



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİSANSÜSTÜ

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

İKİNCİL KAYNAKLARDAN BAKIR ÜRETİMİ VE ARITILMASI

Dilyara MUSSINA

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

**DANIŞMAN
PROF. DR. AHMET EKERİM**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİNCİL KAYNAKLARDAN BAKIR ÜRETİMİ VE ARITILMASI

Dilyara MUSSINA tarafından hazırlanan tez çalışması 18.06.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektronik ve Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ahmet Ekerim
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doc. Dr. Muhlis Nezihi SARİDEDE
İstanbul Üniversitesi

Yrd.Doç. Dr. Burcu D. Çorbacıoğlu
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren Sayın hocam Prof. Dr. Ahmet EKERİM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yorulma deneylerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen, Sarkuysan L.T.D.Ş.T.İ. teşekkür ederim.

Sevgili aileme manevi hiçbir yardımı esirgemedi için teşekkür ederim.

Nisan, 2013

Dilyara MUSSINA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
Bakır Üretiminin Sektörel Yapısı	6
2.1 Dünya Bakır Sektörünün Yapısı	6
2.2 Bakırın Sektörün Türkiye'deki Genel Durumu	6
2.3 Kazakistan'daki Bakırın Rezervleri	8
2.4 Türkiye ve Kazakistan Arasındaki İlişkiler	12
2.4.1 Türkiye'nin Kazakistan'a Ürün İhracatı	12
2.4.2 Türkiye'nin Kazakistan'dan İthalatı.....	12
BÖLÜM 3	
Bakır üretimi.....	15
3.1 Bakır Üretim Metotları.....	16
3.2 Bakır Üretim Metotlarına Kısa Bir Bakış.....	16

BÖLÜM 4

Geri Dönüşüm	19
4.1 Geri Dönüşümün Tanıtımı	19
4.2 Geri Kazanımın Önemi	19
4.2.1 Doğal Kaynaklarımızın Korunulması	20
4.2.2 Enerji Tasarrüfu Sağlanması	20
4.2.3 Atık Miktarının Azalması	20
4.2.4 Geri Dönüşüm Geleceğe ve Ekonomiye Yatırımı	20

BÖLÜM 5

Bakırın Geri Dönüşümü	21
5.1 Geri Dönüşüm Teknolojisi	21
5.2 Bakır Esaslı Hurdalar	26
5.3 Bakır Hurda Kaynakları ve Tasnifi.	27
5.4 Bakır Üretim Cürufları	28
5.5 İkincil Kaynaklardan Bakırın Geri Kazanımı	29
5.5.1 Yüksek Fırının Konvertör Metodu	30
5.5.2 Yüksek Fırının Konvertör Yöntemi	31
5.5.3 Rafine	31
5.5.4 Pirometalürjik	32
5.5.5 Sürekli Olmayan Yangın Rafine	32
5.5.6 Sürekli Ateş Rafine	35
5.6 Hidrometalürjik Prosesi kullanımla Anodic Oksidasyon ve Elektrolitik Akışı Kompleksler ile Bakırın Geri Dönüşümü	36
5.7 Flaş Fırını Curufunda Bulunan Bakırın Geri Kazanılması	37
5.7.1 Eti Bakır A.Ş. Samsun İzabe Tesisinde Curuf Flotasyon İşlemi	37

BÖLÜM 6

Döküm	42
6.1 Döküm Tanımı	42
6.1.1 Döküm Özellikleri	42
6.1.2 Kullanım Ergitme Ocakları	43
6.2 Bakırın Eritilmesi	44
6.3 Bakırın Konvertörlerde Eritilmesi	44

BÖLÜM 7

Anod	46
7.1 Anot hazırlamasında Endüstriyel Uygulamalar	46
7.2 Anod Çamuru.	47
7.3 Anod Çamurunun Değerlenmesi	48
7.4 Anod Döküm	48

BÖLÜM 8

Elektroliz.....	47
8.1 Elektroliz Tanımı.....	47
8.2 Elektrolitik İletkenlik	48
8.3 Elektrolizde Olan Reaksiyonlar	48
8.4 Faraday Yasaları	51
8.5 Elektrolizin Uygulama Alanları	52
8.5.1 Elektrolizden Yararlanma.....	53
8.5.2 Elektrolitik Tasfiye Amacı.....	53
8.6 Katottaki reaksiyonlar	54
8.6.1 Katod Levhaları.....	55
8.7 Anod	57
8.8 Banyo Kaplama Kabiliyeti.....	58

BÖLÜM 9

Deneysel Çalışmalar.....	61
9.1 Cu(II) Spektrofotometrik	64
9.2 Elektroliz Deneyleri	67
9.3 Elektrolitik Kaplamanın Üzerine Tesir Etki Eden Faktörler	71

SONUÇ VE ÖNERİLER	75
-------------------------	----

KAYNAKLAR.....	82
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	84
---------------	----

SİMGE LİSTESİ

$\Delta\omega$	Ağırlık artışı
a_o	Cu(II) içeren standart çözümünün absorpsiyon katsayıları
a_1	Cu(II) içeren örnek çözümünün absorpsiyon katsayıları
e	Elektron
E_i	Dönüşümün ortalama miktarı
F	Faraday (96500 Coulomb)
m	Ayrılan veya çözünen madde miktarı
M	Bakır atomun ağırlığı
N	Ayrılan maddenin bileşikteki değeri
Q	Elektroliz sırasında devreden geçen akım miktarı
R	Geri dönüşümün denklemi
t	Elektroliz süresi
π	Matematik sabiti ve 3.14159 ile yaklaşık olarak eşittir.
Cu	Bakır

KISALTMA LİSTESİ

A.Ş.	Anonim Şirketi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ASARCO	American Smelting and Refining Company
ASTM	American Society for Testing and Materials
CDA	Copper Development Association
GOST	Государственный стандарт
IASP	International Association for the Study of Pain
IASP	Uluslararası Bilim Parkları Birliği
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy inductively coupled
ICSG	Uluslararası Bakır Araştırma Grubu(International Copper Study Group)
KBI	Karadeniz Bakır İşletmeleri
LSV	Low Voltaje Solution
OFHC	Oxygen-Free High Conductivity
PCB	Printed Circuit Board
PVP	Flaş İzabe Bakır Konsantreleri
SEM	Scanning Electron Microscope
SSCB	Sosial Sovet Cumhriyet Birliği
WBMS	World Bureau of Metal Statistics

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Türkiye Bakır ve Bakır Ürünleri Dış Ticareti (Dolar)	7
Şekil 2. 2 Kazakmys Kazakistan fabrikasının bakır üterimi	9
Şekil 3. 1 Bakır üreiminin kademeleri.....	16
Şekil 3. 2 Bakırın genel kazanımı ve bakırın mümkün kazanımı	17
Şekil 3. 3 Bakır kazanımı	18
Şekil 5. 1 Ateş rafinasyonundan erimiş bakırın safsızlıklara etkisi	25
Şekil 5. 2 ABD’de bakır hurdalarının tüketildiği (kullanıldığı) alanlar	27
Şekil 5. 3 Bakırın İlk On Geri Dönüşümü.....	30
Şekil 5. 4 Konvertör-yüksek fırın yöntemi: hurda bakırın geri kazanımı şeması	31
Şekil 6. 1 Anod fırının planı.Fırının diiametri 3-5 m ,uzunluğu 9-14 mdir.	41
Şekil 6. 2 Fırınındaki gazın çıkışı.....	42
Şekil 7. 1 Anod Kalıpları	46
Şekil 7. 2 Anod Bakırın Dökümü Şekil5 . 5 Cu-Cu ²⁺ O sistemindeki faz diyagramının kısmı.....	46
Şekil 8. 1 Elektroliz prosesi	47
Şekil 8. 2 Anod ve Katod	51
Şekil 8. 3 Banyo kaplama kabiliyeti	58
Şekil 9. 1 Şematikte akış yoluyla electrolytic hücrenin çizim türüdür	62
Şekil 9. 2 Cu(II) konsantrasyonu ölçümü için tipik bir kalibrasyonun eğrisi.....	64
Şekil 9. 3 Platinyum plakadan alınan doğrusal voltammogramı 10mVs-1 derecedece 5 kmolm ⁻³ NH ₃ , 4 kmolm ⁻³ NH ₄ Cl ve 0 veya 0,5 kmolm ⁻³ içeren Cu(I) çözümüdür.....	65
Şekil 9. 4 Cu(II) 630 nm dalga boyunda özgür ammonyak kontrasyonu ve absorbsyon katsayının ilişkidir.....	66

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. 1 Bakır Mineralleri ve İçerikleri.....	3
Çizelge 2. 1 Türkiye’deki Ekonomik Bakırın rezervleri.....	8
Çizelge 2. 2 Maddeler ve Külçeler.....	10
Çizelge 2. 3 Kimyasal Bileşim(%)(GOST 859-2001).....	10
Çizelge 2. 4 Maddeler ve Külçeler.Yöntem.....	11
Çizelge 2. 5 Türkiye’nin Kazakistan’a İhracatında İlk Yirmi Ürün Grubu(2008).....	12
Çizelge 2. 6 Türkiye’nin Kazakistan’dan İthalatında Önem Arz Eden Ürünler(\$)......	13
Çizelge 5. 1 ABD’da 1985-1988 bakır hurda ürünlerin tüketimi gösterilmitir.....	22
Çizelge 5. 2 CDA belirtmesi ve bakır esaslı alaşımların nominal kompozisyonları.....	24
Çizelge 7. 1 Anod Öamurunun kimyasal analizi.....	44
Çizelge 8. 1 Katot (Sarkuysan A.Ş.).....	55
Çizelge 8. 2 Anod .Standart: SKS Speks.(EL-T 01).....	56
Çizelge 8. 3 Anod analizi.....	59

İKİNCİL KAYNAKLARDAN BAKIR ÜRETİMİ VE ARITILMASI

Dilyara MUSSINA

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Doğanın insanoğluna sunduğu ilk metallerden olan bakır üstün nitelikleri ile tarih boyunca kullanılmış ve vazgeçilmez bir malzeme olma özelliğini sürdürmektedir. Yüksek tenörlü bakır cevherleri öncelikle üretimde tercih edildiğinden doğal kaynakları da her geçen gün azalmaktadır. Dünyadaki bakır ürünleri de ekonomik ömürlerini tamamlayarak tekrar kullanım için yeni bir ham madde kaynağı oluşturmaktadır.

Üretim veriminin artırılması, enerji tüketiminin azaltılması, ürün nitelik ve niceliliğinin artırılması üretim mühendisliği çalışmalarında öncelikli konular arasında yer almaktadır. Dünyada önemli bir bakır üreticisi olan Kazakistan'ın yerel koşulları göz önüne alınarak Türkiye'deki imkânlardan yararlanılarak ikilcil kaynaklardan bakırın ticari nitelikte üretiminin prosesleri ve özellikleri araştırılmıştır. Ürün kalitesi ve kullanım alanlarına göre arılık ve bileşim koşulları karakterize edilmiştir.

Bakırın arıtılması pirometalürjik olarak ateşle, elektrolizle ve katodda yeniden ergiterek yapılmaktadır. Blister bakır olarak % 97- 99, yüksek fırında % 90 -95, Hidro metalürjik olarak % 85- 90, eletrolizle % 99,99 saflık değerlerine ulaşılmaktadır. Ticari kaliteler için

yeterli saflıĝa sahip ve hurda bakırların yeniden erĝitilip arıtılmasıyla kullanılacak bakırın üretim ve kalite gereksinimleri muakayeseli olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır, ikincil üretim, arıtma.

ABSTRACT

PRODUCTION OF COPPER AND REFINEMENT SECONDARY SOURCES

Dilyara MUSSINA

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Adviser: Prof. Dr. Ahmet EKERIM

Copper which first metal with the outstanding qualities used throughout history and continues to be indispensable material. The first production of high-grade copper ores preferred because of that the natural resources are decreasing day by day. Copper products in the world by completing their economic useful lives create a new source of raw material for re-use.

Increasing the efficiency of production, reducing the energy consumption, increasing the product quality and quantitative marrow are priority issues in production engineering. The production processes and characteristics of copper from second sources at commercial nature were investigated by taking into consideration the local conditions of a major copper producer in the world Kazakhstan and utilizing the opportunities in Turkey. The purity and combination conditions have been characterized according to product quality and application areas.

Purification of copper is made as a pyrometallurgical with fire, electrolysis and by melting again in cathode. Purity values of copper are reached as blister copper % 97 - 99, in blast furnace %90 -95, as hydro-metallurgical % 85 - 90, by electrolysis % 99.99. The production and quality requirements of copper used in re-melted purified coppers with sufficient purity and scrap for commercial are determined as comparative.

Keywords: copper, secondary production, refining

1.1 Literatür Özeti

Bakır ve bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir [1]. Elektrolitik Bakır tasfiyesinde Katotta Metal Toplanma Veriminin Arttırılması yapılmıştır [2]. Eti Bakır A.Ş. Samsun İzabe Tesisinde Curuf Temizleme Fırını ve Kojenerasyon Sistemi Entegrasyonu konusu hakkında rapor hazırlanmıştır [3]. Bakır kullanım alanları ve bakırın dünyadaki rezervleri belirlenmiştir [4]. Kazakistandaki bakır üretimi irdelenmiştir [5]. Kazakhmys Kazakistanın Bakır Fabrikasının üretim değerlenmesi yapılmıştır [6]. Kazakistanın rafine bakır ihracatı ve rafine bakır üretimi çalışması yapılmıştır [7]. Türkiye'nin bakır sektörünün genel durumu incelenmiştir [8]. Türkiye'nin bakır rezervleri araştırılmıştır [9]. Bakırın standartları ve bakır ürünlerinin ihlat ve ihracatı irdelenmiştir [10]. Bakır Üretim teknolojisi hakkında genel bilgiler verilmiştir [11]. Bakırın üretim kademeeri araştırılmıştır [12]. Atıkların geri dönüşümü irdelenmiştir [13]. Geri dönüşümün önemi açıklanmıştır [14]. Bakırın geri dönüşümü genel olarak ele alınmıştır [15]. Bakırın dünyadaki üretimi ve geri dönüşümü incelenmiştir [16]. İkincil kaynaklardan üretilen bakırın prosesleri hakkında genel bilgiler verilmiştir [17]. Akış elektroliz ile bakır ammine kompleksinden bakırın elektrokazanımı için, amonyaklı klorür solüsyonu kullanarak bakır ammine komplekslerindeki bakır anodik oksidasyona uğratılıp , hidrometalurjik yöntemle bakırın geri dönüşüm sürecini geliştirmek amaçlanmıştır. Geçerli anodik oksidasyonun etkinliği %96 , toplu koşul altında akım yoğunluğu da 200Am^{-2} dir . Elektrolizde karbon anot kullanarak, iyon taşınım hızı artmıştır. Anodik akım verimliliği akış oranı ile arttırılıp % 97ye yükseltilmiş ve daha yüksek değerler elde edilmiştir. Diyagram aracılığıyla, anotta oluşan bakır ammine

kompleksi, gters akış ile açıklanmıştır. Akım yoğunluğu 1500Am^{-2} potansiyel farkı 0.3 V'dan daha düşük değerlere getirilmiştir [18]. Döküm ve dökümün özellikleri anlatılmıştır [19]. Anot fırını ve anot fırınında gerçekleşen reaksiyonların aşamaları irdelenmiştir [20]. Bakır Üretiminde Oksidasyon ve Redüksiyon Reaksiyonları İncelenmiştir [21]. Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayinin üretimi açıklanmıştır [22]. Elektrolitik bakır banyosunun özelliklerine etkileri açıklanmıştır [23]. Bakır esaslı hurdaların sınıflandırılması ve kullanım alanları hakkında bilgi verilmiştir [24]. Bakır Hurdalar ve Geri Kazanımı ile ilgili çalışmalar yapmıştır [25].

1.2 Tezin Amacı

En iyi iletkenler arasındaki metallere bakır elektrik, elektronik ve haberleşme, ısıtma soğutma, klima ve diğer mühendislik alanlarında kullanılan önemli bir malzemedir. Bakır, nabit bir metal olmasına karşın günümüzde doğada artık saf olarak bulunmamaktadır. Bakır cehrelerinin zenginleştirilmesi ve terörünün yükseltilmesinden sonra üretimi halen birincil kaynak olarak sürdürülmektedir. Endüstrileşmenin ve tüketimin artması sonucu kullanılan bakır esaslı malzemelerin ikincil metal üretiminde kullanılması ise daha fazla önem kazanmış olup üzerinde çalışma yapılması gereken yeni, çevreci ve ekonomik bir yöntem olarak her geçen gün önem kazanmaktadır.

Bu çalışma önemli bir bakır üreticisi olan Kazakistan ile daha çok ikincil kaynakların kullanıldığı Türkiye ile mevcut üretim kapasiteleri, ürün kaliteleri ve Pazar koşulları arasındaki ilişkileri kurarak üretimin gerçekleştirilmesi ve en önemlisi üretilen bakırın arılığının yükseltilmesi için mevcut yöntemlerin irdelemektir.

1.3 Hipotez

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. Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri Çizelge1.1'de gösterilmiştir.[1]

Çizelge 1.1 : Bakır Mineralleri ve İçerikleri [1]

Mineral	Formül	% Cu	% Fe	% S	%As	%Sb	
Nabit Bakır	Cu	99,9	0,01	-	-	-	Nabit
Kalkozit	Cu ₂ S	79,8		20,1	-	-	Sülfürler
Kovellin	CuS	66,5		33,5	-	-	
Kalkopirit	CuFeS ₂	34,6	30,5	34,9	-	-	
Kurpit	Cu ₂ O	88,8					Oksitler
Tenorit	CuO	79,9					
Malahit	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	57,5					
Azurit	2 CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	55,3					
Krisokol	CuSiO ₃ ·2H ₂ O	36,2					
Kalkantit	CuSiO ₄ ·5H ₂ O	25,5					
Brokantit	CuSiO ₄ ·3Cu(OH) ₂	56,2					
Atakamit	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	59,5					
Kronkit	CuSO ₄ ·Na ₂ SO ₄ ·3Cu(OH) ₂	42,8					
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	48,4		32,6	19,0		Diğerleri
Famatinit	Cu ₃ SbS ₄	43,3		29,1		27,6	
Tetrahedrit	Cu ₃ SbS ₃	46,7		23,5		29,8	
Tenantit	CuAs ₃	52,7		26,6	20,7		

Bakır, insanlar tarafından kullanılan ilk metaldir. Tarih öncesi dönemde bulunmuştur ve yaklaşık M.Ö. 4000'den kullanıldığı düşünülmektedir. Bakır-kalay bronzunun M.Ö. 2400 yılından bu yana kullanıldığı bilinmektedir. Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır: Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi, Elektrikçi diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metaldir Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapmasıdır. İşlenmemiş bakır şu şekilde sınıflandırılmaktadır: Hidrotermal orijine sahip, emprenye olmuş bakır yatakları.1970 yılı itibarıyla Dünya üretiminin yaklaşık

%50 si bu yataklardan elde edilmiştir. Çoğu bakırın yatakları ABD, Şili, Peru ve Kanada'da bulunmaktadır. Sedimenter yapıdaki maden yatakları kalker veya dolomit mineralleri içinde bulunurlar. Bu çeşit yatakları orta Afrika'da rastlanır. Dünya bakır üretiminin %17 si bu yataklardan sağlanır. Sıvı magma asıllı maden yatakları. Bakır ile birlikte çoğu zaman nikel de taşınırlar. Bunlara volkanik-sedimenter yataklar da denir. Dünya'nın birçok ülkesinde, özellikle Kanada, Avustralya ve pek çok Avrupa ülkelerinde rastlanır.[2]

Bakırın en önemli özellikleri yüksek elektriksel ve ısı iletkenlikle korozyona dayanıklılıktır. Bakırın lehimle eklenebilmesi elektriksel iletken olarak kullanılan alüminyuma karşı önemli bir üstünlük sağlar. Çoğunlukla elektriksel iletken olarak kullanılmakla beraber ısı teknolojisinde, su tesisatlarında, binalarda çatı örtülerinde, yağmur oluklarında kullanılırlar. 'Periyodik sistemin birinci yan grubu(29,47 ve 79 Atom No.lu elementleri), Bakır Grubu Metalleri'diye adlandırılıp bunlar bakır, gümüş ve atındır'. Bakır, kırmızı renkte, kolay dövülüp işlenebilen bir madendir. Aktif metal olmadığı için tabiatda serbest olarak da bulunur. Nabit Bakır iletkenlik bakımından gümüşten sonra T ve alüminyumdan önce gelir. Bu yönüyle elektrik sanayinde ve mutfak eşyaları imalinde çok kullanılır. **Kimyasal özellikleri**, Atom numarası 29, Atom ağırlığı 63.57(63.54), Değerliliği 1 ve 2, Yörüngelerdeki elektron sayısı, 2-8-18-1. Bakırın fiziksel özellikleri; Yoğunluğu 8.92-8.93 gr/cm³ , Ergime noktası1083-1084 °C, Kaynama noktası 2300°C, Ergime veya donma ısısı 179;75 J / kg, 20°C'da sıcaklık emsali 0.0039, Orta sıcaklıkta ısı iletkenlik emsali 1421- 1254 J / m²°C , 0°-100°C arasında ortalama boyca genleşme emsali 165°C, 0°-100°C arasında ortalama ısınma ısısı 0.3929 J/kg*°C , Spesifik direnci(20°C'da) 0.0178 Ohm/mm²,m, Isı iletkenliği(0°C'da) 0.938Cal/m*s, Elektrokimyasal eşdeğerliği 0.3294mg/A . [3]

Saf halde iken, yumuşak olan ve bu nedenle dayanıksız olup tornaya da gelmeyen bakırdan, iletken dışında kullanılabilmesi için alaşım haline getirilmesi gerekir. Saf haldekine göre daha sert, dayanıklı ve döküme de uygun olan bakırın başlıca alaşımları şunlar: % 10 Cu + %90 Ag bakır para, % 75 Cu+ %25 Ni nikel para, % 60-73 Cu + % 27-40 Zn, % 89 Cu + % 11 Sn ve Zn, % 57 Cu,% 19 Zn, % 24 Ni, % 90 Cu, % 10 Al, % 75-80 Cu, % 20-25 Sn, % 68 Cu,% 32 Sn, % 58 Cu,% 41 Ni,% 1 Mn, % 97,6 Cu, % 2 Sn, % 0,2 P, % 70 Cu, % 30 Mn, % 60 Cu, % 40 Ni Konstanton(euraka). [4]

Bakır, insanoğlu tarafından kullanılan madenler içerisinde, en önde gelen birkaç madenden biridir. Kimyasal, fiziksel ve estetik özellikleri, bakıra, endüstride ve yüksek teknoloji uygulamaları alanında çok geniş bir kullanım alanıdır. Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ile maddeden çekilebilme ve dövülebilme özelliklerine sahip olan bakır, aynı zamanda paslanma ve aşınmaya karşı da dirençlidir. Bakırın, çinko, alüminyum, kalay, nikel gibi metallerle çok çeşitli alaşımları bulunmaktadır. Bakırın çinko ile alaşımından pirinç, alüminyum ya da kalay ile alaşımından ise bronz elde edilmektedir.

Bakırın en temel kullanım alanları;

- Elektrik ve ısı üretim ,
- iletim endüstrisi,
- elektronik ve iletişim sektörleri,
- inşaat sektörü,
- ulaşım sektörü
- makina-teçhizat imalat sanayidir.

Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride(otomotiv,basınçlı,sistemler,borular vd.)değişik amaçlı kullanılmaktadır.

Atmosfere yayılan bakırın ancak %1’i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çökelir.Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5-50 mg/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µ/L ve tatlı suda ise 1-20 µ/litre’dir. Doğal suların pH bağlı 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 2-270 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir.[1]

BÖLÜM 2

BAKIR ÜRETİMİNİN SEKTÖREL YAPISI

2.1 Dünya bakır sektörünün yapısı

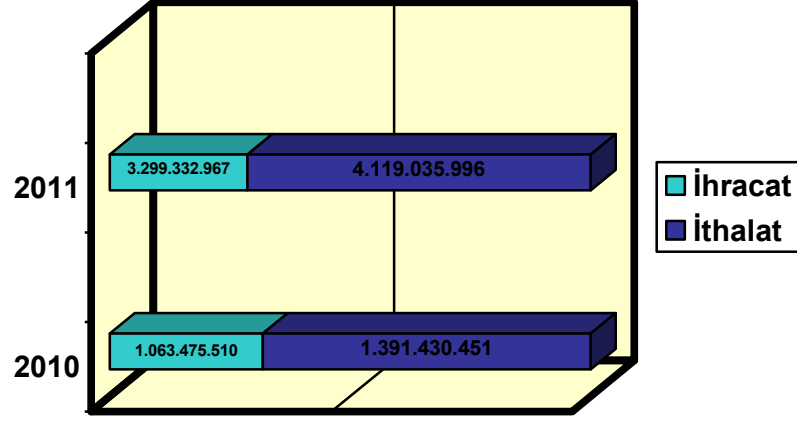
Dünya bakır sektörünün en büyük beş şirketi, pazarın yaklaşık %40'ını ellerinde bulundurmaktadır. Bunlardan en büyüğü, sadece Şili'de faaliyet gösteren kamu kuruluşu Codelco'dur (%12,3). Diğerleri ise sırasıyla; ABD menşeli Phelps Dodge (%7,8), Avustralya menşeli BHP Billiton (%7), İngiliz menşeli Rio Tinto (%6,2) ve Meksika kuruluşu Grupo Mexico'dur (%5,5).

Söz konusu şirketlerden BHP Billiton ve Rio Tinto, dünya madencilik endüstrisinin 250 milyar Dolar civarında olan sermaye toplamının yaklaşık %20'sini ellerinde tutmaktadırlar ve bu alandaki sıralamada sırasıyla ikinciliği ve üçüncülüğü paylaşmışlardır. Dünyada, çok sayıda madencilik faaliyeti, büyük oranda bu iki şirket tarafından denetlenmektedir.[7]

2.2 Bakırın Sektörün Türkiye'deki Genel Durumu

Bakır sektöründe ciddi bir entegrasyon sorunu bulunur. Türkiye'nin bakır madenlerinde metalik bakır içeriği olarak yaklaşık 100 bin tonun üzerinde bir üretim potansiyelidir. Samsun'da sadece tek bir izabe tesisi bulunmaktadır. Bu tesisin kapasitesi 2007 yılında gerçekleştirilen ilave yatırım neticesinde 42 bin tona yükseltilmiştir. Toplam 500 bin tonu aşan bir bakır işleme kapasitesi bulunur. Türkiye'deki bakır tüketimi ise 400 bin tona yaklaşmaktadır. "Çin,Amerika,Rusya Türkiye'nin en çok bakır ve ürünlerinin ihracatını yaptığı ülkeler olurken, sector 2011

yılında 1,4 milyar dolarlık ihracat, 4,1 milyar dolarlık ithalat gerçekleştirmiştir. En fazla ithalatın yapıldığı ülkeler ise Çin, Rusya, Kazakistan ve İspanya olarak belirlenmiştir.”



Şekil 2.1 : Türkiye Bakır ve Bakır Ürünleri Dış Ticareti (Dolar)[7]

Türkiye’nin önemli bakır rezervleri Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri’nde bulunmaktadır. Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre bilinen önemli bakır yataklarıdır.

Türkiye’nin rezervleri toplam 62,870,000 ton %2,69 Cu içermektedir ve bakır metal değeri olarak 1,697,204 tondur. Bunların dışında düşük tenorlu muhtelif maden sahalarının rezervi 696,582,800ton ve metal içeriği 2,065,035 tondur. Ayrıca 2001 yılı verilerine göre Bakır sektöründe faaliyet gösteren yaklaşık 1767 isyeri mevcuttur. Bugün, Türkiye’de yıllık ortalama 60.000 ton bakır cevheri üretilmekte olup, dünya bakır üretimindeki payı sadece %0,43 düzeyindedir. Türkiye’de üretilen bakır konsantrelerinin yarısına yakın miktarı ülkemizin tek izabe tesisi olan Samsun izabe tesisinde işlenmektedir.[7] “Türkiye bakır madenciliğinde kamu sektörü etkindir. Bu sektörde faaliyet gösteren iki önemli kuruluş ETİ HOLDING A.Ş. ve KBI (Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş.)’dir. Kuruluşların bakır sektöründeki uğraşı alanları cevher arama, cevher istihsalı, cevher zenginleştirme ve izabesidir (metali ergitme). İzabede üretilen blister bakır, piyasanın ihtiyacının bir kısmını karşılamak için rafine edilmek üzere özel sektör kuruluşlarınca pazarlanmaktadır [10].

Çizelge 2.1 : Türkiye’deki Ekonomik Bakır Rezervleri

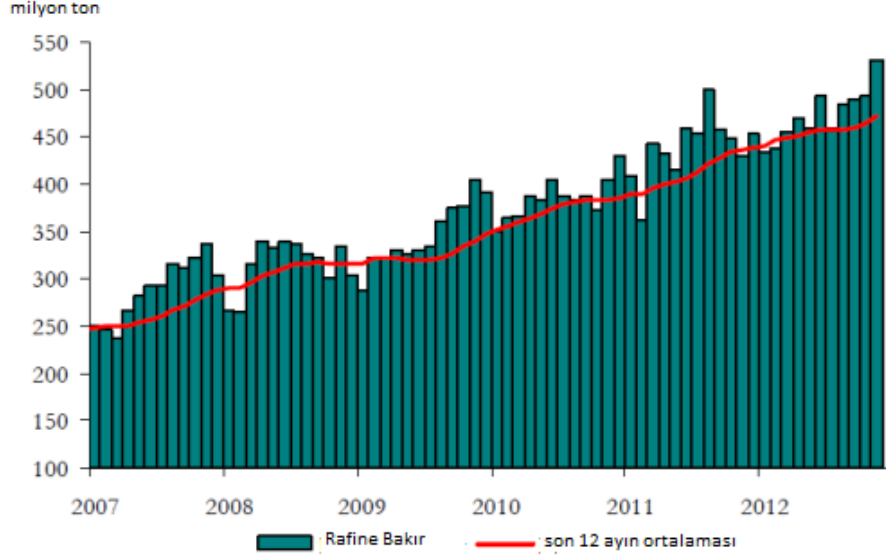
İLİ	İLÇESİ	KÖY/MEVKİ	REZERV (Bin Ton)	TENÖR				BAKIR (Ton)	KURULUŞ
				Cu (%)	Zn (%)	Au (g/t)	Ag (g/t)		
Artvin	Murgul	Damar	2,503	1.24	-	-	-	31,137	KBİ
Artvin	Murgul	Çakmaklıkaya	5,714	0.84	-	-	-	47,997	KBİ
Artvin	Murgul	Akerçen	582	2.24	4.70	-	219	13,000	KBİ
Artvin	Merkez	Cerattepe	3,900	5.20	-	1.23	25.3	202,800	COMINCO
Artvin	Merkez	Sevitler	2,465	1.41	-	-	-	34,752	ÖZEL
Çanakkale		Arapuçuran	1,230	1.25	-	-	-	15,375	AKOL
Elazığ	Ergani	Anayatak	600	1.71	-	-	-	12,000	Eti-Ber-Oner
Giresun	Espiye	Lahanos + Kızılkaya	2,402	2.40	2.42	-	-	57,528	KBİ
Giresun	Tirebolu	Harköy	498	1.90	-	-	-	8,740	KBİ
Kastamonu	Küre	Bakıbbaba + Aşıköy	12,339	2.05	-	-	-	252,950	ETİ HOLDİNG
Rize	Çayeli	Madenköy	10,900	4.61	7.50	-	-	502,490	ÇAYELİ-BAKIR
Siirt	Şirvan	Madenköy	14,500	3.00	-	-	-	435,000	ETİ HOLDİNG
Sivas	Koyunhisar	Kan	964	1.73	-	-	-	16,683	MENKA
Trabzon	Of	Kotarakdere	963	1.31	2.73	-	-	12,600	KBİ
Trabzon	Yonra	Kanköy	3,310	1.11	-	-	-	36,741	BER-ONER
TOPLAM			62,870	2.69	-	-	-	1,697,204	

NOT: (01.01.2000) Bugünkü şartlarda ekonomik olmayacak derecede tenörü %1’in altında olan porfiri tipi büyük rezervler ve işletme kurulamayacak kadar küçük rezervli muhtelif maden sahalarının rezervi toplam olarak 696,582,000 ton ve metal içeriği 2,065,035 ton’dur.

2.3 Kazakistan’daki Bakırın Rezervleri

Kazakistan’da altın, gümüş, bakır, kurşun, çinko, asbest, berilyum, bizmut, kadmiyum, krom, demir, magnezyum, molibden, renyum, titan, tungsten ve uranyum bulunmaktadır.

Kazakistan bakır rezervleri açısından dünyada 4.sirada, bakır üretimi açısından ise 7. sıradadır. Bakır üretimi Balkaş gölünün kuzeyinde ve iki büyük üretim ve izabe konusunda faaliyet gösteren işletmeler grubunun olduğu Betbaktala çölündedir. Jezkazak ve Kunrad gibi büyük bakır cevheri yatakları yıllardan beri çalışmaktadır. Bunların yanında Zhaman-Aibat, Zhylandying Group, Aktogai, Aidarly, Boschekul, Koksai, Samarskoe, Kaskyrkazgan ve Chatyrkul’dur.KOATC içerisinde en zengin yer altı kaynaklarına sahip olanıdır.Eski SSCB’deki toplam bakır rezervinin yaklaşık %50’sine sahip olup, bu miktar 1998 itibariyle yaklaşık 23 milyon tondur. Eski SSCB’deki blister bakır üretiminin, yine 1991 itibariyle, yaklaşık %30’u olan 307 bin tonluk kısmını gerçekleştirmektedir. Cezkazgan maden ve metalürji kompleksi, bakır tenöründeki düşüşe rağmen, üretime devam etmektedir[11].Kazak bakır üreticisi Kazakhmys, önümüzdeki 3–4 yıl içerisinde enerji ve madencilik projelerini geliştirmeyi ve üretim yerlerinin büyütülmesi amacıyla 6 milyar \$ harcamayı planladığını açıkladı.[8].



Şekil 2.2: Kazakmys Kazakistan fabrikasının bakır üretimi [8]

Kazakistan'ın Ocak-Kasım döneminde rafine bakır üretimi bir önceki yılın aynı dönemine göre %7,9 oranında artış göstererek 332.620 m/ton oldu. Kazakistan'ın en büyük bakır firması Kazakhmys Plc ; 2017 yılına kadar bakır üretimini %66 arttırmayı hedefliyor. Senelik 300.000 m/ton civarında olan üretim bu artış ile 480.000-500.000 m/ton seviyesine yükselecek.[9]

GOST 859-2001 standardında bakırın kimyasal bileşimi ve metalürjik değerlendirme yöntemi(rafinasyon yöntemi) 5 gruba ayrılmaktadır:

- 1) Bakırın fırında ateşle ergitilerek rafinasyonu (Bakırın elde edildiği saflık derecesi 99,5...99,7%)
- 2) Elektrolitik katot bakırın elektroliz ile kazanılması (Bakırın elde edildiği saflık derecesi 99.93.....99,97% Cu)
- 3) Cevher bakırın ergitilmesi (Bakırın elde edildiği saflık derecesi 99,5....99,9 % Cu)
- 4)Oksijensiz ortamda bakır üretimi (Bakırın elde edildiği saflık derecesi 99,95....99,99 %Cu)
- 5) Bakırın vakum altında ergitilmesi yöntemi (Bakırın elde edildiği saflık derecesi 99,95.....99,99% Cu)

Rafinasyon prosesi 2 aşamadan oluşmaktadır, oksitlenme ve bakırın yeniden kurulması. Oksitlenme, rafinasyon operasyonundan sonra metal oksijenden oluşup,

Cu^2O alaşımı meydana gelmektedir. İkinci rafinasyon aşaması ise oksitlenen bakırın yeniden kazandırılmasıdır. Bu proseste bakırın hidrojen , oksit karbon ve karbon ile etkileşimi söz konusudur. Budan sonra ateşli rafinasyon prosesinden anod külçesi elde edilir. Ateşli rafinasyon prosesinden sonra anod külçeler elektrolitik rafinasyon prosesini gerçekteştirir ve bundan ince katodlar elde edilir.

Çizelge 2.3: Kimyasal Bileşim (%) (GOST 859-2001)[11]

MARK A	Cu	Bi	Sb	As	Fe	Pb	Sn	S	O	Zn	p	Al
M00b	99,9	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0003
M0b	99,7	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001	0,003	0,002
M1b	99,5	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,003	0,003	0,002
M00	99,96	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,03	0,001	0,0005
M0	99,93	0,0005	0,002	0,001	0,004	0,002	0,003	0,001	0,003	0,04	0,003	-
M1	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,004	0,05	0,004	-
M1p	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	0,01	0,005	0,002.. 0,012
M1φ	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	-	0,005	0,012... 0,04
M2p	99,70	0,002	0,005	0,01	0,05	0,2	0,01	0,05	0,01	0,01	-	0,005... .0,06
M3p	99,50	0,003	0,05	0,05	0,05	0,2	0,03	0,05	0,01	0,01	-	0,005... .0,06
M2	99,70	0,002	0,005	0,01	0,05	0,2	0,01	0,05	0,01	0,07	-	-
M3	99,50	0,003	0,05	0,01	0,05	0,2	0,05	0,05	0,01	0,08	-	-

Oksijensiz bakırın yapılmasında en zor rafinasyon aşaması kullanılır. Bu alaşım 0,003% den daha az oksijen içerir ve bu alaşım özel bir teknolojik aşamayla yapılmaktadır. Özel teknolojik prosesi zararlı katkılardan özellikle oksijenden temizler. Oksijensiz bakırın kazanılmasının rafinasyonunda karbon içeren fluslar kullanılır. Bu proseste oksijen ve karbonun etkileşimi ile oksijen rafinasyonu gerçekteşmektedir.

Çizelge 2.4 Maddeler ve Külçeler.Yöntem[11]

Madde	Nasıl yapılır				
	Katottan yeniden eritilmesi	Rafinasyon	Ateşli rafinasyon	Oksijensiz	Vakuumlu
İletken külçesi	+	-	-	+	+
Yuvarlak külçe	+	-	+	+	-
Düz külçe	+	-	-	-	-
Kağıt levha	+	+	+	-	-
Anod	+	+	+	-	-
Levha	+	+	+	-	-
Çizgili külçe	+	+	+	+	-
Çember	+	+	-	-	-
Şerit	+	+	+	+	+
Folyo	+	+	-	+	+
Boru	+	+	+	+	-
Çubuk	+	+	+	+	-
Profil	+	+	+	+	+
Çekme külçeler	+	+	-	+	-
Teller	+	+	-	+	+

En kaliteli bakırın oksijenden temizlemesi alaşımın içine oksitleyici element getirilmesiyle yapılmaktadır. (Mesela: fosfor marka M1f).Ama bu prosesin elektrik iletkenliğini azaltması dezavantajdır. ABD’de oksijensiz bakırın 2 çeşit üretimi yapılır. Birincisi elektroniğe kullanılır ve bakırın bulunması 99,99% den düşük değildir. Bu bakırın kimyasal bileşimi aşağıdaki tabloda ASTM-B-4 (ABD)olarak gösterilmektedir ve OFE satış markasıdır. OF- oksijensiz bakır anlamı verir ve E- elektronik için kullanılır. Bu

kimyasal bileşim fosforun 0,003% den düşük olmasını içermektedir. İkinci bakırın çeşiti elektronikte kullanılır ve bakırın bulunması 99,95% den düşük değildir. ASTM –B-4 (ABD) standart ile ikinci çeşitin markaları:C10200(OFHC markanın satışını belirtmesi, HC-yüksek ilektenlik demektir) 99,95%Cu içerir, C10300 99,95% Cu ve 0,005% ten düşük fosfor içerir; C10400 99,95%Cu ve 0,027-0,035 gümüş içerir; C10500 99,95%Cu ve 0,034-0,44 % gümüş içerir; C10700 99,95%Cu ve 0,086-0,1% gümüş bulunur.[12]

2.4 Türkiye ve Kazakistan arasındaki ilişkiler

2.4.1 Türkiye'nin Kazakistan'a Ürün İhracatı

Türkiye'nin Kazakistan'a gerçekleştirdiği ihracatın en önemli kalemleri arasında elektrikli makine ve cihazlar, nükleer reaktörler, plastik ve plastikten eşya ile demir ve çelikten eşya yer almaktadır, bu durum Çizelge 2.5 de verilmiştir.

Çizelge 2.5: Türkiye'nin Kazakistan'a İhracatında İlk Yirmi Ürün Grubu(2008)

No	Ürün grubu	İhracat(\$)
39	Plastik ve plastiklerden mamul eşya	88.133.902

2.4.2 Türkiye'nin Kazakistan'dan İthalatı.

Türkiye'nin Kazakistan'dan ithalatının %56'sini bakır ve bakırdan eşyalar oluşturmaktadır. Bakır ve bakırdan eşyalar ithalatı 2007 yılında %25,2 oranında artış göstermiştir. Bu ürün grubunu hububat; mineral yakıtlar ve mineral yağlar ve çinko ve çinkodan eşya ithalatı izlemektedir. Söz konusu ürün gruplarında da ciddi artışlar gözlenmektedir.

Türkiye'nin ithalatının 2008 yılında %82 oranında ciddi bir artışla 2.33 milyar \$'a ulaştığını görmekteyiz. Bu artışı ürün grupları bazında incelediğimiz takdirde alüminyum, inorganik kimyasallar ve kurşun grubunun bu artışta en fazla yüzdesel değişimin yaşandığı ürün grupları olduğunu görüyoruz. Bu listede ilk 3 sırada yer alan ürün grubunun toplam ithalattaki payı %85'dir. Bakır ve bakırdan eşya ithalatı bir önceki seneye göre %19, mineral yakıt ve yağlar ithalatı %298, hububat ithalatı ise %156 oranında artmıştır.[13]

Çizelge 2.6: Türkiye'nin Kazakistan'dan İthalatında Önem Arz Eden Ürünler(\$)[13]

GTİP No	Ürün	2006	2007	Değişim(%)
74	Bakır ve Bakırdan Eşya	577.491.579	722.800.772	25,2
79	Çinko ve Çinkodan Eşya	127.640.965	128.894.182	1,0
72	Demir ve Çelik	99.869.914	54.841.934	-45,1
25	Tuz,Kükürt,Toprak ve Taşlar, Alçılar ve Çimento	4.242.365	8.727.245	105,7
78	Kurşun ve Kurşundan Eşya	11.595.133	7.967.180	-31,3
76	Alüminyum ve Alüminyum Eşya	1.828.790	1.405.228	-23,2

BÖLÜM 3

BAKIRIN ÜRETİMİ

3.1 Bakır üretim metotları

Bakır üretim metotları:

1. Pirometalurjik metotlar
2. Hidrometalurjik metodlar
3. Elektrometalurjik metotlardan bahsetmek gerekir.

Pirometalurjik metoda kuru metalürji de denir. Bu metotta metal sıcakta veya ısı etkisiyle sıvı hale getirilerek üretilir.

Hidrometalurji veya yaş metalürji metodu, sıvı çözeltilerden metali uygun ortamlarda elde etme metodudur. Uygun ortam asit, baz veya tuz olabilir. Metal bu ortamlarda çözüldükten sonra, metalin kendisi veya bileşimleri halinde çeşitli yollarla ayrılırlar.

Elektrometalurjik metot elektrotermik ve elektrokimyasal metot olarak ayrılır. Elektrotermik yolda elektrik enerjisi ısı enerjisine dönüşür; ve reaksiyon için lüzumlu sıcaklığı temin eder. [14]

Bakır üretim kademeleri şu şekilde özetlenebilir:

Bakır cevherinin ocaktan çıkarılması ve hazırlanması

Öğütme

Flotasyon (zenginleştirme)

Ergitme ile mat ve curufa ayrıştırılması

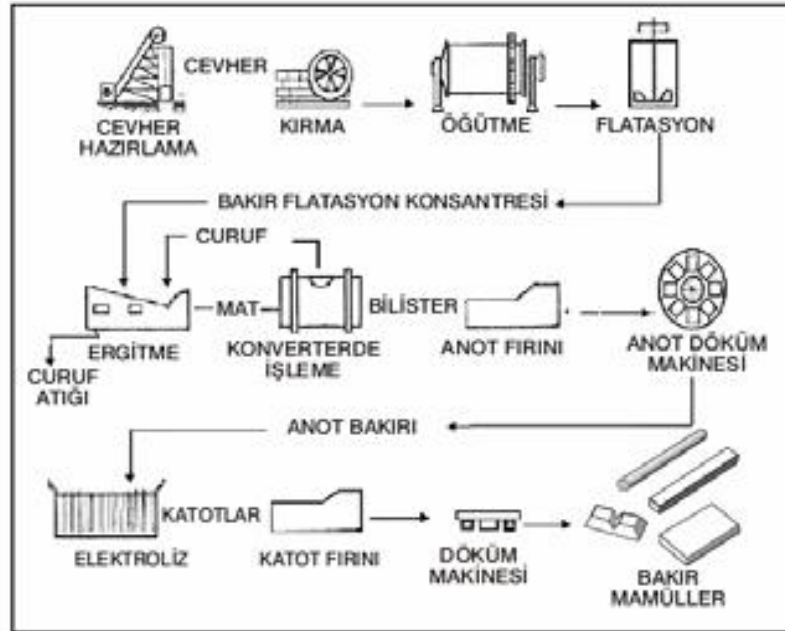
Konvertör de hava üfleme ile mattan bilister bakır üretimi

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 3.1’de gösterilmiştir[15]



Şekil 3.1: Bakır Üreiminin Kademeleri [15]

3.2 Bakır Üretim Metotlarına Kısa Bir Bakış

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

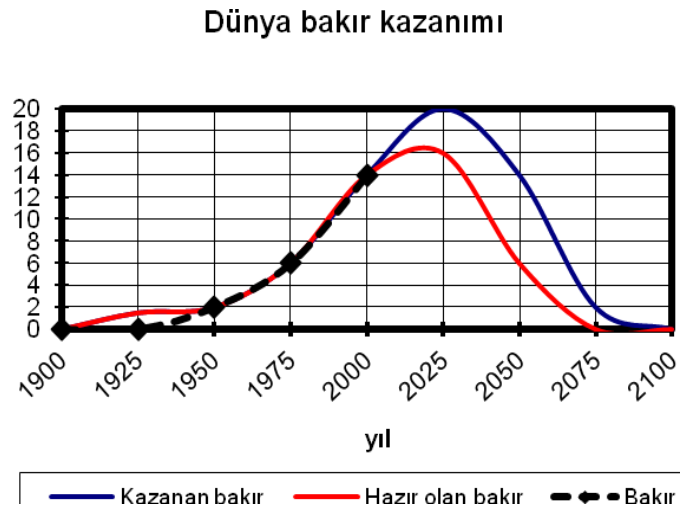
Bakırın,içerisinde toplandığı sıvı bir faz üretimi (pirometalürjide mat, hidrometalürjide çözelti); konsantrasyon işlemi

Bakırın metalik hale dönüştürülmesi.(Pirometalürjide redüksyon veya reaksiyon ergitmesi,hidrometalürjide çökeltme veya sementasyon, elektrometalürjide elektrolitik redüksiyon); redüksiyon işlemi.

Ham bakırın (Blister,Karabakır,Semetbakır v.b.) saflaştırılması (Pirometalürjide Ateşte Rafinasyon, Elektrometalürjide Elektrolitik) rafinasyon işlemi olarak belirlemek mümkündür.

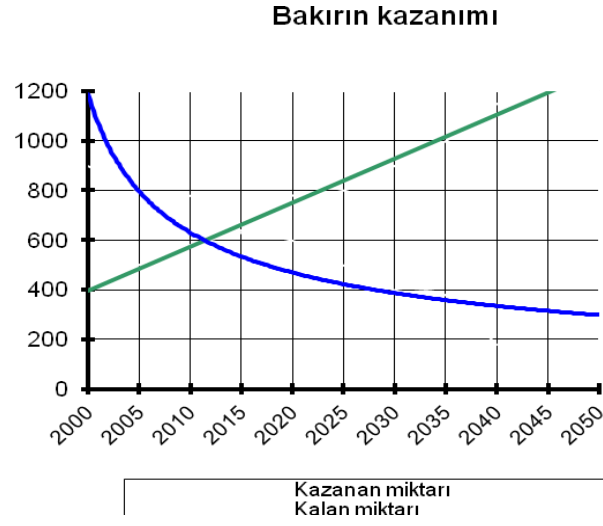
İşaret edilmesi gerekli olan husus, özellikle bakır metalürjisinin ir hammaddeye veya ara ürüne çeşitli ve değişik metotların uygulanması ile aynı sonuca varılabildiğini gösteren güzel bir örnek olduğudur.[2]

Bakır, özellikle elektriksel iletken olarak kullanımından dolayı önemli bir metaldir. Aşağıdaki grafikte bakır üretiminin ve iki farklı bakırın mümkün kazanımı 2 farklı öngörüsü olarak göstermektedir.



Şekil 3.2 : Bakırın genel kazanımı ve bakırın mümkün kazanımı [20]

Kırmızı eğri şimdiye kadar olan üretimi ile 550 x 106 tona kadar ulaşan tahmin rezervlerini gösterir; mavi eğri ise şimdiye kadar olan üretimi ile 1 x 109 tona kadar ulaşan tahmin temel rezervlerinin miktarın göstermektedir. Bu üretim değerlerinde hızlı yükselen eğri, çok güvenilir bir tahmin vermemektedir.



Şekil 3.3 : Bakır kazanımı [20]

Bu iki eğrinin uygun bir ortalaması alındığında 2016 yılında üretim miktarı kalan miktarına eşit olduğu bağlantıyı gösterir.[20]

GERİ DÖNÜŞÜM

4.1 Geri Dönüşüm Tanıtımı

Değerlendirilebilir atıkların çeşitli fiziksel veya kimyasal işlemlerle ikincil hammaddeye dönüştürülerek tekrar üretim sürecine dahil edilmesi tek başına geri dönüşüm olarak adlandırılır ve geri kazanım kapsamında olan bir faaliyettir.

Katı atık yönetim sistemlerinin 3 temel ilkesi vardır. Bunlar:

- Az atık oluşturmak,
- Atıkları geri kazanmak,
- Atıkları çevreye zarar vermeden bertaraf etmektir.[16]

4.2 Geri Kazanım Önemi

Geri dönüşüm ve tekrar kullanımın ötesinde, atıkların özelliklerinden yararlanılarak içindeki bileşenlerin fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal yöntemlerle ikincil hammaddeye, başka ürünlere veya enerjiye çevrilmesine "geri kazanım" denilmektedir.

Geri kazanımın avantajları:

- Doğal kaynaklarımızın korunması sağlanır,
- Enerji tasarrufu sağlanır,
- Atık miktarının azalması sağlanır,
- Ülke ekonomisine katkı sağlar.[16]

4.2.1 Doğal Kaynaklarımız Korunulması

Doğal kaynaklarımız dünya nüfusunun artması ve tüketim alışkanlıklarının değişmesi nedeni ile her geçen gün azalmaktadır. Bu nedenle malzeme tüketimini azaltmak, değerlendirilebilir nitelikli atıkları geri dönüştürmek sürekli ile doğal kaynaklarımızı verimli kullanmak zorundayız. Bu yüzden geri dönüşüm, doğal kaynaklarımızın korunması ve verimli kullanılması için son derece önemli bir işlemdir.

4.2.2 Enerji Tasarrufu Sağlanması

Geri dönüşüm malzeme üretiminde endüstriyel işlem sayısını azaltmak suretiyle enerji tasarrufu sağlar. Geri dönüşümü işleminde bu metaller direkt olarak eritilerek yeni ürün haline dönüştürüldüğünde bu metallerin üretimi için kullanılan maden cevheri ve bu cevherin saflaştırılma işlemlerine gerek olmadan üretim gerçekleştirilebilmektedir. Alüminyum kutunun geri dönüşümünden % 96 oranında enerji tasarrufu sağlanabilir. Benzer şekilde katı atıklarda ayrılan kağıdın yeniden işleme sokulması için gerekli olan enerji normal işlemler için gerekli olanın % 50'si kadardır.

4.2.3 Atık Miktarı Azalması

Geri dönüşümün uygulanması ile çöplere giden atık miktarında azalma sağlanarak bu atıkların taşınması ve depolanması işlemleri için daha az miktarda alan ve daha az enerji kullanılmış olur. Evsel atıklar için bu azalma ağırlık olarak fazla olmamakla birlikte hacimsel olarak bakıldığında oldukça önemli bir oran teşkil etmektedir. [17]

4.2.4 Geri Kazanım Geleceğe ve Ekonomiye Yatırımı

Geri dönüşüm uzun vadede verimli bir ekonomik yatırımdır. Hammaddenin azalması ve doğal kaynakların hızla tükenmesi sonucunda ekonomik problemler ortaya çıkabilecek ve işte bu noktada geri dönüşüm ekonomi üzerinde olumlu yapacaktır. Yeni iş imkânları sağlayacak ve gelecek kuşaklara doğal kaynaklardan yararlanma olanağı sağlayacaktır.

Tüm bunların ötesinde geri dönüşüm doğal kaynakların en verimli şekilde kullanılmasını sağlayacak, gelecek kuşaklara potansiyel kaynakların mümkün olabilen en fazla miktarını bırakabilecek en önemli katı atık yönetim biçimidir [16]

BÖLÜM 5

BAKIRIN GERİ DÖNÜŞÜMÜ

5.1 Geri Dönüşüm Teknolojisi

Biriktirme,işleme ve hurda miktarların hazırlanması kolay görev değildir. Önceden olan geri dönüşüm prosesi bugün gelişmiş ve profesyonel olmuştur. Çizelgede 5. 1 'de gösterildiği gibi, büyük miktarlarda temel bakır hurdanın her yıl geri dönüştürülmesi.

Hurda satıcıya birçok kaynaktan gelmektedir.Belki de eski hurda en yaygın ve bol materyaldir. Bu kategori elektrik ve sıhhi tesisat müteahhitleri, pirinç radyatör bakırı ve pirinç içerir otomobil çekenler ve öğütücüler, telefon ve elektrik hatlarından bakır tel, demiryolu hurda, evlerden gelen plantand hurda, çiftlikler, sanayi ve evsel katı atık işlemleri shopdismantling ve genellikle herhangi bir bakır temel madde işlemleri.

Hurda sanayin başka bir kategorisi hurda malzemenin büyük miktarlarından oluşur. Hurda sanayisi genellikle yeni üretim malzemelerden oluşabilir, örneğin, iskelet veya şerit halinden, talaşı damgalama işleminden, talaş işleme prosesinden,çubuk veya tel, ya da herhangi madde,çünkü üretici kimyaya, boyuta, şekile veya diğer parametrelere dikkate alıp, reddebilir.

Bakır-temel hurdasın son olan ana kaynağı askerde oldu. Bu hurdanın çoğu yakıtlı pirinç kabuğunda biçimindedir. Çeşitli askeri üslerinde eski ve demontaj hurdanın iyi miktarı oluşturulmaktadır. Sonra malzeme hurdaya yapılır,sonra hurdanın belirlemesi ve seçmesi gerekir. Genellikle endüstriyel hurda büyük olasıkla pazarda olmaktadır. Çoğu pirinç ve bakır fabrikaları, ikincil dökümcü gibi, prim madde olarak sayılır. Bu nedenle, düzgün hurdayı yabancı maddelerinden arındırılmış olması zorunludur, ve

saflığı için ekstra bakım sağlaması gerekmektedir. Eğer bir kez kirlenmiş olsa , bu tamamen düşük ile farklı bir sınıf haline gelir.

Çizelge 5.1: ABD’da 1985-1988 Bakır Hurda Ürünlerin Tüketimi gösterilmiştir[21]

Hurda türü	Tüketim							
	1985		1986		1987		1988	
	Metrik ton	Ton	Metrik ton	Ton	Metrik ton	Ton	Metrik ton	Ton
1 No’lu tel	348,087	383,694	389,198	429,010	410,636	452,641	416,655	459,275
2 No’lu tel,karışık	278,047	306,489	338,031	409,870	383,862	423,128	409,332	451,204
Kırmızı pirinç	51,423	56,683	49,406	54,460	56,366	62,132	53,638	59,125
Cartrigde pirinç	67,221	74,097	67,101	73,965	78,461	86,487	139,074	153,300
Sarı pirinç	332,143	366,119	299,766	330,430	323,969	357,109	332,212	365,433
Otomobil radyatörleri	77,230	85,130	67,101	73,965	62,260	68,629	104,364	366,195
Bronz	19,994	22,039	20,030	22,080	21,050	23,203	21,296	23,474
Nikel gümüş,kupronikel	15,819	17,437	13,229	14,582	9,617	10,600	14,968	16,499
Düşük pirinç	14,931	16,458	14,639	16,136	17,378	19,155	21,676	23,893
Alüminyum bronz	969	1,068	970	1,069	965	1,064	1,010	1,113
Düşük kalite hurda, artıklar ve benzeri	201,142	221,717	241,492	266,195	209,216	230,617	101,223	111,577
Diğer	80,958	89,239	65,831	72,565	86,932	95,825	142,86	157,475

Geri dönüşüm zincirinin içeren hurdası büyük yüzdesi karıştırılır. Bu malzeme hurda kategorisinde kademeli veya sıralama kriteresinden geçmesi gerekir. Bu, çeşitli

şekillerde yapılır.Eğitimli bir, deneyimli sıralayıcı için en hızlı yöntem rengi ile ayırabilmesidir. Asit ile test alaşımlarının belirlenmesi için kullanılan bir yöntemdir. Magnetler, dosyalar, taşlama ve ticari metal birkaç tanımlama ürünleri de tanımlama yapımında yardımcı olur. Eğer bu işlemler sonuçsuz olsa, o zaman laboratuvar çalışması ile ya ıslak işlem ile ya da x-ışını yöntemi ile, tanımlama yapabiliriz.[21]

Tespit edildikten sonra çeşitli kalitelerde olan hurda paketlenenektir. En kutulu ve batari malzeme genellikle fabrikalar da kabul edilir. Otomobil radyatör, bakır tel, ve çok sayıda levha ve şeritler gibi büyük hacimli olan ürünlerin balyalandığı vardır. Çubuk talaşı, yanı büyük katı madde gibi, serbest yerleştirilmesi gerekiyor, çünkü ekskavatörün boşaltılmasına veya bir tarafından boşaltılmasına kolaylaştırır.

İkincil eritme sonucunda ortaya çıkan cüruflar, köpükler, dökülmeler çeşitli şekillerde işlenebilir. Eğer yüksek metalik verimli olan cüruf herhangi zarar verici bileşikler içermezse, bu cüruf döner fırınlara doğrudan tekrar kullanılabilir. Düşük verimli olan materyal daha az kullanılabilir, bu malzemelerden bakır kısmını geri alabilirmesini yapabilir, ve daha az yabancı madde etkilenir ve düşük metal verimdir. Erime rafinasyon uygulamaları geri dönüşümlü malzemelerden bağlı, yani yüksek bakır ya da bakır-bazlı alaşımlardan bağlıdır. Yüksek bakırın ikincil ya da geri dönüşüm pratikler için gellenikle sadece ergitme içerir ve küçük indüksiyon fırınlarda yapılır. İnert toz kapağı mesela grafit gibi oksidasyon kaybını engellemek için kullanılır.

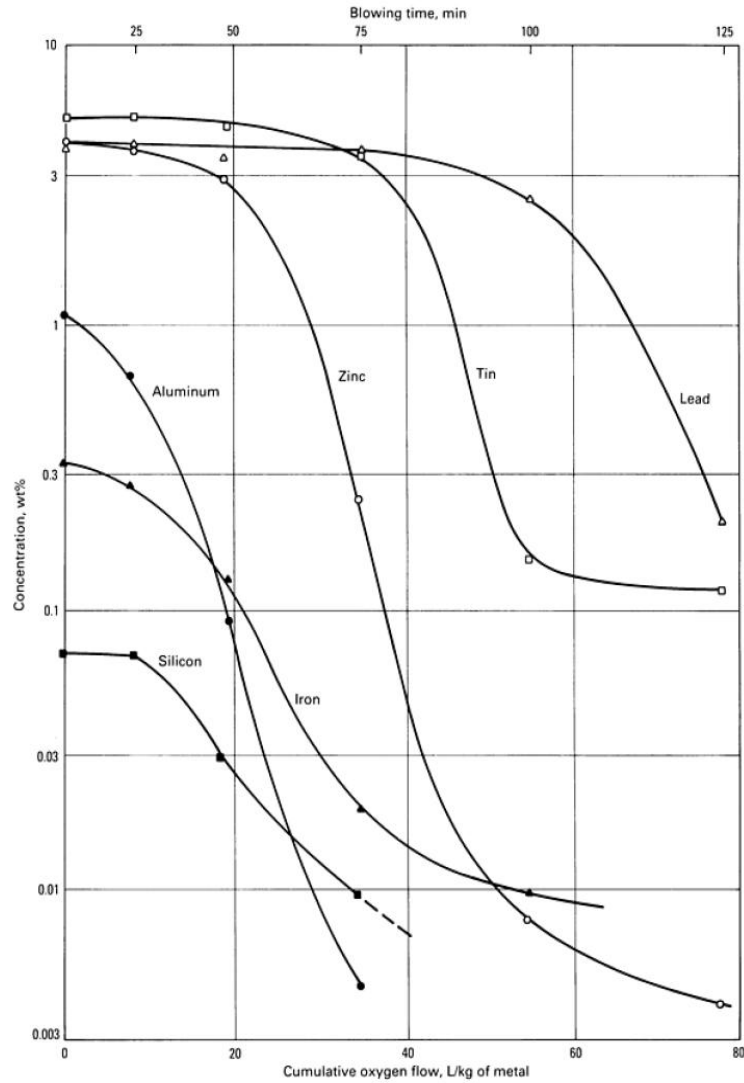
Flor tuzları içeren bir reaktif toz kapağı aynı zamanda sık sık bir akışkanlığını elde etmek için kullanılır.Reaktif kapağı erimiş maddesi içinde oksijen transferini engelmeye olup ve aynı zamanda krom gibi reaktif elementlerden oluşan oksit tabakaları ayırır.Rafinasyon için bakır esaslı alaşımların iki gruba ayrılabilir, geniş erime aralığı alaşımlar ve dar erime aralığı alaşımlar. Birinci grup, 165 ° C (300 ° F) aralığında üzerinde eren ve kırmızı pirinçlerve kalay bronz gibi alaşımları içermektedir. İkinci grup 70 ° C (125 ° F) aralığı içinde erir ya da daha düşük, bu grup bazı alaşımların erime 16 ° C (30 ° F)gibi aralığında içerir. Çizelge 5.2'de Geçerli CDA belirtmesi ve seçilmiş alaşımlar nominal kompozisyonları listeleri iki grupta bulunmaktadır.[21]

Çizelge 5.2: CDA Belirtmesi ve Bakır Esaslı Alaşımların Nominal Kompozisyonları[21]

CDA belirlenmesi	Nominal kompozisyon,%(a)						
	Ni	Sn	Pb	Zn	Mn	Al	Diğer
Donma noktasının geniş aralığı alaşımlar							
C83600	-	5	5	5	-	-	-
C84400	-	3	7	9	-	-	-
C92200	-	6	2	4	-	-	-
C93200	-	7	7	3	-	-	-
-	-	5	2	5	-	-	-
C83450	-	2	2	8	-	-	-
Donma noktasının dar aralığı alaşımlar							
C85700	-	1	1	35	-	-	-
C85800	-	1	1	40	-	-	-
C86500	-	-	-	40	-	1	1Fe
C86200	-	-	-	26	3	4	3Fe
C86300	-	-	-	25	3	6	3Fe
C95200	-	-	-	-	9	-	3Fe
C95300	-	-	-	-	-	10	1Fe
C95400	-	-	-	-	-	10	4Fe
C95500	5	-	-	-	-	10	4Fe

Birinci grubun ham maddeleri genellikle radyatör, vana, bağlantı parçaları, burçlar, yataklar, makine talaşları, toz öğütmesi ve kubbe döşemelerini içerir. Erime 13,5 den 63 (15 ile 70 ton) metrik tona kadar arasında değişen kapasiteleri ile reverber veya

döner fırınlarında yapılır, alaşımlarının aylık tonajı satılmasına bağlıdır. Rafine hava üfleyerek gerçekleştirilir veya erimiş şarj oksijen ve oksitleyici tüm hafif element safsızlıklarıdır. Safsızlıklarda genellikle kükürt, antimon, alüminyum, demir, silisyum, manganez, nikel ve fosfor bulunur. Şekil 5.1 Redüksiyon oranını gösteren rafinasyon işlemi sırasında saflığını bozan çeşitli maddeler.



Şekil 5.1: Ateş Rafinasyonundan Erimiş Bakırın Safsızlıklara Etkisi [21]

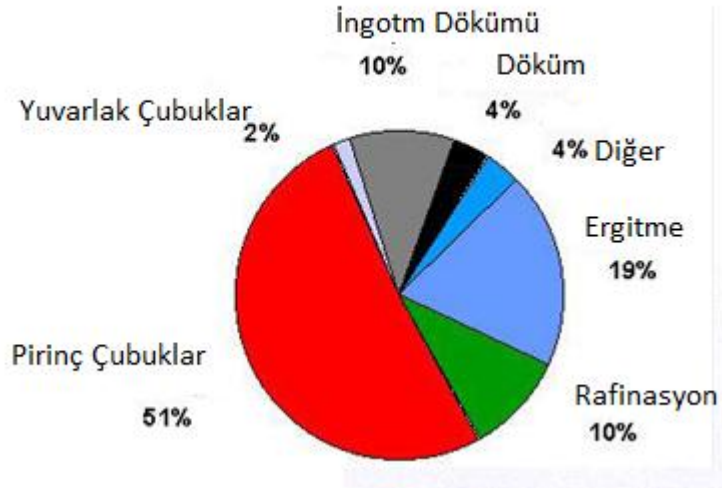
Alüminyum genellikle ilk okside gereken element sonra manganez, silisyum, fosfor, demir ve çinkodur. Çinko üzerinden okside olmasına rağmen, bu, genellikle arzu edilen bir elementtir. Eğer eritme sırasında çok fazla çinko sırasında kaybolursa o zaman alaşımı şartnameye bağlı getirmek için rafine sonra kalay eklenmelidir. Çoğunlukla, kurşun, nikel, kalay ve antimon dışarı atılmaz, onları seyreltilmelidir eğer onlar alaşım

içinde spesifikasyon limitlerini değilse. Fazla değil izin verilen maksimum elementlerini dikkatce eklemek gerekiyor ve bilinen hammadde kullanmak gerekiyor. Soda külü, boraks, bor içeren maden cevherleri, silis kumu ve kömür kullanılan tozlar ile rafine prosesine yardım edilir ve aşırı oksidasyonun kontrol edilir. Rafine prosesi sırasında, mangan, alüminyum, silikon, fosfor ve demirin çıkarılması sürekli kimyasal olarak kontrol edilir. Bu sonuçlar, en az 2 min optik veya x-ray spektrograflar ile elde edilebilir. İkinci grup alaşımları bakır-nikel, nikel, alüminyum, manganez, silisyum fosfor ,bronz, gümüş içermektedir. Genel olarak, yeniden eritme boyunca hurda malzemelerin ve kirletici maddelerin kontrol edilir ve malzemelerde olan safsızlıkların minimuma indirilir. Sonuç olarak, bu ikinci grupta yer alan alaşımlar arıtılmamıştır, ama birincil bakır-temel alaşımlardan daha iyi geri döner. İkinci grup alaşımların toplam miktarları daha düşük olduğu için, genellikle daha küçük yapılır (4-22,5 ton, ya da 5-25 ton) döner ya da yüksek frekans endüksiyon fırınlarında ayrılır.[21]

5.2 Bakır Esaslı Hurdalar

Bakır dayanıklı bir malzemedir. Örnek olarak evlerde ve bürolarda kullanılan bakır tel ve borular ile pirinç aksamı uzun süre değiştirilmemektedir. Bakırın yapı sektöründeki bu uzun süreli kullanımı nedeniyle bu alanlardan az miktarda hurda ortaya çıkmaktadır.

Binalarda kullanılan bu malzemeler için hurdaların geri dönüşüm hızı, yani eski hurda tüketiminin toplam bakır tüketimine oranı; çelik, alüminyum ve plastiklerle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Bunun başlıca nedeni, çelik, alüminyum ve plastiğin uç kullanım alanlarından olan paketleme ürünlerinin birkaç haftalık kullanım süreleri olmaları ve yılda birkaç kez geri dönüştürülmeleridir. Diğer taraftan bakır bazlı ürünler daha uzun kullanım sürelerine sahiptirler. Bu da geri dönüştürülecek bakır hürdası miktarını azaltmaktadır.[29]



Şekil 5.2: ABD’de bakır hurdalarının tüketildiği (kullanıldığı) alanlar [29]

5.3 Bakır Hurda Kaynakları ve Sınıflandırılması

Hurda pek çok kaynaktan farklı şekillerde oluşmaktadır. Büyük ve küçük ölçekli tüccarlar hurdanın satışını, satın alımını ve fiyatlandırmasını kolaylaştırmak için hurdayı çeşitli şekillerde sınıflandırmışlardır:

- 1) Bakır içerikli veya bakır bileşimli olması açısından (1 nolu hurda, 2 nolu bakır hurda yada kurşun saplı sarı pirinç hurda, bakır bazlı yada nikel bazlı hurda)
- 2) Kullanım açısından (rafine hurda, ergimiş hurda, pirinç haddesi hurdası)
- 3) Görüntü açısından (parlak yada yanmış tel, ağır-karışık yada hafif hurdalar)
- 4) Kaynak açısından (tornalar, matkaplar, eski radyatörler)

Hurdaların rafinasyonu, hurdanın ihtiva ettiği empürite miktarına bağlıdır. Hurdaları içeriğine göre sınıflandırmakta mümkündür;

1) **Düşük tenörlü hurdalar:** Genel olarak sekonder malzemelerin işlenmesi amacıyla dizayn edilen düşey fırın veya ergitme ocaklarında yeniden ergitilirler. Müteakiben malzeme konverter ve anot fırınlarında işlem gördükten sonra elektroliz hücrelerinde elektrolitik rafinasyona tabi tutulurlar.

2) **Yüksek tenörlü hurdalar:** Anod fırınlarında işlenerek elektrolitik rafinasyona tabi tutulurlar.

3) **Katot kalitesindeki hurda:**Fabrikasyon sırasında oluşan ara-işlerdir. Direkt olarak ergitilip kullanılırlar ve ingot olarak kalıplanırlar.

4) **Bakır alaşım hurdaları:**Genel olarak rafineri hammaddesi olarak kullanılmayıp alaşım üretiminde kullanılırlar.

Günümüzde alaşımsız bakır hürdanın yeni bakır ürünlerine dönüşümü, hurda işlemcilerinden ve komisyoncularından satın alınmasıyla başlamaktadır. Bakır hürdanın geri kazanım işlemi,

- inceleme ve sınıflandırma
- kimyasal analiz
- ayırma
- paketleme
- rafınasyon ve ergitme operasyonlarını kapsamaktadır.[29]

5.4 Bakır Üretim Curufları

Bakır curuflarından bakırın geri kazanılmasında pirometalurjik ve hidrometalurjik olmak üzere iki ana yöntem söz konusudur. Bu yöntemlerin tercihi prosesin ekonomikliğine, curuftaki kimyasal şekline, işletme imkanlarına bağlıdır.

Curuftaki bakır: oksidik halde, çözünmüş silikatlar halinde, metalik bakır halinde, mat şeklinde bulunabilir.[29]

Pirometalurjik yöntemlerle bakırın kazanılması değişik yöntemlerle yapılmaktadır;

- Bakır içeren curuf şarjla birlikte yeniden fırına verilir ve curuf içindeki metal curuftan ayrılır ki böyle bir çalışma, izabe ve tasfiye tesislerinin bir arada bulunduğu şartlarda söz konusu olabilir.
- Bakır ihtiva eden curuflar biriktirilerek, zaman zaman kupol tipi fırınlarda kuvvetli redükleyici şartlarda ergitilerek “black copper” şeklinde tabir edilen siyah bakır elde edilir.

- Döner fırınlarda sadece akışkanlığı arttırıcı tedbirler almak suretiyle ergitilerek metalin curuftan ayrılması temin edilebilir ki, bu iş ilave tesise lüzum olmaksızın ateşle tasfiye yapan bütün işletmelerde uygulanabilir.

Hidrometalurjik yöntemle bakır kazanım metodunun esas işlemi liç olup curuf, çözündürücü içine şarj edilir ve gang mineralleri herhangi bir şekilde etkilenmedikleri halde değerli metal çözeltiye geçer. Çözeltinin gang minerallerinden filtre edilmesinden sonra değerli metal kimyasal çökeltme veya elektroliz metotlarının birinin tatbiki ile üretilir. İşlem kademeleri curufun daha sonraki hidrometalurjik işlemlere hazırlanması (kıрма, öğütme), liç işlemi, filtre işlemi, arıtma (saflaştırma) ve çökeltme işlemlerden oluşturmaktadır.[29]

5.5 İkincil Kaynaklardan Bakırın Geri Kazanılması

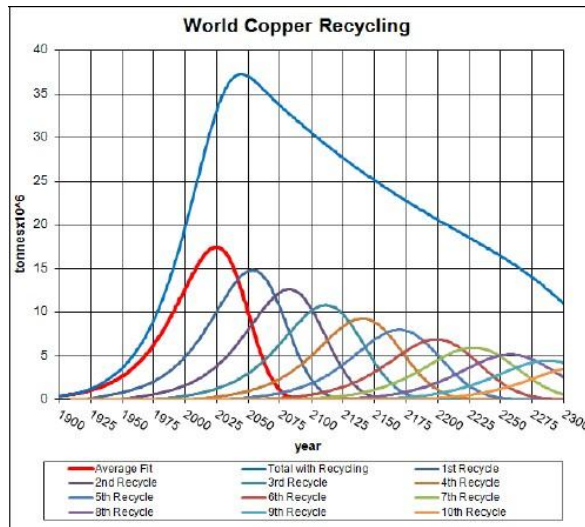
Geri dönüşümle elde edilen metallere en çok demir ikinci olarak alüminyum ve üçüncü olarak bakır geri dönüştürülmektedir. 1997 yılı itibariyle tüm bakır tüketiminin %37'si geri kazanılmış bakırdan oluşmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerini yitirmeden tekrar tekrar kullanılabilme özelliği nedeniyle bakır, bazı uzmanlar tarafından yenilenebilir kaynak olarak da tanımlanmaktadır. İkincil bakır olarak da adlandırılan geri kazanılmış bakırın, doğrudan cevherden üretilen birincil bakırdan ayırt edilmesi oldukça güçtür.

Bakır ve bakır alaşımları yüzlerce yıl boyunca geri dönüştürülmektedir. Cevherden bakır üretimi oldukça zor olduğu ve ikincil bakır özelliklerini koruduğu için çoğunlukla yeniden ergitilip dökülerek kullanılmaktadır. Savaş yıllarında, geri dönüştürülmüş bakır silah üretiminde, dekoratif olarak, ev ürünlerinde ve çan yapılmasında kullanılmıştır. Geri dönüştürülmüş bakırdan üretilen ve satılan bakır ABD'de önemli bir kaynaktır.[19]

Bakır, demir ve alüminyumdan sonra en çok geri dönüştürülen metaldir. Eğer şunların gerçekleştiğini varsayarsak;

- Bakırın geri dönüşümü %40'tan %81'e kadar değişen ve 1940 yılında 5 yıllık bir geri dönüşüm ile kesme noktasına sahip , bir hiperbolik tanjant eğrisini takip etmektedir.
- Geri dönüşüm, 15 yıllık bir gecikme ve 8 yıllık genişliğe sahip bir Gauss eğrisi ile gecikmektedir.

Efektif bakırın ilk on geri dönüşüm döngüsü aşağıdaki grafikte gösterilmiştir:



Şekil 5.3 : Bakırın İlk On Geri Dönüşümü [20]

Geri dönüşüm döngüsünün denklemi:

$$R_n = \left[\frac{0.81+0.4}{2} + \frac{0.81-0.4}{2} \tanh\left(\frac{t-1940}{5}\right) \right] \sum_{i=1}^n E_i \exp\left[\left(\frac{t-t_i-15}{8}\right)^2 / 2\right] / (10\sqrt{2\pi}) \quad (5.1)$$

Burada E_i , bir önceki döngüden elde kalanın miktarı[20].

Bakır, oksitlenmiş bakır cüruf,kül, baca tozu,balçık ve artık gibi maddeler içeren bakır ve bakır alaşımları artıklarından elde edilir.

Üretim artıkları uygun ergitme ve döküm tesislerinde geri kazanabilir.Ancak kullanım sonrası oluşmuş bakır artıkları ayırma ,numune alma gibi kademelerden geçtikten sonra uygun egitme ve rafinasyon işlemlerini tabi tutulur. Bakır alaşımlarından metal kazanımı, bazı ayrılma sorunlarından dolayı biraz daha zordur.

Pratikte, pirometalurjik prosesler yüksek fırında uygulanılır ve tercihen konvertör kullanılır.

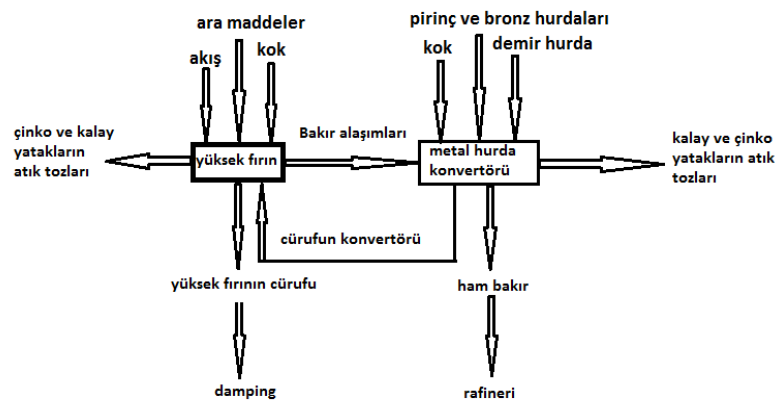
5.5.1 Konvertör-Yüksek Fırın Metodu

Orijinal adı Knudsen olan proses 1915 yılında patent altına alınmış ve bu prosesin türevleri geleneksel metodlar haline gelmiştir. Pirinç,bronz,tunç ve nikel alaşımları gibi bakır alaşımı artıkları küçük bir konvertör içerisinde hava üflenmesiyle birlikte kok ve demir hurdaları (silisyumsuz) ilave edilerek ergitilir.Burada demirin, redükleyici

ajan,yakıt ve cüruf oluşumu için gerekli bileşen olmak üzere 3 ana fonksiyonu vardır.Ayrıca demir, bakır oksidasyonunu azaltmaktadır ve böylece zengin bakır cüruf içerisindeki bakır içeriğini azaltmaktadır.Büyük şarj konvertörlerinden farklı olarak, hurda konvertörleri ergitme banyosu üzerinde redükleyici koşullar altında gerçekleşir.Çinko ve kalay çinko buharları ve SnO olarak uçucu hali getirilir ve konvertörün kapağında ZnO ve SnO₂ olarak yanmaktadır. Ayrıca kurşun oksitlenir, PbO kısmen buharlaşır ve kısmen cürufta toplanır.Uçuşu bileşenler baca tozunda toplanarak geri dönüştürülür.Konvertör içerisindeki ham bakır bazı empürite maddelerini içermekte ve bunlar tutulmalıdır.Bakırca zengin cüruf yüksek fırında siyah bakır üretmek suretiyle işleme sokulmalıdır.

5.5.2 Yüksek Fırın Konvertör Yöntemi

Ters döndürülmüş proses oksitlenmiş ikincil malzemelerin ergitilmesi için çok uygundur. Pirinç hurdalarının işleme sokulduğu metotta çinko beyazı veya çinko metali için çok uygun bir hammadde olan çinko oksit üretmektedir. Nikel alaşımlarının işlemi(örneğin Alman gümüşü, Cu-Ni-Zn alaşımı) nikelin cüruf oluşturma eğilimden dolayı biraz daha zordur.Bazı metotlar bakır elktrolizi boyunca nikelin elektrolite geçmesine müsade edecek şekilde geliştirilmiştir.



Şekil 5.4: Konvertör-yüksek fırın yöntemi: hurda bakırın geri kazanımı şeması [18]

5.5.3 Rafinasyon

Geleneksel rafinasyon üç aşamada gerçekleşmektedir:

- 1) pirometalurjik veya ateşle arıtma,

2) Elektrolitik rafinasyon

3) katotların yeniden ergitilmesi ve şekillerin dökümü.

Eğer ateşle rafine edilmiş bakır yeterli saflığa sahip ve kıymetli metal içeriği ihmal edilebilirse elektrolizsiz rafinasyon yeterli olabilir. Bazı erime bölgelerinin araştırmalarında veya elektroliz katotlarının deneyleri için çok yüksek saflıkta olan bakır kullanılır.

5.5.4 Pirometalurjik Rafinasyon

Ateşle rafinasyon, konvertörlerden elde edilen blister bakır (%97-99 Cu), yüksek fırından elde edilen siyah bakır (%90-95 Cu), hidrometalurjik işlemlerden elde edilen sement bakır (%85-90 Cu), elektrolitik rafinasyondan elde edilen anot hurdaları, yüksek tenörlü bakır hurdaları ve başlıca alaşımsız kablo gibi ham bakıra uygulanır.

Elektroliz veya ticari ateşle rafinasyon işlemleri için ergimiş bakırın anot bakırına rafinasyonu aşağıdaki kademelerden meydana gelmektedir:

Başlangıçta metalik bakır içerisinde bulunan empüritelerin, değerli metaller ile birlikte cüruf oluşturma veya buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılması

Oksidasyon ile kükürt içeriğinin %0,003'lere azaltılması

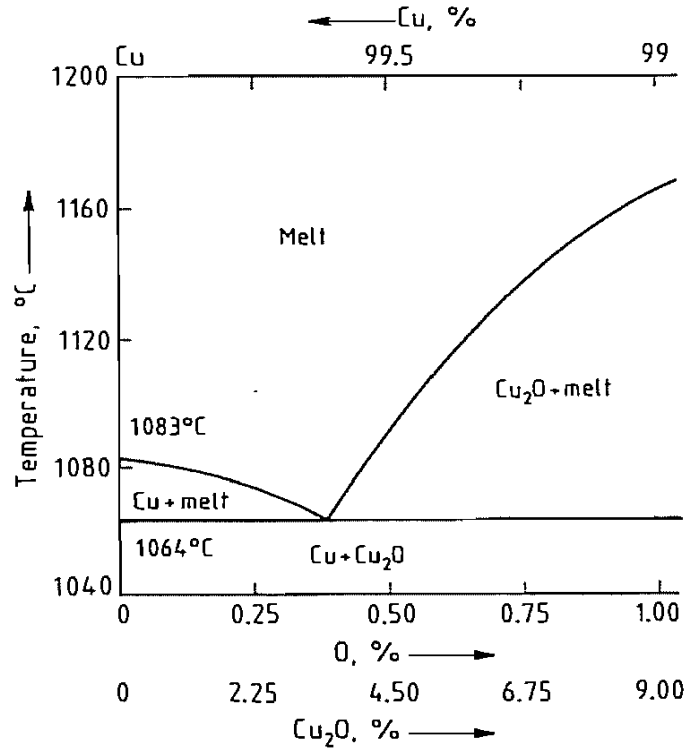
Bakır ergiyik içererisinde gerçekleşen su-gaz reaksiyonu sonucu olarak, düz bir yüzey elde etmek için redüklenme ile oksijen içeriğinin <%0,1'lere düşürülmesi.

5.5.5 Süreksiz ateşle rafinasyon

Eski yöntemlerden reverber fırını ve daha modern yöntemlerden olan döner fırın olmak üzere iki farklı fırın tipi yığın bakır rafinasyonu için kullanılabilir. Daha eskilerde, konsantreden mat ergitilmesi için kullanılan küçük reverblere benzer şekilde, kapasiteleri 200-400 ton/şarj olan ve ergiyik veya katı bakır şeklinde beslenebilen yöntemler kullanılmaktaydı. Döner fırınlarda, 350 ton/şarj olacak şekilde ergiyik metal kullanılmakta ve şarj genellikle sadece sıvı bakır şeklinde yapılmaktadır. Anot şaft fırını, gibi ekstra bir ergitme fırını katı malzemelerin (hurda ve anot artıkları) yeniden ergitilmesi için gerekmektedir.

Düşük kükürtlü pulvarize kömür, fuel oil, doğal gaz veya yeniden oluşturulmuş doğal gaz yakıt olarak kullanılmaktadır. Refrakter olarak ise magnezit gibi basit tuğlalar veya daha fazla dayanıma sahip krom magnezit tuğlalar kullanılmaktadır.

Şarj yapıp muhtemel ergimeler olduktan sonra oksidasyon ve redüksiyon adımları birbiri ardına gerçekleşir. Oksidasyon kademesinin başlangıcında ergiyiğe hava üflenir ve empüritelerin bir kısmı cürufa geçerken bir kısmı da buharlaşır. Hava üfleme adımı boyunca bakırın bir kısmı sıvı metal içerisinde çözünen bakır(I)oksit oksitlenir (Şekil 8.22). Eğer bakır içerisindeki Cu_2O içeriği %10 civarında olursa ($\geq 10\%$ O'ya denk olacak şekilde), Cu_2O burada seçici bir oksitleyici ajan olarak görev alır:



Şekil 5.5 : Cu-Cu₂O sisteminin kısmi faz diyagramı [18]

Pratikte, büyük oranlarda SO_2 üretilmektedir. Bu yüzden oksidasyon işleminin son adımı kaynama olarak adlandırılmaktadır. Kükürt içeriğinin indirgenmesi, katı bakır içerisindeki SO_2 blisterlerini kısıtlar.

Eski bir metod olan odun ile redüksiyon günümüzde hala eski reverber tesislerinde uygulanmaktadır. Kayın, huş, okaliptüs ağaçlarının büyük gövdeleri, odunun kuru

distülasyon ile redükleyici gaz ve buhar oluşturmak için ergiyik yüzeyinin altına daldırılır. Çıkan gaz karışımı, bakır(I)oksit ve ergiyik içerisindeki karışımlar ile reaksiyona girer.

Bu kullanışsız metodun yerini, döner fırında gaz redüksiyonu almıştır. Burada doğal gaz (CH_4), geliştirilmiş gazlar (CO , H_2 ve N_2), propan veya amonyak tüyerler yardımı ile bakır ergiyiğin içerisine üflenir. Bu yeni metot, Güney Amerika, Avrupa ve Japonya'da bazı büyük ergitmeciler tarafından uygulanmıştır.

Redüksiyon işlemi iki adımdan meydana gelmektedir. Sıkı redüksiyon boyunca, şarj içerisindeki kükürdün neredeyse tamamı sıvı bakır içerisinden çıkan gaz yardımıyla uzaklaştırılır. Bu adım sonunda blistersiz ve boşluksuz bir katılaşma oluşur. Bir sonraki redüksiyon ise rafinasyon özlü redüksiyondur. Bu adım, bakır(I)oksidi indirgemek ve düşük oksijen içeriğini elde etmek amacıyla yapılır. Katılaşmış metal içerisindeki yüksek Cu_2O oranı, kırılabilirliğe ve düşük mukavemete sebep olur. Ayrıca Cu_2O , sülfürik asit içerisinde bakır metali ile bakır iyonlarının orantısızlığına sebep olur ve bu da elektrolitik rafinasyon işlemini zorlaştırır.

Ateşle rafine edilmiş bakırın nihai oksijen içeriği %0,02-0,05 arasında; anotlar içinse %0,05-0,3 arasında olmalıdır. Ateşle rafinasyon prosesi Cu-O sistemi yardımıyla anlaşılabilir (Şekil 8.22). Cu-O-S sistemi oksidasyon periyodunda (Şekil 8.5); Cu-H-O sistemi ise redüksiyon periyodunda önemlidir.

Ergiyik bakır katılaştığında hacimce %5 oranında bir büzülme meydana gelir fakat düz bir yüzey aşağıdaki reaksiyonun dikkatlice kontrolü ile elde edilebilir.



Mikrogözeneklerin buharı, hacim farklılığı ile tölere edilebilir ve düz bir yüzey dökümü elde edilir.

Bakır banyosundan katılaşmış küçük numunelerin yüzeyi ve kırılması, mevcut durumu görmek amacıyla rafinasyon prosesi boyunca gözlemlenir. Son zamanlarda, bakır ergiyiği içerisindeki oksijeni potansiyometre yardımıyla ölçmek mümkün olmuştur.

Rafinasyon cürufularının içerisindeki yüksek bakır içeriği (%40'lara kadar Cu, temel olarak Cu_2O şeklinde) özel bir problem olmaktadır. Bu gibi ürünler, yüksek tenörlü oksitli bakır cevheri gibi işlem görmektedir.

5.5.6 Sürekli Ateşle Rafinasyon

Dönüştürme prosesinde olduğu gibi, sürekli pirometalurjik rafinasyonda da gelişmeler başlamıştır.

HCCR Prosesi: HCCR (Humboldt sürekli bakır rafinasyonu) prosesinde sabit bir tepeden üflemler fırın, aşağıdaki işlevleri üç bölümde gerçekleştirmektedir:

- Birinci odada katı veya sıvı ham bakırın şarj edilmesi veya ergitilmesi
- İkinci odada, akan ergiyik bakırın oksijen ile oksitlenmesi
- Üçüncü odada ise metan veya propan gibi bir redükleyici gaz ile metalin deoksidasyonu.

Bütün gazlar, bir lans yardımıyla ergiğin yüzeyine üflenmektedir.

Contimelt Prosesi(Sürekli Ergitilme ve Rafinasyon prosesi): Bakır ergitilmesi ve rafinasyonu için iki adımlı proses 1968 yılında Hamburg'da Norddeutsche Affrinerie tarafından Metallurgie Hoboken-Overpelt in Olen, Belçika iş birliği geliştirilmiştir. İlk adım, 1979 yılında işleme başlamış ve tam proses 1982 yılından itibaren ticari ölçekli olarak işleme sokulmuştur. Sürekli çalışmalar oluklarla birbirine bağlanmış iki üniteye başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki, şarjın yapıldığı, ergimenin ve ham bakırın oksidasyonunun gerçekleştiği anot şaft fırınıdır. İkincisi ise redüksiyonun ve anotların dökümünün gerçekleştiği küçük davul tipi fırındır. Redüksiyon sonrası anot şaft fırınından alınan bakırın oksijen içeriği %0,6-0,15 arası değişmektedir. Şaft fırının bir özelliği ise oksijen brülörlerine ilave edilen ekipmanlardır. Bu ekipmanlar yardımı ile fırın atmosferi bileşiminin ayarlanması ve bakırın aşırı ısınması kontrol altına alınmaktadır. Konvansiyonel ateşle rafinasyona kıyasla, Contimelt prosesi, enerji ve iş gücü tasarrufu sağlamaktadır. 100 ton/saat'e kadar verim artışı sağlamaktadır. [18]

5.6 Bakır Amine Komplekslerinin Anodik Oksidasyonu ve İç Akış Elektrolizli ile Bakırın Geri Dönüşümü için Hidrometalurjik Proses

Bakır geri dönüşümü için fizibil bir prosesler geliştirilmesi atıklardan çevreyi ve mineral kaynakları korumak için önemlidir. Baskılı devre kartları gibi (PCB) elektronik atıklar, bakır geri dönüşümünde bakır içeren en kompleks malzemelerdendir. Bakır, bu atıklardan pirometalurjik prosesle geri dönüştürülebilmesine rağmen, hidrometalurjik proses ilk yatırım maliyetinin düşüklüğü ve küçük ölçekte de ekonomik olabilmesinden dolayı pirometalurjik prosesinden daha avantajlı olabilmektedir.

Hidrometalurjik proses, atık bakır; amonyak, amonyum tuzu, bakır ve ammine kompleksleri (Cu (II)) içeren solüsyonu kullanarak ammine bakır kompleksleri (Cu (I)) olarak çözülmüştür ve metalik bakır çözeltisi, safsızlıklarından ayrılmasından sonra, bakır olarak kazanılmıştır. Aynı zamanda anotta kalan Cu(I) Cu(II)'ye oksitlenir. Monovalent bakır iyonları kullanan diğer çalışmalarda gibi, bu işlem bakır sülfat ve sülfürik asit çözeltisinin kullanıldığı geleneksel bakır geri kazanım yöntemlerinden 2-4 kat daha az enerji sarf edildiği için avantajlıdır.

Nisbeten düşük enerji ihtiyacının sebebi, bakırın monovalent durumdan haldeyken geri kazanılıyor olması ve düşük teorik ayrışma voltajından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ancak bundan yararlanmak için anot ve katot reaksiyonlarında hem düşük potansiyel ve yüksek akım verimliliği gereklidir.

Geçerli verimlilik ve düşük potansiyel bakırda Cu(I) electrodeposition gelince amonyaklık çözümleri kaydedilir. Bir edebiyat araştırmasına göre, Cu(I) anodik oksidasyonla ilgili az belge verilmiştir. Buna, Cu(I)'nin havayla daha kolay oksidasyon olduğunu bilerek, Cu(I) oksidasyon ile elektrik kuvveti kullanarak az kullanışlı olmasındandır denilebilir. Şumilov Cu(I) Cu(II) ve cuprous ve cupric triammine kompleksler arasındaki reaksiyonların araştıran bilimcidir. Brown ve Wilmott elektrokimyasal kinetik çalışma yapmışlar ve raporlarında bu reaksiyon ile karbon veya grafit elektrotta sabit $K_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ olduğunu belirtmişlerdir. Bu belgeye göre platinum levhanındaki anodic oksidasyon için ve amonyakcal sülfat çözümünde Cu(I), düşük potansiyel ve yüksek geçerli verimlilik için kullanılır. Ancak, pratik kullanımı için uygun olmayan ve pratik durum için anod olarak çok pahalı malzeme

olan platinum kullanılmaktadır. Ayrıca,elektroliz için daha zor anot reaksiyonu vardır,yani ne kadar Cu(I) oksidasyon anodu istiyorsa o kadaryüksek geçerli etkinlik ve düşük potansiyel bu prosesi gerçekleşmesi için çalışabiliriz. Bu nedenle, etkili olan kullanılan anot ve yukarıda belirtilen ucuz malzemeler ile kullanarak bakırın elektroliz prosesi geliştirmesi gereklidir. Cu(I) anodic oksidasyonunda akış ile elektrolizi geliştirmişlerdir. Akış ile elektroliz için anot malzeme olarak karbon feltwas incelemiştir.

Karbon, Cu(I) oksidasyonda yüksek bir kimyasal kararlılık ve düşük fiyat ve de kullanılyukarıda belirtilen çalışmalar en sık kullanılan anot malzemelerden biridir.Elektrodun kullanımında bazı avantajları elektrodun çözümden ve geniş alanında akımın yoğunluğu azalması olabilir. Potansiyelin azalması ve anot etkili Cu(I) avantajlarıdır. En düşük kuvvet tüketim olan ammonikal klorür çözüm kullanılır. Amonyum tüz sülfat,klorür ve nitrat destekleyici elektrolit olarak karşılaştırmalı inceleme elde edilmiştir. Anodik akım geçerli etkinliği ve potansiyel çözümü değişmeden ,doğrusal voltammetry (lsv) ve toplu elektroliz dışarıya aktarmaktadır.Sonra LSV karbon fiber olarak kullanılıp,yararlı mevcut çözüm için anot malzeme olarak karbon seçip onaylanmaktadır. Akış yoluyla elektrolizde karbon ile kullanılıp incelendiğinde anodic geçerli etkinliğini ve potansiyeliğini ölçmektedir. Farklı kapasiteden olan iki elektrolitik hücreleri yani sub-liter ve liter kullanım ile temel bilgileri elde edilir ve esnekliğinin onaylaması yapılır. Çözümün hazırlanması boyunca Ar gazında Cu(II) azalması ilgili Cu(I) oksidasyonu gerçekleşmektedir. [22]

5.7 Flaş Fırını Curufunda Bulunan Bakırın Geri Kazanılması

5.7.1 Eti bakır A.Ş. Samsun İzabe Tesisinde Curuf Flotasyon İşlemi

Flaş yöntemiyle çalışan Eti Bakır Samsun bakır izabe tesisinde bakır konsantreleri ile birlikte yüksek bakır tenörlü (%5-6) Küre pirit cevherleri birlikte izabe edilmektedir. Uygulanan yöntemin doğal bir sonucu olarak elde edilen flash cürufunda Cu oranı yer %3'ü aştığından, bütün dünyadaki flash yöntemiyle çalışan örneklerinde olduğu gibi, tesiste de ek bir işlemle cüruftaki bakır flote edilerek değerlendirilmektedir.

Yapılan araştırmalar, tesis cürufunun %2,13 Cu yanında, %4,27 Zn, % 0,24 Pb, % 0,127 Co ve 183 g/t Mo ile 108 g/t Ag içerdüğini ortaya koymuştur. Uygulanan flotasyon yönteminde bakır dışındaki yararlı elementlerin %55,8 ile %99,5 arasında değişen bölümleri flotasyon artığına geçerek değerlendirme dışı kalmaktadır. Nitekim, 1980 mart ayı fiyatlarıyla hamdeğeri 322 ABD Doları olan bir ton izabe cürufundan yalnızca 53,5 Dolarlık bölüm değerlendirilmekte, geri kalan 268,5 Dolarlık (%83,4'ü) bölüm artığa verilerek kaybolup gitmektedir.[3]

BÖLÜM 6

DÖKÜM

6.1 Döküm Tanımı

Eritilmiş sıvı metal veya alaşım çıkacak parçanın negatif olan bir boşluğa dökülüp onu katılaştırmak suretiyle istediğimiz şekli elde etme yöntemine döküm denir.

Döküm yönteminin diğer imalat yöntemlerinden üstünlükleri :

- Yöntemin sınırları çok geniş olup, hem çok küçük, hem de tonlarca ağırlıktaki büyük parçaların üretimine uygun değişik teknikler bulunmaktadır.
- Çok karmaşık biçimli ve içi boş parçaların üretimi mümkündür.
- Hemen hemen tüm metal alaşımlarının dökümü mümkündür. Bazı malzemeler (dökme demir) ise sadece döküm yoluyla elde edilebilir.
- Seri üretime uygun döküm yöntemleri geliştirilmiştir.[22]

6.1.1 Döküm Özellikleri

Uygun maliyetli döküm tasarımını etkileyen ve fizik prensibine dayanan altı parameter dökümcülükte çok önemlidir. Bunlar bir sistem olarak tatbik edilir ve döküm tasarımının geometrisini yönlendirir.

Bu parametreler şu şekilde sıralanır.

- 1- Sıvı kalma süresi
- 2- Katılaşma büzülmesi tipi (ötektik, yönlü ve eşeksenli olması) ve katılaşma büzülmesi

hacmi (küçük, orta ve fazla oluşu)

3- Cüruf ve oksit oluşturma eğilimi

4- Döküm sıcaklığı

Yapısal Özellikler:

5- Elastisite modülü (döküm geometrisinin sağlamlığı)

6- Kesit modülü (alaşımın sağlamlığı)

Bakır alaşımları kuma, kabuk kum kalıbına, kokil kalıbına, kimyasal kuma ve savurma kokil kalıbına dökülerek değişik şekillerde döküm parçaları elde edilir. [22]

6.1.2 Kullanılan Ergitme Ocakları:

Ergitme ocağının görevi, en ekonomik koşullarda, kalitede ve istenen sıcaklıkta bir metal veya alaşımın ergitilmesini sağlamaktır. Bakır ve bakıralaşımın ergitilmesinde kullanılan ocaklar çok çeşitlidir. Ergitmede kullanılan ocaklar; kömür,

fuel-oil veya elektrikle çalışmaktadır. Başlıca tiplerini aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

1- Potalı Ocaklar:

Bu ocaklarda metal ve alaşım grafit pota içinde ergimekte ve ergidiğinde pota kısa ç yardımcı ile dışarı alınıp döküm yapılmaktadır. Her alaşım için ayrı pota kullanılmamasının aşağıdaki olumsuz özellikleri kaçınılmazdır.

Potalı ocakların dezavantajları aşağıdaki şekilde sıralanır.

1- Düzensiz ergitme ve olumsuz çalışma ortamı yaratmaktadır.

2- Oluşan gazlar, sıvı metal kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

3- Homojen bir alaşım elde edilmesi ve alaşımın içindeki elementlerin kontrolü bir hayli zordur.

4- Oksitlenme ile alaşım elementlerinin kaybı bir hayli fazladır.

5- Sıcaklık kontrolü zordur.

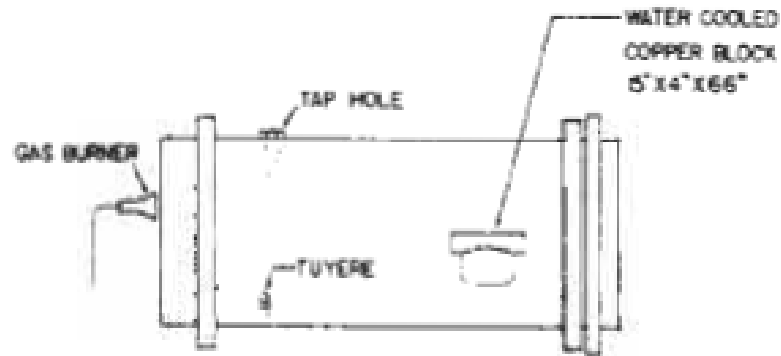
6- Çıkan dumanlar hava kirliliğine yol açar.

Bu dezavantajlar yüzünden potalı ocaklar, giderek daha az tercih edilmektedirler.[24]

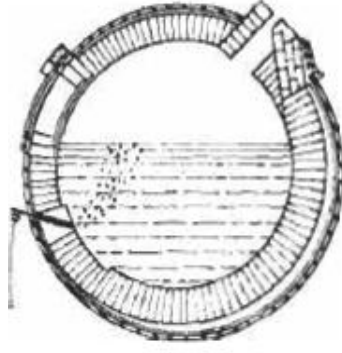
6.2 Bakırın Konvertörlerde Eritilmesi

Konvertörler çelik üretiminde ve bakır gibi demir olmayan diğer metallerin rafinasyonunda kullanılırlar.Genel görünüşleri 8 m boy ve 5 m çap,armuda benzer silindirik formdadır.Yükleme ve boşaltma işlemlerinde orta yatay eksenleri etrafında dönerler.

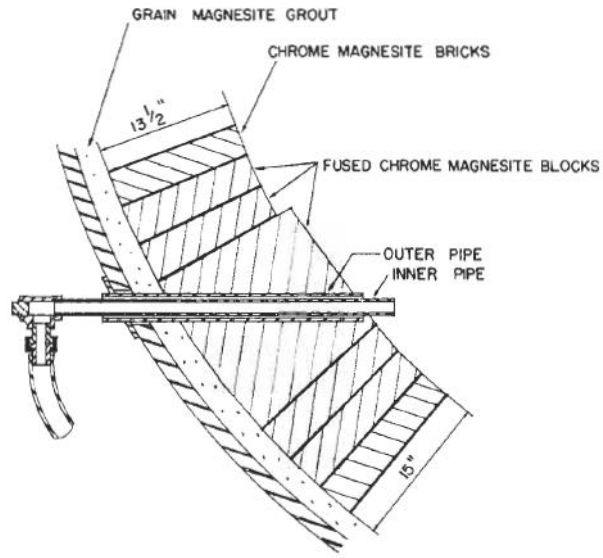
Bu ergitme fırınlarında ısı, ergiyik içerisine alttan ya da üstten üflenene hava ya da oksijenle, ergiyikte bulunan yabancı elementlerin yanmasından elde edilir. Örneğin çelik üretiminde, yaklaşık % 1 Si yanması ile ergiyikle sıcaklık artışı 190 ° C ve %1 Mn yanması ile 46 °C kadardır. Üretilen metal malzemenin kalitesi, oksijen üfleme olanlarda, hava,üfleme ile nazaran daha iyidir. Konvertör içerisine, metal ergiyik haldeyken alınır ve konvertör dikleştirilirken hemen hava ya da oksijen üfleme işlemi başlar.Normal konvertörlerde kapasite, her rafinasyon işlemi için 100-300 ton büyüklerde ise 600 ton kadardır.Rafinasyon işlemi diğer yöntemlere nazaran oldukça kısadır ve 15-20 dakika içerisinde rafinasyon tamamlanır.Aşağıda Konvertör tipinin anod fırının planı gösterilmektedir. [24]



Şekil 6.1 : Anod fırının planı. Fırının diametri 3-5 m ,uzunluğu 9-14 mdir[24]



Şekil 6.2: Fırınındaki gazın çıkışı [24]



Şekil 6.3 Anod Fırını [24]

BÖLÜM 7

ANOD

7.1 Anot Hazırlamasında Endüstriyel Uygulamalar

Çoğu durumda anotlar, blister bakırdan doğrudan ateşle rafine edilmektedir. Bazen elektrolitik rafinasyon tesisinin uzaktan bulunması durumunda (örneğin, Tonsville, Avustralya) blister bakır nakledilmek amacıyla dökümü yapılmaktadır. Tekrar ergitilen blistere bakıra hurda bakır ve hurda anotlar da ilave edilmektedir.

Ateşle rafinasyon küçük fırınlarda ya da Pierce- Smith konverterine benzeyen döner-tip rafinasyon fırınlarında yapılmaktadır. Ergimiş blister bakırın doğrudan rafinasyonunda döner fırınların kullanımı hakimken katı şarjların ergitilmesinde fırınlarının kullanımı gerekmektedir. Hurda anotların ergitilmesinde ASARCO şaft fırınlarından da yararlanılmaktadır. Bu halde daha az rafinasyon gerekebilmektedir. Hurda anotların ateşle rafinasyonu gerekmeyebilir. Operasyon sıcaklığı takriben 1130- 1150 °C arasında olmaktadır; bu da rafinasyonu takiben anot dökümde gerekli ısıtmayı sağlar. Rafinasyon reaksiyonlarında pek az ısı üretilmekte ve de fırın sıcaklığının temininde yakıt gerekli olmaktadır.

Döner fırınlarda sıvı metale hava üfleme tek bir tüyer aracılığıyla yapılmaktadır. Metal bileşimini tam olarak kontrol etmek için, gaz akış hızları rafinasyon fırınlarında nispeten düşük tutulur, 5-15 Nm³ dak⁻¹ (Mulholland,1969; Mc Kerron ve Pannel, 1972). Bugaz akış değerlerinde bir yada iki tüyer gerekmektedir. Tüyerlerde gaz basıncını sırasıyla 2.5-6 atmosferdir. 250 tonlukluk bakır şarjının oksidasyonu 3-5 saat, deoksidasyonu 1/2 -1 saat arası sürede olmaktadır.

Döner fırında rafinasyon işleminde kademeler şunlardır:

- a) Anot fırınına konverterden gelen 100-300 ton sıvı blister bakır şarj edilir.
- b) Fırın şarjına hava üflenerek kükürt %0.001-0.003 seviyesine indirilir. Fırından alınan küçük bir ingot numunesinde görülen hafif bir büzülme veya küçük bir delik bakırdan oksijen seviyesinin %0.6 olduğunu belirtisidir.
- c) Bakırın bünyesindeki oksijen, tüyer aracıyla doğal gaz, temizlenmiş doğal gaz ya da propan üflenmesiyle giderilir. Deoksidasyon sonrası anot bakırında % 0.05-0.2 oksijen bulunmaktadır. Dökülmüş anotların yüzeyi de bu oksijen seviyesinde düzgündür. Deoksidasyon işleminin hedefine ulaşması, dökülerek alınan bir numunede düzgün yüzey görülmesiyle anlaşılır. Deoksidasyon sonu, bir oksijen probuyla sürekli analizle tespit edilebilir. Son olarak sıvı metalin kükürdü düşük kokla örtülerek havayla teması sonucu tekrar oksitlenmesi önlenir.

Bu prosesin halen birkaç eski metodundan yararlanmaktadır.Eski yöntemde oksidasyon, sıvı metale daldırılan çelik borulardan hava üflenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Bu takiben deoksidasyon, metale kavak ağacı kütüklerinin daldırılması sonucu sıcaklık tesiriyle oluşan hidrokarbonların bakır oksidi redüklemesiyle yapılmaktadır. Prensipleri tariflenen bu metod günümüzde yerini daha gelişmiş olanına bırakmış ve kullanımı giderek azalmaktadır.[28]

7.2 Anod Çamuru

Bakır anod çamuru, blister bakırın rafinasyonunu takip eden elektroliz işlemi süresinde elektroliz küvlerinin dibinde toplanır. Anod çamurunun işlenmesinde ana hedef; çamur içerisinde bulunan soy metalleri en az kayıpla kazanmaktır.

Çizelge 7.1: Anot Çamurunun Ortalama Kimyasal Analizi [28]

Element	Au	Ag	Cu	Se	Te	As	Pb	Sn	Fe	Br	Ni
Bileşim	650-2200gr/t	2500-4500 gr/t	%30	%7	%3	%3,5	%4	%2	%0,7	%0,3	%0,15

Bakır anot çamurları, elektroliz yoluyla yüksek safiyette bakır elde edilmesi sırasında bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Bu çamurlar elektroliz edilen bakırın karakterine bağlı olarak önemli ölçüde Cu, Se, Te, Ag, Au, ve Pt grubu metallerini içerirler.

7.3 Anod Çamurunun Değerlendirilmesi

1)Bakır anot çamurlarının değerlendirilmesinde ana hedef; çamurun içerdiği soy metallerin en yüksek verimle kazanılmasıdır.

2)Anod çamurunun işlenmesi sırasıyla; önce bakır ve nikelin işlenmesi, daha sonra selenyum ve tellürün işlenmesi ve en sonunda da altın, gümüş gibi soy metallerin işlenmesi şeklinde incelenebilir.

3)Kullanılan yöntem nasıl olursa olsun, öncelikle anot çamurunun çeşitli sıcaklıklarda oksidasyonu gerekir. Böylece bakır ve gümüşün, selen ve tellür bileşiklerinin bozundurulması sağlanır.Bu açıdan kullanılan yöntemler; yüksek sıcaklıkta oksitleyici kavurma, düşük sıcaklıkta oksitleyici kavurma, soda ergitmesi, soda kavurması ve sülfatlayıcı kavurma işlemleridir.

7.4 Anod Dökümü

Hemen hemen tüm bakır anotlar bir döner çark üzerinde bulunan açık bakır kalıplara dökülmektedir. Anot döküm çarkı boş anot kalıbının döküm konumu alacak şekilde döndürülür. Kalıba döküm yapıldığında çark sabit kalmaktadır. Anot kalıbı dolduğunda, yeni bir kalıba döküm yapılmak üzere çark doldurulur ve dolu kalıp yerini boş olanına bırakır. Bu işlem çarkta tüm kalıplar dolana kadar sürer. Çarkın dönmesi esnasında kalıplar arasında bakırın dökülmesi eğilebilir tandişle önlenmektedir. Bu sistemle sıvı bakırın kalıplara dökülmesi kontrol edilmektedir. Bazı uygulamalarda anotlar çiftler olarak dökülerek proses hızlandırılır.[27]

Üretim prosesinin ilk kademesi olan anot dökümhanesinde;şarj malzemesi olarak kullanılan blister bakır, bakır hurdası ve sirküle bakır,Thomas tipi rafinasyon fırınlarında 1250 C’de ateşle rafinasyon işlemine tabi tutulur. Rafinasyon işlemi sonrasında bakır içeriği %99,50’ye çıkarılan sıvı metal,PLC kontrollü otomatik döküm sistemiyle metal kalıplara dökülüre anot üretimi gerçekleştirilir.

Fırının içinde $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ prosesi gerçekleşmektedir. Cu H ve Co gazların çıkartır.[25]



Şekil 7.1 : Anod Kalıpları [25]



Şekil 7.2 : Anot Bakırın Dökümü [25]

BÖLÜM 8

ELEKTROLİZ

8.1 Elektroliz Tanımı

Bir elektrik akımı tarafından aşılın bir elektrolitin uğradığı ayrışmaya elektroliz denir. Elektroliz, bu akımın elektrolit içinde iletilmesiyle birlikte gelişir. Elektrolit, çoğunlukla erimiş olarak ya da bir tuz eriyiğinin sulu çözeltisi halindedir. Volta pilinin bulunmasıyla (1800) ve suyun elektrolizine uygulanmasıyla ilgili ilk deneyler, XIX. yy'ın başlarında gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sözcüğünün, olayı özel olarak inceleyen Michael Faraday tarafından ortaya atıldığı sanılmaktadır.

Elektroliz İle İlgili Bazı Terimler :

Elektrolit : İçinde serbest iyon bulunduran ortamlara denir.

Elektrot : Elektrolit içine batırılan metallere denir.

Anot : Bir elektroliz kabında üreticinin pozitif kutbuna bağlı elektroda denir.

Katot : Bir elektroliz kabında üreticinin negatif kutbuna bağlı elektroda denir.



Şekil 8.1: Elektroliz prosesi

8.2 Elektrolitik İletkenlik

Elektrik akımının yüklü iyonlar tarafından taşınması olgusuna elektrolitik iletkenlik denir. Elektrolit içindeki iyonlar hareket etmedikçe elektrolitik iletkenlik gözlenmez. Elektrolitik iletkenlikten yararlanılarak ergimiş tuzların ve elektrolit çözeltilerinin elektrolizi yapılır.

Elektrolitik iletkenlik iyonların hareketinden kaynaklandığından, bu hareketleri engelleyici bir etki, akıma karşı bir direncin doğmasına yol açar. Elektrolit çözeltilerin elektriksel iletkenliği; çözünen-çözünen etkileşmesi, çözünen-çözücü etkileşmesi ve çözücü-çözücü etkileşmesi dışında, iyonlar arası etkileşmeler, iyonların solvasyonu (Çözünür bir bileşiğin, çözücünün elementlerinin tümü ya da bir bölümüyle birleşmesi ve çözücünün viskozitesine (Herhangi bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirence) bağlı olarak değişir. Sıcaklık yükseldikçe çözünen iyonların ortalama kinetik enerjileri artacak ve böylece de direnç düşerken, iletkenlik yükselecektir. Bundan başka, iyonlar arası etkileşmeler, iyonların solvasyonu ve çözücünün viskozitesi sıcaklık yükselmesiyle azalacaktır. Elektroliz boyunca elektrolit içindeki elektronötrallik korunacak ve elektrolitin her noktasından geçen anyonların sayısı birbirine, katyonların sayısı da birbirine eşit olacaktır.

8.3 Elektrolizdeki Olan Reaksiyonlar

Üretimin ikinci aşaması, elektrolitik rafinasyon prosesinin uygulandığı elektroliz tesisidir. Anot dökümhanesinden gelen bakır anotlardan, elektrokimyasal yöntem ile min. % 99,99 bakır içeren yüksek saflıkta ve kaliteli bakır katotlar üretilir. Elektroliz işlemi sırasında anotta bulunan altın ve gümüş gibi değerli elementler, anot çamuru olarak banyo dibine çökerler. Değerli metaller, daha sonraki işlemlerle anot çamurundan kazanılır.

Elektroliz işleminde elektrik enerjisi yardımıyla reaksiyonlar gerçekleştirilir. Burda 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 olup bunlar anotta yükseltme (oksidasyon), katotta ise indirgenme (redüksiyon) şeklindedir. genel olarak üç çeşit elektroliz vardır. Bunlar rafinasyon, indirgenme ve ergimiş tuz elektrolizidir. Rafinasyon elektrolizi çözünebilir anotlara yapılan elektroliz işlemine en güzel örnektir. Rafinasyon elektrolizinde anot ve katot aynı metalden oluştukları için parçalanma voltajı teorik olarak sıfırdır. Uygulana 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 ayırıp banyo dibinde inerler ve burada anot çamuru içinde birikirler. Ortalama olarak Au, Ag, Se, Te ve Pb %98 oranında , Sb %60 civarında anot çamuna geçer. Anot bileşimindeki nikelin %5'i çözünmez ve bakır-nikel karışık kristali halinde anot çamuruna geçer. Üçüncü grup metaller de bakırla karışık kristali halinde bulunurlar ve anodik çözünme potansiyeli bakıra yakındır. Ancak bu metaller çözünseler bile daha sonra sementasyon sonucu anot çamuruna giderler. Örneğin, gümüş :



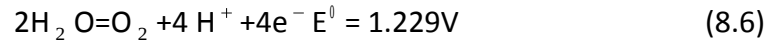
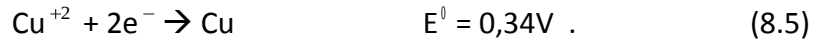
Dördüncü grupta yer alan metallere Se ve Te'ün Cu_2S ve Cu_2Te halinde anot bakırında bulunduğu ve çözünmeden direkt anot çamuruna geçtiği kabul edilir. Kalay ise bakırla intermetalik bileşik olmasına rağmen tamamen çözünür, ancak CuSO_4 'lu çözeltilerde çamuruna geçer:



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.

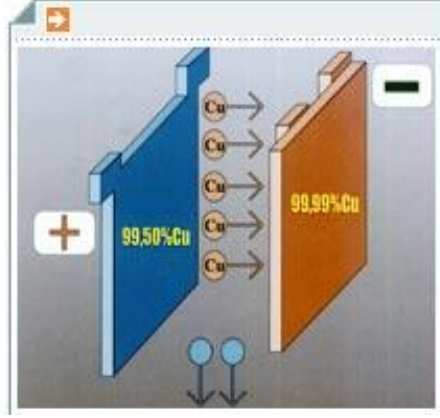
Rafinasyon ve indirgenme elektrolizleri arasındaki temel fark anot tepkimeleridir. Rafinasyon elektrolizinde anot olarak kullanılan malzeme oksitlenip çözeltiye geçerken, indirgenme elektrolizinde çözünmeyen anotlar kullanılır. Çözünmeyen anotların indirgenme elektrolizindeki görevi iletkenliği sağlamaktır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

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



İndirgenme elektrolizinde satılabilir kalitede katodik bakır üretimi elektrolitteki bakır derişimi litresinde 15 g civarında ininceya kadar mümkündür. 15 g'dan 8 g'a kadar olan derişimlerde yine satılabilir fakat toz veya sünger halde bakır üretilmektedir. B satılabilirlik sünger bakırın anot fırınında işleneceği açısından geçerlidir.

Bu elektroliz olayında elektrolizin hangi şartlara nasıl gerçekleşeceği, hangi tip anot ve katotlara nasıl tepki vereceği, uygun sıcaklık, akım şiddeti ve gerilim değerlerinin neler olacağı bazı parametlerle bağlıdır. Bu parametlelerden 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.[27]



Şekil 8.2 : Anod ve Katod [27]

8.4 Faraday Yasaları :

Elektroliz ürünlerinin miktarı, ürünlerin meydana gelme hızı ve tabiatı, elektroliz şartlarına bağlıdır. Faraday elektroliz yasalarına göre;

1- Elektrolitten elektrik akımı geçirildiği zaman serbest hale geçen veya çözünen madde miktarı elektrolitten geçen elektrik miktarı ile orantılıdır.

2-Çeşitli elektrolitlerden aynı miktar elektrik akımının geçirilmesiyle ayrılan veya çözünen madde miktarı bu cismin kimyasal eşdeğeri ile orantılıdır. Kimyasal eşdeğer, bir atomun atom tartısının veya bir atom grubunun mol tartısının, bunların dahil olduğu bileşikteki değerliğe oranıdır. Bir coulombluk elektrik miktarının serbest hale geçirdiği veya çözdüğü maddenin gram miktarı, bu maddenin elektrokimyasal eşdeğeridir. Faraday'ın elektroliz kanunlarına göre;

$m = A / n \bullet Q / F$ bağıntısı yazılabilir. Burada;

m = Ayrılan veya çözünen madde miktarı

A = Ayrılan maddenin atom ağırlığı (iyon-gram)

n = Ayrılan maddenin bileşikteki değerliği

Q = Elektroliz sırasında devreden geçen akım miktarı

F = Faraday (96500 Coulomb)

$$m = \frac{A \times I \times h \times t}{z \times 96500} \quad (8.7)$$

Devreden geçen akım miktarı Q (Coulomb) uygulanan akım şiddeti ve elektroliz süresiyle orantılıdır. Eğer akım şiddeti sabit ise

$$Q = i . t \quad (8.8)$$

eğer akım şiddeti değişiyorsa

$$Q = \int A . dt \quad (8.9)$$

olur. Devreden geçen akım miktarını hassas olarak ölçmek için Coulomb metrelerden yararlanılır. Ayrıca elektronik cihazlar yardımı ile akım miktarı tayin edilmektedir.

Elektrolizin başlayabilmesi, yani elektrotlarda indirgenme ve yükseltgenme olaylarının başlayabilmesi elektrot potansiyeline bağlıdır. Bazen madde toplanmasının başlayabilmesi için teorik olarak hesaplanan potansiyel değerinden daha büyük potansiyel değerine ihtiyaç duyulabilir. Bu durumda aşırı potansiyel söz konusudur. Eğer toplanan veya ayrılan madde miktarı Faraday'ın elektroliz yasaları ile hesaplanan teorik değere eşitse akım verimi %100, eğer eşit değilse %100'ün altındadır, denir. [27]

8.5 Elektrolizin uygulama alanları

Elektroliz, öncelikle, elektrolizle metalürjilerde, metallerin hazırlanmasında (çözünmez anot) ya da arıtılmasında (çözünür anot) kullanılır. Ayrıca, galvanoplastide, bir elektrolitik 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 urların,

burun deliklerindeki poliplerin yok edilmesinde, üretra ya da yemek borusu daralmalarının tedavisinde vb. kullanılır. [29]

8.5.1 Elektrolizden Yararlanma

1. Metallerin Ayırıştırılması : Bunun için hangi metal ayırıştırılacaksa, o metalin bir tuzunun çözeltisi hazırlanır. Bu yöntem en çok bakır metali için kullanılır. Çözelti içine batırılan elektrotlardan biri arı bakır, diğeri de arı olmayan bakırdır. Bakır iyonları (+) yüklü olduğundan katota gider, orada nötrleşerek arılaştırılmış olur.

2. Metalle Kaplamacılık : Herhangi bir metalle kaplamak istediğimiz bir cisim elektroliz kabında katot olarak kullanılır. Hangi metalle kaplamak istiyorsak o da anot olarak seçilir. Çözelti yerine anot olarak kullanılan metalin tuzunun, sudaki çözeltisi alınır. Teknikte kromaj, nikelaj ve gümüşle kaplama bu metotla olur. Bir demir çatal nikel ile kaplanmak isteniyorsa, çatal katot, nikel ise anot olarak seçilir. Çözelti olarak nikel tuzu çözeltisi kullanılır. Sulu çözelti içindeki nikel iyonları katota gider ve element halinde birikerek kaplama olayını gerçekleştirirler. [26]

8.5.2 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.

Anotlar ve paslanmaz çelikten yapılan katot levhaları elektroliz banyosunda art arda (bir birden sonra) asılı olarak yerleştirilir ve her katot 2 anot arasına her ikisinden aynı mesafede yerleştirilir. Anotların hepsine aynı elektrik potansiyeli veriliyor. Katot levhalarının hepsi de aynı, ama düşük elektrik potansiyeli altındadır. Bu sistem çok elektrodlu sistemdir. Sistemdeki elektrodlar paralel olarak bağlıdır.

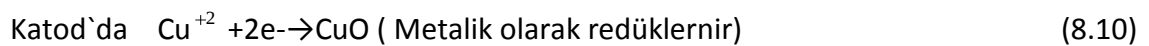
Banyolar sırayla seksiyon (grup) oluşturarak yerleştirilir. Banyolar seksiyonu, elektrotları değiştirmek için veya tamir işlerini gerçekleştirmek için elektriksel olarak izole edilmiş olabilir.seksiyondaki elektrik akımı aralık baralar yardımı ile banyodan banyoya geçer.

Seksiyonlar elektrik akımının verilmesini sağlayan redresör ile bağlanır.Redresör, onunla birlikte değişken elektrik akımını (AC) elektrik tasfiyesi için gerekli doğru akıma (DC) dönüştürür.

Anottaki bakırın çözünme ve katot levhasına çökme hızı elektrik akımının değerine bağlıdır. Katot levhaları banyodan bir öğünde birer banyo olarak çıkartılır. Sonra katot ayırma makinesinden geçer.Makinede katot levhaları yıkanır ve katot çökeltisi levha üzerinden ayrılır.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.[2]

8.6 Katod'taki Reaksiyonları



Ateşte rafine edidilmiş bakır (%98-99Cu) herbiri 200-300 Kg olan anodlar şeklinde dökülür

Anodlar %85leri çözünene kadar banyoda kalırlar

Empürütelerden Fe, Zn, Ni, As anodic olarak oksitlenerek çözeltiye geçer. Pb, Sn, Bi, anodic olarak çözünürler ve çözeltiye geçer, ancak katod potansiyeli bunları redükleyecek seviyede olmadığından çökerler ve anod çamurunda birikirler.

Anodik olarak çözümlendirilemeyen Au, Ag ve Pt gibi elementler anotdan ayrılıp banyo dibine iner ve anod çamurunda birikirler

Ortalama olarak: Au, Ag, Se, Te, Pb %98 ile Sb%60 anod çamuruna geçer.(Anot çamuru soymetallerden oluşmaktadır) Ni-%95, As-%75, Sb %40 Çözeltiye geçer.

8.6.1 Katot Levhaları

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 elketrolit sınırı arasındaki direnç çizgisini düşürmekle ulaşılır. Plakanın yan sınırları plastik zihlama ile kaplı,alt sınırı ise katodik bakır çökmesini iki ayrı levhaya ayırmak için oluklu olarak yapılmış.[26]

Katot(Sarkuysan A.Ş.)

Çizelge 8.3: Katot(Sarkuysan A.Ş.)[26]

Spesifikasyon		(ppm)max.	Ölçülen
Sn	5,0	"	0,1
Zn	2,5	"	0,3
Pb	5,0	"	0,5
Fe	10,0	"	0,1
Ni	10,0	"	0,1
Al	2,0	"	0,1
P	3,0	"	0,3
Si	2,0	"	1,4
Mn	1,5	"	0,1
S	15,0	"	2,5
Co	1,0	"	0,4
Au	-		0,1
Ti	-		0,1

Çizelge 8.3: Katot(Sarkuysan A.Ş.)[26] (Devam)

O	100,0	(ppm)max.	24,0
Cd	1,0	"	0,2
Bi	1,0	"	0,5
Cr	1,0	"	0,1
Sb	4,0	"	1,1
Mg	1,0	"	0,4
As	5,0	"	0,3
Se	2,0	"	0,3
Te	2,0	"	0,7
Ag	25,0	"	4,4
Be	-		0,1

Standart: ASTM (B 115) Not: Toplam impürite oranı (max).(Oksijen hariç): 65 ppm

Anod(Sarkuysan A.Ş.)

Çizelge 8.4 : Anod .Standart: SKS Speks.(EL-T 01) [26]

Spesifikasyon		(ppm)max.	Ölçülen
Sn	500	(ppm)max.	634,5
Zn	50	"	29,7
Pb	800	"	651,9
Fe	60	"	135,4
Ni	1000	"	317,1
Al	-		0,1
P	-		0,4
Si	-		1,2
Mn	-		0,4
S	60	"	11,3
Co	-		0,9

Çizelge 8.4 : Anod .Standart: SKS Speks.(EL-T 01) [26] (Devam)

Au	-		0,3
Ti	-		0,1
O	1200-2500	(ppm)	1684,0
Cd	-		0,4
Bi	30	Max.	3,8
Cr	-		0,1
Sb	200	"	54,9
Mg	-		0,4
As	300	"	76,5
Se	120	"	3,8
Te	50	"	1,4
Ag	-		63,2

8.7 Anod

Anot ve katod aynı metal, H_2SO_4 miktarları 150-250 gr/Lt

Sıcaklık: 62-65C

Akım Yoğunluğu: 150-250 A/m²

Elektrottaki Cu konsantrasyonu : 42-50 gr/Lt

Serbest H₂SO₄ : 150-200 gr/Lt

Banyo Voltajı: 0.2-0.3 volt

Enerji Tüketimi: 0.2-0.3 KgWattS/Kg Cu

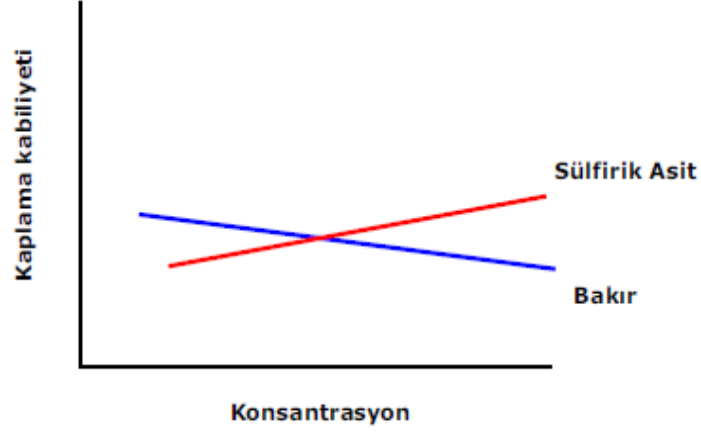
Elektrolitik bakır banyosu

• CuSO₄ • 5H₂O- 40 – 100 gm/ L

• H₂SO₄ - 80 – 120 ml/ L

- Cl- 40 – 80 mg/ L[29]

8.8 Banyo kaplama kabiliyeti



Şekil 8.5: Banyo kaplama kabiliyeti [29]

Klor'un banyodaki görevleri:

- Anodun çözünmesine yardım eder.
- Parlat ıclnln görevini yapmasına yardımcı olur.
- Klor olmadığında yanma ve düzensiz kaplama meydana gelir.

- Klor 150mg/ lt den fazla olduğunda anotlar pasifleşir.

Bakır anot alanı fazla olduğunda:

- Banyodaki bakır konsant rasyonu artar.Kaplama kabiliyet i azallr.
- Fazla parlat ıcl kullanılır.
- Banyo daha sık karbon işlem gerektirir.

Bakır anot alanı az olduğunda:

- Anot polarizasyonu meydana gelir.(Uygun Voltaj 1-2 volt 'tur.)
- Düşük iletkenlik.
- Düzensiz kaplama görünümü&kaplama kalınlığı.[26]

Çizelge 8.6 : Anot analizi [28]

Anot Bakır SKS speks. EL-T 01			Analiz değerleri
% Cu	99.30	Min.	99.58
%Fe	0.0060	Max.	0.0074*
%Ni	0.1000	"	0.0398
%Sn	0.0500	"	0.0448
%Pb	0.0800	"	0.1167*
%Zn	0.0050	"	0.0181*
%Sb	0.0200	"	0.0051
%Bi	0.0030	"	0.0002
%As	0.0300	"	0.0026
%Se	0.0120	"	0.0002
%Te	0.0050	"	0.0002
%S	0.0060	"	0.0022
%O2	0.1200-0.2500		0.1612

Not:(*) İşaretli element değerleri, spesifikasyon limitleri dışındadır.[28]

Oksitli Bakır Cevherinden bakır üretimi.(Torco Prosesi)

Torko prosesinde çapı 4.5m olan akışkan yataklı bir fırında günde 500 Ton Cu işlenir

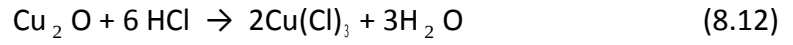
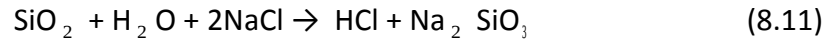
Fırın, düşey ve içiçe yerleştirilmiş borulardan oluşmaktadır

Akışkan yataklı reaktörün dış ara bölmesinde cevher kavrulur ve iç bölmeye aktarılır.

·Kömür ve tuz ilavesiyle reakaksiyona tabi tutulur.Ani olarak soğutulur.

·Elde edilen ürüne daha sonar Na₂S ilave edilir. Kükürtleri %70 lik konsantresi elde edilir. Daha sonar flatasyon yoluyla %90 bakır yüzdesi olur.

·Fırında oluşan Reaksiyonlar :



BÖLÜM 9

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

İki temel esasa göre deneysel çalışma ön çalışmalar için incelenmiştir. Bunlardan birincisi platin anot ve katot kullanarak çözelti içindeki bakır iyonlarının katotta toplanması, doğrusal olarak hacımsal temizleme(DHT), ikincisi ise yine aynı elektrotları kullanarak ve anodu karbonla kaplayarak, karbon fiberle yapılan, karbon fiberli akış(KFA) deneyleridir. Bu deney T.Oishi,M.Yaguchi v..d. tarafından yapılmış olup, deneysel çalışmaya esas alınmıştır[21].

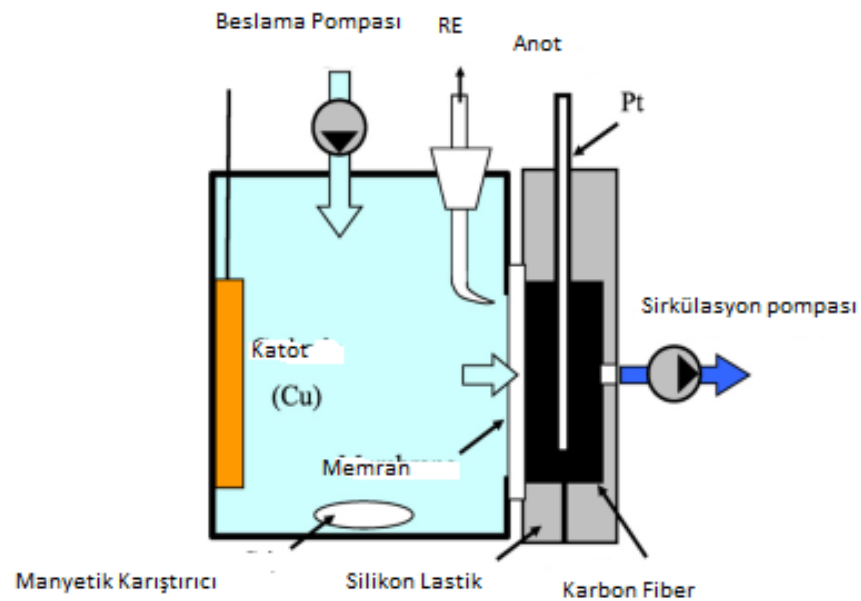
Doğrusal hacımsal temizleme (DHT) için, amonyak NH_3 , ve amonyum klorür NH_4Cl çözeltisi kullanılmıştır. De-iyonize edilmiş su içinde % 99,9 aralıktaki Cu_2O üç farklı, 5,4 ve $0,5 \text{ kmol/m}^3$ konsantrasyonda Cu(I) olan 5, 4 ve $0,5 \text{ kmolm}^{-3}$, 1 mm çapındaki bakır telim 20 h bekletilmesiyle elde edilmiştir. Oksitin hazırlanması sırasında Cu(I) oksidasyon ile Ar gazında Cu(II) azaltılmıştır. Ar gaz deoksidasyonu önceden gaz-yıkamayla $2,5 \text{ kmolm}^{-3} \text{ NH}_3$, $2 \text{ kmolm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ çözelti ile doldurup, $0,1 \text{ kmolm}^{-3}$ olan Cu(I) ve bakır parçacıkları ile gerçekleştirilmiştir.

Manyetik karıştırıcı, çözeltilerin karıştırılması için kullanılmış ve DHT elektrodlar $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ve $45 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ölçülerindedir. İlk çalışmalarda, $45 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ olan platin levha ve $\text{Ag/AgCl/ } 3.33 \text{ kmolm}^{-3} \text{ KCl}$ elektrod sayaçı ve referans elektrodlar olarak sırasıyla kullanılmıştır. Standart hidrojen potansiyelinin ölçülmesi için Şekil 9.1’de görülen deney düzeneği kullanılmıştır. Toplam bakır iyon konsantrasyonu için Cu(I) konsantrasyonu ile Cu(II) konsantrasyonu arasındaki fark belirlenerek hesaplama

yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler standart olarak belirlenen şartlarda yapılmıştır. Ölçüm boyunca deoksidasyonun önlenmesi için de argon gaz atmosferinde deney gerçekleştirilmiştir.

Akış yoluyla karbon fiber kullanarak konsantrasyonun bulması için, ticari karbon karbon lifleri çapı yaklaşık olan 10 μm ile kaplama yapılmıştır. Karbon içeriği, BET yüzey alanı, belli yoğunluk ve karbonun kalınlığı $> \%99 \text{ w/w}$, $0.31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, cm^{-3} 0,06 g ve 16 mm sırasıyla olan alınmış. Elektroliz önceden , karbon fiber ile kullanarak DHT yapılmaktadır. Aynı koşullarda platin plaka için kullanılır, istisna olarak 1 kmol m^{-3} olan Cu(I) konsantrasyonu ölçmesi ise elektroliz ile yapılmıştır. İnce kesitte karbonun direnci daha yüksek olup, yüzey alanında damla azalması sınırlı olmaktadır.

Karbon fiber yüzey alanında elektrod SEM deneylerinde 100-5000 kadar büyütülmesiyle sıvı olarak görünüyor, çözeltinin yüzey alanın çapı ve uzunluğun geometrik olarak hesaplanmaktadır. Akış yoluyla elektrolitik hücre türü Şekil 9.1’de gösterilmektedir. Şekildeki çözelti yukarıda belirtildiği gibi NH_3 , N_4 Cı ve Cu(I) 5,4 ve 2 kmol m^{-3} konsantrasyonları hazırlanır.



Şekil 9.1: Akış yoluyla elektrolitik hücre oluşumunun şematik görünüşü

Başlangıçta hücre 5 kmol m^{-3} içeren NH_4^+ çözümü, $4 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NH}_4 \text{ Cl}$, $1.2 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Cu(I)}$, NH_4^+ , $4 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NH}_4 \text{ Cl}$ ve yaklaşık $.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Cu(II)}$ içermektedir. Bu Cu(I) konsantrasyonu ölçmek için katodun altında olan kararlı duruma geldiğinde kapatılır, Anot $36 \text{ mm} \times 38 \text{ mm}$ olan karbon platinde oluşmaktadır ve $6 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ olan Platin plaka elektriksel bağlantısı yapılmıştır. Karbonun yüzey alanı ağırlığı yaklaşık 4000 cm^2 olarak hesaplanmıştır ve BET deney sonuçlarından platin plaka yüzey alanında 2.4 cm^2 olan çözeltidir. Katotta referans elektrot olarak $36 \text{ mm} \times 38 \text{ mm}$ bakır plaka ve $\text{Ag/AgCl/3.33 kmol m}^{-3} \text{ KCl}$ elektrot kullanılmıştır.

Ortalama gözenek boyutu, kalınlığı ve akışı 50 kPa basınç altında 0.6 m ; 0.17 mm ve 35 cm min^{-1} sırasıyla ve elektrik direncisi diagramda ihmal edilebilir seviyededir. Hazırlanmış çözelti katottan gelip, sonra anod elektriksel olarak boşaltılır.

Bu electrolytic hücrenin kapasitesi yaklaşık 100 cm^3 tür. Akış hızı çift tipi pompalar ile kontrol edilmektedir, deal koşullarda çözümü besleme ve boşaltması genellikle spesifik değeri tüm Cu(I) elektroliz ile tüketilmesi gerekir. Yani her yarı beslenen Cu(I) katot veya anottaki oksidasyon birlikte geçerli verimliliği azaltılmaktadır.

Hesaplama aşağıdaki denkleminde hesaplanmıştır:

$$\varepsilon_a = \frac{Fq(C_{\text{Cu(II)}d'scharged} - C_{\text{Cu(II)catholyte}})}{I} \quad (9.1)$$

Burada F faraday sabiti, q akış hızı, C_{Cu} bakır iyon konsantrasyonu, ve hücredeki akım I dir.

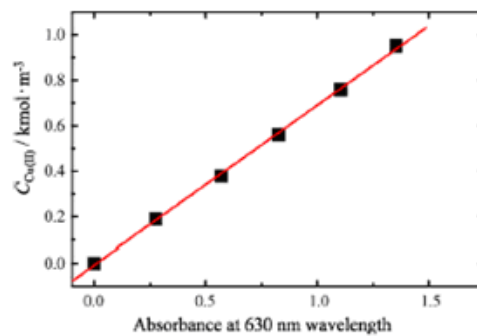
Katod veriminin hesabı:

$$\varepsilon_{C(I)} = \frac{F\Delta\omega}{ItM} \quad (9.2)$$

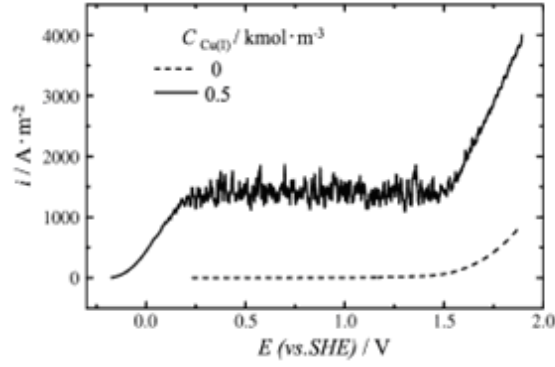
Burada; $\Delta\omega$ ağırlık değişimi, t zaman ve M bakır atom ağırlığıdır.

9.1 Cu(II) Spektrofotometrik

Örnek çözelti akış-tipi kuvas ile havasız doldulur ve Cu(II) konsantrasyonu spektrotometrik olarak ölçülür. Basit çözeltideki Cu(II) absorbance maksimumunu 630 nm dalga boyunu gösterir, burada Cu(I),NH₃ ve NH₄ gibi diğer türler göstermektedir,veya sadece önemsiz absorbsiyon, bu dalga boyu ölçme için kullanılır. Cu(II) konsantrasyonu ölçmesi için kalibrasyon eğrileri erimek için 5 kmolm⁻³NH₃,4kmolm⁻³NH₄ Cl hazırlanan çözelti ve CuO de-ionzed su kullanılır ve Cu(II) konsantrasyon standart çözümü ICPAES tarafından doğrulandı. Çeşitli kuvars farklı yol uzunluğu Cu(II) konsatrasyonu örnek çözümüne bağlı olarak kullanılır, kalibrasyon ölçmesi her kuvar hücre için hazırlanır,ve aynı örnek Şekil 2 'de göstermektedir.Ama hepsi kalibrasyon eğrileriyi doğrusallığını gösteren, özgür amonyak konsantrasyonu, çeşitli parametleriyle Cu(II) ve Cu(I) gibi konsantrasyonlar ile değişen, absorbsiyona etkilenir.Bu nedenle, serbest amonyak konsantrasyonun arasındaki ilişki ve Cu(II) absorbsyon katsayısı 630 nm dalga boyu ile kullanarak için çeşitli kontrasyonlu çözüm özgür amonyak ve Cu(II) ilave olarak 4 kmolm⁻³Cl alınır. Serbest amonyak kontrasyonu kütleden ve şarj balansından hesaplanmıştır. Tüm Cu(I) ve Cu(II) di-aamine ve tetra- ammine kompleksleri alınır. 5 kmolm⁻³ NH₃, 4 kmolm⁻³ NH₄ Cl ve 0-1 kmolm⁻³ Cu(II) içeren çözeltilerini0,2 mm olan akış kuvars hücre ile kullanılarak ölçülür.



Şekil 9.2 Cu(II) konsantrasyonu ölçümü için tipik bir kalibrasyonun eğrisi.



Şekil 9.3 : Platinyum plakadan alınan doğrusal voltammogramı 10mVs-1 derecedede 5 kmolm⁻³ NH₃, 4 kmolm⁻³ NH₄Cl ve 0 veya 0,5 kmolm⁻³ içeren Cu(I) çözümüdür.

Katot durumunda ,Cu(I)dan Cu, Cu(II) dan Cu(I) amonyak azalması sayılır. şekil 9.1'de gösterildiği gibi, absorpsiyon katsayısı a , serbest amonyak konsantrasyon ile yükselen CNH₃ ve bu ilişki aşağıdaki gibi:

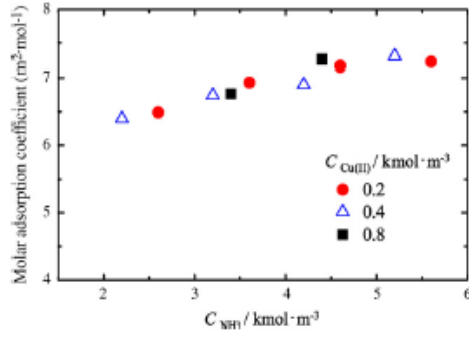
$$a = 0.277 C_{NH_3} + 5.84 \quad (9.3)$$

İdeal olarak, Cu(II) konsantrasyonu bu ilişkiyle kullanılarak hesaplanabilir. Bu durumda, hesaplama karmaşık(kompleks) çünkü serbest amonyak ve Cu(II) konsantrasyonları birbiriyle ilişkilidir. Bu nedenle, Cu(II) konsantrasyonu, $C_{Cu(II)}$, aşağıda hesaplanmıştır:

$$C_{Cu(II)} = \frac{a_0}{a_1} C'_{Cu(II)} \quad (9.4)$$

a_0, a_1 Cu(II) içeren standart çözümünün ve örnek çözümünün absorpsiyon katsayıları ve $C_{Cu(II)}$ den Cu(II) alınan konsantrasyonun absorpsiyonu ve şekil 2'de gösterdiği gibi kalibrasyon eğrisidir.

$C_{Cu(II)}$ alınan serbest amonyak konsantrasyonu tekrar hesaplanır. Tekrar hesaplanmasının anlamı yok, çünkü $C_{Cu(II)}$ ve C farklıdır. Cu(II) 0,01kmolm⁻³ veya daha küçüktür ve CNH₃ azalması Şekil 9. 3.de gösterilmektedir.



Şekil 9.4: Cu(II) 630 nm dalga boyunda özgür ammonyak konsantrasyonu ve absorpsiyon katsayısının ilişkidir

Redüksiyon:

Anot Pb çözünmeye Katod paslanmaz çelik veya Ti

Sıcaklık: 40-60 °C

Akım yoğunluğu: 70-150A/m²

Cu Kons. : 20-40 gr/lit

Serbest H₂SO₄ : 36-40 gr/lit

Banyo Voltajı: 2-3 volt

Enerji Tüketimi: 2-3 Kg Watt Saat/Kg Cu [22]

Banyo elektrolizinde ve tarama voltametrisinde platin levha kullanılarak Cu(I) den Cu(II) anodik oksidasyonunu bulduk, amonyak ve amonyum klorür çözeltisi içinde yüksek anodik akım verimliği yerine getirilebilir. Lineer süpürme voltamogramında fiber karbonun kullanılması, platin plakayla kullanılması aynı, akış yoluyla elektroliz içinde fiber karbon anod malzeme gibi yararlı olduğunu ortaya koymuştur. Sub-litre ölçekli hücre içinde fiber karbon anodun anodik potansiyeli ve akış etkisi 0.3V den daha düşüktür ve genellikle % 97'den daha yüksektir bununla beraber yoğunluğu 1500Am⁻² dir. Elektrokazım sürecinin aynı performanslarda olan litre ölçekli hücrelerde hassas ölçüğü belirtmiştir.

Hesaplanan güç tüketimi 250 ve 500Am⁻² 'nin gereksinim akım yoğunlukları 460 ve 770 kWt*t⁻¹ oldu ve bu geleneksel bakır elektrokazımında aynı akım yoğunluğunda daha düşüktür. Teorik olarak mevcut sürecinde geleneksel işlemine göre aynı akım

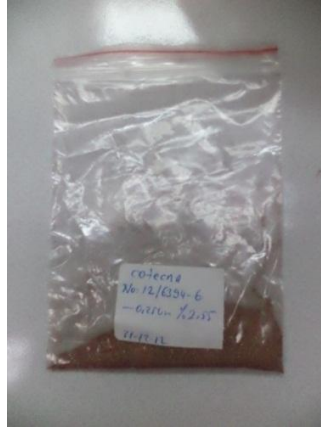
yoğunluğu iki kat daha yüksek üretim hızı anlamına gelir, çünkü bakırın geri kazanılması tek değerli devletten yapılır.Sonuç olarak, ortaya konan deneyde bir laboratuvar ölçeğinde mevcut bakır elektrokazanımı iç akış durumunda düşük güç tüketimiyle ve yeterli bir üretim hızıyla gerçekleştirilebileceği görülmüştür.

9.2 Elektrolizle bakır kaplama deneyi

Bu deneyler Rabak Elektrolitik Bakır Üretim A.Ş. kalite kaboratuyvarında yapılmıştır. Elektro bakır kaplama, genelde çok katlı (Cu+Ni+Cr) kaplama sistemlerinin en alt tabakası olarak, bazen de dekoratif amaçlı ve korozyon direnci için kullanılır.Ayrıca bakırın saflaştırılmasında da ana yöntemdir.Dekoratif amaçlılarda kaplama üzerine bir vernik vurulması bakır kaplamanın kararmasını önler.

İşlemin yapısı:

1g. Metaller bakır alınarak,hassas terazidere tartılmıştır.



600 mm hacimde beher içerisine ilave edilir.



Beherin üzerine çamı kapatılır.

Beherin kenarından 5 mm hidratasiit HNO_3 ilave edilir



Çözme işlemi bitince (H_2O ve NO dumanları uzaklaşınca) çözme işlemi bitmiştir.



Çözöltü soğutulur.

4-5 mm H_2SO_4 ilave edilir.Eger beyaz çökelek oluşursa kurşun var demektir, kurşun, sülfat HSO_4 çökler süzölür.Beyaz bant süzgeç sözüölür.

300 mm saf su ile tamamlanır.

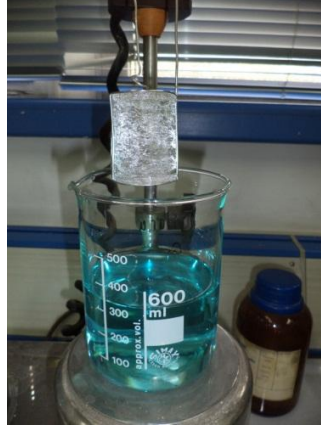
Çözölte elektroliz yapmaya hazırdır.

Sabit tartıma getirilmiş platin kafes,hassas terazidere tartılır, kaydedilir.

Çözelti iççerisine manyetik karıştırtıcı olan redresör tablosu üzerine konur.

Redresör doğru akım üretici olup,artı ve eksi yüklü elektrodlar vardır.

Platin kafesi eksi yüklü elektrodta katod olarak kullanılır



Patin spiralise anod olarak kullanılır.

Kafes ve spiral çözelti içerisine batılır.

Sonra 0,5-0,8 A olacak şekilde akım verilir. V

Voltaj 3 V geçmeyecek.

En az 3 saat elektrolize devam edilir. Çözeltinin rengi berraklaşacağı kadar.



Onceden



3 saat sonra



Kullanılan malzemeler:

1)Hidroklorik asit HCL

2)Nitrik asit HNO₃

3)Sülfürik asit H₂ SO₄

Reaksiyonlar:



Hesaplamalar:

1)a)Cu: 1,00821

b)Cu: 1,00315 miktarında bakır alınıp,tartıldı.

2)3 saat sonra kafes tartılır.Kafesin ağırlığı :a)26,82102

b)20,81464

3)3 saat sonra spiral tartılır. Spiral ağırlığı: a)25,83595

b) 19,83582

4)

a)26,82102-25,83595=0,98507

Cu %=(0,98507*100)/1,00821=97,70 % Cu (9.4)

b)((20,81464-19,83582)*100)/1,00315=97,57 %Cu (9.5)

Sonuç:

Bakırın elektrozilik yöntemle analizi yapıldı.

9.3 Elektrolitik kaplamanın üzerine tesir eden faktörler:

a. Akım yoğunluğu,

b. Konsantrasyon (banyo terkibi) ve karıştırma,

c. Sıcaklık (elektrolitin temperaturü)

d. Temel metalin ve elektrolitin tabiatı.

e. pH değeri,

f. Dağılma gücü (kaplama gücü)

İyi bir elektrolitik kaplama için banyo terkihi ve cinsi ve elektrolitte kullanılan parlatici, parlak taşıyıcı, nemlendirici gibi v.s. adlarla üretici veya temsilci firmalar aracılığıyla satılan kimyasallar da önemlidir. Bu maddelerin kullanımı ve seçimi çok iyi yapılmalıdır. Kullanılan kimyasalların menşei de çok mühimdir. Bir Degussa siyanürü ile Uzakdoğu malı asla kıyaslanamaz. Banyoları, elektrolitleri hazırlarken kullanılacak su da çok mühimdir. Sertliği çok yüksek kuyu ve artezyen suları asla kullanılmamalıdır. En iyisi deiyonize su kullanmaktır.

a- Akım yoğunluğu :

Galvanoteknikte akım şiddetinin yerine elektrodların birim yüzeyine isabet eden akım şiddeti alınır. Buna akım yoğunluğu denilir. Birim yüzeyi (dm^2) dir.

$$d = i(\text{amper}) / s(\text{dm}^2) = \dots [\text{amp} / \text{dm}^2]$$

Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki karşı etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşma hızı artmış olur ve kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir, bunun sonucu kaplama homojen olmaz ve kalite bozulur, siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğuna işarettir.

b- Konsantrasyon ve karıştırma :

Kaplamanın yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyice yapışık, sağlam bir kaplama elde edilir.

Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacı ile banyo da kaplanacak malzemeyi hareket ettirmek yararlıdır. Ayrıca banyonun periyodik aralıklarla filtre edilmesi çok faydalıdır. Elektrolite hava ile (düşük basınçta) hareket de verilebilir fakat dipteki

tortular, pislik v.s. elektrolitte devamlı sirkülasyon yapacağı için kaplanacak parçaların üzerine yapışma ihtimali vardır.

c- Temperatur (sıcaklık) :

Sıcaklığın iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu artırdığından kristallerin oluşum hızını artırır ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. Fakat diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine, ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır. Her banyonun çalışma temperaturu belli olup, banyoların ilerdeki çalışma talimatlarında gösterilecektir.

d- Temel Metalin ve Elektrolitin Tabiatı:

Kaplamanın kalitesi üzerinde temel metalin etkisi büyüktür. Özellikle zamak döküm parçalarının kaplaması çok dikkat ister. Dökümün kalitesi ve terkibi çok önemli olup, soğuk ve itinasız bir dökümde yapı "poröz" süngerimsi olduğundan kaplama sonucunda bir müddet sonra kabarcıklar (kabarmalar) oluşur. Bu kaplamanın kötü oluşundan değil, temel metalin bozuk oluşundandır.

Elektrolitlerin tabiatına gelince, kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstün olduğu uzun zamandan beri bilinen bir gerçektir. Özellikle kadmiyum, çinko, bakır, altın ve gümüşün kaplamalarında bu metallerin çifte tuzları eritmek suretiyle "elektrolitler" hazırlanır. Çifte tuzlarda metalin ayrışması iki kademededir.

e- pH' ın etkisi :

Elektrolitte ya asidik (nikel, asitli bakır, asitli çinko ve asitli kalay) ya da alkalik karakterde ve alkalik siyanürle (siyanürlü çinko, kadmiyum, sarı "pirinç" altın ve gümüş) hazırlanırlar. Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini derhal etkileyecek ve kalitesini bozacaktır. Kontinü kaplamalarda yukarıda izah edildiği gibi (dekoratif krom hattında) ara yıkamalara alkali banyolardan asidik kaplamalara geçerken, nötrleme vs. gibi pH değerini etkileyecek faktörlere çok dikkat edilmelidir. Ve asla pH ayarını yaparken sudkostik ve hidroklorik asit kullanılmamalıdır.

f- Dağılma gücü (Kaplama gücü) :

Elektrolitik kaplamada, kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenilen şekilde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde aynı kalınlıkta olması da gereklidir. Ekonomik bakımdan kaplamanın minimum kalınlıkta olması istenir. Düzgün olmayan şekillendirilmiş bir malzeme (dekoratif amaçlı) üzerinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için çözeltinin (elektrolitin) gösterdiği özelliğe dağılma gücü (thoowing power) denir.

Bu adlandırma kaplama gücü (covering power) terimiyle daha iyi mana kazanır.

Son yıllarda dağılma gücü esas itibariyle kaplama dağılımının, yani şekillendirilmiş eşyanın çeşitli kısımlarındaki kaplama kalınlığının bir ölçüsü olarak kullanılır. Bu iki deyimi pratikte sıkı sıkıya birbirine bağlıdır. Düzgün olmayan dekoratif bir parça kaplanmak istenildiğinde anoda yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanırlar. Zira ohm kanununa göre yakın noktalar arasında direnç daha azdır. Anoda yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna tabi tutulduğunda bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından

fakirleşmiş olur ve polarizasyon kendini gösterir, karşıt bir e.m.k. (elektromotor kuvvet) meydana gelir ki, bu düşünülen nokta ile anod arasında elektrolit direncinin artmasına karşılıktır. Bunun sonucu anoda uzak olan noktalar hesabın gösterdiğinden daha büyük bir akım alır ve böylece kaplama gücü artar. Eğer polarizasyon meydana gelmemiş olsa anoda yakın noktalar daha da yaklaşmış olacağından sonunda kaplama saçaklı olur. Çözeltinin iletkenliğinin fazlalığı sonunda polarizasyon fazladır. O halde iletkenliği fazla elektrolitlerde kaplama gücü fazladır. Sıcaklık artışı iletkenliği artırır da polarizasyonu daha fazla artıracağından kaplama gücünü azaltmış olur.

Kaplama kalınlığı mikron olarak parçanın banyoda kalma (kaplama) müddeti (dakika) ve akım yoğunluğu (A / dm^2) ile ilgilidir. [29]

SONUÇ VE ÖNERİLER

1 Birincil kaynaklardan üretilen bakır

Günümüzde dünya tüketimi yıllık 13 milyon tonun üzerine çıkan bakır; demir ve alüminyumla birlikte en çok kullanılan metallerden biridir.

Dünya bakır kapasitesi 2010 yılında 19,8 milyon ton seviyelerindeyken gerçekleştirilen bakır madeni üretimi 15,9 milyon ton seviyelerindedir. Kapasite kullanım oranı ise %80,4 olarak gerçekleşmiştir. 2010 yılında toplam dünyanın ürettiği rafine bakır miktarı 18,9 milyon ton olarak kaydedilmiştir. Bu üretimin 15,8 milyon tonu birincil bakır, 3,3 milyon tonu ikincil bakır olmuştur. Bölgesel olarak üretimlere bakıldığında en fazla üretimi Asya ve Amerika gerçekleştirmiştir. 2011 yılı kasım ayı itibariyle dünyada toplam gerçekleştirilen rafine bakır üretim miktarı 17,9 milyon tona ulaşmıştır.

2 Hurdadan üretilen bakır

Günümüz maden teknolojisi ile birlikte her geçen gün gelişen yaşam standartları tüm hammaddeyi doğadan almayı zorunlu kılmıştır. Yeraltı kaynaklarının kullanımı son derece önemli bir konudur. İster karlı olsun ister ekonomik olarak zarara uğratsın tüm maden yatakları en iyi şekilde elde edilmelidir. Bu konuda insanoğlunun ihtiyaçları kadar doğanın yapısına zararverilmemesi gereken yöntemlerin seçimi çok hassas bir konudur. Bakır yatakları azalmasından dolayı, bakır madeni koruması ve saklanması için hurda bakır üretilmesiyle sağlanır.

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

World Bureau of Metal Statistics (WBMS) verilene 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 (-220bin ton) olmuş. Bu verilere göre ileride elektrolitik bakır talebi daha da artacaktır.Bakırın elektronik alanında daha çok kullanıldığı için, elektrolitik bakır üretimi çok önem taşıyor.

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.

Hurda bakır kullanımının yapısı incelendiğinde, toplam hurdanın yaklaşık olarak %90'ının gelişmiş ülkelerde kullanıldığı görülecektir.Diğer yandan hurda bakırın %30'u tekrar rafine bakıra dönüşmekte, %70'lik kısım doğrudan imalat sanayiinegitmektedir.

Dünya genelinde 2.6 milyar ton bakır kaynağı bulunmaktadır ve bunun sadece 317 milyon tonu işlenmiştir. Bu miktar halen sirkülasyon içindedir. Bunun nedeni ise tüm diğer metaller arasında geri kazanımı en fazla olan metal olmasıdır. 1997 yılı itibariyle tüm bakır tüketiminin %37'si geri kazanılmış bakırdır.

3 Analiz özellikleri

Fiziksel ve kimyasal özelliklerini yitirmeden tekrar tekrar kullanılabilme özelliği nedeniyle bakır, bazı uzmanlar tarafından yenilenebilir kaynak olarak da tanımlanmaktadır.

İkincil bakır olarak da adlandırılan geri kazanılmış bakırın, doğrudan cevherden üretilen birincil bakırdan ayırt edilmesi oldukça güçtür. . Yakın zamana kadar, elektrik enerji iletim ve dağıtımında, hurda bakır, uygun özellikleri nedeni ile bu alandaki ana iletken

malzemesi olmuştur. İkincil kaynaklardan üretilen bakır, yüksek elektrik geçirgenliği, işlenebilme ve mekaniksel özellikleri iyi olan bir metaldir. Gümüşten sonra en iyi iletken metal bakırdır. İkincil kaynaklardan üretilen bakırın özellikleri birincil kaynaklardan hiçbir fark olmadığından dolayısıyla belirli bakırın miktarı sirkülasyon içindedir.

4 Teknolojik özellikleri

Hidrojenden pasif olup, civa, gümüş, altın ve platinden aktiftir.

Bakıra oksijensiz asitler etki etmez.

Oksijenli asitler yükseltgen olarak etki eder.

Bakır atmosferik şartlara oldukça dayanıklıdır. Kükürt ve bileşikler aşındırıcı etki yaparlar.

Hava etkisiyle bakırın yüzeyi aşınmaya uğrar, bakır pası (jingar) adıyla bilinen koruyucu bir bazik karbonat tabakasıyla kaplanır. Soğukta gerçekten oksitlenmesi yalnız asitlerin etkisiyle olur; böylece sirke, yağlı maddeler bazı zehirli tuzlar verir, onun için mutfak eşyası olarak kullanılırken bazı tedbirler almak gereklidir.

Havayla temas edince bakır, «bakır pası veya yeşili» adı verilen yeşilimsi bir renk alır. İşte bazı eski yapıların damlarının ve bronz heykellerin karakteristik rengi, bu yeşildir. Bakır eşyayı parlaklığını korumak için sık sık ovalamak, parlatmak gerekir. Gemilerde yapıldığı gibi, oksitlenmeyi önleyecek bir tabaka özel cila da sürmek mümkündür.

Bakır, kıza kadar ısıtıldığında siyahlaşarak oksit verir; kükürt buharının ve klorun içinde yanar, derişik ve kaynak sülfürik asit bakır üzerinde etki gösterir. Bakır, sulandırılmış nitrik asitte bile kolaylıkla erir.

Non-manyetik özelliktedir

Mukavemeti düşüktür, döküm ve kaynak kabiliyeti iyi değildir.

Kübik yüzey merkezli kristal yapısı sebebiyle soğuk olarak şekillendirilebilir.

Pek sert değildir, kolayca tel ve levha haline getirilebilir; dövülmekle, yeşil bir saydamlığı olan çok ince tabakalar verebilir.

Gümüştten sonra metaller içinde en iyi elektriksel özelliklere sahip olması ve gümüşe nazaran çok daha ucuz olması onu elektrik sanayinin asla vazgeçilemeyecek bir elemanı haline getirmiştir.

Geri kazanılma özelliği ve insan sağlığına zarar vermemesi, kolayca döşenebilmesiyle zaman ve maliyetin azaltılması,

Lehimleme özelliğinin çok kolay uygulanabilmesi, pürüzsüz iç yüzeyi sayesinde kireç tutmaması,

Gaz geçirgenliğinin az olması ile birlikte yosun ve bakterileri barındırmaması, sıcaklığa, basınca ve yangına dayanıklı olması sebebiyle bakır boru kalorifer, sıhhi tesisat, klima ve oto gaz tesisatlarında kullanılması başlıca sebeplerindendir.

5 Üretim maliyetleri

Görüldüğü üzere en çok fiyat artışı kaydeden maden bakır olmuştur. Bakır petrol ve çinko takip etmektedir. Alüminyumda fiyat artışının çok olmamasının sebebi alüminyum üretimindeki süratli artış olmuştur. Bu demektir ki, üretimi devamlı artmasına rağmen fiyatı diğer metal madenleri yanında anormal artış gösteren bakır, dünya ihtiyacından daha az bir üretim artışı gösterebilmiştir.

Çok iyi iletken olması sebebiyle bakır tüketiminin yarısından çoğu elektrik endüstrisinde olmaktadır.

Dünya blister bakır üretimi ile rafine bakır üretimi arasındaki fark gittikçe artmaktadır. 1951 -1955 arasındaki dönemde ortalama yıllık 600 bin ton olan bu fark, 1966 -1970 yılları arasındaki beş yıllık dönemde ortalama 1150 bin tona yükselmiştir. Her geçen yıl bakır hurdadan üretilen miktar artmakta olduğundan bu iki eğri arası gittikçe açılmaktadır.

6 Kalite farkı

Son yıllarda ciddi rekabetin yaşandığı kablo sektöründeki en önemli sorunlardan birisi, bazı firmaların hurda bakır kullanmalarıdır. Elektrolitik bakır katotlara ergitilirken karıştırılan hurda bakır, kullanım oranına göre yüzde 3 ile yüzde 6 arasında fiyat farkı oluşturmaktadır. Bazı firmalar ise elektroliz işleminden geçmemiş olan hurda bakırı yüzde 100 olarak kullanmaktadır. Gerektiğinde yüzde 0,5 fiyat farklarıyla siparişlerin

alındığı kablo sektöründe bu oranlar haksız kazançlara yol açmaktadır. Hurda bakır ile üretilen kalitesi düşük bu kablolar; verim düşüklüğüne, kablonun kullanım süresinin kısalığına dolayısıyla tüketicinin parasını boşuna harcamasına yol açmaktadır. Vatan Kablo, Londra Metal Borsası'nın (LME) onayladığı elektrolitik bakır katotları kullanmaktadır.

Bakır curuflarından bakırın geri kazanılmasında pirometalurjik ve hidrometalurjik olmak üzere iki ana yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin tercihi; prosesin ekonomikliğine, curuftaki kimyasal tipine, işletme imkanlarına bağlı olarak değişir. Curuftaki bakır aşağıdaki şekillerde bulunabilir.

a) Oksit

B) Çözünmüş Silikatlar

C) Metalik Bakır

D) Mat

Pirometalurjik yöntemlerle bakırın kazanılması değişik yöntemlerle yapılmaktadır:

Bakır içeren curuf, şarjla birlikte fırına yüklendikten sonra ergitme işlemi sırasında curuf içindeki metal curuftan ayrılır. Böyle bir çalışma, izabe ve tasfiye tesislerinin bir arada bulunduğu şartlarda söz konusu olabilir.

Bakır ihtiva eden curuflar biriktirilerek, zaman zaman kupol tipi fırınlarda kuvvetli redükleyici koşullar oluşturularak ergitilerek "black copper" şeklinde tabir edilen siyah bakır elde edilir.

Döner fırınlarda sadece akışkanlığı arttırıcı tedbirler alınmak suretiyle, ergitilen metalin curuftan ayrılması sağlanabilir. Bu uygulama ilave tesise gereksinim olmaksızın ateşle tasfiye yapan bütün işletmelerde uygulanabilir

Hidrometalurjik yöntemle bakır kazanımında curuf, çözündürücü içine şarj edilerek, değerli metal çözeltiye alınır. Gang mineralleri ise çözücü ile reaksiyona girmezler. Çözelti gang minerallerinden filtrasyon işlemi ile ayrıldıktan sonra değerli metal, kimyasal çöktürme veya elektroliz metotlarının birinin uygulanması ile üretilir. İşlem kademeleri:

Curuf hazırlama (kıрма, öğütme vb)

Liç işlemi

Filtrasyon

Aritma (saflaştırma) ve çökeltme işlemi

7 Türkiye ve Kazakistan’da ikincil kaynaklardan bakır üretiminin karşılaştırılması

Türkiye’nin bakır madenlerinde metalik bakır içeriği olarak yaklaşık 100 bin tonun üzerinde bir üretim potansiyelidir. 2007 yılında gerçekleştirilen ilave yatırım neticesinde bakırın kazanımı 42 bin tona yükseltilmiştir. Toplam 500 bin tonu aşan bir bakır işleme kapasitesi bulunur. “Çin,Amerika,Rusya Türkiye’nin en çok bakır ve ürünlerinin ihracatını yaptığı ülkeler olurken, sector 2011 yılında 1,4 milyar dolarlık ihracat, 4,1 milyar dolarlık ithalat gerçekleştirmiştir. En fazla ithalatın yapıldığı ülkeler ise Çin, Rusya, Kazakistan ve İspanya olarak belirlenmiştir.”

Türkiye’nin rezervleri toplam 62,870,000 ton %2,69 Cu içermektedir ve bakır metal değeri olarak 1,697,204 tondur. Bunların dışında düşük tenorlu muhtelif maden sahalarının rezervi 696,582,800ton ve metal içeriği 2,065,035 tondur. Kazakistandaki toplam bakır rezervinin yaklaşık %50’sine sahip olup, bu miktar 1998 itibariyle yaklaşık 23 milyon tondur. Kazakistandaki blister bakır üretiminin, yine 1991 itibariyle, yaklaşık %30’u olan 307 bin tonluk kısmını gerçekleştirmektedir. Kazakistan’ın Ocak-Kasım döneminde rafine bakır üretimi bir önceki yılın aynı dönemine göre %7,9 oranında artış göstererek 332.620 m/ton oldu. Kazakistan’ın en büyük bakır firması Kazakhmys Plc ; 2017 yılına kadar bakır üretimini %66 arttırmayı hedefliyor. Senelik 300.000 m/ton civarında olan üretim bu artış ile 480.000-500.000 m/ton seviyesine yükselecek. Kazakmys 2002 yılında 250 milyon ton üretilip, 2012 yılında 400 milyon ton bakır üretilmektedir. 10 yıl içerisinde Kazakmys fabrikası 150 milyon tona bakır üretiminde artış göstermektedir.

8 Aritma

Dünyadaki bakır hurdalarının sınıflandırılması ve tasnifi yapılarak,ergitme işleminden önce safsızlık oluşturacak elementlerin giderilmesi için bir ön işlem yapılması gerekli olmaktadır.

Elektroliz işleminde safsızlık oluşturan elementlerin sementasyonla çöktürülmesi, çöktürülemeyenlerin ise seyreltilemsi, bunun için ek proseslerin (örneğin ultrasonik ses dalgalarının kullanılması) uygulanması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kelsen, N.C.(1967).Copper Ecyclopedia of Chemical Tecnology, Kirk-Othmer,2nd Edition, 6: 131-181, John Wiley,New York.
- [2] Kenzhebayev, R.(2011).Elektrolitik Bakır tasfiyesinde Katotta Metal Toplanma Veriminin Arttırılması. Yüksek Lisans Tezi,YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,2011, İstanbul.
- [3] Soylu, E.,Çoşan ,A. ve Çakır A.,(2012) Eti bakır A.Ş. Samsun İzabetesisinde curuf temizleme fırını ve kojenerasyon sistemi entegrasyonu .YTÜ,Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- [4] Oğuz, B., “Demir Dişi Metallerin Kaynağı”. OERLIKON Yayını,1990.
- [5] Tamzok,N.2005, Bakır Madencilikteki son gelişmeler ve Türkiye, TMMOB Maden, Mühendisleri Odası yayını, 2005, 51-52.
- [6] Arslan, O., Bakır sektör profili Analizi Raporu , (2), İstanbul.
- [7] Risk Yönetimi Departmanı(2002). 50 Hafta Dergisi (19), Ankara.
- [8] ER-BAKIR A.Ş. Ticaret Bölümü, Hedging Departmanı(2003). Beşinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, (19), Ankara.
- [9] T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı,2011 yılı Değerlendirilmesi (2001).
- [10] Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu metal madenler alt komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu,İstanbul.
- [11] Tihonov ,K.I.,(1993) Электролитические и химические покрытия.Теория и практика. Almata.
- [12] Kazakistan Cumhuriyeti Dış Ticaret Raporu ve Mücevher Sektörü KAZAKİSTAN , (2008),8-9. <http://www.comtrade.un.org>.
- [13] “Bakır üretim teknolojisi”(1999). Bakır Analizi Raporu, (5), İstanbul 25-26.
- [14] Akdoğan Eker A. “Bakır ve bakır alaşımları”, Analizi Raporu, 28 Kasım 2008,İstanbul.
- [15] Habashi F.(1997) Handbook of Extractive Metallurgy Volume II:Primary Metals,Secondary Metals,Light Metals,Congress of British Library: 525-530.

- [16] Isdale, M. ve Lee, Y.C., (1998). "Copper Applications in Health & Environment". CAH Journal of Research and Development, 10:35-38.
- [17] Roper, D.L. (2001) "Copper Depletion Including Recycling". CDIR XVII. Congress, 2-14 October 2011, Washington.
- [18] SM Metals(1995). HandBook Volume 2, Properties and selection nonferrous alloys and special-purpose materials.
- [19] Oishi, T., Yaguchi, M., Koyama, M., Tanaka, M. ve Lee, I.C. (2007) "Hydrometallurgical process for the recycling of copper using anodic oxidation of cuprous ammine complexes and flow-through electrolysis", Journal of Copper Recycling, 10: 43-52.
- [20] "Döküm Teknolojisi, Dökümün tanımı, Üstünlükleri ve Dezavantajları"(2012) Metal Dergisi, 109: 70–93.
- [21] V.Berk (2004), "Yüzey işlemler teknolojileri I", Döküm Analizi Raporu, (4):6-7, İstanbul.
- [22] Ergim M., "Döküm metalleri teknolojisi"- III(2008), T.C. BİLECİK ÜNİVERSİTESİ – MESLEK YÜKSEKOKULU, Proje Çalışması.
- [23] G.W.Davenport, M.King, M.Schlesinger ve A.K. Biswas (1996), Extractive Metallurgy of Copper : 247-248.
- [24] Ojalvo, E., (2001) Bakır üretiminde oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının incelenmesi, Lisans tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul:13-15.
- [25] Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş. (2011) Faaliyet raporu:5-9.
- [26] "PCB Elektrolitik Bakır Banyosu faydalı bilgiler", Yedra ticaret merkezi , F91-92 kayışdağı 34779, İstanbul.
- [27] Hazar, A., (2006) "Bakır Hurdalar ve Geri Kazanım", Bakır Alaşımları El Kitabı Raporu, (17), İstanbul.
- [28] T.C. Geri Dönüşüm Genel Müdürlüğü, Bakırın geri dönüşümü, www.cevreonline.com/atik2/geri_donusum.htm , 11 Mart 2003.
- [29] T.C. Geri Dönüşüm Genel Müdürlüğü, Geri Dönüşüm www.geridonusum.org/-genel/geri-donusum-nicin-nemlidir.html, 22.02.2013.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Dilyara MUSSİNA
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.07.1987 Kazakistan
Yabancı Dili : Rusça,Türkçe,İngilizce
E-posta : dilya_pv@mail.ru

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Metalürji	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011-2013
Lisans	Metalürji	Pavlodar Devlet Üniversitesi	2006-2010