

**BAKIR İÇİNDEKİ KALINTI GÜMÜŞÜN
SEMENTASYON SÜRECİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Deniz ÖNGEL
506021117**

**Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı : Malzeme Mühendisliği**

**Tez Danışmanları: Prof. Dr. İsmail DUMAN
Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK**

ÖNSÖZ

Hocam, Prof. Dr. İsmail DUMAN'a: Beni o “derinlik”ten çekerek kendimi bulmamda yol göstericim olduğunuz, bir şeyleri öğrenme isteğimi su yüzüne çıkardığınız ve küçük bir çocukmuşcasına sorduğum anlamlı – anlamsız sorulara sabahlara dek yılmadan yanıt verdiğiniz için, ama en önemlisi, “ikinci babam” olduğunuz ve bana bunun getirdiği sevgiyi, huzuru, güvende olma duygusunu ve gururu yaşattığınız için teşekkürler...

Anneme ve Babama: “Yavrum kaçta geliyorsun, çıkarken bizi ara”lar “eve gelecek misin”e dönüşene dek uyumadan beni beklediğiniz için, ve burada yazıp da sıradanlaştırmaktan korktuğum her şey için teşekkürler...

Miniğim Ayça'ma : Bana hep “abla geliyim mi yapacak bir şey var mı” diye sor tamam mı....

Anneanneme,dedem ve teyzelerime : Gözümü açtığım ilk günden beri beni sevdiğiniz için teşekkürler...

Hocam, Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK'a : Lisans hayatımın başından beri yanımda olduğunuz ve beni İsmail Hocamla paylaştığınız için teşekkürler...

Hocam, Doç. Dr. Servet TİMUR'a: Mayıs 2003'te, o “karanlık” günde yanımda olduğunuz ve bana öğrettiğiniz “her şey” için teşekkürler..

Aybars GÜVEN'e: Geç bulduğum “abim”, içtenliğin, yardımların, içimi rahatlatan konuşmaların için teşekkürler...

Nur KARAYAZGAN'a: Aynı dersliklerde geçen dört yıl, dönüp de baktığımda hatırladığım iki “yalnız” olay...Fotokopinin önündeki kalabalık ve fakülte kapısındaki banklarda “uzak” insanların “içten” sohbeti. Aynı laboratuarda kapalı kaldığımız,günün nasıl doğduğunu anlamadığımız geceler, sözcüklerle ifade edilemeyecek, “bizim” dışımızda birinin anlayabileceğine inanmadığım sevgi, paylaşım yoğunluğu. Bir dost kazanmış olmanın heyecanı, sensiz geçirdiğim ilk gecenin sonlarında – 16.12–, ben bunları yazarken karşımda oturmuyor olmanın burukluğu...Sen olmasaydın bu tezi bitirecek gücüm kalmazdı kardeşim, “çookk kardeşim..”

Selim ERTÜRK'e: Asistanlık ve arkadaşlık kavramlarının anlamını sorguladığın zamanlardaki gerilimleri ihmal ettiğimde, geriye dostluğun kalıyor..Teşekkürler Selim..

Barış ERDEM'e: Yaz başında L-103 kalabalığı içindeki yalnızlığımı dağıtmaya başlayıp, son ana kadar yanımda olduğun için sağ ol... “Barışşş saf su almaya gidelim miii” ..

Ahmet ÇETİN ve Cenk MİROĞLU'na : Lisanstan, “laboratuarda kabul gününe” varan günlere dek benim için yaptığınız her şey için teşekkürler.. “Deniz bi çay koysana” dediğiniz günleri şimdiden özliyorum..

Bora Ali ATALAY'a : Lisans günlerimin tek ortağı, iyi ki vardın, iyi ki varsın ...

Doğan DÖNMEZ'e : Yurda iner inmez soluğu fakültede alıp da kafamı dağıttığın, limonuyla beraber getirdiğin sarmalarla bizi “beslediğin”ve tercümelerime yardım ettiğin için teşekkürler...

Yavuz Alp GÜL'e : Sıkıştırılmış zamanlardaki keyifli muhabbetler ve rastlantı da olsa, tezin en umutsuz iki gününde yanımda beliriveren “değişik ses” olduğun için teşekkürler..

Melis Gözde YILMAZ'a: Saçını savurduğun kahkaha dolu sohbetler için teşekkürler...

İnci KOL'a: Mesai bitimine bir saat kala getirdiğim çözeltilerimi tek bir isteksizlik göstermeden, titizlikle analiz ettiğiniz için teşekkürler...

Çiğdem ÇAKIR'a: Elektron mikroskobu fotoğraflarımı çekerken gösterdiğin titizliğin ve sıcaklığın için teşekkürler...

Müberra ASLAN'a: Saf su almaya ilk geldiğim günden başlayarak odanda dertleşmeye varan sohbetlere dek aynı içtenliği, yardım severliği, sıcaklığı gösterdiğin için teşekkürler ‘ananeçğim’...

Soymetallerle uğraşırken gramlarca değil kilolarca değerli malzemeyi elinin altında bulmak ne güzel şey... **Nadir Metal Rafineri A.Ş.**'ye sonsuz teşekkürler.

Elektrotlarımın işlenmesi sırasındaki çabuklukları ve sıcaklıkları için tüm **Akyüzlü Taşlama** çalışanlarına teşekkürler...

Mayıs 2005

Deniz ÖNGEL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. DORE METAL RAFİNASYONU.....	4
2.1. Çeyrekleme – Quartation	4
2.2. Afinasyon.....	5
2.3. Miller Prosesi	6
2.4. Wohlwill Elektrolizi.....	7
2.5. Ballbach-Thum Elektrolizi.....	8
2.6. Möbius Elektrolizi	9
2.6.1. Möbius Hücresi Elektrolitinin Temizlenmesi.....	11
2.7. Möbius Elektrolizi – Sementasyon – Dietzel Elektrolizi Üçlü Sistemi	12
3. SEMENTASYON.....	15
3.1. Sementasyon Kinetiği	16
3.2. Sementasyonun Kullanım Alanları	21
3.3. Bakır – Gümüş Sementasyon Çifti.....	21
4. KONUS İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	23
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
5.1. Deney Yönteminin Belirlenmesi.....	27
5.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	30
5.2.1. Elektrotların Hazırlanması	31
5.2.2. Döner Disk Sisteminin Tasarlanması.....	32
5.2.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	33
5.3. Deneylerin Yapılışı	35
6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER.....	36
6.1. Kısa süreli deneyler :	36
6.2. Uzun Süreli Deneyler.....	39
6.2.1. Hareketsiz elektrot deneyleri	40
6.2.2. Döner disk elektrot deneyleri (500 devir/dak).....	44
6.2.2.1. Uzun süreli deneylerde konveksiyonun etkisi	47
6.3. Tüm Deneyler İçin Ortak Bir Gözlem	51
6.4. Sistemdeki Muhtemel Deney Hatalarının Kaynakları	54
7. GENEL SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ.....	61

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Möbius elektrolizi teknik verileri [2]	10
Tablo 3.1. Bazı metallerin oksidasyon potansiyelleri [1].....	16
Tablo 3.2. Bazı sementasyon çiftleri ve aktivasyon enerjileri [1].....	19
Tablo 5.1. Devir sayısına bağlı olarak hesaplanan Reynolds sayıları	29
Tablo 5.2. Kullanılan malzeme ve cihazlar	30
Tablo 5.3. Deneylerde kullanılan elektrotların bileşimi.....	32
Tablo 5.4. Doygun AgNO_3 çözeltilerinin sudaki çözünürlüğü	34

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Dore metal içinde bulunması muhtemel empüritelerin klorür oluşum eğrileri [5]	6
Şekil 2.2. Ballbach-Thum hücresinin şematik görünümü [1]	9
Şekil 2.3. Möbius elektroliz hücresinin şematik görünümü [1]	11
Şekil 2.4. Möbius Elektrolizi – Sementasyon – Modifiye Dietzel Elektrolizinin önerilen üçlü sisteminin şematik gösterimi [16]	13
Şekil 2.5. Dietzel elektroliz hücrelerinin fotoğrafı [17]	13
Şekil 3.1. Sementasyon mekanizması [1]	17
Şekil 5.1. Döner disk elektrotlu hücrede oluşan akışın karakteristiği [25]	29
Şekil 5.2. Deney düzeneğinin şematik görünümü	30
Şekil 5.3. Deney düzeneğinin görünümü	31
Şekil 5.4. Deneylerde kullanılan elektrotlar	32
Şekil 5.5. Cu-Ag ikili denge diyagramı [29]	32
Şekil 5.6. Çelik mil- teflon sisteminin görünüşü	33
Şekil 6.1. Hareketsiz elektrotlarla gerçekleştirilen kısa süreli deneylerde potansiyel farkı-zaman ilişkisi	36
Şekil 6.2. 10 dakikalık deneyler sonucunda elde edilen ,elektrot bileşimi ve hızına bağlı olarak redüklenen Ag miktarlarının toplu sonuçlar grafiği	37
Şekil 6.3. Dendritik büyüme gösteren sement gümüş tabakası ve hemen altındaki kompakt yapı	38
Şekil 6.4. Dendrit kolları üzerinde gelişen ikincil sement gümüş	38
Şekil 6.5. Kompakt yapıdan ayrılan dendritlerin görünümü (x350)	39
Şekil 6.6. %0.5 Ag içeren hareketsiz elektrot için potansiyel farkı-zaman eğrisi	40
Şekil 6.7. %0.5 Ag içeren hareketsiz elektrotla gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarları	40
Şekil 6.8. %5 Ag içeren hareketsiz elektrotla gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı	41
Şekil 6.9. %10 Ag içeren hareketsiz elektrotla gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı	42
Şekil 6.10. %50 Ag içeren hareketsiz elektrotla gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı	42
Şekil 6.11. %0.5-5-10-50 Ag içeren hareketsiz elektrotlarla gerçekleştirilen 2 saatlik deneyler sonunda redüklenen Ag miktarlarını gösteren toplu sonuçlar grafiği	43
Şekil 6.12. 500 d/d hızla dönen % 5 Ag içerikli elektroda ait potansiyel farkı zaman eğrisi	44
Şekil 6.13. %0.5 Ag içeren elektrotla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı	44
Şekil 6.14. %5 Ag içeren elektrotla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı	45
Şekil 6.15. %10 Ag içeren elektrotla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı	45

Şekil 6.16. %50 Ag içeren elektrotla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı	46
Şekil 6.17. %0.5-5-10-50 Ag içeren elektrotlarla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saatlik deneyler sonunda redüklenen Ag miktarlarını gösteren toplu sonuçlar grafiği	47
Şekil 6.18. 30. dakika sonunda elektrot bileşimi ve devir sayılarına bağlı olarak redüklenen Ag miktarları	48
Şekil 6.19. 60. dakika sonunda elektrot bileşimi ve devir sayılarına bağlı olarak redüklenen Ag miktarları	49
Şekil 6.20. 90. dakika sonunda elektrot bileşimi ve devir sayılarına bağlı olarak redüklenen Ag miktarları	49
Şekil 6.21. 120. dakika sonunda elektrot bileşimi ve devir sayılarına bağlı olarak redüklenen Ag miktarları	50
Şekil 6.22. %0.5 Ag içeren elektrot yüzeyindeki kompakt primer sement tabakası -1000d/d (x1000).....	51
Şekil 6.23. %0.5 Ag içeren elektrot yüzeyindeki gümüş dendritleri -hareketsiz elektrot (x1000).....	51
Şekil 6.24. AgNO ₃ çözeltisi içinde beklemiş ve henüz kopmuş iki sement tabakası	52
Şekil 6.25. Sement tabakasının iç ve dış yüzeyleri [25]	53

BAKIR İÇİNDEKİ KALINTI GÜMÜŞÜN SEMENTASYON SÜRECİNE ETKİSİ

ÖZET

“Bakır içindeki kalıntı gümüşün sementasyon sürecine etkisi” isimli bu çalışmada, soy metal rafinasyonu adımlarından biri olan bakır-gümüş sementasyonunda, sementatör olarak kullanılan bakırın içinde bulunan gümüşün sementasyon hızına, verimine ve gümüş tane yapısına etkileri incelenmiştir.

Deneyler, %0.5-5-10-50 Ag içeren hareketli/hareketsiz disk elektrotlarla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve bakır içindeki metalik gümüşün, sementasyon yüzeyi ile saf gümüş referans elektrodu arasındaki potansiyel değerini nasıl değiştirdiği gözlemlenmiştir. Bunun yanında, reaksiyon sırasında çözünen bakır miktarı analiz edilmiş ve redüklenen gümüş miktarı (kısa süreli verim %100 kabul edilerek) bu bakır miktarı üzerinden hesaplanmıştır. Sistemde döner disk elektrot kullanılmasının nedeni yüksek devir hızlarında da laminar akış karakterine sahip olması ve böylece türbülanslı akışın tabaka sökücü mekanik etkisinin elimine edilmesidir. Deneyler uzun ve kısa süreli olmak üzere iki türlü gerçekleştirilmiştir. Kısa süreli deneyler 10 dakika ile sınırlandırılmıştır. Reaksiyon süresinin 10 dakikayla sınırlandırılmasının nedeni, reaksiyonun başlamasıyla potansiyel farkındaki ani düşüş, sabitlenme ve sabit değerde ilerlemesinin gözlemlenmesi için yeterli olmasıdır. Uzun süreli deneyler ise süre, döner disk elektrodun hidrodinamik koşullarının bozulmaması amacıyla 2 saat olarak belirlenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda,

bakır içinde bulunan gümüşün reaksiyon hızını, sementasyon işleminin hareketli / hareketsiz gerçekleştiğinden bağımsız olarak düşürdüğü, ancak, hızdaki bu azalmanın, [%0.5Ag]_{Cu}’ten [%10Ag]_{Cu}’e kadar yavaş seyretmekte, [%10Ag]_{Cu}’ten [%50Ag]_{Cu}’e doğru ise aniden artmakta olduğu,

saf gümüş referans elektroduna karşı alınan potansiyel farkı ölçümlerinde, farkın, 400 mV’luk başlangıç değerlerinden 15-20 mV’luk değerlere saniyeler içinde indiği, buna karşılık , gerek 10 dakikalık gerekse 2 saatlik deneylerde reaksiyonun, hızı azalarak da olsa devam ettiği,

konveksiyonun , farklı bileşimdeki tüm elektrotlar için, reaksiyonun 30. dakikasına kadar hız artırıcı etkisinin olduğu, ancak 30. dakikadan başlayarak, sementasyon hızının artan devir sayılarına bağlı olarak azaldığı,

sonuçlarıyla karşılaşılmıştır.

THE EFFECT OF REMAINING SILVER IN COPPER ON THE CEMENTATION PROCESS

SUMMARY

The effects of the remaining silver in the cementing copper on parameters like cementation rate, yield, and silver grain structure during copper-silver cementation, which is a step for refining noble metals, are studied in this thesis, named “The effect of remaining silver on the cementation process”.

The experiments were conducted at room temperature with rotating and stationary electrodes containing 0.5-5-10-50% Ag and the effect of metallic silver in copper on the potential difference between the cementation surface and the reference silver electrode was investigated. In addition to this, dissolving copper is analysed and by using this amount the silver reduced is calculated, assuming that the short term yield is 100%. Rotating disc electrodes are chosen to be used in the system because they have laminar flow characteristics even in high rotation rates, eliminating the mechanic layer removal effect of the turbulent flow. The experiments are held for either long and short periods. Short experiments are limited with ten minutes, because the sudden decrease in the potential difference at the beginning of the reaction is sufficient for stabilization and investigation of the stable progress. Long experiments are held for 2 hours in order to maintain the hydrodynamic conditions of the rotating disc electrode.

The following are the results of the experiments:

The reaction rate decreases independent from the moving or stationary cementation because of the remaining silver in the copper, and the decrease is slow from $[0.5\%Ag]_{Cu}$ to $[10\%Ag]_{Cu}$, and rapid from $[10\%Ag]_{Cu}$ to $[50\%Ag]_{Cu}$.

The potential difference measured against pure silver reference electrode has an initial value of 400 mV and reduces to 15-20 mV in seconds, and both in long and short experiments the reaction rate decreases but the reaction still goes on.

Convection has an increasing effect on the reaction rate until the 30th minute for all electrodes but starting from 30th minute cementation rate decreases in proportional to the number of cycles.

1. GİRİŞ

Soy metallerin hurda ve ramatlardan geri kazanımı için geliştirilmiş proseslerin hemen hemen tümünde ve özellikle de gümüş rafinasyonunda proses adımlarından biri mutlaka Ag/Cu sementasyonudur. Bu nedenle nitrat esaslı çözeltilerden metalik bakır (yonga, levha, kütük, külçe toz halinde) kullanılarak gümüşün semente edilmesi, üzerinde en çok çalışılmış olan konulardan biridir. Ancak, sementatör olarak kullanılan bakırın içinde bulunacak gümüşün sementasyon prosesini verim ve süre yönünden nasıl etkilediğine ilişkin bilgi konuyla ilgili literatürde yer almamaktadır.

Kuartasyonla (ifraz) altın rafinasyonunda sisteme hammadde (dore metal takozları) yoluyla giren bakıra ek olarak gümüş çöktürmede kullanılan bakır da dahil olur. Arıtma prosesinin bir tam çevrimini tamamlamak sistemdeki gümüşün ve bakırın tümüyle geri kazanımı ile mümkündür. Bunlar içinde bakırın çözeltilerden alınması en uzun süreyi gerektiren adım olup, rafinerilerin döngü hızını ve sistemdeki çözelti hacmini (başka bir deyişle, arıtılması gereken çözelti miktarını) bakır belirler. Bunun dışında, çözeltiden alınan bakırın fiziksel şekli ve kimyasal safiyeti başta gümüş sementasyon hızı olmak üzere prosesin tümünü etkiler. Rafineri çözeltisi içindeki bakır konsantrasyonu her çevrimde, yani rafineriye giren her yeni dore metal külçesinin içindeki bakır nedeniyle sürekli artmak durumundadır. Bu nedenle bakır fazlasının her çevrimde sistem dışına çıkarılması zorunludur. Bir başka deyişle rafineriler soy metallerin yanı sıra metalik bakır da üretmek durumundadırlar veya bakırlı çözeltiyi kanalizasyona vererek doğaya ve insana karşı suç işlemeyi tercih ederler.

Rafinasyon çözeltilerinden bakırı dışarı almanın pek çok yolu vardır.

- a. Nitratlı çözeltiden titan anotlara karşı elektrolitik redüksiyon. Ürün: düşük akım yoğunluklarında gevşek yapıli katodik levhalar yada yüksek akım yoğunluğunda sıyrılabilen süngerimsi bakır veya daha kolay sıyrılabilen toz bakır.

- b. Gümüşü alınmış çözeltiden $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çöktürme. İşlem oda sıcaklığında kostik veya üre ilavesiyle pH değeri yükseltilerek gerçekleştirilir. Bakır hidratin çöktürülmesi zor olup, süzme işlemi pres filtreyle bile yapılamaz. Bu amaçla kullanılması gereken kovalı santrifüj makineler hem çok yer işgal eder, hem de düşük kapasiteli ve pahalı ekipmanlardır. Süzme işlemini kolaylaştırmak için nötralizasyon işlemine kalsiyum oksit katılır. Bu durumda da kalsiyum nitrat, kalsiyum hidroksit ve bakır hidrattan oluşmuş filtre kekinden bakırın kurtarılması neredeyse ayrı bir fabrika gerektirir.
- c. Gümüşü ayrılmış bakır nitrat çözeltisi demir talaşı kullanılarak semente edilebilir. Ancak bu sement bakır içinde yer alan tükenmemiş demir çapakları veya ferrik hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ (k)) bir sonraki adımda sement gümüşün demirle kirlenmesine sebep olur. Ayrıca nitratlı çözeltilerde demir pasif davrandığından sementasyon işlemi kendiliğinden gerçekleşmez. Sementatör yüzeyindeki pasif tabakayı yırtmak için ya NaCl ya da sodyumbisülfid çözeltisi banyoya eklenir. Bu durumda ise sement bakırla gümüş banyosuna taşınacak olan bakır Ag/Cu sementasyonunda AgCl çökmesine sebep olur veya ikinci durumda sement gümüş kükürt ile kirlenir.

Sonuç olarak bakırın giderilmesinde favori proses elektrolizdir. Elektroliz işlemini gerçekleştirmek üzere teknik esasları aynı fakat hücre yapıları farklı çeşitli proses dizaynları tasarlanmakta ve uygulanmaktadır. Bu noktada, gümüşün bakırla sementasyonu sırasında çözeltideki gümüşün kabul edilebilir süreler içinde tümüyle giderilmesinin mümkün olmadığını ve bir sonraki adımda elektrolit olarak kullanılacak çözeltinin az veya çok gümüşlü bir bakır nitrat çözeltisi olduğunu unutmamak gerekir. O halde, şöyle bir ifade yanlış olmaz; elektrolitik bakırın içinde her zaman gümüş bulunur. Özellikle bir sonraki bölümde detaylı olarak anlatılacak olan Dietzel elektrolizi gibi iki farklı çözeltiyi elektrolit olarak barındıran elektroliz hücrelerinde kazanılan ve sonrasında sementatör olarak kullanılan bakırın gümüş içeriği büyük önem taşır.

Bu çalışmanın amacı, Möbius hücresi – Sementasyon kolonu – Dietzel hücresinden oluşan hızlı akışlı, kapalı döngülü proses dizaynlarında çözeltiden geri kazanılan bakırın sementasyon işlemi sırasında gümüş içeriğine bağlı olarak nasıl bir davranış göstereceğinin belirlenmesidir. Bu belirleme, farklı oranlarda gümüş içeren ve sementatörü temsil eden bakır elektrotlarla saf gümüşten yapılmış referans elektrodu

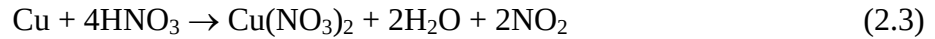
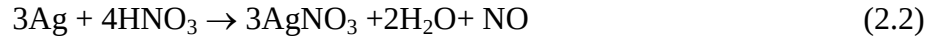
arasındaki itici güç olan potansiyel farkının değişimi üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bakır içindeki gümüş oranının sementasyon süresine (hızına) olan etkisi mV değeri cinsinden ifade edilemeye çalışılmıştır. Bakır – gümüş alaşımından yapılmış elektrotlar (sementatörler) döner disk şeklinde dizayn edilmiş ve her koşulda laminar akış garanti edilecek şekilde ($Re < 10^5$) hidrodinamik koşulların sement gümüşün toplanma hızına ve reaksiyon süresine etkisi incelenmiştir.

2. DORE METAL RAFİNASYONU

Birincil altın üretimi sırasında elde edilen (Au – Ag – Cu) alaşımları ya da kuyumculuk sektörü hurdalarından ve ramatlarından elde edilen külçeler “dore metal” olarak adlandırılmaktadır. Öncelikle “değerli” altının dore metali içinden yüksek safiyette ayrılması, bunun yanında da gümüş elde edilmesi amacı doğrultusunda, söz konusu alaşımların altın içeriğine bağlı olarak çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

2.1.Çeyrekleme – Quartation

Ortaçağdan günümüze dek kullanılmakta olan “çeyrekleme yöntemi” dore metalin (Au – Ag – Cu alaşımı) nitrik asit çözeltisinde çözündürülmesi yani dore metal içindeki gümüş ve bakırın nitrat çözeltisine geçmeleri ve altının da çözünmeden, toz halinde kalması (ifraz) esasına dayanmaktadır.



Oksidasyon potansiyelleri hidrojenden daha pozitif olan yarı – soy ve soy metaller, asitlerde çözünürken hidrojen çıkarmazlar. Bunların asidik çözeltiyle reaksiyona girerek tuz çözeltileri oluşturması ancak asit radikallerini parçalayarak mümkündür. Reaksiyon sırasında serbest kalan stokiometrik olmayan son derece zehirli olan azot oksitler NO_x , havada oksitlenerek NO_2 'ye dönüşür. Çevre Koruma Yasaları ve reaksiyon ürünü NO_x 'in kanserojen etkisi dikkate alındığında, nitrik asitte çözündürme işleminin kapalı reaktörlerde gerçekleştirilmesi ve çıkan zehirli gazların absorpsiyon kulelerinde %100 verimle tutularak, asidin (HNO_3) rejenere edilmesi zorunludur.

Çeyrekleme yönteminde diğer önemli nokta ise, altın içeren alaşımların “Tamman Rezistans Bölgesi”ne (1Au:2,5Ag) gelindiğinde, nitrik asit ya da sülfürik asitte çözünmediğinin bilinmesidir. Bunun nedeni, %25'in üzerinde altın içeren alaşımların

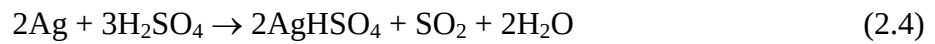
bünyesindeki bakır ve gümüşün olduklarından daha soy davranıp nitrik asitte çözülmemeleridir.

Bu bilgi doğrultusunda, altın ayarları ortalama 650 milyem olan kuyumcu hurdaları, gümüş ile “sulandırılıp”, söz konusu ayar 250 milyemin altına indirilmekte ve alaşım, ancak o zaman çeyrekleme yoluyla nitrik asitte çözömlendirilmektedir. Bakır cephesinden bakıldığında ise alaşım içinde %10’dan daha düşük bakır bulunması durumunda kuartasyon uygulanabilmektedir.

İşlem sonunda, çözelti içinde kısmen yüzen kısmen dibe çöken “altın kahve”si, süzölerek filtre üzerinde tutulduktan sonra, ergitilerek altın külçeler haline getirilmektedir. Gümüş ve bakır içeren konsantre nitrik asit çözeltisi ise su ile yaklaşık 10 kat seyreltildikten sonra, içine bakır hurdaları atılarak gümüş sementasyonu yapılmaktadır. İfraz yöntemiyle ilgili diğeri bir veri de işlemdede granüle edilmiş soy metal hurdasının ağırlıkça 7 katı kadar nitrik asit kullanılmasıdır [1-3].

2.2.Afinasyon

Dore metalden altının ve gümüşün ayrı ayrı kazanılmasına yönelik çalışmalardan biri olan afinasyon, 1800’lü yılların başında geliştirilmiş ve İkinci Dünya Savaşı sonuna kadar yaygın olarak kullanılmıştır. %10’dan daha az bakır içeren (tercihen çok daha düşük) altın gümüş alaşımları, sıcak (240 °C) ve konsantre (% 86) sülfürik asit ile reaksiyona sokulmakta ve gümüş,



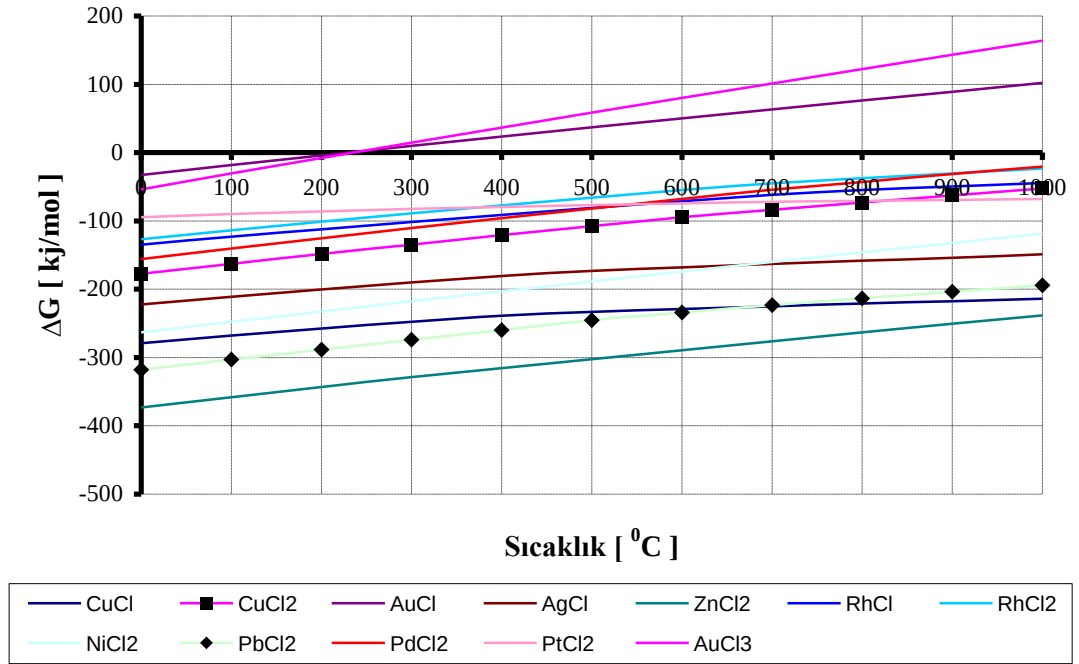
reaksiyonu gereğince çözeltiye alınmaktadır. Çözeltinin seyreltilmesi ile daha düşük çözünürlükteki Ag_2SO_4 oluşmakta ve hızla çökmektedir. Alaşımın bakır içeriğinin yüksek olması durumunda liç reaktörüne hava/oksijen katılmakta ya da hidrojen peroksit eklenmektedir.

Gerek çeyrekleme gerekse afinasyon yönteminde çok şiddetli gaz çıkışı olmakta ve bu da çevresel tehdit oluşturmaktadır. Atık gazların etkisiz hale getirilmesi ise çok büyük yatırım gerektirmektedir. Afinasyon işleminin çeyreklemeye göre en önemli üstünlüğü ise, çözünme hızının altın ve gümüş oranından bağımsız olmasıdır. Bunun yanında, sülfürik asidin nitrik aside oranla çok daha ucuz olması da avantaj olarak değerlendirilmektedir [1,2,4].

2.3. Miller Prosesi

1867 yılında ilk olarak F.B. Miller tarafından kullanılan, metallerin klorür oluşumu serbest enerji değerlerindeki farkı esas alan pirometalurjik bir saflaştırma yöntemidir.

Dore metal külçelerinde altın, gümüş ve bakırın yanında eser miktarda platin, paladyum, kurşun ve nikel bulunmaktadır. Alümina esaslı bir potada ergimiş metal üzerine yine alümina bir boru içerisinden klor gazı üflenerek, söz konusu empüritelerin klorürleri oluşturulup, buharlaşma yada sıvı AgCl içinde çözünmeleri suretiyle giderilirler. Altın ise klorür formunda (AuCl , AuCl_3) 250°C 'nin, uygulama esnasında ise, AgCl cürufu altında kaldığından dolayı 400°C 'nin üzerinde stabil olmadığından, potanın dibinde kalmakta ve diğer metal klorürler gibi bir davranış sergilememektedir. Dore alaşımı içinde bulunmaları olası metallerin klorür oluşum serbest enerji eğrileri Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Dore metal içinde bulunması muhtemel empüritelerin klorür oluşum eğrileri [5]

İşlemin iki önemli dezavantajı söz konusudur. Birincisi, klorürlerin korozyon davranış göstermesi, başka bir deyişle korozyona dayanıklı, pahalı malzemelerin kullanılması gerekliliğidir. İkincisi ise, yeşilimsi renkte altın klorür çıkmaya başladığında, klor gazı üflenmesine devam edildiğinde ortaya çıkacak altın kayıplarıdır. Bu nedenle

işlem, ergimiş dore metal içindeki gümüş % 0,4'e ve diğer empüritelerin toplamı %0,1'e düştüğünde durdurulmaktadır.

İşlemin süresi dore metal külçesindeki gümüş ve diğer empüritelerin miktarına bağlı olup, en önemli avantajının kısa sürede rafinasyon olduğunun söylenmesi mümkündür. Öyle ki, tam verimle çalışan büyük bir rafineride, günde yaklaşık 3 ton alaşım işlenmektedir. Ortalama kimyasal bileşimi %80 altın, %15 gümüş ve %5 empürite metal olan bir dore metal külçesi yaklaşık olarak 105 dakika klorlama işlemine tabi tutulur ve bu süre içerisinde en az üç defa gümüş klorür yüzeyden sıyrılır. Buradan elde edilen altın, anot külçeler halinde dökülür ve elektrolitik olarak rafine edilmek amacıyla Wohlwill hücresinde işleme tabi tutulur [1,3-7].

2.4.Wohlwill Elektrolizi

Bilindiği üzere, %25'ten daha çok altın içeren alaşımlar, nitrik asitte çözünmemektedir, bu bilgi de, söz konusu alaşımlardan altının yüksek safiyette elde edilmesi amacıyla, elektroliz işleminin gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Dr. E. Wohlwill tarafından 1878 yılında geliştirilmiş olan bu yöntemin, Miller prosesi sonunda elde edilen altının kuvvetli hidroklorik asit elektrolitinden (100-200 g/l Au ve 100-140 g/l HCl) elektrolizi olarak açıklanması mümkündür. Wohlwill elektrolizinde gümüş ve platin grubu metaller ile altın birbirinden selektif olarak ayrılabilen ve çok saf %99,99 (4N) altın elde edilebilmektedir. Başka bir deyişle, altın, klorürlü ortamda aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca stabil anyon kompleksi yapmakta ve bu kompleksler katotta redüklenerek saf altın elde edilmektedir.



Rafine edilecek altınlı alaşım, 280x230x12 mm boyutlarında anotlar şeklinde dökülür. 300x75x0.25 mm boyutlarında dökülmüş altın plaka katotlarla, 15-20 l hacimli hücrelerde çalışılan Wohlwill elektroliz sisteminde, işlem sıcaklığı 50-65 °C, akım yoğunluğu ise 500-700 A/m² değerlerinde seyretmektedir.

İşlem sırasında, altının bir kısmı,



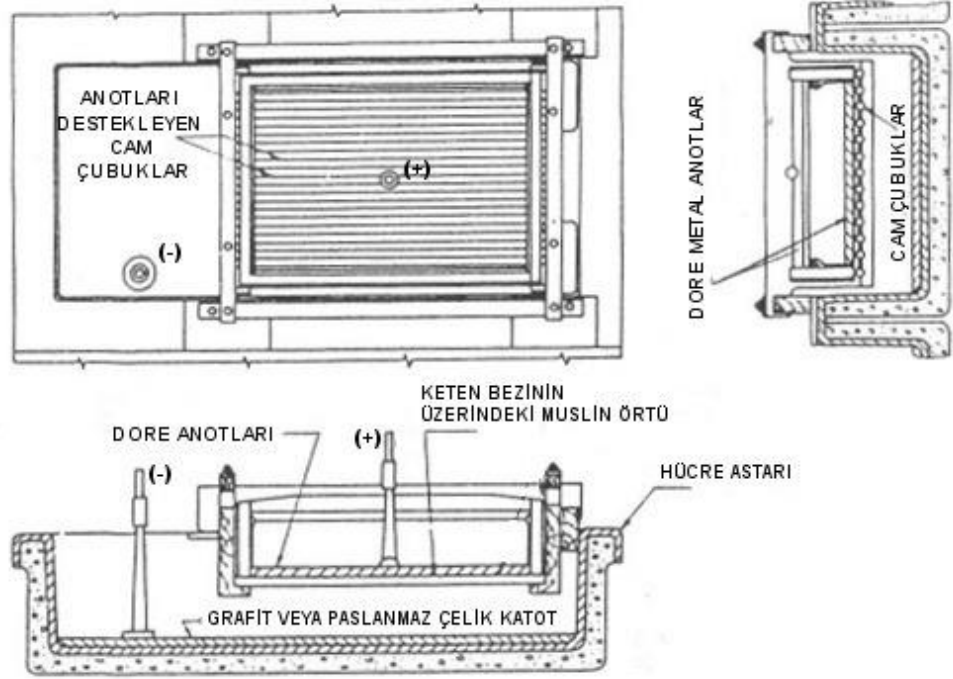
reaksiyonu gereğince disproporsiyonlaşmakta, bu nedenle, anodik olarak çözünmüş altının yaklaşık %10'u anot çamurunda kalmaktadır. Bunun yanında, anottaki Ag içeriğinin %3'ten az olması istenmektedir, aksi takdirde anot yüzeyi, çözünmez AgCl'den oluşan pasif bir tabaka ile kaplanmaktadır. Cu, Pb ve platin grubu metallerden platin ile paladyum elektrolite geçmekte, ancak Pt için 60 g/l ve Pd için 15 g/l üst sınır değerler olarak verilmektedir. Osmiyum ve iridyum anot çamuruna geçmekte, rodyum ve rutenyum ise gerek elektrolitte gerekse anot çamurunda yer almaktadırlar [1,6,7].

2.5.Ballbach-Thum Elektrolizi

Ballbach-Thum elektrolizi, aynı Möbius elektrolizi gibi, anot olarak dökülmüş dore metalin içerisindeki gümüşün ve bakırın anodik olarak oksitlenerek, seyreltik nitrik asit - gümüş nitrat - sodyum nitrat elektroliti içinde çözünmesi ve gümüşün çözeltiden selektif olarak katodik reaksiyonuna dayanmaktadır. Möbius elektroliz hücresinden tek farkı, geometrik düzeneğindeki başkalıktır.

Hücrede, anotlar ve katotlar yatay olarak yerleştirilmiş olup, hücre başına bir anot ve bir katot kullanılmaktadır. Hücre tabanını tam olarak örten, paslanmaz çelik levha katodun hemen üzerinde anot ızgarası bulunmaktadır. Anot ızgarası, iletken olmayan bir malzemeden, üzerine bez geçirilerek hazırlanmakta (bu sayede altın ve platin grubu metaller “anot torbası”nda kalmakta) ve içine, elektrolitle tamamen örtülen iki veya üç tane anot külçesi yatırılmaktadır. Anodik kontakt, söz konusu külçelerin sırtına bastırılan altın/grafitten yapılmış yaylı bir ıstampa ile verilmekte, katodik kontakt da yine benzer bir mekanizma ile sağlanmaktadır. Elektroliz, anotlar tümüyle çözünene kadar devam etmekte, bu da Möbius Hücresinde görülen “anot artığı” probleminin doğal çözümü olmaktadır. Çoğu kez Möbius Hücresinin anot artıkları, yeniden ergitmeye ihtiyaç duyulmaksızın Ballbach-Thum Hücresinde işlenebilmektedir. Bu da Ballbach-Thum Hücresinin Möbius Hücresine göre üstünlüğü olarak anılmaktadır.

Elektrot mesafeleri Möbius Hücresine oranla daha fazla olduğundan, hücre 3.5 V gibi bir voltajla çalışmakta, başka bir ifadeyle, %80 daha fazla enerji gerektirmektedir. Bu da Ballbach-Thum hücresinin söz konusu hücreye göre dezavantajı olarak bilinmektedir. Şekil 2.2.'de Ballbach-Thum hücresi şematize edilmiştir [1, 8-12].



Şekil 2.2. Ballbach-Thum hücresinin şematik görünümü [1]

2.6.Möbius Elektrolizi

Möbius elektrolizi, anot olarak dökülmüş dore metalin içerisindeki gümüşün ve bakırın anodik olarak oksitlenerek, seyreltik nitrik asit- gümüş nitrat- sodyum nitrat elektroliti içinde çözünmesi ve gümüşün çözeltiden selektif olarak katodik reaksiyonuna dayanmaktadır. Altın ise, gümüşten daha soy karaktere sahip olduğundan çözünmemekte, kahverengi bir toz olarak anodun hemen altında, elektrolite karışması engellenecek şekilde biriktirilmektedir.

Elektroliz işleminin anodik ve katodik reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.



Sistemde, bakır ve diğer empüriteler elektrolit çözeltisine geçerken, katotta yalnızca gümüşün redüklenmesi, ancak katot potansiyelinin ve akım yoğunluğunun bakırı ve diğer empüriteleri redükleyecek kadar negatif yapılmamasıyla mümkün olmaktadır. Başka bir deyişle, katoda uygulanan akım yoğunluğu ve bu akım

yoğunluğunun katot yüzeyinde oluşturacağı potansiyel değeri (E_K) çözeltiden sadece (selektif olarak) gümüş iyonlarını redükleyecek değerlerde tutulmaktadır.

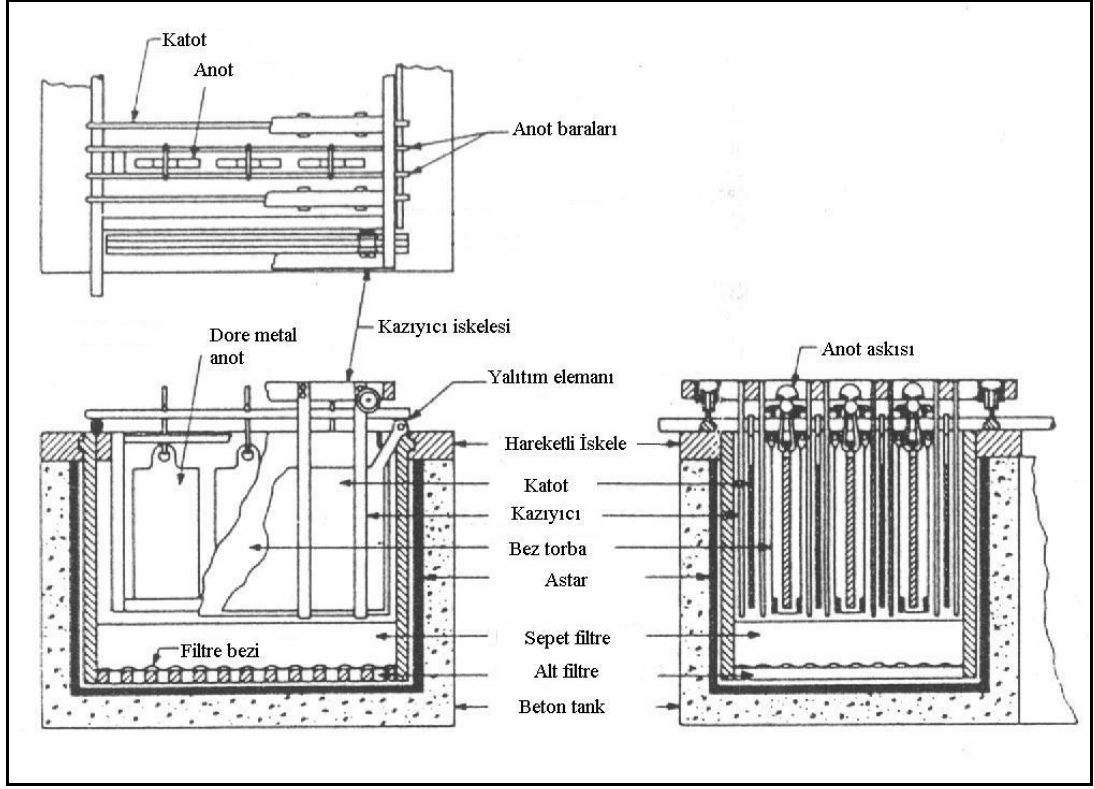
Katot sayısı anot sayısından bir fazla olan hücrede, anotlar ve katotlar aynı hücre içinde, birbirlerine paralel bağlı olarak konumlandırılmıştır. Anotlar, oluşan “altın kahvesi”nin dağılıp, çözeltiye karışmaması amacıyla, ince partiküllü altın tozlarının dışarıya çıkmasına izin vermeyecek, ancak elektrolit geçirgenliği açısından sorun çıkarmayacak sıklıkta dokunmuş keten (keten türevi) torbalarla çevrelenmektedir. Zaman zaman direnç etkisi gösterip, hücre voltajını yükseltmelerine rağmen, “altın kahvesi”ni dışarıya vermediklerinden dolayı keten torbaların kullanımı “vazgeçilmez” olarak bilinmektedir.

Gümüş iyonları nitratlı ortamlardan, çok kısa sürede büyüyen dendritik kristaller şeklinde redüklenmektedir. Söz konusu gevşek yapıdaki kristallerin uzantılarının, anoda ulaşp kısa devreye neden olmaları yalnızca birkaç saniye içinde gerçekleşmektedir. Sistemde, olası kısa devreyi engellemek amacıyla, katot yüzeyine paralel olacak şekilde, 1-2 mm aralıkla yerleştirilmiş hareketli kazıyıcılar kullanılarak, katot yüzeyindeki kristaller kırılıp, hücre dibine düşmelerine olanak sağlanmaktadır.[1,2,5,8-15]

Şekil 2.3. de Möbius elektroliz hücresinin şematik görünümü ile, Tablo 2.1.’de elektroliz teknik verileri gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Möbius elektrolizi teknik verileri [2]

Elektrolit bileşimi (g/l)	Ag^+	50
	HNO_3	0.5 – 10
	$NaNO_3$	0 – 30
	Cu^{2+}	0 – 50
Anodik akım yoğunluğu (A/cm^2)	5	
Hücre voltajı (V)	2	
Özgül enerji tüketimi (kWh/kg Ag)	0.75	
Anot ağırlığı (g)	500 – 5000	
Katot yüzey alanı	1.5 x Anot yüzey alanı	



Şekil 2.3. Möbius elektroliz hücresinin şematik görünümü [1]

2.6.1. Möbius Hücresi Elektrolitinin Temizlenmesi

Nitratlı çözeltilerden elektrolitik olarak gümüş kazanımında gümüş, katotta dendrit formunda toplanır. Bu dendritler çok kısa sürede uzayarak anoda temas ederler ve kısa devreye sebep olurlar. Bu nedenle katot yüzeyine paralel ve katottan 1-2 mm mesafede konumlandırılan hareketli sıyrıcılar yardımıyla, oluşan dendritlerin düzenli olarak kırılması ve hücre dibinde toplanması sağlanmalıdır. Hücre dibindeki kırılmış dendritlerin belirli aralıklarla sistem dışına çıkarılması gereklidir.

Möbius elektrolizinde, potansiyelin yalnızca gümüşü redükleyecek şekilde belirlenmesi, Au ve Pt grubu metallerin anot çamurunu oluşturması ve gümüşten daha bazik olan bakırın çözeltiliye geçmesi sonuçlarını vermektedir. Bunun iki anlamı vardır :

- Çözelti gümüş konsantrasyonu sürekli azalmakta
- Çözelti bakır konsantrasyonu sürekli artmaktadır.

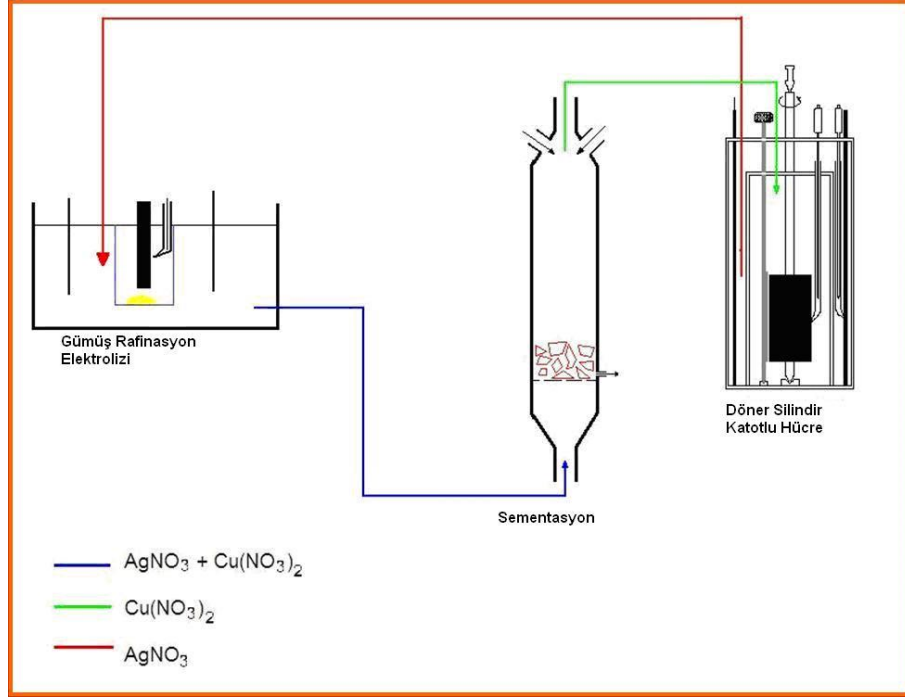
Bakırın çözünmesi proses verimini düşürmekte, bunun yanında, 60 g/l sınır değerini aştığında rafine gümüş ile beraber redüklenerek elektrolitik gümüş içine karışarak Ag safiyetini düşürmektedir. Durumu önlemek için elektro kimyasal açıdan uygulanacak

hiçbir çözüm olmadığından sistemden belirli periyotlarda çözelti çekilerek, “taze” gümüş nitrat beslenmektedir.

Elektrolitteki gümüşün geri kazanımı amacıyla endüstriyel boyutta da sıkça uygulanmakta olan sementasyon, ekonomik ve uygulanması kolay olan bir yöntemdir.

2.7. Möbius Elektrolizi – Sementasyon – Dietzel Elektrolizi Üçlü Sistemi

Türkiye ortalaması 650 milyem olan kuyumcu artığı “takoz”ların işlenmesi için en uygun yöntem, nitrik asit liçine dayalı kuartasyon işlemidir. Ülkemiz kuyumculuk jargonunda “ifraz” olarak adlandırılan bu yöntemin en önemli zorlukları, çok konsantre nitrik asitle çalışılması, kullanılan asidin en az yarısının NO_x gazları olarak parçalanması, bu gazların hassas kontrollü absorpsiyon kulelerinde atmosfere kaçırılmaksızın tutulması – asit rejenerasyonu – ve nihai atık çözeltinin pH değerini ayarlayabilmek için tüketilen aside eşdeğer miktarda sudkostik kullanılması gerekliliğidir. Rafine edilecek günlük altın miktarının en az iki katı kadar gümüşün sürekli sermaye olarak prosese bağlanması zorunluluğu ve sonra aynı altın miktarının üç katına yakın ağırlıkta gümüşün prosesten geri alınma koşulu, tüm bu dezavantajlarla baş edebilecek yeni bir proses dizaynını gündeme getirmiştir. Bu alternatif yöntem, baştan sona kadar pH=1-2 aralığında çalışıp, rafinerideki asit döngüsünü minimuma indirmek, baz gereksinimini tümüyle ortadan kaldırmak ve hatta kuartasyon prosesinde öngörülen gümüş oranlarını daha aşağıya çekerek hızlandırılmış bir süreç yoluyla > 995 milyem safiyette “altın kahvesi”ne ulaşmayı (mevcut yöntemlerle karşılaştırıldığında çevreye en az zararı vererek) öngörmektedir. Birbiri ile eşzamanlı ve eşgüdümlü olarak çalışma özelliğindeki üç ana üniteden oluşan bu proseste tüm adımlar daha önce bağımsız olarak tek başlarına kullanıldıkları bilinen yöntemlerdir: Möbius elektrolizi – Sementasyon – Dietzel elektrolizi ... [5,16].Möbius elektrolizi-sementasyon-Dietzel üçlü sistemi Şekil 2.4’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Möbius Elektrolizi – Sementasyon – Modifiye Dietzel Elektrolizinin önerilen üçlü sisteminin şematik gösterimi [16]



Şekil 2.5. Dietzel elektroliz hücrelerinin fotoğrafı [17]

Soy metallerin rafinasyonunda, Möbius elektrolizi sırasında, altın ve platin grubu metaller anot çamurunu oluştururken; gümüş, katotta redüklenmektedir. Rafine edilecek alaşımdan çözünen bakır ise elektrolite geçmektedir. Elektroliz esnasında elektrolitteki gümüş miktarı azalırken, bakır miktarı sürekli artmaktadır. Bu durumu önlemek için elektro kimyasal bir yöntem olmadığından, sorun, sisteme belirli

periyotlarda yeni gümüş nitrat çözeltisi eklenerek giderilmektedir. Kapalı bir sistem olarak önerilmiş Möbius elektrolizi-Sementasyon-Dietzel elektrolizi üçlü sisteminde, bakır tarafından kirletilmiş gümüş nitrat çözeltisi, yeni ismiyle bakır nitrat –gümüş nitrat çözeltilerine sementasyon işlemi uygulanmakta ve bakır sementatör kullanılarak çözeltideki gümüşün giderilmesi için çalışılmaktadır. Ancak, çözeltideki gümüşün endüstride kullanılan süreler içinde tamamıyla giderilmesi mümkün olmamaktadır. Başka bir deyişle, sistemdeki bakır fazlasını dışarı almak ve sementasyonda kullanılmak üzere bakır hazırlanması için döner silindir katotlu Dietzel elektrolizi hücresine gönderilen bakır nitrat çözeltisi gümüş içermektedir. İşlem sonrasında, bakırı giderilmiş çözelti, yeni gümüş nitrat çözeltisi olarak Möbius hücresine gönderilmektedir. Elektro kimya kuralları gereğince, Dietzel elektroliz hücresinde redüklenen bakırın içinde her zaman gümüş bulunmaktadır. Diğer bir ifadeyle, sistemdeki bakır, ilk çevrim dışındaki her zaman dilimi içinde gümüş içermektedir.

3. SEMENTASYON

Sementasyon, aktif bir metalin kendisinden daha soy bir metalin iyonlarını içeren çözeltiye dağılması suretiyle, söz konusu olan soy metalin redüklenmesi esasına dayanan, en basit ve en eski hidrometalurjik işlemdir. Reaksiyon, aktif metalin çözeltiye toz, granül, talaş ya da hurda levha şeklinde eklenmesi sonucunda başlamakta ve söz konusu metallerin standart potansiyelleri arasındaki farkın oluşturduğu itici güçle ilerlemektedir. Sementasyon reaksiyonları anodik, katodik ve toplam reaksiyon olarak aşağıdaki biçimde ifade edilmektedir:



Reaksiyona girecek iki metalden bazık karakterli olanı (sementatör) 3.1. anodik reaksiyonu gereğince çözeltiye geçmekte, çözülden kazanılması istenen metal (sement) 3.2. katodik reaksiyonuna göre redüklenmektedir.

Sementasyon reaksiyonlarında, itici güç,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} \quad (3.4)$$

şeklinde gösterilen Nernst denklemiyle belirlenmektedir. Denklemdaki sembollerin anlamları aşağıda verilmiştir :

$$E = \text{Aktüel potansiyel [V]}$$

$$E^0 = \text{Standart potansiyel [V]}$$

$$R = \text{Gaz sabiti [J / mol K]}$$

$$T = \text{Sıcaklık [K]}$$

$$n = \text{Oksidasyon kademesi}$$

$$F = \text{Faraday sabiti [96500 As]}$$

$$a = \text{İyon aktivitesi} \sim [c_{me}^{n+}]$$

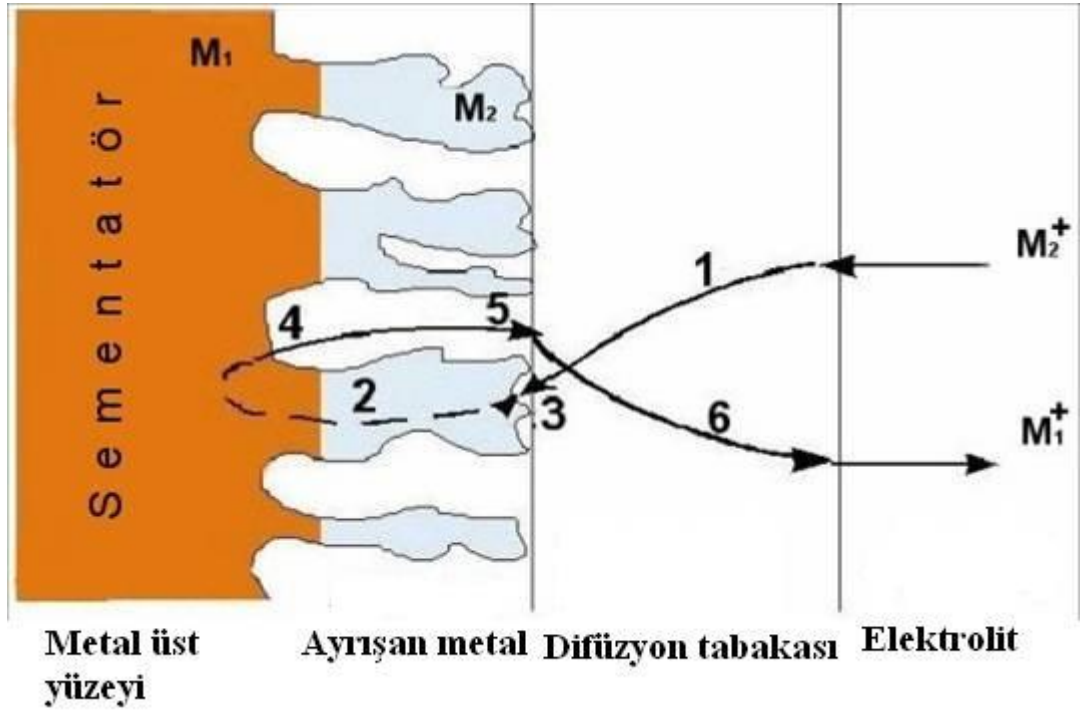
Nernst denklemi, reaksiyonun potansiyel farkından sonra, çözeltideki iyon konsantrasyonu ile olan bağı da gözler önüne sermektedir. Herhangi iki metalin sementasyon çifti olup olmadığının belirlenmesi için en önemli kriter denge durumundaki konsantrasyon oranlarının 10^6 'dan büyük olması gerekliliğidir. Potansiyel farkı esas alındığında ise, bir değerlikli iyonlar için en az 300 mV ve iki değerlikli iyonlar için en az 150 mV fark okunması, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi için yeterli olmaktadır. Bu veri ışığında EMF serisinden yardım alarak, herhangi iki metalin sementasyon çifti olup olmadığının belirlenmesi mümkündür (Tablo3.1.) [1,13].

Tablo 3.1. Bazı metallerin oksidasyon potansiyelleri [1]

Element	[V]
Au / Au ⁺	+ 1.70
Au / Au ³⁺	+ 1.420
Pt / Pt ²⁺	+ 1.200
Hg / Hg ²⁺	+ 0.854
Pd / Pd ²⁺	+ 0.830
Ag / Ag ⁺	+ 0.799
Rh / Rh ³⁺	+ 0.700
Cu / Cu ⁺	+ 0.520
Co / Co ³⁺	+ 0.400
Cu / Cu ²⁺	+ 0.340
As / As ³⁺	+ 0.300
Sb / Sb ³⁺	+ 0.240
H ₂ / 2H ⁺	0.000
Fe / Fe ³⁺	- 0.036
Pb / Pb ²⁺	- 0.126
Sn / Sn ²⁺	- 0.140
Ni / Ni ²⁺	- 0.230
Co / Co ²⁺	- 0.270
Fe / Fe ²⁺	- 0.440
Zn / Zn ²⁺	- 0.763
Mn / Mn ³⁺	- 1.050
K / K ⁺	- 2.920
Li / Li ⁺	- 3.010

3.1.Sementasyon Kinetiği

Sementasyon olayı, faz sınırında gerçekleşen 6 temel adımda gerçekleşmektedir. Şekil 3.1.'de reaksiyonun ilerleyişi şematize edilmiş ve hemen ardından adımlar açıklanmıştır. [1]



Şekil 3.1. Sementasyon mekanizması [1]

1. Metal iyonlarının difüzyon tabakasını geçerek reaksiyon yüzeyine taşınımı,
2. Elektronların çözünen metalden ayrışan metal içerisine akışı,
3. Redüklenen metal iyonlarının kristal kafeste yapılanması,
4. Çözünen metal iyonlarının çözeltiye geçişi,
5. Çözünmüş metal iyonlarının reaksiyon yüzeyine transferi,
6. Çözünmüş metal iyonlarının difüzyon tabakası içerisinde geçerek çözeltiye taşınımı.

Bugoski tarafından soy metal iyonu içeren çözeltilerde metallerin bozunma oranı için geliştirilmiş olan kinetik eşitlikte, daha soy olan metal iyonlarının konsantrasyonundaki değişim oranı (sementasyon hızı) 2.4. numaralı eşitlikle ifade edilmektedir.

$$-\frac{dC}{dt} = k \frac{A}{V} C \quad (3.5)$$

Denklemden,

k= Hız sabiti,

A= Çözelti ile temastaki metalin yüzey alanı,

V= Çözelti hacmi,

C= Soy metal iyonlarının konsantrasyonudur.

İntegral alındıktan sonra, ifade aşağıdaki şekilde görünmektedir :

$$k = -\frac{V}{A} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (3.6)$$

Burada, farklı olarak,

C₁=Soy metalin başlangıç konsantrasyonu,

C₂= Soy metalin t zamanındaki konsantrasyonudur.

Sementasyon toplam reaksiyonunun ,



biçiminde ifade edildiği tekrarlanacak olursa, soy karakterli metalin konsantrasyonundaki değişim oranının,

$$v = k A [M_I^{n+}] \quad (3.8)$$

ile açıklanması mümkün olmaktadır.

Sementasyon olayında, kararlı halde difüzyon hızının (ara yüzeydeki konsantrasyon değişimi oranı) elektro kimyasal reaksiyon hızına eşit olması gerekmektedir.

$$\frac{D}{v} F([Me^{n+}] - [Me^{n+}]_p) = k F [Me^{n+}]_p \quad (3.9)$$

[Meⁿ⁺] : Çözeltideki Meⁿ⁺ konsantrasyonu

[Meⁿ⁺]_p : Faz sınırındaki Meⁿ⁺ konsantrasyonu

D: Difüzyon sabiti

v : Difüzyon tabakası kalınlığı

F : Çözünen metalin yüzey alanı

k : Anodik ve katodik fazla voltajlar (teorik rakamların üzerindeki voltaj değerleri olup, bağlantı noktalarındaki temassızlıklar ve sementatör yüzeyinin her noktada aynı aktifliği gösterememesi, pasifleşmesinden kaynaklanabilir)

Buradan hareketle, sementasyon hızının ,

$$v = \frac{k(D/v)}{k + (D/v)} F [Me^{n+}] \quad (3.10)$$

olarak yazılması mümkündür.

Matematik kuralları gereğince,

$k \ll D/v$ olduğu durumlarda sementasyon, reaksiyon (kimyasal) kontrollü,

$$[v = kF[Me^{n+}]] \quad (3.11)$$

$k \gg D/v$ olduğu durumlarda Difüzyon kontrollü olarak yürümektedir.

$$[v = (D/v)F [Me^{n+}]] \quad (3.12)$$

Sementasyon reaksiyonları daha önce belirtildiği gibi difüzyon kontrollü, kimyasal kontrollü ya da karışık kontrollü olabilirler. Bunun belirlenmesi için aktivasyon enerjisinin hesaplanması gerekmektedir. Aktivasyon enerjisinin yüksek olduğu durumlarda - ~100 kJ/mol - reaksiyon kimyasal kontrollü iken, düşük olduğu durumlarda ise - ~15 kJ/mol - difüzyon kontrollü olarak ilerlemektedir. Sementasyon reaksiyonları genellikle difüzyon kontrollü olup, -Ag⁺/Cu: 20.9 kJ/mol, Cu²⁺/Fe: 21.2 kJ/mol vb. - kimyasal kontrollü yürüdüğü duruma Cu²⁺/Ni: 106-138 kJ/mol örneği verilebilir. Bunun yanında, asidik ortamlarda sementasyonun difüzyon kontrollü olacak şekilde ilerlediği de metaller arası yer değişim reaksiyonlarının incelendiği bir çok kaynakta yer almaktadır. Tablo 3.2.'de bazı sementasyon çiftleri ve aktivasyon enerjileri gösterilmiştir.[1,18-20,25]

Tablo 3.2. Bazı sementasyon çiftleri ve aktivasyon enerjileri [1]

Sementasyon çifti	Aktivasyon enerjisi [kJ/mol]
Cu ²⁺ / Fe	12,6
Cu ²⁺ / Al	21 – 67
Cu ²⁺ / In	9,5
Cu ²⁺ / Fe	21,2
Cu ²⁺ / Cd	8,3
Cu ²⁺ / Ni	106 – 138
Ag ⁺ / Zn	25,1
Ag ⁺ / Fe	12,5
Ag ⁺ / Cu	20,9
Pd ²⁺ / Cu	8 – 40
Cd ²⁺ / Zn	17 – 20

Kimyasal kontrollü reaksiyonlarda, sıcaklık artışının aktivasyon engellerini aşmakta etkin olması ve anodik ve katodik fazla voltajları düşürmesi nedeniyle, sementasyon hızının artırılması amacıyla çözelti ısıtılmaktadır. Difüzyon kontrollü sistemlerde ise

hız, difüzyon tabakası kalınlığını azaltmak suretiyle artırılmaktadır, söz konusu incelemede, çözeltinin ya da sementatörün hareket ettirilmesiyle sağlanmaktadır.

Sementasyon reaksiyonlarında, reaksiyon verimini negatif yönde etkileyecek iki önemli faktör söz konusudur :

➤ *Çözelti pH değerinin çok düşük olması*

Çözeltinin aşırı asidik olması durumunda ilave edilen sementatörün büyük bir kısmı



reaksiyonu gereğince hidrojenin redüksiyonu için harcanmakta ve bu yan reaksiyon sonucu sistemin verimi düşmektedir.

➤ *Karıştırma sırasında girdap oluşması*

Şiddetli karıştırma ile, çözeltideki oksijen çözünürlüğü artmaktadır. Artan oksijen çözünürlüğü nedeni ile sementatör üzerinde bir korozyon hücresi oluşmakta ve bunun sonucunda çözeltideki çözünmüş oksijen sementatör ile redüklenerek O^{2-} iyonuna dönüşmektedir.



3.14. reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli elektron



3.15. nolu reaksiyon gereğince, sementatörün yükseltgenmesi suretiyle elde edilmektedir. Sementatör, söz konusu reaksiyonun oluşması için “yenilmekte” ve işlem verimi düşmektedir.

Bunun yanında, O^{2-} iyonlarının, sulu çözeltilerde tek başına bulunamaz ve OH^- iyonları oluşturur. Bu da çözelti pH'nın artmasına neden olmakta ve işlemi yazılan verim düşürücü etkenlerden ilkiyle yüz yüze getirmektedir. [1,18-20]



3.2.Sementasyonun Kullanım Alanları

Sementasyon işleminin başlıca uygulama alanları 6 ana başlık altında incelenmektedir [1].

- Bir metalin sulu çözeltilerinden kazanılmasında veya giderilmesinde,



- Bir metali çözünmeyen tuzlarının süspansiyonlarından kazanımında,



- Metal çözeltilerinden istenmeyen empüritelerin giderilmesinde,



- İki metalin çözeltide ayrımında, örneğin kobalt kazanımında $Cu - Co$ ayrımı,



- Akımsız kaplamalarda,



- Birbiri içerisinde çözünürlüğü bulunmayan veya çok az olan iki metalin alaşımını hazırlamada,



3.3.Bakır – Gümüş Sementasyon Çifti

Gümüşün sulu çözeltilerinden kazanılması amacıyla uygulanan sementasyon yönteminde, aktif metal Cu –sementatör- anodik davranış göstererek çözeltiye geçmekte, kendisinden daha soy olan Ag – sement - katodik hareketle, redüklenip metalik forma ulaşmaktadır.



Daha önce söz edildiği gibi, 2 değerlikli iyonların standart potansiyelleri arasında en az 150mV fark olması, reaksiyonun kendiliğinden yürümesi için yeterli olmaktadır. Bakır gümüş sisteminde bu fark 462 mV olup, reaksiyonun kendiliğinden yürüyebilirliğini ortaya koymaktadır.

Reaksiyon denge konumuna geldiği anda, başka bir deyişle, serbest enerji değişimi (ΔG) ya da hücre potansiyeli (ΔE) sıfıra ulaştığında, metallerin çözelti içindeki konsantrasyon oranlarının 10^{-6} 'dan küçük olması yine iki metalin sementasyon çifti olup olmadığının belirlenmesinde etkin bir kriterdir. Söz konusu oran, bakır gümüş sistemi için $1,5 \times 10^{-10}$ olarak hesaplanmaktadır.

$$E_{Ag^+}^o + \frac{0,0591}{1} \log .a_{Ag^+} = E_{Cu^{2+}}^o + \frac{0,0591}{2} \log .a_{Cu^{2+}} \quad (3.26)$$

$$\frac{a_{Ag^+}}{a_{Cu^{2+}}} = 1,523 \times 10^{-10} \quad (3.27)$$

Buradan görülüyor ki, çözeltiye eklenen her 1 mol Cu^{0} 'a karşılık $1,523 \times 10^{-10}$ mol Ag^+ çözeltide redüklenmeden kalmaktadır. Söz konusu sayı, sementasyon sonrasında çözeltide kalan gümüş iyonlarının aşırı düşük değerlerde olduğunu da göstermektedir.

4. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Gümüşü alınmış atık sulardan bakırın elektrolitik olarak temizlenmesi aşamasında redüklenen bakırın içinde sementasyon çözeltisinden arta kalan gümüş, çeşitli oranlarda kalabilmektedir. İçine gümüş karışmış bakır bir sonraki işlemde sementatör olarak kullanıldığında, işlem veriminin ve süresinin ne şekilde etkilendiği, konuya ilişkin literatürde bugüne kadar yer almamaktadır. Bunun yanı sıra söz konusu verilerin, sanayileşmiş ülkelerdeki üretici firmaların (soy metal rafinerilerinin) bilimsel portföyünde ticari sır olarak saklanmakta olduğu da bilinmektedir.

Literatür çalışması sırasında, nitratlı ortamda döner disk kullanılarak gerçekleştirilmiş bakır gümüş sementasyonu ile karşılaşılmamış, bunun yanında, çalışmaya “kesişen amaçlar” doğrultusunda ışık tutan yardımcı yayınlar özetlenmeye çalışılmıştır.

Sulka G.D. ve Jaskula M. (2005, 2004, 2003, 2002); [21, 22, 23, 24] sülfatlı çözeltilerden bakır döner silindir kullanarak gerçekleştirdikleri deneylerin sonuçlarını dört farklı makalede; reaksiyon kinetiği, sement gümüş morfolojisi ve sülfürik asit konsantrasyonunun etkileri olmak üzere üç ana başlık altında yayınlamışlardır.

- Silindir devir hızı
- Ag^+ konsantrasyonu
- sıcaklık
- H_2SO_4 konsantrasyonu değerlerini değişken tutarak, oksijeni

giderilmiş/giderilmemiş çözeltilerden 1M KNO_3 içeren tuz köprüsüyle, Ag-AgCl referans elektrodu kullanarak potansiyel değerinin zamana göre değişimini ölçmüşlerdir. Çözeltilerden yola çıkarak yapılan analizler ise AAS kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sulka ve Jaskula reaksiyonun 1. dereceden reaksiyon olduğunu, AAS ve iyon selektif elektrotlarla yapılan ölçümlerde hız sabitinin oksijenli ve oksijensiz çözeltilerde ilk aşama için aynı kaldığını söylemişlerdir. Hız sabiti ilk aşama için teorik değerlere

çok yakın seyretmekte, çözeltideki Ag^+ iyonlarının miktarından ve oksijenden, $5 \times 10^{-3} - 0.5$ M değerleri arasında $[\text{H}^+]$ 'dan etkilenmemektedir. Oksijenli ortamda, ilk aşama sonundaki hız artışının efektif yüzey alanının artışına bağlı olduğunu, 20 mg/l Ag^+ içeren çözeltide yüzey alanında 30.dakikaya kadar kayda değer bir artış olmadığını, 100 mg/l değerinde ise 4-5 kat artış olduğunu göstermişlerdir. Oksijensiz çözeltilerde de ilk aşama sonunda efektif yüzey alanında artış olduğunu söylemişlerdir.

Bakırın,



reaksiyonu gereğince disproporsiyonlaştığını ve Cu^+ iyonlarının gerek oksijenli gerekse oksijensiz çözeltide görüldüğünü söyleyip, oksijeni giderilmiş çözeltide Cu^+ iyonlarının kısmen bulk çözeltisine geçtiğini eklemişlerdir.

H_2SO_4 konsantrasyonu her iki ortamda da kinetiği ya da proses mekanizmasını değiştirmemektedir. H^+ iyon konsantrasyonunun artışı reaksiyon hızını artırmamakta, ancak $[\text{H}^+]$ düşüşü ile daha az adhesif yapıda sement tabakası oluşmaktadır. Sement morfolojisi H_2SO_4 konsantrasyonundan bağımsızdır.

Çetinkaya Ö., [13] “Nitratlı Çözeltilerden Gümüş Geri Kazanımında Sementasyon Koşullarının Belirlenmesi” isimli çalışmada, stokiometrik bakır miktarı, başlangıç konsantrasyonu, sementasyon süresi, çözelti sıcaklığı, karıştırma hızı / türü, ve çözelti asitlik mertebesi parametrelerini incelemiştir. Stokiometrik değerin 2.5 katı kadar Cu kullanıldığında sementasyon verimi kullanılan sementatör miktarından ve dolayısı ile de sementatör yüzey alanından bağımsız olmaktadır. Farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan deneyler sonucunda optimum değerin 38g/l olduğunu belirlemiştir. Sıcaklık artışı ile reaksiyon hızı artmakta, bununla beraber sement yapısı kompaktlaşmakta ve daha ince taneli olarak büyümektedir. Yüksek karıştırma hızlarında sementasyon hızının arttığı, ancak bunun difüzyon tabakasının incilmesi yerine granüllerin üzerinde oluşan gümüş tabakasının kırılması ile sağlandığı anlaşılmıştır. Magnet ve uskurlarla gerçekleştirilen karıştırma türü deneylerinde, 6 kanatlı uskurun türbülans etkisi nedeniyle en etkin karıştırmayı sağladığını belirtirken, optimum pH aralığının 1-3 olduğunu söylemiştir. Çalışmada ayrıca, sement Ag safiyetinin %99.62-99.99 arasında değiştiği görülmüştür.

Ertürk S., (2002) [25] “Yüksek Gümüşlü Çözeltilerden Elektroliz Alternatifi Olarak Sementasyon” isimli çalışmasında bakır kürelerle titreşimli elek üzerinde gerçekleştirilen deneylerle sementasyon verimini ve sement gümüşün safiyetini incelemiştir. Bu amaca yönelik olarak, farklı başlangıç konsantrasyonları ve değişen sıcaklıklarla yapılan deneylerin sonucunda, sementasyon yüksek verimli olarak gerçekleşmekte ve sement gümüş tane boyutu başlangıç gümüş konsantrasyonunun artışı ile artmaktadır. Sıcaklık artışı reaksiyonu aşırı hızlandırmakta ve bakır kürelerin üzerinde pasif bir gümüş tabakası gözlemlenmektedir. Yükselen sıcaklık ve yüksek başlangıç konsantrasyonları deneylerinde elek üzerinde topaklanma sonucu oluşan gümüş miktarı artmaktadır. Çalışmada ayrıca, elde edilen gümüşün safiyetinin %99.97-99.99 arasında değiştiği ve söz konusu rakamların rafinasyon elektrolizi safiyetine çok yakın olduğu belirtilmiş, sementasyonun çevresel ve ekonomik açıdan ele alındığında klasik elektrolize rakip olabileceği tartışılmıştır.

Timur S., Çetinkaya Ö., Orhan G., Ertürk S.,[26] “Investigating the Silver Cementation from Nitrate Solutions by Copper in Forced Convection Systems” isimli yayınlarında, asidik AgNO_3 çözeltilerinden, 12mm çaplı bakır kürelerle, farklı konsantrasyon ve karıştırma hızlarında deneyler yapmışlardır. Makalede, reaksiyon hızı ve süresinin uygulanan karıştırma türü ve karıştırma hızına aşırı bağımlılık gösterdiği belirtilmiş, sementasyon esnasında karıştırma hızı veya farklı dizaynlar kullanılarak aynı karıştırma hızında yaratılan türbülansın, sement gümüş tabakasının mekanik olarak kırılmasını sağlayacak seviyede oluşturulması gerekliliği vurgulanmıştır.

Bakırla gümüş sementasyonunda sement gümüş tabakasının başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve uygulanan fiziksel koşullara bağlı olarak kalınlıkları değişen 4 farklı tabakadan oluştuğunu, bu tabakalardan bakıra en yakın olan iki tabakanın tane boyutu ve yapışma kuvvetinin tüm sistemin hızını belirlediğini söylemişlerdir.

Zorlanmış konveksiyonlu sementasyon sisteminde çözelti sıcaklığının ve başlangıç konsantrasyonunun sementasyon hızına etkisi klasik sistemlere göre ihmal edilecek boyuttadır. Yüksek konsantrasyonlu çözeltilerin kullanılması klasik sistemlerdeki gibi sorun yaratmamaktadır.

Zorlanmış konveksiyonlarda elde edilen sementasyon hızı klasik sistemlere göre çok yüksek olmasına rağmen nihai çözeltide kalan Ag^+ konsantrasyonu (ortalama 150 ppm) yüksektir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çeşitli oranlarda gümüş içeren (% 0.5-5-10-50 Ag) 1 cm² yüzey alanlı bakır elektrotlarla nitratlı ortamda gerçekleştirilen sementasyon reaksiyonlarında, bakır içinde alaşımlandırıcı olarak bulunan gümüşün, sementatör ile çözelti arasındaki potansiyel farkını, saf gümüş - %99.99 Ag - referans elektroduna karşı nasıl değiştirdiği gözlemlenmiştir. İşlem, her bir elektrot için hareketsiz olarak gerçekleştirilmiş ve 50-100-500-1000 devir/dakika koşullarında tekrarlanmıştır. Potansiyel farkı değerlerindeki değişimler zamana bağlı eğriler cinsinden ifade edilmiş, incelenmiştir.

Alaşımlandırıcı element gümüşün sementasyon verimine ve süresine etkilerini incelemek amacıyla denge durumundaki çözeltinin içerdiği bakır miktarı atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunmuş, ve sonrasında gümüş miktarı kısa süreli verim %100 kabul edilerek bu bakır miktarı üzerinden hesaplanmıştır. Diğer taraftan, sementasyon veriminde ve süresinde ortaya çıkan değişiklikler pil potansiyeli ile bağdaştırılıp, grafikler ve tablolar halinde gösterilmiştir.

Tüm deneyler oda sıcaklığında ve her defasında 200 ml yeni çözelti ile gerçekleştirilmiştir.

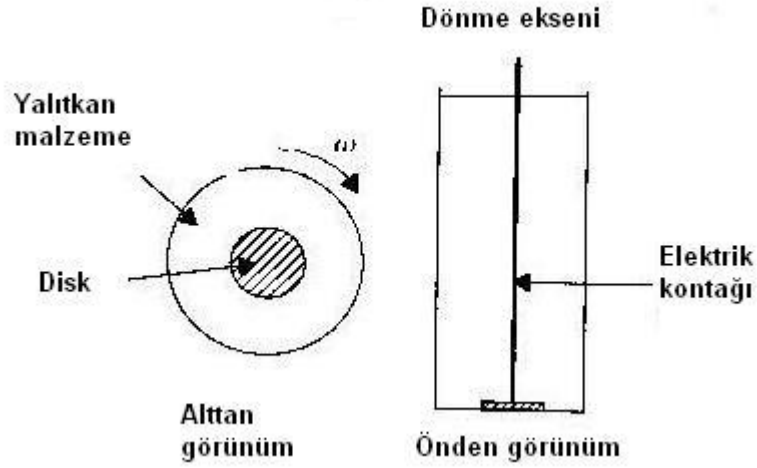
5.1. Deney Yönteminin Belirlenmesi

Deneylerde akış karakteri göz önüne alınarak ,çok yüksek devir hızlarına dek laminar akış özelliği göstermesi nedeniyle döner disk elektrotlar kullanılmıştır. Sistemde laminar akış şartlarında çalışmak istenmesinin nedeni ise, türbülanslı akışın tabaka sökücü mekanik etki yaratabileceği düşüncesidir.

Döner disk elektrotlar, kullanım kolaylığı ve sistemin rahat dizayn edilebilmesi açısından yaygın olarak tercih edilen, hareketli elektrotlardır.Döner disk eletrotlar literatürde hidrodinamik sistemler ana başlığı altında incelenmektedir. Bu noktada, hidrodinamik sistem şu şekilde tanımlanabilir :

Çözeltinin ya da elektrodun, rotasyon,vibrasyon, veya karıştırma nedeniyle elektrodun çevresinde veya elektroda doğru akış rejimi oluşturduğu sistemlerdir. Hidrodinamik sistemlerde, konvektif taşınım rol oynamaktadır.

Döner disk elektrot, 1940'lı yıllardan bugüne dek kullanılan, yalıtkan bir malzemenin içine (reçine, teflon) merkezi olarak yerleştirilmiş silindir bir elektrottur.Şekil 5.1'de döner disk elektrot şematik olarak görülmektedir. [27]



Şekil 5.1. Döner disk elektrodun şematik görünümü [27]

Silindir, elektroliti içeren hücreye daldırılıp sabit hızda döndürülmekte ve dönme işlemi manyetik sıyrıcı ya da diğer işlemlere nazaran daha etkin kütle transferine neden olmaktadır. Sistemin diğer bir avantajı da üniform yüzey alanıyla çalışılmasıdır. Döner disk sistemlerinde önemli boyutsuz parametrelerden biri Reynolds sayısı olup, laminar – türbülans akış arasındaki geçişi karakterize etmektedir. Laminar akışın söz konusu olabilmesi için Reynolds sayısının 1×10^5 'ten büyük olmamasının sağlanması gerekmektedir. [28]

1 cm^2 alanlı (1,12 cm çaplı) döner disk elektrotlarla çalışıldığında, akış karakteristiğinin laminar kalmasına dikkat edilmiş ($Re < 1 \times 10^5$), gerekli hesaplamalar yapılmış ve farklı devir değerleri için Reynolds sayıları Tablo 6.1.'de gösterilmiştir. Başka bir deyişle, akışın tüm deneyler için laminar olduğu garanti edilmiştir.

$$Re = U d / \nu \quad (6.1)$$

Burada,

U : çizgisel hız

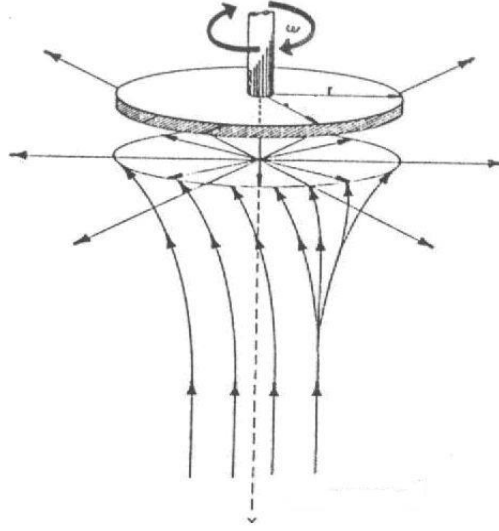
d : yarıçap

ν : kinematik viskozite – olacak şekilde sembolize edilmiştir.

Tablo 5.1. Devir sayısına bağlı olarak hesaplanan Reynolds sayıları

Devir sayısı (1/dak)	Reynolds Sayısı
50	$3,3 \times 10^2$
100	$6,6 \times 10^2$
500	$3,3 \times 10^3$
1000	$6,6 \times 10^3$
1500	$9,8 \times 10^3$

Döner disk elektrotların yüzeyinde oluşan akışın karakteristiği Şekil 3.3’de gösterilmektedir [25].



Şekil 5.1. Döner disk elektrotlu hücrede oluşan akışın karakteristiği [25]

Döner disk elektrot kullanılan sistemlerin başlıca avantajları ,

- Geniş çalışma aralıklarında stabil, laminar akış sağlanabilmesi,
- Akım, potansiyel ve akış karakteristiğinin iyi tespit edilebilmesi,
- Üniform yüzey alanı,
- Kullanım kolaylığı,
- Rahat sistem dizaynı,
- Ekipmanların kolay bulunabilirliği,

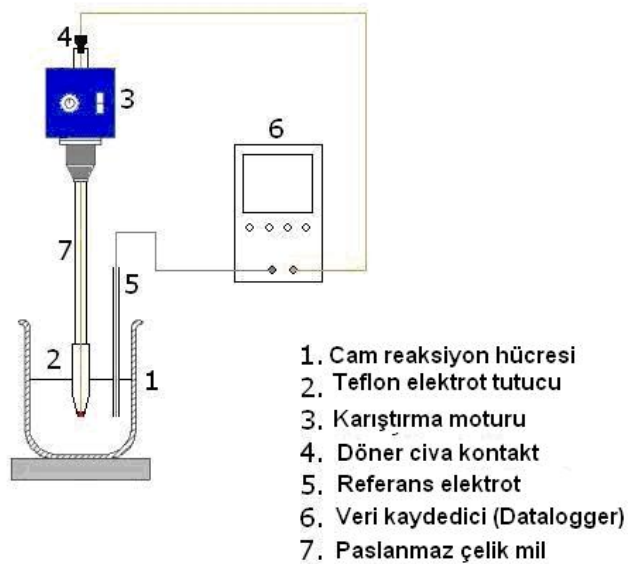
olarak ifade edilebilir.

5.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

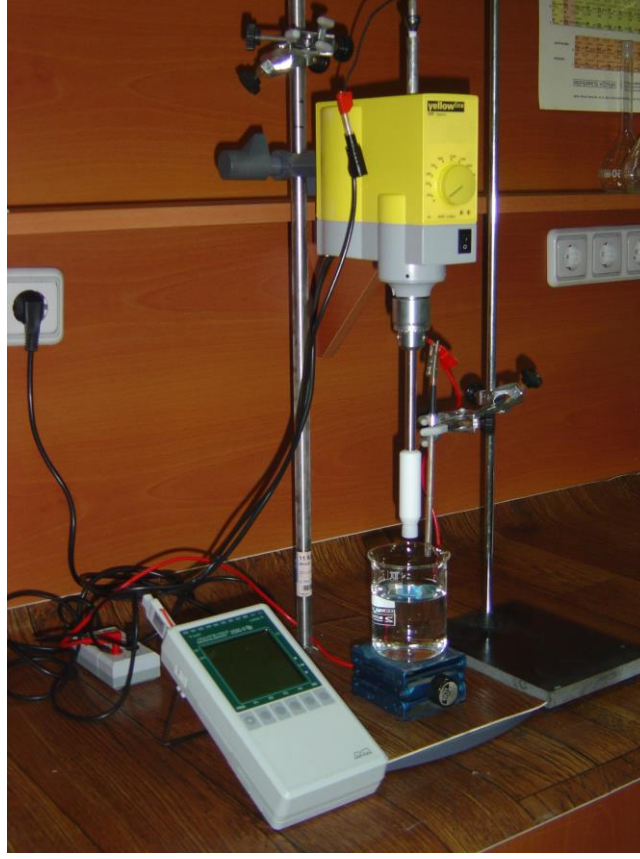
Deneylerde kullanılan cihaz ve malzemeler Tablo 5.1.'de gösterilmiştir. Şekil 5.3.'te deney düzeneğinin şematik görüntüsü yer almaktadır.

Tablo 5.2. Kullanılan malzeme ve cihazlar

Malzeme/Cihaz	Marka/Model – Teknik Özellikler
Elektrotlar	%0.05-0.1-0.5-1-5-10-50 Ag
Üstten karıştırıcı motor	Yellow Line OST basic
Veri kaydedici	AHLBORN Almemo 2590-9
Nitrik asit	MERCK
pH kağıdı	MERCK
Referans elektrot	%99.99 Ag
Etüv	Nuve FN 500
Terazi	SARTORIUS
Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Perkin Elmer 1100B AAS
Paslanmaz çelik boru	10 mm dış çap, 5 mm iç çap
Cam eşyalar	Beher, balon joje vb.
Filtre kağıdı	Filtrak 389



Şekil 5.2. Deney düzeneğinin şematik görünümü

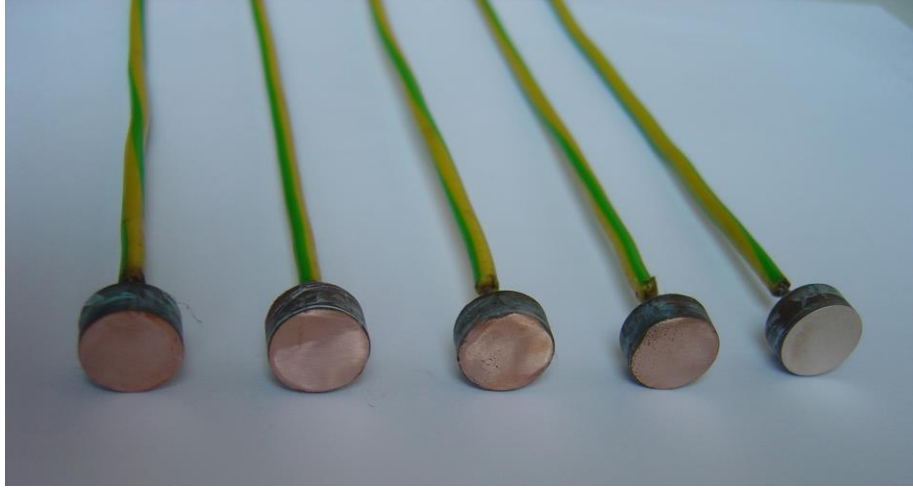


Şekil 5.3. Deney düzeneğinin görünümü

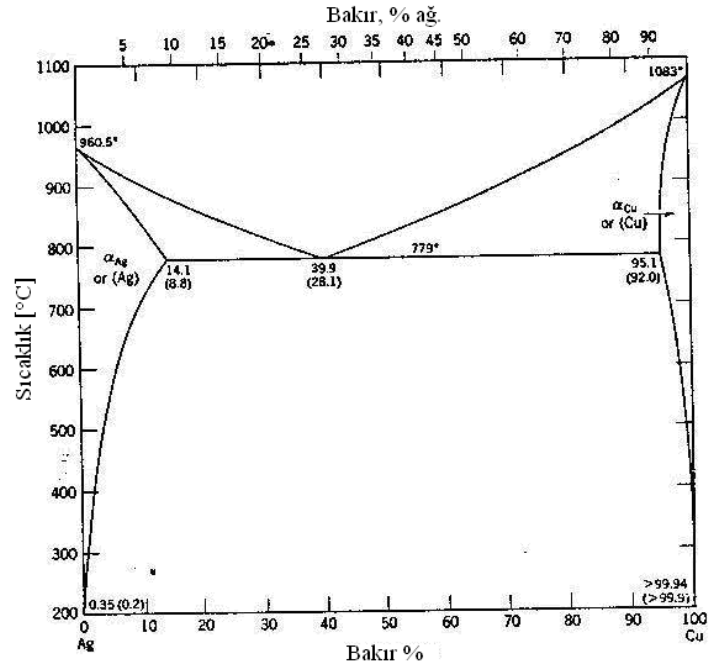
5.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Farklı gümüş içeriğinde elektrotlar hazırlanması amacına uygun olarak, elektrolitik bakır yine elektrolitik gümüşle orta frekans indüksiyon fırınında grafit pota içinde ergitilerek alaşımlandırılmıştır. İlk aşamada, %50 gümüş içeren master alaşımı hazırlandıktan sonra, söz konusu alaşımın bakır ile seyreltilmesi ile bir sonraki külçe imal edilmiş ve işlem bu prensip doğrultusunda, - önceden belirlenmiş - en az gümüş içeren külçe elde edilene kadar devam etmiştir. Bu noktada, bakır gümüş ikili denge diyagramından yararlanılmış, elektrot bileşimleri iki metalin birbirileri içindeki çözünürlüklerini dikkate alınarak belirlenmiştir... Şekil 5.5'te Cu-Ag ikili denge diyagramı görülmektedir.

Sonrasında, silindirik külçeler, tornada işlenerek, 1 cm^2 yüzey alanına sahip elektrotlara dönüştürülmüştür (çap: 11,28 mm). Elektrotların gümüş içeriği Tablo 5.2.'de, görüntüleri ise Şekil 5.4'te verilmektedir.



Şekil 5.4. Deneylerde kullanılan elektrotlar



Şekil 5.5. Cu-Ag ikili denge diyagramı [29]

Tablo 5.3. Deneylerde kullanılan elektrotların bileşimi

Elektrot Bileşimi [%]	
Ag	Cu
0.5	99.5
5	95
10	90
50	50

5.2.2. Döner Disk Sisteminin Tasarlanması

Gümüşün nitratlı ortamda içine gümüş karışmış bakırla sementasyonu sırasında akış karakteristiği göz önüne alınarak döner disk sistemiyle çalışılmıştır. 10 mm dış çap

ve 5 mm iç çap ölçülerindeki paslanmaz çelik boru ve tornada işlenerek alt kısmı konikleştirilen teflon takoz üzerine dış çekilerek, paslanmaz çelik boru ile desteklenen teflon mil sistemi oluşturulmuştur. Sistemdeki hareketlilik, elektrodun çalışma yüzey alanının değişmemesi açısından önem taşıyıp, teflon milin çelik boru üzerine sıkıştırılması ile elektrot hazneye kilitlenmiştir. Bunun yanında, SEM fotoğraflarının çekilmesi öncesinde, yine kilitli sistem sayesinde elektrot mil dışına çıkarılmış ve numune cımbız yardımıyla alınarak el değmeden fotoğraflanmıştır.

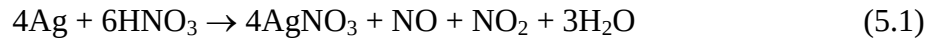
Elektrotlar, elektriksel temas sağlanması amacıyla, uzunluğu paslanmaz çelik milin boy uzunluğu göz önüne alınarak hazırlanmış bakır kablolarla lehim yapılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Bakır kablonun diğer ucu konikleştirilerek döner civa kontaktın alt silindiriindeki deliğe itilmiş ve bu bağlantı noktasının çelik dış boru ile temasını önlemek için teflon bant ile yalıtım yapılmıştır.



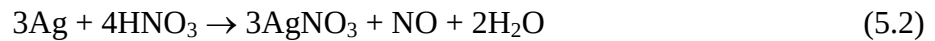
Şekil 5.6. Çelik mil- teflon sisteminin görünüşü

5.2.3. Çözeltinin Hazırlanması

Gümüş,



reaksiyonu gereğince çözünmekte, reaksiyon ürünü NO_2 gazı, HNO_3 elde etmek üzere reaksiyona sokulup, geri kazanıldığında ise,



reaksiyonu gözlemlenmektedir.

Pratikte ise bu iki reaksiyonun arasında yer alan çok sayıda reaksiyon gerçekleşmektedir. [14]

Gümüş nitrat, gümüş bileşiklerinin hazırlanmasında başlangıç malzemesi olarak kullanılan en önemli gümüş tuzudur. Gümüş nitratın öne çıkan özellikleri,

- kararlı yapısı (dekompozisyon sıcaklığı : 444°C)
- sudaki yüksek çözünürlüğü (Tablo 5.4.)
- yüksek safiyette elde edilebilmesidir.

Tablo 5.4. Doygun AgNO₃ çözeltilerinin sudaki çözünürlüğü

Sıcaklık	AgNO ₃				Yoğunluk (g/cm ³)
	g/100ml H ₂ O	g/l çözelti	Molarite	%	
-7	94	773	4,6	48,5	1,60
0	115	909	5,4	53,5	1,70
10	160	1170	6,9	61,5	1,90
20	215	1438	8,5	68,2	2,11
25	241	1551	9,1	70,7	2,19
30	282	1710	10,0	73,8	2,32
40	335	1892	11,1	77,0	2,46
50	400	2083	12,3	80,0	2,60
60	471	2261	13,3	82,5	2,74
80	652	2608	15,4	86,7	3,01
90	762	2768	16,3	88,4	3,13
100	1024	3052	18,0	91,1	3,35
110	1105	3120	18,4	91,7	3,40
125	1624	3430	20,2	94,2	3,64
133	1941	3552	20,9	95,1	3,74
> 159	∞				

AgNO₃, organik malzemeler üzerinde patlamaya kadar varabilecek yanma etkisi göstermektedir, hatta toz zerreciklerinin varlığında siyah gümüş oluşturmak üzere dekompoze olduğu görülmektedir. Sözü geçen reaksiyonun ışık etkisiyle hızlandığı bilinmektedir. AgNO₃ tuzu ve çözeltileri fotosensibilite özellikleri nedeniyle ışığa maruz bırakılmamalıdır. [29]

Deneylerde kullanılan AgNO₃ çözeltisi, elektrolitik gümüşün nitrik asitte doygunluk sınırına ulaşarak çözündürülmesi sonucu elde edilmiş tuz kristallerinin saf su ile çözülmesi suretiyle hazırlanmıştır. Çözeltinin asidik değeri (pH) nitrik asitle ayarlanarak pH=2 olacak şekilde kullanıma hazır hale getirilmiş ve ışık geçirmeyen kaplarda depolanmıştır.

5.3. Deneylerin Yapılışı

Deneyler, uzun süreli ve kısa süreli olmak üzere iki ana başlık altında yapılmıştır.

Kısa süreli (10 dakika) deneyler, % 0.5-5-10-50 Ag içeren bakır elektrotlarla, 0-50-100-500-1000 devir/dak hızlarda, 200 ml çözelti hacmi içinde, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin 10 dakikayla sınırlandırılmasının nedeni, potansiyel farkındaki ani düşüş, sabitlenme ve sabit değerde ilerlemenin gözlemlenmesi için yeterli olmasıdır.

Uzun süreli deneyler (2 saat) %0.5-5-10-50 Ag içeren bakır elektrotlarla, 0-500 devir/dak hızlarda, 200 ml çözelti hacmi içinde, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin 2 saat ile sınırlandırılmasının nedeni de elektrodun, teflon kılıfın içinde hissedilebilir ölçüde girintili yüzey vermemesidir.

Her deney öncesinde elektrot yüzeyleri, sırasıyla 800-1000-1200 numaralı zımparalar kullanılarak sement tabakasından arındırılmış, ve nitrik asitle anlık temas sağlanarak olası oksit tabakası giderilmiştir. Söz konusu işlemler sonrasında elektrotlar, deiyonize su ile temizlenerek, kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Elektrotlar, 10 mm dış çap ve 5 mm iç çap ölçülerindeki paslanmaz çelik boru ile desteklenen teflon mil içine yerleştirilerek üstten karıştırıcı motora monte edilmiştir. Elektrik iletkenliğinin sağlanması amacıyla elektrotlar, bakır kablolarla lehimlenmiş, ve çelik borunun üzerinde kalan bakır kablo civa kontakt ile temas ettirilerek saf gümüş (%99.99 Ag) referans elektroduna göre ölçüm alınmıştır. Veriler AHLBORN Almemo 2590-9 veri kaydedici ile 1 saniye aralıklarla kaydedilmiştir. Reaksiyon sonunda, çözelti süzülüp, seyreltilerek , çözeltiye geçen bakır miktarı, atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüş ve reaksiyonun %100 verimle gerçekleştiği kabul edilerek redüklenen gümüş miktarı hesaplanmıştır.

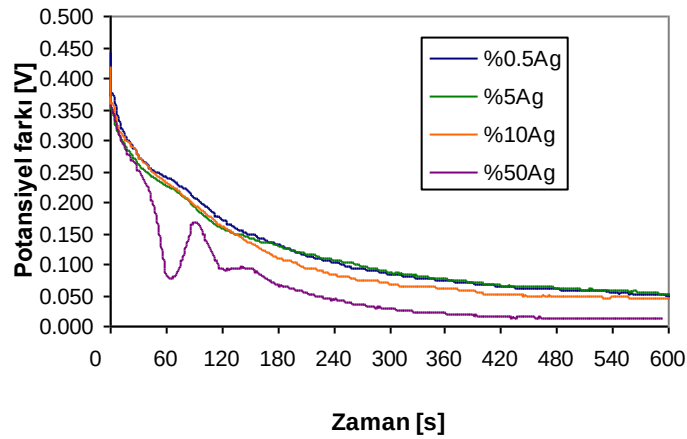
Devir hızı ve metalik gümüş etkisinin sement morfolojisine etkilerinin tartışılması amacıyla, deneyler sonunda elde edilen sement tabakaları taramalı elektron mikroskobu –SEM- ile görüntülenmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

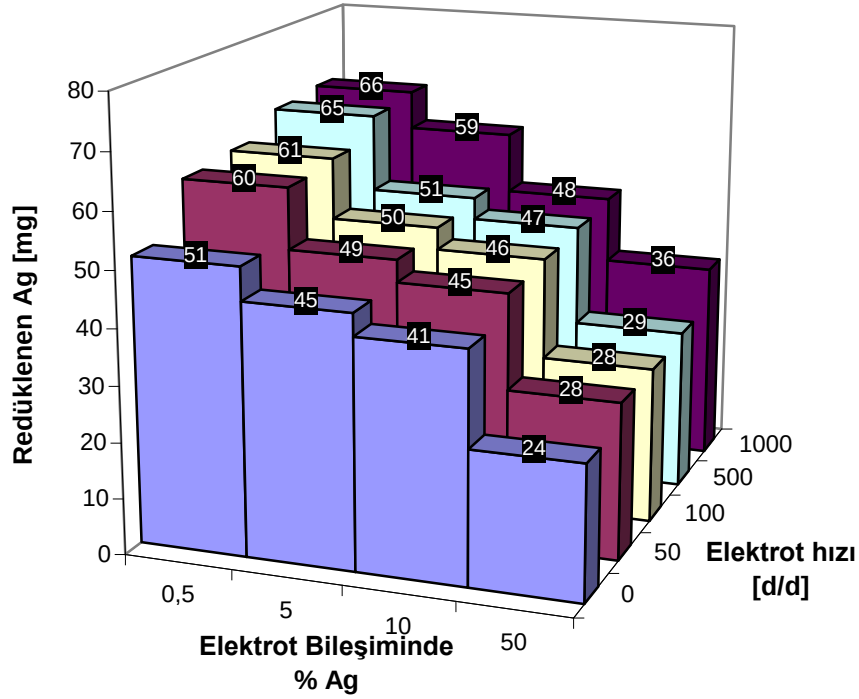
6.1.Kısa süreli deneyler :

Kısa süreli deneyler, % 0.5-5-10-50 Ag içeren elektrotlarla, 0-50-100-500-1000 devir/ dakika hızlarında,10 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun başlamasıyla potansiyel farkı hızla düşmekte ve sabit bir değere ulaşp, ilerlemektedir. Reaksiyon süresinin 10 dakika olarak belirlenmesi, her iki olgunun da gözlemlenebilmesi için yeterli olması nedeniyledir.

Şekil 6.1’de farklı bileşimlerdeki hareketsiz elektrotlarla gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen eğriler gösterilmiştir. Grafiğe göre, potansiyel farkı, %0.5-5 10 Ag içeren elektrotlar için ,ilk 150 saniye içinde birbirine çok yakın değerlerde seyretmekte, 150.saniyeden başlayarak, %10Ag içeren elektrodun ortaya çıkardığı potansiyel farkı daha düşük değerlere inmektedir. %50 Ag içeren elektrot kıyaslamaya sokulduğunda ise, potansiyel farkı eğrileri arasındaki uzaklık 40.saniyeden itibaren gözle görülür biçimde açılmaktadır.



Şekil 6.1. Hareketsiz elektrotlarla gerçekleştirilen kısa süreli deneylerde potansiyel farkı- zaman ilişkisi

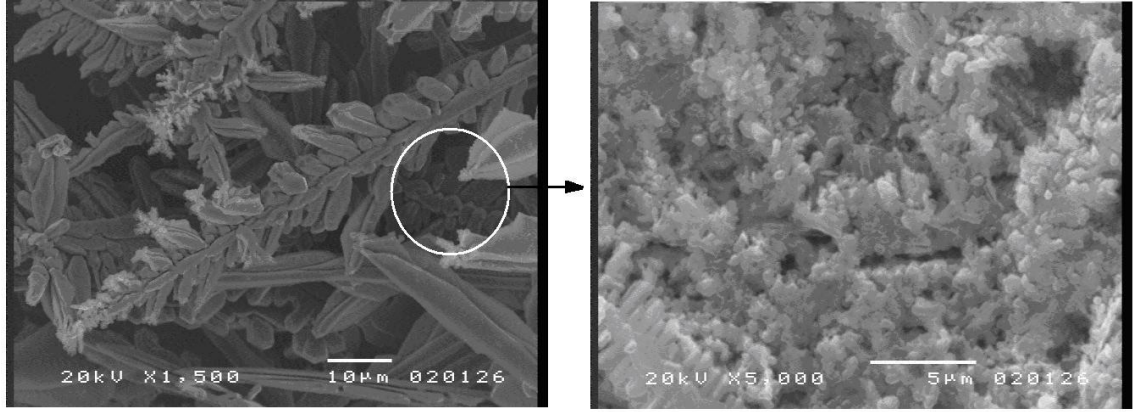


Şekil 6.2. 10 dakikalık deneyler sonucunda elde edilen ,elektrot bileşimi ve hızına bağlı olarak redüklenen Ag miktarlarının toplu sonuçlar grafiği

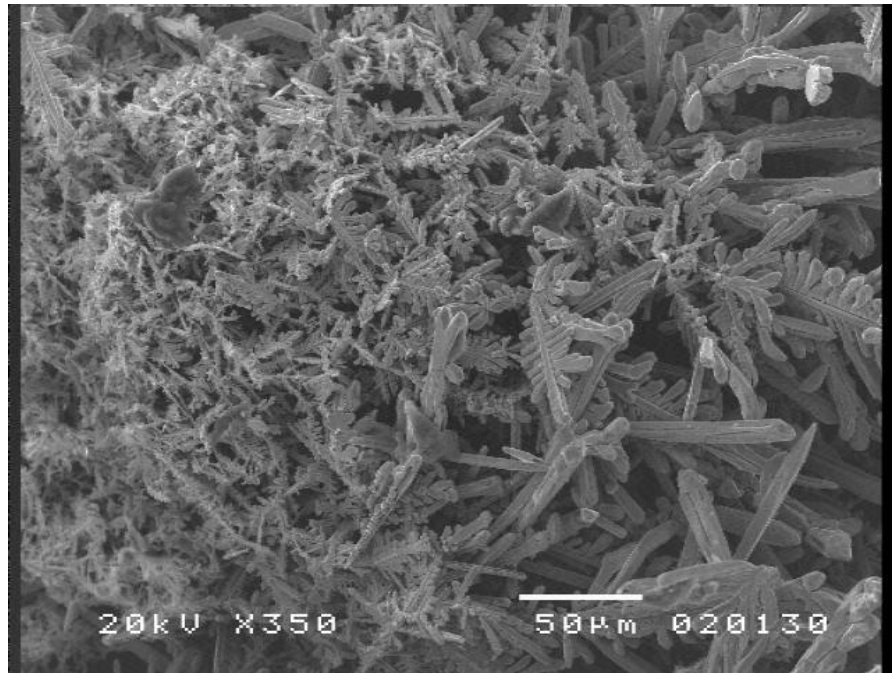
Şekil 6.2.'de görüldüğü gibi, çözelti ile elektrot arasındaki bağıl hareketten bağımsız olarak, elektrot bileşimindeki gümüş yüzdesinin artışı ile reaksiyon hızı düşmektedir. Bu düşüş %50'lik elektrotta çok belirgin olarak gözükmemektedir. Diğer taraftan, elektrodun döndürüldüğü kısa süreli deneylerde sementasyon hızı artmakta, ancak söz konusu artış, belirli bir düzen içinde ifade edilememektedir.

Kısa süreli (600 sn) sementasyon deneylerinde sementasyon verimi ilk 3 dakikadaki olağanüstü sementasyon hızı nedeniyle yüksek çıkmaktadır. Başka bir deyişle, ilk 3 dakikadaki reaksiyon hızına daha sonraki zamanlarda tekrar ulaşmak hemen hemen hiç mümkün olmamaktadır. Ancak, zaman açısından tümüyle rastlantısal olan tabaka kopmaları reaksiyona kısa süreli bir hızlanma kazandırabilmektedir. Potansiyel farkı-zaman grafiklerinde yaklaşık 3. dakikada görülen bükülme, primer sementasyon yoluyla sıkı yapılı ve hacimsel olarak bünyesinde en büyük gümüş ağırlığını barındıran yapıdır. Reaksiyon yüzeyinin sadece ara boşluklar bırakarak neredeyse tümüyle örtülmesinden sonra, gümüş kristalleşmesi ancak dendritler şeklinde gelişmekte, ve zaman zaman bu dendrit kolları üzerinde granüler yapıda sekonder sement gümüş de oluşabilmektedir.Şekil 6.3'te gümüş dendritleri ve dendritlerin

hemen altındaki kompakt tabaka , Şekil 6.4'te ise dendrit kolları üzerinde büyüyen ikincil cement gümüş yapısı gösterilmiştir.

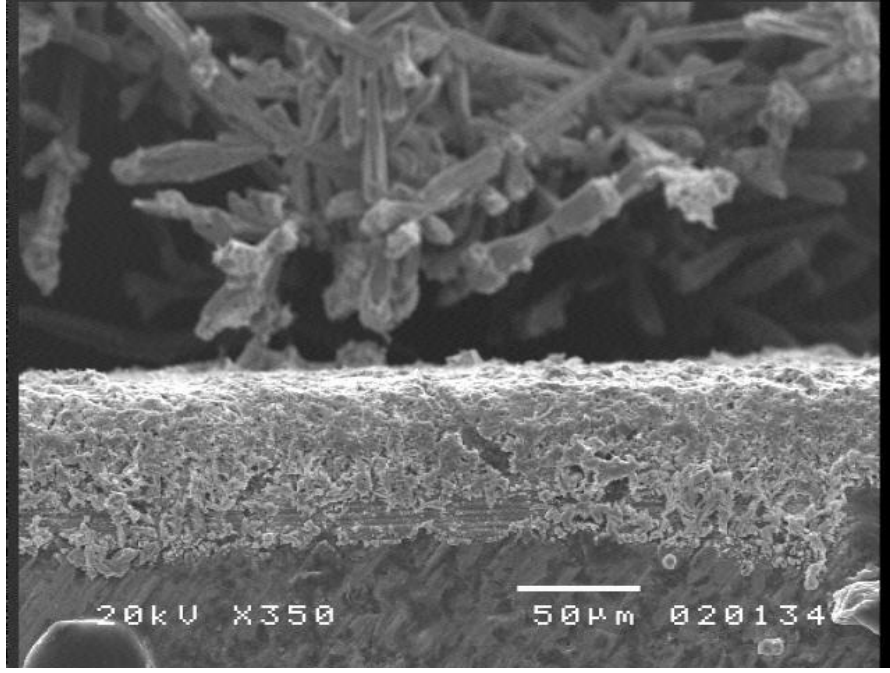


Şekil 6.3. Dendritik büyüme gösteren cement gümüş tabakası ve hemen altındaki kompakt yapı



Şekil 6.4. Dendrit kolları üzerinde gelişen ikincil cement gümüş

Daha önce açıklandığı gibi, ilk toplanan cement tabakası kompakt yapıda olmakta, gümüş dendritleri kompakt yapıya tutunarak büyümekte ve tabakaların rastlantısal olarak düşmesi ile yeni aktif yüzeyler açılmaktadır. Bu olay SEM ile görüntülenmiş ve kopan dendritler ile kompakt tabaka üzerinde kalan kökleri Şekil 6.5.'te gösterilmiştir.

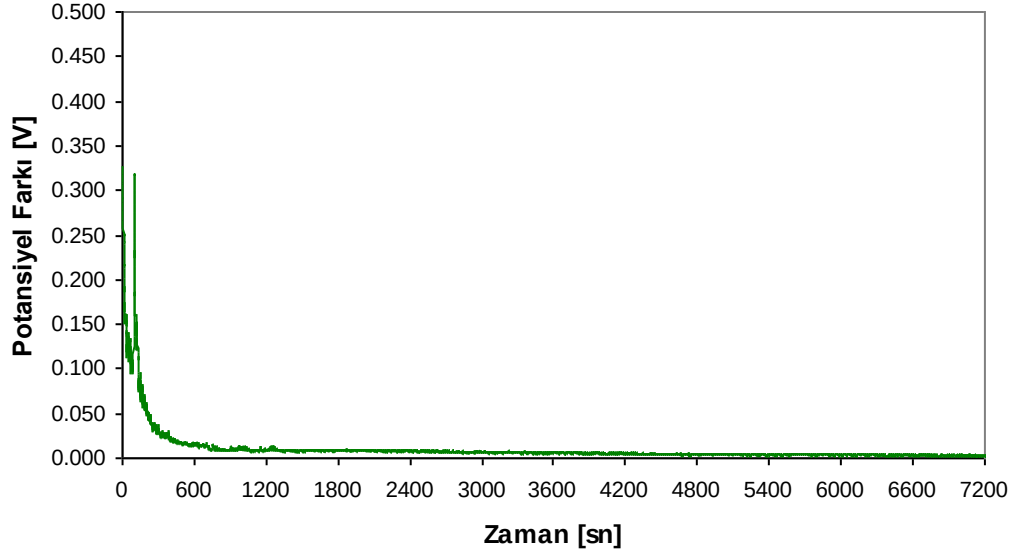


Şekil 6.5. Kompakt yapıdan ayrılan dendritlerin görünümü (x350)

6.2. Uzun Süreli Deneyler

Elektrodun, teflon kılıfın içinde hissedilebilir ölçüde girintili yüzey vermemesi için uzun süre deneyleri iki saat ile sınırlandırılmıştır. Uygulamada 2 saatlik sementasyon süreleri toz bakır kullanıldığında anlamlıdır. Masif bakır blokları, levha bakır veya yonga şeklindeki bakır kullanıldığında bu süre kesinlikle yetersizdir. Ancak, döner disk elektrodun hidrodinamik koşullarını bozmamak amacıyla seçilen 120 dakikalık süre reaksiyon hızının seyrini incelemek için yeterli olmuştur.

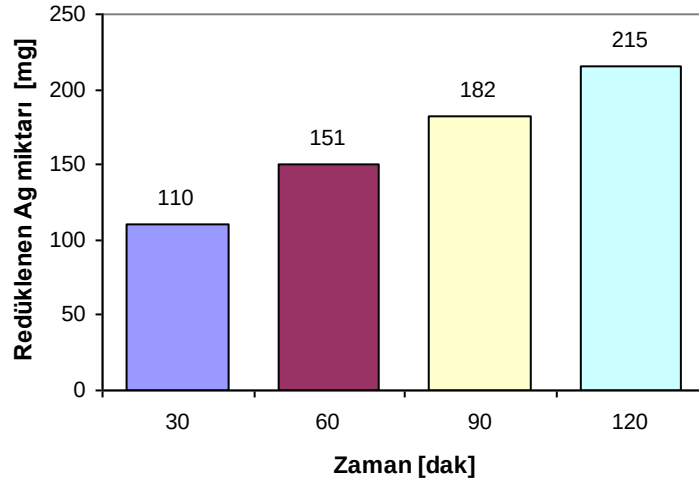
2 saatlik sementasyon deneyleri yapılırken potansiyel farkını algılayan veri toplayıcı her saniyede bir ölçüm alacak şekilde ayarlanmış ve grafikler 7200 ölçüm noktası ile çizilmiştir. Bu veriler tek bir diyagram üzerinde gösterilmeye çalışıldığında ilk 3 dakikadaki hızlı düşüş potansiyel farkı eksenine çakışmaktadır. 10 dakika içinde 400 mV'lardan 15 mV'lara kadar düşen potansiyel farkı eğrisi 2 saatin sonunda neredeyse yatay eksene geçecek duruma gelmektedir. Sözü edilen durum, Şekil 6.6'da %0.5 Ag içeren hareketsiz elektrot için net olarak görünmektedir.



Şekil 6.6. %0.5 Ag içeren hareketsiz elektrot için potansiyel farkı-zaman eğrisi

6.2.1. Hareketsiz elektrot deneyleri

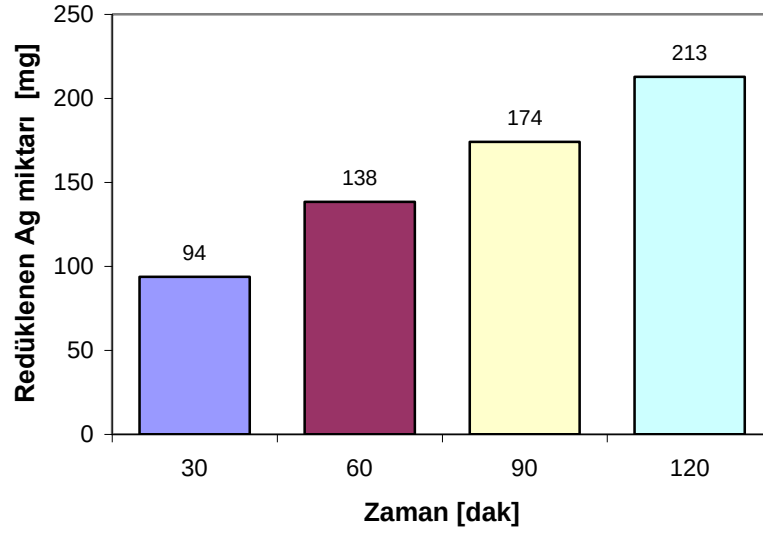
%0.5-5-10-50 Ag içeren elektrotlar döndürülmeksizin gerçekleştirilen uzun süreli deneylerde redüklenen Ag miktarları, (elektrot bileşimi ve devir sayısına bağlı olarak) grafiklerle gösterilmiştir.



Şekil 6.7. %0.5 Ag içeren hareketsiz elektrotla gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarları

Şekil 6.7.'ye göre, sementasyon hızı ilk 30 dakikada diğer 30 dakikalık periyotlara göre daha yüksek seyretmiş, 60. dakikada ilk periyoda göre %60 değerlerinde

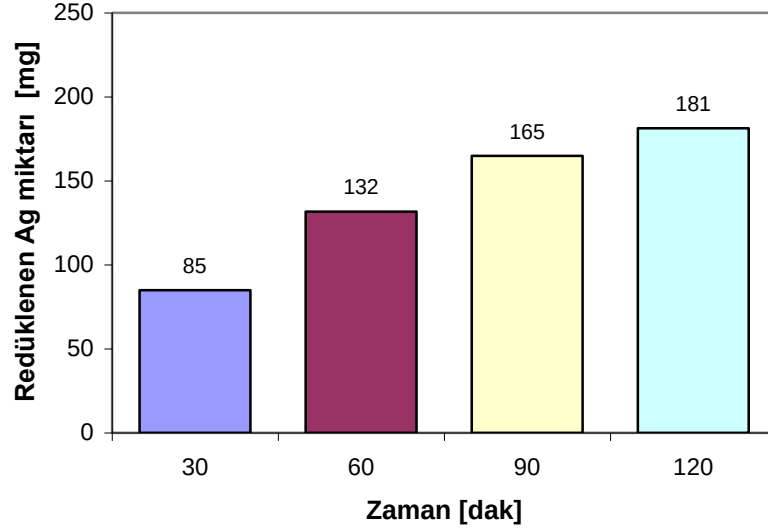
düşmüştür. 90-120. dakikalar sonunda ise reaksiyon hızındaki azalma ,ilk 30 dakikalık periyoda oranla,%70 değerlerinde seyretmektedir.



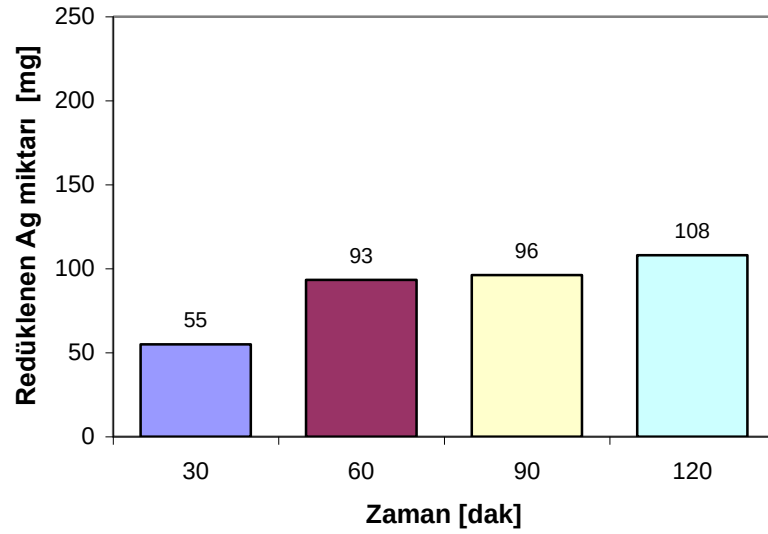
Şekil 6.8. %5 Ag içeren hareketsiz elektrotla gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı

Şekil 6.8.'de görüldüğü üzere, reaksiyon ilk 30 dakikada ulaştığı hıza diğer 30 dakikalık periyotlarda ulaşamamıştır. 60.dakika sonunda reaksiyon hızı ilk periyoda oranla % 55 azalmış, hızdaki bu azalma, 90.ve 120. dakikalarda %60 civarlarında olarak bulunmuştur.

Şekil 6.9'a göre, %0.5 ve %5 Ag içeren elektrotlarda olduğu gibi, reaksiyonun en hızlı olduğu zaman dilimi ilk 30 dakikadır. Reaksiyon hızında ilk 30 dakikaya oranla 60. dakikanın sonunda %45, 90. dakikanın sonunda %60, ve 120. dakikanın sonunda %80 değerlerinde azalma gözlemlenmiştir.



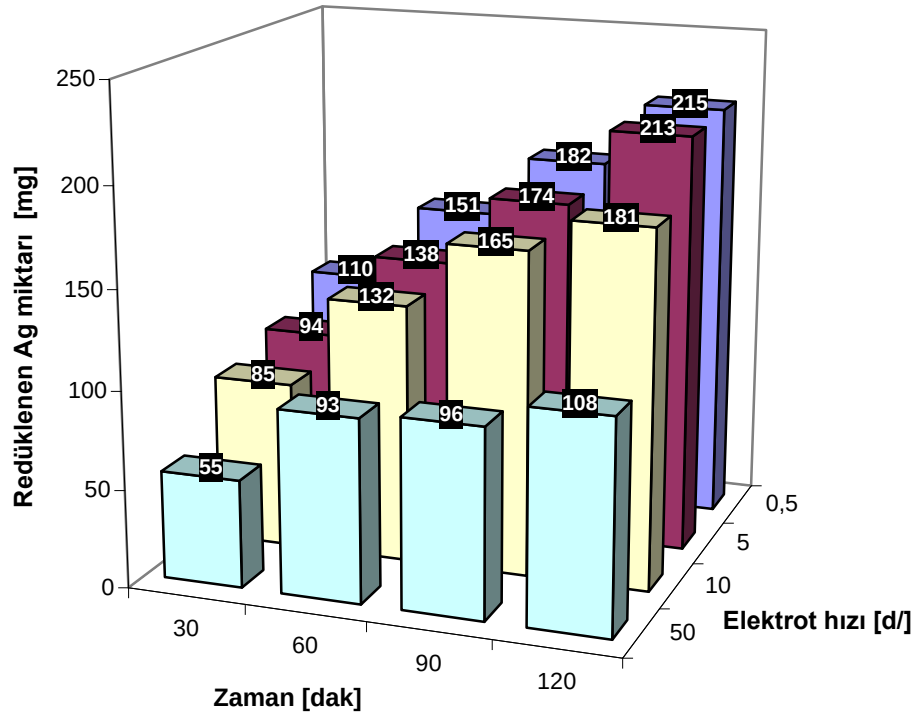
Şekil 6.9. %10 Ag içeren hareketsiz elektrotla gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı



Şekil 6.10. %50 Ag içeren hareketsiz elektrotla gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı

Şekil 6.10'da görüldüğü üzere, reaksiyon ilk 30 dakikada, diğer elektrotlarda olduğu gibi, en hızlı şekilde ilerlemiştir. 60.dakika sonunda reaksiyon hızı %30 oranında azalmıştır. Ancak, diğer elektrotlardan farklı olarak 60 ve 90. dakikalar arasında reaksiyon kilitlenmeye yüz tutmuştur. 90 ve 120. dakikalar arasındaki 30 dakikalık periyotta ise reaksiyon hızı ilk periyoda oranla %85 civarında düşmüş, kendisinden hemen önceki periyoda oranlandığında ise artmıştır. Bunun nedeni olarak 90.dakikadan sonra kalınlaşmış sement tabakasının düşmesiyle yeni yüzey açılması

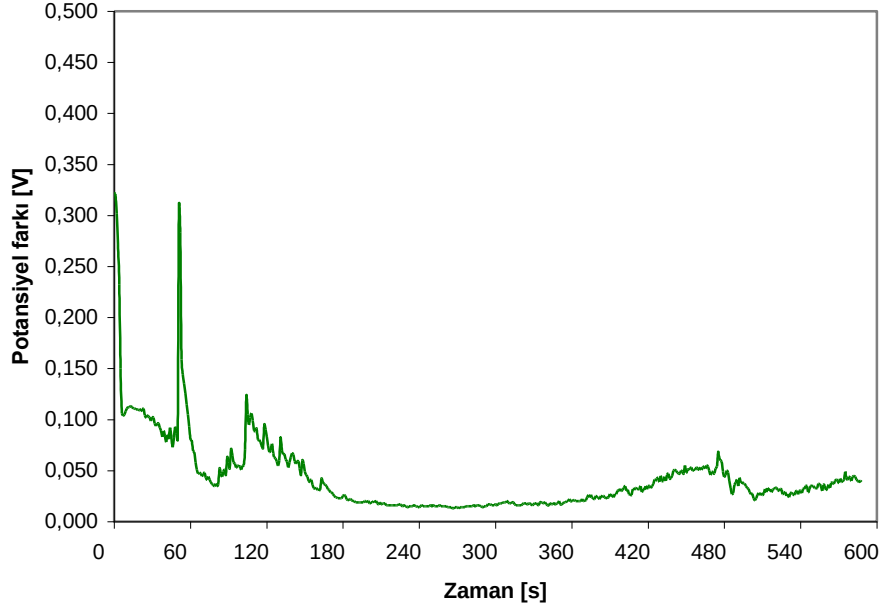
görülmektedir. Söz konusu olaya başka deney serilerinde de rastlanmış olup, sement tabakasının ne zaman kopacağı önceden görülemeyen, rastlantısal bir olgudur.



Şekil 6.11. %0.5-5-10-50 Ag içeren hareketsiz elektrotlarla gerçekleştirilen 2 saatlik deneyler sonunda redüklenen Ag miktarlarını gösteren toplu sonuçlar grafiği

Şekil 6.11'e göre, elektrot bileşimindeki gümüş içeriğinin artışı redüklenen gümüş miktarında belirgin bir azalma meydana getirmektedir. %10 Ag içeren elektroda kadar fark çok belirgin olmamaktadır. 2 saat sonunda, %0.5 Ag içeren elektrot ile %50 Ag içeren elektrotlar kıyaslandığında, redüklenen gümüş miktarının %50 azalması, (diğer periyotlarda da bu değer %40-50 arasındadır) sementasyon reaksiyonlarında bakır içindeki gümüş kirliliğinin %10 değerine kadar tolere edilebileceğinin göstergesidir.

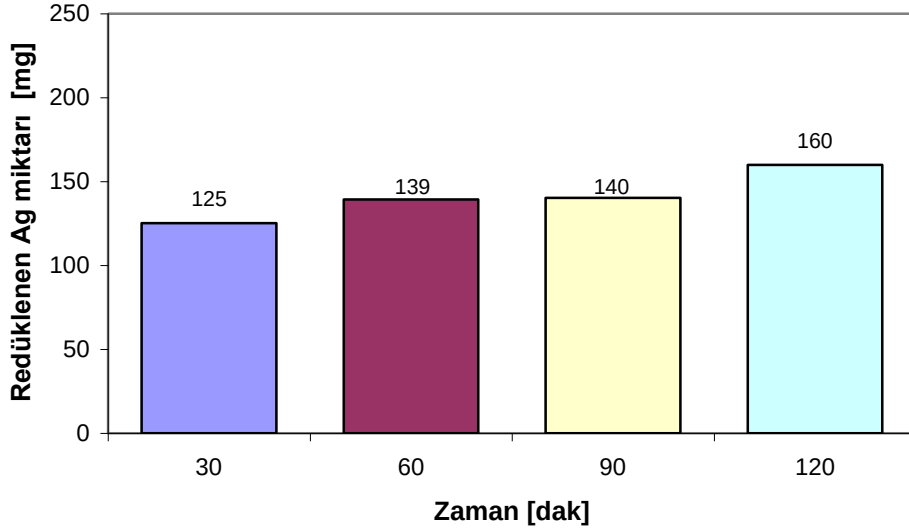
Hareketsiz elektrot yüzeyinde gerçekleştirilen uzun süre deneylerinde sement gümüşün blok halinde düştüğü ve yeni aktif yüzey açılmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Aynı olay döndürülen elektrotlarla yapılan kısa süre deneylerinde de görülmüştür. Şekil 6.12'deki yukarı doğru potansiyel piklerinin oluşmasının tek nedeni de budur.



Şekil 6.12. 500 d/d hızla dönen % 5 Ag içerikli elektroda ait potansiyel farkı zaman eğrisi

6.2.2. Döner disk elektrot deneyleri (500 devir/dak)

%0.5-5-10-50 Ag içeren elektrotlarla, 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen uzun süreli deneylerde redüklenen Ag miktarları grafiklerle gösterilmiştir.

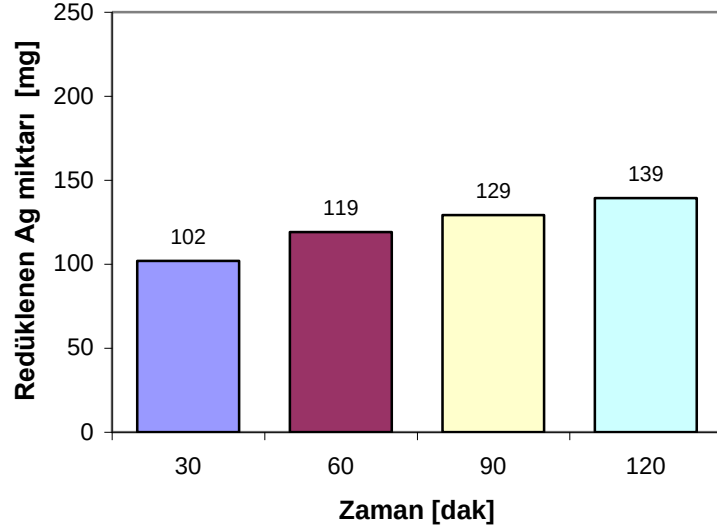


Şekil 6.13. %0.5 Ag içeren elektrotla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı

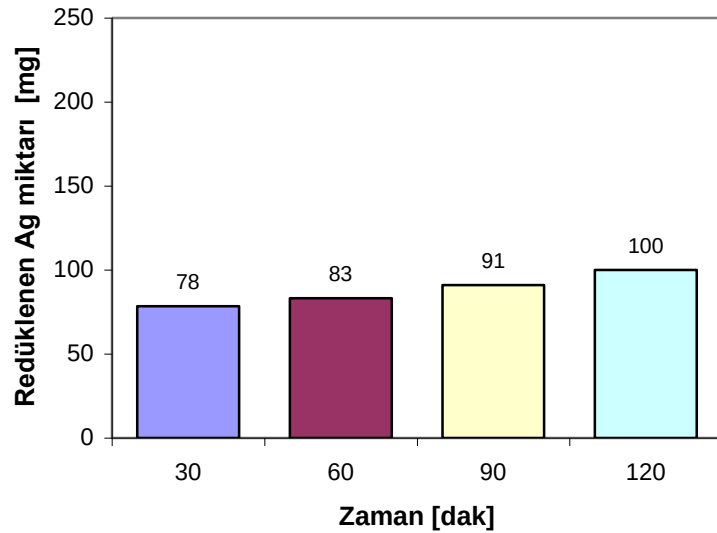
Şekil 6.13'e göre, hareketsiz elektrotlarla yapılan deneylere paralel olarak reaksiyon hızının en yüksek olduğu periyot ilk 30 dakikadır. 30-60.dakikalar arasında hızda,

%90 oranında azalma gözlemlenirken, 60-90. dakikalar arasında bu azalma oranı sabit kalmış, son 30 dakikalık zaman diliminde ise en hızlı olduğu ilk 30 dakikaya oranla %80 civarında azalmıştır.

Şekil 6.14'te, reaksiyonun en hızlı gerçekleştiği periyodun ilk 30 dakika olduğu ,bununla beraber, 30-60.dakikalar arasında reaksiyon hızında %85'lik ,60-90.ve 90-120. dakikalar arasında %90'luk azalma olduğu görünmektedir

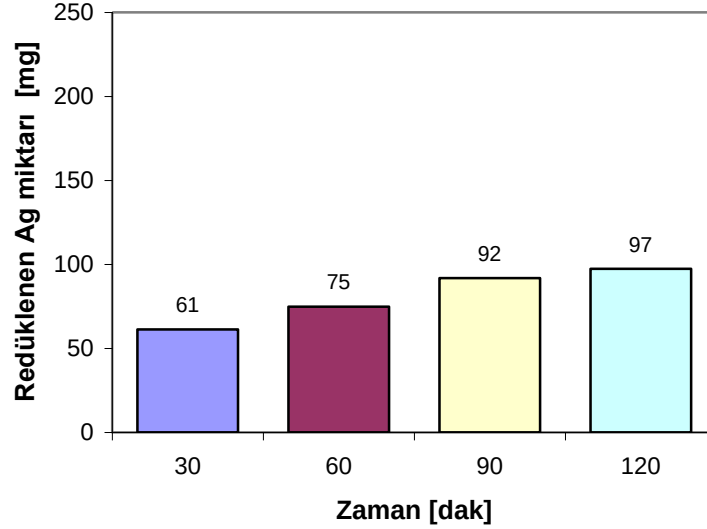


Şekil 6.14. %5 Ag içeren elektrotla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı



Şekil 6.15. %10 Ag içeren elektrotla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı

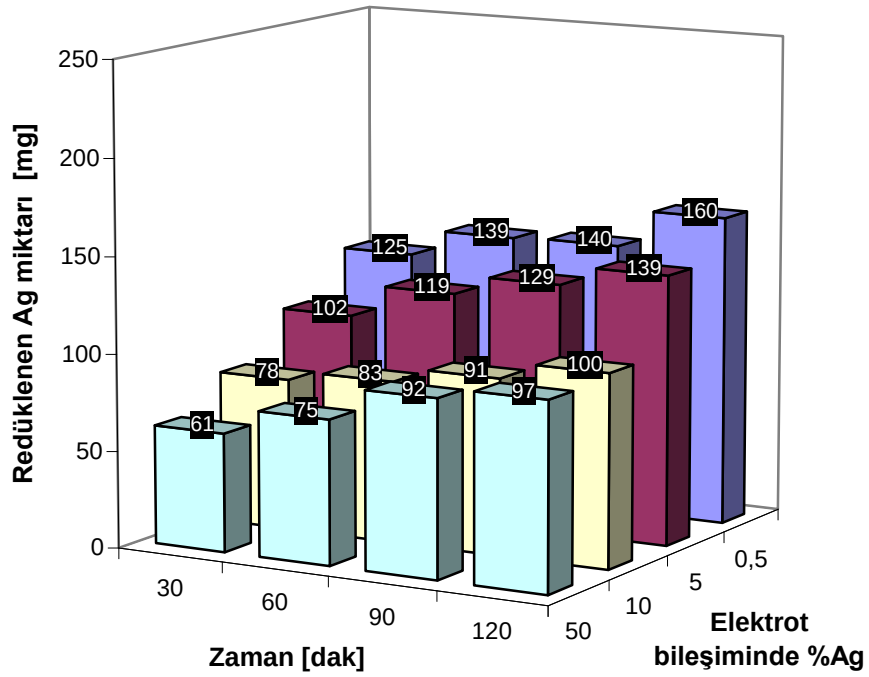
Şekil 6.15'te görüldüğü üzere, reaksiyon hızı 60.ve 90. dakikalarda ilk 30dakikanın sonuna oranla %95 civarında düşmüş ve son 30 dakikalık dilimde hızdaki azalma %90 değerlerinde seyretmiştir.



Şekil 6.16. %50 Ag içeren elektrotla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saat süreli deneyde zamana bağlı olarak redüklenen gümüş miktarı

Şekil 6.16'ya göre, reaksiyon hızı, 30-60. dakikalar arasında en hızlı olduğu ilk periyoda oranla %80 azalmış, 90. ve 120. dakikaların sonunda ise hızdaki azalma %90'lara kadar çıkmıştır.

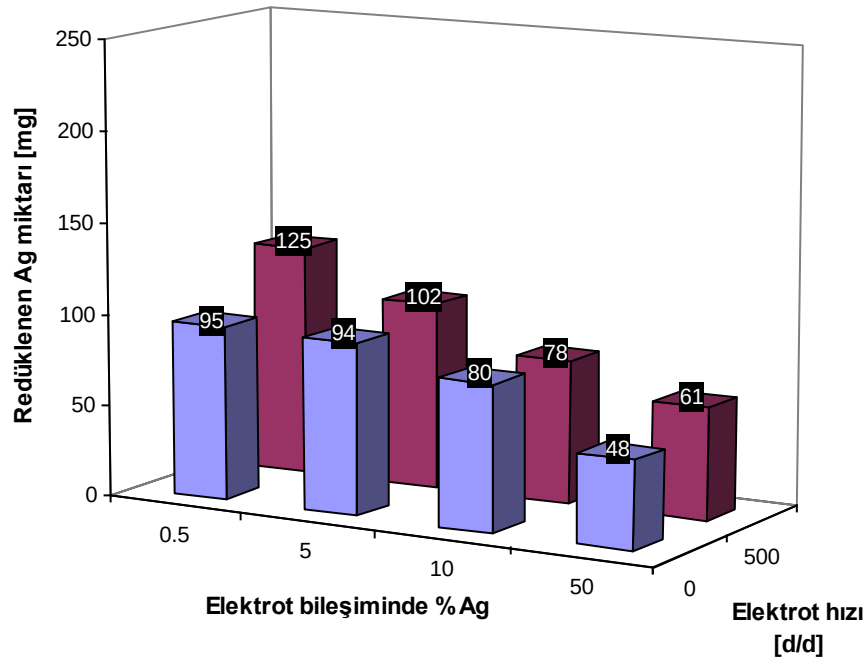
Şekil 6.17'de gösterilen toplu sonuçlar grafiğine göre, %0.5-5-10-50 Ag içeren elektrotlarla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saatlik deneyler sonunda redüklenen Ag miktarı zamana bağlı olarak azalarak artmakta, başka bir deyişle, reaksiyon azalan bir hızla ilerlemektedir. Bununla beraber, aynı kısa süreli deneylerde olduğu gibi elektrot bileşimindeki gümüş miktarı arttıkça reaksiyon hızı düşmektedir.



Şekil 6.17. %0.5-5-10-50 Ag içeren elektrotlarla 500 devir/dakika hızda gerçekleştirilen 2 saatlik deneyler sonunda redüklenen Ag miktarlarını gösteren toplu sonuçlar grafiği

6.2.2.1. Uzun süreli deneylerde konveksiyonun etkisi

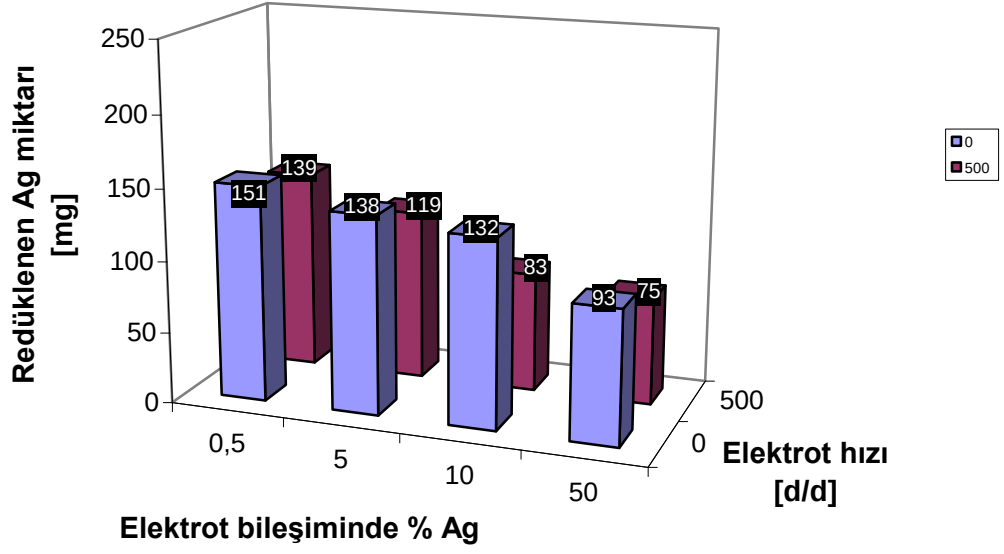
Uzun süreli (2 saatlik) deneyler, daha önce de belirtildiği gibi, 0.5-5-10-50 Ag içeren elektrotlarla 0 ve 500 devir/dakika hızlarda gerçekleştirilmiştir. 30,60,90 ve 120. dakikalarda, devir sayısına ve elektrot bileşimine bağlı olarak çözeltiden redüklenen gümüş miktarları, Şekil 6.18,6.19,6.20,6.21’de verilmiş ve sonuçları tartışılmıştır.



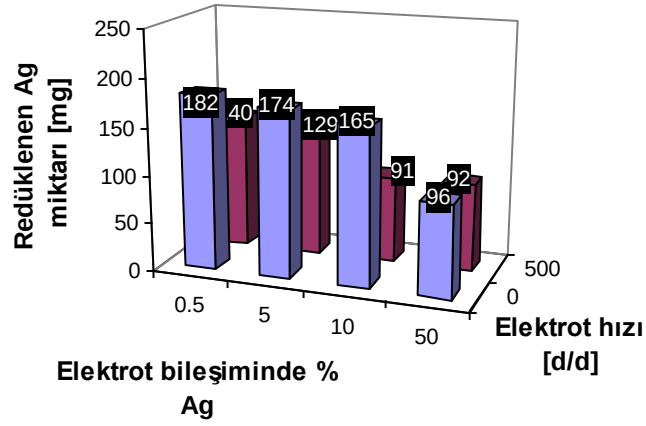
Şekil 6.18. 30. dakika sonunda elektrot bileşimi ve devir sayılarına bağlı olarak redüklenen Ag miktarları

Şekil 6.18’de görüldüğü üzere, ilk 30 dakikalık zaman dilimi içinde duran elektrotlar ve dönen elektrotların yüzeyinde gelişen reaksiyonlarda konveksiyona bağlı belirgin bir korelasyon ortaya çıkmamıştır. Bakır sementatör içinde bulunan gümüş miktarından bağımsız olarak reaksiyon hızlarında açıklanamayan değişmeler ortaya çıkmıştır. Örneğin %0.5,%5 ve %50 Ag içeren elektrotlarda hareket olumlu etki gösterirken, %10 Ag içeren elektrotta sementasyon veriminin düştüğü görülmektedir. Buna karşılık, sementatör içindeki gümüş oranı artışının, hareketten bağımsız olarak, reaksiyon hızı düşüşüne yol açtığı net olarak anlaşılmaktadır.

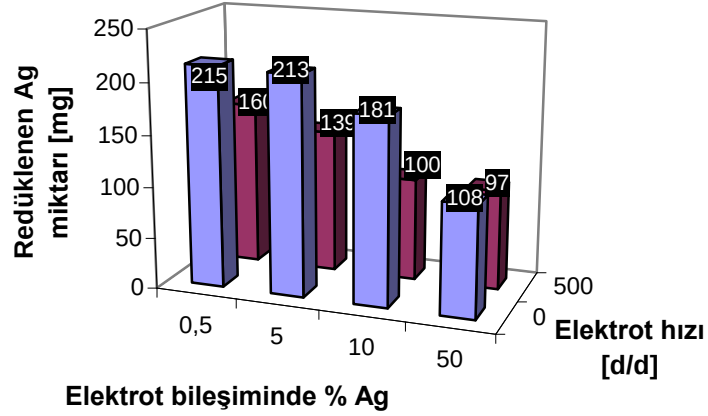
Şekil 6.19’da, 60. dakikada tüm elektrotlar için konveksiyonun hız artırıcı etkisinin ortadan kalktığı ,hatta reaksiyon hızı üzerinde ters etki yaptığı görülmektedir.



Şekil 6.19.:60. dakika sonunda elektrot bileşimi ve devir sayılarına bağlı olarak redüklenen Ag miktarları



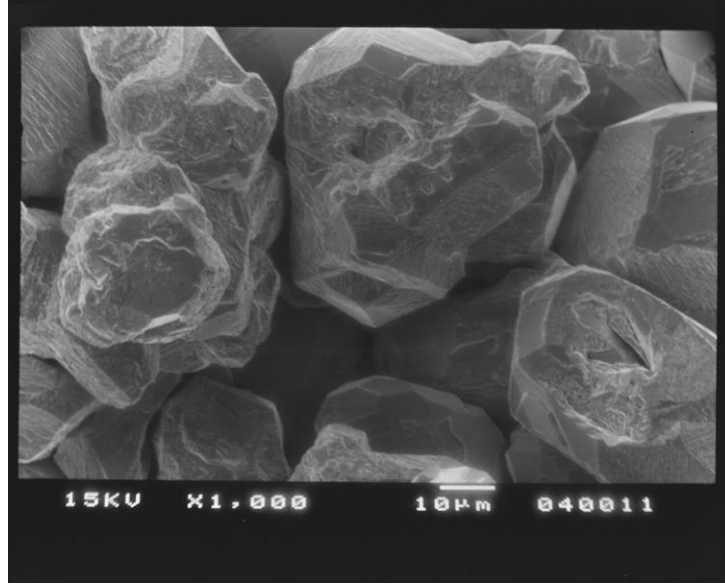
Şekil 6.20. 90. dakika sonunda elektrot bileşimi ve devir sayılarına bağlı olarak redüklenen Ag miktarları



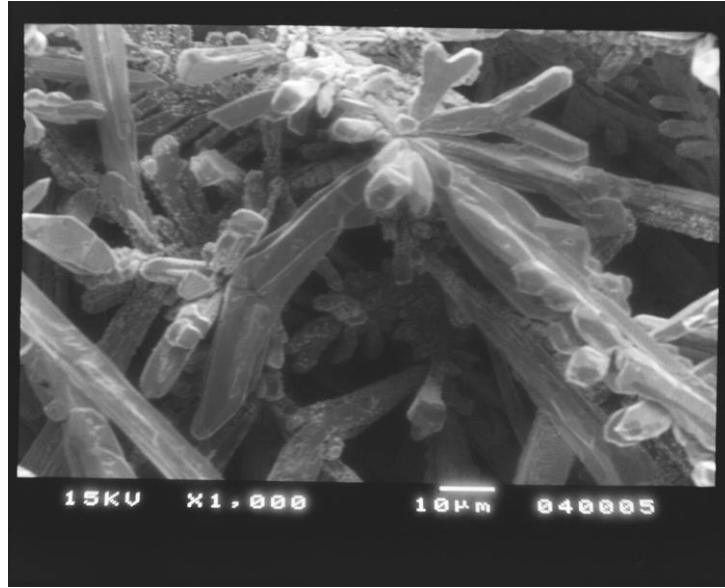
Şekil 6.21. 120.dakika sonunda elektrot bileşimi ve devir sayılarına bağlı olarak redüklenen Ag miktarları

Şekil 6.20 ve Şekil 6.21’de, 90. ve 120. dakikalarda da elektrot ile çözelti arasındaki bağıl hareketin tüm elektrotlar için reaksiyon hızını artırmadığı, tam tersi belirgin farklarla azalttığı görülmektedir.

Reaksiyonun 30. dakikasından itibaren sementasyon hızının tüm elektrotlar için azalması,(hareketsiz elektrotla yapılan deneylere göre) artan konveksiyon nedeniyle reaksiyon yüzeyine her an çok miktarda gümüş iyonu transfer edilmesi ve bunların kısa-dendritik veya küresel formda çok kompakt bir yapı oluşturmasıyla açıklanabilir. Çözelti ile elektrot arasındaki bağıl hareket kütle transferini kolaylaştırmakta ve kolaylaşan kütle transferi nükleasyonu artırmaktadır. Nükleasyon fazlaştıkça bakır yüzeyindeki boşlukları giderek azaltan, yığılma yoğunluğu yüksek gümüş kristalleri oluşmaktadır. Hareketsiz elektrot yüzeyinde ise ,primer sement tabakası daha gevşek yapıda gümüş dendritlerinden meydana gelmektedir. Şekil 6.22. ve Şekil 6.23.’te söz konusu yapılar belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 6.22. %0.5 Ag içeren elektrot yüzeyindeki kompakt primer sement tabakası - 1000d/d (x1000)

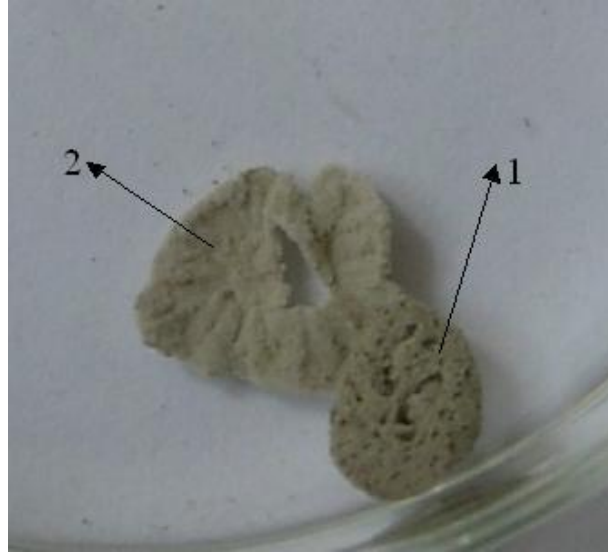


Şekil 6.23. %0.5 Ag içeren elektrot yüzeyindeki gümüş dendritleri -hareketsiz elektrot (x1000)

6.3.Tüm Deneyler İçin Ortak Bir Gözlem

Bakır yüzeyinden ayrılarak çözelti içine düşen sement gümüş topaklarının metalik bakıra temas eden yüzeylerinin daha koyu renkli (kurşuni-kızıl) renkli olduğu pek çok deneyde sıkça izlenmiştir. Bu bağlamdaki önemli gözlemlerden biri de, bu renk koyuluğunun belirli bir süre sonra (sement gümüş topağının 10-30 dakika çözelti içinde beklemesi sonucunda) kaybolmasıdır. Gümüş tozunun çözelti dışına alındıktan ve kurutulduktan kısa bir süre sonra yüzeysel olarak oksitleneceği ve ilk temas

katmanının dağılmadan korunamayacağı gerçeğinden hareketle elektron mikroskobisi ile analize gidilmemiştir. Söz konusu renk koyuluğunun sementatör metalden (bakırdan) kaynaklandığı düşüncesi, gümüş nitrat çözeltisi ile temas sonucunda görülen renk açılmasıyla da desteklenmektedir. Şekil 6.24'te bu çalışmada fotoğraflanan renk açılması gösterilmiştir. Resimde 1 numara ile ifade edilen sement tabakası reaksiyon henüz kopmuş ve koyu renklidir. 2 numara ise gümüş nitrat çözeltisi içinde durarak, rengindeki koyuluğu kaybetmiş sement tabakasıdır.



Şekil 6.24. AgNO_3 çözeltisi içinde beklemiş ve henüz kopmuş iki sement tabakası

Bakırdan kaynaklandığı düşünülen renk koyuluğu, daha önceki bir çalışmada da görülmektedir. Öyle ki, bakır küreler kullanılarak gerçekleştirilen sementasyon sonrasında küreler üzerindeki sement tabakası kırıldığında, küre yüzeyinin hemen üzerinde kalan kısmın rengindeki farklılık Şekil 6.25.'te net olarak görülmektedir.



Şekil 6.25. Sement tabakasının iç ve dış yüzeyleri [25]

Sementatör ile sement metalin temas ettiği yüzeyde daha ince gümüş kristallerinin mevcut olduğu hem literatürden hem de elektron mikroskobu fotoğraflarından bilinmektedir. İnce gümüş kristalleri arasında bakır tanelerinin bulunmasının başlıca iki nedeni olabilir :

- a) İlk gümüş kristalleri oluşmaya başladığında bakır yüzeyi ile çözelti arasındaki kütle ve şarj transferi önemli ölçüde yavaşlamaktadır. Çözeltiye geçen ilk bakır iyonları, porlar içindeki engellenmiş konveksiyon nedeniyle metalik bakır ile yoğun temas halinde kalıp, ($\text{Cu}^0_{(e)}$: elektrot bakırı)



reaksiyonu uyarınca (+1) değerlikli bakır iyonlarına dönüşme şansı bulabilir. Nitratlı ortamda Cu^{2+} iyonlarıyla belirli bir dengede bulunan Cu^+ iyonlarının konsantrasyonu, dengenin izin verdiği oranı aştığında disproporsiyonlaşma reaksiyonu devreye girer. Bu denge oranı, örneğin sülfatlı ortamda $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-6}$ 'dır. [1] ($\text{Cu}^0_{(d)}$: disproporsiyonlaşma bakırı)



İnce toz olarak ayrılan disproporsiyonlaşma bakırı bir yandan oluşurken, diğer yandan da sementatör olarak çözünüp, dinamik bir denge kurar. Bu bakır tanecikleri bakır elektrotla temasın kesilmesi sonucu gümüş iyonlarına karşı çözünüp, tümüyle iyonlaşabilmektedir.

- b) Pek çok kimyasal reaksiyon gibi sementasyon olayı da tercihli olarak sementatör yüzeyindeki hata noktalarından (tane sınırlar gibi aktif uçlardan) başlar. Sementatör bakır kütlesi yüzeyindeki bir bakır tanesi üzerinse sement gümüş kristali oluştuğunda, bu kristalin oturduğu bakır yüzeyi reaksiyon adına kayıp bir yüzey parçasıdır, ve sementasyon olayı gümüş kristalleri arasındaki açık porların en dibinde, yani henüz gümüş kristali oturmamış yüzeylerde devam eder. Böylece, üzerine gümüş kristali oturmuş bir bakır alanının ancak kenarlarında kütle transferi devam eder, taa ki söz konusu bakır taneciğinin altı oyulup, bakır matriksinden ayrılmasına kadar..Bakırın tüm reaksiyon yüzeyi dikkate alındığında sement gümüşün alt yüzeyinde çok sayıda serbest metalik bakır partikülünün bulunması çok doğaldır. Bakır kütlesi ile temasın kesilmesi sonucu, aynı doğrallıkla serbest bakır tümüyle çözeltiye geçerken gözle görünür bir renk değişimi izlenir.

6.4. Sistemdeki Muhtemel Deney Hatalarının Kaynakları

Sistemdeki olası deney hataları, aşağıdaki nedenlere bağlanabilir :

➤ Elektrot homojenliği

Elektrot olarak kullanılan, döküm yoluyla üretilmiş Cu-Ag alaşımları her deneyde aynı davranışı göstermemiştir. Her bir deney sonrasında, zımparalandıktan sonra kullanılan yüzeylerdeki Cu, Ag atomlarının farklılıklar gösterdiği düşünülmektedir(farklı yüzey dağılımı). Başka bir deyişle, alaşım külçelerinin 100% homojen olduğunun söylenmesi mümkün değildir.

➤ Salgılı dönüş

Tez çalışması için tasarlanmış çelik mil-teflon sisteminde yüksek devirlerde zaman zaman salgılı dönüş olduğundan şüphe edilmektedir. Sistemde herhangi bir kontrol mekanizması bulunmayıp, “gözle” yapılan kontroller her zaman doğru sonucu vermemiştir. Salgısız dönüş, ancak TACUSSEL hücresinin kullanılması ile mümkün olmaktadır.

➤ Analitik ölçüm hataları

Çözeltilerin AAS’ ne gönderilmek üzere hazırlanması ve/veya analizler sırasında ölçüm hataları olabilmektedir. Bunun yanında, çözeltideki Ag^+

iyonları yerine Cu^{2+} iyonlarının analiz edilmesi ile olası Cl^- iyonlarının etkisinin elimine edilmiş olması, analizlerde güven faktörünün artışına neden olmuştur.

7. GENEL SONUÇLAR

1. Bakır sementatör içinde bulunan (alaşım veya codeposition) halindeki gümüş sementasyon hızını düşürmektedir. Hızdaki bu azalma, [%0Ag]_{Cu}'ten [%10Ag]_{Cu}'e kadar yavaş seyretmekte, [%10Ag]_{Cu}'den sonra ise aniden artmaktadır. Bu olgu hem hareketsiz sementasyonda hem de disk elektrodun değişik devir hızlarıyla döndürüldüğü reaksiyonlarda izlenmektedir.
2. Sementatör elektrot ile çözelti arasındaki bağıl hareketin (konveksiyon) artması sementasyon hızını ilk dakikalarda artırmaktadır. Ancak, reaksiyonun 30. dakikasından itibaren, farklı bileşimlerdeki tüm elektrotlar için geçerli olmak üzere, artan devir sayısı ile sementasyon hızı (hareketsiz elektrot kullanılarak gerçekleştirilen deneylerle kıyaslandığında) azalmaktadır. Bunun nedeni elektron mikroskobu resimlerinde de görülebileceği gibi, artan konveksiyon nedeniyle reaksiyon yüzeyine her an çok miktarda gümüş iyonu transfer edilmesi ve bunların kısa-dendritik veya küresel formda çok kompakt bir yapı oluşturmasıdır. Kolaylaştırılan kütle transferi nükleasyonu artırmakta ve bakır yüzeyindeki boşlukları giderek azaltan gümüş kristallerinin oluşmasına yol açmaktadır. Özetle, toz yerine levha bakır kullanılan gümüş sementasyonlarında işlem süresini kısaltmak (reaksiyonu hızlandırmak) için çözeltinin hareketlendirilmesi veya sementatör metale döndürme ya da öteleme gibi hareket verilmesi yararsızdır. Uygulanan konveksiyon sement gümüşü bakır yüzeyinden koparacak tarz ve şiddette bir mekanik etki sağlamadıkça, karıştırmanın yarardan çok zararı vardır. Daha önce yapılmış bir çalışmada [25] (Bakınız Şekil 6.25) bağıl hareketin ancak titreşim şeklinde verilmesinin yararlı olacağı saptanmıştır.
3. Asidik (pH=1.5-2) gümüş nitrat çözeltilerinde metalik saf gümüş referans elektrodu ile ,gümüşlü/gümüşsüz sementatör bakır elektrotlar arasındaki potansiyel farkı başlangıçtaki 400 mV'lardan 10-20 mV'a kadar saniyelerle ölçülecek zaman dilimi içinde düşmekte, buna karşılık reaksiyon yüzeyi ile referans elektrot arasındaki giderek küçülen bu potansiyel farkına rağmen

sementasyon reaksiyonu hala devam etmektedir. Başarılı bir sementasyon için sement ile sementatör arasında bulunması gereken 150 mV'luk potansiyel farkının [1] çok altında bile yer değiştirme reaksiyonunun ihmal edilebilecek ölçüde bir hız kaybıyla sürmesi, elektro kimyasal olarak açıklanması pek kolay olmayan bir olgu gibi görünmektedir. Bakır yüzeyinde ilk gümüş kristalleri toplandığında saf gümüş referans elektroda göre ölçülen potansiyel her ne kadar bir karışım potansiyeli (mixpotential) ise de sement tabakasının (birkaç mm kalınlığa ulaştıktan sonra) sementatör yüzeyinde bıraktığı boşluk, potansiyel değerleri orantılandığında 25/450 gibi bir orandır. Bu demektir ki, çıplak kalan bakır yüzeyi, başlangıç yüzeyinin 1/15-1/20'si kadardır. Ancak buradaki en ilginç noktalardan biri de potansiyel farkının hiçbir zaman (0) mV'a düşmeyişidir; başka bir deyişle bakır yüzeyinin asla tam olarak kapanmamasıdır. Bunu sağlayan etkinin ne olduğu ise taranan literatürde bulunamadığı gibi, bu çalışmada da açıklanamamış ve metalurjik proseslerin en kolaylarından sayılan sementasyon işleminin anlaşılabilmesi için çok sayıda temel elektro kimyasal araştırma gerektiği kanısı ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Pawlek, F.**, 1983. Metalhüttenkunde, Walter de Gruyter, Berlin-New York.
- [2] **Gürmen, S., Timur, S., Duman, İ.**, 1997. "Soy metal alaşımlarının elektrolitik ayrımı", 9. *Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 11-15 Haziran, s. 1009-1013.
- [3] **Bor, F. Y.**, 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İTÜ Matbaası, İstanbul.
- [4] **Rose, T. K., Newman, W. A. C.**, 1986. The Metallurgy of Gold, 7th edition, Met-Chem. Research Inc., Colorado.
- [5] **Ertürk, S.**, 2004. Dore Metal Alaşımlarındaki Altın Oranının Anodik Çözünme Koşullarına ve Altın Tozunun Kimyasal Safiyetine Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] **Kalkavan, M. Ç.**, 1996. Altın Üretimine Genel Bakış, *Bitirme Tezi*, İTÜ Metalurji-Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [7] **Manziek L. (ed.)**, 1990. Precious Metals Recovery and Refining, Historical Publications, Texas.
- [8] **Lueger**, 1963. Lexikon der Hüttentechnik, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart
- [9] Ullmanns Encyclopedia der Technischen Chemie, Band 12, 1974, Verlag Chemie Weinheim.
- [10] **Engelhardt, V.**, 1932. Handbuch der technischen Elektrochemie, Akademie Verlagsges, Band I, Tl.2, Leipzig.
- [11] **Eger, G.**, 1929. Das Scheiden der Edelmetalle durch Elektrolyse, Knapp-Verlag, Halle.
- [12] **Tafel, V.**, 1951. Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufgabe, Leipzig.

- [13] **Çetinkaya,Ö.**, 2002. Nitratlı Çözeltilerden Gümüş Geri Kazanımında Sementasyon Koşullarının Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Habashi,F.**, 1997. “Handbook of Extractive Metallurgy”, Wiley – VCH, New York
- [15] **Prior, A.**, 1998. High Performance Silver Electrolysis with Integrated Electrolyte Treatment, *Proceeding of the 22nd International Precious Metals Conference*, Toronto, Ontario, Canada, June, pp.163-172.
- [16] **Duman, İ.**, 2004. Kişisel görüşme.
- [17] **Allgemeine** Şirket Tanıtım Kitapçığı
- [18] **Forker, W.**, 1966. Elektrochemische Kinetik, Akademie-Verlag, Berlin.
- [19] **Prentice, G.**, 1991. Electrochemical Engineering Principles, Prentice-Hall Int.,Inc., Singapore.
- [20] **Rieger, P. H.**, 1987. Electrochemistry, Prentice-Hall Int., Inc., USA.
- [21] **Sulka, G. D., Jaskula, M.**; 2005. “Influence of the sulphuric acid concentration on the kinetics and mechanism of silver ion cementation on copper”, *Hydrometallurgy*, **77**,131-137
- [22] **Sulka, G. D., Jaskula, M.**,2004, Study of the mechanism of silver ions cementation onto copper from acidic sulphate solutions and the morphology of the silver deposit, *Hydrometallurgy*, **72**, Issues 1-2, February 2004, 93-110
- [23] **Sulka, G. D., Jaskula, M.**,2003, Study of the kinetics of silver ions cementation onto copper from sulphuric acid solution, *Hydrometallurgy*, **70**, 185-196
- [24] **Sulka, G. D., Jaskula, M.**, 2002. Study of the kinetics of the cementation of silver ions onto copper in a rotating cylinder system from acidic sulphate solutions, *Hydrometallurgy*, **64**, 13-33.
- [25] **Ertürk, S.**, 2002. “Yüksek gümüşlü çözeltilerden elektroliz alternatifi olarak sementasyon”, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Metalurji-Kimya Fakültesi, İstanbul

- [26] **Timur S., Çetinkaya Ö., Orhan G., Ertürk S.**, “Investigating the Silver Cementation from Nitrate Solutions by Copper in Forced Convection Systems”, *Minerals and Metallurgical Processing Journal* (Kabul edildi)
- [27] **Monk, P.**, 2001. Fundamentals of Electro Analytical Chemistry, Chi Chester ; New York
- [28] **Hamann, Vieltsch**, 1981. Elektrochemie 2, Verlag Chemie, Weinheim
- [29] **Kirk – Othmer**, 1954. “Encyclopedia of Chemical Technology”, , The Interscience Encyclopedia Inc, New York

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul'da doğan Deniz ÖNGEL, Cağaloğlu Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra, 1997 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Bölümünde lisans eğitime başlamış, ve mezuniyet sonrasında Malzeme Mühendisliği programında yüksek lisans eğitime kabul edilmiştir. Deniz ÖNGEL, ileri derecede almanca ve ingilizce bilmektedir.