

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**MERMER ÜRETİMİNDE KULLANILAN SOKET ATIKLARINDAN ELEKTRO ANODİK LİÇ
YÖNTEMİ İLE METALLERİN GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERVE DENE

**HAZİRAN 2021
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**MERMER ÜRETİMİNDE KULLANILAN SOKET ATIKLARINDAN ELEKTRO ANODİK
LİÇ YÖNTEMİ İLE METALLERİN GERİ KAZANIMI**

Merve DENE

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 / 04 / 2021

Tezin Savunma Tarihi : 14 / 06 / 2021

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümit ALVER

Trabzon 2021

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca tez danışmanlığımı üstlenen, lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Ümit Alver'e, çalışma konusunun seçilmesi, araştırılması, yürütülmesinde, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamın bilimsel temeller ışığında şekillendirilmesini sağlayan sayın hocam Doç. Dr. Oktay Celep'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışması sırasında bilgileri fikirleri ve görüşleriyle beni yönlendiren ve geliştiren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Hacı Deveci ve Doç. Dr. Ersin Yener Yazıcı'ya saygı, sevgi ve teşekkürlerimi arz ederim. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirdiğim laboratuvar çalışmalarında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve her daim desteklerini esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Fırat Ahlatçı'ya göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı yürekten teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana kazandırdıkları katkılarından dolayı başta tez danışmanım Prof. Dr. Ümit Alver, değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Raşit Sezer ve Doç. Dr. Fatih Erdemir olmak üzere tüm K.T.Ü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü hocalarıma sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi arz ederim. Maden Mühendisliği bölümünde bilgi ve birikimlerinden yararlandığım çok değerli çalışma arkadaşlarım Büşra Demir Avcı ve Seher Oran'a bu süreçteki manevi katkılarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Son olarak, hayatımın her alanında olduğu gibi ilkokul sıralarından yüksek lisans eğitimime kadar tüm eğitim hayatım boyunca elimden tutan, bana benden daha çok inanan en büyük destekçim ablam Makbule Gencer'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Merve DENE

Trabzon, 2021

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Mermer Üretiminde Kullanılan Soket Atıklarından Elektro Anodik Liç Yöntemi ile Metallerin ve Sentetik Elmasın Geri Kazanımı” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ümit ALVER’in sorumluluğunda tamamladığımı verileri kendim topladığımı, analizleri yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 14 / 06 /2021

Merve DENE

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ	XI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Bakırın Genel Özellikleri	1
1.1.1. Bakırın Tarihçesi, Doğada Bulunuşu ve Mineralleri	1
1.1.1. Bakırın Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri.....	2
1.1.1.1. Bakırın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.....	3
1.1.2.2. Bakırın Kimyasal Özellikleri	4
1.2. Bakırın Kullanım Alanları.....	5
1.3. Bakır Üretimi	6
1.3.1. Birincil Kaynaklarından Üretim.....	6
1.3.1.1. Cevher Hazırlama (Boyut Küçültme)	7
1.3.1.2. Zenginleştirme (Flotasyon)	8
1.3.1.3. Pirometalurjik Yöntemler.....	9
1.3.1.4. Hidrometalurjik Yöntemler	12
1.3.2. İkincil Bakır Kaynaklarından Üretim	14
1.3.2.1. Mermer Kesme İşleminde Kullanılan Elmas Parçacıklı Anot Soketlerin Yapısı	15
1.4 Elektrometalurji.....	19
1.4.1. Elektroliz	20
1.4.1.1. Faraday Kanunu	22
1.4.2. Bakırın Elektro-Rafinasyon İşlemi	22
1.4.2.1. Bakır Elektro Rafinasyonu Etkileyen Parametreler	25
1.4.2.2. Anot Bileşiminde Bulunan Mevcut Empüritelerin Davranışları.....	26
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	28
2.1. Kullanılan Malzeme ve Ekipmanlar	28

2.1.1.	Anot Soket Malzemesinin Özellikleri	29
2.2.	Elektro Anodik Liç Metodu	31
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	39
3.1.	Elektro Anodik Liç Yöntemi ile Bakır Kazanımı	39
3.1.1.	Ön Testler.....	39
3.1.2.	Akım Yoğunluğunun Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi.....	43
3.1.2.1.	Akım Yoğunluğunun Akım Randımanına Etkisi.....	43
3.1.2.2.	Akım Yoğunluğunun Verime Etkisi	44
3.1.2.3.	Akım Yoğunluğunun Bakır Saflığına Etkisi	45
3.1.2.4.	Akım Yoğunluğunun Enerji Sarfıyatına Etkisi	45
3.1.2.5.	Akım Yoğunluğunun Bakır Tozu Morfolojisine Etkisi	46
3.1.3.	Sıcaklığın Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi.....	49
3.1.3.1.	Sıcaklığın Enerji Sarfıyatı, Akım Randımanı, Verim ve Saflık Değerlerine Etkisi...	50
3.1.3.2.	Sıcaklığın Elektrolitik Bakır Tozu Morfolojisine Etkisi.....	52
3.1.4.	Elektrolit Asit Konsantrasyonunun Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi	54
3.1.5.	Başlangıç Elektrolit Bakır Konsantrasyonunun Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi	59
3.1.6.	Elektrolit Katkı Malzemelerinin Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi ..	64
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69
5.	KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

MERMER ÜRETİMİNDE KULLANILAN SOKET ATIKLARINDAN ELEKTRO ANODİK LIÇ YÖNTEMİ İLE METALLERİN VE SENTETİK ELMASIN GERİ KAZANIMI

Merve DENE

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ümit ALVER
2021, 75 Sayfa

Bu çalışmada, mermer üretim sektöründe mermer kesme işlemi için kullanılan üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerine sahip soketlerin çalışma ömrü sonunda, içerdikleri metalik tozların ve değerli parçacıkların (sentetik elmas), elektro anodik liç (elektro rafinasyon) yöntemi ile yeniden kazanımı araştırılmıştır. Bu tür kıymetli atıkların yüksek saflıkta çözelti içeren liç işlem basamağını gerektirmeyen ve düşük enerji sarfıyatı ile uygulanabilirliği, pratiklik ve düşük maliyet gibi avantajlarından dolayı elektro anodik liç yöntemi ile geri kazanımı uygulanmıştır. Bu yöntemde, atık soket malzemesinin içerdiği yüksek oranda bakırın, elektrolitik bakır tozu olarak katotta toplanması sağlanırken, çözelti tabanında biriken sentetik elmasların filtrelenerek geri kazanımı hedeflenmiştir. Hazırlanan bu sistemde sentetik bakır çözeltisi (SBC: 0-10-30-50 g/L Cu^{2+}) içerisine çözünen anot olarak atık soketin, katot olarak ise yüksek saflıkta katot bakır plakanın daldırılmasıyla dışardan elektromotor kuvveti uygulanarak kimyasal reaksiyonun gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Sıcaklık (25-35-50 °C), akım yoğunluğu (50-100-150-200-250-500 A/m²), katkı malzemesi (3 mg/L tiyoüre + 4 mg/L jelatin), elektrolit bakır konsantrasyonu (0-10-30-50 g/L Cu^{2+}) ve elektrolit asit konsantrasyonu (100-150-200 g/L H_2SO_4) parametrelerinin etkileri incelenerek elde edilen bulguların değerlendirilmesinin ardından optimum deney şartları belirlenmekte ve en yüksek verimde geri kazanım işlemi gerçekleştirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektro Anodik Liç, Elektrolit, Hurda Soket, Elektrolitik Bakır, Geri Kazanım, Sentetik Elmas.

Master Thesis

SUMMARY

RECOVERY OF METALS AND SYNTHETIC DIAMOND FROM SOCKET WASTES USED IN MARBLE PRODUCTION WITH ELECTRO ANODIC LEACH METHOD

Merve DENE

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgy and Material Engineering Program
Supervisor: Prof. Dr. Ümit ALVER
2021, 76 Pages

In this study, the recovery of metallic powders and valuable particles (synthetic diamond) by electro anodic leaching (electro refining) method was investigated at the end of the working life of sockets used in marble cutting in the marble production sector, which have superior physical and chemical properties. Recovery of such precious wastes by electro anodic leaching method has been applied due to its advantages such as low energy consumption, practicality and low cost, which does not require a leaching process with a high purity solution. In this method, it is aimed to collect the high percentage of copper contained in the waste socket material at the cathode as electrolytic copper powder, while the synthetic diamonds accumulated in the solution base are filtered and recovered. In this system, the chemical reaction was achieved by immersing the waste socket as anode dissolved in synthetic copper solution (SCS: 10-50 g / L Cu^{2+}) and high purity cathode copper plate as the cathode by applying external electromotive force. Temperature (25-35-50 ° C), current density (50-100-150-200-250-500 A / m^2), additive material (3 mg / L thiourea + 4 mg / L gelatin), electrolyte copper concentration (0-10-30-50 g / L Cu^{2+}) and electrolyte acid concentration (100-150-200 g / L H_2SO_4) parameters are evaluated and the optimum experimental conditions are determined after the evaluation of the findings and the recovery process is performed with the highest efficiency.

Keywords: Electro Anodic Leaching, Electrolyte, Scrap Socket, Electrolytic Copper, Recovery, Synthetic Diamond.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. 1. Bakırın kullanım alanları (Aksoylu, 2003).	6
Şekil 1. 2. Bakırın sülfürlü cevherlerden pirometalürjik yöntemler ile eldesi (Ehsani, 2014). 10	
Şekil 1. 3. a) İşlenmiş testere, b) Elmas uçları çıkarılmış testere, c) Elmas uçların genel görünüşü, d) Elmas ucun yakından görünüşü (Celep, vd 2013).	16
Şekil 1. 4. Kesici döner disk etrafında elmas soketler (Çelik, 2009).	17
Şekil 1. 5. Farklı şekillere sahip elmas kesici uçlar (Çelik, 2009).	17
Şekil 1. 6. Bakır elektro-rafinasyonu (Ehsani, 2014).	24
Şekil 2. 1. Elektro anodik liç deney düzeneği	32
Şekil 2. 2. Başlangıç titrasyon düzeneği	35
Şekil 2. 3. Titrasyon sonundaki kimyasal reaksiyonların tamamlandığı çözelti	35
Şekil 2. 4. PHYWE Cobra Basic Unit cihazı ile ortalama voltaj (V) ölçümü.....	37
Şekil 3. 1. 500 büyütmede katot yüzeyinin SEM görüntüsü.....	39
Şekil 3. 2. Katot yüzeyinin EDS haritası.....	40
Şekil 3. 3. Katot yüzeyinin EDS kimyasal bileşim analizi.....	40
Şekil 3. 4. Deney sonrası katot yüzey görünüm 41	
Şekil 3. 5. Deney sonrası sentetik elmas içeren şlam malzemesi.....	41
Şekil 3. 6. Geri dönüşümü tamamlanmış sentetik elmas.....	42
Şekil 3. 7. Deney sonrası şlamda bulunan sentetik elmas tanesinin SEM görüntüsü 42	
Şekil 3. 8. Akım yoğunluğunun akım randımanına etkisi.....	43
Şekil 3. 9. Akım yoğunluğunun verime etkisi.....	44
Şekil 3. 10. Akım yoğunluğunun bakır saflığına etkisi.....	45
Şekil 3. 11. Akım yoğunluğunun sistemin enerji sarfiyatına etkisi.....	46
Şekil 3. 12. (a) 50 A/m ² (b) 100 A/m ² (c) 150 A/m ² (d) 200 a/m ² (e) 250 A/m ² (f) 500 A/m ² akım yoğunluklarında elektro rafinasyon deney sonu katot yüzey makro morfolojisi.....	47
Şekil 3. 13. (a) 50 A/m ² (b) 100 A/m ² (c) 150 A/m ² (d) 200 a/m ² (e) 250 A/m ² (f) 500 A/m ² akım yoğunluklarında elektro rafinasyon deney sonu katot yüzey SEM analizi.48	
Şekil 3. 14. Sıcaklığın enerji tüketimine etkisi.....	50
Şekil 3. 15. Sıcaklığın akım randımanına etkisi.....	51
Şekil 3. 16. Sıcaklığın verime etkisi.....	52
Şekil 3. 17. Sıcaklığın katot saflığına etkisi 52	
Şekil 3. 18. a) 25°C’de ve b)50°C’de katot yüzeyi makro morfolojisi 53	

Şekil 3. 19. a) 25°C, b) 35°C ve c) 50°C sıcaklıklarda uygulanan elektro anodik liç işlem sonrası katot SEM görüntüsü	54
Şekil 3. 20. Elektrolit asit konsantrasyonunun (100-150-200 g/L H ₂ SO ₄) akım randımanına etkisi	55
Şekil 3. 21. Elektrolit asit konsantrasyonunun (100-150-200 g/L H ₂ SO ₄) verime etkisi.....	56
Şekil 3. 22. Elektrolit asit konsantrasyonunun (100-150-200 g/L H ₂ SO ₄) verime etkisi.....	56
Şekil 3. 23. Elektrolit asit konsantrasyonunun (100-150-200 g/L H ₂ SO ₄) harcanan enerjiye etkisi	57
Şekil 3. 24. a) 100 g/L H ₂ SO ₄ , b) 150 g/L H ₂ SO ₄ , c) 200 g/L H ₂ SO ₄ Elektrolit asit konsantrasyonlarında katot makro yüzey morfolojisi.....	58
Şekil 3. 25. a) 100 g/L H ₂ SO ₄ , b) 150 g/L H ₂ SO ₄ , c) 200 g/L H ₂ SO ₄ elektrolit asit konsantrasyonlarında katot yüzeyi SEM analizi (x500 büyütme).....	58
Şekil 3. 26. Farklı başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonlarının (0-10-30-50 g/L Cu ²⁺) akım randımanına etkisi	60
Şekil 3. 27. Farklı başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonlarının (10-30-50 g/L Cu ²⁺) verime etkisi	61
Şekil 3. 28. Farklı başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonlarının (10-30-50 g/L Cu ²⁺) katot saflığına etkisi	62
Şekil 3. 29. Farklı başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonlarının (0-10-30-50 g/L Cu ²⁺) enerji tüketimine etkisi	62
Şekil 3. 30. a) 10 g/L Cu ²⁺ , b) 30 g/L Cu ²⁺ , c) 50 g/L Cu ²⁺ başlangıç bakır konsantrasyonuna sahip elektrolitin katot yüzeyine etkisi	63
Şekil 3. 31. a) 10 g/L Cu ²⁺ , b) 30 g/L Cu ²⁺ , c) 50 g/L Cu ²⁺ elektrolit bakır konsantrasyonlarında katot yüzeyi SEM analizi	63
Şekil 3. 32. a) organik katkı malzemesi yokken, b) 4 mg/L jelatin - 3 mg/L tiyoüre varlığında katot morfolojileri	65
Şekil 3. 33. a) organik katkı malzemesi yokken b) 4 mg/L jelatin - 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltilerinde katot yüzeyinin SEM görüntüleri.....	65
Şekil 3. 34. 4 mg/L jelatin - 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltisinin üretilen bakır tozu saflığına etkisi	66
Şekil 3. 35. 4 mg/L jelatin - 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltisinin akım randımanına etkisi	67
Şekil 3. 36. 4 mg/L jelatin - 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltisinin bakır toplanma verimine etkisi	67
Şekil 3. 37. 4 mg/L jelatin - 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltisinin bakır toplanma verimine etkisi.....	68

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. 1. En önemli bakır mineralleri ve özellikleri (Habashi, F.,1997)	2
Tablo 1. 2. Bakırın fiziksel ve mekanik özellikleri (Aksoylu, 2003).....	3
Tablo 1. 3. Bakırın oda sıcaklığında mekanik özellikleri (Habashi, F.,1997).....	4
Tablo 1. 4. Klasik bakır rafinasyon deney parametreleri	25
Tablo 2. 1. Elektroliz deneylerinde kullanılan ekipmanlar ve özellikleri	28
Tablo 2. 2. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar.....	29
Tablo 2. 3. Anot malzemesinin kimyasal bileşimi	30
Tablo 2. 4. Soketlerin gruplandırılması.....	30
Tablo 2. 5. C grubu soketlerin ortalama analiz sonuçları.....	31
Tablo 2. 6. Elektro anodik liç deney koşulları	32
Tablo 2. 7. Referans deney parametreleri.....	33
Tablo 3. 1. Akım yoğunluğunun bakır elektro kazanımına etkisi	49
Tablo 3. 2. Sıcaklığın bakır elektro kazanımına etkisi	54
Tablo 3. 3. Elektrolit asit konsantrasyonunun bakır elektro kazanımına etkisi	59
Tablo 3. 4. Elektrolit bakır konsantrasyonunun bakır elektro kazanımına etkisi.....	64
Tablo 3. 5. Organik katkı malzemelerinin bakır elektro kazanımına etkisi	68

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
C	: Coulomb
°C	: Derece Santigrat
I	: Akım
K	: Kelvin
kPa	: Kilo paskal
M	: mol/L
µm	: Mikrometre
SI	: Uluslararası Birim Sistemi
V	: Volt
W	: Watt
ρ	: Yoğunluk
J	: Joule
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
EDS	: Energy Dispersive Spectrometry
SBÇ	: Sentetik Bakır Çözeltisi
SEM	: Tarayıcı Elektron Mikroskobu
YLÇ	: Yüklü Liç Çözeltisi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Bakırın Genel Özellikleri

1.1.1. Bakırın Tarihçesi, Doğada Bulunuşu ve Mineralleri

Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan iki metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılı itibari ile tanınan bakır, adını bulunduğu yer olan Kıbrıs'tan almaktadır. Latince Descyprium olan bakır ismi, Cyprium ve daha sonra Cuprum olarak türetilmiştir. Kadınların kendilerini görmek istediği ilk eşya olması sebebiyle “Venüs Aynası” sembolü ile gösterilmiştir (Duman, 2002). M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da alaşımlandırma yöntemleri ile bakırın mekanik özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır (Çalışkan, 1996). Bakır ergitme işleminin M.Ö. 3500 yılında Mezopotamya'da gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Sina yarımadası ve Mısır'da M.Ö. 3800-2600 yıllarında, Kıbrıs adasında ise M.Ö. 2500 yıllarında bakır madenlerinin işletildiği belgelenmiştir. Bununla birlikte bronz dökümün Çin'de M.Ö. 2250-2230 yıllarında bulunduğu ve çağa ismini verdiği de bilinmektedir. Avrupa'da M.Ö. 1600, Kuzey Amerika'da M.S. 1709, Şili ve Peru'da XVI., Orta Afrika'da XVIII. yüzyıldan beri bakır yatakları işletilmektedir (Aksoylu, 2003).

Bakır mineralleri temel olarak, sülfürlü bakır cevherleri (kalkozin, kalkopirit, kovellin, bornit), oksitli bakır cevherleri (malahit, azurit, krizokol), klorürlü bakır cevherleri ve nabit bakır olarak sınıflandırılmaktadır (Duman, 2002). En temel sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinin bakır içerikleri Tablo 1.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 1. 1. En önemli bakır mineralleri ve özellikleri (Habashi, 1997)

Bakır Mineralleri	Kimyasal Formül	% Cu	Kristal Yapı	Yoğunluk, g/cm ³
Saf bakır	Cu	≤ 99.92	Kübik	8.9
Kalkosit	Cu ₂ S	79.9	Ortorombik	5.5-5.8
Digenit	Cu ₉ S ₅	78.0	Kübik	5.6
Kovelit	CuS	66.5	Hegzagonal	4.7
Kalkopirit	CuFeS ₂	34.6	Tetragonal	4 1-4.3
Bornit	Cu ₅ FeS ₄ /Cu ₃ FeS ₃	55.5- 69.7	Tetragonal	4.9-5.3
Tennantit	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	42-52	Kübik	4.4-4.8
Tetraedrit	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	30-45	Kübik	4.6-5.1
Enarjit	Cu ₃ AsS ₄	48.4	Ortorombik	4.4-4.5
Bornonit	CuPbSbS ₃	13.0	Ortorombik	5.7-5.9
Cuprite	Cu ₂ O	88.8	Kübik	6.15
Tenorit	CuO	79.9	monoklinik	6.4
Malakit	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	57.5	Monoklinik	4.0
Azurit	2CuCO ₃ ·Cu (OH) ₂	55.3	Monoklinik	3.8
Krizokol	CuSiO ₃ ·nH ₂ O	30-36	Amorf	1.9-2.3
Diyoptaz	Cu ₆ [Si ₆ O ₁₈] ·6H ₂ O	40.3	Rombohedral	3.3
Brochantit	CuSO ₄ · 3Cu (OH) ₂	56.2	Monoklinik	4.0
Antlerit	CuSO ₄ · 2Cu (OH) ₂	53.8	Ortorombik	3.9
Kalkantit	CuSO ₄ ·5H ₂ O	25.5	Triklinik	2.2-2.3
Atacamit	CuCl ₂ ·3Cu (OH) ₂	59.5	Ortorombik	3.75

1.1.1. Bakırın Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri

Bakır metali, hem fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki avantajlarından, hem de büyük cevher yataklarında konsantre olarak bulunmaya olan eğiliminin fazla olması sebepleriyle uygarlığın ve insanlığın gelişmesinde önemli bir yere sahip olan metallere dendir (Ertürk, 2002).

1.1.1.1. Bakırın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Periyodik cetvelde 4. periyodun IB grubunda bulunan, atom numarası 29, atom ağırlığı 63,54 gram ve yoğunluğu 8,93 olan bakır metalinin fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 1.2’de verilmiştir (Aksoylu, 2003).

Tablo 1. 2. Bakırın fiziksel ve mekanik özellikleri (Aksoylu, 2003)

Özellik	Birim	Değer
Atom Numarası		29
Atom Ağırlığı	M [g/mol]	63,54
Atom Hacmi	V [cm ³ /mol]	7,11
Kafes Yapısı		Yüzey Merkezli Kübik
Yoğunluk	d [g/cm ³]	8,93
Ergime Sıcaklığı	T [°C]	1083
Ergime Sıcaklığı	T [K]	1356,15
Kaynama Noktası	T [°C]	2580
Kaynama Noktası	T [K]	2868,15
Ergime Isısı	J/g	212
Buharlaşma Isısı	J/g	7369
Isı Genleşme Katsayısı	10 ⁻⁶ /K	
Spesifik Isısı	U[J/g.K]	
Isı İletkenliği	W/cm. K	3,98
Elektrik Direnci (20°C)	μΩ /cm	1,673
Yer kabuğunda bulunma sıklığı	g/t	~55
Elektrik İletkenliği	S/mm ²	58
Yumuşak Bakır (Uzama)	%	30-35
Soğuk işlem Bakır (Uzama)	%	3-8
Kopma Dayanımı	N/mm ²	200-250, 300-400

Bakır ve alaşımları ticari metaller olarak adlandırılan grubu oluştururlar. Bu sınıfa dahil olmalarının en önemli sebebi mükemmel elektrik ve termal iletkenlikleridir. Bununla beraber korozyona karşı göze çarpan bir dirence sahip olmaları, güçlü mukavemeti, yorulma direncinin yüksekliği ve üretim kolaylığı da tercih sebepleri arasında sayılabilir. Genel olarak manyetik değildirler (Handbook, 1978).

Önemli mekanik değerler Tablo 1.3'te verilmiştir. Yüksek saflıkta bakır, son derece sünek bir metaldir. Soğuk işlem, sertliği ve gerilme mukavemetini artırır; sonraki tavlama, sertleşmeyi ve güçlenmeyi ortadan kaldırır, böylece orijinal yumuşak durum yeniden üretilebilir. Çalışma süreçleri bu davranışa dayanmaktadır. Aynı şekilde katı çözelti oluşturan safsızlıklar sertliği ve gerilme mukavemetini artırır (Habashi, 1997).

Tablo 1. 3. Bakırın oda sıcaklığında mekanik özellikleri (Habashi, 1997).

Özellik	Birim	Tavllanmış (yumuşak) bakır	Soğuk işlem görmüş (sert) bakır
Elastisite modülü	GPa	100-120	120-130
Kayma modülü	GPa	40-45	45-50
Poisson oranı		0,35	
Çekme gerilmesi	MPa	200-250	300-360
Akma gerilmesi	MPa	40-120	250-320
Uzama	%	30-40	3-5
Brinell Sertlik	HB	40-50	80-100
Vickers Sertlik	HV	45-55	90-120

1.1.2.2. Bakırın Kimyasal Özellikleri

Bakırın atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63,54 gramdır. Periyodik cetvelin IB grubunda yer alan yarı-soy özellikteki bakır metalinin hemen altında gümüş (Ag), her iki yanında ise Nikel (Ni) ve Çinko (Zn) yer almaktadır (Uzun, 2015). Bakırın 2 adet doğal izotopu bulunmaktadır. Bunun yanı sıra bilinen 9 adet radyoizotopu bulunmaktadır ve bunların yarılanma ömürleri 3,2 saniyeden 61 saate kadar değişmektedir (Aksoylu, 2003).

Bakır, atmosferik koşullara karşı diğer metallerin gösterdiğinden daha fazla direnç göstermesinden dolayı bakır metaline “ölümsüz metal” ismi verilmiştir. Bakır (I) iyonları

zayıf ve kuvvetli asitlerin anyonları ile reaksiyon verirken, bu bileşiklerin çoğu karardır ve suda çözünmez. Sulu çözeltilerde bakır (I) iyonlarının dispersiyonlaşma sonucu bakır (II) iyonlarına ve metalik bakıra dönüşme ihtimali çok fazladır (Kirk-Othmer, 1954).

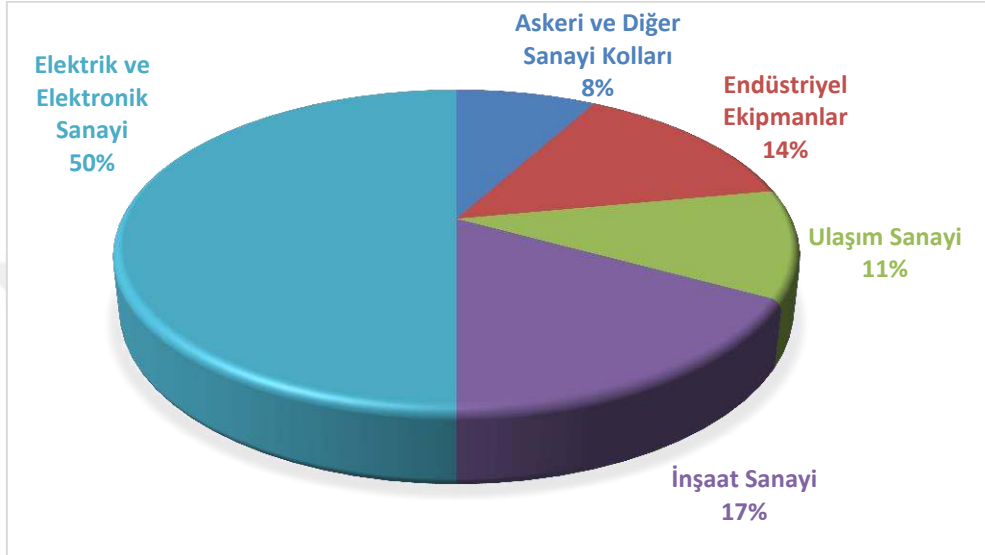
Metalik bakır, amonyak içermeyen alkali çözeltilere karşı dayanıklı olup, yüksek sıcaklıklarda su buharı tarafından oksitlenmeye karşı da dirençlidir. Bunlara ek olarak bakır metali genelde bütün tuz çözeltilerine karşı direnç gösterir. Bu özelliklerinden dolayı gemicilik uygulamalarında ve soğutma sistemlerinde kullanılmaktadır (Kirk- Othmer, 1978).

1.2. Bakırın Kullanım Alanları

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni çok çeşitli özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride değişik amaçlı kullanılmaktadır (Schlesinger vd., 2011). Bakırın, dünyanın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması, yüksek elektrik, ısı iletkenliğine sahip olmasının yanı sıra endüstriyel açıdan önemli olan pirinç, bronz vb. alaşımlar oluşturabilmesinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir (Kartal, 2019). Dekoratif parçalar için çeşitli alaşımlandırmalar ile spesifik renkler oluşturmak da mümkündür. Organik malzemelerle kaplanabilir veya kimyasal olarak renklendirilebilir olmaları önemli diğer özellikleri arasındadır (Handbook, 1978).

Saf bakır yaygın olarak kablo ve tellerde; elektrik kontaklarında ve de elektrik akımını iletmesi gereken çok çeşitli parçalarda kullanılmaktadır. Yine bakır ve bakırın pirinç, bronz gibi alaşımları da çoğunlukla otomobil radyatörlerinde, ısı değiştiricilerde, ev ısıtma sistemlerinde ve güneş enerjisini absorblama yöntemiyle çalışan, ısı iletiminin bir metal kesiti boyunca hızla iletildiği bu panellerde kullanılır (Handbook, 1978). Ayrıca bakırlar, pirinçler ve bazı bronzlar; korozyon direncine karşı dayanıklılığı nedeniyle vanalarda, borularda ve akışkan sıvılar ile su taşıma sistemlerinin içinde bulunan malzemelerde kullanılır. Bakırın yüksek elektrik ve ısı iletkenliği avantajlarından dolayı, elektrik santralleri ve iletken malzemeler için vazgeçilmez hale gelmektedir (Mussina, 2013). Soğuk hava makine ve teçhizatında, paslanmaz özelliğinden ötürü nakliye araçlarında ve dış kaplama alanlarında da bakırın büyük kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlara ilaveten bakırın kaynak işlerinde, metalürjide ve bronz üretiminde önemli yeri olup, daha birçok kullanım alanlarını belirtmek mümkündür (Aksoylu, 2003). En geniş kullanım alanı ise, Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi

sırasıyla elektrik üretim ve iletimi ile ilgili tesislerde, inşaat, ulaşım makine ve teçhizatındadır. İletişim sektöründe de bakırın önemi oldukça fazladır. HDSL ve ADSL kablolarında, telefon kablolarına göre çok daha iyi veri transferi sağlaması nedeniyle bakır teller kullanılmaktadır. Bilgisayarlar, network ve telefon kabloları için bakır, vazgeçilmez bir hammadde olarak görülmektedir.



Şekil 1. 1. Bakırın kullanım alanları (Aksoylu, 2003).

1.3. Bakır Üretimi

1.3.1. Birincil Kaynaklarından Üretim

Bakır, yerkabuğundaki en yaygın 25. element konumundadır. Bilinen 200'ü aşkın bakır minerallerinden yaklaşık 20 tanesi, mevcut bakır cevheri kapsamında ekonomik öneme sahiptir (Blotaviç, 2007). Bakır, normal şartlarda kükürde duyarlı bir elementtir (kalkofil) ve bu sebeple bakır, doğada sülfürlü mineraller şeklinde yaygın olarak bulunmaktadır. Günümüzde bilinen bakır cevherlerinin %85'i sülfürlü, %15'i oksitli mineraller içermektedir (Canpolat, 2016). En yaygın bulunan bakır mineralleri; Kalkopirit (CuFeS_2), Kovellin (CuS), kalkosin (Cu_2S), Bornit ($\text{Cu}_5\text{FeS}_4/\text{Cu}_3\text{FeS}_3$), Enarjit ($3\text{Cu}_3\text{AsS}_4$), Kuprit (Cu_2O), Malakit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), Azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), Tenörit (CuO), Krikozol ($\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)' dir (Uzun, 2015).

Birincil kaynaklardan elde edilen bakır, direkt olarak bakır cevherinden üretimi olarak görülmektedir (Ehsani, 2014). Bakır üretiminde doğru yöntemin seçilimi, kullanılan cevherin özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Oksitli, sülfürlü ve nabit bakır cevherleri için pirometalurjik prosesler kullanılabilirken, düşük tenörlü oksitli bakır cevherleri için ise hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir (Canpolat, 2016). Daha ayrıntılı incelendiğinde, yüksek bakır tenörüne sahip sülfürlü cevherler, doğrudan doğruya ergitilmeye müsait cevherlerdir buna karşın orta ve düşük tenörlü sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi gerekmektedir (Uzun, 2015). Yüksek tenörlü oksitli bakır cevherleri ise hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik yöntemler ile üretilebilmektedir. Fakat düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerinin işlenmesinde sadece hidrometalurjik prosesler tercih edilmektedir. Ancak, doğada bulunan yüksek tenöre sahip sülfürlü bakır kaynakları gün geçtikçe azalması sebebiyle karbonat ve silikat içerikli oksitli bakır cevherlerinden bakır kazanımı son zamanlarda önem kazanmaktadır (Deng ve Chen, 2015). Bunların dışında, elektrometalürji metotları, genellikle bütün yöntemlerin son kademesi olarak kullanılır. Böylece, elde edilen ürün yüksek saflığa sahip katot bakır olmaktadır (Aktaş, 2011).

Cevher rezervlerinin azalması, bakır ihtiyacının artması ve teknolojik gelişmeler nedenlerinden dolayı, bakır cevherlerinin tenör değerinin minimum hangi değerde olması gerektiği farklılık göstermektedir. Buna örnek olarak, 1850’li yıllarda kullanılan cevherlerin bakır tenörü ortalama yaklaşık %20 ve 1920’li yıllarda %1,5 iken, son zamanlarda bu değer %0,2’lere kadar düşmüştür (Cankut, 1973). Bakır cevherlerine (ve özellikle de sülfürlü bakır cevherlerine) düşük tenör (%0,5- 1 Cu) nedeni ile direkt olarak bir pirometalurjik işlem uygulanması ekonomik açıdan uygun olmamaktadır. Cevherin ısıtılması ve ergitilmesi için önemli miktarda yakıtı gerekli kılar. Bu nedenle bakır cevherlerinin bakır konsantrelerini yükselterek (min. %16 Cu, ortalama %20-30 Cu) ergitme operasyonunu ekonomik olmasını sağlayacak, cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Genel olarak cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri bakırın ocak çıkışından itibaren başlamakta ve boyut küçültme ile ayırma işlemlerini kapsamaktadır (Ehsani, 2014).

1.3.1.1. Cevher Hazırlama (Boyut Küçültme)

Kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerin pahalı olmasından dolayı, bakır cevherleri bazı şartlarda zenginleştirme işleminden önce cevher hazırlama işlemine tabii tutulmaktadır. Cevher hazırlama işleminde uygulanan boyut küçültme yöntemlerinin sonucunda cevher, flotasyon için

gerekli serbestleşme boyutuna öğütülmektedir (Uzun, 2015). Boyut küçültme işlemleri uygulanan cevher hazırlama yönteminde, cevherde ihtiva eden ve ekonomik açıdan önemi olan bakır minerallerinin cevher içerisindeki değersiz olan diğer minerallerden (gang mineralleri) ayrılması sağlanarak bir sonraki aşama olan zenginleştirme işlemi için hazır hale getirilir. Bakır cevherlerinde bulunup da kıymetli metaller dışında kalan ve bakır cevherlerinin esas ağırlığını oluşturan minerallere gang mineralleri denilmektedir. En çok rastlanan gang minerali kuvars olmakla birlikte kalker, dolomit, kil gibi mineraller de en fazla bulunan gang mineralleri arasında yer almaktadır.

Boyut küçültme işlemi; patlatma, kırma ve öğütme olmak üzere üç temel aşamada gerçekleşmektedir. İlk olarak maden ocağında gerçekleşen patlatma işlemi ile yaklaşık 0,1 m boyutuna kadar cevher elde edilmektedir. Daha sonra maden ocağında veya cevher hazırlama tesislerinde kapasiteye ve cevherin yapısına bağlı olarak tercih edilen; döner, çeneli, darbeli ve konik kırıcılar ile kırma işlemi gerçekleştirilir. Boyut küçültme işleminin son aşaması olan öğütme işlemi yaş olarak ve cevherin özelliğine bağlı olarak; bilyalı, çubuklu, otojen ve yarı otojen değirmenlerde uygulanmaktadır ve cevher -100 µm boyutuna kadar öğütülerek flotasyon için hazır hale getirilir (Ehsani, 2014).

1.3.1.2. Zenginleştirme (Flotasyon)

Flotasyon; cevherin ince taneler haline getirilmesi (parçalama, öğütme) işleminden sonra gelmektedir. Özellikle sülfürlü bakır cevherinin zenginleştirilmesinde flotasyon yöntemi olmazsa olmaz ve vazgeçilmez bir yöntemdir. Bakır cevherleri büyük oranda (%90'dan fazlası) bu yöntem ile zenginleştirilmektedir (Davenport vd., 2011). Genel olarak bakır flotasyonu, bakır minerallerinin hava baloncuklarına tercihlili, seçici tutunmasıyla, su ile karışık halde bulunan maden tozunun zemin cevherden ayrılarak yükselmesi esasına dayanan köpükle yüzdürmedir. Bakır mineralleri seçimli bir şekilde gang minerallerinden yüzdürülerek ayrılmaktadır.

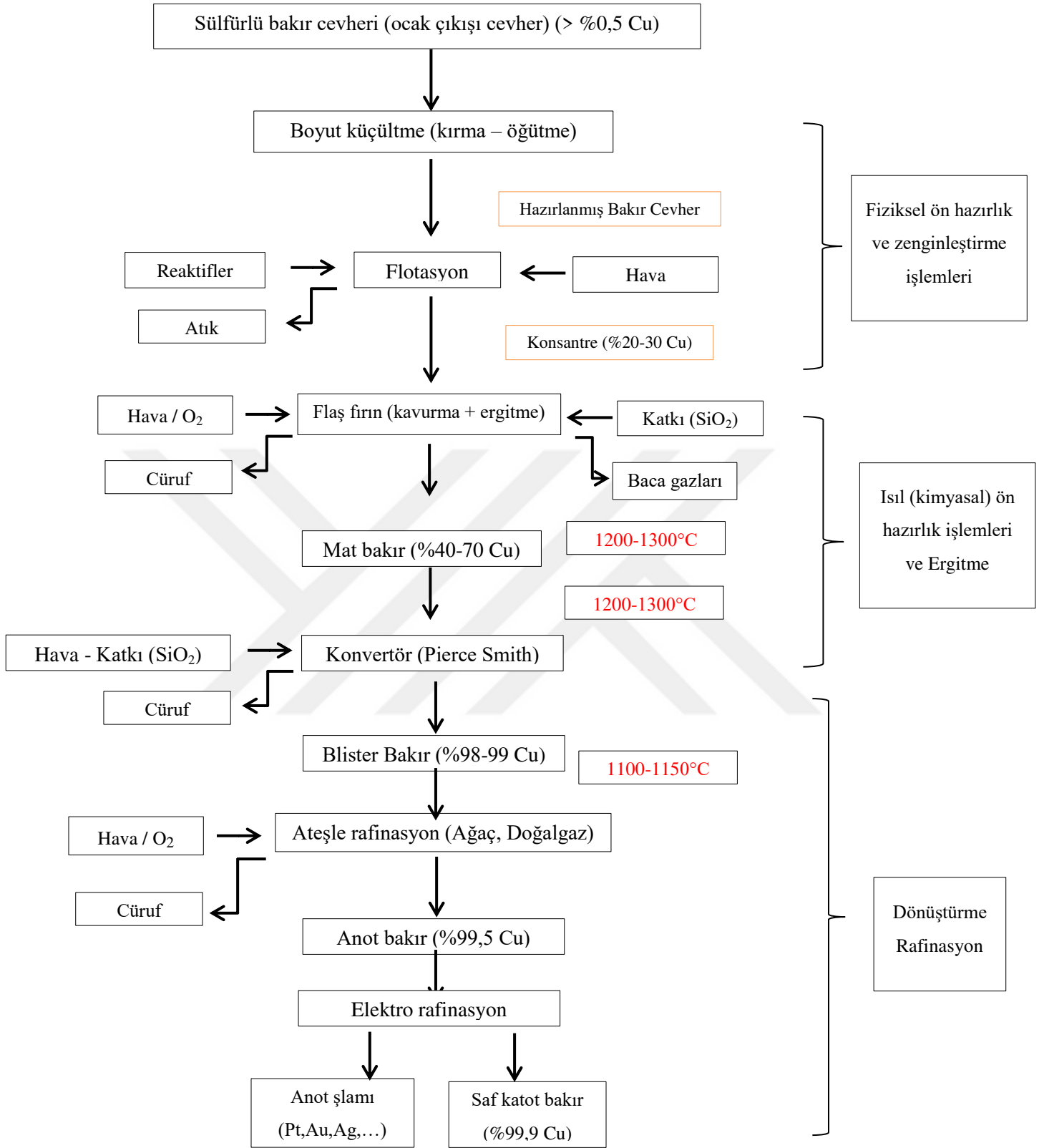
Bakır minerallerinde flotasyon yönteminde ilk olarak sülfürlü bakır cevherlerinin flotasyonunun gerçekleştirilmesi için belirlenen uygun pH'lı bir çözelti (>9,5) ve düzenleyici reaktif (kireç) ilavesi ile hazırlanmaktadır. Daha sonra uygun reaktifler (toplayıcı) ile hidrofob (ıslanmayan-suyu sevmeyen) özellik sahibi olabilmektedirler. Yüzdürmenin seçiciliği bakır mineralinin havaya isteğini sağlayan dönüştürücüler kullanılarak yapılır. Sülfürlü mineraller hidrofob özelliğe sahip olduktan sonra seçimli bir şekilde, gerekli durumda düzenleyici

(bastırıcı) reaktifler kullanarak ve hava kabarcıkları yardımı ile cevher içeren pülp yüzeyinde yüzmektedir. Bu sırada gang minerali suda kalır. Böylece bakır konsantreleri %20-30 olan oranlarda bakır içermektedirler (Biswas vd., 1980; Ehsani, 2014).

Toplayıcı olarak genellikle ditiyofosfatlar, ksantatlar ve tiyonokarbonatlar kullanılmaktadır. Düzenleyici reaktifler; pH ayarlayıcıları (seçimliliği sağlamak için), bastırıcılar (gerekli duyulduğunda seçimliliği sağlamak için) ve köpürtücüleri içermektedir. (Davenport, vd., 2011).

1.3.1.3. Pirometalurjik Yöntemler

Bakır üretiminin yaklaşık %80'i sülfürlü cevherlerin flotasyon, pirometalurjik ve rafinasyon işlemlerine tabi tutularak üretilmektedir. Pirometalurji yüksek sıcaklıklarda cevherde bulunan minerallerin ham metale veya ara ürün metal bileşiklerine dönüştürmek için gerçekleştirilen kuru ısı işlemlerdir (Deveci, 2005; Davenport, vd., 2011). Flotasyon sonucunda elde edilen sülfürlü bakır konsantrelerinden bakır metali eldesi için pirometalurjik işlemler sırasıyla; kurutma ve kavurma (kalsinasyon), ergitme (Cu için oksitleyici ergitme), dönüştürme (saflaştırma), ateşle rafinasyon (Cu metal eldesi için) işlem basamaklarını içermektedir. Bakırın sülfürlü cevherlerden pirometalurjik yöntemler ile elde edilme süreci Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 2. Bakırın sülfürlü cevherlerden pirometalürjik yöntemler ile eldesi (Ehsani, 2014).

Flotasyon işleminin ardından elde edilen konsantreye kurutma işlemi uygulanmaktadır. Kurutma işlemi, malzemenin suyun kaynama sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılması ile cevher veya konsantreden serbest nemin fiziksel olarak uzaklaştırılması ile gerçekleştirilir (Ehsani, 2014). Kurutulmayan cevherin, yüksek sıcaklık içeren bir fırında ani bir şekilde buharlaşmasıyla gerçekleşen hacimce genişmeden dolayı ani patlamalara neden olabilmesi, suyun buharlaşmasının sistemden ısı olarak gerçekleşmesinin ısı verimini olumsuz etkilemesi, buharlaşan suyun izolasyon katmanını oluşturmamasının reaksiyon veriminin düşmesine sebep olması, kurutulmamış cevherin taşınmasının ekonomik olmaması gibi sebeplerden dolayı kurutma işleminin uygulanması gereklidir (Uzun, 2015). Kurutma işlemi için genellikle döner fırınlar tercih edilir. Flash fırınları kullanıldığında ise kurutma, kavurma veya ergitme işlemi de aynı zamanda gerçekleşebilir. Kurutmanın ardından uygulanan kavurma işlemindeki temel amaç ise kısmi oksidasyonunun yapılması ve kükürdün SO₂ şeklinde sistemden uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Oksitleyici kavurma çeşitlerinden biri olan kısmi oksitleyici kavurmada sadece sülfürün bir kısmının oksitlenmesi gerçekleşmektedir. Kabaca Tepkime 1'e göre kalkopiritin (CuFeS₂) oksijen ile birleşmesi sonucunda kalkopirit içerisindeki demirin oksitlenerek manyetiti oluşturmamasını, kristal yapıdan ayrılan sülfürün bir kısmının ise SO₂'yi oluşturarak kalkozit mineralinin (Cu₂S) ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu işlem, akışkan yatak kavurucularda, kontrollü şartlarda 500°C ile 700°C arasında konsantrelerin hava ile reaksiyonu sonucu yapılmakta ve bu işlem sonucunda elde edilen kavurma ürünü kalsine olarak adlandırılmaktadır (Aksoylu, 2003).



Reverber fırınlarında uygulanan ergitme işleminde, ergitme öncesi konsantre kısmi kavurma işlemine tabi tutularak bu aşamada kükürdün kısmen uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Bu duruma karşın flaş ergitme fırınlarında, kavurma ve ergitme işlemi tek bir kademede gerçekleşmesinden dolayı reverber fırınları giderek önemini kaybetmektedir. Oksijence zenginleştirilmiş hava veya saf oksijen kullanılan flaş izabe fırınları ise son zamanlarda daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ergitme aşamasında, nemi uzaklaştırılan bakır cevheri konsantresi, SiO₂ gibi cüruf yapıcı katkı maddeleri ile 1200-1300°C sıcaklık aralığında sıvı faza getirilerek istenmeyen kısımlardan gaz (SO₂) ve cüruf (Fe-Si-O) olarak ayrılmaktadır. Bu aşama, sülfürlü bakır cevherleri için oksitleyici (mat) ergitme olarak ifade edilmektedir ve bu süreç sonunda elde edilen ürün mat bakırdır (%40-70 Cu). Kısaca mat ergitme ile kükürt ve demirin oksitlenmesi

sağlanmaktadır. Sonuç olarak, bakır içeriği yüksek sülfürlü sıvı metal fazı (Cu-Fe-S: %40-70 Cu) ve istenmeyen kısımları içeren oksitli cüruf fazı (Fe-Si-O) oluşmaktadır. Mat fazının yoğunluğu cüruf fazının yoğunluğuna kıyasla daha fazla olduğundan dolayı cüruf fazı, mat fazın yüzeyinde yüzerek kolayca ayrılmaktadır (Ehsani, 2014).

Konvertisaj (dönüştürme) işlemi ergimiş sıvı matın hava ile oksidasyonunu içermektedir. Konvertisaj, demiri ve sülfürü mattan ayırarak blister bakır (%99 Cu) üretimiyle son bulur. Bakır pirometalurjisinde bu işlem, mat ergitme işleminin ardından uygulanır. Dönüştürme işlemi, daha aktif olan kısmın (FeS) oksitlenmesi esasına dayanır. Pierce-Smith adı verilen konvertörlerde gerçekleştirilen bu aşamada mat hava veya oksijence zenginleştirilmiş hava ile oksitlenerek, içeriğindeki Fe ve S uzaklaştırılmaktadır. Sonucunda %98-99 Cu içeren ‘blister bakır’ üretilmektedir. Sıvı metal içinde çözünebilen gazlar (1200°C de %0,5 O ve %0.02 S içerikli) sıkışmaktadır. Bu durumda metal yüzeyi düzgün olmamaktadır. Blister bakır (kabarcıklı bakır) nitelendirmesi sıkışan gazların sebep olduğu bu olaydan ötürü kullanılır (Akdağ, 1986; Deveci, 2005; Davenport vd., 2011). Ardından blister bakır rafinasyon işlemine tabi tutulur.

Dönüştürme işlemi sonrasında üretilen blister bakır (%98-99 Cu) istenilen saflıkta olmaması sebebiyle blister bakıra rafinasyon işlemi uygulanarak safsızlıklar uzaklaştırılır ve saf bakır (> %99,9 Cu) elde edilir. Blister bakırın rafinasyonu iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşama olan ateşle rafinasyon işlemi ile blister bakır içeriğindeki sülfür ve oksijen uzaklaştırılır. Bu aşamada sülfür hava ile oksitlenerek SO₂’e dönüştürülür. Oksidasyon kademesinde yapılan tüm gelişmeler, gaz-sıvı reaksiyonunun kinetiği üzerindedir (Kenzhebayev, 2011).

Oksijen, hidrokarbon veya ağaç gibi indirgenler vasıtası ile CO/CO₂ veya H₂O şeklinde uzaklaşmaktadır. Ateşle rafinasyon işlemi sonrasında elde edilen anot bakır, elektrolitik olarak tekrar rafine işleminden geçerek saf bakır üretilmektedir (Aksoylu, 2003). Bu işleme elektrolitik rafinasyon işlemi denilmektedir.

1.3.1.4. Hidrometalurjik Yöntemler

Hidrometalurjik yöntem, sulu ortamlarda yaş kimyasal yöntemler kullanılarak metallerin cevher, konsantre veya atıklardan kazanılmasına dayanır. Bir başka deyişle, hidrometalürji temel olarak, sıvı kimyasalların ve ortamların (çözeltiler) kullanılmasıyla uygulanan ekstraktif metalürji yöntemlerinden biridir (Ehsani, 2014). Temel amaç, kıymetli metalleri cevherden ayırmak, zenginleştirmek veya geri kazanmaktır. Genel olarak bakır üretiminin yaklaşık %80’i flotasyon, pirometalürjik ve rafinasyon işlemleri sonucunda

üretilmektedir. Geriye kalan %20'si ise hidrometalurjik süreçlerin sonucunda üretilmektedir. (Jergensen, 2009; Davenport vd., 2011; Langner, 2011). Pirometalurjik tesislerde genellikle sülfürlü bakır cevherleri zenginleştirilme işleminden sonra işlenirken, hidrometalurjik yöntemlerde genellikle oksitli bakır cevherleri tercih edilmektedir. Bu durumun en önemli sebebi, birçok bakır üretim tesisinin pirometalurjik bakır üretimine uygun şekilde kurulmuş olmasıdır (Ehsani, 2014).

Hidrometalurjik işlemlerin sulu ortamda uygulanması, malzeme ve kimyasalların boru hatları ile taşınması, kullanılan kimyasalın hem cevherden elde edilebilmesi hem de yüksek oranda saflaştırıldıktan sonra tekrar kullanılabilirliği ve gaz oluşumunun gerçekleşmemesi gibi olumlu sonuçların elde edilebiliyor olması liç yönteminin diğer yöntemlere kıyasla çevre için daha uygun bir proses olarak öne çıkmasını sağlamaktadır (Uzun, 2015). Buna karşın, oksitli bakır cevherlerinin kurulu izabe tesislerinde pirometalurjik işlemlere kıyasla, cüruftaki metal kaybının daha fazla olduğu saptanmıştır. Oksitli bakır cevherleri genellikle düşük tenörlü olması ve dolayısıyla pirometalurjik işlemler için yeterli derecede zenginleştirilememesi nedenlerden dolayı oksitli, karbonatlı ve silikatlı bakır cevherleri (ve bazı sülfürlü bakır cevherleri) için hidrometalurjik yöntemler uygulanmaktadır (Akdağ, 1986; Davenport vd., 2011). Söz konusu hidrometalurjik süreçler kısaca liç, solvent ekstraksiyon ve elektro-kazanım aşamalarından oluşmaktadır. Yerinde liç, yığın liç, vat liç, karıştırılmalı tank liç ve basınç liç yöntemlerinden cevher için uygun olan liç yöntemi seçilir. Liç yöntemlerinin seçimi ise, cevherin konumu (iklim şartları, coğrafik konumu) ve yapısı (mineraloji, tenör ve tane boyu vs.) dikkate alınarak belirlenmektedir (Uzun, 2015).

Liç işlemi önemli bir maden zenginleştirme yöntemi olup bu yöntemde çözücü özellik gösteren sıvı kimyasallar kullanılarak ekonomik değere sahip cevher kazanılmaktadır. Zenginleştirilmek istenilen cevher, kimyasallarla (genelde asit veya baz) çözündürülerek çözeltilmeye alınmakta, seçilen kimyasalların türü ve konsantrisi, çözündürülmek istenilen cevherin özelliklerine göre değişim göstermektedir. Liç işlemleri ile çözeltilmeye alınan bakır daha sonra çözeltilde “çözücü ekstraksiyonu + elektrokazanım” ile metal bakır olarak kazanılmaktadır (Uzun, 2015).

Liç işlemi sonucu elde edilen yüklü liç çözeltisinin (YLÇ) bakır içeriği çoğu zaman direkt olarak elektroliz işlemine uygulanabilmesi için yeterli değildir. Ayrıca YLÇ elektroliz işlemini olumsuz yönde etkileyen safsızlıklar da (Fe, Mn gibi) içermektedir. Elektroliz işlemi için gerekli olan bakır içeriği genellikle 20-50 g/L'dir (Gosh ve Ray, 1991; Habashi, 1999). Bundan dolayı YLÇ'den safsızlıkların uzaklaştırılması ve çözelti bakır içeriğinin artırılması

gerekmektedir. Bu amaçla da solvent ekstraksiyon yöntemi kullanılmaktadır. Solvent ekstraksiyon prosesinde ilk olarak liç çözeltisindeki metal seçimli olarak organik faza transfer edilir. Faz ayırımından sonra bakır konsantre yüklü organikten asit çözeltisi ile sıyrılır ve sulu faza alınır. Böylece bakır içeriği yüksek bir çözelti elde edilir (Cooper, 1968; Paynter, 1973; Akdağ, 1986; Deveci, 2005; Davenport vd., 2011). Saf bir bakır elde etmek için solvent ekstraksiyon işlemi sonucunda saflaştırılan YLÇ elektro-kazanım işlemine tabi tutulmaktadır (Ehsani, 2014).

Özetle, bakır; çeşitli pirometalurjik ve hidrometalurjik metotların kullanılmasıyla cevherlerinden yüksek saflıkta üretilmektedir. Sülfürlü, oksitli ve nabit bakır cevherlerine, pirometalurjik metotlar uygulanırken, hidrometalurjik metotlar ise düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerine uygulanmaktadır. Elektrometalurji metotları ise yukarıda anlatılan yöntemlerin her ikisine de son işlem basamağı olarak uygulanır ve böylece, pirometalurji metotlarıyla elde edilen saf olmayan bakır, elektrolitik arıtmaya tabi tutularak saf katot bakıra çevrilir. Aynı şekilde hidrometalurjik yöntemlerle sulu çözeltiye alınmış olan bakır, elektrokazanım yoluyla saf olarak katotta toplanabilmektedir (Kenzhebayev, 2011).

1.3.2. İkincil Bakır Kaynaklarından Üretim

Geri dönüşüm teknolojisi; doğal kaynaklarımızın korunması, atık miktarının azaltılması ile çevresel kaygıların ortadan kaldırması ve enerji tasarrufu sağlaması sebebiyle ülke ekonomisine ve doğaya büyük katkı sağlamaktadır (Canpolat, 2016). Bu sebeple günümüzde ikincil bakır kaynakları (hurda, elektrik- elektronik malzemeler, evsel atıklar vs.) geri dönüşüm konusunda önem teşkil etmektedir (Ehsani,2014). Bakır, fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmeden tekrar tekrar kullanılabilme özelliği nedeniyle, yenilenebilir kaynak olarak da tanımlanmaktadır. Bakır ve bakır alaşımları yüzlerce yıl boyunca geri dönüştürülebilmektedir. İkincil bakır olarak da adlandırılan geri kazanılmış bakırın, doğrudan cevherden üretilen birincil bakırdan ayırt edilmesi oldukça güçtür. Cevherden bakır üretimi oldukça zor olduğu ve ikincil bakır özelliklerini koruduğu için çoğunlukla yeniden dönüştürülerek kullanılmaktadır. Savaş yıllarında, geri dönüştürülmüş bakır; silah, dekoratif ürünler ve ev eşyalarının üretiminde kullanılmıştır. İkincil bakırdan üretilen bakır ülke ekonomisi için oldukça önemli bir kaynaktır (Mussina, 2013). İkincil kaynaklardan metal kazanım prosesleri başlıca; demontaj ve sökme işlemi, fiziksel ayırma, pirometalurjik ve hidrometalurjik geri kazanım yöntemleri olarak sıralanabilir.

Bakır hurdaları üç temel kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar; iç hurda veya birincil hurda, yeni hurda veya üretim aşamasında oluşan atık, eski hurda veya kullanımdan sonra hurda olarak gruplandırılabilir. Birincil hurda, birincil bakır kaynaklarından üretim yapan fabrikalarda satılamayan veya daha fazla rafine edilemeyen malzemelerden meydana gelmektedir. (Schlesinger vd., 2011). Üretim aşamasında oluşan atıklar genellikle alaşım ve kaplama şeklinde meydana gelmektedir. Genellikle tekrar ergitilerek değerlendirilmektedirler (Ehsani,2014). Eski hurdalar genellikle kullanım ömrünü tamamlamış ürünlerden ortaya çıkmaktadır. Eski hurdalar bakır geri dönüşümü için en önemli ve potansiyeli yüksek hurda kategorisi olarak bilinmekle birlikte, işlenmesi ve geri dönüşüm prosesi en karmaşık ve zor olanıdır (Davenport vd., 2002).

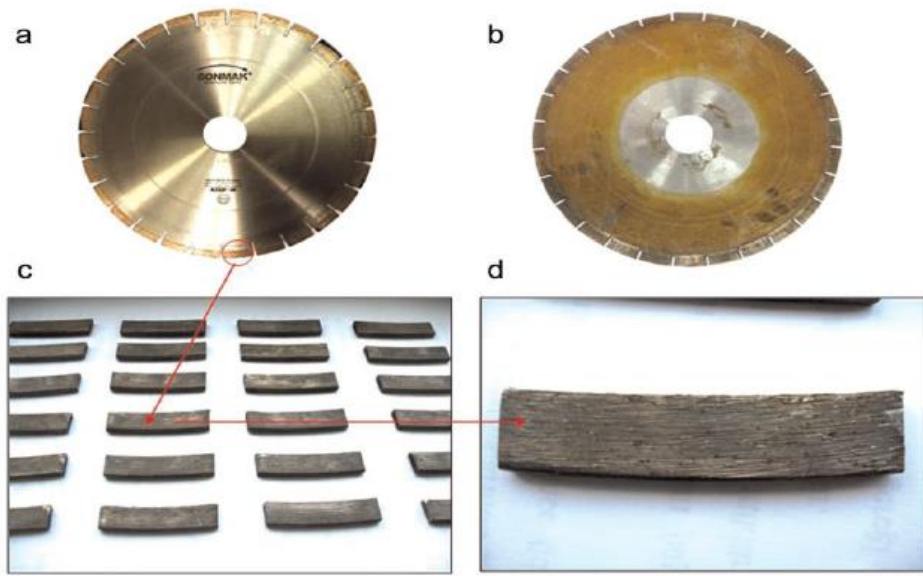
Endüstride beton, tuğla, taş vb. gibi sert malzemelerin kesilmesi, taşlanması, delinmesi ve parlatılması için kullanılan elmas içerikli kompozit kesme aletleri, kullanım ömürleri sonunda hurdaya ayrılırlar. Söz konusu bu hurdaların yüksek oranda değerli metal ve sentetik elmas içermeleri sebebiyle, geri dönüşüm ile değerlendirilecek önemli bir ikincil kaynak olarak düşünülmesine sebep olmuştur (Altunbaşak, 2017).

1.3.2.1. Mermer Kesme İşleminde Kullanılan Elmas Parçacıklı Anot Soketlerin Yapısı

Doğal taşlar, doğadan çıkarıldıktan sonra ticari olarak işletilebilen en eski inşaat malzemeleridir. Tarih boyunca insanoğlu tarafından yapılarda ve anıtlarda güzelliği ve dayanıklılığı sebebiyle kullanılmıştır (Wang, 2012). Zamanla kullanımı artan doğal taşlar günümüzde özellikle inşaat, döşeme, kaplama, heykeltçilik, mıcır, mezar taşı yapımı, porselen ve cam sanayi, optik sanayi ve süs eşyası yapımında kullanılmaktadır. Dünyanın en zengin mermer yataklarının bulunduğu Alp kuşağında yer alan Türkiye, 5,1 milyar m³ –13,9 milyar ton muhtemel mermer rezervine sahiptir. Bu değer 15 milyar m³ olduğu tahmin edilen dünya rezerv toplamının yaklaşık %33'üne tekabül etmektedir. Türkiye'de yıllık doğal taş üretimi 11,5 milyon ton civarında olup işleme tesislerinin toplam plaka üretim kapasitesi 6,5 milyon m² civarındadır. (Ergun, 2016).

Mermer, traverten ya da granit, tüm doğal taşların ham olarak ocaktan çıkartılmasında ve plaka olarak işlenmesinde elmas tanecikler içeren kesici uçlar kullanılmaktadır. Elmas aletler, işleme teknolojisinde, kesme malzemesi olarak sentetik elmasın tungsten karbür ve bakır metal tozu karıştırılması ve sıcak şekillendirilmesi ile üretilir (Wang, 2012). Kesilecek taşın sertliğine göre farklı özelliklerde ve biçimlerde üretilen elmaslı kesici soketler, çelik bir

disk etrafına, gümüş alaşımıyla sert lehimleme şeklinde birleştirilirler veya boncuk biçiminde üretilip zincir şeklinde dizilip kullanılmaktadırlar (Ergun, 2016). Endüstride beton, tuğla, taş vb. gibi sert malzemelerin kesilmesi, taşlanması, delinmesi ve parlatılması için kullanılan elmas içerikli kompozit kesme aletleri, yüksek sertlik ve aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı ve düşük ısı genleşme katsayısı gibi nispeten gelişmiş özelliklerinden dolayı, yaygın olarak tercih edilmektedir (Altunbaşak, 2017). Şekil 1.3. de döner disk ve diskin etrafında testere dişi olarak tanımlanan elmas içerikli soketler gösterilmiştir.



Şekil 1. 3. a) İşlenmiş testere, b) Elmas uçları çıkarılmış testere, c) Elmas uçların genel görünüşü, d) Elmas ucun yakından görünüşü (Celep, vd 2013).

Mermer kesici takım üretimindeki ilerlemeler, toz metalurjisinin geliştirilmesiyle 1940'lı yıllarda elmas parçacıkları ile takviye edilerek bu alanda önemli bir gelişme sağlanmıştır (Lundblad, 1990). Toz metalurjisi teknikleri ile elmas parçacıklarının metal matris içine kompozit olarak yerleştirildiği kesici takımları, bir testere bıçağı oluşturmak için metal diskin çevresine yerleştirilir. Genel olarak, kobalt, bakır, kalay ve ortalama %20 oranında elmas parçacıkları ve/veya tungsten karbür gibi çeşitli metaller ve alaşımlar, kesme aletlerinin ana bileşenleridir. Ortalama bir testere bıçağının ömrü boyunca yaklaşık 400 m² taş işlenebilir (Altunbaşak, 2017). Elmasla işlem görmüş dişlere sahip çok sayıda kullanılmış testere bıçağı, bu endüstriyel faaliyetin bir sonucu olarak hurdaya çıkarılır (Skury vd. 2003). Yapılan araştırmalar, endüstrideki sert malzemeleri kesmek için, metal diskin çevresine

yerleştirilen elmas parçacıkları gömülü kesme soketleri ömrünün sonunda, mevcut elmasın yaklaşık %10'unun testere bıçaklarının dişlerinde kaldığını göstermektedir (Altunbaşak, 2017). Mevcut elmasların kompozit matrinden bir metal kaplama tabakası ile gizlenmesiyle ilgili bir örtme mekanizması kristalleri hasara karşı korur. Testere bıçaklarında mevcut olan bu elmasların çoğu hasar görmemiştir ve yeni bir testere bıçağının üretimi için gereken boyutu korurlar (Skury vd. 2003).



Şekil 1. 4. Kesici döner disk etrafında elmas soketler (Çelik, 2009).



Şekil 1. 5. Farklı şekillere sahip elmas kesici uçlar (Çelik, 2009).

Soketlerde kullanılan sentetik elmasların, soketi oluşturan diğer malzemelerle oranı, şekil ve büyüklükleri ile metal tozların oranları, üzerinde uygulanacak taşın göre değişmektedir. Kullanılan tüm malzemelerin karışım oranları ve üretimi her firma için farklı formüllere sahiptir. Elmas soketler, etrafına yerleştirileceği kesici diskin çapına ve kesme şartlarına bağlı olarak farklı geometrilerde imal edilmektedir. Kesilmek istenen doğal taşın

fiziko-mekanik, mineralojik özellikleri ve kesme parametreleri elmas soket özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir (Çelik, 2009). Şekil 1.4.'de kesici disk ve üzerine kaynatılan bir elmas soket yapısı ve Şekil 1.5' de ise farklı şekillere sahip elmas kesici uçlar gösterilmektedir.

Söz konusu bu elmas içerikli kesme soketleri, ekonomik ömürlerini sonunda atılırlar. Bununla birlikte, atılan soketlerde değerli metal ve elmas parçacıkları kalmaktadır. Testere bıçağı için, kesme yüzeyinde gözlenen elmas verimliliğini kanıtlayabilir. Elmaslar artık görülemediğinde, testere bıçağının kesme kabiliyetinin sonu olarak yorumlanabilir (Skury vd. 2003). Atıkların geri dönüşümü üzerinde yapılan çalışmalar, doğal kaynakların tükenmesinin yanı sıra atılan değerli parçacıklar ve metaller göz önüne alındığında çevresel ve ekonomik açıdan önemli bir yere sahip olmaktadır. Doğal kaynakların tükenmek üzere olması, geri dönüşümün önemini arttırmakta ve bu konuda daha fazla çalışmalar yapmaya yönlendirmektedir.

Altunbaşak ve arkadaşlarının çalışmalarında artık elmasın en az %10'unu içeren ve anot olarak kullanılan metalik matris ile birleştirilen atık elmas kesme aletleri, zayıf asit elektrolitlerine güç uygulanmasıyla çözülmüştür. Elektrolitin dibine çöken elmas partikülleri filtrasyondan sonra toplanarak tekrar kullanılabilir hale getirilmiştir. Anottan ve elektrolitten çözülmüş metal iyonları katottan toz halinde toplanmıştır. Metal tozlarının çeşitli yüzey morfolojileri, şekilleri ve boyutlarında toplanması, elektrolit tipi, biriktirilen metal, sıcaklık, pH, akım yoğunluğu vb. elektrolit koşullarına bağlı olmasından dolayı, elmas parçacıklarının toplanmasının yanı sıra, sıcaklık, akım yoğunluğu, asit ve CuSO_4 elektrolit konsantrasyonlarının toz özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Akım yoğunluğunun azaltılması, sıcaklığın, Cu^{2+} iyonu ve elektrolitin sülfürik asit konsantrasyonunun artması büyük hacimli yüzey oranına sahip kompakt, yoğun bakır tozlarının oluşumunu teşvik ettiği gözlemlenmiştir. Kesik testere bıçaklarında mevcut olan bu elmasların çoğu hasar görmemiştir ve yeni bir testere bıçağının üretimi için gereken boyutu korumaktadırlar. (Altunbaşak, vd., 2017).

Korkmaz'ın gerçekleştirdiği çalışmada hurda soketler içerisinde sentetik elmas ve değerli metal geri kazanılması elektro çözündürme-biriktirme prosesi kullanılarak incelenmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak elektrolitte iyonik sıvı kullanılmıştır. Derin ötektik çözücüler ve iyonik sıvıların pahalı olması, viskozitelerinin yüksek olması, elektrolit dirençlerinin yüksek olması gibi sebeplerden dolayı sulu elektrolit ve asidik elektrolitlerin kullanılmasının daha uygun olduğu tespit edilmiştir (Korkmaz, 2019).

Ergün'ün çalışmasında hurda soketlerdeki sentetik elmasın ayrıştırılması için yapılan çözümlendirme işlemi sonrasında elde edilen çözeltilerin değerlendirilmesine yönelik bir işlemler gerçekleştirilmiştir. Hurda soketler kral suyu yardımıyla bir çözümlendirme işlemine tabi tutulup matris kısmı oluşturan metaller çözeltiye alınarak saf sentetik elmas parçalar kazanılmıştır. Çözümlendirme deneylerinde kullanılan asit miktarları, katı/sıvı oranı, süre, sıcaklık gibi parametreler incelenerek en uygun şartlar belirlenmiştir. Yüksek oranda Cu, Ag, Ni ve belirli oranda Fe, Co, Zn, Mn içeren karmaşık yapıdaki çözeltide bulunan bakır, iki farklı organik kullanılarak solvent ekstraksiyon tekniği ile ayrıştırılmaya çalışılmıştır. Çözümlendirme işleminden sonra uygulanan filtrasyon işlemi ile elde edilen katı fazın sentetik elmas ile AgCl tozlarının varlığı tespit edilmiştir. Boyutu farklılığından dolayı saf sentetik elmas taneleri eleme işlemi ile kolaylıkla ayrıştırılabilmektedir. (Ergün, 2016).

Celep ve arkadaşlarının atık testere uçlarından elmas geri kazanımı üzerine yapmış olduğu bir çalışmada atık soketler kral suyu çözeltisiyle (hacimce 1 birim HNO_3 ile 3 birim HCl karışımı), 25-65°C sıcaklıkta çözümlendirilerek katı fazda kalan sentetik elmas ile çözeltiye geçen metal iyonlarının ayrıştırılması sağlanmaktadır.

Figueroa ve arkadaşlarının çalışmasında, bakır hurdasının (>%95 Cu) Walker sistemi kullanılarak doğrudan elektro rafine edilmesi, hurda metalin geleneksel rafine edilmesine bir alternatif bir yöntem olarak gösterilebilmektedir. Proses, döküm anotların, daha önce hazırlanmış hurda bakırın yerleştirildiği, yassı paralel delikli kenarlara sahip bir sepet şeklinde metalik bir 'anot desteği' (AS) ile değiştirilmesinden oluşur. AS, yalnızca dış akım kaynağı ile rafine edilecek bakır malzeme arasında bir elektrik kontağı görevi görmektedir. $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi ve geleneksel elektro rafinasyon işlem parametreleri kullanılır. Kullanılan bu sepet, iyi bir elektrik iletkeni ve yeterli mekanik dirence sahip olmalıdır (Figueroa, M., vd.1994).

Bu çalışma, elmas partikül gömülü kompozit kesici aletlerde kullanılan malzemelerin elektrokimyasal bir işlemle kapsamlı ve verimli bir şekilde geri dönüştürülmesi için yeni bir yöntem ortaya koymaktadır. Başka bir deyişle, çalışmanın amacı sadece elmas ve diğer değerli parçacıkların geri kazanılması değil, aynı zamanda ve tek işlem basamağında metal tozlarının biriktirilmesiyle metallerin geri dönüşümünü kapsamaktadır.

1.4. Elektrometalurji

Elektrometalurji, cevher içindeki metallerin, elektrik enerjisi kullanılarak üretilmesi işlemidir. Bu amaçla elektrik enerjisinden iki şekilde yararlanılır. Elektrometalurjik

uygulamaların bir kısmı elektrik akımının direnç vasıtasıyla ısıya dönüştürüldüğü elektrik fırınlarında, diğer kısmı ise iyon transferinin esas olduğu elektroliz hücrelerinde gerçekleştirilmektedir. Birincisi için, değişik şekillerde direnç kullanılarak ısıtmanın sağlandığı elektrik fırınlarının tümü örnek verilebilir. İkincisi için ise bakırın sulu bir çözelti ortamından kazanılması ve arıtılması Elektroliz (elektro kazanım; electrowinning) ve elektrorafinasyon (electrorefining) elektrometalürjinin iki ana bölümünü oluşturmaktadır. (CÖCEN, 2019)

1.4.1. Elektroliz

Elektroliz; temel olarak elektrolit çözeltisi ile temas halinde bulunan elektrotlara dışarıdan bir elektromotor kuvveti uygulanması ile kimyasal indirgenme prosesleri sonucunda metal kazanımının gerçekleştirilmesi şeklinde tanımlanır. Daha genel bir ifadeyle, bu işlemde elektrik enerjisi yardımıyla kimyasal reaksiyonlar oluşturulmaktadır. Anotta yükseltgenme (oksidasyon), katotta ise indirgenme (redüksiyon) şeklinde gerçekleşen anodik ve katodik tepkimeler bütünüdür.

Elektrolit ile temas halinde bulunan iki veya daha fazla elektrottan oluşan elektroliz hücresi. Anodun pozitif, katodun negatif yönde yükleneceği şekilde bir doğru akım kaynağına bağlıdır. Devreye akım verildiğinde çözeltideki negatif yükler pozitif kutup olan anoda, pozitif yükler ise negatif kutup olan katoda doğru yönelirler. Elektrolit içerisinde katottan anoda doğru olan elektronların akış yönü, elektrolit dışında anottan katoda doğru gerçekleşmektedir. Diğer bir ifadeyle, elektro kazanım işlemi, çözünmez anot kullanılarak iletken elektrolit çözeltisinden akım geçirilmesiyle buradaki bazı metallerin katotta indirgendiği işlemler bütünüdür (Cöcen, 2019). Elektrokimyasal işlemlerin gerçekleştirilebilmesi için gerekli olan temel bileşenler şu şekildedir;

a) Elektrotlar (anot-katod; iletken malzemeler olup yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin gerçekleştiği kısımdır.)

b) Elektrolit çözeltisi (elektrotlar arasındaki iletkenliği sağlayarak devreyi tamamlayan sıvı ortam)

c) Akım kaynağı (sistemin elektron kaynağı)

Elektrolizin meydana gelebilmesi için hücreye anot ve katot denge potansiyellerinin toplamından daha yüksek potansiyelde bir dış akım uygulanması gerekir. Katot üzerinde gerçekleşmesi gereken indirgenme tepkimesi için gerekli olan elektrotlar bu dış akım kaynağı

ile sağlanmaktadır. Anot ve katot potansiyelleri denge potansiyelinden daha yüksek değere çıkarılarak kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi sağlanmış olur. Teorik değer ile pratikte uygulanan potansiyel değerleri arasındaki fark, aşırı voltaj olarak adlandırılır. Buradaki aşırı voltajın anlamı, sisteme katotta redüklenenecek metalin standart potansiyeline ek olarak tüm aşırı voltajların farkı kadar bir toplam potansiyel verilmelidir. İlave bu potansiyel ‘polarizasyon’ olarak adlandırılır. İlave potansiyel olan toplam polarizasyon; denklem 2’de belirtildiği gibi konsantrasyon farkından kaynaklanan fazla voltaj η_K , reaksiyon voltajı η_R , aktivasyon voltajı η_A ve kristalizasyon voltajı η_{Kr} gibi voltaj değerlerinin toplamıdır (Aksoylu, 2003).

$$\eta_T = \eta_K + \eta_A + \eta_R + \eta_{Kr} \quad (2)$$

Parçalanma voltajı (U_z); elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için gerekli olan en düşük potansiyeldir ve bu potansiyelin değeri anot ve katot polarizasyonunun toplamına eşittir (Denklem 3).

$$U_z = U_a + U_k \quad (3)$$

U_z = parçalanma voltajı

U_a = anot polarizasyonu

U_k = katot polarizasyonu

Diğer yandan Ohm kanunu gereğince kablo bağlantılarında ve elektrotlar ile kabloların bağlantı noktalarında sistemden geçen akım (I) ile doğru orantılı olarak direnç (R) ortaya çıkar ve bu direnç potansiyel artışına yol açar. Elektroliz işlemi sırasında gereken hücre potansiyeli, parçalanma voltajı ve oluşan direnç değerlerinin sebep olduğu voltaj düşüşleri değerlerinin toplamına eşittir ve denklem 4’te gösterilmiştir.

$$U_h = U_z + \eta_T + I \cdot R \quad (4)$$

U_h = hücre potansiyeli (V)

U_z = parçalanma potansiyeli (V)

η_t = tüm fazla voltajlar (derişim, aktivasyon, difüzyon, kristalizasyon vb.)

I = akım (A)

R = elektrolit direnci (R)

Sistemde voltaj arttıkça akım yoğunluğu değerinde de bir miktar artışa sebep olmaktadır fakat belli bir değere ulaştıktan sonra voltajın artışı akım yoğunluğunda hiçbir değişikliğe sebep olmamaktadır. Bu akım değerine limit akım denir ve bu değer uygulanabilecek en yüksek akım değeridir.

1.4.1.1. Faraday Kanunu

Bir elektroliz işleminde kullanılan elektrik enerjisi ile yapılan kimyasal iş arasındaki ilişkiler Faraday Kanunu ile belirlenir. Bir elektroliz devresinde, ‘t’ zaman boyunca ‘I’ akımının geçmesiyle işlem sonunda teorik olarak elde edilmesi gereken ürün miktarı Faraday eşitliği (Tepkime 5) ile hesaplanır:

$$m = \frac{M_a \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (5)$$

m: indirgenen metal miktarı (m)

M_a: indirgenen metal miktarının mol ağırlığı

I: devreden geçen akım (A)

z: elektron sayısı

F: Faraday sabiti (96500 coulomb)

Elektroliz işlemlerinde akım yoğunluğu, devreden geçen akımın elektrolit içine daldırılan katot elektrodunun elektrolit içine batan alanına oranı ile hesaplanmaktadır. Akım yoğunluğu (A/m²) = Devreden geçen akım (A) / Katodun elektrolite dalan kısmının alanı (m²)

Deneyler sırasında devreden geçen akımın bir kısmı dirençleri yenmek için kullanıldığından, elektrolizle elde edilen ürün teorik üründen daha az olmaktadır. Elde edilen ürünün (M_G) teorik ürüne (M_T) oranının 100 ile çarpılması sonucunda ise [(M_G / M_T) × 100], % akım randımanı (verimi) elde edilmektedir. Katotta toplanan madde miktarı, Faraday eşitliği ile hesaplanan teorik değere eşit ise akım verimi %100, daha düşük ise %100’ün altında olduğu anlaşılmaktadır (Alver, 2016).

Elektroliz, bakır üretim işlemlerinde iki şekilde yapılmaktadır. Bunlardan birincisi; pirometalurjik yöntemler sonucu oluşan blister bakırın çözünen anot olarak kullanılmasıyla, elektrolitik bir saflaştırma gerçekleştirilmektedir. Burada indirgenen de yükseltgenen de bakırın kendisidir. İkincisi ise hidrometalurjik işlemler sonucunda elde edilen liç çözeltisinin solvent ekstraksiyonundan sonra metalik bakırın, elektrolitik kazanımla elde edilmesidir (Tanaydın 2010).

1.4.2. Bakırın Elektro-Rafinasyon İşlemi

Elektro-rafinasyon işlemi, pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemlerden sonra saflaştırma amacıyla uygulanan elektrometalurjik işlemdir. Söz konusu bu işlemde anot ve

katot reaksiyonların toplam standart potansiyeli sıfıra eşittir (Tepkime 6-7; $E^\circ=0$) (Gosh ve Ray,1991; Davenport vd., 2011).

Anot reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:



Elektrolitik bakır rafinasyonun ilk uygulamaları dinamunun keşfi ile başlamış olup, ilk patent 1865'te Elkington tarafından alındıktan sonra 1876'da E. Wohlwill tarafından ilk bakır elektrolizhanesi Hamburg'ta işletmeye alınmıştır (Gürmen, vd; 2003). Endüstriyel boyutlarda ilk bakır elektrolizhanesinin işletmeye alınmasından günümüze kadar olan zaman diliminde rafine edilen bakır miktarı sürekli artış gösterirken, maliyeti düşürmek, üretim hızını ve ürün kalitesini artırmak için çeşitli yöntemler araştırılmıştır. Çeşitli teknolojik ve ekonomik koşullar altında farklı çalışma parametreleri ve yöntemleri günümüzde de önemli bir araştırma konusu haline gelmektedir.

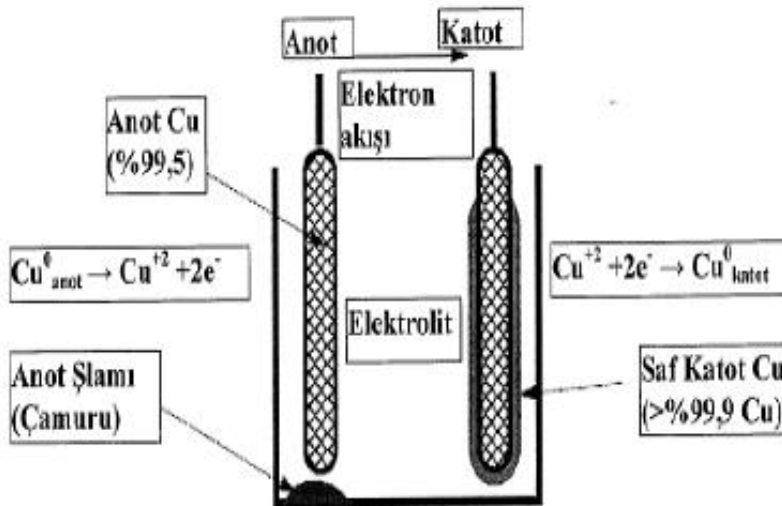
Bakırın rafinasyon elektrolizi yeterli saflıkta rafine bakır elde edilmesini sağlayan bir elektroliz işlemi olup, bu işlem çözünebilir bakır anotlarla yapılmaktadır. Elektrolit olarak bakır sülfat ($CuSO_4$) ve sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi kullanılmaktadır. Çözelti içine daldırılan bakır elektrotlardan biri saf bakırken diğeri saf olmayan bakırdır (Schlesinger vd., 2011). Bu elektrotlar bileşimlerinde safsızlık olarak, O, S, Au, Ag, Pt ve çeşitli miktarlarda As, Sb, Bi, Sn, Se, Te, Pb, Zn, Fe bulundurmaktadır. Uygun şartlarda anot oksitlenerek çözeltiye geçer ve katotta indirgenir. Anottaki diğer safsızlıkların bir kısmı ise çözünmeyerek, anottan ayrılarak hücrenin alt kısmında toplanırlar. Bu artık malzemeye “anot çamuru” veya “şlam” adı verilir. Bazı safsızlıklar ise çözünerek elektrolite geçer. Anot ve katot aynı bileşimde olduğu için ayrışma voltajı teorik olarak sıfırdır ve hücre voltajı elektrolit direncinin biraz üzerinde bir değerdedir. Klasik bakır saflaştırma elektrolizinin çalışma koşulları 0.2-0.35 V hücre voltajı şeklindedir (Çalışkan, 1996).

Bakır elektrolizinde anot ve katot elektrotları arasında bir dış akım uygulandığında prensipte $CuSO_4-H_2SO_4-H_2O$ türü elektrolitlerde bir dizi işlem gerçekleşmektedir. İlk olarak,

anottan anodik oksidasyon sonucu Cu^{2+} iyonları halinde çözünen bakır, çözeltiye geçerken serbest kalan elektronlar anot üzerinden devreye iletilir (Tepkime 8). Anot tarafından dış elektrik devresine iletilen bu elektronlar katota ulaşarak devreyi tamamlar. Anottan oksidasyon sonucunda çözeltiye geçen Cu^{2+} iyonları ise migrasyon, konveksiyon ve difüzyon ile katot yüzeyine ulaşırlar. Bir sonraki aşamada ise katot yüzeyine ulaşan Cu^{2+} iyonları anottan dış akım devresine iletilen ve katota ulaşan elektronlarla tekrar birleşerek Tepkime 9’da görüldüğü gibi metal formunda indirgenirler (Schlesinger vd., 2011).



İlk ve son işlem basamakları incelendiğinde, bakır rafinasyon elektrolizinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının sonucunda teorik olarak enerji tüketiminin olmadığı görülmektedir. Ancak pratikte anodik ve katodik reaksiyonlar kinetik engelli olduklarından sisteme fazla voltajların uygulanması gerekmektedir (Çalışkan, 1996). Klasik bakır elektro rafinasyon işleminin şematik gösterimi Şekil 1.6’da gösterilmiştir.



Şekil 1. 6. Bakır elektro-rafinasyonu (Ehsani, 2014).

Klasik bakır rafinasyon elektrolizine ait pratik çalışma değerleri literatür incelemesi sonucunda Tablo 1.4’ te özetlenebilmektedir.

Tablo 1. 4. Klasik bakır rafinasyon deney parametreleri

Elektrolit bileşimi	35-45 g/L Cu^{2+} ve 150-200 g/L H_2SO_4
Elektrolit sıcaklığı	55 – 65°C
Akım yoğunluğu	160-400 A/m ²
Elektrolit sirkülasyonu	15-20 l/dak

Elektroliz işleminde tercih edilen çalışma koşulları, anot bakırın safiyeti, işletmenin kapasitesine bağlı olup, katot bakır plakanın yüzey kalitesi, rafinasyon verimi, üretim miktarı ve enerji sarfıyatı göz önüne alınarak belirlenmektedir.

1.4.2.1. Bakır Elektro Rafinasyonu Etkileyen Parametreler

Üretimin son aşamasında neredeyse tüm bakır, cevherlerden veya konsantrelerden elektrolitik olarak işlenir. Elektroliz saf bakır katot üretmek için saf olmayan bakır anotların rafine edilmesi ile yapılır (Hait vd., 2009). Elektro rafinasyon işleminin verimi, maliyeti ve toplanan bakırın kalitesini etkileyen parametreler; akım yoğunluğu, sıcaklık, elektrolit bakır konsantrasyonu, elektrolit asit konsantrasyonu ve organik katkı malzemeleridir. Yani akım yoğunluğu yükseldikçe üretim miktarı (katotta toplanan metal miktarı) da artar elektrolitik bakır tasfiyesinde katotta metal toplanma verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu arttıkça katotta toplanan metal miktarı (üretim miktarı) da artmaktadır. Düşük akım yoğunluğunda elektroliz yavaştır, kristal büyümesi olayı nükleasyondan çok büyüktür; bu nedenle ürün iri tanelidir ve yüksek akım yoğunluğunda ise durum tam tersidir. Sıcaklığın artışı difüzyon hızını ve çekirdeklenme hızını artırır. Her iki faktör de ince tane oluşumunu teşvik etmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklık ince taneli bir ürünün oluşmasına yol açmaktadır. Bakır elektro rafinasyon elektrolitlerinin viskozitesi ve yoğunluğu, katot bakırın saflığını ve enerji tüketimini etkiler. Viskozitenin ve yoğunluğun azaltılması, anot çamurunun (şlam) elektro rafinasyon hücresinin tabanına düşme oranını ve iyonların difüzyonunu ve hareketliliğini artırır. Anot çamurunun düşme oranının artırılması, katot üzerinde oluşacak safsızlıkların riskini azaltır (Kalliomaki, 2017). Düşük elektrolit bakır konsantrasyonunda difüzyon hızı yavaştır ve süreç difüzyon-kontrollüdür, dolayısıyla ürünün ince tane şeklinde oluşması söz konusudur. Yüksek elektrolit bakır konsantrasyonda ise bunun tersi geçerlidir. Elektrolit içinde az miktarda jelatin, zambak, peptonez, şeker vb. maddelerin bulunması düzgün ve ince taneli toplanmayı teşvik etmektedir.

1.4.2.2. Anot Bileşiminde Bulunan Mevcut Empüritelerin Davranışları

Sadece çözeltinin asitliği (pH) ve elektrolit içindeki bakır iyonlarının konsantrasyonu değil, aynı zamanda safsızlık elementlerinin, kompleks oluşumların ve ayrıca organik bileşiklerin varlığı da üretilen tozun fiziksel özelliklerini etkiler (Akpanbayev, 2013). Rafinasyon elektrolizinde $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ elektrolitli bir çözelti ortamında, anot bileşiminde bulunan elementlerin elektrokimyasal özelliklerine bağlı olarak elektrolitik rafinasyon işlemi sırasındaki davranışları dört grup altında toplanabilmektedir (Aksoylu, 2003).

- a) Bakırdan daha bazik olan metaller; Fe, Sn, Zn, Ni, Cd
- b) Bakıra yakın standart potansiyeli olan metaller; As, Sb, Bi
- c) Bakırdan daha soy metaller; Au, Ag ve Pt grubu metaller
- d) Çözünmeyen bileşikler oluşturan elementler; Se, Te, Sn, Pb

Birinci gruba dahil olan metaller elektrolitik rafinasyonunda uzaklaştırılabilirler. Bakırla intermetalik bileşikler veya farklı kristal şeklinde bulunan bu metaller oluşturdıkları intermetalik bileşiklerin bakırdan daha bazik olmasından dolayı anodik polarizasyonun etkisi ile çözünerek yüksek oranda elektrolite geçerler. Bu gruptan ise yalnızca nikel istisnai duruma sahiptir. Anot bileşiminde bulunan nikelin %5'i bakır-nikel karışık kristali formunda anot çamuruna (şlam) geçer. Benzer şekilde $3\text{Cu}_2\text{O} \cdot 4\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ de çözünmeden büyük oranda anot çamuruna geçmektedir (Aksoylu, 2003).

İkinci grup metallerin standart çözünme potansiyelleri bakırın standart çözünme potansiyeline yakındır. Buna rağmen bu metaller anot bünyesinde karışık kristaller halinde bulunurlar. İkinci gruptaki metaller çözelti içerisinde çözünme sıralarına uygun şekilde çözünürler. Doygunluk sınırından sonra, BiAsO_4 , SbAsO_4 , $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, BiO_3 , $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{SbO}_4)_2$, PbSbO_7 , $3\text{PbAs}_2\text{O}_5$ vb. halinde çözünmez ürün olarak çözelti yüzeyinde çamur olarak birikirler. Bu çamur içeriğindeki bileşikler katoda mekanik bir şekilde yapışarak katodik bakırın kirlenmesi gerçekleşir.

Üçüncü gruba dahil olan metallerin ise anodik çözünme potansiyeli bakıra yakındır ve bakırla karışık kristal halinde bulunurlar. Ancak bu metaller çözünseler dahi sonrasında sementasyon sonucunda şlama giderler.

Dördüncü gruptaki metallerden anot bakırında Cu_2Te ve Cu_2Se olarak bulunan tellür ve selen'in çözünmeden şlama geçtiği kabul edilmektedir. Kalay ise bakırlı intermetalik bileşik halinde olmasına rağmen tamamen çözünür, ancak CuSO_4 'lı çözeltilerde çözünürlüğü çok az

olduğundan aşağıdaki Tepkime 10'da gösterilen reaksiyon gereği hidrolize olarak anot çamuruna geçer (Aksoylu, 2003).



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada mermer üretiminde kullanılan soket malzemelerinin çalışma ömrü sonunda, içerdikleri metalik tozların ve değerli parçacıkların elektro anodik liç (elektro-rafinasyon) yöntemi ile yeniden kazanılması amaçlanmış ve uygulanan tüm deney ve analizler laboratuvar koşulları altında gerçekleştirilmiştir.

2.1. Kullanılan Malzeme ve Ekipmanlar

Elektro rafinasyon işleminde 250 ml’lik beherler; anot, katot ve elektrolit sıvısının içinde bulunduğu elektro rafinasyon ortamı olarak kullanılmıştır. Katot olarak yüksek saflıkta (%99,96) 18 cm uzunluğunda 2 cm genişliğinde bakır plakalar, anot olarak ise mermer kesme işleminde kullanılan çalışma ömrünü tamamlamış atık soketler kullanılmıştır. Deney ve analizler sırasında kullanılan teçhizatlar ve özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2. 1. Elektroliz deneylerinde kullanılan ekipmanlar ve özellikleri

Ekipman	Özellikleri
Elektroliz Hücresi	250 ml’lik Beherler (ISOLAB)
Katot	Bakır Levha (Uzunluk: 18 cm, Genişlik: 2cm, Kalınlık: 1mm)
Anot	Atık soket malzemeleri
Doğru Akım Kaynağı	Hyelec HY3005F (Voltaj: 0-30V; Akım: 0-5 A)
Anlık Voltaj Ölçüm cihazı	Cobra 3 Basic Unit
Analiz ve Ölçüm Ekipmanları	Atomik Adsorpsiyon Spektrometre (AAS Perkin Elmer AA 400) SEM- EDS
Sıcaklık Kontrolü ve Karıştırıcı	Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı
Desikatör	Katotların nem almadan kurutulup saklanması amacı ile kullanılmıştır.

Sistemin enerji gereksinimini karşılamak üzere doğru akım kaynağı kullanılarak dışarıdan elektro motor kuvveti uygulanmıştır. Elektrolit sıvısının homojen yapısını korumak ve çözeltiyi istenilen ısıda tutabilmek amacıyla sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Deneylerin sonunda kullanılan desikatör sayesinde bakır katotların nem

almadan kurutularak saklanması sağlanmıştır. Tüm çözeltiler distile su ile hazırlanmıştır. Söz konusu tüm deneylerde ve analizlerinde kullanılan kimyasallar Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2. 2. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Formül	Üretici
Hidrojen Peroksit	H ₂ O ₂	Merck
Bakır (II) Sülfat Penta-Hidrat	CuSO ₄ .5H ₂ O	Merck
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄	Merck
Hidroklorik Asit	HCl	Merck
Tiyoüre	CS(NH ₂) ₂	ETİ işl. temin edilmiştir.
Jelatin	-	ETİ işl. temin edilmiştir.
Nitrik Asit	HNO ₃	Merck
Potasyum İyodür	KI	Kimetsan
Potasyum Hidroksit	KOH	Sigma Aldrich
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck
Nişasta	-	Kimetsan
Sodyum Tiyosulfat	Na ₂ S ₂ O ₃	Merck
Potasyum Tiyosiyonat	KSCN ⁻	Merck

Elektro anodik liç deneylerinde kullanılan sentetik bakır çözeltileri (SBC); sülfürik asit, bakır sülfat penta-hidrat ve saf su ile belirlenen parametrelere göre oranları hesaplanarak hazırlanmıştır. Bu parametreler sırasıyla 100-150-200 g/L (~1-2 mol/L) H₂SO₄ ve 0-10-30-50 g/L Cu²⁺ olarak belirlenmiş ve bu oranlar doğrultusunda elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Katkı maddelerinin etkisini incelemek üzere 2 ve 4 mg/L jelatin ve 1,5 ve 3 mg/L tiyoüre stok çözeltileri hazırlanmış ve gerekli deneylerde elektrolit çözeltisine takviye edilmiştir.

2.1.1. Anot Soket Malzemesinin Özellikleri

Deneylerde anot olarak kullanılan atık soket malzemelerinin analizlerine göre kimyasal ve fiziksel özelliklerinin gruplandırılması yapılmıştır. Soket malzemelerinin kimyasal analizi Tablo 2.3’te verilmiştir. Ayrıca soketlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre gruplandırılması yapılmış ve bu veriler Tablo 2.4’te sunulmuştur. Bu verilere göre, elektro

anodik liç deneylerinde kullanılmak üzere, bakır oranının yüksek olduğu ve rafinasyon sırasında oluşturacağı olumsuz etkilerle karşılaşmamak için demir oranının en düşük olduğu soket grubu seçilmiştir.

Tablo 2. 3. Anot malzemesinin kimyasal bileşimi

Anot Soket Numuneleri	% Ag	% Cu	% Co	% Fe	% Toplam
1	0,44	85,04	9,83	0,05	95,36
2	0,21	92,00	0,24	0,06	92,51
3	0,40	77,95	6,28	0,74	85,37
4	0,32	82,55	0,40	0,01	83,28
5	0,16	53,12	0,05	52,86	106,19
6	0,44	14,37	0,09	75,09	89,99
7	0,10	56,06	35,28	0,00	91,44
8	0,28	54,93	37,90	0,00	93,11
9	0,59	20,49	20,21	54,75	96,04
10	0,15	20,07	19,55	48,20	87,97

Tablo 2. 4. Soketlerin gruplandırılması

Soket Grupları	Numuneler	Fiziksel Özellikleri	Kimyasal Bileşimleri
A	Numune 1-2-3-4	Parlak Bakır	Cu>Co>Ag>Fe
B	Numune 5-6	Mat Gri	Cu=Fe>Ag>Co
C	Numune 7-8	Bronz	Cu>Co>Ag
D	Numune 9-10	Yassı Gri	Fe>Cu=Co>Ag

Tüm soketler kral suyu (3ml HCL+1ml HNO₃) ile çözündürülmüş ve çözeltilerin kimyasal analizi Atomik Adsorpsiyon Spektrometre (AAS) cihazında yapılmıştır. Deneylerin tümünde numune Tablo 2.3'te belirtilen 7 ve 8 numaralı numuneleri kapsayan C grubu soketler kullanılmıştır. Deneylerin verim hesaplamalarının daha hassas bir şekilde yapılabilmesi için anot olarak kullanılacak olan C grubu soket malzemelerinin içerdiği bakır miktarları 5 adet soket üzerinde tekrar ölçülerek, bu 5 soketin %Cu derişimlerinin ortalaması

alınmıştır. C grubuna ait 5 soketin kral suyunda çözündürme ve sonrasında AAS analizi sonuçlarının ortalama değerleri Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2. 5. C grubu soketlerin ortalama analiz sonuçları

Toplam Besleme (g)	55,5888
Toplam Elmas (g)	1,7570
Ortalama Anot Elmas Yüzdesi (%)	3,1607
Toplam Cu (g)	33,9000
Ortalama Anot Cu Yüzdesi (%)	60,9835

2.2. Elektro Anodik Liç Metodu

Elektro anodik liç sistemi atık soket malzemelerinin içerdiği yüksek orandaki bakırın, elektrolitik bakır tozu olarak katotta toplanmasını amaçlamaktadır. Bu sistemde bakır sülfat içeren sülfürik asit çözeltisi içerisine, anot olarak atık soketin ve katot olarak ise yüksek saflıkta blister bakır plakanın (%98-99) daldırılmasının ardından sisteme elektromotor kuvveti uygulanarak kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için devrenin tamamlanması sağlanmıştır. Bağlantı anodun pozitif, katodun ise negatif yükleneceği yöndedir. Devreye uygun akım verildiğinde, mevcut pozitif yüklü iyonlar elektriksel çekimin etkisiyle katoda yönelirken negatif yüklü iyonlar anoda yönelirler. Bu sırada anotta oksidasyon, katotta redüksiyon reaksiyonları gerçekleşmektedir. Dışarıdan uygulanan elektrik akımı ile kimyasal reaksiyonlar sonucu anodun çözünmesi ve dolayısıyla soket içeriğinde bulunan bakırın çözeltiye geçmesinin ardından bakırın katot plaka üzerinde metalik toz formunda toplanmasıyla metal kazanımı gerçekleştirilmesi sağlanmaktadır. Elektro anodik liç deneylerinde kurulan deney düzeneği Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2. 1. Elektro anodik liç deney düzeneği

Akım yoğunluğu, elektrolit çözeltisindeki asit ve bakır konsantrasyonu, sıcaklık ve katkı malzemelerinin etkisini görmek üzere uygulanan bu parametrelerin değerleri detaylı literatür araştırmaları sonucunda belirlenmiştir. Elektro anodik liç deney koşulları Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2. 6. Elektro anodik liç deney koşulları

Elektro Anodik Liç Deney Parametreleri	Koşullar
Akım Yoğunluğu (A/m^2)	50 – 100 – 150 – 200 – 250- 500
Asit Konsantrasyonu (g/L H_2SO_4)	100 – 150 – 200
Cu^{2+} Konsantrasyonu (g/L)	0 – 10 – 30 – 50
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	25 – 30 – 50
Katkı Malzemeleri (mg/L) jelatin	1,5 – 3
Katkı Malzemeleri (mg/L) tiyoüre	2 – 4
Süre (saat)	5
Elektrolit Hareketi (devir/dak)	150
Çözelti Hacmi (ml)	250
Numune Alma Süreleri (saat)	1 – 2 – 4 – 5
Numune Alma Miktarı (ml)	5
Elektrotlar arası mesafe(cm)	3

Elektro anodik liç deneylerine referans oluşturulması amacıyla ilk aşama olarak katkı malzemeleri ve safsızlıkların bulunmadığı sentetik bakır sülfat içeren sülfürik asit çözeltisi ile ortalama deney koşullarında bakırın elektro rafinasyonu gerçekleştirilmiştir. Gerekli literatür araştırmasının sonucunda 30 g/L Cu^{+2} içeren 200g/L sülfürik asit (H_2SO_4) ile elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında 250 A/m^2 akım yoğunluğunda 5 saat boyunca yapılan deneyin sonuçları analiz edilmiş ve bu değerler referans olarak alınmıştır. Tablo 2.7’de referans deneyin deney koşulları verilmiştir.

Tablo 2. 7. Referans deney parametreleri

REFERANS DENEY PARAMETRELERİ	KOŞULLAR
Akım Yoğunluğu (A/m^2)	250
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	20
Elektrolit Asit Konsantrasyonu (H_2SO_4) (g/L)	200
Elektrolit Cu^{2+} Konsantrasyonu(g/L)	30
Anot Tipi	C grubu bronz soket
Süre (saat)	5
Elektrolit Hareketi (devir/dak)	150
Elektrolit Hacmi (ml)	250
Akım (A)	0,64
Hücre Voltajı (V)	0,3-2,1
Ortalama Voltaj (V)	1,591
Numune Alma Süresi (saat)	1-2-3-4-5
Numune Alma Miktarı (ml)	5
Katkı Malzemeleri (mg/L) jelatin	-
Katkı Malzemeleri (mg/L) tiyoüre	-

Deneyler sırasında belirli aralıklarla elektrolit çözeltisinden 5 ml’lik numuneler alınıp atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) (Perkin Elmer Analyst 400) cihazında kimyasal analizleri yapılmış ve deneylerin verim hesaplamalarında kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisinin derişik olması ($10\text{-}30\text{-}50 \text{ g/L Cu}^{2+}$) ve seyreltme işleminin hata payını yükseltmesi nedeni ile elektrolit çözeltisinin bakır tayini için iyodometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Deneyler

sonrasında uygulanan iyodometrik bakır analiz yönteminin kısaca prosedürü aşağıda anlatıldığı gibidir.

Bakır miktarı belirlenecek çözeltiden 1 ml alınarak flaksa aktarılmıştır. Üzerine 4,5-5 ml %10'luk potasyum iyodur (KI) ilave edilmiş ve çözeltinin kahverengine döndüğü gözlemlenmiştir. 100 ml saf su ilavesi ile çözelti miktarı artırılarak çözeltide gerçekleşecek renk değişiminin gözlemlenmesini kolaylaştırılmış, saf su ilavesinden sonra çözelti hardal rengini almıştır. Ardından 0,25 mol sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ile az miktarda titre edilmiştir. Renk değişimini keskinleştirmek için nişasta indikatörü kullanılmıştır. Yaklaşık 8-10 damla %1'lik nişasta ilavesi yapıldıktan sonra çözelti renginin kahverengine döndüğü görülmüştür. Nişasta ilavesinin ardından rengi koyulaşan çözeltiye tekrar bir miktar sodyum tiyosülfat ilave edilerek titre edilmiştir. Hafif renk dönüşümü gözlemlendiğinde çözeltiye potasyum tiyosiyonat (KSCN^-) eklenmiştir (birkaç damla). Potasyum tiyosiyonat çözeltinin dönüm noktasını net bir şekilde belirlediği için deneyin kontrollü bir şekilde gözlemlenmesini sağlamış ve çözelti rengini koyu kahverengine çevirmiştir. Potasyum tiyosiyonat ilavesinden sonra çözelti dikkatli bir şekilde sodyum tiyosülfat çözeltisiyle tekrar titre edilmiştir. Çözelti rengi açık lila olduğunda çözeltideki reaksiyonların tamamlandığı anlaşılmış ve titrasyon sonlandırılmıştır. Dönüm noktasına ulaşıldığından emin olmak için birkaç damla daha potasyum tiyosiyonat çözeltiye eklendikten sonra çözeltide hiçbir renk farkı gözlemlenmez ise kimyasal reaksiyonun tamamlandığı anlaşılır ve böylece ölçüm tamamlanmış olur. Harcanan sodyum tiyosülfat çözelti miktarı büretten okunur ve gerekli hesaplamalar yapılır. Buna göre 1 ml çözeltideki Cu miktarı Tepkime 11'e göre hesaplanmaktadır;

$$V_{\text{harcanan}} \text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \times 0,063546 \times C \text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \times 1000 = \text{çözeltideki bakır miktarı (g/L)} \quad (11)$$

Şekil 2.2'de başlangıç titrasyon düzeneği gösterilmektedir. Kimyasal reaksiyonun tamamlandığı titrasyon sonundaki çözelti rengi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2. 2. Başlangıç titrasyon düzeneği



Şekil 2. 3. Titrasyon sonundaki kimyasal reaksiyonların tamamlandığı çözelti

Titrasyonun 0,1 mol sodyum tiyosülfat ile yapılabileceği gibi, 0,25 – 0,5 mol sodyum tiyosülfat kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Bakır miktarının belirlenmesinde kullanılacak olan formülasyonda yerine konularak hesaplanmıştır. Söz konusu bu yöntemde gerçekleşen temel reaksiyonlar Tepkime 12 ve Tepkime 13’ de verilmiştir.



Deney sonrası katot yüzeyinde biriken bakır tozunun saflığını (katottaki %Cu içeriği) incelemek için katot ağırlık farkı hesaba katılarak biriken bakır tozlarından belirli bir miktar tartılmış ve bir beher içerisinde alınıp üzerine kral suyu eklenmiştir. Çözünmeyi hızlandırmak amacıyla ısıtıcı tabla üzerinde yüksek ısı ile çözündürülmüştür. Kral suyu ile yapılan katot çözündürme işlemi sonrası elde edilen çözelti AAS ile analiz edilmiş ve katot yüzeyinde biriken tozların % Cu oranları hesaplanmıştır. Katot yüzeyinde biriken bakırın morfolojik özelliklerinin değerlendirilmesi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. SEM analizi yanı sıra EDS analizi de yapılarak buradaki kimyasal bileşim yüzdeleri elde edilmiştir. Başlangıç ve deney sonunda katot tartılarak buradaki ağırlık farkı deney süresince katot yüzeyinde toplanan kütle olarak belirlenmiş olup yapılan katot saflık analizine (%Cu oranı) göre deneysel olarak katot üzerinde biriken bakır miktarı hesaplanmıştır. Deneysel olarak katotta biriken bakır miktarının (W_d) teorik olarak birikmesi gereken bakır miktarına (W_t) oranı ile sistemin akım randımanı (%AK) Denklem 14'e göre hesaplanmıştır. % Akım randımanı hesaplamaları şu şekildedir;

$$\%AK = 100 \cdot W_d / W_t \quad (14)$$

$$W_t = \frac{M_{Cu} \cdot I \cdot t}{\eta \cdot F} \quad (\text{Habashi, 1999}) \quad (15)$$

Burada;

W_t : Teorik olarak katotta toplanması gereken bakır miktarı (g)

M_{Cu} : Bakırın atom ağırlığı (g/mol)

I : Uygulanan akım şiddeti (A)

t : Süre (sn)

η : Elektron sayısı (Cu için:2)

F =Faraday sabiti (96500)

Yapılan elektro-rafinasyon deneylerinde önemli bir parametre olan sistemin harcadığı enerji miktarı PHYWE Cobra Basic Unit cihazı tarafından hesaplanan ortalama voltaj (V) (Şekil 2.4) değeri kullanılarak Denklem 16 ile hesaplanmıştır.

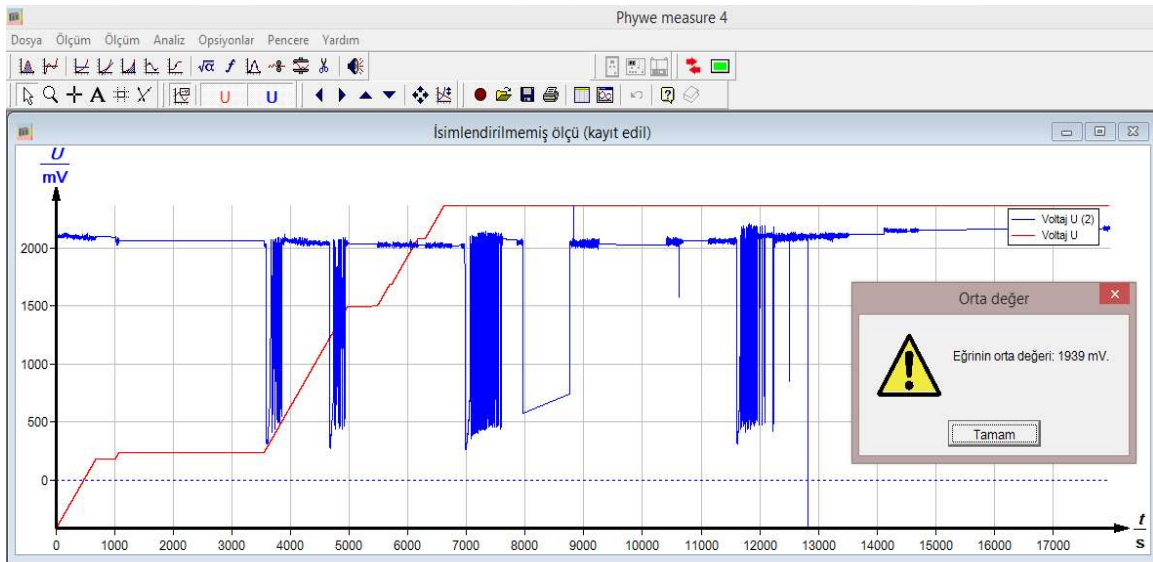
$$E (\text{enerji}) = V \cdot I \cdot t \text{ Watt. Saat} \quad (16)$$

$$P (\text{güç}) = V \cdot I \text{ (W)} \quad (17)$$

I = devreden geçen akım şiddeti (A)

V = ortalama voltaj (V)

t = deney zamanı (s)



Şekil 2. 4. PHYWE Cobra Basic Unit cihazı ile ortalama voltaj (V) ölçümü

Yapılan deneylerde atık soketlerin içerdiği bakırın istenilen verimlerde katot plaka üzerinde geri kazanımının yanı sıra mermer kesme işleminde kullanılan bu soketlerin içerdiği sentetik elmas tanelerinin de geri kazanılması hedeflenmiştir. Bu hususta sentetik elmasların elektro rafinasyon deneylerinde anot pozisyonundaki soket malzemesinden çözünerek çözelti dibine şlam olarak çöktüğü gözlemlenmiştir. Deney sonunda elektrolit çözeltisi filtre edilmiş ve şlam malzemesi çözültiden ayrıştırılarak desikatörde kurutulmuştur.

Tüm deneylerde bakır kazanımındaki deney verimi için anot soketten çözünen bakır miktarının ne kadarının katotta toplandığı esasına dayanan gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalardan elde edilen değerler anottan çözünen bakırın elektrolit çözeltisi veya şlama gitmeden katot yüzeyinde biriktirilmesini ve dolayısıyla bakırın geri kazanımı

hususundaki başarıyı ölçen önemli bir parametredir. Söz konusu verim hesabı şu şekildedir (denklem 18);

A: Anottan çözünen bakır miktarı (g)

K: katotta biriken bakır miktarı (g)

Ç: çözültiden katoda giden bakır miktarı (g) (başlangıç ve deney sonunda çözültideki bakır miktarı farkı)

B: anottan katoda giden bakır miktarı (g) (K-Ç)

$$\% \text{ Verim} = (B/A).100 \quad (18)$$

Olarak hesaplanmıştır.

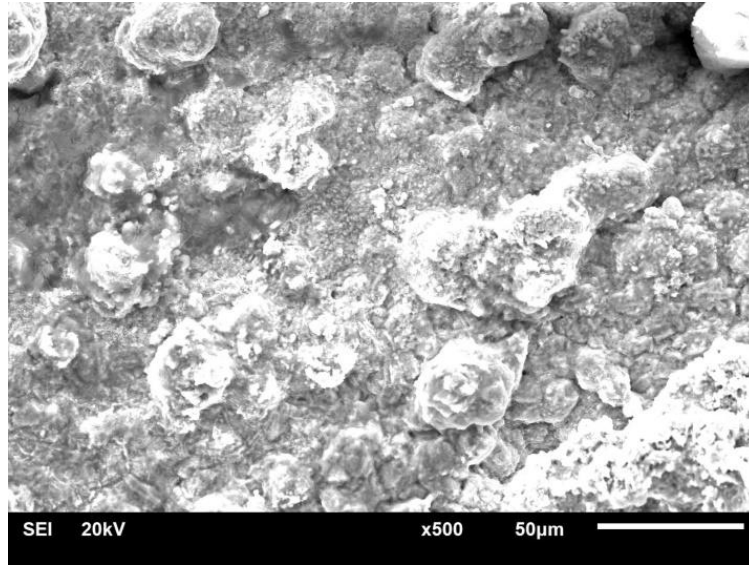
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Elektro Anodik Liç Yöntemi ile Bakır Kazanımı

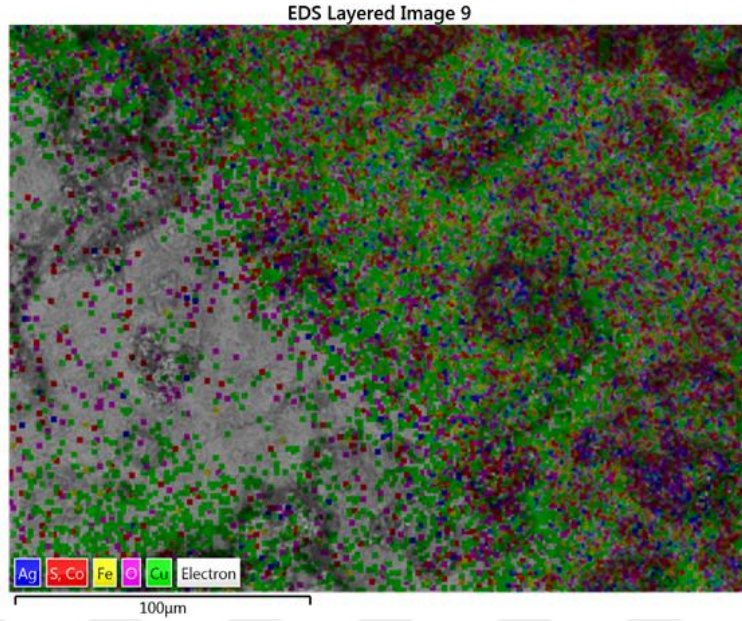
3.1.1. Ön Testler

Bu çalışmada sıcaklık, akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, katkı malzemeleri gibi çeşitli üretim parametrelerinin elektrolitik bakır tozu üretimindeki etkileri incelenerek elde edilen bulguların değerlendirilmesinin ardından optimum deney şartlarını belirleyerek, elektro anodik liç yönteminin en yüksek verim elde edilmek üzere uygulanabilmesi amaçlanmaktadır.

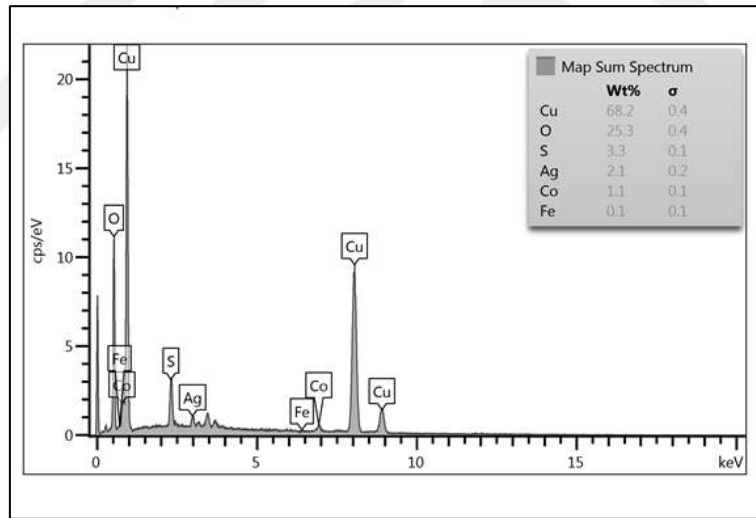
Söz konusu referans deneyde denklem 14'te verilen formüle göre %97,1441 akım randımanı ve denklem 18'e göre hesaplanan %98,5853 verim ile %96,39 saflıkta bakır kazanımı gerçekleştirilmiştir. Katot plaka üzerinde geri kazanılan bakır tozlarının morfolojisi SEM analizi yapılarak incelenmiş ve Şekil 3.1'de 500 büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. SEM analizinin yanı sıra EDS analizi de yapılmış ve katot yüzeyindeki kimyasal bileşimin haritalandırması Şekil 3.2'de verilmiştir. Kimyasal bileşimdeki dağılımın renklerle simgelendiği katot yüzey alanının yüzdelik dilimde verilen sayısal sonuçları ise Şekil 3.3'te sunulmuştur.



Şekil 3. 1. 500 büyütmede katot yüzeyinin SEM görüntüsü



Şekil 3. 2. Katot yüzeyinin EDS haritası



Şekil 3. 3. Katot yüzeyinin EDS kimyasal bileşim analizi

Katot yüzeyindeki kimyasal analiz sonuçlarına göre (EDS) yüzeyde yüksek miktarda bakır elementinin yanı sıra oksit ve sülfür tabakası gözlemlenmiştir. Buradaki oksijen, bakırın hava koşullarından dolayı oksitlenmesinden kaynaklı olduğu ve sülfürün ise elektrolit sıvısından kaldığı düşünülmüştür. Ayrıca ihmal edilebilecek kadar eser miktarda gümüş (Ag) ve kobalt (Co) varlığı görülmüştür.



Şekil 3. 4. Deney sonrası katot yüzey görünüm

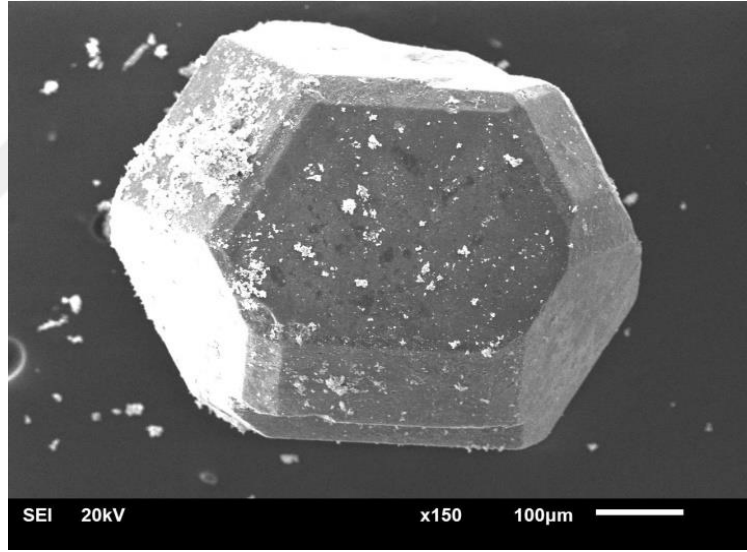
Deney sonrası biriken tozların makro düzeyde morfolojik analizi katot yüzeyinin görüntüsünden elde edilmiştir. Deney sonunda katot yüzey görünümü Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Çok yoğun olmayan küresel taneli bakır tozu elde edilmiştir.



Şekil 3. 5. Deney sonrası sentetik elmas içeren şlam malzemesi



Şekil 3. 6. Geri dönüşümü tamamlanmış sentetik elmas



Şekil 3. 7. Deney sonrası şlamda bulunan sentetik elmas tanesinin SEM görüntüsü

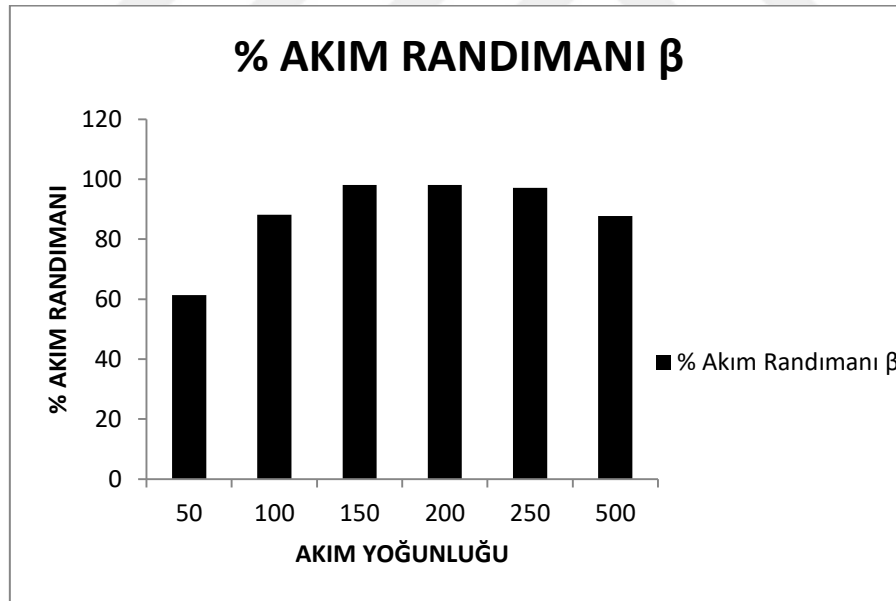
Şekil 3.5’te deney sonrası çözeltiden filtrelenerek ayrılan şlam ve içerisindeki geri kazanılan sentetik elmaslar gösterilmiştir. Kuruyan ve tartılan şlam malzemesi kral suyunda çözündürülerek sentetik elmasları diğer şlam malzemesinden ayırmak suretiyle çözünmeyen sentetik elmasların geri dönüşümü tamamlanmıştır (Şekil 3.6). Çözünen şlamın kimyasal analizi ise AAS ile yapılmıştır. Şekil 3.7’de deney sonunda anot soketlerin içeriğinde bulunan sentetik elmasların SEM görüntüsü gösterilmektedir.

Referans deneyinin kimyasal ve morfolojik analizleri tamamlanmıştır. Sonraki aşamada, akım yoğunluğu, sıcaklık, başlangıç elektrolit asit ve bakır konsantrasyonu ve katkı malzemelerinin etkilerinin incelenebilmesi için referans deneyinin deney koşullarını uygun parametrelerle değiştirerek bir dizi deney uygulanmıştır.

3.1.2. Akım Yoğunluğunun Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi

Akım yoğunluğunun elektro rafinasyon ile bakır kazanımına etkisini görmek için, sıcaklık, elektrolit bileşimi, karıştırma hızı, süre gibi diğer parametreler sabit olmakla birlikte referans deneyindeki akım yoğunluğu değerine (250 A/m^2) ek olarak sırasıyla 50/100/150/200/500 A/m^2 akım yoğunluklarında 5 ayrı deney yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

3.1.2.1. Akım Yoğunluğunun Akım Randımanına Etkisi



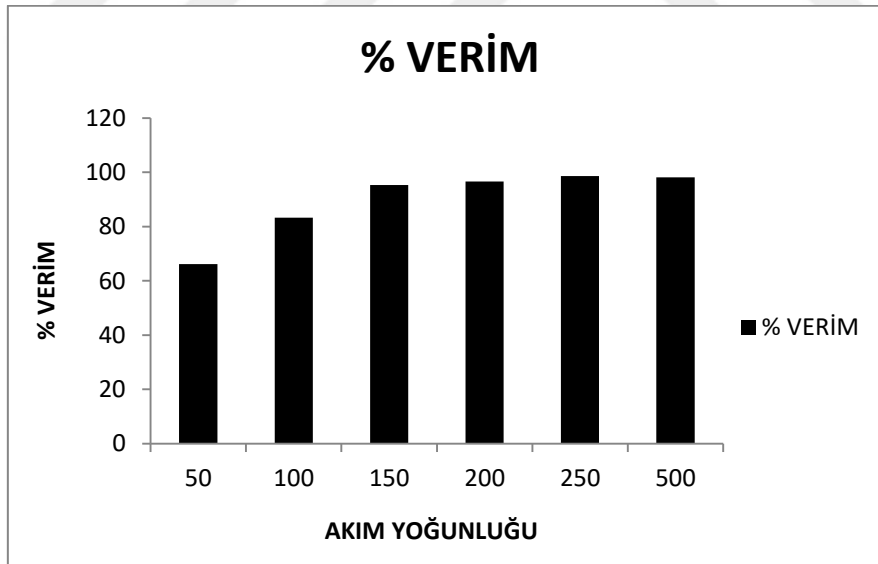
Şekil 3. 8. Akım yoğunluğunun akım randımanına etkisi

Akım yoğunluğunun katotta metal toplanma verimini etkileyen en önemli parametre olması yapılan literatür araştırmalarda da görülmüştür. Faraday eşitliğine göre, akım yoğunluğu arttıkça katotta toplanan metal miktarı (üretim miktarı) da artmaktadır. Dolayısıyla bu durum günümüzdeki bakır tesislerinin yüksek akım yoğunluklarında çalışmayı tercih

etmelerine sebep olmaktadır. Diğer tüm koşullar sabit kalacak şekilde farklı akım yoğunluklarında (50-100-150-200-250-500 A/m²) yapılan deneylerin bulgularına göre düşük akım yoğunluklarında hesaplanan akım randımanının en düşük değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.8’ te verilen analiz sonuçları incelendiğinde, 150-200-250 A/m² akım yoğunluklarında yapılan deneylerde akım randımanının istenilen değerlere ulaştığı (%98,1390-%98,1309-%97,1440) ve yüksek akım yoğunluğunda (500 A/m²) ise akım randımanında tekrar düşüş olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak, katotta gerçekleşen ana reaksiyonun ($\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) yanı sıra polarizasyonun artması ile sistemde hidrojen çıkışında artış görülmekte ve dolayısıyla akım yoğunluğundaki artış ile akım randımanında azalma görülmektedir (Güzey, 2009).

3.1.2.2. Akım Yoğunluğunun Verime Etkisi

Akım yoğunluğu değerlerinin yapılan çalışmalarda bakır geri kazanımındaki verime olan etkisi Şekil 3.9 ‘da verilen grafikte gösterilmiştir.



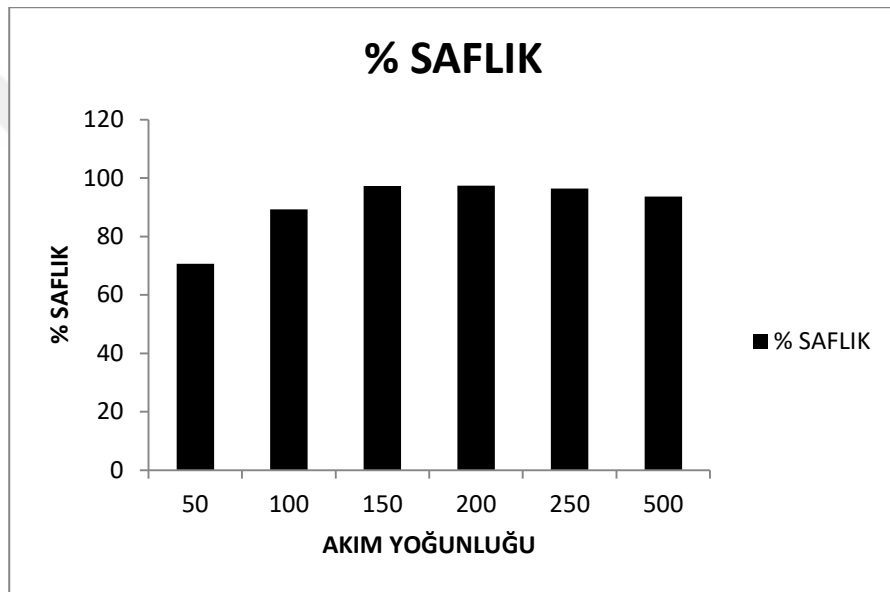
Şekil 3. 9. Akım yoğunluğunun verime etkisi

Akım yoğunluğu arttıkça elektrolitik bakır kazanımı veriminde de artış olduğu görülmüştür. 150 A/m² ve daha yüksek akım yoğunluklarında verimin istenilen değerlere ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu durumda elde edilen yüksek verim değerlerine göre (~%98),

katot yüzeyinde toplanması istenen bakırın, anottan en az kayıpla katot yüzeyine ulaştığı görülmüştür.

3.1.2.3. Akım Yoğunluğunun Bakır Saflığına Etkisi

Atık soketlerden elektro rafinasyon yöntemi ile katot yüzeyinde biriktirmek suretiyle geri kazanılan bakırın saflığı (%Cu), deney verimini etkileyen önemli bir parametre olup istenilen saflıkta bakır üretimi için en uygun akım yoğunluğunu belirlemek amacıyla yapılan deneyler sonucunda elde edilen saflık yüzdeleri Şekil 3.10'da verilmiştir.



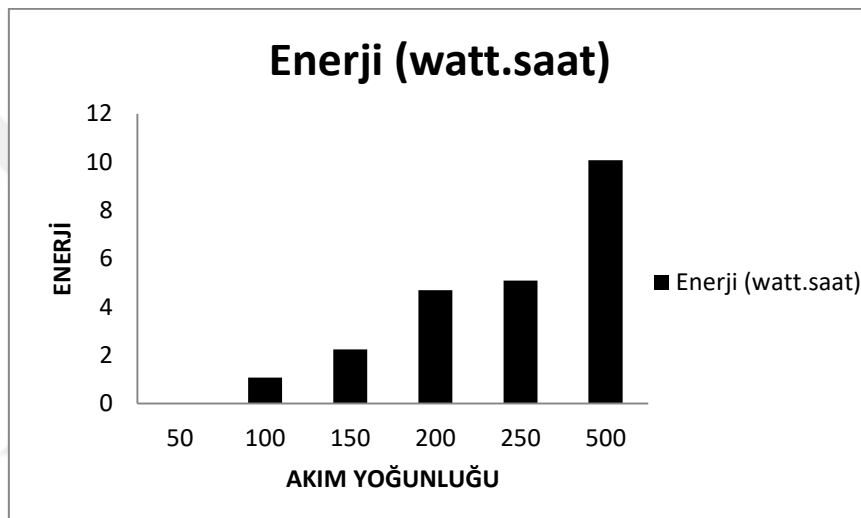
Şekil 3. 10. Akım yoğunluğunun bakır saflığına etkisi

Farklı akım yoğunluklarında yapılan deneyler sonucunda katot yüzeyinde biriken tozların kimyasal analizi (AAS) sonuçlarına göre hesaplanan saflık değerleri incelendiğinde 150-200-250 A/m² akım yoğunluklarında uygulanan elektro rafinasyon ile elde edilen tozların daha yüksek saflıklarda ve istenilen değerlerde (ortalama %97 Cu) olduğu görülmüştür. Artan akım yoğunluğu ile şlamda biriken bakır miktarı artar ve daha fazla miktarda safsızlıklar katoda geçmektedir (Hait, J. vd., 2009).

3.1.2.4. Akım Yoğunluğunun Enerji Sarfıyatına Etkisi

Yapılan çalışmada yüksek verim ve saflıkta bakır geri kazanımı amacının yanı sıra düşük enerji sarfıyatı ve dolayısıyla düşük maliyette üretim de hedeflenmiştir. Bu sebepten,

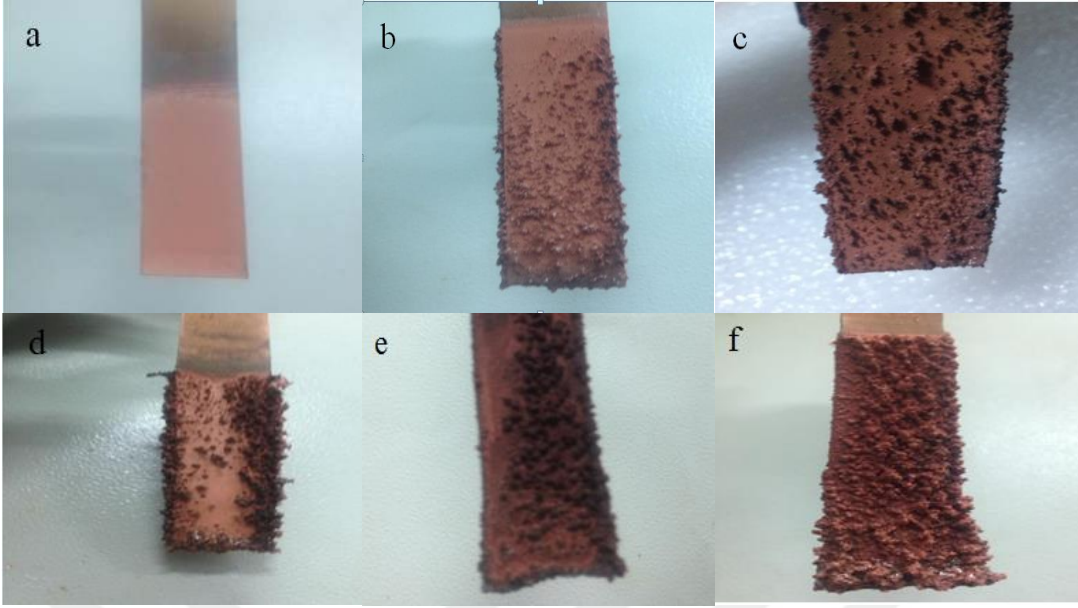
çok yüksek enerji sarfıyatı ile yapılan deneyler tercih edilmemektedir. Minimum enerji sarfıyatı ile; verim, saflık ve akım randımanı değerleri de göz önünde bulundurularak optimum akım yoğunluğu değeri belirlenmiştir. Akım yoğunluğu değerlerine göre sistemin enerji sarfıyatı değerleri Şekil 3.11 ve Tablo 3.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Sistemin kullandığı enerji miktarı; ortalama voltaj (V_{ort}), akım (A) ve süre (saat) ile doğru orantılı olduğundan, akım yoğunluğu değeri arttıkça sistemin harcadığı enerji miktarının da doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Bunun yanında, 200-250 A/m² akım yoğunluklarında yapılan deneylerde sarfedilen enerji miktarları arasında çok keskin bir artış gözlemlenmemiştir.



Şekil 3. 11. Akım yoğunluğunun sistemin enerji sarfıyatına etkisi

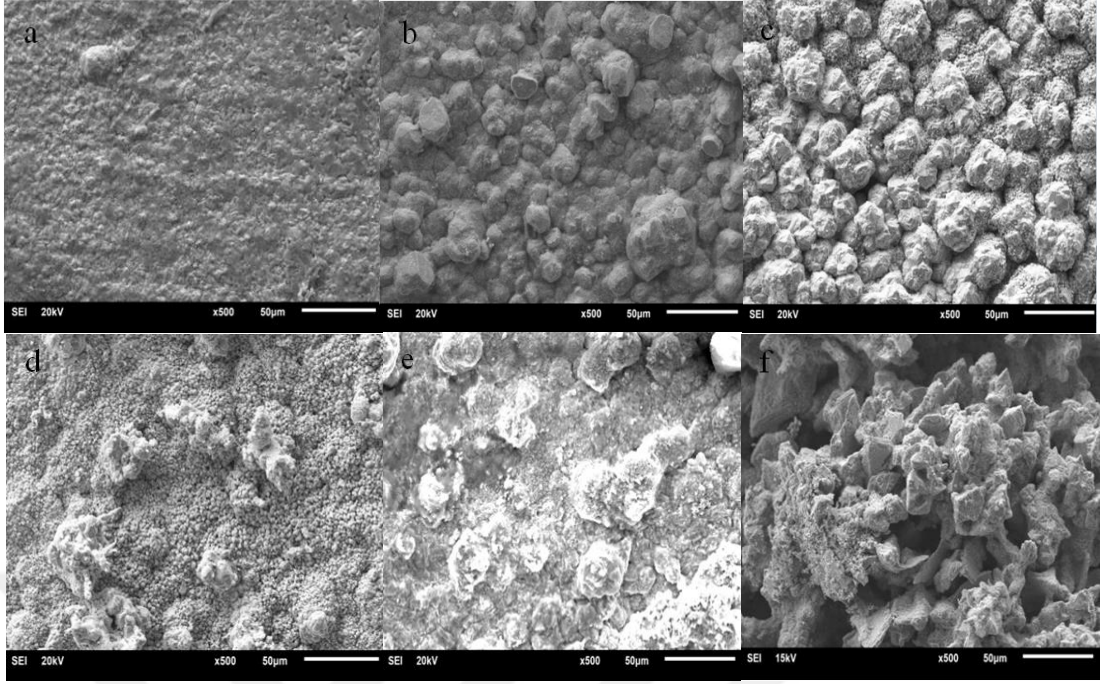
3.1.2.5. Akım Yoğunluğunun Bakır Tozu Morfolojisine Etkisi

Elektrolitik bakır tozu üretiminde akım yoğunluğu parametresi üretilen bakır tozlarının mikro yapıları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Artan akım yoğunluğu ile devrede güçlü bir manyetik alan oluşturulur ve bu yüksek manyetik alan iyonları katoda gitmeye yönlendirir. İyonların potansiyel olarak doğrudan indirgenmesi, küçük tane boyutlu ve dendritik şekle sahip tozların üretilmesine neden olmuştur. Akım yoğunluğu parametrelerinin değerlendirildiği deney sonuçlarına göre deney sonunda katot yüzeyinde biriken bakır tozlarının makro düzeyde morfolojik analizleri Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3. 12. (a) 50 A/m² (b) 100 A/m² (c) 150 A/m² (d) 200 A/m² (e) 250 A/m² (f) 500 A/m² akım yoğunluklarında elektro rafinasyon deney sonu katot yüzey makro morfolojisi

Akım randımanı hesaplamalarında akım yoğunluğunun katotta toplanması gereken teorik madde miktarıyla doğru orantılı olduğu Faraday eşitliğinden görülmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında çalışıldığında, metaller anottan yüksek hızda çözünmekte ve elektrolit içerisinde çözülmüş metal iyonlarının, katot yüzeyine difüzyon hızları da yüksek olmaktadır. Değişken parametrenin akım yoğunluğu olduğu deneylerde, çalışılan akım yoğunluğu miktarının arttırılması ile katotta toplanan teorik madde miktarının artacağı öngörülmüştür. Katot yüzeylerinin makro analizleri incelendiğinde akım arttıkça katot yüzeyinde toplanan madde miktarında da artış olduğu ve Faraday eşitliğine göre paralel sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Katot yüzeylerinin mikro analizi SEM cihazı ile yapılmış olup Şekil 3.13'te SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3. 13. (a) 50 A/m² (b) 100 A/m² (c) 150 A/m² (d) 200 A/m² (e) 250 A/m² (f) 500 A/m² akım yoğunluklarında elektro rafinasyon deney sonu katot yüzey SEM analizi

Akım yoğunluğundaki artışın belirli bir değerden sonra ($>250\text{A/m}^2$) katotta madde birikiminde gözlemlenen artışın yanı sıra katot kalitesinde dezavantajları olduğu görülmüştür. Düşük akım yoğunluklarında, sınırları belirgin olan belirli bir geometrik forma sahip küresel bakır taneciklerinin oluşumu gözlemlenirken, yüksek akım yoğunluğunda çalışıldığında tozların çekirdeklenme hızının büyüme hızından fazla olması sebebiyle tanelerin daha küçük boyutlu ve dentritik yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğunun etkilediği tüm değerlerin sonuçları tablo 3.1' de sunulmuştur.

Tablo 3. 1. Akım yoğunluğunun bakır elektro kazanımına etkisi

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Akım Randımanı (%)	Verim (%)	Saflık (%)	Harcanan Enerji (watt.saatt)	Morfolojik Yapı
50	61,36	66,12	70,62	0,02	İnce/Pürüzsüz
100	88,14	83,24	89,31	1,08	İnce/Pürüzsüz
150	98,14	95,35	97,29	2,24	Küresel
200	98,13	96,55	97,35	4,69	Küresel/kompakt
250	97,14	98,57	96,39	5,09	Küresel/kompakt
500	87,77	98,10	93,63	10,08	Dentritik/kompakt

Düşük akım yoğunluklarında (50 ve 100 A/m²) harcanan enerji miktarının düşük olması avantajına karşın akım randımanı, saflık ve verimin istenilen değerlere ulaşmaması ve üretim hızının düşük olması gibi önemli parametrelerde dezavantaj sağladığı görülmüştür. Yapılan literatür araştırmalarında Korkmaz'ın ve Kenzhebeyen'in çalışmalarında elde ettiği sonuçlara göre düşük akım yoğunluklarında metal toplanma veriminin düştüğü, enerji sarfiyatının yüksek akımla yapılan çalışmalara göre daha düşük değerde olduğu belirtilmiştir (Korkmaz, 2019) (Kenzhebeyen, 2011). Bu hususta elde edilen bulguların literatür ile benzerlik sağladığı görülmüştür. Nitekim çok yüksek akım yoğunluklarında (500 A/m²) çok yüksek enerji sarfiyatına ulaşılmıştır. Akım randımanı ve katotta biriken maddenin saflığı (%Cu) elde edilmesi gereken değer altındadır olduğu görülmüştür. Ayrıca 150 A/m²-250 A/m² akım yoğunluklarında katot yüzey morfolojisi incelendiğinde kompakt ve dentritik yapıda tanelerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Tüm bu değerler incelendiğinde optimum sonuçları sağlayan koşulların 200-250 A/m² akım yoğunluklarında yapılan deneyler olduğu görülmüştür.

3.1.3. Sıcaklığın Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi

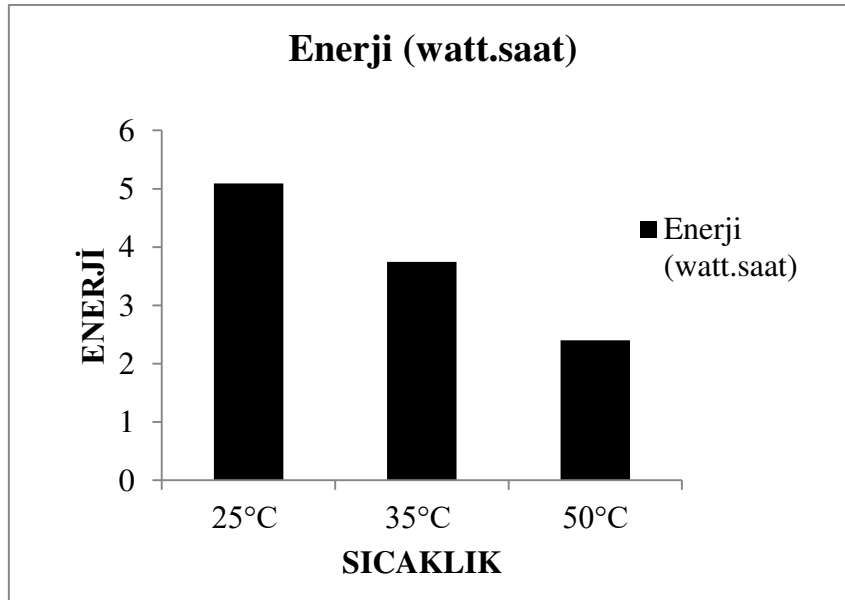
Sıcaklığın elektrolitik bakır kazanım prosesindeki etkisi, diğer tüm kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi önemli bir yere sahiptir. Daha önce yapılan literatür araştırmalarına göre sıcaklığın elektrolitik bakır tozu kalitesi üzerinde olumlu etkileri olduğu belirlenmiştir (Cooper, 1985). Elektrolit sıcaklığının artması ile bakırın elektrolit içerisindeki çözünürlüğü artar, bundan dolayı pasifleşme olasılığı azalırken iyonların hareketliliği de artar

dolayısıyla elektrolitin elektrik iletkenliğinin artmasına sebep olur. Sistemdeki gerilimin azalmasıyla elektrik enerjisinde tasarruf sağlanmış olunur.

Elektrolitik bakır kazanımını en yüksek verimde ve en iyi kalitede gerçekleştirebilmek adına yapılan bu çalışmada sıcaklığın en önemli etkisinin sistemin enerji ihtiyacını azaltmak olduğu görülmüştür. Sistemin deney süresince ihtiyacı olan enerji tüketimini hesaplayabilmek için gerekli olan ortalama voltaj değerleri PHYWE measure programı kullanılarak belirlenmiştir.

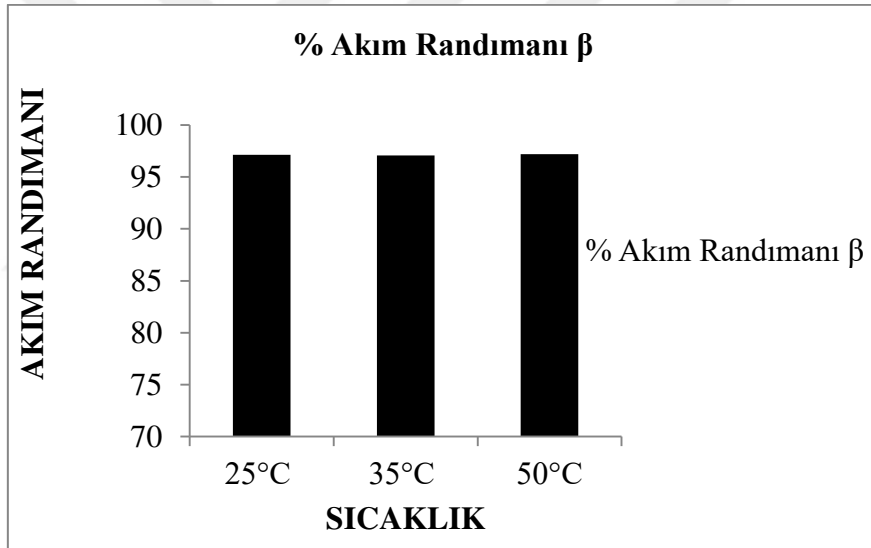
3.1.3.1. Sıcaklığın Enerji Sarfıyatı, Akım Randımanı, Verim ve Saflık Değerlerine Etkisi

Sırasıyla 25-35-50 °C sıcaklıklarda uygulanan deneylerde enerji tüketimi Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Bu değerler sırasıyla 5,09-3,74-2,40 watt.saat olarak hesaplanmıştır. Elde edilen enerji miktarlarına göre oda sıcaklığında yapılan deney için sarf edilen enerji, 50°C' de uygulanan deneyde harcanan enerjiden yaklaşık olarak 2 kat daha fazla olduğu hesaplanmıştır. Aynı şekilde oda sıcaklığında yapılan deneyde, enerji hesaplamalarında kullanılan ortalama voltaj değerinin 50°C'de yapılan deneye göre 2 kat daha fazla olduğu (1,591V-0.776V) görülmüştür.

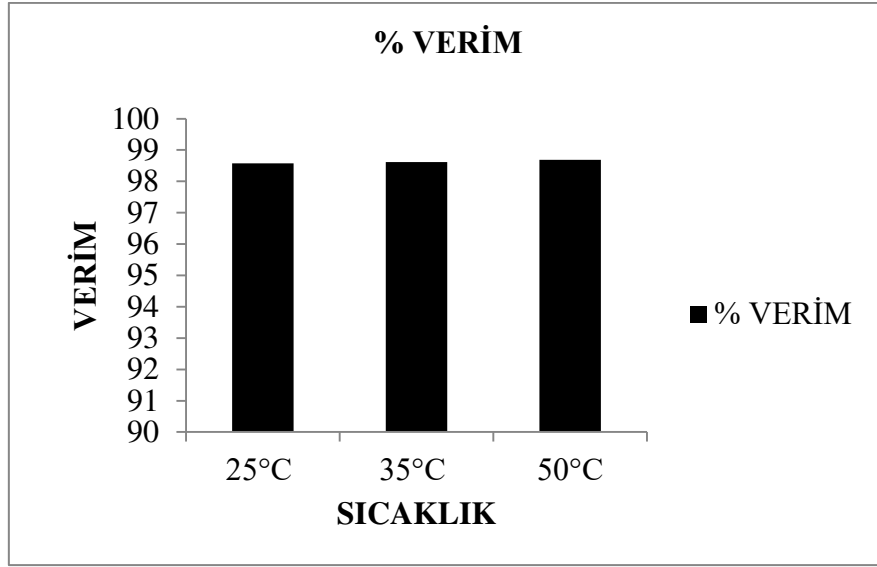


Şekil 3. 14. Sıcaklığın enerji tüketimine etkisi

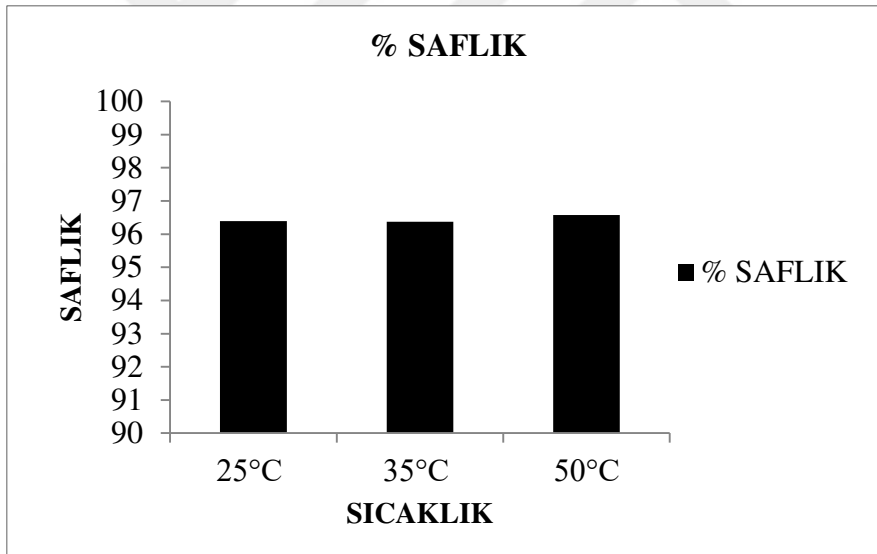
Yapılan literatür araştırması doğrultusunda elde edilen bulgular birbirini desteklemektedir. Kenzhebayev'in çalışmasından elde ettiği sonuçlarda sıcaklığın artışı ile elektroliz direnci azalarak ve iletkenliği artmaktadır bu durum metal toplanma verimini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. İlaveten, artan sıcaklıkla birlikte anot çözünürlüğünün artmasıyla anot pasivizasyonunda ve dolayısıyla banyo geriliminde gerçekleşen azalma ile harcanan enerji miktarında düşüş gözlemlenmiştir (Kenzhebayev, 2011). Düşük enerji sarfıyatı ile yüksek verim ve kalitede ürün eldesi amacı göz önüne alındığında sıcaklığın enerji tüketimini düşürerek, üretimde ekonomik açıdan olumlu etkileri olduğu gözlemlenmiştir. 3 farklı sıcaklık aralığında yapılan söz konusu deneylerde akım randımanı, verim ve saflık değerlerinde kayda değer bir fark olmadığı görülmüştür. Tüm bu değerler Şekil 3.15- 3.16 ve 3.17'de sunulmuştur.



Şekil 3. 15. Sıcaklığın akım randımanına etkisi



Şekil 3. 16. Sıcaklığın verime etkisi



Şekil 3. 17. Sıcaklığın katot saflığına etkisi

3.1.3.2. Sıcaklığın Elektrolitik Bakır Tozu Morfolojisine Etkisi

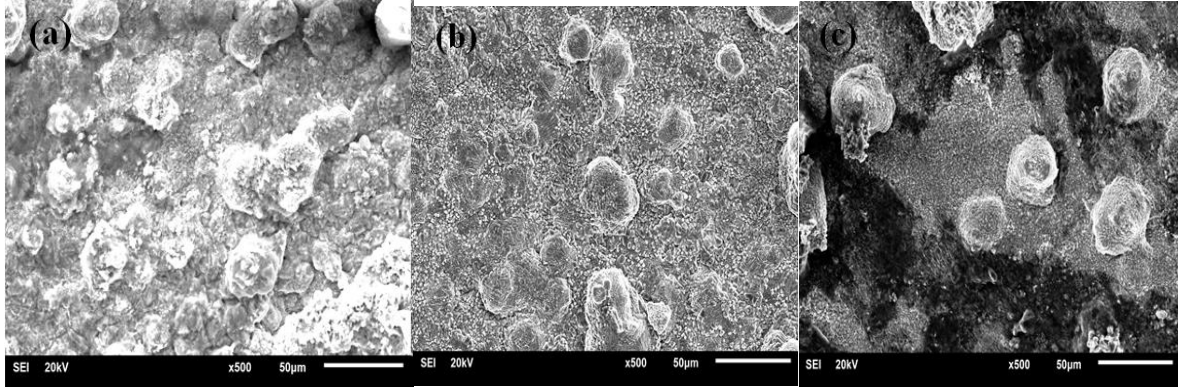
Sıcaklık, elektrolitik toz morfolojisi ve tane boyutu üzerinde birbirlerine zıt olan iki etkiye sahiptir. Artan sıcaklık elektrolitin akışkanlığının artmasına sebep olur, dolayısıyla iyonların hareketleri elektroliz aracılığıyla kolaylaştırmaktadır. Bu durum, küçük tanelerin oluşmasını destekler (Nikolic vd.,2007). Yüksek difüzyon hızında sürüklenen iyonlar katot

yüzeyine ulaşır ve konsantrasyon tabakasının bozulmasına sebep olur (Güzey, 2009). Dolayısıyla, konsantrasyon polarizasyonu ve buna bağlı olarak hücre voltajı azalır (Altunbaşak vd., 2018). Bu durum ise iri tane oluşumunu desteklemektedir. Artan elektrolit sıcaklığı gerekli enerji ihtiyacını azaltmıştır. Sonuç olarak, artan sıcaklıkla, bakır tozlarının morfolojisinin kompakt yapıya sahip eşdeğer tanelerden oluştuğu Şekil 3.18’de verilen katot yüzeyinin makro analizi ile gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 18. a)25°C’de ve b)50°C’de katot yüzeyi makro morfolojisi

Sıcaklığın, elektro anodik liç işlemiyle bakır kazanımındaki etkileri konusunda yapılan literatür araştırması ile, farklı sıcaklıklarda uygulanan deneyler sonrası elde edilen bulguların birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Nitekim, sıcaklığın bakır tozunun tane boyutu üzerinde büyük bir etkisi olmadığı Şekil 18’ de görülmektedir. Deney sonundaki katot yüzeyleri incelendiğinde (Şekil 3.18) artan sıcaklığın katot yüzeyinde toz biriktirme oranını arttırdığı görülmüştür. Katot yüzeylerinin SEM analiz görüntüleri Şekil 3.19’da verilmiştir.



Şekil 3. 19. a) 25°C, b) 35°C ve c) 50°C sıcaklıklarda uygulanan elektro anodik liç işlem sonrası katot SEM görüntüsü

Sıcaklığın elektro anodik liç ile elektrolitik bakır kazanımında etkilediği tüm değerler Tablo 3.2’de sunulmuştur. Yapılan incelemeler sonucunda yüksek sıcaklıkta uygulanan deneylerin en önemli ve en büyük etkisinin harcanan enerji miktarındaki azalma olduğu görülmüştür. Enerjinin yanı sıra katot yüzey morfolojisi üzerinde de eş büyüklükte tanelerin oluşması ve yüksek toz biriktirme oranı gibi olumlu etkileri gözlemlenmiştir. Güzey’in yaptığı çalışmada artan sıcaklıkla birlikte tane yapısının bir miktar incelmesi ve tanelerin sıklaşmasıyla görünür yoğunluk değerinde artışa neden olmuştur (Güzey, 2009).

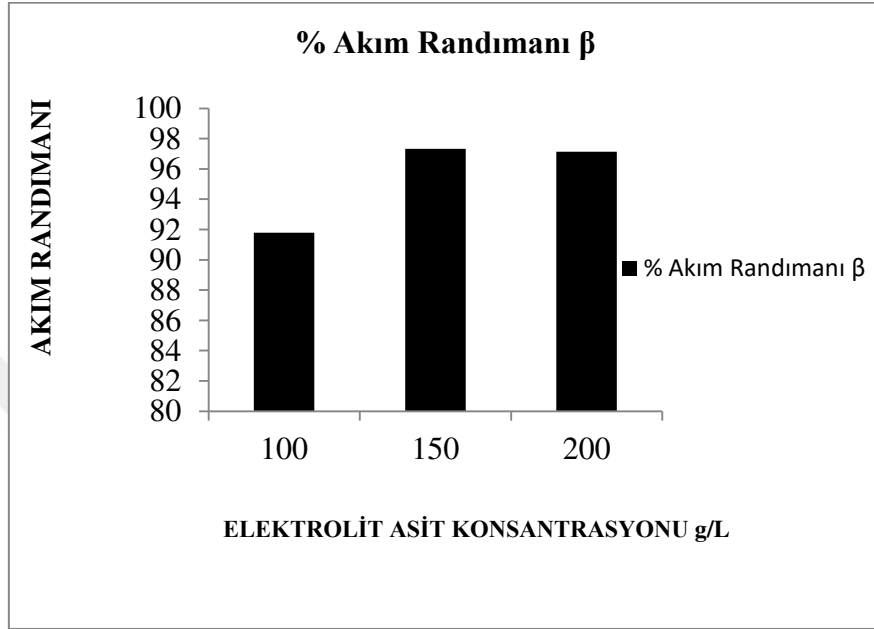
Tablo 3. 2. Sıcaklığın bakır elektro kazanımına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hücre Voltajı (V_{ort})	Enerji Tüketimi (watt.saat)	Akım Randımanı (%)	Verim (%)	Safılık (%)	Katot Yüzey Morfolojisi
25	1,59	5,09	97,14	98,57	96,39	Seyrek, dentritik
35	1,15	3,75	97,08	98,61	96,37	Küresel
50	0,77	2,40	97,19	98,68	96,58	Kompakt, eşdeğer taneler

3.1.4. Elektrolit Asit Konsantrasyonunun Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi

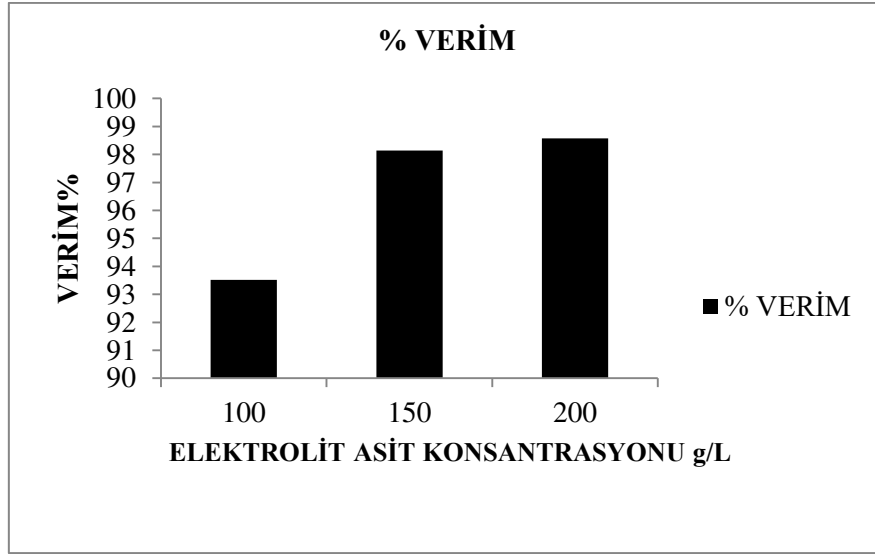
Elektro rafinasyon deney düzeneğinde elektrik akımının devredeki dolaşımının tamamlanması amacıyla kullanılan ve elektrotların içerisine batırıldığı iletken çözelti olan elektrolit çözeltisinin (bakır sülfat ve sülfürik asit) farklı asit konsantrasyon değerlerindeki etkisini görmek üzere düşük, orta ve yüksek (100/150/200 g/L H_2SO_4) asit

konsantrasyonlarında 3 adet deney yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elektrolit asit konsantrasyonunun akım randımanı, verim, katot bakır saflığı ve enerji sarfiyatına etkileri sırasıyla Şekil 3.20 – 3.21 – 3.22 ve 3.23’te verilen grafiklerde gösterilmiştir.



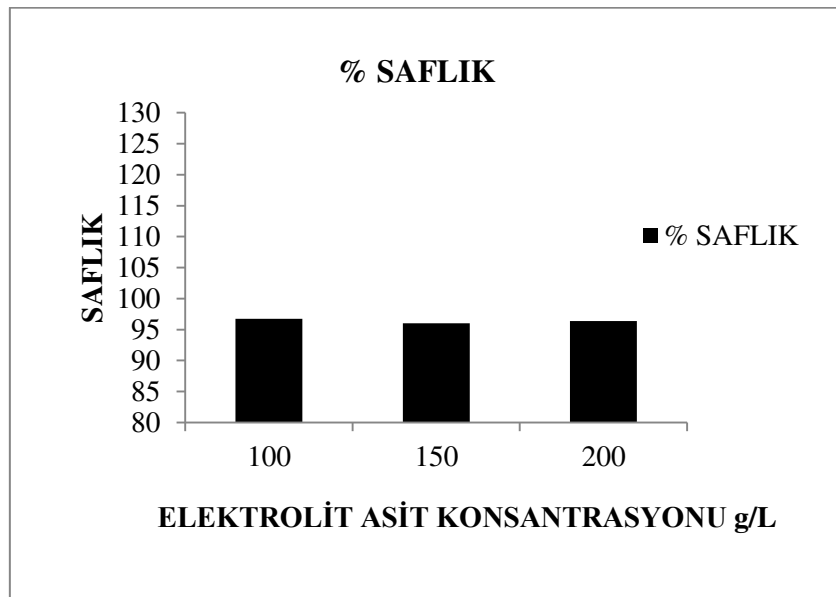
Şekil 3. 20. Elektrolit asit konsantrasyonunun (100-150-200 g/L H₂SO₄) akım randımanına etkisi

Düşük asit konsantrasyonunda hesaplanan % akım randımanının, istenilen değerlerin altında olduğu ve asit konsantrasyonunun arttırılmasıyla daha yüksek akım randımanı değerlerinin elde edildiği Şekil 3.20’te görülmektedir. 100 g/L H₂SO₄ içeren elektrolit çözelti kullanılan deneyde akım randımanı değeri %91 iken, 150 ve 200 g/L H₂SO₄ konsantrasyonundaki elektrolit çözeltileri ile yapılan deneylerde bu değerler %97 olarak hesaplanmıştır.



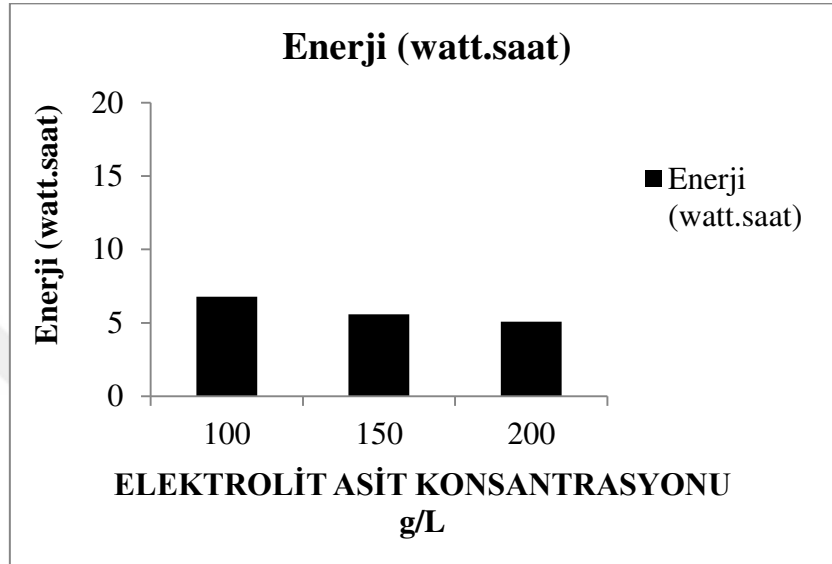
Şekil 3. 21. Elektrolit asit konsantrasyonunun (100-150-200 g/L H_2SO_4) verime etkisi

Elektrolit asit konsantrasyonunun deney verimine etkisi incelendiğinde 150 ve 200 g/L H_2SO_4 konsantrasyonlarında %98 verim ile bakır geri kazanımı gerçekleştirilirken, 100 g/L H_2SO_4 konsantrasyonuna sahip elektrolit çözeltisi kullanıldığında ise %93 verim ile daha düşük sonuç elde edilmiştir. Şekil 3.21’de elde edilen bulgulara göre yüksek asit konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda daha yüksek verim ile katot yüzeyinde bakır toplanılabileceği görülmüştür.



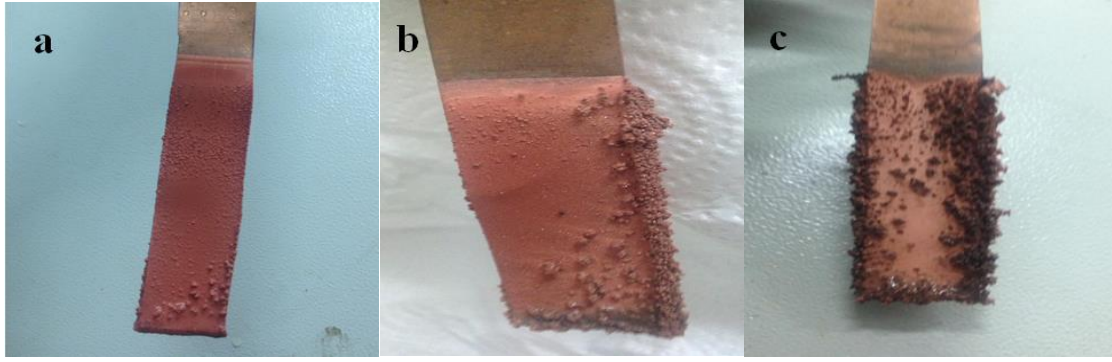
Şekil 3. 22. Elektrolit asit konsantrasyonunun (100-150-200 g/L H_2SO_4) verime etkisi

Farklı asit konsantrasyonlarına (100-150-200 g/L H_2SO_4) sahip elektrolit çözeltileri ile yapılan elektro rafinasyon deneylerinin, katot yüzeyine toplanan bakır tozunun saflığına olan etkisi incelenmiş ve tüm deneylerde biriktirilen bakır tozunun saflık değerlerinin aynı sonuçlara sahip olduğu Şekil 3.22’de (%96 saflıkta) görülmüştür.



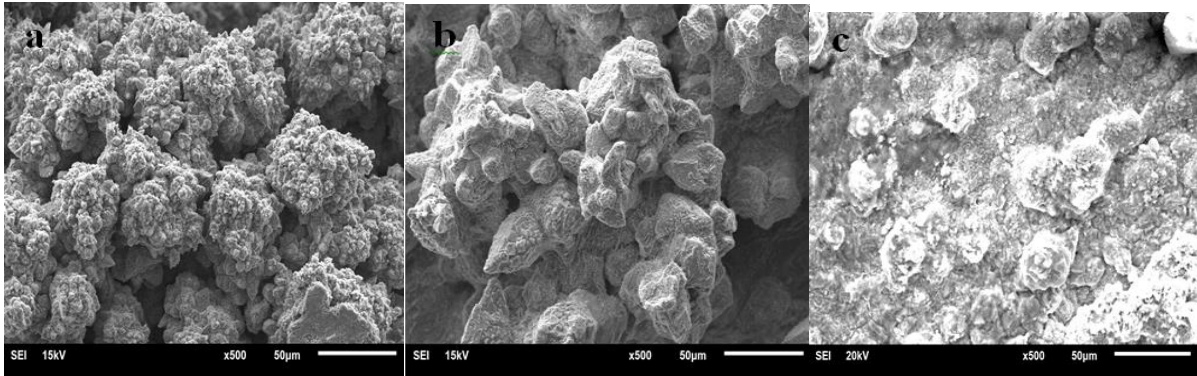
Şekil 3. 23. Elektrolit asit konsantrasyonunun (100-150-200 g/L H_2SO_4) harcanan enerjiye etkisi

Şekil 3.23’te elektrolit asit konsantrasyonunun harcanan enerji miktarlarına olan etkisi görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda düşük asit konsantrasyonunda (100 g/L H_2SO_4) sistemin ihtiyacı olan enerji miktarının 6,7 watt.saat olarak bulunurken daha yüksek asit konsantrasyonlarda (150-200 g/L H_2SO_4) enerji sarfiyatının değeri ortalama 5,3 watt.saat olarak bulunmuştur. Kenzhebayen’in çalışmasında asit konsantrasyonundaki artışın sistemdeki gerilimin ve harcanan enerji miktarının azalmasına sebep olduğu görülmüştür (Kenzhebayen, 2011).



Şekil 3. 24. A) 100 g/L H_2SO_4 , b) 150 g/L H_2SO_4 , c) 200 g/L H_2SO_4 Elektrolit asit konsantrasyonlarında katot makro yüzey morfolojisi

Elektrolit çözeltisinin asit konsantrasyonu elektrolitik bakır tozlarının morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Şekil 3.24’de farklı asit konsantrasyonlarında biriktirilen elektrolitik bakır tozlarının makro yüzey morfolojisi görülmektedir. Deney sonundaki katot yüzeylerinin görüntüleri incelendiğinde düşük asit konsantrasyonunda biriken bakır tozlarının daha yüksek asit konsantrasyonlarda biriken bakır tozlarına göre daha ince taneli ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Elektrolitteki asit konsantrasyonu arttıkça tozların daha iri taneli ve daha dallı bir morfolojik yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 25. a) 100 g/L H_2SO_4 , b) 150 g/L H_2SO_4 , c) 200 g/L H_2SO_4 elektrolit asit konsantrasyonlarında katot yüzeyi SEM analizi (x500 büyütme)

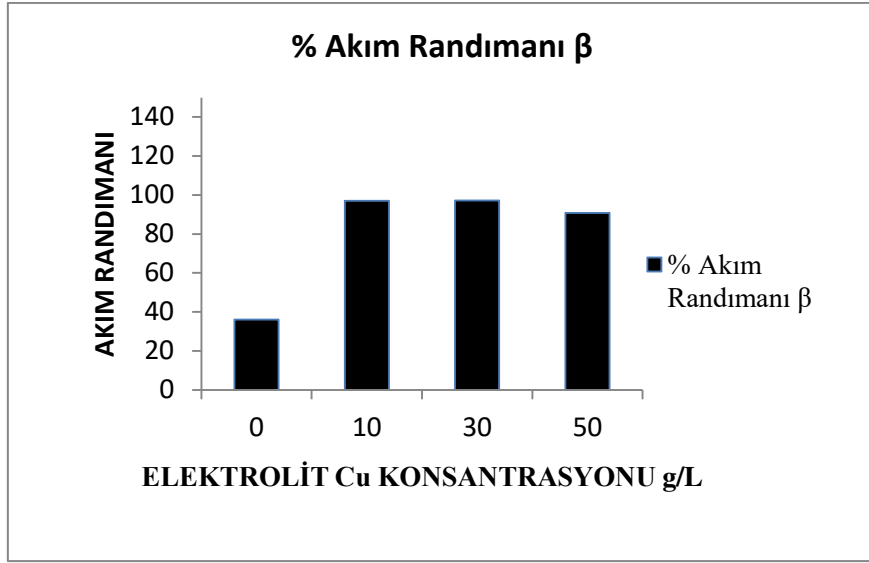
Şekil 3.25’ de verilen SEM analiz sonuçları incelendiğinde daha düşük asit konsantrasyonuna sahip elektrolitten üretilen tozlar kompakt ve mısır koçanına benzer morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Elektrolit asit konsantrasyonunun elektrolitik bakır tozu kazanımına etkisinin genel sonuçları Tablo 3.3’te sunulmuştur.

Tablo 3. 3. Elektrolit asit konsantrasyonunun bakır elektro kazanımına etkisi

Elektrolit Asit Konsantrasyonu (g/L H ₂ SO ₄)	Hücre Voltajı (V _{ort})	Enerji Tüketimi (watt.saatt)	Akım Randımanı (%)	Verim (%)	Saflık (%)	Katot Yüzey Morfolojisi
100	1,94	6,79	91,78	93,51	96,74	Kompakt, küresel eş taneli yapı
150	1,72	5,58	97,33	98,15	96,03	İri taneli
200	1,59	5,09	97,14	98,58	96,39	dentritik

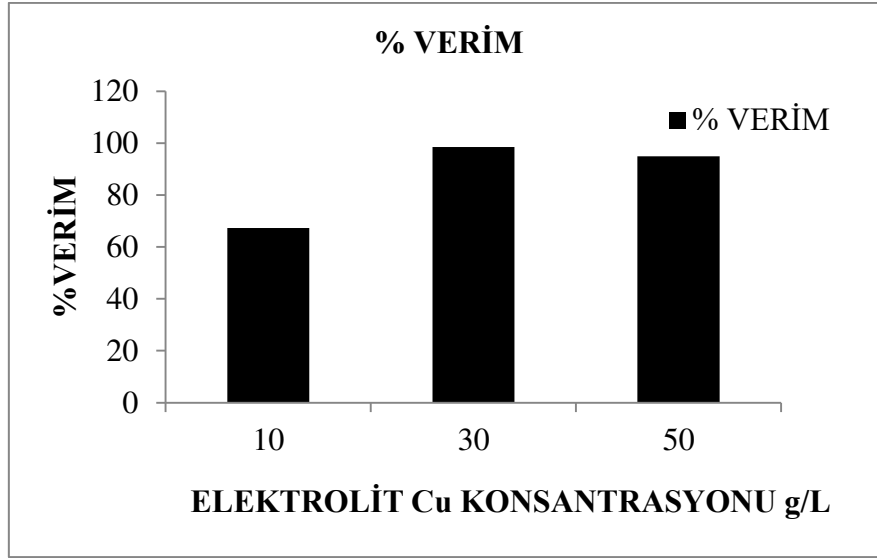
3.1.5. Başlangıç Elektrolit Bakır Konsantrasyonunun Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi

Elektro rafinasyon (elektro anodik liç) deneylerinde kullanılan elektrolit çözeltisinin (100-200 g/L H₂SO₄+ 0-50 g/L Cu²⁺) bakır konsantrasyon içeriği önemli parametrelerden biridir. Elektrolitteki bakır miktarının artması ile toplanan bakırın yapısı ve kimyasal bileşimi iyileştiği görülmektedir. Bakır konsantrasyonunun artması ile daha yüksek akım randımanı ve daha düşük enerji sarfıyatı gerçekleşmiştir. Şekil 3.26'da elektrolit bakır konsantrasyonunun akım randımanına etkisi gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 10-30 g/L Cu²⁺ içeren elektrolit çözeltisi ile yapılan deneylerin sonuçlarında akım randımanı en yüksek değerlere ulaşmıştır. Ehsani'nin yapmış olduğu çalışmada, elektrolit çözeltisinin bakır konsantrasyonundaki artışının, akım randımanını belirli ölçüde arttırdığı ve hücre potansiyel farkını ve enerji tüketimini azalttığı görülmüştür (Ehsani, 2014). Bakır içermeyen elektrolit çözeltisinde akım randımanın en düşük değere sahip olduğu ve yüksek bakır içeren (50g/L Cu²⁺) elektrolit çözeltisinde ise akım randımanında 10-30 g/L bakır içeriğine kıyasla %7 oranında azalma olduğu görülmüştür.



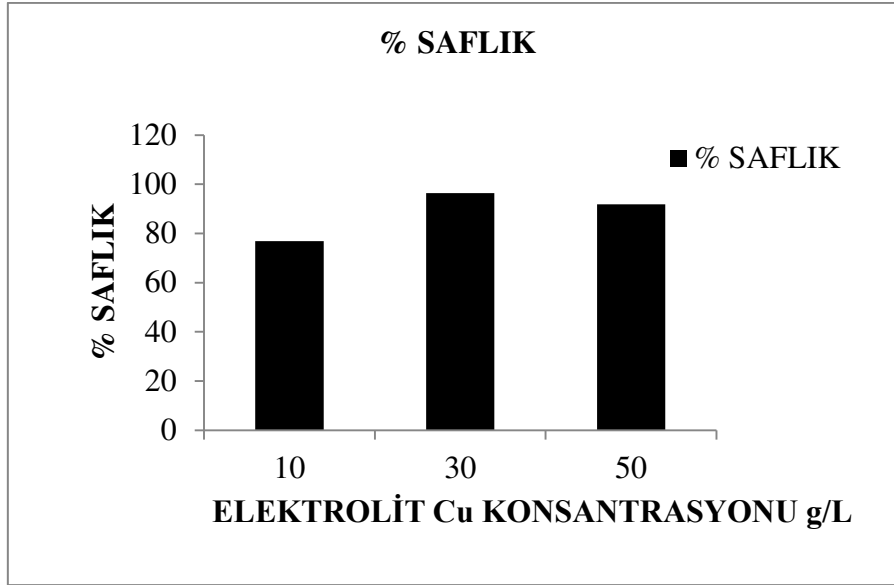
Şekil 3. 26. Farklı başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonlarının (0-10-30-50 g/L Cu^{2+}) akım randımanına etkisi

Anottan çözünen bakırın katot yüzeyinde yüksek saflıkta toplanma verimi incelendiğinde en uygun elektrolit bakır konsantrasyonunun 30 g/L olduğu Şekil 3.27’de görülmektedir. Bakır içermeyen elektrolit çözeltisiyle yapılan deneyde anottan çözünen bakırın katot yüzeyinde tutunamadığı ve şlam olarak elektrolit dibine çöktüğü gözlemlenmiştir. Bu sebeple, deney verimi ve katot yüzeyinde toplanan elektrolitik bakır tozunun saflığı, 0 g/L Cu^{2+} içeren sülfürik asit çözeltisiyle yapılan deney sonucunda hesaplanamamıştır. Güzeyin çalışmalarından elde ettiği sonuçlara göre elektrolit bileşiminde artan bakır konsantrasyonu, redüksiyonu hedeflenen metal iyonunun katoda yakın bölgedeki artışının sonucu olarak akım veriminin yükseldiği belirtilmiştir (Güzey, 2009).



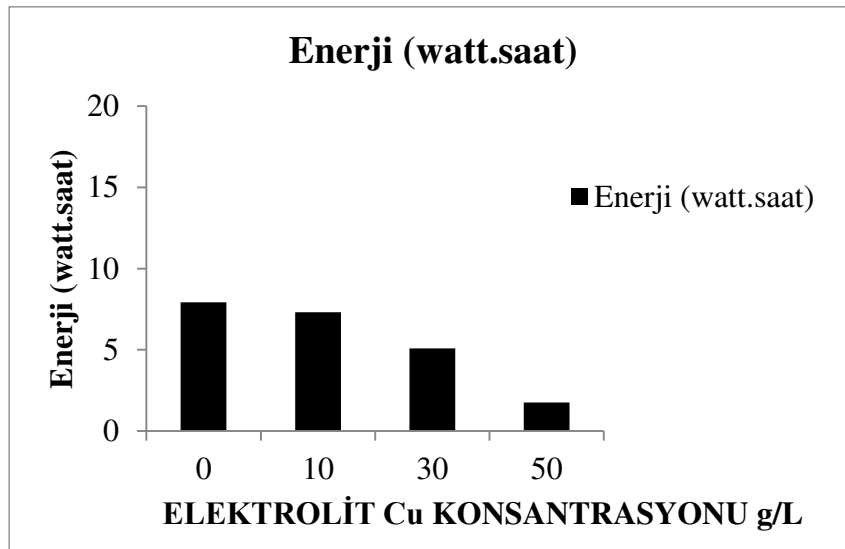
Şekil 3. 27. Farklı başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonlarının (10-30-50 g/L Cu^{2+}) verime etkisi

Başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonunun katot yüzeyinde toplanan elektrolitik bakır tozu saflığına etkisi Şekil 3.28’de gösterilmiştir. En yüksek değerin %96 saflıkta bakır tozu üretimi elde edilen 30g/L Cu^{2+} içeren elektrolit çözeltisiyle yapılan deney olduğu görülmüştür. Düşük başlangıç bakır konsantrasyonuna (10 g/L Cu^{2+}) sahip çözeltide üretilen bakır tozunun saflığı istenilen değerin altında olduğu (%76), aynı şekilde yüksek başlangıç bakır konsantrasyonuna (50 g/L Cu^{2+}) sahip çözeltide üretilen tozların ise 30g/L Cu^{2+} içeren çözelti ile yapılan deney sonucuna göre daha düşük saflıkta (%91) elektrolit bakır tozu üretimi gerçekleştiği görülmüştür.



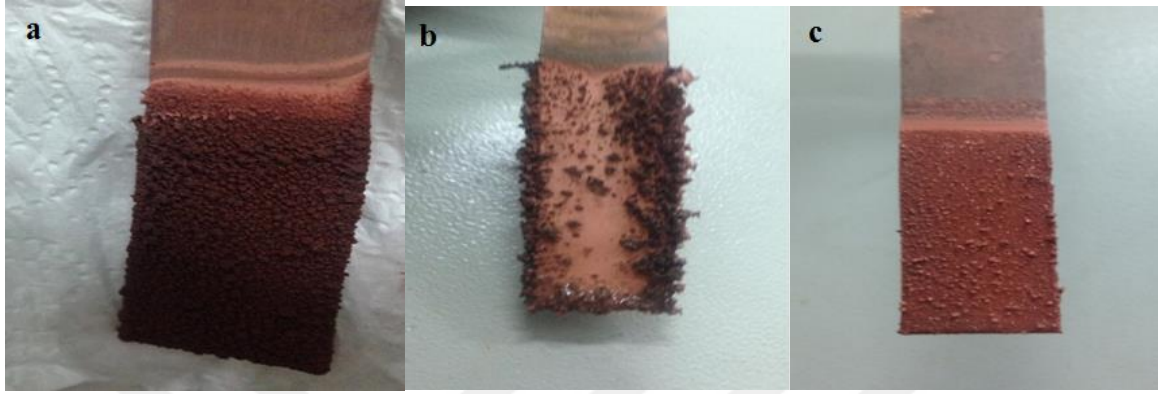
Şekil 3. 28. Farklı başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonlarının (10-30-50 g/L Cu^{2+}) katot saflığına etkisi

Başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonunun artmasıyla sistemin ortalama voltaj değerinde ve dolayısıyla harcanan enerji miktarında düşüş olduğu Şekil 3.29'da gösterilmektedir. Bakır içermeyen elektrolit çözeltisi ile harcanan enerji miktarı 50 g/L Cu^{2+} içeren elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneyde harcanan enerji miktarından yaklaşık 7 kat daha fazla olduğu hesaplanmıştır.



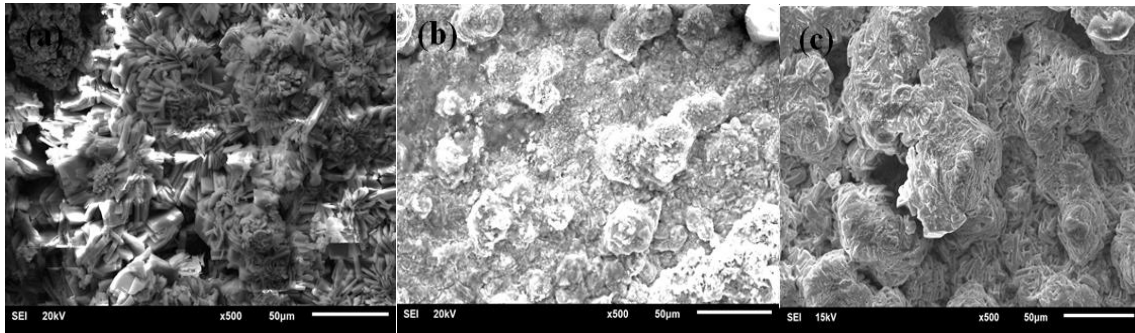
Şekil 3. 29. Farklı başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonlarının (0-10-30-50 g/L Cu^{2+}) enerji tüketimine etkisi

Şekil 3.30’da farklı başlangıç bakır konsantrasyonlarında üretilen bakır tozlarının katot yüzeyi üzerindeki görüntüleri verilmektedir. Elektrolitteki bakır konsantrasyonu arttıkça daha ince ve eş taneli bakır tozu elde edilmiştir.



Şekil 3. 30. a) 10 g/L Cu^{2+} , b) 30 g/L Cu^{2+} , c) 50 g/L Cu^{2+} başlangıç bakır konsantrasyonuna sahip elektrolitin katot yüzeyine etkisi

Düşük bakır içeren elektrolit çözeltisinden elde edilen bakır tozlarının iğnemsî yapıya sahip olduğu ve bakır yoğunluğundaki artışın, daha küresel ve eş büyüklükteki yapıda tanelerin oluşumunu desteklediği sonucuna Şekil 3.31’teki katot yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri incelenerek ulaşılmıştır.



Şekil 3. 31. a) 10 g/L Cu^{2+} , b) 30 g/L Cu^{2+} , c) 50 g/L Cu^{2+} elektrolit bakır konsantrasyonlarında katot yüzeyi SEM analizi

Akım yoğunluğu, sıcaklık ve elektrolit asit konsantrasyonu parametreleri sabit tutularak farklı başlangıç elektrolit bakır konsantrasyonlarında yapılan deneylerin analizlerinden elde edilen sonuçların değerleri Tablo 3.4 ‘de sunulmuştur.

Tablo 3. 4. Elektrolit bakır konsantrasyonunun bakır elektro kazanımına etkisi

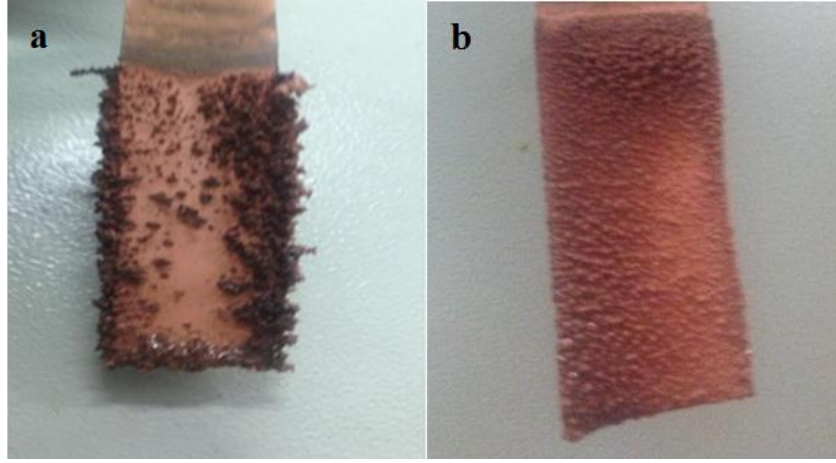
Elektrolit Bakır Konsantrasyonu (g/L Cu ²⁺)	Hücre Voltajı (V _{ort})	Enerji Tüketimi (watt.saat)	Akım Randımanı (%)	Verim (%)	Saflık (%)	Katot Yüzey Morfolojisi
0	2,02	7,93	36,07	-	-	(birikme gerçekleşmedi)
10	2,05	7,31	97,01	67,33	76,85	küresel
30	1,59	5,09	97,14	98,58	96,39	dentritik
50	0,95	1,76	90,75	94,99	91,84	İnce eş taneli

3.1.6. Elektrolit Katkı Malzemelerinin Elektro-Anodik Liç ile Bakır Kazanımına Etkisi

Bu çalışmada, elektrolit çözeltisine eklenen organik katkı malzemelerinin (4 mg/L jelatin- 3 mg/L tiyoüre), katot morfolojisi başta olmak üzere, elektrolitik bakır tozu saflığı, akım randımanı, verim ve harcanan enerji miktarına etkileri incelenmiştir. Elektrolit katkı maddeleri organik reaktifler olup, bakır katotların fiziksel ve kimyasal özelliklerini kontrol etmek için elektrolite eklenir. Katkı maddeleri düz, homojen, ince taneli, yoğun ve yüksek saflıkta bakır katot oluşumuna yardımcı olmaktadır (Muhlar, T.A., 2011).

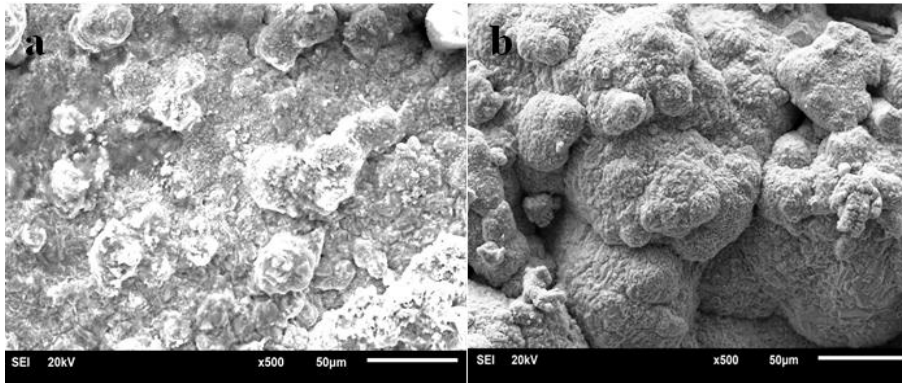
Bakır elektro rafinasyon ve elektro kazanımında yaygın olarak kullanılan jelatin ve tiyoüre, daha düzgün, eş taneli ve homojen özelliklere sahip elektrolit bakır tozu üretimine yardımcı olmaktadır (Muresan, 2000). Jelatin tutkal görevi gören ince bir film oluşturarak bakırın katotta bağlanmasını sağlamaktadır (Yu vd., 2008). Genel anlamda jelatin, bakırın katot yüzeyine homojen ve düzgün bir şekilde bağlanmasını sağlar ve elektrolit bakır morfolojisinde ince kristalli sert bir yapı oluşturmaktadır. Tiyoüre ise ve katot yüzeyindeki sivri uçları ve çukurları izole ederek jelatinin oluşturduğu yan etkileri ortadan kaldırmaya yardımcı olur (Bor, 1989; Arslan ve Arın, 2010).

Şekil 3.32’da organik katkı malzemelerinin (4 mg/L jelatin- 3 mg/L tiyoüre) varlığının, katot yüzeyinde biriken bakır tozlarının morfolojisi üzerinde olumlu yöndeki etkileri görülmektedir. Katkı malzemelerinin kullanıldığı deneyde (Şekil 3.32 b) katot yüzeyi üzerinde homojen ve eş taneli küresel yapıda bakır tozu birikimi gerçekleştiği görülmüştür.



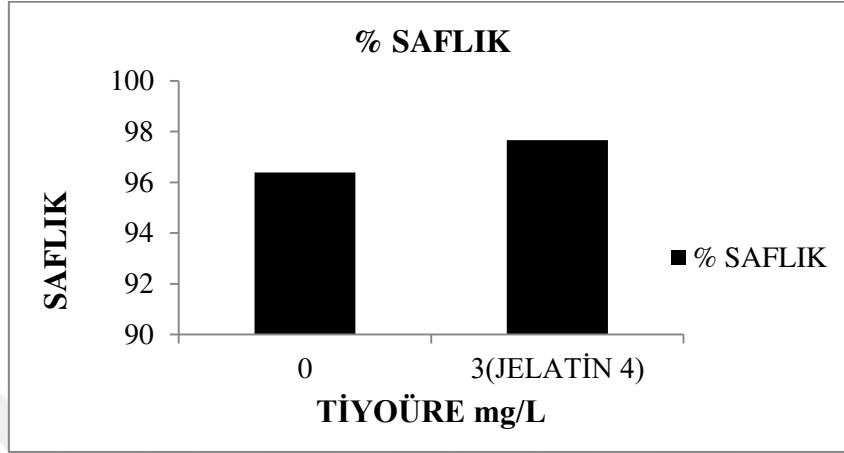
Şekil 3. 32. A) organik katkı malzemesi yokken, b) 4 mg/L jelatin – 3 mg/L tiyoüre varlığında katot morfolojileri

Şekil 3.33'te bakır yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde jelatin ve tiyoüre varlığında toz morfolojisinin daha sıkı ve küresel yapıda biriktiği görülmüştür. Muresan'ın çalışmasına göre elektrolitteki katkı malzemelerinin etkisiyle üretilen tozun morfolojik yapısında iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. Bakır elektro rafinasyon ve elektro kazanım yöntemlerinde yaygın olarak kullanılan jelatin ve tiyoüre, daha düzgün, eş taneli ve daha homojen özelliklere sahip elektrolitik bakır tozu üretimine katkı sağlamaktadır (Muresan, 2000). Yüksek akım yoğunluklarında, katot, dendritler ve nodüller oluşturmaktadır. Elektrolit katkı maddesi konsantrasyonunun uygun şekilde kullanılmasıyla, oldukça yüksek akım yoğunluklarında dahi kompakt bir morfolojinin gözlemlenebilmektedir (Muhlare, 2011).



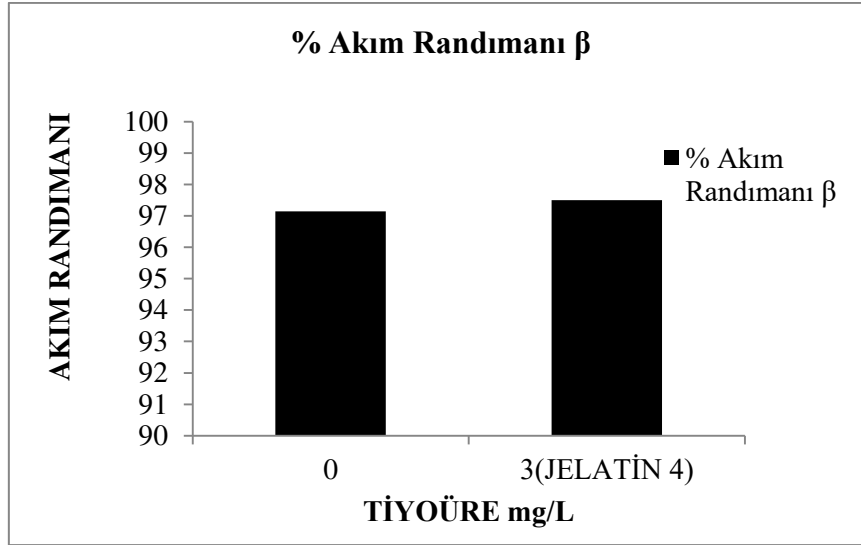
Şekil 3. 33. a) organik katkı malzemesi yokken b) 4 mg/L jelatin- 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltilerinde katot yüzeyinin SEM görüntüleri

Katot yüzeyinde biriken bakır tozu saflığı incelendiğinde, diğer tüm koşullar sabit tutularak organik katkı malzemeleri ilavesi ile yapılan çalışmanın sonunda daha yüksek saflıkta bakır tozu üretimi gerçekleştirildiği Şekil 3.34'te gösterilmiştir.



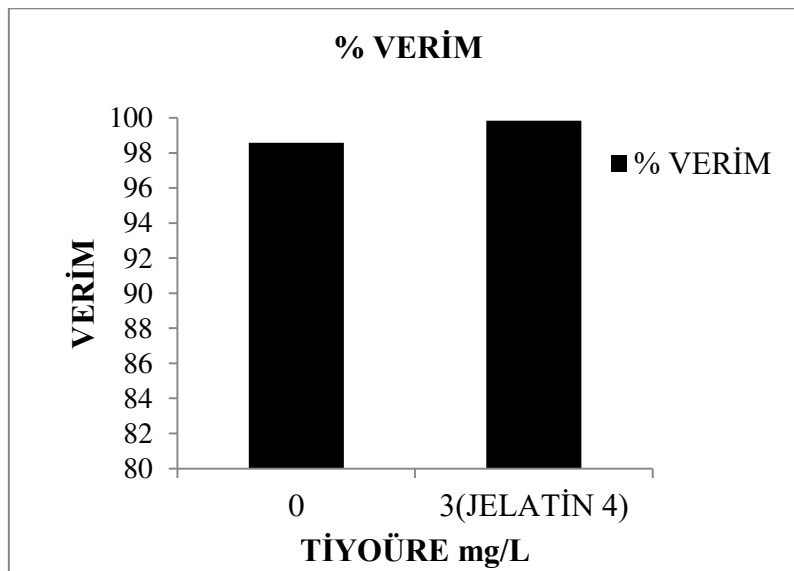
Şekil 3. 34. 4 mg/L jelatin- 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltisinin üretilen bakır tozu saflığına etkisi

Katkı malzemesi içermeyen elektrolit çözeltisi (200g/L H_2SO_4 +30 g/L Cu^{2+}) kullanılarak gerçekleştirilen deneyde akım randımanı %97,14 ve katkı malzemesi içeren elektrolitle (200g/L H_2SO_4 +30 g/L Cu^{2+} + 4 mg/L jelatin – 3 mg/L) yapılan deneyde akım randımanı değeri ise %97,5 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre elektrolite eklenen organik katkı malzemelerinin akım randımanı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı Şekil 3.35'te görülmektedir.



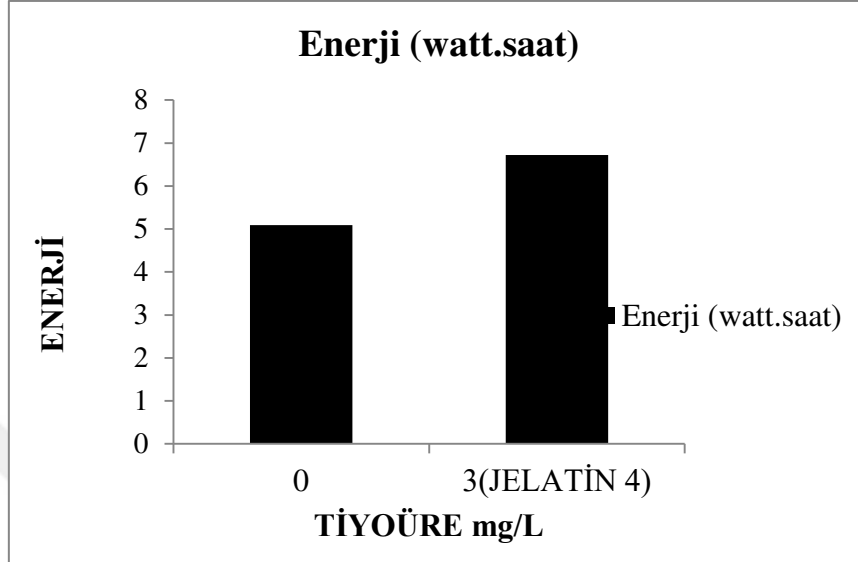
Şekil 3. 35. 4 mg/L jelatin- 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltisinin akım randımanına etkisi

İncelenen elektro rafinasyon deney parametrelerine göre elde edilen en yüksek katot yüzeyinde bakır tozu toplanma verimi organik katkı malzemelerinin ilavesiyle gerçekleşmiştir. Şekil 3.36' da tiyoüre ve jelatin varlığında verimin %99,84 gibi çok yüksek bir değere ulaştığı görülmektedir.



Şekil 3. 36. 4 mg/L jelatin- 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltisinin bakır toplanma verimine etkisi

Şekil 3.37’de elektrolit çözeltisine ilave edilen katkı malzemelerinin sistemin sarf ettiği enerji miktarında yaklaşık olarak %30 oranda artışa neden olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 37. 4 mg/L jelatin- 3 mg/L tiyoüre içeren elektrolit çözeltisinin bakır toplanma verimine etkisi

Elektrolit çözeltisine ilave edilen organik katkı malzemelerinin (4 mg/L jelatin- 3 mg/L) elde edilen bakır tozu morfolojisini iyileştirmenin yanı sıra akım randımanı, bakır toplanma verimi ve bakır tozu saflığı üzerinde de olumlu etkiler sağladığı Tablo 3.5’te verilen değerler incelendiğinde görülmektedir. Katkı malzemelerinin varlığı ile sistemin ortalama voltaj değerinde ve dolayısıyla sarfedilen enerji miktarında az miktarda artış gözlemlenmiştir.

Tablo 3. 5. Organik katkı malzemelerinin bakır elektro kazanımına etkisi

Organik Katkı Malzemesi (mg/L)	Hücre Voltajı (V_{ort})	Enerji Tüketimi (watt.saat)	Akım Randımanı (%)	Verim (%)	Saflık (%)	Katot Yüzey Morfolojisi
0	1,59	5,09	97,14	98,58	96,39	Dendritik, seyrek
4 mg/L jelatin + 3 mg/L tiyoüre	2,45	6,72	97,50	99,84	97,66	Küresel,ince taneli sıkı yapı

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada mermer kesme işleminde kullanılan ve çalışma ömrü sonunda hurdaya ayrılan elmas parçacık gömülü soket malzemelerinden, elektro anodik liç (elektro rafinasyon) yöntemi ile sentetik elmasların geri kazanımının yanında, bünyesindeki yüksek oranda bakırın, katot bakır plaka üzerinde elektrolitik bakır tozu olarak toplanması incelenmiştir. Bu yöntem ile belirlenen parametreler doğrultusunda uygulanan deneylerde, en yüksek verim ve en düşük enerji sarfıyatı ile bakır geri kazanımı hedeflenmiştir. Bakır toplanma verimi ve harcanan enerji miktarının yanı sıra elde edilen elektrolitik bakır tozunun kimyasal olarak yüksek saflığa (%Cu) ve eş taneli, kompakt bir morfolojik yapıya sahip olması, akım randımanının yüksek değerlere ulaşması, üretim kalitesi için önemli bir yere sahiptir. Bu hedefler doğrultusunda elektro anodik liç deney parametrelerinden; akım yoğunluğu, sıcaklık, elektrolit bakır konsantrasyonu, elektrolit asit konsantrasyonu ve organik katkı malzemelerinin etkilerini görmek amacıyla literatür araştırması sonucunda belirlenen değerler ile bir takım deneyler gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneylerden elde edilen bulguların analiz ve hesaplamaları incelenerek, ulaşılan sonuçlar maddeler halinde kısaca aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

Düşük akım yoğunluklarında (50 ve 100 A/m²) harcanan enerji miktarının düşük olması avantajına karşın akım randımanı, elektrolitik bakır saflığı (%Cu) ve verimin istenilen değerlere ulaşmaması ve üretim hızının düşük olması gibi önemli parametrelerde dezavantaj sağladığı görülmüştür.

Düşük akım yoğunluklarında (50 ve 100 A/m²) katot üzerinde biriken bakır miktarı olan teorik toplanma veriminin düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Akım yoğunluğu arttıkça (150-200-250 A/m²), akım randımanı, elektrolitik bakır saflığı (%Cu) ve bakır toplanma verimi değerlerinde istenilen sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Akım yoğunluğunun daha yüksek değerde (500 A/m²) olduğu çalışmada ise akım randımanında %10 'luk bir azalma gözlemlenmiş ve sarf edilen enerji miktarında ciddi bir artış olmasından dolayı optimum akım yoğunluğu değerinin dışına çıkıldığı anlaşılmıştır.

Akım yoğunluğunun üretim miktarına etkisi laboratuvar çalışmalarında incelenmiş ve literatürdeki veriler ile karşılaştırılmıştır. Akım yoğunluğunun katotta toplanan metal miktarını olumlu etkilediği, yani akım yoğunluğunu arttırarak daha fazla miktarda bakır elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür.

Elektrolit sıcaklığının deney sonuçlarına etkilerini görmek adına 25-35-50°C de olmak üzere 3 adet çalışma yapılmış ve sıcaklık artışı ile elektrolitik bakır morfolojisi üzerinde olumlu etkiler olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda daha kompakt ve eş tanelerin oluşumu gözlemlenmiştir.

Sıcaklığın en önemli etkilerinden biri de sistemin ihtiyacı olan enerji miktarını düşürmesidir. 50°C sıcaklığında elektrolit çözeltisine kıyasla oda sıcaklığında hücre voltajının yaklaşık olarak 2 kat daha fazla değere (0,77-1,59 V) sahip olduğu ve dolayısıyla enerji sarfıyatının da yaklaşık olarak 2 kat daha fazla (2,40-5,09) değere sahip olduğu görülmüştür. Bunun yanında akım randımanı, verim ve saflık değerlerinde birbirlerine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Elektrolitik asit konsantrasyonu (100-150-200 g/L H₂SO₄) etkileri incelendiğinde, 100g/L H₂SO₄ içeren elektrolit çözeltisi ile çalışıldığında akım randımanının %91 ile 150-200 g/L H₂SO₄ içeren elektrolit çözeltilerine göre %6 daha düşük değerde olduğu görülmüştür. Asit konsantrasyonunun artmasıyla üretilen bakır tozlarının daha dendritik ve iri taneli morfolojik yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Düşük asit konsantrasyonu, elektrolitik bakır tozunun toplanma verimine olumsuz etkiye yol açmıştır. %93,5 değerinde elde edilen verim daha yüksek asit konsantrasyonlarından elde edilen verime kıyasla %5 daha düşüktür.

Enerji sarfıyatı kıyaslandığında ise asit konsantrasyon değerlerinin belığın bir etkiye yol açmadığı gözlemlenmiştir.

0-10-30-50 g/L Cu²⁺ konsantrasyonlarına sahip elektrolit ile yapılan çalışmaların sonuçlarına bakıldığında, bakır içermeyen (0 g/L Cu²⁺) elektrolit çözeltisi kullanıldığında, katot plaka üzerinde bakır tozlarının tutunamadığı ve katot yüzeyinden koparak tekrar çözeltiye geçtiği gözlemlenmiştir.

10 g/L Cu²⁺ içeren çözeltide katot yüzeyinde metalik tozların tutunması daha iyi olmakla birlikte bakır toplanma verimi istenilen değerlere ulaşamamıştır (%67,33). Biriken bakır tozlarının saflığının (%Cu) %67 olması düşük bakırlı elektrolitin bu çalışma için uygun parametre olmadığını göstermektedir.

Yüksek bakır içeriğine sahip çözeltide (50g/L Cu²⁺), 30 g/L Cu²⁺ içeren çözeltiye göre akım randımanında %7, verimde %4 ve saflık değerinde %5 daha az değerlerde sonuç elde edilmiştir.

Yüksek bakır içeriğinin avantajları ise; tüketilen enerji miktarının daha az olması ve eş taneli yapıya sahip bakır tozlarının üretilmesidir.

30g/L elektrolit bakır içeriğinde yapılan çalışmanın sonuçlarına bakılırsa, akım randımanı verim ve saflık değerlerinde en yüksek sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür. Optimum bakır miktarının 30g/L olduğu sonucuna varılmıştır.

Organik katkı malzemelerinin (3 mg/L tiyoüre + 4 mg/L jelatin) katot yüzeyi ve SEM görüntüleri incelendiğinde bakır tozu morfolojisi üzerine önemli derecede olumlu etkiye sahip olduğu görülmüştür. Küresel, ince ve eş taneli kompakt yapıda elektrolitik bakır tozu üretimi gerçekleştirilmiştir.

Elektrolite ilave edilen 3 mg/L tiyoüre + 4 mg/L jelatin ile bakır toplanma veriminde %99,84 ile en yüksek seviyeye ulaşarak üretim kalitesini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Akım randımanı ve saflık değerlerinde belirgin bir etki görünmezken enerji tüketimini bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir.

5.KAYNAKLAR

- Akdağ, M., 1986. Ekstraktif metalürji: -Hidrometalürji ve Uygulamalar, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi, 246.
- Akpanbayev, Rinat S., Mishra, B., Baikonurova, Aliya O., Ussoltseva, Galina A. ve Kurbatov, Andrey P., 2013. Features of The Electrolytic Copper Powder Deposition in the Presence of Polyols, International Journal of Electrochemical Science, 8, 3150-3159.
- Aksoylu, B., 2003. Yüksek Akım Yoğunluklarında Bakır Rafinasyon Elektrolizi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aktaş, S., 2011. A Novel Purification Method for Copper Sulfate Using Ethanol, Hydrometallurgy, 106, 3-4, 175–178.
- Altunbaşak T., Kul M. ve Karakaya İ., 2017. Collection of Metal Powders From Recycled Hard Particle Embedded Composite Cutting Tools, The Electrochemical Society, 77,11, 1035-1041.
- Alver, Ü., 2016. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Laboratuvar Föyü, Elektroliz Yöntemi ile Metal Saflaştırma ve Geri Kazanımı.
- Biswas, A. K., ve Davenport, W. G., 1980. Extractive Metallurgy of Copper, 1-20.
- Bor, F. Y., 1989. Ekstraktif Metalürji Prensipleri Kısım II, 445-461, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu.
- Bulatovic, S. M. 2007. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, 1, Flotation of Sulphide Ores, Elsevier Science and Technology Books, 458.
- Cankut, S., 1973. Bakır, Ekstraktif Metalürji Uygulaması, Rabak Elektrolitik Bakır ve Mamulleri A.Ş., Dağ Matbaacılık, İstanbul, 198.
- Canpolat, G., 2016. Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakırın Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Celep, O., Aydın, G. ve Karakurt, I., 2016. Diamond Recovery From Waste Sawblades: A preliminary investigation, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 227,6, 917–921.
- Cooper, F. D., 1968. Copper Hydrometallurgy, US Department Of the Interior, Bureau of Mines, USA.
- Cöcen, Ü., MMM 3013 Kimyasal Metalürji (ders notları), Dokuz Eylül Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği.

- Çalışkan, B., 1996. Bakır Elektrolizinde Paslanmaz Çelik Katot Üzerinde Toplanan Bakıra Yüzey Aktifleştiricilerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çelik, E., 2009. Elmaslı Kesici Takımlarda Alternatif Bağlayıcılar, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elâzığ.
- Davenport, W., G., Schlesinger, M., E., King, M., J. ve Sole, C., K., 2002. Extractive Metallurgy of Copper, Forth Edition, Amsterdam, Boston, Elsevier, 452.
- Duman, İ., 2002. Demir Dışı Ders Notları, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi.
- Deveci, H., 2005. Metalürji, Yayınlanmamış Ders Notları, KTÜ, Trabzon.
- Deng, T., ve Chen, J. 1991. Treatment of Oxidised Copper Ores with Emphasis on Refractory Ores. Mineral Process Extraction Metallurgy, 7, 175–207.
- Ertürk, S., 2002. Yüksek Konsantrasyonlu Gümüş Çözeltilerinden Elektroliz Alternatifi Olarak Sementasyon, Bitirme Ödevi, İ.T.Ü., Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Ehsani, A., 2014.” E-atıkların Liçinden Elde Edilen Çözeltilerden Bakırın Elektroliz ve Çöktürme ile Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Ergün, M. ve Sönmez, Şeref M., 2016. Recovery of Metals From Solutions Obtained by Cutting Tool Recycling, 18. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Haziran, İstanbul, Bildiriler Kitabı: 355-358.
- Figueroa, M., Gana, R., Kattan, L. ve Parodi, A., 1994. Direct Electrefining of Copper Scrap Using A Titanium Anode- Support System in A Monopolar Cell, Journal of Applied Electrochemistry 24,206-211.
- Gürmen, S., Emre, M., Timur, S., ve Arslan C., 2003. Copper Refination Electrolysis at High Current Densities, Scandinavian Journal of Metallurgy, 54,2,40-44.
- Güzey, G., 2009. Elektrometalurjik Yöntemle Metalik Bakır ve Bakır-Kalay Alaşım Tozlarının Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Ghosh, A. ve Ray, H. S., 1991. Principles of Extractive Metallurgy, New Age International.
- Habashi, F., 2014. “Handbook of Extractive Metallurgy” 2, Primary Metals, Secondary Metals, Light Metals, Canada, 498.

- Hait, J., Jana, R. K. ve Sanyal, S. K., 1991. Processing of Copper Electrowinning Anode Slime, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 118, 4, 240-249.
- Hughes, F.H., 1980. The Early History of Diamond Tools, Industrial Diamond Review, November, 405-407.
- Jergensen, G., V., 2009. Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology, Society of Mining Metallurgy & Exploration, 2,4,30-37.
- Kartal, L., 2019. Sülfürlü ve Oksitli Bileşiklerden Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Bakır ve Alaşımlarının Direkt Sentezi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kalliomaki, T., Aji, Arif T., Rintala, L., Aromaa, J. ve Lundstrom, M., 2017. Models for Viscosity and Density of Copper Electrowinning Electrolytes, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 53,2, 1023-1037.
- Kirk – Othmer, 1954. Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, 4, 391 – 394, The Interscience Encyclopedia Inc., Newyork.
- Kirk-Othmer, 1978. Encyclopedia of Chemical Technology,.3rd Edition, 6, 819 – 867, John Wiley & Sons Inc., Newyork.
- Kirk-Othmer, 2006. Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed, Vol. 19. John Wiley and Sons, New York, 387-393.
- Langner, B., E., 2011. Understanding Copper: Technologies, Markets, Business, Eigenverl, Germany, 2,6,370.
- Lundblad, H., 1990. Swedish synthetic diamond scooped the world 37 years ago, Indiaqua, No. 55 ,1, 17-23.
- Metals Handbook, 1978. Properties and Selection, Non Ferrous Alloys and Pure Metals, 9th Edition, 2,239-248.
- Muhlare, T.A. ve Groot, D.R., 2011. The Effect of Electrolyte Additives on Cathode Surface Quality During Copper Electrowinning, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 111, 371-377.
- Mussina, D., 2013. İkincil Kaynaklardan Bakır Üretimi ve Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Muresan, L., Varvara, S., Maurin, G. ve Dorneanu, S., 2000. The Effect of Some Organic Additives Upon Copper Electrowinning from Sulphate Electrolytes, Hydrometallurgy, 54, 2-3, 161-169.

- Nikolic, N. D., Pavlovic, L. J., Pavlovic, M. G. ve Popov, K. I., 2007. Effect of Temperature on The Electrodeposition of Disperse Copper Deposits, Journal of the Serbian Chemical Society, 72, 12, 1369-1381.
- Paynter, J., C., 1973. A Review of Copper Hydrometallurgy, Journal Of The South African Institute Of Mining And Metallurgy, 1, 158–170.
- Uzun, E., 2015. Kalkopirit Konsantresinden Hidrometalurjik Yöntemle Katodik Bakır Üretimi, Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Karabük.
- Schlesinger, M., Davenport, W., G., E., King, M., J. ve Sole, C., K., 2011. Extractive Metallurgy of Copper, Fifth Edition, Amsterdam, Boston, Elsevier, 452.
- Skury, A.L.D., Bobrovnitchii, G.S., Monteiro, S.N., ve Gomes, C.C., 2004. Recovery of Synthetic Diamonds From Scrapped Sawblades, Separation and Purification Technology, 35, 18, 5–190.
- Tanaydın, M. 2010. Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya. 79.
- The World Copper Factbook, 2014. International Copper Study Group, Lisbon, Portugal. 1-63.
- Yu, R., Q., Liu, G., Qiu, Z., Fang, J., T. ve Yang, P., 2008. Inhibition Behavior of Some New Mixed Additives Upon Copper Electrowinning, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18, 5, 1280–1284.
- Wang, L., Zhang, Gucheng ve Ma, Fei., 2012. A study on Comprehensive Recycling of Waste Dimond Tools, Rare Metals, 31,1, 88.

ÖZGEÇMİŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimimi tamamladım. Yüksek lisans programına yine Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme ana bilim dalında 2018 yılında başladım.

