyonik yöntemlerde, bir başka anlatımla, çözünmeyen katı kristal iyonlarının mevcut olduğu çözücü ortamda oluşan nötralizasyon ve kompleksasyon tepkimeleri nedeniyle çözündürülmektedir. Örneğin: Alüminyum hidroksit suda oldukça az çözünür, fakat bir asidin bulunduğu ortamda hidroksil iyonları nötralize olur; bu da dengeyi sağlar ve sonuçta daha fazla alüminyum hidroksit çözültüye geçer.

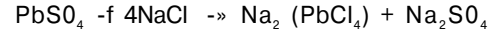
Alüminyum hidroksit bir anfoter hidroksittir, bu nedenle bir asit gibi hareket eder:



Alkali bir ortamda hidrojen iyonları nötralize olacağından tepkime sağa doğru gelişir ve daha çok hidroksit çözünür. Bu tepkime yukarıda açıklandığından daha karmaşıktır. Ve bu tepkime Bayer Yönteminin, boksitlerden seçmeli olarak alüminyum hidroksiti çözmenin, temelini oluşturmaktadır. İyonik yöntemin diğer bir tipi ise karmaşık oluşumuna dayanmaktadır. Bir örnek olarak sodyum klorürlü çözeltilerde kurşun sülfatın çözülmesidir. Kurşun sülfatın sudaki çözünürlüğü çok düşüktür. Fakat klorür iyonlarının bulunduğu ortamda kloroplombat iyonu oluşur:

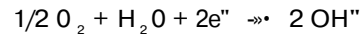


Bu,  $Pb^{+2}$  derişimini gözle görünür bir şekilde, katı kurşun sülfat ile tepkimede  $Pb^{+2}$ 'nin dengesini bozarak, azaltmakta ve sonuçta daha çok katı çözünmektedir. Toplam tepkimeler aşağıdaki gibi verilebilir:

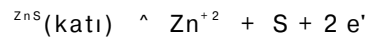


Bu tepkime, karışık sülfür minerallerinin termik yükseltgenmesi sonucu elde edilen, kurşun sülfatı çözmek için kullanılır.

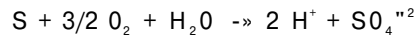
Yükseltgeme ile çözme bir yükseltgeme-indirgeme tepkimesi ile oluşur. Örneğin; çinko sülfür, suda çözünmüş oksijenle çinko sülfat olarak çözülebilir. Tepkimede, oksijen katı yüzeyinde absorbe olur ve orada elektron alışverişi meydana gelir:



Aynı zamanda çinko sülfür aşağıdaki tepkimeye göre çözünür:



Burada kristal kafesteki sülfür iyonu önce S sonra  $SO_4^{+2}$  ye yükseltgenir:



Toplam tepkime ise:



Bu tepkime oda sıcaklığında yavaştır. Fakat 200°C'de ve 2000 kilopaskal (kPa) kısmi oksijen

Çizelge 2 - Karmaşık ve Basit Teknolojilerle Yapılabilen Ozütleme.

Yöntem	Basınç	Sıcaklık	Karıştırma	Tane boyutu	ozütleme süresi	Malzeme	Uygulanan metallere örnek
Yerinde ozütleme (*)	Atmosfer	Oda	Yok	Parça	Yıl	Yok	Bakır, uranyum
Yığın ya da yığma ozütleme	Atmosfer	Oda	Yok	Parça	Ay	Yok	Bakır, uranyum, altın
Perkolasyon ya da tank ozütleme	Atmosfer	Oda	Yok	Kumsu	Gün	Çift tabanlı tank	Bakır, uranyum, altın
Pişirme yöntemi	Atmosfer	~ 200° C	Yok	tnce	Saat	Döner ya da muflu fırın	Anot çamurları, monazit kumu
Pülp ozütleme	Oda	< 100° C	Mekanik ya da basınçlı hava	İnce	Saat	Karıştırma tankı	Bakır, altın, çinko oksit, fosfat
Basınç altında pülp ozütleme	1000-2000 kPa	110-200° C	Mekanik, buhar ya da eksen etrafında dönme	İnce	Saat	Otoklav	Boksit, lateritler, nikel sülfür, şelit

(\*) Çözeltili madencilik olarak bilinir.

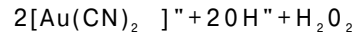
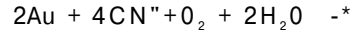
Çizelge 3 — Ozütleme Yöntemleri

Yöntemler	Örnekler
Fiziksel	Suda sodyum klorür: $\text{NaCl}(\text{katı}) \quad \text{Na}^+(\text{çöz.}) + \text{e}^-(\text{çöz.})$
Kimyasal, iyonik	Asit ya da bazda alüminyum hidroksit: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{AlO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ Doyunmuş sodyum klorür çözeltisinde kurşun sülfat: $\text{PbSO}_4 + 4\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2(\text{PbCl}_4) + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Kimyasal yükseltgeme	Oksijene doymuş suda çinko sülfür: $\text{ZnS}(\text{katı}) + 2\text{O}_2(\text{çöz.}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{çöz.})$ Siyanür çözeltisinde altın: $2\text{Au} + 4\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$ Sodyum karbonat çözeltisinde uranyum oksit : $\text{UO}_2 + 3\text{CO}_3^{2-} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + 2\text{OH}^-$
Elektrolitik	Sülfürlerin anodik çözünmesi $\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{Ni}^{+2} + 2\text{NiS} + 2\text{e}^-$ $\text{NiS} \rightarrow \text{Ni}^{+2} + \text{S} + 2\text{e}^-$

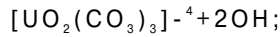
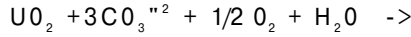
basıncı altında nisbeten hızlıdır. Bazı sıcaklık ve asidite koşullarında elementer kükürt ayrılabilir. Bu tepkime, çinko üretimi için, Kanada'da Cominco tarafından uygulanan bir yöntemin temelini oluşturmaktadır.

Yükseltgeme ile çözme aynı zamanda, çözeltide serbest kalmış katyonları toplayan bir kompleksasyon işlemi ile beraber oluşabilir. Siyanür çözeltilerinde altının çözülmesi buna bir örnektir: Metal yüzeyinde absorbe edilen oksijen elektronları, daha önceki örnekte olduğu gibi değil, fakat indirgeme tepkimesi ile yalnızca hidrojen peroksit döner.

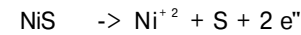
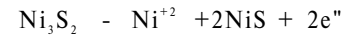
Metal yükseltgenmesi sonucu altın iyonu oluşur, o da hemen siyanür iyonları ile kompleks yapar. Altın yataklarından altın üretimine temel olan tepkime:



Bir benzer tepkime, uranyum yataklarından uranyum üretimi için kullanılan sodyum karbonat çözeltisinde uranyum dioksitin çözülmesidir:



Elektrolitik yöntemlerde, çözülecek katı üzerine elektrik yüklenmektedir. Örneğin sülfür, nikel sülfür doğru akım kaynağına anot olarak bağlandığında ve katot olarak da bir iletken elektrot kullanıldığında çözünme iki aşamada oluşur:



Bu tepkime, Inco'nun Thompson'da, Man., sülfürlü konsantrelerden nikel üretimi için kullandığı yöntemin temelini oluşturur. Anodik rafinasyonla direk olarak saf nikel üretmek için nikel sülfür anot olarak dökülür. Sülfürün kükürdü anotta demeter kükürde yükseltgenir buradan da ayrılarak üretilir.

### 3. ÇÖZELTİLERDEN KAZANMA

Özütleme işlemi bir yükseltgeme yöntemine dayanırken, özütleme çözeltilerinden metallerin üretimi ise bir indirgeme yöntemidir. Bu yöntemler, diğer kimyasal analiz yöntemlerinden ya da kla-

sik gravimetrik ayırım yöntemlerinden çok farklı değerlerdir. Hidrometalurjistler, çözünmeyen bileşiklerin iyonik çöktürülmelerinin geliştirilmesinde analitik kimyacılar gibi hayli yararlanmışlardır.

Metal yüklü özütleme çözeltileri, içerdikleri metalik değerlerin direk olarak çöktürülmesi için, işleme sokulurlar ya da bu çözeltiler önce etkin olarak, metalik değerlerin çöktürülmesinden önce, temizlenmek ve deriştirilmek zorundadırlar. Temizleme ve deriştirme işlemi aktif odunkömürü üzerinde adsorbsiyonla, iyon değiştirici rezinler üzerinde sorpsiyonla ya da organik solventlerle ekstraksiyonla yapılır. Yükleme, yıkama ve sıyırma benzer şekilde her üç yöntemde kullanılmaktadır. Sıyırma aşamasında temizleme için kullanılan malzeme, aynı zamanda diğer bir devre için rejener edilir.

İyon değiştirici ve solvent ekstraksiyon yöntemleri etkin bir şekilde çözeltiden bazı iyonik değerleri sorbe (içer tutunma) ya da seçmeli olarak ekstrakt (özütleme) etmeyi olanaklı kılmaktadır. Bu iki teknik İkinci Dünya Savaşı sırasında uranyum üretimi için ticari boyutta uygulandığından beri geliştirilmektedir. Ve şimdi yalnızca uranyum, vanadyum, niobyum, tantalum, zirkonyum, hafniyum, berilyum, tungsten ve nadir toprak metalleri gibi pahalı metaller için değil, aynı zamanda ucuz metallerden bakır ve çinko için de kullanılmaktadır.

Teknikler, bir diğeri ile rekabet halindedirler. Solvent ekstraksiyon, özütleme çözeltileri temiz olduğu sürece, kesiksiz olarak kullanılabilir. Yakın zamana kadar katı iyon değiştiriciler sürekli işlemler için kullanılamıyordu. Ancak şimdi sistemle sürekli kontakta olan bir rezin gurubu piyasada bulunmaktadır ve bazıları ticari ölçekte uygulanmıştır. Katı iyon değiştirici rezinler, kirli çözeltilerde kullanılabilirler: Pülpte rezin (the resin in pulp, RIP) sisteminde rezin pülpe, süzme işlemine gerek duyulmadan, doğrudan eklenir.

Bazı metal iyonları ( $\text{Cu}^{+2}$  gibi) için, etkili organik solventler, oximes (oksimler), ticari olarak bulunmaktadır. Özel iyon değiştirici rezinler de satılmaya başlanmıştır, ancak ticari uygulanma alanları henüz yoktur. Bu rezinler genellikle, poliyester boncuk üzerine iyon değiştirici rezinlerin polimerizasyonu sırasında ticari solventlerin birleştirilmesi veya kopolimerlerden birinin bağı değiştirilerek hazırlanan özel rezinlerle ticari organik sol-

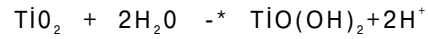
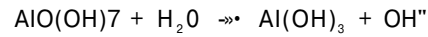


venti emdirerek yapılır. Öncelikle bu rezinler, RIP tekniğindeki avantajların tümü, ekonomik sorunu belirleyen rezin kullanım süresi ve fiyatı gibi etkenler ayrıntılı araştırılarak geliştirilmektedirler (Çizelge 4).

Çöktürme her hidrometalurjik yöntemde son aşamadır. Temiz bileşikler elde etmek için ortak bir işlem olan kristalleştirme bazı metallerin elde edilmesi için, bazı ikincil çözeltilerden bakır sülfat veya nikel sülfat gibi, kullanılmaktadır. Boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi metotları bir kristalleştirme aşamasına baz edilmiştir.

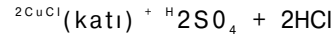
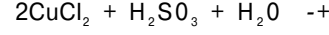
İyonik çöktürmede, iyonik olmayan bir etkenin katılması metal bileşiklerini seçmeli olarak çöktürmektedir. Çöktürme hızlı olmaktadır. Zira oluşan bileşiğin çözünürlüğü düşüktür ve elektrostatik yüklerle de beraberce tutulmaktadır.

İyonik çöktürme aynı zamanda hidroliz tepkimeleri de içerebilir. Örnekler ise alüminyum hidroksit ve titanyum dioksitin çökmeleridir:

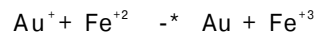


İndirgeyerek çöktürme, diğer taraftan, elektron alışverişi ile olmaktadır. İyonik indirgemede eklenen indirgeyici etken çöktürülecek bileşikteki yü-

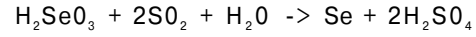
kü bir alt dereceye indirgerken kendisi yükseltgenmektedir. Örnek olarak, sülfüroz asitle işleme sokulan bir küpriklorür çözeltilerinden küpros klorürün çöktürülmesi:



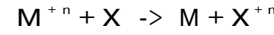
Bu tip iyonik tepkimeler metalleri de çöktürebilirler. Örneğin ferroz sülfat çözeltisi ile indirgeyerek altın, endüstriyel klorürlü özütleme çözeltilerinden çöktürülmektedir:



Sülfüroz asitle selenioz asitten metalik selenyumun çöktürülmesi de benzerdir:



Elektrokimyasal indirgemede daha az soy olan metal diğer metali kendi çözeltilerinden çöktürmek için kullanılır. Tepkime şöyle verilebilir:

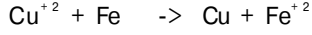


Burada M soy metali, X ise daha az soy metali tanımlamaktadır. Birinin diğerine soyluluğu metallerin elektrokimyasal potansiyellerinin ölçülmesi

Çizelge 4 - Hidrometalurjik Yöntemlerin Son Aşaması Olan Çöktürme Tepkimeleri

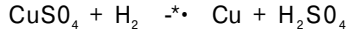
Yöntem	Tipik tepkime	Örnek
Kristalleştirme	$y\text{M}^{+x} + x\text{A}^y \rightarrow \text{M}_y\text{A}_x$ (yavaş, yüksek çözünürlük)	$\text{Cu}^{*2} + \text{SO}_3^{*2} \rightarrow \text{CuSO}_4$
İyonik çöktürme	$y\text{M}^{+x} + x\text{A}^y \rightarrow \text{M}_y\text{A}_x$ (hızlı, az çözünürlük) $\text{M}^{+x} + \text{HA} \rightarrow \text{MA} + x\text{H}^+$ $\text{M}^{+x} + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M(OH)}_x + x\text{H}^+$	$\text{Cu}^{*2} + \text{CN}^- \rightarrow \text{CuCN} + \text{H}^+$ $\text{TiO}^{*2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO(OH)}_2 + 2\text{H}^+$
İyonik indirgeme	$\text{M}^{+x} + \text{indirgenmiş ürün} \rightarrow \text{M}^{+n} + \text{yükseltgenmiş ürün}$	$2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Au}^{*} + \text{Fe}^{*2} \rightarrow \text{Au} + \text{Fe}^{*3} + 2\text{HCl}$ $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
Elektrokimyasal indirgeme	$\text{M}^{+x} + \text{X} \text{ (daha az değerli)} \rightarrow \text{M} + \text{X}^{+x}$ $\text{M}^{+x} + x/2\text{H}_2 \rightarrow \text{M} + x\text{H}^+$	$\text{Cu}^{*2} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{*2}$ $\text{Ni}^{*2} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + 2\text{H}^+$
Elektrolitik	$\text{M}^{+x} + xe^- \rightarrow \text{M}$	$\text{Cu}^{*2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

ile saptanmaktadır. Bir örnek olarak bakır sülfat çözeltilerinden demir kullanarak bakırın çöktürülmesi gösterilebilir:



Bu tepkime, iyonik olmayan fakat elektrokimyasal olan önceki durumlardan ayrılır; bakır sülfat çözeltisi ile kontakta olan metalik demir, yüzeyler arasında elektron alışverişi yapacaktır. Benzer şekilde bir gümüş nitrat çözeltisinden gümüşü çöktürebilir; bu tepkime çoğunlukla cevher örneklerinde metalik bakırın saptanmasında kullanılır veya çinko kadmiyum sülfat çözeltilerinden kadmiyumu çöktürebilir, bu da özütleme çözeltilerinden kadmiyum üretimi için standart bir yöntemdir.

Hidrojen bazen bir metal gibi (suyun elektrolizi sırasında katot) ve bazen de metal değilmiş gibi (hidritler oluşturmak için metallerle tepkime) tavır göstermesine rağmen sudan sodyum ya da seyreltik asitten çinko ile yer değiştirebilir. Ancak aynı zamanda bakır sülfat çözeltilerinden bakır (ya da nikel sülfat çözeltilerinden nikel) çöktürebilir:



Hidrojenle bakırın yer değiştirmesi 20. yüzyılın başlarında termodinamikçileri şaşırtmıştı. Teorik olarak olanaklı olmasına karşın, laboratuvarında elde edilen başarısızlıklar, hidrojenin yüzlerce atmosfer basınç altında kullanımını getirdi. Bu da sadece çözeltilerin ısıtılması durumunda olanaklı olmakta ve bakır çökmeye başlamaktadır. Bu tepkime 20 yıldan beri, örneğin Arizona Chemcopper, Bagdad, Ariz, da, endüstriye! ölçekte uygulanmaktadır.

Hidrojenle nikelin yer değiştirmesi 1950'lerden beri endüstriyel olarak Albarta da Sherrit Gordon Madeninde yerleşmiş bir yöntemdir. Burada denge, amonyakla asidi nötrleştirerek sürekli değiştirilir.

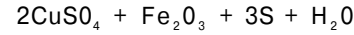
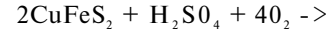
Elektrolitik indirgemedede, kendi sulu çözeltilerinden bir metalin çöktürülmesi doğru akım kaynağından bir dış elektromotor kuvveti (EMK) yüklenerek yapılır. Bakır, çinko, kadmiyum ve nikel elektrolitik yöntemlerle özütleme çözeltilerinden üretilirler. Bu yöntemlerde çözeltiler, inert elektrotlar kullanılarak ve çözeltideki metalik değeri katotta temiz olarak çöktürerek elektroliz edilirler.

#### 4. BAKIR HİDROMETALURJİSİ

En önemli bakır taşıyıcı mineral kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) olup flotasyonla zenginleştirilerek % 30 Cu, % 30 Fe, % 30 S ve % 10 Zn ve gang mineraleri içeren bir konsantre elde edilebilmektedir. Pirometalurjik yöntemlerle üretilen her ton bakır başına 1,5 ton demir silikat çürufu ve 2 ton kükürt dioksit oluşmaktadır (Çizelge 5).

Eskiden genellikle atmosfere bırakılan kükürt dioksitin ya sülfürik aside dönüştürülmek ya da artık ürün olarak (kalsiyum sülfat gibi) atılması gerekmektedir. Kalsiyum sülfat olarak atılması henüz ekonomik değildir. Çünkü üretilen kükürdün her tonuna karşın 10 ton katının atılması gerekmektedir.

Kükürt dioksit oluşumundan kaçınan en doğru yol, oksitleyici bir etkenle kükürdün elementer kükrüde dönüştürülmesi olanağı olup ancak hidrometalurjide bulunmaktadır. Örneğin; oksijenin bulunduğu ortamda kalkopiritin sulu fazda yükseltgenmesi aşağıdaki tepkimeye göre olmaktadır:



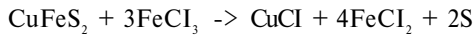
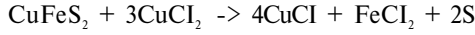
Özütleme için gereken asit bakır üretimi için bakır sülfatin elektrolizi sırasında oluşmaktadır. Bu tepkime 1960'larda bir pilotta Sherrit Gordon tarafından Alt., Fort Saskatchewan'da test edilmiştir ve yarı endüstriyel boyutta 1974'de Avusturya'da Lurgi Co. tarafından Mitterberg madeninde uygulanmıştır. İki yıl sonra yatağın bitmesi sonucu kapatılmış ve sökülüştür. Bu yöntem herhangi bir yerde uygulamaya konmamıştır.

Diğer oksitleyici (yükseltgeyici) etkenler denenmiştir: Örneğin konsantre sülfürik asit, ferrik tuzları, nitrik asit ve klorür çözeltisi. Ariz., da Tucson yakınlarında Duval tarafından ferrik klorür-küprük klorür yöntemi uygulaması ticari boyutta 1976'dan beri işleyen bir yöntemdir.

Duvalin CLEAR (İngilizce bakır özütleme, elektroliz ve tekrar kazanma sözcüklerinin kısaltılması) yönteminde kalkopirit konsantreleri küprük klorür ve ferrik klorür özütleme çözeltileri ile küpro klorür ve ferro klorür oluşturularak ve geriye kükürlü bir artık bırakarak özütlenmektedir:

Çizelge 5 — Hidrometalurjinin Bazı Önemli Alanlarda Pirometalurji İle Karşılaştırılması

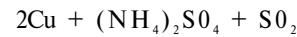
	Pirometalurji	Hidrometalurji
Enerji tüketimi	Yüksek sıcaklık gerektirmesi nedeniyle (1500 C) tepkime hızlanmaktadır. Fakat çok enerji tüketirler. Yöntemi ekonomik kılmak için ısı tutma sistemlerine gereksinim vardır. Isı sıcak gazlardan kolaylıkla elde edilebilir (ancak gerekli ekipmanlar hacimli ve çok pahalıdır). Fakat metal ya da ergimiş cürufan eldesi seyrek-tir. Sonuç olarak kullanılan enerjinin çoğu kaybolmaktadır.	Çözme yöntemlerinin düşük sıcaklık gerektirmesi nedeniyle az enerji kullanılır, ancak tepkime hızlan-dışıdır. Buna karşın elektro kazanma ya da sakınca-lı safsızlıkların yıkanması gereksinimi ve çözücülerin kazanılması sırasında bu enerji avantajı dengelenebilir.
Toz	Birçok yöntem yoğun toz oluşturur. Kirlenmeyi azaltmak için ya da içerdikleri metalleri kazanmak için tutulmak ve değerlendirilmek zorundadırlar. Toz tutucu sistemler pahalı ve hacimli-dirler.	Problem yok. Hammadde genellikle yaş ortamda değerlendirilmektedir.
Zehirli gazlar	Birçok yöntem zehirli gaz çıkarmaktadır, öyleyse reaktörler gaz sızdırmaz olmalı ve gazlar diğer sistemlerle ya da tutucularda ya-kalanmalıdır. Bu pahalıdır. Zira gazlar sıcak ve aşındırıcıdır.	Birçok yöntem gaz oluşturmaz. Gaz oluşturanlarda ise özütleme tankları kolayca gaz sızdırmaz yapılabılır.
Katı artıklar	Birçok artık, cürufan gibi, işlenmemiş olup zararsızdır. Çözünme tehlikeleri olmadığından açığa yığınlar şeklinde stoklanabilirler. Tabii bu yığınlar çevre estetiğini etkilerler.	Birçok artık ince dağılmış tanelerden oluştuğundan kurutulduğunda toz problemi yaratırlar. Su ile te-maslarında ise çevreyi kirleten metal iyonları çözün-mektedir.
Sülfürlü yatakların değerlendirilmesi	Oluşan kükürt dioksit gazları eğer sülfirik aside dönüştürülecek derişimde ise ve sülfirik asit pazarı bulunuyorsa bu dönüştürme işlemi yapür, değilse diğer yollarla uzaklaştürümlüdür. Ancak bu pahalıdır.	Cevherler kükürt dioksit oluşturmadan değerlendirilebilirler. Sülfirik asit üretmek ve pazar bulma sorunu yoktur. Sülfürler elementer kükürt olarak elde edilirler
Kompleks yatakların değerlendirilmesi	Kompleks bileşenlerin ayırımının zor olması nedeni ile arzulanma-mak tadır.	Uygun
Düşük tenörüü yatakların değerlendirilmesi	Gang minerallerini eritmek için yoğun enerji gereksinimi nedeniyle uygun değildir.	Eğer iyi bir seçmeli özütleyici kullanılabilir uygun.
Ekonomi	Büyük kapital yatırımları gerektiren büyük hacimli işlemler için uygun	Düşük kapital gerektiren küçük boyutlu işlemler için uygulanabilir.



Çözeltide küpro klorürü çözünmüş halde tutmak için,  $\text{CuCl}_2$  karmaşık bakır iyonu oluşturmak için sodyum klorüre doymuş çözelti kullanılır. Daha sonra bu çözelti bakırın yarısını ayırmak ve özütleyici etkeni tekrar üretmek için elektroliz edilmektedir. İkinci aşamada özütleme, tepkimeye girmemiş kalkopiriti çözmek ve demir hidroksiti çöktürmek için, basınç altında oksijenin ortama verilmesi ile yapılmaktadır. Bu ikinci aşama çözeltisi, bir miktar bakır iyonu içermektedir, sonra ilk aşama özütleme devresine geri verilmektedir.

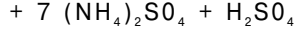
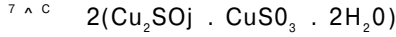
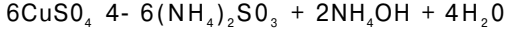
Amonyaklı ortamda oksijen basıncı altında amonyum sülfat ile kalkopiritin özütlenmesi 1970'lerde Mont., Anaconda'da Anaconda tarafından ticari boyutta birkaç sene uygulanmıştır. Çözeltiden metaller, solvent ekstraksiyon ve sonra elektro kazanma ile kazanılmaktadır.

Elde edilen bakır amin çözeltisi  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{12}$  ilginç özelliğe sahiptir. Normal basınç ve sıcaklıkta kükürt dioksit ile çözeltideki bakır kolayca küpro's'a indirgenebilir. pH 7'de çift bağlı hidrate tuz  $\text{Cu}_2\text{S}_3 \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{S}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  oluşmaktadır ve pH 3'de hegzagonal kristaller,  $\text{Cu}_2\text{S}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_3$ , çöktürülür. Bu anhidroz (suyu atılmış) kristaller süzülebilir, yıkanabilir, seyreltik sülfirik asitte çözülebilir ve 150°C'de otoklavda, aşağıdaki tepkimeye göre, % 100 verimle toz temiz metalik bakır elde edilebilir:



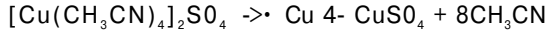
Bu tepkimeden oluşan kükürt dioksit indirgeme aşamasına geri verilir. Bu yöntemin amonyum sülfat açısından ekonomik bir çözüme gereksinimi bulunmaktadır. Ayrıca, yöntemde kullanılan kükürt dioksitin % 50 ya da daha saf olması gerekmektedir. Bu yöntem yine Anaconda tarafından geliştirildi ancak pilot ölçekte denenmesine karşın hiçbir zaman kullanım alanı bulamadı.

Bakır sülfürler giderek hidrometalurjistlerin ilgisini çekmektedirler. Çünkü bazı koşullarda temiz metalik bakır sülfürlerden sağlamak olasıdır. Aşağıdaki tepkimeye göre özütleme çözeltilerinden Chevreul tuzu çökmektedir:



Chevreul tuzu bakırı ayırmak amacıyla birçok patentte yer almaktadır. Bu tuz kükürt dioksit oluşturarak küpro ve küprük oksit karışımına dönüşebilir.

Asetonitril, kükürt dioksit yerine, amonyaklı bir sistemden kararlı küpro komplekslerini ayırmak için kullanılabilir. Asetonitril bir bakır sülfat çözeltisine katılırsa bir bakır nitril kompleksi oluşmaktadır. Asetonitrili geri kazanmak için damıtmak amacıyla çözelti ısıtıldığında orantısız olarak temiz bakır çökeleği oluşur:



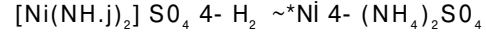
Eskiden özütleme çözeltilerinden bakır üretimi daha çok ya demir ile çöktürülmek suretiyle ya da bakır sülfatın elektrolizi ile elde edilmiştir. Genellikle düşük tenörlü cevherlerin yerinde, yığarak ve pülp özütlemeleri sonucu elde edilen düşük oranlarda bakır içeren özütleme çözeltilerinden bakır, demir ile çöktürülerek elde edilirken yüksek oranlarda bakır içeren çözeltiler üretilmesine olanak sağlayan tankta özütleme sonucu üretilen çözeltilerden ise bakır, elektrolizle üretilmektedir. Demirle çöktürülerek üretilen bakır safsızlıklar içerdiğinden arıtmak zorundadır. Solvent ekstraksiyonun bulunması sonucu çözeltiler oksimler gibi, bir organik solvent aracılığı ile elektrolize uygun bakır sülfat çözeltisi elde etmek amacıyla temizlenir ve konsantr edilirler. Bu şekilde özellikle düşük tenörlü cevherlerden temiz bakır üretimi elektrokozanma yöntemi ile teknik olarak ekonomik olmaktadır. Dünyada çok sayıda tesis 1960'lardan beri bu işlemleri uygulamaktadır.

## 5. NİKEL HİDROMETALURJİSİ

Sherritt Gordon Madencilik'in arıtma tesislerinde, Alta., Fort Saskatchewan'da, nikel üretmek için hidrometalurjik bir yöntem kullanılmaktadır. Sülfürlü nikel flotasyon konsantreleri, otoklavda

hava basıncı altında 80 C'de amonyum hidroksitle özütlenmektedir. Ayırma ve temizleme işlemlerinden sonra çok az miktarda kobalt da içeren nikel amin sülfat ( $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ ) çözeltisi bir diğer otoklava alınır. Çözeltiye çok az ferro sülfat katılımı, ince dağılmış ferro hidroksit oluşturmakta, hidroliz yapmaktadır.

Devamlı karıştırmalı otoklav 30 dakika süreyle 3500 kPa hidrojen basıncı altında 180°C'ye ısıtılır. Bu koşullar altında, temiz metalik nikel hidroksit taneler üzerine çöker:



Çözelti boşaltıldığında, toz metal dibe çökmektedir. Sonra yeni çözelti otoklava verilmektedir ve aynı şekilde hidrojenle indirgenmektedir. Önceki işlemler sırasında elde edilen toz nikel, bu çözeltiden çöktürme işlemi için, bir çekirdek gibi rol oynar. İlk defa demir hidroksit taneciği oluşturulmaz ise nikel karıştırıcıya ve otoklav duvarlarına yapışacaktır ve reaktörden uzaklaştırılması zor olacaktır. Bu yöntem, nikel tane boyutunun arzulan boyuta, genellikle yaklaşık 20 µm'a ulaşmaya kadar yaklaşık 50 defa tekrar edilir.

Toz nikel içeren karışım önce süzülür, yıkanır ve kurutulur sonra hidrojen atmosferinde sertleştirilmiş şerit metal üretilecek şekilde sinterlenir. Sinterleme sırasında iz element olarak bulunan karbon ve bazı sülfürler uçurulmakta ve böylece % 99,9 nikel içeren metal üretilmektedir.

Geri kalan çözelti eşit oranlarda  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+2}$  (yaklaşık 1 g/l) iyonlarını içermektedir. Eğer nikelin tümü çöktürülmüşse metalik kobalt da, ürünü kontamine edecek şekilde çökecektir. Geriye kalan bu metalik değerler, hidrojen sülfürle çöktürülmeleri ve sülfirik asit ile karışık sülfürlerin özütlenmeleri ile ayrı ayrı elde edilirler.

Nikel, nikel sülfat ve kobalt sülfat çözeltilerinden yoğun amonyak bulunan ortamda 70 C ve 70 kPa'da hava ile  $\text{Co}^{+2}$ 'nin  $\text{Co}^{+3}$ 'e yükseltgenmesi esasına dayanan penta-amin yöntemi ile ayrılmaktadır. Asitlendirme işlemi nikel amonyum sülfat çökerken kobalt çözeltide kalır. Çöken nikel, karışımın süzülmesi ile elde edilir. Süzüntüde bulunan  $\text{Co}^{+3}$  sonra, toz kobalt katılımı ile, tekrar  $\text{Co}^{+2}$ 'ye indirgenir ve nikel çöktürme için kullanılan koşullardaki gibi hidrojen basıncı altında çöktürülür.

Nikel sülfür yatakları % 10-15 Ni tenörüne kolaylıkla konsantre edilebilirler. Fakat bu yataklar nikel yataklarının içinde sadece küçük bir oran teşkil etmektedirler. Geniş nikel yatakları lateritler olup yaklaşık % 1 Ni içeren düşük tenörlü okside yataklardır. Küba, Filipinler, Avustralya ve Yeni Kaledonya'da yoğun olarak bulunmaktadır. Böyle düşük tenörlü yataklardan nikel, yüksek enerji tüketen pirometalurjik yöntemlerle ekonomik olarak elde edilememektedir.

Hidrometalurjik yöntemlerin birinde lateritler, 230°C ve 3500 kPa basınç altında sülfirik asitle buhar karıştırmalı dikey otoklavlarda özütlenmektedir. Nikel özütleme çözeltilerinden ya 1000 kPa basınç altında ve 120°C 'de hidrojen sülfür ile çöktürerek ya da kerosen de bir oksim solventi ile çözüldükten özütleyerek ve sonra elektrolizle elde edilir.

Lateritlerin kalsiyum ve magnezyum karbonatları gibi asit tüketen değersiz mineralleri içermesi durumunda, önce indirgeyici bir atmosferde nikel oksiti metalik nikle indirgemek için kavurma yapılmaktadır. Bu kavurma ile elde edilen üründen nikel, demir oksit içinden, havanın bulunduğu bir ortamda amonyum hidroksit -amonyum karbonat çözeltisi ile özütlenmektedir. Süzme işleminden sonra nikelce zengin çözelti bazik nikel karbonatı çöktürmek ve amonyağı uçurmak için kaynatılır. Daha sonra bazik nikel karbonat, temiz nikel oksit üretmek için kalsine edilir.

Bu iki yöntemle yaklaşık % 1 Ni içeren hammaddeden nikel, yine yaklaşık % 80 tenörüne zenginleştirilmektedir.

## 6. ÇİNKO HİDROMETALURJİSİ

Çinko tabiiatta genellikle sülfür şeklinde oluşmuştur. Çinko üretiminde en eski yöntem, yüksek sıcaklıklarda sülfürü hava akımı ile oksitlenmiş duruma dönüştürdükten sonra oluşan oksidi, karbonla dıştan ısıtılan seramik fırınlarda indirgemektir. İndirgeme sıcaklığının metalin kaynama noktasından yüksek olması nedeniyle çinko buharlarından yoğunlaştırılarak elde edilmekteydi. Bu yöntem çinko üretiminde 400 seneden fazla uygulandı. Ancak seramik fırınlarında hammadde besleme ve boşaltma işlemlerinde yoğun emek gereksinimi yine seramik fırınlarında ısı transferinin yetersizliği ve bu fırınların çok fazla arızalanmaları nedeniyle bu yöntem terkedildi.

Diğer pirometalurjik yöntemler, çinko oksidi indirgemek için geliştirilmişlerdir. Bunlardan en önemlisi içten ısıtmalı dikey fırın kullanılmaktadır. Böylece indirgeme tepkimelerinin endotermik özelliği nedeniyle dışarıdan ısıtmalı fırınlara oranla daha etkin enerji kullanımına olanak sağlanmaktadır. Bu fırınlar, fırının yukarı kısımlarında çinkonun yoğunlaşmasını önleyecek şekilde 1000°C'den daha yüksek sıcaklıklara ısıtılmalıdır. Yoğunlaşmayı önlemek için gaz çıkışında kuvvetli bir indirgeyici atmosfere gerek duyulmakta ve oluşan çinko, karbon dioksitle yükseltgenmemektedir. Diğer taraftan üretilen çinko temiz değildir ve artılmak zorundadır.

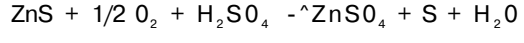
Hidrometalurjik bir yöntemle yoğun çinko üretimi 1910 yılında Mont., Anaconda da Anaconda ve Trail, B.C.'de Cominco tarafından başlatılmıştır. Çinko oksit, karbonla indirgenmek yerine, seyreltik sülfirik asit ile özütlenmekte ve elde edilen çinko sülfat temizlendikten sonra tek bir aşamada yüksek saflıkta metal elde etmek için elektroliz edilmektedir.

Bu yöntem pirometalurjik kavurma işlemi ile yükseltgenmiş, orijinal olarak sülfürlü, çinko cevherleri için de geçerlidir. Kavurma işleminde oluşan kükürt dioksit, hava kirliliğine neden olmaması için sülfirik asite dönüştürülür. Birçok çinko sülfür konsantrasyonunun içerdiği, 100-300 ppm civa, kükürt dioksit gazlarından ayrılacak ve elde edilmek zorundadır. Yoksa üretilen sülfirik asitin kirlenmesi gündeme gelmektedir.

Ayrıca, çinko yataklarında bulunan tipik safsızlıklardan olan demir, kavurma işlemleri sırasında çinko oksitlerle ferritleri oluşturmaktadır. Bu da seyreltik sülfirik asitte çözünmeyen bir bileşiktir (diğer bir deyişle, çinko oksit özütlenmesinde ferritlere bağlı çinko çözülmemektedir). Çinkonun yaklaşık % 10'u bu ferrite bağlı kalmaktadır. Artık içeren bu ferritler sıcak sülfirik asitle özütlenirler ve demir asit çözeltilerinden ya sodyum hidroksit ya da sodyum karbonat katılarak, genel formülü  $M [Fe_3 (SO_4)_2 (OH)_6]$  olan amonyum ya da sodyum jaroziit şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılırlar. Bu ek aşama için gerek duyulan kimyasal madde ve malzemeler, yöntemin maliyetini yükseltir. Ayrıca jaroziit, şişme ve yapışma özelliği nedeniyle zor uzaklaştırılır.

Diğer yaklaşım, ön pirometalurjik yükseltgeme işlemini ortadan kaldıran, çinko sülfür kon-

santrelerinin doğrudan 150 C'de sülfürik asitle 700 kPa kısmi oksijen basıncı altında özütlenmelerini kapsamaktadır:



Bu yöntemde ne kükürt dioksit ne de ferritler oluşmaktadır. Konsantrelerdeki civa, özütleme tan-

kında kalmakta ve çevreyi kirletmeden atılmaktadır ve özütleme işlemi için gereken asit, çinko sülfat çözeltilerinden çinkonun elektrokazanma ile üretimi sırasında oluşmaktadır. Sherrit-Gordon ve Cominco bu yöntemi kullanarak Trail, B.C.'da bir pilot tesis çalıştırmış ve Cominco, yılda 70 000 ton çinko üretecek tesisi geçen yıl devreye almıştır.