

Geçmişten Günümüze Hidrometalurji

*Hydrometallurgy Over The Years**

Çevirenler: Ahmet Deniz Baş^{1,2**}, Ersin Y. Yazıcı², Oktay Celep²

¹Laval Üniversitesi, Maden-Metalurji Bölümü, Quebec, Kanada

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon

**Sorumlu Yazar: ahmet-deniz.bas.1@ulaval.ca

Özet

Binlerce yıl önce insanlar, nasıl fırın yapacaklarını, kayaçları eritmek için ateşi nasıl kullanacaklarını ve metalleri nasıl üreteceklerini öğrenmelerine rağmen, cevherlerin zenginleştirilmesinde çözeltilerin kullanımı, asit ve bazların öğrenilip kullanıldığı simyacılar dönemine rastlamaktadır. Bununla birlikte modern hidrometalurjinin başlangıcı, iki önemli prosesin keşfedildiği 19. yüzyılın sonlarına dayandırılabilir. Bu prosesler, altın ve gümüşün çözündürülmesi için siyanür liç prosesi ve boksit cevherlerinin değerlendirilmesi için geliştirilen Bayer prosesisidir. Daha sonra, 1940'larda, uranyum zenginleştirilmesi ile ilgili olarak Manhattan Projesi (ABD) bir dönüm noktası olmuştur. O tarihten itibaren, hidrometalurji giderek ilerlemekte ve hatta bazı pirometalurjik proseslerin yerini almaktadır. Bu süreçte Kanada'nın, özellikle uranyum, nikel, kobalt ve çinko kazanımı ile ilgili önemli katkıları olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Hidrometalurji, Siyanür Liçi, Bayer Prosesi, Basınç Liçi

Abstract

Thousands of years ago people had learned how to build furnaces and use fire to melt rocks and produce metals but the use of aqueous solutions for ore processing came much later, mainly at the time of the alchemists when acids and alkalies became known and used. Modern hydrometallurgy, however, can be traced back to the end of the 19th century when two major operations were discovered: the cyanidation process for gold and silver extraction and the Bayer process for bauxite treatment. Later, in the 1940s, a breakthrough came during the Manhattan Project in USA in connection with uranium extraction. Since then, it has been advancing progressively and even replacing some pyrometallurgical processes. Canadian contribution is significant particularly in the recovery of uranium, nickel, cobalt, and zinc.

Keywords: Hydrometallurgy, Cyanide Leaching, Bayer Process, Pressure Leaching

*Bu makalenin aslı, Prof. Dr. Fathi Habashi tarafından Türk okuyucular için özel olarak hazırlanmış olup, yazarlar tarafından çevrilmiştir.

1. Giriş

Hidrometalurjinin kökeni, temel uğraşları “baz metallerin altına dönüşümü” olan simyacıların dönemine dayandırılabilir (Habashi, 1993a). Bu çalışmaların bazıları sulu yani hidrometalurjik yöntemlerdi. Örneğin, bir simyacı bir parça demiri mavi vitriyol (bakır sülfat) çözeltisine daldırdığında, demirin hızlı bir şekilde metalik bakır tabakasıyla kaplandığını görmüştür. Demirin bakıra dönüşmesi gibi görünen bu işlem aslında şu tepkimeyle açıklanabilir: $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$. Ancak, o zamanlarda mavi vitriyolün bakır içerdiği bilinmiyordu. Cevapsız kalan asıl önemli soru ise şuydu: Demir veya bakırın altına dönüşümü nasıl gerçekleşecekti? En soylu metal olan altın, civa içerisinde amalgam oluşturarak çözünmesine rağmen, o zamanlarda bilinen asit ve bazlarda çözünmüyordu. Arap simyacı Cabir bin Hayyan (M.S. 720-813) (Şekil 1) tarafından altını çözebilen “kral suyu”nun (aqua regia / royal water) keşfedilmesi, hidrometalurjinin başlangıcını oluşturan dönüm noktası olarak düşünülebilir. Kral suyu, tek başlarına kullanıldıklarında altını çözemeyen HCl ve HNO₃ karışımından oluşur. Kral suyu günümüzde halen altın rafinasyonunda kullanılmaktadır. Aktif bileşenlerinden biri olan klor ($3HCl + HNO_3 \rightarrow Cl_2 + NOCl + 2H_2O$), 1890’lı yıllara kadar cevherlerden altının çözündürülmesinde yaygın olarak kullanılmıştır.



Şekil 1. Arap simyacı Cabir bin Hayyan (M.S. 720–813)

Ortaçağda, çürümüş organik maddeler içeren bazı topraklar, barut üretiminin bir hammaddesi olan potasyum nitrat (=güherçile) üretmek için liç edilmişlerdir. Bu proses, Vannoccio Biringuccio (1480–1539) tarafından 1540’da yayınlanan Pirotechnia adlı kitabında detaylı olarak açıklanmıştır. 16. yüzyılda, bakırın hidrometalurjik yöntemler ile kazanılması konusunda gelişmeler yaşanmıştır. Yiğın liçi yöntemi Almanya’da Harz dağları bölgesinde ve İspanya’da Rio Tinto madenlerinde uygulanmıştır. Bu çalışmalarda, pirit içeren bazı sülfürlü bakır mineralleri açık alanda yığılmış, yağmur ve havanın etkisiyle bakırın oksitlenmesi ve çözünmesi için aylarca bırakılmıştır. Bakır sülfat içeren çözelti yığından süzölmüş ve bir havuzda toplanmıştır. Çözeltideki bakır, hurda demir yardımıyla metalik bakır olarak çöktürölmüştür. Bu işlem, İspanyolca çöktürme anlamına gelen “cementacio’n” sözcüğünden türetilen “sementasyon prosesi” olarak bilinmektedir. Bu yöntem esasen simyacılar tarafından da bilinen bir yöntem olup günümüzde halen kullanılmaktadır.

18. yüzyılda, sabun ve cam sanayilerinin ihtiyacını karşılamak amacıyla, Fransa’ya ihraç edilen potaşın (potasyum karbonat-K₂CO₃) üretimi Quebec’in önemli endüstrilerinden biriydi. NaCl’den Na₂CO₃ üretimi için uygulanan Leblanc Prosesi’nin keşfinden önce, Na₂CO₃’ün ana kaynağı kıyı sebzeçiliğinin külleri ile orman temizleme çalışmaları sırasında ormanlık alanların yakılmasıyla oluşan küllerdi (Şekil 2). 1767-1867 yılları arasında odun külü, evlerdeki sobalardan ve şöminelerden ve kireç fırınlarından toplanmıştır. Bu küller suyla karıştırılarak filtrelenmiş ve buharlaştırma sonrası potaş kazanımı için kurumaya bırakılmıştır. Bir ton potaş eldesi için, yaklaşık 4 hektarlık bir ormanlık alana denk gelen 400 ton ağacın yakılması gerekmektedir.



Şekil 2. Orman küllerinin liçi ile potaş üretimi

2. Hidrometalurjinin Doğuşu ve Gelişimi

Modern hidrometalurjinin doğuşu, iki önemli prosesin keşfedildiği 1887 yılına dayanmaktadır. İlki, cevherlerden altın kazanımında kullanılan siyanür liç prosesi, ikincisi ise alumina (Al_2O_3) eldesi için uygulanan Bayer Prosesi'dir.

2.1. Siyanür Liç Prosesi

Siyanür çözeltilisinin metalik altını çözebilme özelliği İsveç'li kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından 1783 yılında bulunmuştur (Habashi, 1987). L. Elsner, 1846 yılında Almanya'da bu reaksiyon üzerine çalışmış ve atmosferik oksijenin çözünme işleminde önemli bir rol oynadığını fark etmiştir. Bu bilgilerin cevherlerden altın kazanımı için uygulanması ise çok sonraları, 1887 yılında İngiltere'de John Stewart MacArthur (1856–1920) (Şekil 3) tarafından önerilerek patenti alınmış ve işlem "siyanür liç prosesi" olarak tanınmıştır. 1896 yılında G. Bodländer, altının çözünmesi sırasında hidrojen peroksitin ara ürün olarak oluştuğunu bularak önemli bir keşif yapmıştır.



Şekil 3. John Stewart MacArthur (1856–1920)
(siyanür liç prosesini keşfeden kişi).



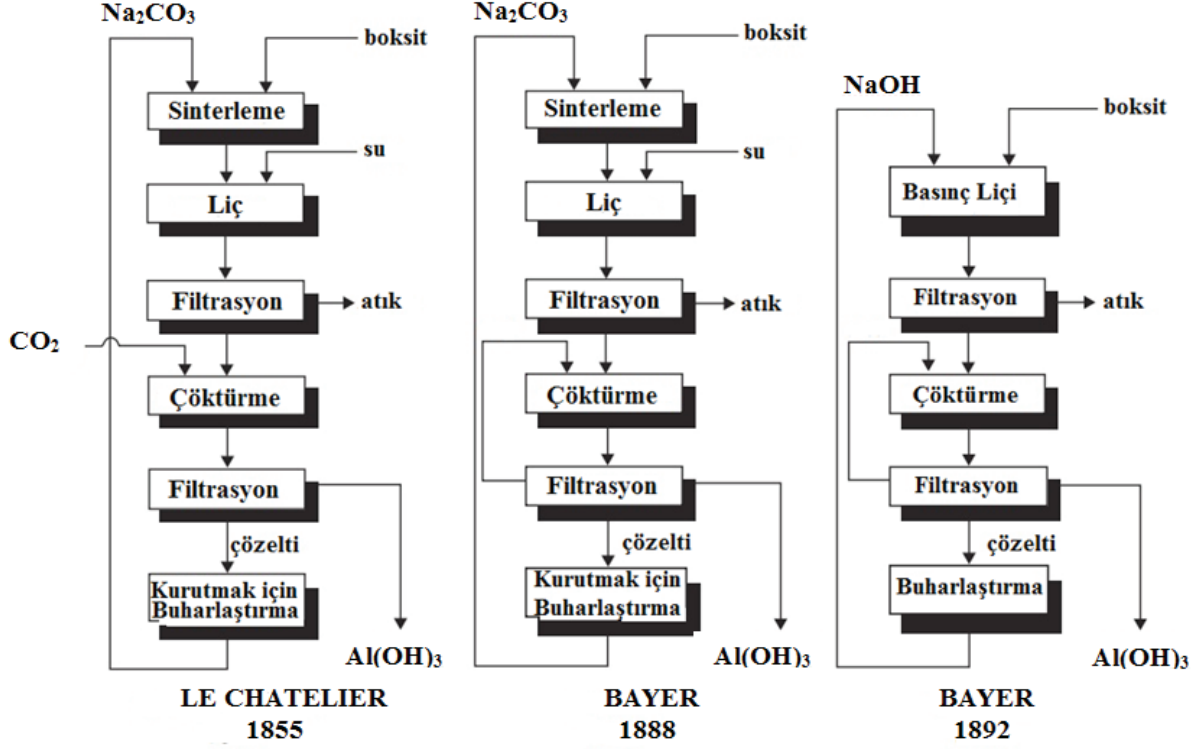
Şekil 4. Karl Josef Bayer (1847–1904) (boksit
cevherlerinden alüminyum eldesi prosesini keşfeden kişi).

Siyanür liç prosesi dünya genelinde yaygın bir şekilde uygulanan bir yöntem olmuştur. Bu prosesin hidrometalurjinin gelişimi üzerindeki etkisi oldukça büyük olmuştur. Metalurji mühendisi John Dorr tarafından tasarlanarak üretilen ve Dorr karıştırıcıları olarak bilinen büyük reaktörlerde, ince öğütülmüş cevher siyanür ile karıştırılmış ve pulp içerisine basınçlı hava verilmiştir. Benzer şekilde, büyük filtrasyon tesisleri metal kazanımı için berrak liç çözeltisi elde etmek amacıyla kurulmuştur. Sementasyon olarak bilinen ve çözeltiden hurda demir ile bakırı çöktürmek amacıyla uygulanan bu eski proses, altın içeren çözeltilere uygulanmış, ancak demir yerine çinko kullanılmıştır. Mühendislik alanındaki bu gelişmelere ve prosesin geniş uygulama alanı bulmasına rağmen, teoride halen bazı noktalar eksik kalmıştır. Siyanürleme prosesinin dünya geneline yayılmasıyla, altın üretimi 1900-1910 yılları arasında büyük oranda artmıştır.

2.2. Bayer Prosesi

Bu yüzyılın en önemli ikinci hidrometalurjik prosesi, Karl Josef Bayer (1847–1904) (Şekil 4) tarafından keşfedilen, saf Al_2O_3 üretimi için uygulanan Bayer Prosesi'dir (Habashi, 1995). Bu proses, boksitin basınçlı bir reaktör içerisinde, kaynama noktasından yüksek bir değerde sodyum hidroksit çözeltisi ile liçini kapsamaktadır. Boksit, 1821 yılında Fransa'da Marsilya yakınındaki Les Baux adlı küçük bir kasabada keşfedilmiştir. Liç işlemi sonrası çözünmeyen kısmın uzaklaştırılmasından sonra, çözeltiye alüminyum hidroksit taneleri (çekirdek) ilave edilir ve böylece alüminyumun çözeltiden saf alüminyum hidroksit kristalleri halinde çöktürülmesi sağlanır. Bu çökelekler filtre edilir, yıkanır, kurutulur ve daha sonra saf Al_2O_3 elde etmek için kalsine edilir. Elde edilen Al_2O_3 elektrolitik indirgenme hücrelerine beslenir. Bu hücreler Bayer prosesinden 2 yıl önce icat edilmiştir. Bayer, Saint Petersburg'ta (Rusya) çalışan Avusturya'lı bir kimyagerdi. Bulduğu bu proses günümüzde halen ilk haliyle, pratikte herhangi bir değişime uğramadan kullanılmaktadır. Bayer prosesi ile ilgili olarak aşağıdaki konuları belirtmek gerekebilir:

- Proses, esasında tekstil endüstrisinin ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla geliştirilmiştir. Çünkü alüminyum hidroksit, pamuk ipliği boyamada renk sabitleştirici olarak kullanılmaktaydı. Bayer prosesi, elektrolitik alüminyum prosesinin icadından (1886) hemen sonra metalurjide önem kazanmıştır.
- Bayer ilk olarak 1887 yılında, kristal yapıda, kolay filtrelenebilir, yıkama ile safsızlıkları uzaklaştırılabilen ve alkali çözeltilerden çöktürülerek elde edilen $Al(OH)_3$ 'ü keşfetmiştir. Ancak, asidik çözeltilerden nötralizasyon ile çöktürülenler ise jelatinimsi yapıya sahipti ve bu nedenle filtrasyonu ve yıkanması zordu.
- Bayer'in keşfinden birkaç yıl önce, Fransa'da Louis Le Chatelier (1815–1873) Al_2O_3 eldesi için bir yöntem bulmuştur. Bu yöntemde sırasıyla, boksit $1200^\circ C$ 'de Na_2CO_3 ile ısıtılır, oluşan sodyum alüminat su ile liç edilir, CO_2 kullanılarak çözeltiden $Al(OH)_3$ çöktürülür ve sonra filtreleme ve kurutma yapılırdı. Daha sonraki işlemler ile saf Al_2O_3 elde edilirdi. Ancak, bu proses Bayer prosesinin bulunmasından sonra kullanımdan kaldırılmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Le Chatelier ve Bayer proseslerinin akım şemaları

3. İkinci Dünya Savaşı'na kadar olan Gelişmeler

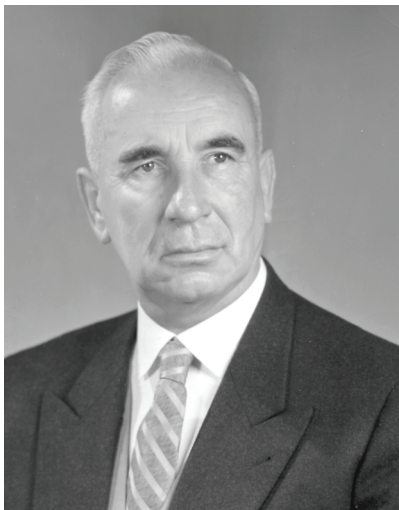
20. yüzyılın başlarında, Saint Petersburg Kraliyet Ordu Akademisi (Imperial Military College) kimya profesörü Vladimir Nikolayevitch Ipatieff, (1867-1952) (Şekil 6) basınç altında sayısız hidrotermal tepkime çalışmaları yapmıştır. Bunların arasında, çözeltilerden metallerin ve bileşiklerinin hidrojen ile çöktürülmesi de bulunmaktaydı. Çalışmalarının ilk birkaç yılında bu testler için emniyetli bir otoklav tasarımı yapmak için çalıştı. Ipatieff'in oğlu da bir süre sonra bu çalışmalara katıldı ve bu proses 1950'li yıllarda Kanada'da liç çözeltilerinden nikel ve kobalt kazanımı için uygulandı.



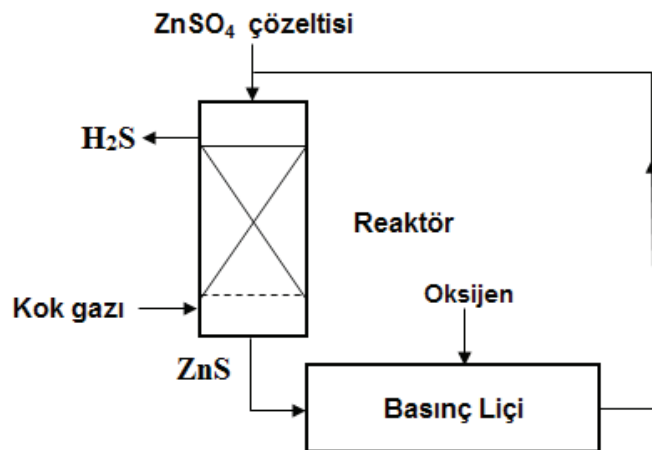
Şekil 6. Vladimir Nikolayevitch Ipatieff (1867-1952)

20. yüzyılın başlarında birçok farklı liç ve çözeltiden kazanım prosesleri önerilmiştir. Bunların bazıları uygulamaya konulmuş, bir kısmı uygulama fırsatı buluncaya dek yaklaşık yarım yüzyıl beklemek zorunda kalmış ve diğerleri ise pilot çaplı uygulamadan öteye gidememişlerdir. Bu yüzyılın başlarındaki patentler incelendiğinde, çok çeşitli liç reaktiflerinin önerildiği göze çarpmaktadır. 1903'te Fransa'da M. Malzac bakır, nikel ve kobalt sülfürlerin, amonyak çözeltileri ile liçini önermiştir. O zamanlarda, NH_3 genellikle kömür endüstrisinin bir yan ürünü olarak temin edilebilen pahalı bir kimyasaldı. Ucuz ticari bir kimyasal haline gelmesi, on yıl sonra Almanya'da Fritz Haber tarafından sentezlenmesinden sonra gerçekleşti. Nitrik asit, 1909 yılında Kingsley tarafından sülfürlü cevherlerin liçinde kullanılabileceği önerilmiştir. O zamanlarda HNO_3 , büyük ölçüde Şili'deki sodyum nitrat yataklarının konsantre H_2SO_4 ile muamelesi sonucu elde edilen pahalı bir kimyasaldı. Nispeten ucuz hale gelmesi, Haber Prosesi'nin bulunuşundan sonra olmuştur. 20. yüzyılın başlarına doğru, bakır hidrometalurjisi özel bir ilgi görmüştür. Şili'de oksitli cevherler büyük oranda seyreltik sülfürik asitle liç edilmişlerdir. Bakır sülfürler de oksitleyici bir reaktif olan ferrik demirin varlığında çözündürülmüşlerdir. 1912 yılında Şili'de bakırın liç çözeltisinden hurda demir ile çöktürülmesi yerine elektro-kazanım yöntemi uygulanmıştır (Habashi, 1998). Birinci dünya savaşında (1914-1918), mermi kovani imalatı için çinko talebi artmıştır. Bu amaç için gerekli çinko, Belçika ve Almanya'dan ticari olarak temin edilen uygun metalin distilasyonu ile sağlanmaktaydı. Çinko cevheri ise Avustralya'dan temin edilmekteydi. Çinkoya olan bu talep, Kuzey Amerika'daki endüstriyi, geleneksel yöntemlerle değerlendirilemeyen cevherlerden metal temin etmeye teşvik etmiştir. Trail'de (British Columbia) ve Anaconda'da (Montana), elektrolitik çinko yöntemi ve yüksek tonajlı ZnO 'nun H_2SO_4 ile liçi uygulanmaya başlanmıştır. Proses, temel olarak L. Le'trange'nin (Fransa) 1881 yılında yayınlanan patentine dayanmaktadır (Ingalls, 1936). Kadmiyum, bu prosesin önemli bir yan ürünüdür.

1927 yılında Friedrich August Henglein, (1893-1968) (Şekil 7) oksijen ortamında yüksek sıcaklıkta ZnS 'in basınç liçi prosesini geliştirmiştir (Şekil 8). Bu prosesde, kok gazı kullanılmakta ve H_2S gazı oluşmaktadır.



Şekil 7. Friedrich August Henglein (1893-1968)



Şekil 8. Oksijen ortamında ve yüksek sıcaklıkta ZnS 'nin basınç liçi

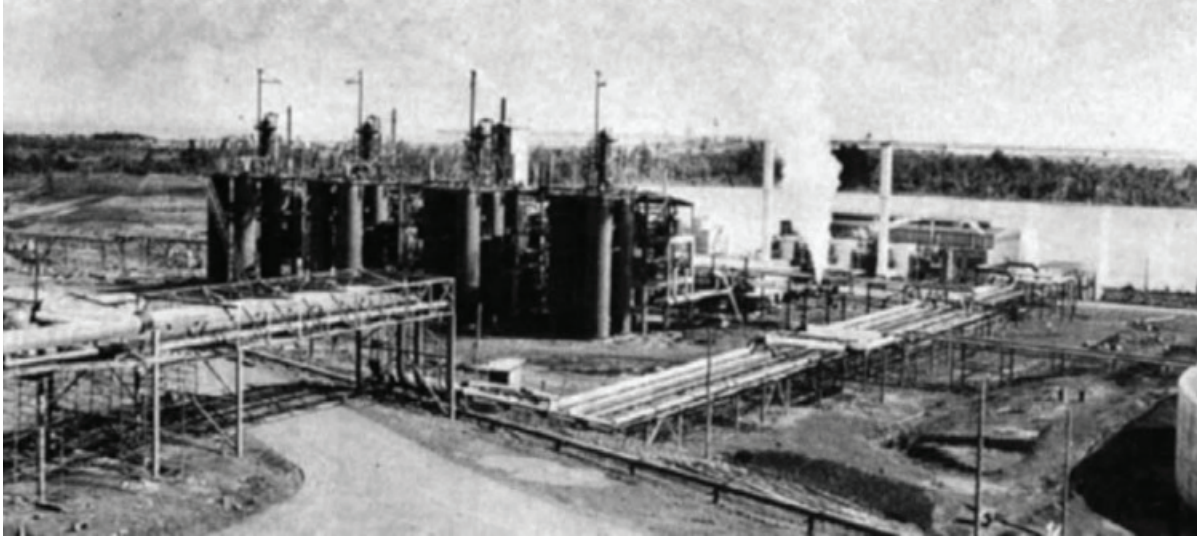
4. İkinci Dünya Savaşı Sırasındaki Gelişmeler

1940'lı yıllarda, atom bombası üretimini amaçlayan Manhattan Projesi (ABD) ile beraber uran-

yum üretim teknolojisi geliştirilmiştir. Bu gelişmeye bağlı olarak birçok yeni teknikler büyük ölçekte uygulanmıştır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir; Na_2CO_3 'ün liç reaktifi olarak kullanımı, iyon değişimi, solvent ekstraksiyon ve çözeltilerden çöktürme amaçlı birçok proses. Uranyum zenginleştirme için iyon değiştirici olarak çok sayıda sentetik reçineler kullanılmış ve benzer şekilde, çok sayıda organik çözücüler özel olarak sentezlenmişlerdir. Nadir elementlerin iyon değiştiriciler ile kazanımı, zor bir yöntem olan çözeltiden kademeli kristallendirmenin yerine geçmiştir. Daha sonrasında, solvent ekstraksiyon yöntemi iyon değişiminin yerini almış ve Mountain Pass'ta (ABD) yaklaşık 1000 adet karıştırıcı-ayırıcı (mixer-settler) kullanılarak yüksek saflıkta nadir elementlerin üretildiği endüstriyel bir tesis hayata geçirilmiştir (Habashi, 1993b).

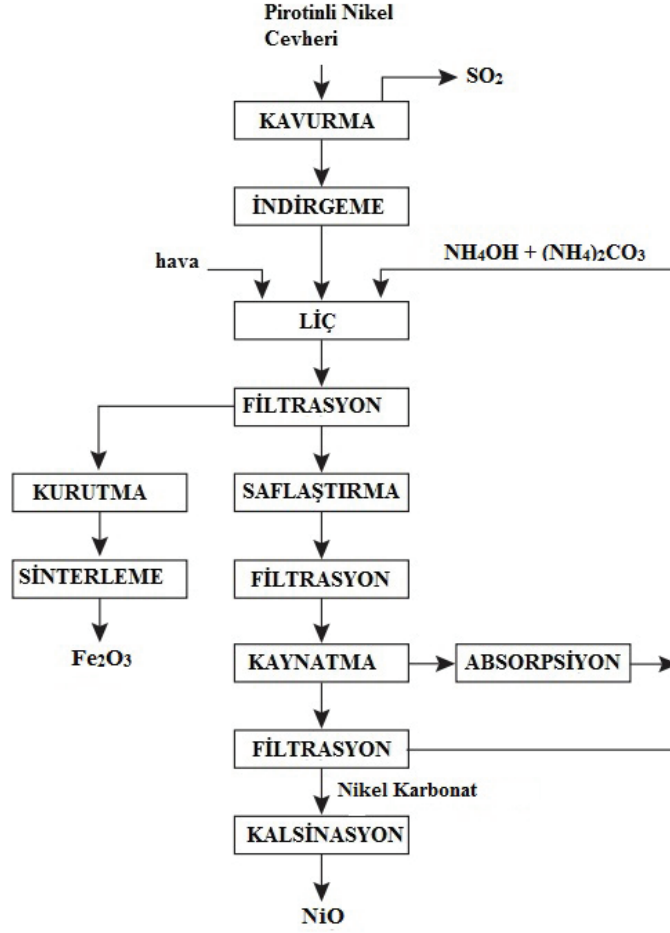
5. Güncel Gelişmeler

1950'li yıllarda, sülfürlü konsantrelerin (Sherritt-Gordon prosesi), lateritlerin (Moa prosesi) (Şekil 9), tungsten cevherlerinin liçi ve ayrıca çözeltiden doğrudan metallerin çöktürülmesi için basınç hidrometalurjisi uygulanmaya başlanmıştır. Bu gelişmelerin sonucu olarak, bazı Kanada madeni paraları, o dönemde 40 yıldan fazla süreyle hidrometalurjik teknikler ile üretilmiştir. Ayrıca o dönemde, fosforik asit çözeltilisinden organik çözücüler ile uranyumun fosfatlı gübrelere yan ürünü olarak kazanımı gerçekleştirilmiştir. Önemli uranyum yataklarının bulunmasından bir kaç yıl sonra bu prosesin terk edilmesine rağmen, nükleer enerji programlarındaki büyümeyle yeniden uygulamaya konulmuştur.



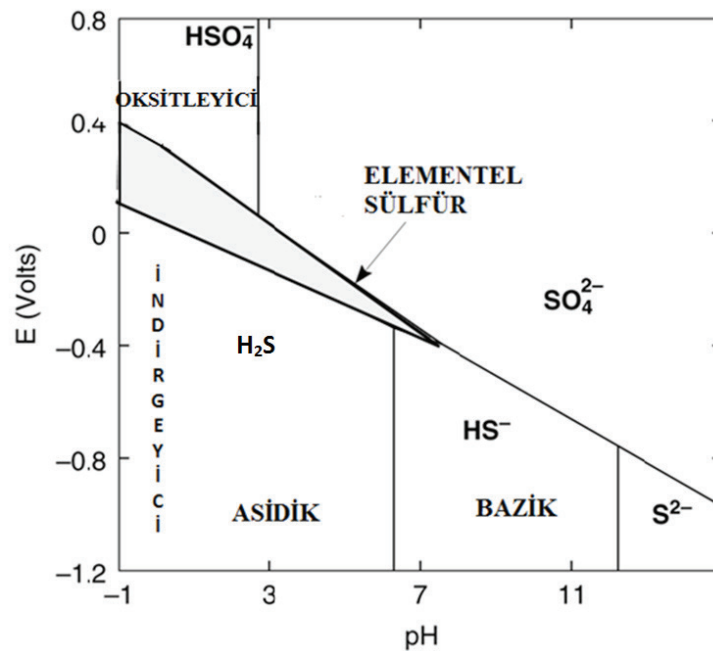
Şekil 9. Lateritler için basınç liçi tesisi (Küba)

1950'lerin sonlarında INCO firması (Kanada), düşük tenörlü pentlandit-pirotin konsantrelerini oksitleyerek sülfürü SO_2 formunda uzaklaştıran ve oksitleri metalik nikel indirgeyerek amonyak liçi uygulayan ticari bir tesis kurmuştur (Şekil 10). Bu tesis bir kaç yıl sonra, ekonomik olmamasının yanı sıra atmosfere yüksek miktarda SO_2 salınımına neden olduğu için kapatılmıştır.



Şekil 10. Pirotinli nikel cevherlerinin INCO amonyak liç prosesi ile zenginleştirilmesi

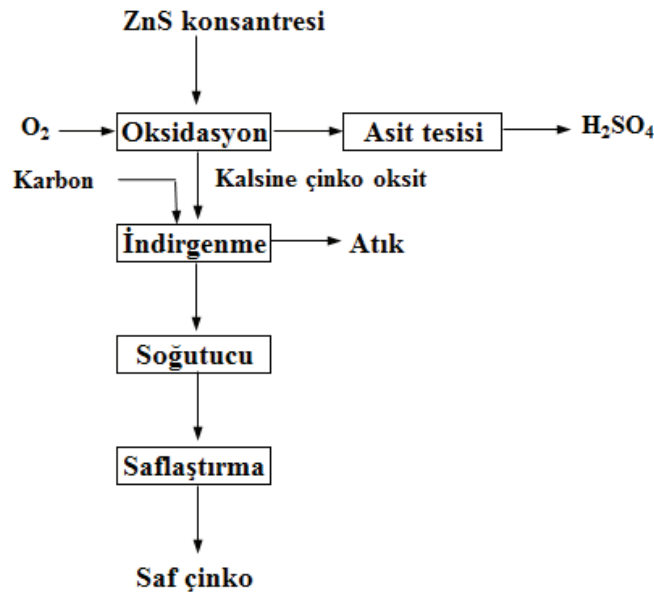
Aynı dönemde, sülfürlerin çözünme mekanizması iyice anlaşılmıştı ve sülfürlerin sulu oksidasyonu sırasında elementel sülfür oluştuğu da bilinmekteydi (Şekil 11).



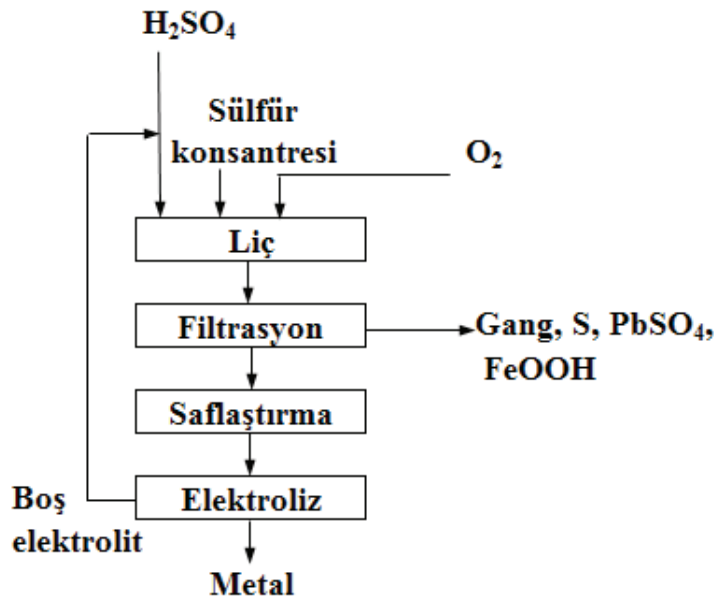
Şekil 11. Elementel sülfürün kararlılık bölgeleri (100°C)

Ottawa'da Maden Bölümü'nde (Mines Branch in Ottawa -günümüzdeki CANMET) yapılan bir araştırma, pirotin-pentlandit konsantresinin otoklavlarda 120°C 'de oksijen basıncı altında liçi ile nikelin çözeltilmeye alındığını, Fe_2O_3 ve elementel sülfürün atıkta kaldığını göstermiştir. Bu proses, pirometalurjik çinko üretim yönteminin yerini almıştır (Şekil 12 ve 13). Ruslar tarafından Norilsk tesisinde nikel kazanımı için uygulanmış ve daha sonra INCO tarafından amonyak prosesi yerine 'Voisey Bay' cevherinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

1960'larda, liç işleminde bakterilerin rolü keşfedilmiş ve bakır kazanımı için yığın ve yerinde liç yöntemleri yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Aynı teknoloji, sonraları düşük tenörlü uranyum ve altın cevherlerinin liçinde uygulanmıştır. Aynı dönemde, organik çözücüler kullanarak çözeltilerden bakır kazanımı gerçekleştirilmiştir. Günümüzde, bakırın yaklaşık %20'si hidrometalurjik yöntemlerle üretilmektedir (Habashi, 1999).



Şekil 12. Pirometalurjik çinko üretim yöntemi



Şekil 13. Sülfürlü konsantrelerin sulu oksidasyonu sırasında elementel sülfür oluşumunu gösteren akım şeması

1970'lerde, Kanada'da sülfürlü çinko konsantrelerinin basınç liçi endüstriyel olarak uygulanmıştır. Esasen Şekil 9'da nikel için gösterilen proses ile aynı olan bu yeni proses, çinko üretimini tümüyle hidrometalurjik bir sürece dönüştürmüştür. Böylece, hidrometalurjik çinko prosesi, 1740 yılında geliştirilen yatay retort prosesinin yerini almıştır (Şekil 10). Yatay retort prosesine sonradan bazı değişiklikler yapılmakla beraber proses temel olarak ZnS'nin kavrulması, ZnO'nun karbonla indirgenmesi ve metalik çinkonun distilasyon yöntemiyle rafinasyonunu içermektedir. Ayrıca, hidrometalurjik çinko prosesi, çinko sanayisini sülfürik asit üretme zorunluluğundan kurtarmıştır.

1980'lerde altın hidrometalurjisinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bunlardan özellikle, altın adsorpsiyonu için aktif karbonun kullanımı ve refrakter altın cevherlerinin oksidasyonunun (basınç oksidasyonu ve biyooksidasyon gibi) endüstriyel olarak yaygın kullanımı belirtilmelidir. Günümüzde, basınç oksidasyon için geniş çaplı otoklavlar kullanılmaktadır.

6. Sonsöz

Hidrometalurjik yöntemler, eski pirometalurjik yöntemlerle sürekli bir rekabet halindedir ve bazı durumlarda pirometalurjik proseslerin yerini almıştır. Tablo 1'de hidrometalurjinin tarihsel gelişim süreci sunulmuştur.

- 1892 yılında basınç liçi yöntemi, 1855 yılında geliştirilen ve boksit cevherlerini değerlendirmede (sodyum karbonat ile sinterleme) kullanılan prosesin yerini almıştır.
- 1970'lerde, çinko için kullanılan pirometalurjik yöntem, yerini ZnS'nin basınç liçi yöntemine bırakmıştır. Bu süreçte çinko, liç sonrası berrak çinko sülfat çözeltisinden elektrokazanım prosesi ile kazanılmaktadır.
- Hidrometalurjik ZnS prosesine benzer şekilde, nikel sülfürler de hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmeye başlanmıştır. Bu süreçte SO₂ yerine elementel sülfür açığa çıkmaktadır.
- Kalkopirit konsantrisinin basınç liçi, Phelps Dodge (Arizona) tarafından ergitmeye alternatif yeni bir yöntem olarak geliştirilmiş olup pilot çaplı uygulanmaya başlanmıştır.

Erken dönemler	
7. yüzyıl	Simyacılar tarafından "demirin bakıra dönüşümü" olarak adlandırılan sementasyon işlemi ($\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$)
8. yüzyıl	Arap simyacı Cabir bin Hayyan (M.S. 720-813) tarafından kral suyunun keşfi. Bu altın için bilinen tek çözücüydü. Halen altın rafinasyonunda kullanılmaktadır.
16. yüzyıl	Almanya'da Harz dağlarında ve İspanya'da Rio Tinto'da bakır içeren piritin yığın liçi ve bakırın çözeltiden demir ile çöktürülmesi.
18. yüzyıl	Yanan ağaçlıklardan arta kalan küllerin liç edilmesiyle sabun ve cam sanayi için potaş üretimi. Bu amaçla örneğin Quebec'te geniş çaplı orman temizleme çalışmaları yapılmaktaydı.
Modern çağ	
1887	Siyanür liç prosesinin bulunuşu: Seyreltik siyanür çözeltisi ile cevherlerden altının çözündürülmesi ve çinko ile çözeltiden altının çöktürülmesi.

1892	Bayer prosesinin keşfi: Sodyum alüminat çözeltisinden kristal $Al(OH)_3$ 'ün aşılama (alüminyum hidroksit tozunun ilavesi) ile çöktürülmesi ve sonrasında Bayer'in 1892'de boksitin NaOH çözeltisiyle basınç liçini bulması.
1900	Vladimir Nikolayevitch Ipatieff'ın (1867-1952) Saint Petersburg'da basınç altında hidrotermal tepkime çalışmalarına başlaması.
1912	Şili'de elektroliz yöntemiyle liç çözeltisinden bakırın kazanımı.
1916	Lake Superior (Kuzey Amerika) bölgesindeki nabit bakır cevherinin ve Alaska'da malakit-azurit cevherinin liçinde amonyum hidroksit kullanımı. Trail (Kanada) ve Anaconda'da (Amerika) çinko için elektrokazanım prosesinin geliştirilmesi. Çinko hidrometalurjik prosesinin yan ürünü olarak kadmiyumun kazanımı.
1924	Caron prosesi: Lateritlerin indirgenmesiyle üretilen metalik nikelin amonyak liçi.
1927	Henglein prosesi: ZnS 'in yüksek sıcaklıkta ve oksijen varlığında basınç liçi.
1930	Sullivan prosesi: Ferrik klorür ile sülfürlü bakırın liçi.
İkinci Dünya Savaşı Sırasındaki Gelişmeler	
1940'lar	Atom bombası üretimini hedefleyen Manhattan Projesi (ABD) ile bağlantılı olarak uranyum teknolojisinin gelişimi. Sodyum karbonatın uranyumun liçinde kullanılmaya başlanması, iyon değişimi ve solvent ekstraksiyonun uranyum kazanımında yaygın kullanımı ve lantanitlerin iyon değişimi ile ayrılması.
Yeni Gelişmeler	
1950'ler	Sülfürlü nikel cevherleri için basınç liçinin uygulanması ve hidrojen ile çözeltiden saf nikelin basınç altında çöktürülmesi.
1960'lar	Liç işlemlerinde mikroorganizmaların oynadıkları rolün keşfi ve düşük tenörlü cevherlerden bakırın kazanımı için yığın ve yerinde liç yöntemlerinin yaygın kullanımı. Lateritler, tungsten cevherleri, uranyum cevherleri gibi çeşitli cevherlere basınç liçinin uygulanması. Bakır için solvent ekstraksiyon yönteminin uygulanması.
1970'ler	Sülfürlü minerallerin liçinde galvanik etkinin bulunuşu. Hurda demir ile bakırın çöktürülmesinden sonra elde edilen atık liç çözeltilerinden eser miktardaki uranyumun kazanımı. Trail ve Timmins'te (Kanada) seyreltik H_2SO_4 çözeltisi ile sülfürlü çinko konsantresinin basınç liçi.
1980'ler	Bu tarihlerde altın hidrometalurjisi önemli ölçüde ilerlemiştir (aktif karbon teknolojisi ve refrakter altın cevherlerinin oksidasyondaki gelişmeler).

Teşekkür

Yazarlar, bu yayını Türk okuyucular için özel olarak hazırlayan Prof. Dr. Fathi Habashi'ye ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Hacı Deveci'ye (K.T.Ü., Maden Mühendisliği Bölümü) teşekkür eder.

Kaynaklar

Habashi, F., 1987. One hundred years of cyanidation. Bull. Can. Inst. Min. Metall. 80 (905), 108–114 (ed. M.L. Wayman, pp. 78–85, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Mon-treal 1989).

- Habashi, F., 1993a. A Textbook of Hydrometallurgy, Me'tallurgie Extractive Que'bec, Sainte Foy, Quebec 1993, second edition 1999, distributed by Laval University BookstorebZoneQ.
- Habashi, F., 1993b. The discovery and industrialization of the rare earths. Bull. Can. Inst. Min. Metall. 87 (976), 80–87.
- Habashi, F., 1993b. The discovery and industrialization of the rare earths. Bull. Can. Inst. Min. Metall. 87 (977), 71–76.
- Habashi, F., 1995. Bayer's process for alumina production: a historical perspective. Bull. Hist. Chem. (17/18), 15–19.
- Habashi, F., 1998. Principles of Extractive Metallurgy. Amalgam and Electrometallurgy, vol. 4. Metallurgie Extractive Quebec/ Laval University Bookstore Zone, Quebec City.
- Habashi, F., 1999. Solvent extraction in hydrometallurgy. A historical perspective. Bull. Can. Inst. Min. Metall. 92 (1033), 103–106.
- Ingallis, W.R., 1936. History of the metallurgy of zinc. Metallurgy of Lead and Zinc. AIME, New York, pp. 339–373.