

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR ANOT ÇAMURLARINDAN SELENYUM GERİ KAZANIMI VE
RAFİNASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yasin KILIÇ

Anabilim Dalı : Mühendislikte İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

AĞUSTOS 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR ANOT ÇAMURLARINDAN SELENYUM GERİ KAZANIMI VE
RAFİNASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yasin KILIÇ
(521081015)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ağustos 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ağustos 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Servet TİMUR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)
Doç Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)

AĞUSTOS 2010

ÖNSÖZ

Bu tezin her aşamasında büyük katkıları olan, bilgi birikimini, öngörülerini, tecrübelerini, şefkatini ve sevgisini sınırsız paylaşan, yaptığımız toplantılarda büyük sabırla bize aşılamaaya çalıştığı dürüst ve çalışkan mühendis olabilme yetisi ile verdiği öğütlerle hayata daha anlamlı bakmamı sağlayan ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum çok değerli bilimadamı ve hocam Sayın Prof. Dr. Servet TİMUR'a derin minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kendi öz ablalarım gibi sevdiğim Dr. Özgenur KAHVECİOĞLU ve Ar. Gör. Güldem KARTAL'a tecrübelerini ve samimiyetlerini paylaştıkları için çok teşekkür ediyorum.

Met. Yük. Müh. Barış DARYAL ve Met. Yük. Müh. Kenan EKE'ye paylaşım ve motivasyonları için teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam süresince, laboratuvarında gülyüzleri ve destekleri için çok sevgili çalışma arkadaşlarım ve dostlarım Ar. Gör. M. İkbâl IŞIK, Met. Müh. Utku Can VAROL, Met. Müh. Mustafa T. URAL, Yük. Met. Müh. Kübra YUMAKGİL, Met. Müh. Emine BAKAN ve çalışma grubumdaki tüm arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Yaptığım çalışmanın birçok yerinde bulunan analiz sonuçlarını benim için tüm titizliğiyle ve sabrını yitirmeden sağlayan, çalışmamda büyük emeği olan Kimya Mühendisi Nihal CEBBAR'a, analizler için bizlere sabır gösteren ve gülyüzlülüğünü hiçbir zaman yitirmeyen Kimya Mühendisi İnci KOL'a emekleri ve sabrı için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamdaki faz analizlerimin yapılması için bana olanak sağlayan ve emeklerini esirgemeyen Ar. Gör. Önder GÜNEY'e ve Yük. Müh. Aziz GENÇ'e sabırlarından, emeklerinden ve samimiyetlerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Çalışmamda kullanılmak üzere bakır anot çamurunu temin edebilme imkanı sağlayan Met. Müh. Levent KULAÇ'a ve SARKUYSAN Elektrolitik Bakır Sanayii ve Ticaret A.Ş. firmasına sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Hayatım boyunca eğitim hayatıma yön veren, sonsuz sevgi, sabır ve sefkatlerini esirgemeyen, beni doğru adımlarla hedefe yaklaştıran, hayatım boyunca kendi canları gibi sakınan tüm doğrularım ve yanlışlarımda sonuna kadar arkamda duran, hiçbir zaman güvenlerini eksik etmeyen ve devamlı motive eden canım annem Günay KILIÇ'a, canım babam İlyas KILIÇ'a ve canımdan çok sevdiğim kardeşim Yasemin KILIÇ'a teşekkür ederim.

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca hayatımda olan, gülyüzlülüğü ile tüm günlerimin enerjisini sağlayan, hayatta karşılık beklemeden sevgisini ve şefkatini devamlı olarak sağlayan, her daim yanımda ve arkamda olan nişanım Ayşe AYPAR'a çok teşekkür ederim.

AĞUSTOS 2010

Yasin KILIÇ
(Metalurji ve Malzeme Müh.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. SELENYUM ÜRETİM PROSESİ	3
2.1 Selenyumun Birincil Üretim Prosesi.....	3
2.2 Selenyumun İkincil Üretim Prosesi.....	9
3. ANOT ÇAMURLARI VE YAPISI.....	11
3.1 Anot Çamurunun Oluşumu ve Yapısı	11
3.2 Anot Çamurunun Kimyasal Bileşimi ve İçerdiği Fazlar.....	16
4. ANOT ÇAMURLARINDAN SELENYUM KAZANIM PROSESİ VE KADEMELERİ	21
4.1 Bakırsızlaştırma Yöntemleri	23
4.1.1 Sülfatlayıcı kavurma ve çözömlendirme yöntemi.....	23
4.1.2 Sülfürik asit ile çözömlendirme yöntemi	24
4.1.3 Basınç altında sülfürik asit ile çözömlendirme yöntemi	25
4.2 Selenyum Kazanım Yöntemleri	27
4.2.1 Soda (Na ₂ CO ₃) ile kavurma yöntemi	28
4.2.2 Basınç altında alkali ortamda çözömlendirme	29
4.2.3 Sülfatlayıcı kavurma yöntemi	30
4.2.4 Islak klorürleme yöntemi	31
4.2.5 Oksitleyici kavurma ve vakum ile damıtma yöntemi.....	32
4.3 Metalik Selenyumun Kazanılması ve Rafinasyonu	33
5. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	37
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
6.1 Anot Çamurunun Hazırlanması ve Ön İşlemler	43
6.2 Anot Çamurunun Karakterizasyonu	44
6.2.1 Anot çamurunun tane boyutu analizi	44
6.2.2 Anot çamurunun içerdiği fazların tayini ve kimyasal bileşimi	44
6.3 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	46
6.4 Deneylerin Yapılışı ve Ön Deneyler	46
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	59
7.1 Bakırsızlaştırma Deneyleri Sonuçları.....	59
7.1.1 Oksijenin bakır çözömlendirme verimine etkisi	59
7.1.2 Sıcaklığın bakır çözömlendirme verimine etkisi.....	63
7.1.3 Oksijen miktarının bakır çözömlendirme verimine etkisi.....	64
7.1.4 Bakırsızlaştırma deneyleri süresince selenyumun davranışı.....	66

7.1.5	Bakırsızlaştırma işlemi kinetiğinin incelenmesi.....	68
7.2	Selenyum Çözümleme Deneyleri Sonuçları	74
7.2.1	NaOH konsantrasyonunun selenyum çözümleme verimine etkisi ...	74
7.2.2	Sıcaklığın selenyum çözümleme verimine etkisi.....	76
7.2.3	Farklı oksidanların selenyum çözümleme verimine etkisi.....	79
7.2.4	Farklı oksidan miktarının selenyum çözümleme verimine etkisi	82
7.2.5	Basıncın ve sıcaklığın selenyum çözümleme verimine etkisi.....	87
7.2.6	Selenyum çözümleme kinetiğinin incelenmesi.....	91
7.3	Selenyumun Rafinasyon ve Redüksiyon Deneyleri Sonuçları	94
8.	GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	97
	KAYNAKLAR.....	101
	ÖZGEÇMİŞ	105

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
EMK	: Elektromotor Kuvveti

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1:	Endüstriyel uygulamalarda kullanılan anot ve katodun kimyasal içeriği [1]	13
Çizelge 3.2:	Bakır anotta bulunan elementlerin elektroliz sonrasındaki dağılımı [1]	16
Çizelge 3.3:	Çalışmalardan derlenmiş anot çamurlarının kimyasal bileşim.....	17
Çizelge 3.4:	Anot çamurunda bulunan fazlar [3,4,16].....	19
Çizelge 6.1:	Deneylerde kullanılan anot çamurunun kimyasal analizi.....	46
Çizelge 6.2:	Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin sağladığı avantaj ve dezavantajlar [35,36]	48
Çizelge 7.1:	Oksitleyici ortama göre bakır çözündürme verimleri [80°C, 2 M H ₂ SO ₄ + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk, 2 L/dk Hava veya Oksijen].....	60
Çizelge 7.2:	Farklı sıcaklıklarda süreye bağlı bakır çözündürme verimleri.....	63
Çizelge 7.3:	Farklı oksijen miktarına göre süreye bağlı bakır çözündürme verimleri [2 M H ₂ SO ₄ + 0,5 ml HCl, 80 °C, 800 dev/dk, 1/5 K/S oranı].....	65
Çizelge 7.4:	Bakırsızlaştırılan anot çamurunun kimyasal bileşimi.....	74
Çizelge 7.5:	NaOH konsantrasyonuna bağlı selenyum çözündürme verimleri .	75
Çizelge 7.6:	Farklı sıcaklıklarda süreye bağlı selenyumun çözündürme verimleri [4 M NaOH, 800 dev/dk karıştırma, 180 dk, 2L/dk O ₂ debisi, 1/10 K/S oranı].....	77
Çizelge 7.7:	Farklı oksidanların etkisinde süreye bağlı selenyum çözündürme verimleri [60 °C, 4M NaOH, 800 dev/dk karıştırma, 180 dk, 1/10 K/S oranı]	80
Çizelge 7.8:	Farklı miktarda oksidanların etkisinde süreye bağlı selenyum çözündürme verimleri [80 °C, 4M NaOH, 800 dev/dk karıştırma, 180 dk, 1/10 K/S oranı]	85
Çizelge 7.9:	Farklı oksijen basıncı etkisinde süreye bağlı selenyum çözündürme verimleri [80 °C, 4M NaOH, 180 dk, 1/10 K/S oranı].....	87
Çizelge 7.10:	120°C sıcaklıkta farklı oksijen basıncı ortamlarında selenyum çözündürme verimleri [120 °C, 4M NaOH, 360 dk, 1/10 K/S oranı].....	89
Çizelge 7.11:	Na ₂ S ilavesi ile çöktürme öncesi ve sonrasında çözelti bünyesinde bulunan empürite değerleri.....	95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Sodyum karbonat kavurma prosesi akış diyagramı.....	7
Şekil 2.2:	Anot çamuruna uygulanan oksitleyici kavurma ve dore ergitme proseslerinin akış şeması [10]	8
Şekil 2.3:	Selenyumun kullanıldığı fotokopi kartuşu ve elektronik devre elemanları	9
Şekil 3.1:	Endüstriyel boyutta elektroliz hücresi.....	12
Şekil 3.2:	Elementlerin EMK (elektromotor kuvvetleri) değerleri [Volt].....	14
Şekil 3.3:	Bakır anot yapısının SEM görüntüleri ve içerdiği fazlar [19].....	18
Şekil 3.4:	Bakır anot çamurunun SEM görüntüsü ve içerdiği fazlar [16]	18
Şekil 4.1:	Anot çamurlarının değerlendirilmesi için uygulanan yöntemler [10].....	22
Şekil 4.2:	Selenyuma ait Pourbaix diyagramı [20].....	28
Şekil 4.3:	Sülfatlayıcı kavurma yönteminin proses akış şeması [8].....	31
Şekil 4.4:	Islak klorürleme yöntemi proses akış diyagramı [24,25].....	32
Şekil 6.1:	Deneylerde kullanılan anot çamurunun orjinal hali	43
Şekil 6.2:	Anot çamurunun tane boyutu dağılımı.....	44
Şekil 6.3:	Kullanılan anot çamurunun faz analizi.....	45
Şekil 6.4:	Çalışmada kullanılacak üretim prosesi akış şeması	49
Şekil 6.5:	Ön deney süresince bakır çözündürme verimi	51
Şekil 6.6:	Atmosferik koşullarda yapılan deneyler için deney düzeneği	52
Şekil 6.7:	Yüksek sıcaklık ve basınç deneylerinin yapıldığı otoklav sistemi.....	53
Şekil 6.8:	Selenyum çözünürlüğü için yapılan ön deneyin süreye bağlı çözündürme verimi.....	54
Şekil 6.9:	Kükürt kaynaklarının pH' a bağımlı oluşturduğu türleşme	55
Şekil 6.10:	Metal sülfürlerin pH' a bağımlı çözünürlükleri	56
Şekil 7.1:	Farklı oksitleyici ortamlara göre bakırın süreye bağlı çözündürme verimi değişimi.....	60
Şekil 7.2:	Bakırsızlaştırılan anot çamurunun XRD analizi.....	62
Şekil 7.3:	Farklı sıcaklıklarda bakır çözünürlük veriminin süreye göre değişimi ...	64
Şekil 7.4:	Sisteme verilen oksijen miktarlarına bağlı bakırın çözünürlük verimi ...	65
Şekil 7.5:	Farklı oksitleyici ortamlarda yapılan bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyumun çözündürme verimleri.....	67
Şekil 7.6:	Farklı sıcaklıklarda yapılan bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyum çözündürme verimleri	67
Şekil 7.7:	Farklı oksijen miktarları ile yapılan bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyum çözündürme verimleri.....	68
Şekil 7.8:	Yoğun ve küresel katı partiküllerin reaksiyon sırasında gösterdiği farklı davranışlar	69
Şekil 7.9:	Farklı sıcaklıklarda bakır çözünürlük veriminin süreye göre değişimi ...	71
Şekil 7.10:	Optimum sıcaklıkta (80°C) yapılan bakırsızlaştırma deneyine ait çözündürme verimleri sonuçlarıyla oluşturulan kinetik modele ait denklemlerin grafikleri	72

Şekil 7.11: NaOH konsantrasyonuna bağlı selenyum çözünürlük davranışı.....	75
Şekil 7.12: Farklı sıcaklıklarda süreye bağlı selenyumun çözömlendirme verimi değişimi	77
Şekil 7.13: Selenyum çözömlendirme sonrasında anot çamurunda bulunan fazlar ..	79
Şekil 7.14: Farklı oksidanların etkisinde süreye bağlı selenyum çözömlendirme verimi değişimi.....	81
Şekil 7.15: Manganın Pourbaix (Eh-pH) diyagramı [20]	83
Şekil 7.16: Farklı oksidan miktarı ilaveleri ile süreye bağlı selenyum çözömlendirme verimi değişimi	86
Şekil 7.17: 80 °C Sıcaklıkta farklı oksijen basıncı etkisinde süreye bağlı selenyum çözömlendirme verimi değişimi	88
Şekil 7.18: Sudaki oksijen çözömlürlüğünün sıcaklık ve basınçla değişimi [45].....	89
Şekil 7.19: Farklı oksijen basıncı ortamlarında süreye bağlı selenyum çözömlendirme verimi değişimi	90
Şekil 7.20: Optimum sıcaklıkta (90°C) yapılan deneylere ait çözömlendirme verimleri sonuçlarıyla oluşturulan kinetik modele ait denklemlerin grafikleri	92
Şekil 7.21: Tüm sıcaklıklarda yapılan deneylere ait çözömlendirme oranlarıyla çizilen çözömlendirme kinetiğine ait denklemin grafiğı	93
Şekil 7.22: Selenyum çözömlendirme işlemine ait Arrhenius eğrisi.....	94
Şekil 7.23: Aseton ile redüklenen kırmızı renkte amorf yapının XRD analizi.....	95
Şekil 7.24: Redükleme sonucunda elde edilen metalik selenyumun XRD analizi....	96

BAKIR ANOT ÇAMURLARINDAN SELENYUM GERİ KAZANIMI VE RAFİNASYONU

ÖZET

Bu çalışma elektrolitik bakır üretimi yapan tesislerin bir yan ürünü olan bakır anot çamurlarının içeriğinde bulunan bakırın ve selenyumun değişik koşullar ve parametreler altında kazanımının incelenmesini kapsamaktadır.

SARKUYSAN Elektrolitik Bakır Sanayii ve Ticaret A.Ş. firmasından temin edilen bakır anot çamurunun kimyasal analizi, faz analizi yapılarak yapısı incelenmiştir. Ön işlemlerden geçirilen anot çamuru çalışmanın ilk kademesi olan bakırsızlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bakırsızlaştırılan anot çamuru ise çalışmanın ikinci kademesini oluşturan selenyum çözündürme işlemine tabi tutulmuş ve bünyesindeki selenyum kazanılmıştır.

Bakırsızlaştırma deneyleri sırasında çözündürme işlemi sülfürik asit içerisinde yapılmış ve oksidan ortam, sıcaklık ve oksijen miktarı gibi bakırın çözündürme verimine etki eden parametreler irdelenmiştir.

Selenyum çözündürme deneyleri NaOH çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çözündürme deneyleri sırasında NaOH konsantrasyonu, sıcaklık, farklı oksidanlar, oksidan miktarı, sıcaklık ve basıncın selenyum çözündürme verimlerine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneylerle selenyum çözündürme işlemi için optimum parametreler belirlenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda bakırsızlaştırma işlemi için 2 L/dak. oksijen debisi ile 2M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 80°C sıcaklık, 800 dev./dak. karıştırma hızı ve 1/5 katı/sıvı oranında 2 saatlik deney süresi sonunda %93,8 verimle en yüksek verim değeri sağlanarak optimum koşullar tespit edilmiştir.

Selenyum çözündürme deneyleri sonucunda atmosferik koşullarda 2 L/dak. oksijen debisi ile 4 M NaOH çözeltisi içerisinde 90 °C sıcaklık, 800 dev./dak. karıştırma hızı ve 1/10 katı/sıvı oranında 3 saatlik deney süresi sonunda %86,78 verimle en yüksek selenyum çözündürme verim değeri sağlanarak optimum koşullar atmosferik ortam için tespit edilmiştir.

Selenyum çözündürme aşamasında denenen diğer bir parametre olan oksidan miktarı parametresi için değişik KMnO₄ ilaveleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda 80 °C sıcaklık, 800 dev./dak. karıştırma hızı, 1/10 katı – sıvı oranı ve 3 saatlik deney süresi kullanılarak oksidan miktarı için en yüksek verimin % 75,24 verimle 64 g/L KMnO₄ ilavesi ile sağlandığı bulunmuştur.

Selenyum çözündürmesi için yapılan diğer bir sistem ise basıncın ve sıcaklığın aynı anda incelendiği otoklavda gerçekleştirilen deneylerdir. Çözündürme işlemi için yapılan 120 °C sıcaklık 1/5 katı/sıvı oranı ve 14 atmosfer oksijen basıncı altında 4 M NaOH çözeltisi içerisinde 6 saatlik deney sonunda %81,35 verimle en yüksek selenyum çözündürme verimi sağlanmıştır. Deney sürelerinin uzaması, oksijen

basıncıyla beraber sıcaklığın da artırılmasıyla çözümlendirme veriminin artacağı düşünülse de teknik yetersizliklerden dolayı deneyler sonlandırılmıştır.

Son olarak, selenyum çözümlendirme işlemleri sırasında elde edilen çözeltilerden Na_2S ile rafine edilip empüriteler uzaklaştırıldıktan sonra aseton ile redüklenerek selenyumun geri kazanımı sağlanmıştır.

RECOVERY AND REFINING OF SELENIUM FROM COPPER ANODE SLIMES

SUMMARY

This study comprises the research of recovery of copper and selenium, that are found in the content of copper anode slimes as by-products of electrolytic copper refinement processes, under different conditions and parameters.

The composition of the copper anode slime, ensured from the firm named SARKUYSAN Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş., is examined with the chemical and phase analyses. After preprocesses, the copper anode slimes are subjected to decopperization process which is the first step of the study. Leaching process, the second step of the study, is implemented to decopperized anode slime for recovery of selenium from its constitution.

During the decopperization experiments, the leaching processes are performed in sulfuric acid and the effects of oxidant atmosphere, temperature and oxygen contents on the leaching efficiency are investigated.

Selenium leaching experiments were carried out by using NaOH solution. During the leaching processes, the effects of experimental parameters namely; NaOH concentration, temperature, various oxidants, oxidant content and pressure, on the leaching efficiency of selenium were examined and the optimum parameters for the selenium leaching process were determined.

According to the experimental results, determined optimum conditions for the decopperization process are; as the highest leaching efficiency value 93,8% is reached in 2M H₂SO₄ solution, at 80°C with 2 L/min oxygen flow rate, 800 rpm stirring speed, 1/5 solid-liquid ratio and with 2 hour experimental period.

After the 3 hour leaching process of selenium, optimum conditions determined for the leaching conducted at atmospheric pressure are; in 4 M NaOH solution with 2 L/min oxygen flow rate, 800 rpm stirring speed and 1/10 solid/liquid ratio at 90° C. Leaching efficiency value, 86.78%, achieved by using mentioned optimum parameters are the highest selenium recovery yields.

Experiments carried out for determining the effects of amount of oxidant, which was the other parameter studied during selenium dissolution step, with additions of different amount of KMnO₄. The best leaching efficiency value 75,24%, for the amount of oxidant is obtained at 80 °C, with 800 rpm, 1/10 solid-liquid ratio and with the addition of 64 g/L KMnO₄ during 3 hour experimental time.

Another system applied for selenium dissolution is that experiments conducted in autoclave as both pressure and temperature parameters are investigated. As a result of experimental study performed during 6 hour at 120 °C, with 1/5 solid-liquid ratio, under 14 atm. oxygen pressure in 4 M NaOH solution; the best efficiency value for the selenium dissolution is obtained as 81,35%. Although the dissolution efficiency, as considered, raises both with the extension of experimental periods and also with

the increase in temperature and oxygen pressure, experiments were terminated due to technical incompetence.

Finally, with the intention of removing the impurities, selenium was refined from the solutions generated during the selenium leaching experiments with the usage of Na_2S and then selenium recovery is achieved by the reduction with acetone.

1. GİRİŞ

Dünyanın önemli bakır rafinasyonu yapan ülkelerinden olan Türkiye’ de bakır rafinasyon elektrolizi esnasında yan ürün olarak üretilen anot çamurları halen yurt dışındaki firmalarca işlenmektedir. Çamurun işlenmesinde anlaşımlar uyarınca çoğunlukla altın ve gümüş değerleri önem arz etmektedir ve dolayısı ile selenyum, tellür gibi değerli metaller ihmal edilmektedir. Önceki yıllarda anot çamurlarının işlenmesine yönelik çalışmalar yapılmış olmasına karşın bu çalışmalarda soy metallerin geri kazanılması amaçlanmıştır. Buna karşın bu tez çalışmasında anot çamurlarının değerlendirilmesi ve ülkemizde üretimi mevcut olmayan selenyumun metalik olarak geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Anot çamurlarımızın selenyum açısından bileşimlerinin önemli bir aralıkta değişim göstermesinden dolayı pirometalurjik yöntemler yerine üretim prosesinin daha esnek dizayn edilebilirliğinden dolayı hidrometalurjik yöntemler tercih edilmiştir.

Bu tez kapsamında çalışmalar 3 aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk aşaması, bakırının giderilmesi ve bakır elektrolizinde tekrar kullanılabilir ürünler oluşturulması, ikinci aşamada bakırsızlaştırılan bu anot çamurundan selenyumun geri kazanılması ve son aşama olarak da geri kazanılan selenyumun çözeltilerinden metalik selenyum eldesi işlemleridir.

Tez çalışmasında tercih edilen çözümleme aşamalarında sıcaklık, süre, reaktif madde konsantrasyonu, çözelti pH değeri, Katı/Sıvı oranı, oksitleyici madde türü ve miktarı yanı sıra basınç parametre olarak belirlenmiş ve uygulanan aşamalarda en yüksek verim ve/veya en saf ürün eldesi optimizasyon adımlarının hedefini oluşturmuştur. Rafinasyon ve redüksiyon aşamalarında ise en basit, en ekonomik ve en verimli yöntemler amaca yönelik kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalar tekrarlı olarak yapılmış ve tüm başlangıç ve reaksiyon ara ürünlerinin bileşim ve faz dağılımları belirlenmiştir.

2. SELENYUM ÜRETİM PROSESİ

Dünyada saf selenyum üretimi için kullanılan mineraller (Cu_2Se , HgSe , ve Ag_2Se) çok nadir bulunmaktadır ve bu minerallerden selenyumun ekstrakte edilmesi karmaşık ve çok adımlı prosesler ile mümkündür. Selenyum, iyonik yarıçapının büyük olmasından dolayı cevherleri içinde teorik olarak maksimum % 0,5 oranında bulunabilmektedir. Dolayısı ile bu cevherlerdeki selenyum içeriğinin kazanımı ekonomik olarak kazançlı değildir.

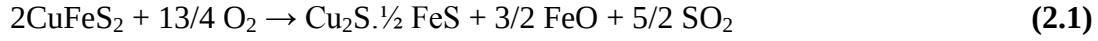
Selenyum, çeşitli sülfürlü cevherlerin (bakır ve demirin sülfürlü cevherler, sfalerit vb.) içerisinde bulunabilmektedir. Fakat dünyada geçerli olan ve en çok kullanılan selenyumun en önemli kaynağı bakır konsantreleridir ve içerisinde 100-400 g/ton dolayında selenyum bulundurabilmektedir. Dolayısı ile selenyum üretimi elektrolitik bakır üretimi sırasında oluşan ve üretim sırasında kullanılan hammaddeye göre içeriği değişen bakır anot çamurlarından elde edilebilmektedir.

Birincil bu kaynaklara ilave olarak fotokopi kartuşlarının ve elektronik devre elemanlarının geri dönüşümü ile selenyum eldesi gerçekleştirilmektedir [1].

2.1 Selenyumun Birincil Üretim Prosesi

Selenyumun, bakır üretimi sırasında neredeyse tüm üretim boyunca prosese eşlik eden bir element olduğu bilinmektedir. Selenyum üretiminin aşamalarını ayrıntılı olarak daha iyi kavranabilmesi açısından bakır üretime ve aşamalarını da incelemek gerekmektedir. Bakır cevherlerinden bakır üretimi ile sonlanan prosesin ilk kademesi cevher zenginleştirme olarak bilinen flotasyon kademesidir. Flotasyon işleminin ürünü pirit konsantresi ve selenyumu da içeren bakır konsantresidir. Elde edilen bakır konsantreleri genellikle %15 – 30 oranında bakır içermektedir. Bakır konsantrelerine bundan sonra uygulanacak işlemler hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik işlemler olabilmekte iken genellikle bakır cevherlerinin değerli ve soy metaller içerdiği bilindiğinden, bu metallerin geri kazanımının sonradan gerçekleştirilebilmesi amacıyla pirometalurjik işlemler tercih edilmektedir [1,2].

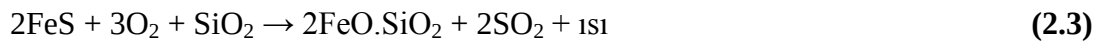
Pirometalurjik üretimin ilk kademesi bakır konsantresinin içerisinde bulunan sülfürlü bakır fazının bir mat tabakası içinde toplandığı ve diğer bileşenlerin oksitlenerek curuf tabakası halinde ayrıştırıldığı mat/curuf ergitmesi işlemidir. Bu işlemin amacı Cu-Fe-S konsantresinden sülfür ve demirin oksitlenerek bakırca zengin bir sıvı mat fazı oluşturmaktır. Genellikle oksidan olarak havadaki oksijen kullanılmakta ve oksitlenme reaksiyonları 2.1 ve 2.2 numaralı reaksiyonlar yoluyla gerçekleşmektedir.



Mat/curuf ergitme işleminden sonra bakırın neredeyse tamamını içeren mat fazı ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot 1/2\text{FeS}$) ve bakır içeriği yönünden çok fakir olan ve empüritelerin oksitli yapılarından oluşan curuf fazı ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) olmak üzere iki ürün oluşmaktadır. Oluşturulan bu mat fazı bünyesinde % 45 – 75 oranında bakır bulundurmaktadır [2,3].

Sülfürlü minerallerin bünyesinde bakıra ve piritte bağlı olarak, çözülmüş durumda veya ayrı olarak kendi mineralleri halinde altın, gümüş, platin ve platin grubu metalleri ile birlikte selenyum ve tellür gibi empürite olarak sayılan diğer elementler de bulunmaktadır. Mat/curuf ergitme işleminde soy metaller bakır ile beraber mat fazı içerisinde konsantre olarak zenginleşmektedirler. Ayrıca bunun benzeri bir durum sülfürle aynı grupta yer alan ve sülfür ile kimyasal benzerlikleri nedeniyle selenyum ve tellür elementleri için de geçerlidir. Bu elementlerin mat/curuf ergitmesi sırasında oluşturulan curuf fazı içerisinde çözünürlükleri yok denecek kadar azdır.

Mat/curuf ergitmesi sonrasında oluşan sülfürlü mat yapısının içeriğinde bulunan bakırın saflaştırılması devam ettirilmesi amacıyla konvertisaj işlemiyle proses devam ettirilmektedir. Konvertisaj işleminde amaç mat yapısında bulunmakta olan demir ve sülfür elementlerinin oksitlendirilerek uzaklaştırılmasıdır. Döner fırınlarda tüyerlerden hava veya oksijen üflenerek gerçekleştirilen bu oksitleme işlemi 2 ana kademedan oluşmaktadır. İlk kademe FeS yapısının eliminasyonu veya konvertisaj curufu oluşumu olarak da bilinen işlemdir ve reaksiyon 2.3 yolu ile bu curuf oluşumu gerçekleşmektedir [2].



Konvertisaj işleminin ikinci kademesi ise blister bakırın oluşum kademesidir ve 2.4 numaralı reaksiyon ile oluşmaktadır.



Konvertisaj kademesinde bakır oluşumu mat içerisinde demir oranı % 1' in altına düşene kadar gerçekleşmemekte, bu yüzden bakır oluşumu başlayana kadar demir curuf halinde konvertörden kesinlikle uzaklaştırılmış olması gerekmektedir [1,2,3]. Bakır üretim prosesinin bundan sonraki kademeleri oluşturulan blister bakırın rafinasyonunu içermektedir. Bu rafinasyon işlemleri ateşte rafinasyon ve elektrolitik rafinasyon olarak sırasıyla devam etmektedir. Ateşte rafinasyonda bakır oksidin kavaklama yöntemi ile oksijeni alınıp saflaştırılarak anot şeklinde dökülmesini içermektedir. Ateşte rafinasyon sonucunda anot haline getirilen bakırın bünyesinde mat ergitmesi prosesine bağlı olarak konsantre içerisinde bulunan toplam selenyumun %25' i ile %70' i arasındaki oranlarda bulunmaktadır [4].

Mat ergitmesi ve ateşte rafinasyon kademelerinde sistemde bulunan oksijene bağlı olarak içerikte bulunan selenyum da değişen oranlarda oksitlenerek (SeO_2) buharlaşmaktadır. Bu kademelerde buharlaşan selenyum dioksit gaz halinde sülfür dioksit (SO_2) gazı ile redüklenerek (Denklem 2.5) sisteme entegre edilmiş toz toplama ve saflaştırma sistemleri yardımıyla toplanarak buharlaşan selenyum da kazanılmış olmaktadır [3,4].



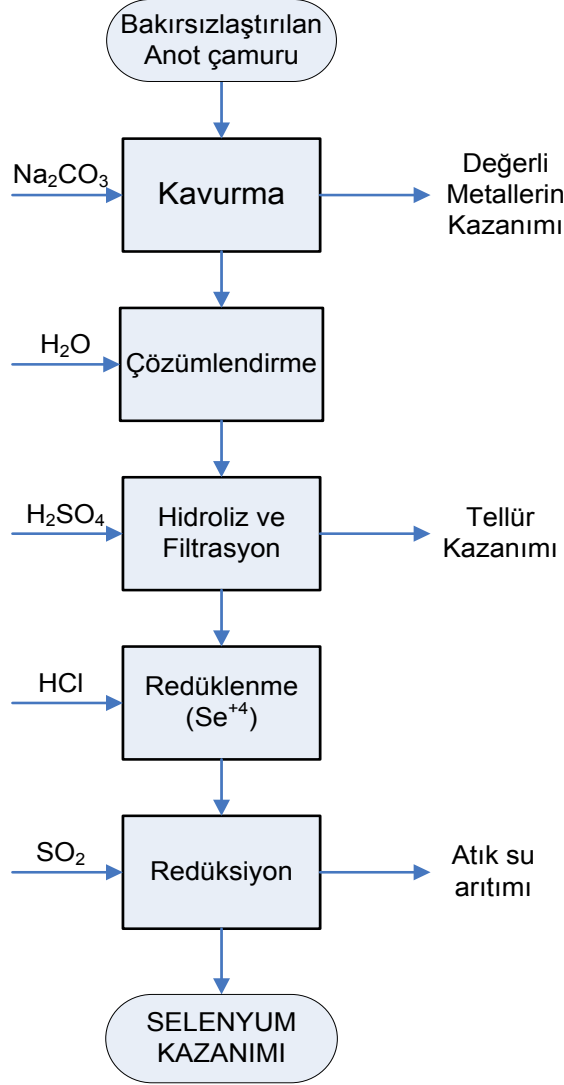
Ateşte rafinasyon işlemlerinin ardından anot halinde dökülen bakır bir elektrokimyasal yöntem olan ve saflaştırma elektrolizi olarak da bilinen elektrolitik rafinasyon kademesi ile rafine edilmektedir. Elektroliz sırasında bakırın bünyesindeki empüritelerin bazıları elektrolitte çözünerek elektroliz boyunca çözeltide kalmakta bazıları da elektrolitte çözünmeyen bileşikler halinde hücre dibinde birikerek anot çamurlarını oluşturmaktadır. Elektroliz sırasında bakır ise çalışılan akım yoğunlukları sayesinde selektif olarak katot levha üzerinde toplanmaktadır. Elektrolitik rafinasyon sonucunda oluşan bakır anot çamurları çok kompleks yapıda olduklarından bu çamurların bünyesindeki selenyumun geri kazanımı ekonomik yönden üretim sırasından elde edilen selenyuma göre daha dezavantajlı durumdadır. Dolayısı ile anot çamuru bünyesindeki selenyum genellikle çamurun içeriğinde bulunan diğer değerli metaller geri kazanılırken ara proseslerde

ya selenyum dioksit olarak uçurularak ya da hidrometalurjik yollarla geri kazanılabilmektedir [5,6].

Anot çamurunun bünyesindeki selenyum Cu_2Se veya içerikteki gümüş miktarına bağlı olarak CuAgSe ve Ag_2Se formunda da bulunabilmektedir. Bu oluşan formlar sülfürik asit içerisinde çözünmediklerinden dolayı elektroliz sırasında elektrolit içerisinde çözünmeden kalarak anot çamurunun bünyesinde birikirler. Soy metallerle bileşik yaparak elektrolitte kalan selenyum diğer yandan bakır üretiminde bakır ile de çözünmeyen faz oluşturarak bakırın da sistemden kaybına neden olmaktadır [1,3,4]. Bahsi geçen anot çamurunun ileriki bölümlerde oluşumu, yapısı, içeriği, fiziksel ve kimyasal özellikleri detaylı şekilde incelenmiş ve anlatılmıştır.

Selenyumun birincil üretimi açısından önem arz eden ve selenyum üretiminde kullanılan proseslerin bir çoğu anot çamurlarından da selenyum kazanırken uygulanan yöntemlerle çok benzerlik göstermekte ve en yaygın olarak kullanılan yöntemler; sodyum karbonat ile ergitme veya kavurma, direkt oksitleyici kavurma, sodyum hidroksit (NaOH) ile basınç altında oksidatif liç, konsantre sülfürik asit ile kavurma ve hidroklorik asit liçi ile klorürleme yöntemleri olarak sayılabilmektedir [3]. Her ne kadar anot çamurlarından selenyum geri kazanım kademeleri anlatılırken detaylı şekilde bu yöntemlerin birçoğu incelense de yöntemlerin işleyişini ve mantalitesini anlamak için yöntemlerin kısaca özetlenmesinde fayda görülmektedir.

İlk olarak, eski zamanlardan beri kullanılan sodyum karbonat (soda) ile kavurma yönteminde anot çamuru sülfürik asit ile bakırsızlaştırıldıktan sonra sodyum karbonat ve su ile karıştırılarak koyu kıvamlı bir pasta hazırlanır ve peletlendikten sonra kurutulmaktadır. Daha sonra 530 – 650 °C sıcaklık aralığında oksijen varlığında kavrulmaya tabi tutulur. Kavurma sırasında sodyum karbonat bünyesindeki sodyum, selenyumun oksitlenmesini önleyerek sodyum selenat bileşiği oluşturmaktadır. Kavurma sonucunda oluşan sodyum selenat işlem sonrasında suda çözündürülerek çözeltiye alınır. Değerli metaller kavurma sonrasında katıda kalarak ayrılır. Sodyum selenat çözeltiden kristalize edilerek aktif karbon yardımıyla redüklenerek ancak ve ancak hava veya oksijen ile oksitlendirilerek suda çözündürülebilen ve direk elementel selenyum üretimine olanak sağlayan sodyum selenür bileşiği oluşturulmaktadır (Denklem 2.6 ve 2.7). Fakat bu proses çok büyük miktarlarda atık su oluşumuna neden olduğundan tercih edilmemektedir [3,5,7].

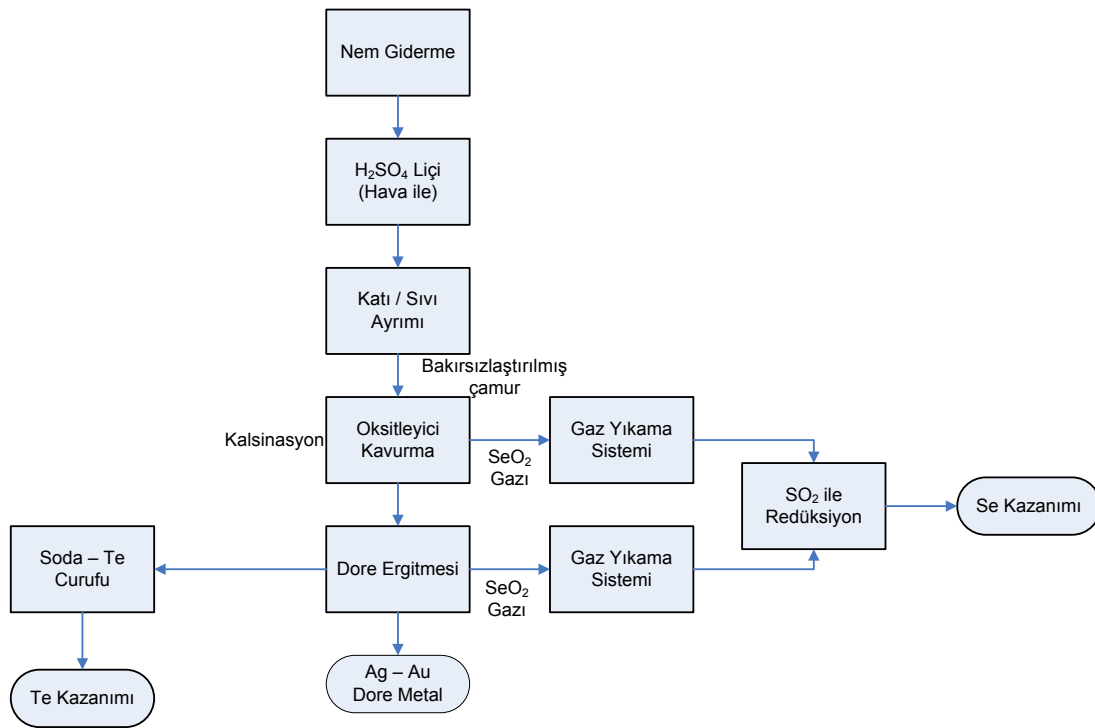


Şekil 2.1: Sodyum karbonat kavurma prosesi akış diyagramı

Diğer bir yöntem olan konsantre hidroklorik asit ile 2.8 – 2.10 numaralı reaksiyonlar yoluyla çözömlendirilmesiyle oluşturulan selenit çözeltisi demir(II) tuzları veya SO₂ gazı ile redüklenerek elementel selenyum üretimine olanak sağlamaktadır [4,5,8].



Direkt oksidasyon prosesinde ise ilk önce sülfürik asit ile bakırsızlaştırılan çamurdan 600 – 900°C arasında selenyum SeO_2 bileşiği halinde buharlaştırılmaktadır. Oksidasyon sırasında gümüş selenit, 400°C’ den düşük sıcaklıkta oluşup yüksek sıcaklıklarda ayrışarak elementel gümüş kazanımına olanak sağlamaktadır. Gümüşe bağlı selenyum ise termal olarak parçalandıktan sonra oksitlenerek SeO_2 olarak buharlaştırılıp sistem dışında toplanmaktadır. Uçurulan selenyum dioksit gazı entegre bir sistemle su veya NaOH çözeltisi içerisinde tutulmaktadır. Selenyumun tutulduğu bu çözeltiler asitlendirildikten sonra SO_2 gazıyla redükleme sağlanarak selenyum üretilmektedir [4,7,8,9].



Şekil 2.2: Anot çamuruna uygulanan oksitleyici kavurma ve dore ergitme proseslerinin akış şeması [10]

Diğer bir yöntem olarak kullanılan Dore Prosesi anot çamurunun içerisine flaks ilaveleri ile çamurun ergitilerek mat – curuf ayırması yaparak geri kazanım mantığına dayanmaktadır. Eklenen flakslar ile gümüş selenit matta toplanırken değerli metalleri de içeren yüksek kurşunlu curuf oluşmaktadır. Selenyumu içeren mat fazı ergimiş fazda oksitlendirilerek oksit fazla uçurulup sistem dışında tutularak redüksiyon yoluyla üretilmektedir [4,5,11].

Konsantre sülfürik asit kavurması ile uygulanan yöntemde ise, sülfürik asit varlığında anot çamuru 500 – 600°C arasındaki sıcaklıklarda kavrularak selenyumun

oksit halinde buharlaştırılıp gaz tutma sistemlerinde biriktirelerek üretimini kapsamaktadır. Proses sırasında oluşan yüksek miktardaki SO₂ ve SO₃ gazları nedeniyle proses tercih edilmeyen bir yöntemdir [3,4,8].

Her ne kadar anlatılan ve uygulanan yöntemler pirometalurjik yöntemler olarak görünse de pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler iç içe girerek kombine prosesler oluşturulmuştur. Gelişen zamanla beraber sürekli üretime uygun hale getirilen sistemler tercih edilmeye başlanmış dolayısı ile selenyum için yapılan çalışmalarda eskiye nazaran hidrometalurjik yöntemler ağırlık kazanmıştır [6]. Hem kitlesel üretime daha yatkın hem de çevresel etkileri bakımından daha avantajlı olması hidrometalurjik yöntemlerin bu tez kapsamında da seçilme nedenlerini de oluşturmaktadır.

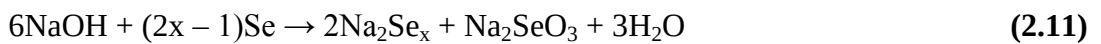
2.2 Selenyumun İkincil Üretim Prosesi

Her ne kadar selenyum üretiminin büyük çoğunluğu birincil kaynaklı üretim olsa da çevresel sorunlar göz önüne alındığında ikincil üretimin de ne kadar önem taşıdığı açıkça görülmektedir. Elektronik devre elemanları üretiminde ve fotokopi, yazıcı kartuşları üretiminde kullanılan selenyumun toksik etkilerinden dolayı ömrü dolmuş malzemelerden geri kazanılması şarttır.



Şekil 2.3: Selenyumun kullanıldığı fotokopi kartuşu ve elektronik devre elemanları

İkincil kaynaklı üretim prosesleri için geri kazanım yöntemlerine bakacak olursak karşımıza eskiden beri kullanılan soydum hidroksit (NaOH) ile eritiş yapılarak çözümlendirilebilir poliselenitler oluşturma yöntemi çıkmaktadır.



Selenyum bu aşamadan sonra çözeltinin asitlendirildikten sonra üretilmektedir fakat asitlendirme sırasında toksik özellikli hidrojen selenit gazı açığa çıkabilmektedir. Bu toksik gaz çıkışı alternatif olarak kullanılabilir olan sodyum sülfid ile çözündürme yöntemi kullanılarak önlenmektedir. Selenyum sodyum sülfid çözeltisi içerisinde selektif olarak çözünerek selenosülfat bileşiği oluşturmaktadır [4].



Selenyum oluşan bu çözeltinin asitlendirilmesiyle geri kazanılabilmektedir.

Bir başka geri kazanım yöntemi ise selenyumun, kostik (NaOH) çözeltisi içerisinde çözündürülerek sodyum selenit ve sodyum selenat karışımı çözelti oluşturulmaktadır. Oluşan bu çözelti selenyumun redüklenmesi için asitlendirilip sülfür dioksit (SO₂) ile redüklenmesi sağlanarak selenyum elde edilmektedir [3,4].

Diğer yandan endüstriyel olarak geri kazanım proseslerinin artmasıyla fotokopi kartuşları için kullanılan selenyum da, ilerleyen teknoloji ile birlikte mekanik olarak da geri kazanılmaya başlanmış bu kartuşlardan selenyum su jetleriyle mekanik olarak kazanılmaya başlanmıştır. Kartuşun içerisindeki selenyum kimyasal veya mekanik kazanımdan sonra kartuşun alüminyum ana parçası tekrardan kullanılabilir hale getirilmektedir. Ayrıca bu parçalarda kullanılan selenyum kalitesini hiç kaybetmeden %100 verimle kazanılabilmektedir.

3. ANOT ÇAMURLARI VE YAPISI

3.1 Anot Çamurunun Oluşumu ve Yapısı

Anot çamuru, pirometalurjik bakır üretiminin devamı olan rafinasyon işlemleri arasında yer alan elektrolitik rafinasyon kademesinin bir yan ürünüdür. Elektrolitik rafinasyon işlemi sonucunda ateşte rafinasyonla üretilmeyen yüksek safiyette (%99,9) bakır üretimi sağlanmaktadır. Ayrıca ateşte rafinasyon sonucunda hala bakır anot yapısında bulunan Au, Ag, Se, Te ve platin grubu elementleri gibi ekonomik açıdan değer arz eden empürileri bakırdan ayrı bir fazda toplayarak geri kazanılmasına imkân sağlanmaktadır [3].

Elektrolitik rafinasyonun temeli, iletken elektrolit varlığında anot bakırın elektrolitte elektrik akımı yardımıyla elektrokimyasal olarak çözümlendirilip daha sonra katotta indirgenip empürilerinden ayrıştırılıp saflaştırılarak toplanmasına dayanmaktadır. Anot olarak ateşte rafinasyon işlemi sırasında dökülen bakır anotlar, katot olarak da bakır levhalar kullanılmaktadır. Teorik olarak bir hücrenin çalışması için gerekli potansiyel 0V olarak görünse de hücre sıcaklığına, iletkenliğine, dizaynına bağlı olarak değişen elektrolitin direnci, bağlantı dirençleri, anot pasifleşmesi ve eklenen organiklerden dolayı kaynaklanan fazla voltajlar gibi etmenlerden dolayı tercihen 0,2 – 0,4 V arasındaki potansiyel değerlerinde çalışılmaktadır. Hücre potansiyelini ve toplam direnci hücre sıcaklığı, fazla voltajlar, eklenen organikler ve anodun elektrokimyasal özellikleri gibi faktörler etki ettiğinden elektroliz safhasında hücre potansiyeli ayarlanması ve kontrol altında tutulması gereken önemli parametrelerden biri haline gelmektedir [1,3,4].

Elektroliz hücresinin diğer parametresi ise katodik akım yoğunluğu olup rafinasyon elektrolizi için 180 – 280 A/m² arasındaki akım yoğunlukları tercih edilmektedir. Artan akım yoğunluğu ile beraber bakır üretimi artış gösterse de sistemde yararlanılan akım randımanı düşmekte ve üretilen bakırın fiziksel yapısı da farklılık göstermeye başlamaktadır [1,2].

Elektroliz hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar anot ve katot yüzeylerinde gerçekleşmekte olup anot yüzeyinde bakır reaksiyon 3.1 yoluyla çözünmekte iken çözümlendirilen bakır reaksiyon 3.2' deki gibi redüklenerek katot üzerinde toplanmaktadır.

Anot;



Katot;



Anotta gerçekleşen reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar konveksiyon ve difüzyon yoluyla katota ulaşarak hem iletkenliği sağlarken hem de çözünen bakır iyonlarını indirgemektedir [1].



Şekil 3.1: Endüstriyel boyutta elektroliz hücresi

Endüstriyel olarak kullanılan bir elektroliz hücresinde kullanılan bakır anotların bünyesindeki empürite değerleri ve bakır levha katotların kimyasal içeriği Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Endüstriyel uygulamalarda kullanılan anot ve katodun kimyasal içeriği [1].

Element	Anot (%)	Katot (%)
Cu	98,4 – 99,8	99,99
O	0,1 – 0,25	-
Ag	0,001 – 0,60	0,0004 – 0,0016
S	0,001 – 0,008	0,0002 – 0,001
Sb	Eser – 0,3	Eser – 0,001
Pb	0,001 – 0,35	Eser – 0,0005
Ni	0,003 – 0,6	Eser – 0,0003
Fe	0,001 – 0,03	Eser – 0,0003
As	Eser – 0,25	Eser – 0,0001
Se	0,001 – 0,12	Eser – 0,0001
Te	0,001 – 0,05	Eser – 0,0001
Bi	Eser – 0,05	Eser – 0,0001
Au	Eser – 0,02	Eser

Elektroliz sırasında bakır anotta çözünüp katoda geçerken anot içerisinde bulunan empüriler de karakteristik özelliklerine göre ya elektrolitte çözünürler ya da reaksiyona girerek çözünmeyen bileşik oluşturur veya hiç çözünmeden anot yüzeyinden dökülerek anot çamuruna geçerler.

Anot çamurunun oluşumunu daha açık anlatmak gerekirse anot çamuruna geçen elementlerin ve bileşiklerin sınıflandırılması gerekmektedir ki bu sınıflandırmayı da en doğru şekilde elementlerin bakırın elektrot potansiyeline göre farkları ve yapıdaki bileşiklerin çözünürlük davranışlarına göre yapılabilmektedir [1,3]

İlk olarak anot çamuruna geçen bakır incelendiğinde elektrolizden önceki kademelerin de ne kadar önem taşıdığı ortaya çıkmaktadır. Anodun yapısında bulunan sülfürlü ve oksitli yapılar önceki kademelerde tamamen bertaraf edilemediği için elektroliz sırasında bakırın sülfürlü yapıları elektrolitte çözümlendirilemediğinden direk anot çamuruna geçerken oksitli yapıları disproporsiyonlaşma reaksiyonuna (Denklem 3.3) sebebiyet vererek elementel haldeki bakırın anot çamuruna geçerek kaybına neden olmaktadır [1,3,12].



Bakırın haricinde anot çamuruna geçen elementleri inceleyecek olursak bu tip elementleri elektrot potansiyellerine göre 3 gruba ayırabiliriz.

Birinci grup bakırdan daha soy olan Ag, Au ve Platin grubu metalleri elektroliz işlemi sırasında etkilenmeksizin anottan dökülerek anot çamuruna geçmektedir. Bu grubun içindeki gümüş elektrolit içeriğinde bulunan az miktardaki klor iyonları ile birleşerek AgCl şeklinde veya gümüş miktarına bağlı olarak Cu₂Se bileşiğindeki selenyum ile de çözünmez bileşikler oluşturarak anot çamuruna geçmektedir [1,3,13].

Au/Au ⁺	1,7
Pt/Pt ²⁺	1,2
Pd/Pd ²⁺	0,83
Pb/Pb ⁴⁺	0,8
Ag/Ag ⁺	0,799
Rh/Rh ²⁺	0,6
Cu/Cu ²⁺	0,34
As/As ³⁺	0,3
Sb/Sb ³⁺	0,24
Bi/Bi ³⁺	0,2
H ₂ /2H ⁺	0
Pb/Pb ²⁺	-0,126
Sn/Sn ²⁺	-0,14
Ni/Ni ²⁺	-0,23
Co/Co ²⁺	-0,27
Cd/Cd ²⁺	-0,402
Fe/Fe ²⁺	-0,44
Zn/Zn ²⁺	-0,763
Mn/Mn ³⁺	-1,05
Al/Al ³⁺	-1,66
Ti/Ti ²⁺	-1,75
Ca/Ca ²⁺	-2,84
Li/Li ⁺	-3,01

**BAKIRDAN DAHA
ELEKTRONEGATİF
OLANLAR**

**BAKIRDAN DAHA
SOY OLANLAR**

Şekil 3.2: Elementlerin EMK (elektromotor kuvvetleri) değerleri [Volt]

İkinci grup elementler elektrot potansiyeli bakıra yakın olan As, Sb, Bi gibi elementler olup, anot içeriğindeki oksijen seviyesi yüksek ise kurşunla elektrolitte çözündürülemeyen oksit bileşiklerini oluşturup çökerek anot çamuruna geçerler. Eğer anottaki oksijen seviyesi düşük ise bu elementler elektrolitte önce çözünürler fakat daha sonra AsO₃⁻ iyonu oksitlenerek AsO₄⁻ iyonuna dönüşerek Sb ve Bi elementlerini yapısına bağlar ve bu elementlerin arsenat bileşikleri halinde çökmesine neden olmaktadır. Bu gruptaki elementler hem elektrolit içerisinde çözünmüş halde hem de anot çamurunda çözünmeyen bileşikler halinde bulunmaktadır.

Üçüncü grup elementler elektrot potansiyeli bakırdan düşük olan yani bakırdan daha aktif veya diğer bir deyişle daha elektronegatif karakterli olan elementleri kapsamaktadır ve bu elementleri Pb, Sn, Ni, Co, Fe ve Zn metalleri olarak sıralayabiliriz. Bakıra göre aktif olan bu metaller normal olarak elektrot potansiyelleri gereği elektrolitte kalma eğilimindedirler. Fakat bu metallerin PbSbO₂, PbAsO₂, SnO₂, NiO, Fe₂O₃ gibi bileşikleri direk anottan gelir ve elektrolitte çözünemeyerek anot çamuruna geçerler. Diğer yandan Pb ve Sn elektrolit ile reaksiyon vererek PbSO₄ ve Sn(OH)₂SO₄ çözünmeyen bileşiklerini oluşturarak çöker ve anot çamuruna geçerler [1,3,4].

Bu sınıflandırılan gruplar haricinde bir grup daha sayılabilmektedir ki bu grup elementlerinin ortak özelliği de periyodik grubun 6A grubunda yer alan kalkojen grubu elementleri olmasıdır. Bu gruba ait elementler olarak S, Se ve Te elementleri sayılabilmektedir. Bu elementler bakır anotta Cu₂Se, Ag₂Se, Cu₂Te, Ag₂Te ve Cu₂S gibi çözünmeyen bileşikler halinde bulunmakta ve elektrolit içinde çözünemediklerinden direk anot çamuruna geçmektedirler. Dolayısı ile bu gruba ait elementlerin miktarları bakır anotta arttıkça anot çamuruna geçen bakır kaybı miktarı da artış göstermektedir [6,8,14].

Bakır anot bünyesinde bulunan tüm elementlerin elektroliz süresince davranışlarını daha iyi anlamak için elektroliz sonrasındaki elementlerin bulundukları yerler ve miktarları Çizelge 3.2' de açıkça görülmektedir.

Çizelge 3.2: Bakır anotta bulunan elementlerin elektroliz sonrasındaki dağılımı [1]

Element	Anot çamuru [%]	Elektrolit [%]
Cu	<0,2	>99,8
Au	100	0
Ag	>99	<1
Se	98	2
Te	98	2
Pb	98	2
Bi	60	40
Sb	60	40
As	25	75
S	1	99
Ni	1	99
Co	1	99
Fe	0	100
Zn	0	100

3.2 Anot Çamurunun Kimyasal Bileşimi ve İçerdiği Fazlar

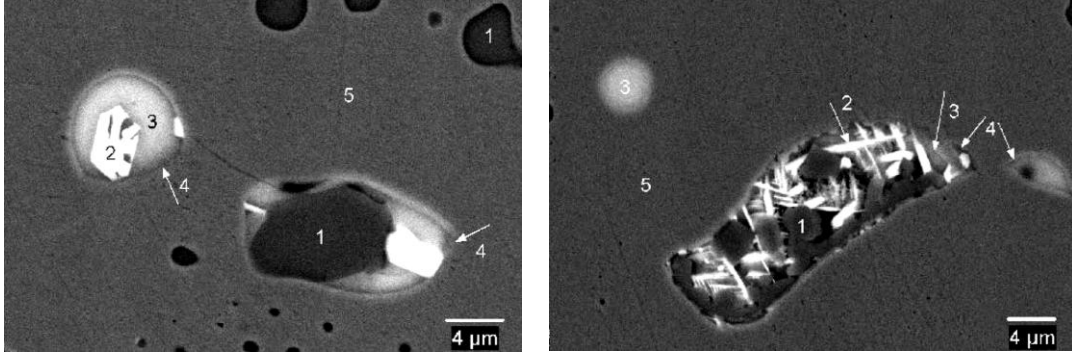
Bakırın elektrolitik rafinasyonu süresince oluşan anot çamurunun içeriği cevherin çıkarıldığı bölgeye, kullanılan üretim metoduna ve elektroliz sırasındaki koşullara ve ve üretim boyunca kullanılan ikincil bakır kaynağı olan hurda miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Literatürde de karşılaşılan birçok çalışmada kullanılan anot çamurlarının kimyasal bileşimlerinin birbirlerinden farklı olduğu görülmüştür. Yapılan bu çalışmalardan, yurtiçi ve yurtdışındaki bakır üretim firmalarının literatürde yer alan anot çamurlarının kimyasal bileşimlerinden derlenerek oluşturulan elementel analiz sonucu Çizelge 3.3’ te verilmiştir.

Çizelge 3.3: Çalışmalardan derlenmiş anot çamurlarının kimyasal bileşim aralıkları [3,6,13,15,16]

Elementler	% Ağırlık
Cu	5 - 35
Ag	2 - 22
Au	0,01- 2,3
Se	0,5 - 18,3
Te	0,05 - 3,5
As	0,15 - 5
Bi	0,01 - 0,8
Sb	0,07 - 16
Sn	0 - 14
Pb	1 - 25
Fe	0 - 0,1
Co	0,018 - 0,09
Ni	0,2 - 5
PGM	0 - 0,3

Bakırın elektrolitik rafinasyonu sonrasında anot çamurunda toplanan yapı içinde çok sayıda ve karmaşık morfolojiye sahip fazlar bulunmaktadır. Bu fazların kolayca açıklanması için oluşumlarına göre sınıflandırmak en iyi yöntem olacaktır.

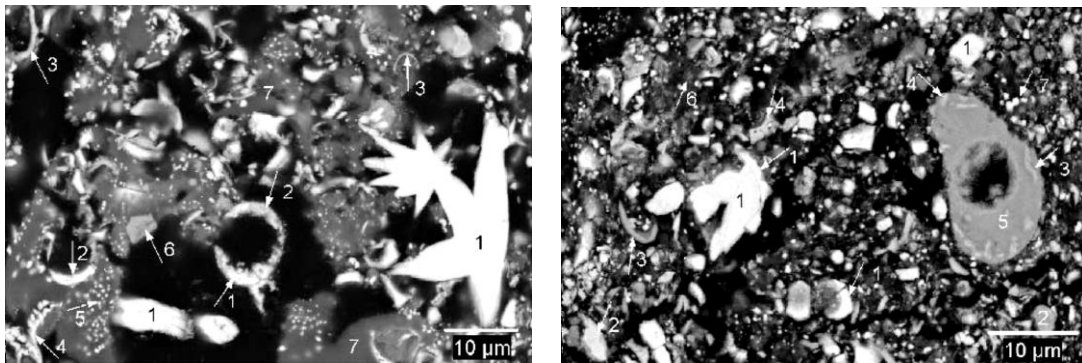
Anot çamuru bünyesinde elektrolitte hiç çözünmeyen, elektrolitik rafinasyon sırasında etkilenmeden kalabilen ve direk anodun bünyesinden gelen fazlar mevcuttur. Bu fazların bir kısmını bakırdan daha soy olan Au, Ag ve Platin grubu metalleri gibi elementel halde çamurda bulunan direk anottan dökülerek çamura geçen elementler oluşturmaktadır. Bir diğer kısmını yine anottan direk çözünmeden asidik koşullarda pasif özellik gösteren Fe_2O_3 , NiO , SnO_2 , $PbSbO_2$, CuS gibi bakır üretim prosesinden kalan çözünümlendirilemeyen fazlardır. Bu fazlar grubunda yer alan son kısım olarak da selenür yapılarını sayabiliriz. Anot çamurunda bulunan ve selenyum ile birleşerek selenür oluşturmuş bileşikler elektrolitte çözünmeyen bileşikler olup, çözünümlendirilmeleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ortamlarda veya uygulanan pirometalurjik yöntemler sonrasında fazların termal olarak parçalanmaları sağlanarak ancak çözünümlendirilebilmektedirler. Ag_2Se , Cu_2Se , $(Ag, Au)Se_2$, $CuAgSe$, $(Ag,Sb)Se$ gibi fazlar çözünmeyen bu selenür bileşikleri grubundan sayılmaktadır.



Şekil 3.3: Bakır anot yapısının SEM görüntüleri ve içerdiği fazlar [16]

(1) Cu_2O , (2) Cu-Pb-As oksitleri, (3) Cu-Pb-As-Sb-Bi oksitleri, (4) Cu_2Se , (5) Cu

İkinci olarak, anotta bulunan fakat elektrolit içerisinde çözüldükten sonra oluşturduğu bileşikler sebebiyle tekrardan çökerek anot çamuruna geçen empüriteler mevcuttur. Empüriteler içerisinde kurşun (Pb), Cu-Pb-As-Sb-Bi gibi elementlerin oksitleriyle beraber bulunmakta ve önce elektrolitte çözünmektedir. Daha sonra elektrolit içerisinde PbSO_4 , $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl})$, ve Pb-As-O_2 gibi elektrolit içerisinde çözünmeyen bileşikler oluşturarak tekrardan çökmekte ve anot çamuruna geçmektedir. Eğer pirometalurjik yöntemlerden sonra gelen bakır anot oksijen içeriği bakımından iyice fakirleştirilmişse As, Sb ve Bi gibi elementler ilk olarak elektrolitte çözünmektedirler. Daha sonra arsenin oksianyonu (AsO_3^{3-}) elektrolitte bir üst seviyeye oksitlenerek AsO_4^{3-} yapısına dönüşerek Sb ve Bi gibi elementlerle bileşik oluşturmakta ve SbAsO_4 ve BiAsO_4 fazları şeklinde çökerek anot çamuru yapısına geçmektedirler.



Şekil 3.4: Bakır anot çamurunun SEM görüntüsü ve içerdiği fazlar [16]

(1) $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl})$, (2) PbSO_4 , (3) Cu_2Se , (4) AgCuSe , (5) Sb-As-O, (6) Cu Ag-AsO₄-SO₄ oksitli yapısı, (7) Ag

Anot çamurunun içerdiği fazların genelleştirilmiş hali Çizelge 3.4' de gösterilmektedir.

Çizelge 3.4: Anot çamurunda bulunan fazlar [3,4,16]

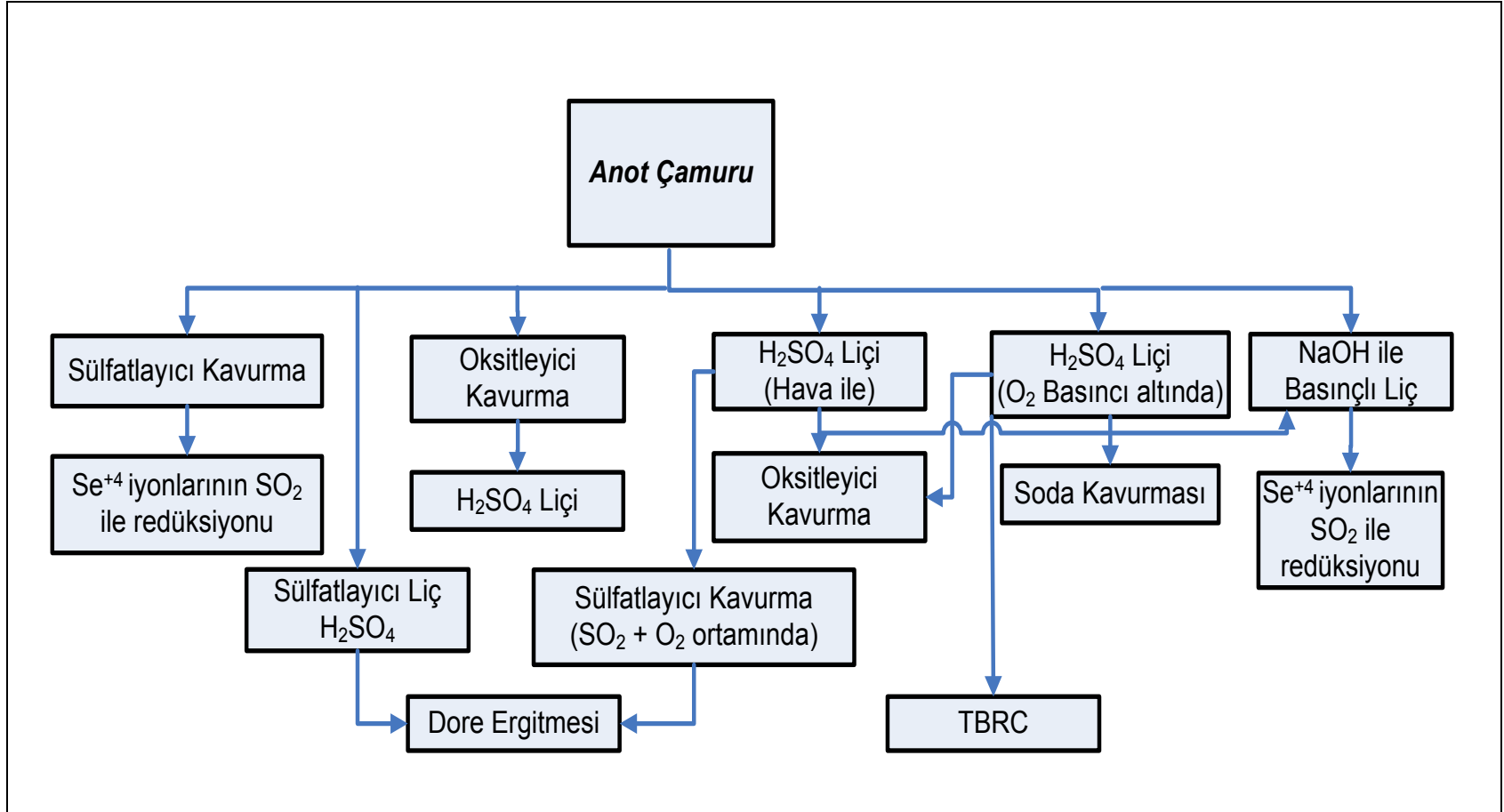
Element	Fazlar
Cu	Cu, Cu ₂ O, Cu ₂ S, Cu ₂ Se, Cu ₂ Te, Cu(Te,Se) ₂ , CuAgSe, Cu _{2-x} Se, Cu ₂ O.4NiO.Sb ₂ O ₅
Se	Se, Cu _{2-x} Se, Cu ₂ Se, CuAgSe, Cu(Te,Se) ₂ , Ag ₂ Se
Ag	Ag, Ag ₂ Se, Ag ₂ Te, CuAgSe, AgTe ₂ , AgCl
Au	Au, (Ag,Au)Te ₂
Te	Te, Cu _{2-x} Te, Cu ₂ Te, Cu(Te,Se) ₂ , Ag _{2-x} Te, Ag ₂ Te
Pb	PbSO ₄ , Pb-Sb-O ₂ , Pb-As-O ₂ bileşikleri
Bi	Bi ₂ O ₃ , BiAsO ₄
Sb	Sb ₂ O ₃ , SbAsO ₄ , Pb-Sb-O ₂ bileşikleri
Ni	NiO
Sn	Sn(OH) ₂ SO ₄ , SnO ₂
Si	SiO ₂

4. ANOT ÇAMURLARINDAN SELENYUM KAZANIM PROSESİ VE KADEMELERİ

Her ne kadar bakır üretim prosesinde yer alan elektrolitik rafinasyon kademesi bakır anodu saflaştırmak için yapılıyorsa da disproporsiyonlaşma reaksiyonu ile ve anot yapısında bulunan selenyum ve tellürle bileşik oluşturma ile üretim sırasında bakır kaybı yaşanmaktadır. Bu bakır kaybı anot çamurunda yer alan elementlerin miktarlarından azımsanmayacak kadar fazladır. Dolayısı ile değerli metallerin kazanılması için olsun selenyum, tellür gibi metallerin geri kazanımı için olsun tüm geri kazanım proseslerine başlarken anot çamurunun büyük kısmını oluşturan bu bakırın çamurdan uzaklaştırıldıktan sonra geri kazanım proseslerine başlanması gerektiği bilinmektedir. Bu yüzden yapılan tüm çalışmaların ilk kademesini bakırsızlaştırma kademesi oluşturmakta veya çalışmanın kesinlikle bakırsızlaştırılan anot çamuruyla yapıldığı belirtilmektedir. Ayrıca elektrolitik bakır üretimi sırasında hücrede disosiasyon reaksiyonu sonucu ve çözümlendirilemeyen bileşik oluşumuyla meydana gelen bakır kaybının üretim sonrasında selektif olarak geri kazanılarak üretime tekrar beslenmesi amacıyla da bakırsızlaştırma işlemi ilk kademe olarak belirlenmektedir.

Anot çamuru bünyesinde bulunan altın, gümüş, PGM, tellür ve çalışmada da yer alan selenyum gibi değerli metallerin geri kazanımı hidrometalurjik yöntemlerde genellikle bakırsızlaştırma işleminden sonra, pirometalurjik veya piro-hidrometalurjik yöntemlerde bakırsızlaştırma prosesine eşlik eden prosese entegre sistemlerle sağlanmaktadır.

Anot çamurlarının değerlendirilmesi için yapılan hidrometalurjik, pirometalurjik , hidro-pirometalurjik veya piro-hidrometalurjik yöntemler genelleştirilmiş olarak Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1: Anot çamurlarının değerlendirilmesi için uygulanan yöntemler [10].

4.1 Bakırsızlaştırma Yöntemleri

Anot çamurlarından selenyum geri kazanırken de prosese başlanması gereken ilk kademe anlatıldığı üzere bakırsızlaştırma olacaktır. Bakırsızlaştırma işlemlerini genelde kullanılan yöntemlerin içerisinde en çok uygulaması olan 4 yöntem ile açıklamak mümkündür. Bunlardan ilki sülfatlayıcı kavurma sonrasında çözümlendirme, ikincisi oksitleyici kavurma sonrası çözümlendirme olup bu iki uygulamada da hem hidro hem pirometalurjik yöntem birlikte kullanılmaktadır. Üçüncü uygulama direk sülfürik asit içerisinde çözümlendirme dördüncü ve son olarak da otoklavlarda basınç altında çözümlendirme işlemidir. Sayılan bu yöntemler içerisinde son iki tanesi de sadece hidrometalurjik yöntemler arasında yer almaktadır.

Sonuç olarak bakırsızlaştırma işleminde bakır sülfatlı bileşiği halinde çözümlendirilerek çözeltiye alınmaktadır. Çözeltideki katı empürite miktarına göre ön filtrasyona tabi tutularak veya tutulmadan direk elektrolize elektrolit olarak beslenerek anot çamurundaki bakırın geri kazanımı sağlanmış olmaktadır.

4.1.1 Sülfatlayıcı kavurma ve çözümlendirme yöntemi

Sülfat kaynağı olarak kullanılacak bir bileşik ilavesi ile anot çamurunun kavrularak çözümlendirilebilir bakır sülfat fazlarının oluşturulması esasına dayanan bir yöntemdir. Bu işlem sırasında bakır bakır sülfat yapısına dönerken (Denklem 4.1 ve 4.2) yapıda bulunan selenyum ve tellür gibi elementler ise oksit bileşikleri haline dönüşmektedir. SeO_2 bileşiğinin $315\text{ }^\circ\text{C}$ gibi düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olmasından dolayı $450 - 650\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklar altında yapılan kavurma işlemi sırasında selenyum dioksit buharlaştırılarak uzaklaştırılmaktadır [3,4]. Selenyumun bu yöntemle geri kazanımı ise ilerleyen bölümlerde geniş olarak anlatılmıştır.



Kavurma sonucunda elde edilen sülfat ve oksit yapılarını içeren anot çamuru sıcak su içerisinde bekletilerek bakırın sülfatlı yapıları çözeltiye alınmaktadır.

Schloen ve Elkin tarafından Kanada Bakır Rafineri tesislerinde yapılan çalışmada [7], selen ve tellür içeriği yüksek olan anot çamurunu bu yöntemi uygulayarak çamurun içeriğindeki bakır, selenyum ve tellürü geri kazanabilmişlerdir. Yapılan çalışmada

425 - 485°C sıcaklıklar altında sülfatlayıcı kavurmaya tabi tutulan bakır anot çamurları içeriğinde bulunan selenyum oksitlenip SeO_2 olarak buharlaşarak sistemden uzaklaşmaktadır. Uzaklaşan gaz fazındaki SeO_2 gaz yıkama kulelerinde tutularak geri kazanıma giderken anot çamuru bünyesindeki bakır ve bakır selenür yapıları termal olarak parçalandıktan sonra bakır sülfat yapısına dönüşmüştür. Kavurma sonrasında anot çamuru su içerisinde çözümlendirilerek bakır çözelti içerisine alınmıştır. Ayrıca bakır ile beraber sülfatlanarak çözeltiye geçen gümüş ise sonradan bakır ile çözümlendirmeden sementle edilerek sistemden geri kazanılmıştır. Bakırsızlaştırma sonrasında kalan çamur %10' luk NaOH çözeltisi içerisinde çözümlendirilerek tellür çözeltiye alındıktan sonra kalan çamur Dore ergitmesine gönderilerek içerisindeki değerli metaller de kazanılmıştır.

4.1.2 Sülfürik asit ile çözümlendirme yöntemi

Anot çamuru bünyesinde bulunan bakırı kazanmak amaçlı atmosferik koşullarda yapılan sülfürik asit çözümlendirme yöntemi eskiden beri tercih edilen basit ve değerli metalleri kazanmak için yapılan prosesler esnasında kullanılacak olan anot çamurunun yeterli oranda bakırsızlaştırılmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu işlem ile çözümlendirilebilen bakır miktarı, çamur bünyesindeki bakır selenür bileşiklerinin varlığına, çözümlendirme süresine, sıcaklığına ve sülfürik asit konsantrasyonuna göre değişim göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda, bakırsızlaştırma işlemi sonunda katıda kalan bakır oranı %3 ile %5 arasında değişmektedir. Ayrıca çözümlendirme sırasında bakırın selenle yaptığı bileşiklerin dekompoze olarak çözümlendirilebilmesi atmosferik koşullarda çok yavaş ve kısmen gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durum, atmosferik koşullarda gerçekleştirilen yöntemin çözümlendirme süresini uzatmaktadır. Fakat sürenin uzamasıyla gümüş ve tellür miktarına bağlı olarak gümüşün ve tellürün de çözünerek çözeltinin kirlenmesine yol açabilmektedir [3].

Uygulanan bu yöntem çözümlendirme sırasında çözelti içerisine hava veya oksijen verilerek veya bunlara alternatif oksidan madde ilavesi yapılarak gerçekleştirilmektedir.

Hait ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [5,17], anot çamuruna atmosferik koşullarda oksidan ilavesi yapılarak ve hiçbir oksidan ilavesi yapılmayarak sülfürik asit çözeltisi çözümlendirmesi uygulanmış ve sonuçları

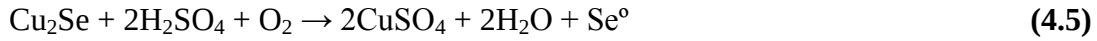
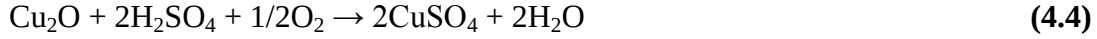
irdelenmiştir. 30 – 80 °C sıcaklıkları arasında %20 sülfürik asit konsantrasyonu ile hiçbir oksidan ilavesi olmaksızın yapılan deneylerde bakır çözömlendirme verimi 240 dakika sonunda ancak %58' lere kadar çıkabilmiştir. Fakat oksidan olarak 0,25 – 1,25 g arasındaki miktarlarda MnO₂ ilavesiyle yaptığı çözömlendirme deneylerinde %20 ve %30 sülfürik asit konsantrasyonları ile 80°C'de bakır çözömlendirme verimi %90' lara kadar çıkmış bunun yanı sıra %45' lere varan selenyum ve %75' lere varan tellür çözömlendirme verimleri de sağlayabilmişlerdir. Bu deneylerden sonra gerçekleştirdikleri deneylerde MnO₂ oksidanına ek olarak NaCl ilavesi ile H⁺ iyonlarının aktivitesinin artırılması sağlanarak ortamın oksidasyon potansiyelini arttırmayı ve artan oksidasyon potansiyeli ile selenyum ve tellürün çözömlendirme verimlerini arttırmayı amaçlamışlardır. Değişken sıcaklık, süre ve oksidan ilavelerinin miktarları parametrelerini kullanarak yaptıkları deneyler sonucunda 1.25g MnO₂ ve 3 g NaCl ilaveleriyle 50°C gibi düşük bir sıcaklıkta ve 40 dakikalık deney süreleri sonunda %90 Cu, %80 Se, %79 Te, ve %77 Au çözömlendirme verimlerini yakalamışlardır. Yapılan bu çalışma kapsamındaki deneyler göstermiştir ki istenen yüksek bakır çözömlendirme verimlerine ancak oksidan madde varlığında çıkılabilmektedir.

4.1.3 Basınç altında sülfürik asit ile çözömlendirme yöntemi

Geçmişte anot çamurlarının bakırsızlaştırılması atmosferik ortamlarda derişik sülfürik asit çözeltisi içerisine hava verilerek bakırın çözömlendirilmesiyle yapılmaktaydı. Bu yöntem uzun süreler aldığı ve bakırsızlaştırma işlemi sonrasında anot çamurunun içeriğinde halen bakır bulunmasından dolayı daha verimli ve kısa sürelerde yüksek verimlere ulaşılması için başka yöntemler aranmıştır [18].

Bu amaçlar doğrultusunda yüksek sıcaklıklara çıkılabilecek ve yüksek oksitleyici ortamı sağlayacak bir yöntem olan basınç altında sülfürik asit çözömlendirilmesi yöntemi uygulanmaya başlanmıştır. Proses 125°C ve üzerindeki sıcaklıklarda, 25 – 50 psi basınç altında uygulanarak çözömlendirme hızı ve verimi artırılmıştır.

Bakır, anot çamuru bünyesinde bakır (I) oksit, bakır-gümüş selenür ve az da olsa disproporsiyonlaşma reaksiyonundan gelen elementel halde bakır olarak bulunduğu önceki bölümlerde belirtilmiştir. Basınç altında uygulanan bu proses süresince bakır ve bakır içeren fazların gösterdiği reaksiyonlar denklem 4.3 – 4.6' da gösterilmiştir [15,18,19].



Bu reaksiyonlar atmosferik koşullarda hava varlığında yapılan çözümlendirme sırasında yavaş gerçekleşmektedir. Otoklav şartlarında gerçekleştirilen bu proses sırasında, elektroliz sırasında arsenat bileşiği halinde elementlere bağlanan arsenik de çözeltiye geçerek çözümlendirilmekte ve arsenik asit oluşturmaktadır (Denklem 4.7) [18].



Antimon, bizmut gibi arsenat yapısında bulunan elementler bu proses sonucunda oksitli veya oksisülfat yapıları halinde çözümlenmeden durmaktadır. Örneğin, bizmut sıcaklığının artırılmasıyla bizmut sülfat veya oksisülfat yapısında çözümlenmeye başlasa da deney sonucunda düşen sıcaklıkla birlikte tekrardan çökerek katı kısımda kalmaktadır.

Anot çamuru içerisinde bulunan nikelin bulunduğu form, bakır anodun yapısında bulunan antimon, nikel ve oksijenin içeriğine bağlıdır. Nikelin bulunduğu faz ise bakırsızlaştırma davranışını etkilemektedir. Elementel halde bulunan nikel bakırsızlaştırma safhasında çözünmektedir. Eğer nikel anot fırınında yüksek sıcaklıklarda oksitli yapı oluşturduysa bu faz refrakter özellikli bir oksit olup sadece atmosferik koşullarda yapılan çözümlendirme ile geri kazanılması mümkün olabilmektedir. Ayrıca nikel bakır anot fırınında antimon ve oksijenle reaksiyon vererek ‘Kupferglimmer’ denen $3\text{Cu}_2\text{O} \cdot 4\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ formunda bulunan ve bakırsızlaştırma sırasında çok yavaş ve zor çözümlendirilebilen bileşik oluşumuna neden olur [15,18,19].

Selenyum bakır anot çamurunda metal selenür halde bulunduğundan çözümlendirilmesi zor bileşikler halindedir. Bakırsızlaştırma sırasında selenürler kısmen parçalanarak yapısındaki gümüş ve bakırın sülfat yapısı oluşturarak çözümlendirilmesine izin verirken elektrot potansiyeli yüksek olan selenyum çözümlendirilemeden elementel halde katı kısımda kalmaktadır [18].

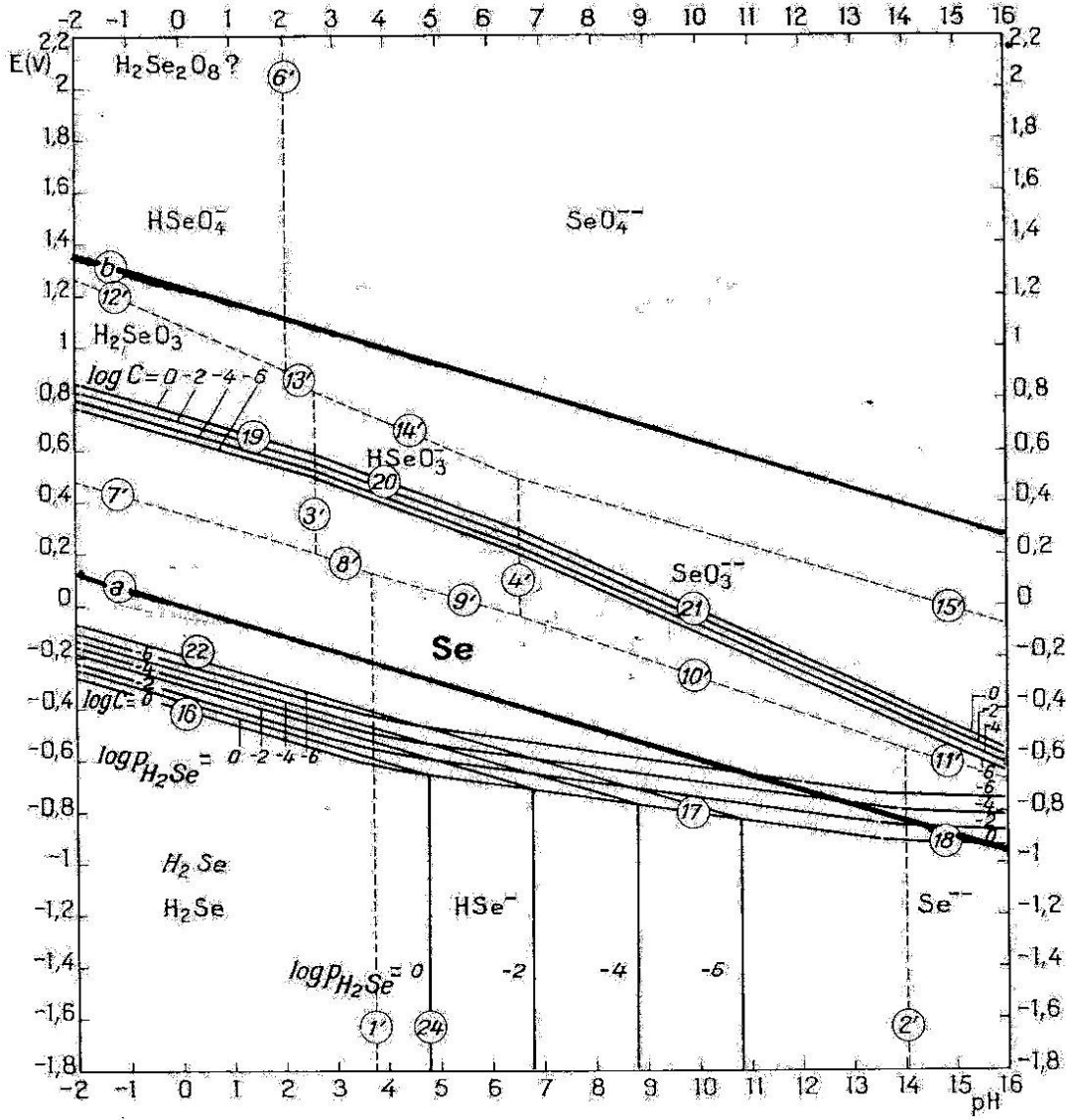
4.2 Selenyum Kazanım Yöntemleri

Selenyum kazanım yöntemleri için kullanılacak yöntemlerin seçimi için selenyumun bazı spesifik ve selenyuma kompleks yapılar içerisinde selektivite kazandırabilecek özelliklerinin bilinmesi ve bu özelliklerin uygulamalar için kullanılması gerekmektedir. Keza yapılan çalışmalarda da bu özellikler göz önünde bulundurularak proses seçimleri yapılmıştır.

Selenyumun pirometalurjik uygulamalarında da sıkça görüldüğü ve görüleceği üzere oksitli fazının uçurulmasıyla kazanılması selenyum dioksit (SeO_2)' in buharlaşma sıcaklığının 315 °C gibi düşük bir sıcaklık değeri olmasından yararlanılıp düşük kavurma sıcaklıklarında çalışılarak diğer elementlerin kavrulması sağlanırken selenyum selektif olarak oksit fazında yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca yöntem detaylı şekilde de selenyum geri kazanımı için uygulanan pirometalurjik yöntemlerde anlatılmıştır [4].

Selenyumun hidrometalurjik uygulamalarında ise selenyumun geniş pH aralığında oksitlenerek çözümlendirilebilir olmasından yararlanılmaktadır. Selenyumun düşük pH' lara sahip asidik çözeltiler içerisinde çözümlendirilebilirliği yüksek oksidasyon potansiyeline (0,740 V) sahip olduğundan dolayı soy metallere benzerlik göstermektedir yani teorik olarak oksidan madde varlığında veya yüksek oksitleyici karaktere sahip çözeltiler içerisinde çözümlendirilebilmektedir. Yüksek pH değerlerine sahip alkali ortamlarda ise daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olduğundan selenyumun alkali çözeltiler içerisinde çözümlendirilebilmesi asidik çözeltilere göre daha düşük oksitleyici karaktere sahip çözeltiler içerisinde de çözümlendirilebildiği söylenebilmektedir [20,21]. Anlatılanlar doğrultusunda yapılan çalışmalarda hem asidik hem alkali çözeltiler içerisinde selenyum çözümlendirme uygulamaları mevcuttur.

Şekil 4.2'de verilen selenyum Eh – pH diyagramı yardımıyla selenyumun asidik ve alkali çözeltiler içerisindeki çözünürlük davranışları, çözümlendirme için gereken oksidasyon potansiyeli değerleri görülmekte, çözümlendirme sonunda oluşturacağı olası bileşikler ve oksitlenerek alacağı değerlikler daha kolay tespit edilebilmekte ve yorumlanabilmektedir.



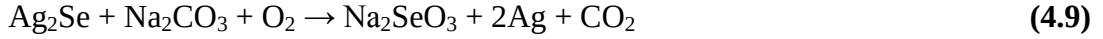
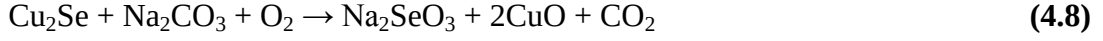
Şekil 4.2: Seleniyuma ait Pourbaix diyagramı [20]

Sonuç olarak, seleniyumun geri kazanılması için uygulanacak yöntemlere karar verilirken seleniyumun anlatılan özellikleri göz ardı edilmeden karar verilmektedir. Çalışma boyunca yapılan deneysel çalışmalarda sistem tasarımı, yöntem seçimi yapılırken ve çözündürme davranışları yorumlanırken seleniyumun bu özellikleri göz önünde bulundurulmuştur.

4.2.1 Soda (Na_2CO_3) ile kavurma yöntemi

İçeriğinde yüksek seleniyum ve düşük tellür bulunan anot çamurları bakırsızlaştırma işleminin ardından soda (Na_2CO_3) ile kavrulur veya ergitilerek seleniyumun çözünebilir bileşiklerinin oluşturulur ve oluşturulan bu seleniyum içeren yapılar sıcak su içerisinde çözündürülerek kazanılmaktadır. Soda ile 450 – 650°C arası

sıcaklıklarda kavrulma sırasında selenyum sodyum selenat (Na_2SeO_4) ve tellür ise sodyum tellürat (Na_2TeO_4) bileşiklerini reaksiyon 4.8 ve 4.9 yoluyla oluşturmaktadır. Yani kavurma sırasında soda selenyum ve tellürün +6 değerliklerine oksitlenmesini sağlamakta aynı zamanda çalışılan kavurma sıcaklıkları altında selenyumun oksitlenerek buharlaşması engellenmektedir [3,8].

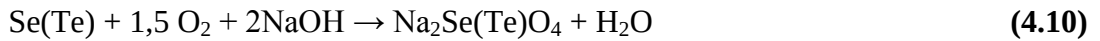


Kavurma sırasında oluşan sodyum tellürat bileşiği çözünüldürilemeyen bileşik olduğundan su içerisinde yapılan çözündürme işleminde sodyum selenat hava ile oksitlendirilip sodyum selenür (Na_2Se) yapısına dönüşerek çözündürülirken tellürat bileşiği katıda çözünmeden kalmaktadır [8,19].

Bu yöntemle selektif olarak çözündürilen selenyum çözeltiden çeşitli redüktanlarla sayesinde redüklenerek geri kazanılmış olmaktadır.

4.2.2 Basınç altında alkali ortamda çözündürme

Selenyum içeriği yüksek olan bakır anot çamurları bakırsızlaştırıldıktan sonra veya bakırsızlaştırılmadan, oksijen basıncı altında, alkali çözelti içerisinde çözündürülerek bünyesinde bulundurduğu selenyumun geri kazanımı sağlanmaktadır. Bu proseste elementler denklem 4.10 yoluyla altı değerliklerine oksitlenmektedirler [3,8,19].



Morison, yaptığı çalışmada % 27-30 bakır, % 12-16 selenyum, %4-6 tellür, %5-20 kurşun, %1-1,5 altın, %15-20 gümüş elementlerini içeren anot çamurunu oksijen basıncı altında iki kademeli alkali çözündürme yöntemiyle çözündürmüş ve selenyumun çözeltiye alınmasını sağlamıştır. %20' lik sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde 1/5 katı sıvı oranında, 160°C sıcaklık ve 10 atmosfer oksijen basıncı altında yapılan 1 saatlik ilk kademe deneyinden sonra aynı şartlarda 4 saatlik ikinci çözündürme kademesini gerçekleştirerek anot çamurunda bulunan selenyumun %90' ını çözündürülebilmıştır. Ayrıca çözündürme sırasında selenyumun %10-15 arasındaki miktarı çözeltiye SeO_4^{2-} iyonu olarak girdiği tespit edilmiştir. Alkali çözelti içerisinde yaptığı deneylerde karıştırma hızının, oksijen

kısmi basıncının, çözömlendirme süresinin ve katı – sıvı oranının değışmesiyle selenyum çözömlendirme verimlerindeki değışimleri incelemiştir. Çalışmanın sonucuna göre; oksijen basıncı ile selenyumun çözömlendirilme miktarı doğrusal fakat yavaş artış göstermiş, süre artışıyla selenyumun oksitlenme miktarındaki artış ispat edilmiş ve katı – sıvı oranındaki düşüşün de yine selenyum çözömlendirme verimini arttırdığı tespit edilmiştir [22,23].

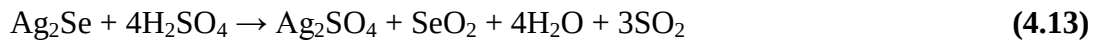
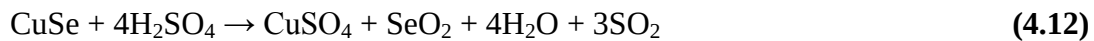
Selenyum kazanımı için uygulanan bu yöntemde reaksiyon hızı ve çözömlendirme verimi yüksek olmasına rağmen anot çamurunun içeriğindeki silikanın ve kurşunun miktarına bağılı olarak NaOH ve oksijen tüketimi artış gösterebilmektedir [19].

Bu yöntem üzerinde geçmişte yapılan çalışmalarda 100 – 200°C sıcaklıkları arasında çalışmalar yapılmıştır. Keza Morrison da 135 - 200°C arasında çalışmış ve en yüksek verim için 180°C' yi önermiş ve ayrıca selenyumun bir üst seviyeye oksitlenerek sonrasında yapılacak redükleme kademesinde zorluk yaşanmaması için 2 kademedede çözömlendirme işlemini yaparak bu sorundan kurtulduğunu açıklamıştır [22].

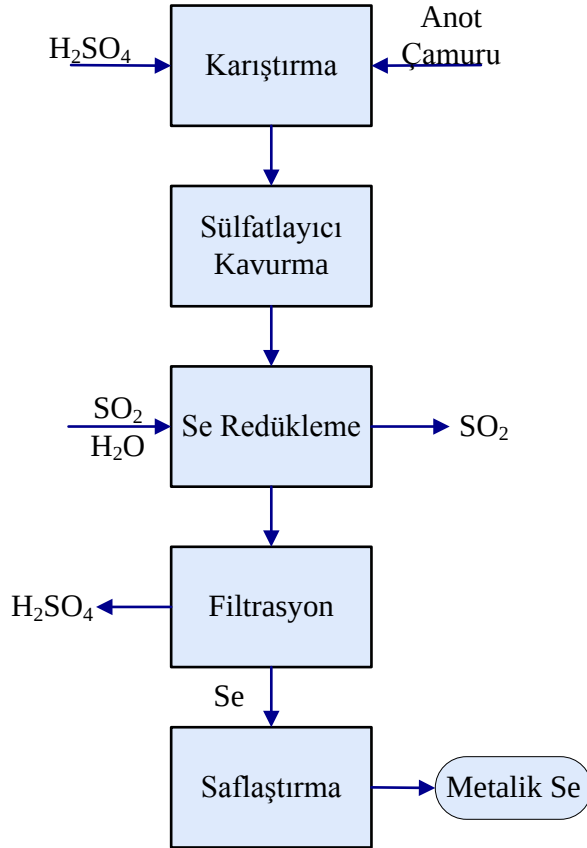
Gelişen teknoloji ile deney sistemlerinin modernizasyonu sağlanarak yüksek çözömlendirme verimlerine yüksek oksijen basınçları altında ve daha düşük sıcaklıklarda ulaşılabilir.

4.2.3 Sülfatlayıcı kavurma yöntemi

Anot çamurları 450 - 600°C gibi yüksek sıcaklıklarda sülfatlayıcı ilavesi ile kavrularak, çamurdaki selenyumun oksitlendirilip SeO₂ şeklinde uçurularak elde edilmesi prensibine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde metal selenür bileşikleri termal dekompozisyona uğrayarak parçalanırlar ve ayrıştırılan selenyum 4.11 numaralı reaksiyon yoluyla oksitlendirilip buharlaştırılırken selene bağılı metallerin çoğı 4.12 ve 4.13 numaralı reaksiyonlar yoluyla sülfatlı yapılara dönüştürölmektedir [3,4,23].



Buharlaştırılan SeO_2 gaz yıkama sistemlerinden ve elektrofiltrelerden geçirilerek tutulmakta ve su içerisinde SO_2 gazı ile redüklenerek metalik selenyum eldesi sağlanmaktadır. Diğer yandan eğer kavurma sırasında redüksiyon için gerekli miktarda SO_2 çıkacağı öngörülürse kavurma sonrası sıcaklık düşürülür ve yazılan 4.11 numaralı reaksiyon geri dönerek SO_2 ile redüklenme uygulaması da fırın içerisinde yapılabilmektedir [19].



Şekil 4.3: Sülfatlayıcı kavurma yönteminin proses akış şeması [8]

4.2.4 Islak klorürleme yöntemi

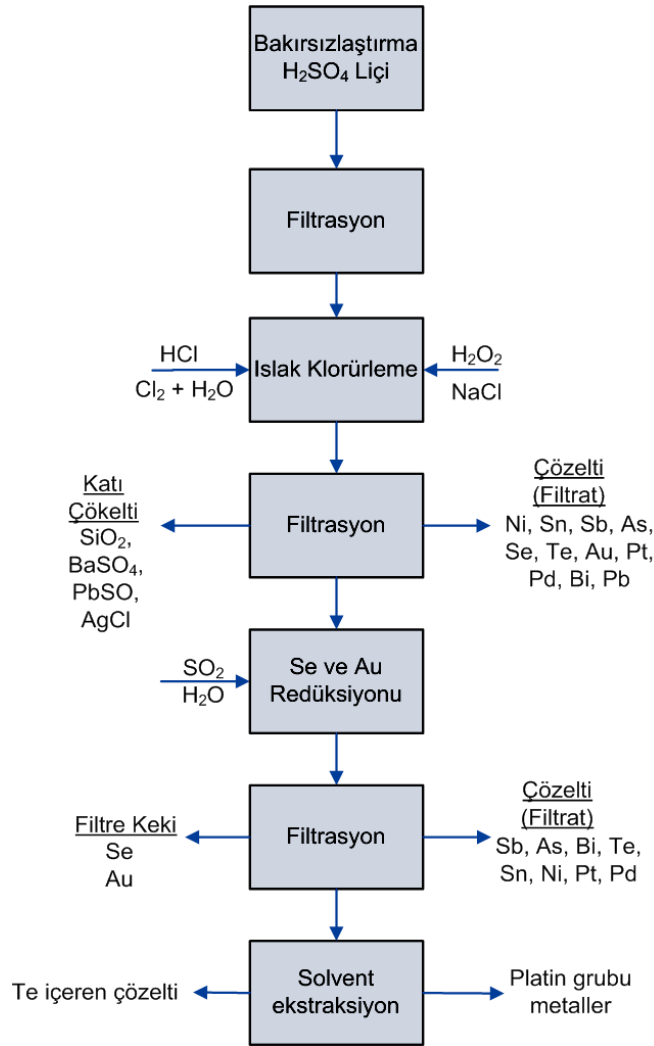
Hoffmann tarafından 1989 yılında geliştirilen bu yöntemde selenyum veya selenür fazları selenyum klorür bileşiği haline dönüştürülerek hidroliz edilir ve selenöz asidi çözeltisi (Denklem 4.14 ve 4.15) oluşturulur.



Islak klorürleme anot çamurunu su veya hidroklorik asit içerisinde sisteme klor gazı verilerek 100°C civarlarında klorülenmesiyle yapılmaktadır. Klor kaynağı olarak

sodyum klorat (NaClO_3) veya hidroklorik asit gibi diğer oksidanlarla da yapılabilmektedir. Bu koşullar altında selenyum ve selenür yapıları hızlıca oksitlenerek çözümlendirilebilmektedir [19,24,25].

Selenyum birincil üretimi bölümünde kısaca bahsedilen bu yöntem çözümlendirme verimi yüksek olmasına rağmen korozyon etkisi çok olduğundan klor korozyonuna dayanıklı özel sistemlerde yapılmak zorundadır. Ayrıca selektif bir çözümlendirme sağlamadığından diğer elementlerin de çözümlenebilir klorür bileşiği oluşturmaya da olanak tanınmış olmaktadır [19].



Şekil 4.4: Islak klorürleme yöntemi proses akış diyagramı [24,25]

4.2.5 Oksitleyici kavurma ve vakum ile damıtma yöntemi

2002 yılında geliştirilen bir yöntem olup, anot çamurunun kavrulmasından sonra vakum ile damıtma işlemi uygulanarak selenyum kazanımına olanak sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem anot çamurunun 720 – 825°C sıcaklıkları arasında oksitleyici

kavurmaya tabi tutularak bünyesindeki selenyumun oksitlenerek uçurulmasıyla başlamaktadır. Uçurulan selenyumdioksit gazı, SO_2 gazı ve baca tozları ile birlikte seyreltik sülfirik asit çözeltisi içeren gaz yıkama kulelerinde biriktirilmektedir.

Gaz yıkama kulelerinde SO_2 gazı kullanılarak SeO_2 gazı metalik selenyuma redüklenmektedir. Redüklenen bu selenyum konsantresi içerisinde hala empüriteler var olduğundan bir saflaştırma işleminden daha geçirilme gereği duyulmaktadır.

Gerek duyulan bu yöntemlerden olan vakum ile damıtma yöntemi selenyumun yüksek buhar basıncına sahip olmasından faydalanılarak geliştirilmiştir. Bu yöntem empüritelerden kurtularak sadece selenyumu düşük buharlaşma sıcaklığından yararlanarak vakum altında buharlaştırılıp empüritelerinden arındırılması esasına dayanmaktadır. Empüritelerin en verimli şekilde minimize edildiği sıcaklık 280°C , yoğunlaştırma sıcaklığı 120°C ve vakum basıncı da $666.6 - 3910,6$ Pa olarak verilmektedir [19].

Ayrıca vakum ile damıtma yönteminden başka oksitleyici kavurma işleminden sonra gaz yıkama kulelerine sülfirik asit içerisine alınan baca tozu ve SeO_2 gazı alternatif olarak başka çalışmalarda alkali olarak da çözümlendirilebilmektedir. Bu şekilde selenyum Na_2SeO_3 bileşiği halinde selektif olarak çözeltiye alınmaktadır ve çözelti daha sonra SO_2 ile redüklenerek elementel selenyum elde edilmektedir [9].

4.3 Metalik Selenyumun Kazanılması ve Rafinasyonu

Selenyum kazanımı için uygulanan çoğu pirometalurjik olan yöntemlerden sonra metalik selenyum eldesi için yapılan kazanım yöntemi SO_2 gazı ile redükleme yöntemidir. Bu redükleme yönteminin sonunda elde edilen metalik selenyum % 99 safiyete sahiptir ve bu safiyet çoğu kimyasal uygulama için yeterli gelmektedir. Fakat elektronik veya kopyalama (yazıcı, fotokopi) uygulamalarında kullanılan selenyumun safiyetinin daha fazla olması gerekmektedir çünkü içerisindeki empüriteler gerekli olan fiziksel özelliklerini etkilemektedir [4].

Selenyum için bilinen en basit saflaştırma yöntemi damıtma yöntemidir. Atmosferik koşullarda 650°C ' nin altındaki sıcaklıklarda selenyum buharlaştırıldıktan sonra kondanse edilerek saflaştırılmaktadır. Uygulanan sıcaklıkta bakır, nikel, demir ve tellür gibi elementler damıtma tankında kalmaktadır. Bu işlemten sonra selenyumun safiyeti % 99,99' a kadar çıkmaktadır.

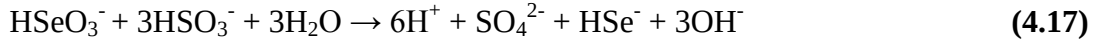
Damıtma ile saflaştırma yapılırken selenyum buharının yüksek korozif etkisinden dolayı bazı problemlerle karşılaşmaktadır. Selenyum buharı dökme demir tanklar içerisinde toplanırken korozyon nedeniyle toplanan selenyum, demir ile kirlenebilmektedir. Bu karşılaşılan problemlere çözüm olarak vakum altında damıtma sistemleri geliştirilerek, düşük sıcaklıklarda selenyum buharlaştırılarak korozif etkisinin de azalması sağlanmıştır. Örneğin; 0,7 – 1,3 kPa basınçları altında damıtma için 360 – 400 °C veya 0,1 Pa basınçta 260 °C gibi düşük sıcaklıklarda saflaştırma sağlanabilmektedir [4,9].

Yüksek safiyette selenyum eldesi için diğer bir alternatif saflaştırma yöntemi ise selenyumun oksitlendirilerek uçurulup saf su içerisinde tutulmasıdır. Çözelti içerisinde toplanan selenyum empüritelerinden iyon değiştirici membranlar sayesinde ayrıştırılabilmekte sonrasında SO₂ gazı ile tekrardan redüklenerek daha saf halde elde edilmiş olmaktadır. % 99,99’ dan daha yüksek safiyetteki selenyuma bu yolla ulaşabilmek mümkündür [4].

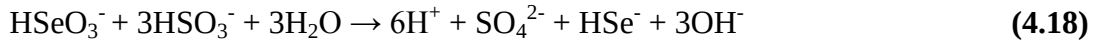
Selenyumun SO₂ ile redüklenerek sulu çözeltilerinden kazanılması işleminde reaksiyon hızı selenyumun oluşum morfolojisini etkilediğinden dolayı büyük önem taşımaktadır. Redükleme sırasında başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklığa bağlı olarak selenyumun çözelti içerisindeki durumları HSeO₃⁻ veya SeO₃⁻ iyonları halinde olabilmektedir. Selenyumun bu iyonları redüklenme hızları ve elde edilen selenyumun morfolojisi olarak farklı davranışlar göstermektedir. Örneğin, selenyumun hızlı redüklenme reaksiyonları sonucunda çöktürülmesi sonucunda kırmızı amorf yapıdaki selenyumun oluşma olasılığı çok daha fazladır ve sonradan bu amorf yapının 100 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kristalize olması sağlanarak hegzagonal yani metalik selenyum olarak bilinen en kararlı yapısına dönüştürülmektedir [8,26].

Haranczyk ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [26], sodyum selenit çözeltisinden SO₂ ve NaHSO₃ kullanılarak selenyumun redüklenme davranışı, oluşum morfolojisi ve redüklenme hızının başlangıç pH’ ına bağımlılığı incelenmiştir. Yapılan ilk deney serileri sitokiyometrik olarak gereken miktarın 2,5 katı NaHSO₃ ilavesi ile 357 ±1 K (84 ±1 °C) sıcaklık altında ve 4,3, 6,2 ve 8,3 gibi değişken başlangıç pH değerlerini ve değişken deney süreleri kullanarak gerçekleştirilmiştir. Selenyum çökeltisinin oluştuğu süre olarak 5 dakika ve sonrasındaki süreleri önermişler ve selenyumun redüklenmesinin en fazla 300 dakika sonra sona erdiğini

iddia etmişlerdir. Ayrıca çözelti içerisindeki selenyum iyonlarının konsantrasyonunun başlangıç pH değerine göre farklılık gösterdiğini tespit etmişlerdir. Deney süreleri boyunca potansiyel değişimi ve pH değişimini incelemişler ve çıkardıkları sonuçları Pourbaix diyagramları ile beraber yorumlayarak selenyum redüklenmesi için başlangıç koşullarına bağlı iki farklı reaksiyon dizisi önermişlerdir.



veya;



Yazılan bu reaksiyonları disproporsiyonlaşma reaksiyonları takip ederek elementel selenyum üretimi sağlanmış olmaktadır.



İlk dizi reaksiyonlarla oluşan redüklenme sonucunda kristalize metalik siyah renkli selenyum oluşurken diğer reaksiyonlar sonucunda amorf yapıda selenyum oluşmakta fakat sonradan kristalize metalik selenyuma dönüşmektedir. 300 dakikalık deney sonunda selenyumun redüklenerek % 95' inin çözeltiden kazanıldığını tespit etmişlerdir.

Yapılan ikinci dizi deneylerde ise selenyumun SO₂ gazı ile redüklenme mekanizması incelenmiştir. pH değeri 5 olarak sabit tutularak, 84±1 °C sıcaklık altında ve 0,028, 0,075, 0,152 ve 0,230 g/dk gibi farklı akış debileri kullanılarak SO₂ gazı ile redüklenme deneyleri yapılmıştır. Artan gaz debisiyle redüklenme reaksiyonlarının hızlandığını ispatlamışlardır. En yüksek reaksiyon hızına 0,230 g/dk gaz debisiyle yapılan deneylerde ulaşıldığı belirtilmiş ve 30 dakika gibi kısa sürede selenyum % 100' e yakın verimle geri kazanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda oluşan selenyumların morfolojileri incelenmiştir. Yapılan SO₂ redüklenme işlemi sırasındaki

reaksiyon hızları NaHSO_3 kullanılarak yapılan redükleme işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonlardan çok daha hızlı olduğu ve bu yüzden reaksiyon hızı arttıkça amorf selenyumun oluşma olasılığının çok daha fazla olduğu elde edilen selenyum tozlarının taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüleriyle ispatlanmıştır. NaHSO_3 ile redükleme işleminde yavaş gelişen reaksiyonlar sayesinde oluşan kırmızı amorf yapıdaki ilk selenyum yapısı kristalize siyah renkte selenyum yapısına dönüşüm süresini bulurken SO_2 ile yapılan redükleme işlemi sırasında hızlı gelişen reaksiyonlar nedeniyle redüklenmenin kısa sürede sona ermesiyle selenyumun kristalize olacak süreye sahip olmadığı belirtilmiştir. Elde edilen amorf selenyumun çözeltide koloidal yapıda kalarak filtrasyon sırasında problemlere yol açtığı bu yüzden metalik elde edilen selenyum ile karşılaşılan problemlerden kurtulunduğu ve kararlı bir yapı oluştuğu iddia edilmiştir.

5. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

1936 yılından başlayan bakır konsantrelerinin işlenmesiyle beraber anot çamurlarından selenyum geri kazanımına da başlanmıştır çünkü selenyum bakırın üretimi boyunca prosese eşlik eden bir element olup hem bakır üretimi sırasında hem de bakırın elektrolitik rafinasyonu sonrasında çıkan yan ürünlerde göz ardı edilemeyecek kadar çok miktarlarda selenyum mevcuttur. Dolayısı ile günümüzde selenyum üretiminin % 90' ı bakır anot çamurlarından geri kazanımı yoluyla sağlanmaktadır.

Selenyumun kendi cevherlerinden eldesinin çok zor olması ve bu cevherlerin rezervlerinin az olması dolayısı ile bakır üretimi safhasında ve sonrasında çıkan yan ürünlerin ihtiva ettiği selenyumun geri kazanılması kaçınılmaz olmaktadır. Başlangıç yıllarında selenyum geri kazanım yöntemi olarak pirometalurjik yöntemler seçilirken günümüze gelindikçe hidrometalurjik yöntemlere doğru bir değişim yaşandığı gözlenmektedir. Bu yüzden bu geri kazanım prosesi dünya ekonomisi bakımından önem arz etmekte ve endüstriyel anlamda yöntem bakımından belli bir gizlilik içerisinde yürütülmektedir. Fakat yeni gelişen teknoloji ve tercih edilen yöntemlerin değişmesiyle geri kazanım prosesleri hakkındaki çalışmalar ve yayınlar da artış göstermektedir.

1936 yılında yapılan bir çalışmada Poland ve arkadaşları [27], anot çamurlarından selenyumun geri kazanılması amacıyla bir proses geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu proseste ilk kademe olarak bakırın çözünebilir bileşiklerini oluşturmak amacıyla anot çamurunu kavurma yolunu denemişlerdir. Kavurma ardından çamurun bakırsızlaştırmak amacıyla derişik sülfürik asit çözeltisi içerisinde çözümlendirme yapmışlar ve % 96 verimle bakırı çözümlendirmeyi başarmışlardır. Bakırsızlaştırılan çamurun bünyesinde bulunan % 13,78 oranında selenyumun geri kazanılması için de selenyumun oksitlenip yüksek sıcaklıkta uçması engelleyerek selenyumun suda çözünebilir selenat yapısını oluşturmak amacıyla anot çamuru ağırlığının %12'si kadar sodyum nitrat ilavesi ile ergimiş sodyum hidroksit içerisinde 482 – 650 °C sıcaklık aralıklarında eritiş yapılmıştır. Eritiş sonunda oluşan ürünlere su eklenerek

alkali çözelti içerisinde çözümlendirilmiştir. Ürünlerin yapısında bulunan arsenik, selenyum, sülfür, silika, kurşun ve tellürün bir kısmı oluşturulan bu kostik çözelti içerisinde çözümlendirilmiştir. Elde edilen çözelti sülfürik asit ile nötralize edilerek tellür ve kurşun gibi empüritelerin çökmesi sağlanmış ve en son SO₂ ile çözelti bünyesindeki selenyum redüklenerek kazanılmıştır. Anot çamuru bünyesindeki diğer değerli metaller olan altın ve gümüş gibi metaller kostik çözümlendirme sonrasında katıda kalmış ve bu metalleri dore ergitmesi yöntemi ile geri kazanmayı başarmışlardır. Uygulanan tüm proses içerisindeki pirometalurjik uygulamaların varlığı enerji sarfiyatı ve gaz tutma sistemlerinin gerekliliği proses için sorun teşkil etmektedir. Ayrıca sodyum nitrat ilavesi sebebiyle eritiş sırasında veya çözümlendirme sonrasında oluşacak olası nitrat bileşiklerinin işlemler sonrasında dekompozisyonu ve geri kazanımı oldukça zor olduğundan tercih edilmemektedir.

Vaaler tarafından yapılan çalışmada [28], anot çamurlarından selenyum kazanımı prosesi; yüksek sıcaklık ve basınç altında alkali çözümlendirme veya bir alkali metal hidroksit bileşiği ilavesi ile eritiş, oluşan alkali metal selenat yapısının çözünebilir baryum bileşiği ile baryum selenat yapısının oluşturulması, çözeltinin asitlendirilerek baryumun çöktürülmesi ve oluşturulan selenik asit çözeltisinden selenyumun SO₂ ile redüklenmesi aşamalarını içermektedir. Çalışmasında farklı şartlarda iki otoklav uygulaması ve bir eritiş uygulaması olmak üzere üç farklı uygulama yapmıştır. İlk otoklav deneylerinde %10' luk sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde, 200 °C sıcaklık ve 35 – 40 atmosfer aralığındaki basınçlar altında 4,5 saat sonunda % 99'a varan selenyum çözümlendirme verimleri elde etmiştir. İkinci otoklav uygulaması için yaptığı deneylerde % 20' lik sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde 200 °C ye kadar sıcaklıklarda ve 35 – 40 atmosfer aralığındaki basınçlar altında 22 saat sonunda %97,5 çözümlendirme verimi elde etmiştir. Son olarak uyguladığı sodyum hidroksit ilavesi ile 600 °C'de yaptığı eritiş işleminden sonra su içerisinde yaptığı çözümlendirme işlemi ile tüm selenyumun çözümlendirildiğini saptamıştır. Suda çözümlendirme yaparken selenit yapılarını oksitleyerek selenat yapılarına dönüştürmek amacıyla çözeltiye baryum oksit ve peroksit ilave etmiştir. İlk kademesi olan selenyum çözümlendirme işlemlerinden sonra çözeltiye 2 – 6 mol aralığında baryum klorür ilavesi ile baryum selenat yapısı oluşturulmaya çalışılmıştır. Tüm selenat yapısının baryum selenat şeklinde çöktürülmesi için 4 ve üzeri mol miktarlarında baryum klorür gerektiğini bulmuştur. Oluşturulan baryum selenat

yapısı % 20' lik H₂SO₄ çözeltisi içerisinde çözümlendirildikten sonra baryum sülfat bileşiği halinde çökerken çözeltide kalan selenyum ise filtreleme işlemi sonrasında çözeltiden SO₂ ile redüklenerek kazanılmaktadır. fakat uygulanan proses baryum veya diğer alkali tuzların kullanılmasıyla selenat bileşiği oluşturma esasına dayandığı için kullanılan bu tuzların tekrardan kazanılması için zor ve bir o kadar da pahalı yöntemler gerektiği için baryum selenat yapısının oluşturulması proses için bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Elkin ve Tremblay tarafından [29], 1964 yılında, selenyum ve tellürün bakır anot çamurlarından selektif olarak kazanılması amacıyla yapılan bir çalışma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada Elkin, Vaaler' in aksine tüm yapının selenat olarak oluşturulması gerekmediğini, kullanılan baryum veya diğer alkali metal tuzlarına gereksinim olmadığını hatta oluşan yapıda +4 değerlikli selenit yapılarının +6 değerlikli selenyum yapısına dönüşümünün minimize edilmesi gerektiğini savunmuştur. Hatta selenat yapısının oluşumunu engellemek amacıyla yapılan deneylerin parametrelerine üst ve alt limitler koyulmuştur. Yapılan deneyler 14 – 20 atmosfer arasındaki oksijen basıncı altında, 135 – 150 °C sıcaklıklar arasında gerçekleştirilmiştir. Denenen bu parametrelerde alt limit değerinin altındaki basınç ve sıcaklık değerlerinde selenyum çözümlendirme verimleri ve reaksiyon hızları düşmekte dolayısı ile deney süresi uzamakta ve bundan ileri gelen selenit yapılarının oksitlenerek selenat yapılarına dönüştüğünü, üst limitlerin üstündeki sıcaklık ve basınç değerlerinde ise reaksiyonların hızlı gerçekleştiğini fakat selenit yapılarının hızla selenat yapılarına dönüştüğünü ispatlamıştır. Yaptığı deneylerde alkali çözelti içerisinde 0,5 – 3 saat aralığında 2 kademeli çözümlendirme uygulamış ve 3' er saatlik iki kademe çözümlendirmeden sonra selenyumun % 73' ü birinci kademe, %17,6' sı ikinci kademe çözümlendirme sırasında olmak üzere toplamda % 90,6 çözümlendirme verimine ulaşmıştır. Elde edilen alkali çözeltiler sülfürik asit ile asitlendirilerek SO₂ gazı kullanılarak elementel selenyum eldesi sağlanmıştır. Savunulduğu gibi selenit yapılarının selenat yapılarına dönüşme gereksiniminin olmadan da selenyumun elde edilebileceği 5.1 numaralı reaksiyon yoluyla elde edilen selenyum ile ispatlanmıştır.



Çalışmada dikkat çeken bir özelliği ise; işlem kademelerinde çözündürme süresinin artışıyla çözeltiye geçen tellür miktarında tellürün +6 değerlikli, çözünürlüğü düşük olan tellurat yapısının oluşmasından dolayı dikkat çeken bir düşüş söz konusu olmasıdır. Dolayısı ile çalışma, tellür ve selenyum miktarı yüksek olan anot çamurlarının değerlendirilmesi için uygulanacak prosese ait, selenyum ve tellürün ayrılması amacıyla uygulanacak, ek bir işlemde de kurtulunmasını sağlayarak ekonomi ve işlem süresi bakımından avantaj sağlamaktadır. Diğer taraftan çözündürme işleminin iki kademeli olmasından dolayı kullanılan çözücü miktarının artması çalışmadaki yöntemin olumsuz tarafını oluşturmaktadır.

Heimala ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [30], anot çamurunun yapısında bulunan nikel miktarının fazlalığı sebebiyle alışılmışın dışında bir yöntem kullanılmıştır. Bakırsızlaştırılan anot çamuru %98' lik H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak yapılan çözündürme sonucu çamur bünyesindeki nikel $NiSO_4$ yapısı oluşturarak konsantre sülfürik asit ortamında çözünürlüğü düşük olmasından dolayı çökmekte iken selenyum, gümüş ve tellür ise çözündürilmektedir. Filtrasyon işleminden sonra ayrılan nikelin sülfat yapısı sıcak suda çözündürülerek geri kazanılırken, selenyumu, gümüşü ve tellürü bünyesinde bulunduran sülfürik asit çözeltisi seyreltilerek çözelti bünyesindeki selenyum çökerek minimum miktara düşene kadar 20 saat kadar beklenmektedir. Bu bekleme sürecinde çözeltiden gümüş ve bir miktar tellür de katı fazda çökmektedirler. Filtrasyon işleminden sonra elde edilen katı kısım $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye ısıtılarak selenyumun oksitlenerek SeO_2 fazı şeklinde buharlaştırılıp sistem dışında tutularak selektif olarak ayrılması sağlanmıştır. Çözeltide kalan gümüş ve az miktarlarda bulunan selen ile tellür de elektroliz ile kazanılmaktadır. Yapılan çalışma her ne kadar diğer çalışmalara göre daha teknolojik ve alışılmışın dışında yöntemlerle yapılmış gözükse de proses seçimi bakımından çok kompleks olup elde edilen ürünlerin safiyeti bakımından da kötü sonuçlar vermektedir. Ayrıca selenyumun uçurularak kazanılması dolayısı ile gaz tutma sistemlerinin gerekliliği, işlem kademelerinin fazla ve birbirinden farklı olması sistemi ekonomik olarak dezavantajlı hale getirmektedir.

Morison tarafından 1977 yılında yapılan çalışmada [31], Kanada Bakır Rafinerisinden sağlanan ve içeriğinde %21-26 Cu, %20-27 Ag, %12-15 Se, %1,5-2,2 Te bulunduran anot çamuru kullanılarak yapılan deneylerin ilk kademesini anot çamuru bünyesindeki bakırın ve tellürün çözündürülmesi oluşturmaktadır. $115\text{ }^{\circ}\text{C}$

ve 3,5 atmosfer toplam basınç altında (2 atm O₂ basıncı) otoklavda sülfürik asit içerisinde yapılan çözümlendirme sonrasında bakır ve tellür % 99 verimle çözümlendirildiği görülmüştür. Bakır ve tellürü uzaklaştırılan çamur 815°C sıcaklıkta sisteme hava verilerek kavrulmasıyla selenyum oksitlenerek SeO₂ halinde buharlaştırılmaktadır. Buharlaşan selenyum oksit fazı sistem dışında su içerisinde tutularak selenyumun redüklenmesinin kolay olduğu H₂SeO₃ çözeltisi oluşturulur. Kavrulan katı Dore ergitmesi uygulanmak üzere Dore fırınına şarj edilirken kavurma fırını içerisine de devamlı % 19 oranında selenyum içeren bakırsızlaştırılmış ve peletlenmiş çamurların sürekli şarj edilmesiyle sistem sürekli hale getirilmiştir. Dolayısı ile çalışma endüstriyel boyutta uygulaması sürekli hale getirilen, bakırsızlaştırma safhası hariç pirometalurjik yöntemlerden oluşan ve olumlu örnek teşkil eden uygulamalardan biri olmuştur.

Wang ve arkadaşları [32], yaptıkları çalışmada tamamen hidrometalurjik yöntemler kullanarak anot çamuru bünyesindeki değerli metalleri kazanmışlardır. Çalışmanın ilk aşamasını bakırsızlaştırılmış çamurun nitrik asiti çözümlendirmesine tabi tutulması oluşturmaktadır. 40 – 115 °C sıcaklık aralığında ve 4 – 9 M'lık nitrik asit çözeltileri kullanılarak yapılan çözümlendirme sonucunda anot çamuru içeriğindeki gümüş, selenyum ve tellür sırasıyla % 95, % 96 ve % 76 çözümlendirme verimleriyle çözeltiye alınmıştır. Daha sonra gümüşün kazanılması amacıyla HCl ilave edilerek gümüşün AgCl yapısında çöktürülmesi sağlanmıştır. Bu işlemden sonra selenyumun ve tellürün kazanılması amacıyla denitrasyon yapılarak selenyumun ve tellürün kolay redüklenbildiği klorür yapılı çözeltiye geçilmiştir. Denitrasyon işlemi en az 6 ekstraksiyon kademesi ile yapılabilmüş ve işlemler tri-n-butilfosfat veya kerosen gibi nötr veya bazik organiklerle yapılmıştır. Yapısında selenyum ve tellürü bulunduran klorür yapılı çözeltiden SO₂ gazı kullanılarak yapılan redüksiyon sonucunda selenyum kazanılmıştır. Yapılan çalışmada görülmektedir ki nitrik asitin her ne kadar çözümlendirme verimi çok yüksek olsa da prosesin sonraki adımlarında neden olduğu denitrasyon gibi zor işlemler, kullanılan organiklerin tekrar geri kazanılır hale getirilme zorunluluğu gibi proste ek kademelere ve zorluğa neden olan sorunlar yaratmaktadır. Ayrıca proses sonunda da aşırı atık oluşumu sebebiyle olumsuz çevresel etkilerinin söz konusu olmaktadır.

Hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerin birlikte kullanılarak yapılan bir çalışmada Lindroos ve arkadaşları [33], atmosferik koşullarda liç yoluyla bakırın ve

empüritelerin uzaklaştırılması, iki kademeli kalsinasyon işlemi ile sülfatlanmış gümüşün, diğer elementlerin çözündürülmesi ve selenyumun ayrılması, liçten kalan katıya sırasıyla empüritelerin uzaklaştırılması için sülfürik asit ve değerli metallerin çözündürülmesi için ise hidroklorik asit liçi kademelerinden oluşan bir proses tasarlamışlardır. İlk kademe olan bakırsızlaştırma kademesi tercihen 95 – 100 °C sıcaklıklarda sülfürik asit çözeltisi içerisinde ve oksijen varlığında yapılmıştır. Bakırsızlaştırılan anot çamuru bünyesindeki bakır oranı % 10’ ların altına düşürülmüştür. İşlemin ardından 2 kademeli kalsinasyon uygulanmış, kalsinasyonun ilk kademesi 450 – 600 °C sıcaklıklar aralığında hava ile yapılmış işlem sonunda selenyum oksitlenerek SeO_2 bileşiği halinde uçurulmuş ikinci kalsinasyon kademesinde ise 350 – 450 °C sıcaklıklarında sülfatlayıcı kavurma yapılarak kalan çamurun bünyesinde bulunan bakır, nikel ve gümüşün sülfatlı yapıları oluşturularak çözündürülmesi amaçlanmıştır. İki kademe de selenyum oksitlenerek gaz fazında sistemden uzaklaşır ve sistem dışında tutularak kazanılmaktadır. İki kademeli kalsinasyon esnasında uçurularak tutulan SeO_2 fazından kazanılan selenyum miktarı başlangıçta anot çamuru bünyesinde bulunan selenyumun % 90 – 99’ una tekabül etmektedir. Uygulanan işlemler yüksek sıcaklık işlemleri olup yüksek enerji maliyetleri gerektirmektedir. Diğer yandan uygulanan iki kademeli kalsinasyon işlemi prosese ek maliyetlere ve proses süresinin uzamasına neden olmakla beraber işleyiş sırasında kullanılan oksijen ve sülfür dioksit gazlarının sarfiyatı fazladır. Kalsinasyon işlemi sırasında oluşacak gazların arıtılması ve selenyumun oksit fazının sistem dışında tutulabilmesi ve redüklenerek kazanılabilmesi için ekstra gaz yıkama ve filtreleme sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu gereksinimler de prosesin uygulanabilirliğini zorlaştırmaktadır.

Yapılan çalışmada da proses seçimi yapılırken tüm bu anlatılan çalışmalar doğrultusunda avantajlar, dezavantajlar, endüstriyel boyuta uyarlanabilirliği, ekonomikliği, çevresel etkileri ve proses süreleri gibi tüm karşılaştırmalar ve irdelemeler göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca yapılan çalışmalardan farklı olarak orjinalitesi olan kademelerin ve prosesi kısaltacak kontrol edilebilirliğini arttıracak, sürekli sistemlerin oluşturulabileceği mükemmel sistemlerin ve işleyiş kolaylığı sağlayan kademelerin seçilmesine ve uygulanmasına dikkat edilmiştir. Anlatılan ve bahsi geçen tüm çalışmalar yapılan deneysel çalışmalara ve seçimlere bu yönde ışık tutmuştur.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Anot Çamurunun Hazırlanması ve Ön İşlemler

Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayii ve Ticaret A.Ş.' den temin edilen bakır anot çamuru 105 °C' nin üzerinde etüvde kurutulmuştur. Şekil 6.1' de orijinal anot çamurunun topaklaşmış yapısı ve bekleme sürecinde oluşan bakır oksit sülfat yapıları renklerinden kolayca görülmektedir.



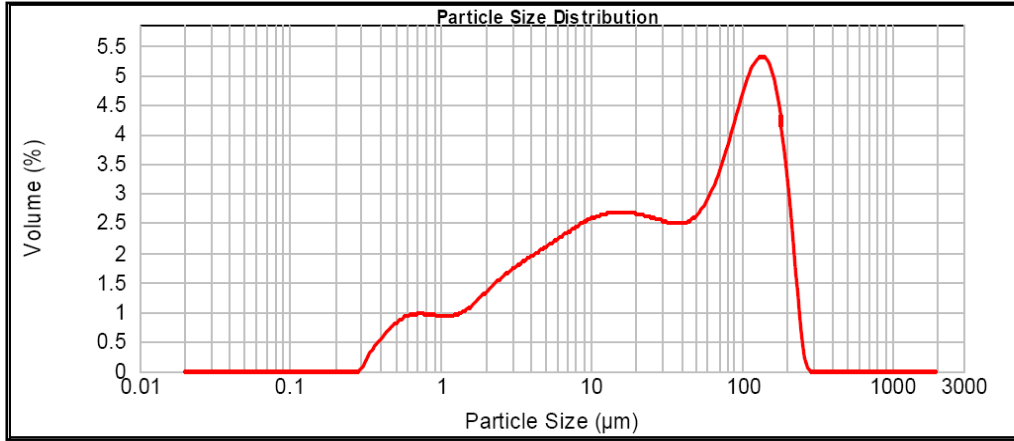
Şekil 6.1: Deneylerde kullanılan anot çamurunun orijinal hali

Kurutulan anot çamuru hem tane boyutunun homojenleştirilmesi açısından hem de toplam yüzey alanını artırarak gerçekleşecek reaksiyonların hızlandırılması öngörüsü ile kabaca öğütülüp elenerek tane boyutu -300 µm olarak ayarlanmıştır. Tane boyutu ayarlanan anot çamurunun partikül boyut analizini yapmak için 10 cc su içerisine aglomerasyonu önlemek için 0,1 ml oleik asit ilave edilerek 1 gram anot çamuru örneği bu çözeltinin içerisinde karıştırılarak homojen şekilde dağılması sağlanmıştır.

6.2 Anot Çamurunun Karakterizasyonu

6.2.1 Anot çamurunun tane boyutu analizi

Yapılan ön işlemlerden sonra çamur örneği Malvern Instruments marka Mastersizer 2000 modeli partikül boyutu analiz cihazı kullanılarak tane boyutu analiz edilmiş ve boyut dağılımı Şekil 6.2’ de verilmiştir.



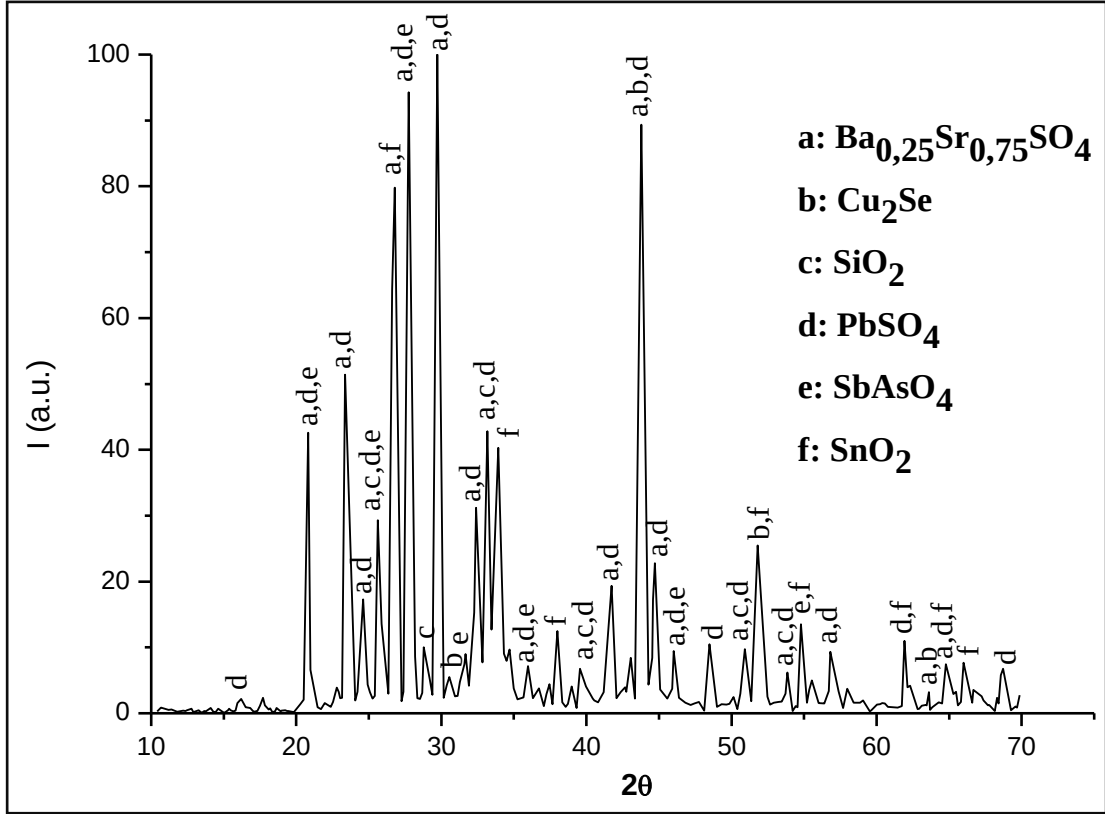
Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.83	11.482	2.39	120.226	4.77	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.87	13.183	2.42	138.038	4.74	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.96	15.136	2.42	158.489	4.29	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.08	17.378	2.41	181.970	3.40	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.21	19.963	2.39	208.930	2.08	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.34	22.909	2.35	239.883	0.41	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	1.46	26.303	2.31	275.423	0.00	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.01	2.884	1.57	30.200	2.27	316.228	0.00	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.01	3.311	1.66	34.674	2.25	363.078	0.00	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.26	3.802	1.76	39.811	2.26	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.44	4.365	1.85	45.709	2.34	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.61	5.012	1.94	52.481	2.51	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.74	5.754	2.03	60.256	2.78	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.83	6.607	2.12	69.183	3.15	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.87	7.586	2.21	79.433	3.61	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.85	8.710	2.29	91.201	4.09	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.83	10.000	2.35	104.713	4.52	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925			

Şekil 6.2: Anot çamurunun tane boyutu dağılımı

6.2.2 Anot çamurunun içerdiği fazların tayini ve kimyasal bileşimi

Deneylerde kullanılacak anot çamurunun karakterizasyonu açısından fazlarının tayin edilmesi, içerdiği kompleks yapılardan dolayı faz sayısı oldukça fazla ve karmaşık olduğu dikkate alınarak özel bir hassasiyet ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan faz analizleri kimyasal analizlerle desteklenerek yapılan faz tayinleri doğrulanmıştır. Deneylerde kullanılacak anot çamuruna da yapılan faz analizinden ve literatürde verilen bilgiler doğrultusunda beklenen baskın fazlar BaSO_4 , $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{SO}_4$ ve PbSO_4 fazlarıdır [17,34]. Bu fazların piklerinden arta kalan piklere de miktarsal olarak anot çamurunda fazla bulunan ikincil baskın fazlar aranmıştır. Kullanılan anot

çamurunda firmanın kullandığı bakır anottan geldiği bilinen Cu_2Se , SnO_2 gibi fazlara da rastlanmıştır. Bölüm 3.1’ de anlatıldığı üzere antimonun (Sb) ise önce elektrolitte çözülmüş ve daha sonra AsO_3^- iyonunun yükseltgenmesiyle oluşan AsO_4^- iyonu ile bileşik oluşturarak SbAsO_4 şeklinde çözünmeyen bir arsenat bileşiği halinde çökerek anot çamuruna geçtiği düşünülmektedir.



Şekil 6.3: Kullanılan anot çamurunun faz analizi

Faz tayini yapılan anot çamurunun sonuçlarının desteklenmesi ve elementel miktarların bilinmesi amacıyla kullanılacak olan anot çamuruna kimyasal analiz yapılmıştır. Analiz öncesinde tanımlanmış miktarlarda anot çamuru örnekleri 10 ml H_2SO_4 ve 10 ml HNO_3 karıştırılarak hazırlanan karo asidi çözeltisinde ve kral suyunda çözümlendirilip, varolan elementlerin ağırlıkça % miktarlarını içeren kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.1’ de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Deneylerde kullanılan anot çamurunun kimyasal analizi

Elementler	% Ağırlık
Cu	25,8
Se	4,68
Te	0,9
Ag	0,1
Au	0,23
Pb	9,89
Fe	0,67
Ni	0,29
As	1,77
Sb	0,99
Sn	1,7
TOPLAM	47,02

6.3 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Bakır çözömlendirme işlemleri için Merck kalitede H_2SO_4 ve HCl asitleri, selenyum çözömlendirme işlemleri için Merck kalite NaOH kullanılmıştır. Tartımlar Sartorius marka hassas elektronik terazide $\pm 0,0001$ g hassasiyette yapılmıştır. Deneyler süresince sıcaklığın kontrol edilmesi amacıyla Heraeus marka termoregülatör kullanılmış olup çözeltiyi ısıtma amaçlı ise sepet ısıtıcıları kullanılmıştır. Deneylerde üflenen hava veya oksijen miktarının kontrolü için Aalborg marka flowmetre, Linde marka yüksek safiyette oksijen tüpü ve hava pompası kullanılmıştır. Süzme, katı-sıvı ayırım işlemleri için Schleicher&Schuler marka filtre kağıtları ve 500 ml'lik nuçe erleni ve su trombu kullanılmıştır. Kimyasal analizler Perkin Elmer marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde, faz analizleri XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Basınç ortamında gerçekleştirilen deneyler için Karl Kolb marka 20 bara kadar dayanıklı paslanmaz çelik otoklav kullanılmış ve otoklavın ısıtması otoklav ceketinde sıcak su ve yağ sirkülasyonu ile sağlanmıştır.

6.4 Deneylerin Yapılışı ve Ön Deneyler

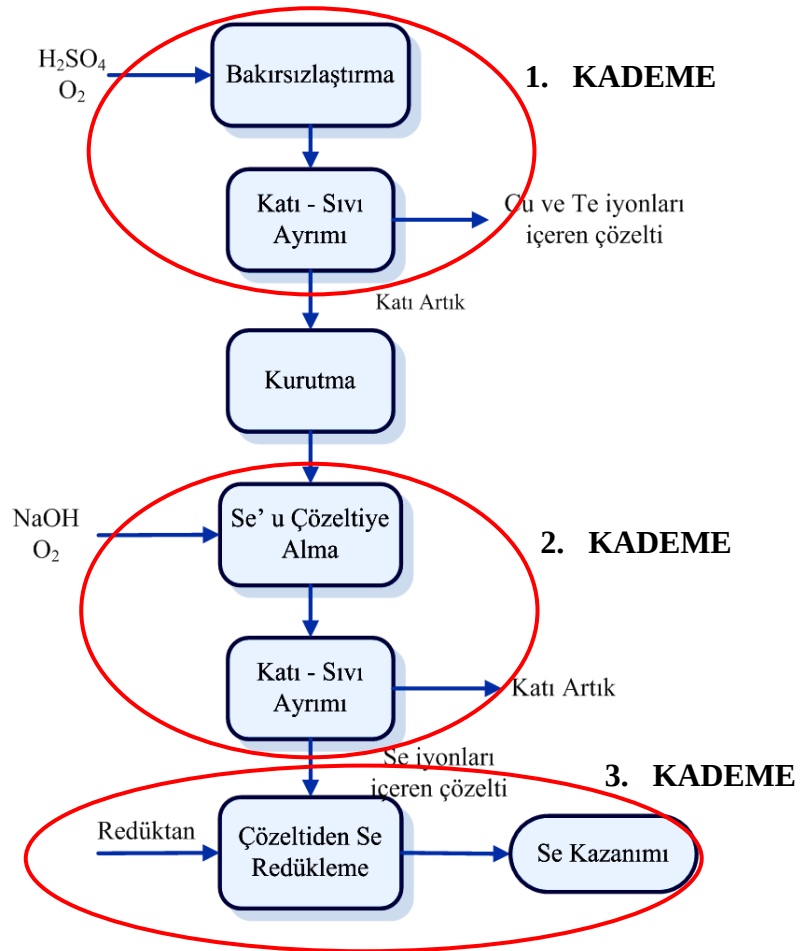
Çalışma kapsamında yapılan deneysel çalışmalar için proses kademelerinin seçimi eskiden günümüze değişim gösteren proses seçimleri göz önüne alınarak yapılmıştır. Günümüze doğru yaklaşıldığında geri kazanım yöntemlerinde tercih edilen

proseslerin birçoğunun hidrometalurjik yöntemler içerisinde olduğu ve pirometalurjik yöntemlerin eskiye nazaran önemini yitirmeye başladığı açıkça görülmektedir. Bu tercih değişiminin sebeplerine inilecek olursa yakıt ve enerji sarıyatının azaltılması, yatırım miktarlarının azaltılması, üretim miktarlarının artırılması, işlemlerin basitleştirilmesi, sürekli üretim imkanının olması, yan ürünlerin kazanım imkanının olması ve çevresel etkileri gibi konularda hidrometalurjik yöntemlerin baskın avantajlarının olduğu görülmektedir. Bu yöntemlerin pratikte uygulanması sırasında karşılaşılan problemler ve yöntemlerin sağladığı avantajlar Çizelge 6.2’ de özetlenmiştir.

Çizelge 6.2: Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin sağladığı avantaj ve dezavantajlar [35,36].

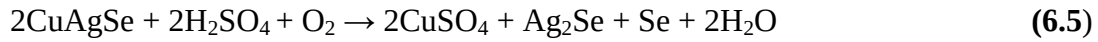
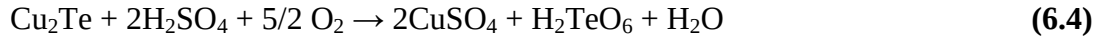
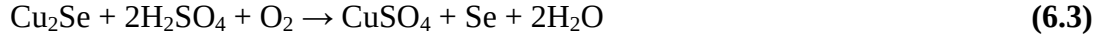
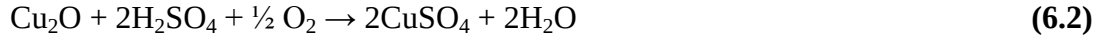
Pirometalurjik Yöntemler	Hidrometalurjik Yöntemler
Yüksek sıcaklık gerektirmesi nedeniyle tepkime hızları yüksektir. Fakat çok enerji tüketirler. Yöntemi ekonomik kılmak için ısı tutma sistemlerine gereksinim vardır ve kullanılan enerjinin çoğu kaybolmaktadır.	Çözümleme yöntemlerinin düşük sıcaklık gerektirmesi nedeniyle az enerji kullanılır, ancak tepkime hızları düşüktür. Buna karşın elektro kazanım ya da safsızlıklann giderilmesi sonucunda çözücülerin tekrardan kazanılması ile bu enerji avantajı dengelenebilir.
Birçok yöntem yoğun toz oluşturmaktadır. Kirlenmeyi azaltmak için ya da içerdikleri metalleri kazanmak için pahalı toz tutma sistemleriyle bu tozların tutulması ve kazanılması gerekmektedir.	Hammadde genellikle yaş ortamda değerlendirildiğinden toz tutma gibi bir problem bulunmamaktadır.
Birçok yöntem zehirli gaz çıkarmakta dolayısı ile reaktörler gaz sızdırmaz olmalı ve gazlar diğer sistemlerle ya da gaz yıkama sistemleriyle tutulmalıdır. Çoğu çıkan gaz sıcak ve koroziyif yapıda olduğundan pahalı yöntemlerdir.	Birçok yöntem gaz oluşturmaz. Gaz oluşturanlarda ise basit gaz tutma sistemleriyle veya sızdırmaz tanklar yardımıyla sistem kolayca gaz sızdırmaz yapılabilmekte veya gazlar bertaraf edilebilmektedir
Oluşan kükürt dioksit gazları eğer sülfürik aside dönüştürülecek derişimde ise ve bu dönüştürme işlemi yapılır, değilse teknolojik yollarla uzaklaştırılmalı veya bertaraf edilmelidir.	Cevherler kükürt dioksit oluşturmada değerlendirilebilirler. Sülfürik asit üretme sorunu yoktur. İstenildiği takdirde sülfürlü yapılardaki sülfür içeriği elementer kükürt olarak elde edilebilmektedir.
Kompleks bileşenlerin ayırımının zor olması nedeni ile tercih edilmemektedir.	Kompleks bileşenli sistemler için çözücü tercihi ile selektivite sağlanabilmektedir.
Büyük kapital yatırımları gerektiren büyük hacimli işlemler için uygun olup sistem tasarımları zordur.	Düşük kapital gerektiren küçük boyutlu işlemler için de uygulanabilmekte ve sistem tasarımları daha kolay ve esnektir.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar da hidrometalurjik yöntemlerin avantajları göz önünde bulundurularak hidrometalurjik yöntemlerin içerisinde seçilen üç ana kademedен oluşmaktadır. Birinci kademe anot çamuru bünyesindeki bakırın kazanılması amacıyla yapılan bakırsızlaştırma işlemi olup, sülfürik asit çözeltisinde literatür verileri ışığında belirlenen parametreler doğrultusunda yapılmıştır. İkinci kademe, bakırsızlaştırılan anot çamurunun içeriğinde bulunan selenyumun kazanılması amacıyla kostik çözeltisi içerisinde çözündürme işlemidir. Çalışmanın son kademesini ise çözeltiye alınan selenyumun rafinasyon ve redüksiyon işlemleri oluşturmaktadır. Bu işlem adımı literatürde sıkça irdelenmiş olan asidik çözelti kullanımı yerine alternatif olarak bazik koşullarda çalışılmıştır. Deney kademelerini içeren proses akış şeması Şekil 6.4’ de verilmiştir.



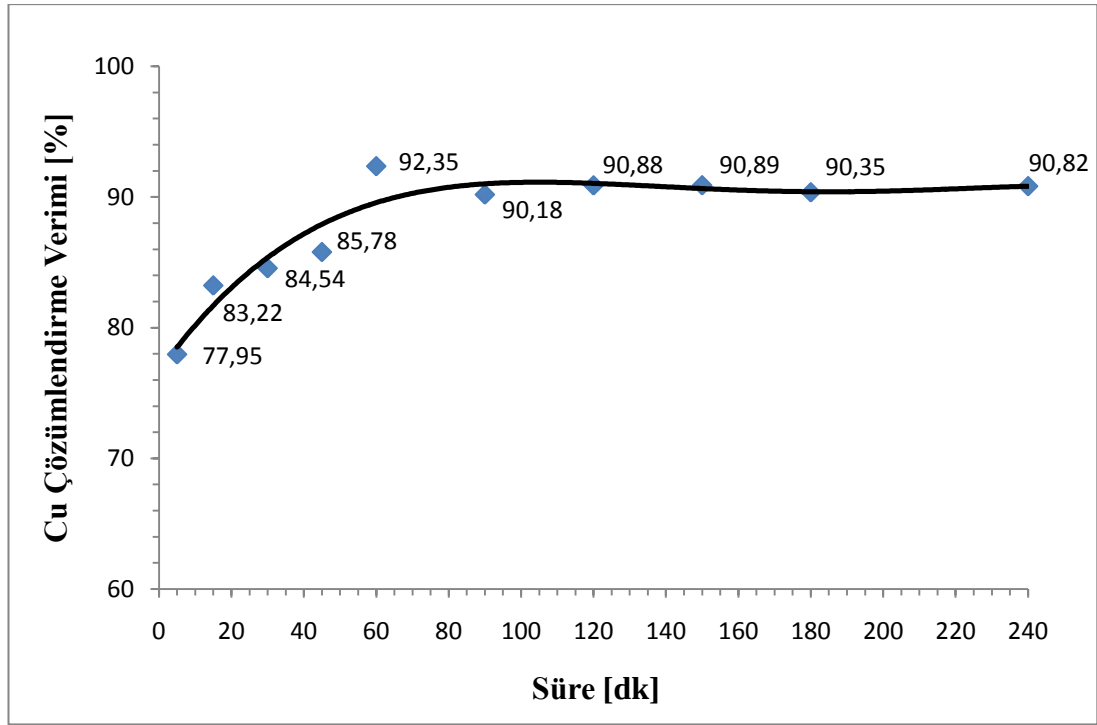
Şekil 6.4: Çalışmada kullanılacak üretim prosesi akış şeması

Bakırsızlaştırma için ön deney sistemine ve deneysel parametrelere aşağıdaki reaksiyonlar baz alınarak karar verilmiştir.



Reaksiyonlardaki oksijen varlığı ile hem bakırın oksitlendirilerek sülfürik asit içerisinde çözümlendirilmesi hem de oksidasyon potansiyelinin artırılarak bakır ile bileşik halinde olan tellürün selektif çözümlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda çözümlendirme işlemleri yeterli hava veya oksijen varlığında yapılmıştır.

Bakırsızlaştırma işlemi için öngörülerde bulunmak amacıyla yapılan ön deneyde, $\frac{1}{2}$ katı-sıvı oranı, 2 molarlık 500 ml H_2SO_4 çözeltisi, 240 dakika çözümlendirme süresi, 2 L/dak hava veya oksijen üfleme hızı, 80 °C sıcaklık ve 800 devir/dak karıştırma hızı literatürden seçilen deneysel parametreler kullanılmıştır [3,5,6]. Bakırsızlaştırma işlemi süresince çözeltiye geçen bakır miktarının toplam bakıra oranla % değişimi zamana bağlı değişimi Şekil 6.5’ de verilmiştir.



Şekil 6.5: Ön deney süresince bakır çözömlendirme verimi
[80°C, 2 M H₂SO₄, 800 dev/dk, 2 L/dk Hava]

Şekil 6.5’ de göröldüğü üzere, çözünürlük verimi 90 dakika ile 120 dakika arasında maksimuma ulaşmakta ve sabitlenmektedir. Bu doğrultuda, bundan sonra yapılacak olan deneylerde maksimum süre 120 dakika ile sınırlandırılmıştır. Deneyin ilk 5 dakikasındaki göze çarpan %77 oranındaki yüksek verim, çamurda var olan bakırın büyük miktarının anot çamurunun bekleme sürecinde ve elektrolitik rafinasyon sırasında oluşan çözünabilir oksitli ve sülfatlı yapılarda olmasından ileri gelmektedir.

Bakırsızlaştırma sonrasında elde edilen çözeltilerin hem bertaraf edilme sorununu ortadan kaldırmak hem de ekonomik bir proses tasarımı için tekrar rafinasyon elektrolizine beslenecek olması dolayısı ile deney sistemini ve koşullarını tasarlarken elektrolit bileşimi baz alınmıştır. Bu doğrultuda rafinasyon elektrolizi için gerekli olan elektrolit bileşimleri dikkate alınarak, 180 – 200 g/L H₂SO₄ ve 40 – 60 g/L Cu⁺² içeren çözelti sınırları içinde çözeltiler elde edebilmek için deney parametreleri ayarlanmıştır. Yapılan deneyler 1/5 katı-sıvı oranı kullanılarak, 500 ml çözeltiler içerisinde yapılmıştır. Anot çamurunun bakır içeriği %25,8 olduğuna göre %100 verimle maksimum 51,6 g/L Cu içeren H₂SO₄ çözeltileri elde edilmiş olsa bile elde edilen bu bakır konsantrasyonu ile istenilen elektrolit bileşimi sınırları içerisinde kalınmış olacaktır. Ayrıca var olan bakır, demir, nikel gibi sülfirik asit içerisinde çözünabilen elementler için 6.1, 6.2 ve 6.3 numaralı reaksiyonlarına göre 100 gram

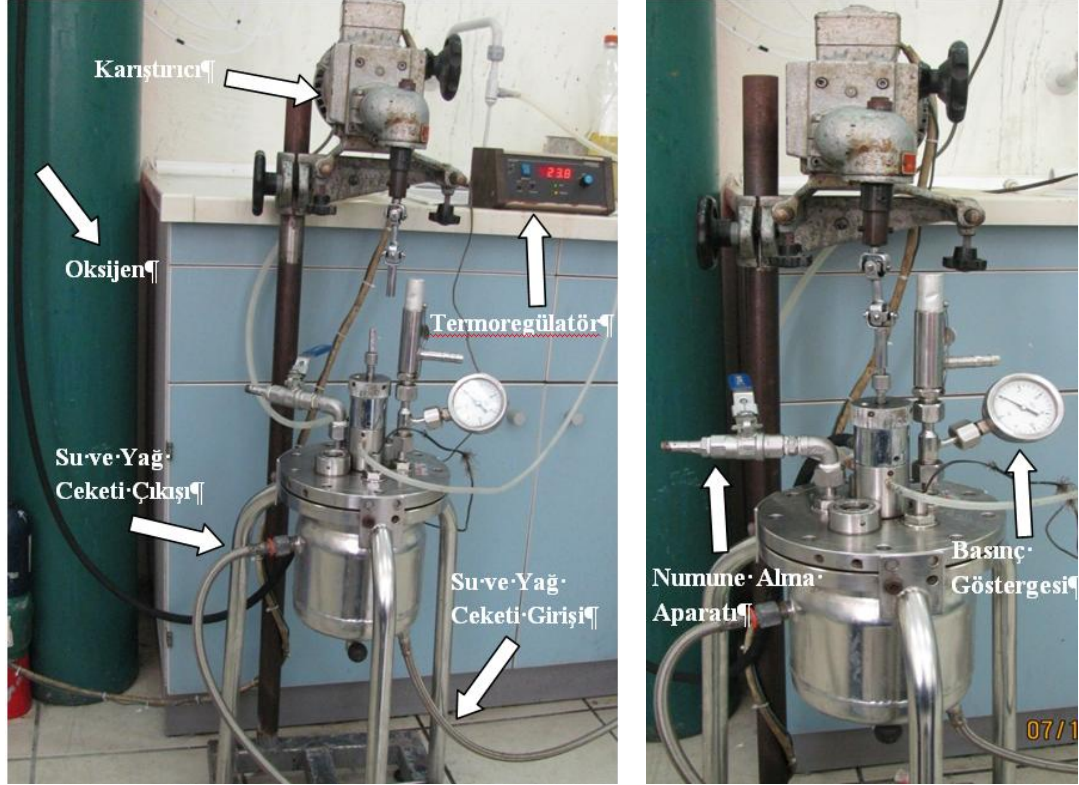
anot çamurunu bakırsızlaştırmak ve diğer istenmeyen empürileri de çözümlendirebilmek için stokiyometrik olarak 1 M H_2SO_4 çözeltisinin yeterli geldiği teorik olarak hesaplanmış ve tekrardan çözeltinin kullanılabilirliği açısından hem elektrolit sınırları (180 – 200 g/L H_2SO_4) içinde yer alan ve hem de stokiyometrik miktarın 2 katına denk gelen 2 molarlık 500’ er mililitrelik çözelti kullanılması karar verilmiştir. Diğer yandan yapılan deneylere sülfürik asit içeriği yanında 0,5 mililitre miktarında hidroklorik asit (HCl) eklenerek anot çamuru içerisinde var olduğu bilinen gümüş metalini AgCl halinde çöktürerek gümüşün çözülmesine engel olunması amaçlanmıştır.

Ön deney sonrasında, 2 molarlık H_2SO_4 ve 0,5 mililitre HCl ilavesi ile 500’ er mililitrelik çözelti içinde, 1/5 katı-sıvı oranında, 800 devir/dak karıştırma hızında parametreler kullanılmış değişken parametrelerin etkisi açısından da; tanımlanmış sıcaklık değerlerinde (25 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C) ve ortam koşulları olarak atmosferik koşul, hava verilen (2L/dak) ve oksijen verilen (2 L/dak) ortamlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Atmosferik koşullarda yapılan çözümlendirme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 6.6’ da görülmektedir.



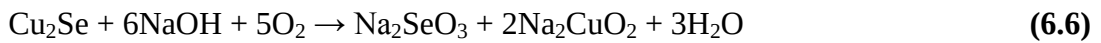
Şekil 6.6: Atmosferik koşullarda yapılan deneyler için deney düzeneği

Atmosferik koşulların optimize edilmesinden sonra selenyumun basınç altında ve yüksek sıcaklıktaki çözömlendirilme davranışının incelenmesi, basınç ve sıcaklık parametrelerinin de optimize edilmesi amacıyla yüksek basınç ve yüksek sıcaklık koşulları altında deneyler yapılmıştır. Yapılan çözömlendirme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği ise Şekil 6.7’ de görölmektedir



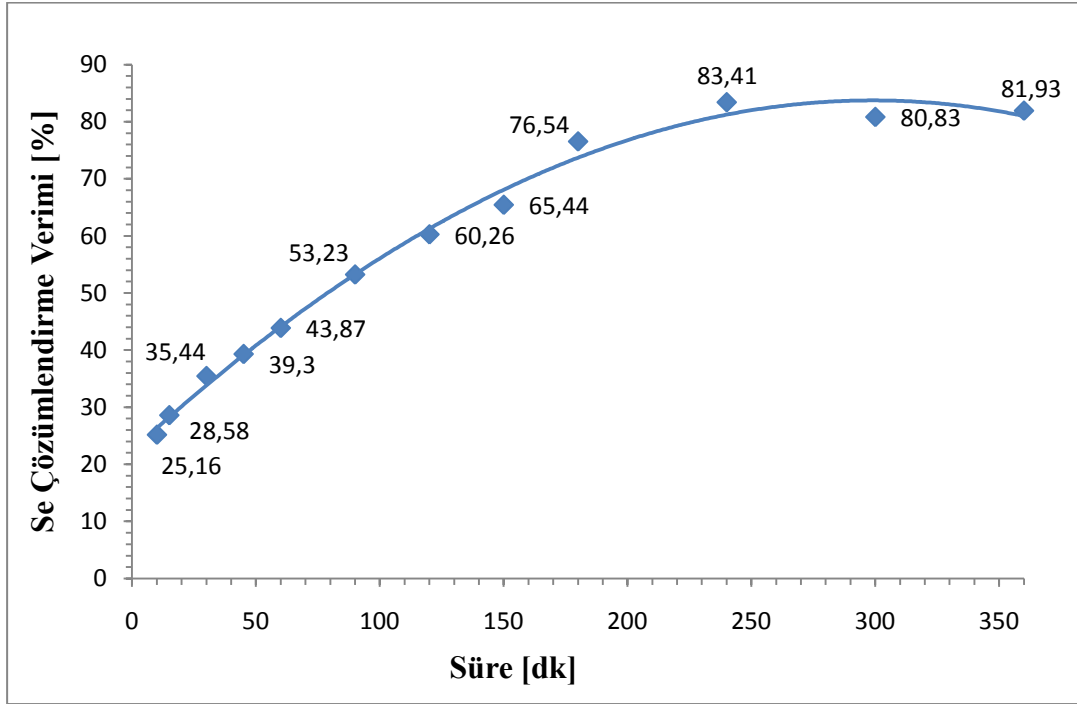
Şekil 6.7: Yüksek sıcaklık ve basınç deneylerinin yapıldığı otoklav sistemi

Bakırsızlaştırma kademesinden sonra yapılan selenyum çözömlendirme işleminde karşılaşılabilecek durumları tayin edebilmek ve deney süresine karar vermek için selenyum çözömlendirme işleminin yapılacağı NaOH çözeltisi içerisinde atmosferik koşullarda bir ön deney yapılarak selenyumun davranışı irdelenmiş ve parametrelerin optimize edilmesi için yapılan asıl deneylere bu ön deneyden sonra geçilmiştir. Anot çamuru bünyesindeki selenyumun kostik içerisinde çözömlendirme işlemi Denklem 6.6’ da verilen reaksiyon yoluyla gerçekleşmektedir.



Reaksiyon denklemine göre, oksitleyici bir ortamda (örneğin; oksijen) selenyum, kostik çözeltisi içerisinde çözömlendirilirken sodyum selenat bileşiğini oluşturmaktadır. 5 M NaOH çözeltisinde, 80°C’ de, 2L/dk debisi ile oksijen verilerek

oksitleyici ortam sağlanarak 360 dakika süren bir ön deney yapılmış, yapılan ön deneyin süreye bağlı çözündürme verimi sonuçları Şekil 6.8’de verilmiştir.

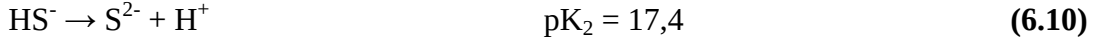


Şekil 6.8: Selenyum çözünürlüğü için yapılan ön deneyin süreye bağlı çözündürme verimi [5 M NaOH, 80°C, 800 dev/dk karıştırma, 2L/dk oksijen]

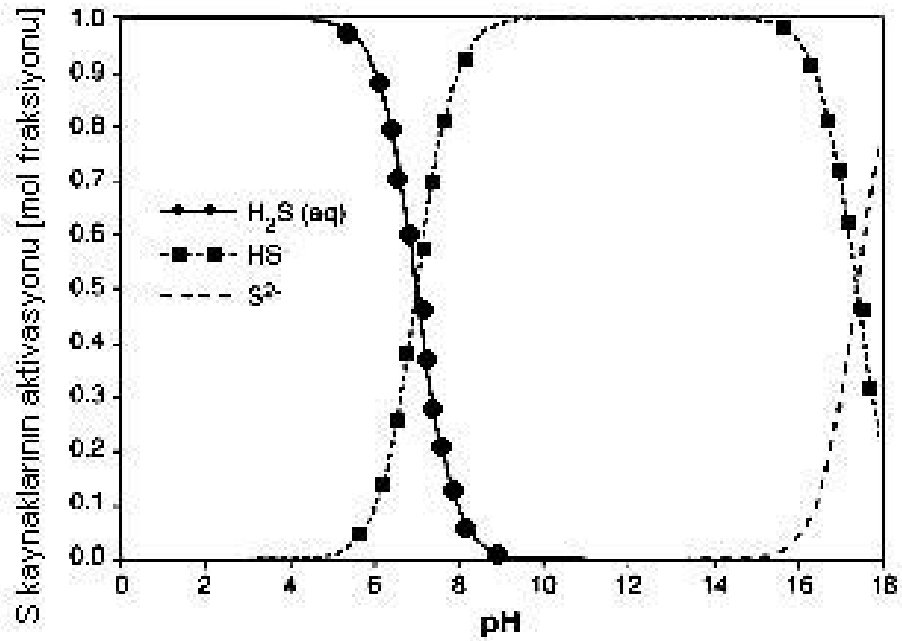
Bu ön deney verileri dikkate alınarak, ilerleyen bölümlerde selenyum çözündürme koşulları ve parametreleri sebep – sonuç ilişkileri kurularak çok daha detaylı şekilde incelenmiştir.

Selenyumun çözeltiye alındıktan sonra rafine edilerek çözelti içerisinde bulunan selenyum harici diğer empürite oranlarını düşürebilmek ve elde edilen selenyumun saflığını arttırmak için hidrometalurjik uygulamalarda da sıkça kullanılan empüritelerin sülfürlü bileşikleri halinde çöktürülmesi amacına dayanan aynı zamanda 1999 yılında Rhee ve arkadaşları tarafından sinterlenmiş tellürün rafine edilmesi için de kullanılan Na₂S ile çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem seçilirken selenyumun tellüre çok benzer kimyasal özellik ve davranışları göz önünde bulundurulmuştur. Keza, Rhee tarafından yapılan çalışmada da tellürün rafine edilirken Na₂S çöktürme yoluyla demir, kurşun ve bakır gibi yüksek oranlarda yer alan empüritelerin çöktürme yoluyla ppm mertbelerinin altına kadar indirildiğini, arsen ve selenyumu ise çözeltiden uzaklaştıramadığını fakat sonraki aşamalar için bir tehlike arz etmediği için prosese devam ettiğini belirtmiştir [37].

Metallerin sülfürlü bileşikleri halinde çökme mekanizması alkali ortamlarda yazılan reaksiyonlar dizisi yoluyla gerçekleşmektedir.



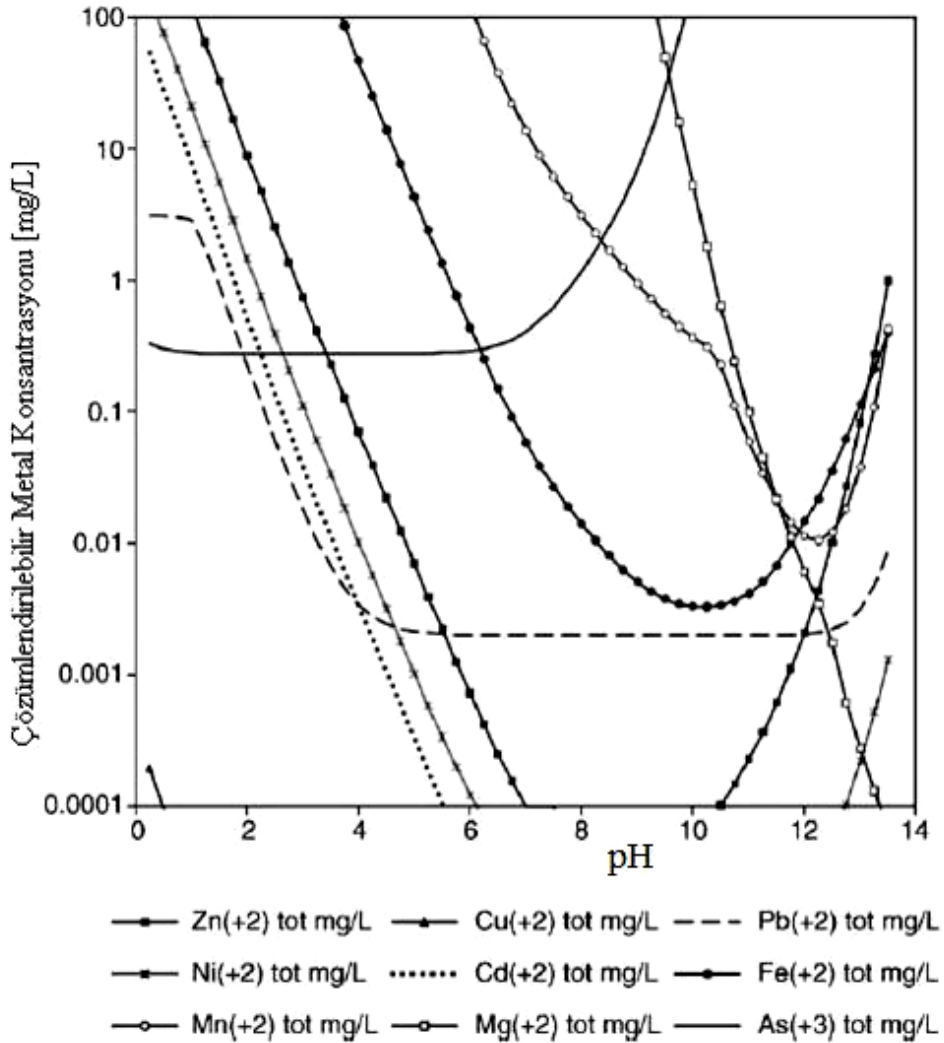
Bu reaksiyonlar sonucu sülfürlü bileşiklerin oluşum konsantrasyonları büyük ölçüde pH' a bağlıdır.



Şekil 6.9: Kükürt kaynaklarının pH' a bağlı olduğu türleşme [38]

Çalışma esnasında kullanılan Na₂S kükürt kaynağı da pH' a bağlı olarak Şekil 6.9' da verilen çözünme karakteristiğini göstermiş, yani çalışma ortamındaki yüksek alkalilik nedeniyle alkali ortam için yazılan reaksiyonlar yoluyla serbestleşen S²⁻ iyonlarıyla birleşen metaller sülfürlü bileşik halinde çökerek sistemden uzaklaştırıldığı öngörülmektedir. Çöktürme reaksiyonları esnasında açığa çıkan H⁺ iyonları alkali çözeltinin pH' ını 8 – 9 'a düşürmekte ve bu pH değerlerinde yapılan

çöktürme işlemi sırasında çözelti içerisindeki metal sülfürlerin çözünürlük davranışı Şekil 6.10’ da verilmiştir.



Şekil 6.10: Metal sülfürlerin pH’ a bağımlı çözünürlükleri [38]

Metal sülfürlerin pH’ a bağımlı çözünürlüklerinden görüldüğü üzere bakır, demir ve kurşun gibi empüriteler Na_2S ilavesi ile gelenen pH değerlerinde (8 – 9) 1 ppm mertebesinin altına kadar düşürülebilirken As belirli bir mertebeye kadar çöktürülebilmektedir çünkü grafikten de görüldüğü üzere çalışılan pH değerlerinde sülfürlü bileşiğinin çözünürlüğü artış göstermektedir.

Yapılan önceki çalışmalar ve anlatılanların ışığında selenyum çözündürme işlemi sırasında çözeltiye geçtiği bilinen Pb, Fe, Cu, Sb ve As gibi empüritelerin Na_2S ile sülfürlü bileşikler halinde çöktürülmesi sağlanacağı düşünüldükçe bu yöntem uygulanıp selenyumun saflaştırılması amaçlanmıştır. Rhee tarafından yapılan çalışmada 4 g/L Na_2S kullanılarak bu miktar optimize edilmişse de çalışmadaki

kullanılan malzeme ile selenyum çözümlendirme işlemi sonrasında elde edilen çözelti bünyesindeki empüriteler karşılaştırıldığında 1/10 gibi yüksek bir oran ile karşılaşılmaktadır. Bu oran göz ardı edilmeyip yapılan deneylerde bu oran kadar reaktan miktarında da artış sağlanmış ve 40 g/L Na₂S kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Selenyum çözümlendirme işlemi sonrasında elde edilen çözelti içerisindeki empürite değerleri ve çöktürme sonrasındaki empürite değerleri sonuçlar ve irdelemeler kısmında detaylı şekilde verilmiştir.

Rafinasyon işleminden sonra selenyumun kazanılması amacıyla basit alkol (etil, metil, etilen glikol) ve keton grubundan aseton ile selenyumun redüklenmesi ön deneylerle denenmiştir. Denenen çözücüler arasında aseton ile beraber ısıtılan çözeltinin dibinde kırmızı renkte çökelti olduğu saptanmıştır. Selenyumun kırmızı renkli amorf yapısının olduğu bilindiğinden, yapılan deneme deneyinden sonra elde edilen çökelti XRD analizine tabi tutulmuş ve oluşan kırmızı renkli çökeltinin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Amorf yapıdaki selenyum 100°C ve üzeri sıcaklıklarda kristalize yapıya dönüştüğü bilgisinden [8] yola çıkarak 120 °C’ de 1 gün boyunca bekletilerek kırmızı selenyumun gri renkli hegzagonal yapıda selenyuma dönüşümü sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca, tozlara XRD analizi yapılarak oluşan ilk yapının amorf yapıda olduğu ve 120 °C’ de yapılan termal işlem sonrasında oluşan tozun hegzagonal yapıda selenyum olduğu ispatlanmış ve bu işlemlere ait XRD analiz sonuçları, deneysel sonuçlar ve irdelemeler bölümünde verilmiştir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

7.1 Bakırsızlaştırma Deneyleri Sonuçları

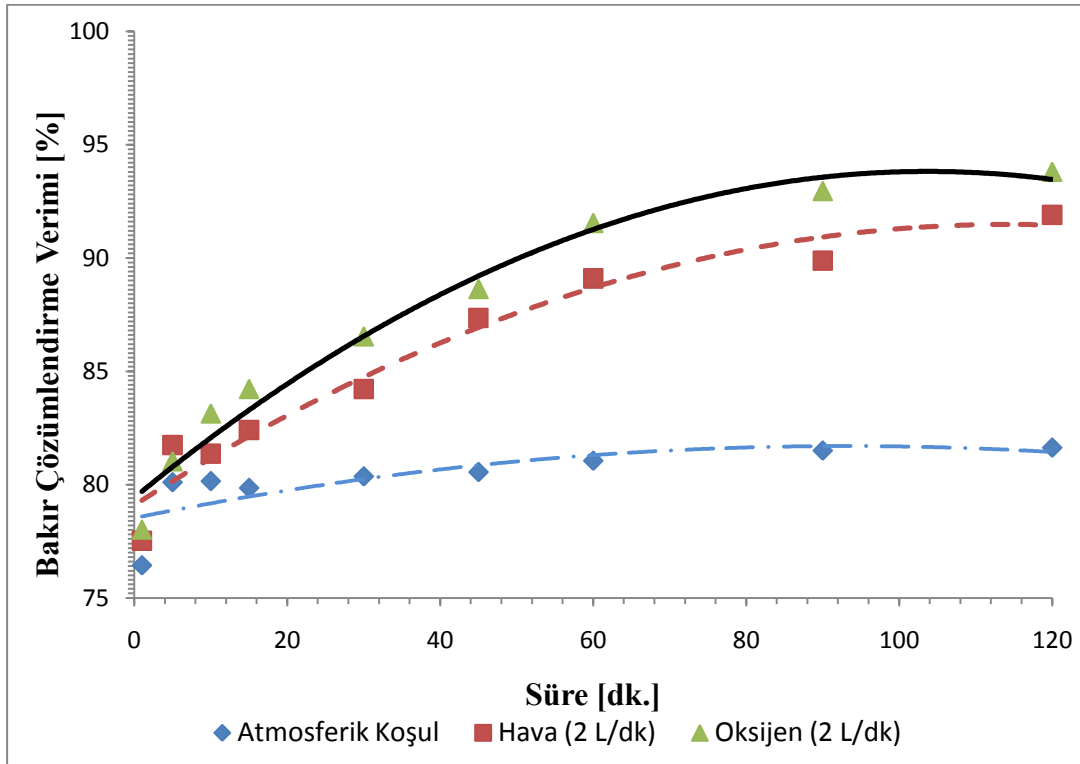
Bakırsızlaştırma deneyleri, anot çamuru içerisinde yüksek oranda bulunan bakırın, çözümlendirilerek anot çamurunun bakırsızlaştırılması ve bakırın geri kazanımına yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. Bakırın çözümlendirme işleminde oluşacak çözeltilerin elektrolit olarak kullanılması için asit konsantrasyonları ve katı-sıvı oranı gibi parametreler elektrolit sınır değerleri arasında bulunacak şekilde ayarlanmıştır. Yapılan deneylerde bakır çözümlendirme verimine çözümlendirme ortamının, oksijen miktarının ve sıcaklığın etkileri irdelenmiştir.

7.1.1 Oksijenin bakır çözümlendirme verimine etkisi

Bakır çözümlendirme verimine oksijenin etkisini araştırmak için, atmosferik koşulda, sisteme hava (2 L/dk) veya oksijen verilerek (2 L/dk) oluşturulan deneysel ortamlarda, 2 molarlık H_2SO_4 ve 0,5 mililitre HCl ilavesi ile 500' er mililitrelik çözeltiler içinde, 1/5 katı-sıvı oranında, 800 devir/dak karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Tanımlanan bu ortamlarda yapılan deneylerin sonucunda elde edilen süreye bağlı bakır çözümlendirme verimleri Şekil 7.1' de verilmiştir.

Çizelge 7.1: Oksitleyici ortama göre bakır çözümlendirme verimleri
[80°C, 2 M H₂SO₄ + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk]

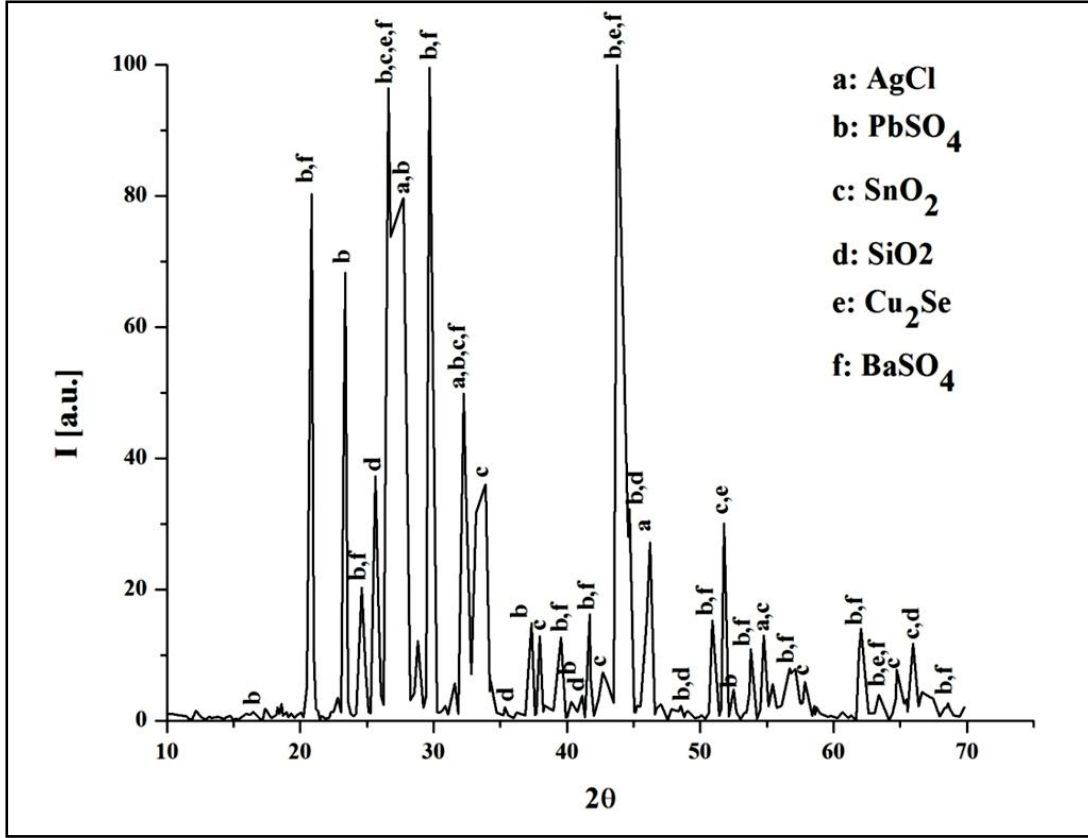
Bakır Çözümlendirme Verimleri [%]			
Süre [dk]	Atmosferik Ortam	Hava	Oksijen
1	76,43	77,52	78,02
5	80,1	81,75	81,03
10	80,15	81,36	83,14
15	79,85	82,41	84,22
30	80,36	84,22	86,54
45	80,55	87,35	88,63
60	81,05	89,1	91,54
90	81,5	89,88	92,95
120	81,63	91,9	93,8



Şekil 7.1: Farklı oksitleyici ortamlara göre bakırın süreye bağlı çözümlendirme verimi değişimi [80°C, 2 M H₂SO₄ + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk]

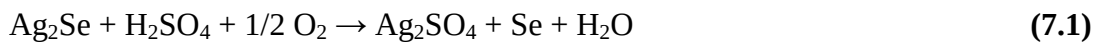
Şekil 7.1' de görüldüğü üzere 2 L/dk oksijen debisi ile elde edilen bakır çözümlendirme verimi % 93,8 verim ile en yüksek verim değerine ulaşmıştır. Oksitlenme potansiyeli artışına bağlı olarak, metalik halde veya kolay çözünmeyen bileşik halinde (Cu_2Se gibi) bulunan bakırın, oksijen varlığında çözünme veriminde artış sağlanmıştır. Ayrıca oksijen varlığında daha yüksek verimlere daha kısa reaksiyon sürelerinde ulaşılabileceği görülmüştür. Çözümlendirme işlemi başlangıcında yapıda bulunan ve kısa sürede çözümlendirilebilen fazların Cu_2O , Cu , CuSO_4 olduğu bilinmektedir. Diğer yandan anot çamurunda var olan Cu_{2-x}S , CuSe , $\text{Cu}(\text{Te},\text{Se})_2$, CuAgSe , $\text{Cu}_{1.80}\text{Se}$ gibi fazların çözümlendirilebilmeleri zordur. Bu fazlar ancak çözümlendirme sürecinde zamana bağlı olarak kısmen gerçekleşen reaksiyonlar doğrultusunda çözünmektedirler. Bu konu hakkında yapılan bir çalışmada benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da tespit edilmiştir. De Decker ve arkadaşları, Ag , Cu_2Se , CuAgSe , Ag_2Se bileşenlerini içeren ve bakır içeriği %29 olan bir bakır anot çamurunun sülfirik asit içerisinde 6 saat hava verilerek çözümlendirilmesi sonucu katı çamurda hala %12 oranında bakır bulunduğu ve bu bakırın Cu_2Se ve CuAgSe fazlarında yer alan bakır olduğu tespit edilmişlerdir [39].

Bakırsızlaştırma deneylerinden sonra kalan katı numunelere yapılan faz analizi ve kimyasal analiz sonucunda çamur içerisinde %6 civarındaki bakırın selenyum ve diğer metallerle bileşik halinde kaldığı tespit edilmiştir. Şekil 7.2 de verilen faz analizinde sadece Cu_2Se fazı belirlenebilmiştir. Ancak araştırmanın ilerleyen kısımlarında bu fazın yanı sıra diğer selenyumlu bileşiklerin de katı yapısında olduğu, ancak yapıda düşük miktarlarda olduklarından ve yapıda yüksek miktarlarda bulunan bu yüzden XRD analizinde şiddetli pikler veren BaSO_4 , PbSO_4 gibi bileşiklerin varlığı nedeni ile bu aşamada tanımlanamamıştır.



Şekil 7.2: Bakırsızlaştırılan anot çamurunun XRD analizi

Şekil 7.2’ de gösterilen bakırsızlaştırılan anot çamurun faz analizinde gümüşün, AgCl şeklinde bulunduğu görülmüştür. Diğer araştırmacılar tarafından [39,40], çözündürme süresinin veya oksijen miktarının artırılarak çözeltinin oksidasyon potansiyelinin yükseltilmesine bağlı olarak çözeltiye tellür, gümüş ve selenyumun da geçebileceği iddia edilmiştir. Bu iddiaya karşın bakır elektrolizi esnasında gümüş kaybının olmaması için çözeltiye ilave edilen 30-50 ppm Cl^- etkisi ile ve geri kazanım prosesi kademesinde yer alan bakırsızlaştırma işlemi esnasında olası gümüş kaybının yaşanmaması amacıyla çözeltiye ilave edilen 5 ml HCl etkisi ile AgCl oluşum reaksiyonları (Denklem 7.1 ve 7.2) doğrultusunda, gümüşün çözünmeyen klorürü tuzu halinde çöktürüldüğü XRD analiziyle tespit edilmiştir. Böylelikle olası gümüş kaybı hem elektroliz sırasında hem de çalışma da yer alan bakırsızlaştırma safhasında engellenmiş olmaktadır.



7.1.2 Sıcaklığın bakır çözömlendirme verimine etkisi

Bakırın çözömlendirilmesine sıcaklığın etkisini incelemek için 25 °C, 70 °C, 80 °C ve 90 °C sıcaklıklarda, 2 M H₂SO₄ ve 0,5 mililitre HCl ilavesi ile 500' er mililitrelik çözelti içinde, 2 L/dk oksijen üflenerek, 1/5 katı-sıvı oranında, 800 devir/dak karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Deney süresince farklı sıcaklıklarda tanınmış sürelerde bakır çözömlendirme verimleri Çizelge 7.2' de verilmiştir.

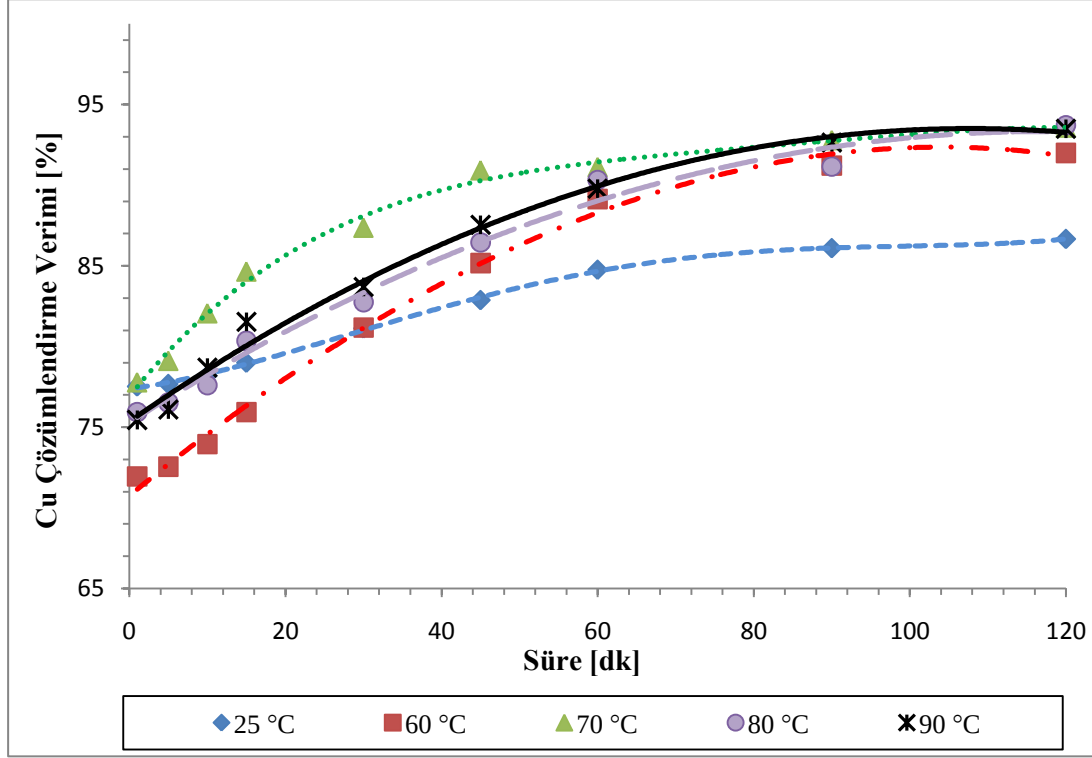
Çizelge 7.2: Farklı sıcaklıklarda süreye bağlı bakır çözömlendirme verimleri
[2 M H₂SO₄ + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk, 2 L/dk O₂]

Cu Çözömlendirme Verimi					
[%]					
Süre [dk]	25 °C	60 °C	70 °C	80°C	90 °C
1	77,53	71,95	77,78	75,93	75,45
5	77,68	72,55	79,11	76,52	76,10
10	78,20	73,95	82,06	77,60	78,70
15	79,00	75,93	84,65	80,35	81,53
30	81,13	81,18	87,37	82,75	83,69
45	82,88	85,17	90,93	86,45	87,54
60	84,76	89,14	91,13	90,32	89,78
90	86,10	91,22	92,80	91,15	92,65
120	86,67	92,00	93,58	93,71	93,50

Çözelti analiz sonucunda bakır çözömlendirme miktarları kullanılarak bakır çözömlendirme miktarı – süre grafiği (Şekil 7.3) ile sıcaklığın etkisi verilmiştir.

Genel yaklaşım olarak metal çözünme veriminin sıcaklık arttıkça artış göstermesi beklenirken artan sıcaklıkla bakır çözömlendirme veriminin 70°C' den sonra büyük bir değişim içerisinde olmadığı görölmektedir. Sıcaklığa bağlı çözömlendirme deneylerinde, grafikten anlaşıldığı üzere deney süresi sonunda elde edilen bakır çözömlendirme verimleri birbirine çok yakındır. Elde edilen bu veriler, bakırın çözömlendirilebilir formda olan ve yaklaşık % 93 lük bir kısmının 60°C üzerinde tekrarlı olarak çözömlendirilebildiğini ortaya koymaktadır. Ön deneyler başlığında ele alındığı üzere, çözünmeden geriye kalan % 7 lik bakır ise Se ve Te bileşiği

halinde bağlıdır ve bu deneysel koşullarda çözünmesi söz konusu olmamaktadır. Belirlenen deneysel aşamalarda öncelikle bakırsızlaştırma yapılmak istenildiğinden dolayı, selenyum ve tellür kaybedilmemesi açısından, elde edilen bakır çözünme verimleri yeterli ve amaca uygundur. Deneyler sonucunda kontrol amacıyla analiz edilen selenyum çözündürme verimleri Bölüm 7.1.4’ de verilmiştir.



Şekil 7.3: Farklı sıcaklıklarda bakır çözünürlük veriminin süreye göre değişimi
[2 M H₂SO₄ + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk, 2 L/dk O₂]

Yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler dikkate alındığında, az bir çözündürme verim farkı, yüksek buharlaşma kayıpları ve ısıtma maliyetlerinin getireceği ekonomik kriterler nedeni ile yüksek çözündürme sıcaklıkları tercih edilmemesi gerekirken, deneysel çalışmaların tekrarlılığı dikkate alınarak irdelenen parametrelerde de çözündürme sıcaklığı olarak 80°C kullanılmıştır.

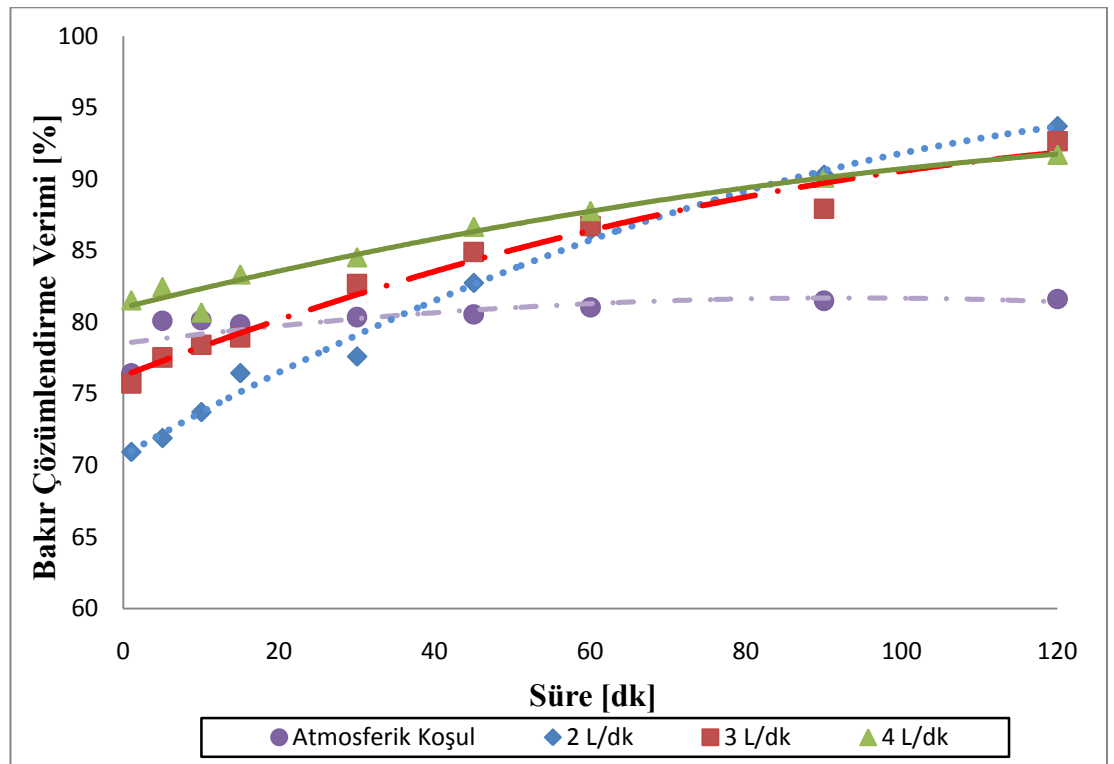
7.1.3 Oksijen miktarının bakır çözündürme verimine etkisi

Bakırsızlaştırma prosesi için oksijen miktarının bakırsızlaştırma verimine ve çözündürme hızına etkilerinin açıklanması için 2 L/dk, 3 L/dk ve 4 L/dk debilerinde oksijen deney ortamına verilerek, 2 molarlık H₂SO₄ ve 0,5 mililitre HCl ilavesi ile 500’ er mililitrelik çözeltiler içinde, 80 °C sıcaklıkta, 1/5 katı-sıvı oranında, 800 devir/dak karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Sisteme verilen oksijen

miktarlarına bağı olarak değişen bakır çözömlendirme verimleri Çizelge 7.3' de verilmiştir.

Çizelge 7.3: Farklı oksijen miktarına göre süreye bağı bakır çözömlendirme verimleri [2 M H₂SO₄ + 0,5 ml HCl, 80 °C, 800 dev/dk, K/S =1/5]

Cu Çözömlendirme Verimi [%]			
SÜRE [dk]	2L/dk O ₂	3L/dk O ₂	4L/dk O ₂
1	70,93	75,72	81,54
5	71,90	77,54	82,47
10	73,71	78,42	80,69
15	76,44	78,95	83,35
30	77,60	82,68	84,55
45	82,75	84,92	86,68
60	86,45	86,72	87,78
90	90,31	87,93	90,11
120	93,71	92,66	91,71

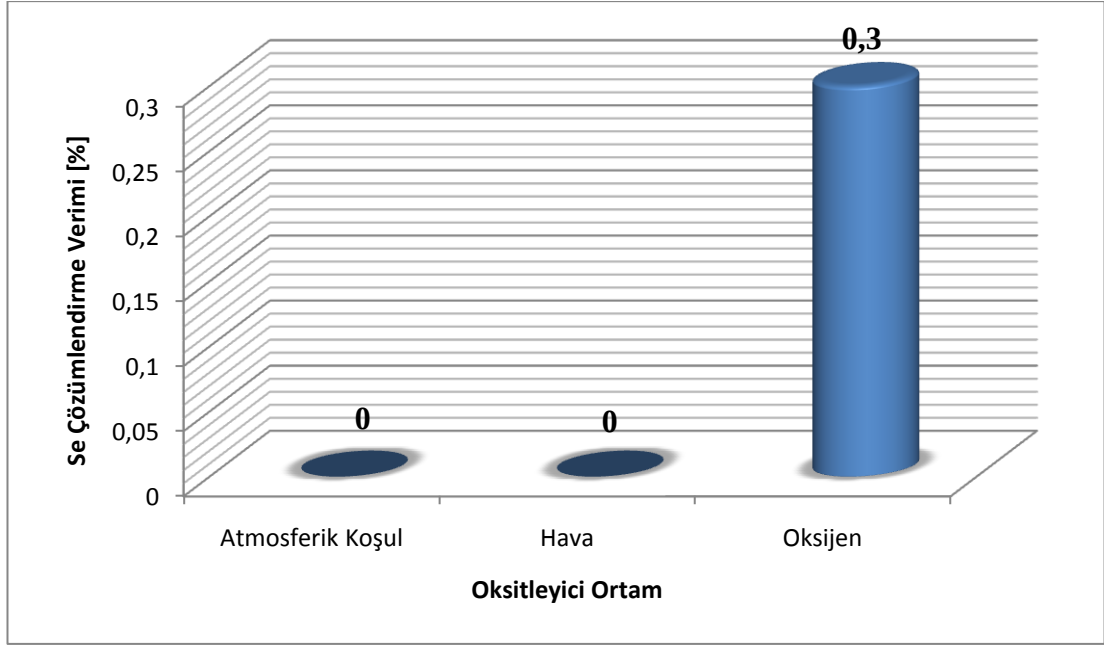


Şekil 7.4: Sisteme verilen oksijen miktarlarına bağı bakırın çözönlörlük verimi [2 M H₂SO₄ + 0,5 ml HCl, 80 °C, 800 dev/dk, 1/5 K/S oranı]

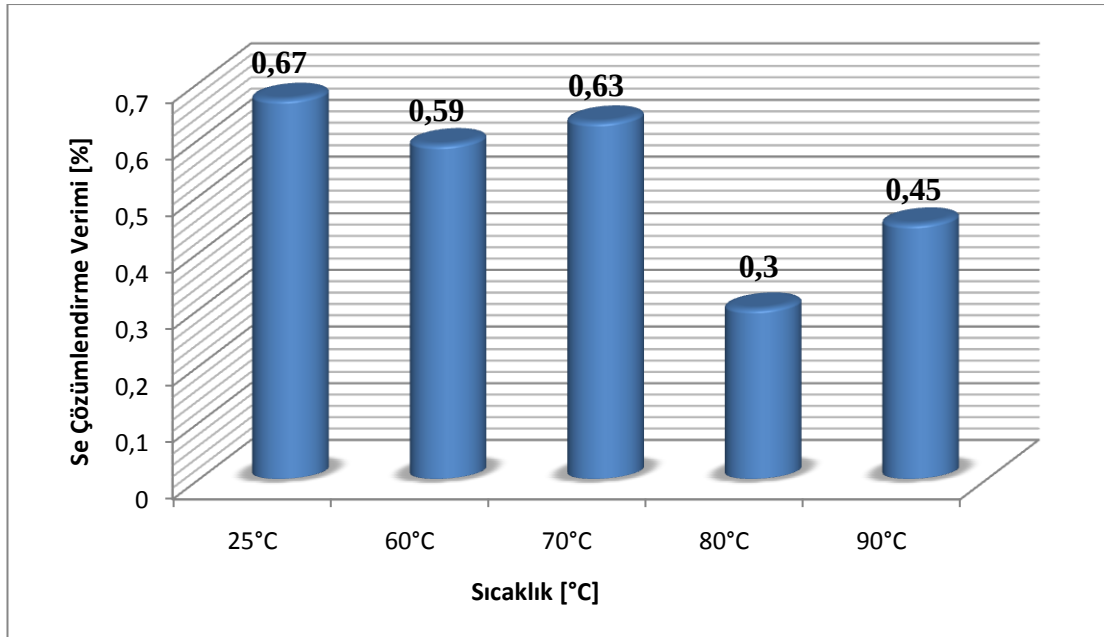
Verilen oksijen miktarı 2 L/dk olduğunda bakır çözümlendirme verimi maksimuma (% 93,71) ulaşmaktadır. Oksijen miktarı arttıkça bakır çözünme verimi artışı beklenirken 4 L/dk miktarda oksijen sisteme verilmesiyle bakır çözünürlüğü artış göstermemektedir. Beklenenin aksine gerçekleşen bu durumun yüksek oksijen miktarının sisteme akışının yüksek karıştırma hızı ile birlikte türbülans etkisi yaratarak reaksiyon hızını düşürmesinden kaynaklandığı bilinmektedir [3]. Oksijen debisinin artması daha kısa zamanda maksimum verimlere ulaşılmasını sağlasa da deney sürelerinin sonunda bakır çözümlendirme verimlerinde büyük değişim göstermemişlerdir. Ayrıca her ne kadar oksijenin debisi arttırılsa da sabit sıcaklıkta oksijenin çözelti içerisindeki çözünürlüğü değişmeyeceğinden dolayı bakır çözümlendirme verimi maksimuma ulaştıktan sonra grafikten de görüldüğü üzere sabitlenme eğilimi göstermektedir.

7.1.4 Bakırsızlaştırma deneyleri süresince selenyumun davranışı

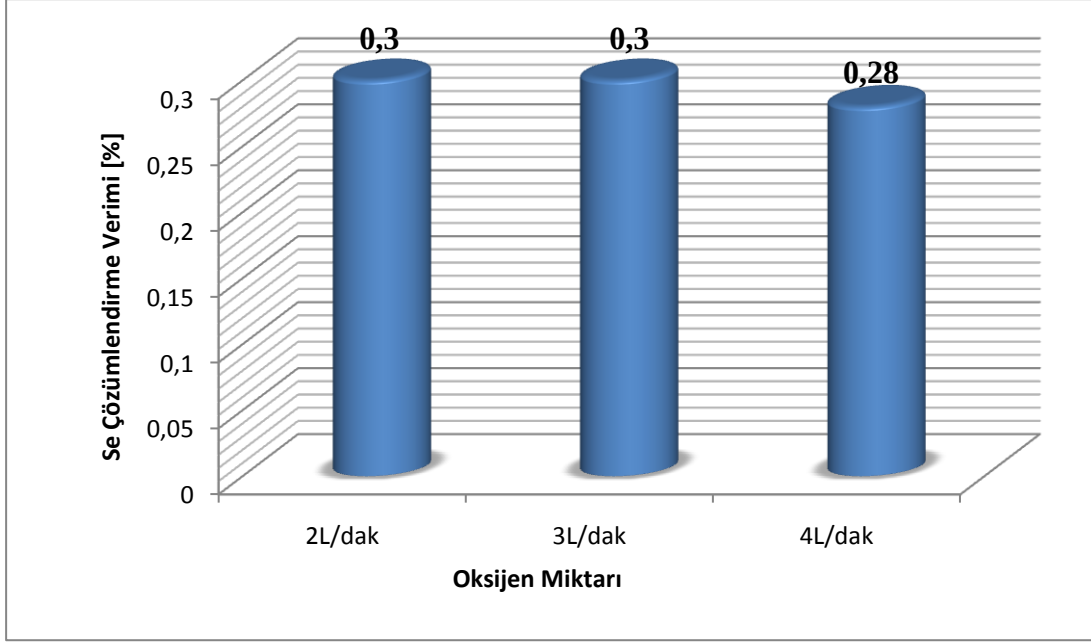
Yapılan bakırsızlaştırma işlemlerinde çözümlendirme işleminin selektif olarak sadece bakır çözünme seviyesinde kalması ve selenyumun çözünmeden katı fazda kalması hedeflenmiştir. Selenyumun bakır çözümlendirme işlemlerinde çözünüp çözünmediği anlaşılması için deneylerin sonunda kontrol amaçlı selenyum analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonucunda hesaplanan çözünürlük değerleri bakırsızlaştırma işlemlerinde selenyumun ihmal edilir değerlerde çözünmekte olduğunu göstermiştir. Bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyum çözümlendirme verimleri Şekil 7.5, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7’ de verilmiştir Çözümlendirme işlemlerinde prosesi olumsuz etkileyecek miktarlarda selenyum çözünmesi gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Gelecekteki bölümlerde selenyumun bakırsızlaştırılan çamurdan selektif olarak çözümlendirilmesi ayrıca incelenecektir.



Şekil 7.5: Farklı oksitleyici ortamlarda yapılan bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyumun çözündürme verimleri [2 M H_2SO_4 + 0,5 ml HCl, 80°C, 800 dev/dk, 2 L/dk gaz debisi, 1/5 K/S oranı]



Şekil 7.6: Farklı sıcaklıklarda yapılan bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyum çözündürme verimleri [2 M H_2SO_4 + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk, 2 L/dk O_2 , 1/5 K/S oranı]

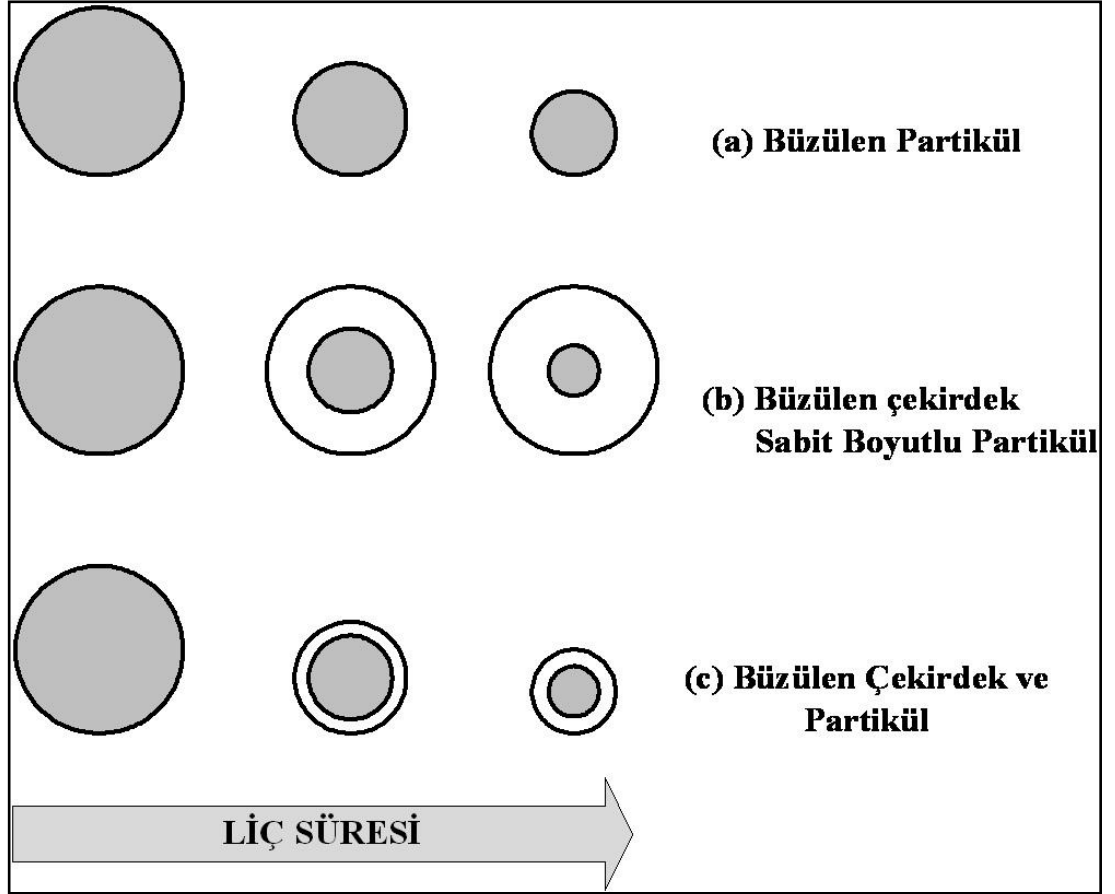


Şekil 7.7: Farklı oksijen miktarları ile yapılan bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyum çözümleme verimleri [2 M H₂SO₄ + 0,5 ml HCl, 80 °C, 800 dev/dk, 1/5 K/S oranı]

Verilen grafiklerden de anlaşıldığı üzere bakırsızlaştırma işlemi sırasında bakır çözümleme veriminin en yüksek olduğu deneylerde selenyum çözümleme verimi minimum değerlere sahiptir. Bu durum bakırsızlaştırma işlemi sırasında bakırın çözümlemesi için varolan oksijen kullanıldığından selenyum çözümlemesi için gerekli oksijen sağlanamamakta dolayısı ile bakır çözümleme verimi artarken selenyum çözümleme veriminin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

7.1.5 Bakırsızlaştırma işlemi kinetiğinin incelenmesi

Anot çamuru gibi yoğun ve küresel partiküllü malzemelerin katı- sıvı reaksiyonlarında katı partiküller çözülürken gerçekleşen reaksiyonun kontrolüne, sistem sıcaklığına veya partikül geometrisine bağlı olarak katı partiküllerin reaksiyon sırasındaki karakteristiği ve reaksiyona girme davranışı değişim göstermektedir [41,42]. Partiküllerin çözümleme süresi boyunca çözücü veya oluşan reaksiyon ürünü ile birlikte gösterdiği davranışlar Şekil 7.8’ de özetlenmiştir.



Şekil 7.8: Yoğun ve küresel katı partiküllerin reaksiyon sırasında gösterdiği farklı davranışlar [41,42]

Şekil 7.8a liç süresince gerçekleşen reaksiyonun partiküllerin yüzeyinde gerçekleştiğini ve oluşan reaksiyon ürünlerinin çözündürme sırasında tamamen çözünebilir karaktere sahip olduğunu gösterir iken, Şekil 7.8b ise liç süresince reaksiyon ürünlerinin çözelti içerisinde çözülmeden kaldığını, ürün yapısına bağlı olarak reaksiyon kontrol mekanizmasının oluştuğu ve reaksiyonun ürün tabakasının içine difüze olan çözelti ile devam ettiğini fakat partikül boyutunun reaksiyon süresince sabit kaldığını göstermektedir. Şekil 7.8c ise reaksiyon süresince oluşan ürünün ince film tabakası halinde reaksiyona girmemiş partiküllerin üzerlerini kapladığını, bu ürün tabakasının kısmen çözelti içerisinde çözülebildiğini ve reaksiyon boyunca partikül boyutunun sabit kalmadığını göstermektedir.

Anot çamurunun yapısı gibi yoğun ve küresel partiküllere sahip yapıların katı – sıvı reaksiyonlarının kinetiği dünyada yaygın olarak kullanılan “Büzülen Çekirdek Modeli (Shrinking Core Model)” ile incelenmektedir [41,43].

Bu modelin standart olarak kullanılan 4 tip denklemi mevcuttur ve denklemler reaksiyonun kontrol mekanizması ve reaksiyon süresince katı partiküllerin gösterdiği davranışa göre sınıflandırılmaktadır.

- Çekilmeye uğrayan yoğun küresel partiküllerin difüzyon kontrollü reaksiyonu için;

$$1 - (1 - x)^{2/3} \propto t \quad (7.3)$$

- Yüksek çekilmeye uğrayan yoğun küresel partiküllerin difüzyon kontrollü reaksiyonu için;

$$1 - (1 - x)^{1/2} \propto t \quad (7.4)$$

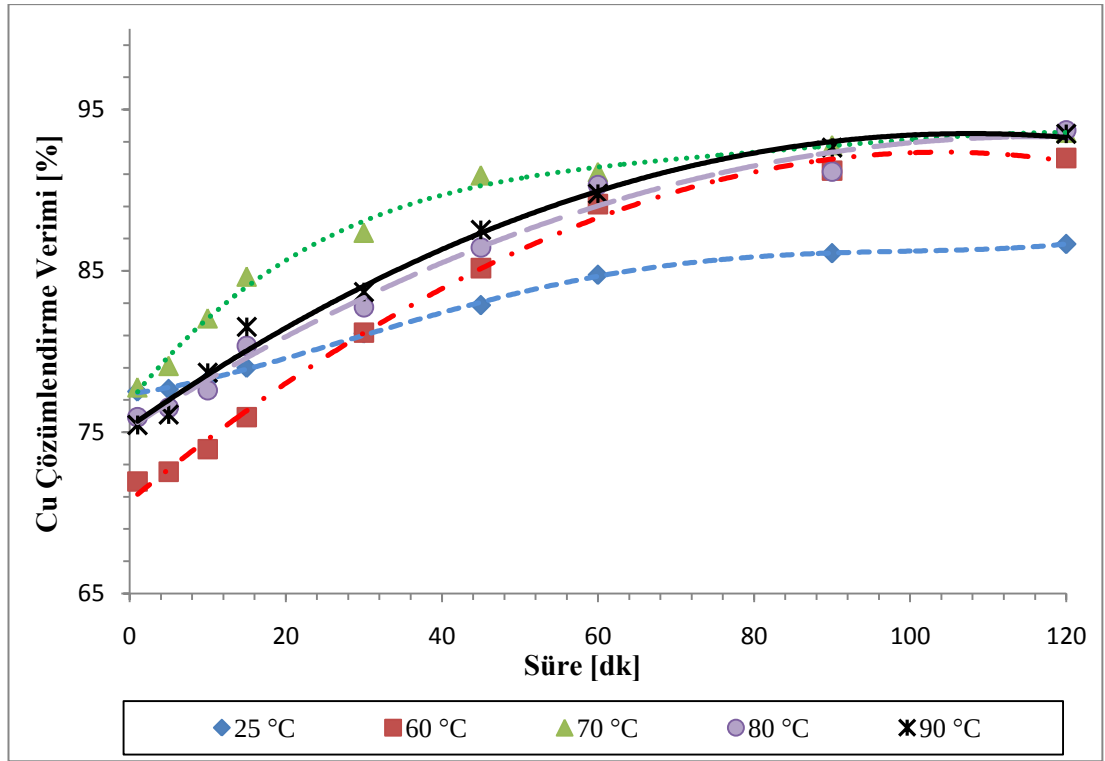
- Reaksiyon boyunca sabit boyuta sahip, reaksiyona girmemiş çekirdeklerin çekilmeye uğradığı yoğun küresel partiküllerin kimyasal kontrollü reaksiyonu için;

$$1 - (1 - x)^{1/3} \propto t \quad (7.5)$$

- Reaksiyon ürün tabakasına bağlı (“Ash”) difüzyon kontrollü reaksiyon, yoğun ve reaksiyon boyunca sabit boyutlara sahip küresel partiküller için;

$$1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) \propto t \quad (7.6)$$

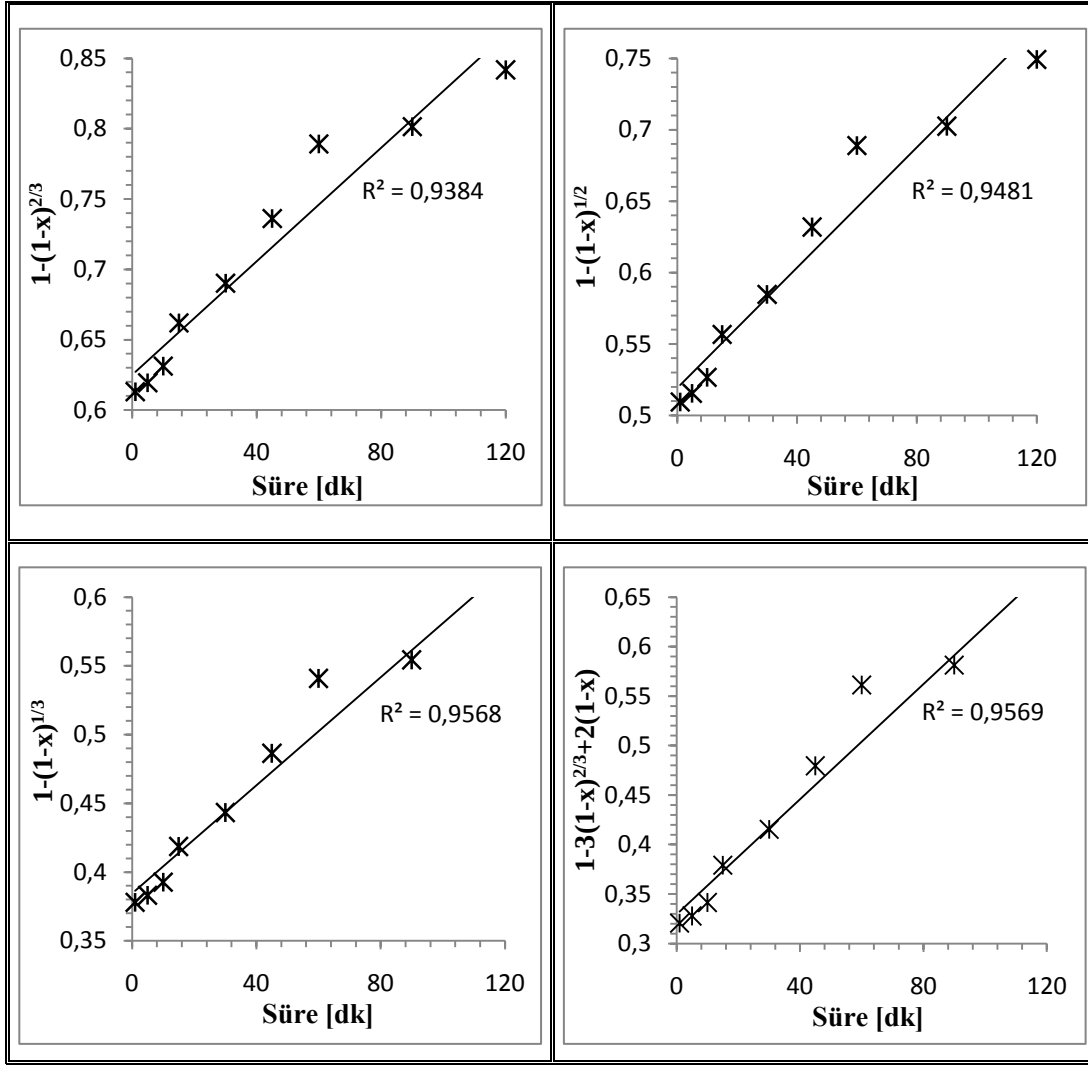
denklemleri kullanılarak kinetik incelemeler yapılmaktadır. Bu denklemlerde x , çözünüldürme oranı t ise süreyi temsil etmektedir [5,6,42]. Bu kinetik modelin denklemleri doğrultusunda yapılan çözünüldürme kademelerine ait hem bakırsızlaştırma hem de selenyum çözünüldürme işlemlerinin kinetiği incelenmiş ve incelemeler sonucunda çözünüldürme reaksiyonları yorumlanarak, reaksiyonlar için gereken aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 7.9: Farklı sıcaklıklarda bakır çözünürlük veriminin süreye göre değişimi
[2 M H₂SO₄ + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk, 2 L/dk O₂]

Bakırsızlaştırma işleminin kinetik model içerisinde yer alan 7.3 – 7.6 numaralı denklemlerden hangisinin doğrultusunda gerçekleştiğinin bulunması amacıyla yapılan deneylerin sonucunda elde edilen optimum sıcaklıktaki çözünürlük verimleri (Şekil 7.9) tüm denklemlerde denenerak çözünme işleminin takip ettiği kinetik denklem tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bakırsızlaştırma işlemi için optimum sıcaklık olan 80°C’ de yapılan deneyde elde edilen çözünürlük fraksiyonları çözünürlük kinetiği denklemlerine yazılarak elde edilen denklemlere ait grafikler Şekil 7.10’ da karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.10: Optimum sıcaklıkta (80°C) yapılan bakırsızlaştırma deneyine ait çözümlendirme verimleri sonuçlarıyla oluşturulan kinetik modele ait denklemlerin grafikleri

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında çoğu çalışma sonucunda anot çamurları bünyesindeki bakırın çözümlendirme işleminin büzülen çekirdek modeli içerisinde yer alan $1-(1-x)^{1/3} \propto t$ denkleminde uyduğu iddia edilmiştir [6,44]. Fakat bu çalışmalar içerisinde anot çamurlarından bakırın çözümlendirme işleminin sadece difüzyon kontrollü veya sadece kimyasal kontrollü olmadığını, gerçekleşen reaksiyonunun karışık kontrollü (hem difüzyon hem kimyasal kontrollü) reaksiyon mekanizmasına sahip olduğu da iddia edilmektedir [5]. İddia edilen bu inceleme sonuçları ile beraber yapılan çalışma için de oluşturulan grafikler de incelendiğinde anot çamuru bünyesindeki bakırın model içindeki iki farklı denkleme mükemmel uyduğu görünmekteyse de anot çamuru bünyesindeki bakırın yapı içerisinde tek bir bileşim halinde bulunmadığı yapılan analiz ve deneylerle ispatlanmıştır.

Orijinal anot çamuruna ve bakırsızlaştırma deneylerinden sonra kalan katılardan yapılan XRD analizi sonucunda çamur bünyesinde kısmen çözünebilir Cu_2Se bileşiğinin varlığı ispatlanmış ve denenen koşullar altında bu bileşiğin çözümlendirilmesinin zorluğu önceki bölümlerde açıklanmıştır.

Ayrıca bakırsızlaştırma deneyleri sonucunda ilk dakikadaki yüksek verim artışından anlaşıldığı üzere, anot çamurunda kısa sürede çözümlenebilir bakırın oksitli ve sülfatlı yapıları mevcuttur. Bakırın sülfatlı yapısının miktarının tayini için bu bileşiğin sudaki çözünürlüğünün fazla olmasından yararlanılarak, 24 saat boyunca 100 ml demineralize su içerisinde, 800 devir/dak karıştırma hızıyla, oda sıcaklığında, 1/5 katı-sıvı oranında deney yapılmıştır. Deney sonucunda stoklanan örnek çözelti numunesinin analizi sonucunda bakırın %4,46 çözümlendirme verimiyle çözümlendirildiği görülmüştür. Bu miktar, elektroliz hücresinden dışarı alınan anot çamurunda, bekleme sürecinde oluşan bakır sülfat miktarına eşdeğerdir.

Bir diğer bakır içeren yapı ise bakır anot çamurunun orijinal halinin bulunduğu Şekil 6.1' den de anlaşıldığı üzere anot çamurunun bekleme süresinden kaynaklanan bakırın oksisülfat yapıları ve bilindiği üzere elektroliz sırasında gerçekleşen disosiasyon reaksiyonu sonucu elementel halde bakır da anot çamuruna geçmektedir.

Bu veriler doğrultusunda anot çamuru bünyesindeki bakırın tek bir bileşik halinde olmadığı ve bakır içeren bu fazların çözümlendirilme davranışlarının tamamen farklı olduğu bilinmektedir. Bakırsızlaştırma işleminin kinetiği incelenirken bu faktörler göz önünde bulundurulması gerekmekte gerçekleşen reaksiyonların tamamen farklı kinetik izlediği göz önünde bulundurulmalıdır. Bakırın bu kadar farklı fazda bulunması dolayısı ile bakır içeren fazların girdiği reaksiyonlar kademeli veya kısmen gerçekleşmekte bu yüzden kinetiği kesin olarak belirlenmemiştir.

İddia edilenlerin aksine anot çamuru yapısının üretim kademelerine, elektroliz şartlarına, anot bakır içeriğine ve anot çamurunun bekleme süresine göre değişkenlik gösterdiğinden bakırsızlaştırma işlemi için yapılan kinetik çalışmaların kesin ve katı bir doğruluğu olmadığı düşünülmektedir.

7.2 Selenyum Çözömlendirme Deneyleri Sonuçları

Bakırsızlaştırma işlemlerinden sonra kalan çamurların içeriğindeki selenyumun kazanılabilmesi ve parametrelerin optimizasyonu için selenyum çözömlendirme işlemi yapılmıştır. Yapılan bu çözömlendirme işlemi deneylerinde NaOH konsantrasyonunun, sıcaklığın, farklı oksidan ortamların etkisi, oksidan miktarının ve farklı sıcaklık ve basıncın etkileri irdelenmiştir.

Önceki bölümde belirlenen ideal koşullarda yüksek miktarda anot çamuru bakırsızlaştırılarak, tüm deneysel çalışmalarda homojen bakırsızlaştırılmış katı malzeme kullanılmıştır. Selenyum özömlendirme deneylerinde kullanılacak olan ve bakırsızlaştırılan anot çamurunun kimyasal içeriğİ izelge 7.4’ de verilmiştir.

Çizelge 7.4: Bakırsızlaştırılan anot çamurunun kimyasal bileşimi

Element	% Ağırlık
Pb	21,9
Cu	5,0
Se	8,15
Te	0,88
Au	0,32
Ag	3,4
Si	1,4
Sn	2,28
Toplam	42,58

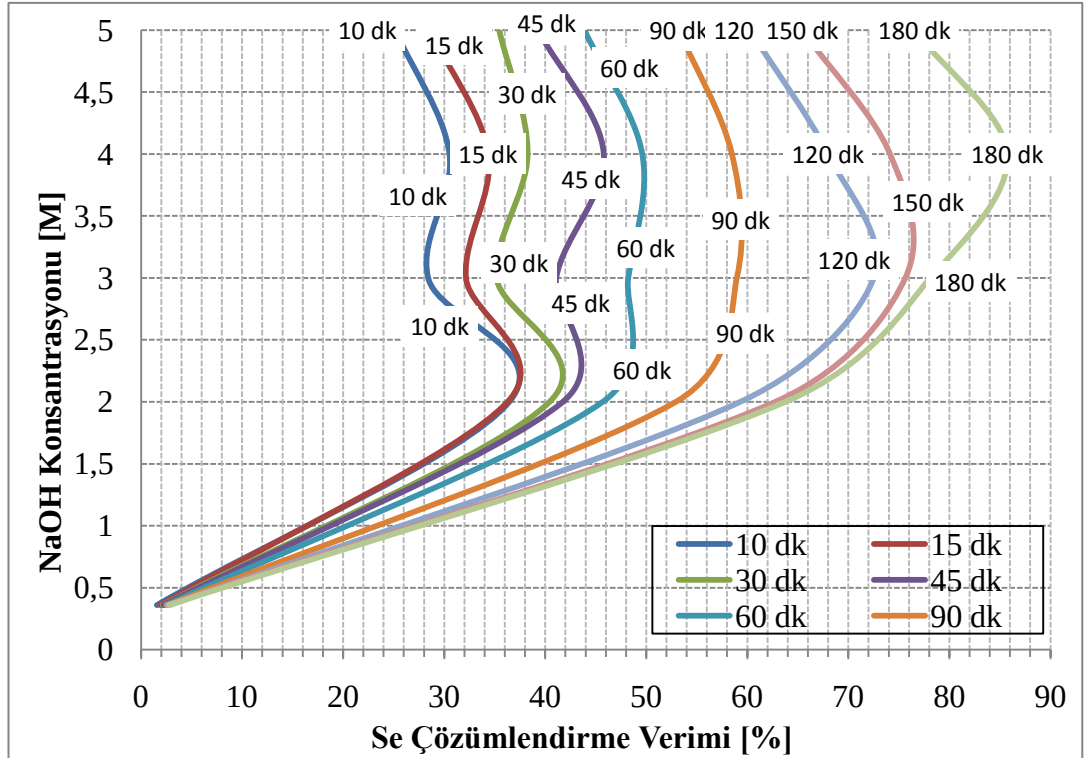
7.2.1 NaOH konsantrasyonunun selenyum çözömlendirme verimine etkisi

Selenyum özömlendirme işlemine anot çamurunun içerdiğİ selenyum miktarına gerekli olan NaOH miktarı hesaplanarak, 0,36 M’ lık kostik çözeltisi ile başlanmıştır. Başlangıç deneyinin sonuçları kostik miktarının selenyumun verimli çözömlendirilmesi için yeterli gelmediğİni göstermiştir. Daha sonraki deneylerde 2, 3, 4 ve 5 M’ lık NaOH çözeltileri kullanılarak NaOH konsantrasyonunun selenyum çözömlendirme işlemine etkisi incelenmiştir. Çizelge 7.5 ve şekil 7.11’ de farklı

kostik konsantrasyonlarındaki selenyum çözömlendirme verimleri süreye bağı olarak verilmiştir.

Çizelge 7.5: NaOH konsantrasyonuna bağı selenyum çözömlendirme verimleri [80 °C, 800 dev/dk karıştırma, 2 L/dk. O₂ debisi, 1/10 K/S oranı]

Se Çözömlendirme Verimi [%]					
SÜRE [dk]	0,36 M	2 M	3 M	4 M	5 M
10	1,57	36,44	28,42	30,53	25,16
15	1,92	36,26	32,15	34,36	28,58
30	2,13	40,42	35,19	38,25	35,44
45	2,23	41,75	41,1	45,81	39,3
60	2,49	45,67	48,2	49,59	43,87
90	2,63	52,93	58,97	58,49	53,23
120	2,77	59,3	72,51	67,99	60,26
150	2,55	62,77	75,65	74,14	65,44
180	2,77	63,77	78,13	85,74	76,54



Şekil 7.11: NaOH konsantrasyonuna bağı selenyum çözünürlük davranışı [80 °C, 800 dev/dk karıştırma, 2 L/dk. O₂ debisi, 1/10 K/S oranı]

En yüksek verimin sağlanacağı çözücü miktarının bulunması amaçlanan bu deneylerde, incelenen NaOH konsantrasyonları arasında en yüksek verim 4 M NaOH çözeltisinde sağlanmıştır. Her ne kadar konsantrasyon arttıkça çözünme artışı beklentisine karşın, 5 molarlık NaOH çözeltisinde 3 molarlık çözeltideki çözümlendirme verimi bile yakalanamamıştır. Deneylerin sonucunda elde edilen optimum değerin 4 M NaOH konsantrasyonu olduğundan, diğer parametre optimizasyon deneylerinde de optimum koşul olarak kullanılmıştır.

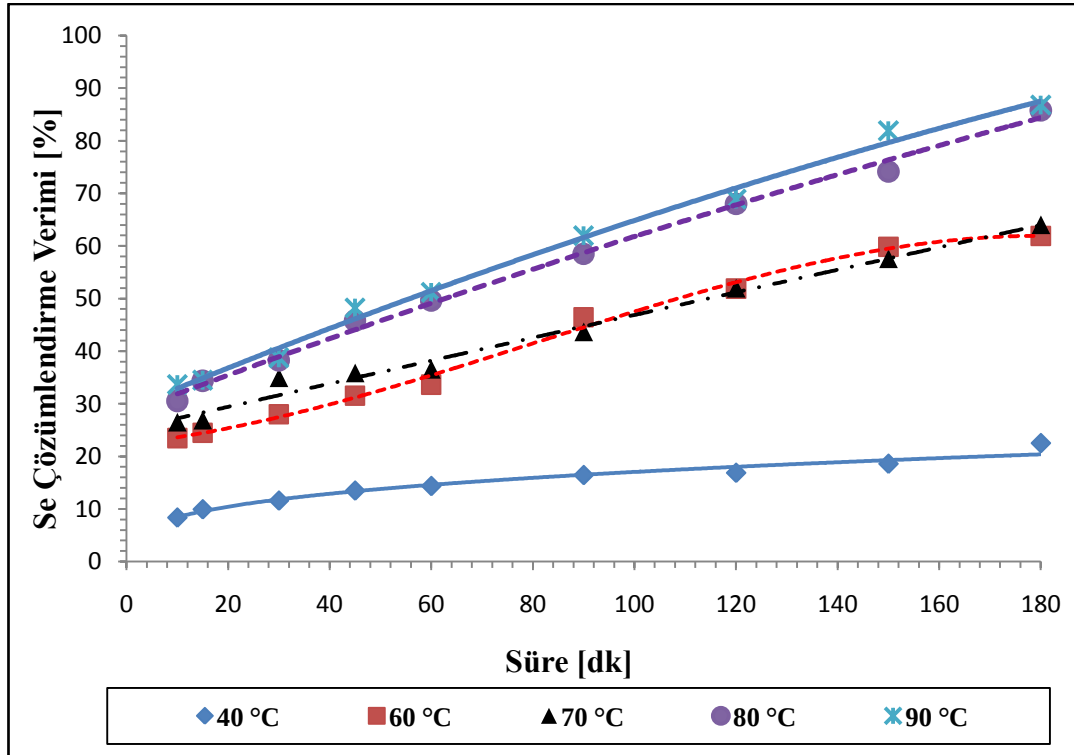
Şekil 7.11' den görüldüğü üzere 0,36 molarlık NaOH çözeltisi hariç diğer konsantrasyon değerlerinde başlangıç sürelerinde çözümlendirme verim farkı çok fazla olmasa da, artan süre ile çözümlendirme verimleri arasındaki fark deney süresinin uzamasıyla ortaya çıkmaktadır.

7.2.2 Sıcaklığın selenyum çözümlendirme verimine etkisi

Bakırsızlaştırılan anot çamurundan selenyum çözümlendirme verimine sıcaklığın etkisini ve optimum sıcaklığı tayin etmek amacıyla farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen liç işlemlerinin süreye bağlı çözümlendirme verimleri incelenmiştir. Konu üzerine yapılan diğer çalışmalardan [3,5,39], optimum sıcaklık olan 80 °C olarak tespit edilmiş olmasına karşın, sıcaklık değişiminin verime etkisini incelemek ve en yüksek verimin sağlandığı optimum sıcaklığı tayin etmek amacıyla 80 °C' den hem düşük hem yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Elde edilen çözümlendirme verimleri süreye bağlı olarak Çizelge 7.6' da verilmiştir.

Çizelge 7.6: Farklı sıcaklıklarda süreye bağlı selenyumun çözündürme verimleri [4 M NaOH, 800 dev/dk karıştırma, 180 dk, 2L/dk O₂ debisi, 1/10 K/S oranı]

Se Çözündürme Verimi [%]					
SÜRE [dk]	40 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
10	9.13	25.6	28.88	30.53	33.67
15	10.84	26.69	29.3	34.36	34.48
30	12.64	30.54	38.1	38.25	38.74
45	14.72	34.39	39.09	45.81	48.2
60	15.66	36.71	39.84	49.59	51.2
90	17.94	50.69	47.62	58.49	61.97
120	18.4	56.61	56.66	67.99	68.9
150	20.28	65.28	62.78	74.14	81.89
180	24.56	67.54	69.83	85.74	86.78

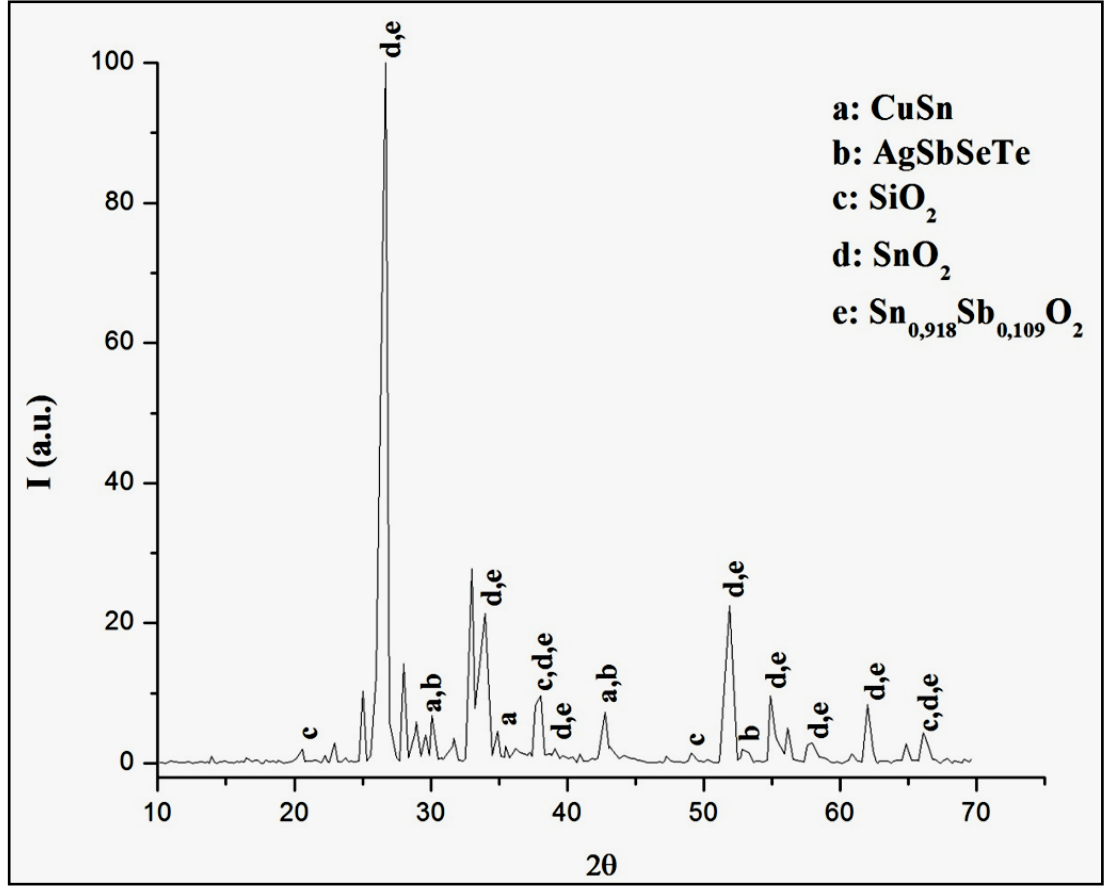


Şekil 7.12: Farklı sıcaklıklarda süreye bağlı selenyumun çözündürme verimi değişimi [4 M NaOH, 800 dev/dk karıştırma, 180 dk, 2L/dk O₂ debisi, 1/10 K/S oranı]

Yapılan deneylerle Şekil 7.12’ den de görüldüğü üzere sıcaklık düştükçe selenyum çözömlendirme veriminin de düşmekte olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Artan sıcaklıkla beraber çözömlendirme verimi artışı sağlanıyor görünse de bu verim artışı 80 °C’ ye kadar hissedilir boyutta iken 80 ile 90 °C’ de elde edilen çözömlendirme verimleri arasında 180 dakika deney süresi sonunda sadece % 1 kadar bir fark olduğu görölmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, 60°C tan sonra reaksiyonların daha farklı bir hızda gerçekleştiğı ve özellikle 40 °C ta gözlemlenen düşük çözünme hızının, artan sıcaklığa bağılı olarak süratle arttığı görölmüştür. Sıcaklık artışı ile elde edilen çözünme verimi, genellikle zamana bağılı olarak birbirlerine paralel değişim göstermektedir. Optimum olarak kabul edilen 80°C ve üzeri sıcaklıklarda yapıda mevcut selenyumun % 85 ve üzeri bir verimle çözömlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda pratik olarak %1 farkla da olsa 90°C sıcaklık maksimum selenyum çözömlendirme veriminin yakalandığı sıcaklık değeridir. Fakat hem literatürde hem endüstriyel bakımdan kabul edilen hem de yapılan deneylerin aynı koşulları içermesi bakımından, kalan parametreler için de sonuçların yoruma daha açık olması açısından başlangıçta seçilen sıcaklık değeri 80 °C’ de deneyler devam ettirilmiştir.

Selenyum çözömlendirme deneyleri sonrasında verimin ancak %85’ lere ulaşmasından dolayı deneylerin sonunda kalan anot çamurlarında selenyumun halen varolduğı bilinmektedir. Hem çamurda kalan bu selenyumun tayin edilebilmesi hem de deneylerin sonucunda anot çamurunda hangi fazların olduğı bilinmesi açısından selenyum çözömlendirme prosesinden sonra kalan anot çamurunda fazların belirlenmesi için faz analizi yapılmış ve analizin sonucu Şekil 7.13’ de verilmiştir.

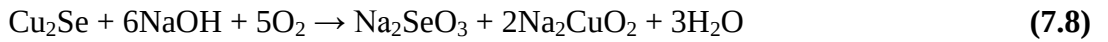


Şekil 7.13: Selenyum çözömlendirme sonrasında anot çamurunda bulunan fazlar

Selenyum çözömlendirme sonrasında anot çamurunda kalan ve çözömlendirilemeyen selenyumun, gümüş - antimon selenür bileşikleri, (Ag,Sb)Se,Te, halinde bulunduğu saptanmıştır. Bu faz dışında selenyum içeren bir bileşim tespit edilememiştir. Yapıda kalan bu selenyum kompleks bileşğinin, soy metal kazanım işlemleri esnasında uygulanacak ertiş işlemleri sonrası kazanılması mümkündür.

7.2.3 Farklı oksidanların selenyum çözömlendirme verimine etkisi

Selenyumun kostik içerisinde çözömlendirilmesi 7.7 ve 7.8 numaralı reaksiyonlar yoluyla



gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi, sistemden oksidan madde (oksijen) varlığında söz konusudur. Bu sebepten dolayı selenyum çözömlendirme işlemi yapılırken tüm deneylerde oksidan madde kullanılmasına karar verilmiştir. Sıcaklık ve NaOH konsantrasyonunun optimum değelerinin tayini için yapılan

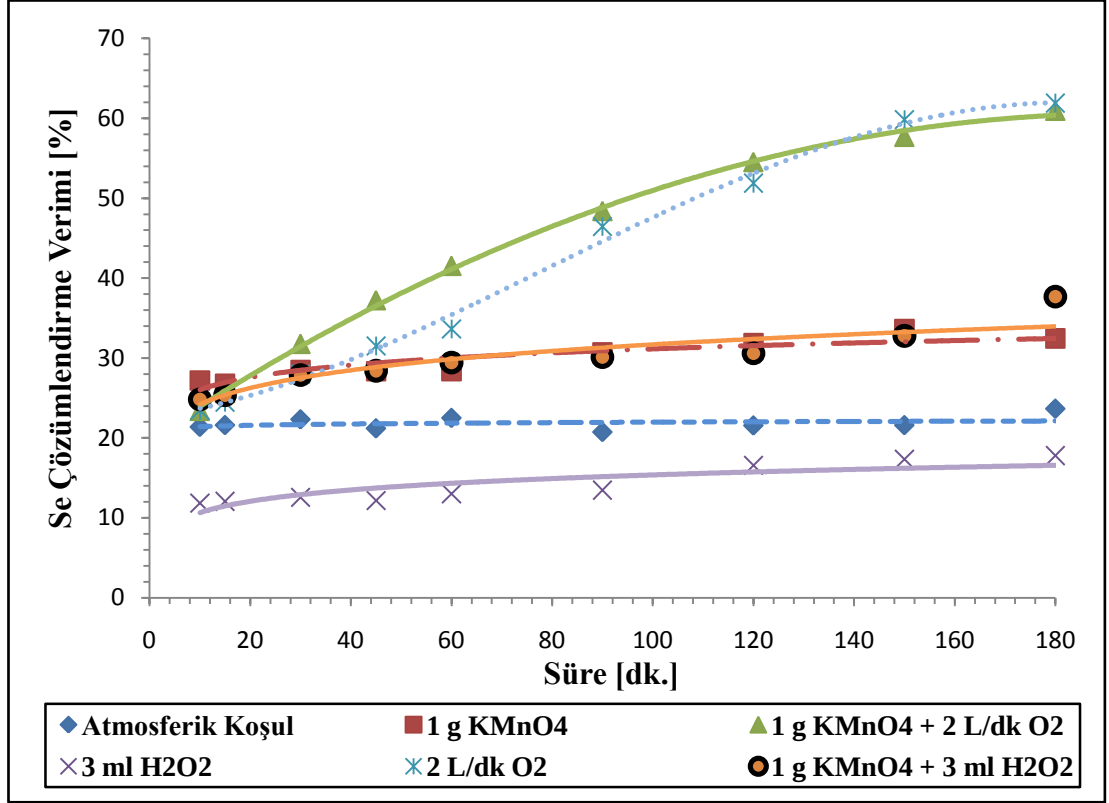
deneylerde çözelti içerisine bakırsızlaştırma prosesinde de oksidan olarak kullanılan oksijen 2 L/dk debiyle verilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Oksidan madde etkisinin irdelenmesi açısından oksijen dışında farklı oksidanlar ve oksidan gerekliliğinin ispatlanması açısından hiçbir oksidan madde eklenmeksizin gerçekleştirilen deneyler yapılmıştır. Oksidan madde olarak potasyum permanganat (KMnO_4), hidrojen peroksit (H_2O_2), oksijen ve bu oksidanların etkilerinin irdelenmesi amacıyla bazılarının ikili kombinasyonları kullanılmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan tüm oksidanlar ve selenyum çözündürme verimlerine etkileri Çizelge 7.7’ de verilmiştir.

Çizelge 7.7: Farklı oksidanların etkisinde süreye bağlı selenyum çözündürme verimleri [60 °C, 4M NaOH, 800 dev/dk karıştırma, 180 dk, 1/10 K/S oranı]

Se Çözündürme Verimi						
[%]						
SÜRE [dk]	Atm. Koşul	1 g KMnO_4	1g KMnO_4 + 2 L/dk O_2	3 ml H_2O_2	2 L/dk O_2	1 g KMnO_4 + 3 ml H_2O_2
10	21,37	27,2	23,4	11,84	23,47	24,81
15	21,6	26,77	25,64	12,06	24,46	25,34
30	22,32	28,49	31,79	12,57	27,99	27,88
45	21,19	28,34	37,25	12,16	31,52	28,41
60	22,5	28,35	41,55	13	33,64	29,43
90	20,73	30,7	48,41	13,46	46,46	30,11
120	21,55	31,85	54,54	16,58	51,89	30,59
150	21,59	33,62	57,7	17,32	59,83	32,78
180	23,66	32,45	60,96	17,79	61,9	37,69

Oksidan maddelerin etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde diğer parametrelerde kullanılan sıcaklık hariç diğer şartların aynısı sağlanmıştır. Bu parametreyi incelerken denenen maddeler arasında yer alan H_2O_2 bileşiğinin bozunma sıcaklığı $60^\circ C$ olduğundan dolayı diğer deneylerdeki gibi $80^\circ C$ yerine $60^\circ C$ sınır sıcaklık değerinde çalışılarak bu bileşiğin termal parçalanmasına engel olunması amaçlanmıştır.



Şekil 7.14: Farklı oksidanların etkisinde süreye bağlı selenyum çözömlendirme verimi değışimi [60 °C, 4M NaOH, 800 dev/dk karıştırma, 180 dk, 1/10 K/S oranı]

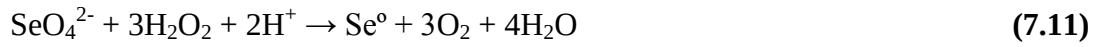
Şekil 7.14' de farklı oksidanların süreye bağlı olarak selenyum çözömlendirme verimine olan etkisi gösterilmektedir. Atmosferik koşulda hiçbir oksidan madde eklenmeksizin denenen prosesin veriminin düşük olduğu görölmekte böylece oksidan madde kullanımının zorunluluğu ispatlanmış olmaktadır.

İncelenen oksidanlar içerisinde en yüksek çözömlendirme verimi oksijen verilerek yapılan deney sonucunda alınmıştır. Deney süresince oksijen ile beraber $KMnO_4$ ilavesi ile yapılan deney daha yüksek çözömlendirme verimi ve hızı gösterse de deney sonunda elde edilen nihai verim değeri arasında hissedilir bir farklılık göstermemektedir.

Oksidanlar içerisinde denenen H_2O_2 hem redüktan hem oksidan özellikli bir madde olduğu bilinmektedir. Oksidan görevi görmesi amacıyla konulan peroksit, atmosferik koşulda denenen çözündürme veriminin de altında bir çözündürme verimi göstererek sistemde oksidan yerine redüktan gibi davranmış ve yazılan reaksiyonlar yoluyla selenyum çözündürme verimini düşürmüştür.



Toplam reaksiyon;



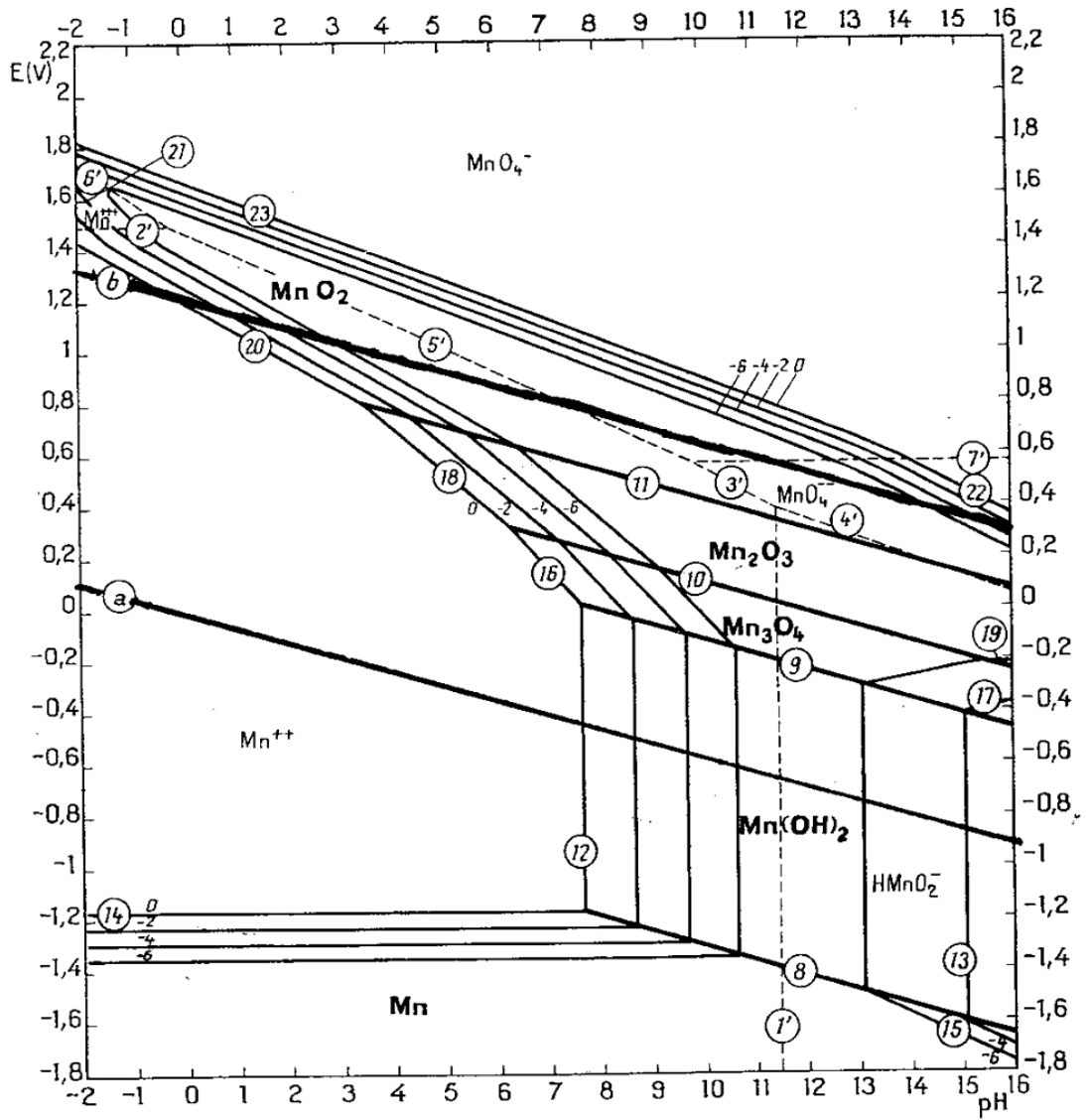
Dolayısı ile alkali ortamda gerçekleştirilen selenyum çözündürmesi için hidrojen peroksitin oksitleyici madde olarak kullanılamayacağı hem yazılan reaksiyonlarla hem de deneysel sonuçlarla ispatlanmıştır.

Deneylerin sonucunda da görüldüğü üzere atmosferik koşullarda kullanılan oksidanlar arasında optimum olarak kullanılabilecek oksidan madde ilavesi, 2 L/dk debisiyle ve 60 °C’ de sağladığı % 61,9 verimle oksijen olmuştur.

7.2.4 Farklı oksidan miktarının selenyum çözündürme verimine etkisi

Yüksek oksitleme kabiliyetine sahip olduğu bilinen MnO_2 ve permanganatlar klasik liç yöntemlerinde sistemin oksidasyon potansiyelini yükselterek oksitlenme potansiyeli yüksek elementlerin çözündürilebilmesi için kullanılmaktadır [5].

Bilindik ve ekonomik bir yöntem olarak da kullanılan MnO_2 ilavesi ile çözündürme işlemi sistemimizin alkali olması nedeniyle MnO_2 ’ in sistemde çözündürilememesinden dolayı (Şekil 7.15) kullanılamamaktadır. Seçilecek oksidanın sulu çözeltiye özellikle de alkali ortamda çözünürlüğünün yüksek olması ve alkali pH değerlerinde oksidan özelliğini yitirmemesi gerekmektedir.



Şekil 7.15: Manganın Pourbaix (Eh-pH) diyagramı [20]

Oksidan olarak önceki bölümde anlatılan, yapılan deneylerde de oksidan maddelerin arasında yer alan ve kuvvetli oksidan olarak bilinen permanganat ailesinden potasyum permanganat bileşiği seçilmiştir.

KMnO₄, sulu çözeltilerde (alkaliler dahil) yüksek çözünürlüğe sahip olup, oksidan özelliğini de alkali ortamda kaybetmeyen permanganatlardan bir tanesidir. Fakat oksitleme özelliği ortamın pH'ına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Çözelti pH değeri 3,5' un altında iken 5 elektron birden vererek Denklem 7.12 yoluyla indirgenirken çözümlendirme için yüksek bir oksidasyon potansiyeli sağlamaktadır. Fakat kuvvetli asidik çözeltilerde permanganat permanganik asit oluşturup çözelti içerisinde baskın hale gelerek korozif etkisi çok yüksek çözelti oluşumuna neden oluşturabilmektedir.



Çözelti pH değeri 3,5 ile 12 arasında iken permanganat iyonu Denklem 7.13 ve 7.14 yoluyla normal olarak indirgenerek redüklenme ürünü olarak MnO_2 oluşturmaktadır.



Çözelti pH değeri >12 iken ise manganın redüklenme reaksiyonu (Denklem 7.15) Mn^{+6} seviyesinde kalmakta ve sistemdeki oksidasyon reaksiyonunun yavaş gerçekleşmesine neden olmaktadır [45].

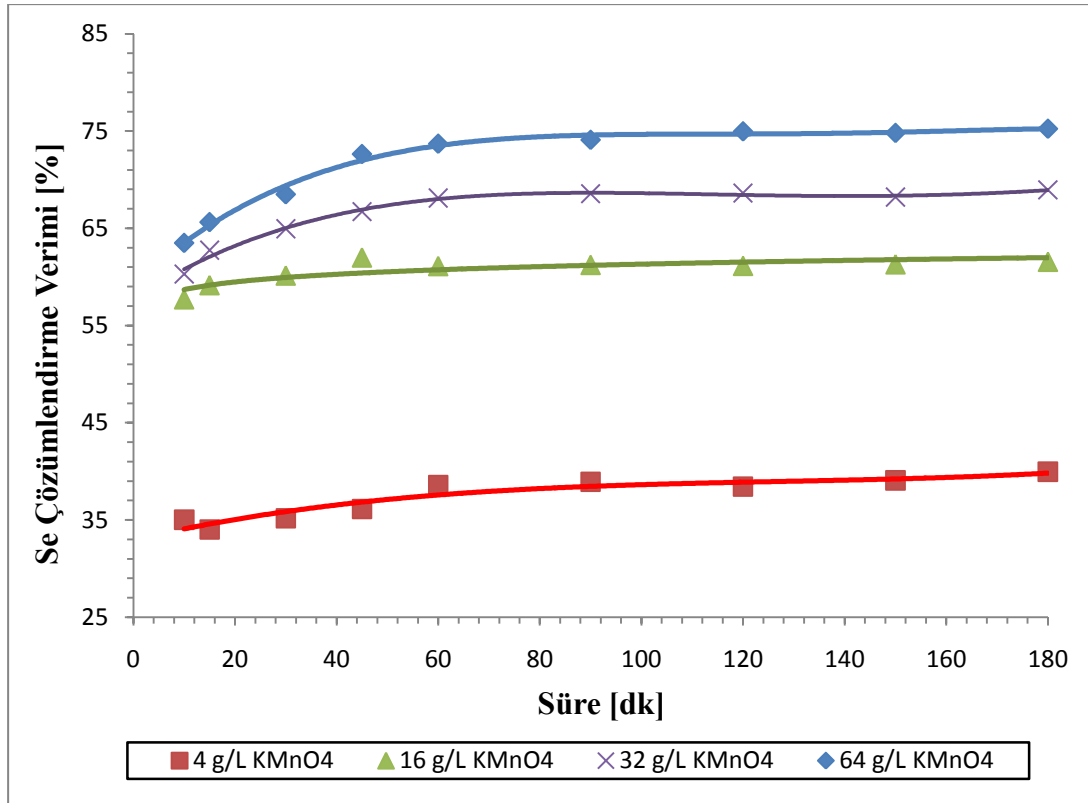


Ele alınan bu temel bilgiler doğrultusunda potasyum permanganatın (KMnO_4) sisteme ilave edilen miktarının değişmesi ile selenyum çözündürme davranışının değişimini irdelemek amacıyla sistematik deneyler yapılmıştır. Yapılan bu deneylerde 4, 16, 32 ve 64 g/L permanganat ilaveleri ile selenyum çözündürme verimi incelenmiş ve süre ile değişen selenyum çözündürme verimleri Çizelge 7.8’ de verilmiştir.

Çizelge 7.8: Farklı miktarda oksidanların etkisinde süreye bağlı selenyum çözündürme verimleri [80 °C, 4M NaOH, 800 dev/dk karıştırma, 180 dk, 1/10 K/S oranı]

Se Çözündürme Verimi [%]				
SÜRE [dk]	4 g/L KMnO ₄	16 g/L KMnO ₄	32 g/L KMnO ₄	64 g/L KMnO ₄
10	35,02	57,71	60,3	63,5
15	34,02	59,16	62,74	65,64
30	35,18	60,15	64,95	68,5
45	36,13	62	66,72	72,64
60	38,58	61,12	68,11	73,7
90	38,92	61,24	68,55	74,1
120	38,44	61,14	68,62	74,97
150	39,07	61,3	68,21	74,81
180	39,96	61,56	68,95	75,24

Farklı miktarlarda permanganat ilavesinin çözündürme verimine etkisi incelendiğinde Şekil 7.16' dan da açıkça görülmektedir ki artan permanganat ilavesi ile selenyum çözündürme verimi de artış göstermektedir.



Şekil 7.16: Farklı oksidan miktarı ilaveleri ile süreye bağlı selenyum çözündürme verimi değişimi [80 °C, 4M NaOH, 800 dev/dk karıştırma, 180 dk, 1/10 K/S oranı]

Oksidan ilavesinin artmasıyla çözünme miktarının artması beklense de eklenen 64 g/L KMnO_4 miktarı kullanılan hammaddeden elde edilecek selenyum miktarının neredeyse 8 katına ulaştığından, sisteme üründen çok daha fazla girdi sağlanarak üretimin gerçekleştirilmesi uygun görülmediğinden maksimum 64 g/L oksidan ilavesinde deneyler durdurulmuştur.

64 g/L KMnO_4 ilavesi yapılarak dahi 2 L/dk debisiyle sisteme verilen oksijen ile elde edilen çözündürme verimi yakalanamamıştır. Fakat sonuçlardan görüldüğü üzere deney süreleri diğer parametreler için yapılan deney süreleri ile aynı olmasına rağmen permanganat ilavesi ile çıkılabilen maksimum verime ilk 60 dakika sonunda neredeyse ulaşılmaktadır. Her ne kadar deneyler boyunca elde edilen çözündürme verimlerinin maksimum değerine ulaşılammış olsa da permanganat ilavesi ile yapılan deneylerin karakteristiği göstermiştir ki permanganat ilavesi ile selenyumun çözündürme veriminin çıkabileceği maksimum değere çıkabilmesi için gereken reaksiyon süresi 60 dakikaya düşmüş bu süreden sonra çözündürme verimleri sabitlenme eğilimi göstermiştir.

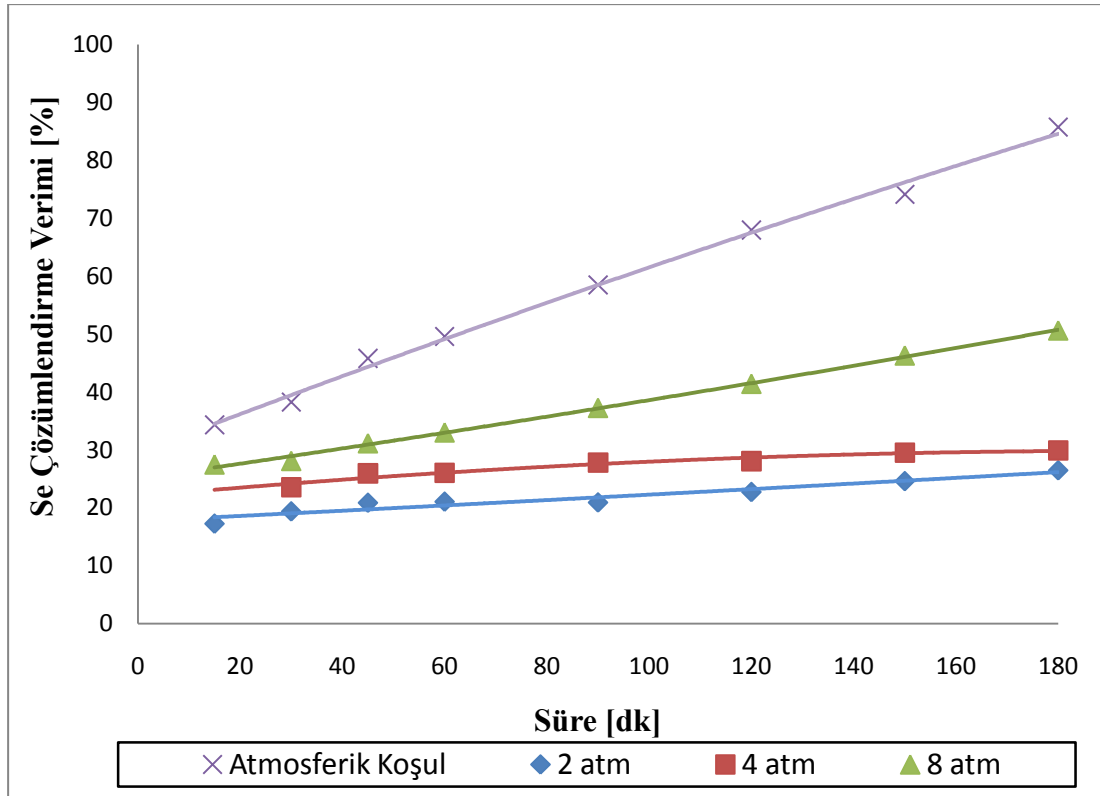
Yapılan deneyler sonucunda kullanılan permanganat miktarları arasında %75 verimle 64 g/L permanganat ilavesi optimum koşul olarak tespit edilerek oksidan miktarı için yapılan deneyler KMnO_4/Se oranının çok artmasından dolayı sonlandırılmak zorunda kalınmıştır.

7.2.5 Basıncın ve sıcaklığın selenyum çözündürme verimine etkisi

Atmosfere açık koşullarda gerçekleştirilen deneylerden sonra bulunan optimum koşullar incelenmiş ve en uygun oksidan olarak oksijen kullanımına karar verilmiştir. Diğer yandan zorlanmış koşullar sağlanarak, çözündürme verimini maksimuma çıkarmak hedeflenerek otoklavda oksijen basıncı altında deneyler gerçekleştirilerek basıncın ve sıcaklığın selenyum çözündürme verimine etkisi incelenmiştir. Bu incelemeler için deneylere atmosfere açık koşullarda sağlanan (80°C , 1/10 K/S oranı, 4 M NaOH, 180 dk) tüm koşullar sağlanarak 2, 4 ve 8 atmosfer oksijen basıncı altında yapılan deneyler ile başlanmıştır.

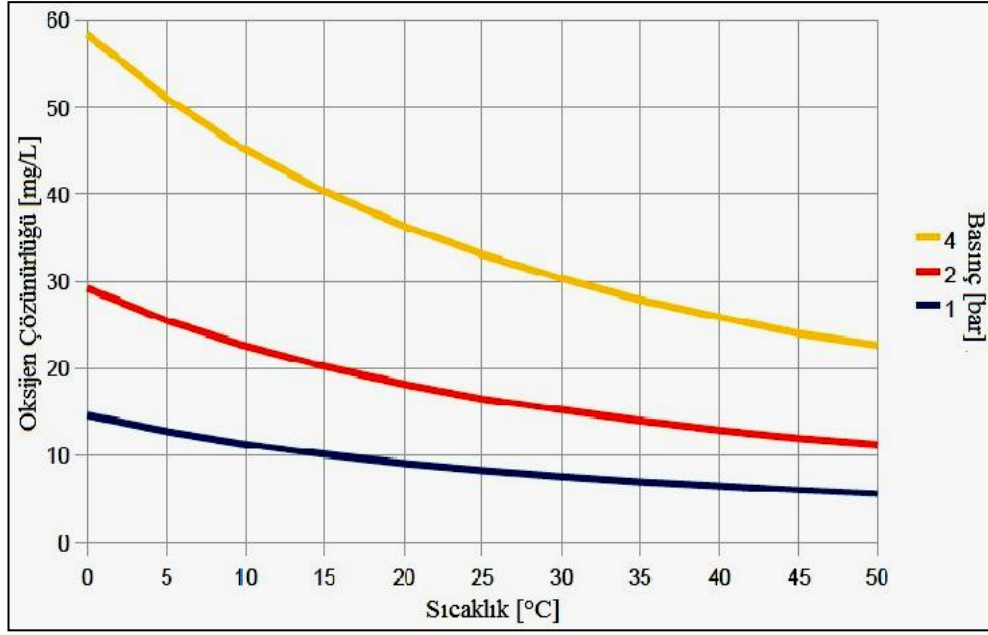
Çizelge 7.9: Farklı oksijen basıncı etkisinde süreye bağlı selenyum çözündürme verimleri [80°C , 4M NaOH, 180 dk, 1/10 K/S oranı]

Se Çözündürme Verimi [%]				
SÜRE [dk]	Atmosferik Koşul	2 atm	4 atm	8 atm
15	34,36	17.29	21.64	27.49
30	38,25	19.41	23.57	28.1
45	45,81	20.9	25.97	31.15
60	49,59	21.09	26.06	33.02
90	58,49	20.95	27.82	37.26
120	67,99	22.76	28.07	41.42
150	74,14	24.63	29.55	46.31
180	85,74	26.5	29.92	50.63



Şekil 7.17: 80 °C Sıcaklıkta farklı oksijen basıncı etkisinde süreye bağlı selenyum çözündürme verimi değişimi [80 °C, 4M NaOH, 180 dk, 1/10 K/S oranı]

Çizelge 7.9 ve Şekil 7.17’ dan da anlaşıldığı üzere 180 dakikalık deneyler sonucunda elde edilen selenyum çözündürme verimi 8 atmosfer oksijen basıncında maksimum % 50’ lerce kalarak istenilen verim değerlerinin çok aşağısında kalmıştır. 8 atmosfer oksijen basıncı altında yapılan deneyin sonuçlarına bakıldığında çözünme verimi 180 dakika boyunca lineer olarak artarak sürenin artışı ile çözünme veriminin artma eğilimi gösterebileceği sonucunu doğurmuştur. Ayrıca kullanılan sistem atmosfere açık olmadığı için yüksek sıcaklıklara da çıkarak sıcaklık artışı ile çözündürme veriminin arttırılabileceği düşünülerek sıcaklık da süre ile beraber arttırılarak (deney süresi 6 saat, çözelti sıcaklığı 120 °C) deneyler devam ettirilmiştir.



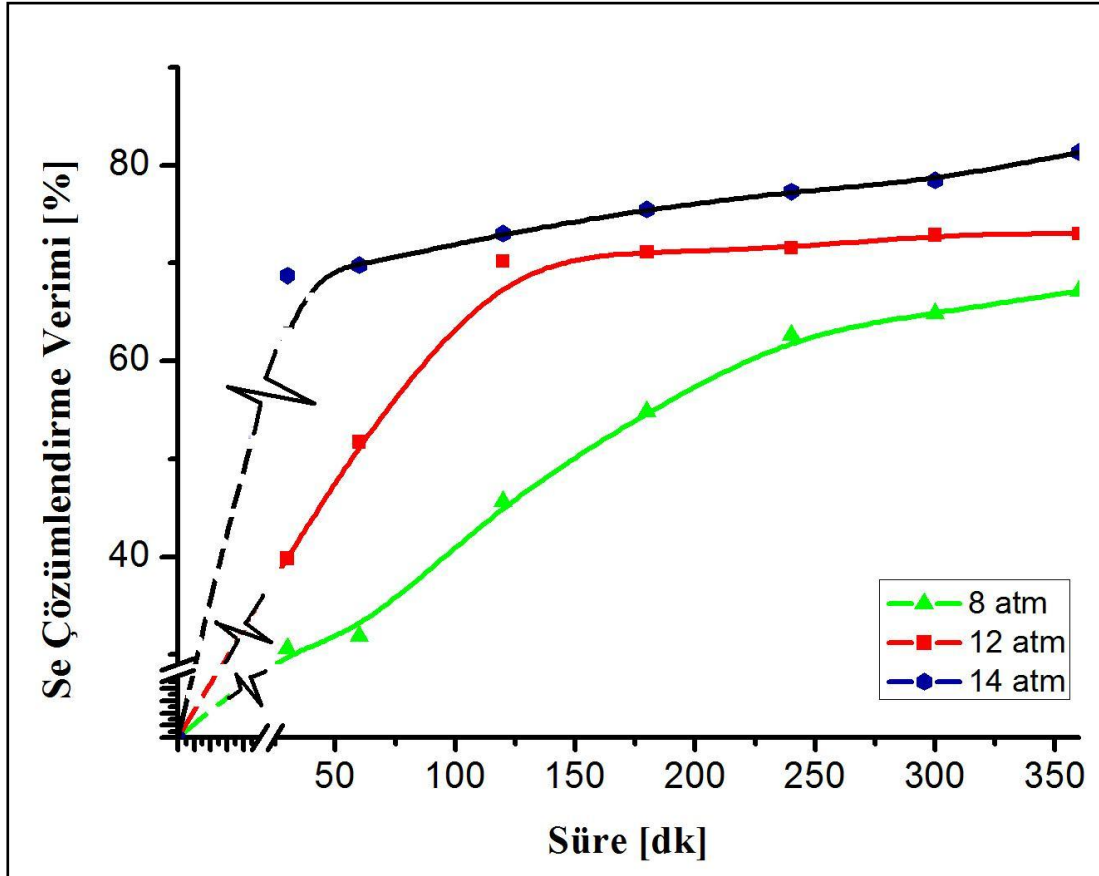
Şekil 7.18: Sudaki oksijen çözünürlüğünün sıcaklık ve basınçla değişimi [46]

Diğer bir koşul olan oksijen basıncı ise, sıcaklık arttıkça çözelti içerisindeki çözülmüş oksijen miktarı düşeceği bilindiğinden (Şekil 7.18) oksijen basıncını da arttırarak sistemde çözülmüş oksijen miktarının artırılması, çözülmüş oksijenin artmasıyla da sistemdeki oksidasyon potansiyeli ile beraber selenyumun çözündürme veriminde artış hedeflenmiştir. Artan basınç ve sıcaklığın etkisi 120 °C’ de 8, 12, 14 atmosfer basınçlar altında yapılan deneylerle irdelenmiştir.

Çizelge 7.10: 120°C sıcaklıkta farklı oksijen basıncı ortamlarında selenyum çözündürme verimleri [120 °C, 4M NaOH, 360 dk, 1/10 K/S oranı]

Se Çözündürme Verimi			
[%]			
SÜRE [dk]	8 atm	12 atm	14 atm
30	30,71	39,86	68,75
60	31,96	51,75	69,8
120	45,66	70,22	73,02
180	54,84	71,13	75,5
240	62,71	71,55	77,06
300	64,92	72,87	78,45
360	67,15	73,05	81,35

Yapılan deneyler sırasında otoklavın dizaynından dolayı ısıtma süresi boyunca kullanılan anot çamuru çözelti içerisinde bulunmaktadır. Isıtma süresi boyunca otoklav içerisine oksijen verilmemiş sadece sistemin deney sıcaklığına ulaşması sağlanmış ve bu ısıtma süresi boyunca elde edilen selenyum çözömlendirme verimi ihmal edilmiş ve deney süresinin 30. dakikasından itibaren elde edilen çözömlendirme verimleri başlangıç kabul edilerek irdelemeler yapılmıştır.



Şekil 7.19: Farklı oksijen basıncı ortamlarında süreye bağlı selenyum çözömlendirme verimi değişimi [120 °C, 4M NaOH, 360 dk, 1/10 K/S oranı]

Yapılan deneyler sonucunda 14 atm oksijen basıncı altında selenyum çözömlendirme verimi % 81' lere ulaşmıştır. 8 ve 12 atmosferlik basınç altında yapılan deneylerde sırasıyla 300. ve 120. dakikadan sonra selenyum çözömlendirme verimi sabitlenme eğilimi gösterirken 14 atmosfer oksijen basıncı altında yapılan deneyde ise deney süresince çözömlendirme verimi artış göstermeye devam etmiştir. Yapılan deneylerle de artan oksijen basıncı ile çözömlendirme veriminin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Literatürden de bilindiği üzere, basınç altında alkali ortamda yapılan deneylerde yüksek çözünürlük verimi yakalamak için 1,5 atm ile 17,5 atm arasında oksijen

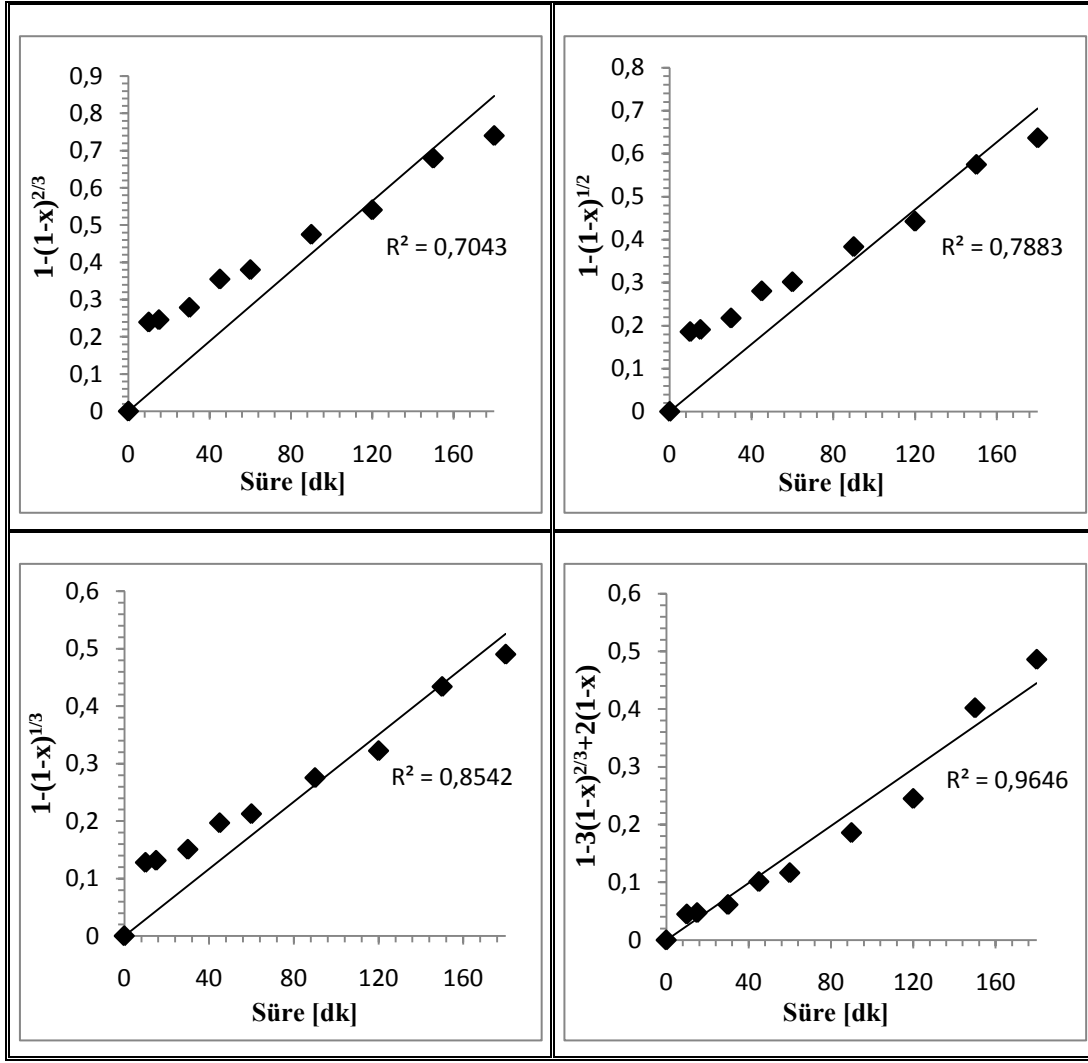
basıncı altında ve 12 saate varan reaksiyon sürelerinde deneylerin yapılması gerektiği savunulmaktadır [8]. Çalışma süresince yapılan deneylerin sonuçlarından da artan deney süreleriyle ve oksijen basıncıyla beraber selenyum çözömlendirme verimi artışının devam ederek iddia edilen yüksek verimlere ulaşılacağı düşünölmekte fakat standart oksijen gaz regölatörlerinin emniyet ventili nedeniyle 15 atmosferin üzerine çıkılamaması, otoklavın dayanabileceğı azami gaz basıncının yetersiz olması ve 12 saatlik maksimum süreli deneylere dayanımının öngörölememesi gibi tehlike arz eden teknik yetersizliklerden dolayı deneylere devam edilememiştir.

Yapılan deneyler çerçevesinde optimum basınç değeri 14 atmosfer ve sıcaklık değeri 120°C olarak belirlenmiştir.

7.2.6 Selenyum çözömlendirme kinetiğinin incelenmesi

Selenyum çözömlendirme işleminin büzülen çekirdek kinetik modeli içerisinde yer alan 7.3 – 7.6 numaralı denklemlerden hangisinin doğrultusunda gerçekleştiğinin bulunması amacıyla yapılan deneylerin sonucunda elde edilen optimum sıcaklıktaki çözömlendirme verimleri tüm denklemlerde denenmiş ve çözünme işlemine ait kinetik denklem tespit edilmiştir.

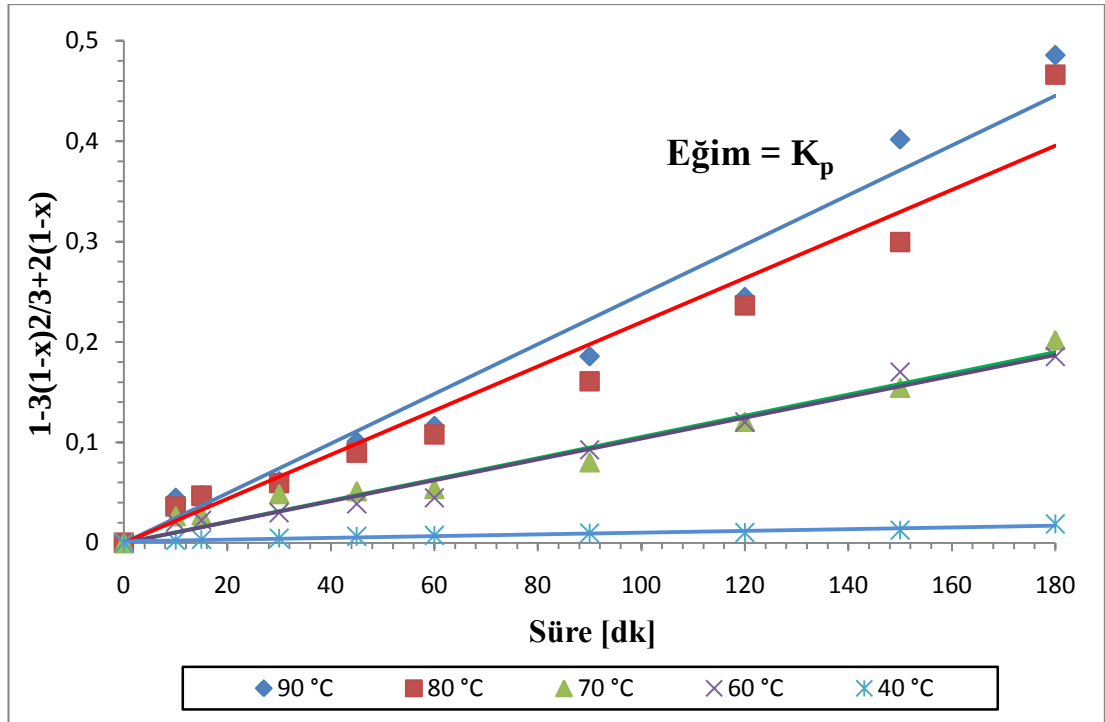
Selenyum çözömlendirme işlemi için optimum sıcaklık olan 90°C’ de elde edilen çözömlendirme verimleri kinetik denklemlere uygulanarak denklemlere ait grafikler çizilmiştir.



Şekil 7.20: Optimum sıcaklıkta (90°C) yapılan deneylere ait çözümlendirme verimleri sonuçlarıyla oluşturulan kinetik modele ait denklemlerin grafikleri

Optimum sıcaklıkta yapılan deneyin süreye bağlı selenyum çözümlendirme oranlarıyla hesaplanarak oluşturulan kinetik modelin denklemlerine ait grafikler Şekil 7.20’ de verilmiştir. Çizilen bu grafiklerden yola çıkarak selenyum çözümlendirme kademesine ait en uygun modelin 7.6 numaralı denklem olduğu ve çözümlendirme reaksiyonunun reaksiyon ürün tabakasına bağlı (“Ash”) difüzyon kontrollü modele uyduğu deney sonuçlarıyla oluşturulan grafiğin doğrusallığından tespit edilmiştir.

Selenyum çözümlendirme işlemi için tespit edilen kinetik denklemin ardından yapılan deneylerin sonucunda elde edilen çözümlendirme oranlarıyla tüm sıcaklıklara ait kinetik modelleme grafiği Şekil 7.21’ de verilmiştir.



Şekil 7.21: Tüm sıcaklıklarda yapılan deneylere ait çözümlendirme oranlarıyla çizilen çözümlendirme kinetiğine ait denklemin grafiği

Elde edilen kinetik denklem reaksiyon süresi ile orantılı olup teorik olarak 7.16 numaralı denklemdeki gibi yazılmaktadır. K_p , reaksiyon hızı sabiti olup farklı sıcaklıklara ait çizilen $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ – süre grafiklerinin eğiminden yararlanarak her sıcaklığa ait reaksiyon hızı sabitleri bulunmuştur.

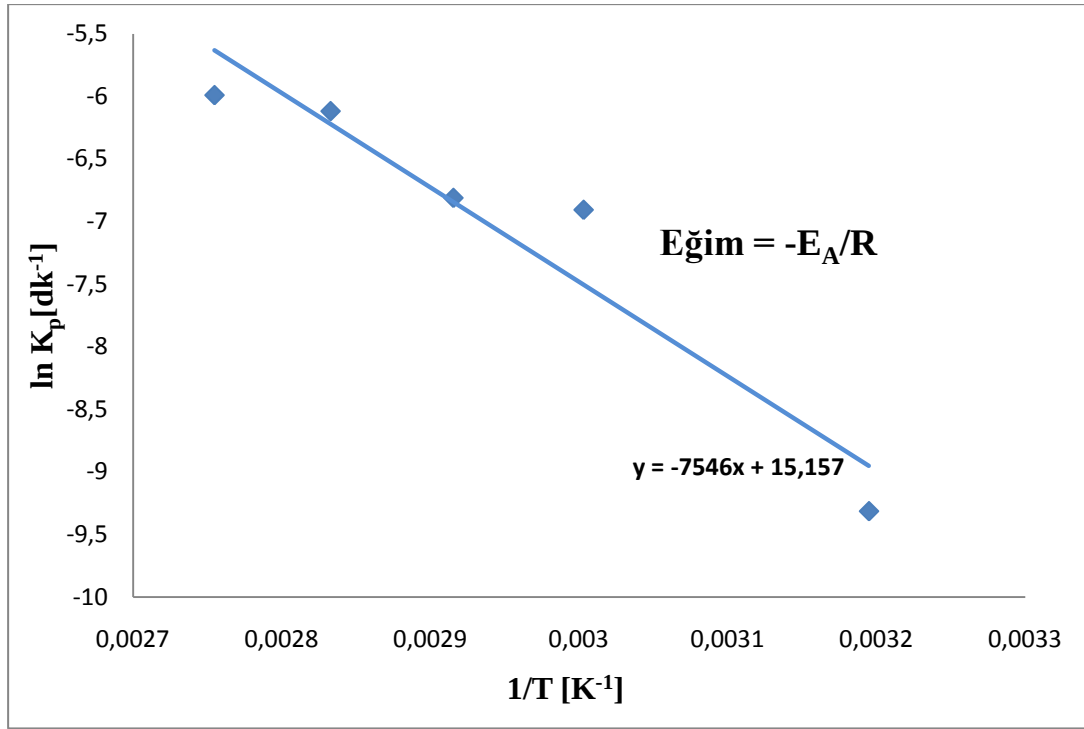
$$1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = K_p \times t \quad (7.16)$$

Bulunan reaksiyon hızı sabitleri yardımıyla Arrhenius denkleminde (Denklem 7.17) yararlanılarak çözümlendirme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$K_p = A \times e^{-E_A/RT} \quad (7.167)$$

Denklemde A =sabit, E_A =aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R =gaz sabiti ve T =sıcaklık (K) olmak üzere reaksiyon hızı sabiti, K_p , hesaplanabilmektedir [47].

Arrhenius Denklemi' ne göre $\ln K_p - 1/T$ çizilerek, Arrhenius eğrisinin eğimi kullanılarak selenyum çözümlendirme reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi bulunmuştur.



Şekil 7.22: Selenyum çözömlendirme işlemine ait Arrhenius eğrisi

Çizilen Arrhenius eğrisinin eğimi $-E_A/R$ oranını vermektedir ve selenyum çözömlendirme işlemine ait bu oran grafiğin eğimi olan -7546' ya eşittir. Gaz sabiti, $R = 8.314 \text{ J/Kmol}$ olduğuna göre selenyum çözömlendirme reaksiyonu için gereken aktivasyon enerjisi, $E_A = 62,74 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur.

7.3 Selenyumun Rafinasyon ve Redüksiyon Deneyleri Sonuçları

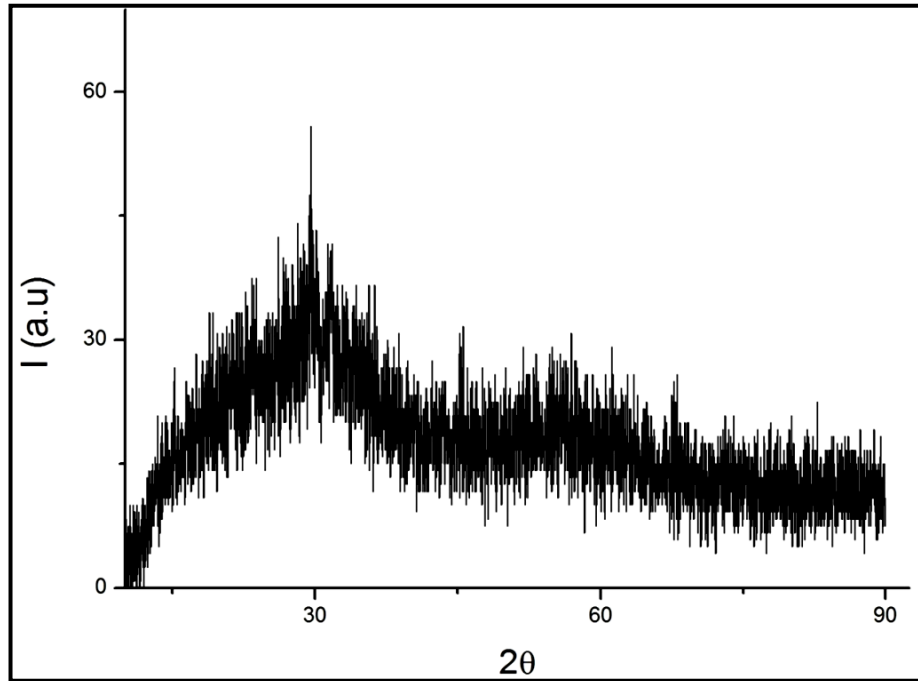
Selenyumun çözelti içerisinde rafine edilmesi ve saflaştırılması amacıyla çözelti içerisindeki empüritelerin Na_2S ilavesi ile sülfürlü yapıları oluşturularak çöktürölmüştür. Rhee ve arkadaşları [37] tarafından tellürün saflaştırılması amacıyla kullanılan bu yöntem 80°C ve 2 saat süreyle 4 g/L Na_2S ilavesi ile optimum olarak tellürün saflaştırılmasıyla sonuçlanmıştır. Anot çamurundan selenyum çözömlendirme işleminden sonra oluşan çözeltilerdeki empürite değerlerinin Rhee tarafından kullanılan malzeme bünyesindeki empürite değerlerinin yaklaşık 10 katı olmasından dolayı 40 g/L Na_2S ilavesiyle 80°C sıcaklık altında ve arsenin de çöktürölmesi amacıyla deney süresi normalden fazla tutularak yapılan 4 saatlik deney ile çözelti içerisindeki empürite değerleri minimize edilmiştir. Çöktürme öncesi ve sonrasındaki çözelti bünyesindeki empürite miktarları Çizelge 7.11' de verilmiştir.

Çizelge 7.11: Na₂S ilavesi ile çöktürme öncesi ve sonrasında çözelti bünyesinde bulunan empürite değerleri

Elementler	Se	Pb	Cu	As	Fe	Sb	Sn
Çöktürme Öncesi [ppm]	8288	16112,5	1268	1233	47,4	10,5	1314,75
Çöktürme Sonrası [ppm]	6050	14,9	42,85	338,5	8,65	< 5	< 50

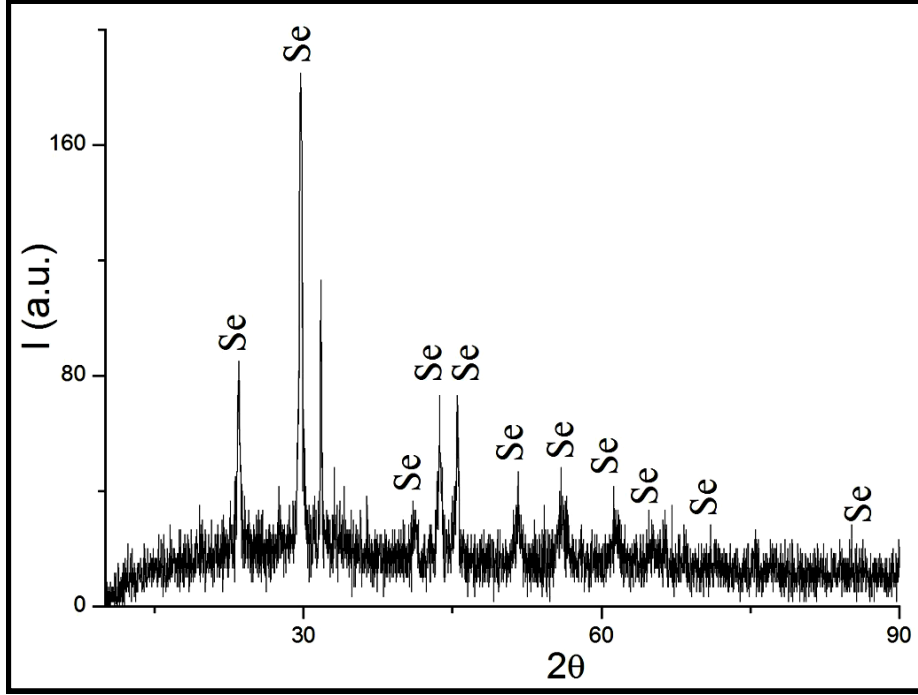
Deney sonrasında verilen değerlerden de görüldüğü üzere yüksek empürite değerlerinin hepsi minimize edilmiştir. Deney süresinin fazla tutulmasıyla Rhee tarafından iddia edilenin aksine çöktürülmesi amaçlanan arsenin de %75' inin bertaraf edilebildiği tespit edilmiştir. Selenyumun saflaştırılması amacıyla yapılan bu deney selenyum kaybının minimum değerde tutularak empüritelerin bertaraf edilmesi ile başarıyla sonuçlandırılmıştır.

Elde edilen temiz çözeltilerden selektif olarak selenyum redüksiyonu ile metalik selenyum eldesi için farklı redüktanlar ile çalışılmıştır. Bu redüktanların seçiminde klasik olarak Na₂S ilavesi ile rafine edilen çözelti selenyum kazanımı amacıyla sürekli aseton ilavesi ile 2 saat kaynatılarak gerçekleşen reaksiyonlar yoluyla selenyumun redüklenmesi sağlanmıştır. Redüklenen kırmızı renkli amorf yapıdaki tozun XRD analiz sonucu Şekil 7.23' te verilmiştir.



Şekil 7.23: Aseton ile redüklenen kırmızı renkte amorf yapının XRD analizi

Redüklenen tozun selenyum olduğu düşünölerek önceden bilinen kristalizasyon sıcaklığının üzerinde yani 120 °C sıcaklık altında 24 saat boyunca bekletilerek kristalize olması sağlanmıştır. Kristalize edilen tozun XRD analizi yapılarak çözeltiden selenyum redüklendiğı ispat edilmiş ve XRD analiz sonucu Şekil 7.24’ de verilmiştir.



Şekil 7.24: Redükleme sonucunda elde edilen metalik selenyumun XRD analizi

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Çalışmanın ilk kademesi olan bakır çözümlendirmesi için 2 M'lık H_2SO_4 ve 0,5 ml HCl ilavesi ile hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.
2. Bakırın yüksek verimlerde çözümlendirilebilmesi için hava veya oksijenin gerekliliği tespit edilmiştir.
3. Bakır geri kazanımında 2M H_2SO_4 , 800 dev./dak. karıştırma hızı, 120 dakika çözümlendirme süresinde oksijen verilen sistemde %93,8 verimle, hava verilen (%91,9) sistemde yapılan çözümlendirme işleminden daha yüksek verim sağladığı tespit edilmiştir.
4. Bakır çözümlendirme işleminin yapıldığı çözeltilere eklenen 0,5 ml HCl ile anot çamurunun içeriğinde bulunan gümüşün (Ag) AgCl bileşiği halinde çöktürüldüğü tespit edilmiştir.
5. Bakır geri kazanımı sırasında sisteme üflenerek oksijen 2 – 4 L/dak. arasındaki debilerde verilerek oksijen miktarının verime etkisi incelenmiş, oksijen debisinin artmasıyla bakır çözümlendirme veriminin oluşan türbülans etkisiyle arttırılamadığı anlaşılmıştır. Çözümlendirme sırasında en yüksek verim değerini % 93,71 verimle 2 L/dak. oksijen debisi sağlamıştır.
6. Bakır çözümlendirme verimine sıcaklığın etkisinin incelenmesi açısından 25 °C - 90 °C arasındaki sıcaklıklarda, 2 M H_2SO_4 ve 0,5 mililitre HCl ilavesi ile 500' er mililitrelik çözeltiler içinde, 2 L/dk oksijen üflenerek, 1/5 katı-sıvı oranında, 800 devir/dak karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek verim % 93,71 çözümlendirme verimiyle 80 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.
7. Yapılan bakırsızlaştırma işlemleri için bakırın çamur yapısında birkaç farklı bileşik halinde bulunması ve aynı çözünürlük davranışlarını göstermemesinden dolayı kesin ve kati doğruluğu olan bir kinetik model önermesi yapılmamıştır.
8. Çalışmanın amacını oluşturan selenyum bakırsızlaştırma işlemi sırasında ortalama %0,28 gibi çok küçük bir çözünme verimi ile çözeltilere geçtiği tespit

edilmiş fakat bakırsızlaştırma işlemini ve sonrasındaki selenyum kazanım işlemlerini etkileyecek bir çözülme verimi olmadığı anlaşılmıştır.

9. Bakırsızlaştırma işleminden sonra kalan anot çamuru XRD analizine tabi tutularak içerdiği fazlar tespit edilmiş ve bu fazların çöktürülen AgCl , BaSO_4 ve PbSO_4 fazları ile çözümlendirilemeyen SnO_2 , SiO_2 ve Cu_2Se fazları olduğu anlaşılmıştır.
10. Çalışmanın ikinci kademesini oluşturan selenyum çözündürme işlemleri için NaOH çözeltisi kullanılmıştır ve NaOH konsantrasyonunun, sıcaklığın, değişik oksidanların, oksidan miktarının, basınç ve sıcaklığın çözündürme verimine etkileri incelenmiştir.
11. NaOH konsantrasyonunun selenyum çözündürme verimine etkisinin incelenmesi için 0,36 M – 5 M arasındaki NaOH konsantrasyonlarında, 80 °C, 800 dev./dak. karıştırma hızı, 2 L/dk. O_2 debisi ve 1/10 K/S oranı kullanılarak 180 dakikalık deneyler yapılmış en yüksek selenyum çözündürme verimine % 85,74 verimle 4 M NaOH konsantrasyonunda ulaşıldığı tespit edilmiştir.
12. Selenyum çözündürme verimine sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla 40 °C – 90 °C arasındaki sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve selenyum çözündürme veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri olarak % 86,78 verimle 90 °C olduğu bulunmuştur.
13. Çözündürme sıcaklığı olarak kullanılan 80 °C ve 90 °C sıcaklıklarda elde edilen selenyum çözündürme verimi farkı sadece % 1 kadar olduğu tespit edilmiştir.
14. Selenyum çözündürme işlemi için farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen optimum sıcaklık ile “Büzülen çekirdek modeli” denklemleri kullanılarak selenyum çözünürlüğüne ait model önermesi yapılmıştır. Önerilen kinetik model doğrultusunda selenyum çözündürme işlemi için gerekli olan aktivasyon enerjisi 62 kJ/mol olarak bulunmuştur.
15. Sistemin oksidasyon potansiyelini arttırarak selenyum çözündürme verimini arttırmak amacıyla farklı oksidanlar denenmiş denen oksidanlar içinde en yüksek çözündürme verimini %61,9 verimle 2L/dak. debiye sahip oksijen sağlamıştır. Farklı oksidanlar etkisinde yapılan deneyler 4M NaOH , 800 dev/dk karıştırma hızı, 1/10 K/S oranı, 180 dakika deney süresi ve hidrojen peroksitin parçalanma sıcaklığının düşük olmasından dolayı

60 °C sıcaklık değeri kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca deneyler sonucunda kullanılan oksidanların içerisinde yer alan hidrojen peroksitin sistemde istenilenin tam tersine redüktan olarak davrandığı anlaşılmıştır.

16. Selenyum çözümlendirmesi için kullanılan oksidanlar içerisinde yer alan KMnO_4 bileşiğinin miktarının artmasıyla çözümlendirme verimini nasıl etkileyeceğinin bulunması amacıyla 4, 16, 32 ve 64 g/L KMnO_4 ilaveleri ile 80 °C sıcaklık, 4M NaOH konsantrasyonu, 800 dev/dk karıştırma hızı ve 1/10 K/S oranı kullanılarak 180 dakika sonunda sağlanan çözümlendirme verimleri değerleri bulunmuş ve selenyum çözümlendirme veriminin en yüksek %75,24 verimle 64g/L KMnO_4 ilavesi ile gerçekleştirildiği tespit edilmiştir.
17. KMnO_4 ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerin sonunda selenyum çözünürlüğünün ilk 60 dakikada neredeyse maksimuma ulaştığı bu süreden sonra çözümlendirme veriminin sabitlenme eğilimi gösterdiği anlaşılmış ve % 75' lerdeki çözümlendirme verimlerine 45 – 60 dakika gibi kısa sürelerde ulaşıldığı anlaşılmıştır.
18. Selenyum çözümlendirme verimine basıncın ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla otoklavda 80 °C, 4M NaOH, 180 dk, 1/10 K/S oranı ve 1 – 8 arasındaki oksijen basınç değerleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. yapılan bu deneyler sonucunda 2 L/dak. oksijen debisiyle atmosferik ortamda sağlanan çözümlendirme verimi sağlanamamıştır.
19. Selenyum çözümlendirme verimlerinin artırılması amacıyla hem sıcaklık hem basınç hem de deney süresi aynı anda artırılarak 120 °C sıcaklık, 4M NaOH konsantrasyonu, 1/10 K/S oranı, 8 – 14 atmosfer basınç değerleri arasında 6 saatlik deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda en yüksek selenyum çözümlendirme verimi %81,35 verimle 14 atmosfer oksijen basıncı altında gerçekleştirilen çözümlendirme işleminde elde edilmiştir.
20. Çözümlendirme verimlerinin süre sıcaklık ve basınç artışıyla sağlanacağı bilinmesine rağmen otoklavın ve gaz sisteminin teknik yetersizliklerinden dolayı deneylere devam edilememiştir.
21. Selenyum çözümlendirme sonrasında oluşan çözeltiye 80 °C sıcaklık altında, 40 g/L Na_2S ilavesi ile 4 saat sonunda, empüritelerin çöktürülerek minimize edilmesiyle selenyumun çözelti içerisindeyken rafinasyonu sağlanmıştır.

22. Rafine edilen çözelti sürekli aseton ilavesi ile 2 saat kaynatılarak selenyumun çözültiden redüklenmesi sağlanmış ve oluşan tozun selenyum olduğu XRD analizi ile ispatlanmıştır.

Çalışma kapsamında yapılan öneriler ise;

- Redüksiyon ve rafinasyon kademelerinin optimize edilmesi,
- Redüksiyon kademesinin reaksiyon süresini kısaltmak ve aseton sarfiyatını düşürmek amacıyla basınç altında redüksiyon ve
- Deneylerden sonra anot çamurunda kalan altın ve gümüşün Dore ergitme yöntemi ile geri kazanılmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Davenport, W. G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A. K., 2002, *Extractive Metallurgy of Copper*, Fourth Edition, PERGAMON, USA, 5-10.
- [2] Habashi, F., 1997, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. 2, Wiley-VCH, 505-521.
- [3] Yıldırım, G., 1982, Selen ve Tellür Bakımından Zengin Bakır Anot Çamurlarının Değerlendirilmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [4] Habashi, F., 1997, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. 3, Wiley-VCH, 1557-1563.
- [5] Hait, J., Jana, R.K., Kumar, V. and Sanyal, S.K., 2002, Some Studies on Sulfuric Acid Leaching of Anode Slime with Additives, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6593-6599.
- [6] Amer, A.M., 2003, Processing of Copper Anodic-Slimes for Extraction of Valuable Metals, *Waste Management*, **23**, 763-770.
- [7] Schloen, J.H., Elkin, E.M., 1950, Treatment Of Electrolytic Copper Refinery Slimes, *Journal of Metals*, **188**, 764-777.
- [8] Kirk, Othmer, Selenium and Selenium Compounds, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edition, **21**, 326-331.
- [9] Plitzko, C., Treiber, B., 2005, Selenium-an interesting but undervalued by-product of copper production, *Proceedings of EMC.*, 193-198.
- [10] Cooper, C.W., August 1990, The Treatment of Copper Refinery Anode Slimes, *The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 45-49.
- [11] Morrison, B.H., 1985, Recovery of silver and gold from refinery slimes at Canadian Copper Refiners, *Extraction Metallurgy '85 Symposium*, London, 258-269.
- [12] Scott, J.D., 1990, Electrometallurgy of Copper Refinery Anode Slimes, *Metallurgical Transactions*, **21B**, 629-635.
- [13] Yavuz, Ö., Ziyadanoğulları, R., 2000, Recovery of Gold and Silver from Copper Anode Slime, *Seperation Science and Technology*, **35**(1), 133-141.
- [14] Dutton, W.A., Steen, A.J.V and Themelis, N.J., 1971, Recovery of Selenium from Copper Anode Slimes, *Metallurgical Transactions*, **2**, No. 11, pp. 3091-3097.
- [15] Morrison, B.H., 1985, Recovery of silver and gold from refinery slimes at Canadian Copper Refiners, *Extraction Metallurgy '85 Symposium*, London, 249-256.

- [16] **Chen, T.T., Dutrizac, J.E.**, 2005, Minerological Characterization of a Copper Anode and the Anode Slimes from the La Caridad Copper Refinery of Mexicana de Cobre, *Metallurgical and Materials Transactions*, **36B**, 229-240.
- [17] **Hait, J., Jana, R.K., Sanyal, S.K.**, 2004, Minerological Characteristics of Copper Electrorefining Anode Slime and Its Leached Residues, *Ind. Eng. Chem.Res.*, **43**, 2079-2087.
- [18] **Hoffmann, J.E.**, 2000, Process and Engineering Considerations in the Pressure Leaching of Copper Refinery Slimes, *Extraction & Processing Division Congress*, Tennessee, 397-411.
- [19] **Rao, S.R.**, 2006, Recovery from Waste Sludges, *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*, **7**, 421-427.
- [20] **Pourbaix, M.**, 1966, Selenium, in *the Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, PERGAMON, New York, pp. 557-559.
- [21] **Wesstrom, B.C.**, 2000, Pressure Leaching of copper refinery slimes, *Extraction & Processing Division Congress*, The Minerals, USA, pp. 503-513.
- [22] **Morison, B.H.**, 1963, Recovery and Separation of Selenium and Tellurium by Pressure Leaching of Copper Refinery Slime, *Unit Process in Hydrometallurgy*, Texas Garden and Breach Science Publishers, New York, 227-249.
- [23] **Abdollahy, M., Shafaei, S.Z.**, 2004, Optimized Leaching Conditions for Selenium from Sar-Chesmeh Copper Anode Slime, *J. Chem. And Chem. Eng.*, **23/2**, Iran, 101-108.
- [24] **Url-1** <<http://www.ucc.ie/academic/chem/dolchem/html/elem/elem017.html>>, alındığı tarih: 3.06.2010.
- [25] **Hoffmann, J.E.**, 1990, The Wet Chlorination of Electrolytic Refinery Slimes, *The journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 50-54.
- [26] **Haranczyk, I., Szafirska, B., Fitzner, K.**, 2002, The Influence of the Rate of Selenium Crystallization from Aqueous Solutions on its Morphology, *Journal of Mining and Metallurgy*, **38**, (1 – 2) B, pp. 33-48.
- [27] **Poland, F.F., Brunswick, N.**, 1936, Recovery of Selenium, *United States Patent*, No: 2,048,563 dated 21.7.1936.
- [28] **Vaaler, L.E.**, 1958, Recovery of Selenium, *United States Patent*, No: 2,835,558 dated 20.5.1958.
- [29] **Elkin, E.M., Tremblay, P.R.**, 1964, Process for Separately Recovering Selenium and Tellurium, *United States Patent Office*, No: 3,127,244 dated 31.3.1964.
- [30] **Heimala, S.O., Hyvarinen, O.V.J., Kinnunen, J.P.E.**, 1977, Hydrometallurgical Process for the Recovery of Valuable Components from the Anode Slime Produced in the Electrolytical Refining of Copper, *United States Patent*, No: 4,002,544 dated 11.1.1971.

- [31] **Morrison, B.H.**, 1977, Slimes Treatment Process, *United States Patent*, No: 4,047,939 dated 13.9.1977.
- [32] **Wang, W.K., Tan, L., Hoh, Y., Village, C., Chuang, W., Shaw, I.**, 1981, Hydrometallurgical Process for Recovering Precious Metals from Anode Slime, *United States Patent*, No: 4,293,332 dated 6.10.1981.
- [33] **Lindroos, L., Virtanen, H., Jarvinen, O.**, 2005, Method for Processing Anode Sludge, *International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty*, No: WO 2005/028686 A1 dated 31.3.2005.
- [34] **Dönmez, B., Çelik, C., Çolak, S., Yartaşı, A.**, 1998, Dissolution Optimization of Copper from Anode Slime in H₂SO₄ Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3382-3387.
- [35] **Bor, F.Y., Çakır, A.F.**, 1974, Bakır Metalurjisi ve Teknolojisindeki Gelişmeler, *Madencilik Dergisi*, 13/2, İstanbul, 57-74.
- [36] **Canbazoglu, M.**, 1986, Hidrometalurji, *Madencilik Dergisi*, 25/1, Ankara, 39-52.
- [37] **Rhee, K.I., Lee, C.K., Ha, Y.C., Jeong, G.J., Kim, H.S., Sohn, H.J.**, 1999, Tellurium Recovery from Cemented Tellurium with Minimum Waste Disposal, *Hydrometallurgy*, **53**, pp. 189-201.
- [38] **Lewis, A.E.**, 2010, Review of Metal Sulphide Precipitation, *Hydrometallurgy*, **104**, pp. 222-234.
- [39] **De Decker, T., Backx, A. and Von Petege, A.**, Leaching of Copper Refinery Slimes, *Metallurgie Hoboken Overpelt Research Laboratory papers*, Olen, Belgium.
- [40] **Isakov, V. T.**, 1970, *The Electrolytic Refining of Copper*, 2nd Edition, Technicopy Ltd., Moscow.
- [41] **Fogler, H.S.**, 2004, The shrinking core model, in the *Elements of Chemical Reaction Engineering*, p. 719-730, Eds. Prentice Hall of India Publications, New Delhi.
- [42] **Liddell, K.C.**, 2005, Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are notbeing told about the pseudo-steady approximation, *Hydrometallurgy*, **79**, pp. 62-68,USA.
- [43] **Safari, V., Arzpeyma, G., Rashchi, F., Mostoufi, N.**, 2009, A Shrinking Particle—Shrinking Core Model For Leaching Of A Zinc Ore Containing Silica, *International Journal of Mineral Processing*, **93**, 79-83.
- [44] **Amer, A.M.**, 2002, Processing of Copper Anodic-Slimes for Extraction of Metal Values, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **36**, 123-134.
- [45] **Bowers, A.R., Roth. J.A.**, 1991, The Chemistry of Permanganate in Degradative Oxidation, Chemical oxidation--technologies for the nineties, *Proceedings of the First International Symposium*, Tennessee, 20-22.
- [46] **Url-2** <http://www.engineeringtoolbox.com/oxygen-solubility-water-d_841.html>, alındığı tarih: 12.05.2010.

- [47] Pais, F.I.C.C., Portugal, A.A.T.G., 1998, A mathematical model for non-catalytic liquid – solid reversible reactions, *Computer Chem. Engineering*, **22/3**, pp. 459-474, Britain.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Yasin KILIÇ

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 24.08.1985

Adres : İTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
34469, Maslak, İstanbul

Lisans Üniversitesi : İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
2008.