

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROLİTİK BAKIR TASFİYESİNDE KATOTTA METAL
TOPLANMA VERİMİNİN ARTTIRILMASI**

RAKHAT KENZHEBAYEV

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ZEKİ ÇİZMECİOĞLU**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROLİTİK BAKIR TASFİYESİNDE KATOTTA METAL
TOPLANMA VERİMİNİN ARTTIRILMASI**

Rakhat KENZHEBAYEV tarafından hazırlanan tez çalışması __.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Dç. Burcu ÇORBACI
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu çalışmada değerli katkıları ve yardımları ile beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Bölüm başkanı Prof. Dr. Ahmet EKERİM'e ve tüm YTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarına, Sarkuysan fabrikasının Ar-Ge Müdürü Selçuk HARPUT'a, Rafinasyon Müdürü Levent Ş.KULAÇ'a, Musrafa EMİR'e, laboratuvar çalışmalarında yardımda bulunan teknisyen Mehmet ÇALIŞKAN'a, Yahya BAYRAK'a, Alper CANBAY'a, Gürcan KIRNAK'a teşekkürümü arz ederim.

Haziran, 2011

Rakhat KENZHEBAYEV

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatur Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	1
1.3 Bulgular.....	2
BÖLÜM 2	
BAKIR.....	3
2.1 Bakır Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.2 Bakırın Başlıca Kullanım Alanları ve Çevreye Etkileri.....	4
2.3 Bazı Önemli Bakır Mineralleri ve İçerikleri.....	6
2.4 Bakır Üretimi.....	7
2.4.1 Bakır Metalürjisine Genel Bakış.....	8
2.4.2 Bakır Üretim Metotlarına Kısa Bir Bakış.....	9
2.4.2.1 Konsantrasyon ve Redüksiyon.....	10
2.4.2.2 Rafinasyon.....	11
2.5 Bakır Standartları.....	12
2.6 Katodik bakır saflığı.....	13
BÖLÜM 3	
ELEKTROLİZ.....	14
3.1 Elektroliz Teorisi.....	14
3.2 Faraday Kanunu.....	16
3.3 Elektrolizin Uygulama Alanları.....	18
BÖLÜM 4	

ELEKTROLİTİK BAKIR TASFİYESİ.....	19
4.1 Elektrolitik Tasfiye Amacı.....	19
4.2 İşlem Temeli.....	19
4.3 Katot Levhaları.....	23
4.4 Anot Bileşimi.....	24
4.5 Elektroliz Ürünü Karakteristiği.....	25
BÖLÜM 5	
ELEKTROLİT İŞLEMLERİ.....	26
5.1 Empüriteler.....	26
5.2 Elektrolit harcı.....	28
5.3 Elektrolit Bileşimi.....	28
5.4 Elektrolit Sıcaklığı.....	30
BÖLÜM 6	
AYIRAÇLAR.....	32
6.1 Tutkal (zamk).....	32
6.2 Tiyoüre CS(NH ₂) ₂	32
6.3 Klorürler.....	33
6.4 Dozaj Hızı.....	33
6.5 Temin (Verilme) Sistemi.....	33
BÖLÜM 7	
KISA DEVRELER.....	35
7.1 Kısa Devrelerin Belirtileri.....	35
7.2 Kısa Devre Türleri.....	35
7.3 Kısa Devreleri Tespit Etme Yöntemleri.....	38
BÖLÜM 8	
TEKNOLOJİK PARAMETRELER KONTROLÜ.....	40
8.1 Teknolojik Parametreler Listesi.....	40
8.2 Aksaklıkların Tespit Edilmesi.....	42
BÖLÜM 9	
DUMAN ÇÖKTÜRME.....	47
9.1 Köpük.....	47
9.2 Polipropilen boncuklar (BB).....	48
9.3 Bilyalar.....	48
9.4 Mekanik Havalandırma.....	48
BÖLÜM 1	
ELEKTROLİTİK BAKIR TASFİYESİNDE KATOTTA METAL TOPLANMA VERİMİNİN ARTTIRILMASI.....	49
10.1 Katotta Metal Toplanma Verimini Etkileyen Parametrelere Genel Bakış	49
10.2 Sarkuysan Bakır Üretim Fabrikasının Verilerine Göre İnceleme.....	51
10.3 Elektrolit Sıcaklığının Katotta Metal Toplanma Verimine Etkisi.....	56
10.4 Anot Bileşiminin Etkisi ve Anotlara Koyulan Talepler.....	57
10.4.1 Anodun Fiziksel Özellikleri.....	57

10.4.2 Kimyasal Özellikleri.....	58
10.5 Üretim Verimi.....	59
10.6 Elektrolit Bileşiminin Metal Toplanma Verimine Etkisi.....	60
10.7 Elektrolit Dolaşımının Etkisi.....	62
10.8 Sterlite Industries Ltd (Hindistan) şirketinin Chinchpada elektroliz fabrikasında elektrolit içerisindeki empürilerin kontrolü.....	62
10.9 Anot ve elektrolitin kimyasal bileşimini değiştirerek elektrolitteki bizmut ve antimon miktarının kontrol edilmesi.....	65
10.10 Ayıraçlar.....	67
10.10.1 Tutkal (zamk).....	67
10.10.2 Tiyoüre $CS(NH_2)_2$	67
10.10.3 Klorürler.....	67
10.10.4 Ayıraçların Dozaj Hızı.....	67
10.10.5 Ayıraçların Temin (Verilme) Sistemi.....	68
10.11 Kısa devreler.....	68
BÖLÜM 11	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	69
11.1 Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	69
11.2 Deneyin yapılışı.....	70
11.3 Yorum.....	74
BÖLÜM 12	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	78
12.1 Akım Yoğunluğu.....	78
12.2 Elektrolit Sıcaklığı.....	79
12.3 Anot Bileşimi.....	79
12.4 Elektrolit Bileşimi.....	80
12.5 Elektroliz Süresi.....	81
10.6 Ayıraçlar.....	81
KAYNAKLAR.....	82
EK – A	
ÜRÜN YAPIM SIRASINDA KULLANILAN HAMMADDE, YAKIT, ESAS VE YARDIMCI TEKNOLOJİK MALZEME KARAKTERİSTİKLERİ.....	84
A-1 Bakır Elektrolizi Yapıldığı Kısımın Hammadde ve Malzeme Karakteristiği	84
EK – B	
HAMMADDE VE ESAS TEKNOLOJİK MALZEME KARAKTERİSTİĞİ.....	86
EK – C	
BAKIR ÜRETİMİ ELEKTROLİZ BÖLÜMÜNÜN MADDİ BİLANÇOSU.....	88
EK – D	
KATOT ÖZELLİKLERİ.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	91

SİMGE LİSTESİ

mg/m ³	miligram/metre küp
mg/kg	miligram/kilogram
µg/L	mikrogram/litre
g	gram
m ²	metre kare
g/cm ³	gram/santimetre küp
J/g·K	Jul/gram·Kelvin
%	yüzde
V	volt
l/dk	litre/dakika
g/l	gram/litre
°C	santigrat derece
g/t	gram/ton
mm	milimetre
ppm	Parts per million, mg/L veya µg/mL
‘K-G’	kuzey - güney
‘D-B’	doğu – batı
µΩ	mikroOhm
A/m ²	Amper/metre kare
kA	kilo amper

KISALTMA LİSTESİ

WBMS	World Bureau of Metal Statistics
M.Ö	Milattan önce
OFHC	Oxygen-Free High Conductivity
LME	Londra metal borsası
AC	Alternating current
DC	Direct current
SAS	surface-active substance
Std	standart

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Şematik bakır üretim kademeleri.....	8
Şekil 2.2 İSA proses bakır üretim şeması	12
Şekil 4.1 Bakır elektrolizinin şeması	20
Şekil 4.2 Çok elektrotlu sistemde elektrotların yerleşiminin tipik şeması	21
Şekil 4.3 Elektrotların yerleştirilmesi	22
Şekil 4.4 ISAPROCESS™ katot levhası	23
Şekil 7.1 Yakınlık kısa devreleri.....	36
Şekil 7.2 Dentretik kristal büyüme kısa devresi (Growth Short).....	37
Şekil 9.1 Rejenerasyon banyosunda aşırı derecede köpük oluşumu.....	47
Şekil 10.1 Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisine bağlı katot ürün formu.....	50
Şekil 10.2 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre katot üretimi.....	52
Şekil 10.3 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre çalıştığı akım yoğunluğu	52
Şekil 10.4 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre katot akım verimliliği....	53
Şekil 10.5 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre anot artığı oranı.....	54
Şekil 10.6 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre elektrik enerjisinin sarfiyatı.....	54
Şekil 10.7 Üretim miktarı ile akım verimi arasındaki ilişki.....	55
Şekil 10.8 Akım yoğunluğu ile üretim miktarı arasındaki ilişki.....	55
Şekil 10.9 Akım verimi ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki.....	56
Şekil 10.10 Elektrik sarfiyatı ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki.....	56
Şekil 10.11 Anottaki arsenik, bizmut ve antimon miktarı – ortalama aylık göstergeler.....	63
Şekil 10.12 Sterlite Copper fabrikasında elektrolit arıtma ve işleme sisteminin şematik diyagramı.....	65
Şekil 10.13 Elektrolitteki arsenik konsantrasyonunun farklı seviyesinde bizmut ve antimon davranışı.....	66
Şekil 11.1 Kullanılan laboratuvar boyutlu deney cihazı.....	70
Şekil 11.2 Elektroliz sonucunda katotta toplanan bakır.....	71
Şekil 11.3 Katottan sıyrılan bakır.....	74
Şekil 11.4 Akım yoğunluğunun katotta metal toplanma verimine etkisi.....	75
Şekil 11.5 250 A/m ² akım yoğunluğunda katotta toplanan bakır.....	75
Şekil 11.6 Elektrolit sıcaklığının katotta metal toplanma verimine etkisi.....	76
Şekil 11.7 Elektroliz süresinin katotta metal toplanma verimine etkisi.....	76
Şekil 11.8 Akım yoğunluğu ile akım verimi arasındaki bağıllık.....	77
Şekil 11.9 Akım veriminin katotta toplanan bakır miktarına etkisi.....	77

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri.....	6
Çizelge 4.1 Anot bileşimi.....	24
Çizelge 4.2 Katodik bakır özelliği.....	25
Çizelge 7.1 300 A/m ² elektrik yoğunluğundaki amaçlanan parametreler.....	38
Çizelge 8.1 Temel teknolojik parametreler listesi.....	40
Çizelge 8.2 Yaygın teknolojik sorunlar.....	43
Çizelge 10.1 a) Sarkuysan bakır fabrikasının üretim dataları.....	51
Çizelge 10.1 b) Sarkuysan bakır fabrikasının üretim dataları.....	51
Çizelge 10.2 Sterlite Copper fabrikasındaki amaçlanan elektrolit bileşimi.....	64
Çizelge 12.1 Elektrolitin tipik bileşimi.....	80

ÖZET

ELEKTROLİTİK BAKIR TASFİYESİNDE KATOTTA METAL TOPLANMA VERİMİNİN ARTTIRILMASI

Rakhat KENZHEBAYEV

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU

Bu çalışmada elektrolitik bakır tasfiyesinde katotta metal toplanma verimine etki eden parametreler incelenmiştir. Özellikle elektrik akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı, anot ve elektrolit bileşimleri gibi önemli elektroliz parametreleri göz önüne alınmıştır.

Elektrolitik bakır tasfiyesinin endüstriyel boyutlarda gerçekleşmesi Kazzinc, Sarkuysan bakır fabrikaları örneğinde incelenmiştir. Sarkuysan fabrikasının üretim verilerine göre üretim verimini etkileyen parametreler incelenmiştir.

Bu konu ile ilgili literatür taraması ve laboratuvar boyutunda deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu deneysel çalışmada katotta metal toplanma verimine etki eden akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı ve elektroliz süresi gibi önemli parametreler incelenmiştir.

Akım yoğunluğu 125 A/m^2 ve 250 A/m^2 ayarlanarak katotta toplanan bakır miktarı teorik olarak hesaplanıp deney sonucunda elde edilen bakır miktarı ile karşılaştırılmıştır. Elektrolit sıcaklığı 40°C ve 60°C derecelerine ayarlanıp deney sonucunda alınan bakır miktarı karşılaştırılmıştır. Elektroliz süresi yarım ve bir saat boyunca yapılp elektroliz ürünü, katotta toplanan bakır miktarı hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen verilere göre incelenen parametrelerin katotta toplanan bakır miktarına etkisi grafik üzerinde gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrolitik bakır tasfiyesi, elektroliz parametreleri, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı, anot, katot

ABSTRACT

IMPROVEMENT OF METAL COLLECTION PRODUCTIVITY ON CATHODE IN ELECTROLYTIC COPPER REFINING

Rakhat KENZHEBAYEV

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU

Parameters which affects the increase of metal collection productivity on cathode in electrolytic copper refining were researched in this thesis. Especially to paramaters such as electric current density, electrolyte temperature, anode and electrolyte composition were given an attention.

Electrolytic cleaning of copper in industrial scale is discribed on the examples of Kazzinc and Sarkuysan factories. According to production data, collected from Sarkuysan, factory parametres that affect production efficiency were discussed.

Literature review and laboratory experiments were made. According to collected data paramaters, such as electric current density, electrolyte temperature and electrolysis period, which affect metal collection productivity were discussed.

Amount of copper collected on cathode electric current density of 125 A/m² and 250 A/m² is counted and compared to a theoretical number. Amount of copper which was produced during the experiment with electrolyte temperature of 400C and 600C was compared. Amount of copper collected on cathode during electrolysis time of half-an-hour and one hour was counted.

According to a data collected during these experiments the effect of different parametres on an amount of copper collected on cathode results were shown at the diagram.

Key words: Electrolytic copper refining, parametres of the electrolysis, electric current density, electrolyte temperature, anode, cathode.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son 50 yıl içerisinde bakır üretim miktarı her sene ortalama %6 artış göstermiştir. Bu rakam 2009 yılında 18,3 milyon tona ulaşmıştır. Çin, Şili, Japonya ve Rusya dünya bakır üretiminin liderleri olarak biliniyorlar.

En çok bakır Asya'da (%43), Amerika'da (%32) ve Avrupa'da (%19) üretiliyor. Afrika'da bakırın sadece %4'ü, Avustralya'da ise %2 üretilmektedir.

Çin bakır dünya ithalatının birinci sırasındadır, onun tüketim payı %35,6. Ayrıca bakırı çok tüketenler arasında Batı Avrupa ülkeleri (%14,18), Kuzey Amerika ülkeleri (%11,17) ve Japonya (%5,53) bulunmaktadır.

Bakır en çok elektronik ve irtibat alanında (%42), inşaat sektöründe (%28), makine mühendisliğinde (%12), sanayi tesisatında (%9), ayrıca tüketim malları üretiminde (%9) kullanılmaktadır.[1]

2010 yılının mart ayı itibariyle dünyada bakır kıtlığı gözleniyor. Uluslararası bakır araştırma grubu (ICSG) verilerine göre, 2010 yılının mart ayından haziran ayına kadar bakır tüketimi bakır üretim miktarını aylara göre böyle aşmış 116 bin ton, 72 bin ton, 97 bin ton ve 84 bin ton.

World Bureau of Metal Statistics (WBMS) verilerine göre 2010 yılının ocak-haziran aylarında rafine bakır tüketimi üretiminden 128 bin ton aşmış. Bu aylar içerisinde dünyada maksimum bakır fazlalığı şubatta (+164 bin ton), maksimum kıtlığı ise mayıs ayında (-220 bin ton) olmuş.[2]

Bu verilere göre ileride elektrolitik bakır talebi daha da artacaktır. Bakırın elektronik alanında daha çok kullanıldığı için, elektrolitik bakır üretimi çok önem taşıyor. Bu çalışmada elektrolitik bakır tasfiyesi sırasında katotta metal toplanma verimine etki eden faktörler incelenmiştir. Bununla birlikte toplanan metalin kalitesine etki eden faktörler de göz önüne alınmıştır.

BÖLÜM 2

BAKIR

2.1 Bakır Hakkında Genel Bilgi

Bakır (İngilizce *copper*, Almanca *Kupfer*, Fransızca *cuivre*), 1B geçiş grubu elementi. Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Simyacılar tarafından Venüs aynası ile gösterilmiştir.

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektrikçi diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması ve
3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapmasıdır.

İşlenmemiş bakır şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Hidrotermal orijine sahip, emprenye olmuş bakır yatakları. Bunlara porfir yatakları da denmektedir. 1970 yılı itibarıyla Dünya üretiminin yaklaşık %50 si bu çeşit yataklardan elde edilmiştir. Bu tip yataklara ABD, Şili, Peru ve Kanada'da rastlanmaktadır [3].
- Sedimenter yapıdaki maden yatakları. Kalker veya dolomit mineralleri içinde bulunurlar. Daha ziyade orta Afrika'da rastlanır. Dünya bakır üretiminin %17 si bu yataklardan sağlanır [3].

- Sıvı magma asıllı maden yatakları. Bakır ile birlikte çoğu zaman nikel de taşırılar. Bunlara volkanik-sedimenter yataklar da denir. Dünya'nın birçok ülkesinde, özellikle Kanada, Avustralya ve pek çok Avrupa ülkesinde rastlanılır [3].

2.2 Bakırın Başlıca Kullanım Alanları ve Çevreye Etkileri

- Elektrik ve elektronik sanayi
- İnşaat Sanayi
- Ulaşım Sanayi
- Kimya
- Kuyumculuk
- Boya sanayi

İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile arttırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir [6].

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir.

Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vd.) değişik amaçlı kullanılmaktadır [7].

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından "Atmofil" (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır "Lithofil" (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir.

Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1'i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çökler [7]. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 – 50 mg/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/litre'dir. Doğal

suların pH değerine bağılı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çökelir ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16–5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2–740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirlenmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2–250 mg/kg) seviyelerindedir [8].

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliğı gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır [7]. Örneğın, % 1–20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı “Bordo-Karışımı” olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir.

Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğın elmada ortalama 0,1–2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değeri 3,7–5,0 mg/kg’a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3–19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200–400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağılı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır [8].

Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortama 50–120 mg bulunan bakır, amino asitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez öğesidir. Birçok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir [7].

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklerle kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir [9]. Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LDLo, 100 mg/kg’dır, ancak 600 mg/kg’a kadar emilim

olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için MAK ve TLV değerleri 1 mg/m³'dür.

Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6–10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür [10].

2.3 Bazı Önemli Bakır Mineralleri ve İçerikleri

Tabiatta %0,0055 oranında yer kabuğunda bulunan bakır, bu özelliğine rağmen çok iyi maden yatağı oluşturabilmektedir. Bakır mineralleri içerdikleri elementlere göre birkaç sınıfta incelenirler. Bunlar nabit bakır mineralleri, kükürt içeren sülfürler, oksijen içeren oksitler, arsenik ve antimon içeren diğer bakır mineralleri olarak dört grupta incelenirler [4,5].

Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri.

Mineral	Formül	%Cu	%Fe	%S	%As	%Sb
Nabit Bakır	Cu	99,9	00,1			
Sülfürler						
Kalkozit	Cu ₂ S	79,8		20,1		
Kovellin	CuS	66,5		33,5		
Kalkopirit	CuFeS ₂	34,6	30,5	34,9		
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	63,3	11,1	25,6		
Oksitler						
Kuprit	Cu ₂ O	88,8				
Tenorit	CuO	79,9				
Malahit	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	57,5				
Azurit	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	55,3				
Krisokol	CuSiO ₃ ·2H ₂ O	36,2				
Kalkantit	CuSO ₄ ·5H ₂ O	25,5				
Brokantit	CuSO ₄ ·3Cu(OH) ₂	56,2				

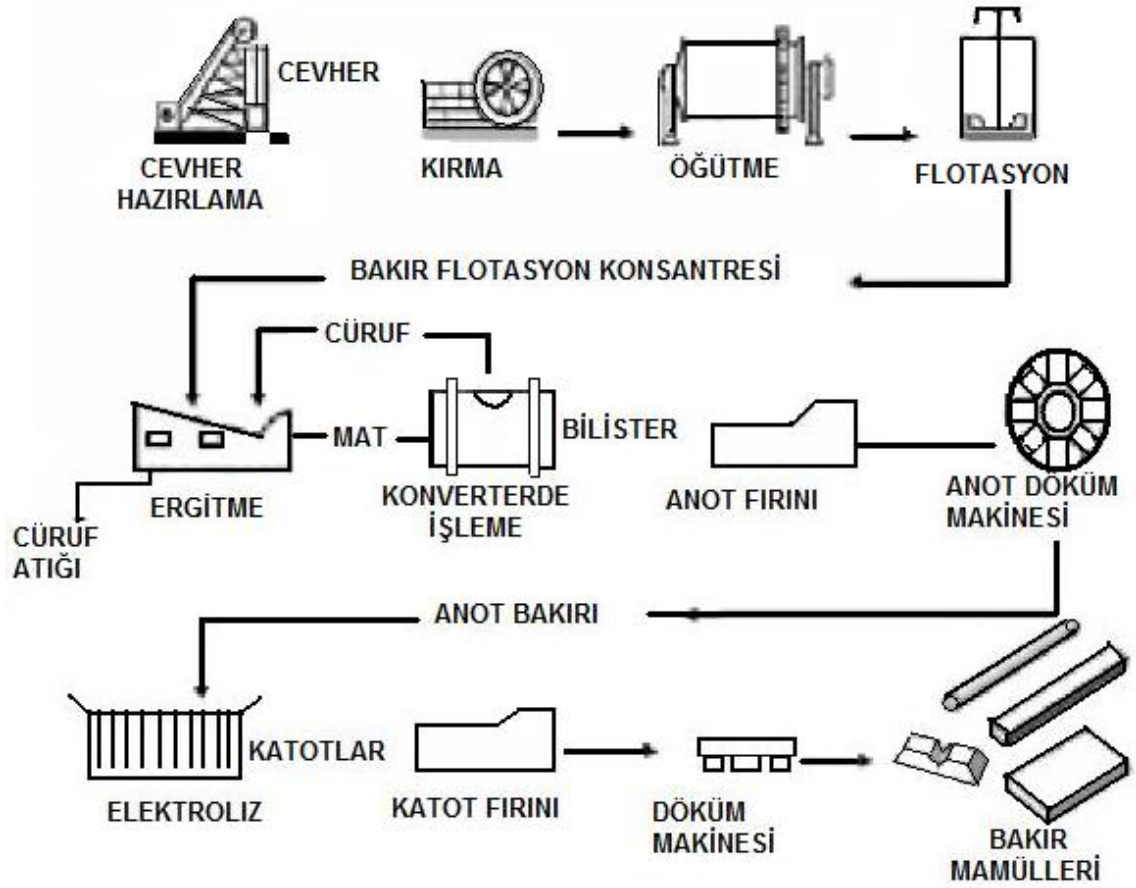
Atakamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59,5				
Kronkit	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	42,8				
Diğerleri						
Enargit	Cu_3AsS_4	48,4		32,6	19,0	
Famatinit	Cu_3SbS_4	43,3		29,1		27,6
Tetrahedrit	Cu_3SbS_3	46,7		23,5		29,8
Tenantit	CuAs_3	52,7		26,6	20,7	

2.4 Bakır Üretimi

Bakır üretim kademeleri şu şekilde özetlenebilir:

- Bakır cevherinin ocaktan çıkarılması ve hazırlanması
- Öğütme
- Flotasyon (zenginleştirme)
- Ergitme ile mat ve cürufa ayrıştırılması
- Konvertörde hava üfleme ile mattan bilister bakır üretimi
- Anot fırınında anot bakıra dönüştürme
- Elektrolizle katot bakır yapımı
- Katot bakırın ergitilerek külçe haline getirilmesi ve satışa sunulması

Bakır üretiminin bu kademeleri şematik olarak şekil 2.1’de gösterilmiştir [11].



Şekil 2.1 Şematik bakır üretim kademeleri

2.4.1 Bakır Metalürjisine Genel Bakış

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

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

derecedeki ince öğütmeden mütevellit «toz» durumunda bulunmaları bakımından belirlenirler.

Bahsedilen bu «Bakır Cevherleri» yanı sıra «kompleks cevherler» gittikçe önem kazanan bir durum arz eder. Bakır ile beraber bilhassa Nikel, Kobalt, Kurşun, Çinko v.b. kıymetli mineralleri bünyelerinde bulunduran ve bunların bünyelerine giren veya dissémine olan kompleks cevherlerin işlenmesi büyük zorluklar yaratır. Genellikle uygulanan selektif flotasyon metodu ile bakır ve diğer minerallerin ayırımı yeterince selektif değildir. Bu durum, bu tip cevherlerden üretilen konsantrelerin izabesinde özel metalürjik işlemlerin uygulanmasını gerekli kılar.

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

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

Günümüzde cevherlerden üretilen bakırın 3/4ü sülfürlü cevherlerden elde edilmektedir [12].

2.4.2 Bakır Üretim Metotlarına Kısa Bir Bakış

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

1. Bakırın, içerisinde toplandığı sıvı bir faz üretimi (pirometalürjide mat, hidrometalürjide çözelti); konsantrasyon işlemi.
2. Bakırın metalik hale dönüştürülmesi. (Pirometalürjide redüksiyon veya reaksiyon ergitmesi, hidrometalürjide çökeltme veya sementasyon, elektrometalürjide elektolitik redüksiyon); redüksiyon işlemi.

3. Ham bakırın (Blister, Karabakır, Sementbakır v.b.) saflaştırılması (Pirometalürjide Ateşte Rafinasyon, Elektrometalürjide Elektrolitik) rafinasyon işlemi olarak belirlemek mümkündür [12].

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

2.4.2.1 Konsantrasyon ve Redüksiyon

1. Zengin sülfürlü cevherler parça halinde iseler genellikle doğrudan, toz halinde iseler kısmî oksitleyici bir ortamda aglomerasyon (sinterleme) yoluyla parça haline getirilerek şaft fırınlarında oksitleyici (piritik, yarı piritik) veya nötr bir ergitmeye tabi tutularak;

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

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

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

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

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

Çözümleme işlemi çözelti arınması, temizlenmesi ve benzeri lüzumlu çalışmalar takip eder. Metalik bakıra geçiş kademesi olan redüksiyon işlemi, uygun maddelerle bakırın çöktürülmesi (genellikle demir vasıtasıyla sementasyon) veya çözünmeyen anodlar kullanılarak, redüksiyon elektrolizi yoluyla yapılır. Redüksiyon elektrolizi ürün olarak katot bakır verir.

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

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

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

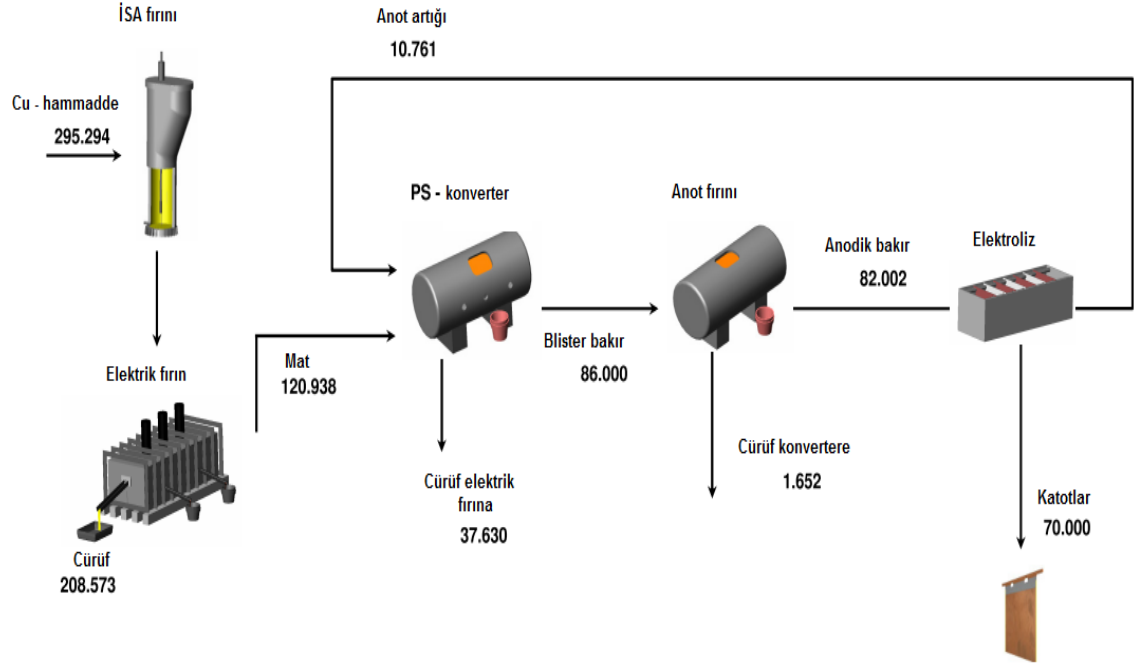
Kompleks cevherlerin basınç altında çözümlemesi yöntemi de artık endüstriyel çapta uygulanan metotlar arasına girmiştir.

Diğer yandan, bakteriler vasıtasıyla kimyasal işlemlerin gerçekleştirilmesi kısmen uygulanmakta olan yöntemlere dahil edilebilir [13].

2.4.2.2 Rafinasyon

Katot bakır dışındaki metalik bakır (sèment bakır, kara bakır, blister bakır) endüstride metalik malzeme olarak kullanılabilme olanağına, bir anlaştıma işleminden sonra kavuşurlar. Bu işlem genellikle selektif oksidasyonla empüritelerin ayrılması ve bakırın tekrar redüksiyonu olan kademeleri kapsayan «ateşte rafinasyon» ile başlar. Rafine bakır, bu işlemin ürünü olarak satılabilir. Daha saf üretim ve özellikle asal metallerin kazanılması için rafine bakır anot şekline dökülerek, bakır sülfat elektrolit ihtiva eden bir sistemde «rafinasyon elektrolizine» tabi tutulması gerekir. Katot bakır bu işlemin satılabilir ürünüdür. Elektrolitik bakırın asıl büyük miktarının piyasaya arzı wirebar, blum, kütük v.b. şekillerde dökülmüş olarak yapılır [13].

İSA prosesi kullanılan yılda 70000 ton bakır katot üretiminin şeması şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 İSA prosesi bakır üretim şeması

2.5 Bakır Standartları

- Blister bakır: %97-98 saflıktadır. Fe, S, Au, Ag, Se, Te ve Ni içerir.
- Elektrolitik bakır: %99,9 saflıkta olması istenir.
- Ateşte rafine edilmiş bakır: %99,9 saflıkta olması istenir.
- OFHC (Oxygen-Free High Conductivity, oksijensiz yüksek iletkenlikte) bakır: %99,99 saflıkta olması istenir [3].

Bakır, çeşitli piro, hidro ve elektrometalurjik metotların kullanılmasıyla cevherlerinden saf olarak üretilmektedir. Pirometalurjik metotlar, sülfürlü, oksitli ve nabit bakır cevherlerine, hidrometalurjik metotlar ise düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerine uygulanır. Elektrometalurji metotları da yukarıdaki yöntemlerin son kademesi olarak her ikisine de uygulanır. Böylece, pirometalurji metotlarıyla elde edilen saf olmayan bakır, elektrolitik arıtmaya tabi tutularak saf katot bakıra çevrilir. Benzer şekilde hidrometalurjik yollarla sulu çözeltiye alınan bakır, elektrokazanım yoluyla katotta saf

olarak toplanabilmektedir. Dünya bakır üretiminin %80'i sülfürlü cevherlerden yapılır [3].

2.6 Katodik bakır saflığı

Bakır arıtma tesislerinin çoğu Londra metal borsası (LME) ile veya ABD Ticari borsası (COMEX) ile bağlıdır. Bu yüzden onlar özel saflıkta katot üretilmeleri gerekiyor. British Standard Copper Refinery Shapes standardına göre kirleten(istenmeyen) maddelerin toplam miktarı (oksijen hariç) 65/1000000 olmalıdır [14].

Zamanımızda bu saflık seviyesi minimum ulaşılabilir seviye olarak kabul edilir.

BÖLÜM 3

ELEKTROLİZ

3.1 Elektroliz Teorisi

Elektroliz – bir elektrolit ile temas halinde bulunan elektrotlara dışarıdan bir elektromotor kuvvet uygulayarak kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştirilmesi şeklinde tanımlanır. Burada elektrik enerjisi yardımıyla kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilir. Elektroliz hücreleri bir elektrolit ile temas halinde bulunan iki veya daha fazla elektrottan oluşur ve elektrotlar bir doğru akım kaynağına bağlıdır. Bağlantı anodun pozitif katodun negatif yükleneceği şekildedir. Yani elektrot dışında elektronlar anottan katoda elektrolit içinde ise katottan anoda doğru akarlar. Devreye akım verildiğinde çözeltideki negatif yükler pozitif kutup olan anoda, pozitif yükler ise negatif kutup olan katoda yönelirler.

Elektroliz işleminde meydana gelen olaylar anodik ve katodik tepkimeler olup bunlar anotta yükseltgenme (oksidasyon), katotta ise indirgenme (redüksiyon) şeklindedir. Genel olarak üç çeşit elektroliz vardır. Bunlar rafinasyon, indirgenme ve ergimiş tuz elektrolizidir. Rafinasyon elektrolizi çözünebilir anotlarla yapılan elektroliz işlemine en güzel örnektir. Rafinasyon elektrolizinde anot ve katot aynı metalden oluştukları için parçalanma voltajı teorik olarak sıfırdır. Uygulanan hücre voltajı bu nedenle sadece elektrolitin direncinin biraz üstünde olmalıdır. Rafinasyon elektrolizini tarif edecek toplam bir reaksiyon anlamsızdır.



Anotta oluşan bir kısım bakır iyonları disproporsiyonlaşır. Burada oluşan bakır toz halinde anot yüzeyinde ve yüzeyden ayrılarak banyonun dibinde anot çamurunda birikir. Pb, Sn, Sb ve Bi anodik olarak çözünürler fakat elektrolit içinde oluşturdıkları

bileşikler nedeniyle şlam şeklinde yüzerler ve mekanik olarak katot kirliliği yaratabilirlerse de genelde çökerler ve anot çamuru içinde birikirler. Anodik olarak çözümlendirilemeyen Au, Ag, ve Pt gibi elementler anodun yenilmesine paralel olarak anottan ayrılıp banyo dibine inerler ve burada anot çamuru içinde birikirler. Ortalama olarak Au, Ag, Se, Te ve Pb %98 oranında, Sb %60 civarında anot çamuruna geçer. Anot bileşimindeki nikelin %5'i çözünmez ve bakır-nikel karışık kristali halinde anot çamuruna geçer. Aynı şekilde $3 \text{Cu}_2\text{O} \cdot 4\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 'de büyük oranda çözünmeden anot çamuruna gider. Üçüncü grup metaller de bakırla karışık kristal halinde bulunurlar ve anodik çözünme potansiyeli bakıra yakındır. Ancak bu metaller çözünseler bile daha sonra sementasyon sonucu anot çamuruna giderler. Örneğin, gümüş:



Dördüncü grupta yer alan metallerden Se ve Te'nin Cu_2S ve Cu_2Te halinde anot bakırında bulunduğu ve çözünmeden direkt anot çamuruna geçtiği kabul edilir. Kalay ise bakırla intermetalik bileşik olmasına rağmen tamamen çözünür, ancak CuSO_4 'lı çözeltilerde çözünürlüğü çok az olduğundan aşağıdaki tepkime uyarınca hidroliz olarak anot çamuruna geçer:



Kurşun direkt olarak çözünmeyen PbSO_4 oluşturarak anot yüzeyinde kalır. Anot bakırı fazla miktarda kurşun içerirse oluşan PbSO_4 yüzeyi tamamen kaplayarak anodun pasifleşmesine neden olur.

Rafinasyon ve indirgenme elektrolizleri arasındaki temel fark anot tepkimeleridir. Rafinasyon elektrolizinde anot olarak kullanılan malzeme oksitlenip çözeltiliye geçerken, indirgenme elektrolizinde çözünmeyen anotlar kullanılır. Çözünmeyen anotların indirgenme elektrolizindeki görevi iletkenliği sağlamaktır ve yüzeyinde oksijen çıkışı meydana gelir.

Oksitli bakır cevherlerin doğrudan, diğerlerinin bir ön işleminden sonra veya bakteriler yardımıyla çözümlendirilmesi sonucu değişen derişimlerde elde edilen sülfatlı çözeltilerden bakırın kazanılmasında uygulanan yöntemlerden bir tanesi de indirgenme elektrolizidir. indirgenme elektrolizinde katot ve anot reaksiyonu ise şu şekildedir:





İndirgenme elektrolizinde satılabilir kalitede katodik bakır üretimi elektrolitteki bakır derişimi litresinde 15 g civarına ininceye kadar mümkündür. 15 g'dan 8 g'a kadar olan derişimlerde yine satılabilir fakat toz veya sünger halde bakır üretilebilmektedir. Bu satılabilirlik sünger bakırın anot fırınında işleneceğı açısından geçerlidir.

Bir elektroliz olayında elektrolizin hangi şartlarda nasıl gerçekleşeceğı, hangi tip anot ve katotlara nasıl tepki vereceğı, uygun sıcaklık, akım şiddeti ve gerilim değerlerinin neler olacağı bazı parametrelere bağlıdır. Bu parametrelerden bir tanesi polarizasyondur. Elektrolizi gerçekleştirmek için gerekli olan potansiyel teorik olandan daha yüksek olmak zorundadır. Teorik değer ile pratikte uygulanan değer arasındaki fark fazla voltaj adını alır. Elektrolizde katotta indirgenmeyi gerçekleştirmek için bu fazla voltaj değerlerini aşmak gerekir ve sisteme verilmesi gereken fazla voltajların tümü polarizasyon adını alır.

Anot ve katot polarizasyon toplamına parçalanma voltajı da denir. Diğer bir deyişle elektrolizin gerçekleşmesi için sisteme verilmesi gereken en düşük potansiyel değeridir.

Bu değer en az indirgenecek iyonun EMK değerine eşittir.

Termodinamik hücre potansiyelinin uygulanması ile bir elektroliz işleminin gerçekleşmeyeceğı sisteme bazı fazla voltajların da verilmesi gerektiğı yukarıdaki açıklamalarda belirtilmiştir. Bu fazla voltajlara ilaveten devredeki dirençleri aşabilecek ilave voltaja da ihtiyaç vardır. Bu dirençlerin başında anot -katot arasındaki elektrolitin direnci gelir. Elektrolitin direnci R , akım I olarak alınırsa Ohm kanunu gereğince uygulanacak potansiyel $I \cdot R$ büyüklüğündedir. Elektroliz esnasında ulaşılması gereken hücre voltajı, tüm fazla voltajlar, parçalanma voltajı ve dirençten kaynaklanan potansiyel düşüşlerin toplamına eşittir [15].

3.2 Faraday Kanunu

Bir elektroliz olayında kullanılan elektrik enerjisi ile yapılan kimyasal iş arasındaki ilişkiler Faraday Kanunu ile belirlenir.

$$m = \frac{A \times I \times h \times t}{z \times 96500} \quad (3.7)$$

m : indirgenen metal miktarı (g)

A : indirgenen metalin mol ağırlığı

I : devreden geçen akım (A)

t : zaman (s)

h : akım verimi (%)

z : elektron sayısı

96500 : Faraday sabiti

Parçalanma voltajı, elektrolizin gerçekleşebilmesi için, yani örneğin bakır iyonlarının katotta toplanabilmesi için gereken en düşük potansiyeldir ve anotla katot polarizasyonlarının toplamına eşittir.

Ohm kanunu gereğince kablo bağlantılarında ve elektrot-kablo temas noktalarında, sistemden geçen akım miktarı ile doğru orantılı olarak direnç ortaya çıkar, bu direnç potansiyel düşüşlerine yol açar. Elektroliz sırasında ulaşılması gereken hücre potansiyeli bunların toplamına eşittir.

$$U_H = U_Z + h_T + I \cdot R \quad (3.8)$$

U_H : hücre potansiyeli (V)

U_Z : parçalanma potansiyeli (V)

h_T : tüm fazla voltajlar (V) (derişim, aktivasyon, difüzyon, kristalizasyon vb.)

I: akım (A)

R: elektrolit direnci (Ohm)

Voltaj arttıkça akım yoğunluğu da artmakta fakat belli bir noktadan sonra voltajın artması akım yoğunluğunda hiçbir değişikliğe sebep olmamaktadır ve bu akım değerine limit akım denmektedir. Limit akım uygulanabilecek maksimum akımdır. Genellikle limit akımın üçte biri değerinde çalışılmaktadır. Rafinasyon elektrolizinde aynı bir çözeltiye temas halinde olan aynı bir metal hem anotta hem katotta bulunduğundan, hücrenin elektromotor kuvveti pratik olarak sıfırdır, yani potansiyel farkı oluşmaz. Elektroliz sırasında indirgenecek metal iyonlarının çözeltinin iç taraflarından katot yüzeyine gelmeleri difüzyon, konveksiyon ve migrasyon yolu ile gerçekleşir. Katodun hemen yakınında metal iyonlarınca fakirleşmiş bir bölge oluşur. Buna "difüzyon tabakası" (Nernst diffusion layer) denmektedir. Bu tabaka kalınlığı elektrolizdeki akım şiddetine bağlı olmayıp, hücre potansiyelini arttırmak suretiyle akım yükseltildiğinde faz sınırındaki derişim düşmektedir [15,16].

3.3 Elektrolizin Uygulama Alanları

Elektroliz, öncelikle, elektrolizle metalürjilerde, metallerin hazırlanmasında (çözünmez anot) ya da arıtılmasında (çözünür anot) kullanılır. Elektroliz, ayrıca, galvanoplastide, bir elektrolitik metal birikimiyle metal birikimiyle döküm kalıbına biçim vermede aşınmaya karşı korumada ve bir metal çökeltisiyle metallerin kaplanmasında (sözelimi, nikel kaplama, çinko kaplama, kadmiyum kaplama, krom kaplama, gümüş ya da altın kaplama) başvuru bir yöntemdir. Arı hidrojen, özellikle, suyun elektroliziyle elde edilir. Öbür uygulamaları arasında, gaz üretimi (klor), metal üstünde koruyucu oksitli anot tabakalarının elde edilmesi (alüminyumun, alümin aracılığıyla anotlaştırılması işlemi) elektrolizle parlatma, metallerin katot ya da anot olarak yağlardan arındırılması sayılabilir. Elektroliz, akım şiddetlerinin, özellikle de voltametrelerdeki akım miktarlarının ölçülmesine de olanak verir. Sürekli akım yardımıyla, organik dokuların ayrıştırılmasına dayanan tedavi elektrolizi, cerrahide sinir uçlarının (nöronların), sertleşen ırların, burun deliklerindeki poliplerin yok edilmesinde, sidik yolu (üretre) ya da yemek borusu daralmalarının tedavisinde vb. kullanılır [6].

ELEKTROLİTİK BAKIR TASFİYESİ

4.1 Elektrolitik Tasfiye Amacı

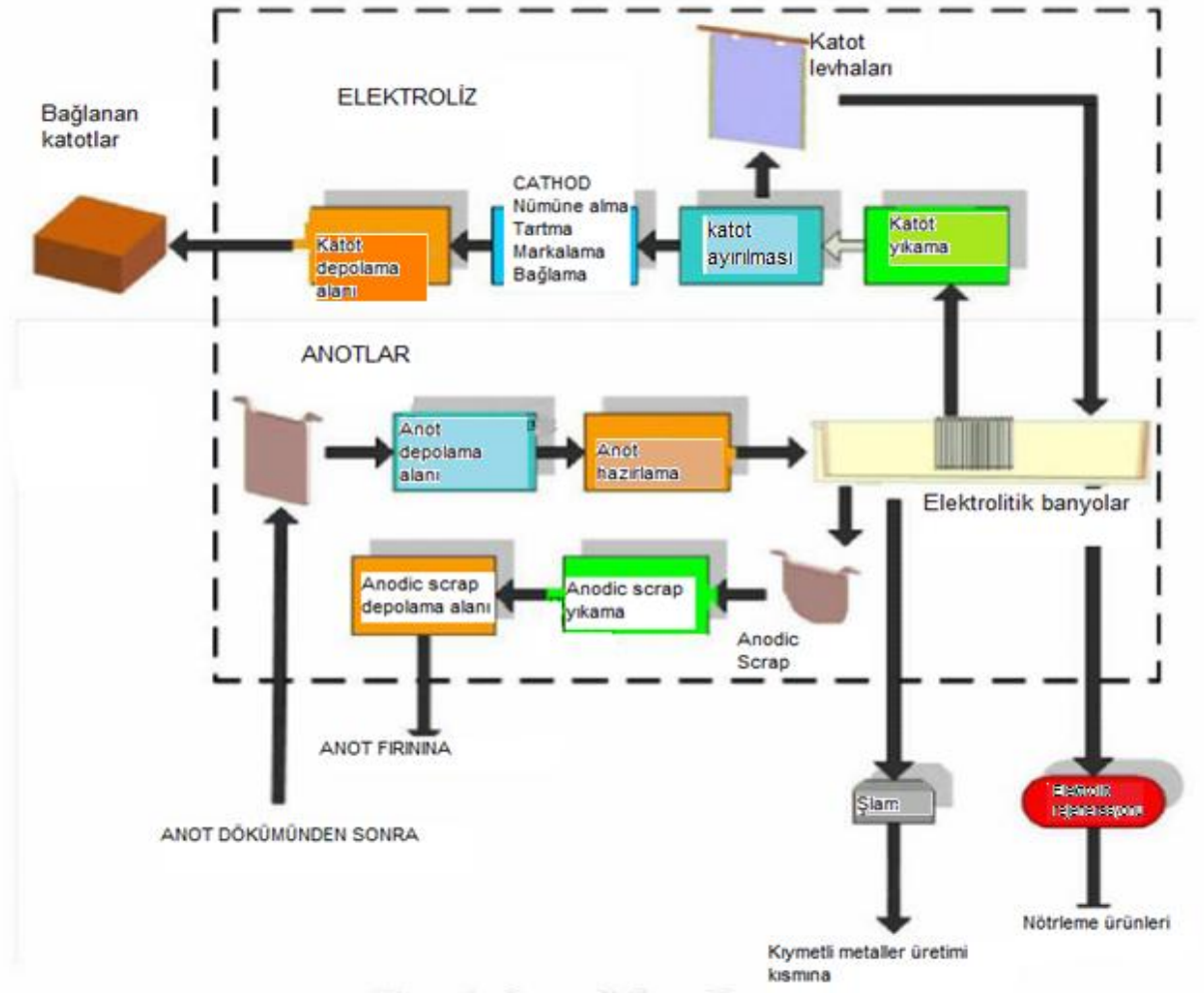
Tasfiye prosesi bakır saflığını %99,3'ten (anot) %99,99 (katot) kadar yükseltir. Bu saflık elektroteknik kullanım için gerekli elektrik iletimini sağlamak için gerekiyor. Saflık, anot bakırındaki kurşun, bizmut, arsenik, antimon, nikel, demir, kobalt, kükürt, selenyum, tellür, oksijen, altın ve gümüş gibi elementlerin neredeyse tam uzaklaştırılması ile gerçekleşiyor.

Bununla birlikte elektrik tasfiye ile ikinci amaca ulaşmak mümkündür – bazı bileşenleri yan ürün olarak çıkarmak, özellikle asil metalleri – gümüş ve altın.

Giriş malzemesi - bileşenlerden oluşan bakır anotlarıdır, arınan (saflaşan) ürün - bakır katotlarıdır. Katotta çöken bakır yoğun (gözeneksiz ve elektrolit kalıntısız), pürüzsüz (üzerine şlam katkıları çökmemesi için) olmalı ve düşük konsantrasyonda empüriler içermelidir. Genellikle bakır katodunun dış görünüşü ile onun saflığı arasında bağ vardır, yani çöken metalin pürüzsüz tabakası katkı maddelerinin düşük sayede olmasını ifade ediyor [14].

4.2 İşlem Temeli

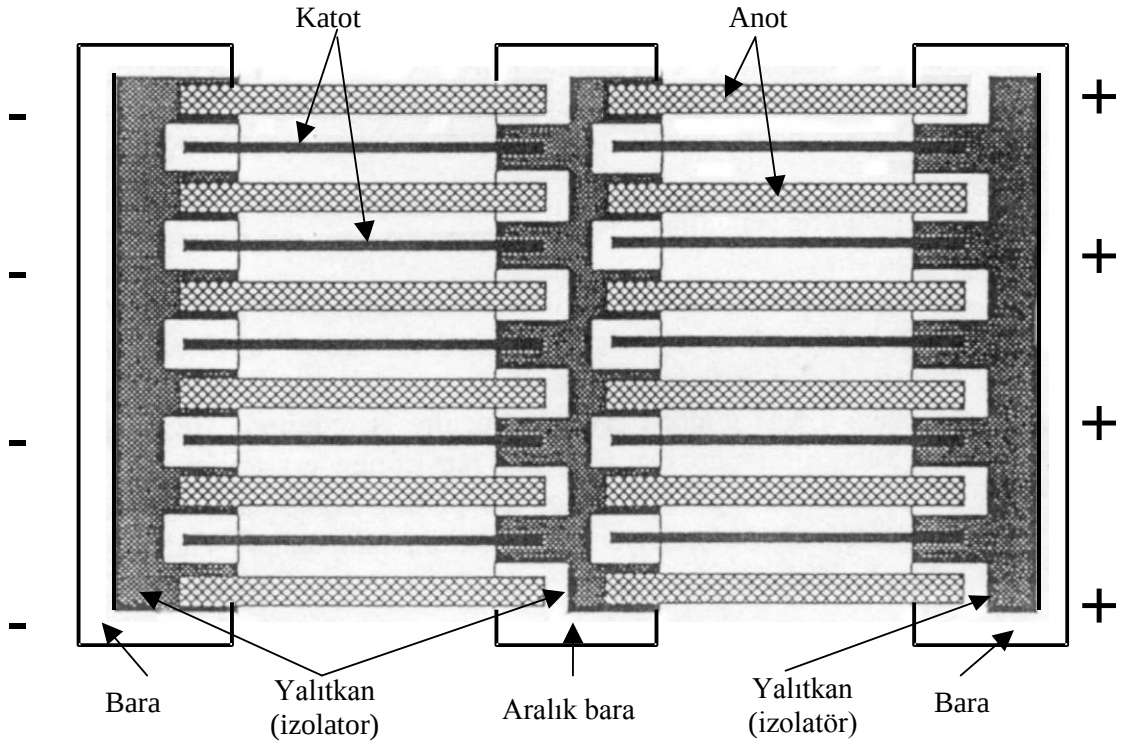
Elektrolitik bakır tasfiyesinin teknolojik şeması şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu teknolojik prosesin tipik özelliği “harcanmayan” katot levhalarını, elektrotları ve ürünleri taşıma otomatik donatımı kullanılan ISAPROCESS™ teknolojisinin uygulanması [14].



Şekil 4.1 Bakır elektrolizinin şeması

Anotlar ve paslanmaz çelikten yapılan katot levhaları elektroliz banyosunda art arda (bir birinden sonra) asılı olarak yerleştirilir. Ve her katot 2 anot arasına her ikisinden aynı mesafede yerleştirilir. (Kazzinc fabrikasında her banyoda 49 katot levhası ve 50 anot kullanılıyor).

Anotların hepsine aynı elektrik potansiyeli veriliyor. Ve katot levhalarının hepsi de aynı, ama daha düşük elektrik potansiyeli altındadır. Bu sistem çok elektrotlu sistemdir (şekil 4.2). Sistemdeki elektrotlar paralel olarak bağlıdır [18].



Şekil 4.2 Çok elektrotlu sistemde elektrotların yerleşiminin tipik şeması (üstten görünüş)

Banyolar sırayla seksiyon (grup) oluşturarak yerleştirilir. Banyolar seksiyonu, elektrotları değiştirmek için veya tamir işlerini gerçekleştirmek için elektriksel olarak izole edilmiş olabilir. Seksiyondaki elektrik akımı aralık baralar yardımı ile banyodan banyoya geçer [14, 20].

Seksiyonlar kendi arasında art arda taşıyıcı baralar yardımı ile bağlanır. Ve bunlar elektrik akımının verilmesini sağlayan redresör (doğrultmaç) ile bağlanır. Redresör, onunla birlikte değişken elektrik akımını (AC) elektrik tasfiyesi için gerekli doğru akıma (DC) dönüştürür. Bütün sistem tek bir devre oluşturur. (Kazzinc'te tek devre kullanılır.) Elektroliz banyoları sudan, bakır sülfatından ve kükürt asidinden oluşan elektrolit ile doludur, onunla birlikte eriyik içerisinde anodik empüriteler bulunur.

Elektrolit banyolardan geçtikten sonra tekrar ısıtılarak yeniden banyolara veriliyor. Prosesin optimizasyonu için elektrolitin belirli bir birleşimi ve sıcaklığı sabit tutuluyor. Resirkülasyon sırasında pürüzsüz ince tanecikli katot çökeltisini elde etmek için elektrolite ayıraçlar ilave ediliyor.

Katot levhalarından bakırın ayrılması genelde elektrolizin 7-12 gününden sonra yapılır. Uygulanan elektroliz süresi farklı yerlerde farklı olur. Kazzinc 3 ayrırmalı 21 günlük anot devresini (döngü) kullanıyor. Böylece katot çökeltisi her 7 günde bir ayrılır.

Anottaki bakırın çözünme ve katot levhasına çökme hızı elektrik akımının değerine bağlıdır. Katot levhaları banyodan bir öğünde birer banyo olarak çıkartılır (şekil 4.3). Sonra katot ayırma makinesinden geçer. Makinede katot levhaları yıkanır ve katot çökeltisi levha üzerinden sökülür (ayırma). Bakır ayırılır, tartılır ve kullanım veya irsal etmek için hazırlanarak bağlanır.

Katot levhaları sonraki çökeltme prosesinde kullanım için banyolara geri gönderiliyor. Bu 1 soyulma olur. Sonraki 1 veya 2 ayırmadan sonra anotların %85'i kullanılır ve onlar banyodan çıkartılır. Bu prosedür 1 anot devresi olur. Anodun çözünmeyen bölümü (kullanılmış anot) ve elektrolitin uzaklaştırılması için yıkanır, ergitilir ve tekrar kullanım için anot dökümüne gönderilir.

Çözünmez katkılar (anot şlamı) banyo dibine çöker. Anotların değiştirildiğinden sonra elektrolit banyo dibinde yerleşen delikten boşaltılır. Şlam özel atık toplama sistemine alınır. Sonra yoğunlaştırma, bakır ayırma, filtreden geçirme, kurutma ve sonraki işleme aşamalarından oluşan şlam işlenmesi gerçekleşir.



Şekil 4.3 Elektrotların yerleştirilmesi

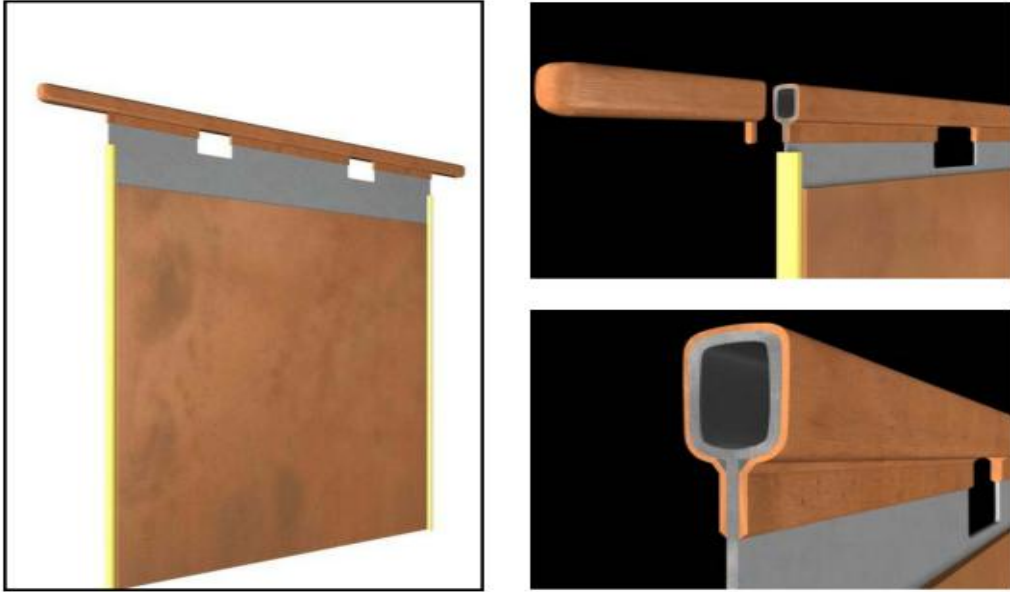
Elektroliz sırasında banyolar anot ve katot levhalarında kısa devreleri bulmak ve onları ortadan kaldırmak için kontrol ediliyor. Kısa devreler elektrik enerjisinin kaybına, katodik bakırda empürite miktarının artmasına neden oluyor. Kısa devreli elektrotlar kızılötesi termometre veya magnetik indüksiyon ölçme yardımı ile bulunur [14].

4.3 Katot Levhaları

Şekilde 4.4'te gösterilmiş, paslanmaz çelikten yapılan ISAPROCESS™ patentli katot levhaları Avustralya'nın Taunsville şehrindeki „Copper Refineries“ fabrikasında yapılıyor. Levhalar kalite kontrolünün sert yöntemleri ile yapılır. Bu yüzey işlemi, düzlük, doğrulu olma ve düşeylik dahil, kesin fiziksel karakteristikleri ve kabul edilebilir sapmaları sağlamak için yapılır.

Birkaç ISAPROCESS™ tesislerinde 15 sene kullanımda olan levhalar halen işe yarıyor. Uzun süreli kullanım tamamen paslanmaz çelikten yapılan konstrüksiyon sayesinde oluyor.

Yüksek elektrik iletkenliği çelikten yapılan asmalı halterlere (çubuk) elektrik yöntemle 2,5 mm kalınlıkta bakırın çöktürülmesi yoluyla ulaşılır. Bakır kaplama asmalı halter ile plaka arasındaki kaynak derzine çöktürülür ve plaka boyuyla aşağı doğru kısmen uzanır. Dolayısıyla plakanın elektrik iletkenliğini iyileştirir, bu asmalı halter ve elektrolit sınırı arasındaki direnç çizgisini düşürmekle ulaşılır. Plakanın yan sınırları plastik zıhlama ile kaplı, alt sınırı ise katodik bakır çökmesini iki ayrı levhaya ayırmak için oluklu (yivli) olarak yapılmış [18, 19].



Şekil 4.4 ISAPROCESS™ katot levhası

4.4 Anot Bileşimi

Çizelge 4.1’de Kazzinc şirketinin elektroliz kısmında elektrolitik bakır tasfiyesinde kullanılan anot bileşimi gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Anot bileşimi

Element	Değeri, ppm
Cu	% 99,31
Pb	1600
As	800
Bi	100
Sb	300
Fe	100
Te	20
Se	20
Ag	1813
Au	160
Zn	100
S	20
O	1300

Yukarıda gösterilen arsenik miktarı, $As/(Sb+Bi)$ kitlesel oranının 2’den fazla olması için ergitme kısmında daha da ilave edilmesini gerektirir. Arsenik, genellikle arsenik içeren hammadde ile ilave edilir.

Düşük miktarda arsenik içeren anodu genelde banyo dibine kötü çöken çamur oluşturması ile çağrıştırır, bu kısa devrelerin çoğalmasına neden olur, bundan dolayı elektrik akımının verimi azalır ve bu metal toplanma verimini ve katot kalitesini etkiler [17,19].

4.5 Elektroliz Ürünü Karakteristiği

Çizelge 4.2 Katodik bakır özelliği

Parametre adı	Ölçü birimi	Değer
Ticari bakır boyutu	m ²	1,1
Bakır yüzdesi	%	99,99
Bakır yoğunluğu	g/cm ³	8,96
Isı kapasitesi (20C den 400C kadar)	J/g·K	0,38

ELEKTROLİT İŞLEMLERİ

5.1 Empüriteler

Elektroliz sırasında anot empüritelerinin davranışları karmaşıktır ve bulunan katkıların birleşimi ve miktarı, anot elde etme koşulları ve elektroliz koşulları dâhil çok faktörlere bağlıdır. Tanımlamayı kolaylaştırmak için empüriteleri aşağıdaki gruplara ayırabiliriz:

- (i) *elektrolitte çözünmeyen*, anot çamuru olarak banyo dibine çökenler; onlar kurşun, gümüş, altın, selenyum ve tellür.
- (ii) *elektrolitte çözünen*, elektrolitte biriken ve akaçlama akımı yardımıyla sürekli uzaklaştırılması gerekli olanları; onlar arsenik, nikel, çinko, demir, kobalt, antimon ve bizmut

(Not: bu katkıların bazıları çözünen bileşenleri ile birlikte çözünmeyen bileşenleri de içerir).

Katodik bakırın kirlenmesinin temel mekanizmaları:

- (i) pürüzlü yüzey olduğu için çöktürülen metalin şlam taneciklerini içine alması veya;
- (ii) çökeltme sırasında gözeneklerin olduğu için elektrolitin çöktürülen metale girmesi.

Bu yüzden amaç, pürüzsüz, yoğun çöktürülen metal almaktır. Bu elektrik akımının her tasfiye banyosunda dağılımını ayarlama yolu ile ve tanecik boyutlarının küçülmesi ve düzelmesi için gerekli ayırıcıların doğru konsantrasyonu ile sağlanır.

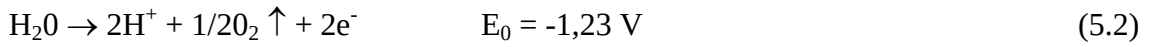
Anottaki diğer temel katkı oksijendir. O metalik bakırın elektrokimyasal çözünmesinden farklı olarak elektrolitte çözünebilir bakır oksit (Cu₂O) halinde bulunur (denklem 5.1).



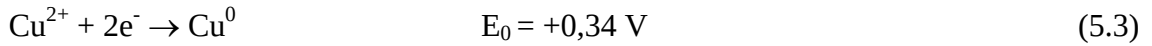
Bu, oksijen ile bağlı olan bakır elektrolitte birikir ve onu bakır konsantrasyonunun sabit kalması için uzaklaştırmak gerekir. Bu üretim banyoları ile birlikte elektrolit rejenerasyonu için kullanılan banyoları kullanmakla gerçekleşir. Rejenerasyon banyoları üretim banyoları gibidir, ama onlarda çözünür bakır anotlarının yerine çözünmez kurşun anotlar kullanılır. Kullanılan paslanmaz çelikten yapılmış olan katot levhaları aynıdır. Gerçekleşen katodik reaksiyon gene aynı (denklem 5.3).

Bakır çözünmesi sırasında elektrolitteki bakır konsantrasyonunu kullanılan rejenerasyon banyolarının sayısını değiştirerek düzenlemek mümkündür. Ama anotta gerçekleşen reaksiyon farklıdır ve bu reaksiyon gerçekleştiğinde gaz halinde olan oksijen bölünür (denklem 5.2).

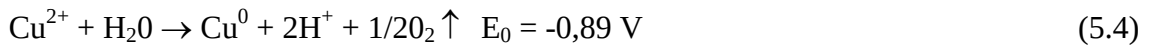
Anot reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:



5.2 ve 5.3 denklemlerinin toplamı



Bakırın çökmesi için gerekli kuvvet fazladır (genellikle banyodaki gerilim aşağı yukarı 2,0 V'tir) ve anotta bölünen oksijen kabarcık halinde elektrolit yüzeyine çıkar. Kabarcıklar patladığı zaman banyo üstünde, yakalanan elektrolitten, ince dispersiyonlu duman oluşur. Bu duman aspiratör ile çekilebilir veya köpük tabakası ile baskı altında tutulabilir. Xstrata şirketinin bakır tasfiyesi kısmında sulu Dowfax SAS (surface-active substance) kullanılıyor [21].

5.2 Elektrolit harcı

Elektrolitin banyolarla sürekli dolaşımı aşağıdaki amaçlara ulaşmak için gerekli:

- elektrolitin optimum sıcaklığını tutma;
- kullanılmış veya banyoda parçalanmış (ayrıştırılan) ayıraçların eklenmesi;
- banyodan erimiş katkıların uzaklaştırılması;
- hücredeki konveksiyon akımlarına ek olarak bakır konsantrasyonunun elektrotlar yüzeyinde sabit tutulması

Genelde bu amaçlara ulaşmak için banyodan geçirme akımı 25-35 l/dk üzerinde kullanılıyor.

Fiili nominal akım, banyodaki elektrolit hacmini (yani bulunma süresi), elektrot sayısını ve verilen elektrik akımını göz önüne alarak yapılmalıdır. Bununla birlikte önemli olanı, tüm banyolarda aynı elektroliz koşulları tutmak için, banyolar arasındaki akımın minimum sapmasıdır. Düşük akım hızı yeteri kadar, karıştırma şiddetini ve ayıraç miktarını sağlamaz. Yüksek akım hızı çamurun çökmesine engel olur, böylece katodun kirlenme olanağını yükseltir.

Akım hızını tutmanın önemli olduğunu göz önüne alarak, amaçlanan akım hızına ulaşmak için ve onu bu derecede tutmak için kontrol ve teknik bakım sisteminin olması gerek. Xstrata şirketinin bakır tasfiyesi kısmında aşağıdaki sistem kullanılır:

Elektrolit verme ana boru ve hatları basınç altında su ile düzenli şekilde lavaj yapılıyor (6 ayda bir). Onun sıklığı, boru hatlarının boyutlarına, onların bağlantı şemasına ve tortu oluşma hızına bağlı olmalı. Akımın tüm banyolarda, düzenli görsel olarak kontrol edilmeli (bu kontrol Xstrata şirketinin bakır tasfiyesi kısmında günde üç kere yapılır) [14,22].

5.3 Elektrolit Bileşimi

Amaçlanan elektrolit bileşimi:

Bakır (Cu)	42 - 50 gram/litre (g/l)
------------	--------------------------

Kükürt asidi (H ₂ SO ₄)	170 - 180 g/l
Genel sülfatlar	<300 g/l
Nikel (Ni)	< 20 g/l
Arsenik (As)	< 20 g/l
Demir (Fe)	< 3 g/l
Ayıraçlar	0,5 - 5 miligram/litre

Gerekli olanları sadece, çözeltide bakır sülfat halinde bulunan bakır, kükürt asidi ve ayıraçlardır. Diğer bileşenleri ise elektrolitte biriken ve arıtılması(temizlenmesi) gereken katkı maddeleridir [14].

Xstrata Technology deneyimine göre elektrolitteki bakır miktarı en az 42 g/l olmalı.

Bakır konsantrasyonunun artması banyolardaki gerilimin yavaş-yavaş artmasına ve elektir enerjisinin harcının artmasına neden olur. Bu nedenle bakır konsantrasyonunun minimum değerinin tutulması gerekir, yani 42 g/l'den az olmamalı.

Elektrolitin elektrik iletimini sağlamak için kükürt asidi gerekir. Asidin çok miktarda olması elektrik iletimini arttırarak banyodaki gerilimi azaltır, böylece elektrik enerjisinin harcanmasını azaltır. Eğer asit konsantrasyonu 140 g/l'den az ise bakır katodunun niteliği büyüme sırasında yüzeyin pürüzlü olmasından ve kısa devri olma olanağından dolayı kötüleşebilir.

Genel sülfatlar elektrolitte çözünen metallerin sülfatlarının toplam ölçüsüdür. Bu 5.5 formülü ile hesaplanır.

Genel sülfatlar =

$$0,98(H) - 0,64(As) + 1,51(Cu) + 1,64(Ni) + 1,7(Fe) + 5(Al) + 2(Na) + 2,7(NH_4^+) \quad (5.5)$$

(Asit) (Arsenik) (Bakır) (Nikel) (Demir) (Alüminyum) (Sodyum) (Amonyum)

Genel sülfatlar önemlidir. Çünkü onların 320 g/l konsantrasyonunda anot etkinsizliği (pasifleşme) olayının gerçekleşme olanağı yüksektir. Bu yüzden konsantrasyon en fazla 300 g/l olmalı [17].

Pasifleşme - anottaki bakırın çözünmesine anot yüzeyindeki gök taşı (bakır sülfatı) barajı engel oluyor. Bu bakırın elektrolitte çözünme limitinin olmasındandır. Ve bu bulunan sülfatlara bağlıdır. Sülfatların konsantrasyonu 320 g/l civarındayken bakırın biraz kısmı elektrolitte çözünemez ve gök taşın oluşturarak kristalleşir. Bu olay bakır konsantrasyonu en çok olan anot yüzeyinde gerçekleşir.

Pasifleşme olayı banyolarda ani elektrik geriliminin artmasına neden oluyor. Çünkü anotta gök taşı tabakasından elektrik akımını geçirmek daha zordur.

Pasifleşme bununla birlikte kısa devreler sayısını artırıyor.

Pasifleşme (pasivasyon) olayını ortadan kaldırmanın tek yolu – sulandırarak veya uzaklaştırma yolu ile sülfatların konsantrasyonunu azaltmaktır. Bu bakırın çözünmesini artırır. Bakırın çözünmesinin artması için kısa süreli önlem olarak sıcaklık artırılabilir, bu gök taşının tekrar çözünmesine olanak sağlar. Veya anotta tutunan şlam/bakır sülfatı uzaklaştırmak için çekiç ile anotlar tıklatabilir.

Elektrolitteki empürite genelde nikel, arsenik ve demirdir. Onların konsantrasyonu ne kadar çok olursa o kadar katodik bakırın kirlenme olasılığı büyüktür. Bu yüzden bu elementlerin konsantrasyonunun minimuma indirilmesi istenir [17, 19, 21].

5.4 Elektrolit Sıcaklığı

Genelde elektrolit sıcaklığı 58 – 65 °C aralığında değişir. Bu elektrolit sıcaklığı, iklim koşulları (sıcaklık, hava akımı, nem), kullanılan banyo sayısı, çalışma elektrik akımı gibi parametrelere bağlıdır. Elektrolitin amaçlanan sıcaklığı 63 °C [14,23].

Bu sıcaklık aşağıdaki amaçlara ulaşmak için seçiliyor:

- Katot kalitesinin optimizasyonu
- Elektrolit ısıtma giderlerin minimizasyonu
- Gümüşün katotta çökme kaybının minimizasyonu

Elektrolit sıcaklığı arttıkça:

- Bakırın elektrolitte çözünürlüğü artar, bu yüzden pasifleşme olasılığı azalır.
- İyonların hareketliliği artar dolayısıyla elektrolitin elektrik iletkenliği artar bu banyolardaki gerilimin azalmasından elektrik enerjisinin tasarrufunu sağlar.

Fazla sıcaklık dezavantajları:

- Buhar ihtiyacı artar, dolayısıyla buhar masrafları artar.
- Gümüşün elektrolitte çözünürlüğü artar, bu onun katotta çökmesini arttırır. Bundan dolayı katot saflığı düşer, bununla birlikte şlamdaki kıymetli metallerin miktarı azalır.
- Elektrolitteki tutkal hızlı ayrışılır ve parçalanabilir (bozulur) [23].

BÖLÜM 6

AYIRAÇLAR

Ayraçların elektrolite ilave edilme sebebi, pürüzsüz, ince grenli, yoğun yapılı katot çökeltisini almaktır. Bu maddeler tanecik boyutlarının küçülmesine ve düzlenmesine sebep oluyor (EK-A). Onlarsız katot çökeltisi dentritik ve yumuşak olur, anot şlamını (anot slime) ve tutulan elektrolit içerir. Aşağıdaki ayraçlar kullanılır:

6.1 Tutkal (zambak)

Tutkal genelde hayvan kemiklerinden elde edilir. O büyük proteinli moleküllerden oluşur (molekül ağırlığı 10000 – 30000 aralığında).

Tutkal elektrolitte katot yüzeyinin çıkıntılarında çökme eğilimindedir. Bunun nedeni tutkal (zambak) parçacıkları pozitif yüklü olduğundan güçlü negatif yüklü katot alanlarına çekilir. Bu akımın en yüksek olduğu ve hem de bakırın çökme hızı en yüksek olduğu bölgelerde gerçekleşir.

Tutkal – elektriği çok az iletir ve çöktüğü çıkıntı yerlerinde elektrik akımı için engel (baraj) oluşturur. Bu nedenle, elektrik akımı tutkal konsantrasyonu minimal olduğu yerlerde akar böylece katot derinlikleri daha hızlı bir oranda büyümeye başlar. Bu katot yüzeyinin daha pürüzsüz olmasını ve daha az kısa devrelerin olmasını sağlar [22].

6.2 Tiyoüre CS(NH₂)₂

Tiyoüre çöktürülen bakır taneciklerinin boyutunu küçültür, yoğunluğunu, parlaklığını ve sertliğini yükseltir. O bakır kristallerinin büyümesi sırasında kristallerde absorbe edilir. Tiyoüre kristallerin boyutunu ve biçimini düzenler. Böylece tüm katot boyunca aynı boyuttaki ince taneciklerin elde edilmesini sağlar. Yeni bakır kristalleri için teşekkül merkezlerini oluşturur.

Bununla birlikte tiyoüre katot yüzeyinde çizilerin oluşumuna sebep olur. Bu çizilerin derinlikleri görsel olarak tiyoüre verme hızını tayin etmek için iyi bir göstergedir.

Tiyoüre'nin elektrolitteki fazlalığı derin çizilerin oluşumuna neden olur. Bu çiziler elektroliti kendisi ile tutabilir ve katottaki katkıların miktarını arttırabilir, özellikle kükürt miktarını [23].

6.3 Klorürler

Klorür iyonu tiyoüre ile birlikte davranarak, bakırın bu ikisi ile kompleks oluşturma sayesinde, çöktürülen bakır taneciklerinin boyutunu küçültüyor.

Klorür miktarı 30-40 g/l aralığında sabit tutulur. Klorürlerin düşük miktarı (20 g/l'den az) gevşek katot oluşumuna neden olur.

Klorürlerin fazla miktarı (70 g/l'den fazla) iğnelerin büyümesine ve paslanmaz çelikten yapılan katot levhalarının korozyona uğramasına neden olur [22].

6.4 Dozaj Hızı

Dozaj hızı bireysel olarak seçiliyor ve uzun süre içinde belirlenmesi gerekir. ISAPROCESS 2000TM prosesi ile kullanım için tavsiye edilen aralıklar [14]:

Tutkal	30 – 60	gram/ton katot
Tiyoüre	60 – 90	gram/ton katot
Klorür	30 – 40	mg/l

6.5 Temin (Verilme) Sistemi

Ayraç temin sistemi aşağıdaki karakteristikleri bulundurmalı:

- güvenilirlik, yani minimum kontrol gerektirmek
- akım kontrolünün ve kalibrasyonunun basit olması
- hazırlanan tüm porsiyonun belirli zamanda verilmesi
- her porsiyondan sonra temizlemenin basit olması (eski tutkal küflenir ve boru hatlarını bloke yapar)
- temin kesilmesinde duyurma ile akım hızının uzaktan kontrol edilmesi

Bu talepler basit olsa da çok önemlidirler, çünkü ayraçlar çöktürme prosesi sırasında kritik rol oynuyor. Eğer aralıksız ayraç temini kesilirse aşağı yukarı 4 saat sonra büyük kristaller oluşmaya başlar [14].

KISA DEVRELER

7.1 Kısa Devrelerin Belirtileri

Kısa devre – bu elektrik akımının, anot ile katot levhası arasında elektrolit reaksiyonları katılmadan zorunlu geçmesini sağlayan fiziksel durum. Böylece, belli bir vakit arasında çöktürülen bakır miktarı, Faraday kanunu ile hesaplanan teorik miktardan az olur.

Bakırın çökmesine etki eden diğer elektrot koşulu ise açık devredir. Bu durumda katot levhası veya anot ara çita ile yanlış temas halindedir, böylece az elektrik akımını çeker veya hiç çekmez. Bu elektrotlara ‘ölü levhalar’ denir. Onları kısa devreleri tespit etme sırasında bulup düzeltmek gerekir.

Kısa devreleri ayırt edici belirtiler:

- banyodaki düşük gerilim;
- elektrik akımı veriminin daha düşük olması sonucunda bakır üretiminin azalması;
- Yüksek gerilim sonucunda elektrotların asılı çitalarının ısınması;

Bazı durumlarda, mesela, anot pasifleşmesi banyo içinde olduğu zaman kapanan elektrot çifti çok yüksek gerilimi boyundan geçirebiliyor, bu durumda asılı çitalar kaynaşabilir veya ergiyebilir [23].

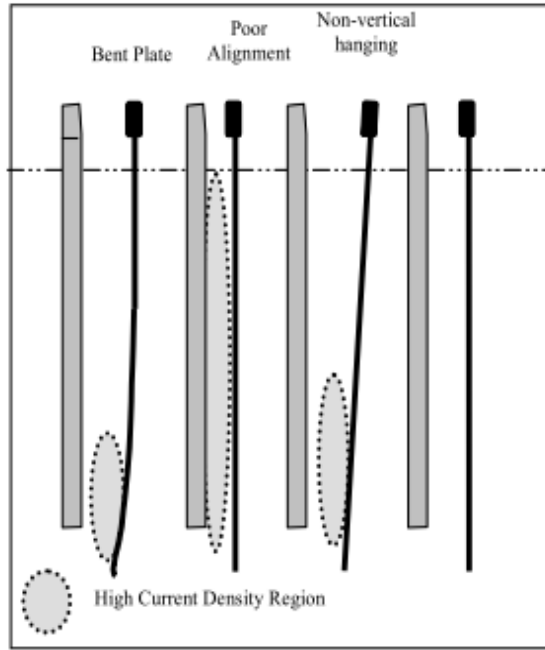
7.2 Kısa Devre Türleri

Olan kısa devrelerin genel türleri – yakınlık ve dentretik kristal büyüme kısa devreleri.

(a) Yakınlık kısa devreleri

Yakınlık kısa devreleri, katot levhasının anot ile teması durumunda veya çok yakın olduğunda gerçekleşiyor.

Yakınlık kısa devreleri bükülen katot levhaları tarafından, tam dikey asılmayan anot veya katot levhası nedeniyle ya da elektrotların yanlış yerleştirilmesinden olabilir (Şekil 7.1) [14, 17, 20].



Şekil 7.1 Yakınlık kısa devreleri

Bent plate – bükülen levha

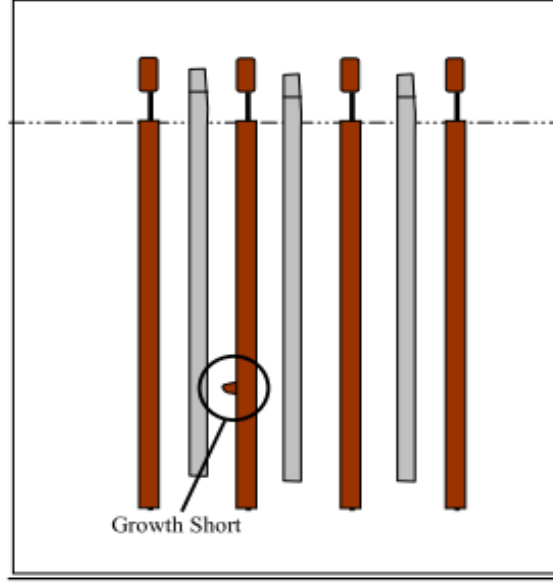
Poor alignment – yanlış yerleştirilme

Non-vertical hanging – dikey olmayan asma

High Current Density Region – yüksek elektrik akımı alanı

Yakınlık kısa devresinin en kötü durumu elektrotların direkt teması. Diğer durumlarda elektrotlar temas halinde olmayabilir, ama onların arasındaki mesafenin çok kısa olduğundan elektrik akımının yoğunluğunun artması dentretik kristal büyümelerinin oluşmasına neden olur ve bunlar kısa devreleri başlatır.

(b) Dentretik kristal büyüme kısa devreleri



Şekil 7.2 Dentretik kristal büyüme kısa devresi (Growth Short)

Katot çökeltisi elektrik akımını ileten tanecikleri (genelde çamur tanecikleri) içine aldığı zaman dentretik kristal büyüme kısa devreleri gerçekleşir. Bu tanecik yükü kendine çeker, böylece onun çevresindeki katoda göre hızlı büyümeye başlar. Giderek büyüme hızlanır ve elektrik akımını daha fazla çeker. Kristaller daha da büyümeye başlar. Nihayetinde, ”dendretik” kristal büyüme, anot ile temas eder ve kısa devre oluşur (Şekil 7.2) [17, 23].

Kontrolün geleneksel yöntemleri çözüm olarak hayvansal tutkal gibi eşitleştirici maddelerin eklenmesini sunar. Nedeni bu katkıları dentretik büyümelerin oluşmasını engeller ve çözeltideki tanecikleri kontrol eder.

Katotların büyüme kalitesi için iki çok önemli fiziksel şart

1. Ara çıtaların temizlenmesi

Elektrotlar ve ara çıtaların arasındaki elektrik kontakların temiz tutulması çok önemli. Gerilimin düşüşü banyolar geriliminin yaklaşık %10’nu oluşturur, bununla birlikte elektriğin banyolarda dağılmasını etkiler. Kuru ara çıtalar için elektriğin yoğunluğu 300 A/m² iken amaçlanan parametreler çizelge 7.1’de verilmiştir:

Çizelge 7.1 300 A/m² elektrik yoğunluğundaki amaçlanan parametreler

	Gerilim (mili volt)	Akım (amper)	Direnç (mikro-Ohm)
Katot levhası	30	660	50
Anot	10	660	17

2. Elektrotları yerleştirme

Katot levhası ile anot ağzı arasındaki boşluk çökecek bakırın kalınlığını belirliyor. Boşluk ne kadar küçük olsa, çökecek bakır o kadar kalın olur. Bu yüzden, aynı boyuttaki katot levhalarını elde etmek için, her katot levhası iki anot arasını simetrik olarak yerleştirilmeli ve tüm anotlar düzenli olarak yerleştirilmeli.

Banyodaki katot levhaları anodun iki tarafını da eşit şekilde kaplaması gerekir. Böylece levha kenarlarında dentretik kristal büyümesini azaltır, bu elektrik akımının daha yüksek yoğunlukta olduğunda çok önemli.

Elektrotların düzleme kontrolü, bir banyoda her katot levhasındaki elektrik akımını ölçüp ve bu neticelerin karşılaştırılması ile yapılabilir.

İdeal olarak bu rakamlar aynı olmalı, ama göreceli standart sapma %10 veya aşağı kabul edilebilir.

7.3 Kısa Devreleri Tespit Etme Yöntemleri

(a) Gauss aleti ve Hall efektsini ölçü aleti

Bu basit aletler kısa devreleri tespit etmek için kullanılanların en yaygın olanlarındandır. Asılı çیتالardan geçen elektrik akımı manyetik alan oluşturur bu alan elektrik akımının yoğunluğuna orantılıdır.

Devreyi kapayan katot levhası daha fazla elektrik akımını geçirir ve manyetik alanını ölçme yapan Gauss aleti, kısa devreli katot levhasına geçtiğinde daha fazla sapma gösterir.

Sıfırlık sapmalar veya ortadan çok daha düşük sapmalar ‘‘açık devreleri’’ veya ‘‘ölü katot levhalarını’’ gösterir. Şekil 7.3’te Xstrata Technology şirketi tarafından yapılan, Hall efektsini ölçme aleti gösteriliyor [24]:

Alet elektrik akımına bağılı olan manyetik alanını ölçme yoluyla yüksek gerilimdeki elektrik akımını tespit eder.

Avantajları: Ucuz, kullanımı kolay, genelde etkili, kısa devreleri de ‘ölü’ katot levhalarını da tespit eder.

Dezavantajları: Yan yana olan birkaç kısa devreler için etkin değıl.



Şekil 7.3 Xstrata Technology şirketi tarafından yapılan Hall etkisini ölçme aleti

(b) Kızılötesi yöntemi

Kısa devreleri tespit etmek için kızılötesi ışıınımlı kullanan bazı yöntemler var. Katot levhasının asılı çıtası iletkendir ve o direnç ısıtıcısı olarak davranır. Elektrik akımının orta miktarda geçmesi sırasında asılı çita belli bir derecede ısı çıkarıyor. Eğer kısa devre için, asılı çita üzerinden orta seviyeden fazla elektrik akımı geçerse, o zaman daha fazla ısı ortaya çıkacak [25].

Çıkan ısı formülü:

$$q = I^2 R \quad (7.1)$$

I = elektrik akımı

R = asılı çita direnci

TEKNOLOJİK PARAMETRELER KONTROLÜ**8.1 Teknolojik Parametreler Listesi**

Çizelge 8.1’de düzenli şekilde teknik bakımı ve kontrolü yapılması gereken teknolojik parametrelerin listesi verilmiştir. Bu çizelgede hedeflenen seviye verilmiştir ve izleme sıklığı öneriliyor, yani her gün, her hafta, her ay veya her yıl [25].

Çizelge 8.1 Temel teknolojik parametreler listesi

Parametre	Amaç	Birim	Ölçme sıklığı
Elektrolit			
Bakır	42-50	g/l	Her gün
Asit	170±10	g/l	Her gün
Genel sülfatlar	<300	g/l	Her gün
Tartılı katı partiküller	<20	mg/l	Her gün
Sıcaklık	63±2	°C	Her gün
Ayırıcılar			
Jelâtin	40 - 60	g/t	Haftalık
Tiyoüre CS(NH ₂) ₂	70 – 100	g/t	Haftalık
Klorür	40±10	mg/l	Her gün
Teslim etme hızı	Sürekli		Her gün

Parametre	Amaç	Birim	Ölçme sıklığı
Anotlar			
Fiziksel özellikler			
Düşeylik	± 6	mm	Her gün
Ağırlık	%100 aral. ± 5	kg	Her anot
Kalınlık	Orta +2, -8	mm	Her gün
Çıkıntı	< 5	mm	Her gün
Düzlük	< 0	mm	Her gün
Kimyasal özellikler			
Oksijen	1500 ± 300	ppm	Her anotta
As/(Sb+Bi)	> 2		Her anotta
As	> 600	ppm	Her anotta
Katot levhaları			
Düşeylik	± 6	mm	Her yıl
Düzlük	± 2	mm	Her yıl
Banyoda			
Düzleme, 'K-G'	± 2	mm	Her gün
Düzleme, 'D-B'	± 2	mm	Her gün
Elektrik akımını dağılımı	Karşılaş. Std Sapma < 10	%	Her gün
Kontak direnci			

Parametre	Amaç	Birim	Ölçme sıklığı
Kısa devreler	Katot <50 Анод <10 Minimum	$\mu\Omega$ $\mu\Omega$	Her gün Her gün
Bakır katot			
Fiziksel özellikler			
Çizgililik	hafif < 2	mm	Her gün
Dentretik kristal büyüme			Her gün
Mikro yapı	minimum		
Kimyasal özellikler	ince tanecikli gözeneksiz	ppm	Her hafta
	Cu Cath 1		

8.2 Aksaklıkların Tespit Edilmesi

Çizelge 8.2’de tasfiye tesislerinde ortaya çıkan teknolojik sorunların yaygın olanları ve onların çözümü gösteriliyor [25].

Çizelge 8.2 Yaygın teknolojik sorunlar

Sorun	İhtimal sebep	Çözüm
Elektrik akımının düşük verimi (orta süre)	1. Elektrik akımının eşitsiz dağılımı: - yanlış düzleme - kirli/paslı ara baralar - kirli asılı halterler - düşey ve düz olmayan katot levhaları - düşey olmayan anotlar - pasifleşme 3. Çökmeyen çamur	Elektrotları düzleme. Temizleme, değiştirme Temizleme suyundaki asit konsantrasyonunu kontrol etme Katot levhalarını bükme, taşıma “kulak” hazırlamanı kontrol etme Elektrolit ve anotlar bileşimini kontrol etme. Anottaki arseniği kontrol etme, banyolardaki akım hızını kontrol etme.
Elektrik akımının düşük verimi (kısa süre)	1. Elektrolit sorunları - hızlı çözünme (> %5) - katı taneciklerle kirlenme - kimyasal kirlenme - ayıraç yetersizliği 2. Anot özelliklerinin değişmesi	Elektrolitin amaçlanan parametrelerin tutma

Sorun	İhtimal sebep	Çözüm
	- fiziksel, mesela su kabarcıkları kalıplama boyası - kimyasal, mes çok kirlenme 3. kısa devrelerin yetersiz kontrolü	Döküm yöntemlerinin tekliği.
Katotta dentretik kristal büyüme çokluğu	1. Elektrik akımının eşitsiz dağılımı 2. Ayıraçların yetersizliği 3. Askıdaki katı parçalar fazlalığı	Teslim sistemini kontrol etme. Mikro yapı kontrolü. Filtreleme kontrolü.
Bakır çöküntüsünü koparma sırasındaki zorunluluklar	1. İnce çöküntü 2. Yumuşak çöküntü 3. paslanmaz çelik ile bakır sınırında arsenik çökmesi	Elektr.akımı dağılımına uymak Daha uzun süreli çöktürme Tutkal miktarını arttırma. Tiyoure miktarını arttırma. Bakır ve akım hızını tutma.
Katot kirlenmesinin artması		
Kükürt, S	1. Çok fazla tiyoure	Ekleme < 100 g/ton.

Sorun	İhtimal sebep	Çözüm
	2. Katotların yetersiz yıkanması	Yıkama suyunun kontrolü, bakır < 5 g/l Ve sıcaklık 65-75 °C.
Gümüş, Ag	Yüksek elektrolit sıcaklığı	63±2°C tutma.
Gümüş, Ag Kurşun, Pb Selen, Se Tellür, Te	Çamur kapma	Elektrolit ve anot bileşimi kontrolü. Ergitme fırını kontrolü.
Arsenik, As	1. Yavaş akım 2. Soğuk elektrolit 3. Bakır tükenmesi 4. Elektrik akımının yoğunluğunun yüksekliği	Dolaşım sistemi kontrolü Elektrik akımının eşitsiz dağılımı durumundaki önlem
Arsenik, As Antimon, Sb Bizmut, Bi	Pas oluşma: - doymuş elektrolit - sıcaklık düşmesi - güç kaynağının uzun süreli	Dentretik kristal büyümesi olan katodu izole etme.

Sorun	İhtimal sebep	Çözüm
	kapanması	
Kükürt, S Arsenik, As Nikel, Ni	Elektrolitin kirlenmesi - gözenekli katot için - kaba katot dentretik kristal büyüme için - kötü yıkama	Ayıraç kontrolü.

BÖLÜM 9

DUMAN ÇÖKTÜRME

Anotta oluşan oksijen, küçük kabarcıklar halinde elektrolit yüzeyine çıkar. Bu kabarcıklar patladığı zaman banyolar üzerinde hava ile yayılan asitli duman oluşur. Bu sağlık için potansiyel tehlike oluşturur, ayrıca bina yapısını aşındırır. Duman çöktürmenin birkaç yöntemi mevcuttur [22].

9.1 Köpük

Bu – arıtma tesislerinde duman çöktürmenin en yaygın yöntemidir. Yüzeysel-aktif madde veya deterjan (mesela FC1100 veya Dowfax) banyoya az miktarda verilebilir ve elektrolit yüzeyinde patlayan asitli kabarcıklar köpük oluşturur. Bu köpük banyoda oluşan her asitli dumanı çöktürür.

Deterjan miktarının fazla olmaması çok önemli, aksi takdirde köpük banyodan dökülür ve ara baralarda ince tabaka (pas) oluşur, bu tabaka iyi kontak için engel olur. Şekil 6.1’de banyoda aşırı derecede köpük oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 9.1 Rejenerasyon banyosunda aşırı derecede köpük oluşumu

9.2 Polipropilen boncuklar (BB)

Dumanın çökmesi için, çapı 3 mm ve uzunluğu 1,5 mm olan polipropilen boncukları (İngilizce adı “BB”) 25 mm’lik kalınlıkta banyo üzerine koyulur. Boncuklar, hammadde olarak kullanan plastik profil imalatçılardan alınır. Boncuklar genelde katodun üst kenarında ince bakır tabakasının oluşmasına neden olur [22].

9.3 Bilyalar

Polietilen bilyalar (çapı 20 mm) da kullanılır. Genelde tabaka kalınlığı 50 mm civarındadır. Banyodaki bilyalar dışarı çıkmamalı, çünkü bilyalar diğer donatım içerisine girebilir ve onların kırılmasına neden olabilir.

9.4 Mekanik havalandırma

Son zamanlarda, büyük fabrikalar, dumanı çöktürme amacıyla köpük/bilyalar ile birlikte aspiratörlerle kuvvetlendirilen havalandırma sistemlerin yaygın kullanmakta [14].

ELEKTROLİTİK BAKIR TASFİYESİNDE KATOTTA METAL TOPLANMA VERİMİNİN ARTTIRILMASI

10.1 Katotta Metal Toplanma Verimini Etkileyen Parametrelere Genel Bakış

Elektrolitik bakır tasfiyesinin özelliğini belirten ana parametreler, elektrik akımının yoğunluğu, elektrik akımının verimi, banyodaki gerilim, elektrolit sıcaklığı, anot ve elektrolit bileşimi, elektrik enerjisinin izafi sarfiyatıdır.

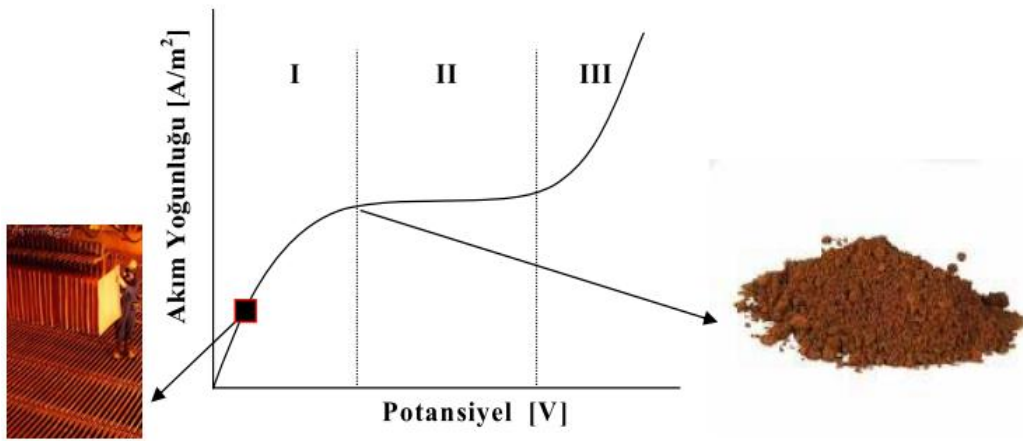
Elektrik akımının yoğunluğu elektroliz prosesinin çok önemli parametresidir. Elektrik akımının yoğunluğu amper elektrot alanına oranı ile belirlenir ($D=I/S$). Faraday kanununa göre her 1 A•saat elektrik enerjisinde metalin 1 elektrokimyasal ekvivalenti (eşdeğeri) çöker. Dolayısıyla, elektrik akımının artması ile elektroliz prosesinin yoğunluğu (verimliliği) artar. Elektrolitik tasfiye prosesini gerçekleştirme sırasındaki elektrik akımı yoğunluğunun değeri, onun tüm ana fizibilite özelliklerini belirler: banyodaki gerilim, akım verimi, elektrik enerjisinin sarfiyatı ve işletme masrafları [26].

Elektrik akım yoğunluğu arttıkça, diğer koşullar aynı olduğu zaman, verimlilik artar, kullanılacak banyo sayısı, ağır bakım masrafı iş gücü gereksinimi azalır. Ama elektrik enerji sarfiyatı artar.

Şekil 10.1’de polarizasyon eğrisi üzerindeki bölgelerde katot ürününün formu şematik olarak verilmiştir. 1 mol Bakır iyonu içeren elektrolitten kompakt bakır elde etmek için uygulanması gereken akım değeri 250 A/m^2 ’dir. Bu değer çalışma şartlarındaki limit akım değerinin (780 A/m^2) yaklaşık 1/3’üne karşılık gelir. Düzgün bir katot yüzey eldesi için çalışma bölgesi Şekil 3’te siyah kutucuk ile şematik olarak gösterilmiştir. Uygulama akımı arttıkça katodun kompakt yapısı bozulmaya başlar; katot ürünü önce

yarı nodüller sonra nodüller (I Bölgesinden II Bölgesine yaklaştıkça) ve nihayetinde dendritik toz formunda katot yüzeyinden ayrılır. Şekil 10.1’de I. Bölgeden II. Bölgeye geçiş yani potansiyelin artmasına karşın akımın artmaması limit akım olarak tanımlanır. II. Bölgenin başlangıcından itibaren katot ürünü toz formundadır. Artan akım yoğunluğu ile katotta redüklenmesi hedeflenen ana reaksiyon yanında hidrojen redüksiyonu da gerçekleşir ve bu da akım verimini olumsuz yönde etkiler. Artan akım yoğunluğuna rağmen yüksek akım veriminde çalışmak bu amaca uygun olarak modifiye edilmiş sistemlerde mümkündür.

Şekil 10.1’de II. Bölgeden III. Bölgeye geçişte katot yüzeyindeki hakim reaksiyon hidrojen redüksiyonudur dolayısıyla bu bölgedeki elektrolizde akım verimi çok düşecektir [27].



Şekil 10.1 Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisine bağlı katot ürün formu

10.2 Sarkuysan Bakır Üretim Fabrikasının Verilerine Göre İnceleme

Çizelge 10.1’de Sarkuysan fabrikasının 2006 – 2010 yıllarına göre çalışma verileri gösterilmiştir. Bu verilere göre katotta metal toplanma verimini etkileyen parametreler incelenmiştir.

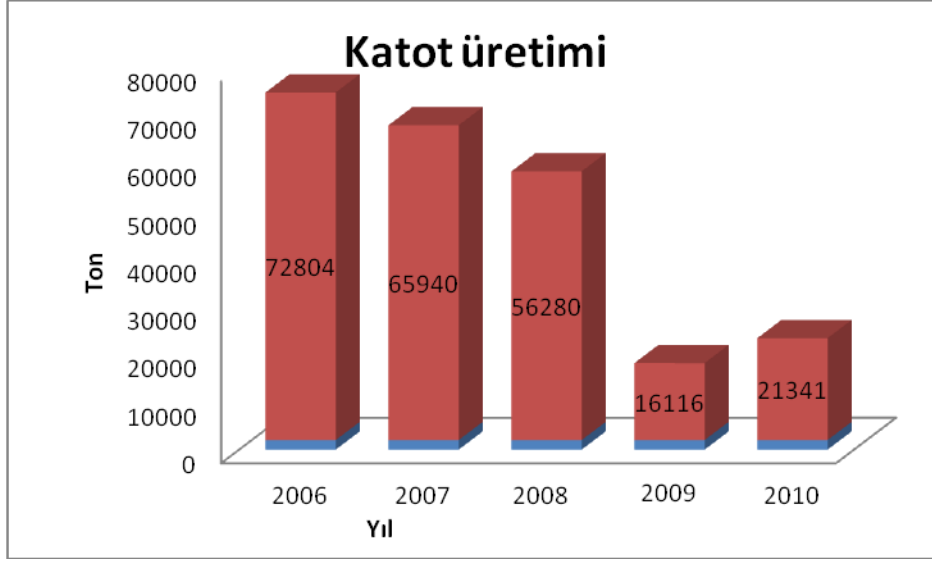
Çizelge 10.1 a) Sarkuysan bakır fabrikasının üretim dataları

Yıl	Katot üretimi, ton	Akım yoğunluğu, A/m ²	Anot artığı oranı, %	Elektrik sarfıyatı, kwh/ton katot	Akım verimliliği, %
2006	72804	330	14,4	447	91,9
2007	65940	330	14	452	91,2
2008	56280	300	14,2	425	91,8
2009	16116	270	12,2	394,4	95,7
2010	21341	270	12,5	407,1	94,1

Çizelge 10.1 b) Sarkuysan bakır fabrikasının üretim dataları

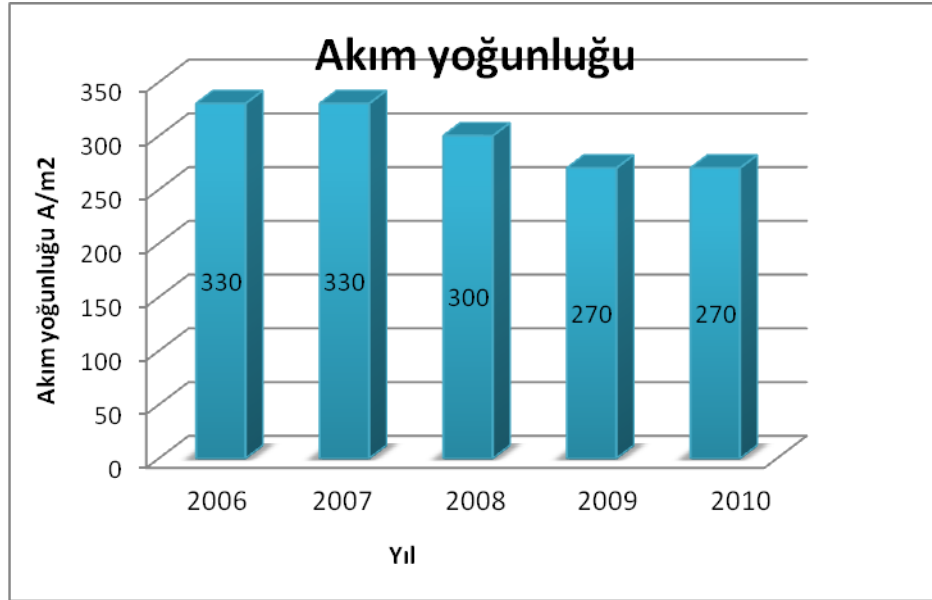
katot boyutu, mm	960 x 960
anot ve katot aralık mesafe, mm	110
akım şiddeti, kA	14 - 20
bakır konsantrasyonu, g/l	45 - 50
asit konsantrasyonu, g/l	180 - 200
banyoda katot sayısı	34
banyoda anot sayısı	33
toplam banyo sayısı	514

Sarkuysan fabrikası yıllık 72 000 - 75 000 ton bakır katot üretim kapasitesine sahiptir. Şekil 10.2’de Sarkuysan fabrikasının yıllara göre katot üretim miktarı gösterilmiştir. Bu şekilden 2006, 2007, 2008 yıllarında katot üretim miktarının yüksek, 2009 ve 2010 yıllarında ise düşük olduğunu görebiliyoruz.



Şekil 10.2 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre katot üretimi

Diğer şekil 10.3'te aynı yıllarda fabrikanın yüksek akım yoğunluğunda çalıştığı gösterilmiştir. Dolayısıyla pratikte de elektrik akım yoğunluğunun artması ile katot üretimi de artar.

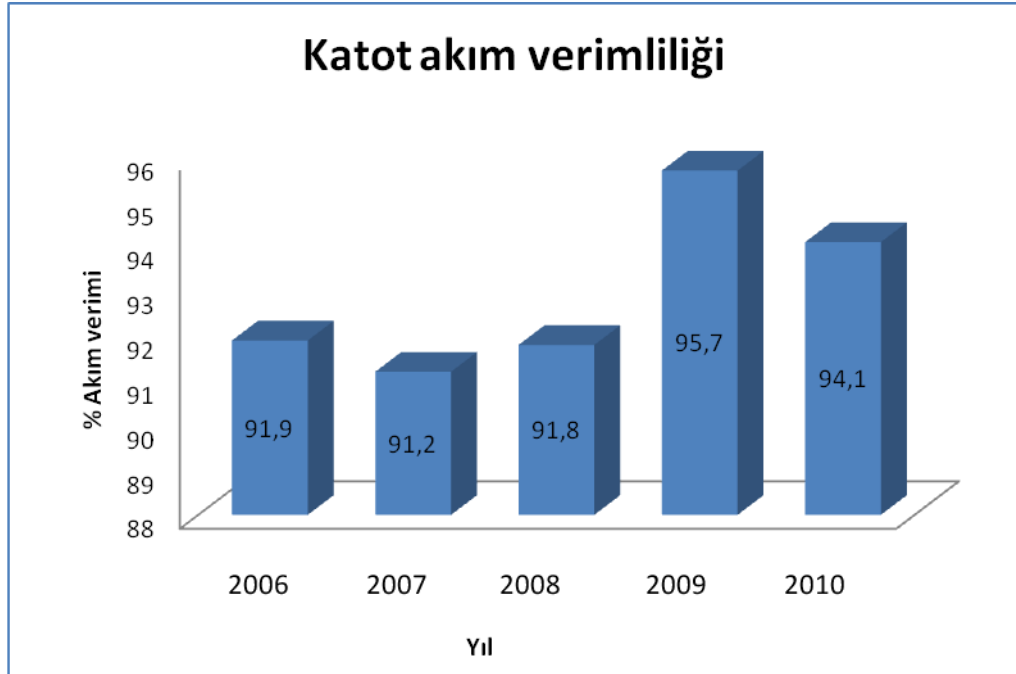


Şekil 10.3 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre çalıştığı akım yoğunluğu

Şekil 10.4'de Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre katot akım verimliliği gösterilmiştir. Bu şekilde 2006, 2007, 2008 yıllarında akım veriminin düşük, 2009 ve 2010 yıllarında ise yüksek akım verimi ile çalıştığı gösterilmiştir. Önceki şekil 10.3'te

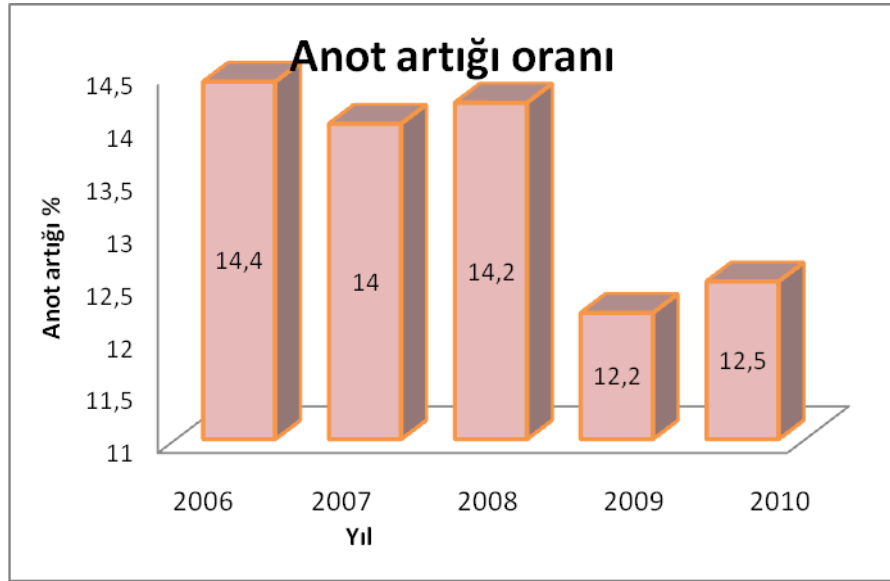
Sarkuysan fabrikasının ilk üç yılda yüksek akım yoğunluğunda, son iki yılda ise düşük akım yoğunluğunda çalıştığını görebiliriz. Demek ki elektrik akım yoğunluğunun artışı katotta metal toplanma veriminin artmasının yanı sıra akım veriminin düşüşüne de yol açmaktadır. Akım verimini olumsuz etkileyen diğer parametreler de vardır. Onlardan bazıları aşağıdakileridir:

- a) Elektrot (anot ve katot) yüzeylerinin düzgün olmaması
- b) Katot yüzeyinde fazla çapak oluşması
- c) Elektrolitteki empüritelerin yüksek oluşumu



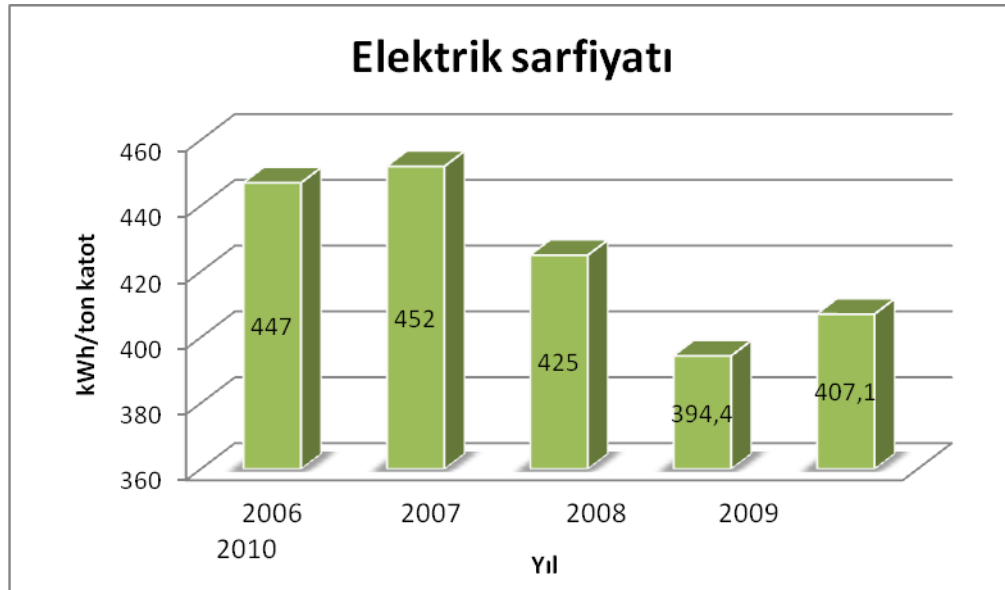
Şekil 10.4 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre katot akım verimliliği

Yüksek seviyedeki akım yoğunluğu anot artığı oranının fazlalığına neden olur. Bu olayı şekil 10.5'te Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre anot artığı yüzdesinin değişimini inceyarak görebiliriz. Yukarıda gösterilen şekillere göre yüksek akım yoğunluğunda çalışan yıllar anot artığı oranının fazla olduğu yıllara denk geliyor.



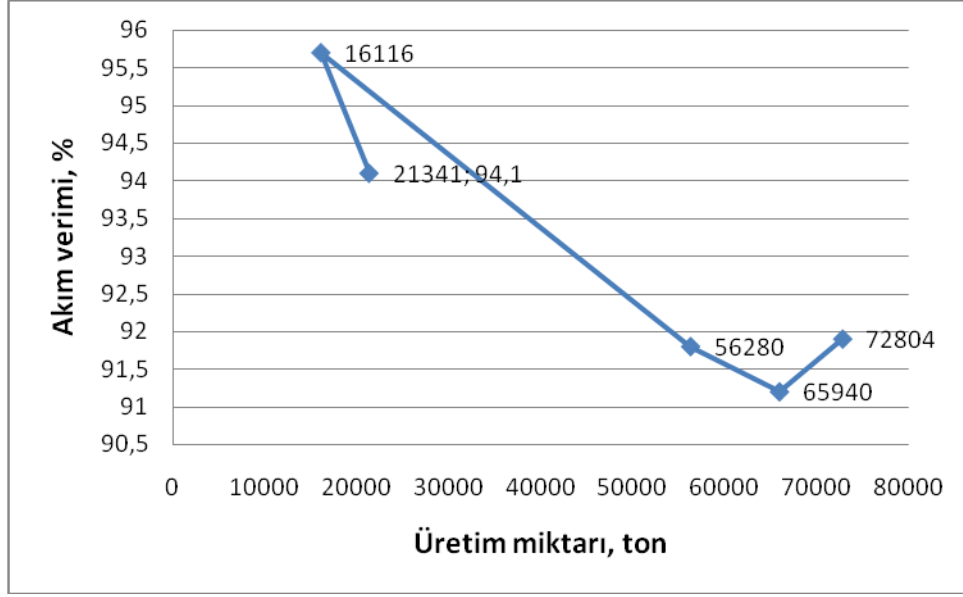
Şekil 10.5 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre anot artığı oranı

Teorideki bilgilere göre elektrik akım yoğunluğunun artması elektrik enerjisinin sarfiyatını arttırır. Şekil 10.6’da Sarkuysan fabrikasının verilerine göre aynı olayın pratikte de yaşanmasını görebiliriz.



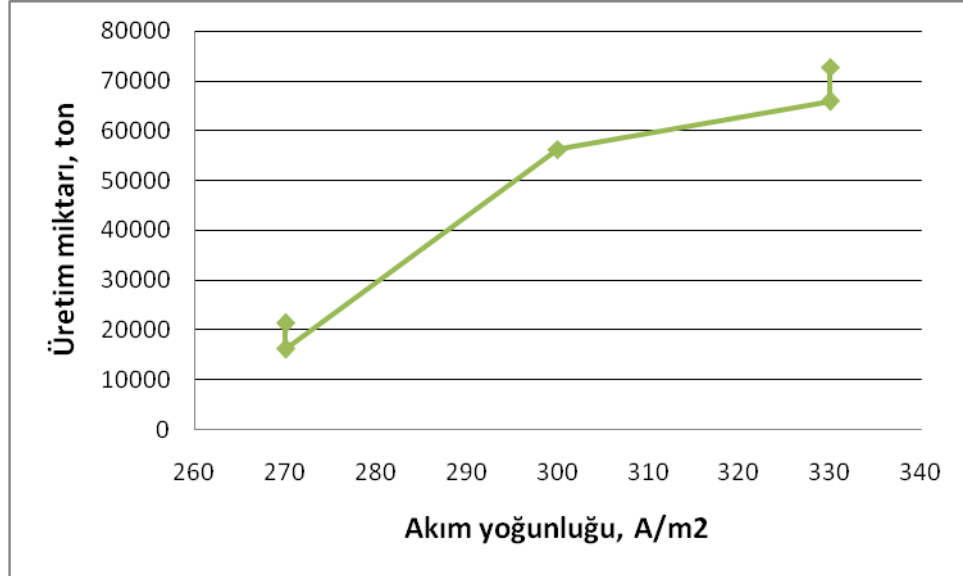
Şekil 10.6 Sarkuysan bakır fabrikasının yıllara göre elektrik enerjisinin sarfiyatı

Aşağıda verilen şekillerde Sarkuysan fabrikasının verilerine göre alınan parametrelerin bir biri ile ilişkisi gösterilmiştir. Şekil 10.7’de düşük akım verimine yüksek üretim miktarı denk gelmiştir. Yani üretim miktarı arttıkça akım verimi azalır.

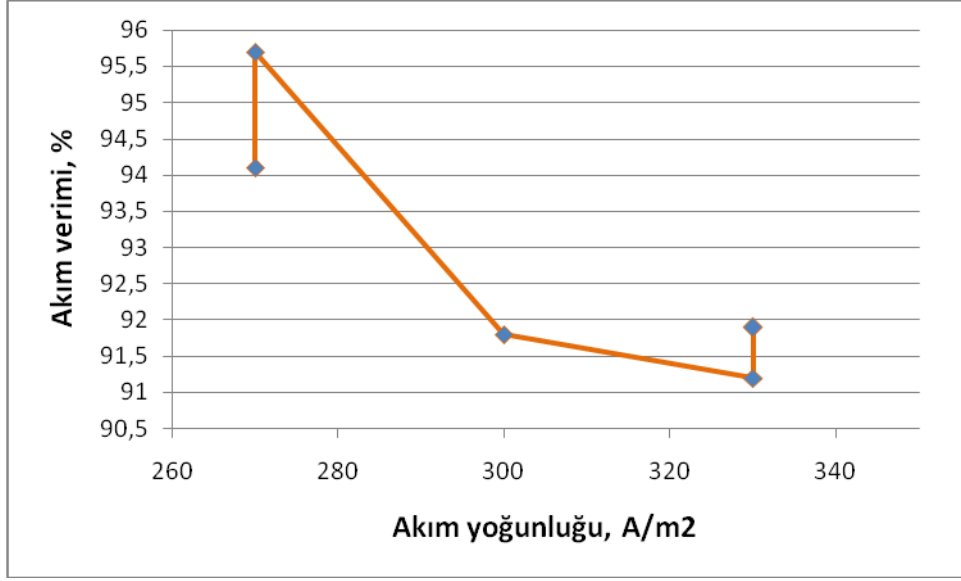


Şekil 10.7 Üretim miktarı ile akım verimi arasındaki ilişki

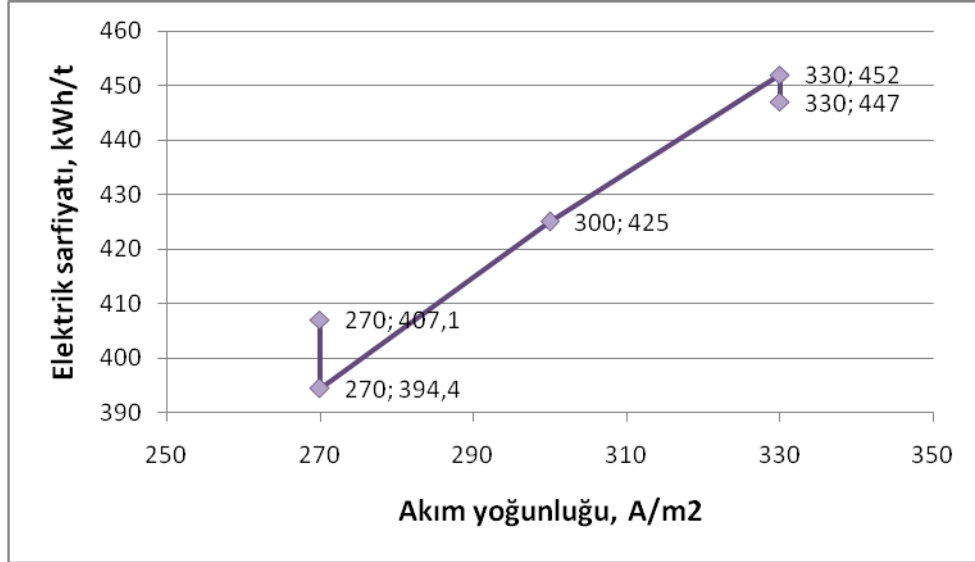
Şekil 10.8, 10.9 ve 10.10’da akım yoğunluğunun üretim miktarına, akım verimine ve elektrik sarfiyatına etkisi gösterilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça üretim miktarı ve elektrik sarfiyatı da artmıştır. Akım verimi ise azalmıştır.



Şekil 10.8 Akım yoğunluğu ile üretim miktarı arasındaki ilişki



Şekil 10.9 Akım verimi ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki



Şekil 10.10 Elektrik sarfiyatı ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki

10.3 Elektrolit Sıcaklığının Katotta Metal Toplanma Verimine Etkisi

Genelde elektrolit sıcaklığı 58 – 65 °C aralığında değişir. Bu elektrolit sıcaklığı, iklim koşulları (sıcaklık, hava akımı, nem), kullanılan banyo sayısı, çalışma elektrik akımı gibi parametrelere bağlıdır. Endüstride elektrolitin optimum bir sıcaklığı seçilir. Xstrata şirketinin verilerine göre bu sıcaklık değeri 63°C dir, Sarkuysan fabrikasında bu değer 62°C dir.

Optimum sıcaklık değeri aşağıdaki amaçlara ulaşmak için seçiliyor:

- Katot kalitesinin optimizasyonu

- Elektrolit ısıtma giderlerin minimizasyonu
- Gümüşün katotta çökme kaybının minimizasyonu

Elektrolit sıcaklığı arttıkça:

- Bakırın elektrolitte çözünürlüğü artar, bu yüzden pasifleşme olasılığı azalır.
- İyonların hareketliliği artar dolayısıyla elektrolitin elektrik iletkenliği artar bu banyolardaki gerilimin azalmasından elektrik enerjisinin tasarrufunu sağlar.

Yani elektrolit sıcaklığının artması katotta metal toplanma verimini doğrudan olumlu şekilde etkiler [14, 23].

10.4 Anot Bileşiminin Etkisi ve Anotlara Koyulan Talepler

Düşük miktarda arsenik içeren anodu genelde banyo dibine kötü çöken çamur oluşturması ile çağrıştırır, bu kısa devrelerin çoğalmasına neden olur, bundan dolayı elektrik akımının verimi azalır ve bu metal toplanma verimini ve katot kalitesini etkiler [25].

10.4.1 Anodun Fiziksel Özellikleri

Anot hazırlama, anot ağzının düz olması, dayanak kenetlerin (kulakların) ise yatay olması için gereklidir. Anot, banyoda dikey olarak asılı olmalıdır. Hazırlama, anot ağzının preslenmesinden ve dayanak kenetlerin alt tarafının mekanik olarak işlenmesinden oluşur. Kenetlerin fazla kalın olmaması için ve elektrotları düzleştirme sırasında engel olmaması için, yan taraflarının işlem de yapılır [17,25].

Anotlar çamursuz, cürufsuz, küfsüz, gözeneksiz, çatlaksız v.b. olmalı.

İstenen ağırlık hesabı

Elektroliz için gerekli teorik anot ağırlığı, harcanan malzeme ağırlığı (yaklaşık 55 kg) ve çöken çamur (şlam) (7 kg, bir ton katot malzemesine) ağırlıklarının toplamı olarak hesaplanır. Aşağıdaki misalde Kazzinc parametreleri kullanılıyor:

(i) Temeli

Banyodaki elektrik akımı	= 32,34 kA –(300 A/m ²)
Katot levhaları/banyo Cathode plates/Cell	= 49 katot levhası x 2 tarafı
Elektirik akımının verimi	= %95

Vakit verimi	= %95
Katot ömrü	= 3 x 7 gün
Anotta bakır yüzdesi	= %99,5
Anotta oksijen yüzdesi	= %0,15
Faraday sabiti	= 1,185 kg/kiloamper-saat

(ii) Elektroliz için gerekli anot ağırlığı.

21 günde katot levhasının her tarafına çöken katot ağırlığı =

$$\frac{1,185 \text{ kg/kiloamper-saat} \times 32,34 \text{ A} \times 24 \text{ saat} \times 21 \text{ gün} \times 0,95 \times 0,95}{49 \text{ katot levhası}} = 355,7 \text{ kg} \quad (10.1)$$

Oksit halinde bulunan anodik bakır (dolayısıyla, elektroliz için erişilmez) =

$$= \frac{2 \text{ Cu}}{1 \text{ O}} \times 0.15\% = \frac{127.08}{16} \times 0.15 = 1.19\% \quad (10.2)$$

[Mol ağır. Cu = 63.54 g/mol., mol. ağır. O₂ = 16.0 g/mol]

Dolayısıyla elektroliz için geçerli anodik bakır

$$= \%(99.5 - 1.19) = \%98.31 \quad (10.3)$$

Bakırın çökmesi için gerekli anot =

$$= \frac{355,7}{0.9831} = 361.9 \text{ kg} \quad (10.4)$$

diye varsayılrsa

(iii) Temizleme ve çamur için anot ağırlığı

$$= (55 + 2,5) \text{ kg} \quad (10.5)$$

Dolayısıyla amaçlanan anot ağırlığı

$$= 361,9 + 57,5 = 419.4 \text{ kg} = 420 \text{ kg} \quad (10.6)$$

Bu kalıntıların teorik yüzdesini verir:

$$\frac{55 \text{ kg}}{420 \text{ kg}} \times 100 = \%13,1 \quad (10.7)$$

420 kg

10.4.2 Kimyasal Özellikleri

Tabiatı farklı bakır anotlarının kimyasal bileşimi de farklı olacak, bundan dolayı onlar elektroliz sırasında farklı davranış gösterir. Her bakır fabrikasında anot bileşimi özel olarak seçilir. Ama pasifleşme olayı hepsine ortak diyebiliriz. Pasifleşme tabakasının oluşumu aşağıdaki parametrelere bağlıdır:

anot bileşimi;

elektrik akımının yoğunluğu;

elektrolit bileşimi ve sıcaklığı.

Genel olarak çok çamur oluşturan ($> \% 0,5$) anotlar veya büyük ölçüde gümüş, kurşun, nikel ve bakır oksidi içeren anotlar daha kolay pasifleşecek [25, 26].

10.5 Üretim Verimi

Bakır arıtma tesislerinde, katot üretimine ait olan verimin kilitli göstergeleri aşağıdakileri içeriyor.

Elektrik akımının verimi

$$= \frac{\text{levhadaki bakırın gerçek kitlesi}}{\text{Faraday kanununa göre beklenen bakır kitlesi}} \times 100\% \quad (10.8)$$

Faraday kanununa göre beklenen bakır kitlesi

Faraday kanununa göre, teorik olarak 96 500 kulon, levha üzerine 1,0 gram eşdeğerli metal kitlesini çöktürür. Aşağıdaki reaksiyon durumunda,



$$\text{Eşdeğerli kitle} - \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ g} \quad (10.10)$$

(1 kulon = 1 amper x 1 saniye)

1 kiloamper-saatte 1,185 kg bakır çöktüğüne göre, elektrik akımının verimi aşağıdaki formül ile hesaplanabilir:

Elektrik akımının verimi % =

$$= \frac{n \text{ banyoda üretilen gerçek bakır ağırlığı (ton)} \times 100}{\text{çalışan kilo-amper saat} \times 1.185 \times n \text{ banyo} \times 10^{-3}} \quad (10.11)$$

Elektrik akımının tipik verimi %95'tir.

Verim kaybının temel nedenleri aşağıdakilerdir:

- Katot ve anot arasındaki kısa devreler (~ %3)
- Taşıyıcı çıtalar üzerinden geçme kaybı (< %1)
- Bakır çökeltisinin, elektrolitte çözünen oksijen aracılığıyla tekrar kimyasal çözünmesi (< %0,5)
- Bakır çökmesi ile bağlı olmayan, ama elektriği tüketen, (yani oksitlenme/redüksiyon Fe^{2+}/Fe^{3+}) katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar (< %0,5)

Böylece, kısa devrelerin etkili önlenmesi, onların tespit edilmesi ve düzeltilmesinde büyük yarar var [19, 20, 22].

10.6 Elektrolit Bileşiminin Metal Toplanma Verimine Etkisi

Kazzinc fabrikasında kullanılan elektrolit bileşimi:

Bakır (Cu)	42 - 50 gram/litre (g/l)
Kükürt asidi (H_2SO_4)	170 - 180 g/l
Genel sülfatlar	<300 g/l
Nikel (Ni)	< 20 g/l
Arsenik (As)	< 20 g/l
Demir (Fe)	< 3 g/l
Ayırıcılar	0,5 - 5 miligram/litre

Gerekli olanları sadece, çözeltide bakır sülfat halinde bulunan bakır, kükürt asidi ve ayırıcılardır. Diğer bileşenleri ise elektrolitte biriken ve arıtılması (temizlenmesi) gereken katkı maddeleridir.

Xstrata Technology deneyimine göre elektrolitteki bakır miktarı en az 42 g/l olmalı.

Bakır konsantrasyonunun artması banyolardaki gerilimin yavaş-yavaş artmasına ve elektir enerjisinin harcının artmasına neden olur. Bu nedenle bakır konsantrasyonunun minimum değerinin tutulması gerekir [14].

Elektrolitin elektrik iletimini sağlamak için kükürt asidi gerekir. Asidin çok miktarda olması elektrik iletimini arttırarak banyodaki gerilimi azaltır, böylece elektrik enerjisinin harcanmasını azaltır. Eğer asit konsantrasyonu 140 g/l'den az ise bakır katodunun niteliği büyüme sırasında yüzeyin pürüzlü olmasından ve kısa devri olma olanağından dolayı kötüleşebilir.

Genel sülfatlar elektrolitte çözünen metallerin sülfatlarının toplam ölçüsüdür. Bu 5.5 formülü ile hesaplanır.

Genel sülfatlar =

$$0,98(\text{H}) - 0,64(\text{As}) + 1,51(\text{Cu}) + 1,64(\text{Ni}) + 1,7(\text{Fe}) + 5(\text{Al}) + 2(\text{Na}) + 2,7(\text{NH}_4^+) \quad (5.5)$$

(Asit) (Arsenik) (Bakır) (Nikel) (Demir) (Alüminyum) (Sodyum) (Amonyum)

Genel sülfatlar önemlidir. Çünkü onların 320 g/l konsantrasyonunda anot etkinsizliği (pasifleşme) olayının gerçekleşme olanağı yüksektir. Bu yüzden konsantrasyon en fazla 300 g/l olmalı.

Pasifleşme - anottaki bakırın çözünmesine anot yüzeyindeki gök taşı (bakır sülfatı) barajı engel oluyor. Bu bakırın elektrolitte çözünme limitinin olmasındandır. Ve bu bulunan sülfatlara bağlıdır. Sülfatların konsantrasyonu 320 g/l civarındayken bakırın biraz kısmı elektrolitte çözünemez ve gök taşın oluşturarak kristalleşir. Bu olay bakır konsantrasyonu en çok olan anot yüzeyinde gerçekleşir.

Pasifleşme olayı banyolarda ani elektrik geriliminin artmasına neden oluyor. Çünkü anotta gök taşı tabakasından elektrik akımını geçirmek daha zordur.

Pasifleşme bununla birlikte kısa devreler sayısını arttırıyor.

Pasifleşme (pasivasyon) olayını ortadan kaldırmanın tek yolu – sulandırarak veya uzaklaştırma yolu ile sülfatların konsantrasyonunu azaltmaktır. Bu bakırın çözünmesini arttırır. Bakırın çözünmesinin artması için kısa süreli önlem olarak sıcaklık arttırılabilir, bu gök taşının tekrar çözünmesine olanak sağlar. Veya anotta tutunan şlam/bakır sülfatı uzaklaştırmak için çekiç ile anotlar tıklatabilir.

Elektrolitteki empürite genelde nikel, arsenik ve demirdir. Onların konsantrasyonu ne kadar çok olursa o kadar katodik bakırın kirlenme olasılığı büyüktür. Bu yüzden bu elementlerin konsantrasyonunun minimuma indirilmesi istenir [14, 17].

10.7 Elektrolit Dolaşımının Etkisi

Elektrolitin banyolarla sürekli dolaşımı aşağıdaki amaçlara ulaşmak için gerekli:

- elektrolitin optimum sıcaklığını tutma;
- kullanılmış veya banyoda parçalanmış (ayrıştırılan) ayıraçların eklenmesi;
- banyodan erimiş katkıların uzaklaştırılması;
- hücredeki konveksiyon akımlarına ek olarak bakır konsantrasyonunun elektrotlar yüzeyinde sabit tutulması

Genelde bu amaçlara ulaşmak için banyodan geçirme akımı 25-35 l/dk üzerinde kullanılıyor.

Fiili nominal akım, banyodaki elektrolit hacmini (yani bulunma süresi), elektrot sayısını ve verilen elektrik akımını göz önüne alarak yapılmalı. Bununla birlikte önemli olanı, tüm banyolarda aynı elektroliz koşulları tutmak için, banyolar arasındaki akımın minimum sapmasıdır. Düşük akım hızı yeteri kadar, karıştırma şiddetini ve ayıraç miktarını sağlamaz. Yüksek akım hızı çamurun çökmesine engel olur, böylece katodun kirlenme olanağını yükseltir.

Akım hızını tutmanın önemli olduğunu göz önüne alarak, amaçlanan akım hızına ulaşmak için ve onu bu derecede tutmak için kontrol ve teknik bakım sisteminin olması gerek [14, 22].

10.8 Sterlite Industries Ltd (Hindistan) şirketinin Chinchpada elektroliz fabrikasında elektrolit içerisindeki empüritelerin kontrolü

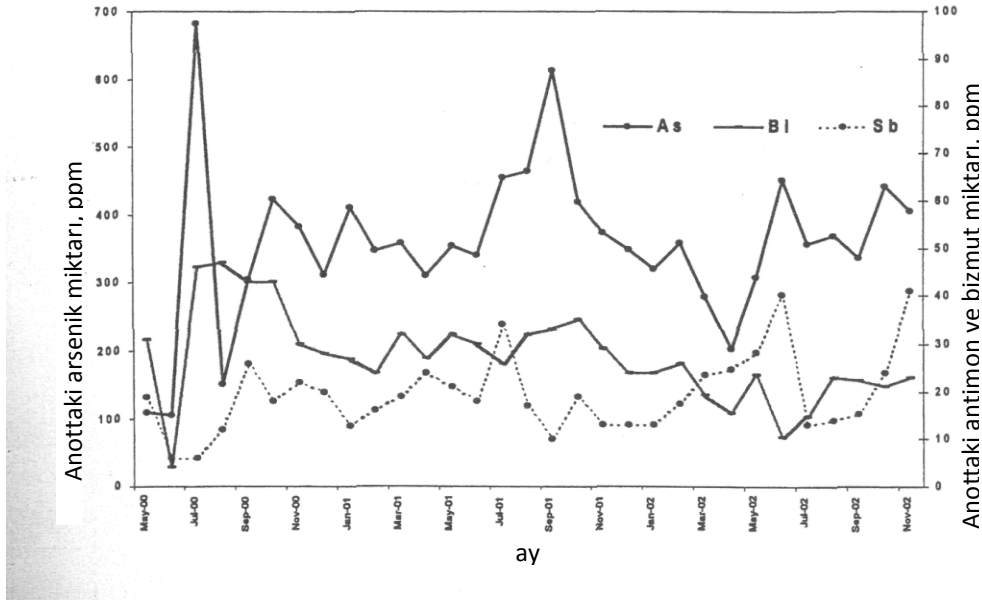
Sterlite Industries'in Silvass şehrinde olan bakır tasfiyesi fabrikasında ISA prosesi kullanılmaktadır. Üretim kapasitesi yılına 180 000 ton. Anotlar Güney Hindistan'daki bakır fabrikasından getiriliyor.

Anot içindeki katkıların miktarı büyük sayede değişiyor, özellikle bizmut miktarı birkaç yıl içinde 10'dan 150 ppm kadar değişti. Bu makalede, Sterlite şirketinin bakır tasfiyesi fabrikasında, elektrolitteki katkıların miktarını kontrol etmek için kullanılan farklı teknoloji ve işletme yöntemleri açıklanıyor. Esas dikkat, elektrolitteki bizmut, antimon, nikel ve demir miktarlarının kontrol edilmesine gösteriliyor. Makalede, elektrolitteki bizmut ve antimon miktarının, arsenik konsantrasyonunu yavaş yavaş yükselterek kontrol etme yöntemi açıklanıyor. Elektrolitteki arsenik miktarının kritik seviyede

olduğunda anot çamurunda bizmut ve antimon oluştuğu tespit edildi. Ayrıca, elektrolitteki nikel ve demir miktarının, düşük masraflı asit arıtma sistemini uygulayarak kontrol edilmesine önem veriliyor. Bu yöntem atık suları arıtma tesisi ile birlikte kükürt asidinin yenilenmesini, elektrolitten demir ve nikelin uzaklaştırılmasını, atıksız nikel küspesi üretimini ve çevreye sıfır akıtmayı sağlar.

Fabrika 320 A/m² olan yüksek yoğunluktaki elektrik akımı ile çalışmakta. Bu gibi yüksek yoğunluktaki elektrik akımında, katot kalitesini belirleyen asıl faktör elektrolitin saflık derecesinin kontrolüdür.

Şekil 10.11'de 3 yıl içerisinde anottaki empüritelerin ortalama aylık derecesi gösterilmiştir.



Şekil 10.11 Anottaki arsenik, bizmut ve antimon miktarı – ortalama aylık göstergeler

Empüriteler davranışı

Farklı elementler anotta farklı biçimde ve farklı bileşikler halinde bulunurlar ve onlar elektrolitik tasfiye sırasında farklı davranış gösterirler. Elektrolitik bakır tasfiyesi sırasında anottaki katkılar aşağıdaki gibi davranabilirler:

- Bakırdan daha az soy olanları, nikel ve demir gibi elementler, elektrolitte çözünür.
- Bakırdan daha çok soy olanları, altın, gümüş, platin, selen ve tellür gibi elementler, çözünmeden anot çamurunu oluştururlar ve bu çamur banyo dibine çöker.
- Anotta katkı halinde olan arsenik, antimon ve bizmut ayrı bir grup oluşturur. Anotta olan arseniğin büyük kısmı elektrolitte çözünür ve hava oksijeni ile iki veya beş

değerli oksit haline kadar oksitlenir. Antimon ve bizmuta gelince sadece küçük kısmı elektrolitte çözünür, diğer kısmı çamurda toplanır.

Sterlite Copper fabrikasındaki amaçlanan elektrolit bileşimi aşağıdaki çizelgede verilmiştir [28].

Çizelge 10.2 Sterlite Copper fabrikasındaki amaçlanan elektrolit bileşimi

Bileşen	Konsantrasyon (g/l)
Bakır	48-52
Kükürt asidi	160-180
Arsenik	12-15
Antimon	< 0.2
Bizmut	< 0.2
Nikel	< 15
Demir	< 3

Şekil 10.12’de Sterlite Copper fabrikasında kullanılan, elektrolitteki katkıları kontrol etme şeması gösterilmiştir.

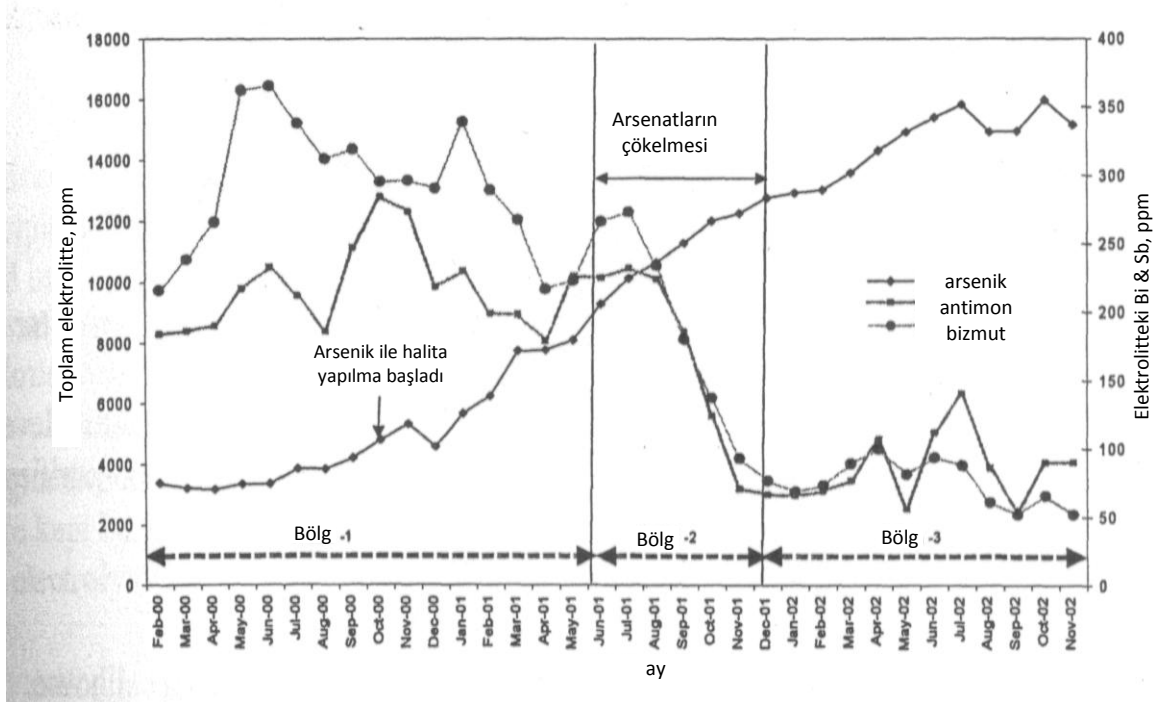
Bu problemleri gidermek için önemli üç koşul uygulanmıştır.

- Flotasyon çamurunun ve üst taraflarda kabukların oluşmaması için As/(Sb+Bi) mol oranını 2'den fazla tutma
- Anot pasifleşmesini önlemek için ve üst kısmında yığılma oluşmasını önlemek için anottaki arsenik miktarının en az 350 ppm seviyesinden fazla tutma.

Anottaki arsenik, elektrolizde önemli rol oynuyor. Arseniğin anotlara depasivasyon etkisi vardır. Arsenik miktarının 300 ppm'den az olduğunda üst kısımlarda yığılma oluşumu ve sonra elektrik akımı veriminin düşüşü tespit edildi. Anot pasifleşme olayı gözlemlendi.

- Arsenik miktarını 12 g/l'den fazla tutma ve elektrolitteki bizmut ve antimonu çöktürme.

Arsenik miktarının 12 g/l seviyesinde olduğunda bizmut ve antimonun şiddetli çökmesi gözlenmiştir. Elektrolitteki bizmut ve antimon miktarı, 10.13 şekilde gösterildiği gibi, bunların arsenatlarının çökmesinden dolayı azalmıştır [28, 29].



Şekil 10.13 Elektrolitteki arsenik konsantrasyonunun farklı seviyesinde bizmut ve antimon davranışı

10.10 Ayıraçlar

Ayıraçların elektrolite ilave edilme sebebi, pürüzsüz, ince grenli, yoğun yapıli katot çökeltisini almaktır. Bu maddeler tanecik boyutlarının küçülmesine ve düzlenmesine sebep oluyor. Onlarsız katot çökeltisi dentretik ve yumuşak olur, anot şlamını (anot slime) ve tutulan elektrolit içerir. Aşağıdaki ayıraçlar kullanılır.

10.10.1 Tutkal (zamk)

Tutkal – elektriğı çok az iletir ve çöktüğü çıkıntı yerlerinde elektrik akımı için engel (baraj) oluşturur. Bu nedenle, elektrik akımı tutkal konsantrasyonu minimal olduğu yerlerde akar böylece katot derinlikleri daha hızlı bir oranda büyümeye başlar. Bu katot yüzeyinin daha pürüzsüz olmasını ve daha az kısa devrelerin olmasını sağlar [22].

10.10.2 Tiyoüre CS(NH₂)₂

Tiyoüre çöktürülen bakır taneciklerinin boyutunu küçültür, yoğunluğunu, parlaklığını ve sertliğini yükseltir. O bakır kristallerinin büyümesi sırasında kristallerde absorbe edilir. Tiyoüre kristallerin boyutunu ve biçimini düzenler. Böylece tüm katot boyunca aynı boyuttaki ince taneciklerin elde edilmesini sağlar. Yeni bakır kristalleri için teşekkül merkezlerini oluşturur [23].

10.10.3 Klorürler

Klorür iyonu tiyoüre ile birlikte davranarak, bakırın bu ikisi ile kompleks oluşturma sayesinde, çöktürülen bakır taneciklerinin boyutunu küçültüyor.

Klorür miktarı 30-40 g/l aralığında sabit tutulur. Klorürlerin düşük miktarı (20 g/l'den az) gevşek katot oluşumuna neden olur.

Klorürlerin fazla miktarı (70 g/l'den fazla) iğnelerin büyümesine ve paslanmaz çelikten yapılan katot levhalarının korozyona uğramasına neden olur [22].

10.10.4 Ayıraçların Dozaj Hızı

Dozaj hızı bireysel olarak seçiliyor ve uzun süre içinde belirlenmesi gerekir. ISAPROCESS 2000TM prosesi ile kullanım için tavsiye edilen aralıklar [14]:

Tutkal	30 – 60	gram/ton katot
Tiyoüre	60 – 90	gram/ton katot

Klorür 30 – 40 mg/l

10.10.5 Ayıraçların Temin (Verilme) Sistemi

Ayıraç temin sistemi aşağıdaki karakteristikleri bulundurmalı:

- güvenilirlik, yani minimum kontrol gerektirmeli
- akım kontrolünün ve kalibrasyonunun basit olması
- hazırlanan tüm porsiyonun belirli zamanda verilmesi
- her porsiyondan sonra temizlemenin basit olması (eski tutkal küflenir ve boru hatlarını bloke yapar)
- temin kesilmesinde duyurma ile akım hızının uzaktan kontrol edilmesi

Bu talepler basit olsa da çok önemlidirler, çünkü ayraçlar çöktürme prosesi sırasında kritik rol oynuyor. Eğer aralıksız ayraç temini kesilirse aşağı yukarı 4 saat sonra büyük kristaller oluşmaya başlar [14].

10.11 Kısa devreler

Kısa devre – bu elektrik akımının, anot ile katot levhası arasında elektrolit reaksiyonları katılmadan zorunlu geçmesini sağlayan fiziksel durum. Böylece, belli bir vakit arasında çöktürülen bakır miktarı, Faraday kanunu ile hesaplanan teorik miktardan az olur.

Bakırın çökmesine etki eden diğer elektrot koşulu ise açık devredir. Bu durumda katot levhası veya anot ara çita ile yanlış temas halindedir, böylece az elektrik akımını çeker veya hiç çekmez. Bu elektrotlara “ölü levhalar” denir. Onları kısa devreleri tespit etme sırasında bulup düzeltmek gerekir.

Kısa devreleri ayırt edici belirtiler:

- banyodaki düşük gerilim;
- elektrik akımı veriminin daha düşük olması sonucunda bakır üretiminin azalması;
- Yüksek gerilim sonucunda elektrotların asılı çitalarının ısınması;

Bazı durumlarda, mesela, anot pasifleşmesi banyo içinde olduğu zaman kapanan elektrot çifti çok yüksek gerilimi boyundan geçirebiliyor, bu durumda asılı çitalar kaynaşabilir veya ergiyebilir [23].

BÖLÜM 11

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu deneysel çalışmada elektroliz yöntemiyle elektrolitik bakır üretimi deneyinin laboratuvar şartlarında uygulaması yapıldı. Katotta metal toplanma verimini etkileyen parametrelerin bazıları incelendi. Deney şartları aşağıda verilmiştir:

Elektrolitteki bakır derişimi: 40 g/l

Elektrolitteki H_2SO_4 derişimi: 200 g/l

Akım yoğunluğu: 150 - 250 A/m²

Banyo sıcaklığı: 40 – 60°C

Banyo voltajı: 2 V

11.1 Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- Doğru akım kaynağı,
- $CuSO_4 + H_2SO_4$ çözeltisi,
- Milli ampermetre,
- Paslanmaz çelik katot ve kurşun anot plakaları,
- Elektrot taşıyıcıları,
- Isıtıcı,
- Karıştırıcı
- Termometre.

11.2 Deneyin yapılışı

Deney şartlarında verilen bakır derişimi 40 g/l dir. Deneyde CuSO_4 kullanılacağından dolayı 40 g/l Cu^{2+} iyonundan çözeltiye eklenecek CuSO_4 miktarı hesaplandı. Bu miktar 100 g/l olarak bulundu. Toplam çözelti miktarı 500 ml olacağı için 100 g/l nin yarısı 50 g eklendi. Yine aynı yolla eklenecek H_2SO_4 miktarı 54,5 ml eklendi. En son olarak çözeltiyi 500 ml ye tamamlamak için 395,5 ml saf su eklendi.

Değişken parametreler akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı ve elektroliz süresidir. İlk aşamada akım yoğunluğu değiştirildi. Faraday kanununa göre teorik olarak toplanması gereken bakır miktarı hesaplandı ve deney sonucunda elde edilen bakır miktarı ile karşılaştırılıp akım verimi (randmanı) bulundu.

Faraday kanununa göre bir elektroliz devresinden I akımının t zamanında geçmesi ile elde edilebilecek elektroliz ürününün miktarı Q alınırsa [30];

$$Q = (I.t.A) / (n.F) \quad (11.1)$$

I = Akım şiddeti (A)

t = Zaman (sn)

n = Ekvivalent başına elektron sayısı ($n_{\text{Cu}} = 2$)

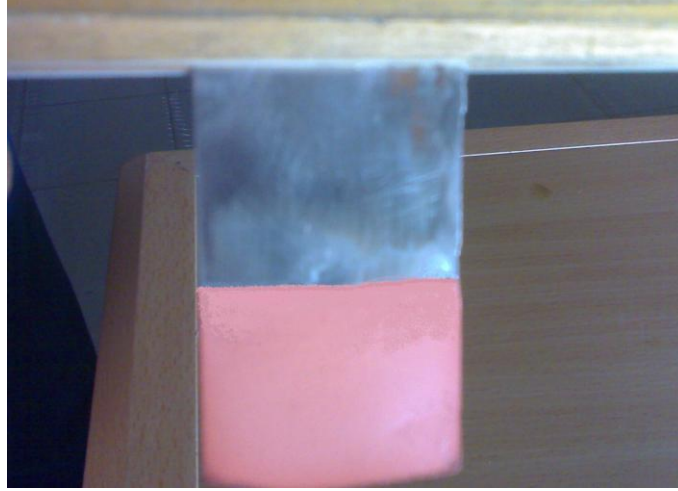
A = Atomik ağırlık

F = Faraday sabiti (96500)



Şekil 11.1 Kullanılan laboratuvar boyutlu deney cihazı

Deneyi başlamadan önce katot temizlendi, etil alkole daldırılıp kurutuldu ve tartıldı. Anot ve katot tutucularına asılıp elektroliz hücresine yerleştirilip ve doğru akım kaynağına bağlandı. Akım şiddeti 1 A olarak uygulanıp 30 dakika boyunca elektroliz işlemi yapıldı (şekil 11.1). Elektroliz işlemi tamamlandıktan sonra katot tekrar etil alkolde yıkandı ve tartıldı (şekil 11.2).



Şekil 11.2 Elektroliz sonucunda katotta toplanan bakır

Elektroliz sonucu:

Katodun elektroliz öncesi ağırlığı: 8,3408 gr

Katodun elektroliz sonrası ağırlığı: 8,9078 gr

1. Katotta teorik olarak toplanması gereken Cu miktarı:

$$Q = (I \cdot t \cdot A) / (n \cdot F)$$

$$Q = \frac{1 \times 30 \times 60 \times 64}{2 \times 96500}$$

$$Q = 0,5968 \text{ gr Cu}$$

2. Katotta toplanan Cu miktarı:

$$8,9078 - 8,3408 = 0,5670 \text{ gr Cu}$$

3. Akım randımanı:

$$(0,5670 / 0,5968) \times 100 = \%95$$

4. Akım yoğunluğu:

Katodun ebatları:

$$a = 2 \text{ cm}, b = 2 \text{ cm}$$

$$\text{Alan} = (4 \times 4) \times 2 = 8 \text{ cm}^2$$

$$\text{Akım yoğ.} = I/S$$

$$\text{Akım yoğ.} = 1 / 0,008 = 125 \text{ A/m}^2$$

1.2 2 A akım şiddeti uygulanarak deney tekrarlandı.

Katodun elektroliz öncesi ağırlığı: 8,3270 gr

Katodun elektroliz sonrası ağırlığı: 9,4410 gr

1. Katotta teorik olarak toplanması gereken Cu miktarı:

$$Q = (I \cdot t \cdot A) / (n \cdot F)$$

$$Q = \frac{2 \times 30 \times 60 \times 64}{2 \times 96500}$$

$$Q = 1,1937 \text{ gr Cu}$$

2. Katotta toplanan Cu miktarı:

$$9,4410 - 8,3270 = 1,1140 \text{ gr Cu}$$

3. Akım randımanı:

$$(0,1140 / 0,1937) \times 100 = \%93,32$$

4. Akım yoğunluğu:

$$\text{Akım yoğ.} = I/S$$

$$\text{Akım yoğ.} = 2 / 0,008 = 250 \text{ A/m}^2$$

2.1 Akım yoğunluğunu (125 A/m^2) ve elektroliz süresini (30 dakika) sabit tutarak elektrolit sıcaklığı değiştirildi.

Elektrolit sıcaklığı 40°C iken toplanan bakır miktarı:

Katodun elektroliz öncesi ağırlığı: 8,3392 gr

Katodun elektroliz sonrası ağırlığı: 8,8428 gr

2.2 Katotta toplanan Cu miktarı:

$$8,8428 - 8,3392 = 0,5036 \text{ gr Cu}$$

Elektrolit sıcaklığı 60°C iken toplanan bakır miktarı:

Katodun elektroliz öncesi ağırlığı: 8,3408 gr

Katodun elektroliz sonrası ağırlığı: 8,9078 gr

2.3 Katotta toplanan Cu miktarı:

$$8,9078 - 8,3408 = 0,5670 \text{ gr Cu}$$

3.1 Akım yoğunluğunu (125 A/m²) ve elektrolit sıcaklığını (60°C) sabit tutarak elektroliz süresi değiştirildi.

Elektroliz süresi 30 dakika iken:

Katodun elektroliz öncesi ağırlığı: 8,3408 gr

Katodun elektroliz sonrası ağırlığı: 8,9078 gr

3.2 Katotta teorik olarak toplanması gereken Cu miktarı:

$$Q = (I.t.A) / (n.F)$$

$$Q = \frac{1 \times 30 \times 60 \times 64}{2 \times 96500}$$

$$Q = 0,5968 \text{ gr Cu}$$

3.3 Katotta toplanan Cu miktarı:

$$8,9078 - 8,3408 = 0,5670 \text{ gr Cu}$$

3.4 Akım randımanı:

$$(0,5670 / 0,5968) \times 100 = \%95$$

Elektroliz süresi 60 dakika iken:

Katodun elektroliz öncesi ağırlığı: 8,3346 gr

Katodun elektroliz sonrası ağırlığı: 9,4687 gr

3.2 Katotta teorik olarak toplanması gereken Cu miktarı:

$$Q = (I.t.A) / (n.F)$$

$$Q = \frac{1 \times 60 \times 60 \times 64}{2 \times 96500}$$

$$Q = 1,1937 \text{ gr Cu}$$

3.3 Katotta toplanan Cu miktarı:

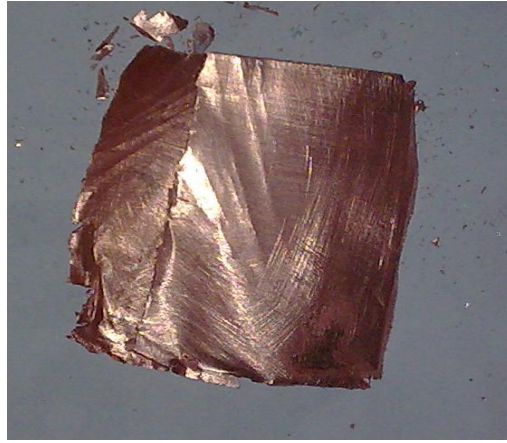
$$9,4687 - 8,3346 = 1,1341 \text{ gr Cu}$$

3.4 Akım randımanı:

$$(1,1341/1,1937) \times 100 = \%95$$

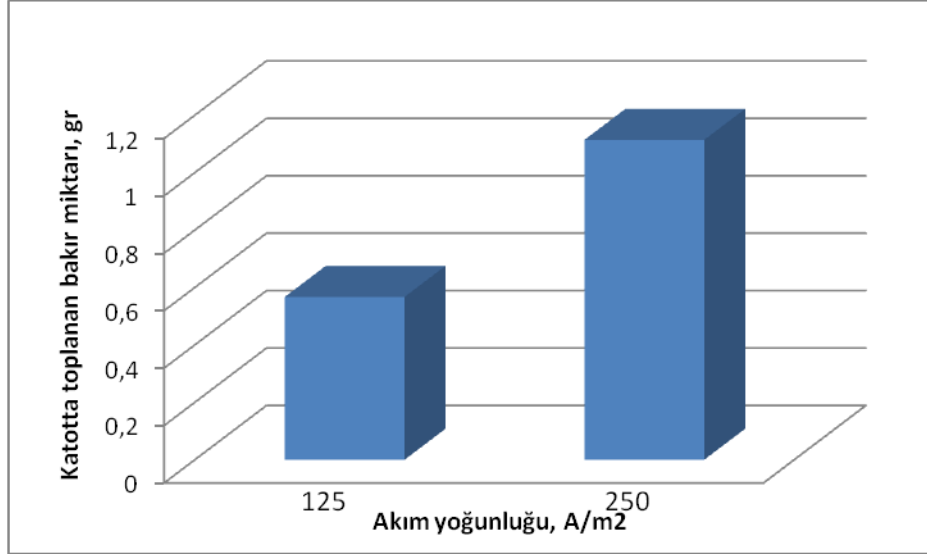
11.3 Yorum

Bu deneysel çalışmada katotta toplanan bakır miktarını, akım yoğunluğunun, elektrolit sıcaklığının ve elektroliz süresinin nasıl etkilediği incelenmiştir. Şekil 11.3’de yapılan deney sonucunda elde edilen bakır gösterilmiştir.



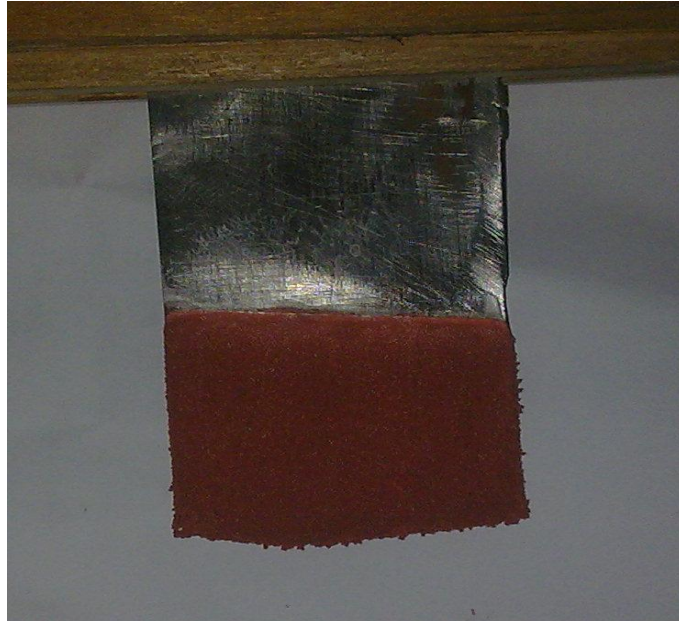
Şekil 11.3 Katottan sıyrılan bakır

Deneye göre akım yoğunluğu arttıkça katotta toplanan bakır miktarının arttığı görülmüştür. 125 A/m^2 akım yoğunluğunda katotta toplanan bakır miktarı $0,5670 \text{ gr}$ iken 250 A/m^2 akım yoğunluğunda katotta $1,1937 \text{ gr}$ bakır elde edildi (Şekil 11.4). Ama bununla birlikte akım yoğunluğunun artmasıyla akım veriminin azalması gözlemlenmiştir.



Şekil 11.4 Akım yoğunluğunun katotta metal toplanma verimine etkisi

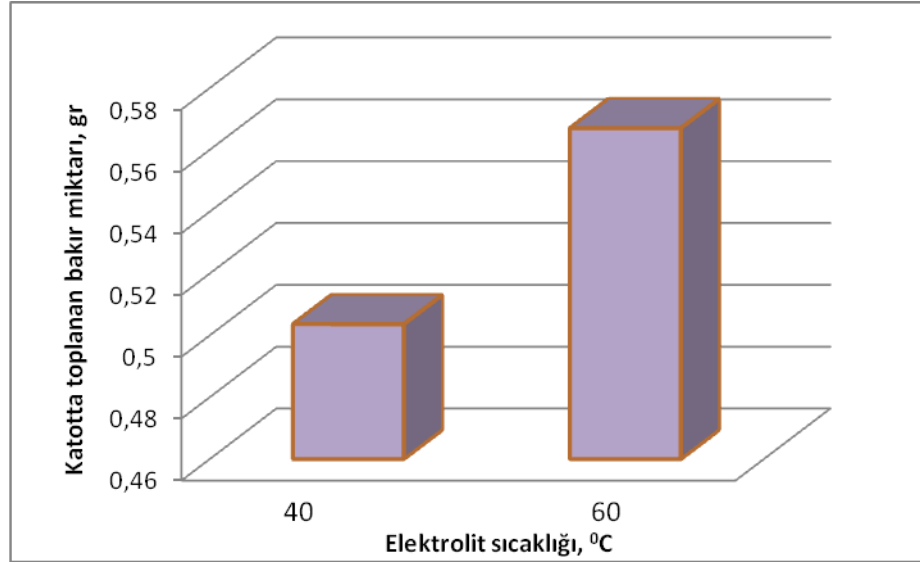
Şekil 11.5'te 250 A/m² akım yoğunluğunda katotta toplanan bakır gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi katodik bakırın dentiretik yapıda oluştuğu gözlemlenmiştir. Bakır fabrikalarında bu sorunu gidermek için ayıraçlar kullanılır. Bu sonuçlar bize, akım yoğunluğunun katotta toplanan metal miktarına etkisinin teoride nasıl olduğu gibi pratikte de aynı olduğunu gösteriyor.



Şekil 11.5 250 A/m² akım yoğunluğunda katotta toplanan bakır

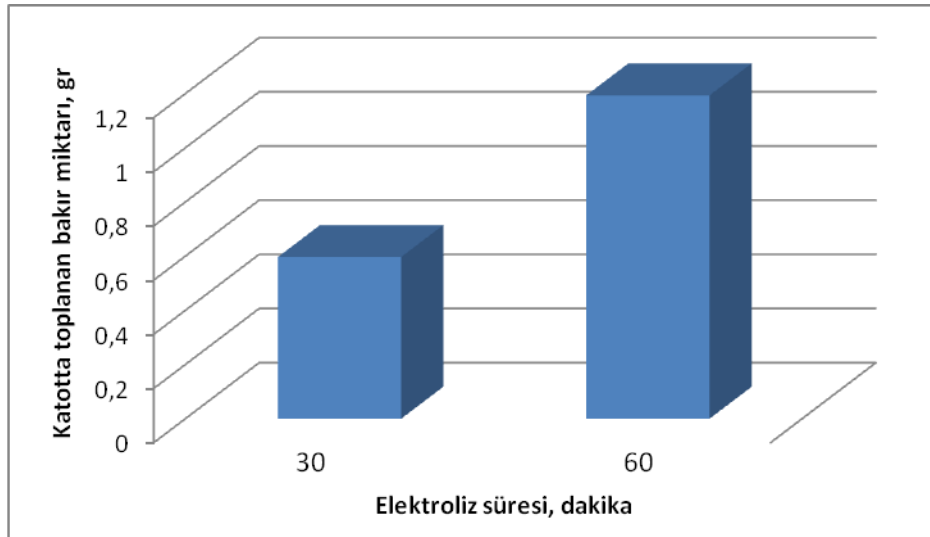
Elektrolit sıcaklığının artışı da katotta metal toplanma verimini olumlu etkilediği gözlemlenmiştir. Deney sonuçlarına göre 40⁰C sıcaklıkta katotta 0,5036 gr bakır toplanmıştır, 60⁰C sıcaklıkta ise 0,5670 gr bakır elde edilmiştir (Şekil 11.6). Bunun

nedeni elektrolit sıcaklığının artması ile elektrolitteki iyonların hareketliliği artar, elektrolit direnci azalır dolayısıyla iletkenliği artar. Sonucunda katotta toplanan bakır miktarı da artar.

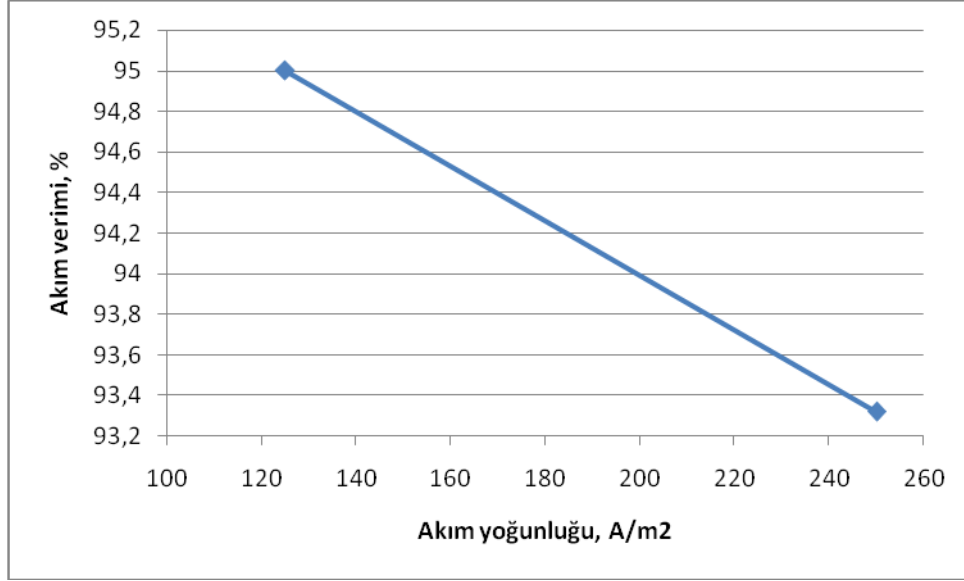


Şekil 11.6 Elektrolit sıcaklığının katotta metal toplanma verimine etkisi

Elektroliz süresinin artması ile katotta toplanan bakır miktarının artışı gözlemlenmiştir. Elektroliz 30 dakika boyunca yapıldığında elde edilen bakır miktarı 0,5670 gr dir. Aynı koşullarda 60 dakika boyunca yapılan elektroliz sonucunda 1,1341 gr bakır katotta toplanmıştır (Şekil 11.7). Bu sonuca göre Faraday kanununun pratikte uygulaması görülmüştür.

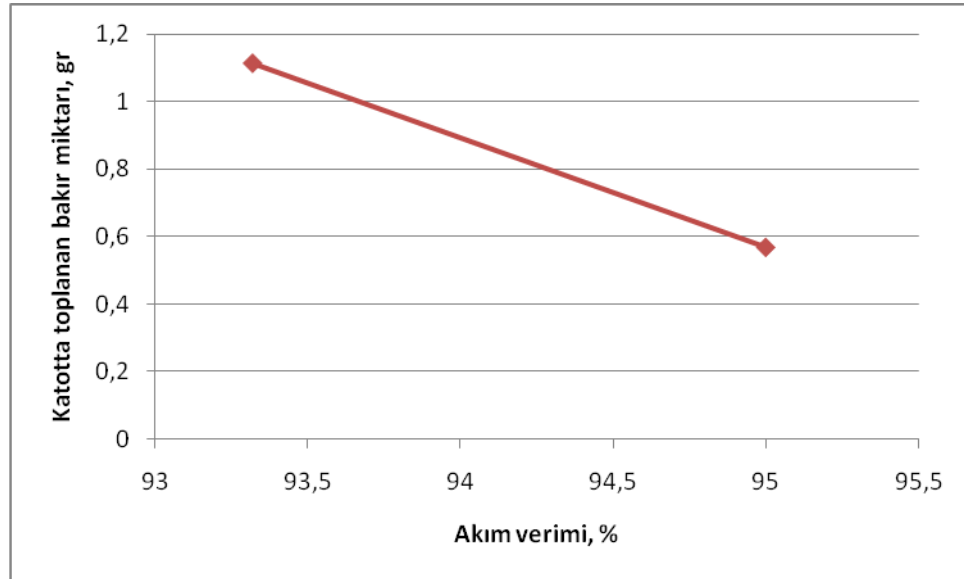


Şekil 11.7 Elektroliz süresinin katotta metal toplanma verimine etkisi



Şekil 11.8 Akım yoğunluğu ile akım verimi arasındaki bağıllık

Şekil 11.8’de akım yoğunluğunun akım verimine etkisi gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça akım verimi azalmaktadır. Akım veriminin katotta toplanan metal miktarına etkisi ise tersindir. Akım verimi azaldıkça katotta toplanan metal miktarı artmaktadır (Şekil 11.9).



Şekil 11.9 Akım veriminin katotta toplanan bakır miktarına etkisi

Deney sonucunda koyulan amaca ulaşılmıştır. Katotta toplanan metal verimini etkileyen akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı, elektroliz süresi gibi bazı parametreler incelenip bulunan sonuç beklendiği gibi çıkmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bakır arıtma tesislerinin çoğu Londra metal borsası (LME) ile veya ABD Ticari borsası (COMEX) ile bağlıdır. Bu yüzden onlar özel saflıkta katot üretilmeleri gerekiyor. British Standard Copper Refinery Shapes standardına göre kirleten (istenmeyen) maddelerin toplam miktarı (oksijen hariç) 65/1000000 olmalıdır.

Zamanımızda bu saflık seviyesi minimum ulaşılabilir seviye olarak kabul edilir. Yani katotta toplanan metal veriminin artırılması yanı sıra elde edilen metalin kalitesinin de yüksek olması gerekir.

Bu hedefe ulaşabilmek için elektroliz şartlarının (parametrelerinin) optimum bir seviyede tutulması gerekmektedir.

12.1 Akım Yoğunluğu

Bu çalışmada araştırıldığı gibi elektrolitik bakır tasfiyesinde katotta metal toplanma verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri akım yoğunluğudur. Yani akım yoğunluğu yükseldikçe üretim miktarı (katotta toplanan metal miktarı) da artar. Ama bununla birlikte akım verimi düşer. Elektrik sarfiyatı ise artmış olur. Günümüzde bakır fabrikaları yüksek akım yoğunluklarında çalışmaktadır. Bunun nedeni kısa süre içinde daha fazla üretim miktarına sahip olmaktır. Elektrolit sıcaklığını, anot ve elektrolit bileşimini optimum seviyede tutarak üretim miktarını yükseltmek mümkündür.

Akım yoğunluğunun üretim miktarına etkisi laboratuvar çalışmalarında incelendi. Sarkuysan bakır fabrikasının üretim verileri ile karşılaştırıldı. Akım yoğunluğunun katotta toplanan metal miktarını olumlu etkilediği, yani akım yoğunluğunu arttırarak daha fazla miktarda bakır elde etmenin mümkün olduğu ispatlanmıştır.

12.2 Elektrolit Sıcaklığı

Elektrolitik bakır tasfiyesi sırasında üretim verimini etkileyen parametrelerden birisi elektrolit sıcaklığıdır. Tabi her parametre gibi elektrolit sıcaklığının da optimum seviyesi vardır. Bu elektrolit sıcaklığı belirli bir aralıktan az veya fazla ise elektroliz prosesini olumsuz etkilemesi anlamına gelir.

Pratikte elektrolit sıcaklığı 58 – 65 °C aralığında tutulur. Bu elektrolit sıcaklığı, iklim koşulları (sıcaklık, hava akımı, nem), kullanılan banyo sayısı, çalışılan elektrik akımı gibi parametrelere bağlıdır. Xstrata şirketinin verilerine göre bu sıcaklık değeri 63°C dir, Sarkuysan fabrikasında bu değer 62°C dir.

Yukarıda belirtilen elektrolit sıcaklığının optimum değeri aşağıdaki amaçlara ulaşmak için seçiliyor:

Katot kalitesinin optimizasyonu

Elektrolit ısıtma giderlerin minimizasyonu

Gümüşün katotta çökme kaybının minimizasyonu

Elektrolit sıcaklığının artması bakırın elektrolitte çözünürlüğünü artırır, bundan dolayı pasifleşme olasılığını azaltır. İyonların hareketliliği artar dolayısıyla elektrolitin elektrik iletkenliği artar bu banyolardaki gerilimin azalmasından elektrik enerjisinin tasarrufunu sağlar.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elektrolit sıcaklığının artması katotta metal toplanma verimini doğrudan olumlu şekilde etkilediği ispat edilmiştir.

12.3 Anot Bileşimi

Günümüzde bakır fabrikalarının çoğunluğu tarafından çözünen anotlar kullanılmaktadır. Elektroliz sırasında anot döküm tesisinden gelen anot bileşimleri çok önemlidir. Anotların düşük seviyede empürite içermesi istenir. Bazı empüritelerin ise belirli bir miktarda olması istenir. Mesela, düşük miktarda arsenik içeren anod, genelde banyo dibine kötü çöken çamur oluşturur. Bu kısa devrelerin çoğalmasına neden olur, bundan dolayı elektrik akımının verimi azalır ve bu metal toplanma verimini ve katot kalitesini etkiler. Tabiatı farklı bakır anotlarının kimyasal bileşimi de farklı olacak, bundan dolayı bu anotlar elektroliz sırasında farklı davranış gösterirler. Her bakır fabrikasında anot bileşimi özel olarak seçilir. Ama pasifleşme olayı hepsinde ortak diyebiliriz. Pasifleşme

tabakasının oluşumu anot bileşimi, elektrik akımının yoğunluğu, elektrolit bileşimi ve sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır. Genel olarak çok çamur oluşturan (> % 0,5) anotlar veya büyük ölçüde gümüş, kurşun, nikel ve bakır oksidi içeren anotlar daha kolay pasifleşecektir. Anotlar çamursuz, cürufsuz, küfsüz, gözeneksiz, çatlaksız v.b. olmalıdırlar.

12.4 Elektrolit Bileşimi

Bakır elektrolizi sırasında elektrolit, elektrolitte çözünen anot içerisindeki empüritelerle (ilk önce Ni, As, Fe, Sb, Bi) zenginleşir. Bu en çok istenmeyen empüritelerin katot çökeltisine geçmemesi için onların konsantrasyonlarının en fazla (azami) kabul edilebilir seviyesini aşmaması gereklidir.

Nikel miktarının yüksek seviyede olması elektrolitin elektrik iletkenliğini kötüleştirir ve viskozitesini artırır, bundan dolayı elektrot etrafındaki bileşenlerin konsantrasyonunu homojenleştirmek zorlaşır.

Çizelge 12.1 Elektrolitin tipik bileşimi

Element	Konsantrasyon g/l
Cu	50
H ₂ SO ₄	160
As	15
Fe	3
Ni	10
Bi	< 0,3
Sb	< 0,3
Zn	2

Arsenik miktarının fazla olması katot çökeltisinin kirlenmesine neden olur. Demir iyonları akım verimini olumsuz etkiler. Elektrolit zararlı maddelerle birlikte bakır ile de zenginleşir. Bu bakır iyonlarının fazla miktarını gidermek için ve istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması için elektrolit rejenerasyonu işlemi yapılır. Xstrata Technology deneyimine göre elektrolitteki bakır miktarı en az 42 g/l olmalıdır.

Bakır konsantrasyonunun artması banyolardaki gerilimin yavaş-yavaş artmasına ve elektrik enerjisinin fazla harcanmasına neden olur.

Elektrolitin elektrik iletimini sağlamak için sülfürik asit gereklidir. Asidin çok miktarda olması elektrik iletimini arttırarak banyodaki gerilimi azaltır, böylece elektrik enerjisinin harcanmasını azaltır. Eğer asit konsantrasyonu 140 g/l'den az ise bakır katodunun niteliği, büyüme sırasında yüzeyin pürüzlü olmasından ve kısa devre olma olanağından dolayı kötüleşebilir.

12.5 Elektroliz Süresi

Faraday Kanunu'na göre katotta toplanan metal miktarı elektroliz prosesinin süresi ile doğru orantılıdır. Deneysel çalışmaların sonucunda alınan bilgiler de elektroliz süresinin artması ile katotta toplanan bakır miktarının arttığını göstermiştir. Kazzinc fabrikasında katot levhaları her yedi günde bir alınır. Sarkuysan fabrikasında bu süre 6 – 10 gün aralığındadır.

10.6 Ayıraçlar

Elektrolitik bakır tasfiyesi sırasında katotta toplanan metal kalitesinin istenen seviyede olmasını sağlayan ayıraçlardır. Onların yaygın olarak kullanılanları tutkal, tiyoüre, hidroklorik asit v.b.dir.

Tutkal (jelatin) katot yüzeyini düzlemek için ve tortu (çökelti) yoğunluğunu arttırmak için ilave ediliyor, dolayısıyla kısa devri olasılığı azalıyor.

Tiyoüre çöktürülen bakır taneciklerinin boyutunu küçültür, yoğunluğunu, parlaklığını ve sertliğini yükseltir. Tiyoüre, bakır kristallerinin büyümesi sırasında kristallerde absorbe edilir. Tiyoüre kristallerin boyutunu ve biçimini düzenler. Böylece tüm katot boyunca aynı boyuttaki ince taneciklerin elde edilmesini sağlar.

Hidroklorik asit tiyoüre ile birlikte faaliyette olup bakır çökeltisinin taneciklerinin boyutunu küçültüyor. Elektrolitteki gümüş ve diğer metaller ile reaksiyona girip çözünmez maddeler oluşturur. Bu maddeler katot çökeltisini kirletmeden çamur ile çöker.

KAYNAKLAR

-
- [1] Metalürji haberleri, <http://www.infogeo.ru/metalls/press/?act=show&rev=4869>, 19.10.2010.
- [2] Finam dergisi, <http://www.finam.info/>, 11.03.2011
- [3] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu., DPT 2627-ÖİK: 638., Ankara, 2001.
- [4] Kelsen, N. C (1967). "Copper" Ecyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 2 nd Edition, Vol.6, pp 131-181, John Wiley, New York.
- [5] Cankut, S., (1973). "Ekstraktif Metalürji Uygulaması: Bakır", Dağ Matbaacılık Koll. Şti, İstanbul.
- [6] Devlet Planlama Teşkilatı (2001). "8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu".
- [7] Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., ve Timur, S. (2003). "Metallerin Çevresel Etkileri – II", GTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- [8] EHCs 200, "Environmental Health Criteria (EHC) Monographs", International Programme On Chemical Safety, <http://www.inchem.org>.
- [9] Mertz, W (1987). "Trace Elements In Human and Animal Nutrition-Fifth Edition", Vol. 1.
- [10] Habashi, F., (1997). "Handbook of Extractive Metallurgy", Vol. 2, WILEY-VCH, Germany
- [11] Уткин, Н.И., (1985) "Металлургия Цветных Металлов", Учебник для Техникумов, М.: Металлургия
- [12] Bor, F.Y. (1968), Madencilik, Cilt VII, Sayı 2
- [13] Bor, F.Y., ve Çakır, F.A., "Bakır Metalürjisi ve Teknolojisindeki Gelişmeler", I.T.Ü. Maden Fakültesi, Tatbiki Metalürji Kürsüsü, İstanbul
- [14] ISAPROCESS - Refinery Operational Guidelines - PS027-XT-MN7001, 2008
- [15] Gomez, C., Figueroa M., Munoz, I, Blazquez, M, L. and Ballester, A., (1996) "Electrochemistry of Chalcopyrite", Hydrometallurgy 43: 131-344
- [16] <http://www.copperonline.com/>
- [17] ISAPROCESS Operating and Maintenance Manual - PS027-XT-MN7000 Stainless Steel Cathode Plate for Kazzinc, 2008

- [18] Xstrata Copper Townsville Laboratory Test Methods
- [19] Mitchell, R.J. and Whebell, G.N. (2005) “Sampling ISA PROCESS™ Cathode for Quality Control at Copper Refineries Pty Ltd - Experimentation and Five Years Experience”.
- [20] Dr. Dafydd Milton (2003), “Sampling Refined Copper Cathode Using a Slotted Punch System – A Statistical Evaluation”.
- [21] Langner, B.E. and Stantke, P. (2006) “The Use of the Collamat System for Measuring Glue Activity in Copper Electrolyte in the Laboratory and in the Production Plant”.
- [22] Biswas, A.K., and Davenport, W.G. “Extractive Metallurgy of Copper” third edition, Chapter 17, Electrolytic Refining of Copper 2001.
- [23] Davenport, W.G., and Robinson, T., “Electrolytic Copper Refining – 2006 World Tankhouse Operating Data” Copper 2007 International Conference, Volume III.
- [24] ISAPROCESS Operating and Maintenance Manual - PS027-XT-MN7002 - CRL Refinery Induction incl Assessment, 2008
- [25] Технологический Регламент для Разработки Проекта «Новая Металлургия», Усть-Каменогорский Металлургический Комплекс, 2007
- [26] Вольхин А.И., Елисеев Е.И., Жуков В.П., Смирнов Б.Н., “Анодная и Катодная Медь”, 2001
- [27] Pavlovi, M. G., Nikoli, N.D., and Popov, K.I., The Current Efficiency During the Cathodic Period of Reversing Current in Copper Powder Deposition and the Overall Current Efficiency, J.Serb.Chem.Soc. 68 (8–9)649–656 , 2003
- [28] Камат, Б.П., Митра, А.К., Радхакришнан, С., Шетти, К.П. “Контроль над примесями в электролитах на электролизном заводе Chinchpada компании Sterlite Industries Ltd”, (2003) Том 5 – Электролитическое рафинирование и электролиз меди, стр. 137-150
- [29] Dutrizac J.E., C.Clement “Контроль сурьмы и висмута в медном электролите путем добавления свинца в аноды Медь -2003, Электрорафинирование и электровиннинг меди” (Том V, стр. 249-271)
- [30] YTÜ Metalurji Müh., “Demir Dışı Metal Üretimi Laboratuvar Kitapçığı”, 1997, s.17,18

**ÜRÜN YAPIM SIRASINDA KULLANILAN HAMMADDE, YAKIT,
ESAS VE YARDIMCI TEKNOLOJİK MALZEME
KARAKTERİSTİKLERİ**

A-1 Bakır Elektrolizi Yapıldığı Kısımın Hammadde ve Malzeme Karakteristiği

1. Bakırın elektrolitik tasfiye sürecinin çıkış malzemesi olarak anodik bakır kullanılıyor. Süreç sonucunda katodik bakır ve anot çamuru elde ediliyor. Anodik bakır, fabrikanın ergitme kısmının anot aşamasından alınıyor. Anodik bakırın bileşimi: Cu - 99,31 %; Se – 0,002 %; Pb – 0,17 %; Ag – 0,181 %; As – 0,09 %; Au – 0,016 %; Bi – 0,01 %; Zn – 0,01 %; Sb – 0,03 %; S – 0,002 %; Fe – 0,01 %; O – 0,13 %; Te – 0,002 %.

2. Dolaşım elektroliti, elektroliz banyosundaki elektrotlar arasında bakır iyonların taşımak için kullanılıyor. Elektrolit iki temel bileşenden oluşuyor – sülfürik asit ve bakır sülfatı; elektrolitteki diğer maddelerin hepsi ya da reaktif ya da istenmeyen maddelerdir. Elektrolit bileşimi: Cu – 42-50 g/l; H₂SO₄ -130-190 g/l; Ni < 16 g/l; As < 15 g/l; Fe < 3 g/l; sülfatlar < 300 g/l; ayıraçlar – 0,5-5 mg/l, Zn < 16 g/l.

3. Tutkal (jelatin) katot yüzeyini düzlemek için ve tortu (çökelti) yoğunluğunu arttırmak için ilave ediliyor, dolayısıyla kısa devri olasılığı azalıyor.

4. Tiyoüre çöktürülen bakır taneciklerinin boyutunu küçültür, yoğunluğunu, parlaklığını ve sertliğini yükseltir. O bakır kristallerinin büyümesi sırasında kristallerde absorbe edilir. Tiyoüre kristallerin boyutunu ve biçimini düzenler. Böylece tüm katot boyunca aynı boyuttaki ince taneciklerin elde edilmesini sağlar. Yeni bakır kristalleri için teşekkül merkezlerini oluşturur.

5. Hidroklorik asit tiyoüre ile birlikte faaliyette olup bakır çökeltisinin taneciklerinin boyutunu küçültüyor. Elektrolitteki gümüş ve diğer metaller ile reaksiyona girip

özünmez maddeler oluşturur. Ve bu maddeler katot çökeltisini kirletmeden çamur ile çöker.

6. Özü meyan - yoğun koyu kahve renkli homojen kütle; elektroliz banyosunun yüzeyinde köpük oluşturmak için ve asit buharlarının boşalmasını önlemek için kullanılır.

7. Anot amuru anodik bakırın elektrolitik tasfiyesi sürecinde oluşuyor. Anot çamurunu işleme amacı arada kıymetli metalleri elde etmektir.

8. Bakır talaşı anot hazırlama makinesinde oluşur. Tellür sütunlarında tellür sementasyonu için kullanılıyor.

9. Sülfürik asit – yağımsı sıvı, açık kahve renkli, suda büyük ölçüde ısı oluşturarak iyi çözülür. Sülfürik asit dolaşım deposuna (tank) dozu ayarlanıp verilerek elektrolitin kimyasal bileşimini düzenlemek için kullanılıyor.

10. Alkil sülfonat (volgonat) macun kıvamında kitle, suda iyi çözülebilir. Köpük oluşturmak için ve sülfürik asit aerosollerinin tesis atmosferine boşalmaması için rejenerasyon banyolarına eriyik türünde veriliyor.

11. Aviton macun kıvamında kitle, suda iyi çözülebilir. Tiyoüre ile birlikte eriyik halinde kullanılıyor. Katodik ökeltini tesviye etmek için kullanılıyor. Aviton sarfıyatı – 5-10 g/ton Cu.

12. Sodyum klorür (kaya tuzu) – kokusuz, bozca-beyaz renkli kristalli ürün. Kaya tuzu elektrolitteki gümüşün AgCl halinde çamura geçmesi için ilave ediliyor. Bununla birlikte klor iyonu daha kaliteli katot çökeltisini elde etmekte yardımcı oluyor. Kaya tuzu elektrolite jelâtin ile birlikte ilave ediliyor. Tuz sarfıyatı 30-70 g/ton Cu.

HAMMADDE VE ESAS TEKNOLOJİK MALZEME

KARAKTERİSTİĞİ

Ham madde, yakıt, malzeme adı	Fiziksel ve kimyasal özellikleri	Kontrol edilen bileşenlerin miktarı
Anodik bakır	Yoğunluk – 8,9 g/cm ³	Cu-99,31% Se-0,002% Pb-0,17% Ag-0,181% As-0,09% Au-0,016% Bi-0,01% Zn-0,01% Sb-0,03% S-0,002% Fe-0,01% O-0,13% Te-0,002%
Dolaşım elektroliti	Özgül ağırlığı – 1,250-1,290 g/l	Cu – 42-50 g/l H ₂ SO ₄ -130-190 g/l Ni < 20 g/l As < 20 g/l Fe < 3 g/l Sülfatlar < 300 g/l Ayıraçlar – 0,5-5 mg/l
II ve III devre rejenerasyon banyolarının dolaşım elektroliti	Özgül ağırlığı – 1,250-1,320 g/l	Cu – 5-35 g/l H ₂ SO ₄ -170-250 g/l Ni < 20 g/l As < 20 g/l Fe < 3 g/l Zn < 16g/l Sülfatlar < 300 g/l Ayıraçlar – 0,5-5 mg/l
Tutkal (jelatin)	Sarı renkli toz	Tanecik boyutu – en fazla 5 mm, Küçük tanelerin kitlesel payı – en fazla % 30, nem oranı – en fazla % 16
Tiyoüre (CH ₄ N ₂ S)	Parlak renksiz kristalli madde	CH ₄ N ₂ S yüzdesi – en fazla % 97
Hidroklorik asit (HCl)	Özgül ağırlığı - 1,174-1,88 g/l	Hilesiz (su katılmamış) HCl yüzdesi % 30-35 Seyreltilen HCl yüzdesi % 22-30, hilesiz Cl ₂ yüzdesi %

		0,002
Özü meyan (köpük oluşturuçu)	Yoğun, koyu kahve renkli homojen kütle	Nem oranı – % 32-38
Anot çamuru	Yoğunluğu – 0,65-0,7 g/sm ³	Cu-7%; Au-2,6%; Ag-29,1%
Bakır talaşı	Yoğunluğu – 8,9 g/sm ³	Cu-99,31% ; Ag-0,181%; Au-0,016%
Sülfürik asit	Açık kahve renkli sıvı, suda iyi çözölür Yoğunluğu 1,83 g/sm ³	H ₂ SO ₄ yüzdesi – en fazla % 92,5 Fe yüzdesi – en fazla 0,02% Tavlanan kalıntı yüzdesi – en fazla % 0,05
Alkil sülfonat (volgonat)	Macun kıvamında kitle, suda iyi çözölür	
Aviton	Macun kıvamında kitle, suda iyi çözölür	Aviton sarfıyatı – 5-10 g/ton Cu
Sodyum klorür (kaya tuzu)	Kokusuz, bozca-beyaz renkli kristalli ürün	Tuz sarfıyatı 30-70 g/ton Cu

EK - C

**BAKIR ÜRETİMİ ELEKTROLİZ BÖLÜMÜNÜN MADDİ
BİLANÇOSU**

KATOT ÖZELLİKLERİ

Element grubu	Element	Elementin maksimum konsantrasyonu % m/m (ppm.)	Grup toplamı Genel maksimum konsantrasyon % m/m (ppm.)
1	Selen Tellür Bizmut	0.00020 (2.0) 0.00020 (2.0) 0.00020 (2.0)	0.00030 (3.0)
2	Krom Manganez Antimon Kadmiyum Arsenik Fosfor	- - 0.0004 (4) - 0.0005 (5) -	0.0015 (15)
3	Kurşun	0.0005 (5)	0.0005 (5)
4	Kükürt	0.0015 (15)*	0.0015 (15)*
5	Kalay Nikel Demir Silisyum Çinko Kobalt	- - 0.0010 (10) - - -	0.0020 (20)
6	Gümüş	0.0025 (25)	0.0025 (25)
7	Oksijen	-	-
Genel konsantrasyon (oksijen hariç, yukarıda belirtilen tüm kirletici maddelerin kons.)			0.0065 (65)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Rakhat KENZHEBAYEV
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.11.1984 Kazakistan
Yabancı Dili : Türkçe, Rusça, İngilizce
E-posta : usik666@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009 - 2011
Lisans	Metalürji Mühendisliği	Doğu Kazakistan Devlet Teknik Üniversitesi	2002 - 2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010 devam ediyor	Kazzinc A.Ş.	Smelter

