

# *Hidrometalurjide Yeni Gelişmeler.*

**Yazan: Prof. Dr. Fathi HABASHİ(\*)**  
**Çeviren: Dr. Mehmet CANBAZOĞLU(\*\*)**

## ÇEVİRENİN NOTU

6-9 Haziran 1979 tarihinde Polonya'nın Varşova kentinde yapılan 13. Uluslar arası Cevher Zenginleştirme Kongresinde hidrometalurji dalında da ilginç tebliğler sunulmuştur. Bu tebliğler arasında hidrometalurjide yeni gelişmeler başlığı altında verilen tebliğ hidrometalurjide büyük isim Fathi Habashi' nindir. Dünyada hidrometalurjik gelişmeleri içeren bu tebliğ ülkemizde de madencilik sektörünü yakından ilgilendirmektedir. Çinko - Kurşun endüstrisinin teknolojik sorunlarına açıklık getirilmektedir. Ayrıca, dünya bakır endüstrisindeki gelişmeler ülkemizde sıcak ilgi görecektir.

## ÖZET

Geçen 5 sene içerisinde hidrometalurjideki gelişme ve araştırmaların bir görünümü verilmektedir. Çinko, uranyum, kalay, nikel, cıva, altın ve bakır mineralleri için yeni hidrometalurjik proseslere yer verilmiş olup ayrıca boksit dışı kaynaklardan alumina üretimi, İlmenitten yapay rutil üretimi, deniz diplerindeki mangan yumrularının değerlendirilmesi, kömürden kükürt bileşiklerinin arındırılması ve yüzey sularından minerallerin elde edilmesi de tartışılmıştır.

## 1. GİRİŞ

Son beş sene içinde hidrometalurji bilimsel gelişmelere sahne oldu. Bu tebliğde, ocak 1979 da Hindistan'ın Bomtoay kentinde toplanan kimyasal metalurji üzerine uluslararası bir konferansta basınç hidrometalurjisi tebliğimin konusu olduğundan, basınç hidrometalurjisi daha az vurgulanacaktır.

(\*) Laval Üniversitesi Maden, ve Metalurji Bölümü

Quebec, KANADA

(\*\*) M.T.A. Teknoloji Dairesi Metalurji Servisi, ANKARA

Hidrometalurjiyi ilgilendiren özel (4-6) ve genel (1-3) kapsamlı eserler yayınlandı. Hidrometalurjinin değişik konularında bir çok sempozyum ve konferans yapıldı(7-21). Hidrometalurjistleri ilgilendiren ekstraktif metalurji üzerine verilen konferanslar bir çok tebliğ içermektedirler. Şimdi yıllık hidrometalurjik gelişmeler Journal of Metals, International Metals Reviews ve diğer gazetelerde düzenli bir şekilde yayınlanmaktadır. Solvent ekstraksiyon üzerine konferanslar düzenli bir şekilde yapılmakta ve gelişmeler yayınlanmaktadır (22-27). Yine, hidrometalurji üzerine bir

çok yazı bulmak olasıdır (28-42). Bu tebliğ de endüstriyel veya pilot boyutlarda uygulanmış bazı hidrometalurjik prosesler şimdiki görünüşleri içinde yeni gelişmeler ile birlikte tartışılmaktadır.

## 2. BOKSİT DIŞI KAYNAKLARDAN ALÜMİNA ELDESİ

Geçmiş yıllarda Dünya alüminyum üretimi bakır üretiminden iki defa daha fazla idi. Kuzey Amerika kil, tortulu şist, anortit (anorthite), şap taşı (alunite) ve dawsonit gibi alüminyum mineralleri içeren yataklara sahip olmasına karşın teknolojik nedenlerle bu yatakları hala değerlendirememektedir ve gereksinimi olan hammaddenin % 90' ın dan fazlasını ithâl etmek zorunda kalmaktadır. Bu ülke dünya alüminyum üretiminin yaklaşık % 50 sini gerçekleştirmektedir. Bu nedenlerle boksit dışı kaynaklardan alümina üretmek için yoğun araştırmalar yapılmaktadır(43-45).

Sovyetler Birliği kısmen boksit dışı hammaddeler işleyen sadece barış zamanında yaşayabilecek bir alüminyum endüstrisine sahiptir. Bu Ülkede boksit dışı alüminyum yatakları; Kola yarımadasında apatit içeren nephelin siyenitleri, Orta Sibiryada volkanik kayalar ve Azerbeycan'da Zaglik vadisinde alunitlerdir. On seneyi aşkın bir süredir çalışan Kola nephelin işleme gübre sanayii için geniş apatit ve yan ürün olarakta pörtlant çimento Üretimlerini de beraberinde gerçekleştirmesi nedeniyle ekonomik olmaktadır.

İthal edilmiş boksit kullansa bile, Bayer prosesine karşı önerilen bir çok prostesten herhangi biri ekonomik bir üstünlük sağlamış değildir. Amerikan Madencilik

Bürosunun yoğun çalışmaları bu sorunu çözmeye yöneliktir. Diğer taraftan Beehiney şirketi (46) killerden  $Al_2O_3$  elde etmek için ilginç bir yaklaşım getirmiştir. Bu proste 140 °C de % 65 lik  $H_2SO_4$  tin kullanılması Ön dehidroksilasyon yapmaksızın kili direk liç etmekte ve önerilmiş diğer tüm proseslerden daha avantajlı görünmektedir. Sıvı-katı ayırımından sonra, alüminyum kristalleşir. Alüminyum sülfatın arındırılması yani sonradan okside dönüştürülmesi işlemi için yüksek sıcaklık isteyen, çok enerji tüketen, bir işlem yerine alüminyum sülfatları HCl ile alüminyum klorüre dönüştürmek olasıdır. Sulu alüminyum klorürün okside ayrıştırılması sülfatlardan daha kolaydır.

## 3. BAKIR

### 3.1. OKSİTLİ YATAKLAR

Anomax madencilik şirketi, Anaconda ve Aımas Incorporation şirketlerinin ortak sermayeleri ile kuruldu. Hidrometalurjik bir yöntemle 1975 yılında Arizona, Twin Buttes da ilk bakır üretimigerçekleştirilmiştir. Bu aşağıdaki nedenlerle önem kazanmaktadır (47) :

1. İşletme kapasitesi 10 000 ton/gün olup işlenen cevherde bakır % 0.9 dur.
2. Liç çözeltisi olarak  $H_2SO_4$  kullanılmıştır. Kireç taşı ve diğer asit tüketen gang minerallerinin bulunması nedeniyle asit tüketimi çok olmaktadır (yaklaşık 12 kg/ton cevher). Liçte kullanılan asit tankerle 75 km mesafeden, San Manuel den, getirildi.  $H_2SO_4$  başlıca iki nedenle kullanıldı:

- a)  $H_2SO_4$  liçi ve liç çözeltisinden metal kazanma teknolojisi İyi bilinmekteydi.
- b) San Manuel smeltirde üretilen  $SO_2$  gazı atmosfere atılıyordu. Nitekim bu gazın

sülfürik asit eldesinde kullanımı bölgedeki kirlenmeyi azaltacaktı.

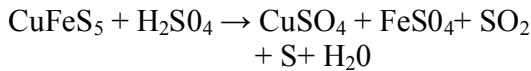
3. Tesîs baz metal eldesi için bu teknolojinin durumunu kuvvetlendiren bakır solvent ekstraksiyon ünitesini içermektedir.

### 3.2. SÜLFÜRLÜ KONSANTRELER

Hidrometalurjide bakırlı sülfür konsantrelerinin özellikle bunlardan kalkopiritin değerlendirilmesi yoğun çalışmalara sahne olmaktadır (48-52). Değişik prosesleri tanımlayan bir çok tebliğ yayımlandı. Şimdi burada endüstriyel boyutta uygulanmakta olan, veya pilot boyutta gerçekleştirilen bu proseslerin tartışması sadece genel hatlarıyla verilecektir.

#### 3.2.1. TreadweU Proses

Bu proses bakır endüstrisinin doğurduğu hava kirliliği sorununu çözmeyi amaçlayan ilk proseslerden biridir (48). 1970 lerde Arizona Tucson da Anacanda şirketti ile Newyork'ta sözleşme ile bu proses Treadwell Corporation tarafından pilotta geliştirildi; Proseste kalkopirit konsantresi 200 °C civarında derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile değerlendirildi :



Kükürt dioksit gazı su buharından ayrılarak tekrar devreye verilmek amacıyla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eldesi için değişime uğrattıldı. Elemanter kükürt, sülfat anhidritler ve gang mineralleri içeren artık sülfatları çözmek için su ile liç edildi. Bakır HCN ile CuCN olarak, kristalleşen FeSO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O ise sonradan SO<sub>3</sub> eldesi için ayrıştırılarak, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi devreye tekrar verilmek amacıyla çökeltildiler. Bu proses elemanter kükürt

üretmek olanağını sağlamış olsa bile cevherdeki demirin çözünmesi ile oluşan ferros sülfatın (FeSO<sub>4</sub>) ayrıştırılması neticesi sülfürik asidin tekrar kazanılması gibi sakıncaları beraberinde getiriyordu. Patenti, dışında proses ile ilgili hiç bir şey yayınlanmadı. Şirketin kendi yapısındaki sorunlar nedeniyle tesis kapatıldı.

#### 3.2.2. Arbiter Proses

Anacanda şirketinde olduğu gibi bulucusunun ismini alan bu proses 1974 de Treadwell prosesin yerine kuruldu (48). Genel olarak Sherritt - Gordon amonyak liçi prosesinin bir değişimidir. Proseste üretilen amonyum sülfat bölgede gübre sanayii olmadığından pazarlanamamakta bu nedenle tekrar NH<sub>3</sub> şeklinde devreye verilmektedir. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S<sub>0</sub> tan NH<sub>3</sub> üretimi pahalı bir işlem olup, CaO ile amonyum sülfatın ayrıştırılmasıyla olmaktadır. Pilot boyutta denendikten sonra kısa bir süre Anacanda, Montana da endüstriyel boyutta uygulandı. : Ne ki, pahalı bir yöntem olması nedeniyle tesis kapatıldı.

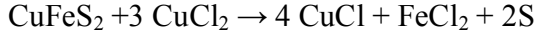
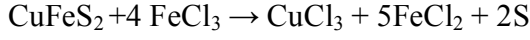
#### 3.2.3. Duval Proses

Kalkopirit konsantresinin demir üç tuzları ile liçi prensibine dayanan proses elamantar kükürt üretme avantajına sahiptir(48). Sakıncaları ise demirin çözünmesi ile çözücü etkenin tekrar kazanılma zorunluluğu olmaktadır. Bu yöntem ile Tucson ve Arizona da endüstriyel boyutta tesislerin kurulabileceği sanılmaktadır.

#### 3.2.4. Cyprus Proses

Cyprus Metaurgical Process Corporation tarafından ortaya konulan bu proses Tucson Arizona da pilotta test edildi(53).

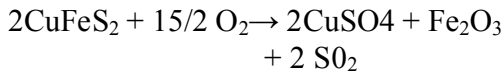
Kalkopirit konsantresi ferrik ve küprük klorürlerle sıcakta liç edildi:



Derişik CuCl içeren liç çözeltisi soğutulularak kristal CuCl elde edilir. Sonra kristal yıkanır kurutulur ve metalik bakıra indirgenir. FeCl<sub>2</sub> içeren ana çözelti ve kristalleşmeden kalan CuCl oksijenle yükseltgenerek FeCl<sub>3</sub> ve CuCl<sub>2</sub> ye dönüşür. Oluşan FeCl<sub>3</sub> ün bir kısmı Fe(OH)<sub>3</sub> ve HCl' e hidroliz edilir; demir hidroksit filtre edilerek ayrılır FeCl<sub>3</sub> ve CuCl<sub>2</sub> içeren çözelti ise liç devresine tekrar verilir.

### 3.2.5. Hecla Proses

Birkaç sene önce Ariaona Case Grande da kurulan tesis ekonomik kriz nedeniyle kapatıldı (48); Proseste kalkopirit konsantresi belirli koşullarda CuSO<sub>4</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e yükseltgenir:

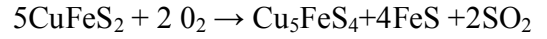


Üretilen bakır sülfat sonra su ile liç edilerek çözeltiye alınır ve çözeltinin elektrolizinden bakır elde edilir. Yükseltgeme sırasında oluşan SO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 'e dönüştürülerek civardaki oksitli yatakların liçinde kullanılır. Proses bakır konsantrelerini sülfat kavurması yöntemiyle değerlendiren endüstride uygulanmış ilk prosestir.

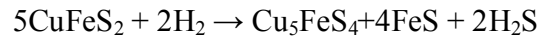
### 3.2.6. Sherritt - Cominco proses

Bu proses Kanada Alberta da Fort Saskatchewan da Sherritt - Gordon, Trail

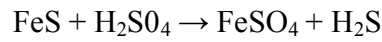
ve British - Columbia da Cominco tarafından geliştirildi (54). Proses kalkopiritin liç öncesi termik(ısısal) değerlendirilmesi prensibine dayanmaktadır. Termik işlemde konsantre özel fırında, fırının üst kısmında, yükseltgeyici atmosferle ısıtılır. Tepkime aşağıdaki gibidir:



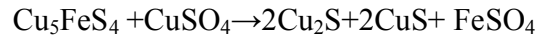
Fırının alt kısmında ise indirgeme yapılmaktadır. Tepkime aşağıdaki gibidir:



Yükseltgeme ve indirgemeden elde edilen iki gaz ayrı ayrı toplanır ve bir katalizör ile elamanter kükürt üretmek için tepkimeye sokulur. Artık ise üç ayrı asit liçiyle değerlendirilir. Birincide demir baki konsantresi aşağıdaki gibi uzaklaştırılır:



İkinci etapta, aktivasyon liçi olarak adlanır, bornitteki demir üçüncü etaptan gelen CuSO<sub>4</sub> çözeltisi ile liç edilerek uzaklaştırılır :



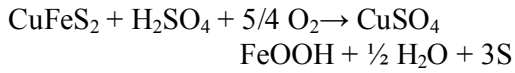
üçüncü etapta, yükseltgeme liçi olarak adlanır, bakır sülfürler oksijenle sülfürik asitli ortamda liç edilirler. Yükseltgeme sırasında oluşan CuSO<sub>4</sub> tın elektrolizinden de bakır elde edilir. Demir sülfat çözeltiden kristalleştirilerek alınır ve elde edilen kristal demir sülfat Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile SO<sub>2</sub> üretimi için ayrıştırılır.

Proses birçok etabı içermektedir. Fakat Sherritt - Gordon basınç liçi prosesi ile

liç edilmesi zor olan Kanada konsantrelerini değerlendirmek için bu etaplar zorunlu görülmektedir.

### 3.2.7. Lurgi - Mitterberg Proses

Proses Kalikopirit konsantrelerinin basınç altında direk liçi olup pratik olarak 1900 lerde geliştirilen Sherritt – Gordon prosesinin aynıdır. Tepkime şöyledir (48).



iki yıl kadar pilotta denenilen bu proses başarılı olduğunu kanıtladı. Fakat Avusturya'daki Mitterberg madeninin kaynaklarının bitmesi nedeniyle pilot tesis kapatıldı.

## 4. ALTIN VE GÜMÜŞ

Altın ve gümüş hidrometalurjisindeki yeni gelişmeler çözeltiden kazanmada olduğu kadar liç işleminde de gözlenmektedir. Nevada'da Gortez altın madencilik şirketi başarılı bir şekilde kireçli düşük tenörlü (low-grade limestone) altın yataklarını şimdye kadar bakır endüstrisinde kullanılan yerinde liç yöntemi ile yaklaşık 0.7 milyon ton 1 ppm den az altın içeren cevher değerlendirildi. pH değerinin 10.5 olduğu % 0.03 lük NaCN içeren liç çözeltisi yığılmış cevher üzerine püskürtülür ve çözelti yığınların altına yerleştirilmiş kanallardan alınır. Liç işlemi üç ay gibi bir süre almaktadır.

Çözeltiden kazanma yöntemi de yenidir. Altın 2.1. m çapında ve 2.4 m yüksekliğinde kolonlara yerleştirilmiş aktif karbon peletleri ile çözeltiden emilerek (adsorbe edilerek) alınmaktadır. Sonra peletlere alınan altın, 410 psi basınç ve 115 °C sıcaklıkta % 1 NaOH içeren çözeltiyle alınır. Çözeltinin elektrolizinden de altın elde edilir; Elektrolizde Özel

geliştirilmiş karbon anot olacak, polipropilen çelik yün paketli sepet katot olarak kullanılır. Altın katot üzerine depo edilir. Tüketilen karbon su ile yıkanır, sudan arındırılır sonra 730 °C de havanın bulunmadığı ortamda petrol ile çalışan bir fırında ısıtılarak aktive edilir. Elde edilen karbon soğutularak tekrar altının emilme işleminde kullanılmak üzere devreye konulur.

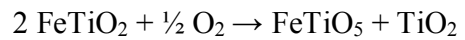
## 5. İLMENİT HAZIRLAMA

% 45-55 TiO<sub>2</sub> içeren ilmenitten yaklaşık % 96 TiO<sub>2</sub> içeren yapay rutil üretme sorunu bir kaç yıl içinde etkin çalışmalarla geliştirildi. Bu proseslerden bir görünüm tablo 1 de verilmektedir (56-58).

Robinson ve ark. (39) nın geliştirdiği Laporte prosesin diğer proseslerden daha etkili olduğu iddia edilmektedir. Proses aşağıdaki etapları içerir :

1. İlmenitin yüksek sıcaklıkta yükseltgenmesi (>900 °C)
2. Bir kısım demirin iki değerlikli demire indirgenme devresi
3. Atmosfer basıncı altında % 18 HCl ile 3,5 saat liç
4. Yıkama ve kalsinasyon.

Prosesin yeniliği birinci etaptan gelmektedir. 850°C nin altında bir kaç saatte ürünlerde yapısal değişme olmamaktadır fakat 950 °C da bir saatten daha az bir ısıtma ile rutil ve pseudobrookite e tam dönüşüm sağlanmaktadır :



Tablo 1. İlmenitten yapay rutil üretiminde kullanılan hidrometalurjik proseslerin özeti

LİÇ ÖNCESİ ISISAL İŞLEM	PROSES	LİÇ ETKENİ	ÖZELLİKLER
Fe(III) ün Fe(II) ye indirgenmesi	Benilite Wah Chang Dhrangadhra Chemicals	HCl HCl HCl	İndirgeme sırasında önemsiz yapısal değişiklikler. Liç koşulları ağır. Çözeltide Ti kayıpları.
Fe(II) ve kısmen metalik demire indirgeme	İshihara	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	İndirgeme sırasında önemsiz yapısal değişiklikler. Liç koşulları ağır.
Metalik demire tam indirgeme	Consolidated tin	HCl	Ti nin bir kısmı indirgenir az miktarda Mn ve Mg uzaklaştırılır.
Yükseltgeme ve takiben metalik demire indirgeme	Murso BTP/woodall Duncham Laporte	HCl HCl HCl	Fe(II) nin çözünürlüğü artırıldı.
Yükseltgeme ve takiben metalik demire indirgeme	Western Titanium Summit	Hava+NH <sub>4</sub> Cl Çözeltisi FeCl <sub>3</sub>	Ti nin bir kısmı indirgendi. Az miktarda Mn ve Mg uzaklaştırılır.

Kısmen indirgeme yoluyla ikinci etapta tepkime geri döndürülür. Bu yapısal değişiklikler sonucunda maximum porozite ve yüzey alanı oluşur. Böylelikle Titan kayıpları olmaksızın veya artıkta Ti-Fe fazı oluşturmaksızın üçüncü etap ılımlı liç koşullarında hızlı bir şekilde gerçekleştirilir. Bu işlemde elde edilen FeCl<sub>2</sub> çözeltisi alışılagelmiş metotlarla HCl ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e hidroliz edilir.

## 6. MANGANEZ YUMRULARI

Okyanus diplerindeki manganez içeren yumruların bazı metalleri kazanmak amacıyla yoğun araştırmalar yapılarak uygun yöntemler geliştirilmiştir (60-63). Kurutulmuş yumruların kimyasal bileşimi, ortalama, şöyledir; % 30 gang mineralleri ve % 10 su ile % 30 Mn, % 15 Fe, % 1 Ni, % 1 Cu ve % 0,2 Co. Manganezin MnO<sub>2</sub>, demirin demir hidroksit şeklinde bulunmasına karşın

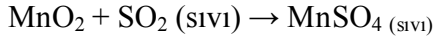
bakır, kobalt ve nikel mineral şeklinde bulunmamaktadır(64-69). Fazla şu içeren yumruların okyanus diplerinden çıkartılıp direk pirometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi, gerçekten kurutma giderlerinin yüksek olması nedeniyle, pratik bir çözüm olarak gözükmemektedir. Buna Karşın, yumrulardaki yüksek porozite (~ 200 m<sup>2</sup>/g) nedeniyle hidrometalurjik yöntemler uygulanabilmektedir. Yöntemler iki bölümde toplanabilir : Toplam çözme ve seçici liç.

### 6.1. TOPLAM ÇÖZME

Bu yöntemlerde amaçlanan manganez ve diğer demir dışı metallerin, Cu-Ni-Co tın, eldesidir. Genellikle hızlı olan liç yöntemleri ile toplam çözünme sağlanmaktadır. Fakat demir dışı metallerin üretimleri manganezin pazarlamasına bağlı kalmaktadır, önerilen yöntemler aşağıdadır:

1. SO<sub>2</sub> çözeltisi : MnO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> içeren sulu çözeltilerde kolayca çözünür (70-71) :





Aynı koşullarda nikel ve kobalt çözünür bakır ise çözünmez, baskırın çözünmesi için ikinci bir asit liçi zorunlu olmaktadır.

2. Hidroklorik asit : CuO, NiO, CoO ve demir oksit hidroklorik asitle metal klorürler ve su vererek fazlı (bir şekilde çözünürler. MnO<sub>2</sub> ise klor gazı açığa çıkararak çözünür (62-63) :



Tepkimede tüketilen asit, mol MnO<sub>2</sub> başına, fazla olmaktadır. Hidrometalurjik işlemlerde genellikle liçte tüketilen etken kazanılır. Burada da Cl<sub>2</sub> gazından HCl üretimi zorunlu olmaktadır. Her ne kadar HCl i tekrar kazanma devreleri kurulmuş ise de, tesis birçok devreden oluştuğundan hâlâ yöntem pahalı olmaktadır.

3. Okzalik asit : Her ne kadar yöntem analitik çözüm olarak geliştirilmiş ise de hâlâ metalürjinin ilgi sahası içindedir(72). Manganez yumruları oda sıcaklığında, CO<sub>2</sub> gelişmesi ile seyreltik okzalik asit çözeltisinde tamamen çözünürler.

## 6.2. SEÇİCİ LİÇ

Bu yöntemlerde amaç demir ve manganezi çözmeden sadece bakır, nikel ve kobaltın liç edilerek çözünmesidir. Manganez yumruları, bakır oksit veya lateritli nikel yatakları gibi aynı pratik ile değerlendirilirler. Bu konuda aşağıdaki yöntemler incelenmiştir:

1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi : Oda sıcaklığında ve basınç, altında seyreltilmiş sülfürik asit kullanıldığında nikel ve bakırın tamamı, kobaltın büyük bir kısmı ile manganez ve demirin çok azı çözünmektedir (73-74). Buna

karşın yavaş olan çözünme hızlı bir karıştırma ile birkaç günde tamamlanmaktadır. Liç prosesini hızlandırmak için basınç altında ve yüksek sıcaklıkta daha konsantre sülfürik asit kullanılması önerilmektedir. Böyle bir yöntem ile Küba Moa Bay da lateritler değerlendirilmektedir.

2. NH<sub>3</sub>: Bu proses Küba da lateritlerin liçi için kullanılan Nicaro prosesi andırmaktadır; örneğin cevher Önce indirgeyici atmosferik koşullar altında ısıtılır sonra amonyak ile liç edilir (62-63).

## 7. CİVA

Dünyanın en büyük civa üreticisi olan İspanya'da 1974 yılında civanın teknolojik ve bilimsel sorunlarını içeren bir konferans toplandı; Bazı yeni hidrometalurjik gelişmeler yani sinabarın (HgS) hidroklorik asit (75), klor (Cl<sub>2</sub>) sıvı çözeltileri ve diğer etkenlerle (76) liçi tartışıldı.

## 8. NİKEL

New Orleans, Luisiana yatkinında Port Nickel de Freeport Sulphur nikel izabe tesisi 1960 da Küba ile aralarında gelişen politik bir sorun nedeniyle üretimini durdurmuştu. Tesis 1974 de tekrar çalışmaya başladı; Tesisin sahibi Amax incorporation olup Afrika'dan nikel-bakır matı ithal etmektedir. Proses normal basınç ve yüksek basınç altında liç devrelerinden oluşmaktadır(77). Normal basınç altında asit liçi ile kobalt ve nikel baskı elde edilmekte yüksek basınçta ise, nikel ve kobalt bakır sülfürlerle beraber çözünmektedir. Bakır elektrolizle, nikel ve kobalt ise ayrı ayrı kristalleştirilerek çöktürülmek suretiyle elde edilir. Kristalleşen üründen kobalt ve nikel üretimi

Tablo 1. İlmenitten yapay rutil üretiminde kullanılan hidrometalurjik proseslerin özeti basınç altınca hidrojen ile çökeltilecek olmaktadır.

## 9. KALAY

Düşük tenörlü konsantrlerden kalay eldesi için İngiltere'de warren spring laboratuvarlarında hidrometalurjik; bir proses getirilmektedir (78-W) : %10-15 Sn içeren flotasyon konsantrleri direk izabede işlenmeye az uygun olduklarından tekrar konsantr edilmeleri söz konusu olmaktadır. Netice olarak bu konsantrleri üretecek hidrometalurjik bir çözüm aranmıştır; Kassiterit( $\text{SnO}_2$ ), her ikisinde asitte çözünebilir, metalik kalay veya kalay okside kolayca indirgenir; Fakat kalay oksit  $1100^\circ\text{C}$  nin altında kararlı değildir : Oluşan Sn ve  $\text{SnO}_2$  oranı sabit değildir. Silisli malzemenin asit liğinde en büyük sorun hacimsel olarak fazla, filtre edilme güçlükleri gösteren, hidrate olmuş silis artıklarının üretilmesidir. Prosesin getirdiği her iki güçlükte konsantrinin indirgeme koşulları altında eritilmesi ile ortadan kaldırılır ve sonra soğutma işlemi yapılır. Oluşan ve ayrı bir faz olarak iki değerlikli kalay içeren camsı malzeme kırılır ve geride silisli artıkları bırakacak şekilde  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile liç edilir. Saf kalay çözüldüden elektrolizle elde edilir.

## 10. URANYUM

Enerji kaynaklarını arttırmaya dönük uranyum yataklarının değerlendirilmesi ile ilgili yoğun çalışmalar vardır(80). Yeni yöntemler aşağıda verilmektedir.

## 10.1. MADEN ÇÖZELTİSİ

Bakır endüstrisinden esinlenerek uygulanan bu proses (81) kırılmış cevher içine liç çözümlerinin pompalanması ve kumlu yataklardaki uranyumun zenginleşerek çözüldüde kalmasıdır. Liç çözeltisi olarak amonyum karbonat, yükseltgeyici çözelti olan sodyum peroksit ile beraber kullanılır. Sonra elde edilen amonyum uranil karbonat çözeltisi seçici iyon değiştirici rezinler içinden geçirilerek uranil karbonat rezinde tutulur. Yıkılarak rezinden alınan uranil karbonatlara biraz fazlaca amonyum ilave edilerek amonyum diuranat çökelek olarak elde edilir. Petrol sondajları ile bu prosesin benzerliği, bir çok petrol şirketinin cesaretle bu riski paylaşmaya teşvik etmiştir. Örnek olarak Arco bu yöntemle Teksas'ta yılda 113 400 kg  $\text{U}_3\text{O}_8$  üretmeyi planlamaktadır.

## 10.2. BAKIR YATAKLARI ARTIKLARINDAN URANYUM

Bir cevher yatağından değerli metallerin tümünün elde edilmesi gerektiği yönündeki gelişmeler bakır yataklarında bulunan uranyumun kazanımı için geliştirilmiş bir prosesle sonuçlandı (82). Bu yataklar seyrettik sülfürik asit ile liç edilirler : Bakır demir ile çökeltilecek çözüldüden kazanılır ayrıca çözüldünün içerdiği 10 ppm civarında uranyum da ekonomik olarak değerlendirilebilir. Zira çözelti hacmi çok büyüktür. Şimdi Utah da Bingham Canyon da inşa edilmekte olan tesiste yılda 64000 kg  $\text{U}_3\text{O}_8$  üretimi planlanmıştır. Tesiste ayrıca çözüldüden kazanma işleminde solvent ekstraksiyon ve iyon değiştirme üniteleri öngörülmektedir.



### 10.3. FOSFATLI KAYAKLARDAN URANYUM

Fosfatlı kayaçlar yaklaşık 150 ppm uranyum içermektedirler.  $110 \times 10^6$  ton olan dünya fosfat üretimi dikkate alındığında bu kaynaklarda bulunan uranyum 16500 ton olmaktadır. Orijinal yapısında uranyum içeren fosfatlı kayaçların büyük bir kısmı gübre sanayinde kullanılmaktadır. Gübre sanayinde uranyumun akıbeti bilinmemektedir; Eğer bitkiler tarafımdan adsorbe ediliyorsa bitkilerden insanlara geçme tehlikesi vardır. Eğer böyle değilse toprak üzerinde toplanmaktadır ve yıllar sonra çevre sağlığını tehdit edecektir. Kanada ve ABD. de bazı şirketler gübre sanayinin ikinci ürünü teknik fosforik asitten uranyumu kazanmak için tesisler kurdular(83). Original prosesde hurda demir kullanılarak fosforik asitteki uranil iyonunu uranos iyonuna indirgenir ve sonra octil fosforik asit(O.P.P.A.) organik solvent ile ekstraksiyon yapılır. Bu solventin kararlı olmaması nedeniyle diğer kararlı ekstrakte ediciler geliştirildi(84):

1. Di(2- ethylhexyl) fosforik asit + trioktilfosfin oksit
2. Oktifenil fosforik asit + tribütül fosfat.

Bu yeni solventler kuvvetli bir etki gösteren organik bileşiklerin yapısını karakterize ederler ve indirgeme etabını devreden çıkararak hezavalant derecede olan uranyumu ekstrakte edebilirler, fakat bunlar O.P.P.A. dan daha az etkili ve çok pahalıdır.

Bir değişik yaklaşım İsrail Madencilik endüstrisi tarafından getirildi. Bu proseste fosfatlı kayaçlar, uranyumun yükseltgenmesinden sakınıp indirgeyici koşulları sağlamak için toz demirin bulunduğu ortamda HCl ile tepkimeye sokulur.

Bu şekilde uranyumun büyük bir kısmı kalsiyum floritten oluşan artıktaki ve % 10 kadarı ise asidik kayaçlarda kalmaktadır. Buna karşın demirin olmadığı ortamda, uranyum liç çözeltisinde kalmaktadır.

Aynı şirket tarafından asetik asit ile kalsine olmuş fosfatlı kayaçlardan uranyumun secici liç ile değerlendirilmesi geliştirilmiştir. Asetatlı çözeltilere alınan uranyum iyon değiştirici kolonlarda zenginleştirilir.

Uranyum eldesi için ilginç diğer bir proses, teknik fosforik asidin temizlenmesi sırasında uranyumun üretilmesidir. Fosfatlı kayaçlar HCl ile liç edildiğinde oluşan fosforik asit butanol ve pentanol ile ekstrakte edilebilir, geride aralarında bilinen yöntemlerle kazanılabilen uranyumun da bulunduğu imprüteler sulu fazda kalmaktadır. Temiz  $H_3PO_4$  üretmek için organik faz su ile yıkanır.

### 10.4. TÜP OTOKLAVLAR

Almanya'da Lurgi şirketi uranyum içeren yatakların liçi için tüp otoklavlar kullandığını açıklamıştır (85). Bu tip otoklavlar şimdiye kadar sadece Vereinigte Alüminyum Werke tarafından Almanya'da boksitlerin liçi için kullanılıyorlardı. Bu tekniğin avantajı uygun yüksek sıcaklık kullanıldığında elde edilen yüksek tepkime hızlarıdır.

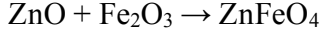
### 11. ÇİNKO

Geçtiğimiz bir kaç sene içerisinde hidrometalurjik yöntemlerle çinko üretimi, pirometalurjik yöntemlere üstünlüğünü kanıtladı. Ne varki hidrometalurjiyi ilgilendiren proseslerde üç sorunla

karşılaşılmaktadır. Bunlar;

### 1. Ferrit oluşumu

Kavurma devresinde, aşağıdaki şekilde, ferritler oluşmaktadır :



Ferrit oluşumları ZnO tin liçinde kullanılan seyreltilmiş H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(Spent asit) te çözünmemekte bu nedenle de sorun yaratmaktadırlar. Bu oluşumlar her ne kadar alçak sıcaklıkta kavurma ile azalmakta iselerde, hâlâ bir çok tesis hızlı ürün elde edebilmek için yüksek sıcaklıkta çalışmaktadır. Bu nedenle de yaklaşık % 10 Zn içeren tesis artıkları giderek artmaktadır. Bu artıklardan çinkonun kazanılması sıcak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile gerçekleştirilebilir; fakat ağır liç koşullarında ferrit oluşumlarındaki çinko ile beraber demirin büyük bir bölümü de çözünmek durumundadır. Bu da yukarıda verilen tepkime gereği bir ton çinko eldesi için yaklaşık iki ton demirin çözünmesi demektir.

### 2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sorunu

Pazarlama olanağı olan durumlarda kavurana devresinde oluşan SO<sub>2</sub> gazı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretiminde kullanılabilir (tabii olarak SO<sub>2</sub> cevherlerde sülfürlü unsurlar bulunduğu söz konusu olacaktır).

### 3. Hg sorunu

Sülfürlü çinko konsantrelerinin çoğu 100-300 ppm civa içermektedirler. Bu civa kavurma aşamasında SO<sub>2</sub> gazı ile beraber metalik civa olarak buharlaşır. SO<sub>2</sub> den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretildiğinde Hg da beraberinde gelerek asidi kirletmektedir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gübre sanayinde kullanıldığında civa yiyecekleri kirletmektedir.

Yukarıda belirtilen üç soruna çözümler

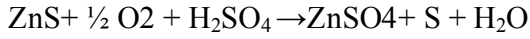
geliştirildi fakat bulunan çözümler yeni sorunları getirdiler. Şöyleki, bunlardan ferrit içeren artıklar için sıcak asit liçi prosesleri geliştirildi; Liçi takiben demiri filtre edilmeye ve yıkamaya uygun kristal şeklinde elde eden, çöktüren, prosesler geliştirildi, örneğin jarozit, geotit, hematit vs. (86). Sülfürik asit sorunu, çinko üreten tesislerin fosfat gübre tesisleri ile bağlantı kurmasıyla çözümlendi. Civa sorunu ise Hg nin SO<sub>2</sub> den ayrılması ile çözülmüş olup geliştirilen yöntem, bir çok şirket tarafından uygulanmaktadır. Fakat yaygın olarak endüstride kullanılan Wide - Spread jarozit prosesinde ferrit içeren artıklar sıcak sülfürik asit ile liç edilir ve katı-sıvı ayırımından sonra belirlenen koşullar altında (derişiklik, sıcaklık, vs.) NH<sub>4</sub>OH veya Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edilerek amonyum veya sodyum jarozit aşağıda formüle edildiği şekilde çöktürülür :

M[Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>] burada M, NH<sub>4</sub> veya Na dır. Bundan başka prosesler için kullanılan etken (reaktif) ve ekipman giderleri jarozitin cevher erigitme ocaklarında kullanılamaması nedeniyle çinko endüstrisini önemli bir sorunla karşı karşıya getirmektedir. Bu önemli sorun jarozitin kendi özelliğinin bir sonucudur:

1. Yoğun bir çökelektir, orijinal artığın 3-4 misli ağırlıktadır.
2. Yığılma ve zayıf yapısal özellikleri vardır; Aynı ağırlığa sahip orijinal artıktan yaklaşık üç misli daha fazla yer kaplamaktadır.

Netice olarak, bu yeni sorunu çözmeyi amaçlayan araştırmalar jarozit yönteminde uzaklaşarak cevher erigitme ocaklarında(blast furnace) kullanılabilecek bir ürün üretmek doğrultusunda gelişmektedir; Yani kavurma ile SO<sub>2</sub> yi uzaklaştırmak 220-250 °C de hidrotermal dönüşüm sağlamak vs. fakat bunlardan

hiç biri henüz gerçekleşmiş değildir. Çinko üretiminde kullanılan hidrometalurjik yöntemlerin kavurma devresinden gelen üç sorun geri alınabilir: Çinko endüstrisine kavurma ısısal işlemine meydan vermeden çinko üretimini sağlıklı-yacak değişik bir yöntem geliştirilebilir; Yıllar önce İsveçte Björning ve Kanada da Forward ve Veltman konuya bu açıdan yaklaşmışlardı. Çözüm aşağıdaki tepkime de verilmiş olup konsantrenin direk basınç altında liçi işlemidir :



Bu tepkimeye göre:

1. Ferritler oluşmaktadır.
2. SO<sub>2</sub> gazı oluşmadığından endüstrinin gübre sanayine bağımlılığı söz konusu değildir.
3. Liç sonrası artıka kalan civa, çevre kirliliğine meydan vermeyecek şekilde izole edilebilir.

Kanada da Sherrit-Gordon ve Cominco bu prosesi pilot boyutta başarıyla test ettiler ve Prosesin Cominco tarafından endüstriyel boyutta uygulanması beklenmektedir (87).

## 12. KÖMÜRDEKİ KÜKÜRTÜN UZAKLAŞTIRILMASI

Kömürdeki kükürt özel önemi olan bir sorundur. Zira kömür yakıldığı zaman oluşan kükürt gazları, kirliliğin kaynağıdır. Ayrıca, metal üretiminde kullanılan kömürde kükürt bulunması ürünlerin temiz olmasını getirmektedir. Bunların neticesi olarak araştırmalar, kömürün kullanılmadan önce kükürten arındırılması doğrultusundadır (88). Kömürler yaklaşık %4 kükürt içermektedirler. Kömürde kükürt, yapısal olarak, iki şekilde bulunmaktadır: Yaklaşık toplam kükürtün

%80'ini oluşturan organik olmayan sülfürler ki bunlar ana mineral olarak pirit, az miktarda piriyotit ve kalsiyum sülfatlarıdır. Kömürde geri kalan kükürtler ise organik yapı gösterenlerdir.

Kömürden kükürtün arındırılması, manganez yumrulandaki gibi hidrometalurjik bir yaklaşımla değil, gaz alma yöntemiyle olabilir. Bunun nedenleri aşağıda sıralanmaktadır:

1. Satmadan önce işleme sokulan kömürün suyunun geri alınması zorunluluğu pahalı bir işlem olabilir.
2. Sıvı ortamda kömürden kükürtün arındırılması prosesleri, karbonun yükseltgenmesi sonucu kömürde kalori değerinin düşmesine neden olmaktadır.
3. Sıvı ortamda kömürden kükürtün arındırılması prosesleri, organik yapıdaki kükürtü kömürden arındırma olanağına sahip değildir.
4. Önerilmiş bazı hidrometalurjik proseslerin bir görünümü tablo 2'de özetlenmiştir. Proseslerin hepsi basınç altında tank (reaktör) liçini önermektedir.

## 13. YÜZEY SULARINDAN MİNERALLERİN ÜRETİMİ

Yüzeysel sularından minerallerin kazanılması sadece hidrometalurjistleri değil aynı zamanda aşağıda belirtileceği gibi Cevher Zenginleştirme mühendislerini de ilgilendirmektedir. Lüt gölünde yapılan çalışmaların bir görünümü geçenlerde yayınlandı (89). Spesifik ağırlığı 1220 olan Lüt gölü suyunun kimyasal bileşimi litrede gram olarak şöyledir; Mg<sup>+2</sup> 41, Ca<sup>+2</sup> 17, Na<sup>+</sup> 40, K<sup>+</sup> 7.5, Cl<sup>-</sup> 215, Br<sup>-</sup> 5, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 0,65. Bir göl suyu işleme yöntemi akan şeması şekil 1 de verilmektedir. Göl suyu yaklaşık 130 km<sup>2</sup> alanı olan buhar-

laşmaya elverişli geniş havuzlara pompalanır. Toplam tuz derişikliği (konsantrasyonu) yaklaşık 350 gr/l ye ulaştığı zaman NaCl kristalleşmeye başlar ve su hacmi ilk değerinin yansına ininceye kadar buharlaşmaya bağlı olarak bu kristalleşme, devam eder. Bu devrede

NaCl in yaklaşık %90 ı ile CaSO<sub>4</sub> tın % 95 ten fazlası kristalleşir. Salamura(ana çözelti) sonra buharlaşmanın devam edeceği diğer, havuzlara taşınır ve karnolit (KCl, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) az miktarda NaCl ile beraber ayrılmaya başlar.

Tablo 2. Kömürden kükürdün hidrometalurjik proseslerle uzaklaştırılması

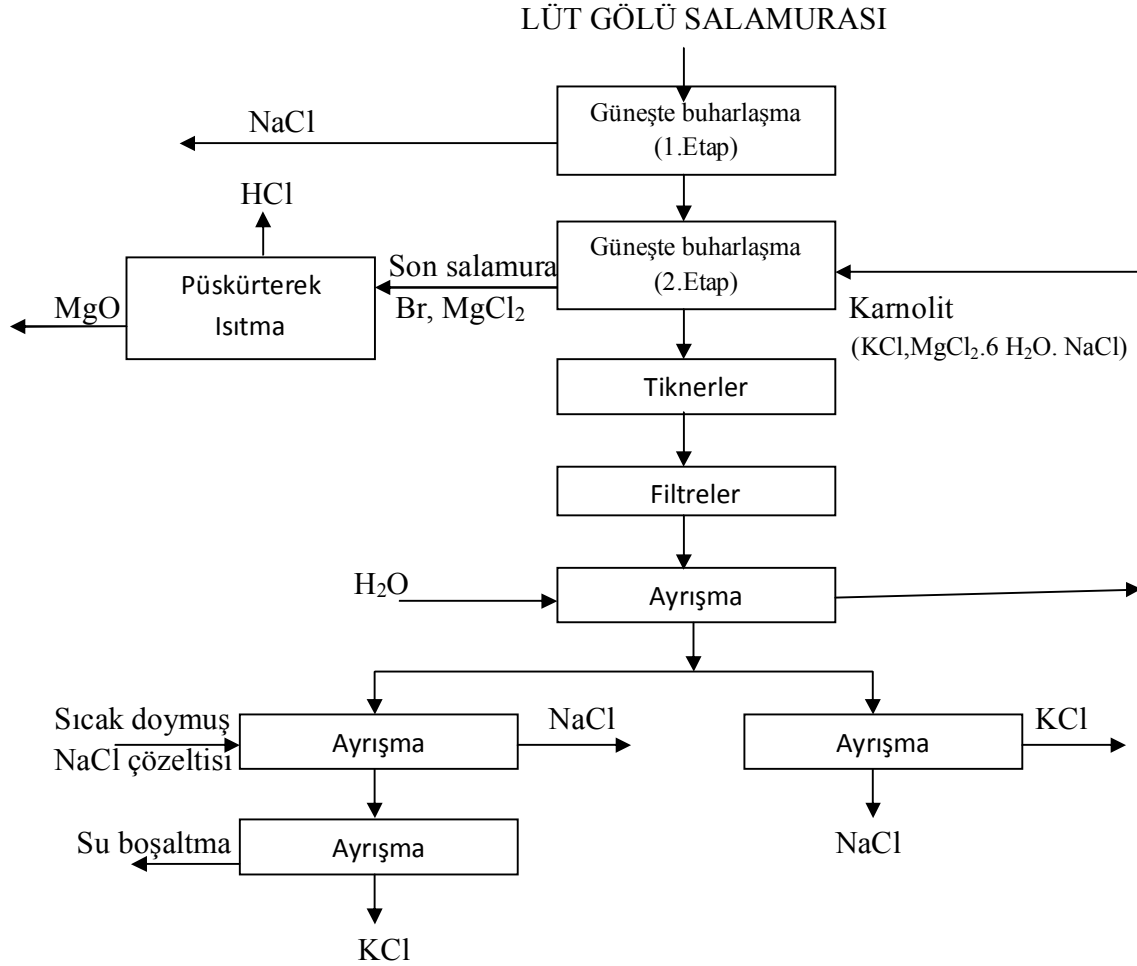
PROSES	ETKEN	SICAKLI K °C	BASINÇ	ÖZELLİKLER
Mayer	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	130	700	Liçte kullanılan etken oksijenle tekrar kazanılır. FeSO <sub>4</sub> fazlası kristalleştirilir veya çöktürülür.
Pittsburg Energy Research Center	Su+Hava	150-200	5500	FeSO <sub>4</sub> ün seyreltik asit çözeltisi oluşur.
Kennecort Ledgemant Laboratory	NH <sub>4</sub> OH+O <sub>2</sub>	130	2000	Karbonların yükseltgenmesinin sonucu olarak karbonatlar oluşur.
Iowa State University	%2Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	150	800	Oluşan asidi nötralize etmek için Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ilave edilir, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a dönüşür.
Batella Columbus	NaOH	250-350	4000-17000	Na <sub>2</sub> S oluşur. Bu önce CO <sub>2</sub> ile Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> a ve sonra CaO ile NaOH a dönüşür. Oluşan H <sub>2</sub> S kükürte dönüştürülür.

Az NaCl içeren karnolit çimentosu ayrıştırılır. Daha sonra % 10-20 katı(kristal) içeren karnolit çimentosu tikinerlere ve oradan da vakum filtrelerine pompalanır. Oluşan filtre çamuru saf KCl ve MgCl<sub>2</sub> üretiminde temel oluşturmaktadır.

İlk olarak, MgCl<sub>2</sub> su ile ortamdan uzaklaştırılır geriye katı fazda (KCl+NaCl) yani silvinit kalır.NaCl i KCl den ayırmak için iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntemde karışım sulandırılır ve KCl i yüzdürmek (flote etmek) için uzun zincirli yağlı aminler (long chain fatty amines) ilâve edilir. Burada cevher zenginleştirme mühendisliği önemli rol oynar. Diğer yöntemde ise, tuz karışımı sıcak doyunmuş NaCl çözeltisi ile liç edilir.

Sadece KCl kristalleşir çünkü KCl in Tikiner ve santrifüj filtreden sonra her iki tuza doyunmuş sıcak salamura soğutulur: suda çözünmesi, sıcaklık yükselmesi ile aniden artarak yükselmektedir. Halbuki NaCl in suda çözünmesi sıcaklıktan etkilenmeyip hemen hemen aynıdır.

Doymuş MgCl<sub>2</sub> çözeltisi buharlaştığında MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bisofit (bischofite) oluşur. Hegza hidratın ısıtılmasında katı kendi kristal suyunda ergir. Bu salamura sonra 800°C de bir tanka püskürtülerek MgO ve HCl e ayrıştırılır (hidrolize olur). Diğer klorürler yani NaCl, KCl ve CaCl<sub>2</sub> ayrışmamaktadır. Bu tuzlar MgO den yıkama ile ayrılırlar. Yıkama sonrasında MgO, Mg(OH)<sub>2</sub> e dönüşür daha sonra kurutulularak yeniden MgO e kalsine edilir ve sinterlenir.



**Şekil 1. Lüt gölü salamurası prosesinin basitleştirilmiş akım şeması**

## KAYNAKLAR

### Genel Eserler

1. K. Letowski, Principles of Hydrometallurgy, Domu Książki, Warsaw, 1975.
2. A.N. Zelikman, G.M. Voldman, and L.V. Belyaevskaya, Theory of Hydrometallurgical Processes Metallurgia, Moscow, 1875.
3. G.N. Dobrokhotov, Metallurgical Processes and Apparatus Leningrad Mining Institute, Leningrad, 1976.

### Özel Eserler

4. S.S. Nabochenko and V.I. Smirnov, Hydrometallurgy of Copper Metallurgyia, Moscow, 1974.
5. A. Yazawa and M. Eguchi, Hydrometallurgy and Waste Water Treatment, Kyoritsu Shuppan Press., Tokyo, 1975.
6. J.T. Wookcock, K.J. Henley and K.J. Cathro, Metallurgy of Gold and Silver with Special Reference to Other Precious Metals, Australian Mineral Foundation, Adelaide, 1976.

### **Genel Sempozyum ve Konferanslar**

7. Journées d'études, Anonymous, Caen, France, Mai 1976. Supplement to Industrie Minérale - Minéralurgique, 1977.

8. V.M. Arshinski, V.E. Klets, A.P. Nadolski I.K. Skobeev, and A.D. Mikhnev, editors, Physicochemical Studies in the Hydrometallurgy of Non-ferrous Metals, Polytechnic Institute, Irkutsk, USSR, 1975.

9. A. Burkin, editor. Leaching and Reduction in Hydrometallurgy, Inst, Min, & Met., London, 1975.

10. J. Cadec and T. Paces, editors, Proceedings International Symposium on Water - Rock Interaction, 1974, Ustred. Ustav. Geol., Prague, Czechoslovakia, 1976.

11. G.A. Davies and J.B. Scuffham, editors, Symposium on Hydrometallurgy, Inst. Chem. Engineers, London, 1975.

12. D.J.I. Evans and R.S. Shoemaker, editors, International Symposium on Hydrometallurgy, AIME, New York, 1973.

13. M.C. Kuhn et al., Chemistry of Metal Recovery from Natural Sources, Symposium held by the Division of Ind. & Eng. Chem. at the 175 Amer. Chem. Soc. Annual Meeting, Anaheim, Calif., March 1978.

14. B. Laskorin, editor, Hydrometallurgy: Autoclave Leaching, Sorption, Extraction, Proc. First All- Union Conf. on Hydrometallurgy, Moscow, 1974 (Publ. 1976), Nauka, Moscow.

15. MX Paylova, editor. Hydrometallurgy of Nonferrous and Rare Metals, Transl. from Russian by Freund Publ. House, Tel

Aviv, Israel, 1978. Russian original publ. in 1971 by the Uzbek Academy of Sciences.

### **Özel Sempozyum ve Konferanslar**

16. Anonymous, Proceedings of the Third Bauxite Symposium, Kingston, Jamaica, May 1975.

17. Anonymous, Symposium on Advances in Geology, Geochemistry, and Treatment of Bauxite, Dubrovnik, Octobre 1975, publ Yougoslave Acad. Sci. & Arts, Zagreb, 1976.

18. F.F. Aplan et al, editors, Solutions Mining, Proc. Symp. Dallas, Texas, AIME, New York, 1974.

19. L.E. Murr, A.E. Torma and J.A. Brierly, editors, Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena, Academic, 1978.

20. W.Schwartz, editor, Conference on Bacterial Leaching, Verlag Chemle, Weiheim, 1977.

21. R. Winand, International Symposium on Chloride Hydrometallurgy, Benelux, Métal-lurgie, Brussels, September 1977.

### **Solvent Ekstrakstyon Sempozyum ve Konferanslari**

22. Symposium on Solvent Ion Exchange, Arizona Section, Amer. Inst. Chem. Engineers, Tucson, Arizona, 1973.

23. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974, 3 volumes. Publ. by Society of Chemical Industry, London, 1974.

24. Interaction Between Solvent Extraction and Electrochemical Technology, London, 1975.



25. The Aqueous/Organic Interface and Its Role in Solvent Extraction, London 1976.

26. The Theory and Practice of Ion Exchange, Cambridge, England, 1976.

27. International Solvent Extraction Conference, Toronto, 1977.

### **Yayınlanmış Makaleler**

28. J.C. Agarwal et al., «Comparative Analyses of Hydrometallurgical Processes», paper presented at the Can. Inst. Min. & Met. 7th. Annual Hydrometallurgy Meeting, Vancouver, B.C., August 1977.

29. J.C. Agarwal, H.W. Flood and N. Beecher, «Preliminary Economic Analysis for Hydrometallurgical Processes», J. Metals 26 (1), 26-33, 1974.

30. R.D. Agrawal, «Leaching of Metal Sulfides», Metal & Minerals Review 15 (5), 1-9, 1977.

31. R.G. Bautista, «Hydrometallurgy», Advances in Chem. Eng. 9, 1-110, 1974.

32. M. Brandela, «Hydromineralurgie», Ind. Minérale-Mineralurgie (Supplement), 7-33, 1977 April

33. W.H. Drescher, J. Dasher, F. Brown and F.F. Davis, «Decision Factors in Choosing Between Pyro and Hydro-Processes», Paper presented at the Soc. Min. Eng. AIME Meeting, Acapulco, Mexico, September 22-25, 1974.

34. L. Gandon, «Procédés de traitement de latérites par chloruration», Ind. Minérale-Mineralurgie, 114-126, 1977 May.

35. F. Habashi, «Hydrometallurgy - Its Past, Present, and Future», Proc. Intern. Metal Set Conf., Varanasi, India, 1977.

36. M.L. Jansen and D.A. Milligan, «Developments in Sulfur Disposal

Techniques in Hydrometallurgy», J. Metals 27 (1), 13-23, 1975.

37. B.C. Kirby and X.A. Barclay, «Extraction Processes for Low-Grade Ores», Trans. Soc. Spa. Eng. AIME, 42-47, 1975 June.

38. B.C. Kirby and A.S. Prokopovitch, «Technological Insurance Against Shortage In Minerals and Metals», Science 191, 713 - 719, 1976.

39. G. Kumar, «Impact of Hydrometallurgy on the Production of Nonferrous Metals», Trans. SAEST 11 (1), 207-236, 1976, and 11 (2), 295-313, 1976;

40. K.A. Natarajan and I. Iwasaki, «Eh Measurements in Hydrometallurgical Systems», Minerals Sci. & Eng. 6 (1), 35-44, 1974.

41. J.B. Rosenbaum, «Minerals Extraction and Processing: New Developments» Science 191, 720 - 723, 1976.

42. V.S. Sastri and D.J. Mackinnon, «Some Effects, of Ultrasonics and Their Applications in Processing Metallic Ores», Report MRP/MSL 76-71, 1976, Canada Energy, Mines and Resources, Ottawa.

### **Alumina**

43. N.W. Bliss, «Non - bauxite Sources of Alumina - A Survey of Canadian Potential», Bull Can. Inst. Min. & Met. 75-85, 1976.

44. S.H. Patterson, «Aluminum from Bauxite: Are There Alternatives», Amer. Scientist 65, 345-351, 1977.

45. A.A. Winer, «Sources of Canadian Non-bauxite Alumina», Rept. MRP/MSL 77-130, Canada Energy, Mines and Resources, Ottawa, 1977.

46. J. Cohen and H. Mercier, «Recovery

of Alumina from Non - Bauxite Aluminum Bearing Raw Materials», pp. 3-18 in Light Metals 1976, Vol.2, edited by S.R. Leavitt, AIME, New York, 1976.

### **Bakır**

47. W.R. Hopkins and A.J. Lynch, «Anamax Plant: A New US Dimension in Solvent Extraction», Eng. & Min. J. 178, (2) 56-64 1977.

48. F. Habashi, Chalcopyrite - Its Chemistry and Metallurgy, McGraw Hill, New York - Dusseldorf, 1978.

49. J.C. Hurbert, J.M. Reimers, H.H. Kelong, and J. Dasher, «New Copper Extraction Processes», J. Metals 26 (8), 16-24, 1974.

50. A.V. Osina and Yu. S. Press, «State of the Hydrometallurgical Treatment of Copper Sulfide Raw Material in Foreign Countries», Tsvetn. Met. (3), 25-30, 1978. CA 88 195 114 m.

51. M.J.E. Wadsworth et al., «Advanced Chemical Processing of Copper Sulfide Concentrates», pp. 55-63 in Vol. 3, Proc. Symp. Research Applied to National Needs, National Science Foundation, Washington, D.C., 1977.

52. J.C. Yannopoulos and J.C. Agarwal, editors, Extractive Metallurgy of copper, Vol. 2, Hydrometallurgy and Electrowinning, AIME, New York, 1976.

53. J.H. McNamara et al., «A Hydrometallurgical Process for the Extraction of Copper», Paper presented at AIME meeting, Denver, Colorado, February, 1978. Avail, from Cyprus Metallurgical Processes Corp., Tucson, Arizona, USA.

54. G.M. Swinkels et al., «The Sherrit-Cominco Copper Process», Bull. Can.

Inst. Min.&Met.71(1970), 105-139, 1978.

### **Altın ve Gümüş**

55. D.M. Duncan and T.J. Smolik, «How Cortez Gold Mines Heap – Leached Low Grade Gold Ore at Two Nevada Properties», Eng. & Min. J. 178 (7) 65-69, 1977.

### **İlmenit**

56. K. Meyer and H. Pietsch, «Marine Sulfenlagerstätten, eine Basis für interessante Industrieprojekte - Titan dioxid und seine Herstellung», Erzmetall 27 (7/8), 345-350, 1974.

57. N.R. Immartino, «Beneficiated Ilmenite Process Recycles HCl leach Liquor», Chem. Eng. 100 -101, 1976 May 24.

58. H.N. Sinha, «Murso Process for Producing Rutile Substitute», pp.233-245 in Titanium Science & Technology, vol 1, ed. by R.X. Jaffee and H.M. Burke, Plenum Press, New York - London, 1973.

59. M. Robinson, F. Clamp, D. B. Mobbs, and R.V. Pearse, «The Laporte High-Efficiency Ilmenite Beneficiation Process», pp. 89 - 96 in Advance in Extractive Metallurgy; edited by M. J. Jones, Inst. Min & Met., London, 1977.

### **Manganez Yumruları**

60. J.C. Agarwal et al., «Processing of Ocean Nodules : A Technical and Economical Review», J. Metals 28, (4) 24 - 31, 1976.

61. P. Faugeras, «Traitement chimique des nodules sour-marins en vue d'une exploitation industrielle», Industrie minière-Minérallurgie, 213-222, 1977, June.

62. A. Granville, «The Recovery of Deep-

Sea Minerals : Problems and Prospects», *Minerals Sci. & Eng.* 7 (3), 170-188, 1975.

63. G. Hubred, «Deep-Sea Manganese Modules: A Review of the Literature», *Minerals Sol & Eng.* 7 (1), 71-85, 1975.

64. P. Halbach, «Verleich Stofflicher Eigenschaften Limnischer und mariner Mangankollen», *Erzmetall* 27 (4), 161-168, 1974.

65. D.R. Horn ed., Conference on Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor, New York, Jan. 1972, Office for the International Decade of Ocean Exploration, Washington, D. C., 1972.

66. C. Kruppa, ed., *Interocean Int. Kongr. Ausstellung Meeresforschung und Meeresnutzung*, 2nd, vols., Scharf-Verlag Erik Blunefeld, Hamburg, Germany, 1973.

67. S.V. Margolis and R.G. Burns, «Pacific Deep-Sea Manganese Nodules: Their Distribution, Composition and Origin», *Ann. Rev. Earth & Planetary Sci.* 4, 229 - 263, 1976.

68. J.E. Mielkel, *Océan Manganese Nodules*, Gov. Pub. Office, Washington, D.C., 1975.

69. J.S. Tooms, C.P. Summerhayes, and D.C. Cronan, «Geochemistry of Marine Phosphate and Manganese Deposits», *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* 7 49 -100, 1969.

70. G. Hanig and M.J. Meixner, «Drucklagung von Mangankollen mit Schwefelsäure», *Erzmetall* 27 (7/8), 335-340, 1974.

71. K.H. Schwarz and U. Boin, «Verarbeitung von Mangankollen unter Einsatz Schwefelhaltiger Reagenzien», *Erzmetall* 27 (7/8), 341-345, 1974.

72. M.J. Burzminski, Q. Fernando, and

H. Zeitlen, «Extraction of Copper and Nickel from Deep-Sea Ferromanganese Nodules», *Anal. Chem.* 50, (8), 1177-80, 1978.

73. D.W. Fuersteanu, A.P. Herring and M. Hoover, «Characterization and Extraction of Metals from Sea Floor Manganese Nodules», *Trans. Soc. Min. Eng. AIME* 254, 205-211, 1973.

74. K.N. Han and D. Fuersteanu, «Preferential Acid Leaching of Nickel, Copper, and Cobalt from Ocean Floor Manganese Nodules», *Inst. Min. & Met. Trans. Sect. C.* 105-110, 1975.

#### **Civa**

75. F. A. Calvo and F. Alonso, «Recovery of Mercury from its minerals by Oxidation in Aqueous Media», pp. 327- 342, In *Congreso International del Mercurio*, volume 1, Barcelona, Spain, 1974.

76. A. de la Cuadra et al., «Cinnabar Leaching in a Chloride Medium Using Oxygen as Oxidizer», pp. 369-876, in *Congreso international del Mercurio*, volume 1, Barcelona, Spain, 1974.

#### **Nikel**

77. R.W. Hoppe, «Amax's Port Nickel Refines the Only Pure Nickel in the US», *Eng. & Min. J.* 178, (5), 76-79, 1977.

#### **Kalay**

78. G. Holt and D. Pearson, «Hydrometallurgical Process for Recovery of Tin from Low - Grade Concentrates», *Trans. Inst. Min. & Met.* 86, C77- C81, 1977.

79. D. Pearson et al., «Development of a Hydrometallurgical Process for Tin Recovery from Low-Grade Concentrates» *Trans. Inst. Min. & Met.* 86, C140-C146 (1977), *ibid* 86, C175-C185, 1977.

## Uranyum

80. Uranium Ore Processing, Proc. Advisory Group Meetingin Washington, November 24-26, 1975, Intern. At. Energy Agency, Vienna, 1976.

81) DA. O'Sullivan, «New Processes Will Boost Uranium Recovery», Chem. & Eng. News 54, 19 - 20, 1976 Oct. 4.

82. J.N. Brooke, «Uranium Recovery from Copper Leaching Operations», Min. Congr. J. 63, (8), 38-41, 1977.

83. R.C. Ross, «Uranium Recovery from Phosphoric Acid Nears Reality as a Commercial Uranium Source», Eng. & Min. J. 176, (12), 80-85, 1975.

84. R.J. Ring, «Recovery of Byproduct Uranium from the Manufacture of Phosphate Fertilizers», At. Energy Australia 20 (1), 12-20, 1977.

85. Processus métallurgiques de lixiviation sous pression dans le réacteur tubulaire, Lurqi Information Expres, C1242/6, 77.

## Çinko

86. A.R. Gordon and R.W. Pickering, «Improved Leaching Technologies in the Electrolytic Zinc Industry», Metall. Trans. 68, 43-53, 1975.

87. B.N. Doyle et at, «Acid Pressure Leaching of Zinc Concentrates with Elemental Sulfur as a By - Product», Xlth Mining & Metallurgical Congress, Hong Kong, 1978.

## Kömürden Kükürtün Arındırılması

88. I.D. Wheelock, ed., Coal Desulfurization, ACS Symp. Ser. No. 64., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1977.

## Yüzey Sularından Minerallerin Eldesi

89. J.A. Epstein, «Utilization of the Dead Sea Minerals», «Hydrometallurgy 2, 1 -10, 1976.