

# Hidrometalürji ve Elektrometalürjideki Gelişmeler

Ali Fuat ÇAKIR\*  
Fuat Yavuz BOR\*\*

Hidro - ve elektrometalürjik yöntemlerin bakır üretim metalürj isindeki yeri «Bakır metalürjisine genel bakış ve pirometalürjideki gelişmeler» yazısında belirlenmiştir. Bu yazıda ise, özellikle hidrometalürjik ve elektrometalürjik proseslerdeki gelişme ve yeniliklere değinilecektir.

## I. HİDROMETALÜRJİDEKİ GELİŞMELER

Klasik bakır hidrometalürjisi, düşük tenörlü cevher ve madencilik işlem artıklarındaki bakır minerallerinin uygun sıvılarla çözümlendirilmesine, yani liçine dayanır. Metal yüklü liç solüsyonlarından bakır, hurda veya sünger-demir ile çöktürülerek veya elektroliz yolu ile kazanılır.

Liç işlemi başlıca şu şekillerde yapılır :

a) **Yerinde (in-situ) liç** : Cevher, bulunduğu yerde ve çok basit bazı madencilik işlemlerini takiben liç edilir.

b) **Yığma liç** : Cevher, madencilik işlemleri ile bulunduğu yerden çıkartılıp, tabanı geçirgen olmayan bir bölgeye yığılır ve üzerine liç solüsyonu dökülerek liç edilir.

c) **Süzülme (perkolasyon) liçi** : Kıvrılmış cevher büyük tanklara doldurularak ve liç solüsyonu aşağıdan yukarı ve-

ya ters yönde hareket ettirilerek liç edilir.

d) **Karıştırma liçi** : Öğütülmüş cevher veya konsantre, tanklar içinde liç solüsyonu ile karıştırılarak liç edilir.

Genel olarak kullanılan liç solüsyonları, silisli gang içeren bakır cevherleri için sülfürik asit, karbonatlı gang içerenler veya nabit bakır için ise amonyaklı solüsyonlardır. Bunlar içinde en uygun olarak tatbik edileni asit liçtir.

Günümüzde hidrometalürjinin bakır üretim metalürj isindeki rolü ve yeri gittikçe büyümektedir. Örneğin, A.B.D. 1960 da üretilen birincil bakırın % 3 ü (150.000 T) hidrometalürjik yöntemlerle elde edilirken, bu değer 1975 de % 15 e ulaşması beklenmektedir (1). Gelecekte ise bu oranın daha da artacağı tahmin edilmektedir. Bu artışın nedenlerini şu şekilde özetleyebiliriz :

a) Günümüzde yaklaşık olarak yılda 8-9 milyon ton olan dünya bakır tüketimi, büyük bir ihtimal ile asrın sonunda, bu değer dördü katına erişecektir (2). Yüksek bakır ihtiyacı ise kompleks cevherlerin ve düşük tenörlü yatakların işletilmesini mecbur kılacaktır. Sonucu tipdeki cevherlerden bakır üretimi ise, yalnız hidrometalürjik yöntemlerle ekonomik olmaktadır.

\* Dr. Y. Mühendis, I.T.Ü. Maden Fakültesi, Tatbiki Metalürji Kürsüsü — İSTANBUL.

\*\* Doç. Dr. Ing., I.T.Ü. Maden Fakültesi, Tatbiki Metalürji Kürsüsü — İSTANBUL.

b) Sülfürlü cevherlerden pirometalürjik yöntemlerle metal üretimi sırasında meydana gelen SO<sub>2</sub>İİ baca gazları genel olarak atmosfere bırakılmaktadır. SO<sub>2</sub>H gazlar ise, gerek insanlar ve yapıtlar gerekse bitki ve hayvanlar üzerinde, günümüzde artık ihmal edilmesi imkânsız zararlara sebebiyet vermektedirler. Bu nedenle atmosferi kirletmeyen ve ortama verebileceği zarar daha kolay sınırlanıp kontrol altına alınabilen hidrometalürjik yöntemler, bakır üretim metalürjisinde önem kazanmaktadırlar. Pirometalürjik yöntemlerle ekonomik olarak muamele edilebilen bakır konsantrelerinden dahi bakırın gelecekte hidrometalürjik usullerle üretimine geçilmesi olanağı fazladır (3).

II nci Dünya Savaşından bu yana, bakır hidrometalürji isinde tatbikat sahasına ulaşmış veya çok kısa zamanda ulaşma şansı büyük yöntemleri üç grupta inceleyebiliriz :

1 — Daha büyük - daha iyi yöntemler

2 — Prensipl olarak eski, mühendislik tatbikatı yönünden yeni yöntemler,

3 — Prensipl yönünden yeni yöntemler :

### **1.1. Daha Büyük - Daha İyi Yöntemler :**

Bu bölümde, öteden beri tatbik edilgelelen fakat teknolojideki gelişmeler veya işlemin daha iyi anlaşılması nedeni ile günümüzde "daha büyük oranda ve daha randımanlı bir şekilde uygulanan yöntemlerin en önemlileri incelenecektir. Bunları şöyle sıralayabiliriz:

1) Yerinde liçte gelişmeler ve atom bombasından istifade yolları.

2) Yığıma liçte gelişmeler.

3) Bakretillerin, minerallin liçine etkileri.

### **1.1.1. Yerinde liç'te gelişmeler ve atom bombasından istifade yolları.**

Klasik tatbikatta yerinde liç, terk edilmiş madenlerden veya düşük tenörlü oksitli cevher yataklarından sülfürik asitli liç solüsyonu yardımı ile bakır kazanmağa dayanır. Cevherin gözenekli, kırıklı olması, buna karşılık yantaşın geçirgen olmaması, bu yöntemin uygulanabilmesi için gerekli ön şartlardandır. Günümüzde bu tür liçe daha da önem verilmiştir. Örneğin, Ranchers Exploration Corp. (A.B.D.) 33.000 ton metalik bakır içeren % 8 Cu luk bir oksitli bakır yatağını alışlagelmiş patlayıcı maddeler yardımıyla yeraltında parçalayarak sülfürik asit ile yerinde liç hazırlıklarına başlamıştır (4). Aynı şekilde American Smelting and Refining Corp. ve Dow Chemical Corp. un Dowell bölümü Florence, Arizona'da (ABD) 360 m derinlikte ve 150 - 200.000 T metalik bakır içeren yatağın yine sülfürik asit ile yerinde liçi için hazırlığa girişmişlerdir (5).

Yerinde liç konusunda yapılan çalışmaların en ilginç, 1967 senesinde Kennecott Copper Corp. un A.B.D. Atomik Enerji Komisyonuna Safford, Arizona civarındaki düşük tenörlü bakır cevherlerini, önce yeraltında patlatılacak atom bombası ile parçalayıp kırmak, ve bunu takiben yerinde liç etmek yolunda yaptığı tekliftir (1). İlk hesaplar, atomik parçalanma yardımı ile % 0.2 Cu içeren yatakların dahi ekonomik olarak işletilebileceğini göstermiştir. Patlamadan sonra 10 yıllık bir liç programının uygulanması sırasında kilo başına liç maliyeti, eğer yıllık üretim 4500 ton olursa 37 cent, 450 ton olursa 54 cent olarak hesaplanmıştır. Halen bu tip projeler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır ve radyo aktivitenin yeraltı sularına ve genel olarak ortama tesiri anlaşıldıktan sonra, uygulama alanındaki çalışmalara geçilebilecektir.

### 1.1.2. Yığma liç'te gelişmeler:

Hidrometalürjik yöntemlerle üretilen bakırm çok büyük bir oranı, düşük tenörlü cevherlerin veya madencilik artıklarının yığma liçine dayanmaktadır.

Günümüzde yığma liçe artan alâkayı bu tip üretimde, kazamlan bakır başına yapılan ön yatırımın azlığına, düşük işçilik masrafına ve metodun basit ve sürekli (continuous) bir yöntem olmasına, yetişmiş ve dikkatli elemanların nezaretine ihtiyaç göstermemesine bağlayabiliriz (6).

Eskiden yığma liç için bir «randıman» kavramından söz edilmezken ve ne elde edilirse onunla yetinilirken, günümüzde, cevher yığınlarından en kısa zamanda maksimum metal üretimi amaç olmuştur. Bu nedenle yığma liçe tesir eden fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler incelenmiş ve incelenmektedir.

Yerinde liç'te, randımanı artıran faktörler (7) arasında yığınların çok iyi havalandırılması, liç solüsyonunun kısa devreler yapmadan yığının her tarafına eşit olarak dağılması ve solüsyonun asitliğinin, içindeki demirin çökmesine engel olacak kadar yüksek olması veya so-

lüsyonun bu iyonlardan kısmen temizlenmesi (8) sayılabilir.

Günümüzde parmak şeklinde, üzerinde bir kamyonun dönebileceği genişlikte, 9-15 m. yükseklikte ve birkaç yüz metre uzunlukta yığınlar rağbettedir. Bu yığnlara liç solüsyonu plâstik borularla getirilip püskürtülmekte . ve yığın, havalandırmayı temin için, sık aralıklarla delinmektedir. Solüsyon akış hızı ortalama 5 İt/saat m<sup>2</sup> dir. Sülfürlü mineral yığınlarından bakır, daha zor ve uzun sürede kazanılmaktadır. Liç edilen bir yığm üzerine tekrar malzeme yığarak liçe yeni baştan başlamak mümkündür.

### 1.1.3. Bakterilerin minerallerin liçine etkileri :

1947 yılında, Colmer ve Hinkle ilk defa sülfürlü minerallerin liçinde bakterinin de rol oynadıklarını ispatlamışlardır (9). Bunu takiben yapılan çalışmalar, bilhassa, bakır ve uranyum madenlerinden, çıkan suların bakterilerle yüklü olduklarını göstermiştir. Tablo : 1 de maden sularında bulunan en önemli bakteriler, bunların yaşamaları için gerekli enerji kaynakları ve en fazla buldukları pH aralıkları verilmiştir.

**TABLO : 1 — Hidrometalürjide önemli bakteriler ve özellikleri.**

Bakterilerin Adı	Enerji Kaynağı	en çok bulunduğu pH aralığı
Thiobacillus thiooxidans	S, SO <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = ün oksidasyonu	2 — 3.5
Thiobacillus ferrooxidans	Fe <sup>++</sup> , S <sup>=</sup> , S, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup> ün oksidasyonu	2 — 3,5
Ferrobacillus ferrooxidans	Fe <sup>++</sup> nin oksidasyonu	2 — 4.6
Ferrobacillus sulfoxidans	S, Fe <sup>++</sup> nin oksidasyonu	asit

Son yıllardaki çalışmalar ise, metal değerleri yerinde ve yığma; liç ile kazanılmak istenilen düşük tenörlü cevher veya madencilik artıklarından metal üretimini hızlandırmak için bakterilerin optimum şekilde nasıl kullanılması gerektiği problemine yönelmiştir. Hâlen bakır üretim metalürjisinde yalnız bakterilerle liçe dayanarak kurulmuş bir tesis yoktur; fakat bütün yerinde ve yığma liç işlemlerinde bakterilerin önemli rol oynadıkları tespit edilmiştir. Gelecekte, Biyoloji Mühendisliğindeki aşamalar «yalnız bakteriler yardımı ile liç» yapan tesislerin kurulmasını mümkün kılabilir.

Tablo : 1 de gösterilen bakteriler enerjilerini inorganik maddelerin oksidasyonu ile elde ederler, yaşamaları için oksijene ihtiyaçları vardır ve asit ortamda dayanıklıdırlar. Maksimum etkinlikleri 35°C civarında görülür. 10°Cm altındaki sıcaklıklarda yalnız faaliyetlerinin durmasma karşılık, 50°Cm üzerindeki sıcaklıklarda ölürler.

Sülfürlü bakır minerallerin üzerinde yapılan deneylere dayanılarak bakterilerin liç sırasındaki rolünün, iki değerli demiri üç değerli hale oksitlemede katalizör olduğu ve liç işlemini ise bakterilerin değil, böylece meydana gelen ferrik sülfatın yaptığı ileri sürülmektedir. Bakterilerin metal sülfürlerinin sülfürünü oksitleyebilecekleri bilinmesine rağmen, bu mekanizmanın uygulamada önemli bir yer tuttuğu iddiası ise hâlen kesin olarak ispatlanmış değildir.

Yığınlarda veya yerinde liç işleminde bakterilerin etkisini arttırmak için tavsiye edilenler, sistemin çok iyi havalandırılmasını ve solüsyonun daha iyi ve homojen şekilde dolaşımını temin etmektir. Günümüzde A.B.D. de Kennecott Copper Corp. şirketinin yığma liç yaptığı madenlerde, liçin hızlandırılmasında bakterilerden faydalanılmaktadır (10).

## 1.2. Prensip Olarak Eski, Mühendislik Tatbikatı Yönünden Yeni Yöntemler :

Bu kısımda, ötedenberi tatbik edilgelelen yöntemlerin yeni mühendislik çizimi sonucu çalışma randımanlarının artırılması ve daha ekonomik hale getirilmesi veya bilinen bazı yöntemlerin yepyeni bir şekilde birleştirilmesiyle geliştirilen yeni yöntemlerden bahsedilecektir. Bunlardan birincisine örnek, bakırın demirle çöktürülmesinde kullanılan «konik çöktürücüler», ikincisine ise «liç çöktürme - flotasyon» yöntemidir.

### 1.2.1. Çöktürme tesislerindeki gelişmeler :

Yerinde, yığma veya süzülme liçi sonucu elde edilen ve litrede 0,4 ~ 4 gr. arası bakır iyonu içeren sülfürik asitli solüsyonlardan metalik bakır, hurda demir, sünger demir veya demir tozu ile çöktürülerek kazanılır. Teorik olarak bir kilo bakırı çöktürmek için 0.88 kg. demir gerekli ise de tatbikatta, sülfürik asit ve ferrik sülfatın demir üzerindeki etkisi nedeniyle bu harcama 1.3 ilâ 4 kg. arasında değişmektedir. Klasik çöktürme tesislerinde 150 m. ye ulaşabilen uzunlukta, 1.2 ~ 2.5 m. genişlik ve 0.30 ~ 1.2 m. derinlikte tahtadan veya betondan yapılmış tekneler ve hurda demir (bilhassa kalayı alınmış konserve kutuları) kullanılmaktadır. Son yıllardaki çalışmalar, çöktürme işleminin

- • — daha iyi bir mühendislik çizim ürünü kaplarda ve

— daha iyi özelliklere sahip çöktürücülerle yapılmasına doğru yönelmiştir.

Bunlardan birincisine örnek, Almanya'da Duisburger Kupferhütte de kullanılan «döner tambur (11)» ve A.B.D. de Kennecott Copper Corp. un Utah Bakır Bölümünde uyguladığı «konik çöktürücü» lerdir (12, 13, 14).

Daha iyi özelliklere sahip çöktürücü olarak da, demir veya demir tozu belirtilebilir.

Duisburger Kupferhütte de kullanılan döner tambur armut şekilli, çelik gövdeli ve tuğla astarlıdır. Yüklü solüsyon ve hurda demir üstten tambura şarj edilir. Bakır çökelerek sıyrılmış solüsyon ile beraber alttan dışarı bırakılır ve filtre edilerek solüsyondan ayrılır.

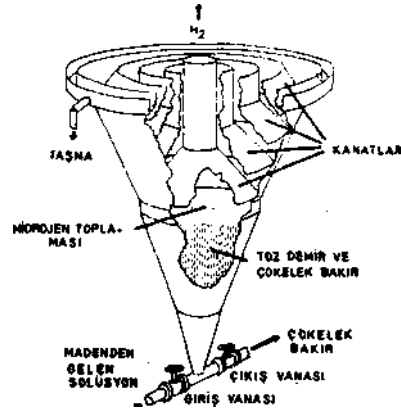
Döner tambur metodunun sakıncaları arasında, büyük miktarda çöktürücüyü devamlı hareket ettirecek mekanik tesislerin kurulması, bakımı, devamlı dönme hareketinin açığa çıkan bakırın bir kısmını öğütüp koloidal boyuta indirmesi sayılabilir.

Kennecott Copper Corp. (A. B. D.) araştırmacılarının geliştirdiği konik çöktürücüler ise, kullandıkları demirin cinsine göre iki tiptirler.

- 1 — Hurda demir kullananlar, ki halen bunlar şirketin Utah Bakır Bölümünde tatbikata konmuşlardır (13).
- 2 — Demir tozu kullananlar, ki bunlar da demir tozunun hurda demirden daha ekonomik olabileceği hallerde kullanılacaklardır (14).

Her iki tip çöktürücünün de prensibi aynıdır. Tepe kısmı aşağıda olan koninin dar ucundan basınçla sisteme verilen yüklü solüsyon gittikçe koninin daha genişleyen kesitlerinde yukarı yükselirken, hurda demir veya demir tozu ile temas gelmektedir. Açığa çıkan bakır, solüsyonun hızı nedeniyle, hurda demir veya demir tozu yüzeyine yapışmadan oradan ayrılmakta ve çöktürücünün yüzeyini yeni reaksiyonlara açık bırakmaktadır. İşlem sırasında sülfürik asidin demir üzerine etkisi ile açığa çıkan hidrojen gazı da, solüsyon içindeki erimiş oksijen miktarını azaltarak ferrik sülfat teşekkülünü kısıtlamaktadır. Böylece ferrik sülfatın demir üzerine etkisi ile meydana gelen demir sülfatı miktarı da azaltılmaktadır.

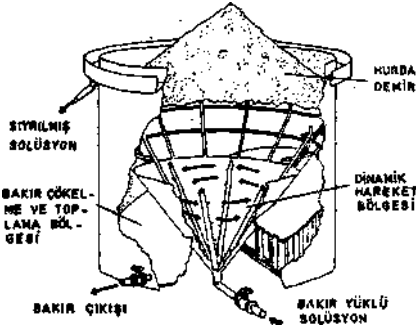
Hidrojen gaz basıncının azalması ise çöktürücü, yani demir miktarının azalmasını haber verdiği için, demir tozu kullanılması halinde bu özellikten proses kontrol aracı olarak da istifade edilmektedir.



ŞEKİL ; 1 HURDA DEMİR KULLANAN KONİK ÇÖKTÜRÜCÜ (13)

Şekil -1 de hurda demir kullanan konik çöktürücü görülmektedir. Yüklü solüsyon tabandan yukarı doğru uzanan borular üzerindeki deliklerden radyal olarak hurda demir üzerine fışkırtılmaktadır. Solüsyon yukarı yükselirken bakır çökeleğini de beraberinde sürüklemekte ve koninin üst kısmındaki elekli telden koninin dışına taşmaktadır. Bakır tanelikleri, eğimli olarak yerleştirilmiş «bakır çökeltme ve toplama bölgesinde» toplanmaktadırlar. Sıyrılmış solüsyon sistemin üstünden, toplanan bakır da aşağıdan alınmaktadır.

Yeni yöntemle, elde edilen bir kilo bakır için sarf edilen demir miktarı 1.5 kg. kadardır. Çökelek bakır analizi ise şu değerleri vermiştir : % 90 ~ 95 Cu, 0.1 ~ 0.2 % Fe, % 0.1 ~ 0.2 Si, %0.1 ~ 0.2 Al ve geri kalan oksijen. İşlem sırasında liç solüsyonundan bakır kazanma randımanı % 89.7 ~ % 95 arasındadır. Konik çöktürücülerde 0.2 ~ 2 gr/lit bakır içeren solüsyonlardan bakır yaklaşık olarak aynı randımanla çöktürülebilmektedir.



ŞEKİL : 2 TOZ DEMİR KULLANAN KONİK ÇÖKTÜRÜCÜ (11).

Şekil-2 de, toz demir kullanan konik çöktürücü görülmektedir. Koninin aşağısından tazyikle verilen yüklü solüsyonun hızının etkisi ile toz demir, koninin her noktasında süspansiyon halinde kalmaktadır. Meydana gelen hidrojen gazı kabarcıkları koni üzerindeki özel kanatların tesiri ile, üst kesitin ortasına doğru yönlenmektedirler. Bu hareket sırasında kabarcıklar, yüzeylerine yapışan bakır parçalarını da beraberlerinde sürüklemektedirler. Bakır sıyrılmış solüsyon, koninin üst kesitinde yanlardan taşma yolu ile sistemden ayrılmaktadır. Bakır parçaları, hidrojen gazının da etkisi ile kesitin orta bölümünde toplandıkları için taşan sıyrılmış solüsyon, beraberinde bakır taneciklerini sürüklemektedir. Konik çöktürücü üzerine ters yerleştirilmiş bir diğer konide hidrojen gazı toplanmakta ve gaz basıncına hassas bir alet, bu bölgedeki basıncın azalması halinde bunun sistemdeki demirin tamamen kullanıldığına işaret ettiğini bilerek koniyi otomatik olarak boşaltmakta ve yeni bir toz demir yüklemesi yaparak sisteme tekrar solüsyon kabul etmektedir.

Yapılan deneylerde bir kilo bakır başına sarfedilen demir 0.9 kg bulunmuştur ve bu, teorik değere çok yakındır. Çöktürücü olarak % 95 in üzerinde demir içeren tozlar kullanılması halinde elde edilen çökelek bakırdaki bakır miktarı % 95 in üzerindedir.

Klasik tatbikatta çöktürücü olarak kullanılan demir, genel olarak kalayı alınmış konserve kutularıdır. Liç-çöktürme-flotasyon yönteminde veya konik çöktürücülerde ise, doğranmış ve çok ince parçalara kesilmiş hurda demir veya demir tozu kullanılır. Sünger demir, en önemli demir tozu kaynağıdır ve manyetit konsantrelerinin, demir cevheri veya pirit küllerinin doğrudan redüksiyonu sonucu elde edilmektedir.

### 1.2.2. Liç - çöktürme • flotasyon yöntemi

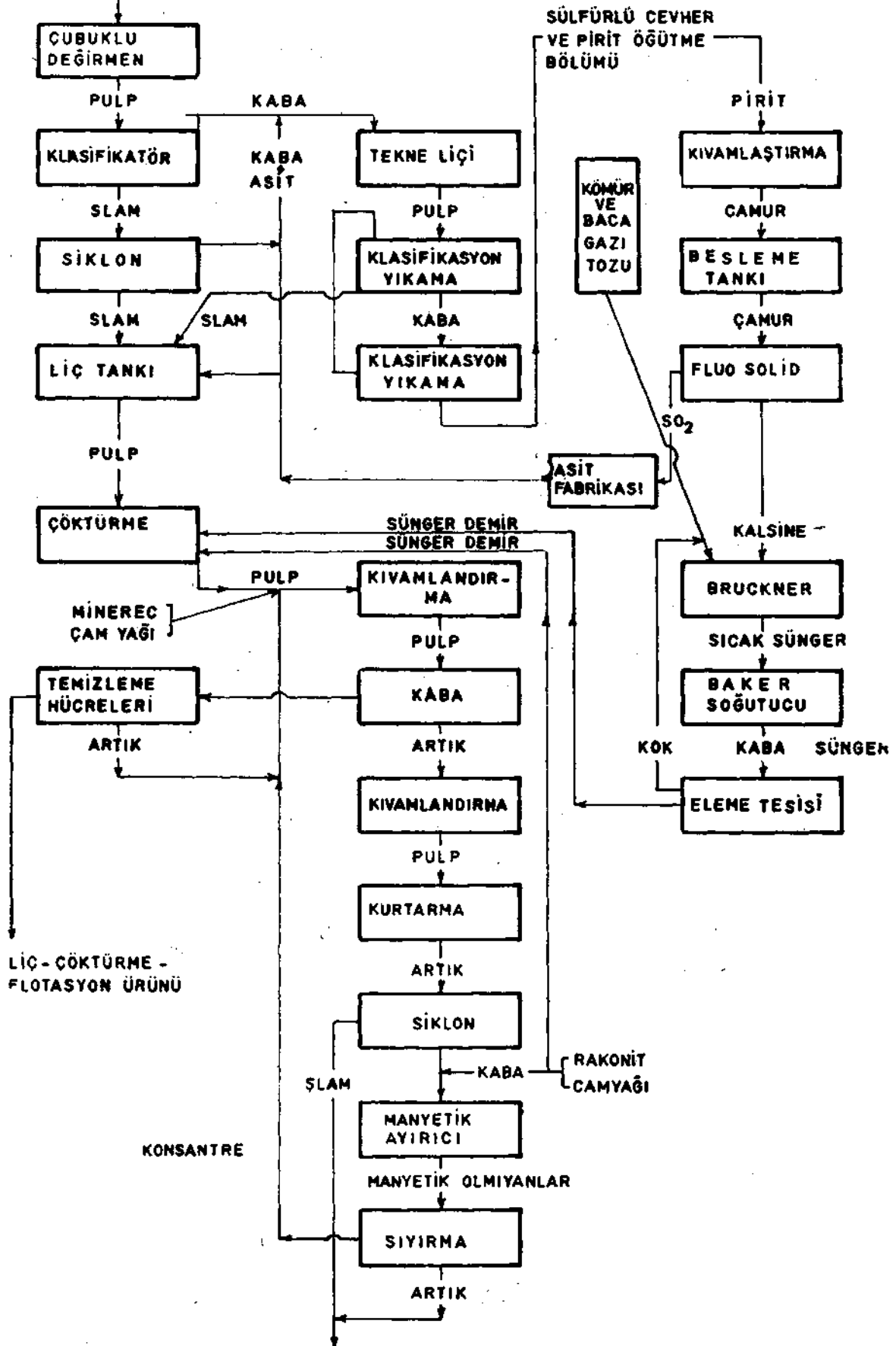
1930 larda Ruslar ve Amerikalılar tarafından aynı zamanlarda geliştirilen bu yöntem, oksit ve sülfürlü bakır mineralleri karışımını içeren cevherlerden oksitli kısmı sülfürik asitle liç, liç solüsyonundan bakır demirle çöktürme ve çökelekten bakırı flotasyonla diğer katılardan ayırarak kazanma esasına dayanır.

Metodun endüstriyel ölçüde tatbikata ise ancak 1950 den sonra gerçekleştirilebilmiştir. Özellikle Rusya'da sülfürlü bakır cevherlerinin üst bölümlerindeki oksitlenmiş kısımlardan bakırı ekonomik olarak kazanmak için bu yöntem tercih edilmektedir (15). Liç, genellikle 2.5 gr/lit civarında sülfürik asitli solüsyonlarla yapılmaktadır. Liç edilecek cevher ince öğütülmekte ve solüsyon gerekirse ısıtılmaktadır. Çöktürme 1 mm. den küçük parçalara kesilmiş düşük karbonlu hurda demirle veya bilhassa batıdaki tatbikatta, -35 mesh sünger demirle yapılmaktadır. Şekil-3 de Kennecott Copper Corp.'a ait Ray Mines bölümündeki liç-çöktürme-flotasyon tesisinin akım şeması verilmiştir (16).

### 1.3. İrensip Yönünden Yeni Yöntemler

Hidrometalürjik işlemlerin önem kazanmasının nedenlerine kısaca değinmiş-tik. Bu nedenlerin metalürji sanayiine baskısı bilhassa II nci Dünya Savaşı'ndan sonra çok artmış ve gerek araştır-

**RAY MADENİ CEVHERİ**  
(PİRİT-KALKOPİRİT-BAKIR OKSİTLERİ)



macıları ve gerekse sanayicileri yeni yeni yöntemler bulmaya ve bunları tatbik zorlamıştır. Bu nedenle hidrometalürji halen piro-hidro-elektrometalürji üçlüsü içinde en çok «prensip yönünden yeni yöntemler»e sahip bir üretim metalürjisi dalıdır. Biz bunlar içinde bakır metalürjisinde tatbik alanına erişmiş yöntemlerin ikisinden bahsedeceğiz.

- 1) Basınç altında Uç ve çöktürme
- 2) Organik çözüldürücü (Solvent Extraction) yöntemi.

### 1.3.1. Basınç altında liç ve çöktürme

Daha önce de değinildiği gibi, günümüzde düşük tenörlü ve kompleks cevherlerden metal üretimi gittikçe önem kazanmaktadır. Fakat şimdiye kadar bilinen klâsik üretim yöntemleri bu tip cevherlere ya çok zor tatbik edilememekte veya hiç tatbik edilememektedir. Bu nedenle yüksek saflıkta metal üretimini temin edecek ve bilhassa kompleks cevherleri, ortamı kirletmeden ve ekonomik olarak işleyebilecek yeni yöntemlere ihtiyaç aşıktır. Son yıllarda atmosfer basıncından yüksek basınçlarda ve ortam sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda cevherlerin veya ikincil metal kaynaklarının liç'i ve liç solüsyonlarından metallerin yine yüksek basınç ve sıcaklıkta gazlarla çöktürülmesi çok geniş bir ilgi toplamıştır (17.) Hâlen Al, Ni, Co, Cu, W, Mo, V, U bu yöntemlerle üretilmektedir (18). Kısa, «basınçlı hidrometalürji» diyebileceğimiz bu yöntemlerin bakırlı cevherlere büyük oranda uygulanmasına ise, günümüzde rastlanmamaktadır. Fakat yapılan gerek laboratuvar gerekse pilot tesis çalışmaları ve bunların neticeleri göz önüne alınırsa, çok yakın bir gelecekte basınçlı hidrometalürjinin bakır üretim metalürjisinde de önem kazanacağını iddia etmek yanlış olmasa gerektir (3).

Basınçlı hidrometalürjik tesislerin, klâsik bakır üretim tesislerine oranla daha küçük kapasitelerde ve ucuza ku-

rulabilme olanağı da bu iddialara kuvvet kazandırmaktadır. Teknolojinin gelişmesi ile korrozyona dayanıklı basınç kaplarının yapılabilmesi, tesis işletmesinin daha basitleştirilmesi bu yöntemlerin, bilhassa nisbeten küçük yataklara sahip az gelişmiş veya gelişmekte olan ülkelerde uygulanmasını teşvik edecek özellikte gözükmektedir. Bu nedenle, hâlen uygulaması olmamasına rağmen bakırlı cevherlerin basınçlı hidrometalürjik yöntemle liçine bu çalışmada yer verilmiştir. Amonyaklı solüsyonlardan hidrojen gazı ile saf bakır çöktürülmesi ise, endüstride uzun zamandır tatbik edilen bir yöntemdir.

Basınçlı hidrometalürji demir perde gerisi memleketlerde de çok büyük ilgi toplamıştır (19). Fakat bu yöntemle metal üreten tesislere dair batıda çok fazla şey bilinmemektedir.

#### a) Basınç altında liç

Normal şartlarda sülfürik asitli solüsyonlarda sülfürlü bakır minerallerinin liçi çok yavaştır. Fenik klorürlü solüsyonlarda ise bu hız çok daha artmakta ve örneğin, bir kalkopirit cevheri 2 saatte % 99.9 oranında liç edilebilmektedir (20). Duval Corporation (ABD) ve Cominco (Kanada) nun bu prensibe dayanan Fir yöntem geliştirdikleri bilinmektedir (21). Cyprus Metallurgical Processes Corporation (ABD) de bu prensibe dayanan CYMET yöntemini geliştirmiştir (50).

Sülfürlü bakır cevherlerinin direk liçi yerine, önce bir kavurmaya tâbi tutulduktan sonra (22), asal gazlı ortamda veya hidrojen ve kükürt karşısında belli bir süre ısıtıldıktan sonra liçi (21), üzerinde çalışılan konular arasındadır.

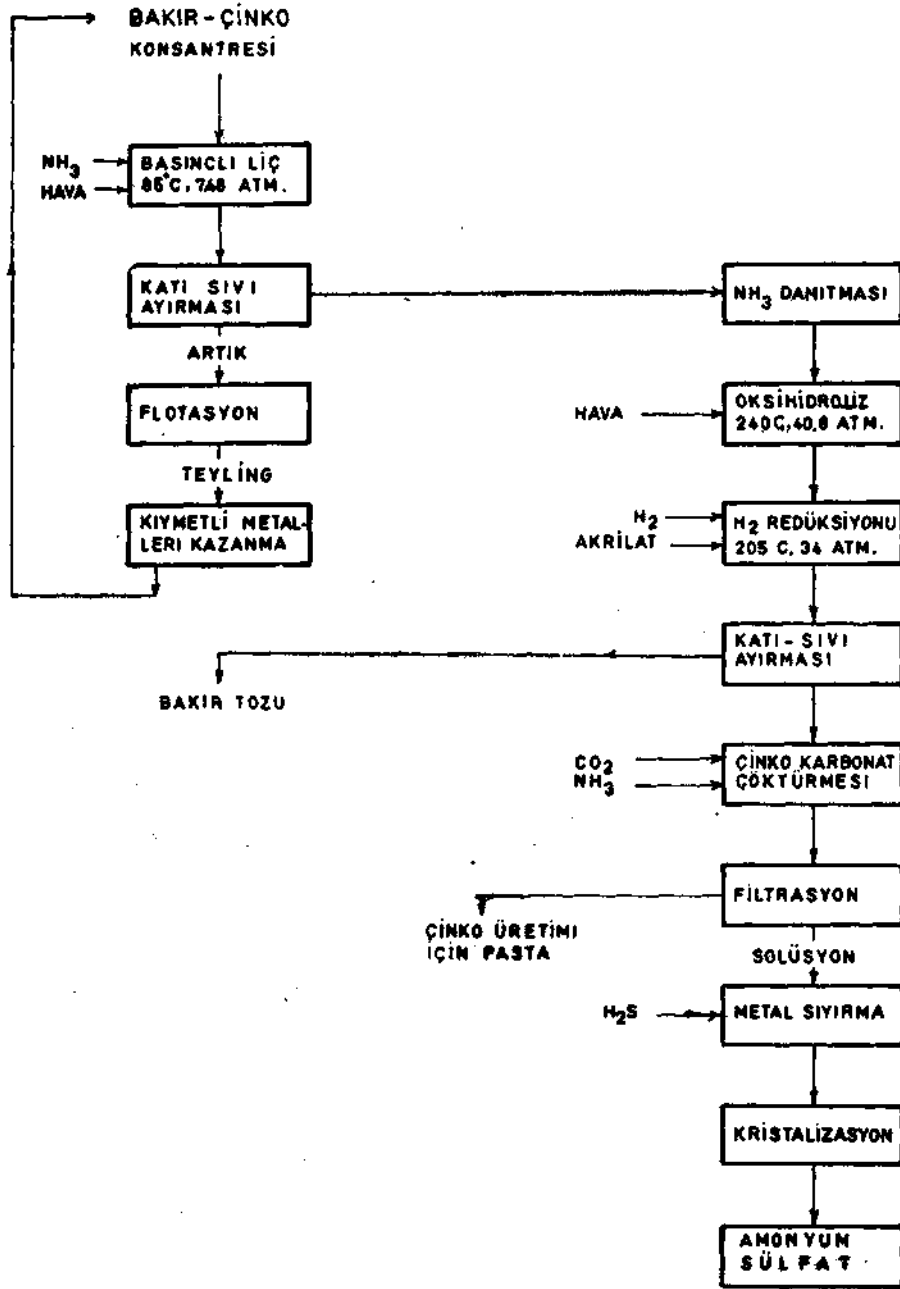
Sülfürlü bakır cevher ve konsantrelerinin basınç altında liçi bazik ve asit ortamlarda yapılmaktadır.

Sherritt Gordon şirketi (Kanada) amonyaklı solüsyonlarla bakır konsantrelerinin liçini pilot tesis çapında incele-



mistir (23). Kullanılan konsantre kal-kopirit, kalkozit, bornit, sfalerit, pirit ve molibdenit içermektedir. Liç, otoklav-larda 85 °C ve 7.48 Atm hava basıncı-müa 9 saatte ve bir molekül metal başına 4.5-5 molekül amonyakla yapılmıştır. Bakırın % 96 sı, çinkonun da % 80 i iş-lem sonunda solüsyona geçmiştir.

işlemin bundan sonraki kademeleri serbest amonyakm uçurulması, çinko-nun CO<sub>2</sub> ile karbonat ve bakırın H<sub>2</sub>S ga-zı ile sülfür halinde çöktürülmesi işlemleridir. Solüsyondan ise sülfür, amonyum sülfat halinde kristalleştirilerek ayrılır. Şekil-4 de bu yöntemin akım şeması verilmiştir.



ŞEKİL 4 : AMONYAKU BASINÇ ALTINDA LİÇ TESİŞİ AKIM. ŞEMASİ »(23)

Bilindiği gibi Anaconda Şirketi (ABD) de amonyak liç-organik çözüldürücü-elektroliz yöntemi ile bakır üretmek için pilot tesis inşasına başlamıştır (3). «Arbiter yöntemi» olarak piyasaya tanıtılan bu yöntemeye dayanan pilot tesis 25 milyon dolara malolacak ve yılda 36.000 ton bakır üretecektir.

Bakır sülfürlü cevherlerin sülfürik asitli solüsyonlar içinde ve basınç altında liçi, sonuç ürünün elementer kükürt veya sülfat iyonları olmasına göre, iki bölümde incelenebilir. Genel olarak 175 °C nin üzerinde yapılan liç işlemlerinde kükürt elementer halde değil, sülfat halinde solüsyonda bulunur.

Sherritt Gordon şirketi araştırmacıları (24) kalkopiriti 110-120°C ve 12.6-34.0 Atm oksijen basıncında liç ederek kükürdü elementer olarak kazanmışlardır. Araştırmacılar liç solüsyonundan bakırın ise toz halinde veya elektrolitik olarak kazanılmasını önermektedirler. Son yıllarda yapılan çalışmalar ise, kalkopiritin «titreşimli» değirmenlerde öğütülmesi halinde, çözümlendirmenin daha düşük sıcaklık ve basınçta yapılabileceğini göstermiştir (25).

US Bureau of Mines araştırmacıları ise (26) kalkopiriti 200°C de 1 saat, 8 Atm de liç ederek bakırın % 97-98 ini kazanmışlardır.

Düşük sıcaklıklarda liçin avantajı, bakır mineralinin kükürdünü elementer halde kazanıp bunu emniyetli olarak bir yere depolayabilmek imkânı olmasındadır. Fakat kükürdün liç artığından en iyi ve ekonomik olarak nasıl ayrılacağı hâlen tam çözülmüş bir problem değildir.

#### b) Hidrojen ile çöktürme

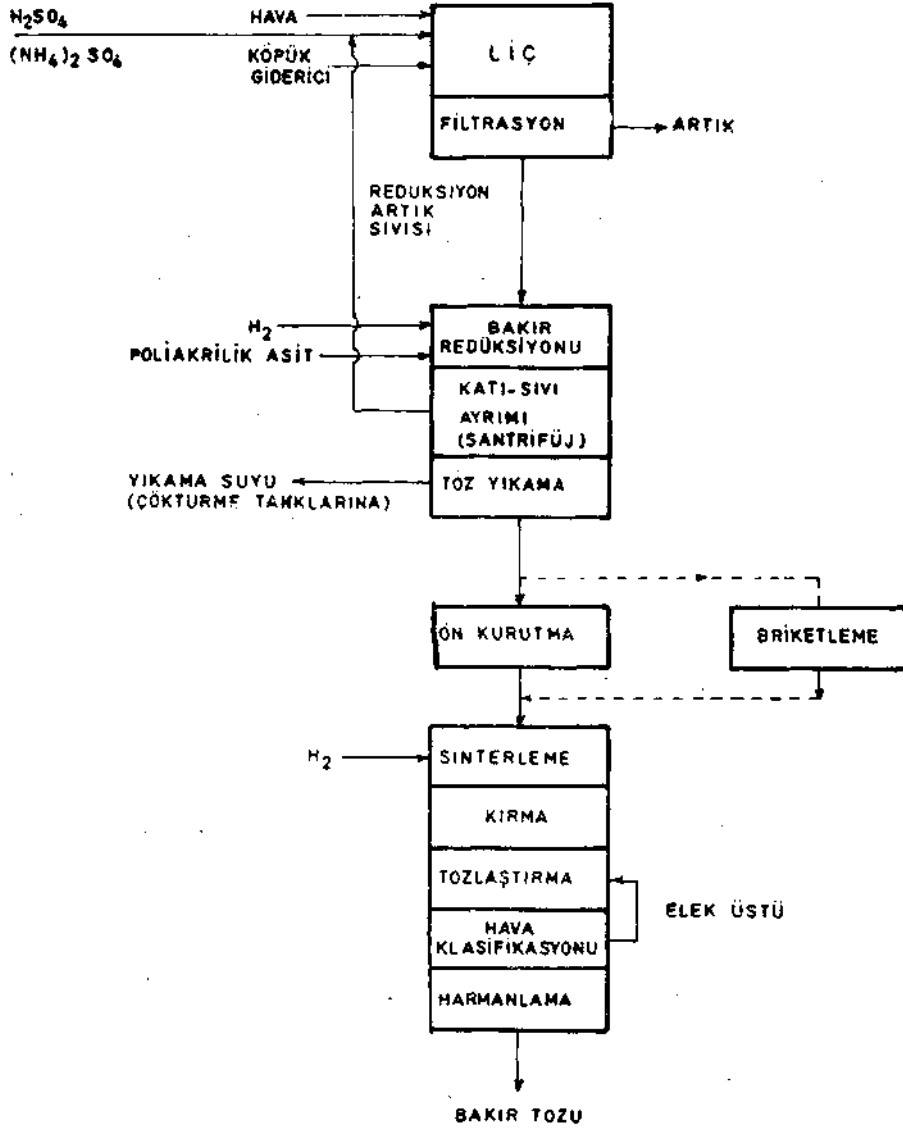
Batıda, amonyaklı solüsyonlarda bakırın hidrojen gazı ile endüstriyel ölçüde çöktürülmesi 1954 yıllarında başlamıştır

(27). İlk önce, ikincil kaynaklardan bazik amonyaklı solüsyonlarda bakır liç edilmiş ve liç solüsyonlarından bakır tozu hidrojenle çöktürülmüştür. Örneğin, Universal Minerals and Metals şirketinin Kansas City (ABD) deki tesisi «amonyum karbonat liçi —205°C de 61.2 Atm hidrojen basıncında çöktürme» yöntemi ile günde 5-6 ton bakır tozu üretmektedir.

Demir ile çöktürülmüş bakırın asit solüsyonlarda liçi ve solüsyondan %99.9 saflıkta bakırın hidrojen ile çöktürülmesi ise 1966 da Arizona Chemcopper Co. tarafından Bagdad (ABD) da tatbik alanına konmuştur. Bilindiği gibi demir ile çöktürülerek elde edilen bakır, en gelişmiş çöktürme yöntemleri kullanılsa dahi % 95 den daha saf değildir. % 77-85 bakırlı çökelekler bu şirket tarafından 130 g/İt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 15 g/İt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> li solüsyonlarda çözüldürülmüş ve litrede 90 g/İt bakır içeren asit solüsyon (pH = 2) süzöldükten sonra bakır, 120 -140° C ve 25 Atm hidrojen basıncında toz halinde çöktürülmüştür. 1968 de otoklavlarda Carpenter 20 çeliğinden yapılmış astarlar yerine, titanyumlu astarların konması ile devrede amonyum sülfatın kullanılması durdurulmuştur. Toz bakırın otoklav cidarına yapışmaması için de poliakrilik asit kullanılmıştır.

Solüsyondan santrifüj ile ayrılan toz bakır, 120°C de kurutulup hidrojen atmosferinde sinterlenerek piyasaya sunulmuştur. Tesis günde 25 ton bakır üretebilmektedir.

Bu tesis halen bakır liç solüsyonundan demirle çöktürme-liç-hidrojen ile çöktürme yöntemi yerine, organik çözüldürücü-elektroliz yöntemi ile kazanan tesislerin kurulması sonucu faaliyetini pilot tesis olarak devajtn ettirmektedir (17). Şekil-5 de tesisin akım şeması verilmiştir.



SEKİL : 5 ARIZONA CHEMCOPPER CO. ŞİRKETİNİN HİDROJEN İLE BAKIR ÇÖKTÜRME TESİSLERİNİN AKIM ŞEMASI (27)

### 1.3.2. Organik çözüldürücü (Solvent extraction) yöntemi

Bakır hidrometalürjisinde en önemli aşamalardan birisi şüphesiz General Mills firmasının (Arizona, ABD) son on yıl içinde geliştirip piyasaya sürdüğü LIX (Liquid Ion Exchanger) tipi organik sıvı

iyon değiştiricileridir. Bu solüsyonlar, içerdikleri hidrojen iyonunu tercihli olarak sülfat asitli veya amonyaklı **bakır** solüsyonlarında bakır iyonu ile değiştirebilmektedirler. Böylece, litrede 1-2 gr. dahi bakır içeren bir liç solüsyonu, Lix tipi sıvılarla temas ettiğinde, hemen hemen bakırın tamamını bu sıvılara geçi-

rebilmektedir. «Yükleme» olarak isimlendirilen bu işlemi takiben organik sıvı, yüksek asitlikte bir sülfürik asit solüsyonu ile temas ettirilince organik sıvı bakır iyonlarını sulu faza vererek yerine tekrar hidrojen iyonlarını almakta, yani «sıyırılmak» tadır. Sıyırma işleminin küçük hacimde sulu solüsyonla yapılması halinde solüsyon doğrudan doğruya elektrolitik bakır kazanma tesislerine gönderilebilecek yükseklikle (30 g/l'ten fazla) bakır ile yüklenebilmektedir. Bu türlü solüsyonlardan bakır klasik elektrometalürjik yöntemle kazanılmaktadır. Üretilen bakırın saflığı % 99.9 un üzerindedir.

Görüldüğü gibi organik çözündürücü metodu prensip olarak bir «sıvı faz konsantrasyon» yöntemidir.

Lix tipi sıvı iyon değiştiriciler patentli sıvılardır fakat suda çözünmeyen oksim karışımları oldukları bilinmektedir. Lix solüsyonları saf olarak değil, gaz yağı ile sulandırılmış olarak kullanılmaktadırlar. Genel olarak bir hacim organik sıvıya 9 hacim gazyağı karıştırılmaktadır. Tatbikatta amonyaklı liç solüsyonları da LİX64 ve LİX64N ile muamele edilmektedirler. En son geliştirilen LİX 70 in ise, yüksek asit ve bakır iyonu içeren solüsyonlar için kullanılması tavsiye edilmektedir. Diğer iyon değiştiricileri LİX65N, LİX71, LİX73 ise 40°C üzerindeki asit solüsyonlarda kullanılabilirler.

Bakır yüklü organik fazdan bakır, yüksek sülfürik asitli sıvılarla sıyırılmaktadır. Örneğin, LİX63-64-64N için yaklaşık 160 g/lt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LİX 70 için ise 300 g/lt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren solüsyonlar kullanılmaktadır (28-33).

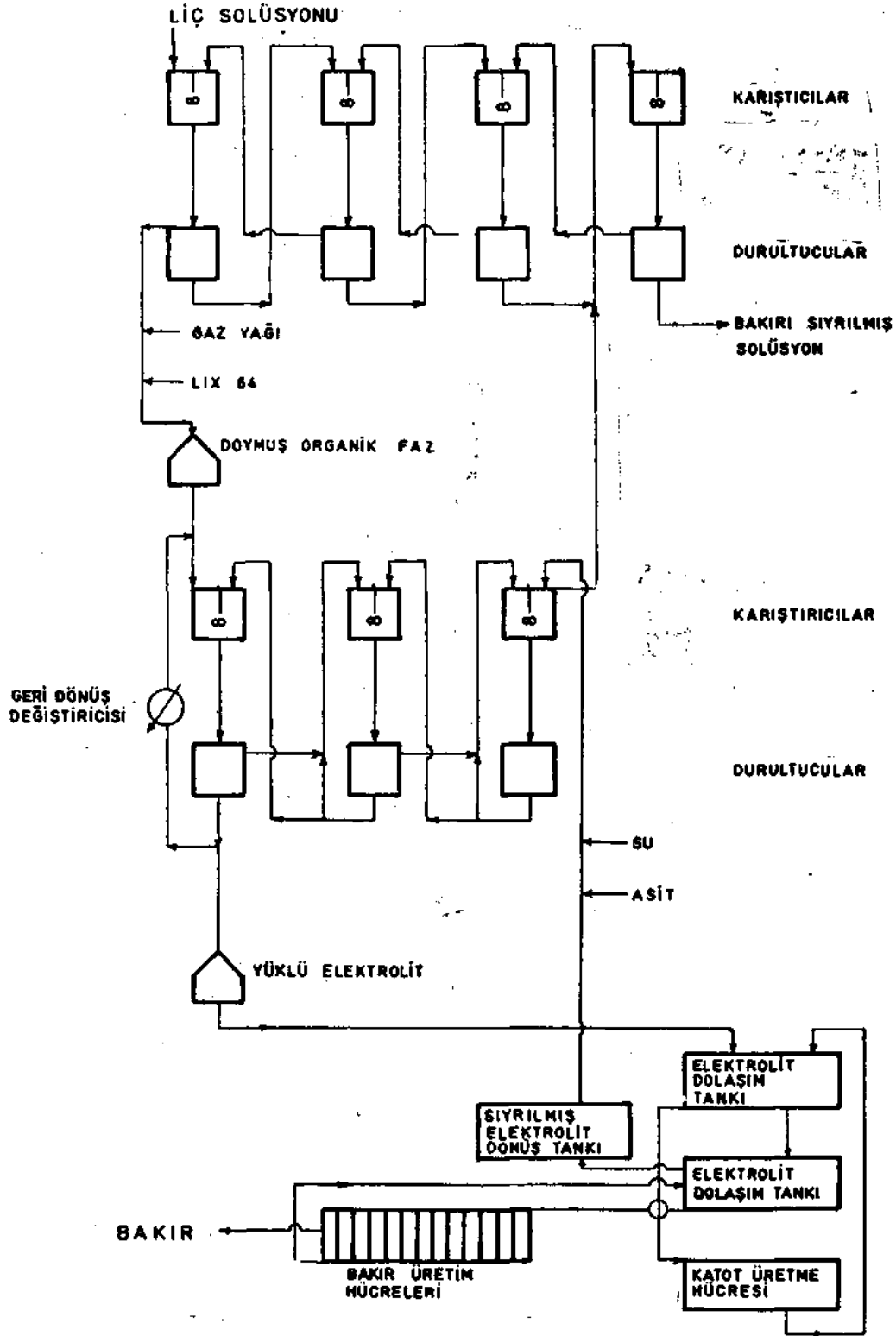
LİX sıvı iyon değiştiricilerinin en önemli özellikleri tercihli olarak bakır iyonları ile diğer iyonlardan çok daha büyük oranda yüklenebilmeleridir. Örneğin, LİX 64 de yüklenen ferrik demirin yüklenen bakıra oranı 1/25 - 1/100 arasında değişmekte, LtX64N il« bu de-

ğer 1/300 ve LİX70 ile 1/3000 kadar inmektedir. Yabancı iyonlar arasında bakırdan sonra en fazla yüklenebilen de p<sub>e</sub> +++<sub>ve</sub> MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> dir. Bu nedenle kompleks cevherlerin hidromejalürjik işlemleri sonucu elde edilen solüsyonlardan bakırı selektif olarak ayırıp konsantre etmede, organik çözündürücü metodu istikbal vaatmektedir.

Son yıllarda hurda demirin maliyetinin yükselmesi, büyük hacim kaplayan malzemenin nakliyesinden doğan ilâve masraflar, liç solüsyonlarından bakırın demir ile çöktürme masrafını arttırmıştır. Ayrıca hurda demirin kıymetli ve her zaman bulunmadığı az gelişmiş veya gelişen ülkelerde de «organik çözündürücü-elektroliz» sistemi ekonomik açıdan demirle çöktürmeye tercih edilebilir hale gelmiştir. Yeni organik çözündürücü tesislerindeki gelişmelerin işlem sırasındaki organik kayıplarını çok düşük değerlere indirmesi de, bu tip tesislere duyulan alâkayı arttırmıştır. Ayrıca, modüler organik çözündürücü-elektroliz ünitelerinin yapılabilmesi ve bunların bir tesisten öbür tesise taşınıp en kısa zamanda ve az masrafla kurulabilmesi imkânı yeni tatbikat ufukları açmaktadır (38).

Metodun bir diğer önemli avantajı, işlem sonunda bakırından sıyrılmış liç solüsyonunun demirle yüklenmeden ve asit içeriği arttırılmış olarak tekrar liç devresine gönderilebilmesidir. Böylece, Eemirle çöktürme sonucu elde edilen solüsyonların tekrar liç devresine verilmeleri sırasında demirin hidroksit halinde çökerek liç, edilecek cevher parçaları arasındaki kanalları tıkaması ve liç randımanını azaltması tehlikesi de ortadan kalkmıştır.

Günümüzde organik çözündürücü - elektroliz yöntemi ile bakır üreten ve üretecek olan dört tesis vardır. Bunlardan Duval (ABD) şirketinin günde yaklaşık 0.54 ton bakır üreten tesisi bir pilot tesistir (34). Diğer üç tesise ait bilgi, Tablo-2 de verilmiştir.



ŞEKİL 6 : BAGDAD ORGANİK ÇÖZÜNDÜRÜCÜ- ELEKTROLİZ TESİSLERİNİN AKIM SEMASI 1361

TABLO : 2 — Halen üretim yapan veya kısa zamanda yapacak olan Organik çözüldürücü - Elektroliz yolu ile bakır üreten tesislere ait bilgiler (33, 35-37)

	<b>Bluebird Mines</b>	<b>Bagdad Copper</b>	<b>Nchanga Copper</b>
Bakır üretimi (Ton Cu/yıl)	5.000	7.000	54.000
Üretime başlama yılı	1969	1970	1974
Kullanılan LIX cinsi	LIX 64	LIX 64	LIX 64
Yatırım (US \$)	3.000.000	5.000.000	<u>55.000.000</u>
İşletme masrafı (US \$/Ton Cu)	260	220	265
Asit sarfiyatı (kg H <sub>2</sub> S <sub>04</sub> /kg Cu)	7	7	2.5
Organik kaybı Litre (LIX + gazyağı)/Ton Cu	99	66	45

Bluebird Mines Ranchers Exploration and Development şirketine ait. Miami-Arizona, USA (35)

Bagdad Copper Bagdad Copper Corp a ait Bagdad - Arizona, USA (36)  
Nchanga Copper Nchanga CCM Limited, Chingola - Zambiya (37)

Bagdad Copper Corp. (ABD) un akım şeması da Şekil - 6 da çıkarılmıştır.

Tesiste yükleme ve sıyırma işlemleri «karıştırıcı-durultucu» sistemlerinin kombinasyonu ile elde edilmiştir.

## II. ELEKTROMETALÜRJİDEKİ GELİŞMELER

Bakır elektrometalürjisi bakır yükü, sülfürik asitli liç solüsyonlarından bakırın kazanılması ve blister bakırın bakır sülfat - sülfürik asitli solüsyonlar içinde elektrolitik olarak arıtılmasını kapsar. Bunlardan birincisine «redüksiyon elektrolizi veya elektrolitik kazanma», ikincisine «rafinasyon elektrolizi veya elektrolitik arıtma» denir.

Liç solüsyonlarından bakırın redüksiyon elektrolizi ile kazanılmasında ön şart solüsyonun bakır iyonları ile beraber redüklenecek iyonlara, örneğin ferrik demir ile yüklü olmamalarıdır. Bu nedenle solüsyon, icabederse bir Ön temizlenmeden sonra elektroliz devresine gönderilir. Elektrolizde çözünmeyen anodlar kullanılır.

Blister bakırın elektrolitik olarak % 99.9 dan daha saf hale getirilmesi için yapılan rafinasyon elektrolizinde bakır sülfat-sülfürik asit içeren solüsyon, bizzat tesiste hazırlanır ve işlem sırasında solüsyon içinde miktarı gittikçe artan yabancı iyonlar (örneğin nikel) solüsyonun kimyasal temizlenmesi ile devreden çıkartılabilir. Bu sistemde anod, blister bakırdan dökülmüştür.

Günümüzde gerek redüksiyon, gerekse arıtma elektrolizindeki gelişmeler daha çok «daha iyi - daha büyük» ve «mühendislik tatbikatı yönünden yeni» diye sınıflandırabileceğimiz yeniliklerdir. Yapılan çalışmalar ön yatırımları ve işletme masraflarını azaltmak\* verimi arttırmak, mekanizasyonu teşvik etmek, proses kontrolünü geliştirmek yönünde olmaktadır.

«Prensip yönünden yeni» yöntemler ise, halen laboratuvar çalışması safhasındadırlar.

### 2.1. Tesislerdeki Gelişmeler

Bu gelişmeler «daha iyi - daha büyük» değişiklikler olarak sınıflandırılabilirler. Gerek redüksiyon, gerekse arıtma tesislerinde yapılan değişikliklerin bir çoğu birbirine benzemektedir. Biz burada daha çok arıtma tesislerine değineceğiz.

Bu değişiklikler (39).

- anod kalitesini iyileştirmek,
- yeni kolloidler ilâvesiyle katod kalitesini yükseltmek,
- anaç levhaların hazırlanmasını ve taşınmasını mekanikleştirmek,
- banyolardaki kısa devreleri en kısa zamanda tespit edip gidermek,
- katod yıkamasını mekanikleştirmek,
- işlem şartlarını devamlı kontrol altına alabilmek vb., olarak sıralanabilir.

Günümüzde anodların Hazelett döküm makinalarında dökülmesi, anaç levha üretim katodlarının titanyum veya paslanmaz çelikten yapılması taraftır bulunmaktadır. Yeni ve büyük tesisler gerek elektrodların hazırlanmasında, gerekse taşınmasında mekanizasyona gitmiştir (40).

Elektrolitik arıtma tesislerinde düşük amper randımanına en büyük sebeplerden birisi kısa devrelerdir. Bunları bulup derhal gidermek için Gaussmetreler, sürekli hücre potansiyeli ölçen aletler kullanılmakta veya hücrelerin kızıl ötesi (ihfra-red) ışınlarla fotoğrafları çekilerek kısa devreler tesbit edilmektedir.

Elektroliz tesislerindeki diğer yenilikler de şunlardır (41).

Elektroliz hücreleri artık hemen hemen yalnız betonarme olarak yapılmaktadır. Tek gövde halinde dökülmüş ve donanımları önceden yerleştirilmiş hücreler, son yıllarda ehemmiyet kazanmıştır. Hücrelerin astarlanmasında plastik gittikçe kurşunun yerini almaktadır. Yeni geliştirilen plastikler fevkalâde izolatör özellikleri ve darbeye mukavemetleri sebebiyle, yumuşak plastiklerin yarattığı tereddütü giderme yolundadır. Plastik borular ise, solüsyon iletiminde kendilerini plastik astarlardan önce kabul ettirmişlerdir. Halen yeni rafineriler tamamen plastik borular kullanılmaktadır. Solüsyon tankları da keza sentetik astarlarla astarlanmaktadır. Fakat son yıllarda paslanmaz çeliklerden de büyük bir oranda depo malzemesi olarak istifade edilmektedir.

Solüsyon ısıtılmasında ise kurşun helezon ve borular yerine halen tesislerin yarısı grafitli tüp ısı değiştiricileri kullanılmaktadır.

Germanyum ve silisyumlu rektifikatörler artık elektroliz tesislerinde tamamen kabul edilmişlerdir. Bunlardan ikincisi, birinciye tercih edilmektedir.

Katod bakırının ergitilmesinde Asarco fırınları gittikçe daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 2.2. Yüksek Akım Yoğunluğunda Elektroliz

Bakır rafinerilerinde katod kalitesinin bozmadan ve anodlan pasivasyona uğ-

ratmadan elektroliz akım yoğunluğunun ne derece yükseltilebileceği, yıllardır araştırmalara konu olmuştur.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar gerek elektrolitik arıtmada, gerekse elektrolitik bakır kazanma işlemlerinde akım yoğunluğunun artırılmasının hem sabit yatırımları, hem de üretim masraflarını azaltacağını göstermiştir. Örneğin, akım yoğunluğunun iki misline çıkarılması 15.000 ton/yıl kapasiteli bir arıtma tesisinin yatırım sermayesinde % 30 luk bir indirim yapılabilmesini mümkün kılmaktadır (42, 43).

Klasik elektrolitik arıtmada, akım yoğunluğu yaklaşık olarak 150-200 A/m<sup>2</sup>, elektrolitik kazanmada ise 100-150 A/m<sup>2</sup> civarındadır.

Akım yoğunluğunu arttırma alanındaki çalışmalar başlıca üç şekilde yapılmaktadır :

- a) Elektrolit dolaşımını hızlandırıp akım yoğunluğunu optimum değeri buluncaya kadar arttırmak,
- b) Elektrodların konumunu ve dolaşımıyla elektrolit akış yönünü değiştirerek ve yüksek akım yoğunluklarına çıkararak.
- c) Sistemden geçen akımın yönünü programlı olarak değiştirerek ve yüksek akım yoğunluklarına çıkararak.

Bunlardan birinci grupdakileri «daha iyi - daha büyük», iki ve üçüncü grupdakileri «mühendislik açısından yeni» değişiklikler diye sınıflandırabiliriz.

Birinci ve ikinci gruba dahil değişikliklerin prensibi şöyle özetlenebilir. Anod ve katod yüzeyi ile elektrolit arasındaki yayınma (diffüzyon) tabakasının kalınlığı inceltilip bakır iyonlarının elektrod yüzüne erişmeleri (katod) veya elektrod yüzeyinden uzaklaşmaları (anod elektrolitik arıtma) kolaylaştırılabilir. Bunun için solüsyonun şiddetle hareket ettirilmesi gereklidir.

İlk gruba örnek olarak Kennecott Copper Corp. da (ABD) (44) yapılan çalışmaları gösterebiliriz. Bu tesislerde elektrolit, hücrenin yanlarından içeriye fişkırtılarak veya yukarıdan aşağıya hareket ettirilerek solüsyon dolaşımı temin edilmiş ve başkaca bir değişiklik yapılmadan akım yoğunluğu, katod kalitesi değişmeden ve anodlar pasifleşmeden 330 A/m<sup>2</sup> kadar yükseltilebilmiştir.

Halen modern arıtma tesislerinde kullanılan akım yoğunluğu 250 A/m<sup>2</sup> civarındadır.

İkinci gruba örnek İsveç Boliden Madencilik şirketinin geliştirdiği ve pilot tesis tecrübelerini yaptığı çalışmalarıdır (45). Bu deneylerde elektrodlar hücrenin uzun kenarına paralel yerleştirilmişlerdir. Elektrolit, elektrod yüzeylerine paralel hareket etmektedir. Tecrübeler 500 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda yapılmıştır. Elde edilen katod kalitesi, gümüş ve selenyumun yüksekliği fiariç, alışıl-gelmiş metodla üretilen bakırdan farklı olmamıştır ve işlem sırasında anod pasifleşmemiştir. Elektrolit hızı 13 m/dakika ve denemelerde de elde edilen amper randımanı % 90-92 civarındadır.

Yukarıda sıralanan üç tip çalışma arasında derhal kabul edilip tatbik sahasına konulan ise, periyodik değişen akım ile elektrolizdir. Halen bu metod Afrika'da, Japonya'da (46) ve Bulgaristan'da (47) başarılı olarak kullanılmaktadır. Memleketimizde RABAK A.Ş. (İstanbul) pilot ölçüdeki hücrelerde bu metodu başarılı olarak denemiştir (48).

Yöntemin prensibi, elektroliz işlemini 400 A/m<sup>2</sup> ve daha yüksek akım yoğunluklarında yapmaya, fakat işlem sırasında akım yönünü belli aralıklarla ve çok kısa bir süre değiştirmeye dayanır. Böylece yüksek akım yoğunluklarında meydana gelmesi beklenen anod pasifleşmesine mâni olunabilmiştir. Üretilen katodun kalitesi, klasik usullerle elde edilenlerden farklı değildir.



### 2.3. «Prensip Yönünden Yeni» Yöntemler

Günümüzde bakır elektrometalürjisi-nde yapılmakta olan çalışmalar arasında «prensip yönünden yeni» yöntemler de çok önemli yer tutmaktadır. Herne-kadar aralarında tatbikat sahasına aktarılmış olanlar daha yoksa da, önemleri nedeni ile bunları kısaca incelemekte fayda vardır.

#### a) Cevherden elektroliz yolu ile metal üretme

Bu konudaki çalışmalar arasında eriyik tuzlardan bakır üretimi mühim bir yer tutmasına rağmen bu çalışmada, tatbiki yönden daha büyük potansiyele sahip olduğu için, yalnız sulu eriyiklerdeki elektroliz işlemlerine değinilmiştir.

Sülfürlü bakır cevherlerini öğütüp uygun sulu eriyikler içinde (sülfatlı ve klorlu) anodda oksitleyerek bakır iyonlarını solüsyona geçirmek ve solüsyona geçen bu iyonları katodda redükleyerek bakır elde etmek üzerinde uzun süredir uğraşılan bir konu idi (49). Cyprus Metallurgical Processes Corporation (ABD) tarafından üzerinde çalışılan ve CYMET olarak adlandırılan yöntem bu çalışmaların, istikbal vadeden bir ürünüdür (50). Anod ve katod bölümü ayrı olan bir hücrenin anod bölümüne ferrik klorürlü ortamda —200 mesh'in altına öğütülmüş sülfürlü cevher konsantresi sevk edilir. 50° C in üstünde ve pH 4 ün altında yapılan oksitleme sırasında kükürt, elementer kükürde dönüşür ve bakır iyon Jialinde solüsyona geçer. Devamlı hareket, anod hücresindeki cevher parçalarını süspansiyon halinde tutmaktadır. Bir diaframla anod bölümünden ayrılmış olan katod kısmında da, bakır iyonları redüklenmekte ve toz bakır elde edilmektedir. Yöntemin yan ürünleri arasında elementer kükürt, elektrolitik demir de vardır. İddia edildiğine göre, bu yöntemle dayanarak kurulacak 80.000 t/yıl kapasiteli bir tesis, klasik yöntemlerle bakır üreten tesislere göre % 20 ucuza çıkacak, ayrıca işletme masrafı da hemen hemen % 60 daha az olacaktır.

#### b) Bakır matından elektroliz yolu ile metal üretme

Bilindiği gibi, nikel matını anod olarak kullanarak elektrolitik usulle metalik nikel üretmek, uzun süredir tatbik edilen bir usuldür (51). Aynı paralelde çalışmalar, bakır matları ile de yapılmıştır. Sülfatlı, klorlu ve nitratlı sulu eriyikler elektrolit olarak kullanılmışlardır (49). Laboratuvar çalışmaları, işlem sırasında sarf edilen yüksek enerji, elektrolit temizliği ve anod çamurunun işlenmesi problemleri nedeni ile halen bu yöntemin ekonomik olmadığını göstermiştir. Fakat yeni aşamaların, araştırma sonuçlarını müsbet yönde etkilemesi de çok büyük ihtimaldir.

#### c) Liç solüsyonundan akışkan yatak elektrodları ile metal üretme

Bu yöntem ile atomize bakır tane-ciklerinden meydana gelmiş bir akışkan yatakta liç solüsyonlarının bakır kazanılabilmektedir. Anod ve katod bölümleri iyon değiştirici tipte diaframlarla birbirinden ayrılmışlardır (52, 53). Ön çalışmalarda 5000 Amp/m<sup>2</sup> lik akım yoğunluklarına çıkılabilmektedir. Yapılan hesaplara dayanarak bu tip elektrodlarla aynı zamanda, daha düşük maliyette bakır üretmenin mümkün olacağı da iddia edilmektedir. Ayrıca bu yöntem, elektrolitik arıtmada da kullanılabilmektedir.

### III. SONUÇ

Pirometalürjinin aksine, bakır hidro ve elektrometalürjisinin tarihi, geçen yüzyıldan geriye gitmemektedir. Elektrometalürji daha bu asrın başından beri hem elektrolitik kazanma, hem de arıtmada yerini kesin olarak belirlemişse de, aynı şeyi hidro-metalürji için söylemek çok zordur. Hidrometalürji günümüze dek bakır metalürjisinde daima ikinci hattâ üçüncü plânda kalmış ve «gözden çıkarılmış» veya «başka türlü muamelesi» imkânsız cevherlerden «ne koparılabilirse onu koparmak» fikrine hizmetten daha öte bir iş yapamamıştır.

Halbuki günümüzde, mevcut'zengin ve işlenmesi kolay cevherlerin bitmesi, insanın kendisine, yapıtlarına ve ortamına daha çok ehemmiyet vermeye mecbur kalması nedeni ile hidrometalürji birden ön plâna çıkmış, elektrometalürjide de köklü değişiklikler doğurabilecek çalışmalara başlanmıştır. Bazı taraftarlarının iddia ettiği gibi, hidrometalürjinin «istikbalin en önemli üretim me-

todu» olacağını iddia etmek için vakit bir parça erken ise de, gittikçe büyüyen önemini şimdiden takdir etmemek de imkânsızdır.

Bu nedenle, bilhassa yurdumuz sorunlarının halline çare ararken hidrometalürjik - elektrometalürjik yöntemlerin her açıdan çok önemli rol oynayabileceğini veya oynaması gerektiğini unutmamak lâzımdır.

#### R E F E R A N S L A R

- 1 — COOPER, F.D. — **Copper Hydro-metallurgy (a review and outlook).**  
U.S. Bureau of Mines, IC 8394, 185, 1968.
- 2 — HALL, J.G., — **World Metal Economics**  
AIME Centennial Volume, ss. 62-74, 1971
- 3 — İsimsiz — **Anaconda begins to cash on its Copper, Nickel and Zinc hydrometallurgy.**  
Eng. and Mining Journal, 174,5, s. 24, 1973
- 4 — — **Ranchers big blast shatters copper orebody for in situ leaching**  
Eng. and Mining Journal, 173, 4, ss. 98-10 1972.
- 5 — — **Asarco and Dow Chemical to leach deep copper orebody in situ in Arizona.**  
Eng. and Mining Journal, 173, 6, s. 19, 1972.
- 6 — BHAPPU, R. B., JOHNSON P. H., BRERLEY, J.A. ve REYNOLDS, D.H., — **Theoretical and practical studies on dump leaching.**  
AIME Trans. 244, 3, ss. 307 - 20, 1969.
- 7 — MALOUF, E.E., — **Current copper leaching practices.**  
Mining Eng., 24, 8, ss. 58-60, 1972.
- 8 — ZÎMMERLEY, S.R., MALOUF, E.E. PRATER, J.D. ve SCHELLÎNGER, A.K., — **pH adjusted controlled - iron - content, cyclic leaching processes for copperbearing rock materials.**  
U.S. Patent 3.330.650 Tern. 11, 1967
- 9 — COLMER A., ve HINKLE, A., — **The role of microorganism in acid mine drainage.**  
Science 106, ss. 253-6, 1947.
- 10 — PARAB, S. V., GHARAT, S. S., — RAMAKRISHNAN P.veMURTHY, T.K.S., — **Bacterial leaching of metals from ores.**  
Recent Developments in Metallurgical Science and Technology, Process Metallurgy Indian Institute of Metals, Silver Jubilee Symposium, New Delhi, ss. 303-34 1972.
- 11 — HABASHI, F., — **Principles of Extractive Metallurgy V: 2 Hydro-metallurgy.**  
Gordon and Berach Science Publishers New York, s. 234, 1970.

- 12 — **BURT, W.H., — Kennecott Copper Expands Utah Copper Division to meet Challenge of increased Copper Demand.**  
J. of Metals 18, 7, ss. 819-823, 1966
- 13 — **SPEDDEN, H.R., MALOUF, E.E., PRATER, J.D., — Cone-type precipitators for improved copper recovery.**  
1966.
- 14 — **BACK A.E., — Precipitation of copper from dilute solutions using particulate iron.**  
J. of Metals, 19, 5, s. 27-29, 1967.
- 15 — **SUTULOV, A., — Cooper Production in Russia.**  
University of Concepcion, Chile ss. 134-141, 1967.
- 16 — **FRANZ, M.W., — Leach-precipitation-flotation process.**  
J. of Metals, 11, 6, ss. 382-85, 1959.
- 17 — **DERRY, R., — Pressure hydrometallurgy, a Bibliographical Review**  
Mineral Processing Information Note 7 Warren Spring Laboratory, 1972.
- 18 — **HABASHI, F., — Pressure hydrometallurgy: key to better and non polluting process.**  
Eng. and Mining Journal, 172, 5, ss. 88-94, 1971.
- 19 — **MASLENITSKY, I. N., — Hidrometalürjide otoklav yöntemleri.**  
(Rusça kitap, Ref. 18). Metallurgiya, Moskova, 1969.
- 20 — **HAYER, F.P., ve WONG, M.M., — Recovery of copper, iron and sulfur form chalcopryrite concentrate using a ferric chloride leach.**  
J. Of Metals 23, 2, ss. 25-29, 1971.
- 21 — **SUBRAMANIAN K.N., ve JENNINGS, P.M., — Review of the hydrometallurgy of chalcopryrite concentrates.**  
Canad. Met. Quarterly 11, 2, ss. 387-400, 1972.
- 22 — **HASKETT, P. R., BAUER, D. J. ve LINDSTROM, R.E., — Copper recovery from chalcopryrite by a roast-leach procedure.**  
U.S. Bureau of Mines, Technical Progress Report 67, 1973.
- 23 — **EVANS, D.J.I., ROMANCHUK, S. ve MACHIW, V.N., — Treatment of copper-zinc concentrates by pressure hydrometallurgy.**  
Can. Min. Metall. Bull. 57, 628, s. 857-66, 1964.
- 24 — **VIZSOKJI, A. I., VELTMAN, H., WARREN LH. ve MACHIW, W.N., — Copper and elemental sulphur from chalcopryrite by pressure leaching.**  
J. of Metals 19, 11, ss. 52-59, 1967.
- 25 — **GERLACH, J., — Verfahren zur Aufarbeitung sulfidischer, arsenidischer oder antimonidischer Materialien.** Alman Patenti 2 138 143 8. Şubat 1973.
- 62 — **STANCZYK, M.H, ve RAMPACEK, C, — Oxidation leaching of copper sulphide in acidic pulps at elevated temperature and pressure.**  
US Bureau of Mines, Report of Investig. 6193, 1966.

- 27 — EVANS, D J!, — **Production of metals by gaseous reduction from solution-processes and chemistry.**  
Advances in Extractive Metallurgy. The Institution of Mining and Metallurgy London 1968, ss. 831 - 907.
- 28 — CANKUT, S., — B2, ss. 314-328.
- 29 — MERIGOLD, CR., AGERS, D.W., ve HOUSE, J.E., — **LIX 64N, the recovery of copper from ammoniacal leach solutions.**  
General Mills Chemicals Inc. Tucson, Arizona, 1965.
- 30 — De MENT E.R. ve MERIGOLD, C. R., — **LIX 64N A progress report on the liquid ion exchange of copper.**  
AIME, 99. eu yıllık toplantısında (Denver Colorado) sunulan tebliğ, 1970.
- 31 — Minerals Industries and Research Groups. — **LIX 70 — A major advance in liquid ion exchange technology.**  
AIME 100. cü yıllık toplantısında sunulan tebliğ (New York, 1971).
- 32 — AGERS D.W., ve DEMENT, E.R., — **The evaluation of new LIX reagents for the extraction of copper and suggestions for the design of commercial mixer-settler plants.**  
AIME, 101. ci yıllık toplantısında sunulan tebliğ (San Francisco, 1972).
- 33 — KRÜGER, J. — **Kupfer - Grewinnung durch Solventextraktion und , anschliessende Elektrolyse.**  
Chemi. Ing. Technig 45, 4, ss. 154-7 1973.
- 34 — MONHEMIUS, A.J., — **Trends in copper hydrometallurgy.**  
Chemical and Process Eng. 51, 1, ss. 65-68, 1970.
- 35 — POWER, L.K., — **Operation of the first commercial copper liquid ion exchange and electrowinning plant**  
B3, ss. 1-26.
- 36 — McCARR, HJ., — **Solvent extraction stars in making ultrapure copper.**  
Chemical Eng. 77, 17, ss. 82-84, 1970.
- 37 — İsimsiz — **Large Chingole copper solvent extraction plant seen as major advance.**  
Eng. and Mining Journal 174, 7, s. 21, 1973.
- 38 — PALLEY J.P. ve PAIGE P.M., — **Electrometallurgy: can electro-winning replace cement copper.**  
Eng. and Min Journal 173, 7, ss. 94-96, 1972.
- 39 — RÜHL, B., — **Praxis und Neuentwicklung der Kupfer-Raffinationselektrolyse.**  
Chemie Ing. Tech. 45, 4, ss. 149-53, 1973.
- 40 — DAYTON, S., — **Magma doses the mines to market gap.**  
Engineering and Mining Journal, ss. 73-83, 1972. 174, 4.
- 41 — Mc İVER, J.D., — **Trends toward an ideal electrolytic copper plant.**  
Bibliyografya B3, ss. 260-274.

- 42 — BALBERYSZKI, T., ve ANDERSEN A.K., — **The economics and optimization of copper electro-winning at high current densities.**  
Electrometallurgy, Editör: Don.H. Baker AIME Yayını 1968, ss. 185-207.
- 43 — ANDERSEN A.K., ve BALBERYSZKI, T. — **Electrowinning of copper at high current densities.**  
AIME'nin 97. ci yıllık toplantısında sunulan makale, New York 1968.
- 44 — TUDDENHAM W.D., LEWIS D.M., LEBRIZZI, J.M., WOOD, W.A. & BRENZA J., — **Increased current density in electrorefining operations.** Referans 42, ss. 22341.
- 45 — WALLDEN S.J., HENRIKSON, S. T. ARBSTEDT, P.G. ve MÎÖEN Th., — **Electrolytic copper refining at high current densities.**  
J. of Metals 11, 8, ss. 528-34, 1959.
- 46 — IMAI, C, — **Application of periodic reverse current for electrolytic refining of copper.**  
R. 42, ss. 320-343.
- 47 — PETROV, D., — **Electrolytic copper refining at high current densities in the copper refinery «G. Damianov» Zlatitsa-Pirdop, Bulgaria.** AIME, 100. cü yıllık Kongresine sunulan tebliğ, (New York 1971).
- 48 — ÇAYCI, H., — **Elektrolitik bakır rafinasyonunda periyodik alternatif akün tatbikatı.**  
Metalürji, 1, 1, 1972 s. 29-38.
- 49 — VENKATACHALAM, S., ve MALLIKARJUNAU, R., — **Electrolytic recovery of non-ferrous metals from metal sulphides and metal carbides.**  
Recent Developmnet in Metallurgical Science and Technology, Process Metallurgy, Silver Jubilee Symposium, Indian Inst, of Metals 1972, ss. 399420.
- 50 — HERBERT, I.C., — **Extractive Metallurgy.**  
Mining Annual Review July 20, 1973. p. 227-53.
- 51 — BOLDT, J.R. Jr. ve QUENEAU, P., — **The winning of Nickel.**  
Longmans Canada, Toronto, 1967.
- 52 — WILKINSON, J.A.E. ve HAINES, K.P., — **Feasibility study on the electrowinning of copper with fluidisedbed electrodes.**  
Trans. Inst. Min. and Metall. 81, 790, 1972, c. 157-162.
- 53 — STEPPHE, H-D., KAMMEL, R., — **Beitrag zur Elektrolyse mit Fließbettelektroden.**  
Erzmetall 26, 11, 1973. ss. 533-38.