

Cevher Hazırlama ve Proses Metalurjisi ile İlgili Anılar

Memoirs of Milling and Process Metallurgy(*)

3. BÖLÜM

Bakır, Kobalt, Çinko ve Nikel Metalürjisi ve Öğretim Üzerine Notlar

Metallurgy of Copper, Cobalt, Zinc and Nickel and
a Note on Teaching

Maurice REY (**)

Çeviren: Sabri KARAHAN (***)

ÖZET

1930 yılından önce Katanga'da bakır ve kobalt üzerine yapılan hidrometalurjik araştırmalar, liç tesislerinden atılan artıklardan seçimli çöktürme yoluyla metal eldesini ve uranyum cevherlerinin hidroklorik asitle liç edilmesini içermektedir. Liège'de, 1932-1939 yılları arasında, çinko elektrolizinde kurşun anodların korozyonu ve eser miktardaki kobaltın etkisi araştırılmış, daha sonra da Yeni Kaledonya'dan getirilen yüksek tenörlü nikel matlarının elektrolitik rafinasyonu incelenmiştir.

Çinko pirometalurjisinde, 1945 yılından önce Belçika'da yapılan reaksiyon zonunda yakıt yakma denemesi başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Ancak ekonomik ve kimyasal şartların daha iyi anlaşılması sonucu İngiltere'de geliştirilen Imperial Smelting yönteminde aynı teknoloji başarıyla uygulanmıştır.

Nikel pirometalurjisinde, yeni bir yöntem geliştirilmesi konusunda Kaledonya'da çalışmalar yapılmıştır. 1932-1940 yılları arasında Liège'de yapılan klorinasyon deneyleri de başarısızlığa uğramıştır. 1955'den başlayarak büyük miktarlarda ferronikel elektrik fırınlarından elde edilmeye başlanmıştır.

Yüksek sıcaklık metalürjisi ile ilgili olarak 1939 yılında yayınlanan bir kitaba burada değinildi.

Metalürji eğitiminde, eski teknolojik anlayış ile demir ve demir metalürjisinin ana unsuru olan kimyasal ilkelere dayalı modern yöntem arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır. Metalürji ve endüstriyel kimya arasında sentezin oluşturulması gerekir. Metalürji eğitiminde ekonomi daha önemli yer almaktadır.

(*) *Institution of Mining and Metallurgy Transactions, Mart 1980.*

(**) *Professeur Honoraire, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, FRANSA.*

(***) *Maden Y Müh., COMINCO Madencilik San. A.Ş., ANKARA.*

ABSTRACT

Hydrometallurgical investigations of copper and cobalt, conducted in Katanga before 1930, included recovery of metal from leaching plant residues by a selective precipitation process and hydrochloric acid leaching of uranium ores. In Liège, between 1932 and 1939, the corrosion of lead anodes in zinc electrolysis and the effects of traces of cobalt were studied, the electrolytic refining of high-grade nickel matte from New Caledonia being investigated later in the author's laboratory at Liège.

In the pyrometallurgy of zinc, combustion of fuel in the reaction zone was a failure when attempted in Belgium prior to 1945, but succeeded in England in the Imperial Smelting process, when the economics and the chemical conditions were better understood.

In the pyrometallurgy of nickel, efforts were made in New Caledonia to devise a new process, and chlorination tests performed in Liège between 1932 and 1940 were abortive. Ferronickel was produced on a large scale in electric furnaces from 1955.

The publication in 1939 of a book on the theory of high-temperature metallurgy is recalled.

For the teaching of metallurgy, there is a contrast between the old technological attitude and modern methods, which are based on chemical principles that are common to ferrous and non-ferrous metallurgy. There should be a synthesis of metallurgy and industrial chemistry. Economics should have a prominent role in the teaching of metallurgy.

1. HİDROMETALURJİ

1.1. Okside Bakır Cevheri:

Bakır ve Kobaltın Üretimi

Katanga bakır cevherlerinden bahsederken okside bakır cevherinin işlenmesi için kurulan büyük liç tesislerinden bahsetmemek mümkün değildir. Bir pilot tesisi yıllarca çalıştırdıktan sonra, 30.000 t/yıl bakır nominal üretim kapasiteli bir tesis Chituru-Panda'da kurulmuştur. 1929 yılında devreye alınan tesis Amerikan standartlarına göre yapılmıştır. Amaç, ince disemine bakır ile krizokola gibi flotasyonla yüzdürülmeyen cevherlerin değerlendirilmesiydi. Bir süre sonra işlemin kolay olmadığı anlaşılmış; bu tür cevherlerde filtrasyon zorluğu nedeniyle ters akım dekantasyon yöntemi kullanılarak artıklar yıkanmıştır. Cevherin çökeltilmesinde sorunlar vardı, çözeltiler tam olarak berraklaştırılmadığından şlamlar elektrolitik tanklara gitmekte ve zararlar meydana getirmekteydi.

Daha uygun şartlar hazırlamak için, 1927 yılında büyük bir flotasyon tesisi kurulmuş ve yağ asitleri flotasyonuna geçilmiştir. Bu serideki 2 nolu yazıya bakınız (Rey, M., Cevher Hazırlama ve Proses Metalürjisi ile İlgili Anılar: 2. bölüm, Sülfürlü Cevherlerin Flotasyonu. Madenci-

lik, Mart 1989, Cilt 28, Sayı 1, sayfa: 41-50). Konsantreler reverber fırınlarında işlenmiş, ancak pulverize kömür brülörlerinde yakılan yerli kömürün kalitesizliği nedeniyle çok kötü sonuçlar alınmıştır. Bu kömür; %30 uçucu madde, %30 kül ve %3 kükürt içermekteydi. Bazen, izabe bölümü Rodezya'dan kaliteli kömür ithal etmeyi ve firmanın kömür ocaklarına çalışmaları durdurmaları için bedel ödemeyi kabul etmek zorunda kalmıştır.

1932 yılında köklü bir değişiklik yapılmıştır. İzabeden vazgeçilmiş ve konsantre liç tesisine beslenmeye başlanmıştır. Tesisin bütün kademelerinde çok başarılı sonuç elde edilmiştir. Liç artıklarının miktarı çok azaldığından çökme mükemmel, çözelti berrak ve elektroliz kolaylaşmış liç artıklarıyla giden çözelti kaybı azaldığından verim yükselmiş, ekonomik yönden bakıldığında tesisin kapasitesi büyük oranda artmıştır. Değişiklik önce Chituru'da daha sonra da Lui-lu'daki ikinci elektrolitik tesiste gerçekleştirilmiştir. Çok az ilave ile, Chituru'daki üretim kapasitesi 30.000 t/yıldan 100.000 ton/yıl bakıra çıkarılmıştır. Cevher çok bol olduğundan, flotasyonda güçlük gösteren cevherleri bir kenara atmak normal kabul edilmiştir.

Başlangıç devresinde-tesisın doğrudan cevherle beslendiği dönemlerde-liç artıklarından bakır ve kobalt ekte edilmesi problemlerine laboratuvarımızda biz de eğildik. Konu küçümsenecek gibi değildi. Seri haldeki dört ters-akım yıkamasına karşılık, artıkla beraber nehire atılan çözeltilerde günde 8 ton bakır, 1.5-2 ton kobalt içermekteydi. Bu da, cevherde çözünen bakırın % 10'u ve kobaltın tümü idi. Müdürümüz Robert Handley, bu metallerin elde edilmesi için seçimli çöktürme yöntemlerinden birini geliştirdi. Yıkama tanklarından atılan artık sulandırılıyor ve çökmeye bırakılarak zayıf bir çözeltilerde ediliyordu. Daha sonra, bu çözeltiler kontrollü pH altında kireç sütü ile işleme sokuluyordu. İlk aşamada pH 3-4 te demir ve alüminyum hidroksit pH 5-6 da da % 20 bakır içeren bakır hidroksit çöktürmeleri elde ediliyordu. İkinci aşamada, % 15-20 kobalt içeren kobalt hidroksit pH 8-9'da çöktürme alınıyordu, tazla miktarda magnezyum ve manganezle kobalt çamurunun kirletilmemesi için çökme zamanını iyi ayarlamak gerekmekteydi. Bakır hidroksitlerin liç tesisine geri gönderilmesi ve kobaltın da tekrar liç edilerek elektrolizi düşünülüyordu. Bu çökelekler, kolaylıkla çöküyor ve tepkime nedeniyle oluşan jips kristalleri içerdiklerinden kolayca filtre edilebiliyorlardı, ancak filtre kekinde % 80 su kalmaktaydı.

Laboratuvarda, kobalt hidroksit sülfürik asitle yeniden çözünerek elektrolize tabi tutuldu. Polonyalı mühendisimiz Roudnick, küçük bir liç ve elektroliz tesisini aylarca çalıştırdı ve yüzey alanı 1 dm² kadar olan katodlar elde etti. Kobalt ve nikel çözeltilerini elektrolize tabi tutarken, alınması gereken önlemlerin alınmaması durumunda olabilecek bütün şeyler onun da başına geldi; katotla tutulan metalin yuvarlanması ve metalinden soyulması gibi. Her sabah keyifle ürettiği ürünlere bakardık, ancak o hiç bir zaman vazgeçmedi.

Bunun paralelinde, düşük tenörlü kobalt cevherlerinin sülfürik asitle liçini denedik. % 8-9 tenörlü kobaltla işleyen elektrikli ergitme fırınlarında işlenemeyen çok düşük tenörlü bu cevherin içinde kobalt, Co₂O₃ formundaydı; bu nedenle kobaltın sülfürik asitle çözünmesi için ortamda sülfür dioksit ya da ferro-sülfat gibi bir indirgeyicinin olması gerekiyordu. Roudnick tarafından ilginç bir yöntem geliştirildi. Kendisi buna Elektro-Liç diyordu. Asit pülp, bakır ve kurşun elektrotları olan bir karıştırıcıda karıştırılıyordu. Kobalt oksit tanecikleri ayrışmakta olan bakır ya da hidrojenle katotta temasla geldiklerinde derhal indirgenip çözeltilere geçiyorlardı. Anottan çıkan oksijenin hiçbir bozucu etkisi olmuyordu. Bu

yöntem, kobalt üretim bölümünde ve daha sonraları da endüstriyel çapta denendi.

Şans eseri, liç artıkları ve düşük tenörlü kobalt üzerine olan çalışmalarımızı 1931-32 ekonomik krizinden önce yapmıştık. Kriz döneminde, tüm kobalt üretim programı iptal edildi ve yeniden ele alınması için 15 yılın geçmesi gerekti. O zaman da, çalışma koşulları değişti. Tesiste işlenen flotasyon konsantreleri çok az artık artıklarından, yıkama ve filtrasyon sonrası artıkta ihmal edilir miktarda çözünmüş bakır ve kobalt kalmaktaydı. Kobalt üretimi, elektrolitin bir kısmının devreden alınarak kademeli seçimli çöktürme ve elektrolize tabi tutulması sonucu bakır ve kobaltın ayrı ayrı elde edilmesi temeline dayanıyordu.

Elde edilen çözeltilerin, Amerika'daki liç tesislerinden elde edilen mavi çözeltiler gibi olmadığını burada belirtmekte yarar olabilir. Çözeltiler, yüksek kobalt içeriği ve kobalt sülfatın kuvvetli renklendirici özelliği nedeniyle, şarap rengindeydi. 1945ten sonra, bölge dünyanın en büyük kobalt üreticisi durumuna yükselmiştir.

1.2. Uranyum Cevherlerinin Liçi

Uranyum cevherlerinin flotasyonla konsantre edilmelerinden daha önce bahsedilmişti. Flotasyon sadece yeşil kristalize torbernit için mümkündü. Bu cevherin yanında, % 3 U₃O₈ içeren değişik yöntemlerle işlenmeleri gereken toprak sarı oksit ve silikat rezervleri de bulunmaktaydı. 1930 sıralarında, Katanga'daki laboratuvarımızda, bu cevherleri HCl ile liç etmeyi denedik. Yöntem, U.S. Bureau of Mines'in Colorado'da 1920'lerde denediği nitrik asit yönteminin kopya edilmişti.

U.S. Bureau of Mines'in yaptığı yayınların dünyadaki bütün cevher hazırlamacılara ne kadar yardımcı olduğunu burada belirtmeliyim. Bu yayınlar zahmet dolu, doğru ve aynı zamanda fikir dolu yayınlardır. Yıllar boyunca bu Büro başkanını metalürji müdürü Oliver C. Ralston'a borçludur. O zamanlar uranyum değil de radyum kıymetli metal olduğundan, radyum sülfat çökeleği oluşturmamak için sülfat iyonundan arındırılmış saf hidroklorik asit kullanılmaktaydı. Katıların temizlenmesinden sonra çözeltiler, baryum klorür ve bir sülfatla işleme sokularak baryum radyum ürünü bir karışım elde edilirdi ve Belçika'daki rafineriye gönderilmesi planlanıyordu.

Bütün bu çalışmalar ekonomik kriz nedeniyle terk edilmiştir. İkinci dünya savaşı sırasında

atom bombasının geliştirilmesi ile beraber o zaman düşük tenörlü olarak kabul edilen artıkların tümü Amerika'ya gönderilmiştir. Daha sonra nükleer enerjinin gelişmesi ile, uranyum ucuz yan ürün olma durumundan çıkarak, önemli bir yarı kıymetli ürün halini almıştır. Firma uranyumla ilgilenmeye başlamış ve 1930'larda düşük kabul edilen cevherlerden çok daha düşükleri liç edilmeye başlanmıştır.

1.3. Çinko Elektrolizinde Kurşun Anotların Korozyonu

Çinkonun elektrolitik yoldan elde edilmesi, Amerika ve Kanada teknolojisinin bir zaferidir. Bu endüstrinin gelişmesi 1915-1925 dönemlerine rastlar. Devamlı bir şekilde dünyanın her yerine yayılmış ve uzun yıllar dünya çinko tüketiminin yarısı bu yolla elde edilmiştir. 1925'te ABD'yi ziyaret ettiğimde Anaconda firmasının Great Falls tesisleri bir kaç yıldan beridir çalışıyordu. İlginçtir, tesisi gezmemize izin verilmiş, ancak teknik bilgi alışverişi yasaklanmıştı. Tesiste bir hafta kaldık, işçi ve vardiya amirlerinden değerli bilgiler edindik. İnsanı öksürten sülfirik asit sisi dışında, tesisten çok iyi izlenimlerle ayrıldık.

O zamanlar refrakter kurşun-gümüş anotları henüz kullanılmıyordu. Kurşun anotların korozyonu, elektrolitik çinko çökeleğine çok az miktarda kurşunun karışmasına neden oluyordu. Daha sonraları, Belçika'da öğretim görevlisi iken, öğrenci ve asistanlarımla kurşun korozyonu problemini inceleme fırsatını buldum. Bütün hücrelerde aynı akım yoğunluğunu elde edilebilmesi için seri halde 15 ya da 20 test yapılıyordu. 1 inç x 2 inç ebadındaki küçük kurşun plakalardan oluşan elektrotlar, elektroliz öncesi ve sonrası potas, pirogallol karışımıyla elektroda yapışmış kurşun peroksit temizlendikten sonra tartılıyordu.

O zamanlar, elektrolitte litrede bir miligram kobaltın olması halinde, oksijen transferi katalizörü olarak davranması olasılığı nedeniyle, çinko çökeleğinin kurşunla kirlenmesinin büyük oranda azaldığı biliniyor ve biz bu etkiyi detaylı olarak incelemek istiyorduk. Kurşun sülfat az miktarda elektrolitte çözünmekte, bu da anodan katoda kurşunun transfer olmasına neden olmaktadır. Ortamda kobaltın olması halinde anod korozyonunun azaldığını ve niteliğinin değiştiğini ortaya koyduk. Kobaltın olmaması durumunda kurşunda kuvvetli bir kristal içi korozyon oluşmakta ve kobalt bunu bastırma etki yapmaktadır. Kurşun peroksit kaplaması daha

ince, daha koruyucu olmaktadır. Bu araştırma, Belçika'nın işgali sırasında devam ediyordu ve araştırmanın büyük bir kısmı hiç bir zaman yayınlanamadı, % 1 oranındaki gümüşün, oksijen transferi katalizörü olarak etki etmesi nedeniyle kurşun anodu korozyona karşı koruduğu anlaşılmıştır.

2. NİKEL MATLARININ ELEKTROLİTİK RAFİNASYONU

1938-39 yıllarında Liège'deki laboratuvarımda ilginç bir araştırma yapılmaktaydı: Yeni-Kaledonya nikel matının elektroliz yoluyla rafinasyonu. O sıralar, adada üretilen % 5'lik nikel cevheri yüksek fırında jipsle beraber ergitilerek bir mat elde ediliyor ve konverterlerde üfleme suretiyle oluşturulan demir curufdan arındırılıyor, geriye % 78 Ni ve % 22 S içeren bir mat kalıyordu. Bu zengin mat daha sonra Le-Havre'da tam kavruktan sonra gazla indirgenerek safa yakın nikel elde ediliyordu. Ergitme esnasında ortama verilen sülfürü en düşük değerlere indirilebilmesi için uzun ve pahalı bir kavurma işlemine gerek duyuluyordu. Akışkan yatak tipi kavurucular henüz yoktu, fırınlar uzun ve demode reverber tipindeydiler. Bu yöntem 1850'lerde bakır için geliştirilen teknolojinin nikel uygulama idi ve Bessemer fırını henüz bilinmiyordu.

Matı kavurmadan, daha basit bir işlemle daha saf bir metal elde edilemeyeceğimizi araştırıyorduk. Katı haldeki mat iletken olduğundan, elektrolitik tankta anot olarak kullanılabilir. Yüzyılın başında aynı tip teknoloji için Almanya'da denenmişti. Bu yöntem daha sonra konverterlerden bakır elde edilmesi teknolojisine ekonomik nedenlerle yenik düşmüştü. Nikel için durum farklıydı. Konverterden nikeli doğrudan elde etme olanağı olmadığından, saha diğer teknolojilere de açıktı. Bununla beraber, konu iki zorluğu içermektedir; birincisi, kırılgen anotların dökümü, ikincisi de, voltajın zamanla arttırılması ihtiyacını doğuran sülfürün anod üzerinde kabuk oluşturması. Sülfatlı elektrolit yerine klorlu elektrolit kullanılması, anodik çözeltinin devamlı saflaştırılmasını ve katodik bölüme saf çözeltinin ilavesini sağlayacak bir diyafram konulması problemin çözümü oldu. Deney son derece başarılı oldu, 25x26 cm boyutlarında yüksek kalitede katod üretildi. Bu çalışma da savaş yüzünden durdurulmak zorunda kaldı ve patent almak mümkün olmadı. Nikel matlarının elektrolitik yoldan rafinasyonu ile ilgili patenti 1958 yılında International Nickel Co. of

Canada Ltd. aldı ve Manitoba'daki Thompson rafinerisinde uygulanmasına geçildi (Renzoni ve ark., 1958).

3. PİROMETALURJİ

3.1. Imperial Smelting Çinko Yöntemi

Her ne kadar Imperial Smelting yönteminin gelişmesini uzaktan izlediysen de önemi nedeniyle bazı açıklamalarda bulunacağım. Herkes çinko buharının soğuma ve yoğunlaştırılması esnasında karbondioksit tarafından okside edildiğini bilir. Eski çinko-retort sistemi, karbondioksit içeren yakma gazlarından çinko oksidin ayrışmasına dayanıyordu. Tepkime zonunda yakıt yakma durumunda karbondioksitle çinkonun tekrar oksidasyonu üretimde büyük zorluklar çıkarmaktaydı. 1945 yılında Belçika'da, Dumont çinko tesislerinde, Alman işgaline rağmen küçük bir pilot tesisin gizlilik içinde çalıştırıldığını gördüm. Problemin çözümü için bir deneme yapıldı. Kavrulmuş çinko cevheri şarjı grafitten yapılmış bir ızgara üzerine yerleştirilerek üstten saf oksijenle besleniyordu. Yanma sıcaklığı o kadar yüksekti ki, çinko ile beraber bir miktar silikat da buharlaşıyordu. Tabanda karbon monoksit ve çinko buharı oluşmaktaydı; bu buhar, içinde sıvı halde kurşun olan bir fiçiden geçiriliyor, gaz yıkanıp çinkonun kurşunda çözünmesi sağlanıyordu. Kurşun soğutulularak metalik çinko elde ediliyordu. Doğrudan yoğunlaştırma için gaz içindeki konsantrasyon çok düşüktü. Düşünce zekiceydi ancak uygulanan ilkede yanlışlık vardı. Karbonun karbonmonoksite yakılması ile elde edilen ısı, karbondioksite yakılması ile elde edilen ısının % 30'u kadar olduğundan kok sarfiyatı çok yüksek ve elde edilen gaz içindeki konsantrasyon düşük oluyordu, ayrıca bu yöntemle demir oksidin indirgenmesini kontrol etmek mümkün değildi. Atmosfer yeterince indirgeyici olmadığından düşük ergime noktalı pik demir oluşmıyor ve oluşan yüksek ergime noktasına sahip saf demir periyodik olarak fırını tikiyordu.

Avonmounth'daki Imperial Smelting Co'da, Stanley Robson ve arkadaşları problemi bir diğer açıdan ele aldılar. Kavrulmuş çinko ya da çinko-kurşun cevheri normal yüksek fırında ergitildi, bir CO, CO₂ karışımı gaz üretildi, çinkonun oksidasyonunu önlemek için fırının çıkışındaki sıcaklık 1000°C de tutuldu ve gaz büyük bir yoğunlaştırma hücrelerine alınarak hem soğutucu ve hem de çözücü olarak davranan kurşun yağmuruna tabi tutuldu. Daha önce de belirtildiği gibi, yüksek sıcaklıkta gaz halindeki çinkonun oksidasyonu ihmal edilebilir orandadır. Bu gerçek,

1930 dan bu yana bilinmekteydi, ancak kimse bu özellikten yararlanmayı düşünmemiştir. CG. Maier, ABD Bureau of Mines laboratuvarlarında, CO-CO₂, Zn gaz ve ZnO arasında denge koşullarını büyük bir titizlikle ortaya koydu. Gaz haldeki çinko oksidin katı haldeki çinko okside geçişi sırasında çok büyük miktarda ısı oluşması nedeniyle tepkime dengesi sıcaklık değişikliklerine kuvvetle bağlıdır. Imperial Smelting sayesinde, karbon dioksidin belli oranda elde edilmesi kok sarfiyatını kabul edilir değerde tuttuğundan işlemin ekonomik olması sağlanmaktadır, yine fırının tepesinde sıcaklık 1000°C'nin üstünde tutulduğunda kurşun yağmurlamasından önce oksidasyon önlenmektedir.

Bu konuda yöntemi anlatan ilk yayın, 1957 yılında Kenneth Morgan tarafından Londra'da IMM tarafından organize edilen bir toplantıda sunulmuştur (Morgan, 1957).

Öğrencilik yıllarımdan başlayarak çinko piro-metalurjisi ile ilgilendim, çinko metalurjisinde ilk ve önemli gelişmeler Belçika'da meydana geldi. Liège'deyken öğrencilerimle beraber eski yatay retort tesislerini defalarca gezmiş ve ilkel oluşlarından kaynaklanan sınırların kaldırılamamış olmasına karşın, bu fırınların mükemmelleştirilmesi için harcanan enerjiyi görmüşümdür. Imperial Smelter'le işin belli kırılmış ve çinko da demir, bakır ve kurşun gibi büyük miktarlarda üretilebilir metal grubuna dahil olmuştur. Bu yöntemle çinko ve kurşun aynı fırından elde edilebiliyor ve kompleks konsantrelerin işlenmesini mümkün, hatta arzu edilir yapıyordu.

Imperial Smelting yöntemi İngiltere'de 1946'dan beri pilot tesis çapta denenmekteydi, büyük çapta uygulaması 1960'da başladı. 1962'de Société de Penarroya bu yöntemi ilk kez kara Avrupasına getirdi. Avrupa'daki eski fırınların modernleştirilmesi, yatırımların yüksekliği nedeniyle, epey zaman almıştır.

3.2. Bakır Cevherlerinin İzabesi Hava Kirliliği

1936'da ABD ve Kanada'da bir çok bakır tesisini ziyaret ettim. Bu gezide sülfür dioksidin kokusuna alıştım ve fabrikaların çevresindeki bitki örtüsünün tahribatına şahit oldum. Benimle gezi programını uygulayan ancak fabrikaların içi yerine dışında dolaşan birine ne yaptığını sorduğumda, botanist olduğunu ve sülfür dioksitine dayanan bir çeşit ot veya bitki aradığını belirtmişti. Eminim bulamamıştır. Şimdilerde gelişme, hidrometalurjinin sülfürlü cevherlere

uygulanması ile elementer sülfür ya da elementer sülfür üretimine uygun konsantre gaz üretimi yönünde olmaktadır. Atmosfere sülfür dioksidin atılmasını önlemek için her türlü gayret sarfedilmekte ve gelişmiş bir çok ülkede atmosfere atılabilecek gaz miktarını saptayan kanunlar bulunmaktadır.

4. YENİ KALEDONYA'DA NİKEL METALÜRJİSİ

4.1. Okside Nikel Cevherleri

Yeni Kaledonya, Pasifik'te bir ada olup, Avustralya'nın 500 mil kuzeydoğusuna düşmektedir. Ada, 1853'den beri Fransa'ya bağlı olup 1863'te zengin nikel cevher yataklarına rastlanmıştır. Adanın dağ ve koral masifleri deniz ile çok güzel bir manzara oluşturur.

Cevher, peridotit ve serpantinlerin alterasyonu sonucu ve sekonder zenginleşmeyle oluşmuştur. İki zondan oluşmaktadır; % 1.3-1.5 Ni ve % 50 Fe içeren yatağın üst kısımlarındaki limonitik cevher ve % 2-4 Ni, % 10-12 Fe içeren silis ve magnezyumlu alt zon. Üst zon cevheri, toplam rezervin en büyük kısmını oluşturmakla beraber henüz çalıştırılmamaktadır.

Nikelin az miktardaki kısmı, yeşil hidro-silikat olan garnierittir, büyük kısmı da silikat formunda olup serpantin içinde dissémine haldedir. İkinci dünya savaşından önce, iri taşların kabuğu kısmen steril olan göbekten balyozla kırılarak ayrılırdı; savaşta sonra, aynı işlemin yapılması için dönen silindirik elekler kullanılmaya başlandı. Bazı madenlerde oldukça verimli olan bu metod, bazısında ise sonuç vermemiştir. Şimdilerde seçimli kırmanın diğer metodlarının uygulamasına geçilmektedir.

Madenin işletilmesinin ilk yıllarında bölgedeki tesiste ergitme ya da Fransa'da kimyasal işlem için çıkarılan cevherin tenörü % 8-10 civarındaydı. 1930'da cevher tenörü % 5 idi ve Noumeade Soci  t   Le Nickel tarafından jipsle beraber ergitiliyordu. Diğ  r bir yöntem olan amonyak yöntemi bilinmekle beraber ticari anlamda uygulanmıyordu. Bu teknik 1924 yılında, metalürji profesörü Caron tarafından, Yeni Kaledonya cevherlerine benzeyen ancak daha fakir olan Celebes okside cevherleri incelenirken keşfedilmişti. Yöntem 1928-29 yıllarında Japonya'da da denendi ve bir kaç yıl sonra Küba'daki Nicaro tesisinde uygulandı. Bu yöntemde, ince öğütülen cevher indirgeyici bir kavurulmaya tabi tutulduktan sonra oksitleyici ortamda amonyakla li   edilmektedir.   zeltinin kaynatılması ile nikel hidroksit   ker ve amonyak elde edilir. Aynı tür-

den bir yöntem, "Perkins" yöntemi olarak bakır için patentlendi ve 1925-1930 yıllarında Rodez-ya'da Bwana M.Kubwa madeninde denendi.

4.2. Klorinasyon Testleri

1932'de Li  ge'de iken, Soci  t   le Nickel tarafından doğrudan ergitmeye alternatif olabilecek fiziksel ya da metalürjik bir yöntemin olup olmadığının araştırılması istendi. Amonyak yöntemi her hangi bir laboratuvar incelemesine ihtiyaç göstermiyordu. Cevher çok yüksek oranda disemineydi, ayrıca magnezyumun çok yüksek oranda asit tüketmesi nedeniyle asit liçi ve sülfat kavurması mümkün değildi. Yeni segregasyon yöntemini denedim (bu serideki 4. yazıya bakınız) ancak sonuç çıkmadı, ayrıca klor kavurmasının da sonuçsuz kaldığını gördüm. Hidrojen sülfürle s  lfidizasyon, nikel ve demir sülfürler oluşturmakla beraber, bunlar da diss  mine olarak ortamda kaldıklarından y  zd  r  lemiyorlardı.

Laboratuvar fırınında cevheri klorla işleme sokmayı denedim. İlk sonuçlar cesaret vericiydi; nikel, klorür olarak 1000  C de buharlaşıyordu, ancak büyük miktarda demir de ferrik klorür olarak beraber uçuyordu. Her iki klorürün ayırımı oldukça g  c görünüyordu. Daha sonra işlemi kısmen değiştirdik, sıcaklığı düşürüp cevheri bir   n indirgeyici kavurmaya tabi tutarak nikeli metalik hale getirdik ve gang içinde disemine bir şekilde bıraktık. Bu şartlarda meydana getirilen nikel klorür, suyla verimli bir şekilde li   edilebilirdi. Magnezyum klorür miktarı düşük olup nikel klorür   zeltisi oldukça saftı. Elektroliz oldukça kolay ve katoddaki nikel oldukça kaliteliydi, klor da anodda elde edilmekteydi.

Cevher, demir i  ermeseydi her şey gayet iyi gidecekti. Demirin yarıya yakını buharlaşıyor ve ferrik klorür halinde klorun büyük kısmını tüketiyordu, bu klorun yeniden kazanılması gerekmektedir. Bu aşamada, ferrik klorürün yerinde (in-situ) dekompozisyonunu sağlamak ve klor kaybını önlemek için hava-klor karışımı ile klorinasyonu denemek gerekirdi. Her iki klor bileşiği için denge şartları teorik olarak farklıydı, başarı kazanmak mümkündü, ancak nikel kurtarma verimini d  ş  re  imizden korktum ve bu konudaki araştırmayı ihmal ettim. Bugün bu hatayı yaptığımdan dolayı çok pişmanım.

Ardışık (cyclic) yöntem düşüncesi üzerine konsantre oldum: bu tür yöntemler kimya teknolojisinde sık sık kullanılmakla beraber metalürjide kötü bir şöhretleri vardır. Gazdan yoğunlaştırarak ferrik klorür oldukça hacimli bir malzemey-

di ve bozunması için yaş yöntemi denemek zor olacaktı, bu nedenle yakma yöntemini seçtim. Ferrik klorürün sıcak oksijen ya da hava ile bozunması halinde saf demir oksit ile klor ya da klor-nitrojen karışımının elde edileceği bilinmekteydi. Elde edilecek klor yeniden buharlaştırma işleminde kullanılacaktı. Michal Zeicker tarafından yürütülen bu iş yıllarca sürmüştür.

Yöntemin küçük bir pilot tesiste denenmesini tavsiye ettim, ancak idare düşüncemi haklı nedenlerle reddetti. Programın tümü delilikti. Kağıt üzerinde verimler yüksek ve elde edilen metal saftı ancak teknoloji, özellikle uzak bir ülkede, oldukça karmaşık ve uygulaması zordu. Kendimi, keşfedilecek yeni malzemelerin yöntemimi uygulanır yapacağı yolunda aldatmışım. Şimdi çok daha basit segregasyon yöntemlerinin bile oldukça önemli problemler doğurduğunu görünce, o zaman hatalı olduğumu anladım. İçinde çalıştığım şartları ve fikirlerimi düşününce, kendimi deneyimsiz, laboratuvarına kapanıp izole olmuş, tecrübeli metalurjistler ve işlemin geçtiği ülkeyle ilgisini kesmiş olarak değerlendiriyorum. Yöntemimi diğer mevcut yöntemlerle karşılaştırarak ekonomik olup olmayacağını saptayacak durumda değildim ve kafam klorür metalürjisi ile ilgili uygulama görmemiş, ama mükemmel olduğu iddia edilen bir sürü patentle meşguldü. Daha önce bahsedilen mat rafinasyonu yöntemi daha zekice bir buluştu.

5. BUGÜNKÜ METALÜRJİ

Yeni Kaledonya'daki metalurjik gelişmeler daha sonra da devam etmiştir (Thurneyssen ve ark., 1961; Rey, 1972). İki dünya savaşı arasındaki dönemde yıllık 6000 ton üretimle Société le Nickel hemen hemen uyudu. İkinci dünya savaşında ada Amerikan deniz üssü oldu. İşçi ücretleri fırladı, bu nedenle üretimi arttırmak için madeni mekanize etmek ve metalurjik yöntemi yeniden gözden geçirmek gerekti. Nikelin kimyasal özellikleri bakır ve demirin ortasındadır. O zamana kadar nikelin ekstraktif metalürjisi bakırınkine benzetiliyordu, ancak yeni müdür, Jean Guillard, demir endüstrisinden geldiğinden olacak, nikel metalürjisinin demire dayalı olması gerektiğini savunuyordu. Guillard, ferronikel üretimi için büyük elektrik fırınları yaptırdı. Elektrokemik tarafından yapılan ilk fırınlar yuvlak olup 12 m. çapındaydı.

1960'da firmanın nikel üretimi 24000 t/yıla fırladı. Aynı politika devam etti ve 1971-72'de İskandinav tipi üç büyük elektrikli reverber fırını yapıldı. 1975'te nikel üretimi 71.0001 olmuştur.

Devreye konan büyük kapasiteler ile madenden fabrikaya ve deniz kenarına nakliye için yerleştirilen konveyör bantlar sayesinde zamanla işlenebilecek cevher tenörü % 2.0-2.5'a düşürülebildi. Firma dünyadaki en önemli ferronikel üreticisi haline geldi.

Firma üç küçük elektrik fırını yıllarca ufak bir hidroelektrik santralinden enerji alarak çalıştırdı. Daha büyük barajlar için adanın nehir yataklarının yeterli olmadığına dair dogmatik bir fikir vardı. Guillard konuyu tekrar gözden geçirtti ve çözdü. Bu da eskiden oluşturulmuş düşüncelerin tehlikesinden haberdar olmak gerektiğinin bir kanıtıdır. İlave elektrik fırınları için ayrıca bir buhar türbini de yapmak gerekiyordu. Şimdi, mattan metal eldesine yarayan eski teknik yerine yılda 15000 ton üretilebilen elektrolitik rafineriler konmuş bulunmaktadır.

6. YÜKSEK SICAKLIK METALÜRJİSİ

6.1. 1939'da Yayımlanan El Kitabı

Öğrenciyken kimya termodinamiğine hep ilgi duymuştum. Liège'de iken bir yayıncı metalurjistler için ilginç ve küçük boyutta bir kitap yazmamı isteyince termodinamik ve metalürji arasındaki bağı düşündüm. Bir yıl boyunca üniversitenin kütüphanesinde zevkle çalıştım. 1939'da kitabım bitti ve arka arkaya Liege ve Paris'te yayımlandı. Kitabın ismi "Equilibres Chimiques et Metallurgie" idi. Yüksek sıcaklık metalürjisi için kimyasal denge üzerinde önemle durdum. Kitabın yarısı kimyasal dengeler ile ilgili formüllerden, diğer yarısı da saf ya da sıvı cürufur içindeki oksitlerin indirgenmesi ile detay çalışmalardan oluşmaktaydı. Kitap hem teorik hemde pratik öneme sahipti

7. METALÜRJİ ÖĞRENİMİ, ESKİ VE YENİ METODLAR

Öğrencilik yıllarımda demir dışı metalürji, teknolojik ana hatların öğretilmesi şeklinde geçiyordu. Çinko, kurşun ve bakır metalürjisi detaylı bir şekilde ve her seferinde konu ile ilgili kavurma, ergitme ve rafinasyon konuları her biri için ayrı ayrı işleniyordu. Profesörümüze ulaşmak mümkün olmadığından asistanlara "neden bir metalurjik işlemde yapılan bir şey diğerinde tamamen değişiyor" diye sorardık, ancak çok seyrek olarak tatmin edici cevaplar almak mümkün olurdu.

32'sinde genç bir adam olarak kendim konuyu öğretirken kursu temelinden değiştirmeyi ve daha genel ilkeler üzerine bina etmeyi düşün-

düm. Metallerin oksijen ve sülfüre ilgilerini anlattıktan sonra, piro ve hidrometalurjinin her önemli işlemi kursun bir bölümünün konusu haline getirildi ve her metal için detay bilgiler örnek olarak ilave edildi. Bu sunuş şeklini o günden beri kullanmaktayım ve bunun doğru olduğuna inanıyorum. Yöntemin doğruluğunu bir örnekle kanıtlamak mümkün. Eski metalürji öğreniminde, kursun yüksek fırınları ile ilgili bir bölüm vardı ve önemli olarak kabul ediliyordu. Fransa'da bir çok küçük kurşun ergitme tesisi vardı. Şimdilerde ise ülkenin bütün ihtiyacını karşılayan bir tek fırın bulunmaktadır. Her hangi bir öğrencinin bu tesiste çalışma şansı elde etmesi oldukça düşüktür.

Biraz daha konuyu açalım. Demir ve çeliğin tümü ile demir dışı metalürjiden ayrı tutulması önemli teknolojik nedenlere dayandırılmaktadır, ancak her iki sahada da aynı olan kimyasal ilkeler maskelenmektedir. Çeşitli metaller, kolay indirgenebilen bakırdan, indirgenmesi güç olan alüminyuma kadar, bir dizi teşkil ederler. Demir ortalara, nikel, demir ve bakırın arasına ve manganer de demirle alüminyumun arasına düşer. Diğer metaller de bu dizi içinde yerlerini alırlar ve bir metalle kendisine en yakını arasındaki fark göreceli olarak çok küçüktür. Örnek olarak, indirgeyici ergitme işleminde gaz ve cüruf fazında elde edilecek metal kompozisyonunda devamlı bir gelişme olduğu kanıtlanabilir. Bu konuyu 1939 da yayımlanan kitabımda işledim ve daima metalürji öğreniminde temel olarak kabul ettim. Bu ilkenin, demir ve demir-dışı metalürjinin detayları öğretilmeden öğrencinin kafasına iyice yerleştirilmesi gerekmektedir.

Daha ileri gidersek, neden döner bir fırından elde edilen çimento üretimi kimyasal bir konu oluyor da aynı tip fırında demirin aglomerasyonu metalurjik bir işlem oluyor? Neden bir elektrik fırınında yapılan kalsiyum karbid üretimi aynı tip bir fırında yapılan ferroalaşım ergitmesinde tamamen farklı bir olay olarak değerlendiriliyor?

İki geniş sahanın dikkate alınması gerekir. Birincisi yüksek sıcaklık yöntemidir. Burada kimyasal termodinamik ve yüksek sıcaklık kimyasını, ısısal ve mekanik ilkeler ile teknoloji ve yöntemin ekonomisi takip eder. Isısal ilkeler; ısı üretimi, dağıtımı ve artık ısının değerlendirilerek kullanılması ile ilgilidir. Mekanik ilkeler önemlidir, çünkü sıvı fazlar genellikle karıştırılır, tepkimeye sokulur ve daha sonra da ayrıştırılırlar. Bu fazlar arasındaki kütle transferi, kısa fazlar arasındaki temas ve işlemin kesik ya da sürekliliğine bağlı olmaktadır. Daha sonra da teknoloji vardır; kimyasal tepkimelere dayanıklı kab

bulma sorunu, refrakter malzemeler ve fırın türleri (yüksek, reverber, elektrik) gibi.

Diğer bir ana konu, sulandırılmış çözeltiler ve elektrokimya konusudur. Bu konu diğer konulardan tamamiyle farklı olmakla beraber kimya, mekanik, teknoloji ve ekonomi önemini burada da korur. Metallerin elektrolitik birikimi ve üretilecek klorun da dikkate alınması gerekir.

8. EKONOMİNİN ÖNEMİ

En son olarak, ekonomi ile ilgili bir kaç şey söylemek gerekir. Cevher hazırlama ve metalurjik yöntemlerin öğretiminde ekonomi büyük oranda ihmal edilmektedir. Yıllar boyunca ekonomiyi derslerimin bir parçası yapmaya çalıştım, ancak konuyu tam geliştiremediğim için üzgünüm. Konuyu iyi inceledim, araştırmalarımda yaptığım bazı değerlendirme hatalarından kaçınabilirdim.

Kuşkusuz konu zor bir konudur. Ülkeden ülkeye fiyatlar değişmektedir. Değerler durağan olmayan paralar cinsindedir. Ne olursa olsun ekonominin öğretilmesi gelecekteki mühendisler için çok değerli olacaktır. Öğrencilerin, ürün fiyatının oluşmasında madencilik, cevher hazırlama ve metalürjinin ayrı ayrı katkılarına ve yine her alternatif yöntemin nasıl karşılaştırılabileceğini bilmeleri son derece önemlidir. Büyük firmaların işletmecilik kısmında çalışanların genellikle bu konularda bilgileri olmakla beraber araştırmacılar oldukça cahil sayılırlar. Üretim safhasında başarının anahtarı ekonomi olduğuna göre araştırmaların planlanmasında ekonominin de dikkate alınması şarttır.

KAYNAKLAR

- PIEDBOEUF, C, 1956; L'évolution de la métallurgie au Katanga-Revue univ. Mines, 12, s. 133-144.
- BOUCHAT, MA. ve SAQUET J.J., 1961; Electrolytic cobalt recovery in Katanga. In Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, (QUENEAU, P. Editör) New York, London: Interscience for AIME, s. 475-501.
- REY, M., COHEUR, P. ve HERBIET, H., 1938; The Behavior of Lead Anodes in a Sulfate Electrolyte, with Particular Reference to the Influence of Cobalt Salts., Trans. Am. Electrochem. Soc., 73, s. 315-325.
- REZONI, LS., McQUIRE, R.C. ve BARKER, W.V., 1958; Direct Electrorefining of Nickel Matte, J. Metals, N.Y., 10, s. 414-418.
- MORGAN, S.W., 1956-1957; The Production of Zinc in a Blast Furnace, Trans. Instn. Min. Metall., 66, 1956-57, s. 533-65; Discussion, 67, 1957-58, s. 127-138.
- THURNEYSSEN, CG., SCZENIEWSKI, J. ve MICHEL, F., Ferronickel Smelting in New Caledonia, Reference 2, s. 287-300.
- REY, M., 1972; La Métallurgie des Minerais Oxydés de Nickel, revue Metall., 69, s. 355-46.
- REY, M., 1939; Equilibres Chimiques et Métallurgie, Liège, Paris: Dunod, 259 s.