

HİDROMETALURJİDE ÇÖKTÜRME

Precipitation in Hydrometallurgy

Fathi Habashi²

Çeviren: Murat Erdemoğlu³

ÖZET

İnorganik bileşiklerin ya da metallerin sulu çözeltilerden çöktürülmesi, fiziksel (kristallendirme) ya da kimyasal özelliktedir. Kimyasal süreçler hidrolitik etkiye, iyonik etkileşime ya da indirgenmeye (elektron aktarımı) bağlı olarak değişir. İndirgenme süreçlerinde elektronların aktarımı homojen ya da heterojen olarak gerçekleşebilir. Homojen durumda bu, ya iyonik ya da iyonik olmayan özelliktedir. Heterojen süreçler, elektrokimyasal ya da elektrolitik olabilir. Bu makalede hidrometalurjiyi ilgilendiren örnekler verilmiştir.

ABSTRACT

Precipitation of inorganic compounds or metals from aqueous solutions can either be physical (crystallization) or chemical in nature. Chemical processes are varied; they may be due to hydrolytic action, due to ionic interaction, or due to reduction (i.e. transfer of electrons). Transfer of electrons in reduction processes may take place homogeneously or heterogeneously. In the first case it may be ionic or nonionic in nature. Heterogeneous processes may be electrochemical or electrolytic. Examples of interest to hydrometallurgy are given.

¹ XVIII. Uluslararası Cevher Hazırlama Kongresi 23-28 Mayıs 1993 Sydney, Avustralya.

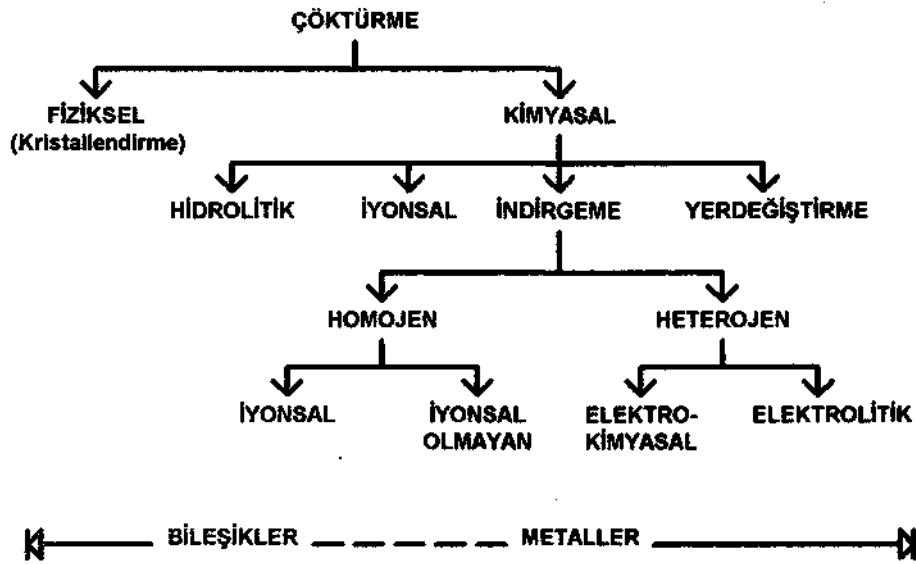
² Ekstraktif Metalürji Profesörü, Laval Üniversitesi, Maden ve Metalürji Bölümü, Quebec City G1K 7P4, Kanada.

³ Araştırma Görevlisi, İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, 44069 MALATYA

1.GİRİŞ

Geçen 30 yılda çöktürme yöntemleri büyük ilerleme ve çağdaşlaşma göstermiştir. Saf metal tozları basınç teknolojisi kullanılarak sulu çözeltilerden elde edilebilmekte; tozların şekil ve türleri istenildiğinde bazı organik katkıları kullanılarak değiştirilebilmektedir. İleri tasarım özelliklerine sahip yeni tepkiticiler eski yetersizlerin yerini almıştır ve ayrıca yeni

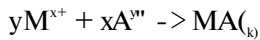
çözgenler de kullanılmaktadır. Bu makalede dikkatler sadece çöktürme süreçlerinin kimyasına toplanmıştır. Şekil 1 de görüldüğü gibi çöktürme süreçleri ya fizikseldir, yani bir kristallendirme sürecidir ya da kimyasaldır. Kimyasal süreçler indirgenme ve yerdeğiştirme de dahil olmak üzere hidrolitik, iyonik olabilir. İndirgeme içeren tepkimeler iyonik, iyonik olmayan, elektrokimyasal ya da elektrolitik olabilir.



Şekil 1. Sulu çözeltilerden çöktürme yöntemleri.

2.KRISTALLENDİRME

Çözeltilerden saf bileşikler elde etmenin en yaygın işlemi kristallendirme değildir. Artan sıcaklıkta bir tuzun çözünürlüğünün artacağı gerçeğine dayanarak, soğutmayla kristallerin kolaylıkla çökeceği bir doygun çözelti elde edilir.



Elde edilen kristaller genelde kristal suyu içerirler; Örneğin bakır sülfatın kristallenmesi sırasında çoklukla $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ elde edilir. Bu süreç, örneğin bir kısım ikincil çözeltilerden $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve $NiSO_4 \cdot 4H_2O$ eldesi gibi çözeltilerden bazı metallerin kazanılması için arasıra kullanılmaktadır. Ayrıca, boksit dışındaki kaynaklardan alümina eldesi için kullanılmakta

olan bir çok yöntem bir kristallendirme adımına bağlı olarak yapılır. Eğer doymuş çözelti hızlı bir şekilde soğutulursa küçük kristaller, aksi halde soğutma yavaşsa kristal büyüme hızının çekirdeklenme hızından yüksek olması sebebiyle iri kristaller elde edilir. Çözeltinin kaynama noktası üzerindeki sıcaklıklarda ve basınç altında pek çok tuzun çözünürlüğü azalır ve böylece kristallenme meydana gelir. Örneğin bir bakır sülfat çözeltisi basınçlı kapta 200°C de ısıtıldığında kristal katılarının çökmesi meydana gelir.

2.1. İkili Karışım

İkili bir karışımın çözüldüğüden kristallenmesi heterojen bir karışıma, karışık kristallere ya da çift tuzlara yol açabilir.

2.1.1.Heterojen bir karışımın oluşumu

Bu durumda, iki orijinal tuzdan oluşan bir karışım elde edilir. Bunlar sulu ya da susuz olabilirler. Örneğin bir NaCl ve KG karışımı suda çözüldüğünde ve çözeltinin kristallenmesine olanak verildiğinde elde edilen katılar NaCl ve KG nin bir karışımı olacak; yani her tuz kristallenme sırasında kendi özelliğini tamamıyla koruyacaktır.

2.1.2.Karışık kristallerin oluşumu

Bu durumda, bileşen tuzların oranının basit bir stokiyometrik orana uymadığı homojen bir karışım elde edilir. Örneğin bir $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ karışımı suda çözüldüğünde ve çözeltinin kristallenmesine olanak verildiğinde

bakır ve demir iyonlarının düzensiz olarak dağıldıkları bir kristal katı; yani, yapısında Fe bulunduran $CuSO_4 \cdot nH_2O$ kristalleri ve yapısında Cu bulunduran $FeSO_4 \cdot nH_2O$ kristalleri elde edilir. Bu ayrıca, katı çözelti olarak da bilinir ve iki iyonun izomorf yerdeğişirmesini gösteren $(Cu,Fe)SO_4 \cdot nH_2O$ ile ifade edilir. Karışık kristallerin X-ışınları kırınım verileri orijinal tuzlarınkine benzer olacaktır ama kırınım çizgileri hafifçe kaymış olacaktır. Bu durumda, her iki tuz da kristallenme sırasında kendi özelliklerini tam olarak koruyamamıştır.

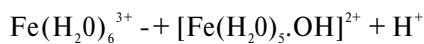
2.1.3.Bir çift tu/un oluşumu

Bu durumda, iki tuzdan farklı bir kimyasal özelliğe ve farklı X-ışınları kırınım verilerine sahip bir bileşik oluşur. Örneğin, $i cSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $(NH_4)_2SO_4$ ün suda çözünmesine ve çözeltinin kristallenmesine olanak verildiğinde, ferroz amonyum sülfat olarak bilinen ve $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ formülüne sahip bir bileşik elde edilir. $FeSO_4$ havada hemen oksitlenirken ferroz amonyum sülfat oldukça kararlıdır. Bu bileşiğin analitik kimyada ferroz iyonu çözeltisi hazırlamak üzere sıklıkla kullanılmasının nedeni de budur. Çift tuzlar lam olarak $M_2^1M^{II}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ formülüyle ifade edilirler. Bir çok tuz bu yolla kristalleşir ve şap olarak bilinen $M^1M^{II}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ formülüne sahip bir grup hidrometalurjide, örneğin özütleme çözeltilerinden alüminyum ya da kromun ayrılması gibi kullanım alanı bulurlar. Çift tuzların oluşumu hidrometalurjide ayrıca reaktif metallerin halitleri

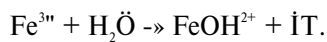
gibi bazı susuz tuzların eldesi amacıyla da uygulanmaktadır. Örneğin susuz berilyum florür, çözeltinin buharlaştırılması durumunda tetrahidrat ($\text{BeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) kristallenmesi ve kurutma durumunda da oksiflorüre ($5\text{BeF}_2 \cdot 2\text{BeO}$) hidrolizlenmeden ötürü BeO ya da $\text{Be}(\text{OH})_2$ nin HF çözeltisinde çözündürülmesiyle elde edilemez. Bununla birlikte eşmoleküler miktarda berilyum florür ve örneğin NH_4F gibi bir alkali florür içeren bir çözeltinin buharlaştırılmasında susuz amonyum floroberillat ($(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$) kristalleri elde edilmekte; bundan da ısısal parçalanma yoluyla susuz BeF_2 elde edilirken buharlaşan NH_4F ün tekrar kullanım amacıyla kazanımı yoluna gidilmektedir.

3.HİDROLİZ

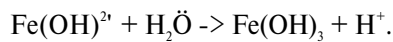
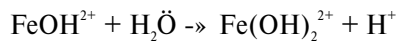
Sulu çözelti içerisinde hemen hemen tüm iyonlar hidroliz olurlar. Sulu çözeltideki metal iyonları oldukça çözmüş durumdadır, yani H_2O moleküllerine öyle bağlanırlar ki, su dipolünün eksi ucu artı yüklü metal iyonuna doğru yönelir. Bağlı su moleküllerinden derhal H^+ kaybı olur. Örneğin ferrik iyonu için tepkime,



ya da basitçe,



Bu hidroliz süreci, yüksüz bir tür oluşuncaya kadar devam eder.



Metal iyonları elektriksel bakımdan yüksüz duruma geldiklerinde onları ayrı tutan iyonik

kuvvetler böylece ortadan kalkar ve bu yüzden çökeltme meydana gelir.

3.1.Ortamın etkisi

Hidrolitik ürünün kristal şekli çökeltmenin meydana geldiği ortama da bağlıdır. Öyle ki, SO_4^{2-} ve NO_3^- ortamından $\gamma\text{-Fe}(\text{OH})_3$ çökeltirken, Cl^- ve F^- ortamında ferrik iyonu hidroliz olduğunda $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})_3$ meydana gelir. Amonyak çözeltisinden çökelen berilyum hidroksit ortorombik iken KOH çözeltisinden çökelen tetragonaldır. Endüstriyel çöktürmeler kolayca süzülen ve yıkanan bir kristal ürün elde edilecek şekilde tasarlanır. Genelde bu, çözeltinin seyreltilmesiyle ve bazan hidroliz hızını arttırabilecek şekilde, çekirdeklenme için bir tohum olarak rol oynayacak, önceki adımdan elde edilen bir miktar ürün ekleyerek yapılır.

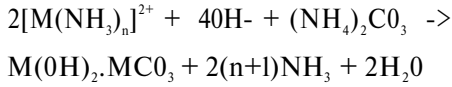
3.2.Hidroliz ürünleri

Hidroliz ürünleri, ortamın pH sine, sıcaklığına ve metal iyonunun doğasına bağlı olarak hidroksitler, oksitler, hidratlı oksitler ya da hidroksi tuzlar olabilir (Çizelge 1). Bu nedenle $\text{Al}(\text{OH})_3$ oda sıcaklığında bazik bir ortamdan yavaşça çökeltilir. Berilyum hidroksit de bazik bir ortamdan ama kaynama noktasında çökeltir. Titanyumdioksit, ortam asit olmak üzere, HCl den rutil şeklinde; H_2SO_4 de anataz şeklinde çökeltir. Kuproz oksit ise klorür ortamından çökeltir. Hidratlı niobyum ve tantal oksitler karmaşık bir florür çözeltisinden çökeltirler. Oksi-tuzlar, örneğin genellikle bizmutun BiOCl olarak çözeltilerden kazanılmasında kullanılan yöntemde olduğu gibi, seyreltmeyle oluşurlar.

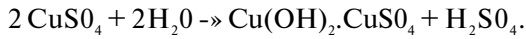
Çizelge LHidrometalurjide Uygulanan Hidrolitik Tepkimeler.

Ürün	Örnekler
Hidroksitler	$AlO(OH)^- + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + OH^-$ $BeO(OH)^- + H_2O \rightarrow Be(OH)_3 + OH^-$
Oksitler	$TiO^{2+} + H_2O \rightarrow TiO_2 + 2 H^+$ $2 Cu^+ + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2 H^+$
Hidratlı oksitler	$2 NbF_6^- + (n+5)H_2O \rightarrow Nb_2O_5 \cdot nH_2O + 12 F^- + 10 H^+$ $6 TaF_6^- + (n+5)H_2O \rightarrow TajOs \cdot nH_2O + 12 F^- + 10 H^+$
Oksi tuzlar	$Bi^{3+} + Cl^- + H_2O \rightarrow BiOCl + 2 H^+$
Karbonat	$2 [Cu(NH_3)_n]^{2+} + 4 OH^- + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow$ $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3 + 2 (n+1)NH_3 + 2 H_2O$
Sülfat	$2 CuSO_4 + 2 H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 + H_2SO_4$

Hidroksi tuzların oluşumu daha karmaşıktır. Amonyaklı amonyum - karbonat ortamındaki bir metal amin karmaşığı NH_3 ü uçmak üzere ısıtıldığı zaman hidroksi karbonat şeklinde çökeller.



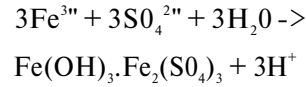
Bunlar ılımlı bir sıcaklıkta kolaylıkla bozularak okside dönüşürler. Sülfat ortamdan seyreltmeyle hidroksi sülfat çökeler.Örneğin,



Bakır hidroksi sülfatlar hidrojenle 200° C kadar bir sıcaklıkta metalik bakır ve S_2 vererek kolayca indirgenirler.

Hidroksi demir sülfatların çöktürülmesi, hidroksitlerden daha kolay süzülükleri ve yıkandıkları için çok daha fazla dikkat çekmektedirler ve özütleme çözeltilerinden demirin uzaklaştırılması yolu olarak bunların oluşmasının

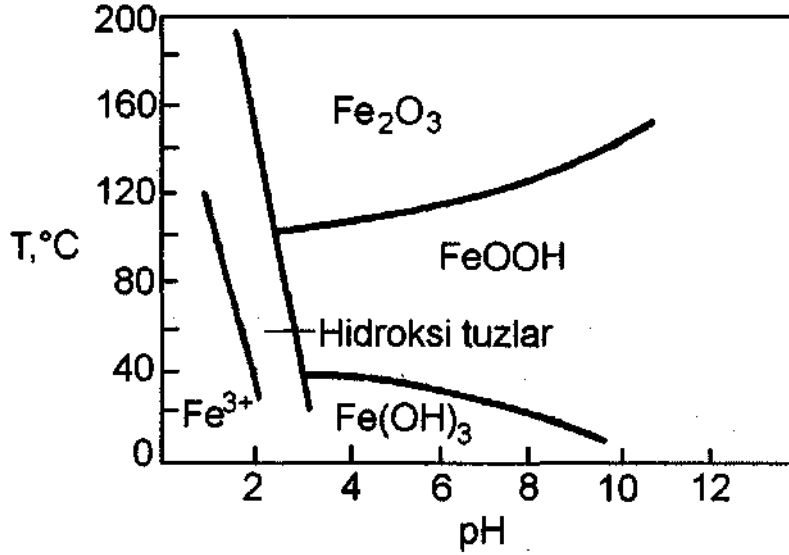
istenmesi nedeni de budur. Örneğin, ferrihidroksi sülfat,



tepkimesine göre çökeler. Bu çökelek $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ ya da $Fe(OH)SO_4$ olarak da ifade edilebilir. Aslında farklı koşullar altında oluşan ve $xFe_2O_3 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O$ ya da $Fe_{2x} \cdot (OH)_{2z} \cdot (SO_4)_j$ formülüyle ifade edilebilen sayısız hidroksi ferrik sülfat bulunmaktadır. Şekil 2 hidroksi tuz, hidroksit, oksihidroksit ve oksitin 0.5 M $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisinden çökmesinde pH ve sıcaklığın etkisini göstermektedir.

Öte yandan, bazı diğer tek değerlikli metallerin kristal yapısındaki hidrojenin yerini aldığı bulunmuştur. Örneğin, gümüş ya da kurşun gibi iki değerlikli metaller demirin yerini alırlar. Bu tür bileşikler jarositler olarak bilinir ve bunların oluşumu, bir demir dışı metal kaybı ve

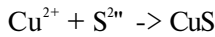
ferrihidroksil sülfat kirlenmesi yüzünden bir çok hidroksi tuzlar bulunmaktadır "sorun" olabilir. Doğada malahit ve azurit gibi pek



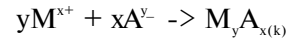
Şekil 2- 0.5 M ferrik sülfat çözeltisinden demir oksit, oksi hidroksit, hidroksit ve hidroksi tuzların çökme koşulları.

4. İYONİK ÇÖKTÜRME

İyonik çöktürme, çökmenin derhal gerçekleşeceği koşullar altında metal iyonları içeren bir çözeltiye bir çözücü eklendiğinde çözünürlüğü çok düşük olan bir bileşik oluşması gerçeğine dayanır. Örneğin, bir CuSO₄ çözeltisi içerisine H₂S gazı gönderildiğinde, Cu²⁺ iyonları ve S²⁻ iyonları çok düşük çözünürlükteki bir bileşimi oluşturmak üzere tepkiyerek derhal CuS çökmesini sağlarlar.



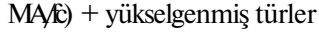
Bu durum, çökelen bileşimin yüksek bir çözünürlüğe sahip olduğu; oluşum için uygun sıcaklık ve derişim koşullarının bulunmasının gerektiği kristallendirmeden farklıdır. Çöktürme için genel süreç aşağıdaki gibi verilebilir:



Birçok çöktürücü vardır ve bunların pek çoğu endüstriyel olarak uygulanmaktadır (Çizelge 2). Kümeye fosfatlar alınmamıştır; zira oksitlere ya da herhangi diğer basit bileşiklere bozuşmadıklarından bir kazanım yöntemi olarak fosfatların çökmesi tercih edilmez. Fosfatlar düşük pH de çökebilirler ve pH ayarlaması sırasında oluşan herhangi bir çökeleği kirlitirler.

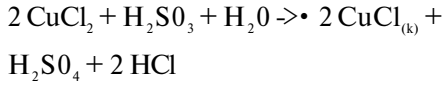
Bir çökelek, çözeltiye indirgeyici bir madde eklenmesiyle meydana gelebilir. Böyle bir durumda, yüksek değerlikteki bir metal iyonu düşük bir değerliğe indirgenir; çözeltide bir kısım anyonların bulunuşu çözünmez bir bileşimin çökmesine yol açar. Eklenen indirgeyici madde.

diğer türlere kendiliğinden yükseltgenir; böylece toplam tepkime,

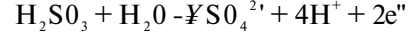
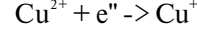


şeklinde verilebilir.

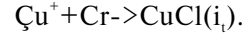
Örneğin kuprik klorür çözeltisi sulfürez asit gibi bir indirgeyici maddeyle tepkitildiğinde kuproz klorür çökecektir.



Toplam tepkime yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin ele alınmasıyla daha anlaşılabilir duruma gelir



Sulu evrede (fazda) klorür iyonunun varlığı kuproz klorürün çökmesine yol açar.



İyonik çöktürme yöntemleri Çizelge 2 de verilmiştir.

Çizelge 2. İyonik Çöktürme Yöntemleri

Türler	Çöktürücü madde	Örnekler
Hidroksitler	OH-	Mg(OH) ₂ , Co(OH) ₂
Poly asitler ve tuzları		
Molibdatlar	NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ Mo ₄ O ₁₃ x H ₂ O
Uranatlar	NaOH NH ₄ OH	Na ₂ U ₂ O ₇ (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇
Karbonatlar	CO ₃ ²⁻	Li ₂ CO ₃
Klorürler	cr	CuCl, (NH ₄) ₂ PtCl ₆
Siyanürler	HCN	. CuCN
Florürler	HF	PuF ₃ , UF ₄ .nH ₂ O
Okzalatlarda	(C ₂ O ₄) ²⁻	Th(C ₂ O ₄) ₂ , Ln ₂ (C ₂ O ₄) ₃ *
Peroksitler	H ₂ O ₂	UO ₄ .2H ₂ O, PuO ₄
Sülfürler	H ^s S ²⁻	CuS CuS, NiS, CoS, ZnS
Sülfidler	(NH ₄) ₂ SÖ ₃	Bakır amonyum sülfidler Cu ₂ SÖ ₃ .7(NH ₄) ₂ SÖ ₃ .10H ₂ O Cu ₂ SÖ ₃ .(NH ₄) ₂ SÖ ₃ Cu ₂ SÖ ₃ .CuSÖ ₃ . 2 H ₂ O (Chevreul tuzu)

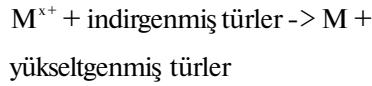
* Ln= Lantanit veya nadir toprak metali.

5. İNDİRGE MEYLE ÇÖKTÜRME

İndirgemeyle çöktürme, ya sulu bir çözeltide homojen olarak ya da sulu bir çözelti ile katı bir evre arasında heterojen olarak elektronların aktarımını kapsar.

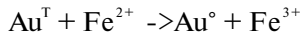
5.1. Homojen İndirgeme

Bu süreç iyoniktir ya da iyonik değildir. Her iki durumda da metalin çökmesine ve eklenen maddenin de kendiliğinden yükseltgenmesine yol açan indirgeyici bir madde eklenmesi söz konusudur:

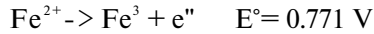


5.1.1. İyonik süreçler

İndirgeyici iyonik maddeler ferroz, sülfid, hipofosfit iyonu gibi maddelerdir (Çizelge 3). Örneğin endüstriyel klorür özütleme çözeltilerinden altın, aşağıdaki tepkimede verildiği gibi ferros sülfat çözeltisi ile indirgemeyle çöktürülür:

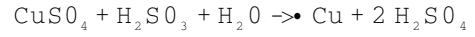


Bu eşitlik ayrıca yükseltgenme-indirgenme çifti şeklinde de verilebilir:

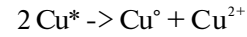


Burada bütün tepkime için $E^\circ = 1.68 - 0.771 = 0.909$ Volur.

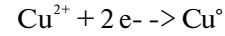
Benzer şekilde, $CuSO_4$ çözeltisinden sulfuroz asitiyle metalik bakır çöktürmesi,



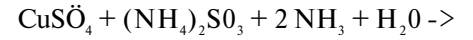
tepkimesiyle gerçekleşir. Bu durumda çöktürme $150^\circ C$ ve 350 kPa da meydana gelir. Ancak burada belirtilmesi gereken bir ayrıntı vardır: Yukarıda $CuCl$ çöktürmesinde tartışıldığı gibi kuprik iyonlarının kuproz iyonlarına indirgenmesi de söz konusu olmakla birlikte daha sonra



tepkimesiyle düşük bir verimle metalik hale dönüşme de söz konusudur. Sürecin daha sonra geliştirilerek indirgenmenin SO_2 yerine amonyum sülfid çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmesinin nedeni de budur. Öyle ki, kupros iyonu orantısızlaşır yerine ayrıca indirgenir:



Bütün tepkime



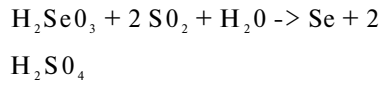
şeklinde gerçekleşerek bakırın tamamının çökmesiyle sonuçlanır.

Süreç, H_2SO_4 ten kaynaklanan korozyon sorunlarını ortadan kaldıran bazı koşullar altında çalışma üstünlüğüne sahiptir. Ancak bu durumda da gübre olarak pazarlanması gereken amonyum sülfat oluşumu zorluğu da söz konusudur. Şekil 3 farklı koşullar altında çökelmiş bakır amonyum sülfidleri göstermektedir⁴.

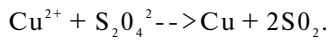
Çizelge 3. Metallerin Kendi Sulu Çözeltilerinden İndirgeyici İyonik Maddeler Kullanarak İndirgemeyle Çöktürülmesi.

İndirgeyici madde	Sulu evre	Tepkime
Ferroz iyonu	Cl ⁻	$Au^+ + Fe^{2+} \rightarrow Au + Fe^{3+}$
Okzalik asit	Cl ⁻	$2 Au^{3+} + 3 (COOH)_2 \rightarrow Au + 6 H^+ + 6 CO_2$
Format iyonu	Cl ⁻	$Pd^{2+} + HCCOO^- \rightarrow Pd + H^+ + CO_2$ $Pt^{4+} + 2 HCOO^- \rightarrow Pt + 2 H^+ + 2 CO_2$
Dithionit	Asidik	$Cu^{2+} + S_2O_4^{2-} \rightarrow Cu + 2 SO_2$
Hipofosfit	Asidik	$Ni^{2+} + H_2PO_2 + H_2O \rightarrow Ni + H^+ + H_2PO_3$
Kükürt dioksit	Asidik Asidik Amonyaklı	$H_2SeO_3 + 2 SO_2 + H_2O \rightarrow Se + 2 H_2SO_4$ $CuSO_4 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow Cu + 2 H_2SO_4$ $CuSO_4 + (NH_4)_2SO_3 + 2 NH_3 + H_2O \rightarrow Cu + 2 (NH_4)_2SO_4$

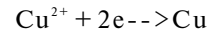
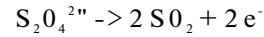
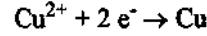
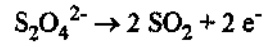
Bakırın elektro-arıtımındaki anod çamurlarının işlenmesi ile ilişkili olarak sülfuroz asit kullanarak selenoz asitteki selenyumun



tepkimesiyle metalik olarak kazanımı endüstriyel boyutta gerçekleştirilmektedir. Bu süreç de karmaşık bir yükseltgenme-indirgenme işlemine dayanmaktadır. Ayrıca bakır da dithionitle çöktürülür:

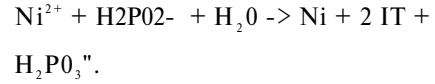


Yükseltgenme-indirgenme çifti,

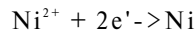


şeklinde verilebilir.

Nikel ve kobalt hipofosfitle çöktürülür:



Yükseltgenme-indirgenme çifti,



şeklinde verilebilir.

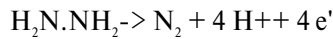
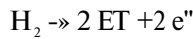
Bu tepkimeler elektrokaplama ile elde edilebilenlere eşdeğerde olan nikel ve kobalt filmlerin eşyalar üzerinde toplanmasında kullanılmaktadır. Süreç bu nedenle elektrolitik olmayan kaplama ya da kimyasal kaplama olarak

bilinir. Nötr çözeltilerden elde edilen nikel, nikel posfin (Ni₃P) şeklinde %12 P içerir.

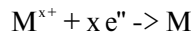
5.1.2. İyonik olmayan süreçler

Bu süreçlerde indirgeyici madde hidrojen, karbonmonoksit, formaldehit ya da hidrazin gibi bir iyonik-olmayan ya da moleküler türlerdir.

Yükseltgenme süreci,

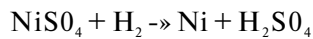
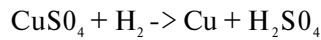


tepkimeleriyle oluşur. Metal iyonlarının indirgenmesi ise aşağıdaki gibi genelleştirilebilir:



Oksitler de bu yolla çöktürülebilirler.

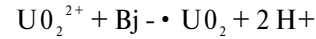
Hidrojen, elektrokimyasal dizilerdeki kadar Periyodik Çizelge'de de eşsiz bir durum sergiler: Bazan bir metal gibi (suyun elektrolizi sırasında katotda açığa çıkma) bazan da bir ametal gibi (hidritler oluşturmak üzere metallerle tepkime) davranır. Suda sodyum ya da seyreltik asitte çinko yerine geçebilirken CuSO₄ çözeltilerinde bakırın ya da NiSO₄ çözeltilerinde nikelin yerini alabilir.



Bu tepkimeler, 200°C ve 3500 kPa da gerçekleşme birlikte endüstriyel olarak uygulanmaktadır. Denge, sürekli olarak, amonyak tarafından oluşturulan asitin nötrleştirilmesiyle sağa doğru kaydırılır.

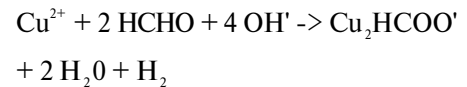
İndirgen bir madde olarak hidrojen kullanıldığında, elektronların aktarımı sıklıkla tepkiticinin duvarları ile karıştırıcıda meydana gelir ve metal bu yüzeylerde yapışkan tabakalar halinde çökler. Bu durum malzeme eldengeçirimi bakımından istenmediğinden yüzeybirikiminin meydana geldiği çözeltilere genellikle çekirdekleyici bir madde (bazan katalist olarak söylenir) eklenir. Bu süreç bir kontak kataliz sürecidir ve heterojen olarak ele alınabilir.

Basınç altındaki hidrojen (1500 kPa) ayrıca 150 °C de uranil tuz çözeltilerinden uranyum dioksiti çöktürmek üzere de kullanılmaktadır.



Tepkime tercihen uranil iyonunun karmaşık oluşturduğu sodyum karbonat ortamında gerçekleştirilir.

Alkali ortanda formaldehitte bakır çöktürmesi



tepkimesiyle gerçekleşir.

S.2.Heterojen İndirgenme

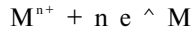
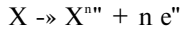
Bu süreçlerde, elektron aktarımı kendiliğinden indirgeyici bir madde (elektrokimyasal süreç) ya da bir elektrolitik hücre (elektrolitik süreç) olabilen katı bir yüzeyde gerçekleşir.

5.2.1. Elektrokimyasal süreçler

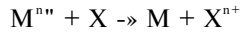
Elektrokimyasal süreçlerde, indirgeyici katı madde aktif kömür ya da çözeltideki metal iyonundan daha az asal olan bir metaldir. İlk durumda kömür CO ya da CO₂ e oksitlenir.



Bu tepkime, klorür çözeltilerinden altının ya da nitrat çözeltilerinden gümüşün çöktürülmesi için kullanılır. Bir metalle çöktürme durumunda daha az asal metal X, daha fazla asal metalle aşağıdaki gibi yer değiştirerek çözeltiliye geçer:

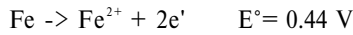


Toplam tepkime ise,

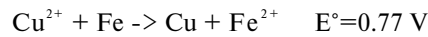


olarak yazılabilir.

Örneğin demir, CuSO₄ çözeltisinden bakırı çöktürür. Yükseltgenme-indirgenme çifti:

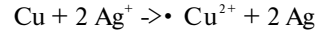


Toplam tepkime ise,

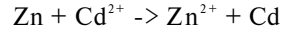


olur.

Böylece, CuSO₄ çözeltisiyle temas haldeki metalik demir, Şekil 4 de görüldüğü gibi, elektronları arayüzeyde değiştirecektir. Bu durum, metallerin elektrokimyasal dizilerini hatırlatmaktadır: Metaller su ya da havayla tepkime yeteneğine göre reaktif, az reaktif (baz) ve nadir reaktif (asal) olarak üç sınıfa ayrılır. Üstteki her metal kendi dizisinde altta bulunan herhangi metalin yerini alabilir. Böylece demir, CuSO₄ çözeltisinde bakırın yerini alır. Bakırın jpmüş nitrat çözeltilerinden gümüşün yerini alması da benzer bir durumdur.*



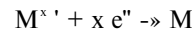
Aynı şekilde çinko CdSO₄ çözeltilerinde kadmiyumun yerini alabilir.



Bu yöntem özütleme çözeltilerinden kadmiyumun kazanımı için standart yöntemdir.

5.2.2. Elektrolitik süreçler

Elektrolitik süreçlerde bir metalin kendi çözeltisinden çöktürülmesi, bir doğru akım kaynağından bir dış elektrogüdü kuvvet uygulanmasıyla gerçekleştirilir. Tepkime.

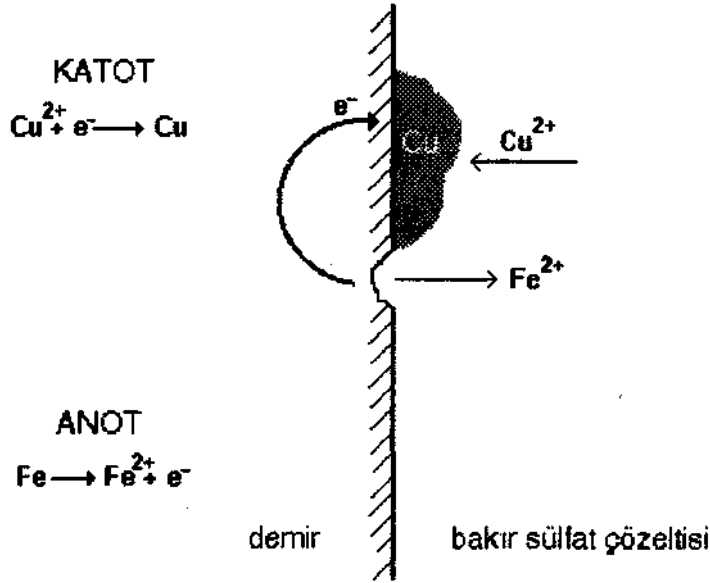


şeklinde olur.

Örneğin bakır, çinko, kadmiyum ve nikel, özütlemc çözeltilerinden elektrokazanım diye

amlan bir süreçle elektrolitik yöntemlerle endüstriyel olarak kazanılırlar. Sulu çözeltiler

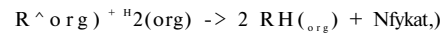
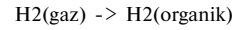
etkisiz (inert) elektrotlar kullanılarak elektroliz edilir ve saf metal katotda toplanır.



Şekil 4- Bakırın CuSO_4 çözeltisinden demirle çöktürülmesi

6.YERDEĞİŞTİRME

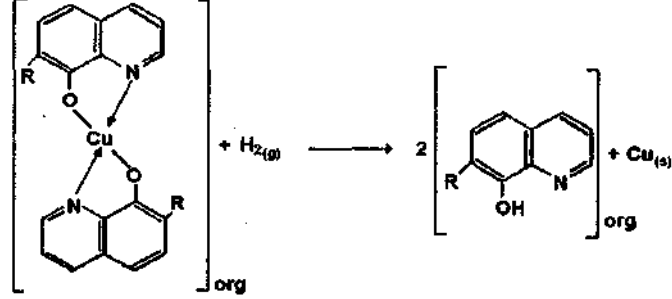
Bir çok metal iyonları bir eşgüdüm (co-ordination) bağı oluşturmayla organik çözücülerle kazanılır. Bu yüklü organik evre bir basınçlı kapta yüksek sıcaklık ve basınçta işlendiğinde metal toz halinde çökler ve organik evre yeniden kazanılır. Süreç, sulu bir evreden hidrojenle çöktürmeye kıyasla tepkimede iyonik türler yeralmadığından yerdeğiştirmeyle çöktürme olarak tarif edilebilir. Yerdeğiştirme tepkimesi aşağıdaki biçimde verilebilir:



burada RH organik çözücü ve M iki değerlikli bir metaldir. Bakır içeren hidroksiquinolin-krosen evresinden metalik bakır tozunun çöktürülmesi yerdeğiştirmeyle çöktürmeye tipik bir örnektir. Bu çöktürmenin işleyişi Şekil 5'de tepkime olarak verilmektedir

Çizelge 4.Çöktürme Yöntemlerinin Bir Özeti

Yöntem	Özellik	Özgün Tepkime	Örnekler
Kristallendirme	Yavaş, yüksek tuz çözünürlüğü	$yM^{x+} + A^y + nH_2O \rightarrow MA_n \cdot nH_2O_{(s)}$	$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)}$
Hidroliz	Yavaş, çekirdeklemeye ivmelendirme	$M^{x+} + xH_2O \rightarrow M(OH)_x + xH^+$	$TiO^{2+} + H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H^+$ $AlO(OH)^{2-} + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + OH^-$
İyonik çöktürme	Hızlı, düşük çökelek çözünürlüğü	$yM^{x+} + xA^y \rightarrow MA_{(k)}$	$Mg^{2+} + OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$ $Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS$ $Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl$
İyonik indirgeme	Homojen, yükseltgenme-indirgenme içerir, indirgeyici madde iyoniktir	$M^{x+} + \text{indirgenmiş türler} \rightarrow M + \text{yükseltgenmiş türler}$	$Au^+ + e^- \rightarrow Au^0$ $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ $Au^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Au^0$ $SO_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H + 2e^-$ $SeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightarrow Se + 3H_2O$ $SeO_3^{2-} + 2H^+ + 2SO_3^{2-} \rightarrow Se + 2SO_4^{2-} + H_2O$
İyonik-olmayan indirgeme	Homojen, yükseltgenme-indirgenme içerir, indirgeyici madde iyonik değildir.	$Mx + \frac{1}{2}xH_2 \rightarrow M + xH^+$	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$ $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $Ni^{2+} + H_2 \rightarrow Ni^0 + 2H^+$
Elektrokimyasal indirgeme	Heterojen, yükseltgenme-indirgenme içerir,	$4M^{x+} + xC + 2xH_2O \rightarrow 4M + xCO_2 + 4xH^+$ $M^{n+} + X \rightarrow M + X^{n+}$ düşük asal metal	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au^0$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$ $4Au^{3+} + 3C + 6H_2O \rightarrow 4Au^0 + 3CO_2 + 12H^+$ $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu^0 + Fe^{2+}$
Elektrolitik indirgeme	Elektrogüdü kuvveti verilir	$M^{x+} + xe^- \rightarrow M$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$
Yerdeğiştirme	Organik ortam, 200°C, 100kPa	$H_{2(org)} \rightarrow 2H^+_{(org)}$ $RM_{(org)} + H_{(org)} \rightarrow RH_{(org)} + M_{(k)}$	Metalik bakırın hidroksiquinolinden basınç altındaki hidrojenle çöktürülmesi



Şekil 5. Sulu evredeki bakırın yerdeğiştirmeyle çöktürülmesi.

7.0ZET

Çizelge 4 çöktürme süreçlerinin bir özetini vermektedir.

Teşekkür

Yazar, asıl makaleyi Türkçe çevirisi olarak yeniden basılması için izin veren Fathi Habashi ve

The Australasian Institute of Mining and Metallurgy'e teşekkür eder.

Acknowledgement

The author wish to thank Fathi Habashi and The Australasian Institute of Mining and Metallurgy for granting permission to reproduce original paper as a turkish translation