

Bakır Metalürjisi ve Teknolojisindeki Gelişmeler

Fuat Yavuz BOR *

AU Fuat ÇAKIR **

Konu iki yazı halinde incelenmiştir. Birinci yazı, bakır metalürjisine genel bir bakış ve pirometalürjideki gelişmeleri kapsamaktadır, ikinci yazıda ise hidrometalürji ve elektrometalürjideki gelişmeler incelenmiştir.

Her iki yazının kapsamına yalnız 2 nci Dünya Savaşından sonraki gelişmeler alınmıştır. Genel temayülün aksine olarak bakır üretim metalürjisi ile ilgili, dört dildeki 1950 den sonra yazılmış en önemli eserlerin bir listesi «Bibliyografya» başlığı altında bu kısımın sonunda verilmiştir. Metin içinde adı geçen literatür de, her makalenin sonunda «Referanslar» başlığı altında toplanmıştır.

Pirometalürjideki gelişmeler yazısında, gelişmeleri etkileyen faktörler belirlenmiş, hâlen uygulanmakta olan metodların değişik tarafları gösterilmiş, henüz büyük çapta uygulamaya geçilmemiş yeni çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

Hidro ve Elektrometalürjideki gelişmeler yazısında da, konu hakkındaki genel bilgiyi müteakip, geliştirilmiş veya geliştirilmekte olan yöntemler «daha iyi - daha büyük, prensip itibariyle eski mühendislik yönünden yeni ve prensip olarak yeni» ana fikirleri etrafında incelenmiştir.

The subject has been discussed in two articles. The former includes a general review of copper extractive metallurgy and treats the advances in pyrometallurgical practices more specifically. The latter is concerned with the developments in hydro and electrometallurgy.

Both articles cover the advances in copper extractive metallurgy since the World War II. The most important books in four different languages related to the topic and published after 1950 are listed unconventionally at the end of this section under the heading of «Bibliography». The literature referred in the texts is gathered separately, at the end of each article under the title of «References».

The paper related to the developments in pyrometallurgy includes the factors influencing these developments, different facets of the presently practised processes and also the pertinent information about the processes that have not yet large scale application.

In the second article, following a general review of the topic, the existing and the proposed processes are classified and critically analysed as «better and bigger processes, old processes with new engineering design or brand new processes».

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

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

B İ B L İ Y O G R A F Y A

A — TÜRKÇE :

- 1 — CANKUT, S., — **Bakır**, Ekstraktif Metalürji Uygulaması, Rabak Elektrolitik Bakır ve Mamulleri A.Ş. İstanbul, 1973, 198 s.
- 2 — CANKUT, S., - **Ekstraktif Metalürji** İ.T.Ü. Maden Fakültesi Yayınları No. 884 1972, 698 s.
- 3 — DENNIS, W. H., — **Demirden Gayri Metaller Metalürjisi** (H.E. Tulgar çevirisi) İ.T.Ü. Maden Fakültesi Yayınları No. 842. 1971, 491 s.

B — İNGİLİZCE

- 1 — BUTTS, A., (Editör) — **Copper - The Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds.** (ACS Monograph 122). Reinhold, New York 1954.
- 2 — QUENEAU, P. (Editor) — **Extractive Metallurgy of Copper, Nike! and Cobalt** Interscience Publishers, New York, 1961.
- 3 — EHRLICK, R.P. (Editor) — **Copper Metallurgy** AIME Publication, New York, 1970.
- 4 — RUDDLE, R. W., — **The Physical Chemistry of Copper Smelting** Inst. Min. Met., London, 1953.
- 5 — NEWTON, J., — **Extractive Metallurgy** John Wiley & Sons, New York, 1954
- 6 — LANIER, H., — **Copper** Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed. Kirk - Othmer (Editor), Cilt 6, s. 131 -181.
- 7 — Van ARSDALE, G.D. (Editör) — **Hydrometallurgy of Base Metals** McGraw Hill Book Co., New York, 1953.
- 8 — MANTELL, C.L., — **Electrochemical Engineering** 4 ncü Basi. McGraw Hill Book Co. New York, 1960.

C — ALMANCA

- 1 — TAFEL, V., — «Lehrbuch der Metallhüttenkunde» 2. Aufl. Bd. 1, Leipzig. 1951.
- 2 — «Gmehlins Handbuch der Anorganischen Chemie» System Nr. 60, Kupfer, Verlag Chemie GmbH Weinheim, 1955.
- 3 — «Ullmans Encyklopaedie der Technischen Chemie», 3. Aufl. Bd. 11, Verlag Urban & Schwärzenberg. München, 1960.
- 4 — MURATSCH, N. N., — «Handbuch des Metallhüttenmannes», Bd. 1 VEB Verlag Technik, Berlin 1954.
- 5 — WINNACKER, K. ve E. WEINGARTNER — «Chemische Technologie» Bd. 5, Carl Hanser Verlag, München 1959.
- 6 — KOLDASCHEW, W.A., — «Metallurgie des Kupfers» Fachbuchverlag, Leipzig 1953.
- 7 — EGER, G., — «Handbuch der Technischen Elektrochemie» Akad. Verlagges. Geest + Portig UG. Leipzig 1956.
- 8 — ENGELHARDT, V., — «Handbuch der Technischen Elektrochemie» Akad. Verlagsges. Geest + Portig KG. Leipzig, 1961.

D — FRANSIZCA

- 1 — COHEN, G., — **Le Cuivre et le Nickel** Presses Universit. de France, 1952 128 s.
- 2 — POSTEL, M., (Editor) — **Technique de l'Ingénieur Métallurgie,** Tome III, M. 2250, 1969.

Bakır Metalürjisine Genel Bakış ve Pirometalürjideki Gelişmeler

Fuat Yavuz BOR
Ali Fuat ÇAKIR

Bakır cevherleri, mineralojik yapılarına göre, sülfürlü ve oksitli cevherler olarak, iki ana grupta belirlenirler. Nabıt bakır, genelleşmeye dahil edilemeyecek derecede sınırlıdır. Cevherin mineralojik yapısı yanında tenorun de, uygulanacak üretim metodunun seçimine etkisi büyük olduğundan «Fakir» ($L \% 2$ Cu) ve «Zengin» ($\% 2$ ilâ 10 Cu) cevherler şeklinde ikinci bir ayırım genellikle yapılır.

Sülfürlü bakır cevherlerinin en önemli minerali kalkopirittir ($CuFeS_2$) ve genellikle pirit (FeS_2) ve değişen miktarlarda diğer ağır metal sülfürleri (PbS , ZnS v.b.) ile birlikte bulunur. Çoğunlukla gang asidik karakterlidir. Günümüz cevherlerinin ana özelliği, fakir cevherler niteliği taşımasıdır. Dolayısıyla ilk kademede bir cevher hazırlama işlemi ile kıymetli metalik minerallerin bir ürün içerisinde toplanması gerekir. Bu konsantrasyon işlemi, halen en yaygın metod olan «Flotasyon» yoluyla yapılarak $\% 10$ ilâ 30 Cu ihtiva eden «Konsantre» üretimi gerçekleştirilir. Metalürjik açıdan bu konsantreler, ihtiva ettikleri kükürt ve demir yanında, flotasyon tekniğinin icap ettirdiği derecedeki ince öğütmeden mütevellit «toz» durumunda bulunmaları bakımından belirlenirler.

Bahsedilen bu «Bakır Cevherleri» yanısıra «kompleks cevherler» gittikçe önem kazanan bir durum arzeder. Bakır ile beraber bilhassa Nikel, Kobalt,

Kurşun, Çinko v.b. kıymetli mineralleri bünyelerinde bulunduran ve bunların bünyelerine giren veya dissémine olan kompleks cevherlerin işlenmesi büyük zorluklar yaratır. Genellikle uygulanan selektif flotasyon metodu ile bakır ve diğer minerallerin ayırımı yeterince selektif değildir. Bu durum, bu tip cevherlerden üretilen konsantrelerin izabesinde özel metalürjik işlemlerin uygulanmasını gerekli kılar.

Oksitli bakır cevherleri genellikle düşük tenörlüdür ve sülfürlü cevherlere kıyasla, flotasyon kabiliyetleri çok azdır.

Cevher hazırlama metodlarıyla yeterli bir konsantrasyon işlemi çoğu zaman imkânsızdır ve diğer metalürjik metodlarla kombine edilme zorunluğu yaratırlar. Bu arada, piritten sülfürik asit üretiminin artıkları, bakır metalürjisinde özel bir görüntü yaratır. Pirit artıkları $\% 0.5 - 3$ Cu yanında hemen hemen bütün diğer ağır metalleri de, değişen ve küçük miktarlarda ihtiva ederler. Bu karakterleri ile kompleks cevherlere benzetmek mümkündür. Pirit artıklarının «Purple Ore» şeklinde demir cevheri karakteri kazanabilmesi, özel ve çok kompleks metodların uygulanması ile renkli metallerin ayrılmasını gerekli kılar.

Günümüzde cevherlerden üretilen bakırın $3/4$ ü sülfürlü cevherlerden elde edilmektedir..

1. Bakır Üretim Metodlarına Kısa Bir Bakış

Bakır cevherlerinden veya konsantrelerinden bakır üretimi, tüm demir - dışı metaller metalürjisinde olduğu gibi, ekonomik mülâhazalarla bir tek kademede değil, 'birbirini takibeden birkaç kademede gerçekleştirilir. Bu kademeleri

- 1 — Bakırın, içerisinde toplandığı sıvı bir faz üretimi (piroifreialürjide mat, hidrometalürjide çözelti); **konsantrasyon işlemi.**
- 2 — Bakırın metalik hale dönüştürülmesi. (Pirometalürjide redüksiyon veya reaksiyon ergitmesi, hidrometalürjide çökeltme veya sementasyon, elektrometalürjide elektolitik redüksiyon); **redüksiyon işlemi.**
- 3 — Ham bakırın (Blister, Karabakır, Sementbakır v.b.) saflaştırılması (Pirometalürjide Ateşte Rafinasyon, Elektrometalürjide Elektolitik) **rafinasyon işlemi.**

olarak belirlemek mümkündür (1).

İşaret edilmesi gerekli olan husus, özellikle bakır metalürjisinin bir ham maddeye veya ara ürüne çeşitli ve değişik metodların uygulanması ile aynı sonuca varılabildiğini gösteren güzel bir örnek olduğudur.

Şekil 1 de çok genel haliyle çeşitli cins cevherlerden metalik bakır üretimi, uygulanan temel işlem kademeleri (temel operasyon ve temel prosesler) yöntemiyle, basitleştirilmiş olarak gösterilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi, günümüzde endüstriyel çapta uygulanan metodlar aşağıdaki gibi basitleştirilebilir.

1.1. Konsantrasyon ve Redüksiyon

1.1.1. Zengin sülfürlü cevherler parça halinde iseler genellikle doğrudan, toz halinde iseler kısmî oksitleyici bir or-

tamda aglomerasyon (sinterleme) yoluyla parça haline getirilerek şaft fırınlarında oksitleyici (piritik, yarı piritik) veya nötr bir ergitmeye tabi tutularak;

— Fakir sülfürlü cevherler bir cevher zenginleştirme (genellikle flotasyon) sonucu ya aglomera edilerek (oksitleyici sinterleme) şaft tipi, veya çok kademeli veya günümüzde artık genellikle fluosolid tipi fırınlarda kısmî bir oksitleyici kavurmadan sonra reverber veya elektrik fırınlarında nötr veya hafif oksitleyici, veya sadece basit bir kurutmadan sonra Outokumpu veya Inco tipi Flash ergitme fırınlarında oksitleyici bir kısmî ergitmeye tabi tutularak «Mat» ve «Cüruf» teşekkülü yoluyla konsantrasyon işlemi (bakırın matta toplanması) gerçekleştirilir.

Akabinde mat, konvertörlerde oksitleyici bir işleme tabi tutularak «Blister Bakır» üretilir. Burada yapılan işlem iki kademeli olup, blister bakır üretimini sağlayan «Redüksiyon İşlemi» kademesi, reaksiyon ergitmesi yoluyla olur.

1.1.2. Oksitli cevherler yüksek tenörlü iseler (zengin) «Kara Bakır» üretimine imkân verirler. Sülfürlü zengin bir kavurmadan (çok katlı fırınlarda) sonra bir elektrik fırınında redükleyici ergitmeye tabi tutulmalarıyla keza Metalik Bakır üretilen bir tesis mevcuttur. Bu işlem doğrudan redüksiyon işlemidir.

— Fakir oksitli cevherler seyreltik sülfürik asit, amon alkali veya ferrik sülfat gibi uygun çözeltilerde çözümlendirilerek gangdan ayrılma ve bakırın çözelti içerisinde toplanmasıyla konsantrasyon işlemi yapılır.

— Oksitli - sülfürlü cevherlerin işlenmesi ise genellikle, ferrik sülfat ile çözümlendirme ile başlar.

Çözümlendirme işlemini çözelti arınması, temizlenmesi ve benzeri lüzumlu çalışmalar takip eder. Metalik bakıra geçiş kademesi olan redüksiyon işlemi, uygun maddelerle bakırın çöktürülmesi (ge-

nellikle demir vasıtasıyla sementasyon) veya çözünmeyen anodlar kullanılarak, redüksiyon elektrolizi yoluyla yapılır. Redüksiyon elektrolizi ürün olarak katod bakır verir.

1.1.3. Kompleks cevherlere (pirit artıkları, polimineralik cevher veya konsantreler) genellikle pirometalürjik bir hazırlayıcı çalışmayı takiben (klorlayıcı, sülfatlayıcı kavurma gibi) çözümlendirme yoluyla konsantrasyon işlemi uygulanır. Sülfatlayıcı kavurma ve çözümlendirmeyi müteakip uygulanan işlem kademeleri sonunda, bakırın üretimi redüksiyon elektrolizi yoluyla katod bakır halindedir.

Son ürünün yüksek safiyette katod bakır olması dolayısıyla kompleks olmayan yüksek tenörlü (% 30 Cu) bir konsantresine de bu metodun uygulandığı endüstriyel çapta bir tesis mevcuttur.

Diğer tip kavurma işlemleri çözümlendirme ve çözelti temizleme safhalarından sonra genellikle sementasyon veya son zamanlarda iyon değiştiriciler ile arkasından elektroliz yoluyla bakırın kazanılmasını sağlarlar.

Kompleks cevherlerin basınç altında çözümlendirilmesi yöntemi de artık endüstriyel çapta uygulanan metodlar arasına girmiştir.

Diğer yandan, bakteriler vasıtasıyla kimyasal işlemlerin gerçekleştirilmesi kısmen uygulanmakta olan yöntemlere dahil edilebilir.

1.2. Rafinasyon

Katod bakır dışındaki metalik bakır (sement bakır, kara bakır, blister bakır) endüstride metalik malzeme olarak kullanılabilme olanağına, bir anlaştırmaya işleminden sonra kavuşurlar. Bu işlem genellikle selektif oksidasyonla empürilerin ayrılması ve bakırın tekrar redüksiyonu olan kademeleri kapsayan «ateşte rafinasyon» ile başlar. Rafine bakır, bu işlemin ürünü olarak satılabilir.

Daha saf üretim ve özellikle asal metallerin kazanılması için rafine bakır anod şekline dökülerek, bakır sülfat elektrolit ihtiva eden bir sistemde «rafinasyon elektrolizine» tabi tutulması gerekir. Katod bakır bu işlemin satılabilir ürünüdür. Elektrolitik bakırın asıl büyük miktarının piyasaya arzı wirebar, blum, kütük v.b. şekillerde dökülmüş olarak yapılır.

2. Bakır Metalürjisindeki Gelişmeler

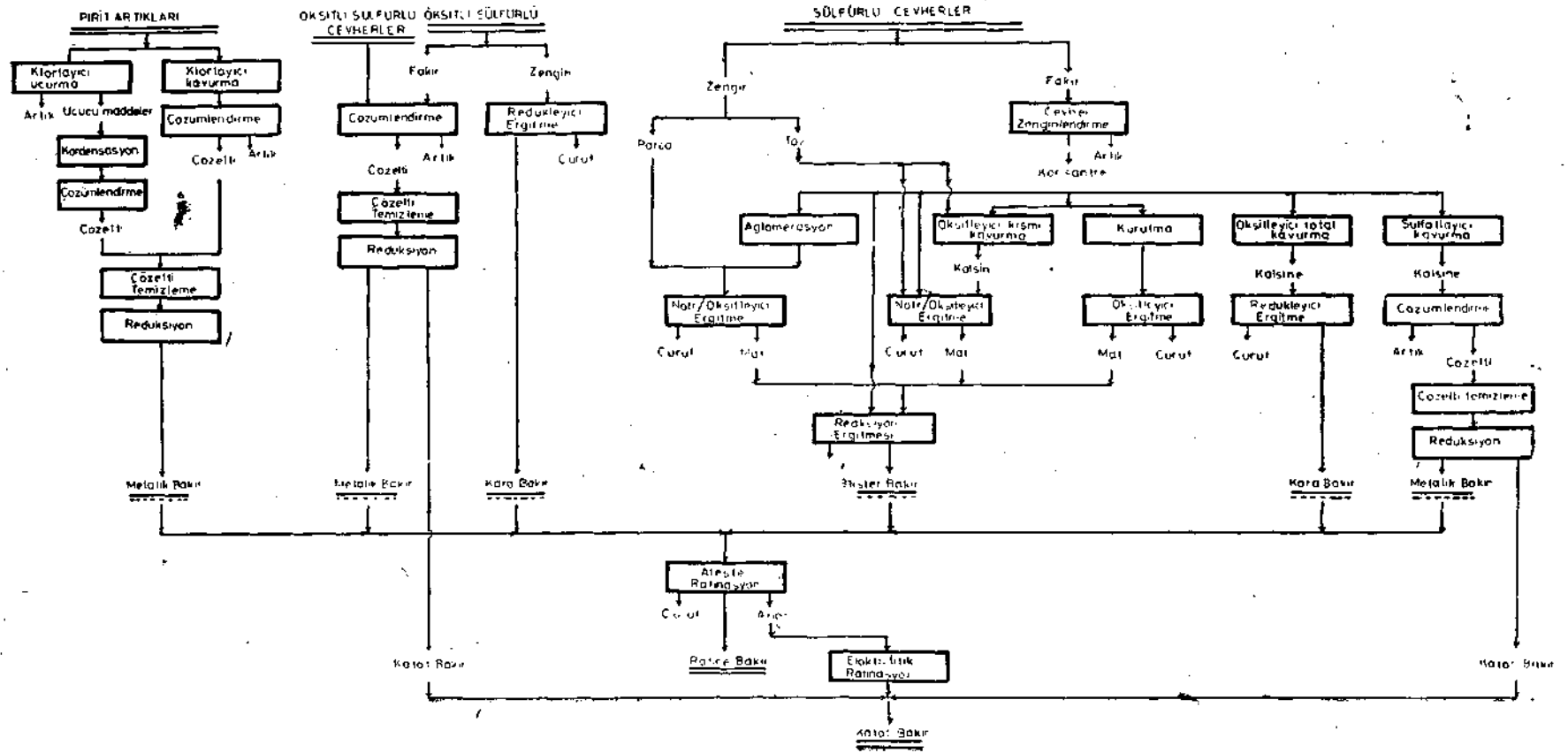
Milattan önce 7000 yılına kadar giden bir tarihçesi olmasına rağmen (2) ve asrımızda milyon ton rakamları ile belirlenen üretim miktarlarına nazaran bakır metalinin endüstriyel yöndeki üretim metalürjisindeki ana ve devrimsel görünüşteki gelişmeleri ikinci dünya savaşından sonra başlamıştır. Bu gelişmelerin özellikle yeni yöntemlere götüren bölümü tümüyle bilimsel gayretler ve laboratuvar çapı etüdlerin sonucu olarak gerçekleştirilen, mevcut teknolojideki gelişmeler içinde de bilimsel ve laboratuvar çalışmalarının büyük etkisi vardır.

Gelişmelerin yönü genellikle **daha büyük üretimi daha ucuza daha yüksek kalitede** yapabilmek gayretlerine bağlı kalmıştır. Bu arada lüzumlu ham madde veya yardımcı maddelerin tedarik imkân ve fiyatlarının da gelişmeleri etkilediği, keza üretilecek yan ürünlerin cinsi ve buna bağlı proses değişiklikleri gibi lokal etkenlerin gelişmelere yön verdiği görülmektedir.

Günümüzde bunlara ilâveten hava ve su kirlenmesini önleme mecburiyeti gelmiş bulunmaktadır.

Bu yazıda, bakır metalürjisindeki gelişmeler, pirometalürjideki ve hidrometalürjideki gelişmeler olarak iki bölüm halinde incelenmekte, mevcut teknolojiye ilâveten ileriye matuf gelişmelere özellikle işaret edilmektedir.

ŞEKİL:1 GENEL VE BASİTLEŞTİRİLMİŞ ŞEKLİYLE ÇEŞİTLİ BAKIR CEVHER VE HAMMADDELERİNE HALEN UYGULANMAKTA OLAN ÜRETİM METOTLARI İŞLEM KADEMELERİ



2.1. Gelişmeleri Etkileyen Faktörler

Pirometalürjik gelişmeleri etkileyen ve bundan sonra da özellikle etkilemesi beklenen kriterlere kısaca bakmakta fayda vardır. Bu kriterler, önem sırası gözetilmeden, aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Yakıt Sarfiyatının Azaltılması :

Özellikle pirometalürjik işlemler, yeterli reaksiyon hızlarına varabilmek maksadıyla yüksek sıcaklıklarda yapılırlar. Yakıt olarak kullanılan maddelerin miktarları çok büyük meblağlara varır. Dünya yakıt rezervlerinin çok büyük bir hızla kullanıldığı ve yerine konamadığı düşünülürse, sarfiyatın azaltılmasıyla hem mevcut rezervlerin daha uzun süre insanlığın emrinde kalması sağlanabilir, hem de metalürjik işlemlerde maliyetler **daha ucuz** üretim yönünde etkilenebilir.

2. Enerji Sarfiyatının Azaltılması :

Özellikle elektrometalürjik ve hidrometalürjik işlemler büyük enerji harcarlar. Hidroelektrik dışındaki enerji, termik yollarla kazanıldığından **daha ucuz** üretim faktörü yanında mevcut yakıt rezervlerinin korunması kriteri de burada geçerlidir.

3. Yatırım Miktarlarının Azaltılması :

Metalürjik işlemler çok çeşitli fiziksel ve kimyasal dönüşümleri kapsarlar. Bu dönüşümlerin gerçekleştirilmesi, çeşitli üniteler içerisinde vuku bulur. Birkaç üniteye yapılan çeşitli dönüşümlerin bir büyük ünite içerisinde yapılması, özellikle yatırım miktarının azaltılması yoluyla maliyetleri müsbet yönde etkiler.

4. Üretim Miktarlarının Artırılması :

Bir üniteden alınabilecek verimin küçük değişikliklerle ve düzeltmelerle artırılması imkânını aramak, tüm teknolojik işlemler için geçerlidir.

5. İşçiliklerin Azaltılması :

insan gücü gitgide pahalılaşmakta ve kalifiye güç zor bulunmaktadır. Bu yönden işçiliklerin azaltılması gayreti, önemli bir kriter olarak belirir. Otomasyon gayretleri bunlara ilgili olarak düşünülebilir.

6. İşlemlerin Basitleştirilmesi :

Üretimdeki her duraklama kayıptır. Duraklamaları asgariye indirmek, işlemlerin basitleştirilmesi ile paralel bir görünüştedir.

7. Sürekli Metodların Bulunması :

Malzemelerin parti parti işlenmesi, tesis içi büyük nakliye problemleri doğurmaktadır. Bilhassa yüksek sıcaklıkta sıvı maddelerin bir üniteden diğerine iletilmesi hem enerji, işçilik ve malzeme sarfiyatına hem de kayıplara sebebiyet vermektedir. Aynı işlemin sürekli metodlarla yapılmasının faydaları aşikârdır.

8. Yan Ürünlerin Kazanılması :

Ham maddeler ve yardımcı maddelerin ihtiva ettikleri yan elemanlar, günümüze kadar dönemdeki artan diğer maliyet faktörleri muvacehesinde ve özellikle günümüzde, ekonomik açıdan git-tikçe daha büyük önem arz etmeye başlamıştır. Buna ilâveten, bazı elemanların çevresel ve yöresel zararlılıkları, kazanılmalarını zorunlu kılacak duruma gelmiştir.

9. Çevre Kirlenmesinin Önlenmesi : Son zamanlarda özellikle Avrupa'da ve K. Amerika'da baca gazları ve uçucu tozların çevreyi kirlenmeleri, insan, hayvan, bitki hayatına olan kötü tesirleri ile işletmelerin artık sularının nehirleri ve su ürünlerini tehlikeye sokmaları büyük cezalara bağlanarak kanunlarla yasaklanmaya başlamıştır. Bakır metalürji isindeki hava kirlenmesi SO₂ gazı ile, su kirlenmesi artık elektrolitlerle olmaktadır. Gelişmelerin bu açıdan etkilenmesi yeni prosesler ve metoaller getirmekte ve mevcutları düzeltmekte kuvvetli bir şekilde görülmüş bulunmaktadır. İlerde bu kriterin çok etken olması beklenebilir.

10. Ekonomik Fizibilite : Bütün bu kriterler meyanında tesislerin çalışmalarına devam edebilmesi veya yeni tesislerin kurulabilmesi sadece ve sadece ekonomik fizibilite mevzuu bahis olduğu sürece mümkündür. Bu da masrafları düşürmek, ürün miktarını artırmak ve/veya daha kaliteli ürünü kazançlı satmak şeklinde basitleştirilebilir.

3. Pirometalürjik Uygulamadaki Gelişmeler :

3.1. Kurutma ve Kavurma

Bakır metalürjisinde kurutma özellikle flash ergitme metodlarına bağlı olarak daha fazla önem kazanmaya başlamıştır (Bak. 4.1).

Kavurmada ise eski tip çok katlı Wedge fırınlarının yanısıra ve bunların yerine bu fırınların orta katlarının çıkarılmasıyla başlayan düşerken havada kavurma (suspension roasting) ve flotasyon konsantrelerine uygulanan Flash kavurma metodları yaygınlaşmıştır. Akabinde flüidize yatak tipi kavurucular (Fluo-so-

lids roasting, fluidized bed roasting) metalürji alanına başarı ile girmiş ve günümüz teknolojisinde hâkim yegâne kavurucu görünüşünü muhafaza etmiştir.

3.2. Mat - Cüruf Ergitmesi

Bakır cevherlerinin işlenmesindeki ana üretim kademesi «Mat-Cüruf Ergitmesi» konsantrasyon işlemidir. Bu işlemde erişilen gelişmeler, kullanılan cihazlara göre özetlenmiştir.

3.2.1. Şaft Fırını Ergitmesi

Bir zamanların münakaşasız hâkim cihazı, flotasyon tekniğinin geniş uygulamaya girmesi ile toz halinde konsantrelerin üretimindeki artışlar ve kok yerine kullanılacak daha ucuz yakıtların mevcudiyeti sebebiyle yerini reverber fırınlarına terketmiştir. Halen Japonya, Meksika, ve Afrika ile diğer bazı ülkelerde şaft fırınları çalışmaktadır (3).

Şaft fırınlarının avantajı, yatırım miktarlarının düşük olması ve baca gazlarındaki SO₂ konsantrasyonunun asit veya elemental kükürt üretimine müsait bulunuşudur. Buna karşılık flotasyon konsantrelerinin parça haline getirilmeden şarj imkânı yoktur.

Bu sebepten şaft fırını ergitmesinde sadece

— Lumumbashi işletmesi (Union Miniere) konsantrelerinin sinterlenmesi (4)

— Saganoseki işletmesi (Nippon) konsantrelerinin peletlenmesi, yakıt havasının ön ısıtmaya tabi tutulması ve Fuel Oil enjeksiyonu (5)

gibi işletme ile ilgili gelişmeler yapılmıştır.

3.2.2. Elektrik Fırını Ergitmesi : Bakır konsantrelerinin elektrik fırınlarında işlenmesi takriben 40 yıldan beri iskanandinav ülkelerinde uygulanmakta olmasına rağmen, bu ülkeler dışında büyük çapta başka tesis kurulmamıştır (6).

Hava kirlenmesinin önlenmesi açısından son yıllarda bu metoda karşı ilgi artmaktadır. Fırında teşekkül eden gazların hacminin çok küçük olması, refrakter malzeme sarfiyatının azlığı ve işlemin kontrol basitliği, elektrik enerjisinin uygun fiyatla temininin mümkün olduğu yerlerde bu metodu tekrar alternatif metodlar arasına sokabilecek bir görünüşte belirlenmektedir.

3.2.3. Reverber Fırını Ergitmesi

Özellikle Amerika Birleşik Devletlerinde uygulana gelen ve son yıllara kadar dünyanın hâkim metodu sayılan reverber fırını, her cins fakat bilhassa toz cevherlerin ve konsantrelerin işlenebildiği temel pirometalürjik ünitedir. 1930 dan önce yakıt sarfiyatını azaltmak, mat tenorunu artırmak ve böylece konvertör yükünü azaltmak maksadıyla oksitleyici bir ön kavurma yapılması genel uygulama iken, flotasyon tekniğinin yüksek tenörlü konsantreler üretiminde başarılı oluşu ile konsantrelerin doğrudan ergitilmesi usulü hâkim metod olmaya başlamıştır (7).

Flüidize yatak tipi kavurucuların başarı ile bakır konsantrelerine uygulanması, konsantrelerin doğrudan ergitilmesi metodunun daha fazla yayılmasını kısa zamanda önlemiş ve yeniden eski metoda, fakat bu sefer çok üstün vasıflı ve kapasiteli kavuruculara dönülmesine sebebiyet vermiştir. Bu gelişmenin devamı, hava kirlenmesini önleme açısından beklenebilecek bir görünüşte' olmasına rağmen, son yılların gelişmelerinin durumu tümüyle değiştireceği kanaati daha kuvvetlidir.

3.2.4. Flash Ergitmesi

1949 yılından beri endüstriyel çapta başarı ile uygulanmaya başlanan ve kısa zamanda konvansiyonel metodlara olan üstünlüğünü kabul ettiren «Flash Smelting» metodu, son yılların en büyük gelişmesidir.

Kavurma işleminin ısı fazlası olan ve ergitme işleminin ısı harcayan prosesler olduğu düşünülürse, bunların bir fırın içerisinde bir arada gerçekleştirilmesinin yakıt sarfiyatı açısından getireceği büyük avantajlar rahatça görülebilir (8, 9, 10). Outokumpu Oy prosesinde olduğu gibi (11) yakıt havasının ısıtılması veya INCO prosesinde olduğu gibi (12) hava yerine oksijen kullanılmasının, ısı tekniğine sağlayacağı avantajlara ilâveten, doğrudan asit üretimine (Outokumpu metodu) ve hattâ sıvı SO₂ üretimine (INCO metodu) uygun yüksek SO₂ konsantrasyonlarında gaz elde edilmesinden de bahsetmek gerekir. Hava kirliliğinin önlenmesi konusunun kazandığı önem çerçevesinde, Flash ergitme metodlarının avantajları, klâsik metodlara nazaran büyük üstünlük olarak nitelendirilebilir.

Bu metodlar arasında Outokumpu metodu çeşitli ülkelerde uygulanırken, INCO metodunun sadece bir tek ünite olarak kalmış olmasının sebebini, lüzumlu oksijen üretimi için gerekli büyük enerji masraflarına bağlamak mümkün görülmektedir. Outokumpu metodunun, genellikle çok konservatif olan Birleşik Devletlere dahi girmek üzere oluşu (13), flash ergitmede erişilen avantajların büyüklüğüne işaret eder. Bu arada metoda yapılan değişiklik oksidasyon havasının Cowper tipi ısıtıcılarda max. 1000 °C ye kadar ısıtılması olarak gösterilebilir.

Bu metodların dezavantajlı yönü, teşekkül eden cürufların ihtiva ettiği yüksek bakır miktarları ve bu sebepten ilâveten bir cüruf işleme tesisinin kurulması gerektiğidir. Son gelişmeler, cüruflardan bakırın kazanılmasında flotasyon işleminin tek seçim olduğuna işaret etmektedir. Cüruf konsantrelerinin düşük kükürt muhtevaları bir yönden fırın ısı bilançosunu mefi yönden etkilerken, tesis içi taşıma yükü de artmaktadır.

Genel görünüş, Outokumpu flash ergitme metodunun günümüzde büyük çapta uygulanan en gelişmiş metod olduğu merkezindedir. Halen teknolojiye

hâkim görünen bu metodun, yerini ne ne kadar süre ile muhafaza edebileceği sorusu ise çok ilginçtir. Yeni metodların süratle geliştirildiği bir ortamda, beklenebilecek çok şeyin mevcut olduğu bilinmekte ve gelişmeler takip edilmektedir. Temel inanış, sülfürlü cevherlerin pirometalürjik izabesinde flash ergitme metodlarının optimum çözüm ve metalürjistlerin son sözü olmadığı ve yeni aşamaların süratle yapılabileceği merkezindedir.

3.2.5. Konvertör Ergitmesi : Konvertörlerin sadece konsantre veya cevher işlemek ve mat-curuf ergitmesi maksadıyla kullanıldığı tesisler mevcut değildir. Buna karşılık mevcut bakır konvertörlerinde mat işlenirken konvertisajın birinci safhasında (konvertör cürufa çalışırken), özellikle düşük tenörlü matlar muvacehesinde konvertöre cevher veya konsantre şarj edilmesi, çok eski tarihlerden beri uygulanmaktadır (14). Özellikle oksijen zenginleştirilmiş hava kullanıldığında, başarılı sonuçların alınması ile bu tip çalışmaya karşı ilgi artmış durumdadır. Hitachi işletmesi (Nippon) % 32 oksijen ihtiva eden hava ile çalışmaktadır (15).

3.3. Konvertisaj

Bakır matlarının silindirik bir cihazda işlenmesinin Pierce ve Smith tarafından ilk uygulandığı 1917 yılından beri (16) gelişmeler, daha çok mühendislik açısından olmuştur. Temel prosesinde fikir açısından arada geçen yıllar hiçbir büyük yenilik getirmemiştir.

Mühendislik alanındaki yenilikler,

— gittikçe daha büyük ünitelerin
— tüyerlerin mekanik olarak açık tutulmasını sağlayan aletlerin

— su soğutmalı konvertör çıkış gazı kapaklarının

— baca gazlarından buhar üretimi için tesisatların

— daha iyi refrakter malzemelerin kullanılması ve geliştirilmesinden ibaret kalmıştır.

Önemli gelişmelerden biri, konvertisaj süresini kısaltma ve konvertör kapasitesini artırmak bakımından, oksijen zenginleştirilmiş hava kullanılmasının gittikçe daha fazlaşmış olduğudur. (Bununla ilgili olarak bak 3.1.5). Hobokan tesislerinde uygulanan sifon konvertörler (17) dışında önemli başka bir gelişmeye işaret etmek zordur.

3.4. Ateşte Rafinasyon

Blister bakırın satılabilir ve kullanılabilir ürün haline gelebilmesi için gerekli rafinasyon işlemlerinin ilk kademesi ve rafine bakır üretiminin ana işlemi olan ateşte rafinasyon, oksidasyon yolu ile empüritlerin cürufa alınması veya uçurulması işlemiyle başlayan ve bu arada sisteme verilen aşın oksijenin uzaklaştırılması maksadıyla yapılan bir deoksidasyondan ibarettir.

Oksidasyon kademesinde yapılan tüm gelişmeler, gaz-sıvı reaksiyonunun kinetiği üzerindedir. Buna karşılık deoksidasyon kademesinde bazı önemli değişiklikler ve gelişmeler yapılmıştır.

Propan ile deoksidasyon büyük çapta uygulanır hale gelmiştir (18). Amonyak çok avantajlı ve başarılı olmasına rağmen (19) pahalı bir metod görüşünden kurtulamamıştır. Tabii gaz (20) veya reforme tabii gaz (21) ise, çeşitli işletmelerde basan ile uygulanan deoksidan maddeler arasında başta gelmektedir.

3.4.1. Anod Döküm : Bu alanda yapılan normal gelişmeler standard döküm makinalarının (Karuseller) saatte 70 tona kadar anod dökülebilir hale gelmesi olarak özetlenebilir (22).

Diğer yandan Hazallet döküm makinasının sürekli anod döküm işlerinde basan ile uygulandığı bilmen en az bir tesis mevcuttur.

3.4.2. Katod Ergitme : Doğrudan konu ile ilgili olmasına rağmen ASARCO tarafından geliştirilen şaft fırını, katod ergitmesi (23) önemi açısından bahsedilmeden geçilmeyecek büyük bir gelişmedir.

3.5. Cüruf Flotasyonu

Cüruflarda bulunan bakırın kazanılması, bakır kurtarma randımanını artırdığı, ergitme kapasitesini yükselttiği, eritici madde (flux) ilâvesini düşürdüğü v.b. sebeplerle üzerinde büyük önemle durulan konulardan biridir.

Genellikle konvertör cüruflarıyla başlayan uygulama, günümüzde en yaygın metod olarak özellikle «Flash» eritme cüruflarında pirometalürjik diğer metotlara tercih edilmektedir. Harjavalta işletmesinde (Outokumpu Oy) (24) ve Naoshima işletmesinde (Mitsubishi) (25) başlatılan büyük çaptaki başarılı çalışmaları müteakip pek çok işletme flotasyon metodunu uygulamaktadır.

Cürufların randımanlı olarak işlenmesi için, yavaş soğutulmuş uygun bir şekilde kristalize olmalarının sağlanması ve bakırlı bileşiklerin liberasyon derecesine kadar öğütülmeleri gereklidir.

Yavaş soğutma, büyük özel kaplar içerisine döküm yolu ile metalürjik açıdan uygun şartların gerçekleşmesini mümkün kılmaktadır. Kırma ve öğütme, standard ünitelerde yapılabilmekte, fakat cürufların sert olmaları yüzünden daha fazla enerji harcanması gerekmektedir.

3.6. Cüruflardan Çinkonun Uçurulması (Slag Fuming)

Flin Flon (Hudson Bay) (26) ve Boliden (27) işletmeleri, cüruflardan çinkonun kazanılması yönünde başarılı çalışmalar yapmışlar ve «slag fuming» işlemini büyük çapta uygulamaya koymuşlardır.

4. Pirometalürjik Gelişme Yönleri ve Deneme Safhasındaki Yeni Metotlar

Sülfürlü cevherlerin pirometalürjik işlenmesi ile ilgili yeni ve çok ilginç gelişmeler son on yıl içerisinde sürdürülmektedir. Bu çalışmalar, gelişmeleri etkileyen faktörler bölümünde belirlenen yönlerde ve çeşitli alanlarda devam etmektedir.

Son yılların gelişmelerini üç ayrı sahada içerisinde görmek mümkündür.

4.1. Şarj Hazırlanması :

Kurutma yavaş yavaş daha fazla önem kazanmaktadır. Flash eritme metotlarında uygulanan ön kurutma, gelecekte daha geniş olacağı benzer. Eskiden kullanılan çok katlı fırınların yerini döner fırınlar almış bulunmaktadır. Flüidize yatak sistemleri fırınların kurutmaya uygulanması ve benzer daha çabuk ve tam kurutma yapabilecek metotlar üzerinde çeşitli çalışmalar yürütülmektedir.

Aglomerasyon her ne kadar şaft fırınları için şart ise de ve bu fırınlar artık yavaş yavaş tarihe karışmak üzereyken, yine de geliştirme çabalarının konsantre olduğu sahalardan biridir. Agglomerasyon metotları arasında en önemli yeri halen «peletleme» almaktadır. Konvertörlerde mata ilâveten konsantre işlendiği şartlar ve sürekli prosesler dışında, peletleme gelişmelerinin daha büyük bir sahaya yayılacağı sanılmaktadır.

4.2. Cüruf İşlenmesi :

Cüruflar büyük miktarda demir ve bazı hallerde önemli miktarlarda çinko, kobalt, nikel, molibden gibi kıymetli metaller ihtiva ederler. Çok eskilerden beri cüruflardaki metalik değerlerin kurtarılması, ana çalışma konularından birisi olmuştur ve gayretler devam etmektedir.

Curuflardaki bakırın kurtarılması için pek çok yöntemler geliştirilmiş ve sayısız patentler alınmış ise de, Boliden'-de «slag fuming» işleminden önce uygulanan pirit ile yıkama (27) metodundan ötede bir gelişme olmamıştır.

Demirin kazanılması üzerinde pek çok çalışmalar olmuş, bazı büyük çapta uygulamalar (Outokumpu Oy) kısa süreli gerçekleşmiş ise de devamlılık sağlanamamıştır.

Bu arada Outokumpu prosesine göre çalışan fırınlarda matcüruf ayrışma bölgesi arkasına bir elektrik fırını ilâve ederek cüruf temizleme işleminin kolaylaştırıldığı ve basitleştirildiği belirtilen tip bir çalışma Furakawa firması tarafından çeşitli ülkelerdeki patentlerle korunmaktadır (28).

4.3. Yeni Ergitme ve Konvertisaj Metodları :

Yüksek ergitme hız ve kapasitelerine ulaşmak, SO₂ konsantrasyonu asit üretimine elverişli yüksek gaz elde etmek, proses ve operasyon ünitelerini bir araya toplamak, bununla yatırım ve işletme masraflarını düşürerek daha kârlı, daha rantabl işletme imkânlarına kavuşmak, aynı zamanda da hava kirlenmesini önlemek yeni metodların aranma ve geliştirilmesinde ana faktörler olarak görünmektedir.

Son yılların üzerinde en çok yazılan ve konuşulan gelişmeleri bu kategori içerisinde bulunmaktadır. Tüm çabaların göze çarpan ortak yönü, konsantrelerin bir fırın içerisinde doğrudan blister bakıra dönüştürülmesi gayretleridir.

Bu çalışmalar dünyanın çeşitli bölümlerinde başlatılmıştır. Çalışma şekillerine göre üç ana grup halinde ele alınabilirler.

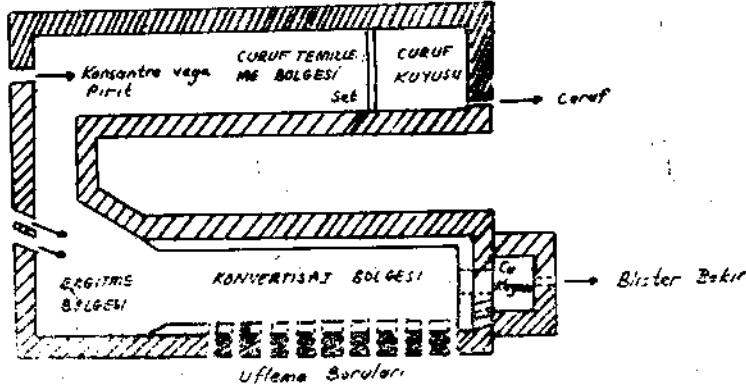
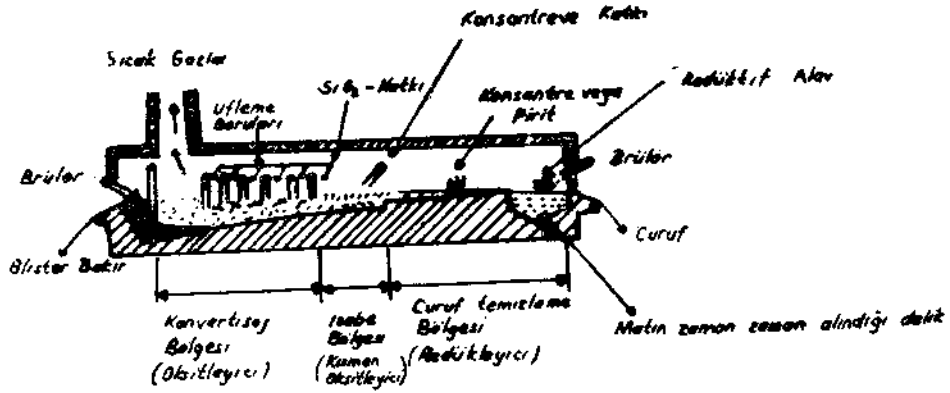
4.3.1. Siklon Ergitme : Almanya (29) ve Rusya'da (30) geliştirilmekte olan bu

metod, Birleşik Devletlerde de önemsenmiş (31) ve Kennecot firması tarafından pilot denemelere geçilmiştir (32). Yapılan işlem, sürekli konvertisaj manâsında anlaşılmaktadır (33). Denemelerin başarılı olduğu belirtilen bu tip çalışmaların detayları henüz açıklanmamıştır.

4.3.2. Oksijen Üfleli Ergitme (Top Blowing) : Malzemelerin daha iyi karışması, sıcaklığın rahatça kontrol edilebilmesi, daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkânı, yüksek reaksiyon hızları ve kapasiteler yönünden avantajları bulunan bu metodun pek çok metallere uygulanabildiği söylenmektedir (34). Daha çok nikel için başarılı olduğu bilinen bu metodun bakır için şartlarının detayları bilinmemektedir.

4.3.3. Sürekli Ergitme ve Konvertisaj Metodları : Bilindiği kadar, günümüzde en az üç büyük firma sürekli ergitme ve konvertisaj metodları üzerinde çalışmaktadır. Bir yandan konsantre ve cüruf yapıcılar sürekli olarak şarj edilirken, diğer yandan sürekli olarak hava üflenerek konvertisaj yapılmakta, fırından (veya fırınlardan) blister bakır, yüksek SO₂ ihtiva eden gaz ve yüksek bakır ihtiva eden cüruf alınmaktadır.

Bu metodlardan Avustralya'da geliştirilen (Conzinc Riotinto) WORCRA (35; metodu, çeşitli geometrik yapıda olabilecek bir fırın içerisinde ergitme, konvertisaj ve cüruf temizleme bölümlerini ihtiva etmektedir. Günde 100 ton konsantre işleyen U biçiminde bir fırında yapılan pilot denemelerde hava, borular vasıtasıyla üflenmekte mat ve cüruf aksi yönde hareket etmektedir. Çuruf-mat ayırımından sonra cüruf temizlenmesi, pirit ile yıkama yoluyla yapılmaktadır. • Şekil - 2 de firm ana prensibi ve U biçimindeki tipi gösterilmektedir.



Şekil: 2 — Worera sürekli Bakır üretim prosesi prensip ve U- Tipi bir fırının şematik esasları (35)

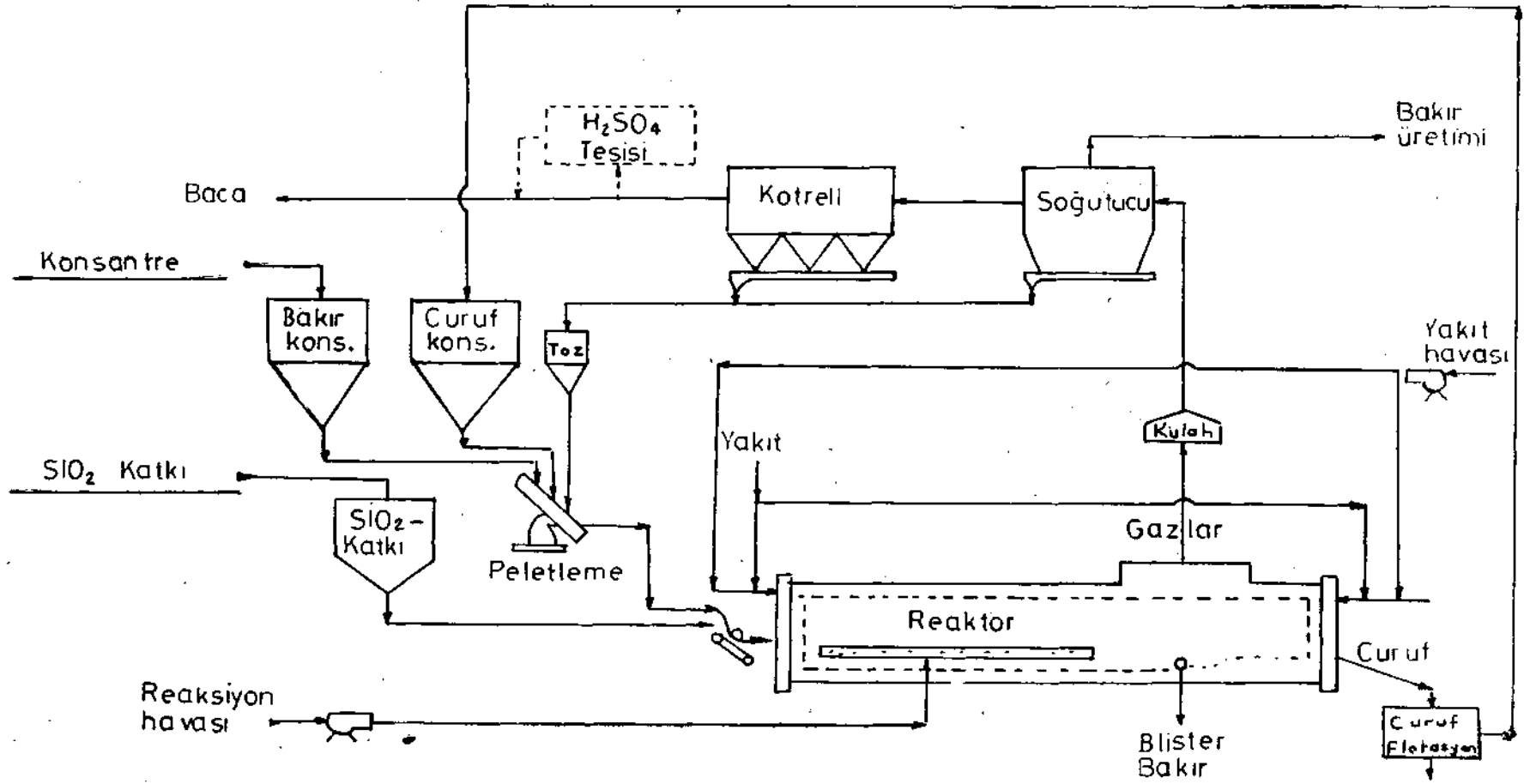
Kanada'da geliştirilen (Noranda Mines Dtd.) Noranda (36) metodunda ise silindirik bir fırın kullanılmakta, hava tüyerler vasıtasıyla fırına verilmektedir. Mat ve cürufun fırın içindeki hareketi aynı yöndedir. Günde 100 ton konsantre işleyen pilot tesiste edinilen tecrübeler sonucu, günde 800 ton konsantre kapasiteli bir üretim ünitesinin firmanın Noranda (Quebec) şehrindeki işletmesinde kurulmasına başlanılmış bulunmaktadır ana girdi - çıktılar şematik olarak verilmektedir.

Büyük çapta uygulamanın yakında başlayacağı bu metod ile sürekli prosesler Hên ilki en büyük imtihanım verecektir. Ekonomik açıdan ilk nazarda, fırından alınan yüksek bakır ihtiva eden

curuf (max. % 10 Cu) önemli bir dezavantaj hissi uyandırmaktadır. Bu cürufun başarı ile flote edilebilmesi (37), çok yavaş soğutma ile mümkün olabilmektedir. İşletme sonuçları merakla beklenmektedir.

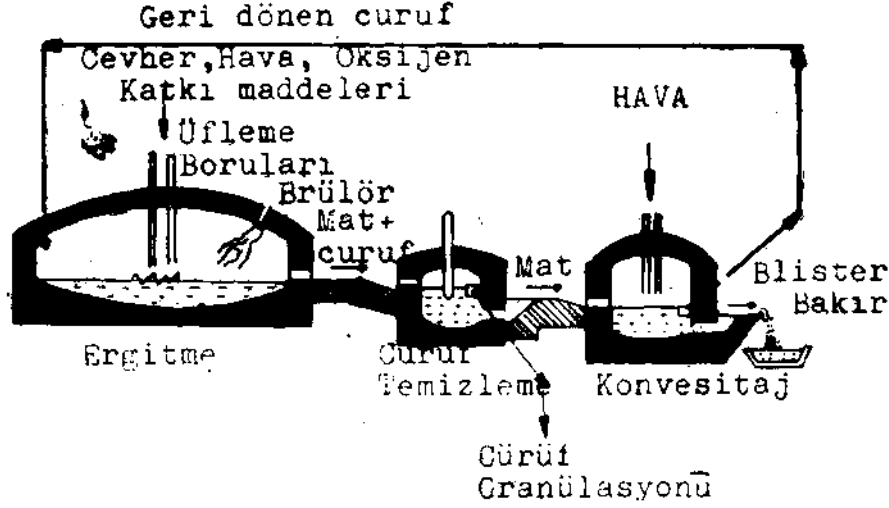
Sürekli metodlara üçüncü ve en yeni katkı Japonya'dan gelmektedir. Furukawa Mining Co. Mitsubishi, sürekli bakır ergitme metodu ismi altındaki bu yenilik (38). üç adet fırın içerisinde gerçekleştirilmektedir. Şekil - 4 de şematik olarak gösterildiği gibi birinci fırında hava, konsantre ve curuf yapıcı ilâveler borularla üflenerek mat-curuf ergitmesi yapılmakta, buradan alınan mat yine yukardan borularla üflenerek hava ile sürekli olarak blister bakıra işlenmekte, ikinci fırından

SEKİL:3_NORANDA SÜREKLİ BAKIR ÜRETİMİ PROJESİ BASİTLEŞTİRİLMİŞ AKIM ŞEMASI.



alınan cüruf ilk fırına geri dönmektedir. Cüruf temizlenmesi, birinci fırından alınan toplam cüruf üzerinde bir elektrik

fırınında (üçüncü fırın) kok ve pirit ilâvesiyle yapılmaktadır (39).



Şekil:4- Mitsubishi sürekli bakır ergi ene projesinin Şematik Diyagram (39)

4.4. Diğer Metodlar :

Fikir olarak çok eski sayılabilmesine rağmen, uygulamadaki yeniliği dolayısıyla bu yazı çerçevesinde Brixlegg metodundan bahsetmeden geçilmemelidir. Brixlegg elektro - ergitme prosesi (40) adı altında açıklanan bu işlemde bakır konsantreleri, total oksitleyici bir kavurmayı müteakip bir elektrik fırınında kara bakıra redüklenmektedir.

Bunlar dışında, fikir olarak yeni veya fikir olarak eski, uygulamada tasarlanan teknoloji açısından yeni olan pek çok yayınlanmış görüşler mevcuttur (41).

5. Sonuç :

Bakır pirometalürj isinde, özellikle ikinci dünya savaşından sonra büyük gelişmeler olmuştur. Bunlar hem mev-

cut tesislerin daha iyi, daha ucuz, daha randımanlı çalışmaları, hem de yeni metodların geliştirilip büyük çapta uygulama alanına konulmasıyla işlemlerin karakteri yönündedir.

Gelişmeler her yanda son hızla devam eden bir görünüştedir. Bu gelişmelerin yeni metodların uygulama alanına sokulmasıyla veya uygulama alanındaki başarılı yeni metodların hakimiyetine devamı ile süregideceği sorunu ancak ekonomik karşılaştırmalara! imkân dahiline girmesiyle mümkün olacaktır.

Bugünden söylenebilecek tek şey, gerek mevcut teknolojiye gelişmeler, gerek yeni metodlarla getirilen avantajların bugünün bakır izahanelerinin görünüşünü çok yakın bir gelecekte mutlak etkileyeceğidir.

Bahsedilen yatırımlar çok büyük olacaktır. İşçilik ve yakıt masraflarında azalma sağlanacaktır. İşletme masraflarında üretilen birim bakır başına yapılacak indirim ile yatırım yükünün karşılanıp karşılanamayacağı, lokal kondisyonlara bağlı kalacak bir görünüştedir. Bu arada, hava kirlenmesini önleyecek bir işletme şeklinin uygulanmasının yavaş

yavaş önemli bir şart olarak belirlediğini ilâve etmekte fayda vardır.

Bakır metalürjisinde son yirmibeş yılda çok büyük aşamalar gerçekleştirilmiştir. Gelecek, yeniliklere artık standard olmuş fakat yine de yeni sayılabilecek metodlara karşı eşit şans tanıyacak açıklıktadır. Klâsik metodların uygulamadaki yeri tarihe karışmak üzeredir.

REFERANSLAR

- (1) Bor, F.Y.; Madencilik, Cilt VII, Sayı 2 (1968) s. 97
- (2) Tylecote, R.F.; «Kupfer in Natur, Technik, Kunst und Wirtschaft». Norddeutsche Affinerie özel yayını, Hamburg (1966) s. 28
- (3) McMahon, A.D.; US Bureau of Mines IC **8225**, (1965)
- (4) Claus, B ve A. Graebels; «Pyrometallurgical Processes in Non-Ferrous Metallurgy». AIME Met. Soc. Conferences 39 (1965) s. 93.
- (5) Tsurumoto et. al.; «Copper Metallurgy», AIME Extractive Metallurgy Division Symposium, (1970) s. 113.
- (6) Barth, O.; «Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt» AIME Met. Soc., Interscience Publishers (1961) s. 241.
- (7) Stevens, R.J.; AIME yıllık toplantısına sunulan tebliğ, New York, 1958.
- (8) Bor, F.Y.; Diploma Tezi, Bergakademie Clausthal, 1961
- (9) a - Kuxmann, N.; Erzmetall 19 (1966) s. 549.
b - Kuxmann, U.; Madencilik, Cilt VI, Sayı 1, (1967) s. 1. (Çeviri : Bor, F.Y.)
- (10) Bor, F.Y.; Bakır Metalürjisindeki son Gelişmeler (1970) yayınlanmamış etüd.
- (11) a-Bryk, P ve J.W. Ryselin; US Patent 2 506557 (1950)
b - Bryk, P; Erzmetall 4 (1951) s. 447.
c-Bryk, P; Radex-Rdsch. (1952) No. 1, s. 7.
d - Bryk, P. et. al; J. Metals 10 (1958) s. 395.
- (12) a-Gordon, J.R. et. al.; US Patent 2 668 107, (1954).
b-Staff of Inco; Canad. Min. Met. Bulletin May (1955) s. 292.
c - Staff of Inco; J. Metals 7 (1955) s. 742.
d-Diamond, R.W.; Min. Engng. 6 (1954) s. 361.
e- — ; Metal Ind. **88** (1956) s. 493.
f - Suddington, R. et. al.; J. Metals **18** (1966) s' 440.
- (13) — ; Engng. Min. J. **172**. No. 6 (1971) s. 238.
- (14) Okardo, Y.; «Der Mabuki Process», Freiberg 1911.
- (15) a-Tsurumoto, T.; J. Min. Met. Inst. Japon **75** (1959) s. 868.
b - Tsurumoto, T.; J. Metals 13 (1961) s. 820.
c-Tsurumoto, T.; Ref. 4 s. 291.
- (16) Morris, T.M.; J. Metals 20, No. 6 (1968) s. 73.
- (17) Leroy, J.L. ve P. J. Lenoir; «Advances in Extractive Metallurgy» Inst. of Min. Met. (1968) s. 333.
- (18) Morris, A.P. ve L.E. Mulholland; US Patent 3 528 802, (1970).

- (19) Henyck, R. et. al.; J. Metals **17** (1965) s. 386.
- (20) Foard, W.H. ve R.D. Lear; US Patent 3 529 956 (1970).
- (21) Klein, L.; J. Metals **13** (1961) s. 545.
- (22) Herbert, I.C.; Mining Annual Review (1973) s. 231.
- (23) Phillips, A.J. ve R. Baier; AIME Met. Soc. Conferences 49 (1966).
- (24) — ; World Mining, Nov. 1968, s. 28.
- (25) Hakura, K. et. al.; J. Metals, **21** No. 6 (1969) s. 30.
- (26) a-Mast, R.E. ve G.H. Kent; Canad. Min. Met. Bulletin May (1954) s. 328.
b-Mast, R.E. ve G.H. Kent; J. Metals 7 (1955) s. 877.
c - Mast, R.E. ve G.H. Kent; Engng. Min. J. **158** No. 6 (1957) s. 82.
- (27) a - Sundstrorii, O.A.; Erzmetall **22** (1969) s. 123.
b - Sundstrom, O.A.; J. Metals 21. No. 6 (1969) s. 15.
- (28) Furukawa Mining Co.; Canad. Patent 851 099 (1970).
Bak Ref. 22 s. 231 - 232.
- (29) a-Lange, A.; Met. Giess. Tech. 4 (1954) s. 538.
b - Lange, A ve J. Barthel; Bergakademie **10**, Oct. (1958) s. 509.
c-Lange, A.; Erzmetall **13** (1960) s. 151 ve s. 216.
- (30) a - Tankonogii, A.V.et.al.; Tsvetn. Metally, İng. tercüme No. 3 1960, s. 24.
b - Penzlmonah, I.I.et.al.; Tsvetn. Metally, İng. tercüme, No. 6 (1961) s. 41.
c - Onaev, LA.et.al.; Vestnik Akademii Nauk Kaz. SSR **20** No. 2 (1964) s. 42.
d - Onaev, La.; Neue Hütte, **10**, April (1965) s. 210.
e - Budon, V.D.et.al.; Trudy Inst. Metallurgii Obogahcheniya, Akad Nauk Kaz. SSR T XIX (1966).
- (31) Quarm, T.A.A.; Engng. Min. J. **170**, No. 9 (1969) s. 80.
- (32) Foard, J.E.; AIME Yıllık toplantısına sunulan tebliğ New York, 1971.
- (33) Sehnalek, F.et.al; J. Metals **16** No. 5 (1964) s. 416.
- (34) Queneau, P.et.al.; J. Metals **21**, No. 6 (1969) s. 25.
- (35) a - Conzinc Riotinto; US Patent 3 463 472 ve 3 326 673.
b - Worner, H.K.; J. Metals **16** (1964) s. 614.
c-Worner, H.K.; «Advances in Extractive Metallurgy» Inst. Min. Met. Elsevier Publishing Co. (1968) s. 245.
d - — ; Engng. Min J., **169**, No. 5 (1968) s. 68.
e-Worner, H.K.et.al.; AIME yıllık toplantısına sunulan tbeliğ, Denver 1970.
f-Worner, H.K.; Engng. Min J. **172** No. 4 (1971) s. 129.
g - Worner, H.K.; Engng. Min. J. **172** No. 8 (1971) s. 64.
h- — ; Engng. Min. J. **173** No. 6 (1972) s. 170.
- (36) a - Themelis, N.J. ve P. Spira; Canad. Patent 758 020 (1967).
b - — ; Engng. Min. J. **168** No. 5 (1967) s. 112.
c- — ; Engng. Min. J. **169** No. 5 (1968) s. 85.
d-Themelis, N. J.et.al.; AIME yıllık toplantısına sunulan tebliğ, Denver 1970.
e- — ; Engng. Min. J. **173** No. 6 (1972) s. 170.
f- — ; J. Metals, 24 No. 4 (1972) s. 25.
- (37) Subramanian, K.N.; AIME yıllık toplantısına sunulan tebliğ, New York, 1971.

- (38) a - — ; Engng, Min. J. **172** No. 11 (1971) s. 110.
b - — ; Metals Week Nov. 15 (1971) s. 3.
c - — ; Mining J. **227** Nov. 19 (1971) No. 7109 s. 461.
d - — ; Chemical Engng. No. 29 (1971).
- (39) Suzuki, T ve T. Nagano; Bak. ref. 22, s. 237.
- (40) Kettner, P.et.al.; AIME yıllık toplantısına sunulan tebliğ, S. Francisco 1972.
- (41) a - Brittingham, G. J.; 8. Commonwealth Min. Met. Congress, Australia 36. Techn. Session, Preprint No. 55 (1965).
b - Brittingham, G. J.; Australian Mining March 15 (1969) s. 60.
c - Brittingham, G.J.; Engng. Min. J. **173** No. 2 (1972) s. 77
d - Jeff es ve Diaz; IMM Trans. March 1971, s. Cl.
e - Simons, CS.; J. Metals **23** No. 10 (1971) s. 48.