

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bakır Anot Çamurlarından
Bakırın Kazanımı

Oktaç ELKOCA

Yüksek Lisans Tezi

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ

D.B. No 44320

BAKIR ANOT ÇAMURLARINDAN
BAKIRIN KAZANIMI

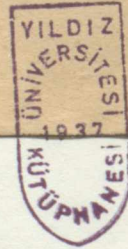


YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalürji Müh. Oktay ELKOCA

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 153
725

Kot :
Alındığı Yer : Fen. Bil. Ens.
Tarih : 23/5/1989
Fatura : -
Fiatı : 4000 TL
Ayniyat No : 1/1
Kayıt No : 46226
UDC : 378.242-669
Ek :



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	I
SUMMARY.....	III
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Anot Çamurlarının Oluşumu ve Tanımı.....	1
1.2. Anot Çamurlarının Değerlendirilmesinin Amacı....	2
2. KONUNUN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ.....	3
2.1. Bakır Üretim Teknolojisinin Ana Hatları.....	3
2.2. Anot Çamurlarının Oluşum Mekanizması.....	5
2.2.1. Bakırın Anot Çamuruna Geçişİ.....	9
2.2.2. Ag, Au, Pt, Pd, S, Se ve Te Elementleri- nin Anot Çamuruna Geçişİ.....	11
2.2.3. As, Sb, Bi Elementlerinin Anot Çamuruna Geçişİ.....	13
2.2.4. Elektronegatif Elementlerin Anot Çamu- runa Geçişİ.....	14
2.3. Çamurların Karakteristik Özellikleri.....	15
2.4. Anot Çamurlarının İşlenmesi.....	18
2.5. Anot Çamurlarından Bakırın Geri Kazanılması....	19
2.5.1. Oksitleyici Kavurma.....	20
2.5.2. Sülfatlayıcı Kavurma.....	27
2.5.3. Sülfat Asidi İle Doğrudan Çözündürme....	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
3.1. Seçilen Yöntem.....	41
3.2. Kullanılan Malzemeler.....	42
3.3. Deney Düzenegİ.....	44
3.4. Deneylerin Yapılış Şekli.....	46

4. DENEY SONUÇLARI ve İRDELEME.....	49
4.1. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	49
4.2. Sonuçların İrdelenmesi.....	55
5. GENEL SONUÇLAR.....	62
6. ÖNERİLER.....	64
EKLER.....	65
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	74

ÖZET

Elektrolit bakır üretimi yapan bakır rafinerilerinde bir yan ürün olarak elde edilen anod çamuru Cu, Au, Ag, Se ve Te gibi değerli elementler içermektedir. Bu elementler için bir kaynak teşkil edebilecek anod çamurlarının bu yüzden değerlendirilmesi gerekmektedir. Daha önce bu konuda çok sayıda ve detaylı çalışmalar yapılmıştır (2,3,5,7,9,10,11,12,13,29,31,33,34). Bu çalışmalarda daha çok Se, Te, Au ve Ag gibi değerli elementlerin eldesi üzerinde durulmuş fakat anot çamurundan bakırın kazanımı konusuna daha az önem verilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, Cu içerikleri açısından çok önemli bir kaynak teşkil eden anot çamurlarından bakırın optimum koşullarda kazanılmasıdır. Bir bakır rafinerisinden elde edilen anod çamuru üzerinde bu amaç ile çalışmalar yapılmıştır.

Yapılan kimyasal analiz sonucunda anod çamurunun %30 Cu, %9 Se, %8 Te, %5,5 Ag ve %0,25 Au içerdiği belirlenmiştir.

Çamurdaki bakırın hangi bileşikler şeklinde olduğunu saptamak amacıyla X-ışınları difraksiyonu ile yapılan analiz sonucunda $Cu_{2-x}Se$, $Cu(Te, Se)_2$ ve $Cu_{2-x}S$ fazları hassas bir şekilde belirlenebilmiştir. Elde edilen deney verilerinden yararlanılarak çamurdaki bakırın çözünürlüğünün en yüksek olduğu koşulların belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla, öncelikle sıcaklığın bakırın çözünürlüğü üzerindeki etkisi incelenmiş ve bu amaçla yapılan deneyler sonucunda optimum

çalışma sıcaklığı 80°C olarak belirlenmiştir. Optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesinden sonra, diğer koşullarında belirlenmesi amacıyla bundan sonraki deneyler 80°C sıcaklıkta yapılmıştır.

Başlangıçta yalnızca hava ve oksijen kullanılarak, %10'luk sülfat asidi çözeltisinde yapılan liç işlemleri sonunda, yeterli bakır çözünürlüklerine ulaşılamamıştır. Özellikle, çamurda zor çözünen bileşikler şeklinde bulunan bakırın çözünürlük hızını arttırmak amacıyla çözeltiye demir(III)sülfat ilave edilmiş ve oksijen kullanılarak %98 gibi oldukça yüksek bakır çözünürlüklerine ulaşılmıştır. İşlem sonunda artıktaki bakır miktarı yaklaşık %2 olarak tespit edilmiştir. Asit konsantrasyonu, gaz akış hızı ve çalışma sıcaklığının sabit tutulduğu deneylerde %98 çözünürlük verimi,

1. Çözeltiye demir(III)sülfat ilavesi
 2. Oksitleyici gaz olarak oksijenin kullanılması
- koşullarında elde edilmiştir.

SUMMARY

The anodic slimes obtained as a by-product of the electrolytic copper refineries contain various valuable elements such as Cu, Ag, Au, Te and Se. As a potential source of these elements the anodic slimes should therefore be evaluated. A great number of detailed studies done in this field concern about the importance of gaining of the valuable elements from the anodic slimes (2,3,5,7,9-13,29,31,33,34).

The purpose of this study is to determine the optimum conditions for recovery of copper from the anodic slimes. The chemical analysis done on a particular anodic slime obtained from a copper refinery showed that the slime contains 30% Cu, 9% Se, 7% Te, 5.5% Ag and 0.25% Au. The slime was analyzed by X-ray diffraction and the phases Cu_{2-x}Se , Cu_{2-x}S and $\text{Cu}(\text{Te},\text{Se})_2$ were detectable.

The experiments were conducted in order to determine the optimum conditions at which the highest solubility of copper in a 10% H_2SO_4 solution can be obtained. For this purpose, The influence of the temperature on the solubility of copper was determined and the optimum temperature was found to be 80°C . After determining the test temperature, The effects of other variables such as the use of oxidizing gas (in this study air and oxygen) and addition of iron(III)sulphate into the solvent were investigated.

In the first part of the experiments, the anodic slime was leached with 10% H_2SO_4 by passing air and oxygen into the solution successively. Copper could not be dissolved sufficiently from the anodic slime in these experiments. Iron(III)-sulphate was added into the solution particularly for the dissolution of certain copper compounds which are normally difficult to dissolve. Also by passing oxygen into the solution the copper solubilities have reached to a value as high as 98%. The amount of copper was analyzed as 2% in the residue obtained. The highest solubility values of copper could therefore be obtained, according to the experiments done in this study, under the following conditions:

1. The solvent is 10% H_2SO_4
2. The leaching temperature is 80°C
3. The oxidizing gas is oxygen which is passed into the solution at the rate of 2 l/min.
4. The added chemical into the solution is iron(III)sulphate.
5. The leaching time is 4 hours.

1. GİRİŞ

1.1. Anot Çamurlarının Oluşumu ve Tanımı

Günümüzde bakır üretimi, genellikle düşük tenörlü, sülfürlü cevherlere dayanmaktadır. Sülfürlü bakır cevherleri ve konsantreleri için uygulanan başlıca yöntemler pirometalurjik esastır. Pirometalurjik işlemlerin sonunda cevher ve konsantrelerin kimyasal bileşimlerine ve çalışma şekline bağlı olarak yaklaşık % 98 saflıkta blister bakır üretilmektedir. Ancak, elektrik sanayinin istediği % 99.9 veya daha yüksek saflıktaki elektrolitik bakır, blister bakırın rafinasyonu ile elde edilmektedir. Anot çamurları ise elektrolitik rafinasyon sırasında, blister bakırın içerisinde bulunan fakat elektrolitte çözünmeyen bileşenler tarafından meydana gelmektedir.

Anot çamurları, blister bakırın kimyasal bileşimine ve çalışma şekline bağlı olarak bir rafineriden diğerine farklılık göstermektedir. Çamurları oluşturan bellibaşlı bileşenler bakır, altın, gümüş, selenyum, telluryum, arsenik, antimuan, kurşun, bizmut, demir ve platin grubu metallerdir. X- ışınları difraksiyonu ile yapılan çalışmalar, bileşenlerin çamurda $Cu_{2-x}Te$, $CuTe$, $Cu_{2-x}Se$, $CuSe$, $Cu(Te,Se)_2$, $CuAgSe$, Cu_2S , Ag_2Te , Ag_2Se , $(Ag,Au)Te_2$, $AgCl$, $PbSO_4$, Bi_2O_3 , $BiAsO_4$, SiO_2 ve diğer bileşikler şeklinde bulunduğunu göstermiştir.

1.2. Anot Çamurlarının Değerlendirilmesinin Amacı

Anot çamurları içerdikleri yüksek oranda bakır ve diğer kıymetli metallerin üretimi açısından önemli bir kaynak teşkil etmektedir. Türkiye'de ise, elektrolitik bakır üretimi yapan Rabak, Sarkuysan ve Bakırsan gibi rafinerilerde elde edilen anot çamurları oldukça yüksek miktarda kıymetli metal içermelerine rağmen, günümüzde işlenmek için yurt dışına gönderilmektedir. Çamurların işlenmesinde anlaşmalar uyarınca çoğunlukla altın ve gümüş söz konusu olmakta, selenyum, telluryum ve platin grubu gibi kıymetli metaller ise gözardı edilmektedir. Çamurların nakliye, gümrük, sigorta ve işleme masrafları da ayrıca ek bir maliyet yaratmaktadır.

Bazı kuruluşlarda çamurların değerlendirilmesi amacıyla pilot çapta uygulamalara geçilmişse de sonuçlar tatmin edici olmadığından çalışmalar durdurulmuştur. Anot çamurlarının yurt içinde değerlendirilmesine katkıda bulunmak amacıyla üniversitelerde de çalışmalar yapılmış (2,3,12,13) ve bu çalışmalarda içerdikleri kıymetli metallerin kazanılması açısından anot çamurlarının endüstriyel çapta işlenmesinin gerekliliği belirtilmiştir.

2. KONUNUN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

2.1. Bakır Üretim Teknolojisinin Ana Hatları

Dünyada, bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık olarak % 50'sini kalkozin (Cu_2S), % 25'ini kalkopirit (CuFeS_2), % 3'ünü enargit (Cu_3AsS_4), % 1'ini diğer sülfürlü mineraller, % 6'sını natif bakır ve % 15'ini de kuporit (Cu_2O), tenorit (CuO), malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), krisokol ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gibi oksitli mineraller oluşturmaktadır (4). Bakır üretim yöntemleri cevherlerin kimyasal yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, oksitli cevherler için farklı sülfürlü cevherler için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Ayrıca cevherlerin tenörüne ve parça büyüklüğüne göre de yöntemler değişmektedir.

Dünyadaki cevherlerin bakır içerikleri genellikle düşük olduğundan fakir cevherler öncelikle bir cevher hazırlama işleminden geçirilerek zenginleştirilir. Günümüzde çeşitli zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bakır cevherlerinin çoğunu sülfürlü mineraller oluşturduğundan, bu tür cevherlere öncelikle flotasyon yöntemi uygulanmaktadır. Uygulanan flotasyon yöntemi sonucunda, bakırca zengin bir konsantrenin yanında istenmeyen mineralleri içeren bir artık elde edilir.

Sülfürlü bakır cevherlerinin işlenmesinde klasik yöntem pirometalurjik esaslara dayanan mat-curuf ergitmesidir. Ergitme işlemiyle konsantredeki bakır, sülfürlü bir mat

fazı içersinde, istenmeyen bileşenler ise oksitli bir curuf fazında toplanarak birbirlerinden ayrılır. Bir konsantrasyon işlemi olan mat-curuf ergitmesinde üretilen mat, genellikle % 40 veya üzerinde bakır içermekte, matın bakır içeriği uygulanan yönteme ve kullanılan flotasyon konsantrasyonuna göre değişmektedir.

Ergitme işleminden çıkan mat, konverterlerde iki kademede gerçekleştirilen oksidasyon işlemiyle blister bakır şekline dönüştürülür. Konverterdeki işlemler sırasında sıvı mata hava üflenerek içersindeki kükürt yakılır ve demir oksitlenir. Oksitlenen demir konvertere ilave edilen kuvars ile curuf oluştururken geride blister bakır kalır. Matın kimyasal bileşimine ve çalışma şekline bağlı olarak üretilen blister bakır yaklaşık olarak % 98 bakır içermektedir.

Konsantrede mevcut olup mat fazıyla konvertere giren altın, gümüş, selenyum, telluryum ve platin grubu metaller de konverterdeki işlemler sonunda blister bakır içersinde kalmaktadır.

Konverterdeki işlem sonunda elde edilen blister bakır, yeterli saflıkta olmadığı için rafinasyon işlemine tabi tutularak saf bakır şekline getirilir (% 99.99 Cu).

Rafinasyon işlemleri sonunda bakırın elektriksel ve mekanik özelliklerinin artmasının yanında yan ürün olarak altın, gümüş, selenyum, telluryum ve platin grubu metalleri içeren anot çamuru elde edilmektedir.

Elektrolitik olarak yapılan rafinasyon sırasında uygun boyutlarda anot levhaları şeklinde dökülen blister bakır, içersinde yaklaşık olarak 150 g/l serbest sülfat asidi ve 50 g/l bakır bulunan hücrelerde önce çözünür, ardından katotta redüklenerek saflaştırılır. Elektroliz hücresinin artı kutbuna bağlanan anot bakır elektron vererek çözeltiye geçerken,



çözeltideki bakır iyonları eksi kutupta redüklenerek katot plakası üzerinde toplanmaktadır.



Teorik olarak elektroliz işleminin sıfır voltaj ile gerçekleşebileceği beklenirse de elektrolitin direnci, anot katot pasifleşmesi ve dış bağlantı dirençlerinden dolayı endüstride 0.2 - 0.4 volt gerilim uygulanarak elektroliz yapılmaktadır (2). Elektroliz işlemi sırasında, katot bakırın özelliklerini geliştirmek amacıyla elektrolite tutkal, kazein gibi organik katkıların yanında bir miktar tuz veya klor asidi şeklinde klor ilave edilerek düzgün bir katot yüzeyi elde edilmektedir. Elektrolitik rafinasyon sırasında uygulanan çalışma koşulları dünyanın bellibaşlı bakır rafinerilerinde Tablo 1'deki gibidir.

2.2. Anot Çamurlarının Oluşum Mekanizması

Genel olarak, bakır anot çamurlarını oluşturan elementleri e.m.f. serisindeki (Tablo 2.) kimyasal potansiyellerine

bağlı olarak (bakıra göre aktif, bakıra göre soy ve bakıra yakın elementler şeklinde) gruplamak mümkündür (35).

Tablo 1. Dünyanın bellibaşlı rafinerilerindeki çalışma koşulları (1).

Çalışma koşulları	Minimum	Maksimum
Akım yoğunluğu, A/m^2	120	275
Elektrolit sıcaklığı, $^{\circ}C$	48	65
Elektrolitteki bakır, g/l	34.5	52
Elektrolitteki serbest H_2SO_4 , g/l	125.0	225.0
Elektrolitteki nikel, g/l	1.5	21.1
Elektrolitteki demir, g/l	0.2	6.0
Elektrolitteki arsenik, g/l	0.5	12.0
Elektrolitteki antimuan, g/l	0.3	0.8
Elektrolitteki klor, g/l	0.003	0.045
Elektrolit yoğunluğu, g/cm^3	1.18	1.28
Elektrolit sirkülasyonu, l/dak.	6.5	23.0
İlave edilen tutkal, g/t katot	Çok az	32.0

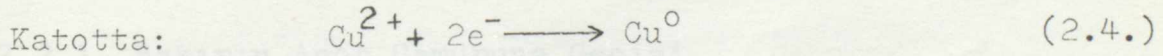
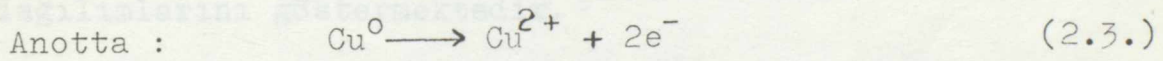
Tablo 2. Bazı elementlerin standart elektrod potansiyelleri (e.m.f. serisi) (35).

Elementler	Katyonlar	Potansiyel (volt)
Altın	Au^{3+}	+ 1.50
Platin	Pt^{2+}	+ 1.20
Palladyum	Pd^{2+}	+ 0.99
Civa	Hg^{2+}	+ 0.85
Gümüş	Ag^{+}	+ 0.80
Bakır	Cu^{2+}	+ 0.34
Arsenik	As^{3+}	+ 0.30
Bizmut	Bi^{3+}	+ 0.20
Antimuan	Sb^{3+}	+ 0.10
Hidrojen	H^{+}	$\pm$ 0.00
Kurşun	Pb^{2+}	- 0.13
Kalay	Sn^{2+}	- 0.14
Nikel	Ni^{2+}	- 0.25
Kobalt	Co^{2+}	- 0.28
Kadmiyum	Cd^{2+}	- 0.40
Demir	Fe^{2+}	- 0.44
Krom	Cr^{3+}	- 0.74
Çinko	Zn^{2+}	- 0.76
Mangan	Mn^{2+}	- 1.18
Alüminyum	Al^{3+}	- 1.66

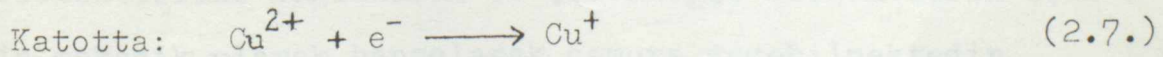
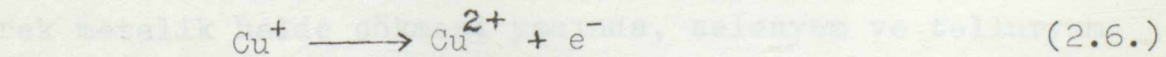
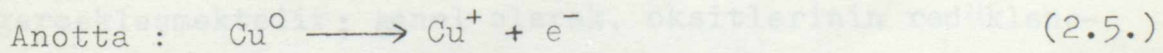
Tablo 3. Anot bakırda bulunan elementlerin rafinasyon elektrolizindeki dağılımları (3).

Element	Çamura geçen (%)	Elektrolitte kalan (%)	Katotta toplanan (%)
Ag	97.7	0	2
Au	98.6	0	1.4
Se+Te	77.6	0	2.4
Pb	98.3	0	1.7
Ni	3.7	94.9	1.4
As	24.7	73.8	1.5
Sb	57.6	40.4	2.0

Rafinasyon elektrolizi sırasında, bakır, anotta oksitlenerek iyonik hale geçer. İyonik haldeki bakır ise katotta redüklenerek metalik hale indirgenir. $2+$ değerlikli iyonik haldeki bakırın anot ve katotta oluşturduğu reaksiyonlar:



şeklindedir. Luther ve Allmand'a göre (1) bu reaksiyonlar iki kademedeyi meydana gelmektedir :





Bir diğer gruplamayı ise, elektroliz işlemi sırasında, anotta bulunan elementlerin reaksiyonlara katılımlarına göre aşağıdaki gibi yapabiliriz (1):

- i. Çözünmeyen elementler (Au, Ag, Pt, Pd),
- ii. Kendisi çözünebilen fakat yaptığı bileşikler çözünmeyen elementler (Pb, Sn),
- iii. Çözünmeyen elementler ya da bileşikler içinde hapsolmuş çözünebilen elementler (Cu),
- iiii. Oksitlerinin bir kısmı redüklenebilen elementler (Cu).

Çöken elementler anot çamurunu oluştururken, çözünen elementler ise elektrolitte ve katotta toplanmaktadır.

Elektrolitte çözünerek konsantre olanlar elektroliti kirlendirirken, katotta redüklenecek konsantre olanlar katot bakırın safiyetini düşürmektedir. Tablo 3. Anot bileşiminde bulunan elementlerin rafinasyon elektrolizindeki dağılımlarını göstermektedir.

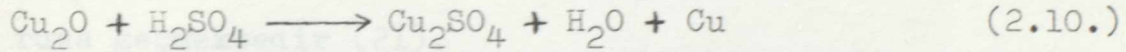
2.2.1. Bakırın Anot Çamuruna Geçişi

Bakırın çamura geçişi çeşitli reaksiyon mekanizmaları ile gerçekleşmektedir; genel olarak, oksitlerinin redüklenecek metalik halde çökmesi yanında, selenyum ve telluryum elementlerine bağlanarak ve çözünmeyen elementlerin içinde mekanik olarak hapsolarak çamura geçebilmektedir.

Çözeltideki 1+ değerlikli bakır iyonu kararsız olduğu için 2+ değerlikli bakır iyonuna oksitlenmektedir. Oksitlenme sırasında meydana gelen toz şeklindeki metalik bakır çökerek anot çamuruna karışmaktadır (1,7,19,20,35).



Çalışma koşullarına bağlı olarak rafinasyon işlemi sonunda, anot bakırında % 0.5 - 3.0 oranında Cu_2O bulunabilmektedir. Cu_2O ise elektroliz sırasında, sülfat asidi ile reaksiyona girerek toz şeklindeki metalik bakırın hücrenin dibine çökmesine neden olmaktadır (18,35).



Bu reaksiyondan da görüldüğü gibi Cu_2O bileşiğindeki bakırın yarısı çökerken diğer yarısı çözeltiye geçmektedir.

Elektroliz sırasında, Cu_2SO_4 şeklinde elektrolitte bulunan 1+ değerlikli bakır iyonunun 2+ değerlikli bakır iyonuna oksidasyonu bir miktar metalik bakırın çökmesine neden olmaktadır (6,27).



Katotta toplanan bakırın özelliklerini iyileştirmek için, NaCl şeklinde elektrolite ilave edilen klorun bir kısmı 1+ değerlikli bakır iyonu ile reaksiyona girerek çökelen Cu_2Cl_2 bileşiğini meydana getirirken,



bir kısmı da $2+$ değerlikli bakır iyonu ile reaksiyona gire-
rek elektrolitte çözünen CuCl_2 bileşimini oluşturmaktadır(1).



Anottaki bakırın az bir kısmı sülfür, selenür ve tellürür halinde olup, bunlar kimyasal veya elektrokimyasal yoldan elektrolitte çözünmediklerinden dibe çöküp anot çamuruna karışmaktadır (4).

Kimyasal veya elektrokimyasal yolların dışında, metalik olarak altın, gümüş, platin gibi soy metal parçacıklarının içinde hapsolan bakırın bir kısmı da anodun çözünmesi sırasında, çöken soy metal parçacıkları ile birlikte anot çamuruna geçmektedir (21).

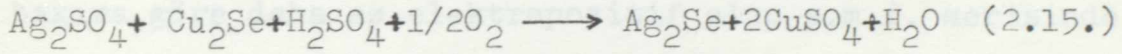
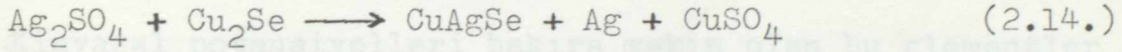
X- ışınlarıyla yapılan analizler sonucunda anot çamurlarındaki bakırın metalik bakır ve CuAgSe , Cu_2S , Cu_{2-x}S , Cu_2Cl_2 , Cu_2O , Cu_2Se , Cu_2Te , CuSe , CuTe , $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$, $\text{Cu}(\text{Te},\text{Se})_2$ bileşikleri şeklinde bulunduğu görülmüştür (1,2,4,12,13,19,21, 22,24,31,34,35).

2.2.2. Ag, Au, Pt, Pd, S, Se ve Te Elementlerinin Anot Çamuruna Geçiş

Genel olarak altın, gümüş, platin ve palladyum elementleri e.m.f. serisinde (Tablo 2.) bakıra göre daha elektropozitif oldukları için, seçilen akım yoğunluklarında çözeltiye geçmemektedirler. Fazla voltaj uygulandığında gümüşün çok az bir kısmı anodik olarak çözünebilirse de elektrolite ilave edilen klor iyonları çözünen kısmı gümüşklorür olarak

çöktürmektedir. Yine anodik oksidasyon sırasında Au_2SO_4 oluşabilirse de çözünübilirliğinin çok düşük olmasından ve ortamda su bulunmasından dolayı $Au(OH)_3$ olarak çökmektedir (25).

Elektrolitin çok asidik ve sıcak olması halinde çözünürlüğü çok düşük olan Ag_2SO_4 'da meydana gelebilmektedir (25). Ag_2SO_4 elektrolite ilave edilen klor ile çöktürülmekte veya Cu_2Se bileşiğindeki selenyum ile Ag/Se oranına bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonları gerçekleştirip çamura geçmektedir(14).



Katot bakırında az miktarda gümüş ve altının bulunması, bu elementlerin anot çamurundan katota karışması şeklinde yorumlanmaktadır (4). Ayrıca anot ile katot arasındaki mesafenin azalmasıyla ve anottaki konsantrasyonların artmasıyla katotta toplanan altın ve gümüş miktarı da artmaktadır (4).

Platin ve palladyum, anodik oksidasyon sırasında herhangi bir reaksiyona girmeden çamura geçmektedir (4).

Selenyum, telluryum ve kükürt anot içersinde, bakır, gümüş ve altın ile bileşik oluşturmuş halde bulunmaktadır. Bu bileşiklerin tümü elektrolitte çözünmeyip anot çamuruna geçmektedir. Anottaki selenyum ve telluryum önce gümüş ile ka-

lan kısmı da bakır ile birleşmektedir. Bu nedenle anottaki selenyum, telluryum ve kükürt miktarı çamura geçen bakır miktarını da etkilemektedir (4).

X-ışınlarıyla yapılan analizler sonucunda Ag, Au, Pt, Pd, S, Se ve Te elementlerinin bakır anot çamurunda Pt, Pd, AgCl, Ag₂Se, Ag₂Te, Cu₂Se, Cu₂Te, CuAgSe, (Ag,Au)Te₂, Cu₂S fazları şeklinde bulunduğu saptanmıştır (1,4,12,13,21,31,35).

2.2.3. As, Sb, Bi Elementlerinin Anot Çamuruna Geçiş

Kimyasal potansiyelleri bakıra yakın olan bu elementler bakıra göre daha az elektropozitif olup e.m.f. serisinde bakır ile hidrojen arasında yer alırlar (Tablo 2.). Anodun oksijen içeriği yüksek olduğu zaman elektrolitte çözünmeyen oksit bileşikleri şeklindeki arsenik, antimuan ve bizmut oksijen içeriği düşük olduğu zaman elektrolitte hidrolize olmaktadır (2).

Elektrolite AsO_3^{3-} olarak geçen arsenik daha sonra AsO_4^{3-} iyonuna oksitlenmektedir. AsO_4^{3-} iyonu, elektrolitte SbO_3^{3-} şeklinde çözünen antimuan ve bazik sülfat şeklinde çözünen bizmut ile SbAsO_4 ve BiAsO_4 bileşiklerini oluşturmaktadır (3). Bu üç elementin meydana getirdiği bileşikler elektrolitte çok çözünmektedir. Özellikle antimuan bileşikler elektrolitteki yüzen çamuru oluşturan en önemli maddelerdendir. Elektrolite ilave edilen klor tuzları arsenik,

antimuan ve bizmutun çözünmeyen oksiklorür bileşiklerini meydana getirerek bu elementlerin çamura geçmesini sağlamaktadır.

Kobalt, çinko ve demirin anottaki içerikleri düşüktür ve Elektrolitteki bakır iyonu konsantrasyonunun düşmesi durumunda arsenik, antimuan ve bizmut katotta redüklenebilmektedir. Örneğin, elektrolit sıcaklığının 50°C ve akım yoğunluğunun 270 A/m^2 olması durumunda elektrolitteki bakır konsantrasyonu 18 g/l'ye düşerse arsenik katotta bakır ile birlikte toplanabilmektedir (4). Antimuanın çözünme oranının düşük olması katotta toplanma olasılığını azaltmaktadır. Elektrolitte serbest asit konsantrasyonunun artması durumunda ise bizmutun katotta redüklenebilme özelliği artmaktadır. Bu yüzden elektrolitteki serbest asit konsantrasyonunun 130 g/l'ye düşürülmesi önerilmektedir (4). Sonuç olarak bu elementler bakır anot çamurlarında As_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , BiAsO_4 ve SbAsO_4 bileşikleri şeklinde bulunmaktadır (12,13,35).

2.2.4. Elektronegatif Elementlerin Çamura Geçişi

Anot bakırdaki kurşun, kalay, nikel, demir, kobalt ve çinko gibi elementlerin tümü e.m.f. serisinde (Tablo 2) hidrojenin üstünde olup elektrokimyasal reaksiyonlarla çözünmektedirler. Kurşun ve kalay dışındakilerin tümü asit tarafından

çözünür ve tellürit şeklinde (Cu_2O , Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te , vd.) (7).

bir miktar çözünürken, kurşun ve kalay $PbSO_4$ ve $Sn(OH)_2SO_4$ şeklinde çökelti yapıp çamura karışmaktadır (3,35).

Kobalt, çinko ve demirin anottaki içerikleri düşüktür ve elektrolitte kolayca çözünen sülfatları yaparlar. Bu yüzden söz konusu elementler fark edilir miktarda çamura geçmemektedirler (3). Bunlardan elektrolitte Fe^{3+} ve Fe^{2+} sülfatlar şeklinde çözünen demir, elektroliz sırasında elektrodlar arasında sürekli devir yaparak sadece akım sarfiyatına neden olmaktadır (35). Ortamda $3+$ değerlikli demir iyonlarının bulunuşu bakır selenür ve bakır tellürür bileşiklerinin elektrolitteki çözünürlüğünü arttırmaktadır (26).

Çamurda bulunan elementler $PbSO_4$, $Sn(OH)_2SO_4$, NiO , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , $Pb_2Sb_2O_6$ bileşikleri şeklindedir (12,13,35).

2.3. Çamurların Karakteristik Özellikleri

Anot çamurlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri blister bakırın safiyetine ve çamuru oluşturan bileşenlerin cinsine bağlı olarak değişmektedir. Ancak bütün çamurlarda ortak olan bazı özellikler mevcuttur:

Ham çamurların rengi grimsi-siyah ve partikül boyutu -200 mesh'tir (6). Çamur bileşenlerinin yaklaşık % 70'i metalik olarak mevcuttur, geri kalan % 30'u ise oksit, sülfid, selenit ve tellürit şeklindedir (Cu_2O , Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te , vd.) (7).

Elektroliz sırasında oluşan çamur miktarı, ateşle yapılan rafinasyon programına ve bakırın kalıplara dökümü için kullanılan yöntemlere bağlı olarak toplam anot ağırlığının % 0.2-1'i kadardır (7).

Elektrolitik bakır üretimi yapan rafinerilerde, anot olarak kullanılan blister bakır içindeki empüritelerin çeşit ve miktarlarına bağlı olarak, karakterleri birbirinden farklı anot çamurları elde edilmektedir. Tablo 4. ve Tablo 5.'te dünyanın belli başlı elektrolitik bakır rafinerilerinden elde edilen anot ve ham çamur analizleri gösterilmektedir.

Anot çamurları oda sıcaklığında hissedilir derecede oksitlenmektedir. Havalandırılmış ortamda, seyreltik sülfat asidi ya da klorür asidi etkilemediği halde seyreltik nitrat asidi kolaylıkla etkilemektedir. Havalandırılmış ortamda çamurdaki bakır, selenyum ve telluryumun serbestleşmesi ile seyreltik asit tarafından yavaş yavaş çözünmektedir. Serbest kalan telluryum kısmen oksitlenmekte ve sıcak sülfat asidinde çözünmektedir (6).

Çamurlar açık havada ısıtıldığı zaman, oksitlenmekte ve uygun oksitleri, selenitleri ve tellüritleri oluşturmaktadır. Oluşan selenyum ve telluryum oksitler uçucudur (6).

Derişik sülfat asidi ile ısıtılan çamurlarda oksit ve sülfatlar oluşmaktadır. Bu işlem sırasında bakır ve gümüş, sülfatlar oluşmaktadır. Bu işlem sırasında bakır ve gümüş, sülfatlar oluşmaktadır.

Bile- şenler (%)	BOLID- ENS	DO- MESTIC	NORANDA	E.R.&S.	MT. LYELL	OUTO- KUMPU	RHO- DESIA
Cu	99.00	99.56	99.35	99.37	99.21	99.04	99.78
Ag	0.111	0.165	0.069	0.050	0.011	0.032	0.006
Au	0.0139	0.011	0.013	0.017	0.002	0.001	çok az
Se	0.2	0.12	0.15	0.0186	0.021	0.017	0.141
Te		0.03	0.022	0.042	0.0093		0.0019
As	0.004	0.018	0.0006	0.103	0.0019	0.008	0.0011
Sb	0.05	0.011	0.0001	0.077	0.0083	çok az	0.0002
Bi	0.004			0.0021	çok az	0.002	0.0045
Pb	0.05	0.082	0.0026	0.149	0.0073	0.0046	
Ni	0.20	0.012	0.019	0.051	0.0195	0.71	0.0154
Co					çok az	0.0004	0.0060
Fe	0.003	0.0009	0.0004		0.0422	0.014	0.005
S	0.015	0.0033	0.0024		0.12	0.005	
Sn						0.0008	
Zn	0.015				çok az	0.0035	
SiO ₂	0.003				0.039	0.002	
CaO					0.072		
O	0.25	0.12	0.18			0.18	

Tablo 4. Anot analizi (6)

Bile- şenler (%)	BOLID- ENS	DO- MESTIC	NORANDA	E.R.&S.	MT. LYELL	OUTO- KUMPU	RHO- DESIA
Cu	40	37.3	45.8	13.77	67.23	11.02	43.55
Ag	10.26	17.00	11.54	6.89	1.032	8.708	5.64
Au	1.39	1.18	2.16	1.79	0.18	0.46	0.04
Se	21	20.54	28.42	2.96	3.28	4.33	12.64
Te	1	2.97	3.83	2.58	çok az		1.06
As	0.8	0.57	0.33	4.03	0.70	0.70	0.29
Sb	1.5	0.48	0.31	8.34	0.05	0.04	0.06
Bi	0.8			0.02	0.001		0.48
Pb	10			23.77	1.00	2.62	0.91
Ni	0.5	0.17	0.23	0.49	0.05	45.21	0.27
Co	0.02						0.09
Fe	0.04	0.61	0.40	0.35		0.60	1.42
S	3.5			7.80	9.88	2.32	6.55
Sn						1.00	
Zn	<1					çok az	
SiO ₂	0.3			9.72	1.4	2.25	6.93
Al ₂ O ₃				0.71		çok az	1.03
CaO	0.05			0.55			0.54
O	3.0					17.89	

Tablo 5. Anot çamuru analizi (6)

fat bileşiklerini, selenyum ve telluryum, oksit ya da oksisülfat bileşiklerini oluşturmakta, altın ise asitten etkilenmemektedir. İşlem sıcaklığının yükseltilmesi durumunda, oksisülfatlar parçalanmakta ve meydana gelen selenyum dioksit uçmaktadır (6).

2.4. Anot Çamurlarının İşlenmesi

Anot çamurlarını değerlendirmek için geliştirilen ilk işleme yöntemleri çabuk sonuç alınmasına yönelik doğrudan ergitme işlemlerinden oluşmuştur (8). Ancak, bu ilk uygulamalarda altın, gümüş ve platin grubu metallerin kazanılması amaçlandığından bunların dışındaki metaller curuf fazına alınmıştır. Ayrıca bu yöntemler aşırı bir curuf ve mat fazı oluşumuna yolaçtığından, soy metallerin, özellikle gümüşün tam olarak kazanılmadığı maliyeti yüksek bir işlem olarak bir süre uygulandıktan sonra terk edilmiştir (8). Zamanla kıymetlenen selenyum ve telluryum için de anot çamurlarının önemli bir kaynak olduğu anlaşıncaya, işleme yöntemleri geliştirilmiş ve başlangıçtaki pirometalurjik yöntemler hidrometalurjik kademeler ile desteklenmiştir (1,8).

Anot çamurlarının işlenmesindeki başlıca amaç, çamur içerisinde bulunan soy ve kıymetli metallerin en az kayıpla kazanılmasıdır. Anot çamurları karmaşık bir yapıya sahip olduğu için her rafineri kendi çamurunun karakterine göre bir proses takip etmektedir (8). Çoğu rafinerilerde uygulanan genel

plan, çamur bileşenlerinin birer birer çamurdan ayrılmasıdır. Ayırım her bir elementin ayrı ayrı devreden çekilmesine fırsat verdiğinden, yüksek oranda geri kazanım sağlanmakta ve her bir ürün oldukça saf oranda elde edilebilmektedir (8). Bu doğrultuda uygulanan en geçerli çalışma şekli önce bakırın ardından selenyum ve telluryumun ayrılmasıdır. Elde edilen son ürün Dore metal olarak adlandırılan ve az miktarda bakır ve diğer empüriteleri içeren bir gümüş-altın alaşımıdır.

Çamurdaki bakırı kazanmak için genellikle oksitleyici veya sülfatlayıcı kavurma ya da doğrudan sülfat asidinde çözömlendirme yöntemleri uygulanmaktadır (1).

Selenyum ve telluryum, oksit olarak veya elemental halde kazanılmaktadır. Bunun için oksitleyici veya sülfatlayıcı kavurma, soda ile kavurma ya da ergitme, alkali bir ortamda selenyumu çözömlendirme ve artıktaki telluryumu asidik bir çözeltide çözömlendirme yöntemleri kullanılmaktadır (2).

Çamurdaki bakır, selenyum ve telluryum belirli değerlerin altına düşüröldükten sonra soy metallerin konsantre olduğu son ürüne Dore ergitmesi uygulanmakta ve elektroliz yoluyla içerdıği gümüş ve altın ayrı ayrı kazanılmaktadır (9).

2.5. Anot Çamurlarından Bakırın Geri Kazanılması

Anot çamurlarının yüksek oranda bakır içermesi (Tablo 5.) ve Doré metali eldesi için son ürünlerdeki bakır içeriğinin

% 3'ten düşük olması (15) gibi nedenler yüzünden çamurdaki bakırın da geri kazanılması söz konusu olmuştur.

Bakırın geri kazanımı için uygulanan klasik kavurma işlemlerinden, günümüzde gittikçe yaygınlaşan doğrudan çözündürme işlemine geçilmiştir. Doğrudan çözündürme işleminde anot çamurlarındaki bakır, sülfat şeklinde çözeltiye alınmaktadır. Çözelti empürite içeriğine göre ya doğrudan ya da empürite arıtımı yapıldıktan sonra elektrolit dolaşım sistemine gönderilmektedir (6). Ancak selenyum ve telluryum gibi empüritelerin çözeltiyi kirletmesi yüzünden, bu yalnızca bir kaç uygulamada görülen bir örnektir (1). Çoğunlukla liç solüsyonu bakır sülfatın geri kazanımı için işlenmektedir.

2.5.1. Oksitleyici Kavurma

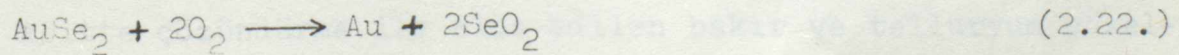
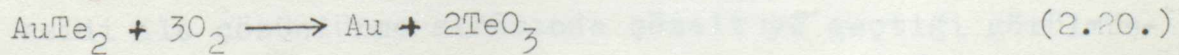
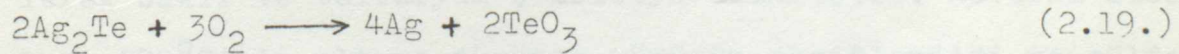
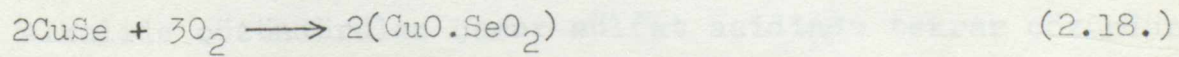
Oksitleyici kavurma işleminde çamurlar sıg tabakalar halinde bir fırına serilerek 260-427°C sıcaklıkları arasında ısıtılmakta (6,24) ve oksidasyon fırına yeterli derecede hava verilerek gerçekleştirilmektedir. Kavurma sırasında, işlem süresini azaltmak için karıştırıcı ve meydana gelen tozları tutmak için de etkili toz tutucuları kullanılmaktadır.

Anot çamurlarının tane boyutu çok küçük olduğu için oksitlenmesi iyi olmasına karşın çıkan gazlar çok fazla toz yüklü olduğundan oksitlenme işleminin ısıtma gazlarıyla temas

etmeksizin veya elektrik fırınlarında çekişi ayarlanmış hava verilerek ya da tane boyutunun büyültülerek yapılması uygun görülmektedir (2).

Oksitleyici kavurma, çamurun karakterine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu işlem sırasında bakır ve diğer soy metallerin selenid ve tellüridleri parçalanarak alkali veya asitte çözünebilir hale getirilirken selenyum ve arseniğin bir kısmı uçmaktadır. Kavurma işleminden sonra kalsine seyreltik sülfat asidi çözeltisi ile liç edilmektedir (34).

Heberlein'e göre (10) anot çamurlarında metalik bakır ve Cu_2Se , CuSe , Ag_2Te , AuTe_2 ender olarak da Ag_2Se , AuSe_2 şeklinde bulunan bileşikler düşük sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulursa, aşağıdaki reaksiyonları gerçekleştirmektedirler :



Burada, Cu_2Se ve CuSe bileşiklerinin çoğu oksitlenmesine rağmen soy metallerin oksitlenme serbest enerjileri yüksek olduğundan, oksitlenme sürelerinin uzun olduğu belirtilmektedir (10).

Heberlein'in yaptığı çalışmalarda, elektrolitten gelebilecek sülfatları gidermek amacıyla anot çamurları iyice yıkanmıştır. Yıkanan çamurlar kurutulduktan sonra, $316 - 360^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki bir fırında ısıtma gazlarıyla temas etmeksizin karıştırılarak kavrulmuştur. Oksitlenme sırasında bazı bölgelerin aşırı ısınmasını önlemek için çamur ince bir tabaka halinde serilmiştir. Oksitlenmenin yeterli oluşu, kalsinin asitte çözündürülmesi sırasında çökeltide kalan bakırın % 0.3'ün altına düşmesiyle belirlenmiştir (10).

Kavrulmuş olan çamur % 2.5 -10 'luk NaOH ile çözündürülerek selenyum çözeltiliye alınmıştır. Kavurma işlemi $316-427^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında yapılarak alkalide çözündürme yapıldığında, bakır ve telluryumun büyük çoğunluğunun artıkta kaldığı görülmüştür (10).

Alkalide çözündürülen çamur sülfat asidinde tekrar çözündürülerek bakır ve telluryum çözeltiliye alınmıştır. Kavurma sıcaklığı 299°C 'nin altına düşünce gümüşün oksitlendiği ve sülfat asidi ile çözündürme sırasında çözeltiliye geçtiği görülmüştür (10).

Asitte çözündürme ile elde edilen bakır ve telluryum çözel-

tisi demir ile semente edilerek bakır ve telluryum çöktürülmüş, elde edilen çökelti 316 - 371°C sıcaklığında tekrar kavrulup, telluryum alkalide tekrar çözünebilir şekle getirilerek bakırdan ayrılmıştır (10).

Türkiye'de düşük sıcaklıkta kavurma ile ilgili bir çalışma (3) 1971 yılında Ortadoğu Teknik Üniversitesinde yapılmıştır. Üzerinde çalışılan metaller açısından yapılan analiz sonucunda % 41.0 Cu, % 16.3 Se, % 3.1 Ag içerdiği tespit edilen Kırıkkale Pirinç Fabrikasının rafinasyon çamurları 400°C de mufl tipi bir fırında kavrulmuştur. Çamurlar dikdörtgen şeklindeki paslanmaz çelikten bir kutuya serilmiş ve kavurma işlemi sırasında sürekli karıştırılmıştır. Kavurma işlemlerinde, çamurdaki bakırın tamamının oksitlenmesi başlıca amaç olarak görüldüğünden, kavurma sırasında belirli aralıklarla alınan numunelerin sülfat asidinde çözündürülmesi ile elde edilen bakır çözünürlükleri kavurma işlemlerinin başarısını göstermiştir. İlk kez 1/2 saatlik kavurma sonunda, yapılan çözündürme işlemi sonucunda çözeltideki bakır içeriği hızla artmıştır. Buna bakırın oksitlenmesi ve ilk anlarda oldukça hızlı olarak geliştiği ileri sürülen belirli miktardaki selenyum ve olasılıkla arseniğin uçarak uzaklaşması neden olarak gösterilmiştir. Yapılan analizler sonucunda kavurma reaksiyonlarının 3 saatte tamamlandığı tespit edilmiştir (3).

Kalsinedeki selenyumun bir kısmının sülfat asidinde çözünerek kayıp olacağı ve CuSO_4 çözeltisini kirleteceği düşünülerek kalsine önce farklı konsantrasyonlardaki KOH çözelti-

lerinde, farklı sürelerde liç edilmiş ve 0.4 N. KOH çözeltisi (100 g. çamur için 2 l.) ile 4 saatlik çözündürme sonunda artıktaki selenyumun % 1.26'ya düştüğü görülmüştür (3).

KOH liçinden çıkan artık bakırın ayırımı için sülfat asidinde liç edilmiş ve optimum bakır kazanımının %10'luk sülfat asidi çözeltisinde (100 g. çamur için 1 l.) 1 saatlik bir manyetik karıştırma sonunda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Liç artığının kimyasal analizi ile çözündürme sonunda artıktaki bakırın %1.07'ye indiği görülmüştür (3).

Leningrad Maden Enstitüsü'n'de (15), peletlenerek tane boyutu arttırılan anot çamurlarının üzerinden 600-750°C sıcaklığında ısıtılmış hava geçirilmiştir. Kavurma sırasında selenyum SeO_2 şeklinde oksitlenerek uçarken, telluryum ise TeO_3 şeklinde oksitlenerek kalsinede kalmıştır.

Selenyumu uçurulmuş çamurun % 20 H_2SO_4 çözeltisi ile çözündürülmesi sırasında bakır ve telluryumun yanında az miktarda gümüş de çözeltiye alınmıştır. Çözeltideki gümüş oda sıcaklığında, telluryum ise 100°C sıcaklıkta bakır talaşı ile semente edilmiştir. Elde edilen Cu_2Te , soda ve karbon ile karıştırılarak 720°C'de ergitilmiş, bakır ve telluryum bilinen hidrometalurjik yöntemlerle birbirinden ayrılmıştır.

Endüstriyel çaptaki bir uygulama Avustralya Proprietary'de (6) gerçekleştirilmektedir. Mt. Lyell'in bakır rafinerilerinden gelen çamurlar, (Tablo 5.) yüksek oranda bakır sülfid içer-

mektedir. Bakır sülfid, sülfat asidinde çözünmediğinden oksitlenmesi için kavrulmaktadır. Mt. Lyell çamurları yüksek oranda bakır içerdiğinden (% 67) yalnız başına kavruldukları bozunmaya eğilimli oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca Doré fırını ergitmesinde istenen düşüklükteki bakır seviyesine inmek için iki kez kavurma ve liç gerektiğinden şirket çamurlarını kavurma işleminden önce E.R. & S. çamurları (Tablo 5.) ile karıştırılmaktadır.

Kavurma işlemi reverber fırınında kömür ile ısıtılarak yapılmaktadır. Çamurun karakterine göre 14, 16, 24 saatlik kavurma uygulanıp, kavurma tamamlanınca sıcak kalsine, bazı bileşenlerin buharlaşma ya da tozlaşmasını önlemek için su ile soğutulmaktadır.

Kalsine, içi kurşun astarlı liç tanklarına alınarak sülfat asidi ile çözündürülmektedir. Çözelti buhar ile ısıtılmakta ve bakırın tümü çözünene kadar 2 saat sürekli karıştırılmaktadır. Çözündürme sırasında çözünen gümüş, ilave edilen NaCl ile geri çöktürülmektedir.

Katı-sıvı karışımı dinlendirildikten sonra odun kömürü doldurulmuş filtreden geçirilerek, bakır sülfat çözeltisi ayrılmaktadır. Artıktaki çamur yaklaşık olarak % 2 bakır içermektedir.

Endüstriyel çaptaki uygulamaya diğer bir örnek, Zambiya Elektrolitik Bakır İşletmeleridir (16).

Çamurlar doğrudan fuel-oil yanma gazlarıyla ısıtılan bir döner fırında ortalama 830°C 'de 1.5 saatlik bir süre ile kavrulmakta ve kavurma sonunda çamurdan % 99'un üzerinde selenyum destile edilmektedir. Kavurma işlemiyle amaçlanan yalnızca yüksek oranda selenyumun uzaklaştırılması değildir; bu işlemle ayrıca metalik bakır ve bileşiklerinin de oksidasyonu büyük ölçüde tamamlanmaktadır. Elde edilen kalsine % 0.01 Se, % 72 Cu, % 3.4 Ag ve % 0.025 Au içeren yumuşak siyah renkli bir üründür.

Oksitlenen bakır kolayca seyreltik bir sülfat asidi çözeltisinde çözünmekte; mevcut kıymetli bileşenlerin tümü artıktaki konsantre edilmektedir. Bakırın yüksek oranda çözünmesi için çözelti sıcaklığının 60°C 'de tutulması ve kalsinenin de ince öğütülmüş bir şekilde (-0.21 mm.) olması gerektiği tespit edilmiştir. Etkili liç süresi 4 saat olmasına karşın ancak 24 saatte bakırın tamamen geri kazanımı gerçekleşmektedir.

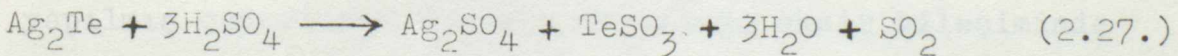
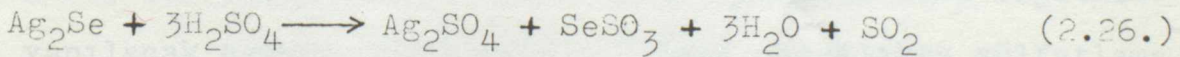
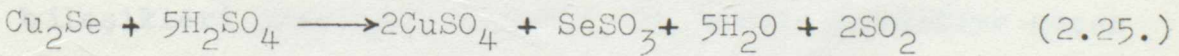
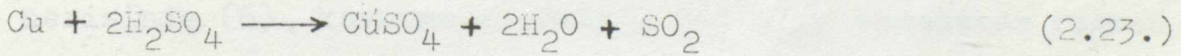
Oksitleyici kavurmanın başlıca sakıncaları, uçucu empüritelerin yeniden devreye girmesi, zehirli gaz ve toz kayıplarının kısmen ortadan kaldırılabilmesi ve kalsinenin çözömlendirilmesi sırasında çözeltiye bakırla birlikte selenyum ve telluryumun da girmesidir (3).

2.5.2. Sülfatlayıcı Kavurma

Bu yöntemde, konsantre edilmiş sülfat asidi, ya çamur fırına şarj edilmeden önce doğrudan çamurla karıştırılmakta ya da ısıtma sırasında asit çamura püskürtülmektedir (2). Püskürtme ile yapılan işlemde fırın sıcaklığı sülfat asidinin kaynama sıcaklığının altında tutulmaktadır. Bu sırada reaksiyonlar sonucu açığa çıkan SO_2 gazı çamurda gözenekler yaratarak reaksiyonların oluşum hızını arttırmaktadır (2).

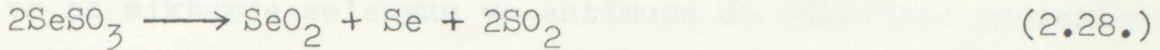
Sülfatlama işlemi sırasında bakır ve diğer metalik bileşenler sülfat durumuna geçerken, selenyum ve telluryum uygun dioksit ve oksisülfatları oluşturmaktadır. Oksitlenen selenyum sülfatlama sıcaklığına bağlı olarak hemen hemen tümüyle uçarken, telluryum kavrulmuş çamurda kalmaktadır (2,33).

Kavurma sırasında asit oksitleyici ve sülfatlayıcı bir ortam yaratarak aşağıdaki reaksiyonları oluşturmaktadır (15,6,24):

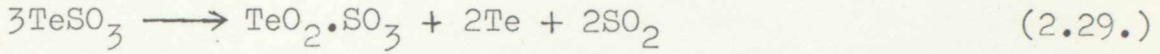


Reaksiyonlarda oluşan SeSO_3 200°C civarında yavaş, 300°C

civarında ise hızla bozunarak SeO_2 haline gelmekte:



TeSO_3 ise 430°C 'den sonra TeO_2 'ye dönüşmektedir:



Termodinamik prensiplerinden ötürü kavurma sıcaklığının 650°C 'nin üzerinde olması bakır sülfatın parçalanmasına neden olmaktadır:



Düşük sıcaklıkta sülfat asidi ile pişirme sırasında su buharı ve SO_2 gazlarının çıkışı, çamur içinde gözenekler oluşturarak kavurmayı kolaylaştırdığı gibi, sülfatlayıcı miktarını da düşürmektedir (2).

Tüm bakırın sülfat haline getirilmesi istendiğinde, kavurma sıcaklığının bakır sülfatın parçalanma sıcaklığı olan 650°C 'nin altında tutulması gerekirse de Kanada Bakır Rafinerisinde (6), kavurma sıcaklığı 760°C 'ye varmasına rağmen bakır sülfatta göze çarpan bir değişme olmamıştır. Kavurma işleminden sonra kalsine sıcak su ile çözündürülüp sülfat bileşikleri çözeltiye alınmış, bu sırada çözeltiye geçen gümüş ise bakır talaşı ile semente edilerek Doré ergitmesi yapılacak çamura katılmıştır. Yüksek sıcaklıkta sülfatlama yapılmış çamurlarda bakırın çoğunluğu oksit bileşiminde olduğu için, bakır önce su ile sonra sülfat asidi ile

çözündürülerek çözeltiye alınmaktadır. Bu sırada telluryum ve az miktarda selenyum ve antimuan da çözeltiye geçmektedir. Çözeltiyi kirleten telluryum ve selenyum asidik ortamda bakır ile çöktürülerek ayrılmaktadır (15).

Kanada Bakır Rafinerisinde (6) üretilen anot çamurunun selenyum ve telluryum içeriği yüksek olup (% 20 Se, % 3.5 Te), sülfatlayıcı kavurma yöntemi ile işlenmektedir. Ham çamur, 120-150°C sıcaklıktaki raflı fırında % 5 nem kalana kadar kurutulduktan sonra, sülfat asidi ilave edilerek 427-482°C sıcaklıkta zincirler üzerinde ilerleyen tavalarda içinde sülfatlama işlemine tabi tutulmaktadır. Kavurma sırasında SeO_2 buharlaşırken, TeO_2 çamurda kalmaktadır. Selenyum giderme verimi selenyum içeriğine ve beslenen malzeme miktarına bağlı olarak % 87'den % 93'e kadar değişmektedir.

Kavrulmuş çamurdaki bakır, kurşun astarlı ve karıştırmalı tanklarda su ile çözündürülerek çözeltiye alınmaktadır. Bu sırada çözeltiye geçen gümüş ise bakır anot artıkları ile sementelendirilmektedir. Su ile çözündürme sırasında telluryumun da yaklaşık olarak % 20'sinin bakırla birlikte çözeltiye geçtiği belirtilmektedir.

Su ile çözündürülmüş çamur, % 10 NaOH çözeltisi ile karıştırılarak toplam telluryumun yaklaşık % 50'si çözeltiye alınmakta, artık malzeme reverber fırınında ergitilerek Doré metal haline dönüştürülmektedir. Bu işletmeye ait ham ve iş-

lenmiş çamur analizleri Tablo 6. da gösterilmiştir.

Tablo 6. Kanada Bakır Rafinerisi Bakır Anot Çamurlarının (6) Ham, Kavrulmuş ve Liç Edilmiş Durumdaki Analizleri.

Element (%)	Ham Çamur	Kavrulmuş Çamur	Liç Edilmiş Çamur
Cu	32.90	21.93	3.73
Ag	15.14	8.71	37.00
Au	1.34	0.80	3.73
Se	20.83	1.60	6.56
Te	3.76	2.21	3.36

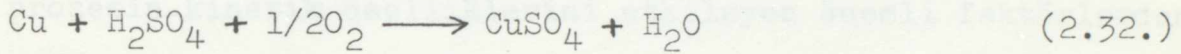
Sülfatlayıcı kavurmanın başlıca problemleri yukarıda açıklandığı gibi çözündürme sırasında bir miktar selenyum ve telluryum ile birlikte oldukça yüksek oranda gümüşün de çözeltiliye geçmesidir (6,24). Ayrıca, kavurma işlemi konsantre asidin buharlaşma sıcaklığında yapıldığı için büyük korozyon etkisi yanında, asidin parçalanması ile yüksek oranda SO_2 gazı da oluşmaktadır (9).

2.5.3. Sülfat Asidi ile Doğrudan Çözündürme

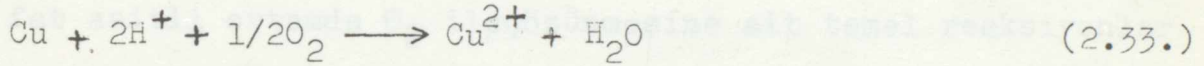
Bu yöntemde, anot çamurları hiçbir ön işleme tabi tutulmaksızın doğrudan sıcak seyreltik sülfat asidi içerisinde havalandırılmaktadır. Havalandırma sırasında çamurdaki bakırın çözeltiliye geçme hızı çözeltili içerisinde çözünen gaz miktarı

ile orantılı olmakta bu da sıcaklık ve basınca bağılı olarak değişmektedir. Havalandırma işlemi halen uygulanan endüstriyel çalışmalarda mekanik karıştırıcılarda ya da sisteme oksitleyici olarak gönderilen gaz ile gerçekleştirilmektedir.

Bakırın oksijen içeren sülfat asitli bir ortamda aşağıdaki reaksiyona göre çözündüğü kabul edilmektedir :



Diğer bir yazılış şekli ile bu reaksiyon aşağıdaki gibi de gösterilebilir :



Reaksiyonun oda sıcaklığındaki standart serbest enerjisi - 52900 cal. olarak belirlenmiştir. Ortamda çok az da olsa hidrojen iyonunun bulunması bir miktar bakırın hidrolize olmasına, hatta ortamın pH'ının 5-6 arasında olması bakır hidroksitin çökmesine neden olmaktadır.

Çözeltiye hava ya da oksijen verildiğinde, çözeltinin oksidasyon özellikleri aşağıdaki reaksiyon ile açıklanabilmektedir :



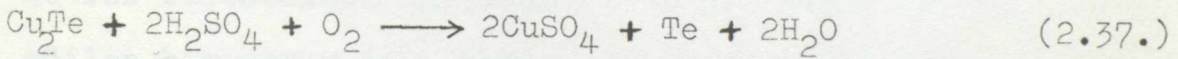
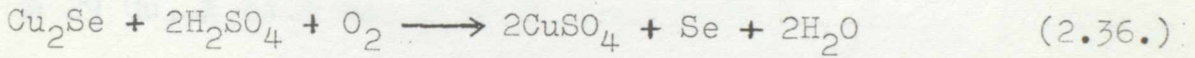
Oda sıcaklığında, böyle bir reaksiyonun denge potansiyeli

$$\varphi = 1.228 - 0.591\text{pH} - 0.147\log P_{\text{O}_2} \quad (\text{volt}) \quad (2.35.)$$

eşitliği ile gösterilmektedir.

Yukarıdaki eşitliğe göre hava ya da oksijen ($P_{\text{hava}} = P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$) gönderildiğinde çözeltinin denge oksidasyon-redüksiyon potansiyelleri farkı $+ 9.96 \text{ mV}$ tur. Bu bakırın çözeltideki oksidasyon derecesini aşmayan oldukça küçük bir değer olmasına karşın, hava ya da oksijenle havalandırılmış çözeltilerde prosesin kinetik özelliklerini etkileyen önemli faktörlerden birisidir.

Anot çamurlarında, selenyum ve telluryuma bağlı bakırın sülfat asitli ortamda O_2 ile çözünmesine ait temel reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilmektedir(22).



Liç işlemlerinde çözünebilen bakır oranı, çamurdaki bakır selenyum bileşiklerine, liç süresine ve liç sıcaklığına bağlı olmaktadır. Yapılan tüm çalışmalar, bakırın selenyum ile yaptığı bileşiklerin parçalanmasının atmosferik şartlarda oldukça yavaş olduğunu göstermektedir(28). Bu olay liç süresini uzatmakta, çamurun $\text{Ag}/(\text{Te}+\text{Se})$ molar oranına bağlı olarak, çözeltiliye geçerek çözeltiyi kirleten gümüş ve telluryum oranını da artırmaktadır. Çözündürme sırasında, çözünmemiş bakırın bulunduğu bir ortamda, selenyum ve telluryumun çözeltiliye geçmesi bu elementlerin miktarlarına bağlıdır(27).

Hoboken Overpelt Araştırma Laboratuvarlarında yapılan çalışmalarda(28), 15 değişik çamur örneği alınarak önce bunların faz bileşenleri tespit edilmiş, sonra değişik koşullarda liç işlemine tabi tutulmuşlardır. Çamur örnekleri, sülfat asidi içerisinde bakır oranı % 1'in altına düşünceye kadar hava verilerek çözündürüldüğünde, çözeltiliye gümüş ve telluryumun da geçtiği tespit edilmiştir. Gümüş ve telluryumun çözünme anını belirlemek için, çözeltinin potansiyeli sürekli olarak ölçülmüş ve yaklaşık 450 mV'da $Ag/(Te+Se)$ molar oranının 2.8'den küçük olması durumunda önce telluryumun, büyük olması durumundaysa önce gümüşün çözeltiliye geçmeye başladığı tespit edilmiştir(28).

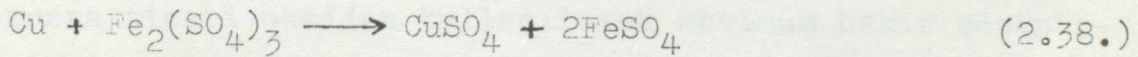
% 29 Cu, % 14.9 Se, % 19.5 Ag, % 0.49 Te, % 14.5 Pb içeren ve faz bileşenleri Ag, Cu_2Se , $CuAgSe$, Ag_2Se olarak tespit edilen bir çamur(28), normal koşullarda sülfat asidi içerisinde hava verilerek 6 saat süre ile çözündürüldüğünde, artıkta halen % 12 bakır kaldığı görülmüştür. X-ışınlarıyla yapılan analiz sonucunda, artıkta kalan bakırın, normal koşullarda hava ile yavaş çözünen $CuSe$, $CuAgSe$ bileşikleri şeklinde olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Analizi yukarıda verilmiş olan yüksek selenyumlu çamur, bakırın çözeltiliye geçme güçlüğü göz önüne alınarak, konsantre sülfat asidi çözeltisi(1200 g/l) ile $155^{\circ}C$ 'de çözündürüldüğünde, 2. saat sonra yaklaşık olarak bakırın tümünün çözeltiliye geçtiği görülmüştür. Ancak bakırın yanında

büyük oranda çözünen gümüş ve telluryumun da semente edilerek alınması gerekmiştir.

Aynı çamur(28), oksijen verilerek sülfat asidinde çözüldüğünde, sülfatlayıcı kavurma işlemindeki kadar yüksek bakır çözünürlüğü elde edilmiştir. Ancak bu işlem sonunda da telluryum ile birlikte selenyumun çözeltiye geçtiği görülmüş, gümüşün ise hiç çözünmediği belirlenmiştir.

Demir(III)sülfat ilavesiyle yapılan deneyler sonucunda, selenyum, yüksek çamurlardaki bakırın,seyreltik sülfat asidi içerisinde hava verilerek çözeltiye alınmasının kolaylaştığı ve çözünme reaksiyonlarının hızlandığı tespit edilmiştir(5). Çözeltiye demir(II)sülfat ilavesiyle, bakırın selenyum, telluryum, altın ve gümüş gibi metallerin arasından seçimli olarak çözüldüğü belirtilmektedir(29,30). Bakırın seçimli olarak çözünmesini gerçekleştiren reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilmektedir:



Çözme işleminde 0.3 eşdeğer gram Fe^{3+} iyonunun çamurun bileşimine bağlı olarak, 1/2-8 saat sürede, bakırın çözebileceği belirtilmektedir. Aynı zamanda, çözeltiye alınan bakırın elektrolizi sırasında, 2+ değerlikli hale geçmiş demir iyonlarının tekrar 3+ değerlikli hale dönerek çözme işleminde yeniden kullanılabileceği ileri sürülmektedir (29,30).

Mekler, Yashchenkova ve Buketov (7), tarafından yapılan bir çalışmada Tablo 7.'de kimyasal analizi verilen anot çamuru 100g/l H_2SO_4 içeren seyreltik bir sülfat asidi çözeltisi içinde, önce oksitleyici olmaksızın daha sonra oksitleyici olarak hava ve oksijen kullanılarak liç edilmiştir.

Tablo 7. Mekler, Yashchenkova ve Buketov'un Çalışmalarında Kullanılan Anot Çamurunun Ortalama Kimyasal Analizi (%).

Ag	Cu	Pb	As	Se	Te	Fe	SiO ₂	Ni	Au	Bi
30	15.8	26.7	1.53	4.45	0.49	0.07	2.56	0.04	0.4	0.14

Deneyler sonucunda en yüksek bakır çözünürlüğüne oksijen kullanılarak ulaşılrken oksijen kullanılmadığı zaman çözünürlüğün oldukça düşük olduğu görülmüştür. İlk deneyler sonunda varılan optimum koşullar : 1 Katı / 3 Sıvı oranı, 80°C sıcaklık ve 8 saatlik bir liç süresidir. 8 saat sonra ticari oksijen kullanılarak optimum bakır çözünürlüğü elde edilmiştir. Oksitleyicilerin kullanıldığı deneylerde ek olarak mekanik karıştırmanın da etkisi incelenmiş ve hava ile yapılan çözündürme işlemine karıştırma hızının etkisi 600 dev/dak.'ya kadar olmuştur. Oksijenle yapılan çözündürme işleminde optimum sonuç 400 dev./dak. . bulunmuştur. Mekanik karıştırmanın hava ile yapılan çözündürme işlemine etkisinin nedeni ; karıştırıcının sisteme verilen havayı iyi dağıtması ve çok küçük kabarcık-

lar halinde çözelti içinde dağılan havanın daha çok çamur partikülü ile temas etmesinden kaynaklanmaktadır. Deneyler sırasında bakırın çözünme oranı genellikle ilk 1 saatte maksimuma ulaşmış, daha sonra sabitleşmiştir. Amaca uygun bakır kazanımı ise 2 saat içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Optimum sonuçların endüstriye yönelik olmasını sağlamak amacıyla araştırmalar genişletilmiş ve yarı-endüstriyel çapta bir pilot tesis kurulmuştur. Bu amaçla 180 l. yararlı hacmi olan paslanmaz çelikten bir reaktör dizayn edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Tablo 8.'den de görüldüğü gibi en yüksek bakır kazanımı için 2 - 3 saatlik bir süre gerekmiştir.

Tablo 8. Ortalama % 10.92 Cu İçeren Anot Çamurlarından Zamanın Fonksiyonu Olarak Bakır Kazanım Oranları (7).

Liç Süresi (h)	Çamurda Kalan Cu (%)	Kazanım Oranı (%)
0.5	3.3	69.09
1	1.52	85.20
2	0.76	92.60
3	0.29	97.10
4	0.27	97.38

Bakır kazanma işleminin sonucunda çözeltide gümüş ya da selenyuma rastlanmamıştır.

Yıldırım ve Bor tarafından yapılan bir çalışmada (31), selenyum ve telluryumca zengin bir çamurdaki bakır, selenyum ve telluryumun hidrometalurjik yöntemle geri kazanımları incelenmiştir. Deneysel çalışmalar için Sarkuysan Elektrolitik Bakır Rafinerisinden temin edilen çamurun % 33.17 Cu, % 10.13 Se, % 7.35 Te, % 4.7 Ag, % 0.28 Au içerdiği, X- ışınlarıyla yapılan analiz sonucunda ise faz bileşenlerinin Cu_{2-x}Se , CuSe , $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$, $\text{Cu}(\text{Te},\text{Se})_2$, CuAgSe şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Tüm deneylerde, 100 g H_2SO_4 / 1. asit çözeltisi ve 1 Katı/4 Sıvı oranı sabit tutulmuştur. 3 - 6 saat süren liç işlemleri sırasında öncelikle kullanılan hava miktarının bakırın çözünürlüğü üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan 2 l/dak.'ya kadar artan hava miktarıyla çözünürlüğün de arttığı, daha yüksek hava miktarlarının ise çözünürlüğü etkilemediği görülmüştür. Bu nedenle 2 l/dak.'lık hava miktarı da tüm deneyler boyunca sabit tutulmuştur.

Sıcaklığın bakırın çözünürlüğü üzerindeki etkisi 20,40,60, 80,90°C sıcaklıklarında hava ve oksijen (2 l/dak.) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sıcaklık artışı ile birlikte bakır çözünürlüğünün de arttığı gözlenmiştir.

90°C'deki kısa süreli (5 - 120 dak.) deneylerde çözeltiliye hava üflenerek bakırın çözünürlüğü gözlenmiş ve sülfat asidi çözeltisindeki bakır çözünürlüğünün başlangıçta

çok yüksek olduğu özellikle ilk 5 dakikada bakırın yaklaşık olarak % 75'inin çözündüğü tespit edilmiştir. Bu durumun öncelikle çamurdaki Cu_2O bileşiğinin, ardından da metalik bakırın hızla çözünmesinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür (31). CuAgSe , $\text{Cu}(\text{Te},\text{Se})_2$, CuSe gibi bakır bileşikleri ise yavaş çözünmektedir. Hava kullanılarak yapılan çözünürlük deneyi 6 saatten 12 saate çıkarıldığında çözünürlük oranının yaklaşık olarak sabit kaldığı gözlenmiştir.

Oksijen kullanılarak 90°C sıcaklığında 12 saat süre ile yapılan liç işlemi sonunda ise çözeltideki bakır oranının % 97.7'ye çıktığı görülmüştür. Ancak oldukça uzun süren liç işlemiyle bakırın yanında telluryum da çözünmüş ve işlem sonunda çözeltideki telluryum oranı % 55 olarak bulunmuştur. Artıkta tespit edilen bakır miktarı (% 2) soy metallerin üretimi için yapılacak Doré ergitmesindeki sınırın altındadır. Ancak bu işlem sırasında bakırın yanında oldukça yüksek oranda çözeltiye geçen telluryum çözeltiyi kirletmektedir. Bu yüzden liç solüsyonunun elektroliz devresine gönderilmeden önce bir telluryum giderme işlemin-den geçirilmesi önerilmiştir.

Günümüzde geçerliliğini koruyan endüstriyel çaptaki yöntemlerin yanında, bakır anot çamurlarının işlenmesi ve içerisindeki bakırın geri kazanımı için laboratuvar ve pilot tesis boyutlarını geçmeyen bir çok yöntem denenmiştir. Hiçbir pratik uygulaması olmayan bu yöntemlerden bazıları

aşağıda kısaca özetlenmiştir (6).

Sülfat asidi ve güherçile ile kaynatma : Çözündürme sırasında etkin olan reaktif nitrat asididir. Nitrat asidi işlem sırasında sülfat asidin güherçile üzerindeki etkisi ile ortaya çıkmaktadır. Güherçile kullanımı işlemin maliyetini yükseltmektedir. İşlem sırasında oluşan dumanları ortadan kaldırmak bir problem teşkil etmekte ve ortamda şiddetli korozyon oluşmaktadır. Sonuçta elde edilen çözelti bakırın yanında selenyum, telluryum gibi empüriteleri de içerdikindedir kirlidir. Ayrıca sodyum tuzlarının elektrolit içine girmesi elektriksel direnci ve spesifik yoğunluğu arttırmaktadır.

Amonyum hidroksit ve amonyum karbonatın sudaki eriyiğinde liç işlemi : Bu işlemle, çamurdan suda eriyebilen bir bakır-amonyum kompleksi elde edilmiştir. Kullanılan ayaçlardan ötürü bu yöntemin maliyeti yüksektir ve sülfat asidi ile doğrudan çözündürme yöntemine göre malzeme açısından bir avantaj sağlamamaktadır.

Sülfat asidi çözeltisinde oksitleyici olarak mangan dioksidin kullanılması : Çözeltiye mangan dioksidin ilave edilmesi sonucu çözelti kirlenmekte, aynı zamanda maliyeti yüksek olan mangan sülfat bakırın geri kazanımı için gereksiz yere kullanılmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Potasyum ya da sodyum siyanidin sudaki eriyiğinde bakır

3.1. Seçilen Yöntem

anot çamurlarının havalandırılması : İşlem sonunda liç artığının önemli miktarda çözünmemiş bakır içermesi ve kullanılan ayracın yüksek maliyetli ve zehirli oluşu yüzünden yöntem uygulanabilir olmaktan çıkmaktadır.

Isıtılmış çamurların içersinden klor gazı geçirilmesi : İşlem sırasında selenyum, telluryum, antimuan, arsenik ve kalay, klorür bileşikleri oluşturarak uzaklaştırılmıştır. Ancak bu sırada oluşan sıcak gazlar ve buharlar şiddetli korozyona neden olduğundan bu işlem de diğerleri gibi endüstriyel boyutta bir uygulama alanı bulamamıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Seçilen Yöntem

Anot çamurlarındaki bakır bölüm 2.5.'de geniş olarak açıklanan çeşitli yöntemlerle kazanılabilmektedir. Bu yöntemlerin tümünde de amaç bakırın sülfat asitli bir çözelti içersinde toplanarak, elektroliz devresine geri gönderilmesidir. Ancak, işlem sonunda elde edilen liç solüsyonundaki bakırın yeterli konsantrasyonda olması gereklidir. Ayrıca, liç solüsyonuna geçen diğer anot çamuru bileşenlerinin miktarı da işlemin uygulanabilirliğini etkilemektedir.

Bakırın çözündürülmesi işlemlerinde bir ön pirometalurjik işlem gerektirmeyen doğrudan çözündürme işlemi pirometalurjik esaslı oksitleyici ve sülfatlayıcı kavurma işlemlerine göre daha avantajlı olmaktadır(31). Ancak, doğrudan çözündürme işleminde yeterli bakır çözünürlüğüne ulaşmak için oldukça uzun bir liç süresi gerekmektedir. Liç süresinin uzaması bakırla birlikte telluryum, selenyum ve gümüşün de çökmesine neden olduğundan bu elementlerin çözeltiye geçmesi ile liç solüsyonu kirlenmektedir. Kirlenen çözelti ise doğrudan elektroliz devresine gönderilemediğinden, ayrıca bir çözelti temizleme kademesi gerektirmektedir.(2).

Çözeltiye demir(III)sülfat ilavesiyle çamurdaki bakırın çözünürlüğünün hızlandığı ve işlem sonunda bakırın telluryum, selenyum ya da gümüş gibi metallerden herhangi biri

çözünmeden çözeltiye alınabildiği saptanmıştır (29,30). Yapılan çalışmalara göre 0.3 eşdeğer gram Fe^{3+} iyonunun anot çamurunun bileşimine bağlı olarak, 1/2 - 8 saat sürede seçimli olarak bakırı çözündürdüğü belirtilmektedir (29).

Deneylerde kullanılan yöntemin koşullarının belirlenmesinde yukarıdaki açıklamalardan yararlanılmış ve çözeltiye demir(III)sülfat ilave edilerek Fe^{3+} iyonlarının bakırın çözünürlük hızına ve çözünme verimine etkisi incelenmiştir.

3.2. Kullanılan Malzemeler

Bir bakır rafinerisinden temin edilen anot çamuru, deneylerde kullanılmadan önce yıkanmış ve kurutulmuştur. Kurutulan anot çamuru önemli bazı elementler açısından kimyasal analize tabi tutulmuş ve Tablo 3.1. de gösterilen değerler elde edilmiştir.

Tablo 3.1. Anot Çamurunun Kimyasal Analizi

Elementler	Cu	Se	Te	Ag	Au
%	30	9	8	5.5	0.15

Anot çamurundaki bakır bileşiklerini belirlemek amacıyla çamur X-ışınları difraksiyonu ile analiz edilmiştir.

Bu amaçla çamur önce kaynar su ile yıkanıp kurutulmuş ve X-ışınları difraksiyonu ile $Cu_{2-x}Se$ fazı hassas bir şekilde

de belirlenebilmiştir (Ek 1.). Çamurdaki diğer bakır bileşiklerinin de belirlenebilmesi için elde edilen çökelti hacimce % 20'lik klorür asidi ile oda sıcaklığında 1 saat çözündürülmüştür. Süzülüp kurutulanan çökeltiye uygulanan X-ışınları difraksiyonu sonucunda, çamurda $\text{Cu}(\text{Te}, \text{Se})_2$ ve Cu_{2-x}S fazları hassas olarak tespit edilebilmiştir (Ek 2.).

Deneylerde kullanılan liç çözeltisinin hazırlanmasında yaklaşık olarak % 98 saflıktaki sülfat asidi ve damıtık su kullanılmıştır. % 10'luk sülfat asidi çözeltisi 100 ml lik bir mezüre önce 90 ml damıtık su doldurulup sonra 100 ml'ye tamamlanacak şekilde sülfat asidi ilave edilerek hazırlanmıştır.

Çözeltideki 3+ değerlikli demir iyonlarının bakır çözünürlüğüne etkisini araştırmak için demir(III)sülfat kullanılmıştır. Demir(III)sülfat miktarının tespit edilmesi için Bölüm 2.5.3.'te belirtilen 0.3 eşdeğer gram Fe^{3+} değerinden yararlanılmıştır. 2.38. nolu reaksiyon sonucunda 3+ değerlikli demir iyonları 2+ ya redüklendiğinden demirin etkime değeri 1 dir. Buna göre 0.3 eşdeğer gram Fe^{3+} iyonunu sağlamak için gereken demir miktarı aşağıdaki formülden yararlanılarak bulunmuştur.

$$\text{Eşdeğer gram demir} = \frac{\text{Çözünen demir miktarı}}{\text{Etkime değeri}}$$

Formülden yararlanılarak bulunan 0.3 gram demir için gereken $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarı ise 1.074 gramdır.

3.3. Deney Düzenegi

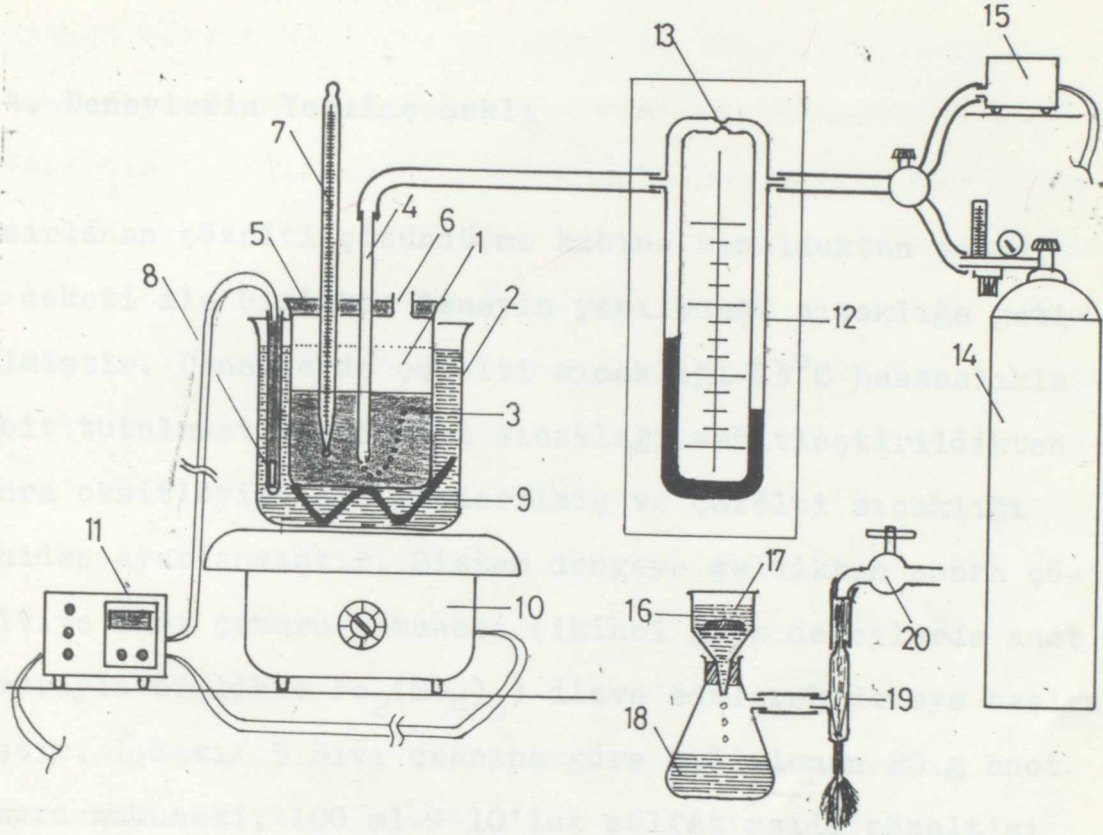
Deneyisel çalışmalar şekil 3.1. de gösterilen düzenekle gerçekleştirilmiştir. Çözündürme kabı olarak 200 ml'lik bir beherglas kullanılmıştır. Çözündürme kabının ağzına yerleştirilen PVC kapak ile işlem sırasında çözeltinin dışarı taşması önlenmiştir. 5 mm kalınlığındaki bir PVC tabakasından kesilen 60 mm çapındaki kapağa yaklaşık 10 mm çapında üç delik açılmıştır. Ortadaki deliğe çözeltiye hava ve oksijen göndermek amacıyla bir cam boru takılmıştır. Diğer deliklerden birisine sıcaklığı 1°C hassaslıkla ölçebilen civalı bir termometre yerleştirilmiş diğeri ise numune alma deliği olarak kullanılmıştır.

Çözündürme kabı, su ceketini görevini gören içi su dolu 400 ml'lik bir beherglasın dibindeki tel desteklerin üzerine oturtulmuştur. Isıtma işlemi elektrikli bir ısıtıcı ile sağlanmıştır. Sıcaklık kontrolü ise su ceketinin içindeki suya daldırılmış olan bir termoeleman çiftinin bağlı olduğu dijital sıcaklık regülatörü ile yapılmıştır.

Oksitleyici olarak kullanılan hava elektrikle çalışan bir hava pompası ile çözeltiye gönderilirken, oksijen, teknik safiyette oksijen içeren bir oksijen tüpünden alınmıştır. Oksitleyici gazları sabit akış hızında çözeltiye göndermek amacıyla bir U manometresi kullanılmıştır.

Deneylerin sonunda elde edilen liç çözeltisini hızlı olarak

Şekil 3.1. Deney Düzenneği



- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 1- Çözündürme kabı | 11- Dijital sıcaklık regülatörü |
| 2- Su ceketi | 12- U manometre |
| 3- Çözelti | 13- Kılcal boru (kapiler) |
| 4- Cam boru | 14- Oksijen tüpü |
| 5- PVC kapak | 15- Hava pompası |
| 6- Numune alma deliği | 16- Filtre kabı |
| 7- Termometre | 17- Filtre kağıdı |
| 8- Termoeleman çifti | 18- Erlen |
| 9- Tel destek | 19- Su trombu |
| 10- Elektrikli ısıtıcı | 20- Musluk |

filtre edebilmek amacıyla bir su trombu ile vakum filtrasyonu yapılmıştır.

3.4. Deneylerin Yapılış Şekli

Hazırlanan çözelti çözündürme kabına konulduktan sonra, su ceketini ile birlikte deneyin yapılacağı sıcaklığa getirilmiştir. Deneylerde çözelti sıcaklığı $\pm 3^{\circ}\text{C}$ hassaslıkla sabit tutulmuştur. Çözelti sıcaklığı sabitleştirildikten sonra oksitleyici gaz gönderilmiş ve çözelti sıcaklığı yeniden ayarlanmıştır. Sistem dengeye geldikten sonra çözeltiye anot çamuru numunesi (ikinci grup deneylerde anot çamuruyla birlikte $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ilave edilerek deneye başlanmıştır. 1 Katı/ 5 Sıvı oranına göre belirlenen 20 g anot çamuru numunesi, 100 ml % 10'luk sülfat asidi çözeltisi ve 2 l/dak.'lık gaz akış hızı tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

Liç sırasında buharlaşma yoluyla kaybolan suyu telafi etmek amacıyla her 15 dakikada bir çözeltiye su ilave edilmiştir. Su ilave edilirken, deney başlangıcında çözündürme kabında işaretlenen çözelti seviyesi dikkate alınmıştır.

Toplam 4 saat süren liç sırasında, belirli aralıklarla (10,30,60,90,150,180 ve 240 dakika sonra) çözeltiden numune alınmıştır. Bunun için saptanan süreler sonunda oksitleyici gaz geçişi kesilmiş ve çözeltideki katı partiküllerin çökmesi beklenmiştir. Katı - sıvı ayırımından sonra

1 ml'lik bir pipetle çözeltiden numune alınmıştır. Numune alımından sonra eksilen çözelti miktarı başka bir pipetle yeniden çözeltiye ilave edilmiştir. Deney koşullarından uzaklaştırılması sonucu, alınan numunedeki bakırın çökeltmesi için 1 ml'lik numune çözeltisi 500 ml'lik bir balon jojede seyreltilmiştir. Seyreltme işleminden sonra çözeltiler bakır analizi için 25 ml'lik balon jojelerde stoklanmıştır. Deneylerin bitiminde, çözeltilerin bakır içeriği bir atomik absorpsiyon cihazı ile tespit edilmiştir. Stoklanan çözeltiler yüksek oranda bakır içerdiğinden atomik absorpsiyon cihazı ile bakır analizi yapabilmek için tekrar 50 defa sulandırılmıştır. 4 saatlik liç deneyleri sonunda koşulların değişmesi ile doğabilecek çökelmeleri önlemek amacıyla liç çözeltileri hızlı olarak, bir su trombunun yarattığı vakumla filtre edilmişlerdir. Elde edilen çökeltiler bakır analizi için 105°C deki bir etüvde 2 saat süre ile kurutulmuştur.

Birinci grup deneylerde önce hava kullanılarak 60,80 ve 90°C sıcaklıklarındaki bakır çözünürlükleri liç süresine bağlı olarak incelenmiştir. Optimum çalışma sıcaklığı belirlendikten sonra bu kez havaya göre daha yüksek oksitleme potansiyeline sahip olan oksijen kullanılmıştır.

İkinci grup deneylerde, birinci grup deneylerin sonunda saptanan optimum sıcaklık değerinde çalışılarak, hava ve oksijen kullanımının yanında çözeltiye ilave edilen 3+

değerlikli demir iyonlarının bakırın çözünme verimine etkisi incelenmiştir.

% 10'luk sülfat asidi konsantrasyonu, 1 Katı/ 5 Sıvı oranı ve 2 l/dak.'lık gaz akış hızı sabit koşullarında hava kullanılarak, yalnızca sıcaklığın değiştirildiği deneylerin sonunda (Şekil 4.1., 4.2. ve 4.3.) gözetilirdi ki bakır çözünürlüğünün sıcaklıkla arttığı görülmüştür (Şekil 4.4.). Bu deneylerin tümünde de bakırın çözünürlük oranı baslangıçta çok yüksek olmasına karşın zamanla bakırın çözünürlüğü azalmaya başlamış ve yaklaşık olarak 3 saat sonra gözetilene değin bakır miktarı sabit bir değere ulaşmıştır. Bu sonuçlar ışığında bakırın çözünürlüğü 30°C sıcaklıktaki bakır çözünürlük oranının 60°C'ye göre daha yüksek olduğu bulunmuş, 90°C sıcaklıktaki sonuçların ise yaklaşık olarak 80°C değerleriyle aynı olduğu görülmüştür. Bu sonuçların bir birine çok yakın çıkması yüzünden, 80°C'ye göre bir sıcaklığı olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneyler 80°C sıcaklıkta yapılmıştır.

Sıvı kullanılarak yapılan deneyler sonunda, sıvı ortamındaki bakırın çözünürlük oranı 1:5'e kadar azalmıştır. Bu daha yüksek çözünürlük değerlerine ulaşmak için ortam olarak seçilen sıcaklık bu kez ortamın maksimum sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Örneğin kullanılan asit Şekil 4.1. ve 4.2. gibi gözetilene değin bakır miktarı sabit ve deney sonunda çözünmüş bakır 0.5 olarak bulunmuştur.

4. DENEY SONUÇLARI ve İRDELEME

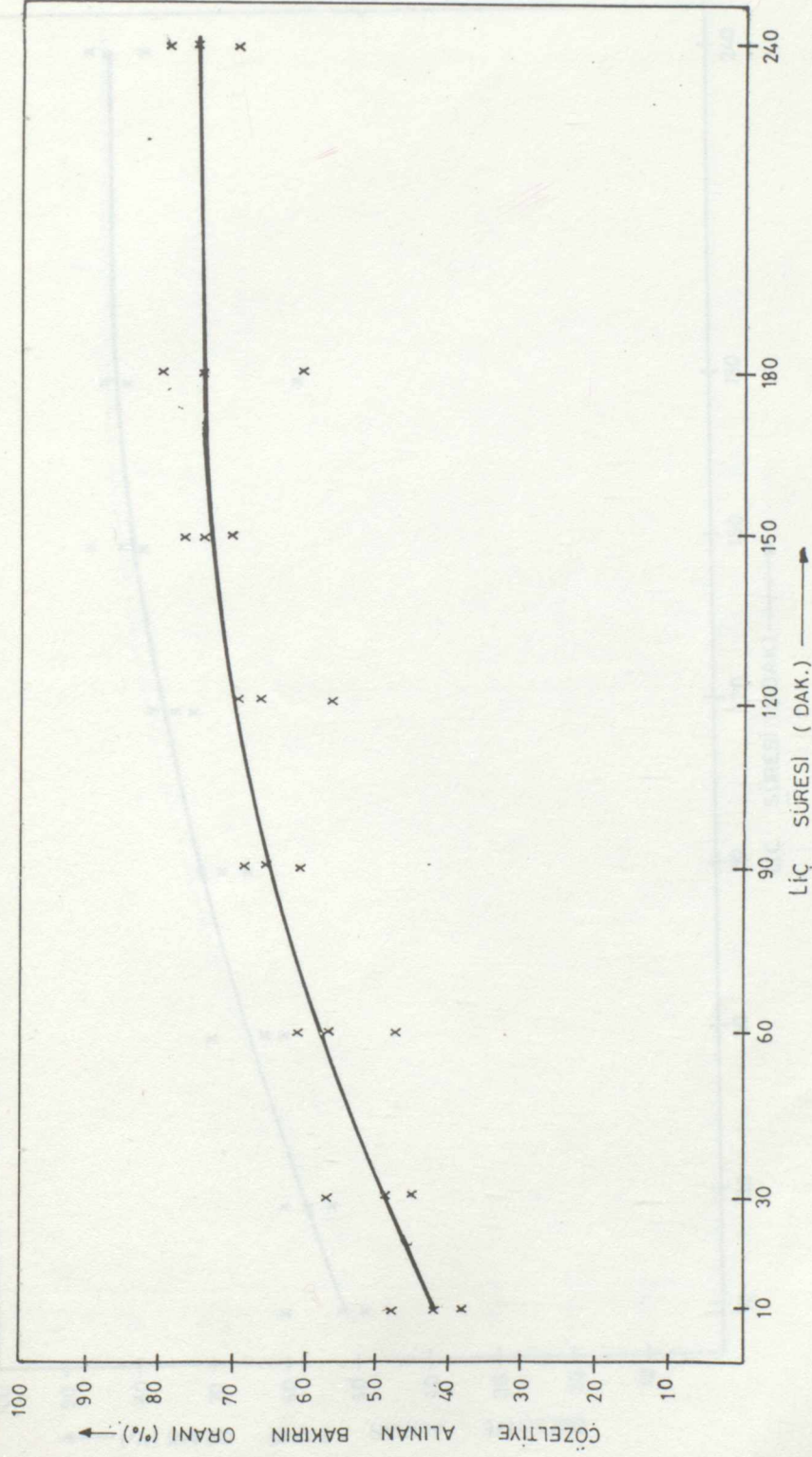
4.1. Sonuçların Değerlendirilmesi

% 10'luk sülfat asidi konsantrasyonu, 1 Katı/ 5 Sıvı oranı ve 2 l/dak.'lık gaz akış hızı sabit koşullarında hava kullanılarak, yalnızca sıcaklığın değiştirildiği deneylerin sonunda (Şekil 4.1.,4.2.ve 4.3.) çözeltildeki bakır çözünürlüğünün sıcaklıkla arttığı görülmüştür.(Şekil 4.4.).

Bu deneylerin tümünde de bakırın çözünürlük oranı başlangıçta çok yüksek olmasına karşın zamanla bakırın çözeltiliye geçme hızı düşmüş ve yaklaşık olarak 3 saat sonra çözeltiliye geçen bakır miktarı sabit bir değere ulaşmıştır. 4 saatlik liç işlemi sonunda 80°C sıcaklıktaki bakır çözünürlük oranının 60°C dekinе göre daha yüksek olduğu bulunmuş, 90°C sıcaklıktaki sonuçların ise yaklaşık olarak 80°C dekilерle aynı olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçların birbirine çok yakın çıkması yüzünden, 80°C optimum liç sıcaklığı olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneyler 80°C sıcaklıkta yapılmıştır.

Hava kullanılarak yapılan deneyler sonucunda, anot çamurundaki bakırın ancak % 85'i çözeltiliye alınabilmektedir.

Daha yüksek çözünürlük değerlerine ulaşabilmek için optimum olarak seçilen sıcaklıkta bu kez oksijen kullanılarak liç yapılmıştır. Oksijen kullanımı ile Şekil 4.5.'te görüldüğü gibi çözeltiliye geçen bakır miktarı yükselmiş ve deney sonunda çözündürme verimi % 90 olarak bulunmuştur.



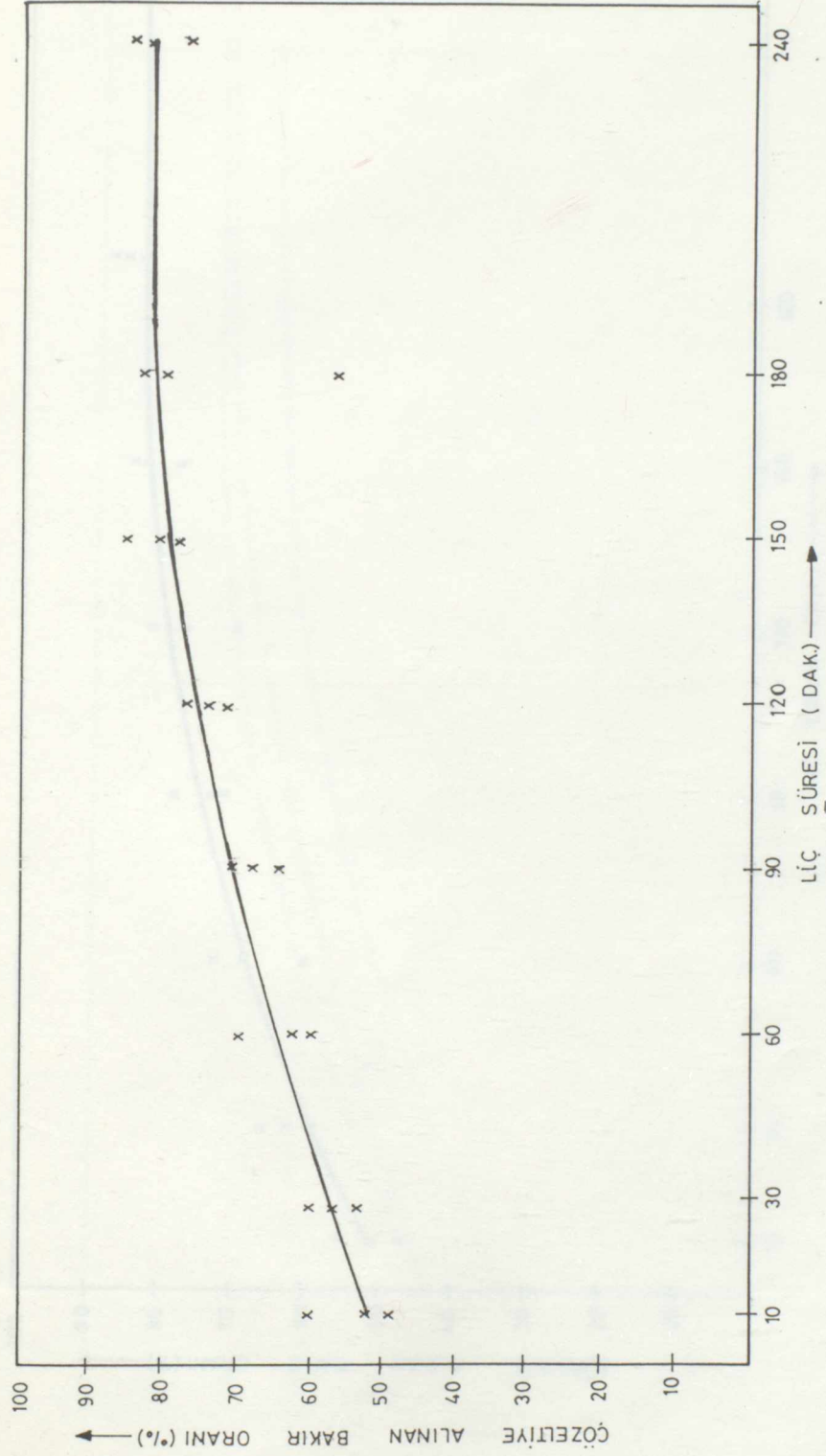
Şekil 4.1.1. 60°C Sıcaklıkta Çamurdaki Bakırın Çözünürlüğünün Liç Süresiyle

Değişimi.

Çözeltili: 100 ml(% 10 H_2SO_4)

Katı/Sıvı oranı: 1/5

Oksitleyici gaz: Hava(2 l/dak.)



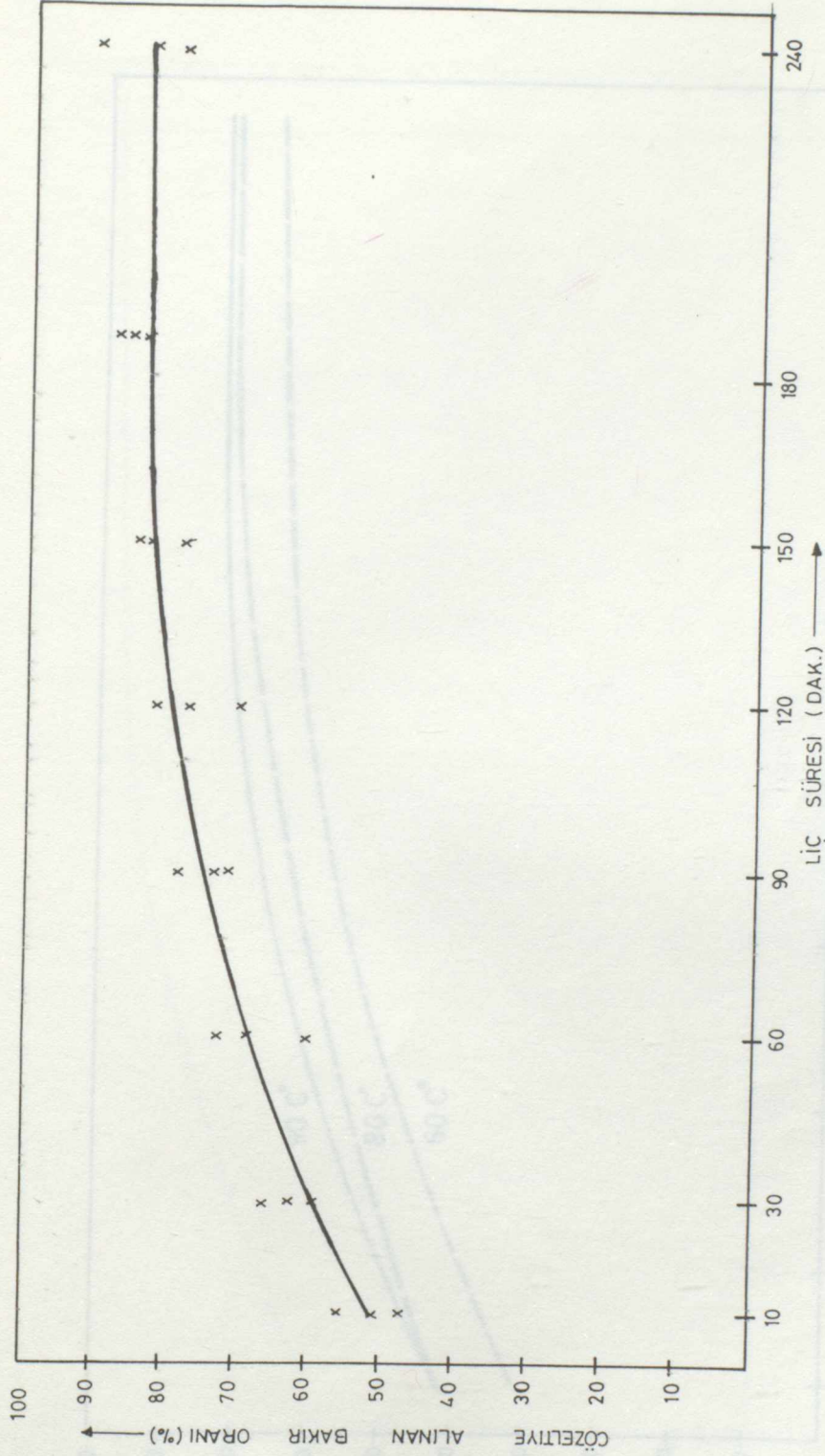
Şekil 4.2. 80°C Sıcaklıkta Çamurdaki Bakırın Çözünürlüğünün Liç Süresiyle

Değişimi.

Çözeltili: 100 ml(% 10 H_2SO_4)

Katı/Sıvı oranı: 1/5

Oksitleyici gaz: Hava(2 l/dak.)

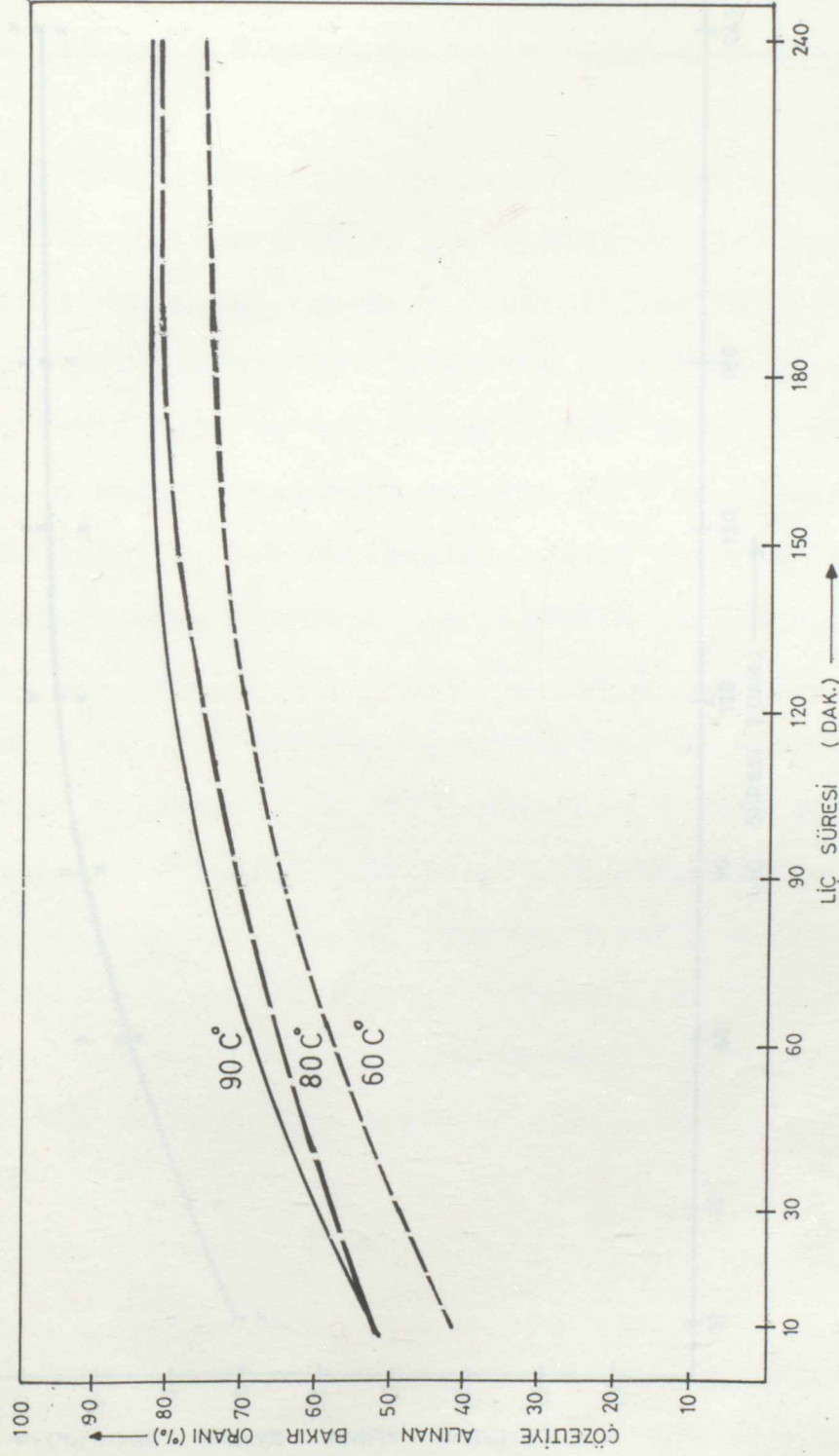


Şekil 4.3. 90°C Sıcaklıkta Çamurdaki Bakırın Çözünürlüğünün Liç Süresiyle Değişimi.

Çözelti: 100 ml(% 10 H_2SO_4)

Katı/Sıvı oranı: 1/5

Oksitleyici gaz: Hava(2 l/dak.)



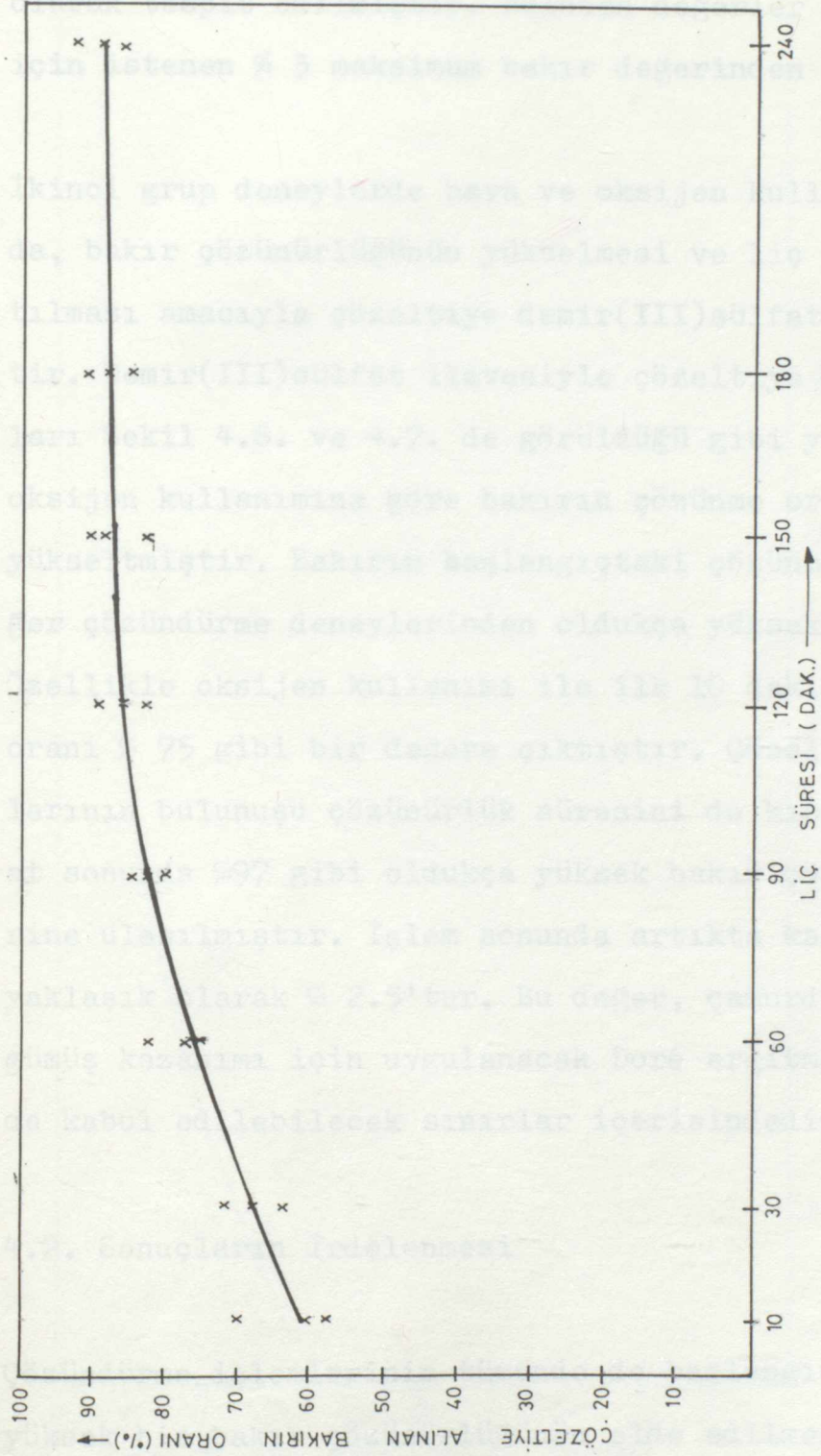
Şekil 4.4. 60, 80 ve 90°C Sıcaklıklarındaki Bakır Çözünürlüğünün Liç

Süresiyle Değişimi.

Çözeltili: 100 ml(%10 H_2SO_4)

Katı/Sıvı oranı: 1/5

Oksitleyici gaz: Hava(2 l/dak.)



Şekil 4.5. 80°C Sıcaklıkta Çamurdaki Bakırın Çözünürlüğünün Liç Süresiyle

Değişimi.

Çözeltili: 100 ml

Katı/Sıvı oranı: 1/5

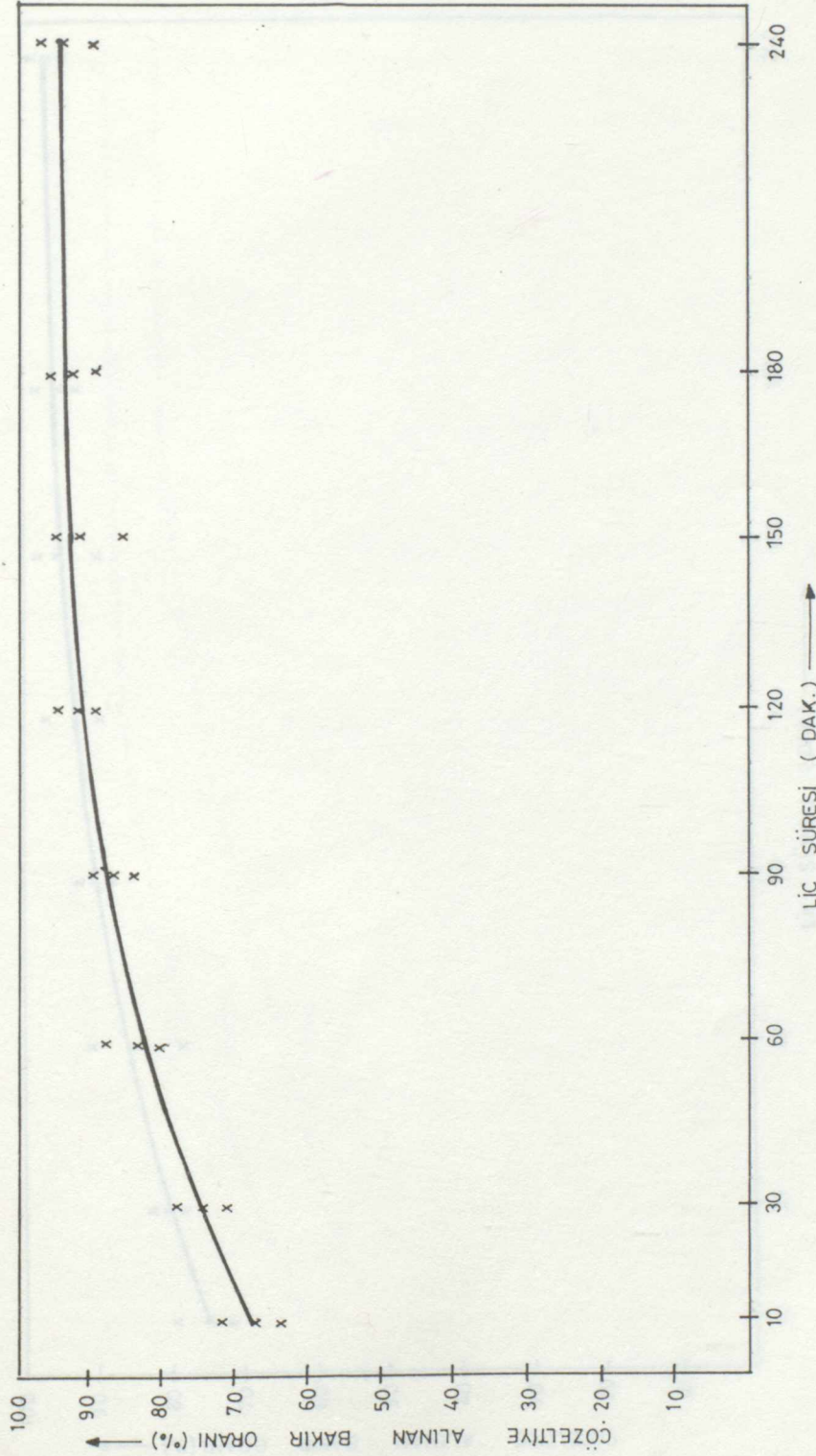
Oksitleyici gaz: Oksijen(2 l/dak.)

Yukarıdaki deneyler sonunda artıktaki kalan bakır miktarı hava kullanımında % 13.5, oksijen kullanımında ise % 8.7 olarak tespit edilmiştir. Bulunan değerler Doré ergitmesi için istenen % 3 maksimum bakır değerinden daha yüksektir.

İkinci grup deneylerde hava ve oksijen kullanımının yanında, bakır çözünürlüğünün yükselmesi ve liç süresinin kısaltılması amacıyla çözeltiye demir(III)sülfat ilave edilmiştir. Demir(III)sülfat ilavesiyle çözeltiye geçen Fe^{3+} iyonları Şekil 4.6. ve 4.7. de görüldüğü gibi yalnızca hava ve oksijen kullanımına göre bakırın çözünme oranını oldukça yükseltmiştir. Bakırın başlangıçtaki çözünme oranı da diğer çözündürme deneylerinden oldukça yüksek bulunmuştur. Özellikle oksijen kullanımı ile ilk 10 dakikadaki çözünme oranı % 75 gibi bir değere çıkmıştır. Çözeltide Fe^{3+} iyonlarının bulunuşu çözünürlük süresini de kısaltmış ve 2 saat sonunda %97 gibi oldukça yüksek bakır çözünürlüğü değerine ulaşılmıştır. İşlem sonunda artıktaki kalan bakır ise yaklaşık olarak % 2.5'tur. Bu değer, çamurdan altın ve gümüş kazanımı için uygulanacak Doré ergitmesi kademesinde kabul edilebilecek sınırlar içerisindedir.

4.2. Sonuçların İrdelenmesi

Çözündürme işlemlerinin tümünde de başlangıçta oldukça yüksek bir bakır çözünürlüğünün elde edilmesi, seyreltik sülfat asidi çözeltisindeki bakır çözünürlüğünün öncelikle



Şekil 4.6. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ilave Edilmesi Durumunda Bakırın Çözünürlüğünün

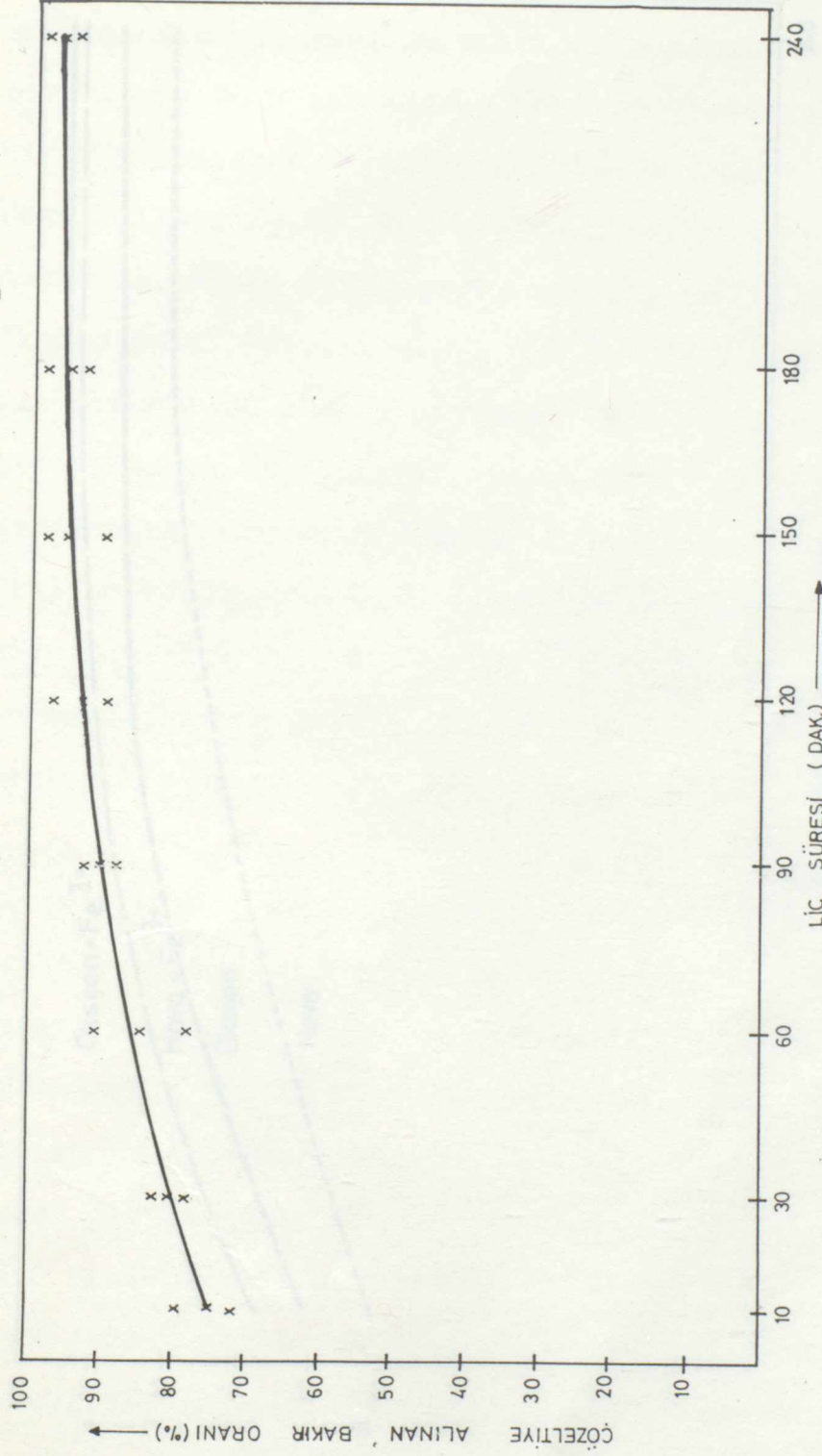
LİÇ Süresi İle Değişimi.

Çözelti: 100 ml(% 10 H_2SO_4)

Katı/Sıvı oranı: 1/5

Oksitleyici gaz: Hava(2 l/dak.)

Sıcaklık: 80°C



Şekil 4.7. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ İlave Edilmesi Durumunda Bakırın Çözünürlüğünün

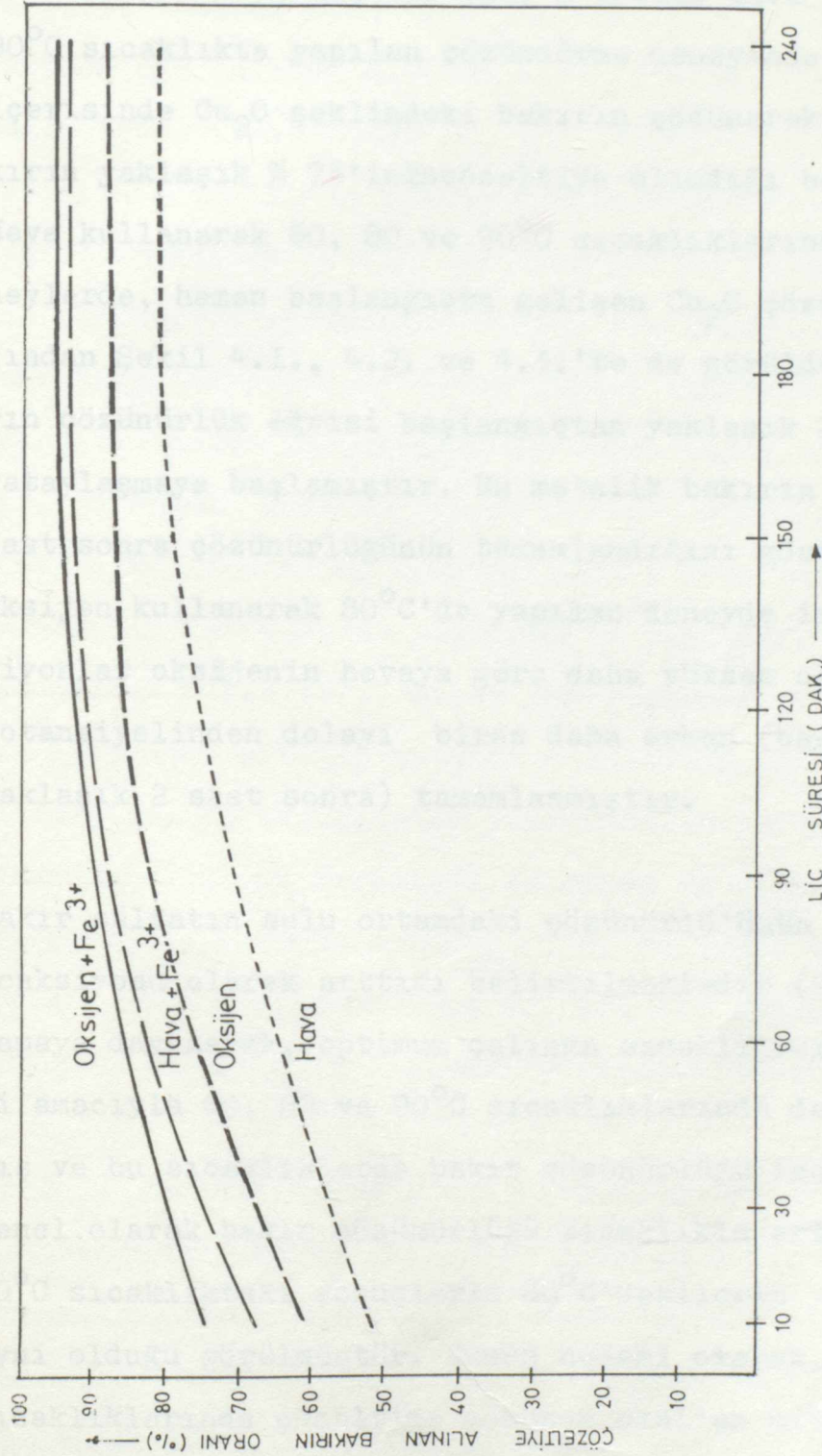
Lıç Süresi İle Değişimi;

Çözelti: 100 ml(% 10 H_2SO_4)

Katı/Sıvı oranı: 1/5

Oksitleyici gaz: Oksijen(2 l/dak.)

Sıcaklık: 80°C



Sekil 4.8. Farklı Oksitleyiciler Kullanılması Durumunda Çamurdaki Bakırın

Gözünrlüğünün Liç Süresiyle Değişimi.

Çözelti: 100 ml(% 10 H_2SO_4)

Katı/Sıvı oranı: 1/5

Sıcaklık: 80°C

Oksitleyici: Hava, Oksijen, Hava + Fe^{3+} , Oksijen + Fe^{3+}

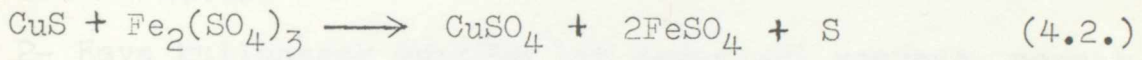
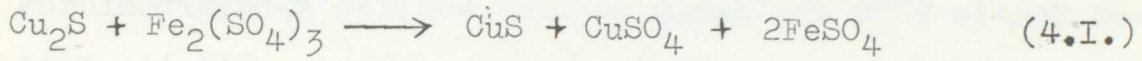
çamurdaki Cu_2O bileşiğinin, hemen ardından da metalik bakırın hızla çözünmesine bağlanmaktadır (36). Bölüm 2.5.3.'te bahsedilen bir çalışmada (36) 2 l/dak. hava gönderilerek 90°C sıcaklıkta yapılan çözündürme deneyinde, ilk 5 dakika içerisinde Cu_2O şeklindeki bakırın çözünerek çamurdaki bakırın yaklaşık % 75'inin çözeltiye alındığı belirtilmektedir. Hava kullanarak 60 , 80 ve 90°C sıcaklıklarında yapılan deneylerde, hemen başlangıçta gelişen Cu_2O çözünmesinin ardından Şekil 4.1., 4.2. ve 4.3.'te de görüldüğü gibi bakırın çözünürlük eğrisi başlangıçtan yaklaşık 2.5 saat sonra yataylaşmaya başlamıştır. Bu metalik bakırın yaklaşık 2.5 saat sonra çözünürlüğünün tamamlandığını göstermektedir. Oksijen kullanarak 80°C 'de yapılan deneyde ise aynı reaksiyonlar oksijenin havaya göre daha yüksek olan oksitleme potansiyelinden dolayı biraz daha erken (başlangıçtan yaklaşık 2 saat sonra) tamamlanmıştır.

Bakır sülfatın sulu ortamdaki çözünürlüğünün sıcaklığın bir fonksiyonu olarak arttığı belirtilmektedir (27). Bu açıklamaya dayanarak, optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesi amacıyla 60 , 80 ve 90°C sıcaklıklarında deneyler yapılmış ve bu sıcaklıklarda bakır çözünürlüğü incelenmiştir. Genel olarak bakır çözünürlüğü sıcaklıkla artmasına karşın 90°C sıcaklıktaki sonuçlarla 80°C 'dekilerin yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak, 90 ve 80°C sıcaklıklarında çözeltide çözünen oksijen miktarları arasındaki farkın bakır çözünürlüğündeki artıman dengelenmesinde önemli olabileceği söylenebilir.

Hava kullanarak 4 saat süreyle yapılan çözündürme deneyleri sırasında, yaklaşık 2.5 saat sonra bakırın çözeltiye geçme hızında düşüş görülmektedir. Bu olayın, liç sırasında ilk anlarda oldukça hızlı çözünen Cu_2O ve metalik bakır fazları dışındaki Cu_{2-x}Se , $\text{Cu}(\text{Te},\text{Se})_2$ ve Cu_{2-x}S fazlarının çok yavaş çözünmesinden kaynaklanabileceği belirtilmektedir (2,28,31). Hava yerine oksijen kullanımı ile çözünürlük veriminin artması ise bakırın zor çözünen bazı bileşiklerinin oksijeni yüksek oksitleme potansiyeli nedeniyle parçalanıp çözeltiye geçmesinden kaynaklanmaktadır. Bu konuda yapılan benzer bir çalışmada (2), 2 l/dak. oksijen kullanarak 80°C sıcaklıkta 3 saat süren liç sonunda artığın faz analizi yapılmış ve başlangıçta çamurda tespit edilen $\text{Cu}(\text{Te},\text{Se})_2$ fazına rastlanmamıştır. Ayrıca, analiz sonucunda artıktaki metalik selenyumun varlığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yararlanarak yapılan açıklamada çözündürme işlemi sırasında selenyum ve telluryum ile bileşik şeklinde bulunan bakırın 2.36. ve 2.37. no'lu reaksiyonlara göre çözeltiye geçtiği, metalik selenyum ve telluryumun ise artıktaki toplandığı belirtilmiştir.

Demir(III)sülfat ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerde bakır çözünme oranındaki artış oldukça belirgindir. Oksijen kullanılarak yapılan deneylerde (Şekil 4.7.) 2 saat gibi kısa bir süre içerisinde % 97 gibi yüksek bir bakır çözündürme verimine ulaşılmaktadır. Kısa bir sürede bu kadar yüksek bir bakır çözünürlüğüne ulaşılmasının nedeni

olarak bakır selenid ve bakır telluridlerin 3+ değerlikli demir iyonları içeren çözeltideki çözünürlükleri gösterilmektedir.(II). Hava kullanılarak 4 saat süren liç işlemi sonunda artıkta tespit edilen metalik selenyum (Ek 3.) bu açıklamaları doğrulamaktadır. Ayrıca, başlangıçta çamurda belirlendiği halde Ek 3.'te görülmeyen Cu_{2-x}S fazının ise liç sırasında aşağıdaki reaksiyonlara göre çözündüğü ileri sürülebilir.



5. GENEL SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalar ve bunların irdelenmesi sonucunda elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir :

- 1- 2 l/dak. hava kullanılarak 60, 80 ve 90°C sıcaklıklarında yapılan çözündürme deneyleri sonunda çözeltiye geçen bakır oranı sıcaklıkla artmıştır. Ancak, 80 ve 90°C sıcaklıklarında bakırın çözünme oranında belirgin bir değişme görülmediğinden optimum çalışma sıcaklığı 80°C olarak belirlenmiştir.
- 2- Hava kullanarak yapılan liç deneyleri sonunda, normal atmosfer koşullarında hava ile zor çözünen bakır bileşiklerinden dolayı çözeltiye ancak % 85 oranında bakır alınabilmiş, artıkta ise % 13.5 bakır kaldığı tespit edilmiştir. Zor çözünen bakır bileşiklerinin çözünürlüğünü artırmak için oksitleyici olarak oksitleme potansiyeli havaya göre daha yüksek olan oksijen kullanılmış ve % 90 oranındaki çözündürme verimine ulaşılmıştır. Hem hava hem de oksijen kullanımı sonunda artıklarda tespit edilen bakır oranları sırası ile % 13.5 ve % 8.7'dir. Bu oranlar altın ve gümüş elde etmek amacıyla daha sonra uygulanacak Doré ergitmesi için istenilen % 3 maksimum sınırının üstündedir.
- 3- Gerek çamurdaki bakırın çözünürlüğünü artırmak gerekse liç süresini kısaltmak amacıyla çözeltiye ilave edilen demir(III)sülfat bileşiği olumlu sonuçlar vermiştir. Hava ve oksijen kullanılarak yapılan deneylerde yaklaşık 2 saat sonra % 90'ın üzerindeki bakır çözünme oranlarına çıkıl-

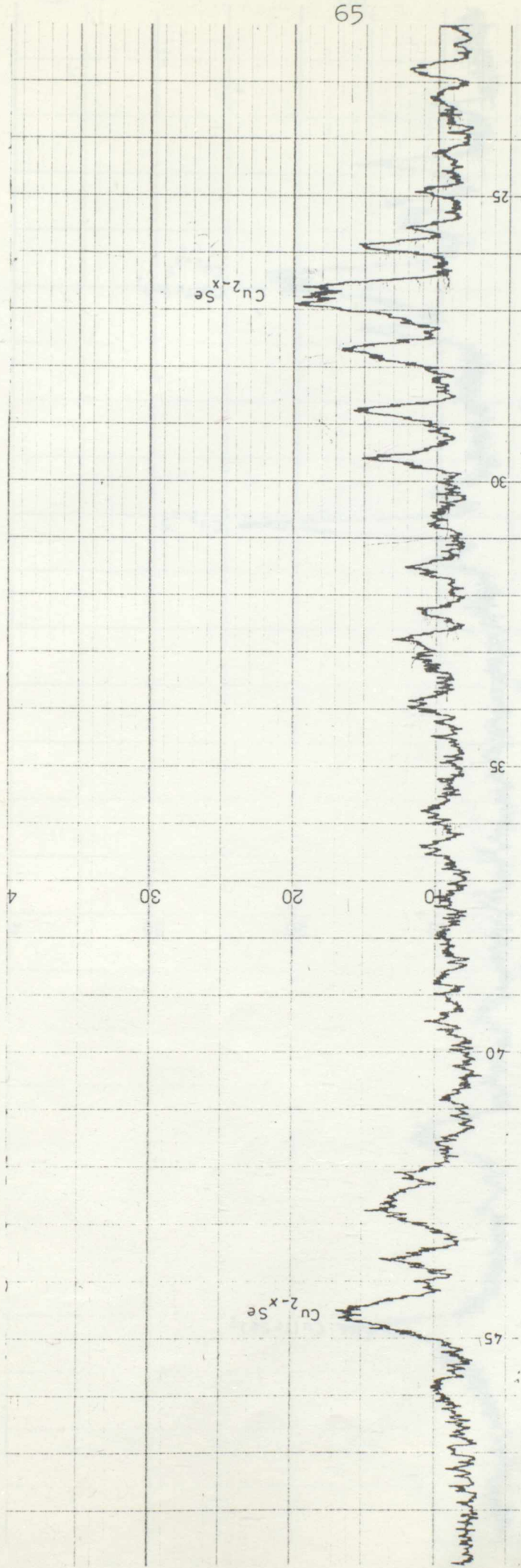
miştir. 4 saat sonra hava kullanılarak ortalama % 95 bakır çözünürlük oranına ulaşılırken, oksijen kullanımı durumunda verim ortalama % 98 olarak tespit edilmiştir. İlk deneyde, artıktaki yaklaşık olarak % 4 bakır bulunmasına karşın oksijen kullanılarak yapılan ikinci deney sonunda artıktaki bakır % 2 gibi oldukça küçük bir değere düşmüştür. Bulunan bu değer Doré ergitmesi kademesinde de istenilen sınırlar içerisindedir.

6. ÖNERİLER

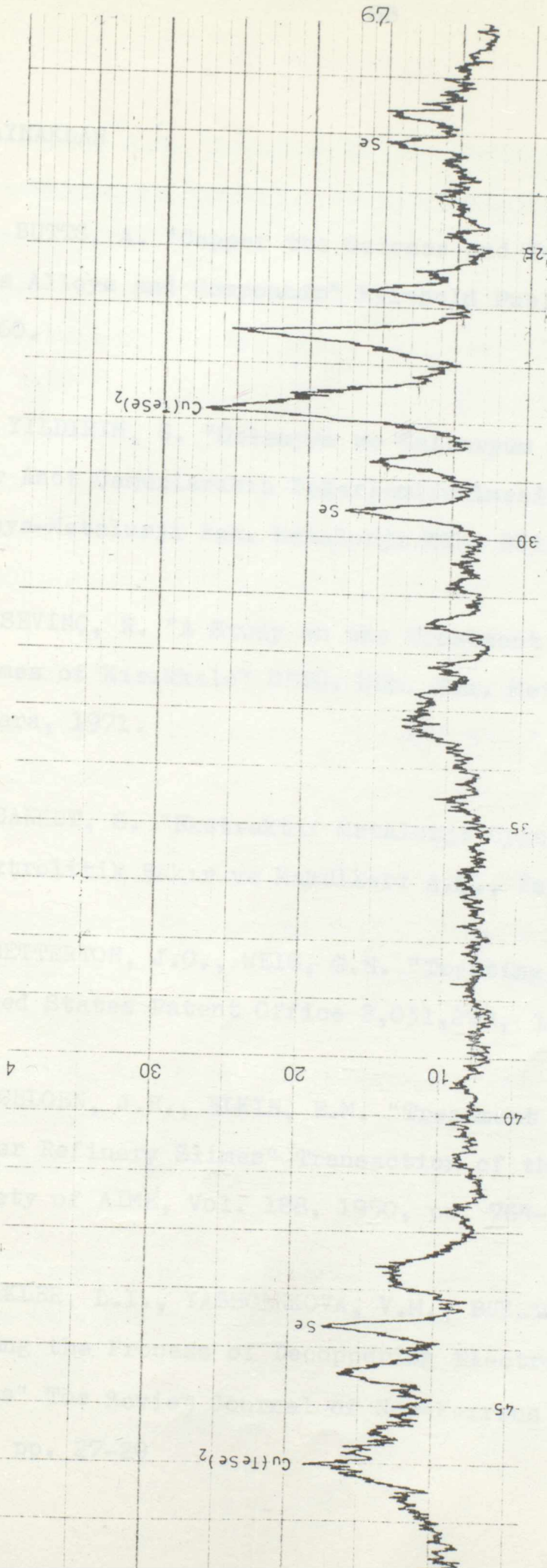
Yapılan deneyler sonucunda, bakır anot çamurlarındaki bakırın çözünürlüğü açısından oldukça olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle elde edilen sonuçların endüstriyel alanda kullanımı önem kazanmaktadır. Uygulanan deneysel yöntemin, endüstriyel çapta uygulanabilirliğinin saptanması açısından önce pilot çapta denenmesi gerekir. Pilot çapta yapılacak deneyler sonucunda da aynı başarı elde edilirse, bakır anot çamurlarından yalnızca bakırın geri kazanımının dahi ülke ekonomisine büyük yararlar sağlayacağı açıkça görülmektedir. Bu durum dikkate alındığında, çalışmaların pilot çapta başlamasının gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Deneyler sonunda artıktaki kalan bakır miktarının Doré eritmesi işlemi için istenen % 3 değerinden düşük olması çamurdaki kıymetli metallerin kazanılmasına yönelik çalışmalara olanak tanımaktadır. Bu durum, bakır kazanımından sonra kıymetli metallerin kazanılmasına yönelik çalışmaların da başlamasının gerekliliğine dikkati çekmektedir.

Yukarıda yapılması önerilen çalışmaların yanı sıra gerek bakırın gerekse diğer çamur bileşenlerinin basınç altındaki davranışları otoklavda basınç altında yapılan çalışmalarla incelenmelidir.



Ek 1. Kaynar su ile yıkanıp kurutulmuş çamurun faz bileşenleri analizi



Ek 3. Demir(III)sülfat ilave edilmiş % 10'luk sülfat asidi çözeltisinde
hava kullanarak 4 saat süren liğ işlemi sonunda elde edilen artığın
faz bileşenleri analizi

KAYNAKLAR

1. BUTTS, A. "Copper the Science and Technology of the Metal, Its Alloys and Compounds" Reinhold Publishing Co., New York, 1960. Leam Engineers, Inc., New York, 1973.
2. YILDIRIM, G. "Selenyum ve Telluryum Bakımından Zengin Bakır Anot Çamurlarının Değerlendirilmesi" Doktora Tezi, İTÜ. Kimya-Metalurji Fak. Metalurji Müh. Böl., İstanbul, 1982.
3. SEVİNÇ, N. "A Study on the Treatment of Copper Refinery slimes of Kırıkkale" ODTÜ. Müh. Fak. Metalurji Müh. Böl., Ankara, 1971.
4. CANKUT, S. "Ekstraktif Metalurji Uygulaması; Bakır" Rabak Elektrolitik Bakır ve Mamülleri A.Ş., İstanbul, 1973.
5. BETTERTON, J.O., WEIS, G.H. "Treating Copper Anode Mud" United States Patent Office 2,031,299, 18 February 1936.
6. SCHLOEN, J.H., ELKIN, E.M. "Treatment of Electrolytic Copper Refinery Slimes" Transaction of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 188, 1950, pp. 764-776
7. MEKLER, L.I., YASHCENKOVA, V.M., BUKETOV, E.A. "Intensifying the Process of Decoppering Electrolytic Copper Slimes" The Soviet Journal of Non-Ferrous Metals, No. 7, 1970, pp. 27-29

8. LEIGH, A.H. "Precious Metals Refining Practice" *Transactions of the International Symposium on Hydrometallurgy, Chicago, Illinois, February 25-March 1, 1973, Editors: EVANS, D.J.I., SHOMAKER, R.S., The American Institute of Mining, Metallurgical, Petroleum Engineers, Inc., New York, 1973.*

9. YILDIRIM, G. "Selenyum ve Telluryum Bakımından Zengin Bakır Anot Çamurunun Konsantre Sülfat Asidinde Çözündürülmesi" 4. Ulusal Metallurji Kongresi, Ankara, 22-25 Ekim 1986 TMMOB Metalurji Müh. Odası, Cilt 1.

10. HEBERLEIN, M.F.W. "Removal of Selenium and Tellurium from Copper Electrolysis Sludges" *Metal und Erz* 30(1933), pp. 363-366

11. TSEFT, A.L., RUSINA, L.D. "Hydrometallurgical Treatment of Slime from Copper and Nickel Electrolysis" *Chemical Abstracts, Vol. 55, No. 10, 1960, p. 10259*

12. ÇOBAN, A. "Anot Çamurlarından Bakırın Kazanılması" Yüksek Lisans Tezi, İTÜ. Kimya-Metalurji Fak. Metalurji Müh. Böl., İstanbul, 1975.

13. ALA, F. "Anot Çamurlarından Bakırın Kazanılması" Lisans Tezi, İTÜ. Kimya-Metalurji Fak. Metalurji Müh. Böl., İstanbul, 1975.

14. NARAICHIRO, A., KUNITOMI, W. "Formation of Silver Selenide and Copper Silver Selenide in Copper Electrolysis Sludge" Nippon Kogyo Kaishi, 87(1004), 1971, pp. 767-772 Through Chemical Abstrac: 76: 67268 f.
15. COOPER, W.C. "Tellurium" Von Nostrand Reinhold Co., New York, 1971, pp. 14-48
16. SOSHNIKOVA, L.A. "Processing Zambian Electrolytic Copper Slimes" The Soviet Journal of Non-Ferrous Metals, Vol. 13, No. 4, 1972, pp. 97-99
17. LAPEE, R.J. "Copper Refining at the Anaconda Co." Transaction of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 224, 1962, p. 231
18. SEVRYUKOV, N., KUZMIN, B., CHELISHCHEV, Y. "General Metallurgy" Translated from the Russian by KUZNETSOV, B., Mir Publishers, Moscow, 1969, p. 176
19. GLAZUNOV, A. "Anodes Slimes Formation During the Refining of Copper" Chemical Abstracts, Vol. 34, No. 8, 1939, p.943
20. ESIN, o.A. "Formation of Anode Sludge in Electrolysis of Copper" Chemical Abstracts, Vol. 26, No. 1, 1932, p.4850
21. HENNING, U., PAWLEK, F. "Untersuchungen Über die

Konstitution von Kupferelektrolyseanoden" Erzmetall
12(1960)H.5, ss 205-212

22. HABASHI, F. "Principles of Extractive Metallurgy"
Hydrometallurgy, Vol. 2, Gordon and Breach Science
Publishers, New York, 1970, p. 139

23. KRYSTYNA, K., LUCJAN, K. "Influence of Chemical
Composition of Anode Copper on Passivation and on the
Structure of Anode Slime Layer" Chemical Abstracts, Vol. 75
No. 8, 1971, p. 57920

24. SING, N., MATHUR, S.S. "Recent Trends in Extraction of
Selenium, Tellurium from Electrolytic Copper Slimes" NML
Technical Journal, 1970, pp. 101-110

25. NIKITIN, M.B., POLIEVSKII, L.N., SAL'DAU, E.P.,
MASLENITSKII, I.N. "Form in Which Platinoids are Found in
Nickel Anode Slimes" The Soviet Journal of Non-Ferrous Metals
Vol. 12, No. 1, 1970, p. 13

26. YUN, A.A., POMOSOV, V. "Constitution under Which Floating
Slimes form During Electrolytic Refining of Copper" The
Soviet Journal of Non-Ferrous Metals, Vol. 12, No. 4, 1970,
p. 29

27. Ullmann Encyklopadie der Technischen Chemie, bd. 11,
s. 249, bd. 15, s. 649, (1960)

28. DE DECKER, T., BACKX, A., VON PETEGE, A. "Leaching of Copper Refining Slimes" Metallurgie Hoboken Overpelt Research Laboratory, Olen, Belgium (Internal Rep. Unpublished)

29. "Extraction of Copper from Anode Sludge by Treating with Sulfuric Acid Solution Containing Ferric Ions" Nippon Mining Co., 11.06.73. J.A.-064761 M 25 (19.12.74), pp. 226-237

30. LOUTFY, R.O., BRAUCHA, N.R. "Electrowinning of Copper in Presence of High Concentration of Iron" United States Patent Office 4,124,460, 9 November 1977

31. YILDIRIM, G., BOR, F.Y. "Hydrometallurgical Treatment of a Copper Refinery Slime Rich in both Selenium and Tellurium" Erzmetall 38(1985), No. 4, pp. 196-199

32. ALEKSEEVA, R.K. "Flotation Beneficiation of Anode Mud from Copper Electrolysis" The Soviet Journal of Non-Ferrous Metals, Vol. 13, No. 11, pp. 9-11

33. FERGUSON, W.C. "Treatment of Electrolytic Slimes" United States Patent Office 1,305,787, 3 June 1919, United States Patent Office 1,305,788, 3 June 1919

34. HEBERLEIN, M.F.W. "Art of Refining Metals" United States Patent Office 2,084,394, 22 June 1937

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Ceyhan'da doğdum. İlköğrenimimi Antalya'da, ortaöğrenimimi Mersin'de tamamladım. 1981 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümüne girdim. 1985 yılında mezun oldum ve aynı yıl Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ana Bilim Dalı Malzeme Programında Yüksek Lisans öğrenimine başladım.

Halen, Yıldız Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana her türlü konuda yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen tez yöneticim Sayın Y. Doç. Dr. Serdar KÜÇÜKKARAGÖZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için olanak sağlayan ve bölüm laboratuvarlarında her türlü cihazdan yararlanma iznini veren Yıldız Üniversitesi Metalurji Müh. Bölümü Başkanı Hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet TOPUZ'a , araştırmalarım sırasında her türlü kolaylığı gösteren Üretim Metalurjisi Ana Bilim Dalı Başkanı Hocam Sayın Doç. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU'na , çalışmalarımda kendisine danıştığım Hocam Sayın Doç. Dr. Şadi KARAGÖZ'e derin teşekkürlerimi sunarım.

Gerek bakır anot çamurunun temininde gerekse X-ışınları difraksiyonu ile yapılan analizler sırasında yardımlarını esirgemeyen Hocam Sayın Y. Doç. Dr. Yılmaz TAPTIK'a özellikle teşekkür etmek isterim.

Deneylerimin yürütülmesi sırasında sürekli öneriler getiren sabır ve anlayışla kimyasal analizleri yapan Sayın Menekşe AKIN'a , yine kimyasal analizler ve deneylerin yürütülmesi sırasında bana yardımcı olan Sayın Binnaz YORUÇ ve Sayın Nilgün KUŞKONMAZ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

