

HİDROMETALURJİ

1. Hidrometalurjik Süreçlerin Genel Özellikleri.....	2
2. Hidrometalurjik Süreçlerle İşlenen Malzemeler	4
3. Ön Hazırlama	4
3.1. Fiziksel Ön Hazırlama (Kırma – Öğütme – Sınıflandırma).....	5
3.2. Fiziksel ve/veya Yüzeysel Kimyasal Zenginleştirme	6
3.3. Kimyasal Ön Hazırlama İşlemleri (Kavurma)	6
4. Çözme - Liç.....	8
4.1. Giriş.....	8
4.2. Çözündürme	9
4.2.1. Basit Çözme.....	12
4.2.2. Karşılıklı Tepkime ile Çözme.....	12
4.2.3. Oksidasyon Yolu ile Çözme	12
4.2.4. Kompleks Bileşik Oluşturarak Çözme	12
4.3. Çözücü Cinsleri ve Çözücü Seçimi	13
4.3.1. Oksidan Tipi Çözücü Sistemi	13
4.3.1.1. Asidik – oksidan çözücü sistemi	14
4.3.1.2. Bazik – oksidan çözücü sistemi	14
4.3.1.3. Nötr – oksidan çözücü sistemi	14
4.3.2. Redüktan Tipi Çözücü Sistemi	14
4.3.3. Elektro – Kimyasal Tip Çözücü Sistemi	15
4.3.4. Mikro-biyolojik tip çözücü sistemi	15
4.4. Çözündürme Teknikleri	16
4.4.1. Yerinde Çözündürme“ İn situ leaching”:	16
4.4.2. Yığın liçi “heap leaching”:	17
4.4.3. Tankta çözündürme	18
(perkolasyon, sabit yataklı veya sızmalı çözündürme)	18
4.4.4. Karıştırma Yöntemi ile Çözündürme	19
4.5. Katı-Sıvı Ayırımı	21
4.6. Çözeltiden Metallerin Kazanılması	23
4.6.1. Çökeltme yöntemleri	23
4.6.1.1. Teknede Çökeltme.....	24
4.6.1.2. Döner Tamburla Çökeltme	25
4.6.1.3. Konik Çöktürücü ile Çökeltme;	25
4.6.2. İyon değiştirme yöntemleri.....	26
4.6.3. Elektroliz	30
4.6.3.1. Redüksiyon (indirgeme) elektrolizi (elektrokazanım).....	31
4.6.3.2. Rafinasyon Elektrolizi (elektroarıtma)	31

HİDROMETALURJİ

Hidrometalurji isminden de anlaşılacağı üzere, cevher veya konsantreden sulu çözeltiler veya organik reaktifler gibi uygun bir çözücü yardımı ile elde edilen çözeltiden metalin kazanılması, istenmeyen malzemelerin ayrılması işlemidir.

1. Hidrometalurjik Süreçlerin Genel Özellikleri

Hidrometalurjik işlemler genellikle 100 °C'den düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve süreç içindeki sıvılar seyreltiktir (1 mol/l'den daha az çözünen). Bu her iki koşulda pirometalurjik süreçlerde karşılaşılanlarla tezat oluşturmaktadır. Sıvı-sıvı veya sıvı-katı reaksiyonları içermesine karşın, hidrometalurjik süreçlerde önemli oranda düşük sıcaklıkların kullanılması, kimyasal reaksiyonlarla veya kütle taşınım süreçleriyle sınırlandırılan reaksiyon hızlarının genelde düşük olmasına yol açar. Belli bir metal kazanımı için daha büyük reaktör hacmi gereklidir ve kaçınılmaz olarak daha büyük miktarlarda metal süreç sırasında işlenir. Bu ise daha fazla yatırım maliyeti demektir. Sürecin hızlı olması, işletmede daha az malzemenin tutulması ve daha küçük ölçekte işletme demektir.

Belli bir malzeme çıktısı (ürün miktarı) için genelde hidrometalurjik fabrikanın boyutu pirometalurjik süreçlerdekine oranla daha büyüktür. Diğer taraftan hidrometalurjik işlemlerde kullanılan cihazlar, pompalar, boru hatları gibi, daha standarttır ve bu birim maliyeti düşürmektedir.

Su, yüksek ısı kapasitesine sahiptir ve bu nedenle seyreltik çözeltilerin normal sıcaklıkların üzerine ısıtılması için önemli miktarda enerji tüketilmelidir. Bu sakınca bir dereceye kadar gereksinilen enerjinin kalitesi ile giderilir. Hidrometalurjide kullanılan düşük sıcaklıklar için güç jeneratörlerinden veya pirometalurjik süreçlerden yan ürün olarak elde edilen ısı kullanılabilir. Dikkatli bir işlem tasarımı ile enerji tüketiminde önemli bir artış olmaksızın göreceli yüksek işlem sıcaklıklarına ulaşmak olasıdır.

Hidrometalurjik süreçlerin önemli bir özelliği, kimyasal reaksiyonların pirometalurjik işlemlerde karşılaşılanlardan çok daha fazla seçici olarak gerçekleştirilmesidir. Örneğin, bir cevherden bir mineralin çözülmesinde reaktif genellikle istenen minerali çözebilirken, istenmeyen diğer gang minerallerine etki etmemektedir. Bu nedenle reaktif (çözücü) maliyetleri cevher içindeki minerallerin derişimlerinden çok cevherin toplam metal içeriği ile daha

yakından ilgilidir. Bir cevherden elde edilen kazanç metal içeriğiyle doğru orantılı olduğundan, üretimin gelir/maliyet oranı göreceli olarak geniş bir cevher tenör aralığında sabit kalır. Bu, ergitilerek (pirometalurjik süreçlerle) kazanılması hiçbir şekilde söz konusu bile olmayan 10 ppm (10g/t)'lik bir altın cevherinin siyanür çözeltileri kullanılarak ekonomik olarak üretilmesinin nedenidir.

Hidrometalurjik yöntemlerin diğer yöntemlere olan üstünlükleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklar bile çoğu kez reaksiyonlar için yeterli olmaktadır.
2. Pirometalurjik yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda uygulandığından bu sıcaklıklarda bileşiminde mevcut farklı metaller arasındaki küçük termodinamik farklılıklar, büyük selektif (seçici-seçimli) ayırım faktörlerine neden olmaktadır.
3. Klasik pirometalurjik yöntemlerle doğrudan işlenemeyen düşük tenörlü veya kompleks cevherler hidrometalurjik süreçlerle uygun bir şekilde işlenebilmektedir.
4. Pirometalurjik süreçlerdeki ateşte arıtma gibi ekonomikliği azaltan bir ara işlem hidrometalurjik süreçlerde ortadan kalkmaktadır.
5. Pirometalurjik süreçlerin uygulanması sırasında SO₂ gibi büyük ölçüde çevre kirliliğine yol açan gazlar çıkmaktadır. Bu gazın sülfirik asit üretiminde kullanılması halinde ise üretilen sülfirik asitin depolanma ve taşıma problemleri ortaya çıkmaktadır. Buna karşılık, uygun bir hidrometalurjik yöntemle, cevherdeki kükürdün SO₂ gazı yerine elementer kükürt olarak kazanılması olasıdır. Elementer kükürdün depolanma ve taşıma sorunları yoktur. Tarım alanından ve özellikle sıcak ülkelerde asfaltlama ve yol yüzeyleri işlemlerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır.
6. Hidrometalurjik süreçler, pirometalurjik süreçlere kıyasla ne yakıt ister ne de pahalı fırınlara gereksinim gösterir. Küçük rezervlerin yanına bile, küçük kapasitelerde kurulabilme olanağı mevcuttur, (esnek üretim). Pirometalurjik işlemlerde kullanılan yakıt, cüruf yapıcı gibi tüketim malzemeleri hidrometalurjide kullanılan reaktiflerden daha pahalıya gelmektedir. Bu reaktiflerin kullanıldıktan sonra geri kazanılarak tekrar kullanılabilme olanağı mevcuttur.
7. Homojen sıvı veya pulplardaki reaksiyonlar, pirometalurjik reaksiyonlara oranla daha hızlıdır ve toplam işlem süresi daha kısadır. Hidrometalurjik bir işlemin selektivite olanağı fazla olup, elde edilen ürünler daha saftır.
8. Hidrometalurjik süreçler otomatik işlem kontrolüne daha uygundur.

Hidrometalurjinin üstünlüklerinin yanı sıra bazı dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Birçok cevherin doğrudan çözünmeye elverişli olmaması ön hazırlık işlemleri gerektirmekte, bu durum maliyeti olumsuz yönde etkilemektedir.
- Uygun çözücü bulma güçlüğü vardır.
- Kimyasal madde tüketiminin fazla olması işlemin maliyetini arttırmaktadır. Bu yüzden reaktiflerin geri kazanılarak tekrar kullanılması gerekmektedir.

Hidrometalurjik yöntemlerin tercih edilmesinde tesis ve işletme giderleri göz önünde bulundurulur. Bu giderler,

- Cevherin tenörüne,
- Tesisin büyüklüğüne,
- İşletmenin bulunduğu yere,
- İş gücünün teminine

bağlıdır.

2. Hidrometalurjik Süreçlerle İşlenen Malzemeler

1. Düşük tenörlü cevherler,
2. Kompleks yapılı cevherler,
3. Diğer;
 - Konsantreler,
 - Matlar veya "speiss" gibi ara ürünler,
 - Sülfürlerin kavrulması sonucunda oluşan okside malzemeler,
 - Alaşımlar,
 - İzabe artıkları ve cürufklar,
 - Zenginleştirme işlemlerinden ortaya çıkan artıklar,
 - Baca tozları

3. Ön Hazırlama

Minerallerin çözünme kinetiğini ve metal verimini optimize etmek için çözündürme öncesi cevherin hazırlanması gereklidir. Ön hazırlama, fiziksel ve/veya kimyasal işlemleri içerir ve üç sınıfta toplanabilir.

1. Kırma-öğütme ve konsantre etme; Fiziksel Ön Hazırlama (kırma-öğütme-sınıflandırma)
2. Minerallerde kimyasal değişimler; Kimyasal Ön Hazırlama
3. Yapının modifikasyonu,

azaltılmasıdır. Bu aynı zamanda çözüldürme sıvısında daha yüksek metal derişimine yol açmaktadır. Tane boyutu küçüldükçe, çözüldürme süresi de azalmaktadır.

- Öğütmenin derecesi, cevherin tenörüne, değerli mineral cinsine ve uygulanacak çözüldürme işlemine bağlıdır.
- Gözenekli okside cevherler için ikincil kırma yeterlidir.
- Çok ince dissemine olmuş cevherler için (özellikle Au cevherleri) çok ince bir öğütme gereklidir.
- Aşırı öğütme, çözüldürme sonrası katı – sıvı ayırımını zorlaştırır.
- Fakir cevherlerde iri boyutta veya yerinde çözüldürme yapılır. Karıştırma işleminin yapıldığı çözüldürme işlemlerinde 0.040 – 0.080 mm tane boyutuna kadar öğütme yapılır.

3.2. Fiziksel ve/veya Yüzey Kimyasal Zenginleştirme

Okside bakır ve uranyum cevherleri ile birçok altın cevheri doğrudan liç işlemine tabi tutulur. Alaşımalar için genelde bir ön hazırlama yoktur. Bazı cevherlere liçten önce bir konsantrasyon işlemi uygulanır. Uygulanacak yöntem, cevher yapısına göre fiziksel veya yüzey kimyasal yöntemlerden birisi olabilir. Bu şekilde:

- Daha az miktarda cevher liç yapılacağından daha az çözücü gerekir.
- Daha uygun liç şartları olur.
- Bazı zararlı mineraller uzaklaştırılmış olur.

3.3. Kimyasal Ön Hazırlama İşlemleri (Kavurma)

Pirometalurjik süreçlerdeki birçok durumda minerallerin ön hazırlanması sırasında gerçekleştirilen kimyasal değişimler hidrometalurjik süreçlerde de uygulanmaktadır.

(3.3.1.1)- Metalin çözeltiliye kolayca alınması için bazı pirometalurjik işlemler gerekli olabilir.

Bunlar, aşağıdaki gibi işlemler olabilir:



Bu eşitliklerin sol tarafında yer alan Au, Cu, Zn ve V bileşikleri bilinen yaygın reaktiflerle kolayca çözünmez. Diğer bileşiklerle birlikte veya kontrollü gaz atmosferinde ısıtılarak

çözünebilir ürünler elde edilebilir. Örneğin, CuSO₄ ve Na₂V₂O₆'nın her ikisi de suda çözünebilir, ZnO seyreltik asit çözeltilerinde ve altın siyanür çözeltileri ile çözünebilir.

(3.3.1.2) Bazı durumlarda reaktif kayıplarını azaltmak için besleme malı içindeki gang minerallerini daha az çözünebilir hale getirmek üzere işlem yapılır.

Örneğin Au cevherlerinde pirotitin (FeS) bulunması halinde siyanür çözeltisi tüketimi aşağıdaki reaksiyona göre artmaktadır:



Oksitleyici kavurma işlemi ile cevherdeki (oksijen atmosferinde ısıtılmasıyla) pirotit şu reaksiyonla hematite dönüşür: Bu demir oksit (hematit) siyanür çözeltisinde çözünmez.



(3.3.1.3) Çözündürme reaksiyonları cevher içinde bazı empürite elementlerinin bulunmasıyla bazen kısıtlanabilir. Örneğin, altın cevherlerinde C, S ve As bulunması durumunda bunlar ısıtma sırasında gaz halinde uzaklaştırılabilir (1 reaksiyonu).

(3.3.2) Pirometalurjik işlemler sıcaklıkla herhangi bir olası kimyasal değişim kadar mineralin mikroyapısında da bir değişime neden olur.

(3.3.2.1) Örneğin, lateritik nikel cevherlerinin (nikel silikatlar) seçici indirgenmesinde mineral içindeki atomların yerleşiminde bir bozulma olur ve farklı metalik nikel tanelerinin oluşumu gerçekleşir. Bundan sonra nikel seçimli olarak cevherden çözünebilir. Minerallerin reaktivitesi, mineralde mevcut elementlerin oranındaki küçük değişimlerle de değiştirilebilir.

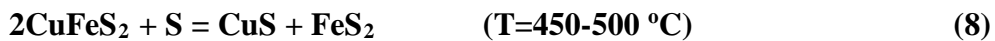
(3.3.2.2) Malzemedeki fiziksel ve/veya elektronik hatalar, kimyasal reaksiyonlar için seçimli bölgeler oluşturabilir ve bu yolla çözünme reaksiyonlarının kinetiği artar. Dislokasyonların kristal yüzeylerinde etkileşim için seçimli bölgeler oluşturması nedeniyle yapıdaki dislokasyon yoğunluğunun artırılmasıyla minerallerin çözünme hızları artırılabilir. Kimyasal değişimler veya boyut küçültme süreçleri sırasında mineral yapıları arasında mikro çatlakların oluşturulması yalnızca mineral tanelerinin etkin boyutunu düşürmez aynı zamanda sıvı ile temasa geçmesi mümkün olmayan tanelerde yeni yüzeylerin oluşumuna neden olur.

(3.3.3) Isıl Aktivasyon Yoluyla Aktifleştirme

a. Nötr ortamda, belirli sıcaklıkta ısıtma, mineral parçalanır.



b. Belirli sıcaklıkta uygun element ilavesiyle parçalanma



4. Çözme - Liç

4.1. Giriş

Minerallerin bir çözücü sıvı ile karşılıklı tepkime sonucu metal değerlerinin seçimli olarak çözeltiye alınması işlemlerine çözme veya liçing denir. Hidrometalurjik süreçler temelde metal iyonlarının işlenmesi ile ilgili olduğundan öncelikle metalin çözündürülmesi dikkate alınmalıdır. Başarılı bir çözündürme sisteminde maliyetleri minimumda tutmak için süreçle ilgili olarak karşılanması gereken bir takım hususlar vardır.

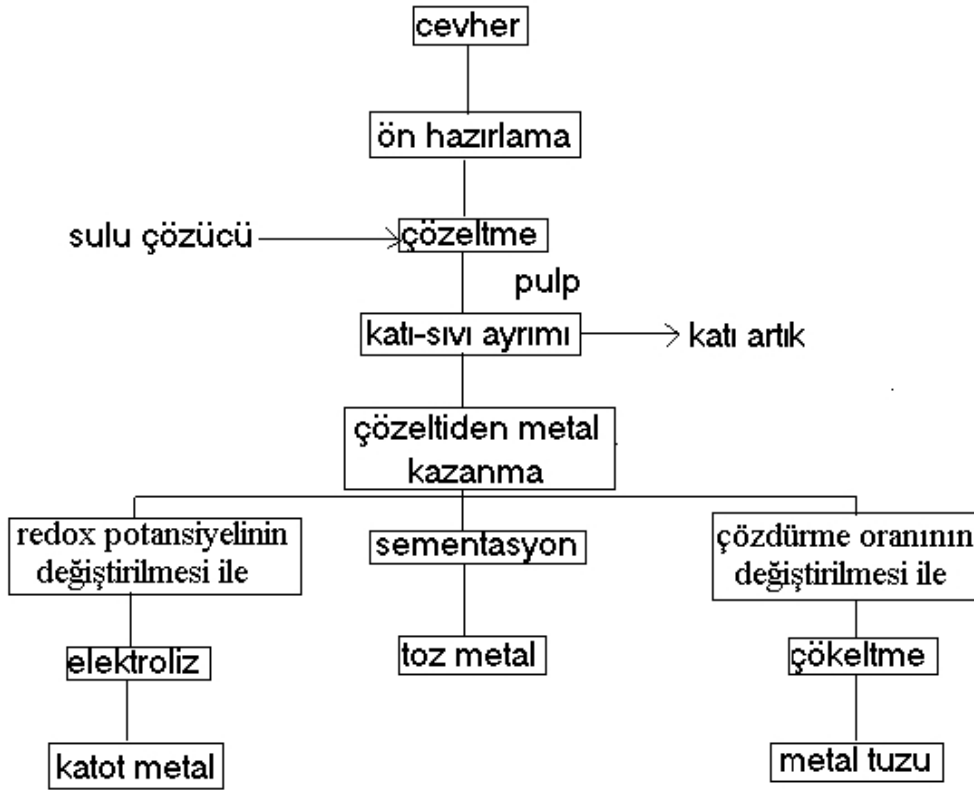
Gerekli özellikler:

- i)* Değerli metal kullanılan çözücü ile ekonomik olarak çözünmelidir.
- ii)* Metal, çözeltiden ekonomik olarak kazanılabilmelidir.
- iii)* Çözündürme işlemi sırasında birlikte çözünen herhangi bir empurite elementi çözeltiden ayrı bir işlemle kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

İstenen Özellikler:

- iv)* Gang mineralleri, aşırı miktarda çözücü tüketmemelidir.
- v)* Çözücü, tekrar kullanım için geri kazanılabilmelidir.
- vi)* Besleme malı, çözündürme sıvısının işlenen katılardan ayrılmasını zorlaştıran kil mineralleri içermemelidir.
- vii)* Besleme malı, çözücünün çözünecek faz ile doğrudan temasını sağlayacak kadar gözenekli olmalıdır ve belli bir kütledeki malzemede reaksiyon için yüksek “sıvı/katı yüzey alanı” oranı sağlamalıdır.
- viii)* İşletme donanımlarında kullanılan malzemelerin korozyondan korunması bakımından çözücü korozif olmamalıdır. Böylece yatırım ve bakım-onarım maliyetleri düşük tutulabilir. Ayrıca çevreyi ve işletme personelini herhangi bir olası tehlikeden korumak üzere çözücü zehirli olmamalıdır.

Çözündürme işleminde kullanılan hammaddeler cevher, konsantre, kalsine v.b. ile çözündürmede kullanılan su, asit ve baz gibi kimyasal bir reaktiflerdir. Cevherler; daha önce değinildiği gibi serbest metal, sülfürler, karbonatlar, silikatlar, oksitler, sülfatlar v.b. olabilir. Normal olarak konsantrelere hidrometalurjik süreçler uygulanmaz. Ancak, konsantredeki yabancı maddelerin başka yöntemlerle ayırmak olası değilse veya her biri ayrı ekonomik olabilen birden fazla metal içeren konsantreler doğrudan veya dolaylı yollardan hidrometalurjik süreçlerle değerlendirilir (Şekil 2).



Şekil 2. Cevherden hidrometalurjik süreçlerle metal kazanımı

Çözündürmeyi etkileyen faktörler

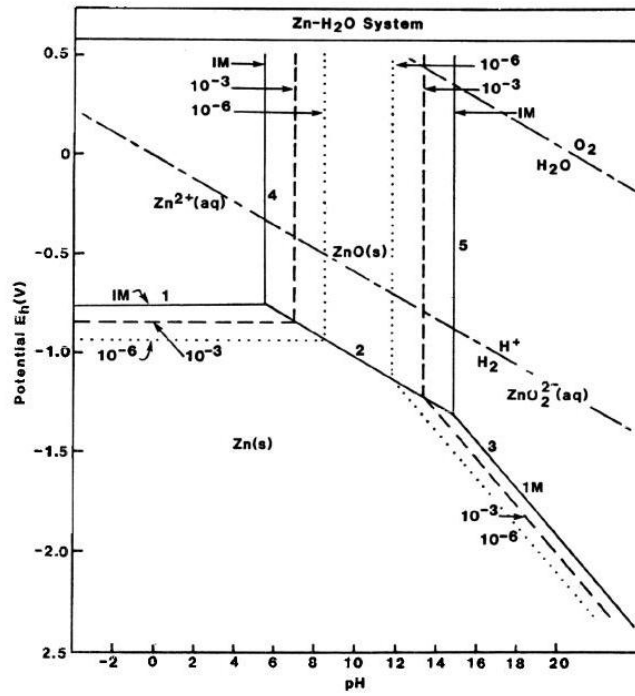
1. Tane boyutu
2. Çözücü bileşimi ve derişimi
3. Çözücü – cevher temas süresi
4. Çözündürme sıcaklığı
5. Katı oranı
6. Karıştırma (heterojen sistemlerde tepkime oluşumuna etkir)

4.2. Çözündürme

Katı ve çözücü arasındaki tepkime, bir hidratasyon (çözme) veya karşılıklı tepkimeye dayanır.

Metal ve metal bileşiklerinin sulu çözeltilerdeki göreceli kararlılıkları E_h -pH (Pourbaix) diyagramlarında (Şekil 3) görülmektedir. Bu diyagramlar, belli bir indirgeme potansiyelinde ve hidrojen iyonu derişiminde dengede bulunan önemli maddeleri göstermektedir. Herhangi bir

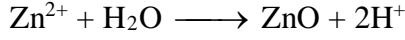
malzeme için çözündürme koşullarının seçiminde ilk aşama sistemde oluşabilecek çözülebilir madde türlerinin tanımlanmasıdır. Eğer malzeme belirli koşullar altında çözülebilir metal bileşikleri oluşturmuyorsa başka bir sistem incelenmelidir. Eğer metal iyonları bir veya daha çok formda çözelti içinde çözülebiliyorsa, ametal iyonlarının içinde bulunduğu çözeltinin potansiyel aralığı, hidrojen iyonu derişimi ve diğer iyonik maddelerin (bileşiklerin) derişimleri belirlenmelidir. Çözelti içinde metal iyonları elde etmek için çözeltinin potansiyelini veya pH'ını ayarlamak gerekebilir. pH, çözeltiye asit veya baz ilavesi ile kolayca ayarlanabilir. Çözeltinin potansiyeli, çözeltiye kimyasal reaktiflerin ilavesi şeklinde kimyasal olarak veya sisteme dışarıdan elektrik potansiyeli uygulanarak kontrol edilebilir. Uygulanabilen çözündürme reaksiyonlarının tipleri Tablo 1'de özetlenmiştir.



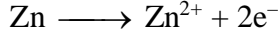
Şekil 3. Zn-H₂O sistemi için 25 °C için E_h-pH diyagramı (Pourbaix diyagramı)

Pourbaix diyagramlarında görülen düşey, yatay ve eğik çizgileri meydana getiren reaksiyonları aşağıdaki gibi belirlemek mümkündür.

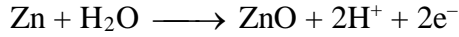
Düşey Çizgiler: Çözeltideki metal ve hidrojen iyonlarının, katı maddelerle girdikleri reaksiyonlardır. Reaksiyonda elektronlar yer almaz. Reaksiyon sadece pH'a bağlı olup, potansiyel değişimine bağlı değildir (Şekil 3, 4 ve 5 numaralı çizgiler).



Yatay Çizgiler: İyonlarla elektronların yer aldığı reaksiyonlardır. Sadece potansiyel bağımlılığı söz konusudur (Şekil3, 1 numaralı çizgi).



Eğik Çizgiler: İyonların yanında hem H^+ hem de elektronların girdiği reaksiyonlardır. Hem pH, hem de potansiyel bağımlılığı söz konusudur (Şekil3, 2 numaralı çizgi).



Tablo 1. Çözündürme reaksiyonları

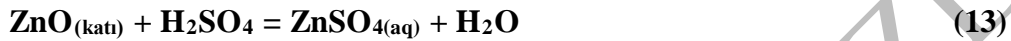
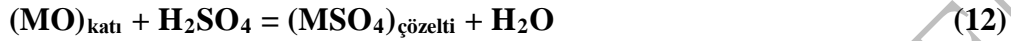
Reaction	Remarks and Examples
Water solvation of metallic ion	eg. $\text{MeX}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Me}^{2+}(\text{aq}) + \text{X}^{2-}(\text{aq})$ Used for a) naturally soluble minerals, eg. CuSO_4 , $(\text{NaCl}/\text{KCl}/\text{MgCl}_2)$ b) artificially solubilised salts, eg. chlorides, sulphates.
Acid (H^+) attack.	eg. $\text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ Common reagents H_2SO_4 , HCl , HNO_3
Alkali (OH^-) attack	eg. $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AlO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ used for metals forming complex anions AlO_2^- , VO_3^- , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} common reagents NaOH , NaCO_3 , NH_4OH
Base exchange	eg. $\text{CaWO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$ precipitated solid must have a lower solubility product than mineral being decomposed.
Complex ion formation	eg. $\text{CuO}(\text{s}) + 2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ $\text{UO}_3(\text{s}) + 3\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
Oxidation of mineral	eg. $\text{CuS}(\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^0(\text{s})$ $\text{CuS}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ Oxidising agents supplied through $\text{O}_2(\text{g})$, ClO^- , ClO_3^- , HNO_3 , electrolytic anodes.
Reduction of Mineral	eg. $\text{Mn}(\text{IV})\text{O}_2(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Çözündürme tepkimeleri kabaca 4 grupta toplanır.

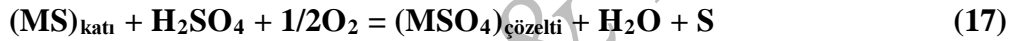
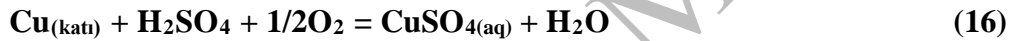
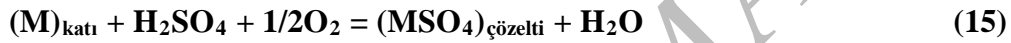
4.2.1. Basit Çözme



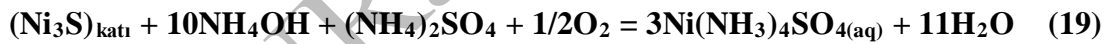
4.2.2. Karşılıklı Tepkime ile Çözme



4.2.3. Oksidasyon Yolu ile Çözme



4.2.4. Kompleks Bileşik Oluşturarak Çözme



Çözündürmede aşağıdaki hususların yerine getirilmesi istenir:

1. Çözündürme işlemi selektif (seçici) olmalıdır. Seçici çözündürmenin amacı:
 - a. Kimyasal madde sarfiyatını sınırlamak
 - b. Liç çözeltilisine, sonraki zenginleştirme işlemlerinde avantaj sağlamak
2. Çözündürme hızlı gerçekleştirilmelidir. Çözündürme işlemi çabuk bir şekilde yapılarak, yöntemin masrafları azaltılır. Böylece;
 - a. Tesis hacmi sınırlanabilir: zenginleştirilecek kütle ağırlığı, cevherin fakir oluşu nedeniyle önemlidir.
 - b. Cevherin bekletilme zamanı sınırlanabilir.

3. Toplam çözünme verimi yüksek olmalıdır. Besleme malının genellikle düşük tenörlü olması nedeniyle kıymetli minerallerin tamamının çözündürülmesi ve çözündürme veriminin çok yüksek olması, ekonomik açıdan zorunludur.

$$\text{Çözündürme Verimi (\%)} = \frac{\text{Çözültiyeye geçen metal (g)}}{\text{Beslenen cevherdeki metal (g)}} \times 100 \quad (20)$$

4.3. Çözücü Cinsleri ve Çözücü Seçimi

Çözündürme işleminde kullanılan çözücüler;

- Seçici olmalı; İstenen mineralleri çözerken, gang minerallerine etki etmemelidir.
- Geri kazanımı sağlanabilmelidir.
- Ucuz olmalıdır.

Çözücü seçiminde bunlara ilave olarak,

- Çözünmesi istenen ve gang minerallerinin cinsi
- Cevher tenörü
- Metalin çözeltiden kazanma yöntemi

gibi faktörler etkilidir.

Çözündürme işlemlerinde kullanılan çözücüler su, asitler, bazlar, tuzlar ve bakterilerdir. Su CuSO_4 ve ZnSO_4 gibi sülfat tuzlarının çözündürülmesinde tek başına kullanılabilir. Bunun dışındaki çözücü ortamları oksidan, redüktan, elektrokimyasal ve mikrobiyolojik olmak üzere dört grupta incelemek olasıdır.

4.3.1. Oksidan Tipi Çözücü Sistemi

Zor çözünen sülfürlü cevherler oksitlenip çözündürülürken, oksidan reaktifler indirgenir.

Başlıca oksidan reaktifler; ferrik (Fe^{3+}) tuzları (SO_4^{2-} , Cl^-), O_2 , H_2O_2 , Cl_2 , ClO_3^- , PbO_2 , MnO_2 vb. dir. Oksidan tip reaktifler asidik, bazik ve nötr çözündürme ortamında kullanılır.

4.3.1.1. Asidik – oksidan çözücü sistemi

Asidik ortam en çok H₂SO₄, HCl veya nadiren HNO₃ ile oluşturulur ve asit cinsine bağlı olarak kullanılacak oksidanın cinsi değişmektedir. H₂SO₄'li ortamda kullanılan oksidan [Fe₂(SO₄)₃] ferrik sülfat ve HCl'li ortamda kullanılan oksidan [FeCl₃] ferrik klorürdür.

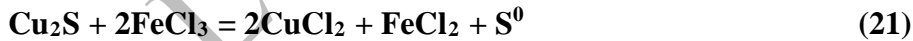
HNO₃'li ortamın güçlü bir oksidasyon özelliği olmasına rağmen pahalı, selektivitesi az, oluşan NO_x'lerinden HNO₃ tekrar üretimindeki güçlükler nedeniyle kullanımı sınırlıdır.

4.3.1.2. Bazik – oksidan çözücü sistemi

Bazik ortamlar; NH₃, NH₄(OH), (NH₄)₂CO₃, NH₃/(NH₄)₂SO₄ ve O₂ ile oluşturulur. Na OH, Na₂CO₃ gibi bazik çözücüler kullanılır. Bu tür ortamlar asit tüketimine neden olan gang minerallerinin, karbonatlı minerallerin söz konusu olduğu durumlarda ekonomik olmaktadır. Bu ortamla çözeltilmiş metalin kazanılması sırasında çözücünün geri kazanılması olasıdır. Örneğin, amonyaklı çözeltiden bakır, Cu₂O halinde çökerken, NH₃ ve CO₂ çıkar. Bunlardan tekrar (NH₄)₂CO₃ kazanılır. Ancak NH₃ kaybı yine de fazladır.

4.3.1.3. Nötr – oksidan çözücü sistemi

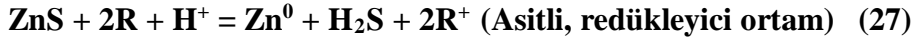
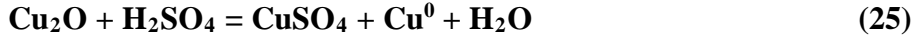
Gerek sülfür, gerekse oksit mineralleri sulu ortamda oksidan reaktiflerle (FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃ ve NaCN) ile çözündürülür. Çözündürme ortamının oksidasyon potansiyeli ve pH değerine bağlı olarak sülfür elementel kükürt veya sülfat iyonlarına (SO₄⁻) dönüşür.



4.3.2. Redüktan Tipi Çözücü Sistemi

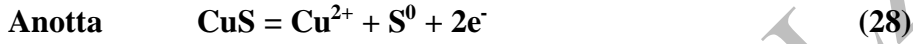
Bu tür çözücü sistemleri, metal fazı yanında sülfür iyonu veya (H₂S) oluşumuna neden olur.

Örneğin, küprit (Cu₂O) ve sfalerit (ZnS) bu yolla çözündürüldüğünde metalik Cu ve Zn ile birlikte sülfürik asitle etkileşerek sülfür iyonu veya (H₂S) oluşturmaktadır.

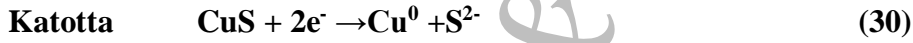


4.3.3. Elektro – Kimyasal Tip Çözücü Sistemi

Bir çözelti içerisinde iki elektrot batırılıp elektrik akımı verildiğinde anotta (+) yükseltgenme, katotta (-) indirgenme olur. Bazı metal sülfürler bu sistemin anodu veya katodu olarak kullanılarak hem sülfür çözülür, hem de katotta metal toplanır. Örneğin, sülfürik asitli sulu bir ortamda yarı iletken bakır sülfür,



Tek kademede bakır metali ve element kükürt oluşur. S^0 anotta birikir ve iletken değildir ve bu nedenle voltaj yükseltmek gerekir. Diğer bir seçenek olarak CuS, katot olarak kullanıldığında,



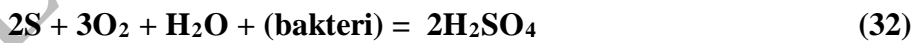
reaksiyonları oluşur, anotta element oluşmaz.

4.3.4. Mikrobiyolojik tip çözücü sistemi

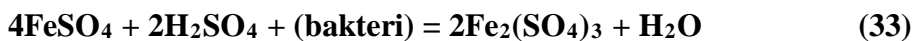
Bakteriler yardımıyla sülfürlü cevherler çözündürülebilir. Bakterilerin yaşayıp çoğalmaları için gerekli enerji çözünme işlemi sırasında temin edilir.

Belli başlı bakteri türleri;

- Thiobacillus Thiooxidans: Kükürdü, sülfat iyonlarına (SO_4^-) oksitler.

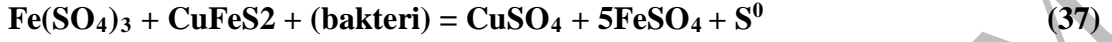
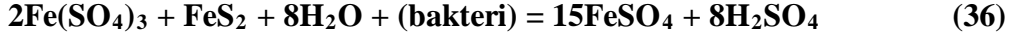


- Ferrobacillus Ferrooxidans: Fe^{2+} iyonlarını oksitleyerek Fe^{3+} iyonlarına dönüştürür.



- Thiobacillus Thioparus: Kükürdü, sülfat iyonlarına (SO_4^-) oksitler.
- Thiobacillus Ferrooxidans: Fe^{2+} iyonlarını oksitleyerek Fe^{3+} iyonlarına dönüştürür. En çok kullanılan türdür.

Bakteriler asit ve ferrik sülfat oluştururlar ve bunların yardımıyla pirit (FeS_2) ve kalkopirit (CuFeS_2) çözülebilir. Bakteriler çözünmeyi kolaylaştırmaktadır. Örnek;



Bu sırada oluşan kükürt bakteriler yardımıyla (32) reaksiyonuna göre tekrar asit oluşturmaktadır.

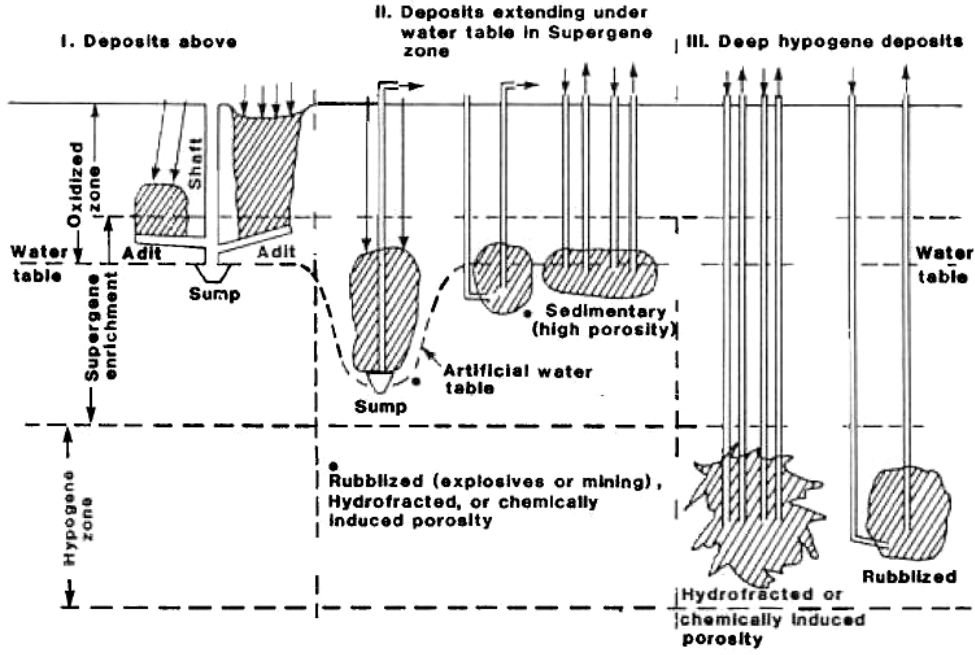
4.4. Çözündürme Teknikleri

Minerallerin ve metal bileşiklerinin çözündürülmesi için bir takım teknikler uygulanır. Bu teknikler en az ön hazırlama gerektiren teknikten başlayarak çözündürmenin ön hazırlama gereksinimine göre sırasıyla incelenecektir.

4.4.1. Yerinde Çözündürme “In situ leaching”:

Madenlerin işletilmesinden sonra kalan cevherin veya yeraltındaki cevher yatağının doğrudan çözücülerle çözündürülmesi işlemidir, Şekil 4.

Liç çözültisi cevher yatağının üst seviyesinden uygulanır ve yerçekimi ile cevherin içinden süzülmesi sağlanır ve daha düşük seviyelerde bir toplama kanalları ağı yardımıyla toplanır. Sonra yüklü liç çözültisi yeryüzüne pompalanır. Bu tekniğin uygulanması, cevher yatağının geçirgenliğine bağlıdır. Kayaçların doğal gözenekliliği düşük ise patlayıcılar kullanılarak kayaçların kırıklandırılması ve çatlakların arttırılması gerekli olabilir. Yerinde yöntemlerin zorluklarından bir tanesi liç sıvısının doğal yeraltı sularına karışarak kaybolmaması için büyük dikkat gerektirmesidir. Bu iki nedenle istenmez, birincisi çevredeki su kaynaklarının kirlenmesi ve ikincisi üretim sürecinin verimliliğini düşüren metal kaybıdır.

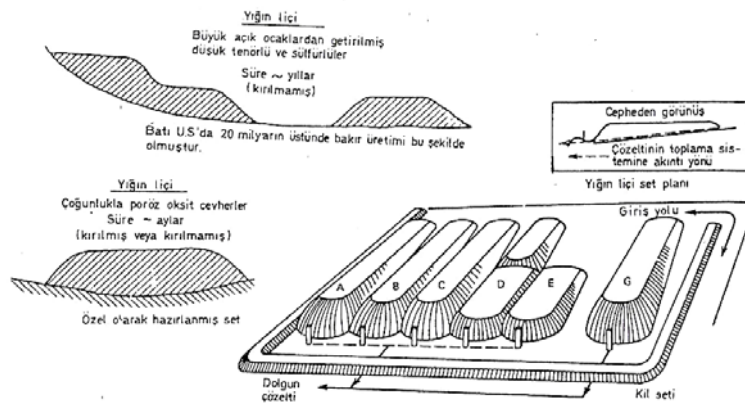


Şekil 4. Yerinde çözüldürme teknikleri

Bu nedenle böyle bir teknik uygulanmadan önce bölge su kaynaklarının durumu tam olarak bilinmelidir. Yerinde liç ile metal üretimi, cevherin maden işletme maliyetlerinden tasarruf olasılığı nedeni ile çekici olarak görünmektedir. Ancak bu kazanımlar düşük üretim etkinliği, düşük üretim hızları ve liç çözeltisindeki düşük metal derişimi ile giderilmiş olmaktadır.

4.4.2. Yığın liçi “heap leaching”:

Cevher yatağından çıkarıldıktan sonra boyut küçültme işlemi uygulanmadan veya çok az uygulanarak çözüldürülür. En fazla 1,0–0,1mm boyut aralığındaki cevher, önceden hazırlanmış su geçirmez bir alana yığın halinde dökülür, Şekil 5.



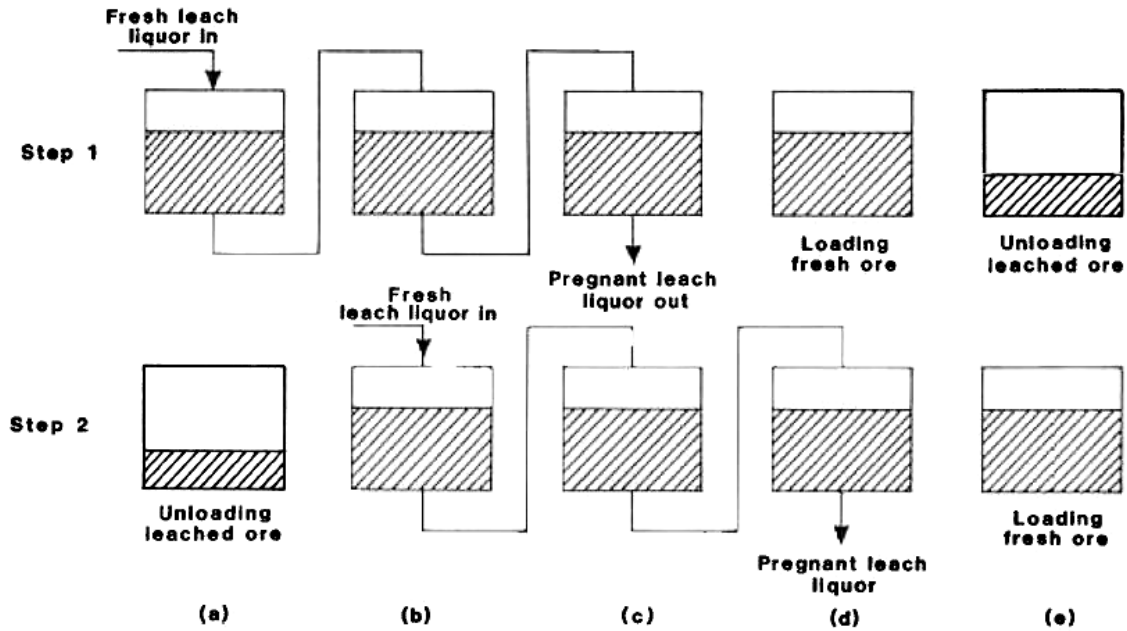
Şekil 5. Yığın liçi

Çözündürme hızı, işleme maliyetlerine göre cevher tanelerinin ortalama boyutunu düşürerek ve killi malzemelerin eleme yolu ile uzaklaştırılmasıyla arttırılabilir. Bu işlemler, önemli oranda liç çözeltisi ile minerallerin temasını ve yığının geçirgenliğini geliştirmektedir. Bu tip süreçlerin tipik ekstraksiyon verimi %60 civarındadır.

4.4.3. Tankta çözündürme

(perkolasyon, sabit yataklı veya sızmalı çözündürme)

Bu terim, kırılarak fiçı (kazan) veya tanklara konulan cevher arasından liç çözeltisinin süzdürülmesine dayanan tekniği tarif etmektedir, Şekil 6.



Şekil 6. Tankta çözündürme

Tipik cevher tanelerinin boyutu 5–200 mm'dir. Burada da ince taneli malzemeler yatak geçirgenliğine olumsuz etkisi nedeniyle uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle, kil içeren cevherler bu tekniğe uygun değildir. Yüksek metal derişimli çözeltinin yüksek verimle (%80–90) elde edilmesi için karşı akım ilkesine göre liç gerçekleştirilir. Bu yöntemde liç bir seri tankta aynı anda gerçekleştirilir. Bir tanktan geçirilen çözelti diğerine aktarılır. En taze liç çözeltisi en çok liç edilmiş tanka verilirken en yeni cevher tankına önceki tankta kullanılan liç çözeltisi verilir. Bu yolla çözünmesi en güç olan mineral taneleri en kuvvetli liç çözeltisi ile işleme tabi tutulur

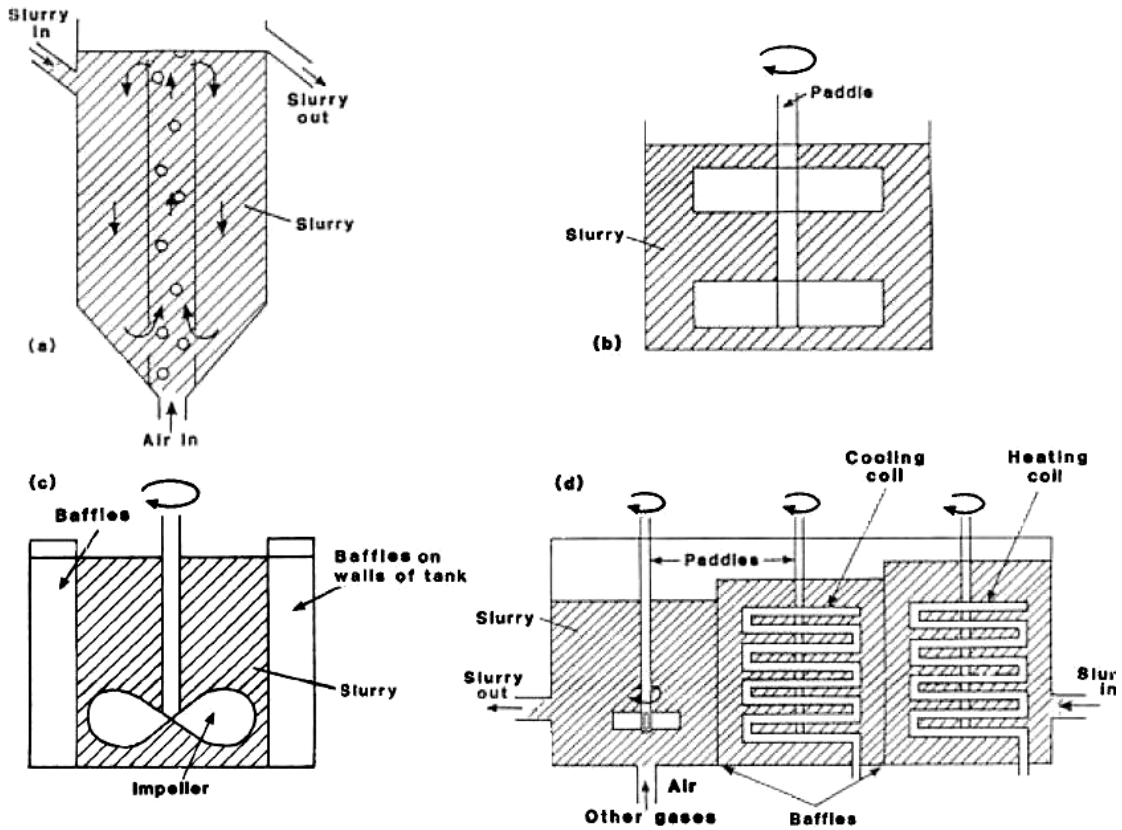
ve aynı zamanda taze cevher tankındaki kolayca etkilenebilecek mineraller daha zayıf çözelti ile işlenmiş olur.

4.4.4. Karıştırma Yöntemi ile Çözündürme

İnce taneli ($-200\mu\text{m}$) yüksek tenörlü konsantrelerin reaksiyon hızını arttırmak üzere çamur veya pulp halinde sürekli karıştırılarak çözündürülmesidir. Dört önemli tip reaksiyon kabı Şekil 7'de gösterilmiştir.

4.4.4.1.1. Pachuca Tankı

Pulpun en basit ve en ucuz karıştırıldığı yöntemdir (Şekil 7 a). Karıştırma, uzun tankın altından basınçlı hava verilmesiyle yapılır. Yükselen gaz, beraberinde çevresindeki katı-sıvı karışımını da yüzeye doğru sürükler. Tankta havanın içerisinde yükselebileceği merkezi bir boru olabilir. Bazı sistemlerde reaksiyon sırasında oksijen tüketilir ve bu karıştırma mekanizması çözeltinin havalandırılmasında ek bir yarar sağlar.



Şekil 7. Karıştırılmalı çözündürme kapları a) Pachuca tankı, b) düşük ve c)yüksek hızlı karıştırıcılar, d) karıştırılmalı otoklav

4.4.4.1.2. Düşük hızlı karıştırıcılar

Yüksek türbülans gerektirmeyen sistemlerde ince öğütülmüş malzemelerin karıştırılmasında büyük çaplı kürek şekilli kanat veya tırmıklar kullanılır (Şekil 7 b).

4.4.4.1.3. Yüksek hızlı karıştırıcılar:

Difüzyon ile sınırlı çözündürme reaksiyonlarında liç sıvısı içinde yüksek türbülans gerekebilir, bu durumda karıştırıcıda pervane veya çark bulunur (Şekil 7 c). Karıştırma hızı yaklaşık olarak dakikada 800-900 devirdir (rpm).

4.4.4.1.4. Karıştırmalı otoklavlar (basınç kapları)

Bazı sistemlerde yüksek sıcaklık (100–300 °C) ve yüksek basınç (3,5 MNm⁻² kadar) mineralleri çözmek için gerekebilir (Şekil 7 d).

Bu tekniklerin karmaşık olması ve maliyeti, uygulanmalarını yüksek tenörlü konsantreler veya yüksek değerli metallerle kısıtlamaktadır. Tablo 2’de Cu cevherlerinin çözündürülmesinde kullanılan liç teknikleri, tenör, çözücü derişimi, çözeltideki Cu derişimi, çözündürme süresi, kapasite yönünden karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2. Hidrometalurjik yollarla bakır üretimi için çözündürme verileri

Leach method	Mineralization	% Cu in ore	H ₂ SO ₄ concentration in leachant (kg m ⁻³)	Cu concentration in pregnant solution (kg m ⁻³)	Leach time	Representative size of operation	Copper leached (tonnes/day)
<i>In situ</i>	Oxide (with some sulphide)	0.5-1	1-5	1-2	5-25 years	4 x 10 ⁶ tonnes of ore	20
Dump	Oxide/sulphide mine wastes	0.2-1	1-5	1-2	3-20 years	5 x 10 ⁵ tonnes of waste	100
Heap	Oxide	0.5-1	2-10	2-5	0.33-0.5 year	3 x 10 ⁵ tonnes of ore	20
Vat	Oxide	1-2	50-100	30-40	5-10 days	6-12 vats	10-120
Agitation	Oxide concentrate)	20-30	50-100	30-50	2-5 hour	45 leach tanks 47 thickeners	350
		30-40	50-100	30-50	2-5 hour		
	Roaster Calcines						

4.5. Katı-Sıvı Ayırımı

Çözündürme işleminden sonra çözeltiyi katı fazdan ayırmak gerekir. Genellikle kıymetli mineraller sıvı faz, gang mineralleri de katı faz olarak ayrılır. Katı sıvı ayırımı

- I. Çözeltiyi temizlemek ve berraklaştırmak,
- II. Katıda kalmış metalik değerleri almak için yapılır.

Katı sıvı ayırımı iki şekilde gerçekleştirilebilir:

- a) Kendi kendine çökme (sedimentasyon-dekantasyon)
- b) Mekanik çöktürme (tikiner, siklon ve filtreler)

Filtre olarak kullanılan maddeler;

- Delikli levhalar, elekler, seramik elekler
- Metalik veya tekstil elyaflı filtreler
- Gözenekli maddeler
- Geçirgen yığınlar (kuvars, kum, çakıl, kok, seramik)
- Deriler, membranlar

En çok kullanılan tipler pamuklu, yünlü, keten, ipek gibi doğal ve perlon, naylon, orlon gibi suni elyaftan yapılan filtrelerdir. Filtreler sabit, hareketli ve sürekli-süreksiz olarak gruplandırılabilir;

Süreksiz çalışanlar

Çakıl-kum sabit geçirgen tabakalı filtreler

Nuçeler

Torba filtreler

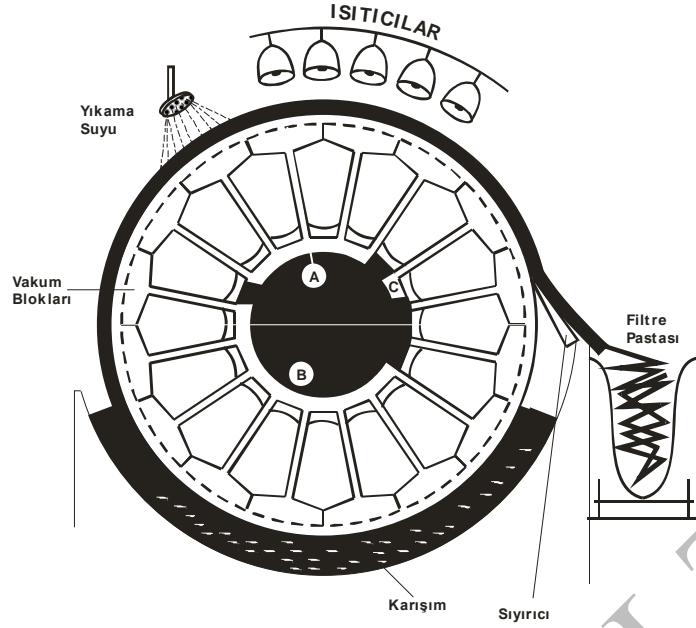
Filtre presler

Sürekli çalışanlar

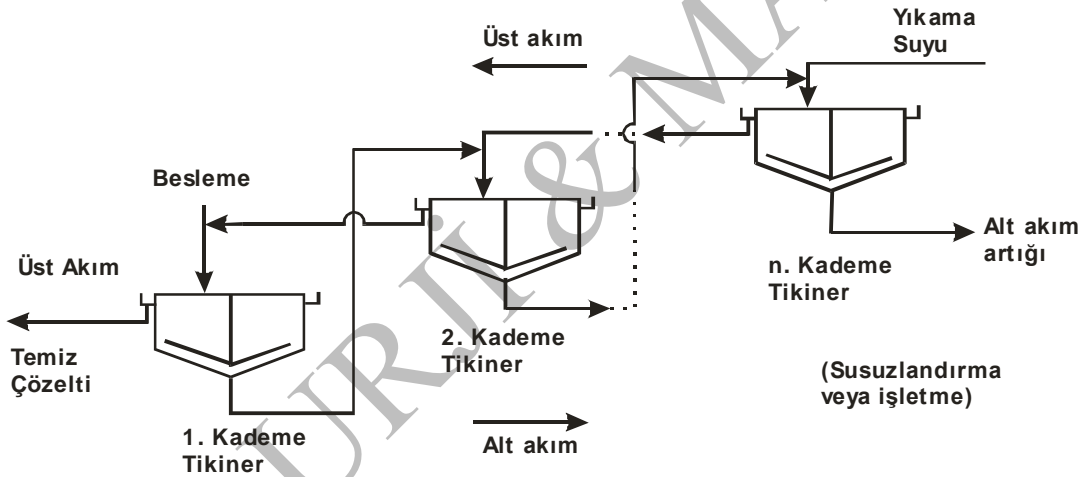
Band filtre

Tambur (Trommel) filtre

Disk filtreler



Şekil 8. Tambur tipi filtre



Şekil 9. Konvansiyonel n kademeli ters akımlı dekantasyon

Katı sıvı ayırım işlemlerinden sonra bile ayırma tam olmayabilir. Çözündürme işlemleri sonucu meydana gelen kayıplar iki türdür:

1. Metalin (mineralin) tamamen çözünmemesinden ileri gelen kimyasal kayıplar,

Kimyasal kayıplar, liç işleminin parametrelerini (pH, sıcaklık, basınç, karıştırma hızı, liç süresi, katı-sıvı oranı v.s) değiştirerek önlenir.

2. Çözünmüş metallerin çözelti ile beraber artık içinde kalması nedeniyle olan mekanik kayıplar. Mekanik kayıplar, artığın yıkanması ile en aza indirilebilir. Yıkama ile kazanılacak metal değerleri, yıkama masraflarını karşılayıncaya kadar yıkama yapılır.

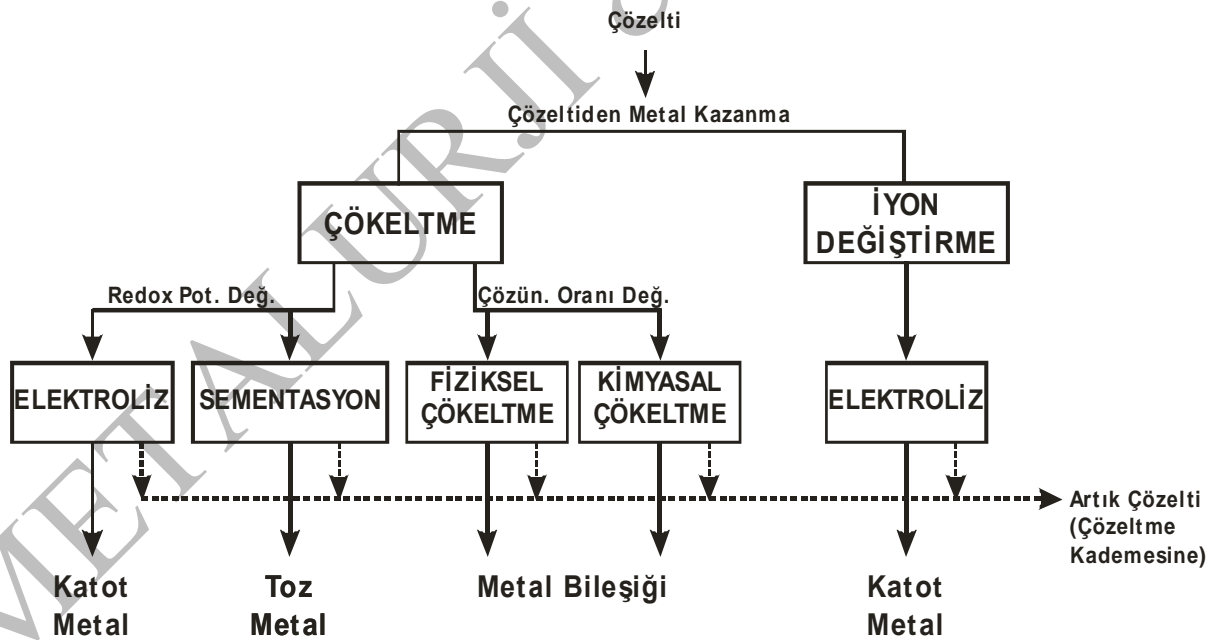
Karıştırma liçi artıkları ilk önce taşıma (dekantasyon) ile yıkanır. Sonra yoğunlaştırma ve filtrasyona tabi tutulur. Yoğunlaştırma ile artık su içeriği %50'ye düşerken filtrasyondan sonra artık su içeriği %15-20'ye iner.

Her iki durumda da işlemi hızlandırmak için flokülantlar kullanılabilir.

4.6. Çözeltiden Metallerin Kazanılması

Çözeltiye geçen istenilen metal iyonlarını seçici olarak çözeltide zenginleştirerek, metal kazanma safhasına uygun saflıkta ve derişimde çözelti hazırlamak veya çözeltiye geçen istenmeyen metal iyonlarının ayrılması temin için başlıca 3 grup yöntem vardır. Bunlar;

- I. Çökeltme yöntemleri: Çözeltideki safsızlıkların temizlenmesi veya değerli metalin toz metal veya metal bileşigi olarak kazanılması için uygulanır
- II. İyon değiştirme yöntemleri; Bir ara işlem olup, daha sonraki metal kazanma yöntemine uygun temizlik ve derişimde çözelti elde etmek için uygulanır.
- III. Elektroliz yöntemleri; Belirli derişim ve saflıktaki çözeltiden elektroliz yoluyla metal kazanma işlemidir.



Şekil 10. Çözeltiden metal kazanma yöntemleri

4.6.1. Çökeltme yöntemleri

Çözeltideki safsızlıkların temizlenmesinde ve değerli metalin toz metal veya metal bileşigi olarak kazanılmasında kullanılmaktadır. Çökeltme başlıca üç şekilde uygulanır:

I. Çözeltinin oksidasyon potansiyelini değiştirmeden, yalnız pH değerini değiştirerek,

Deniz suyundan magnezyum üretimi işleminde kireç ile $Mg(OH)_2$ 'in çöktürülmesi.

II. a) Çözeltinin sıcaklığını değiştirerek; Soğutarak çözünürlük değerinin altına inilir ve tuz bileşiği çöker. Çeşitli buharlaştırma veya soğutma veya her ikisinin de uygulandığı kristalleştirme yöntemleridir.

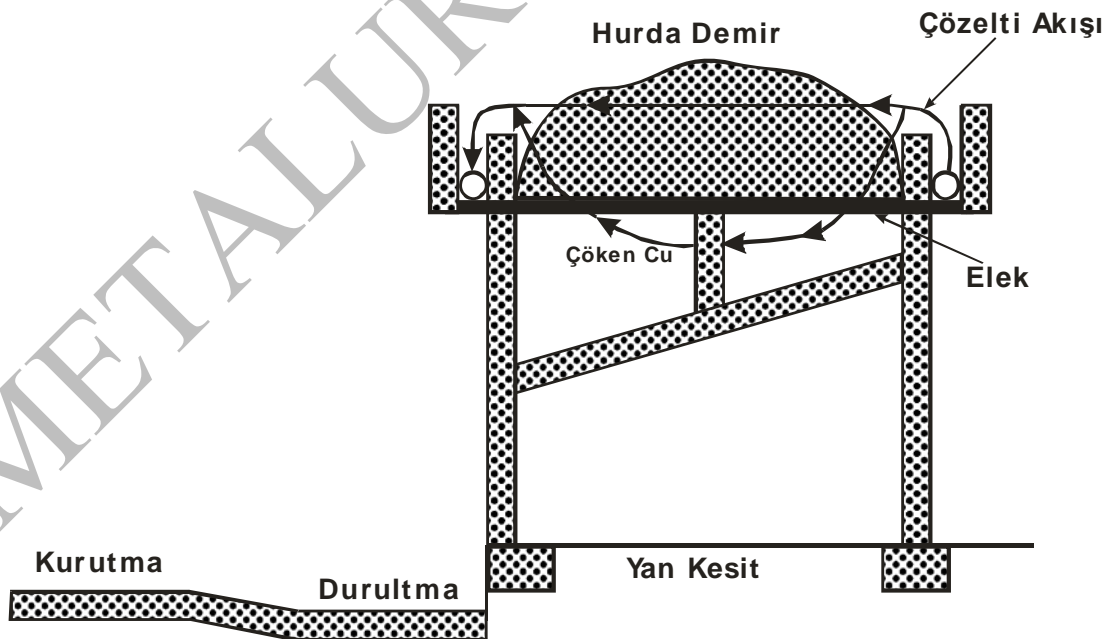
b) Belirli reaktif ilavesi ile metal bileşiği oluşturmak; Bakırlı çözeltilerden H_2S gazı ile CuS çöktürülmesi

III. Uygun sıcaklık ve pH değerinde redükleyerek veya oksitleyerek; Cu^{2+} 'ın Fe kırıntılarına redüklenerek metal bakır tozu eldesi veya Fe^{2+} içeren çözeltilerden oksidasyon yolu ile $Fe(OH)_3$ çöktürülmesi

Metal yüklü çözeltilerden çökeltme işlemleri 3 yolla gerçekleştirilir;

1. Teknede çökeltme
2. Döner tamburla çökeltme
3. Konik çöktürücü ile çökeltme

4.6.1.1. Teknede Çökeltme

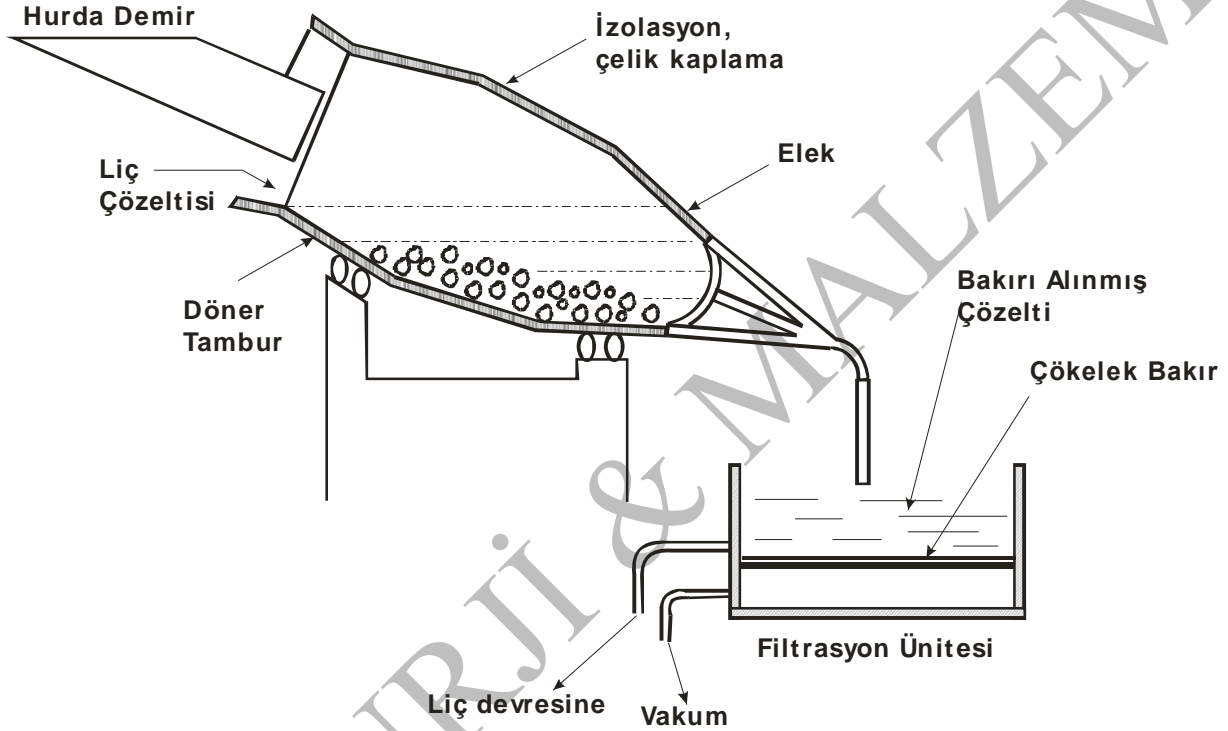


Şekil 11. Tipik bir çökeltme teknesi yan kesiti (150x6x3m boyutlarında beton veya tahta, bölmeli)

Çöken bakır, demirden temizlendikten sonra sıcak gazlarla veya açık havada kurutulur. Kurutulan bakır, tenörü yüksek ise konvertere, düşük ise otoklav liçine tabi tutulur.

4.6.1.2. Döner Tamburla Çökeltme

Çökelen bakır tamburun dönüşüyle, çamur halinde dışarı çıkar ve filtre edilir. İşçilik zor ve masraflı, hurda demir aşındırır ve bakır kolloidal hale kadar öğütülür. Bunlar ek işlemler gerektirir.



Şekil 12. Döner tamburda çökeltme

4.6.1.3. Konik Çöktürücü ile Çökeltme;

Altan yüksek basınçla verilen bakırlı çözelti, fiske halinde çöktürücü (hurda demir) üzerine verilir. Çöken bakır ayrılır. Yeni tepkime alanları açılır. Tepkime hızı artar. Demir tüketimi daha azdır. Çözelti ile demirin teması, yüksek tenörlü bakır elde edilmesini olanaklı kılar.

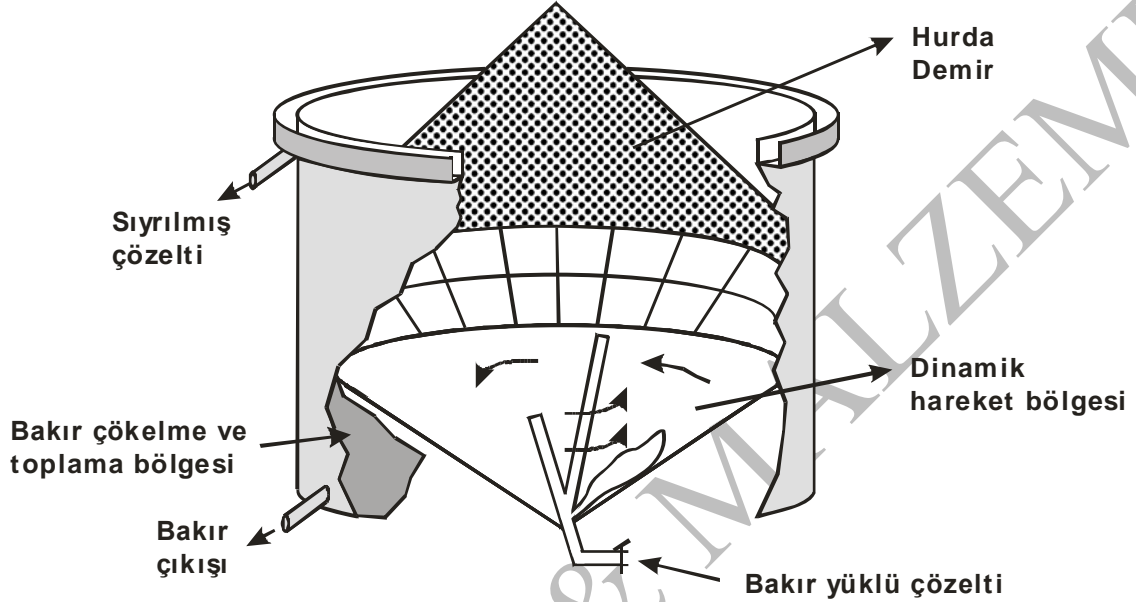
Konik çöktürücülerin avantajları;

- Teknede çökeltmedeki tekne hacmine göre 10 kat daha az yer tutar.
- Otomatik çalışır, işçilik azdır.
- Filtrasyon yapıldığı için durultma havuzlarına gerek yoktur.

- Demir tüketimi az, kazanılan bakır verimi yüksektir.

Uygulamada 0,7–7 g/L Cu^{2+} içeren çözeltilerden bu yöntemle bakır elde edilebilir.

Çözeltiden 1 kg Cu çöktürmek için teorik olarak 0.88 kg Fe gereklidir, ancak uygulamada 1 kg Cu için ortalama 4.5 kg Fe hırdası kullanılmaktadır.



Şekil 13. Konik çöktürücüde çökeltme

4.6.2. İyon değiştirme yöntemleri

Çözeltiye geçen istenmeyen metal iyonlarının ayrılması veya istenilen metal iyonlarını seçici olarak çözeltide zenginleştirerek metal kazanma safhasına uygun saflıkta ve derişimde çözelti hazırlayabilmek için katı veya sıvı iyon değiştiricilerden faydalanılır. İyon değiştiricilerde aranan özellikler:

1. Selektif (seçici) olmalı,
2. Metal yükleme kapasitesi yüksek olmalı,
3. Hızlı çözme kinetiği,
4. Bağladığı iyonu hızlı ve kolay olarak geriye vermeli,
5. Sulu çözeltiden farklı yoğunlukta olmalı,
6. Sulu fazda çok az ya da hiç çözünmemeli, hidroliz olmamalı
7. Karıştırmaya uygun olmalı (mekanik dayanıklılık),
8. Geri kazanımı kolay olmalı,
9. Ucuz ve kolay temin edilmeli,
10. Zehirli, korozyif, yanıcı, kolay buharlaşan olmamalı.

İyon değiştirme yöntemleri:

- I. Katı-sıvı iyon değiştirme (reçineler)
- II. Sıvı-sıvı iyon değiştirme (solvent ekstraksiyon) olmak üzere iki şekilde uygulanır.

Her iki yöntemdeki prensip, çözeltilerdeki istenilen iyonun sıvı veya katı organik maddelerdeki aynı işaretli iyonlarla yer değiştirmesidir.

Uygulama alanları: Katı iyon değiştiriciler başta uranyum olmak üzere selenyum, vanadyum, nikel hidrometalurjisinde kullanılırken, sıvı iyon değiştiriciler başta bakır olmak üzere geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Sıvı İyon Deęiřtiriciler

1. İşletme masrafları AZDIR.
2. İlk yatırım BÜYÜKTÜR.
3. Sürekli işleme ve otomasyona uygun
4. Kapasite YÜKSEK
5. Berrak (katı fazı ayrılmış) çözelti gerekli
6. Katyonik ve anyonik iyonlar için selektiftir.

Katı İyon Deęiřtiriciler

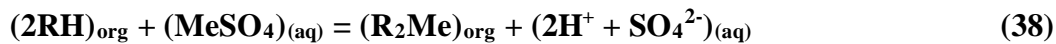
1. İşletme masrafları AZDIR.
2. İlk yatırım BÜYÜKTÜR.
3. İşlem kesiklidir
4. Kapasite YÜKSEK DEĞİL
5. Pülpün katı/sıvı ayırımına tabi tutulmadan işlenmesi mümkün
6. Daha çok anyonik iyonlar için selektiftir

İyon deęiřtiriciler anyonik ve katyonik köke sahiptirler.

- A) katyon deęiřtiriciler: Sülfonik asit (-SO₃H)
Fosfonyum (PR₃-OH)
Karboksilik asit (-COOH)
- B) anyon deęiřtiriciler: Çeşitli aminler (R-NH₂)

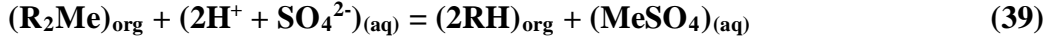
Hem sıvı-sıvı ve hem de katı- sıvı iyon değiştirme yolu ile sulu çözeltilerden metal iyonu ekstraksiyonu iki kademede olur;

1. Kademe - yükleme: Sulu çözelti, sıvı organik ile karıştırılır. Sulu çözeltilerdeki metal iyonu, organik çözücüdeki H⁺ iyonu ile yer değiştirir.

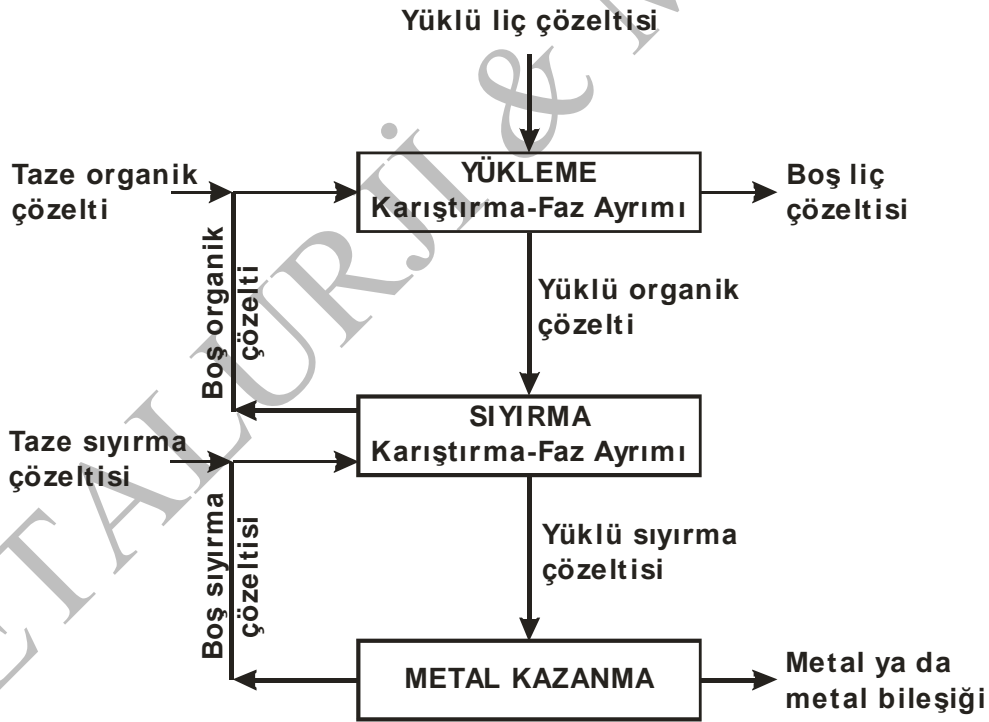


Karışım dinlendirildiğinde, yoğunluğu düşük olan metal içeren organik faz üstten alınır. Metali alınmış sulu faz alttan alınır.

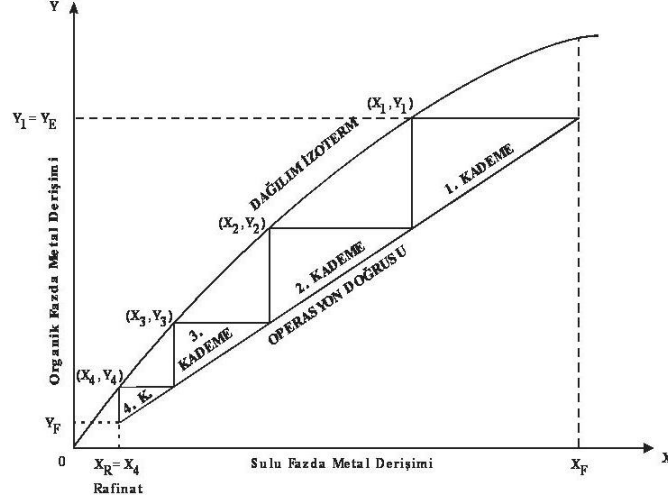
2. Kademe - sıyırma: Metal içeren organik faz derişik asit çözeltisi ile karıştırılarak, organikteki metal iyonları sulu faza tekrar alınır. (Me) Metal katyonu (Cu^{2+} gibi) olmak üzere,



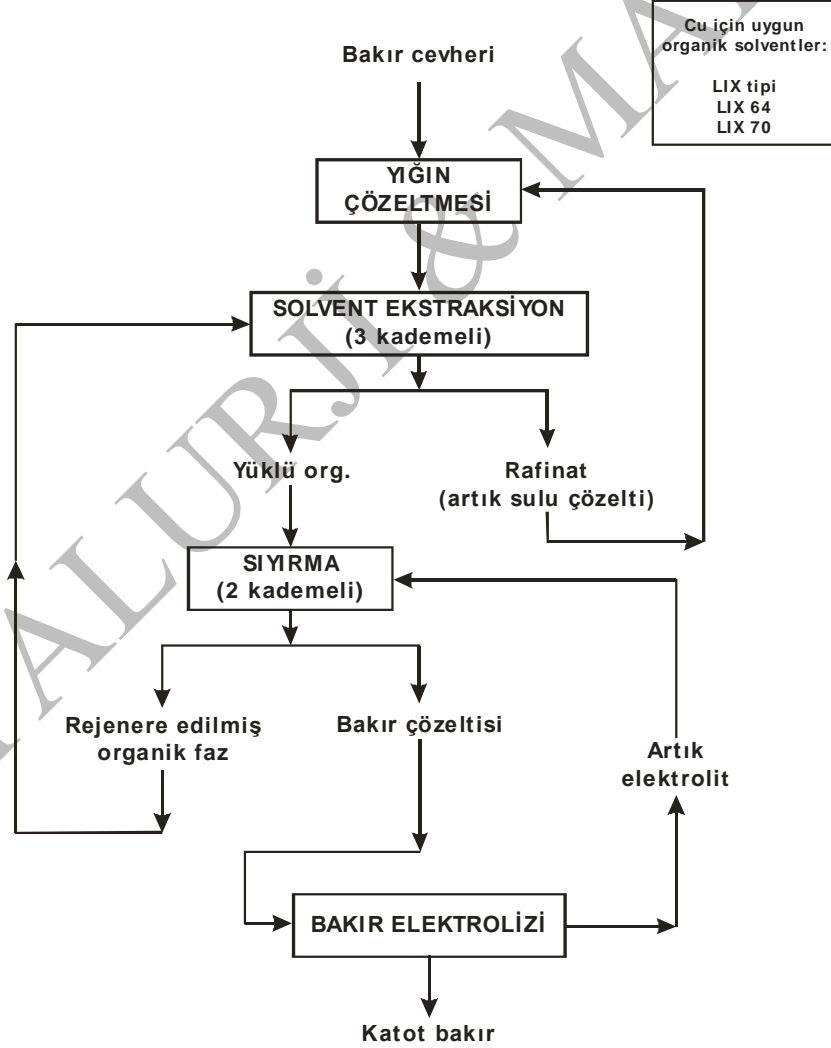
Dinlendirme işleminden sonra metal içeren sulu faz ve boş organik faz ayrı ayrı alınır. Boş organik faz tekrar kullanılmak üzere devreye geri gönderilir (Şekil 14). Sulu fazdaki iyonun iyi bir verimle organik faza geçirilmesi için gerekli olan yükleme ve sıyırma kademeleri sayısının belirlenmesinde “Mc Cabe Thiele” eğrileri kullanılır (Şekil 15). Bakır cevherlerinden hidrometalurjik süreçlerle elektrolitik bakır üretiminde solvent ekstraksiyonu yöntemlerinden yararlanılmaktadır (Şekil 16).



Şekil 14. İyon değiştirme prensibine ait genel akım şeması



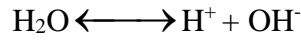
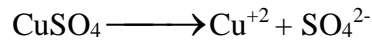
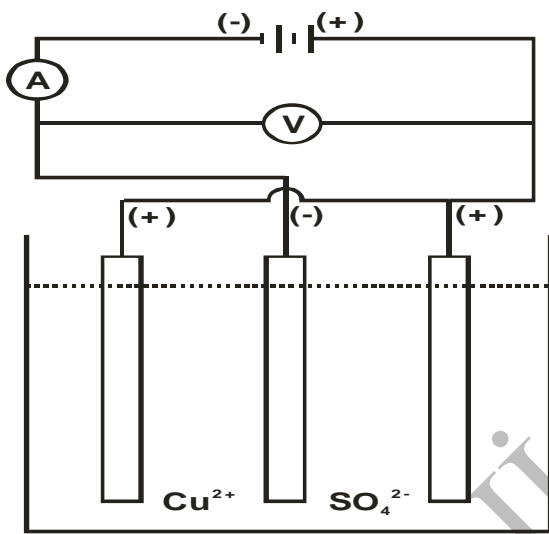
Şekil 15. İyon değiştirmede yükleme ve sıyrma kademeleri sayısının belirlenmesinde kullanılan “McCabe Thiele” eğrisi.



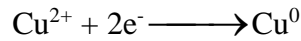
Şekil 16. Bakır cevherlerinden hidrometalurjik süreçlerle elektrolitik bakır üretimi.

4.6.3. Elektroliz

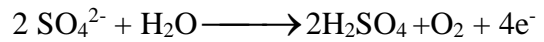
Bir sıvı içinden geçirilen elektrik akımı o sıvı içinde kimyasal ayrışmaya yol açar, bu olaya elektroliz ve olayın meydana geldiği ortama da elektrolit denir. Elektrolit tuz, baz veya asit içeren çözeltiler olabilir. Kimyasal ayrışma sırasında oluşan pozitif yüklü metal iyonları ile hidrojen iyonları katotta ve negatif yüklü metal iyonları ile oksijen anotta açığa çıkar. Potansiyel farklılığından yararlanılarak çözeltideki metal iyonlarının elektrolizle ayrılması ve katotta metal olarak kazanılması mümkün olmaktadır.



Katotta (İNDİRGENME)



Anotta (YÜKSELTGENME)



Şekil 17. Elektroliz hücresi

Elektroliz ile metal kazanmada Faraday yasalarından yararlanır.

I. Faraday kanunu; Bir elektrotta açığa çıkan madde miktarı (m) elektrotlardan geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.

$$m = \frac{I \times t \times A}{96.500 \times n}$$

I = Akım Şiddeti (A)

t = Zaman (sn)

A = Atom Ağırlığı

n = e⁻ sayısı

96.500 = 1 Faraday

m = Katotta toplanan madde miktarı

II. Faraday kanunu; iki maddenin elektrokimyasal eşdeğerlikleri oranı kimyasal eşdeğerlikleri oranına eşittir.

Elektrokimyasal eşdeğerlik (Ä): Bir saniyede bir amperlik bir akım tarafından açığa çıkartılan madde miktarı bir elektrokimyasal eşdeğerliktir.

Kimyasal eşdeğerlik: atom ağırlığının değerliğe oranıdır, (A/n).

Bir maddenin birim eşdeğerini açığa çıkartmak için kimyasal yapısına bağlı olmaksızın 96500 coulomb elektrik miktarına gereksinim vardır.

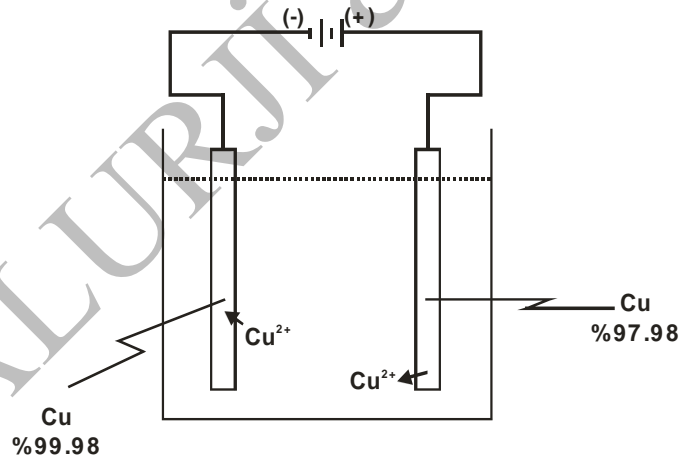
Faraday sabiti:96500 coulomb/eşdeğerlik

4.6.3.1. Redüksiyon (indirgeme) elektrolizi (elektrokazanım):

Endüstriyel anlamda elektroliz metal kazanmanın en uygun yoludur. Bu yolla Cu, Ni, Zn, Mg, Al, Co v.b. kazanılmaktadır. Elektroliz için çözeltinin hem saf hem de belirli bir konsantrasyonda olması gerekmektedir. Bu nedenle elektroliz öncesi çözeltinin arıtılıp zenginleştirilmesi gerekebilir. Örneğin bakır üretiminde elektrolit çözeltileri 0.8M Cu içermeli ve kuvvetli derecede asidik olmalıdır.

4.6.3.2. Rafinasyon Elektrolizi (elektroarıtma):

Pirometalurjik olarak elde edilen ve daha da saflaştırılması istenen metallere rafinasyon elektrolizi uygulanır. Burada arıtılmak istenen metal anot olarak dökülür ve elektrolizde anot olarak kullanılır. Elektrolizde anot metali çözülerek katotta çok saf olarak tekrar toplanır (Şekil 18).



Şekil 18. Elektroliz yoluyla arıtma

Kaplamacılıkta benzer işlemler uygulanır. Kaplama metali anot veya çözelti içinde yer alırken kaplanacak metal katoda konur.

KAYNAKLAR

1. **Fikri Kahraman**, Hidrometalurji (ders notları)
2. **Hasan Mordoğan**, Kimyasal Madencilik (ders notları)
3. **Mustafa Akdağ**, Hidrometalurji (ders notları)