İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK AKIM YOĞUNLUKLARINDA BAKIR RAFİNASYON ELEKTROLİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Burak AKSOYLU

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı: Üretim Metalurjisi

Mayıs 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK AKIM YOĞUNLUKLARINDA BAKIR RAFİNASYON ELEKTROLİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Burak AKSOYLU
(506001313)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. İsmail DUMAN (İ.T.Ü)
Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU (İ.Ü)

Mayıs 2003

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince benden sürekli desteğini esirgemeyen; uzun deneylerim sırasında gece yarıları telefonla, bazen ani baskınlarla laboratuvara gelip bilgilerimi ve moralimi tazelememe ayrıca güç toplamama yardımcı olan danışman hocam sayın Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma disiplinine, bilgi birikimine ve işine olan aşkına hayran olduğum, geceler boyunca uykusuz süren gerek atölye çalışmalarımızda gerekse laboratuvar çalışmalarımızda sadece tez konusunda değil her konuda çok şey öğrendiğim sayın hocam Prof. Dr. İsmail DUMAN'a teşekkür edebilmekten mutluluk duyarım.

Bana lisans döneminden itibaren ağabeylik yapan her konuda desteğini esirgemeyen ömür boyu hem ağabeyim hem de hocam olarak kalacak sayın Doç.Dr. Servet TİMUR'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmamı tamamlamamda manevi destek ve bilgileri ile bana yardımcı olan ağabeylerim Dr. Sebahattin GÜRMEN'e, Dr. Gökhan ORHAN'a ve Araş.Gör. Yük.Müh. Mesut EMRE ile her konuda desteğini esirgemeyen Araş.Gör. Yük. Müh. Aybars GÜVEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Uykusuz geçen gecelerde gerek sohbeti ile gerekse gösterdiği kardeşten öte yakınlıktan ve tüm desteğinden ötürü Araş. Gör. Selim ERTÜRK'e sonsuz teşekkürler. Hoş sohbetlerini ve moral desteklerini esirgemeyen Laboratuvar 103 çalışanlarına ve benim gibi tez aşamasında olan can dostum Met. Müh. Murat ALTINTEPE'ye her konuda teşekkür ederim.

Deney hücremin yapım aşamasında gösterdikleri her türlü destekten ötürü Demirsöz Oto Yedek Parça ve Tic. Ltd. Şti. genel müdürü sayın Mak. Müh. Seçil DEMİRSÖZ'e ve fabrika müdürü Met. Müh. Cumhur DEMİRSÖZ'e, ayrıca hücre çalışmalarımız sırasında gösterdikleri destekten ötürü can dostlarım Met.Yük.Müh. Şahin KÖŞKLİ ve Ahmet UĞUR'a, SEM çalışmalarımızı gerçekleştiren Met.Yük. Müh. Burcu KOLOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Benim bugün bu durumda olmamı sağlayan; benim herşeyim ve yaşama sebebim olan canım ANNEM, canım BABAM ve canım KARDEŞİM; sizlerin hakkınızı asla ödeyemem. Sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2003 Burak AKSOYLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	**ii**
TABLO LİSTESİ	**v**
ŞEKİL LİSTESİ	**vi**
ÖZET	**ix**
SUMMARY	**x**
1. GİRİŞ	**1**
2. TEORİK İNCELEMELER	**3**
2.1. Bakırın Tarihçesi, Doğada Bulunuşu ve Mineralleri	**3**
2.2. Bakırın Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri	**4**
2.2.1. Bakırın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	4
2.2.2. Bakırın Kimyasal Özellikleri	5
2.3. Bakırın Kullanım Alanları	**6**
2.4. Dünya Rezervleri, Üretim, Tüketim, Fiyat, İthalat ve İhracat Rakamları	**8**
2.5. Türkiye'de Bakır Üretimi Yapan İşletmeler ve Kapasiteleri	**11**
2.6. Sülfürlü Cevherlerden Bakır Üretimi	**13**
2.6.1. Flotasyon	15
2.6.2. Kavurma	16
2.6.3. Mat Ergitme	16
2.6.3.1. Şaft Fırını	17
2.6.3.2. Reverber Fırını	18
2.6.3.3. Elektrik Ark Fırını	19
2.6.3.4. Flaş İzabe	19
2.6.4. Konvertisaj	21
2.6.5. Ateşte Rafinasyon	23
2.6.6. Elektrolitik Rafinasyon	25
2.7. Oksitli Cevherden Hidrometalurjik Yolla Bakır Eldesi	**25**
3. ELEKTROLİZİN TEMEL PRENSİPLERİ	**27**
3.1. Elektroliz Parametreleri	**27**
3.2. Klasik Bakır Rafinasyon Elektrolizi	**33**
3.2.1 Anot Bileşiminde Mevcut Empüritelerin Davranışı	36
3.3. Elektrolitik Rafinasyonda Mevcut Gelişmeler ve Eğilimler	**38**
3.3.1. Yeniden Kullanılabilir Katotlar	39
3.3.2. Elektrolit Saflaştırma	39
3.3.3. Katkı Maddelerindeki Gelişmeler	40
3.3.4. Periyodik Akım Yönü Değiştirme (PCR Yöntemi)	40

4. YÜKSEK AKIM YOĞUNLUKLARINDA BAKIR RAFİNASYON ELEKTROLİZİ **42**
4.1. Yüksek Akım Yoğunluklarında Çalışmanın Avantaj ve Dezavantajları **45**

5. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR **50**

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **72**
6.1. Bakır Sülfat Çözeltisinin Hazırlanması **72**
6.2. Elektrotların Hazırlanması **73**
6.3. Kullanılan Malzeme ve Teçhizatlar **73**
6.4. Deneylerin Yapılışı **74**
6.5. Hücre Dizaynı **75**
6.5.1. Birinci Tip Hücre İle Gerçekleştirilen Deneyler 75
6.5.1.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi 76
6.5.1.2. Elektrolit Sirkülasyonunun Etkisi 82
6.5.2. İkinci Tip Hücre İle Gerçekleştirilen Deneyler 87
6.5.2.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi 88
6.5.2.2. Elektroliz Süresinin Etkisi 92
6.5.3. Deney Sonuçları ve Karşılaştırma 97

7. KAYNAKLAR **99**

ÖZGEÇMİŞ **102**

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinin bakır içerikleri[1].....	4
Tablo 2.2.	Bakırın fiziksel ve mekanik özellikleri [6-8].....	5
Tablo 2.3.	Bakırın uygulama alanları ve kullanım nedenleri [9].....	8
Tablo 2.4.	Dünya bakır rezervleri (Cu içeriği) milyon ton[4].....	9
Tablo 2.5.	Türkiye'de bakır üreticisi kuruluşlar ve kapasiteleri [3].....	12
Tablo 2.6.	Dünyanın belli başlı işletmelerinde kullanılan anot bakır bileşimi [2]..	25
Tablo 3.1.	Bakır iyon konsantrasyonuna bağlı difüzyon limit akım değerlerinin değişimi (25^0C – 40g/l H_2SO_4) [16].....	33
Tablo 3.2.	Farklı konsantrasyondaki bakır sülfat çözeltisinin 25^0C, 35^0C, 45^0C ve 60^0C deki yoğunluk ve viskoziteleri[12].....	35
Tablo 3.3.	Klasik bakır rafinasyon elektroliz çalışma koşulları [15].....	38
Tablo 4.1.	Yüksek akım yoğunluklarında çalışmanın avantaj ve dezavantajları [18].....	45
Tablo 5.1.	Endüstriyel alanda kullanılan anot bileşimi ve elektrolit konsantrasyonu [26].....	62
Tablo 5.2.	Tek kanal hücresi çalışma şartları [26].....	65
Tablo 5.3.	Anot bakır bileşimi[18].....	67
Tablo 5.4.	Deney parametreleri [30].....	71
Tablo 6.1.	Elektrolit bileşimi.....	72
Tablo 6.2.	Anot bileşimi.....	73
Tablo 6.3.	Akım yoğunluğu ile akım randımanı ve spesifik enerji tüketimi arasındaki ilişki [ʊ: 1.325 l/dak].....	82
Tablo 6.4.	Elektrolit sirkülasyonu ile akım randımanı ve spesifik enerji tüketimi arasındaki ilişki [800 A/m^2].....	86

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1.	Bakırın kullanım alanları [4].....	**7**
Şekil 2.2.	Bakır metalinin fiyat değişimi [10].....	11
Şekil 2.3.	Sülfürlü cevherlerden bakır eldesi. [11].....	14
Şekil 2.4.	Atlı karınca döküm sistemi [1].....	24
Şekil 3.1.	Sulu çözeltilerdeki metal ve hidrojen iyonlarının akım yoğunluğu – katot potansiyeli ilişkisini gösteren polarizasyon diyagramları [16].....	29
Şekil 3.2.	Elektrot/elektrolit faz sınırında akım yoğunluğuna bağlı olarak konsantrasyon değişimi [16].....	31
Şekil 3.3.	(a) Akım yoğunluğu – potansiyel ilişkisi değişimi, (b) Akım yoğunluğu – potansiyel ilişkisinin konsantrasyonla değişimi [16]..	33
Şekil 4.1.	Anot ve katotta bulunan hidrodinamik sınır tabakasındaki Cu^{2+} konsantrasyon profili ve doğal konveksiyonun şematik gösterimi [21].....	48
Şekil 5.1.	Katotta meydana gelen toplanmanın kararlılık alanları [22].....	50
Şekil 5.2.	2 mm kalınlıkta toplanan bakırın akım yoğunluğu ve elektrolit debisine bağlı yüzey fotoğrafları [22].....	52
Şekil 5.3.	2 mm kalınlıkta toplanan bakırın akım yoğunluğuna bağlı büyüme oryantasyonu [22].....	52
Şekil 5.4.	Bakır altlık üstünde 2 mm kalınlıkta toplanan bakırın metalografik yapıları (a) 1,5 m/s, 2000 A/m^2 (b) 1,5 m/s , 3000 A/m^2 [22].....	53
Şekil 5.5.	Tek kanal hücresinde organik katkı ilavesi olmadan toplanan bakırın toplanma kalınlığına bağlı yüzey fotoğrafı (a) 2 mm kalınlık, 1.5 m/s akış hızı (b) 7 mm kalınlık 1.5 m/s akış hızı [22].....	53
Şekil 5.6.	Hücre dizaynı [23].....	55
Şekil 5.7.	Manifold dizaynı [23].....	55
Şekil 5.8.	Jetlemenin kesit görünüşü [23].....	56
Şekil 5.9.	(a) Püskürtmesiz katot fotoğrafı (b) Püskürtmeli katot fotoğrafı [23].....	56
Şekil 5.10.	(a) Döner yüzük (b) döner silindir elektrot [26].....	59
Şekil 5.11.	Döner silindir katotlu hücre ve devre elemanları [26].....	60
Şekil 5.12.	Tek kanal hücresinin üstten görünüşü [26].....	61
Şekil 5.13.	Çok kanallı hücre ve kapak [26].....	63
Şekil 5.14.	Çok kanallı hücrenin üstten görünümü [26].....	63
Şekil 5.15.	Çeşitli akım yoğunluklarında ve bunlara karşılık gelen akış hızlarında toplanan bakırın mikroyapı fotoğrafları [26].....	64
Şekil 5.16.	Tiyoüre tüketiminin tane boyutuna etkisi [26].....	65
Şekil 5.17.	Çok kanallı hücrede rafinasyonu tamamlanmış katotlar (ortalama akım yoğunluğu 1300 A/m^2, 7500 cm/dak) [26].....	67

Şekil 5.18. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektroliz hücresi [18]..... 68
Şekil 5.19. Anot - katot polarizasyon ve hücre potansiyel değerlerinin zamana bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 150 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h] [18]..... 69
Şekil 5.20. Alttan üflemeli hücre dizaynı [27]..... 70
Şekil 6.1. (a) Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneği (b) şematik gösterimi..... 74
Şekil 6.2. Birinci tip hücrede kullanılan çözelti geri besleme aparatı..... 76
Şekil 6.3. Katot polarizasyonunun akım yoğunluğuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h]..... 77
Şekil 6.4. (a) Pasivasyona uğramış deneylerde elde edilen anot polarizasyonunun akım yoğunluğuna bağlı değişimi (b) Aynı deneyin pasivasyona uğramamış aralığı [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h]..... 78
Şekil 6.5. (a) Hücre voltajının akım yoğunluğuna bağlı değişimi (b) Aynı deneyin pasivasyona uğramamış aralığı [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h]..... 79
Şekil 6.6. Katotlar ve katotların merkezlerinden alınan numunelerin SEM fotoğrafları (a) 200 A/m^2 (b) 400 A/m^2 (c) 600 A/m^2 (d) 800 A/m^2 (e) 1000 A/m^2 [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h ט:1.325 l/dak], [15kV, X50]..... 82
Şekil 6.7. Katot polarizasyonlarının elektrolit sirkülasyonuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h, 800 A/m^2] (20: 1.250 l/d , 40: 1.325 l/d, 60: 1.415 l/d)..... 83
Şekil 6.8. Anot polarizasyonlarının elektrolit sirkülasyonuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h, 800 A/m^2] (20: 1.250 l/d , 40: 1.325 l/d, 60: 1.415 l/d)..... 84
Şekil 6.9. Hücre voltajlarının elektrolit sirkülasyonuna bağlı değişimi (a) 1.250 l/d (b) 1.325 l/d (c) 1.415 l/d [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h, 800 A/m^2]..... 84
Şekil 6.10. Permanganat çözeltisi ile geri beslenen elektrolitin katot yüzeyini süpürüşüne ait görüntü..... 85
Şekil 6.11. Katot fotoğrafları (a) 1.25 l/d, (b) 1.325 l/d, (c)1.415 l/d [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h, 800 A/m^2]..... 86
Şekil 6.12. İkinci tip hücrede kullanılan slitlerin hücre içinde yerleşimine ait şematik gösterim (a) Hücrenin üstten görünümü (Slit üst görünüş, kapaksız pozisyon) (b) Slit kapakları..... 87
Şekil 6.13. İkinci tip deney hücresi..... 88
Şekil 6.14. Katot polarizasyonunun akım yoğunluğuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h]..... 89
Şekil 6.15. Anot polarizasyonunun akım yoğunluğuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h]..... 89
Şekil 6.16. Hücre potansiyelinin akım yoğunluğuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h]..... 90
Şekil 6.17 Akım yoğunluğu – katot polarizasyonu eğrileri..... 90
Şekil 6.18. Katotlar ve katotların merkezlerinden alınan numunelerin SEM fotoğrafları (a) 800 A/m^2, (b) 1000 A/m^2 [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h]..... 92

Şekil 6.19. Anot - katot polarizasyon ve hücre potansiyel değerlerinin zamana bağlı değişimi. [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55 ^oC, 8 h, 1000 A/m^2]..... 93
Şekil 6.20. Katot fotoğrafları (a) 8. saat (b) 16. saat (c) 24. saat (d) 32. saat (e) 40. saat (f) 48. saat [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h 1000 A/m^2]..... 94
Şekil 6.21. Kırksekiz saat sonunda katot bakırın fotoğrafları ve SEM görüntüleri (a) Katot merkezi (b) Üst kısımda oluşan dendritik yapı..... 95
Şekil 6.22. EDS Analizleri (a) Katot merkezi (b) Dendritik bölge..... 96
Şekil 6.23. Geçiş bölgesinin SEM fotoğrafları..... 97

YÜKSEK AKIM YOĞUNLUKLARINDA BAKIR RAFİNASYON ELEKTROLİZİ

ÖZET

Sülfürlü bakır cevherlerinden bakır üretim prosesinin son aşaması elektrolitik rafinasyon işlemidir. Elektrolitik rafinasyon uygulaması iki nedenle zorunluluk arz eder. Bunlardan ilki anot bakırdaki empüritelerin neden olduğu iletkenlik azalmasını ortadan kaldırmakken, diğeri rafinasyon esnasında zenginleşmiş olarak anot çamuruna geçen soy metal (Au, Ag, PGM) ve yarı metalik metalleri (Se, Te) kazanarak rafinasyon maliyetini karşılamak ve/veya işletmeye artı değer kazandırmaktır. Günümüzde; elektrolitik bakırın kitle üretimi; sıcaklık, akım yoğunluğu, elektrolit bileşimi gibi optimize edilmiş elektroliz şartlarında gerçekleşmektedir. Ancak artan elektrolit bakır ihtiyacına bağlı olarak katot bakır üretim hızıda artmalıdır. Metal üretim hızını ve katot kalitesini belirleyen en önemli elektroliz parametresi de elektroliz akım yoğunluğudur. Bakır rafinasyon elektrolizinin başlangıç yıllarında (1883) 100 A/m^2 akım yoğunlukları kullanılırken, günümüzde gelişmelere paralel olarak çalışma akım yoğunluğu maksimum 350 A/m^2'ye yükselmiştir. Bakır rafinasyon elektrolizinde limit akım bölgesine yakın hatta üstünde akım yoğunluklarında çalışarak düzgün katot elde edebilmek ancak bu amaca uygun elektroliz hücrelerinde ve uygun elektrolit ilaveleri ile mümkün olabilir. Bu tez çalışmasında yüksek akım yoğunluklarında çalışılabilecek hücre dizaynları üzerinde durulmuştur.

Yüksek akım yoğunluğunun artan verimlilik, azalan ilk yatırım maliyeti gibi avantajları yanı sıra düşük akım verimi, yüksek enerji sarfiyatı gibi ciddi dezavantajları vardır. Bu dezavantajların yapılan çalışmalar ışığında kabul edilebilir seviyelere ulaşması ve elde edilen verilerin endüstriyel uygulanabilirliği, kitlesel bakır rafinasyonunun yüksek akım yoğunluklarında gerçekleşmesine olanak tanıyacaktır. Bu çalışma dünyada bu konuda yapılan çalışmalara yardımcı-ışık tutucu olma iddiasındadır.

COPPER RAFINATION ELECTROLYSIS AT HIGH CURRENT DENSITIES

SUMMARY

The final step in copper production processes, originating from the sulfidic ores, is the electrolytic rafination. The reasons of electrolytic rafination are twofold. First, to eliminate the decrease in conductivity caused by the impurities exist in anode copper, and the second is to recover the precious metals (Au, Ag, etc.) and semi-metallic metals (Se, Te, etc.) enriched in anode slime during the rafination, aiming to create some added value for the plant and/or to compensate the costs of rafination operation. Today, industrially practiced rafination electrolysis operations are carried out under the optimized conditions, in terms of temperature, current density, and electrolyte composition. However, cathode copper production rates must be in accordance with the ever-increasing demands for the electrolytic copper. The most important electrolysis parameter determining the metal production rate and cathode quality is the current density applied. Current density values presently exercised are as high as 350 A/m^2, while it was around 100 A/m^2 during the early years of copper rafination (1883). Smooth catode surfaces can only be obtained by exercising high current densities close to the limiting current density regions –or even a little above, in appropriately designed electrolysis cells and proper additions of organics to the electrolyte. In this thesis work, cell designs for high current density electrolysis was investigated.

Although it is advantageous from the viewpoints of increased productivity and low initial investment costs, there are some serious drawbacks of working at high current densities, such as; low current efficiency and high energy consumption. These disadvantages can be managed to decline some tolerable levels by the help of this and similar investigations, so that the results of which can be applied industrially and bulk copper rafination processes would be carried out at high current densities. This research is aiming to convey some light on and provide help to the related studies, conducted worldwide.

1. GİRİŞ

Sülfürlü bakır cevherlerinden bakır üretim prosesinin son aşaması elektrolitik rafinasyon işlemidir. Bakırın elektrolitik rafinasyonu, saf olmayan bakır anotlardan bakırın elektrokimyasal çözünmesini ve daha sonra katotta saf olarak toplanmasını içerir.

Klasik bakır rafinasyon elektrolizindeki enerji maliyeti 200-250 kWh/t bakırdır. Literatür verilerine göre yüksek akım yoğunluklarında çalışan laboratuar ölçekli sistemlerde bu enerji maliyeti 400-450 kWh/t bakır civarına yükselir. Ton metal başına bu iki katlık fazla enerji kullanımına karşın yaklaşık iki kat daha fazla katot metal elde edilebilmektedir. Yani yüksek akımda (500-600 A/m^2) çalışan bir rafinasyon ünitesinde iki kat daha fazla enerji harcayarak iki kat daha fazla elektrolitik bakır üretebiliriz. Rafinasyon elektrolizinde en önemli maliyetin enerji maliyeti olduğunu varsayarsak, günümüz bakır ve enerji maliyetlerine göre ton bakır başına yaklaşık 1000 ABD doları gibi azımsanmayacak bir ek katkı söz konusudur.

Ülkemizde elektrolitik bakıra olan ihtiyaç göz önüne alındığında bir tek parametrenin (akım yoğunluğu) değiştirilmesi ile üretim miktarının oransal olarak arttırılması oldukça cazip gelmektedir.

Yüksek akım yoğunluğunda bakır rafinasyonunun getirdiği temel avantajlar şöyle özetlenebilir :

- Artan akım yoğunluğuyla paralel artan verimlilik,
- Klasik bakır rafinasyonuna göre azalan ilk yatırım maliyeti,
- Üretim sürecinin azalması ve buna paralel metal stoklarının azalması,

Bu avantajlarının yanısıra özellikle endüstriyel uygulamalarda dikkat edilmesi gereken dezavantajları da şöyle sıralayabiliriz :

- Klasik elektrolize göre daha yüksek enerji sarfiyatı
- Klasik elektrolize göre daha düşük akım verimi

- Katot metalin bileşim ve yüzey kalitesinde düşme olasılığı,
- Elektroliz süresince anot pasivasyonu ve soy metal kaybı olasılığı.

Yüksek akım yoğunluğunda bakır üretiminin kitle üretiminde kullanılabilmesi için yukarıdaki dezavantajların giderilmesi veya kabul edilebilir sınırlara çekilmesi gerekmektedir. Bu nedenle; yüksek akımda elektroliz özellikle son yıllarda Avrupa'da elektrometalurji alanında faaliyet gösteren çok sayıdaki enstitünün ve bölümün çalışma konusu olmuştur.

Bu çalışmada; önemli avantajlarının yanısıra çeşitli dezavantajlarından dolayı endüstriyel olarak uygulanamayan yüksek akımda bakır rafinasyon elektrolizinin uygulanabilirlik sınırları, model bir elektroliz hücresinde, çeşitli elektrolit besleme dizaynları gerçekleştirilerek belirlenmiş ve söz konusu dezavantajları optimum değerlere indirgeme olanaklarını araştırılmıştır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Bakırın Tarihçesi, Doğada Bulunuşu ve Mineralleri

M.Ö. 7000 yılında Anadolu'da üretilmiştir. M.Ö. 5000 yılından beri tanınan bakır, adını bulunduğu yer olan Kıbrıs'tan almaktadır. Latincesi Descyprium=Kıbrıs cevherinden, Cyprium ve daha sonra Cuprum olarak türetilmiştir. Kadının kendi güzelliğini görmek istediği ilk eşya olması nedeniyle "Venüs Aynası" sembolü ile gösterilir [1]. M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da alaşımlandırma yolu ile bakırın mekanik özellikleri arttırılmıştır [2]. Bakır ergitme işleminin M.Ö. 3500 yılında Mezopotamya'da gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Sina yarımadası ve Mısır'da M.Ö. 3800-2600 yıllarında, Kıbrıs adasında M.Ö. 2500 yıllarında bakır madenlerinin işletildiği belgelenmiştir. Çin'de ise M.Ö. 2250-2230 yıllarında bronz dökümün bulunduğu çağa ismini verdiği bilinmektedir. Avrupa'da M.Ö. 1600, Kuzey Amerika'da M.S. 1709, Şili ve Peru'da XVI., Orta Afrika'da XVIII. yüzyıldan beri bakır yatakları işletilmektedir [3].

İnsanlar bakırı günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında kullanmış olup uygarlık ilerledikçe bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Günümüzde tüketimi 13 milyon tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir [4].

Bakır Mineralleri temel olarak [1];

- Nabit Bakır
- Sülfürlü Bakır Cevherleri (Kalkozin, Kovellin, Kalkopirit, Bornit)
- Oksitli Bakır Cevherleri (Malahit, Azurit, Krizokol)
- Klorürlü Bakır Cevherleri

olarak sınıflandırılabilir.

Sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinin bakır içerikleri Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinin bakır içerikleri [1].

İsim	Kimyasal Formül	% Cu
Kalkopirit	$CuFeS_2$	34.6
Bornit	Cu_5FeS_4	63.3
Kovellin	CuS	66.4
Kalkozin	Cu_2S	79.9
Malahit	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	57.5
Azurit	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	53.5
Krizokol	$CuSiO_3.2H_2O$	36.2
Antlerit	$Cu_3SO_4(OH)_4$	53.7
Kalkanit	$CuSO_4.5H_2O$	25.5
Atakamit	$CuCl_2.\ 3Cu(OH)_2$	59.5

2.2. Bakırın Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri

Bakır, gerek fiziksel ve kimyasal özellikleri, gerekse büyük cevher yataklarında konsantre bir biçimde bulunmaya olan eğiliminin fazla olmasından dolayı uygarlığın ve insanlığın gelişmesinde önemli bir yere sahip olan metallerdendir [5].

2.2.1. Bakırın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

29 atom numarası ve 63,54 gram atom ağırlığı ile 4. periyodun IB grubunda bulunan bakır metalinin fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bakırın fiziksel ve mekanik özellikleri [6-8].

Özellik	Birim	Değer
Atom Numarası		29
Atom Ağırlığı	M [g/mol]	63,54
Atom Hacmi	V [cm^3/mol]	7,11
İzotopları	%	63 (%69,1), 65 (%30,9)
Kafes Yapısı		Yüzey Merkezli Kübik
Yoğunluk	d [g/cm^3]	8,93
Ergime Sıcaklığı	T [^{0}C]	1083
	T [K]	1356,15
Kaynama Noktası	T [^{0}C]	2580
	T [K]	2868,15
Ergime Isısı	J/g	212
Buharlaşma Isısı	J/g	7369
Isı Genleşme Katsayısı	10^{-6}/K	
Spesifik Isısı	U [J/g.K]	
Isı İletkenliği	W/cm.K	3,98
Elektrik Direnci	20^0C, $\mu\Omega/cm$	1,673
Yer kabuğunda bulunma sıklığı	g/t	~55
Cut of grade	%	0.2-0.3
Elektrik İletkenliği	S/mm^2	58
Yumuşak Bakır (%Uzama)		30-35
Soğuk işlem Bakır (%Uzama)		3-8
Kopma Dayanımı	N/mm^2	200-250, 300-400
HB		40-65 (yumuşak bakır)
HB Soğuk işlem		70-110 (soğuk işlem)

Bakır ve alaşımları ticari metaller olarak adlandırılan grubu oluştururlar. Çok geniş olarak bu sınıfa dahil edilmelerinin en önemli sebebi mükemmel elektrik ve termal iletkenlikleridir. Bununla beraber korozyona karşı göze çarpan bir dirence sahip olmaları, üretim kolaylığı, yorulma direncinin yüksekliği ve güçlü mukavemeti de tercih sebepleri arasında sayılabilir. Genel olarak manyetik değildirler [9].

2.2.2. Bakırın Kimyasal Özellikleri

Bakırın atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63,54 gramdır. Periyodik cetvelin IB grubunda yer alan yarı-soy özellikteki bakır metalinin hemen altında Gümüş (Ag), her iki yanında ise Nikel (Ni) ve Çinko (Zn) yer almaktadır. Bakırın 2 adet doğal izotopu bulunmaktadır. Bunlar ^{63}Cu $(\%69,1)$ ve ^{65}Cu $(\%30,9)$ dir[6-8]. Bunun yanı sıra bilinen 9 adet radyoizotopu bulunmaktadır ve bunların yarılanma ömürleri 3,2 saniyeden 61 saate kadar değişmektedir [8].

Bakırın elektron dizilişi 2:8:18:1 şeklindedir. Bakır, +1 ve/veya +2 değerliğe sahiptir. Bunun yanı sıra birkaç kararsız bileşiğinde +3 değerliklidir. +1 değerlikli bakırın standart oksidasyon potansiyeli +0,520 V iken +2 değerlikli bakırın oksidasyon potansiyeli ise +0,337 volttur [6-8]. Buna göre her iki değerlikli bakır komşuları olan altın ve gümüşe göre daha bazik davranış gösterir.

Bakır, atmosferik koşullara karşı diğer metallerin gösterdiğinden daha fazla direnç gösterir. Bu sebepten dolayı bakır metaline "ölümsüz metal" ismi verilmiştir [8].

Bakır (I) iyonları zayıf ve kuvvetli asitlerin anyonları ile reaksiyon verirken, bu bileşiklerin çoğunluğu suda çözünmez ve kararlıdır. Sulu çözeltilerde bakır (I) iyonlarının disproporsiyonlaşma sonucu bakır (II) iyonlarına ve metalik bakıra dönüşme ihtimali çok fazladır [6].

$$2Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + Cu^{0} \qquad (2.1)$$

Bakır, asitlerde bulunan hidrojen ile yer değiştirmemesine rağmen, oksitleyici asit olan nitrik asit veya içerisinde oksitleyici ajan bulunan asit çözeltilerinde çok kolay bir şekilde çözünmektedir [8].

Metalik bakır, amonyak içermeyen alkali çözeltilere karşı dayanıklı olup, yüksek sıcaklıklarda su buharı tarafından oksitlenmeye karşı da dirençlidir. Bunlara ek olarak bakır metali genelde bütün tuz çözeltilerine karşı direnç gösterir. Bu özelliklerinden dolayı gemicilik uygulamalarında ve soğutma sistemlerinde kullanılmaktadır [8].

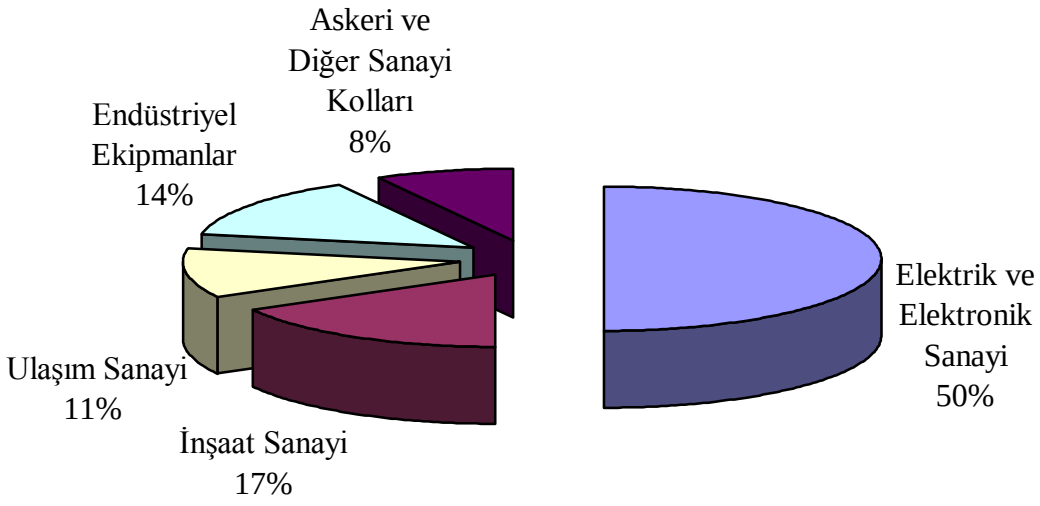
2.3. Bakırın Kullanım Alanları

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni çok çeşitli özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride değişik amaçlı kullanılmaktadır [4].

Dekoratif parçalar için çeşitli alaşımlandırmalar ile spesifik renkler oluşturmak da mümkündür. Bakır alaşımları parlatılarak istenilen parlak yapıya hemen hemen getirilebilirler. Organik malzemelerle kaplanabilirler veya kimyasal olarak renklendirilebilirler [9].

Saf bakır yaygın olarak kablo ve tellerde; elektrik kontaklarında ve de elektrik akımını iletmesi gereken çok çeşitli parçalarda kullanılmaktadır. Yine bakır ve bakırın pirinç, bronz gibi alaşımları da çoğunlukla otomobil radyatörlerinde, ısı değiştiricilerde, ev ısıtma sistemlerinde ve ısı iletiminin bir metal kesidi boyunca hızla iletildiği güneş enerjisini absorblayarak çalışan panellerde kullanılır [9]. Ayrıca bakırlar, pirinçler ve bazı bronzlar; korozyon direncine karşı mukavim olmaları nedeniyle borularda, vanalarda ve fittings gibi akışkan sıvılar ve suyun taşındığı sistemlerde kullanılır.

Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği özellikleri bakırı, elektrik santralleri ve iletken malzemenin vazgeçilmez girdisi haline getirmektedir. Soğuk hava makine ve teçhizatında, paslanmaz özelliğinden ötürü nakliye vasıtalarında ve dış kaplamalarda bakırın büyük kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlara ilaveten bakırın kaynak işlerinde, metalurjide ve bronz üretiminde önemli yeri olup, daha bir çok kullanım alanlarını saymak mümkündür. En geniş kullanım alanı, sırasıyla elektrik üretim ve iletimi ile ilgili tesislerde, inşaatta, ulaşım makine ve teçhizatındadır.



Şekil 2.1. Bakırın kullanım alanları [4].

Bakırın yerine kullanılabilen ürünler sırasıyla alüminyum, fiber optikler, plastik borular, ayrıca özel durumlarda bazı metal alaşımlarıdır [9].

Tablo 2.3. Bakırın uygulama alanları ve kullanım nedenleri [9].

Uygulama	Fabrika Ürünü	Temel Kullanım Nedenleri
Telekomünikasyon	Bakır tel	Elektrik Özelliği
Otomotiv; Araba, kamyon, otobüs	Pirinç ve bakır şerit, bakır tel	Korozyon direnci, ısı transfer ve elektrik özelliği
Borular ve ısıtma tesisatı	Bakır tüp, pirinç çubuk, döküm	Korozyon direnci, Mekanik özellikler
Bina elektrik telleri	Bakır tel	Elektrik Özelliği
Ağır endüstriyel ekipmanlar	Hepsi	Korozyon direnci yorulma direnci, elektrik Özelliği, ısı transferi, Mekaniksellik
Havalandırma ve Ticari soğutma	Bakır Tüp	Isı transferi, Biçimlendirilebilme
Endüstriyel valf ve fittingler	Pirinç çubuk Döküm	Korozyon direnci, Mekanik Özellikler
Güç Kaynakları	Bakır tel ve Bakır çubuk	Elektrik Özelliği
Aydınlatma ve Elektrik Donanım Cihazları	Alaşım şerit, Bakır tel	Elektrik Özelliği
Elektronik	Alaşım şerit Bakır tel	Elektrik Özelliği
Kapı Mandalları	Pirinç tel	Mekanik Özellikler, Korozyon Direnci, Kolay üretim
Askeriye ve Savaş gereçleri	Pirinç şerit ve Tüp	Mekanik Özellikler
Madeni Para	Alaşım ve Bakır Şerit	Kolay üretim, Korozyon Direnci Elektrik Özelliği, Estetik
Bina Donanımları	Pirinç çubuk ve Şerit	Korozyon direnci, Biçimlendirilebilme, Estetik
Isı Değiştiriciler	Alaşım tüp Levha	Isı transferi, Korozyon Direnci

2.4. Dünya Rezervleri, Üretim, Tüketim, Fiyat, İthalat ve İhracat Rakamları

Dünyada bilinen bakır rezervlerinin, 60 yıl kadar bakır talebini karşılayacak durumda olduğu görülmekle beraber, büyük madencilik firmalarının arama programlarında bakır en başta gelen madendir. Bu bakımdan günümüzde en fazla aranan maden bakır olup, bakır yatağı bulma olasılığı yüksek olan Şili, Peru, Meksika ve Uzak Doğu Ülkeleri gibi ülkelerde arama yatırımları oldukça yoğunlaşmıştır [4].

Dünya görünür bakır rezervleri, metal içeriği olarak 550 milyon ton civarındadır ve Türkiye'de (metal içerikli) 1,658,715 ton görünür rezerv tespit edilmiştir. Dünya rezervinin %22 sine sanayileşmiş ülkeler, %18 ine BDT ve Doğu Avrupa ülkeleri, %2 sine OECD ve %58 ine gelişmekte olan ülkeler sahip bulunmaktadır. Türkiye'nin dünya bakır rezervindeki payı ise %0,3 tür. Dünya bakır rezervleri Tablo 1.4.'de verilmiştir.

Tablo 2.4. Dünya Bakır Rezervleri (Cu içeriği) milyon ton [4].

ÜLKELER	REZERV	BAZ REZERV
Şili	88	160
ABD	45	90
Macaristan	20	36
Rusya	20	30
Endonezya	19	25
Peru	19	40
Çin	18	37
Meksika	15	27
Kazakistan	14	20
Kanada	10	23
Avustralya	7	23
Zambiya	7	13
Diğer Ülkeler	50	105
Dünya Toplamı	340	650

Bakıra olan devamlı talep artışı endüstrileşmedeki gelişmelerle orantılıdır. Bakırın endüstrileşme ve makinalaşmadaki yeri artık tartışmasız kabul edilmiş olup, geçen 10 yılda Tayland'ın ihtiyacı dört kat ve Güney Kore'nin üç kat artmış, Çin'deki talep patlama noktasına gelmiş durumdadır. Gelecekte de Güney Amerika ve Doğu Avrupa ülkelerinin bakıra olan taleplerinde önemli artışlar olacağı tahmin edilmektedir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg'dır. Bu rakam az gelişmiş ülkelerde 1-2 kg arasında değişmektedir.

Bundan 10 yıl önce bakıra olan ihtiyaç hiç de bu kadar önemli görülmemekte ve bakırın yerine kullanılabilecek bir çok madde ileri sürülmekteydi. Alüminyum, plastik, fiber-optik gibi malzemeler bakır yerine kullanılmış, ancak bakıra duyulan ihtiyaç ve talepte hiçbir azalma olmamış bilakis devamlı artma görülmüştür.

Sonuçta, ekonomik gelişmelere bağlı olarak hayat standardının sürekli yükseldiği günümüz dünyasında bakıra olan talebin devamlı olarak artacağı, bazı kullanım alanlarında ikame malzemesi bulunsa bile bakırın güncelliğini daima muhafaza edeceği gerçeği anlaşılmış bulunmaktadır [4].

Dünyada bakıra olan talep devamlı artarken Türkiye'de bilinen bakır rezervleri yıllık ihtiyacımız olan bakırın sadece %50'sini karşılayacak şekilde tüketildiği takdirde 2000'li yıllara kadar yeterlidir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına tüketilen bakır miktarı 10 kg civarında seyrederken, bu değer Türkiye'de 1,8 kg dır. Bu nedenle Türkiye'de bakır aramalarına fazlasıyla yer verilmesi doğal olup, diğer ülkelerde olduğu gibi dış

kaynak finansmanına ve tecrübeli teknik personel ile maden arama makine ve teçhizatına büyük miktarda ihtiyaç bulunmaktadır.

Dünyada 1992 yılında bakır cevherlerinden 11,264,000 ton rafine bakır üretilmiştir. Üretimin % 80'i Batı Dünyasında, ve % 20'si de eski Doğu Blokunda gerçekleştirilmiştir. 1992 yılında Dünya bakır üretimin % 83'ü birincil kaynaklardan (bakır cevherlerinden) ve % 17'si ise ikincil kaynaklardan (hurda, toz ve atık malzemelerden) sağlanmıştır. Birincil kaynaktaki değer, mevcut bakır rezervlerinin her yıl % 3 oranında tüketilmekte olduğunu göstermektedir. Türkiye'de ise, 1992 yılında işletilebilir bakır rezervinin % 7,7'si tüketilmiştir.

1998 yılında ise dünya bakır cevherlerinden 14,147,000 ton rafine bakır üretilmiştir. Üretimin %95'i Batı Dünyasında %5'i de eski Doğu Blokunda gerçekleştirilmiştir. Dünya bakır üretiminin %75'i birincil kaynaklardan (bakır cevherinden) %25'i ise ikincil kaynaklardan (hurda toz ve artık malzemeden) sağlanmıştır. Birincil kaynaktaki rezerv mevcut bakır rezervlerinin her yıl %1.2 oranında tüketilmekte olduğunu göstermektedir. Türkiye'de ise 1997 yılında işletilebilir bakır rezervinin %4.4'ü tüketilmiştir. Buradan ülkemiz bakır rezervlerinin, dünya ortalamasından daha büyük bir hızla azalmakta olduğu dikkate alınırsa 2005 yılına kadar işletilmekte olan mevcut rezerv tamamen bitmiş olup, geri kalan 800,000 ton rezervin işletilmeye açılması zorunludur [4].

1998 yılında ise bu değerlere bakıldığında dünya bakır cevheri ve konsantresi ticaretinde değişik ülkelerin yaklaşık 6,087,400 ton bakıra eşdeğer bakır cevheri ve konsantresi ihraç etmiş oldukları görülmektedir. Şili 2,319,600 ton bakıra eşdeğer bakır cevheri veya konsantresi ile en fazla ihracatı yapan ülke olup bu ülkeyi Rusya Kanada ve Peru izlemektedir. En büyük ithalatı ise 1,267,100 ton bakıra eşdeğer bakır cevheri veya konsantresi ile Japonya yapmıştır. Japonya'yı ABD ve Güney Kore izlemektedir. Türkiye ve komşularının bu pazarda önemli bir yeri olmadığı görülmektedir. Ancak zaman zaman Türkiye bakır konsantresi ithal etmiştir [4].

Bakır cevheri ve konsantresi fiyatlarının tespitinde, bakır satış fiyatları baz alınmaktadır. Bakır fiyatları Londra Metal Borsasında (LME) ve New York Metal Borsasında (COMEX) günlük olarak belirlenmektedir [4].

Dünya bakır fiyatları incelendiğinde, cari değer olarak fiyatlar artmış olmakla beraber, reel bakır fiyatlarının düşüş eğilimi gösterdiği görülmektedir. 1993 yılından

beri bakır fiyatlarında önemli düşüşler görülmüş olmakla birlikte 2000-2005 yıllarında kısmi bir artış beklenmektedir [4].



Şekil 2.2. Bakır metalinin fiyat değişimi [10].

2.5. Türkiye'de Bakır Üretimi Yapan İşletmeler ve Kapasiteleri

Türkiye bakır madenciliğinde kamu sektörü etkindir. Bu sektörde faaliyet gösteren iki önemli kuruluş ETİBANK ve KBİ (Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş.) dir. Bu kuruluşların bakır sektöründeki uğraşı alanları cevher arama, cevher istihsali, cevher zenginleştirme ve izabedir. İzabede üretilen blister bakır, piyasanın ihtiyacının bir kısmını karşılamak için rafine edilmek üzere özel sektör kuruluşlarına pazarlanmaktadır. Karadeniz Bakır İşletmelerinde blister bakır hiçbir işleme tabi tutulmadan piyasaya sunulmaktadır. Etibank 1991 yılından itibaren blister bakır üretim faaliyetlerini ortadan durdurmuştur.

Halen yedi kuruluş blister bakırı elektroliz yoluyla işleyerek elektrolitik bakır üretmektedir. Bu kuruluşlar Sarkuysan, Özün Metal, Anadolu Bakır, Erbakır, Hes Kablo, Elbak ve Elektrosan'dır.

Üretilen ürünlere göre başlıca kuruluşların isimleri, kuruluş yerleri, kapasiteleri 1999 yılı itibari ile Tablo 1.5.'de gösterilmiştir [3].

Tablo 2.5. Türkiye'de bakır üreticisi kuruluşlar ve kapasiteleri [3].

Kuruluşlar	**Yeri**	**Mülkiyeti**	**Kapasite(ton/yıl)**
A-Blister Bakır Üreticileri			
Karadeniz Bakır İşlt. A.Ş Samsun İşletmesi	Samsun	Kamu	38.760
Toplam			**38.760**
B-Katot Bakır Üreticileri			
Sarkuysan	İstanbul	Özel	70.000
Özün Metal	İstanbul	Özel	36.000
Anadolu Bakır	Sakarya	Özel	20.000
Erbakır	Denizli	Özel	18.000
HES	Kayseri	Özel	25.000
Elbak	Kayseri	Özel	7.000
Toplam			**176.000**
C-Filmaşin Üreticileri			
Sarkuysan	İstanbul	Özel	180.000
Öz-Ün Metal	İstanbul	Özel	74.000
Anadolu Bakır	Sakarya	Özel	16.000
Erbakır	Denizli	Özel	140.000
HES	Kayseri	Özel	40.000
Elbak	Kayseri	Özel	11.600
Toplam			**461.600**
D-Diğerleri			
Şerit-Levha			
Ramazanoğulları	İstanbul	Özel	1.50
Elektrosan	Samsun	Özel	900
Altek	İstanbul	Özel	600
Özer Metal	İstanbul	Özel	500
Çınar Metal	İstanbul	Özel	450
İ.M.D.	İstanbul	Özel	400
Altıntaş	İstanbul	Özel	400
Bant Metal	İstanbul	Özel	300
M.K.E.K.	Kırıkkale	Kamu	500
Diğer		Özel	200
Toplam			**5.750**
Lama, Çubuk			
Öz-Ün metal	İstanbul	Özel	1.200
Sarkuysan	İstanbul	Özel	12.000
Elektrosan	Samsun	Özel	1.500
Karamanlar	Çorum	Özel	1.000
M.K.E.K.	Kırıkkale	Kamu	2.000
Diğerleri			250
Toplam			**17.450**
III Bakır alaşımları Üreticileri			
a-Pirinç Boru			
Öztürkler	İstanbul	Özel	600
Ertaş	İstanbul	Özel	600
İtimat metal	İstanbul	Özel	500
Elsan	Manisa		500
Arbek	İstanbul	Özel	300
M.K.EK.	Kırıkkale	Kamu	600
Toplam			**3.100**
b-Pirinç Şerit ve Levha			
Kayalar	İstanbul	Özel	30.000
Koreş	İstanbul	Özel	2.500
Özer Metal	İstanbul	Özel	12.000
Altek	İstanbul	Özel	1.200
İ.M.D	İstanbul	Özel	450

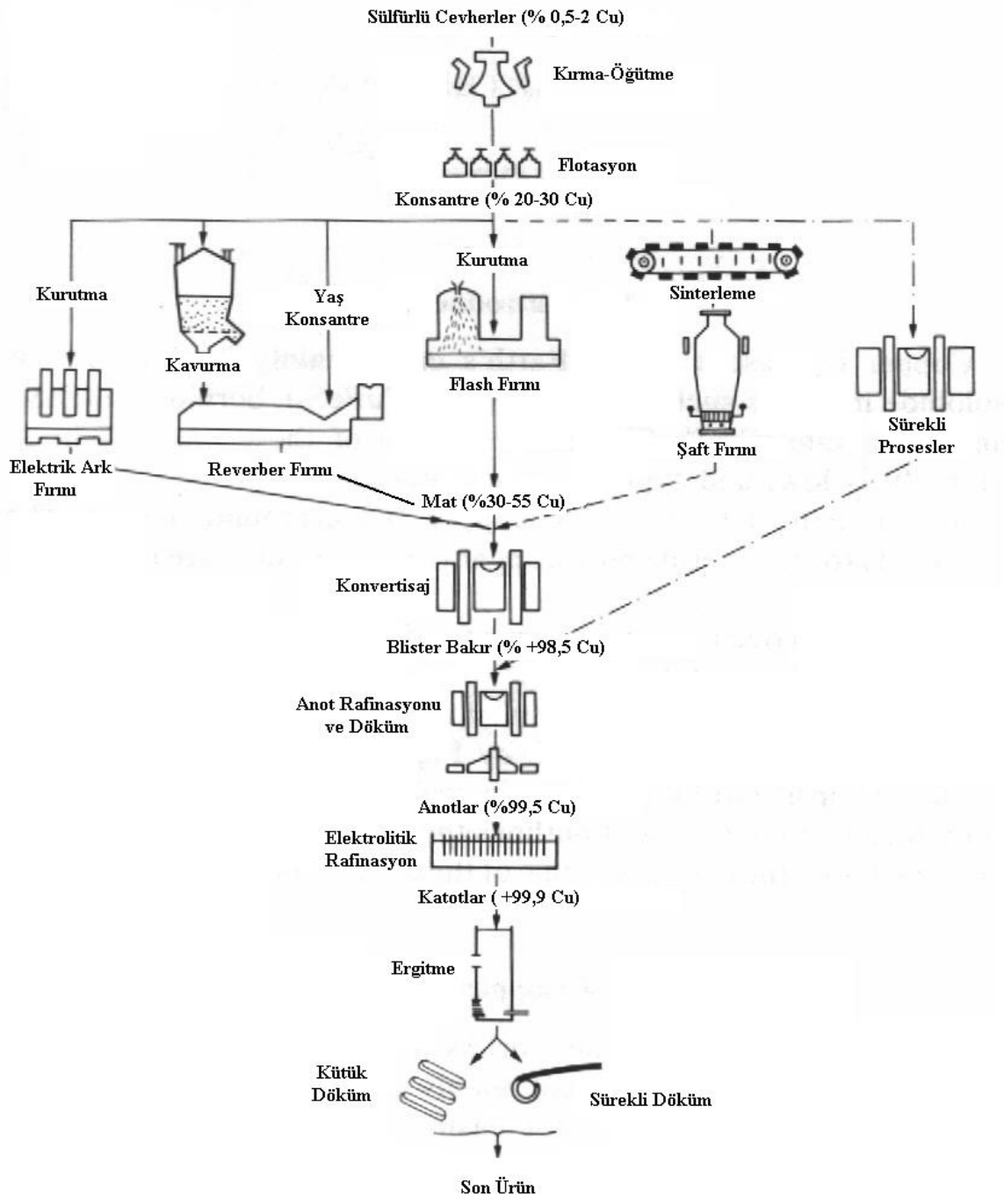
M.K.E.K	Kırıkkale	Kamu	500
Çınar Metal	İstanbul	Özel	250
Toplam			**46.900**
c-Pirinç Çubuk			
Ertaş	İstanbul	Özel	18.000
Elsan	Manisa	Özel	12.000
Sarbak	İstanbul	Özel	12.000
-M.K.E.K	Kırıkkale	Kamu	5.000
Özer Metal	İstanbul	Özel	5.000
Seltaş	İstanbul	Özel	5.000
Öz-Ün Metal	İstanbul	Özel	1.000
Has Metal	İstanbul	Özel	3.000
Öz Sarısan	İstanbul	Özel	3.000
Uçar Sanayi	İstanbul	Özel	3.000
Gür Metal	İstanbul	Özel	3.000
Altek	İstanbul	Özel	2.500
Torun Metal	İstanbul	Özel	3.60
Pireks	İstanbul	Özel	2.000
Mes Metal	İstanbul	Özel	2.000
Sarmaksan	İstanbul	Özel	1.500
Diğer		Özel	4.000
Toplam			**85.600**

2.6. Sülfürlü Cevherlerden Bakır Üretimi

Bakır üretiminde üretim yönteminin belirlenmesine etki eden temel parametreler, cevherdeki bakır tenörü, kimyasal bileşim, metalin fiziko-kimyasal ve elektro-kimyasal özellikleridir.

Mineralojik açıdan 200'den fazla minerali bilinmesine rağmen teknolojik üretiminin %90'ı sülfür bazlı cevherlerden yapılmaktadır ve sülfürlü cevherlerden hareketle bakır üretimi elektrolitik rafinasyonu zorunlu kılar. Bakır pek çok elementi bünyesinde toplama özelliğine sahiptir ve sülfürlü cevherlerden hareketle bakır üretim teknolojisi prensip olarak oksidasyona dayalı olduğundan safsızlıkların tümünün uzaklaştırılması mümkün değildir [2].

Dünya yer kabuğunda bulunan bakır genel olarak sülfür mineralleri formunda, kalkopirit ($CuFeS_2$), bornit (Cu_5FeS_4) ve kalkosit (CuS) gibi minerallerin yapısındadır. Bu minerallerin maden cevheri içindeki konsantrasyonları düşük olup, tipik bakır madeninde (açık işletmede) %0.5, (kapalı işletmede) %1-2 arasındadır [11].



Şekil 2.3. Sülfürlü cevherlerden bakır eldesi [11].

Bakır bunun yanında daha düşük miktarlarda oksitli mineraller yapısında da bulunabilir (karbonatlar, oksitler, silikatlar, sülfatlar). Ancak bunlar oldukça düşük miktarlardadır. Bu tip cevherler neredeyse tamamen hidrometalurjik metotlarla işlem görmektedirler.

Dünya üzerindeki birincil bakır kaynaklarının %90'ını sülfürlü cevherler oluşturmaktadır. Sülfürler kolayca liç edilemediğinden hidrometalurjik metotlarla işlem görmemekte ve bakırın eldesi çoğunlukla, bakır konsantrelerine pirometalurjik tekniklerin uygulanmasıyla sağlanmaktadır. Bakır eldesine gidilen yol dört ana adım içerir.

1- Flotasyon ile konsantre edilmesi

2- Kavurma (opsiyonel adım)

3- Mat Ergitme (Şaft Fırını, Reverber Fırını, Elektrik Ark Fırını, Flash Fırını Teknolojisi; Outokumpu ve Inco Prosesleri)

4- Blister bakıra dönüşme

Son gelişmelere bağlı olarak kontinü bir prosesle 2-3-4 numaralı adımlar birleştirilmiş ve birçok kombinasyon ve konfigürasyonla ticari anlamda netlik sağlanmıştır [11].

Bütün bu adımların son ürünü, saf olmayan ve mutlaka kullanılmadan önce ateşte ve elektrolitik olarak rafine edilmesi gereken blister bakırdır. Proseslerin önemli adımları detaylı olarak aşağıda verilmektedir.

2.6.1. Flotasyon

Bugün bilinen haliyle bakır cevherlerinin bakır içeriği direkt ergitme için oldukça düşüktür (~%1 Cu). Oldukça fazla miktardaki atık malzemenin ısıtılması ve ergitilmesi, önemli miktarda yakıtı gerekli kılar. Bu yüzden cevherdeki bakır mineralleri, değişik fiziksel işlemlerle ergitme operasyonunun ekonomik olabilmesini sağlayacak yüksek konsantrasyonlara çıkarılmaktadır.

Bu yöndeki en efektif metot; bakır minerallerinin, hava baloncuklarına tercihli, seçici tutunmalarıyla su ile karışık halde bulunan maden tozunun zemin cevherden ayrılarak yükselmesi esasına dayanan köpükle yüzdürmedir.

Yüzdürmenin seçiciliği bakır mineralinin havaya isteğini sağlayan dönüştürücüler kullanılarak yapılır. Bu sırada gang minerali suda kalır. Yüzen mineraller flotasyon hücresinin tepesinde tutulur. Tipik bakır konsantreleri 20%'den 30%'a kadar değişen konsantrasyonlarda bakır içermeye başlar. Flotasyon; cevherin ince taneler haline getirilmesi (parçalama, öğütme) işleminden sonra gelmektedir [11].

2.6.2. Kavurma

Kavurma işlemindeki temel amaç flotasyonu yapılmış konsantrelerin kısmi oksidasyonunun yapılması ve kükürdün SO_2 şeklinde sistemden uzaklaştırılmasını sağlamaktır.

Bu işlem kontrollü şartlarda, akışkan yatak kavuruculardа, 500^oC ile 700^oC arasında konsantrelerin hava ile reaksiyonu sonucu yapılmaktadır. Kavurma ürünü kalsine olarak adlandırılır ve oksitlerin, sülfatların, ve sülfürlerin karışımından oluşur. Bu kompozisyon kavurma prosesindeki sıcaklık ve hava konsantrasyonlarına bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Kavurma işlemi genelde otojen (kendi kendine gerçekleşen) bir proses olup sülfürün de sülfürik asit olarak geri kazanımını sağlayacak %5 ile %15 oranında SO_2 gaz buharının oluşumunu sağlayan bir prosestir.

2.6.3. Mat Ergitme

Mat ergitmedeki amaç, şarjdaki bakırı içeren sıvı sülfür fazın (mat) oluşmasını sağlamak ve böylece sıvı cüruf fazın bakırdan ayrılarak serbest kalmasını sağlamaktır. Mat; sonraki adımları takiben, sonuç olarak konverte edilecek okside edilerek dönüştürülecek ve saf olmayan blister bakır haline geçecek, ergimiş curuf ise bakır geri dönüşümünün yapılacağı adıma geri gönderilecektir.

Ergitme işlemi 1200^0C'de genellikle silika flux'ı ilavesiyle fırında yapılmaktadır. Silika, alümina, demir oksitler, kireç ve diğer oksitler ergimiş curufu oluştururken; bakır, sülfür, okside olmamış demir ve değerli metaller ise matı oluşturacaklardır. Curuf neredeyse mat ile karşılaştırılamaz derecede hafif olduğundan yoğunluk farkından yararlanılarak tıpa açılarak curuf alınıp mattan ayrılabilir.

Mat ergitmedeki önemli diğer bir amaç da atılabilir curuf içerisindeki bakır içeriğinin mümkün olduğunca az miktarda olmasını sağlamaktır. Bu da curufun silika ile doymuş miktarda olmasını sağlamak, fırın sıcaklığının kafi derecede olmasını

sağlamak (curufun akışkan olabilmesi için) ve aşırı oksitleme şartlarından kaçınmakla mümkün olmalıdır.

Son şart katı magnetit (Fe_3O_4 T_{erg}=1597^{0}C) oluşumunu azaltmakla ilgilidir. Aksi halde bu oluşum viskoz şartlara etki edeceğinden curuf ile matın ayrılmasına engel olacaktır.

Ergitme genelde klasik yöntemlerden olan reverber fırınlarında gerçekleşir. Şaft fırınları yığma cevherlerin olduğu yerleşim birimlerinde, elektrik fırınları ise elektrik enerjisi kaynağının pahalı olmadığı yerel bölgelerde kullanılmaktadır. Flaş ergitmede ise, kavurma reaksiyonundan elde edilen ısının da ergitme işleminde kullanılması sağlanmakta ve böylece daha az yakıt gereksiniminin oluşturulduğu bir sistem olması açısından birçok ergiticinin tercihi olmaktadır.

2.6.3.1. Şaft Fırını

Flotasyon yöntemiyle yüksek oranda konsantrasyonların üretiminin artması ve buna bağlı olarak şaft fırın kullanımının azalmasına rağmen halen Afrika'nın çeşitli bölgelerinde kullanılmaktadır.

Şaft fırında soğuk şarj edilen malzeme dikey bir şafttan aşağıya doğru inerken, fırının alt tarafında bulunan ve hava enjekte edilen bölümde kok ve sülfürlerin yanmasıyla oluşan sıcak gaz yukarı doğru çıkmaktadır. Böyle bir konfigürasyon, kurutma, ısıtma, şarjın mat oluşumu için ergitilmesi ve curufun fırından alınması bakımından oldukça etkilidir.

Şaft fırınında bakır sülfürün ergitilmesi %5-10 oranında şarja ilave edilen bitümlü kömürden elde edilen metalurjik kok ile olmaktadır. Kok yakıt ihtiyacının bir kısmının sağlanması ve şarjı desteklemesi ve de geçirgenliği sağlaması açısından önemlidir. Diğer beslenen malzemeler topaklı olmalı ve böylece sıcak gazın boşluklardan şarj içine tırmanmasına izin vermelidir. Şaft fırının nihai ürünü, periyodik olarak tıkacın açılıp yoğunluk farkına göre biriktirmenin yapıldığı sıvı curuf ve sıvı mattır. Ergitme için gerekli ısı gereksinimi ise kok ile sülfürün yanmasıyla ortaya çıkmaktadır.Ayrıca sıvı yakıt veya gaz yakıt (doğal gaz) sisteme ilave ısı sağlamak amacıyla tüyerlerden enjekte edilebilir.

2.6.3.2. Reverber Fırını

Reverber fırını genellikle merkezi tipte bir fırındır. Konsantrenin, kalsinenin ve flaksın katı şarj olarak ilave edilmesi söz konusudur. Fırın sıcaklığı 1200–1250^{0}C'dir. Fırın merkezindeki refrakter magnezit veya krom magnezittir. Pulverize kömür, fuel oil ve doğal gaz ısı kaynağı olarak kullanılabilir.

Reverber fırının ürünleri, atılacak olan ergimiş curuf ile konverterde oksidasyonla blister bakıra dönüştürülecek olan mattır. Fırın içinde biriken mat ve curuf tıpa açılarak alınabilir.

Reverber fırının iki dezavantajı vardır. Bunlardan birincisi; diğer ergitme ünitelerine oranla daha fazla enerji tüketmesi, ikincisi de oldukça yüksek oranlarda SO_2 içeren yanma gazları ihtiva etmesidir. Bu SO_2'yi yanma gazlarından uzaklaştırmak zordur. Dolayısıyla ciddi anlamda çevre kirliliğine yol açabilir. Bu yüzden Reverber fırını kademeli olarak gelecekte yerini diğer alternatif tekniklere bırakacaktır.

Geliştirilmiş Reverber fırınlarının özelliklerini incelersek;

- Curuf ve matı değişik zamanlarda fırından dışarıya almak ve şarjı azar azar fırına vermek suretiyle, fırın sıcaklığı sabit tutularak fırının sürekli çalışması sağlanmıştır.
- Fırında yüksek mat tabakası bulundurularak konverterler beklemeden çalıştırılmalıdır.
- Yarı metalik yapıdaki mat, iyi bir ısı iletkeni olduğu için ısıyı fırın tabanına ileterek tabanı sıcak tutabilmektir.
- Kavrulmuş ince konsantre akışkan olduğundan fırın yüzeyine yayılmakta böylece fırın içindeki kondüksiyon ve radyasyon ısılarından maksimum ölçüde yararlanılmaktadır.
- Fırın tamirleri daha uzun aralıklarla yapılabilmektedir.
- Fırın yan duvarlarına su ile soğutulan bakır ceketler yerleştirilmiş böylece refrakter duvar serin tutularak refrakter tuğlaların ömrü uzatılabilmektedir.

2.6.3.3. Elektrik Ark Fırını

Elektrikli fırında ergitme Reverber fırınında ergitmeye benzer. Ancak aradaki fark bu tip fırınlarda dışarıdan ilave yakıt kullanılmamaktadır.

Ergitme için gerekli ısı; curuf içine daldırılmış halde bulunan yüksek karbon elektrotların, akımın etkisi ve curuf direnci ile olmaktadır. Enerji kaynağı elektrik enerjisidir. Elektrik enerjisi ısıya duyarlı; çok küçük miktarda gaz (genelde süzülen hava) ile taşınabilmesi nedeniyle oldukça etkili kullanılabilmektedir. Ancak elektrik enerjisinin pahalı olması nedeniyle elektriğin rölatif olarak ucuz olduğu yerlerde tercih edilmektedir.

Elektrik fırınının avantajları; sıcaklığın kolay kontrolü ve yanma gazı olmadığından oksidasyon şartlarının iyi kontrolü olarak sıralanır. Bu iki faktör de curuf özelliklerinin mükemmel kontrolü, curufun ergimesi sırasındaki bakır kayıplarının kontrolü ve magnetit konsantrasyonu ile viskozite kontrolü bakımından oldukça önemlidir. Sadece çok az miktarda gaz elektrik fırını içerisinde oluşmaktadır ve gazların SO_2 konsantrasyonu fırın içerisinde süzülüp geçen hava miktarı ile tahmin edilip kontrol edilebilmektedir.

2.6.3.4. Flaş İzabe

Flaş metodu prensip olarak otojen bir ergitmedir. Şaft fırınları, Reverber ve Elektrikli fırınların hemen hemen hepsi gibi hatırı sayılır miktarlarda hidrokarbon yakıtı veya elektrik enerjisini kullanmaktadırlar. Bunun yerine Flash izabe fırınlarında yine oldukça fazla miktardaki enerji sülfürlü şarjların oksidasyonu ile elde edilebilmektedir. Flash fırınlarında ergitmede sülfürlü şarjın oksidasyonu sonucu açığa çıkan ısının mat ve curufu ergitmede kullanılması olanaklıdır. Daha önce kurutulmuş olan sülfürlü bakır konsantreleri ve katkı maddeleri özel olarak inşa edilmiş fırına oksijen ile birlikte yatay olarak enjekte edilir. Metal sülfür tanecikleri fırın içerisinde süspansiyon halinde iken sıvı hale geçmekte ve böylece ergitme sıcaklığı muhafaza edilmektedir. Bu yöntem konsantre ergitilmesine daha uygundur. Fırına beslenen katı maddeler hassas ve kontrollü bir beslemeyi sağlayacak ölçüde kurutulur. Bakır konsantresi, pirotit ve kuvarz kumu döner fırınlarda ayrı ayrı kurutulup pnömatik yolla besleme silolarına taşınırlar. Besleme siloları altındaki besleme konveyörleri otomatik tartma tertibatlı olup merkezden kumanda edilir. Sülfür ve silis tartılıp karıştırılarak helezon besleyiciler vasıtasıyla ve döner valf kilit

tertibatı yardımıyla brülörlere sevk edilirler. Fırının her iki ucunda aynı anda ateşlenmek üzere iki adet brülör vardır. Brülörler katı maddeleri oksijen huzmesi içine sevk ederler. Brülörlerin etrafını çevreleyen su ceketleri, brülörlerin uçlarının oksijen huzmesi tarafından yakılmasını önlemeye yarar. Düşük karbonlu çelik borulardan yapılmış olan su ceketleri, fırın duvarına yerleştirilmiş olan paslanmaz çelikten yapılmış kovanlar içine yerleştirilmişlerdir. Reaksiyon sonucu oluşan SO_2 gazları fırını terk ederken artık ısı kazanında soğutulur ve elektrostatik toz tutuculardan geçirilerek, sülfürik asit tesislerinde aside dönüştürülür. Sülfür oksidasyonu sonucunda ortaya çıkan ısıyı, enerji ihtiyacının tümünü veya bir kısmını karşılamada kullanarak enerji tasarrufu sağlayan Flash izabe tekniğinin üretkenliği, Reverber ve Elektrik fırınlarına göre dört mislidir.

Reverber ve Flash sistemlerinin yanısıra, Mitsubishi sürekli döküm, Inco Flash ve Noranda izabe sistemleri de mevcuttur.

Mitsubishi ergitme prosesi operasyon olarak devamlı ergitmenin olduğu tek prosestir. Flash ergitme prosesine benzer özelliklere sahiptir fakat enerji sarfiyatı biraz daha yüksektir.

Inco prosesi, Flash ergitme prosesine çok benzer olmakla birlikte dünyada kullanım alanı çok yaygın değildir. Bu teknoloji sadece geliştirildiği Kanada'da kullanılmaktadır. Bu proses yüksek fuel-oil verimi, verimli işçilik kullanımı gibi avantajlara sahiptir. Bu teknoloji ile kuzey Amerika'daki bakır üretiminin %25'i gerçekleştirilmektedir.

Noranda üretim yöntemi de modern Flash prosesinin özelliklerine haiz olup bu sistemle geniş tenör aralığına sahip malzemelerin kullanılması mümkündür. Noranda yöntemi ile Kuzey Amerika bakır üretiminin %20'si elde edilmektedir.

Otokumpu prosesi ise, ön ısıtılmış hava veya oksijenle zenginleştirilmiş havanın oksidan olarak kullanıldığı prosestir. Kuru ve toz haline getirilmiş konsantreler fırın içinde yanmış hava veya oksijenle yanmaya tabi tutulurlar.

$$2CuFeS_2 + 5/2O_2 + SiO_2 \rightarrow Cu_2S.FeS + FeO.SiO_2 + 2SO_2 + \text{ısı} \qquad (2.2)$$

Kalkopirit + flux → mat + curuf + ısı

Bu reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı neredeyse yanma ve ergitme için gerekli ısının tamamına yakınını veya tamamını sağlar.

Flaş izabenin diğer üretim yöntemlerine göre avantajları, düşük yakıt gereksinimleri ve çıkan gazlardan etkili bir biçimde SO_2'in geri alınması olup en büyük dezavantajı ise curufa kaçan bakır miktarının fazla olmasıdır [11].

2.6.4. Konvertisaj

Konvertisaj işlemi ergimiş sıvı matın hava ile oksidasyonunu içerir. Konvertisaj demiri ve sülfürü mattan ayırarak blister bakır (%99 Cu) üretimiyle son bulur. Proses genel olarak yatay refrakter astarlı silindirik ve gaz toplama sistemiyle geliştirilmiş Pierce-Smith konverterinde gerçekleşir. Sıvı mat konvertere merkez ağız açıklığından boşaltılır. Tüyerlerin tek hattından kanal uzunluğu boyunca hava ile okside edilir. Mat 1100^0C'de eklenmektedir ve konverterde ortaya çıkan ısı ile demirin oksidasyonu, sülfürün oksidasyonu kendi kendine gelişen bir proses oluşumunu destekler.

Konvertisaj birbirini izleyen iki kademede oluşur ve her iki durumda da havanın ergimiş sülfür fazına ulaşması ile gerçekleşir.

a) FeS eliminasyonu

$$2FeS + 3O_2 + SiO_2 \rightarrow 2FeO.SiO_2 + 2\ SO_2 \qquad (2.3)$$

b) Blister Bakır oluşumu

$$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2 \qquad (2.4)$$

Blister bakır oluşumu mat içinde bulunan demir miktarının %1'den daha az olmaya başladığı zaman gerçekleşir. Yani neredeyse demir tamamen konverterde curuf fazına geçmeden bakır üretimi gerçekleşmez.

Endüstride; mat konvertere aralıklarla şarj edilir ve her bir adımda kısmi oksidasyon yapılarak curuf uzaklaştırılır. Bu işlem Cu_2S'ün konverterde kademeli olarak birikmesini sağlar. Konvertisajda son ürün %0.02-0.1 sülfür içeren blister bakırdır. Anlamlı miktarda bakır oksit oluşumu sülfür içeriğinin %0.02'den az olduğu durumlarda gerçekleşeceğinden bakırın oksidasyonu gibi bir problem yoktur. Mattaki birçok nikel ve değerli metaller de blister bakırın içerisinde kalır. Demir ve çinko

neredeyse tamamen oksitlenerek curufa geçerken, antimon, arsenik, bizmut, kadmiyum ve kurşun buharlaşarak ayrılırlar.

Konvertisaj curufunun %2-10 arasında bakır içermesi kaçınılmazdır ve bu curuf geri kazanım için ergitme fırınına gönderilir. Konverter reaksiyonlarında SO_2 gazı da açığa çıkmakta ve konverter gazlarında %5'in üzerinde olmaktadır. Bu miktar etkili bir biçimde sülfürik aside dönüştürülebilse de, yine de şarj esnasında bir miktar sızıntı olabilmektedir.

Pirometalurjik kazanımda, kavurma, ergitme ve konvertisaj işlemlerinde prosesler oksidasyon kontrollü olup, SO_2, demir oksit (curufta gang ve fluxtan gelen) ve metalik bakır oluşumu söz konusudur.

Teorik olarak en uygun ve en ekonomik metot bu üç adımın birlikte yapılabileceği bir otojen sistemin oluşturulmasıdır. Bu tip bir proses flash fırın içerisinde kavurma ve ergitmenin bir kombinasyonu ve sonra da konsantrelerin bir kısmının oksijenle zenginleştirilmiş konverterlerde işleme tabi tutulduğu bir proses olarak tanımlanabilir.

Son yıllarda üçüncü nesil olarak adlandırılan, bakır sülfürün blister bakıra oksidasyonunun sürekli yöntemlere dahil edildiği ve böylece blister bakırın konsantrelerden tek adımda elde edilebildiği prosesler geliştirilmiştir.

Bakır üretiminde empüritelerin davranışları şu şekildedir [1];

- Konsantrede mevcut soy metallerin % 99'u blister bakıra geçer.
- As, Sb, Bi (%5-20 blister bakıra, % 65-90 arası baca tozlarına, %10 curufa)
- Se, Te (%60 blister bakıra, %30 curufa)
- Ni (% 75 blister bakıra, % 25 curufa)
- Pb (%5 blister bakıra, %85 baca tozlarına, %10 curufa)
- Zn (% 30 baca tozlarına, %70 curufa)
- Sn (%10 blister bakıra, %65 baca tozlarına, %25 curufa)

2.6.5. Ateşte Rafinasyon

Bakırın yüksek elektrik iletkenliğinden faydalanabilmek için yukarıdaki yöntemlerle üretilen blister bakırın yüksek safiyete (%99.99 Cu) arıtılması ve bu nedenle de elektro-kimyasal rafinasyonu gerekmektedir. Elektrolitik rafinasyon, bir hücre içerisinde katotlara karşılık gelen çözünen anotlar kullanılarak gerçekleştirilir. Ancak bu anotlar blister bakırın direkt dökümüyle elde edilemez. Bunun nedeni konvertisaj sırasında sisteme verilen oksijenin blister bakır bünyesinde kalması ve çözünmüş oksijenin döküm esnasında boşluklar yaratmasıdır. Bunun yanı sıra yüzey pürüzlülüğünün ve kalınlığının engebeli olmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden anot dökümünden önce sülfür ve oksijenin ateşte rafinasyon tekniği ile uzaklaştırılması gerekmektedir.

Ateşte rafinasyon selektif bir oksidasyon işlemidir. Blister bakırda %0.02 olan S miktarı, %0,003'ün altına düşürülmelidir. Çünkü elektroliz işlemi düzgün yüzeyli anotlar gerektirir. Birçok metalik empüritenin önceden giderilmesi elektroliz prosesinin kirlenme yükünü büyük ölçüde azaltır. Çeşitli metotlarla üretilmiş bakır içerisinde bulunan safsızlıklardan (S, Fe, O, Ni, Pb, Sn, Sb, Ag, Au vb.) bazik karakterli olanlarını bir oksidasyon işlemiyle curuf ve/veya baca gazına taşımak mümkündür. Bu prensipten hareketle ilk işlem oksidasyona dayalı olan ateşte rafinasyondur. Bu işlemde ergimiş blister bakır içine sülfürün uzaklaştırılmasını sağlayacak hava enjekte edilmesinin yanısıra hidrokarbon gaz enjektesi ile oksijenin uzaklaştırılmasını içerir.

Konvertisaj işleminin ilk kademesi Thomas fırınında oksidasyondur. Anot fırınlarına şarj edilen blister, hurda bakır, anot artığı, geri dönen rafine bakır, bünyelerinde bulunan S, As, Sb, Bi, Fe, Pb ve Zn gibi elementlerin oksitlenerek bir kısmının buhar fazına geçirilmesi bir kısmının da curufa alınması, oksidasyon işlemi, ile gerçekleştirilir. Şarj bir taraftan ergitilirken bir taraftan da reküperatörlerden sağlanan sıcak hava ile oksidasyon gerçekleştirilir. Bakır okside olurken içerisindeki safsızlıklar da okside olurlar ve yanarlar. Blister bakır bünyesinde bulunan kükürt homojen bir anot dökümünü ortadan kaldırır. Bu nedenle blister bakır içerisine genellikle 100-200 ppm arasında bulunan kükürdü uzaklaştırmak için, bileşikler halinde bulunan kükürdün yakılarak gaz fazına geçmesi sağlanır. Bu işlem için gerekli oksijen sıvı metal içine oksitlenmiş bakır ilavesi ile sağlanır. Kükürdün

oksijene olan afinitesi bakırdan fazla olduğundan, bakır oksit redüklenirken kükürt SO_2'ye oksitlenerek gaz fazına geçer.

Oksitleyici ortamın oluşturulması ile As ve Sb da, As_2O_3 ve Sb_2O_3 uçucu oksitlerini yapıp bacadan dışarı atılırlar. Diğerleri fırına atılan curuf yapıcılarla silikat esaslı curuflar yaparak sıvı metal üzerinde toplanırlar. Bakır bu safsızlıkların temizlenmesi için kullanılan oksidan ortamda belli bir oranda bakıroksit (Cu_2O) haline geçer.

Thomas fırınında gerçekleşen redüksiyon işlemi yaş kavak ağaçları kullanılarak (35 kg ağaç/t Cu) (Kavaklama-Pooling) yapılır. Bu durumda yaş kavak ağaçları veya doğalgaz ile yapılan redüksiyon işlemi sonunda oksit bakır metalik hale dönüştürülmeye çalışılır. Redüksiyonu tamamlanmış sıvı bakır döküm potalarında, döküm çarklarında ve Hazelet kontinü döküm yöntemi ile anot şeklinde dökülmektedir. Hazelet döküm sistemi ile elde edilen anotların ağırlıkları 300-350kg arasında değişir. Atlı karınca sisteminde dökülen anodun ömrü 28 gündür [1].



Şekil 2.4. Atlı karınca döküm sistemi [1].

Dünyanın belli başlı işletmelerinde kullanılan anot bakır bileşimi Tablo 2.6'da gösterilmektedir.

Tablo 2.6. Dünyanın belli başlı işletmelerinde kullanılan anot bakır bileşimi [2].

Metal	Anot Bakır İçeriği%	Metal	Anot Bakır İçeriği %
Cu	99.0-99.5	Sb	0.05-0.1
Pb	0.08-0.13	As	0.05-0.2
Ni	0.1-0.4	Se	<0.002-0.25
Ag	0.02-0.3	Te	<0.005-0.01
Bi	0.005-0.013	O	0.2-0.35

2.6.6. Elektrolitik Rafinasyon

Ateşte rafinasyon ile üretilen son bakır ürünü halen belli miktarda empürite içermektedir ve bu ürün elektrolitik rafinasyonu zorunlu kılar. Bu tez çalışmasının esas konusu yüksek akım yoğunluklarında bakır rafinasyon elektrolizi olduğu için bu konu başlığı ilerleyen bölümlerde detaylı olarak (bknz bölüm 3) ele alınmıştır.

2.7. Oksitli Cevherden Hidrometalurjik Yolla Bakır Eldesi

Bakır daha ziyade sülfürlü konsantrelerinden elde edilmesine rağmen doğada oksitli formu da mevcuttur (karbonatlar, oksitler, silikatlar, sülfatlar). Bu oksit mineralleri maden içinde tatmin edici miktarlarda bulunduğunda şaft fırını içinde saf olmayan bakır pirometalurjik yöntemle alınabilmektedir. Ancak bununla beraber madenden çıkarılan oksitli cevherler bakır içeriği bakımından yüksek olmadığından pirometalurjik işlemi oldukça zordur. Bununla birlikte flotasyon ile birlikte etkili şekilde konsantre edilebilmekte ve hidrometalurjik tekniklerle işlem görebilmektedir (örneğin, sülfürik asit liçi, çökelme, elektrolitik kazanım).

Liç işlemi için hazırlanan cevher; kırma ve gerekli ise öğütme yapılarak yüzey alanı büyütülür ve ekstraksiyon için hazırlanır. Daha sonra solvent ile etkileşime bırakılır. Nihai liç solüsyonları hurda demir ile sementasyon sonucu çökeltiyi ayırmak için hazırlanan solüsyonlardır. Sementasyonla elde edilen bakırın içinde demir bulunabileceğinden bu bakırın tekrar ergitme fırınına veya konvertere gönderilmesi gerekir [11].

Sulu organik solüsyonlardan bakırın liçi yapılabilmektedir. Bu solventler içinde LIX64N önemli bir yere sahiptir. LIX64N organik sıvı çözelti içine katılır. Organik sıvı hidrojeni çözeltiye bırakırken bakırları bünyesine alır. Sonraki aşamada dinlendirilir ve yoğunluk farkına göre ayrılır [13].

Solvent ekstraksiyon reaksiyonu :

$CuSO_4 + 2\ HR \rightarrow CuR_2 + H_2SO_4$ (2.5)

$CuR_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2\ HR$ (2.6)

şeklindedir.

Çözeltiden elektrolitik kazanım ise katotta bakırın kaplandığı ve anotta oksijenin oluştuğu sistemdir. Elektrotlarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar şöyledir;

Katot: $CuSO_4 + 2\ e^- \rightarrow Cu^o + SO_4^{2-}$ (2.7)

Anot: $H_2O \rightarrow 2\ H^+ + ½\ O_2 + 2\ e^-$ (2.8)

Bu işlemde titanyum ya da paslanmaz çelik katotlar kullanılmaktadır. Uygun safiyet ve morfolojik yapı için, zaman zaman elektrolit içine ilave katkı maddeleri katılabilir. Anot olarak Pb-Ca, Pb-Ca-Sn alaşımları kullanılmaktadır. Çözeltiden kazanım ile elde edilen bakır ergitilir, dökülür ve sonrasında elektrik iletkenliğinin çok önemli olmadığı uygulama alanlarına gönderilebilir [13].

3. ELEKTROLİZİN TEMEL PRENSİPLERİ

Elektroliz, temel olarak bir elektrolit ile temas halinde olan elektrotlara dışarıdan elektromotor kuvveti uygulayarak kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesidir [14]. Basit anlamda elektroliz olayı elektrokimyasal olayın tersidir. Yani bu operasyonda elektrik enerjisi yardımıyla kimyasal reaksiyonlar oluşturulmaktadır.

Bir elektroliz hücresi iki veya daha çok elektrotun batırıldığı bir elektrolitten ibaret olup, elektrotlar bir dış akım kaynağına (doğru akım) bağlanmıştır. Bağlantı anodun pozitif, katodun negatif yükleneceği yöndedir, yani elektrolit dışında elektronlar anottan katoda akarken, elektrolit içinde elektron akımı katottan anoda doğrudur. Devreye akım verildiğinde çözeltide mevcut pozitif yüklü iyonlar (Me^{n+}) elektriksel çekimin etkisiyle katoda yönelirlerken negatif yüklü iyonlar (X^{-}) ise anoda yönelirler. Bunu takiben anotta oksidasyon, katotta ise redüksiyon reaksiyonları gerçekleşir.

3.1. Elektroliz Parametreleri

Sistemden geçen akım miktarına bağlı olarak redüklenecek veya oksitlenecek iyon miktarı arasındaki ilişki Faraday Kanunu ile belirlenir.

$$m_{eff} = k \times I \times \eta \times t \qquad (3.1)$$

$$k = A/z * 96500 \qquad (3.2)$$

m_{eff} : Redüklenen metal miktarı (g)

k : Elektrokimyasal Ekivalen (g/As)

I : Akım (A)

t : Zaman (saniye)

η : Akım randımanı (%)

z : Elektron sayısı

A : Redüklenen maddenin atom ağırlığı (g)

Elektrolizi gerçekleştirmek için gereken potansiyel, olması gereken teorik potansiyelden (E^0) daha yüksek olmak zorundadır. Teorik değer ile pratikte uygulanan potansiyel değerleri arasındaki fark, aşırı voltaj (ή) olarak tanımlanır. Bunun anlamı; sisteme katotta redüklenecek metalin standart potansiyeline ek olarak, tüm aşırı voltajların farkı kadar bir toplam potansiyel verilmelidir. İlave bu potansiyel polarizasyon olarak tanımlanır. İlave potansiyel olan toplam polarizasyon; konsantrasyon farkından kaynaklanan fazla voltaj ήK, difüzyon voltajı ήD, reaksiyon voltajı ήR, aktivasyon voltajı ήA ve kristalizasyon voltajı ήKr gibi voltaj değerlerinin toplamıdır.

$$\eta_T = \eta K + \eta D + \eta R + \eta A + \eta Kr + \quad (3.3)$$

Anot ve katot polarizasyon toplamına parçalanma voltajı denir. Parçalanma voltajı elektrolizin gerçekleşmesi için (örneğin, bakır iyonlarının katotta redüklenerek metal halinde kristalize olabilmesi için) gerekli en düşük potansiyeldir [15].

$$U_Z = U_A + U_K \quad (3.4)$$

U_Z = Parçalanma Voltajı

U_A = Anot Polarizasyonu

U_K = Katot Polarizasyonu

Diğer taraftan Ohm kanunu gereğince kablo bağlantılarında ve elektrot kablo temas noktalarında, sistemden geçen akım miktarı (I) ile doğru orantılı olarak direnç (R) ortaya çıkar ve bu direnç de potansiyel artışlarına yol açar (I×R).

Elektroliz esnasında ulaşılması gereken hücre potansiyeli bunların toplamına eşittir.

$$U_B = U_Z + \eta_T + (I \times R) \quad (3.5)$$

U_B = Hücre gerilimi (V)

U_Z = Parçalanma gerilimi (V)

η_T = Tüm fazla voltajlar (V)

I = Akım miktarı (A)

R = Elektrolit direnci (Ω)

Parçalanma Potansiyeli (U_Z) sistemden geçen akım değerinden bağımsızken, fazla voltajlar ve elektrolitin direncinden kaynaklanan potansiyel düşüşü direkt akım şiddetine bağlıdır. Bu nedenle özgün enerji tüketimi şu şekilde hesaplanır;

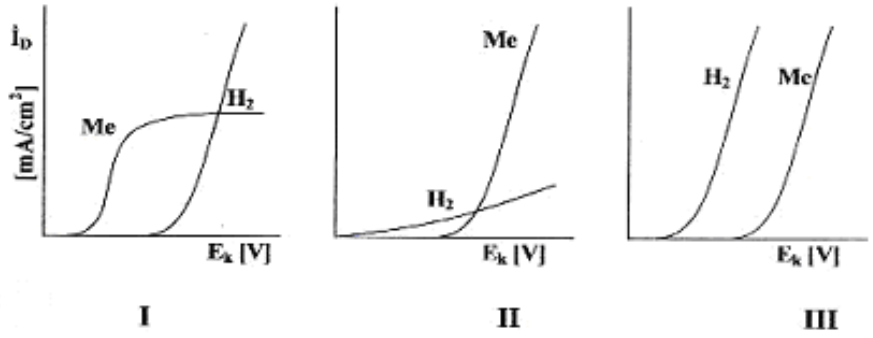
$$Ws[kWh/kg] = (U_B \times I \times t / m_{eff})*1000 \qquad (3.6)$$

Ws = Özgün enerji tüketimi [kWh/kg],

t = zaman (saat)

Rafinasyon ve redüksiyon elektrolizlerinde katot reaksiyonları aynı iken anot reaksiyonları tamamen farklıdır. Rafinasyon elektrolizinde anottan çözünen metal iyonları katotta redüklenirken, redüksiyon elektrolizinde çözünmeyen anotlar (kurşun alaşımları, titanyum, platin, grafit, paslanmaz çelik, vb.) kullanıldığından anot reaksiyonu elektrolitte bulunan bir anyonun veya molekülün oksidasyonu ile sağlanmak zorundadır. Sulu çözeltilerde genellikle anodik reaksiyon; suyun parçalanma ürünü olan OH^- iyonunun oksidasyonu olup bu görevi üstlenir ve bu iyonun anodik oksidasyon ürünü gaz halindeki oksijen deşarjıdır.

Sulu çözeltilerdeki metalleri akım – polarizasyon davranışlarına göre üç farklı gruba ayırmak mümkündür (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Sulu çözeltilerdeki metal ve hidrojen iyonlarının akım yoğunluğu – katot potansiyeli ilişkisini gösteren polarizasyon diyagramları [16].

I. GRUP: Polarizasyon eğrileri açısından birinci gruba giren yarı soy ve soy metallerin elektrolitik kazanımında geçerli olan şart, limit akım yoğunluğuna kadar ve/veya bunun çok az üzerindeki akım yoğunluğu değerlerine çıkarak çalışmak

suretiyle yüksek akım verimi elde etmektir (Cu, Ag, vb.). Ayrıca yüksek akım yoğunluklarında çalışma sonucu oluşan yüksek elektroliz sıcaklığı elektroliz için dezavantaj değil aksine azalan viskozite artan iletkenlik gibi sebeplerden dolayı avantaj oluşturmaktadır.

II. GRUP: Akım yoğunluğu polarizasyon değişiminde H_2 eğrisinin belirleyici olması durumunda EMF serisinde hidrojenin altında Mn'a kadar yer alan bazik metallerin karakteristik polarizasyon davranışları gözlenirken, bu metallere ait ön plana çıkan koşul, yüksek akım yoğunluklarında nispeten yüksek enerji tüketimlerini göze alarak, mümkün olan en düşük elektrolit sıcaklığında çalışmaktır (Zn, Ni, Cd, vb.). Yüksek akım yoğunluklarında çalışmanın sonucu olarak elektrolitte meydana gelen ısınma, H_2 eğrisinin dikleşmesine neden olarak akım veriminin düşmesine yol açmaktadır. Bu dezavantaj da elektrolitin soğutulması ile giderilebilmektedir.

III. GRUP: Hidrojen eğrisinin her elektroliz koşulunda metal eğrisinin önünde kaldığı polarizasyon davranışlarında bu gruba dahil metallerin sulu çözeltilerinden elektrolitik olarak kazanımının mümkün olmadığı görülmektedir (alkali, toprak alkali, ve toprak metalleri).

Elektroliz sisteminde prosesin hızını etkileyen en önemli adım olarak; elektrolit/elektrot ara yüzeyine ulaşan iyon miktarı ve bu iyonların gerçekleştirdikleri ara kademeler ve nihai olarak redüksiyon adımları sayılabilir. Elektrokimyasal proseslerde, dönüşen maddelerin çözelti içinden elektrotlara iletilmesi ve elektrotta oluşanların da çözeltiye kolayca ulaşabilmesi gereklidir. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde kütle transferi olarak adlandırılan bu karşılıklı taşınım olaylarında temel olarak üç mekanizma söz konusudur.

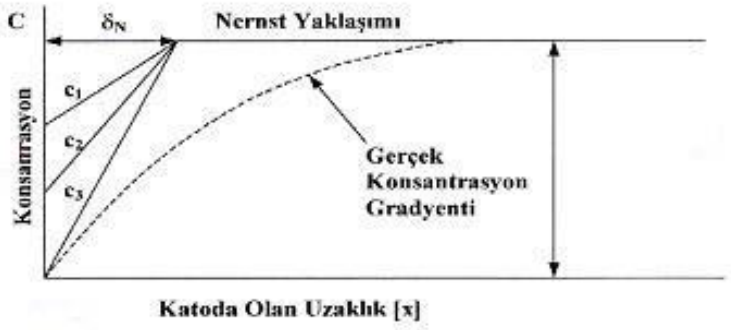
a) Elektrotlar arasındaki elektriksel alanda iyon göçü, migrasyon
b) Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde iyon yayınması, difüzyon
c) Elektrot/elektrolit arasında oluşan veya oluşturulan bağıl hareket, konveksiyon

İyon konveksiyonu homojen bir ortam içindeki küreciklerin, sürtünme kuvvetleri ile frenlenmiş hareketi olarak tanımlanabilir. Konveksiyonun etkisi (hidrodinamik hareket) elektrot/elektrolit faz sınırında göz ardı edilebilecek derecede azalır. Böylece elektrot yüzeyine çok yakın bölgede kütle ve şarj transfer hızını sadece

difüzyon mekanizması kontrol eder. Katodun hemen yakınındaki elektrolit tabakasındaki metal iyon konsantrasyonu, katot yüzeyinde gerçekleşen

$$Me^{n+} + ne = Me^{0} \quad (3.7)$$

reaksiyonu dolayısıyla katot yüzeyi elektrolit arasında bir konsantrasyon gradyenti oluşturacak şekilde sürekli azalır.



Şekil 3.2. Elektrot/elektrolit faz sınırında akım yoğunluğuna bağlı olarak konsantrasyon değişimi [16].

Elektroliz akımı, birim zaman başına deşarj olan metal katyonlarının mol sayısı (N) ile belirlenir.

$$İ = z\ F\ N \quad (3.8)$$

z: valans sayısı

F: Faraday sabiti

Bir başka deyişle N, birim zaman içinde katoda ulaşan mol sayısıdır. Katotun çok yakınında, elektrot yüzeyine iyon takviyesi konveksiyon yoluyla gerçekleşmez. Bunun sebebi faz sınırındaki hidrodinamik akışın sürtünme kuvvetleri etkisiyle sıfır değerine düşmesidir. Böylece söz konusu bölgede N sayısı, 1. Fick Kanunu uyarınca konsantrasyon gradyenti (dc/dx) ile (yani difüzyon yoluyla katyon transferinin itici gücü) ile doğru orantılıdır (N ~ dc/dx). Konsantrasyon değişiminin doğrusal olduğu var sayılarak (c~x) integrasyonun sonucu;

$$İ=c_o-c_e/\delta_N \quad (3.9)$$

orantısıyla ifade edilebilir.

Difüzyon tabakasının kalınlığı difüzyon katsayısına ve çözelti viskozitesine bağlı ise de esas etkileyen faktör karıştırmanın türü ve şiddetidir. Elektrot ile elektrolit birbirlerine karşı ne kadar şiddetle hareket ettirilirse difüzyon tabakası kalınlığı o kadar azalır. Ancak difüzyon tabakasının kalınlığı hiçbir zaman elektroliz akımının şiddetine bağlı değildir. Elektroliz banyosuna uygulanan gerilimin yükseltilmesiyle artan akım yoğunluğu faz sınırındaki konsantrasyon değerinin c_e azalmasına yol açar, ancak c_e değeri sıfırın altına düşemez. Bu durumda banyo gerilimini yükseltme yoluyla elektroliz hızı arttırılamaz (sistemden daha fazla akım geçirilemez); yani limit akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Böylece 1. Fick Kanunu uyarınca ;

$$i_L = zFD(c_o/\delta_N) \qquad (3.10)$$

eşitliği yazılabilir. Burada D değeri tüm sulu çözeltilerde geçerli olmak üzere 10^{-5}-10^{-6} cm^2/sn mertebesindedir. Aynı ifade düzenlenip tekrar yazıldığında;

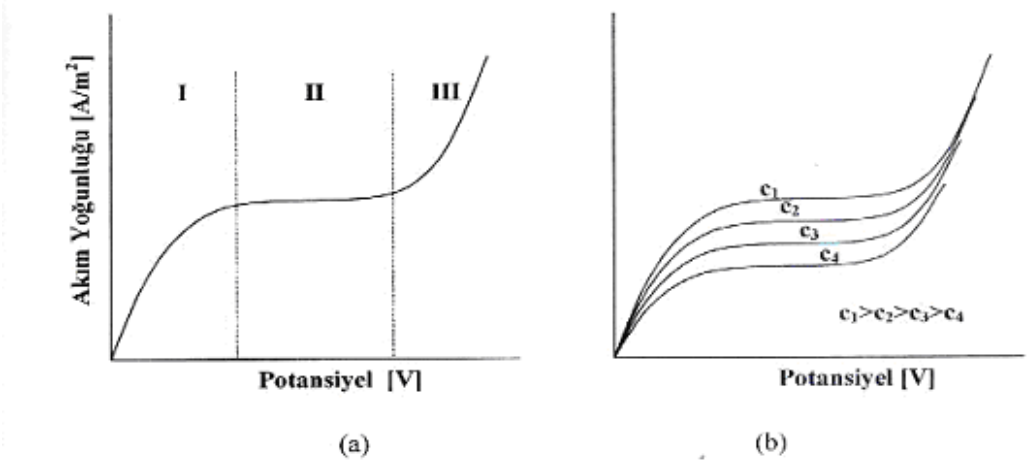
$$i/zF=D(c_o/\delta_N) \qquad (3.11)$$

elektriksel büyüklüklerin hidrodinamik büyüklüklere denk olduğu açıkça görülmektedir. Limit akım yoğunluğu mevcut karıştırma koşullarında metal ayrışmasının maksimum hızına karşılık gelir ve yalnızca kütle transferi koşullarının iyileştirilmesiyle yükseltilebilir.

Limit akım yoğunluğu bir işletmenin minimal büyüklüğünü ve buna bağlı olarak da en düşük yatırım maliyetini belirler. Limit akım yoğunluklarına yakın akım yoğunluklarında çalışmak, yalnızca redüklenebilir iyon konsantrasyonu aşırı düşük elektrolitler söz konusu olduğunda ekonomik anlam taşımaktadır. Akım yoğunluğunda sağlanacak her yükseliş yatırım maliyetinin azalmasına yol açmakla birlikte işletme maliyetinin artmasına yol açar. Bunun sebebi yüksek akım nedeniyle katodik fazla voltaj ve buna bağlı olarak da artan hücre potansiyeli ile enerji sarfiyatıdır.

Limit akım değerine gelindiğinde katot polarizasyonunun artmasına rağmen akım yoğunluğunda bir değişim olmaz, yani limit akım değeri bir nokta değeri olmayıp, (Şekil 3.3.'de 2. Bölge) aksine, redüklenecek metal iyonunun denge potansiyeline ve elektrot malzemesinin hidrojen fazla voltajı değerine bağlı olarak büyüklüğü değişen bir platodur. Katot potansiyelinin artmasına paralel olarak belirli bir polarizasyon değerinden itibaren, akım yoğunluğu ani bir artış gösterir. Bunun nedeni elektrolit

içindeki redüklenecek metalden daha elektronegatif iyonların (örneğin hidrojen) katotta redüklenmeye başlamasıdır.



Şekil 3.3. (a) Akım yoğunluğu – potansiyel ilişkisi değişimi, (b) Akım yoğunluğu – potansiyel ilişkisinin konsantrasyonla değişimi [16].

Şekil 3.3.b'de şematik olarak görüldüğü gibi limit akım, elektrolitteki metal iyon konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığından düşük konsantrasyonlu çözeltilerdeki limit akım değeri 1mol/l Cu^{2+} değerine göre hesaplanmış değerden çok daha düşüktür. Konsantrasyona bağlı olarak değişen limit akım değerleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Bakır iyon konsantrasyonuna bağlı difüzyon limit akım değerlerinin değişimi (25^0C – 40g/l H_2SO_4) [16].

C_{Cu2+} (g/l)	8	4	2	1	0.5	0.15
i_L (A/m^2)	180	85	40	22	15	<10

Elektrolit içerisinde her zaman var olan hidrojen iyonu ve eğer varsa redüklenmesi istenen metal iyonundan daha elektronegatif metal iyonları, limit akıma ulaşıldığında katotta redüklenmeye başlar.

3.2. Klasik Bakır Rafinasyon Elektrolizi

Bakırın elektrolitik rafinasyonu, saf olmayan bakır anotlardan bakırın elektrokimyasal çözünmesini ve daha sonra katotta saf olarak toplanmasını içerir.

Bakır elektrolizinde anot ve katot arasına akım uygulandığında prensipte $CuSO_4$-H_2SO_4-H_2O türü elektrolitlerde şunlar gerçekleşir.

a) Anottan anodik oksidasyon sonucu bakır, Cu^{2+} iyonları halinde çözünerek çözeltiye geçerken, ortaya çıkan elektronlar anot üzerinden devreye iletilir.

$$Cu^0 = Cu^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = 0.34\ V \qquad (3.12)$$

b) Anot üzerinden dış elektrik devresine iletilen elektronlar katota ulaşarak devreyi tamamlar.

c) Elektrolit içindeki Cu^{2+} iyonları migrasyon, konveksiyon ve difüzyon sonucu katot yüzeyine ulaşırlar.

d) Katot yüzeyine ulaşan Cu^{2+} iyonları anottan iletilmiş olan elektronlarla tekrar birleşerek metal formuna redüklenirler.

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0 \qquad E^0 = -0.34\ V \qquad (3.13)$$

a) ve d) kademeleri göz önüne alındığında bakır rafinasyon elektrolizinde teorik olarak enerji tüketiminin olmadığı görülmektedir. Ancak pratikte anodik ve katodik reaksiyonlar kinetik engelli olduklarından sisteme fazla voltajların uygulanması gerekmektedir. Bağlantı yerlerindeki dirençler ve anot-katot arasındaki IR düşüşü ile beraber $200A/m^2$ akım yoğunluğu için 150-230mV'luk hücre voltajına ihtiyaç duyulur.

Bakır rafinasyon elektrolizinde seçilen elektrolitten taşıması beklenen özellikler şunlardır.

a- Yeterli iletkenlik

b- Anot metalinde bulunan belli safsızlıkların çözünmüyor olması

c- Çözünen safsızlıkların katoda redüksiyonunu engelleyecek konsantrasyonlarda tutulmasına imkan sağlaması

J. Hotlos ve M. Jaskula'nın [12] yapmış olduğu çalışmada, farklı çözünürlükteki 38 değişik $CuSO_4$ ve H_2SO_4 bileşiklerinin dört ayrı sıcaklıkta yoğunlukları ve viskoziteleri ölçülmüştür. Jaskula ve Hotlos deneysel çalışmalarında iki kez rekristalize edilmiş bakır sülfat pentahidrat kristali, Merck kalite sülfürik asit ve çift distile analitilik safiyette saf su kullanılmışlardır. Bakır sülfat konsantrasyonu 0.2M

ile 1.15M arasında değişirken sülfürik asit konsantrasyonu da 0.2M – 2.5M aralığında değişmiştir. Çözeltiler,oda sıcaklığında (25^0C) hazırlanmış, bakır konsantrasyonu EDTA (potansiyometrik titrasyon), asit konsantrasyonu ise NaOH kullanılarak yapılmıştır. Yoğunluklar piknometre ile viskoziteler ise kapiler viskozimetreyle ölçülmüştür. Tablo 2.7.'de $CuSO_4$-H_2SO_4-H_2O sisteminde yapılan çalışmadaki yoğunluk ve kinematik viskozite değerleri verilmiştir.

Tablo 3.2. Farklı konsantrasyondaki bakır sülfat çözeltisinin 25^0C, 35^0C, 45^0C ve 60^0C deki yoğunluk ve viskoziteleri [12].

m_{CuSO4}	m_{H2SO4}	25^0C ρ(kg/m^3) μ(m^2/s)		35^0C ρ(kg/m^3) μ(m^2/s)		45^0C ρ(kg/m^3) μ(m^2/s)		60^0C ρ(kg/m^3) μ(m^2/s)	
(mol/kg)	(mol/kg)	ρ	μx10^6	P	μx10^6	P	μx10^6	ρ	μx10^6
1.158	0.256	1187	1.52	1181	1.25	1175	1.03	1166	0.778
1.004	0.256	1166	1.42	1159	1.16	1155	0.938	1142	0.727
0.854	0.255	1143	1.33	1137	1.08	1133	0.891	1122	0.669
0.698	0.256	1121	1.24	1116	1.00	1110	0.825	1098	0.640
0.550	0.255	1099	1.17	1094	0.935	1087	0.779	1080	0.604
0.401	0.254	1075	1.10	1071	0.884	1064	0.730	1057	0.569
0.199	0.255	1044	1.00	1039	0.827	1036	0.674	1028	0.527
1.179	0.515	1199	1.56	1194	1.30	1188	1.04	1177	0.798
1.015	0.512	1177	1.46	1172	1.17	1166	0.972	1153	0.732
0.863	0.508	1156	1.38	1150	1.10	1143	0.908	1133	0.695
0.709	0.511	1133	1.28	1130	1.02	1124	0.843	1117	0.657
0.557	0.511	1111	1.21	1107	0.974	1099	0.793	1095	0.615
0.408	0.514	1089	1.11	1084	0.893	1080	0.737	1068	0.580
0.202	0.511	1059	1.03	1054	0.831	1052	0.688	1042	0.541
1.024	0.826	1194	1.52	1189	1.20	1184	0.978	1172	0.754
0.873	0.831	1173	1.43	1168	1.12	1163	0.923	1152	0.707
0.721	0.830	1149	1.31	1145	1.05	1139	0.866	1130	0.674
0.563	0.826	1128	1.24	1123	0.997	1116	0.819	1108	0.640
0.409	0.823	1107	1.16	1100	0.930	1095	0.770	1089	0.606
0.204	0.832	1078	1.07	1072	0.871	1070	0.724	1061	0.564
0.815	1.061	1175	1.38	1169	1.12	1168	0.913	1155	0.713
0.901	1.324	1198	1.50	1194	1.20	1191	0.983	1174	0.764
0.732	1.320	1175	1.38	1172	1.11	1168	0.906	1153	0.704
0.576	1.328	1153	1.30	1150	1.04	1146	0.854	1133	0.665
0.421	1.316	1132	1.22	1126	0.978	1123	0.808	1111	0.632
0.208	1.330	1105	1.13	1099	0.913	1094	0.758	1084	0.580
0.908	1.828	1223	1.55	1217	1.26	1210	1.02	1196	0.794
0.741	1.836	1200	1.46	1194	1.18	1192	0.961	1177	0.746
0.593	1.860	1179	1.38	1176	1.11	1169	0.906	1160	0.708
0.427	1.820	1158	1.30	1153	1.04	1147	0.860	1134	0.673
0.212	1.839	1131	1.19	1125	0.971	1120	0.815	1108	0.615
0.764	2.383	1227	1.58	1221	1.25	1219	1.04	1200	0.796
0.596	2.362	1205	1.48	1201	1.18	1192	0.963	1181	0.744
0.442	2.396	1184	1.38	1178	1.11	1175	0.914	1159	0.716
0.217	2.370	1157	1.28	1152	1.04	1144	0.859	1131	0.656
0.613	2.813	1225	1.56	1218	1.25	1212	1.02	1199	0.794
0.441	2.793	1203	1.44	1197	1.16	1191	0.956	1178	0.749
0.219	2.792	1178	1.34	1171	1.09	1161	0.902	1156	0709

3.2.1. Anot Bileşiminde Mevcut Empüritelerin Davranışı

$CuSO_4$-H_2SO_4-H_2O elektrolitli bir rafinasyon sisteminde, anot bakırda bulunan elementlerin elektrolitik rafinasyon sırasındaki davranışlarını elektrokimyasal özelliklerine bağlı olarak dört ana grupta toplamak mümkündür:

1-Bakırdan daha bazik olan metaller; Fe, Sn, Zn, Ni, Cd

2-Bakıra yakın standart potansiyeli olan metaller; As, Sb, Bi

3-Bakırdan daha soy metaller; Au, Ag ve Pt grubu metaller

4-Çözünmeyen bileşikler oluşturan elementler; Se, Te, Sn, Pb

Birinci grup metallerin elektrolitik rafinasyonunda uzaklaştırılmaları sorun yaratmaz. Bakırla karışık kristal veya intermetalik bileşikler halinde bulunan bu metaller anodik polarizasyonun etkisi ile standart elektrot potansiyellerine uygun sırada olmasa da çözünerek büyük oranda elektrolite geçerler, çünkü oluşturdukları intermetalik bileşikler bakırdan daha baziktir. Bu gruptan sadece nikel istisnadır. Anot bileşimindeki nikelin %5'i bakır-nikel karışık kristali halinde anot çamuruna geçer. Aynı şekilde $3Cu_2O.4NiO.Sb_2O_5$'de büyük oranda çözünmeden anot çamuruna geçer.

İkinci grup metallerin standart çözünme potansiyelleri bakıra yakın olmasına rağmen bu gruptaki metaller anot içinde karışık kristaller halinde bulunurlar ve çözünmeleri karışık kristalin potansiyeline uygun olur. İkinci gruptaki metaller çözeltideki çözünme sıralarına göre çözünürler. Bu değerdeki iyon konsantrasyonları katot bakırın kalitesini etkimez. Doymuşluk sınırından sonra $SbAsO_4$, $BiAsO_4$, $Sb_2O_3.3H_2O$, $Cu_3(AsO_4)_2$, BiO_3, $Cu_3(SbO_4)_2$, $3PbAs_2O_5$, $PbSbO_7$ vb. halinde çözünmez ürün olarak yüzen çamur oluştururlar. Katodik bakırın bu grup metallerle kirlenmesi bu yüzer çamur bileşimindeki bileşiklerin katoda mekanik yapışması sonucu gerçekleşir.

Üçüncü grup metallerde bakırla karışık kristal halinde bulunurlar. Bu grup metallerin de anodik çözünme potansiyeli bakıra yakındır. Ancak bu metaller çözünseler bile daha sonra sementasyon sonucu anot çamuruna giderler.

Dördüncü grupta yer alan metallerden selen ve tellür'ün Cu_2Se ve Cu_2Te halinde anot bakırında bulunduğu ve çözünmeden direkt anot çamuruna geçtiği kabul edilir. Kalay ise bakırlı intermetalik bileşik halinde olmasına rağmen tamamen çözünür,

ancak $CuSO_4$'lı çözeltilerde çözünürlüğü çok az olduğundan aşağıdaki reaksiyon gereği hidrolize olarak anot çamuruna geçer [2].

$$Sn^{4+} + H_2O = SnO_2 + 4H^+ \quad (3.14)$$

Kurşun direkt olarak çözünmeyen $PbSO_4$ oluşturarak anot yüzeyinde kalır. Anot bakırı fazla miktarda kurşun içerirse oluşan $PbSO_4$ yüzeyi tamamen kaplayarak anodun pasifleşmesine neden olur [2].

Çözünebilir anotlarla yapılan elektroliz işleminde anot olarak ateşte rafine edilmiş bakır kullanılır. Katotlar genelde özel olarak titan levhalar üzerinde elde edilmiş (veya çelik üzeri yağla sıvanarak yapışması önlenen katot levhalar) ince bakır levhalardır. Anot olarak dökülmüş rafine bakır % 98-99 Cu safiyetindedir. Empürite olarak oksijen ve kükürdün yanında soy metalleri (Au, Ag, Pt, vb.) ve çeşitli miktarlarda As, Sb, Bi, Sn, Se, Te, Pb, Zn, Fe içermektedir. Bu empüritelere daha önceki bölümlerde değinilmiştir.

Rafinasyon elektrolizinde anot ve katot aynı metalden oluştukları için parçalanma voltajı teorik olarak sıfırdır. Uygulanan hücre voltajı bu nedenle sadece elektrolit değerinin biraz üzerinde olmalıdır. Rafinasyon elektrolizini tarif edecek toplam bir reaksiyon anlamsızdır, çünkü anotta

$$Cu^0_{(k)} - 2e^- = Cu^{2+} \quad (3.15)$$

veya

$$Cu^0_{(k)} - e^- \rightarrow Cu^{1+} \quad (3.16)$$

şeklinde çözünen bakır katotta

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0_{(k)} \quad (3.17)$$

reaksiyonu gereğince metalik duruma redüklenir.

Anotta oluşan bir kısım Cu^+ iyonu disproporsiyonlaşma yoluyla Cu^{2+} ve Cu^0 verir. Burada teşekkül eden bakır toz halinde anot yüzeyinde ve yüzeyden ayrılarak banyonun dibinde anot çamurunda birikir.

Empüritelerden Fe, Zn, Ni, As anodik olarak oksitlenerek çözeltiye geçerler; sınır akım değerlerine varılması, yani katotta redüksiyona uğrayıp katot kalitesini

bozmaları konsantrasyonlarının Ni için 20g/l, Fe için 12g/l, As içinse 12 g/l değerini aşmasıyla ortaya çıkabilir. Bu konsantrasyonlara çıkan elektrolitin bir bölümü devreden alınıp yerine saf taze çözelti kullanılarak bu tehlike önlenmelidir. Pb, Sn ve Bi anodik olarak çözünürler ve genelde anot çamuruna geçerler. Anodik olarak çözümlendirilemeyen elementler Au, Ag, Pt gibi anodun yenilmesine paralel olarak anottan ayrılıp banyo dibine inerler ve anot çamuru içinde birikirler. Ortalama olarak Au, Ag, Se, Te, Pb %98 oranında, Sb %60 civarında anot çamuruna geçer. Ni yaklaşık %95, As %75 ve Sb %40 oranında çözeltiye geçerler. Bu metallerin katoda geçiş oranları başlangıç konsantrasyonlarına göre miktar olarak %1 ile %2.5 oranındadır.

Günümüz teknolojisinde uygulanan rafinasyon elektrolizi şartları özetle Tablo 3.3.'de verilmiş olan sınırlardadır.

Tablo 3.3. Klasik bakır rafinasyon elektroliz çalışma koşulları [15].

Elektrolit konsantrasyonu	35-40gCu^{2+} , 140-220 g serbest H_2SO_4
Elektrolit hareketi	18-20 l/dak
Akım yoğunluğu	150-250 A/m^2
Sıcaklık	50-65^{0}C
Kolloidler (jelatin, tiyoüre vb.)	~3-6g/t katot Cu
Hücre Voltajı	0.2-0.35 V

Anotlar genelde 150-300 kg ağırlığındadır ve %85'i çözünene kadar banyoda kalırlar. Bu arada 50 ile150 kg arasında katotlar bir anoda karşı 2 veya 3 katot olmak üzere alınırlar. Bir katodun oluşum süresi 7 ile 14 gün, buna göre bir anodun banyoda kalış süresi 21 ile 28 gün civarındadır. Katot bakır en az %99.9 Cu safiyetindedir. Rafinasyon elektrolizi ortalama %90-95 akım randımanı ile çalışır ve enerji tüketimi 0.2-0.25 kWh/kgCu gibi çok düşük değerlerdedir [15].

3.3. Elektrolitik Rafinasyonda Mevcut Gelişmeler ve Eğilimler

Bakır üretim teknolojilerindeki gelişmeler neticesinde gerek birincil gerekse ikincil hammaddelerden hareketle rafine bakır üretimi önemli ölçüde artmıştır. Son yıllarda gerçekleştirilen gelişmeler ile hem işletme giderlerinde düşüş hem de katot kalitesinde iyileşmeler hedeflenmektedir. Bunlar arasında anot bakırın kalitesinin iyileştirilmesi, işletmede modernizasyon, proses koşullarının iyileştirilmesi ve yeni banyo dizaynları sayılabilir. Bunlardan bazılarını incelersek;

3.3.1. Yeniden Kullanılabilir Katotlar

Bakır rafinasyonunda önceleri başlangıç plakası olarak bakır katotlar kullanılmaktaydı. Bu ince plakaların rafinasyon sonrasında çarpılma bükülme gibi riskleri vardır [17]. Bu ince başlangıç levhaları bakır redüksiyon elektrolizi yoluyla üretilmektedirler. Rafinasyon elektrolizinden farklı olarak bakır konsantrasyonu yüksek, serbest sülfürik asit konsantrasyonu düşük olarak sistem ayarlanmaktadır. Yüzey aktifleştirici olarak sadece tiyoüre kullanılmaktadır. Katot plakası olarak 6mm kalınlığında bakır, 1-2 mm kalınlığında Ti katot kullanılır. Başlangıç plakası üretilmesinde 100-200 A/m^2 akım yoğunluğunda çalışılır. Çalışma süresi 12-24 saat aralığında değişir. Toplanan bakır kalınlığı 0.6-1mm aralığındadır. Bakır başlangıç plakaları insan gücü veya sıyırma makinesi yardımıyla sıyrılır. Sıyrılan bakırın kenarları kesilerek kenarlardaki yüksek akım yoğunluğu nedeni ile oluşan nodüler ve düzensiz yapı uzaklaştırılarak mukavemet kazandırılması ve düzgünlüğün sağlanması için presten geçirilmelidir. Daha sonra plakalara asma ve akım iletme kulaklıkları takılarak rafinasyon elektrolizinde katot başlangıç levhası olarak kullanılacak hale getirilir [2]. Son yıllarda rafinasyon elektrolizinde spesifik enerji tüketimini azaltmaya yönelik gelişmelerde başlangıç plakasının üretim kademesinin ortadan kaldırılması sağlanmış böylece hem zamandan hem de işçilikten tasarruf sağlanmıştır. Bu gelişim paslanmaz çelik katotların başlangıç levhası olarak kullanılmasıyla sağlanmıştır. Mount Isa prosesi ve Kidds prosesi olmak üzere iki farklı paslanmaz çelik katot kullanım metodu mevcuttur. İki metot arasındaki temel fark katodun alt kısmının üzerinde meydana gelmektedir. Mount Isa prosesi bakırın çözünmesini önlemek için wax kullanarak böylece paslanmaz çelik levha üzerinde her iki tarafta mevcut halde iki katot levha üretmekte iken, Kidds prosesi ise iki plakanın alttan birbirine birleştiği bir yapının maruz bırakıldığı sistemdir. Paslanmaz çelik katot kullanım teknolojisinin geleneksel teknolojiye göre en önemli avantajları; başlangıç plakası üretiminin ortadan kaldırılmasıyla zaman ve işçilikten tasarruf, optimum elektrot geometrisi, kısa anot katot mesafesi, yüksek akım yoğunluğu, katot kalitesinin iyileştirilmesi, fazla sayıda elektrot/banyo olarak sıralanabilir.

3.3.2. Elektrolit Saflaştırma

Elektrolit içindeki empüriteler rafinasyon elektrolizini etkilemektedir. Bu yüzden elektrolit empürite içeriği oldukça önemlidir. Geleneksel olarak empüritelerin

uzaklaştırılması, empüritelerin serbest kalacağı hücrelerin kullanımını içerir. Bu işlem birçok adımdan oluşan ve kristalizasyonun da bulunduğu bir elektrolitik kazanım işlemidir. Elektrolitik kazanım, bakır ve VB Grubu elementlerin (As, Sb, Bi) çıkarılmasını içerir. İlk elektrolitik kazanım adımı yeterli miktarda saf bakırın çökelmesidir. İkinci ve bazen üçüncü elektro-kazanım adımlarında kalan Cu, ile As, Sb, Bi sistemden kazanılır. Takip eden elektrolitik kazanım adımında ise solüsyon ısıtılır ve su buharlaştırılarak böylece kristalize nikel, kobalt, ve demir sülfatın sistemden kazanımı sağlanır. Son 25 yılda, sistemden As, Sb, Bi'un uzaklaştırılması, solvent ekstraksiyon ve reçine yöntemlerinin kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Union Miniere'de 1974 yılından beri arseniğin Tribütilfosfat (TBP) ile solvent ekstraksiyonu yapılmaktadır. Yalnız Fe^{3+} ile As^{5+} iyonları arasında tanımlanamayan bir ilişki ile arseniğin TBP ile uzaklaştırılması engellenebilmektedir. Unitika Co. tarafından üretilen UR-3300 şelat reçine ile Sb ve Bi tercihli olarak uzaklaştırılabilmektedir. Miyoshi Petrol ve Yağ şirketi ise EPORUS MX 2 adlı reçineyi geliştirmiş ve 2-4M HCl ile elektrolitten antimonun absorblanmasını gerçekleştirmiştir. Ayrıca aktive edilmiş karbon ile antimonun absorblanması da ispatlanmıştır.

3.3.3. Katkı Maddelerindeki Gelişmeler

Klor, tiyoüre, boncuk tutkalı gibi katkı maddeleri genelde bakır rafinasyon elektrolizinde tane saflaştırmak ve çözülme miktarını kontrol etmek için kullanılır. Katot yüzeyinde elektrolitten veya ikincil fazlardan kaynaklanan olumsuzlukları giderip düzgün yüzeyli katot oluşturmak için kullanılır. Norddeutsche Affinerie'de patentli bir teknikle uygulanan Reatrol Prosesinde tiyoürenin çözünme tutarlılığı ve akımın etkinliğine olan etkisi araştırılmıştır. Polarografi sinyalinin diferansiyel eşitliğinden faydalanarak aktif tiyoüre konsantrasyonu civa damla elektrodu kullanılarak ölçülmüştir. Buradan tiyoüre miktarının 100 ppb olduğu söylenebilir. Reatrol prosesinin dezavantajı çevrimdışı ölçümdür [17].

3.3.4. Periyodik Akım Yönü Değiştirme (PCR Yöntemi)

PCR yöntemi, uygulanan akım yoğunluğu değerinin arttırılarak katot üretim oranının arttırılmasını içeren bir tekniktir. Akım yönünün zamanın kısa periyotlarında değiştirilmesi yüksek akım yoğunluklarında çalışılmasını mümkün kıldığı gibi diğer taraftan anot pasivasyonuna dikkat edilmelidir. Bu proseslerde belli bir süre

elektroliz yönünde akımın sisteme beslenmesi ardından kısa bir süre için ters yönde akım geçirilmesidir, örneğin 200 sn elektroliz yönünde, 10 sn ters yönde. Tipik akım yönü değiştirme periyodunun oranı 20/1, 30/1 olacak şekildedir. Ters akım uygulandığı esnada yüksek çözünme hızları nedeniyle oluşan polar uçlar, selektif olarak çözünecek ve tekrar çözeltiye geçecektir. Bu sayede daha saf ve pürüzsüz yüzeye sahip katotları elde etmek mümkün olacaktır. Anot açısından olaya bakıldığında ise sınır bölgesinde açığa çıkan bakır iyonları, anot yüzeyinde tekrar de-iyonize olacağından, kinetik olarak oluşum hızı yavaş olan $CuSO_4.5H_2O$ oluşumu için doygunluk noktasına ulaşılamayacak, böylece yüzey pasivasyonuna neden olan bu bileşikten korunmuş olunacaktır. Yani anodik sınır tabakası içinde bakır konsantrasyonu oluşturması bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum pasivasyonun nedenlerinden biri olan bakır sülfatın çökelmesini engellemektedir. Bakır konsantrasyonunun azalması pH'yı sınırladığı gibi pasivasyona neden olacak olan bakır oksit filminin kararlılığını da etkiler. Bu yöntemin en büyük dezavantajı yüksek enerji tüketimidir.

4. YÜKSEK AKIM YOĞUNLUKLARINDA BAKIR RAFİNASYON ELEKTROLİZİ

Elektrolitik bakır rafinasyonun ilk uygulamaları dinamonun keşfi ile başlamış olup, ilk patent 1865'te (DRP. 2838) Elkington tarafından alındıktan sonra 1876'da E. Wohlwill tarafından ilk bakır elektrolizhanesi Hamburg'ta işletmeye alınmıştır [18]. Endüstriyel boyutlarda ilk bakır elektrolizhanesinin işletmeye alınmasından günümüze kadar olan zaman diliminde rafine edilen bakır miktarı sürekli artış gösterirken, maliyeti düşürmek ve üretim hızını artırmak için çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu yöntemlerden birisi de çalışılan akım yoğunluğu değerinin yükseltilmesi olup, diğer bir deyişle yüksek akım yoğunluklarında katotta kompakt ve homojen formda bakır toplanmasının teknolojik ve ekonomik koşullar içerisinde gerçekleştirilmesidir.

Faraday kanununa göre katotta toplanan teorik madde miktarına bakacak olursak;

$$m_T = A\ I\ t\ /\ n\ F \qquad (4.1)$$

m_T = katotta toplanması gereken teorik madde miktarı (g)

A = redüklenen maddenin atom ağırlığı (63.54 g)

I = devreden geçen akım (A)

t = zaman (s)

n = valans elektron sayısı (2+)

F = Faraday sabiti (96500 Coulomb)

Değişken parametrenin akım yoğunluğu olduğu, üstelik akım yoğunluğunun katotta toplanması gereken teorik madde miktarıyla doğru orantılı olduğu da görülmektedir. Buradan yola çıkarak çalışılan akım yoğunluğu miktarının arttırılması ile katotta toplanan teorik madde miktarının artacağını söyleyebiliriz.

Birinci bölümde Türkiye'deki sektörel bakır üretim dağılımı incelenmişti. Hatırlanacak olursa, Türkiye'de katot bakır üretimi 176,000 ton/yıl dır. Buna karşılık

üretilen filmaşin miktarı 461,600 ton/yıl, şerit+levha 5,750 ton/yıl, lama+çubuk 17,450 ton/yıl'dır. Rakamlara bakıldığında Türkiye'nin katot bakır ithalatı yaptığı ve ürettiği katot bakır kapasitesinin yeterli olmadığı görülmektedir. Buradan hareketle akım yoğunluğunun arttırıldığında katot üretim miktarının da arttırılabileceği ve ithalat açığının üretim miktarının arttırılması ile dengelenebileceği gözükmektedir. Tek bir parametrenin değişimi ile bunu başarmak teoride mümkün gibi gözükse de önceki bölümlerde incelen klasik bakır rafinasyon elektrolizinden de bilindiği gibi bir takım sınırlandırmalar olduğu bilinmektedir (örneğin limit akım yoğunluğu ve buna bağlı katot yüzeyleri).

Doğru akımla yüksek akım yoğunluklarında bakır elektrolizi her ne kadar mümkün olsa da başlıca iki önemli sakıncası vardır. Bu sakıncalardan birisi katot kalitesinde meydana gelen düşüşlerdir. İkinci olarak ise, anot yüzeyinde meydana gelen pasivasyon sonucu anot çözünmesinin durmasıdır. Yüksek akım yoğunluklarında çalışıldığında, metaller anottan yüksek hızda çözünecek ve elektrolit içerisinde çözünmüş metal iyonlarının, katot yüzeyine difüzyon hızları da yüksek olacaktır. Empürite metalleri de doğrudan etkileyen difüzyon hızlarındaki bu artış istenmeyen metallerin katotta birikme oranlarındaki artışa neden olacaktır.

Yüksek akım yoğunluklarında elektroliz yapabilmenin bir diğer boyutu da mevcut elektrolitin sıcaklığıyla ilişkilidir. Artan akım yoğunluğu daha fazla miktarda termal enerji ortaya çıkaracaktır. Bu enerjinin elektrolit vasıtası ile absorbe edileceği göz önüne alındığında, elektroliz işlemi için gerekli elektrolit sıcaklığına, daha az bir güçle elektroliti ısıtarak çıkılabilir. Elektroliti sabit sıcaklıkta tutabilmek için zaman zaman sisteme elektrolit ilave edilmelidir (buharlaşma kayıpları). Türkiye şartlarında önemli olan yaklaşım, elektroliti sistem sıcaklığına ısıtma gideri ile, sistemin kendi içinde açığa çıkaracağı artık enerji maliyetini hesaplamak ve bunun optimizasyonunu yapmaktır.

Elektroliz işleminde sistemin ekonomikliğini etkileyen önemli bir parametre de anot bünyesinden gelen ve işletmeye ekonomik girdi yönünden faydası olan değerli metallerin geri kazanılmasıdır. Bu metallerin fiyatlarının yüksek olması sistem ekonomikliği açısından önemli bir girdi sağlamaktadır. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, sisteme giren Au miktarı hemen hemen sabit değerlerde iken Ag miktarı %0.1-0.4 değerleri arasında değişim göstermektedir. Elektroliz işlemi gerçekleştirilirken bu değerli metallerin çok az bir kısmı katot üzerinde toplanır

(8-15 ppm Ag) ve büyük bir kısmı anot çamuruna geçer. Bu değerli metalleri geri kazanabilmek için metallerin anot çamurunda mümkün olan en yüksek mertebede toplanmasını sağlamak gerekmektedir [19]. Yüksek akım yoğunluklarında çalışma şartlarında elektrolitin hızlı sirkülasyonu ve buna bağlı olarak oluşan anot çamurunun katot yüzeyinde kirlilik meydana getirmesi; mevcut hücre dizaynlarında yapılacak değişikliklerle giderilmeli, hücrelerde anot çamurunun oluşabileceği tipte dip kısımda ölü bölge diye adlandırabileceğimiz türbülanssız bölge oluşturulmalıdır.

Klasik bakır rafinasyon elektrolizine ait pratik çalışma değerleri literatür incelemesi sonucunda aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir:

Elektrolit bileşimi	35-45 g Cu^{2+}/l ve 150-200 g H_2SO_4/l
Elektrolit sıcaklığı	55 – 65^oC
Akım yoğunluğu	160-400 A/m^2
Elektrolit sirkülasyonu	15-20 l/dak
Akım randımanı	% 90-96
Hücre malzemeleri	PVC, $PbSb_6$ ve saf kurşun.

Elektroliz işleminde tercih edilen çalışma akım yoğunluğu**;** anot bakırın safiyeti, işletmenin kapasitesi ve elektrik enerjisinin fiyatına bağlı olup, anodik reaksiyon ve buna karşılık olarak katotta katodik redüksiyonla büyümeye başlayan bakır plakanın yüzey kalitesi, akım yoğunluğu ve katkı ilavesi ile (boncuk tutkalı, jelatin, tiyoüre, Cl^- vb.) kontrol altında tutulmaya çalışılmaktadır.

Katotta gerçekleşen çok kristalli metal toplanma formları temelde 4 grupta incelenmektedir:

1. Alana Oryantasyonlu Büyüme FI Tip
2. Matriks Oryantasyonlu Büyüme BR Tip
3. Alan Oryantasyonlu Büyüme FT Tip
4. Oryantasyonsuz Büyüme UD Tip

FI, BR, FT ve UD tip toplanma formu çalışılan akım yoğunluğu ve elektrolit sirkülasyonundan birinci derecede etkilenmektedir. Artan akım yoğunluğu değeri ile birlikte katotta toplanma formu FT ve UD tipi olarak gerçekleşirken, buna karşılık

düşük akım yoğunluklarında katotta metal toplanması FI ve BR formundadır (dendritik büyüme).

4.1. Yüksek Akım Yoğunluklarında Çalışmanın Avantaj ve Dezavantajları

Yüksek akım yoğunluklarında çalışmanın avantaj ve dezavantajları Tablo 4.1.'de kısaca özetlenmiştir.

Tablo 4.1. Yüksek akım yoğunluklarında çalışmanın avantaj ve dezavantajları [18].

Avantaj	**Dezavantaj**
-Oransal üretkenlik artışı -Metal stoklarının azalması -Yatırım maliyetinin azalması -İş/zaman veriminde artma -Elektrolitin ısıtılmasında tasarruf -Birim alanda üretilen metalde artış -Hacim-Zaman veriminde artış	-İşletme maliyetlerinde artış -Yüksek soy metal kaybı -Pasivasyon tehlikesi -Şiddetli karıştırma -Akım randımanında düşme -Enerji tüketiminde artış -Katot kalitesinde kötüleşme -Anot çamurunun savrulmasını önlemek için yüksek ilk yatırım maliyeti -Baralarda yüksek ısı kaybı

Yüksek akım yoğunluklarında çalışılması durumunda öncelikle elektroliz hücrelerinin dizaynına bağlı olarak hidrodinamik şartlar ön plana çıkmaktadır.

Çeşitli hücre dizaynları ve bu hücrelere bağlı olarak elektrolitin farklı sirkülasyonu hidrodinamik çalışma şartlarına etki edecek parametrelerdir. Bu anlamda öncelikle yüksek akım yoğunluklarında yapılan elektroliz işlemlerinde zorlanmış konveksiyonun incelenmesi faydalı olacaktır [20]. Akım yoğunluğunun ve difüzyon sınır tabakasının kalınlığının sınırlandırılması hakkındaki bilgiler özellikle yüksek akım yoğunluklarındaki elektroliz işlemlerinde ürün niceliğinin gelişmesi açısından önemlidir. Elektrolitin doğal ve zorlanmış konveksiyon şartları ile akışı hesaplanabilir akışkanlar dinamiği ile modellenmiştir.

Doğal konveksiyon (her bir ufak hücre hacmindeki elektrolit yoğunluğunun hesaplanmasına izin veren bir modelde), katot yüzeyindeki bakır konsantrasyonunun kaynak terim olarak kullanılmasıyla modellenmiştir. Zorlanmış konveksiyon ise hücre içine elektrolit giriş ve çıkışının sağlandığı şartlarda elektrolit sirkülasyonunun etkisi ile modellenmiştir. Akım yoğunluğunun çeşitli varyasyonlarıyla, elektrolit

içinde kararlı hale geçen ve katot yüzeyinde konsantrasyonun sıfıra yaklaştığı bakır iyonlarının miktarı ile akım yoğunluğunun sınırı hesaplanabilir.

Elektroliz esnasında katyonlar belli bir hacimdeki elektrolit içinde katot yüzeyine doğru taşınır. Genelde bu kütle taşınımı, difüzyon, konveksiyon ve migrasyon ile gerçekleştirilir. Elektrot yüzeyine yakın yerde başlangıç kütle taşınım mekanizması difüzyondur. Devreden akım geçmediği durumda katyon konsantrasyonu elektrolit içinde sabit olup $c=c^o$ değerindedir. Devreden akım geçirilmeye başlandığı anda katyon konsantrasyonu c^o dan c^s e azalmaya başlar. Bu durum katot kalınlığının δ_N kadar ön kısmında bir konsantrasyon gradyenti oluşumuna sebep olur (δ_N = difüzyon sınır tabakası). δ_N; çözünme zamanının arttırılmasıyla kararlı hal şartlarına ulaşılıncaya kadar artar. Akım yoğunluğu daha önce elektroliz kısmında belirtildiği gibi Fick Kanununa göre hesaplanır.

$$İ=n.F.D. (\partial c/\partial x)_{x=0} \qquad (4.2)$$

$$İ=n.F.D. (c^o-c^s/ \delta_N) \qquad (4.3)$$

Çözünen katyonların yüzey konsantrasyonları sıfıra yaklaştığında ($\lim c^s \rightarrow 0$), akım yoğunluğu maksimum değere ulaşır. Bu akım yoğunluğu limit akım yoğunluğu olarak tanımlanır.

$$i_L = n.F.D. c^0/ \delta_N \qquad (4.4)$$

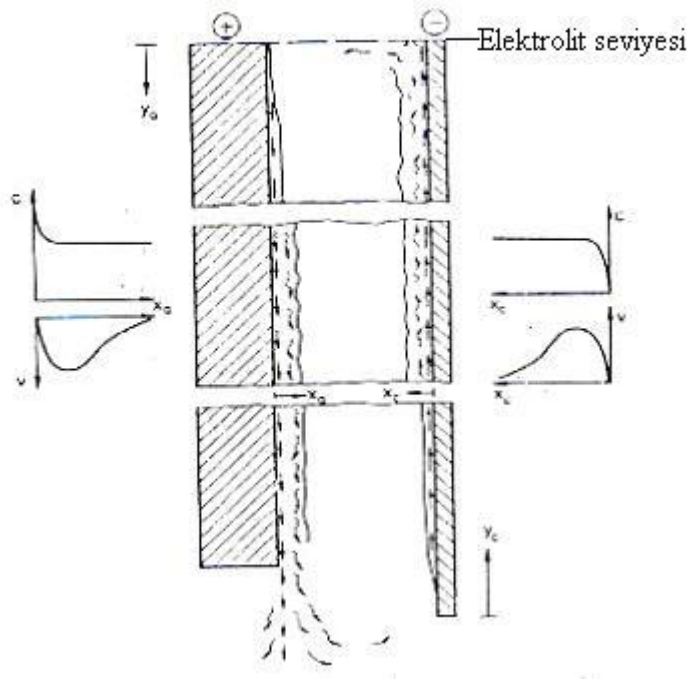
Limit akım yoğunluğunun lineer olarak arttırılması, c^o konsantrasyonundaki artış, difüzyon sabitindeki artış, ve difüzyon sınır tabakası kalınlığındaki (δ_N) azalış ile gerçekleşebilir. Difüzyon sabiti ve çözünen iyon konsantrasyonu geniş ölçüde etkilenmediğinden, limit akım yoğunluğunun arttırılması genelde difüzyon sınır tabakasının kalınlığının azalmasıyla mümkündür. Kararlı hal difüzyon tabakası elektrot yüzeyindeki hidrodinamik şartlardan etkilenmektedir. Ayrıca elektrotun yüksekliği de limit akım yoğunluğunu etkiler. Katodun alt kısmından olan mesafe arttıkça bakır iyon konsantrasyonu azalır. Elektrot ne kadar yüksek ise çalışılan limit akım yoğunluğu o kadar düşüktür.

Bu anlamda elektrot yüzeyindeki difüzyon tabakasının kalınlığının inceltilmesi ile birim zamanda geçen iyon konsantrasyonu da arttırılacak ve limit akım şartlarının yükselmesine olanak sağlayacaktır. Difüzyon tabakasının süpürülmesi ve

inceltilmesinde mevcut hücre dizaynı, elektrolit beslemesine bağlı elektrolit sirkülasyonunun hızı vb. hidrodinamiği etkileyen parametrelerle çalışılmalıdır. Yüksek akım yoğunluklarında çalışma şartlarının belirlenmesinde öncelikle dezavantajların bilinmesi ve bunların çözülmesi gereklidir. Bu anlamda katot kalitesinde dendritik bozulma, anot pasivasyonu vb. olumsuzluklara etki eden parametreler bilinmelidir. Ayrıca yüksek akım yoğunluklarında yapılan çalışmalarda çözelti konsantrasyonu, akışkan elektrolitin viskozitesi, elektrolitin hızı, sıcaklık, ilave katkı maddeleri, elektroliz süresi, anot çamur bileşimi gibi değerlerin etkileri önem taşımaktadır.

Elektrolitin sabit bir giriş akışının ve daha sonra da çıkış akışının olduğu bazı elektroliz hücrelerinde doğal konveksiyon yerine zorlanmış konveksiyondan bahsedilebilir. Doğal konveksiyonla karşılaştırıldığında, elektrolit genellikle alt kısımdan akarak elektrotların arasından yukarı hücre kenarlarına doğru düzenli bir dağılım ile çıkmaktadır. Limit akım yoğunluklarının ölçümlerinde çok düşük miktarda zorlanmış konveksiyonun anot ve katot kütle transferine direkt etkisi yoktur. $5m^3$ hücre içinde ortalama akış hızının 0.14mm/s olan ve akış debisinin 20 dm^3/dak olduğu bir ortam düşünülürse, bu değer hidrodinamik sınır tabakasındaki hızdan neredeyse iki kat büyüklüğünden azdır. Limit akım yoğunluklarının ölçümünde böyle düşük derecedeki bir zorlanmış konveksiyonun anot ve katottaki kütle transfer şartlarına direkt bir etkisi bulunmamaktadır.

Bununla beraber Şekil 4.1.'de gösterilen segregasyon (ayrılma) fenomeni hesaba katılmalı artan akım yoğunluğu ile birlikte gelişen kütle transferi üzerindeki olumsuz etkinin dikkate alınması gerekir. Böyle bir etkinin önlenmesi zorlanmış konveksiyonun etkisinin paralel akış oluşturması halinde yani 10 kat daha fazla konveksiyonun oluşturulması ile mümkündür. Şekil 4.1.'de hidrodinamik sınır tabakasının doğal konveksiyona bağlı olarak çeşitli mm kalınlıklarındaki formasyonu (oluşumu) şematik olarak gösterilmektedir. Akış katot kenarlarında laminer olarak başlar bununla beraber artan hıza bağlı olarak kısa bir mesafe sonra y koordinatında türbülanslı hale döner.



Şekil 4.1. Anot ve katotta bulunan hidrodinamik sınır tabakasındaki Cu^{2+} konsantrasyon profili ve doğal konveksiyonun şematik gösterimi [21].

Şekil 4.1.'de gözüktüğü gibi katot boyunun belli bir mesafesinde parabolik olarak artan çözelti hızı bu kritik mesafeden sonra şekil – boyut faktörüne bağlı olarak azalmaktadır. İyon konsantrasyonu ise başlangıçta sıfır olup kritik mesafeyi geçtikten sonra sabit kalmaktadır.

Katodik akım yoğunluğunu arttırmak için çeşitli metotlar mevcuttur [22]. Bunlar;

- Anyonu değiştirmek, sülfat banyosuna karşın bakırın difüzyon katsayısını arttırır (Fluoborat ve siyanür banyoları).

- Döner disk elektrot yöntemi (kontinü çalışması çok zordur).

- Doğru akım yerine periyodik değiştirilen akım (PCR) yöntemi kullanarak rafinasyonda akım yoğunluğunu %30'lardan %50'ye efektif olarak artırabilme şansı.

- Katot yüzeyine alümina veya cam püskürtme yöntemi kolloidal haldeki anot çamurunun katot yüzeyine gömülme riski içerdiğinden uygun değildir.

- Ultrasonik çalkalama, karıştırma efektiftir ancak ekonomik değildir.

- Elektrot titreşimi efektiftir ancak teknolojik olarak uygulanması hem zor hem de ekonomik değildir.

- Ara yüzey hızını arttırmak amacıyla geliştirilen döner elektrotlar, difüzyon limit akım yoğunluğunda ciddi miktarlarda artışa yol açmakta ve kaplama sanayinde kullanılabilmektedir.

- Akışkan yatak elektrotları ayrı bir çalışma konusu olarak incelenmektedir (asıl amacın saf çözeltilerden metal geri kazanım olduğu durumlarda).

- Bulamaç tipi elektrotlar anot ve katot için düşünülmüş ancak diyafram aşınımına ve akım beslemesine bağlı büyük zorluklar nedeniyle tercih edilmemiştir.

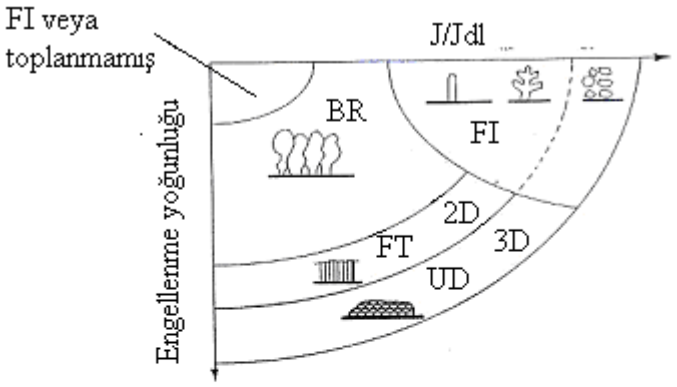
- Elektrotlar üzerinden hava gaz püskürtme pilot ölçekli denenmiş olup tuz çökmelerinin hava püskürtmeyi engelleme problemi yaşanmıştır. Ayrıca bakırın geri çözünme problemi akım randımanını düşürmektedir. Gaz püskürtme ise (azot gazı) oldukça pahalıdır.

- Katoda dik yönde elektrolit akışı lokal olarak yüksek oranda kütle transfer katsayısını arttırarak jet kaplamalarda (elektronik amaçlı) faydalı olabilmektedir.

- Katoda paralel elektrolit akışı oldukça geniş olarak çalışılmıştır. Sadece elektrotlar arasındaki elektrolitin akış patikasını değiştirerek çalışılabilecek akım yoğunluğu 200 A/m^{2}'den 400 A/m^{2}'ye çıkılmıştır. Elektrotlar arasına elektrotlara dik olacak şekilde delikli bölmelerden akış yapılarak saptırıcı yönlendirici kullanılarak 500 A/m^{2}'ye çıkılmıştır. Katotların yüzeyine direkt elektrolit enjeksiyonu yapılarak, çalışılan akım yoğunluğu 650 A/m^{2}'ye yükseltilmiştir.

5. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Rene WINAND ve Philippe HARLET [22] yüksek akım yoğunluklarında elektrolitik bakır eldesi üzerine çalışmışlardır. Universite Libre de Bruxelles'de laboratuar ölçekli yeni bir proses üzerine çalışmalar yapılmış ve iki katotlu (1 m uzunluğunda 0.2 m yüksekliğinde) kanal hücresinde elektrolitin akış debisinin 1.8 m/s olduğu bir sistemde 2000 A/m^2 akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Çalışma sonunda katotlar rafinasyon derecelerine göre analiz edilmiş olup, metalografik yapıları ve bir yüzeyden çözünmeyle yüzey pürüzlülüğü 1.3 cm kalınlığa kadar kontrol altında tutulabilmiştir. Katottaki gümüş miktarı çözeltiye Cl^-, ve Br^- iyonları ilavesiyle kontrol edilmiş, organik katkı maddeleri ise oldukça düşük konsantrasyonlarda ilave edilmiştir (0.1 mg/l h ilave, 0.01 mg/1 h tüketim).



FI : Alana Oryantasyonlu Büyüme
BR: Matriks Oryantasyonlu Büyüme
FT: Alan Oryantasyonlu Büyüme
UD: Oryantasyonsuz Büyüme
2D : İki boyutlu Çekirdeklenme
3D : Üç boyutlu Çekirdeklenme

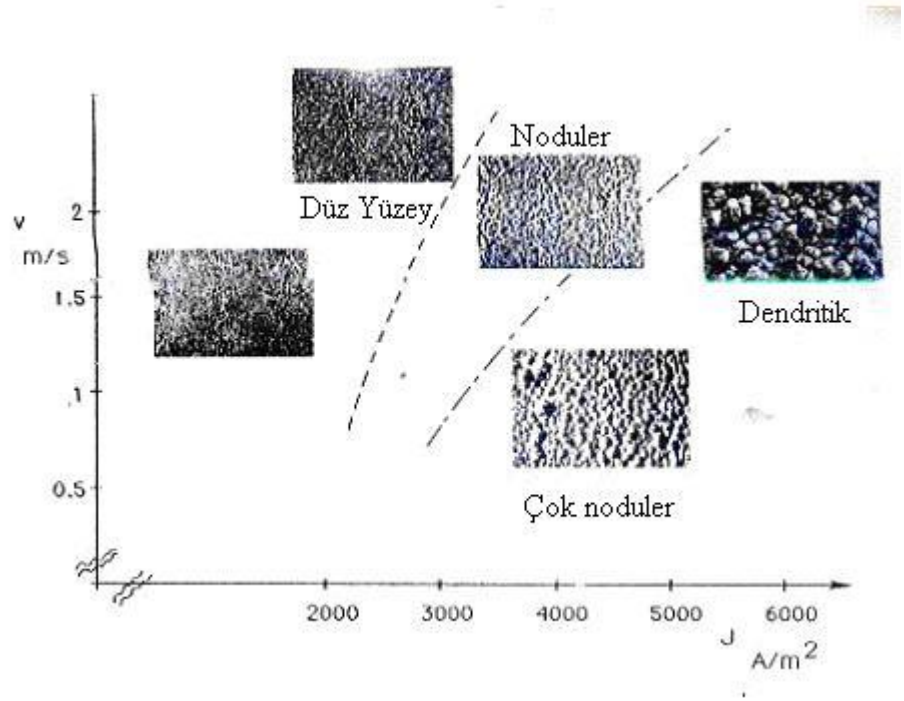
Şekil 5.1. Katotta meydana gelen toplanmanın kararlılık alanları [22].

Yapılan deneylerin çoğunda elektrolit akışı elektrotlara paralel olup kanal hücreleri kullanılmıştır. Genel olarak elektrolit bileşimi; 100 g/l H_2SO_4 ve 50 g/l Cu^{2+} iyonu içeren elektrolitin sıcaklığı 50^0C ve hızı da 1 m/s olarak belirlenmiştir. Diğer bütün faktörlerin sabit tutulup sadece akım yoğunluğunun değiştirildiği durumda yüzey pürüzlülüğünün akım yoğunluğuna bağlı biçimde lineer olarak arttığı gözlemlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğünü toplanan kalınlıkta sabit tutmak ise elektrolit akış debisinin arttırılması ve buna bağlı olarak J/Jdl (Akım yoğunluğu/difüyon limit akım yoğunluğu) oranının yüksek bir değerde sabitlenmesini sağlamakla mümkün olabilmiştir. İlk kanal hücresinde 5 mm kalınlığında elektrolit akışından olumsuz yönde etkilenmeyecek bir düzenek söz konusudur. Hücre pleksiglas ve Viton O-ring'ten yapılmış olup, anot – katot ara yüzey mesafesi 6 mm'dir. Elektrotlar 16 mm genişliğinde ve 50 mm uzunluğundadır. Kanal kesiti ise 6x18 mm'dir.

Yatay kanal hücresinde ise, 1 m uzunluğunda, 0.2 m yüksekliğinde ve 2 mm kalınlığında titanyum levhalar üzerine bakır toplanmıştır. Elektroliz akımı hücreye yanal duvarlardan elektrota direk olarak beslenmektedir. Elektrolit akışının elektrotların kenarlarında düzensiz türbülanslar oluşturması ve akış patikasının yönünü değiştirmesi gibi olumsuzlukları minimize etmek için giriş ve çıkış yollarına kanatçıklar konulmuştur. Bütün akışkan devre yüksek sıcaklığa (60^0C) dayanıklı polipropilen'den yapılmıştır. Ana devre 300 litre termostatik tank, 5.5 kW santrifüj pompa, flowmetre diyafram (debi ölçer), dikdörtgen kesitli kanal hücresi içinde borulamanın yapıldığı dairesel kesit olarak çevrim yapıldığında 8 cm iç çapa denk olan özel giriş ve çıkış fittinglerinin olduğu bölmeler, 6 m^3/h filtrasyon kapasiteli Eurofiltec marka santrifüj filtrasyon pompası, Across 600 marka redresörden (üç adet ve 200-1600 A'e kadar) oluşmaktadır.

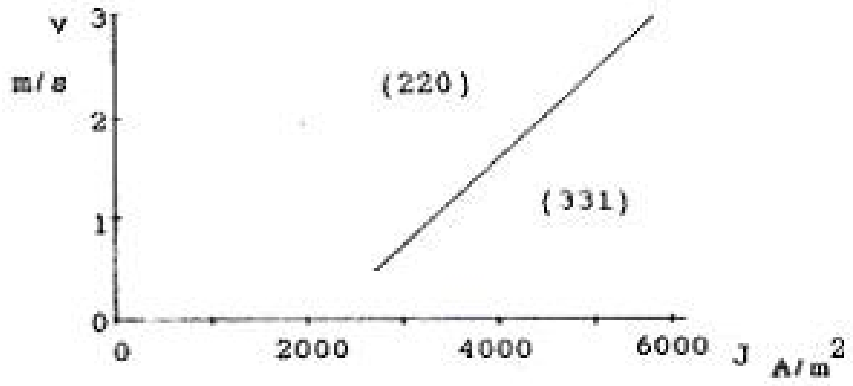
Yapılan ilk seri deneylerde hareket edebilen elektrot tutucuların bulunduğu küçük laboratuar hücresi kullanılmıştır. Başlangıç plakası olarak elekrolitik bakır, anot olarak çözünen anot, ve elektrolit olarak da saf Olen elektroliti (tanımlı patent ile korunan) kullanılmıştır. Akım yoğunluğu, 2000-5000 A/m^2 aralığında ve sıcaklığın 60^oC'de sabitlendiği, elektrolitin akış oranının ise 1-3 m/s olduğu durumda taranmıştır.

Şekil 5.2' de elektrolitin akış hızına ve çalışılan akım yoğunluğuna bağlı olarak toplanmanın yüzey makroskopisi gösterilmiştir.



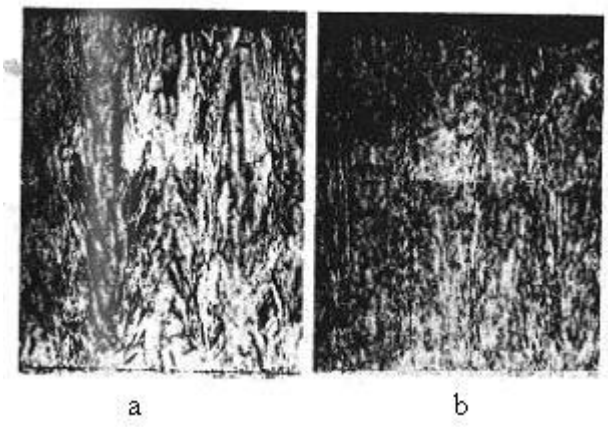
Şekil 5.2. 2 mm kalınlıkta toplanan bakırın akım yoğunluğu ve elektrolit debisine bağlı yüzey fotoğrafları [22].

2500 A/m^2 akım yoğunluğunun altında kalan akım yoğunluklarında ve elektrolit hızının 1.5 m/s'den yüksek olması durumunda 2 mm kalınlıkta toplanan yüzeyin görüntüsünün tatmin edici olduğu söylenebilir. Elektrolit hızının 4 m/s ye arttırılması durumunda yüzey pürüzlülüğünde azalma meydana gelirken elektrolit akışına paralel izler oluşmaktadır. Şekil 5.3.'de, gerçekleştirilen X-ışını analizlerine göre, yapının (220) dan (331)'e yaklaşık uzun bir geçiş hattı boyunca düz yüzeyden toplanma yapısının nodüler veya dendritik yapıya dönüş sınırları gösterilmektedir.

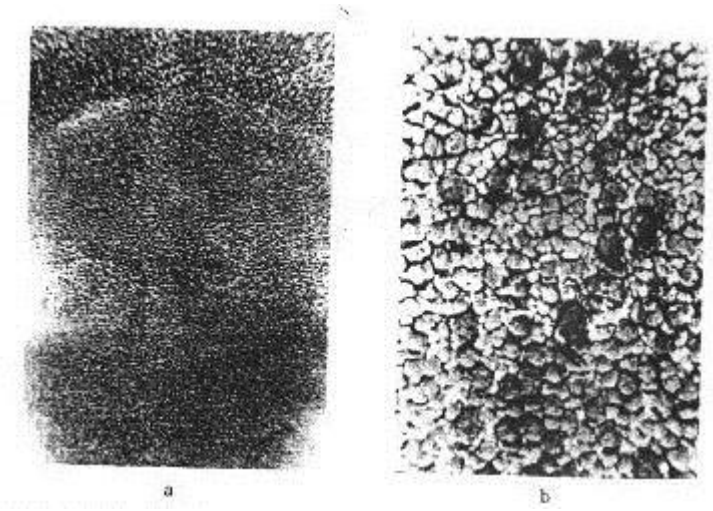


Şekil 5.3. 2 mm kalınlıkta toplanan bakırın akım yoğunluğuna bağlı büyüme oryantasyonu [22].

Toplanan yapıların metalografisi Şekil 5.4.'de gösterilmektedir. Bu yapılar FISCHER sınıflandırmasına göre BR-FT tipi nodüler büyüme eğimli yapılardır. Sabit elektrolit akış hızında akım yoğunluğu arttıkça tane boyutu küçülmektedir [22].



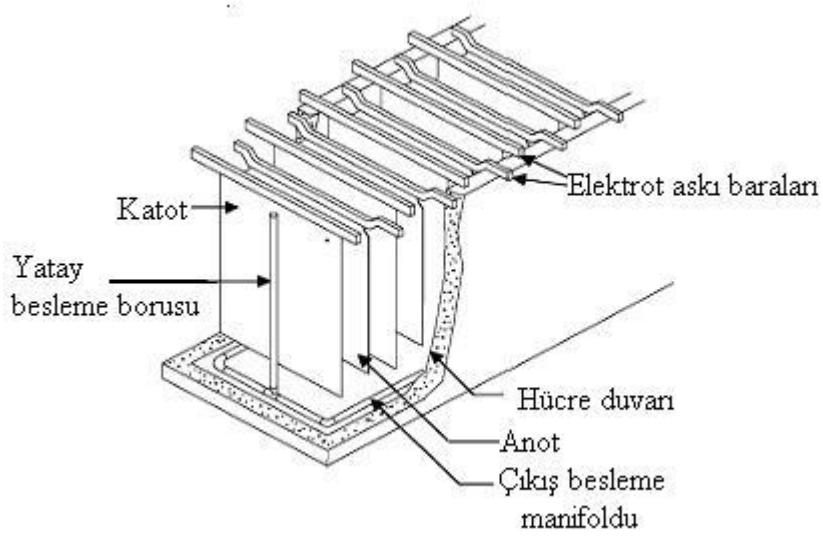
Şekil 5.4. Bakır altlık üstünde 2 mm kalınlıkta toplanan bakırın metalografik yapıları (a) 1,5 m/s, 2000 A/m^2 (b) 1,5 m/s , 3000 A/m^2 [22].



Şekil 5.5. Tek kanal hücresinde organik katkı ilavesi olmadan toplanan bakırın toplanma kalınlığına bağlı yüzey fotoğrafı (a) 2 mm kalınlık, 1.5 m/s akış hızı (b) 7 mm kalınlık 1.5 m/s akış hızı [22].

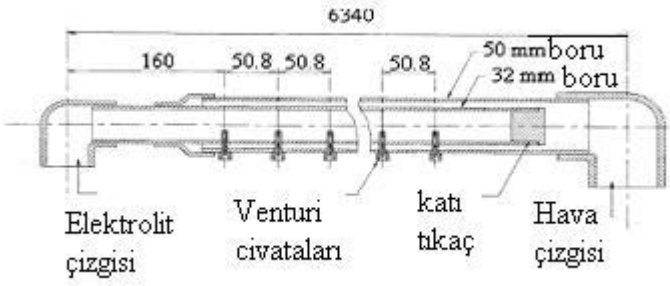
Anodik akım verimliliğinin, akım yoğunluğu arttıkça düştüğü ancak elektrolit akış hızının artmasıyla arttığını söylemek mümkündür. Katodik akım verimliliği ise akım yoğunluğu arttıkça artmakta ancak elektrolit akış hızı artıkça düşmektedir. Bütün bu sonuçlardan, organik katkı maddelerinin ilavesinin yapılmadığı deneylerde tatmin edici aralığın 2000-2500 A/m^2 akım yoğunluğu arasında elektrolit akış hızının ise 1.5 m/s olarak seçildiği değer olduğu söylenmektedir. Katotta toplanan miktar arttıkça, artan süreyle birlikte pürüzlülüğün de artması beklenmektedir. Bu durum endüstriyel anlamda istenen kalınlıklarda zorluk arz edecektir. Daha spesifik olarak; sabit akım yoğunluğunda yüzey pürüzlülüğünün azaltılması için elektrolit akış hızının arttırılması ile J/Jdl nin (akım yoğunluğunun limit akım yoğunluğuna oranı) azaltılmaya çalışılması prosese anodik akım verimliliğini arttırıp katodik akım verimliliğini azaltacağından zarar verecektir.

G.D.Rigby, P.E.Grazier, A.D.Stuart, E.P.Smithson [23] yüksek akım yoğunluğunda yaptıkları bakır elektrolizi çalışmalarında hücre dizaynı üzerinde yoğunlaşmışlardır. Hücre dizaynında hava–elektrolit jet beslemeleri üzerine çalışarak 600 A/m^2 akım yoğunluklarına kadar efektif olarak çalışabilmişlerdir. Hücre dizaynında çeşitli parametreler üzerinde yoğunlaşmışlar ancak üç kriter üzerine parametreleri oluşturmuşlardır. Bu kriterlerden birincisi elektrolit pompalamak için gerekli enerjinin minimizasyonu (her manifold orifisin karşılığında meydana gelecek basınç düşüşünün kontrolü), ikincisi elektrot yüzeyindeki karıştırma maksimizasyonu (jetin tahmini merkez hızıyla karakterizasyonu önemli bir kriter olup elektrolitin ilerleme penetrasyon mesafesi elektrodun toplam genişliğininin yarısına eşit olacak kadar olmalıdır), üçüncü kriter ise manifold ayağına bağlı her orifisten elektrolit akış oranları arasındaki farkın minimizasyonudur. Yani herbir akış oranı orifislerden birbirine çok yakın olmalıdır. Temiz elektrolitle jetlemede oluşacak kabarcığın çapı 0.5-1 mm arasında olmalıdır. Bu bağlamda Şekil 5.6'da kullanılan hücrenin şematik gösterimi verilmektedir.

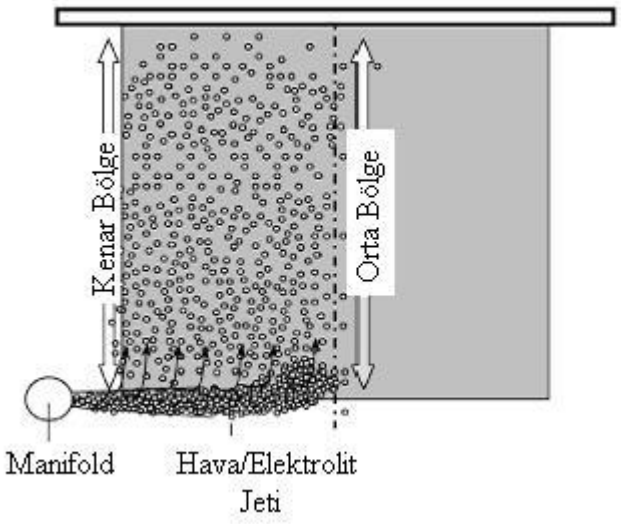


Şekil 5.6. Hücre dizaynı [23].

Geleneksel bir manifold dizayn sistemindeki gibi elektrolit, hücre içine dikey besleme borusu ile verilmekte ve buradan yatay iki kanalla açılarak her bir elektrotun karşısına denk gelen orifislerden elektrolit jetlemesi yapılmaktadır. 6 m uzunluğunda ve 60 katot içeren bu deney hücresinde her bir elektroda karşılık gelen toplam 120 jet açıklığı bulunmaktadır. Yapılan hesaplamalarla; cıvatalarla yerleştirilmiş venturiler ile modifiye edilmiş manifold Şekil 5.7.'de görülmektedir. Elektrot yüzeyine manifolddan jetlemenin kesit görünüşü ise Şekil 5.8'de verilmektedir.

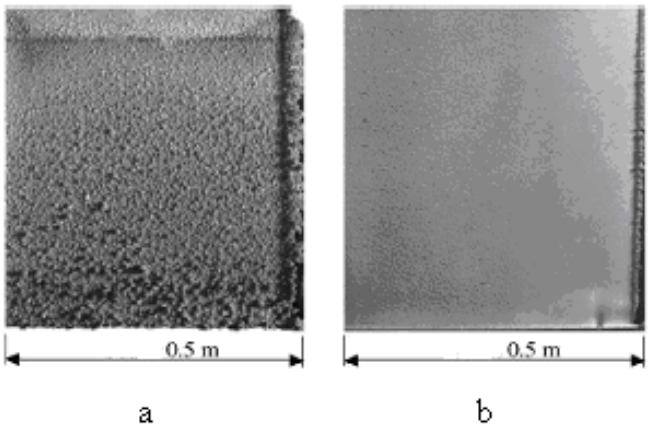


Şekil 5.7. Manifold dizaynı [23].



Şekil 5.8. Jetlemenin kesit görünüşü [23].

Yapılan deneylerden çıkarılan sonuçlarda elektrolit ve eş merkezli hava beslemeli boru manifold sisteminin 600 A/m^2'ye kadar uygun sonuçlar verdiği görülmüştür. Çalışılacak akım yoğunluğunun seçiminde kritik dizayn parametreleri olarak venturiye vidalanmış orifisin çapı öne çıkmaktadır. Şekil 5.9.'da venturi püskürtmeli ve püskürtmesiz deney arasındaki yüzey görünümünün farkı gösterilmektedir.



Şekil 5.9. (a) Püskürtmesiz katot fotoğrafı (b) Püskürtmeli katot fotoğrafı [23].

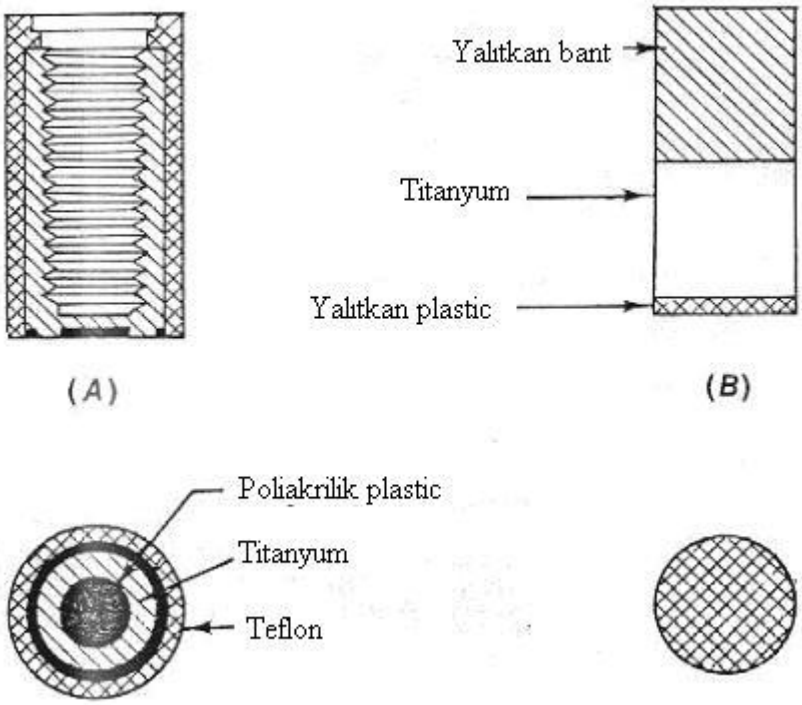
Lurgi Metallurgie GmbH yeni bir metal kazanım yöntemi geliştirmek için çalışmalar yapmıştır. Bu anlamda yüksek akım yoğunluklarında elektroliz işlemleri konularıyla ilgilenmişlerdir. N. Anastasijevic, S. Laibach, J.P. Nepper, ve D. Werner [24] yaptıkları çalışmalarda yüksek akım yoğunluklarında çalışma teknolojisinin özünün orijinal elektrot dizaynı ile hücre dizaynında yapılacak değişiklikler olduğunu

belirtmişlerdir. Bu anlamda yapılacak yüksek akım yoğunluklarındaki bakır elektrolizinde değişik tedarikçilerden gelen anodun da sıralı ve ölçekli testlerden geçirilip karakterizasyonunun yapılması ekonomik anlamda önemlidir. Nikola ve arkadaşları yüksek akım yoğunluğunda çalışma şartlarının belirlenmesinde ilk parametre olarak elektrolit hidrodinamiğinin optimizasyonunu seçmişlerdir. Yapılan deneylerde elektrolit sirkülasyonunun türbülanslığı ve aşırı oksijen içeriğine rağmen akım verimliliğinde ilave bir bozulma görülmemiştir. Bunun üzerine çeşitli elektrot dizaynları ve hücre dizaynları hazırlanarak bir bilgisayar yazılımı yardımıyla şartların optimizasyonu için bir gösterim yapımına çalışılmıştır. Yapılan hücre dizaynı hakkında bir bilgi verilmemekle beraber 1800 A/m^2 akım yoğunluğuna kadar kompakt yapı şeklinde toplanmanın başarıldığı ve akım veriminin %90'dan %95'e çıkarıldığı belirtilmiştir. Bu sonuçlar elde edilmeden önce akışkanlar dinamiği ve akım kontrolü arasındaki ilişkiler düşük maliyetli bir yazılım yardımıyla incelenmiş ve dizayn aşamasında hücre yapılmadan önce çeşitli simülasyonlar yapılarak tahmini sonuçlara önceden ulaşılabilmiştir. Hücre dizaynı yapılırken hücre içindeki elektrolitin homojen dağılımı, hücredeki akım kayıplarının minimum olacak şekilde dizaynı, operasyon güvenliği, düşük maliyetli olması, pompa çeşidiyle meydana gelen hidrodinamik şartlar, elektrolit bileşim ve özellikleri, elektrotlar arası mesafe ve elektrotların boyutu ile geometrik özellikleri, çalışılması planlanan akım yoğunluğu, sıcaklık ve operasyon koşulları incelenen dizayn parametreleri olarak belirlenmiştir [24].

W.W. Harvey, M.R. Randlett ve K.I. Bangerskis [25] yüksek akım yoğunluklarında bakır rafinasyon ve redüksiyon elektrolizi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bipolar elektrotların kullanıldığı bu çalışmada hücre bileşenlerinin dizaynına ilişkin olarak bir manifold üzerine hava kabarcıklarının çıkabileceği paslanmaz çelik tüpleri birleştirmişler ve her bir elektrodun iç hacmi üzerine bir adet tüp gelecek şekilde akış kontrolünü sağlamışlardır. Akışkan tüp hücrenin alt kısmındaki rafa yerleştirilmiştir. Hava giriş borusunun son kısmı elektrolitin çıkış kısmına monte edilerek pratik bir bağlantı noktasıyla nemli havanın elde edilmesi için gerekli olan bağlantı gerçekleşmiştir. Hücrenin alt kısmına taşınabilir, hareket ettirilebilir raf sistemi yapılmış olup, elektrotların yüzeyine kabarcıkların ulaşabilmesi için perdeleme sistemleri oluşturulmuştur. Perde, yönlendirici sisteminin olmaması durumunda hava kabarcıkları yukarı hareketlerinde birbirlerinden etkilenecek ve çarpılmaya uğrayıp

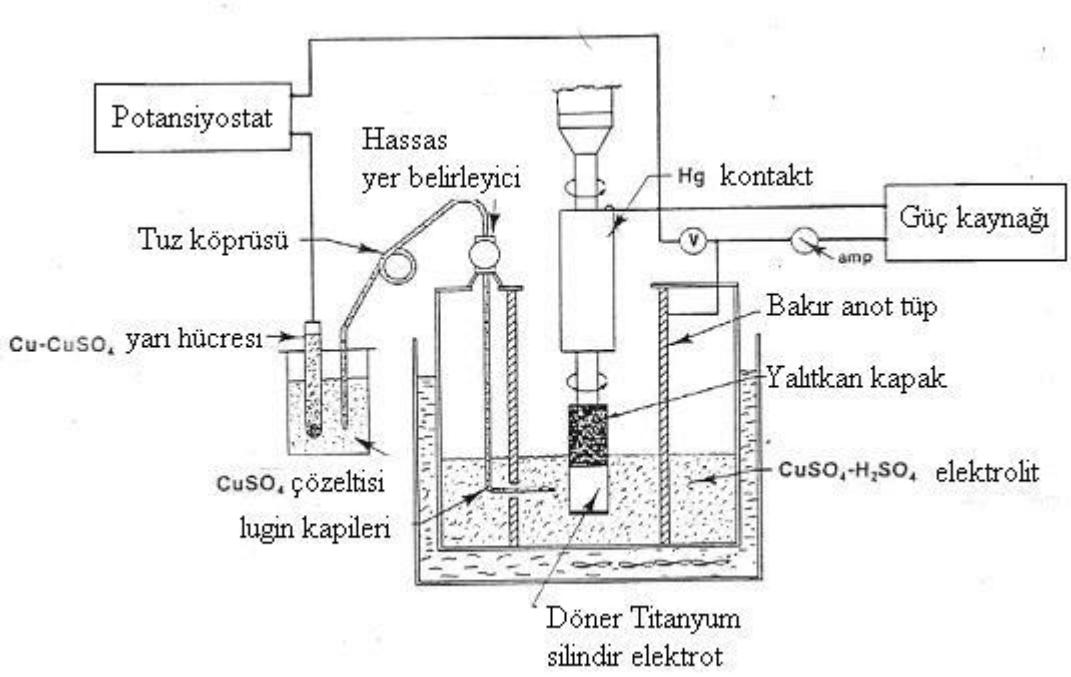
elektrolit içinde probleme sebep olacaktır. Bu amaçla patentle korunan yarı yalıtkan bölmeler hazırlanarak elektrolitin zorlanmış konveksiyonu sağlanmıştır. Hücre malzemesi olarak epoksi ile güçlendirilmiş fiberglas kullanılmıştır. Bununla beraber elektrolit dolaşımı nispeten küçük çaplı yalıtkan plastik malzemeyle yapılmakta ve böylece elektrolite özgü parazit akımlar önem taşımamaktadır. 2.5 cm kalınlığında hareket eden raflar PVC malzemeden yapılmıştır. Rafın içine geçtiği dış kafes ölçüleri ise 99 cm x 40.64 cm x 122 cm yüksekliğindedir. Yapılan deneylerde 875 amperde %100 katodik akım verimliliğinde çalışılmış ve istenen yüzey elde edilmiştir [25].

G.R. Smith, F.X. McCawley, P.B. Needham Jr., ve P.E. Richardson [26] Amerika Birleşik Devletlerinin 1975 yılındaki maden raporunda bu konuyu detaylı biçimde incelemişlerdir. Başlangıç çalışmalarını döner halka ve silindir elektrotta bakır kütlenin taşınımını arttırmak için denemişler ve bunu takiben tek ve çoklu kanal hücreleriyle çalışarak, anot katot çiftleri üzerine elektrolit akışını sağlayıp 800 ile 3220 A/m^2 akım yoğunlukları arasında deneyler gerçekleştirmişlerdir. Elektrolit akış debisinin, elektrolit bileşiminin, tane saflaştırmanın, ilave katkı maddelerinin yüzey morfolojisi üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Döner elektrot çalışmalarında katot olarak titanyum çubuklar anot olarak da bakır çubuklar kullanmışlardır. Çubukların aktif çözünme ya da toplanma alanları iç çapı 1.2 cm, dış çapı 2.4 cm olan ve çubuğun sonuna çentiklenen yüzük ile yapılmış ve boş diğer alanların akrilik reçine ile sıkı geçme teflon kısmın yalıtkan silindirik bölümle temas eden yüzeyleriyle sınırlandırılmıştır.



Şekil 5.10. (a) Döner yüzük (b) döner silindir elektrot [26].

Bu elektrot, deney süresince, yatay düzleme paralel olarak bulunan 24 cm çapında dairesel bakır diskin 4.5 cm üzerinde tutulmuştur. Yüzüğün daldığı derinlik elektrolitin 0.65 cm altındadır. Sistem yüksek elektroliz süreleri gerektiren elektroliz sistemleri için anot çözünmesi veya katot toplanmasında kenar efekti yarattığından uygun değildir. Bunun yerine toplam yüksekliği 5 cm ve 2.5 cm çapında olan eş merkezli silindirik elektrot kullanılmıştır.

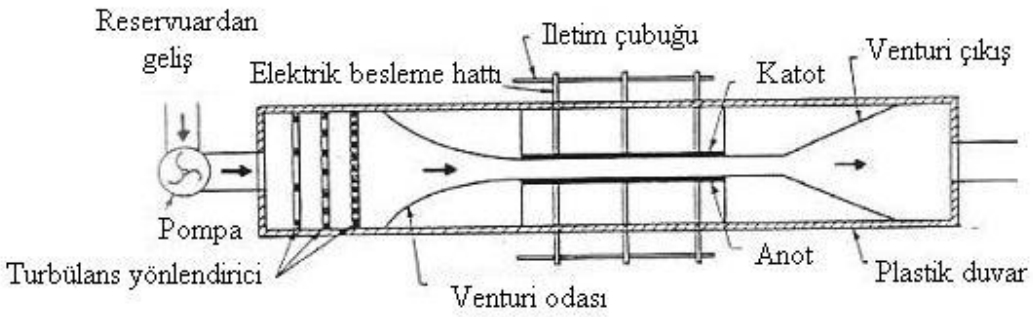


Şekil 5.11. Döner silindir katotlu hücre ve devre elemanları [26].

Silindirik konfigürasyonun paralel konfigürasyona göre en büyük avantajı silindirik yüzeyler arasındaki göreceli hareketin bütün aktif katot yüzeyinde elektrolit akışının sabit olmasını sağlamasıdır. Yapılan deneylerde serbest sülfürik asit ve bakır içeriği tanımlı olan 5.5 litre elektrolit kullanılmıştır. Yapılan ilk seri deneyler elektrolit içindeki bakır iyon konsantrasyonu 10 g/l'den 50 g/l'ye kadar, toplam sülfat iyon konsantrasyonu da 100 g/l'den 250 g/l'ye kadar taranarak gerçekleştirilmiştir. İkinci seri deneylerde katkı maddeleri ilaveleri yapılmış olup 0.05–8 mg/l tiyoüre ilavesi ve sıcaklığın da 55^0C'de sabit olduğu ortamda deneyler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Luggin kapileri yardımıyla alınmıştır.

Testlerin sonucunda toplanan bakır su ile yıkanıp etanol ile çalkalanıp hava ile kurutulmuştur. Yüzeyler düzgünlük ve düzensizlik yapılarına göre nodüler veya dendritik yapılara göre değerlendirilmelere tabi tutulmuştur. Titanyum katotlardan kazınan malzeme tartılarak katodik akım verimi ortaya çıkarılmaktadır. Ardından X-ışınları difraksiyonuyla tane yapılarına, spektrografik analiz ile de bakırın saflığına bakılmaktadır.

Tek kanal hücresinin dizaynında ön plana çıkan özellik yüksek akım yoğunluğunda çalışabilmenin yanı sıra lineer elektrolit akış oranlarıyla çalışabilmektir. Tipik bir kanal hücresi Şekil 5.12.'de görülmektedir.



Şekil 5.12. Tek kanal hücresinin üstten görünüşü [26].

Hücre 2.5 cm kalınlığında, 244 cm uzunluğunda, 10 cm yüksekliğinde ve 5.7 cm genişliğinde poliakrilik plastikten yapılmıştır. Poliakrilik kapak; hücre üzerine paslanmaz çelik köşebentler ile sıkıştırılmış, neopran conta ile sızdırmazlık önlenmiştir. Akımın daha uniform olmasını sağlamak amacıyla hücrenin giriş kesidi yönlendirici plakalar içermektedir. Bu kısmı incelen venturi giriş kesidi takip eder. Dikdörtgen keside dönen venturi boğazının devamında elektroliz odası bulunmaktadır ve bunu takiben incelen venturi çıkış kesidi vardır. Venturi giriş odası genellikle elektroliti elektrotların yüzeyine direk olarak gönderebilmek için hızlandırma kademesini içeren bölüm olarak tanımlanabilir. Elektroliz odasında 0.63 cm kalınlığında titanyum katot ve 3.8 cm kalınlığında bakır anot bulunmaktadır. Bu ikili arasındaki mesafe ise 1.25 cm kadardır. Hücrenin son kısmında ise artan kesitle elektrolit bekleme tankına boşaltılmadan önce yavaşlatılmaktadır. İlk kanal hücrelerinde venturiye giriş sabit iken daha sonraları yapılan dizaynlarda venturi kanalının elle ayarlanabilir ve kanal ortasında kaydırılabilir olması sağlanmıştır. Elektroliz odası 92 cm uzunluğunda 10 cm yüksekliğinde olup elektrotların maksimum boyutları 28 cm uzunluğunda ve 5 cm yüksekliğindedir. Daha düşük boyutlarda elektrot kullanımı durumunda mesafenin korunumu plastik doldurucunun ilavesiyle olmaktadır. Sistemin elektrolit sirkülasyonu 475 litre kapasiteli polietilen rezervuar, 1.5 HP gücündeki korozyon direnç pompası, 5 cm çapındaki paslanmaz çelik veya polivinilklorür (PVC) birleştirici boru ile sağlanmaktadır. Elektrolit akış debisi bilyalı bir valf ile kontrol edilmekte ve her bir hücrenin sonunda bulunan ve şamandıralı rotametre ile ölçülmektedir. Kuvarz daldırmalı ısıtıcılarla (7.5 kW'a kadar) elektrolit sıcaklığı 55^0C'de sabit tutulabilmektedir. Hücre içinde kullanılan elektrolit sentetik solüsyon da olabilir (36 g/l bakır iyonu içeren $CuSO_4$, yaklaşık

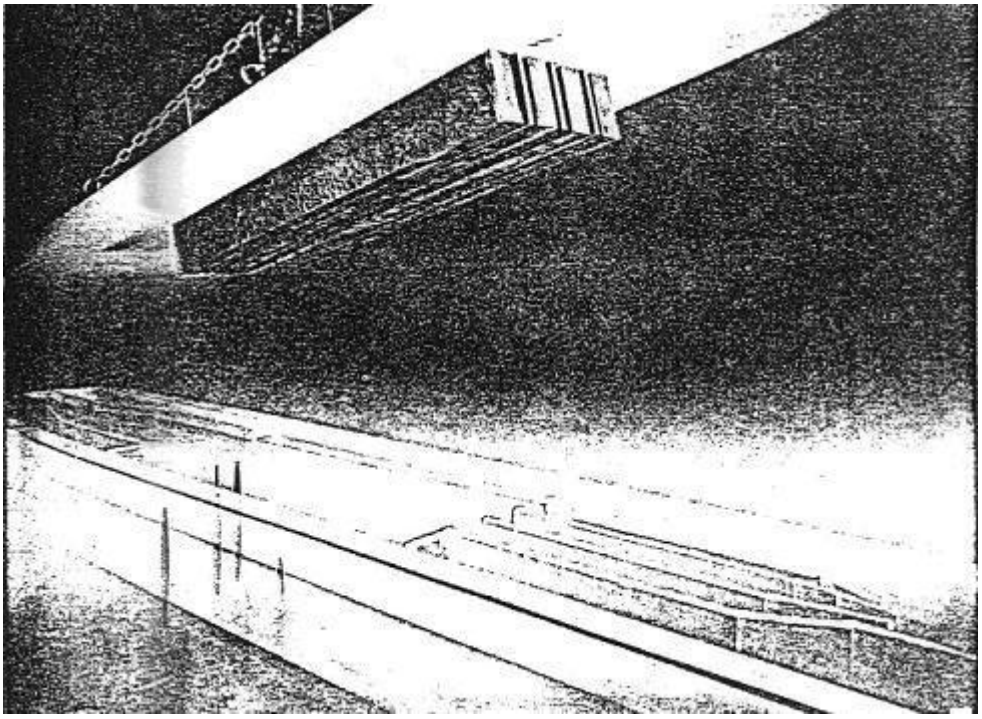
200g/l serbest sülfürik asit veya güncel elektrorafinasyon elektroliti). Tablo 5.1.'de endüstriyel anot ve elektrolit bileşimleri verilmektedir.

Tablo 5.1. Endüstriyel alanda kullanılan anot bileşimi ve elektrolit konsantrasyonu [26].

Bileşen	**Anot (Ağ.%)**	**Elektrolit(g/l)**
Bakır	99.67	40.5
Nikel	0.0440	10.4
Gümüş	0.0439	0.001
Selenyum	0.0400	0
Arsen	0.0280	1.1
Tellür	0.0074	0
Kurşun	0.0069	0.005
Altın	0.0042	0
Sülfür	0.0024	0
Antimon	0.0021	0.7
Demir	0.0021	1.3
Oksijen	0.0018	0
Bizmut	0.0010	0.02
Titanyum	0.0004	0.004
Sülfat	0	298.4
Kalsiyum	0	0.4

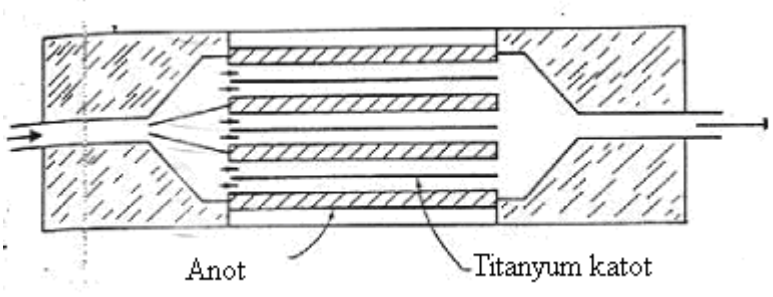
Bakırın kristalografik yapısına olan etkilerini saptamak için endüstriyel elektrolite, 2.0 mg/l konsantrasyona kadar tiyoüre ilavesi yapılmıştır. Hücreye direkt akım düşük dalgalı sabit akım güç kaynağı ile yapılmıştır.

Çok kanallı hücreler ise genellikle tek kanal hücrelerinin büyük versiyonları olup daha geniş bekleme tankının, pompanın, valflerin ve boruların olduğu hücrelerdir. Hücre 5 cm kalınlığında ve toplamda 275 cm uzunluğunda, 10 cm derinliğinde ve 25 cm genişliğinde olup polipropilen malzemeden yapılmıştır. Hücre yine üç ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm hızlandırma bölümü, ikinci bölüm elektroliz bölümü, üçüncü bölüm de yavaşlatma odacıklarının bulunduğu bölümdür. 0.63 cm kalınlığında poliakrilik saptırıcı, yönlendiriciler elektroliti elektroliz odasına doğru hızlandırırlar. Kapak da 5 cm kalınlığında polipropilen malzemeden yapılmıştır. Anot ve katot çubukların üzerinde sızdırmazlığı sağlayan kapak Şekil 5.13.'de görülmektedir.



Şekil 5.13. Çok kanallı hücre ve kapak [26].

Çok kanallı hücrede katotlar ve anotlar 86 cm uzunluğunda, 10 cm yüksekliğinde olup sırasıyla 0.63 cm 3.75 cm kalınlıklarındadır. Yine endüstriyel elektrolit kullanılmıştır. Bekletme tankı polietilenden yapılmış olup 836 litre kapasitelidir. 15 HP gücünde 1710 litre/dak plastik pompa kullanılmıştır. Bekletme tankının çıkışı ile hücre arasında manyetik debi ölçer ile akış debisi ölçülmüş ve 7.5 cm plastik bilyeli vanalarla kontrol edilmiştir. Şekil 5.14'de görülen çok kanallı hücreler için güç, 2000 A, 15 V kapasiteli silikon doğru akım kaynağı ile sağlanmıştır.



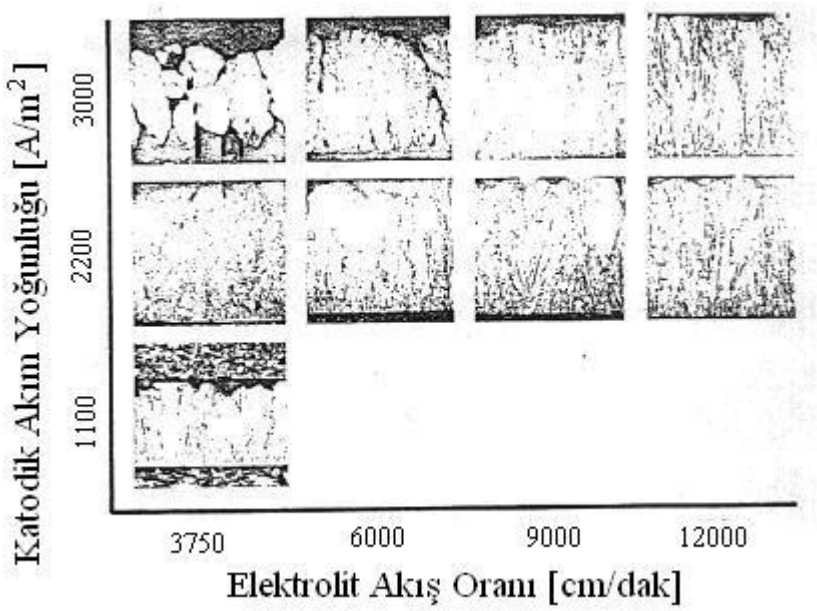
Şekil 5.14. Çok kanallı hücrenin üstten görünümü [26].

Her üç hücrenin deney sonuçlarına bakıldığında

1-Döner elektrot hücresinde yapılan deneylerde yüzük elektrotlar kullanarak akım yoğunluğunun etkisi, rotasyon oranı, bakır toplanması ve çözünmesi için gerekli fazla voltajın yüzey morfolojisine etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar 110,

288 ve 575 rpm lerde yüzüğün merkezindeki teğetsel hızın sırasıyla 600, 1600 ve 3200 cm/dak ile uyumlu olduğu aralıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan elektrolit 36 g/l bakır ve 200 g/l serbest sülfürik asitten oluşmaktadır. Her bir dönme rotasyon oranı için bakır toplanmaları 430 – 7740 Amp/m^2 akım yoğunluklarında yapılmıştır.

2- Bir başka seri deneyler grubu da, tek kanal hücresinde katkı maddeleri kullanmadan sadece elektrolit akış oranlarını değiştirerek yapılmıştır. Toplanmalarda boşluklu yapıların 3750, 9000, 12000 cm/dakika akış oranlarına karşılık gelen 1100, 2200 ve 3000 A/m^2 akım yoğunluklarında olduğu Şekil 5.15.'de görülmektedir. Bu akım yoğunluklarında düşük akış oranlarında boşluklu yapılar meydana gelmektedir. Tek kanal hücrelerinde, döner elektrotlarda teğetsel hıza karşılık gelen akış oranlarından daha fazla oranlarda akışa ihtiyaç vardır. Bu mevcut hesaplamaların içeriği difüzyon tabakasının kalınlığının hesabı ile bağıntılıdır. Hesaplamalardan çıkarılan sonuç aynı kalınlıktaki difüzyon tabakası için tamamen gelişen bir akış rejiminde kanal hücresindeki akış hızının döner elektrot hücresinde yüzüğün yüzeyindeki teğetsel hıza karşılık gelen hızın 2.2 katından büyük olduğudur.



Şekil 5.15 Çeşitli akım yoğunluklarında ve bunlara karşılık gelen akış hızlarında toplanan bakırın mikroyapı fotoğrafları [26].

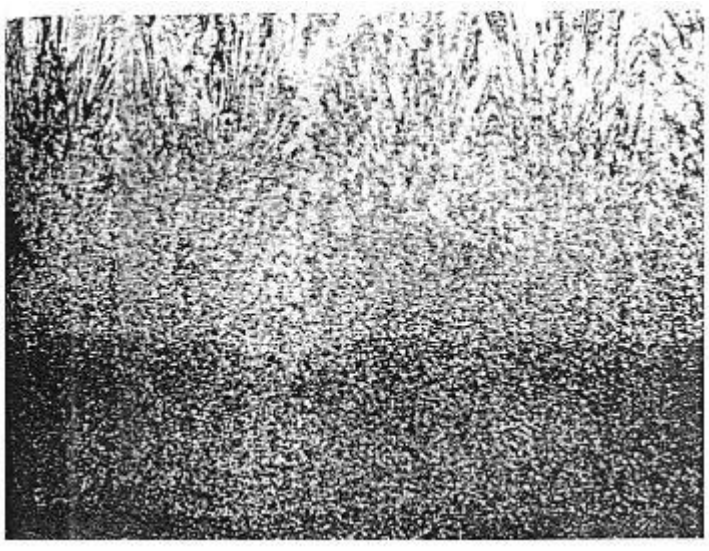
Tablo 5.2.'de tek kanal hücresinde yapılan bakır rafinasyonunda sık kompakt yapı üretimi için çalışılmış şartlar gösterilmektedir. Endüstriyel elektrolit kullanılmış olup orjinal tiyöre bileşenleri dışında ilave katkı maddeleri kullanılmamıştır.

Tablo 5.2. Tek kanal hücresi çalışma şartları [26].

Katot akım yoğunluğu, [A/m^2]	Elektrolit akış oranı, [cm/dak.]	Elektroliz zamanı, [saat]	Toplanan kalınlık [cm]
880	9000	111.0	1.25
1100	3750	39.5	0.55
1210	9000	54.0	0.825
2200	9000	27.0	0.75
2200	10500	13.0	0.375
2200	10500	32.0	0.9
3300	12000	26.0	1.1

Şekil 5.15.'de çeşitli akım yoğunluklarında ve bunlara karşılık gelen akış oranlarında toplanmış bakırın mikroyapı fotoğrafları görülmektedir. Tiyoüre ilave edilmemiş yapılarda iri taneli kolonsal birleşen yapılar görülmektedir. Tiyoüre ilavesiyle sadece limitli bir sürede tane yapısı inceltilirken ilavenin kritik noktayı geçmesi durumunda tane yapılarında büyümeler yeniden ortaya çıkabilmektedir. Bu durumda katkı maddesi ilavesinin bir süre sonra etkisini yitireceği gözükmektedir.

Şekil 5.16'da 32 saat boyunca yapılan kesintisiz elektrolizde tiyoürenin azalan etkisini görmek mümkündür.

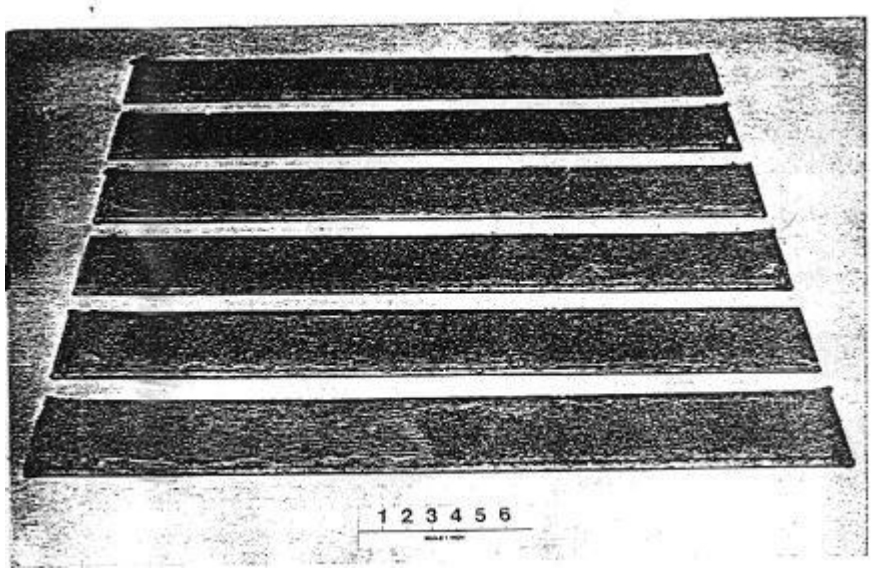


Şekil 5.16. Tiyoüre tüketiminin tane boyutuna etkisi [26].

Başlangıç tiyoüre konsantrasyonu 2 mg/l olup fotoğrafın alt kısmı elektrolizin ilk zamanlarında oluşan ince taneleri göstermektedir. Akım yoğunluğu 2200 A/m^2, akış oranı 9000 cm/dakika dır.

3- Çok kanallı hücrelerde yapılan deneylerde toplamda 600 saatin üzerinde elektroliz yapılmış ve 2200 A/m^2 akım yoğunluklarına çıkılmıştır. Üretim oranları, enerji tüketimleri, akım dağılımları ve düzenli bir yapı oluşumu için katkı maddeleri ilaveleri belirlenmiştir. Ayrıca anot çamuru için filtrasyon karakteristikleri tanımlanmıştır.

Şekil 5.17.'de ortalama 1300 A/m^2 akım yoğunluğunda ve 7500 cm/dak elektrolit akış oranında üretilen altı adet katodun resimleri görülmektedir. Rafinasyonun başlangıcında akım yoğunluğu 700 A/m^2 olup kademeli olarak 1500 A/m^2 akım yoğunluğuna yükseltilmiştir. Toplam elektroliz süresi 56 saat olup ortalama toplanma kalınlığı 0.94 cm dir. Deneyin başlangıcında 4 mg/l boncuk tutkalı, 8 mg/l tiyoüre ve 8 mg/l amonyum lignin sülfonat ilavesi yapılmıştır. Boncuk tutkalı ilavesi 4 mg/gün olacak şekilde elektroliz periyoduna sürekli olarak ilave edilmiştir. 24 ve 48 saat sonra 8 mg/l tiyoüre ilavesi yapılmıştır. Katotlarda toplanma göreceli olarak düzgün pürüzsüz olmakla beraber izler ve boşluklu yapılar elektrolit akışına paralel olarak oluşmaktadır. İzlerin çoğu bütün katot boyunca mevcuttur. Bunlar yüzeye yakın yerdeki hidrodinamik akış şartlarını yansıtan merkezlerdir. Boşluklar katodun ön kenarlarından başlayarak bütün uzunluk boyunca yayılır. Nereden kaynaklandığı bilinmemekle beraber benzer boşluklu yapı yüzük elektrotlarda da görünmektedir. Çok kanallı hücrede kullanılan akış şartları türbülanslı akış şartlarıdır. Geometrik yapı göz önüne alındığında laminer akış için Reynolds sayısının 2000'e kadar, laminer-türbülans geçiş bölgesindeki Reynolds sayısının 2000-10000 arasında, türbülanslı akış için Reynolds sayısının 10000'in üzerinde olduğu söylenebilir. 6000 cm/dak akış oranında Reynolds sayısı kanallar için 24000 olarak bulunmuştur. Ek olarak elektroliz odasına girişin dar olması, dalgalanmalar, düzensiz yapıdaki elektrotlar türbülansı arttırır. Bununla beraber pratik akış oranlarının uygulanmasıyla, elektroda yakın yüzeyde hala mevcut laminer akış bulunmakta ve bu durumun boşlukların yayılmasının sebebi olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 5.17. Çok kanallı hücrede rafinasyonu tamamlanmış katotlar (ortalama akım yoğunluğu 1300 A/m^2, 7500 cm/dak) [26].

Anot katot yüzeyini yalayan yüksek akış oranlarındaki elektrolitin kullanılmasıyla, yüksek akım yoğunluklarında sıkı bileşik kompakt yapılar elde edilmiştir. Hücre içinde akım yoğunluğunun arttırılması ile enerji tüketimi artmakta ve elektrolit boyunca direnç güç kayıpları meydana gelmektedir. Bu durumun azaltılması için iletkenliği yüksek elektrolit kullanılması ya da iç elektrot boşluklarının azaltılması öngörülebilir [26].

S. Gürmen, M. Emre, S. Timur ve C. Arslan'ın [18] yaptığı çalışmalarda bakır rafinasyon elektrolizinde yüksek akım yoğunluklarının uygulanabilirliği ve hücre dizaynına bağlı olarak katot metalinin yüzey özellikleri, polarizasyon değerleri ve hücre potansiyelinin çalışma koşullarına bağlı değişimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar iki seri halinde gerçekleştirilmiş olup, birinci grupta katkısız bakır rafinasyon elektrolizi deneyleri gerçekleştirilirken, ikinci grup çalışmalarda ise boncuk tutkalı, tiyoüre ve klor katkılarının katot bakıra etkileri araştırılmıştır.

Farklı iki seri halinde gerçekleştirilen deneylerle, yüksek akım yoğunluklarında bakır rafinasyon elektrolizinde katkısız ve katkılı elektroliz şartları ile kompakt, homojen ve düzgün elektrolitik bakır eldesi için gerekli optimum şartlar incelenmiştir.

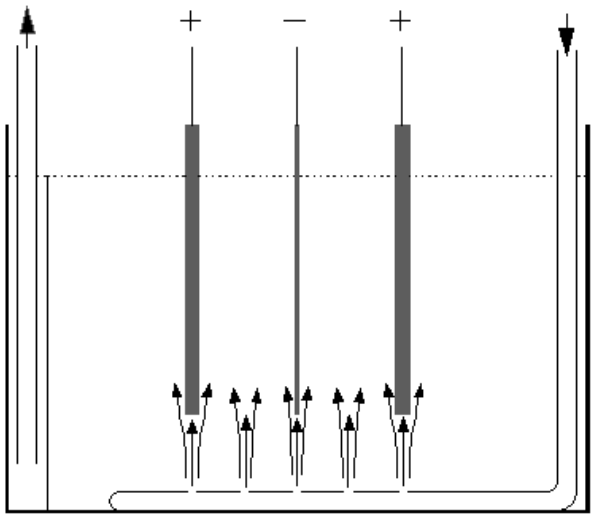
Tablo 5.3. Anot bakır bileşimi [18].

Metal	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Ag**	**As**	**Sb**	**O**
%	99.1-99.6	0-0.5	0.05-0.1	0.02-0.1	0.02-0.3	0-0.1	0.1-0.3
Anot Boyutları: 78x74x3 mm							

Endüstriyel uygulanabilirlik açısından katot başlangıç levhası olarak 47x85 mm boyutlarında elektrolitik bakır kullanılmış olup elektrolit bileşimi 45 g Cu^{2+}/l ve 150 g H_2SO_4/l, elektrolit sıcaklığı ise 55^oC olarak sabit tutulmuştur. Bu teknik büyüklüklere ilaveten akım yoğunluğu 700 A/m^2 ve anot-katot mesafesi 25 mm olacak şekilde iki anot ve bir katotlu 5 litrelik hücre kullanılmıştır. Elektrolit sirkülasyonu Multifix marka pompa yardımıyla sağlanmış olup katkılı deneyler için literatürden tespit edilen yüzey aktifleştiriciler dozaj pompası ile sürekli olarak beslenmiştir. Güç kaynağı olarak potansiyostatik ve galvanostatik çalışabilen Ruhstrat marka redresör kullanılmıştır. Anot ve katot polarizasyonları Luggin kapileri içine yerleştirilmiş elektrolitik bakır referanslar yardımıyla ölçülmüştür.

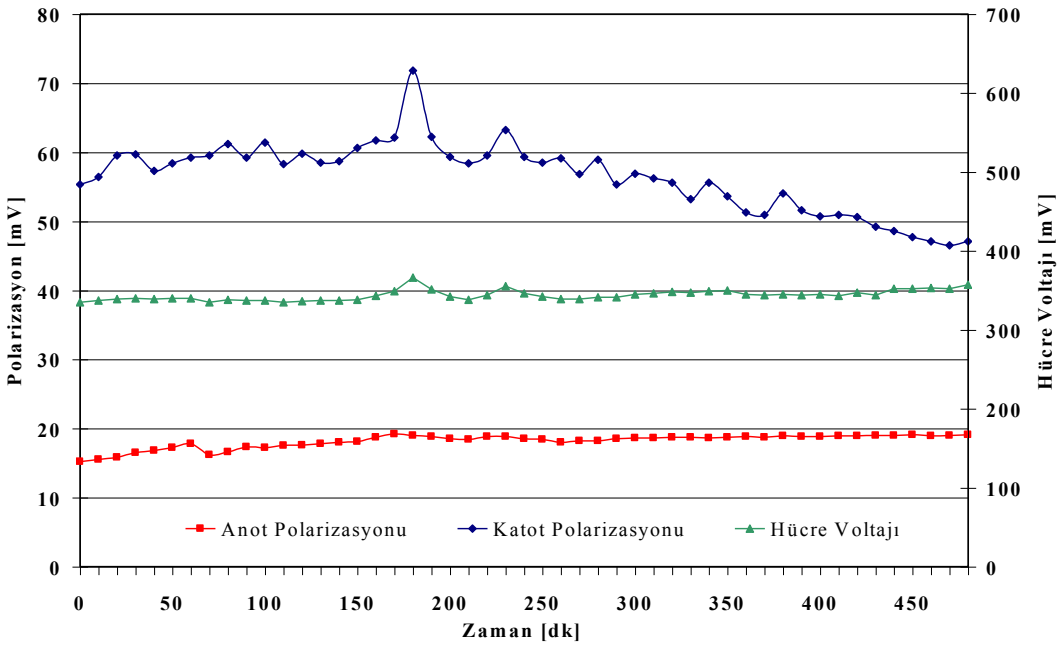
Elektroliz hücresindeki elektrolit sirkülasyonu sağlanırken aynı zamanda çözelti seri bağlı iki adet ısı eşanjöründen geçirilerek elektrolit ± 0.1°C hassasiyetle istenen sıcaklıkta tutulmuştur. Deneylerde kullanılan asit, tuzlar ve yüzey aktifleştiriciler analitik safiyette olup tüm deneylerde saf su kullanılmıştır.

Şekilde klasik elektroliz hücresinden farklı olarak elektrolit beslemesi hücre tabanında yer alan ve üzerinde belirli çapta (∅=1 mm) delikler bulunan bir pleksiglas boru vasıtasıyla püskürtme şeklinde gerçekleştirilmiştir.



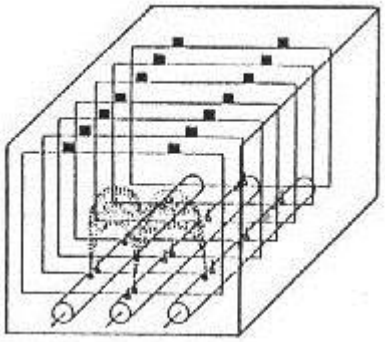
Şekil 5.18. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektroliz hücresi [18].

700 A/m^2 akım yoğunluğunda yüzey aktifleştirici ilavesi olmaksızın gerçekleştirilen bakır rafinasyon elektrolizine ait polarizasyon ve hücre voltajı değerleri Şekil 5.19'da verilmektedir. Sekiz saatlik elektroliz sonucunda katot yüzeyinin FI tipinde büyüme gösterdiği ve kristal büyümesinin düşük polarizasyon sonucu yeterli çekirdek oluşumu gerçekleşmeden tanesel büyüme gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 5.19'dan görüldüğü gibi anot potansiyeli ve hücre voltajında süreye bağlı olarak çok büyük değişimler görülmemektedir. Katot potansiyelinde 180'inci dakikada rastlanan pik noktası elektrolit sirkülasyon hızına bağlı olarak kapilerin katot yüzeyinden uzaklaşması sonucunda ortaya çıkmıştır. Anot polarizasyonunda ortaya çıkan yükseliş ise temelde anot çamurunun oluşturduğu direnç olup artan anot çamuru kalınlığına bağlı olarak difüzyon fazla voltajının artışı ile artmaktadır. Hücre voltajı eğrisinde izlenen eğilim deney süresince sabit kalmaktadır.



Şekil 5.19. Anot - katot polarizasyon ve hücre potansiyel değerlerinin zamana bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 150 g H_2SO_4/l, 55^{o}C, 8 h] [18].

Balberyszski [27] yaptığı çalışmada konvensiyonel sisteme benzer bir hücrede zorlanmış konveksiyon ve hızlı elektrolit sirkülasyonu koşullarında rafinasyon elektrolizini gerçekleştirmiştir. Yapılan deneylerde 300 ila 600 A/m^2 akım yoğunluğu arasında istenilen kalitede düşük soy metal içerikli (20 ppm Ag, 0.2 ppm Au) katotları kompakt olarak % 98 akım randımanı ile elde etmişlerdir. Deneylerin gerçekleştirildiği hücre şekil 5.20'de gösterilmektedir.



Şekil 5.20. Alttan üflemeli hücre dizaynı [27].

Yapılan literatür araştırmasında yüksek akım yoğunluklarında ve zorlanmış konveksiyon koşullarında kullanılan elektroliz hücrelerine rastlanmıştır [28,29]. Ancak bu hücreler atık çözeltilerdeki metalik değerlerin sistemden uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Yani katotta redüksiyonu gerçekleşen metalik değerler rafinasyon elektrolizinde olduğu gibi anottan çözünen iyonlar değil, hali hazırda çözeltide mevcut iyonlardır. Ayrıca bu hücrelerin bakır rafinasyon elektrolizine uygulanmaları da olası değildir.

Yüksek akım yoğunluğu ve zorlanmış konveksiyon koşullarında redüksiyon elektrolizi gerçekleştirilebilen hücrelere bir kaç örnek verecek olursak; Swiss-Roll, yığma partikül katotlu hücreler, bipolar katotlu hücreler, kanal hücresi, silindir katotlu hücreler, Chemelec ve Reconwin hücresi, akışkan yatak elektroliz hücresi, waelz hücresi, çubuklu değirmen hücresi ve yuvarlanan yığın hücresidir [28,29].

Y. Kinoshita, S. Takahashi, M. Dobashi ve T. Yokota'nın EP1225252 numaralı patent çalışmasında yüksek akım yoğunluklarında bakır rafinasyon elektrolizi ile ilgili katkı maddesi kullanmaksızın hücre dizaynına bağlı akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir [30]. Yapılan deneylerde 24 cm genişliğinde 7 cm uzunluğunda ve 130 cm derinliğinde pleksiglasdan yapılmış hücre kullanılmıştır. Başlangıç plakasının ve anodun uzunluğu 100 cmdir. Alttan ve üstten jetleme olmak üzere iki farklı jetlemeye gidilmiştir. Deney sistemi kurulduğunda elektrolit içerisine elektrolit ile aynı yoğunluğa sahip renkli reçine taneleri ilave edilmiş ve sistemden jetleme olmaksızın akım geçirildiğinde bu tanelerin katot yüzeyinin yarısına kadar hızlanarak geldiği ve katodun tam ortasında boyut –şekil faktörüne bağlı olarak maksimum hıza ulaştığı ve katot ortasından yukarıya doğru hızının azaldığı tespit edilmiştir. Alttan jetleme; katotların altındaki borulara açılan açıklık vasıtasıyla yapılmış olup üstten

jetleme ise yine katotların üzerindeki borulara açılan açıklık vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan alttan jetleme ile anot çamurunun olumsuz etkisi görülmüş olup tercih edilen sistem anot çamurunun dipten boşaltılarak hücre dışında filtre edildiği ve sisteme geri beslendiği üstten jetleme olarak seçilmiştir. Üstten jetlemede en önemli parametre doğal konveksiyon hareketine ters yönde olan jetin türbülans yaratmadan katot yüzeyini süpürmesidir. Deney sonuçları tablo 5.5.'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Deney parametreleri [30].

Akım yoğunluğu [A/m^2]	405			616			917			
Ort. Elektrolit hızı [m/saat]	48	120	240	48	120	240	48	120	240	336
Elektroliz süresi [saat]	161	161	161	105	105	105	71	71	71	71
Katot yüzeyinde elektrolit akış yönü	Yukarı	Aşağı	Aşağı	Yukarı	Not 1	Aşağı	Yukarı	Not 1	Not 1	Aşağı
Anod pasivasyonu	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
Yüzey topografyası	N	K	K	N	N	K	N	N	N	K
Analiz Sonuçları										
S kons. [ppm]	20	<10	<10	30	<10	<10	90	30	<10	<10
As kons. [ppm]	0.4	<0.3	<0.3	0.5	0.4	<0.3	3.9	2.7	0.9	<0.3
Sb kons.[ppm]	0.3	<0.3	<0.3	0.4	<0.3	<0.3	0.8	0.4	<0.3	<0.3
Bi kons.[ppm]	1.8	<0.3	<0.3	1.9	0.9	<0.3	3.6	2.5	<0.3	<0.3

N:Nodüler

K:Kompakt

Not 1 : Akışın büyük bölümü aşağı doğru olmasına rağmen elektrolitin bir kısmı yukarı doğru akışa sahiptir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, bakır rafinasyon elektrolizinde yüksek akım yoğunluklarında çalışabilmek yani birim alana uygulanacak akım yoğunluğunu arttırarak efektif alan başına üretilecek rafine bakır miktarını artırmaya yönelik olarak jetlenmiş elektrolit sirkülasyonunun elde edilen katodik bakır yüzey morfolojisine diğer bir deyişle üretilen rafine bakırın kalitesine hücre dizaynının (jetleme türü, çözelti debisi, akım yoğunluğu, elektroliz süresi vb) etkisi incelenmiştir. Çalışmada deneyler iki tip hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar ; elektrolit beslemesi hücreye dışarıdan girip hücre içinde katotların altına paralel gelecek şekilde açılan; iki adet, dış çapı 1.5 cm, iç çapı 1 cm olan ve her birinin üzerinde 1.5 mm çapında 33 delik bulunan püskürtme jetli boru sistem (PJB) ve Slit kanallardan laminer akış sağlayacak ve katot yüzeyini perde şeklinde süpürücek püskürtmenin sağlandığı sistemdir. Laminer akışlı slit jetlemeli sistemde (LAS) çözelti debisi ve katot yüksekliği katot yüzeyini bir perde gibi süpürecek şekilde seçilmiştir. Jetleme sistemleri ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

6.1. Bakır Sülfat Çözeltisinin Hazırlanması

Bakır sülfat çözeltisinin hazırlanmasında Sarkuysan A.Ş.'den temin edilen endüstriyel göztaşı ($CuSO_4.5H_2O$), analitik kalite sülfürik asit ve saf su kullanılmıştır. Elektrolit hacmi 5 litre olup bileşiminde 45 g/l Cu^{2+}, 200g/l serbest asit bulunmaktadır. Elektrolit bileşimi Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Elektrolit bileşimi

Metal İyonu	Konsantrasyon [g/l]
Cu^{2+}	45
Zn^{2+}	0,3
Ni^{2+}	0,02
Ag^{1+}	$4x10^{-5}$

6.2. Elektrotların Hazırlanması

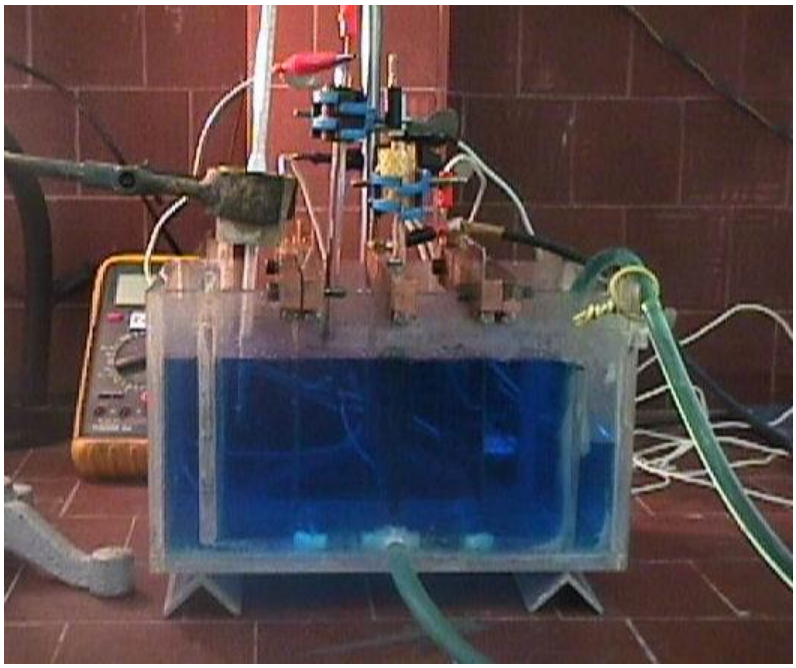
İlk hücre dizaynında anot malzemesi olarak Sarkuysan A.Ş. firmasınca dökülmüş olan ve bileşimi Tablo 6.2'de verilen anot bakır kullanılırken, geliştirilen ikinci hücre dizaynında anot çamuru oluşumuna izin vermemek için elektrolitik safiyette bakır kullanılmıştır. Her iki deney sisteminde de katot malzemesi olarak paslanmaz çelik başlangıç levhası kullanılmıştır. Katotların yüzey alanı anot/anotların yüzey alanından daha büyük olacak şekilde yalıtkan malzeme ile izole edilerek tanımlanmıştır.

Tablo 6.2. Anot bileşimi

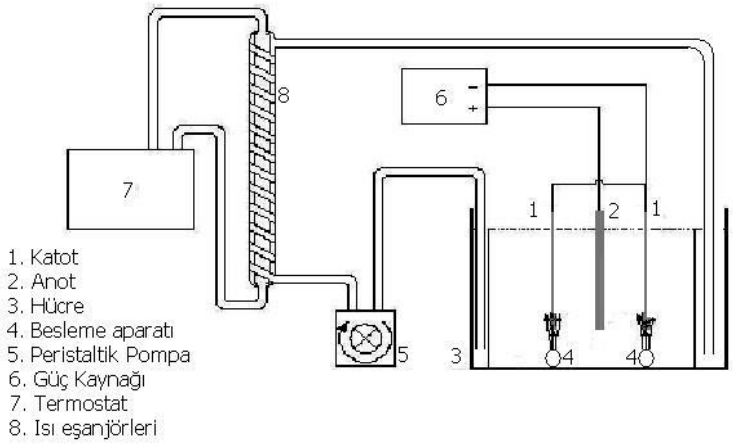
Metal	**[%]**
Cu	99.1 – 99.6
Au	0.001 – 0.0015
Ag	0.13 – 0.3
Zn	0.07 – 0.1
As	0.11 – 0.3
O	0.10 – 0.30
Pb	0.05 -0.10
Sb	0 – 0.13

6.3. Kullanılan Malzeme ve Teçhizatlar

Gerçekleştirilen deneylerde 185×150×150 mm boyutlarında pleksiglas hücre kullanılmış olup elektrolit sirkülasyonu Multifix marka pompa ile sağlanmıştır. Güç kaynağı olarak potansiyostatik ve galvanostatik çalışabilen Ruhstrat marka redresör kullanılmıştır. Anot ve katot polarizasyonları, luggin kapileri içine yerleştirilmiş elektrolitik bakır çubuklar kullanılarak $Cu/CuSO_4$ referans elektrot sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Lugin kapilerleri ölçüm elektrotlarından 1 mm uzaklıkta olacak şekilde deney başlangıçlarında konumlandırılmış ve deney süresinde artan-azalan mesafe nedeniyle belirli zaman aralıklarında kapiler yeniden konumlandırılmıştır. Çözelti seri bağlı iki adet ısı eşanjöründen geçirilerek istenen sıcaklıkta ±0.1°C hassasiyetle tutulmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektroliz hücresi Şekil 6.1.'de gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.1. (a) Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneği (b) şematik gösterimi

6.4. Deneylerin Yapılışı

Her deney öncesinde katotların birer yüzeyi izole edilmiştir. Anot ve katotlar, anot–katot mesafesi 5 cm, iki katot arası mesafe de 10 cm olacak şekilde hücre içine yerleştirilmiştir. Elektrot bağlantıları, altın kaplı bağlantı elemanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrotların yerleştirilmesi elektrolitik bakır baralar vasıtasıyla yapılmıştır. Her bir katot; iki elektrolitik bara arasına sıkıştırılmış olup istendiğinde düşey yönde hareket ettirilebilecek şekilde yerleştirilmiştir. Baraların dipten gelen

elektrolit sirkülasyonuyla hareketinin ölçüm üzerinde meydana getireceği olumsuz etkiyi ortadan kaldırmak için baralar vidalar vasıtasıyla pleksiglas üzerinde kenarlardan sabitlenmişlerdir. Ayrıca katotlar 2 ve 5 numaraları ile markalandırılmıştır. Anot bara da aynı şekilde vida ile pleksiglasa sabitlenmiş olup, anot kulaklı bölümünden paslanmaz vidalarla baraya asılmış ve yine düşey yönde hareket ettirilebilir yapılmıştır. Geri besleme çözeltisi geniş kesitten geçirilip dar kesitten çıkartılarak çözeltinin hızlanması sağlanmış ve böylelikle zorlanmış konveksiyon yaratılmaya çalışılmıştır.

İlk seri deneylerde akım yoğunluğu ve çözelti sirkülasyonu incelenmiştir. Uygulanan akım yoğunlukları 200, 400, 600, 800 ve 1000 A/m^2 olup deneyler 8 saat süre ile elektrolit sirkülasyonunun 1. derece (50-3500)'de yani 1.325 l/dak debiye karşılık gelen pompa skalasında 40 rakamına karşılık gelen değerde sabitlendiği ortamda ve katkı maddeleri kullanılmadan 55^0C'de yapılmıştır. Akım randımanı, yüzey kalitesi ve enerji tüketimleri hesaplanarak deneysel koşulların optimizasyonu hedeflenmiştir.

6.5. Hücre Dizaynı

Deneysel çalışmalarda, aynı hücre kullanılmakla birlikte çözeltinin sisteme geri beslenmesi, farklı iki sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi ilerleyen kısımlarda detaylı olarak anlatılmıştır.

6.5.1. Birinci Tip Hücre İle Gerçekleştirilen Deneyler

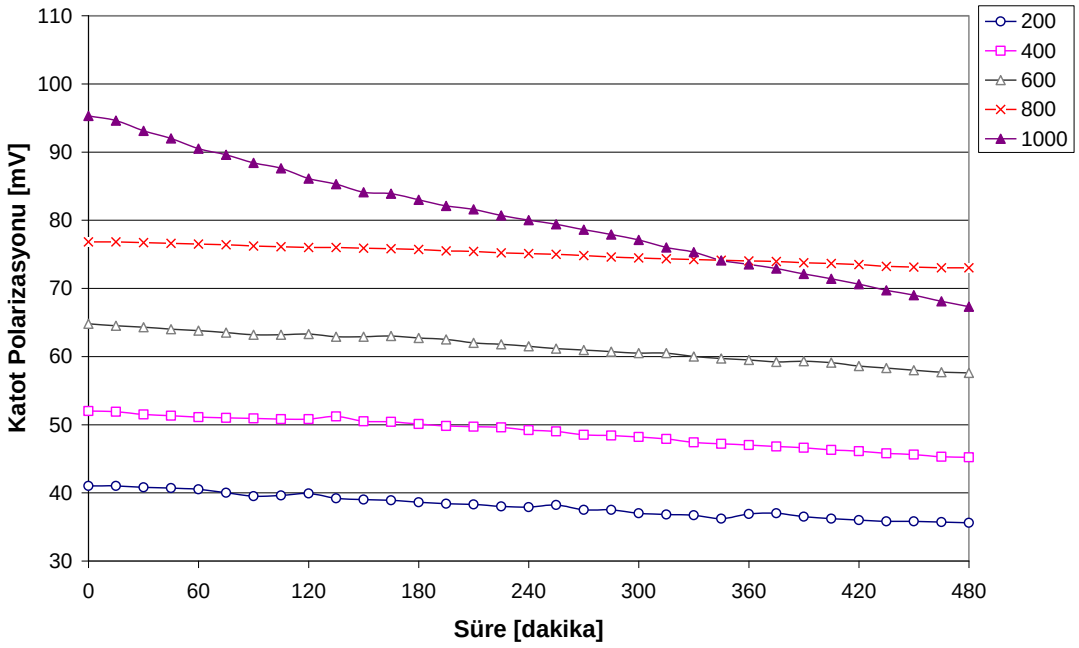
Birinci tip hücre olarak tanımlanan sistemde, katotların altında bulunan ve çözelti sirkülasyonunu sağlayan kısım şematik olarak Şekil 6.2.'de gösterilmiştir. Bu parça, hücre içerisinde katotların altına paralel gelecek şekilde yerleştirilmiş olup her iki kol üzerinde 1,5 mm çapında 3 mm aralıkla 33 adet delik bulunmaktadır. Kolların uzunluğu katot genişliği kadar olup çözelti sirkülasyonu delikler içerisinden geçen miktar kadardır. Bu hücre ile gerçekleştirilen deneylerde akım yoğunluğunun ve çözelti sirkülasyon hızının etkisi incelenmiştir.



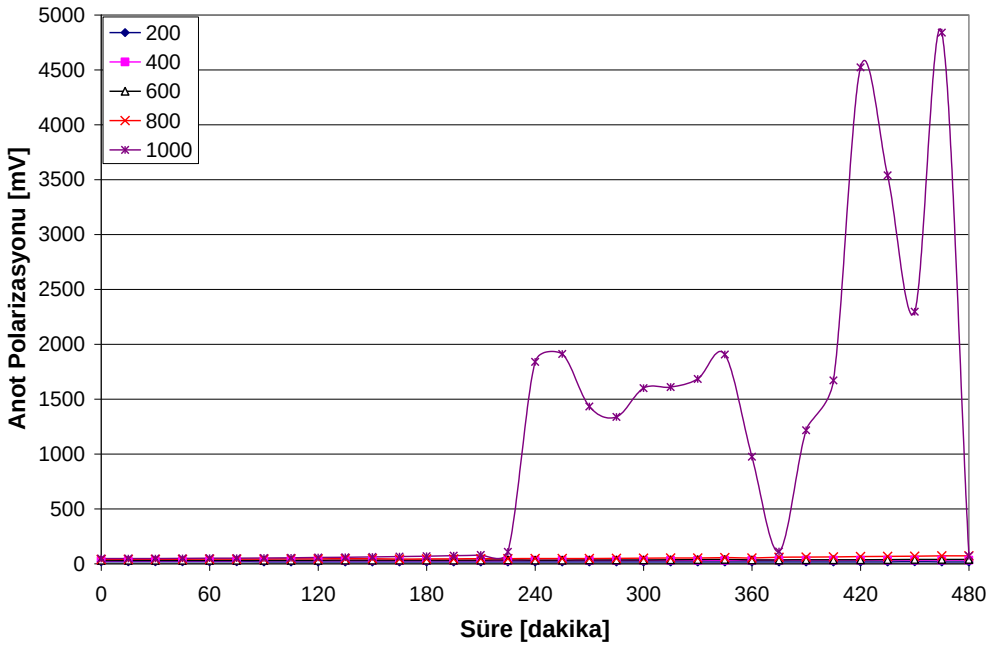
Şekil 6.2. Birinci tip hücrede kullanılan çözelti geri besleme aparatı

6.5.1.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

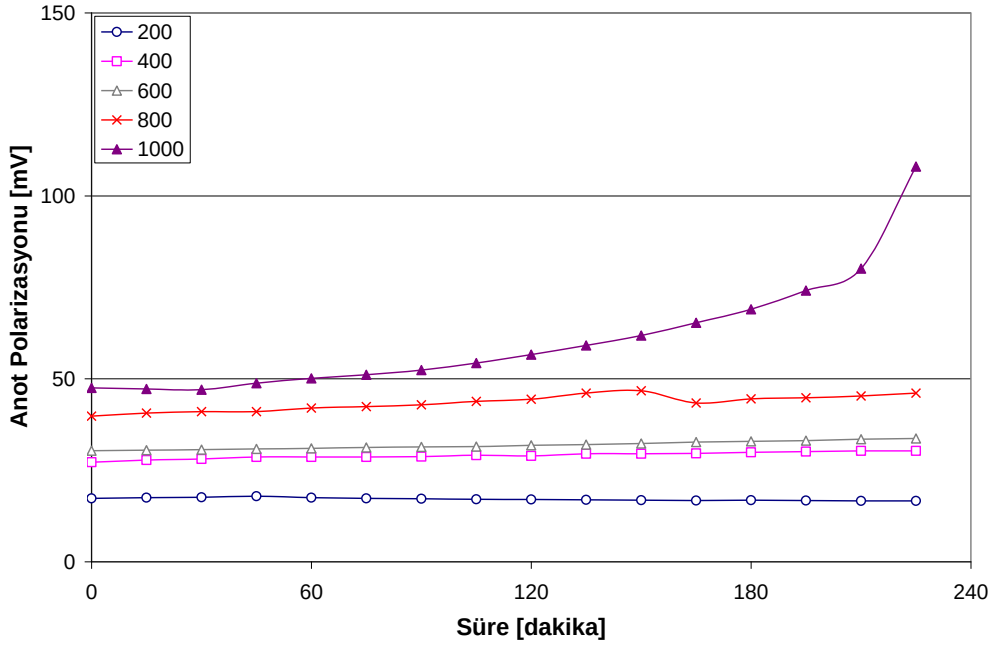
Diğer bütün koşullar (çözelti sirkülasyon debisi: 1.325 l/dak, sıcaklık: 55^0C, elektrolit bileşimi: 45 g/l Cu^{2+} ve 200 g/l H_2SO_4) sabit tutulmak kaydıyla elektrolitte hiç katkı maddesi bulunmama koşullarında 200, 400, 600, 800 ve 1000 A/m^2 akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen katot polarizasyonu, anot polarizasyonu ve hücre potansiyelleri, sırasıyla Şekil 6.3., Şekil 6.4. ve Şekil 6.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Katot polarizasyonunun akım yoğunluğuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h].

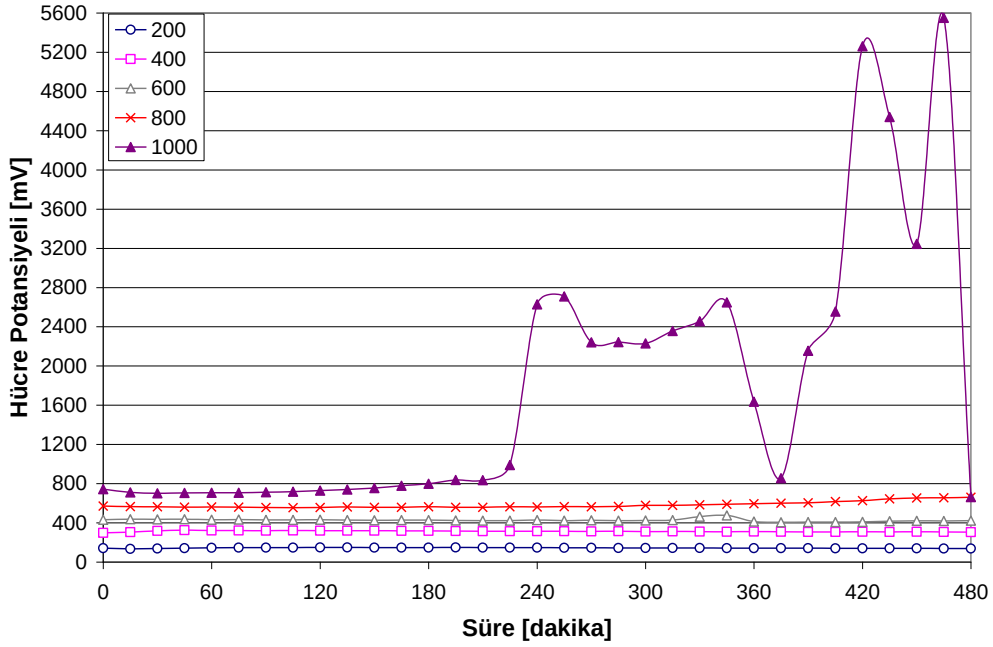


(a)

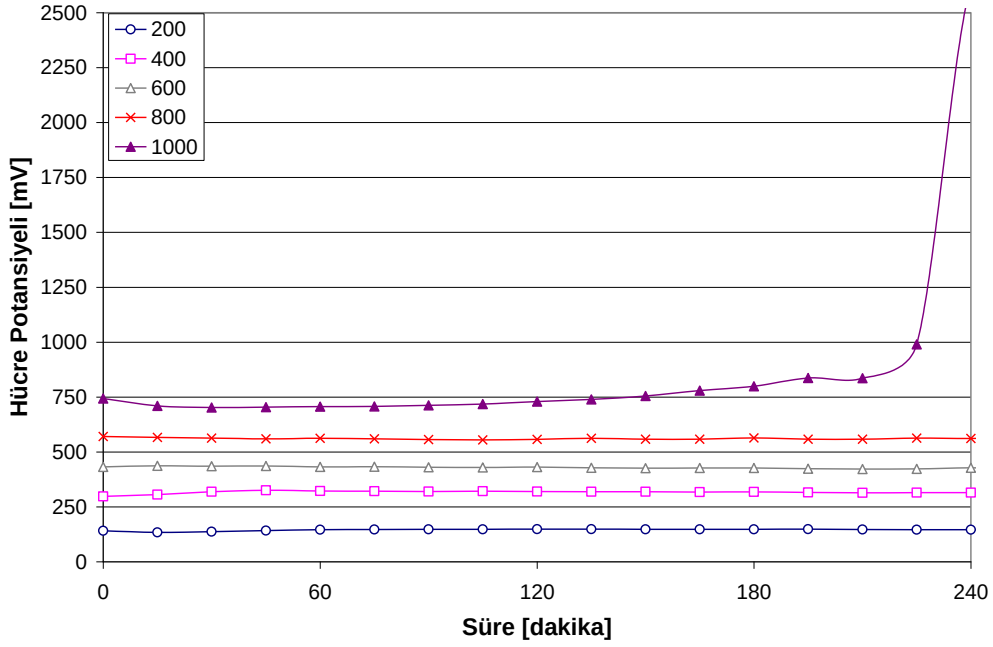


(b)

Şekil 6.4 (a) Pasivasyona uğramış deneylerde elde edilen anot polarizasyonunun akım yoğunluğuna bağlı değişimi (b) Aynı deneyin pasivasyona uğramamış aralığı [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h].



(a)



(b)

Şekil 6.5 (a) Hücre voltajının akım yoğunluğuna bağlı değişimi (b) Aynı deneyin pasivasyona uğramamış aralığı [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h].

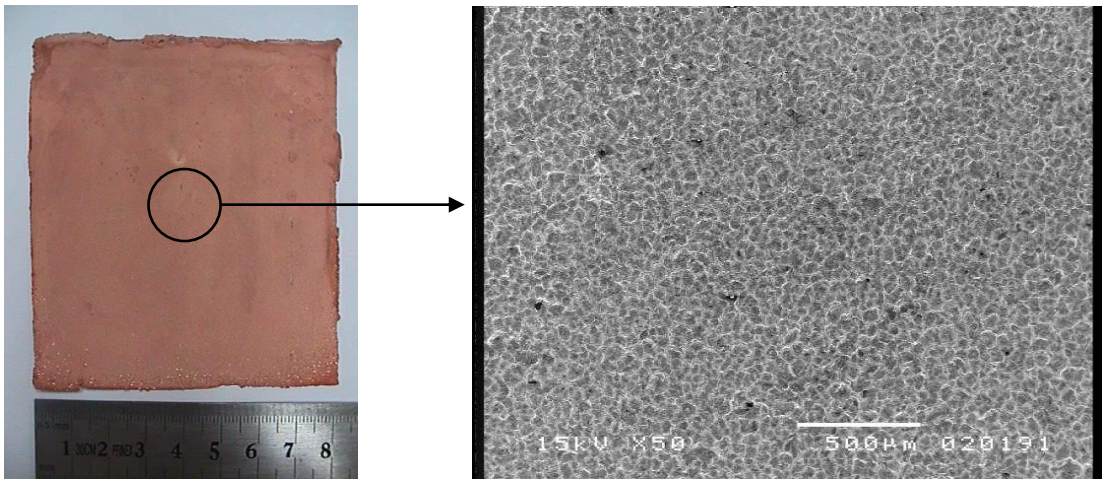
Şekil 6.4. (a) ve 6.5. (a)'da görüldüğü gibi 1000 A/m^2 akım yoğunluğunda anot polarizasyonu ve buna bağlı olarak hücre voltajı, deneyin ortalarına doğru çok yüksek pikler vermektedir.

Katot ve anot polarizasyon eğrileri (bknz Şekil 6.3 ve Şekil 6.4a,b) ile hücre voltajı (bknz Şekil 6.5) karşılaştırıldığında hücre voltajındaki ani değişimlerin sadece anot potansiyelinden kaynaklandığı görülmektedir. 750 mV değerinde seyreden hücre potansiyeli elektrolizin 220. dakikasından itibaren 5600 mV'la 800 mV arasında salınırken katot polarizasyonunda 25 – 30 mV'luk bir değişim görülmektedir. Buna karşılık anot potansiyeli aynı zaman aralığında 40 mV ile 4800 mV arasında şiddetli salınım göstermiştir. Bu durum tipik bir anot pasifleşmesine işaret etmektedir. Pasifleşme sırasında anot içinde bulunan Pb, Sb ve Sn'nin 1000 A/m^2'lik akım yoğunluğunda anot yüzeyini koyu renkli bir oksit filmi ile kapladığı gözlemlenmiştir. Anot bileşiminde çok az (tek başına pasivasyona yol açmayacak kadar) Sn bulunması pasivasyonun daha çok Pb kaynaklı olduğunu düşündürmektedir. Zaten bakır anot yüzeyinde pasifleşme yaratan kalay oksit filmleri beyaz-gri renkte olmaktadır.

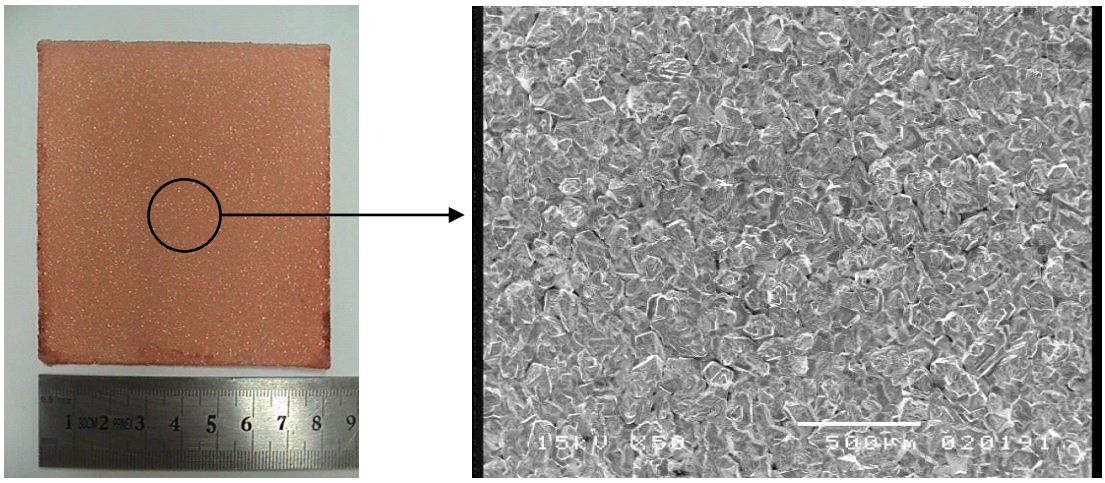
Katot ve anot polarizasyonlarının süreyle değişimini gösteren Şekil 6.3 ve Şekil 6.4(a),(b)'deki mV değerleri mutlak büyüklük ifade etmemektedir. Bu

değerlerin hareketsiz ve standart koşullarda ölçüldüğü durumlarda 200A/m^2 akım yoğunluğuna karşı 15-18mV'luk polarizasyon değerlerinin oluştuğu hem ilgili literatürden hem de endüstriyel ölçümlerden bilinmektedir. Şiddetli konveksiyon ortamında ve elektrotların ya da üfleme borularının yerlerinin değiştirildiği bir sistemde standart ölçüm yapma şansı bulunmamaktadır. Kapiler ucuyla elektrot arasındaki mesafe, deney süresi boyunca kapiler çapının iki katı büyüklüğünde sabit tutulamadığından, grafiklerde okunan mV değerleri içinde IR düşüşünün de önemli bir payı vardır. Standartlara uygun koşullardakinin yaklaşık 2.5-2.8 katı büyüklüğünde okunmuş mV değerleri bu nedenle bağıl (relatif) bir anlam ifade etmektedir. Kaydedilen değerler mutlak ve reel büyüklükler olmasa bile, artan akım yoğunluğuyla katotta giderek daha negatif, anotta ise giderek daha pozitif polarizasyon değerlerinin ortaya çıktığı ve aynı zamanda bu değerlerin arttırılan konveksiyonla tekrar düşüş gösterdikleri net olarak görülmektedir.

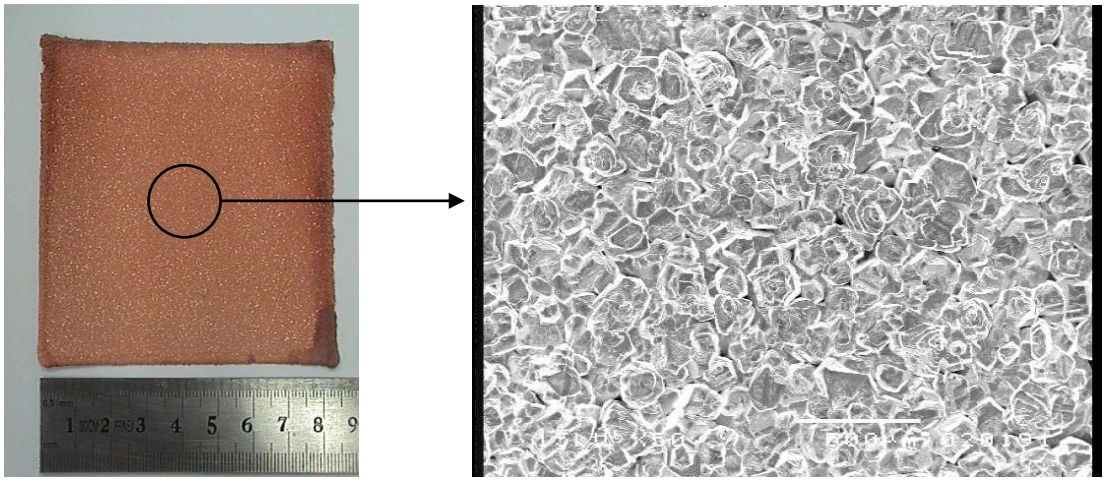
200, 400, 600, 800 ve 1000 A/m^2 akım yoğunluğunda yapılan deneyler sonucunda elde edilen katotların fotoğrafları ve katodun merkezinden alınan numunenin 15 kV, 50 büyütmede çekilen SEM fotoğrafları Şekil 6.6(a), (b), (c), (d) ve (e)'de gösterilmiştir.



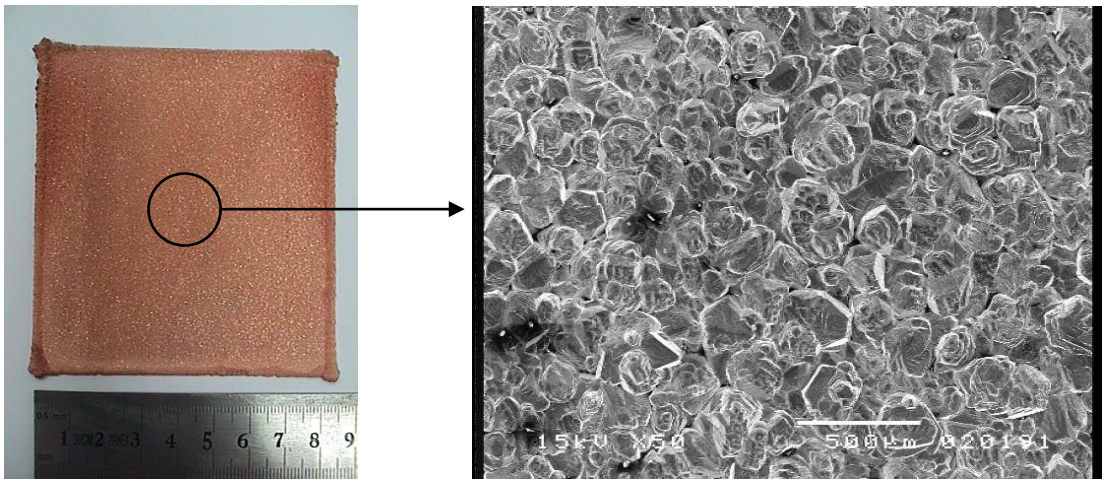
(a)



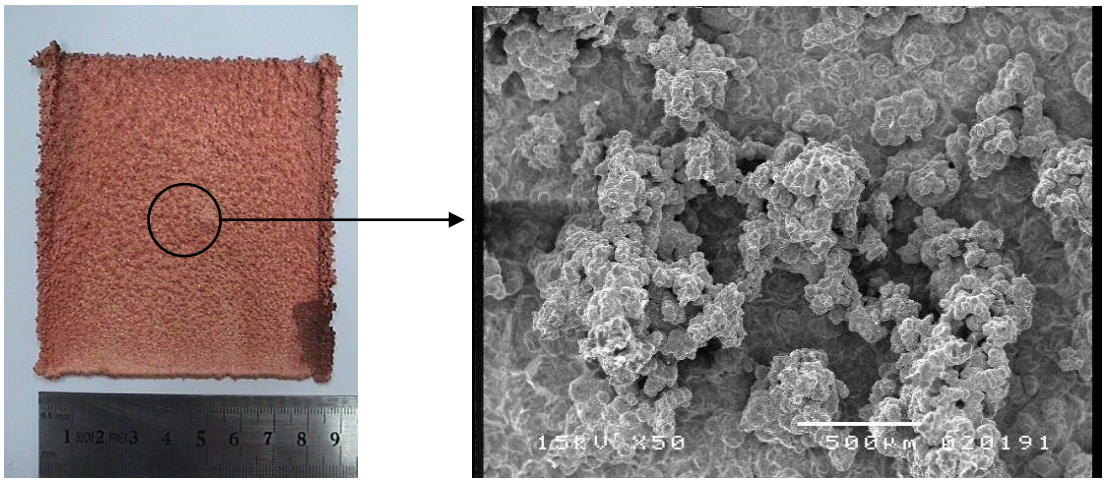
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 6.6. Katotlar ve katotların merkezlerinden alınan numunelerin SEM fotoğrafları (a) 200 A/m^2 (b) 400 A/m^2 (c) 600 A/m^2 (d) 800 A/m^2 (e) 1000 A/m^2 [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^{o}C, 8 h, ʊ : 1.325 l/dak], [15kV, X50]

600 A/m^2 akım yoğunluğundan daha düşük akım yoğunluklarında elde edilen katotların yüzeyi 800 ve 1000 A/m^2 akım yoğunluklarında elde edilen yüzeylere göre çok daha pürüzsüzdür. 800 A/m^2 de katot yüzeyi bozulmaya başlamaktadır. 1000 A/m^2 de ise katot yüzeyinde oluşan dendritler açıkca görülebilmektedir. Buradan hareketle 1.325 l/dak elektrolit sirkülasyonunda akım randımanı, spesifik enerji tüketimi ve katot yüzey kalitesine bakıldığında optimum koşulların 600 A/m^2 de sağlandığı görülmektedir.

Sabit elektrolit sirkülasyonu altında değişen akım yoğunluğu ile akım randımanı ve spesifik enerji tüketimi arasındaki ilişki Tablo 6.3.'de gösterilmektedir.

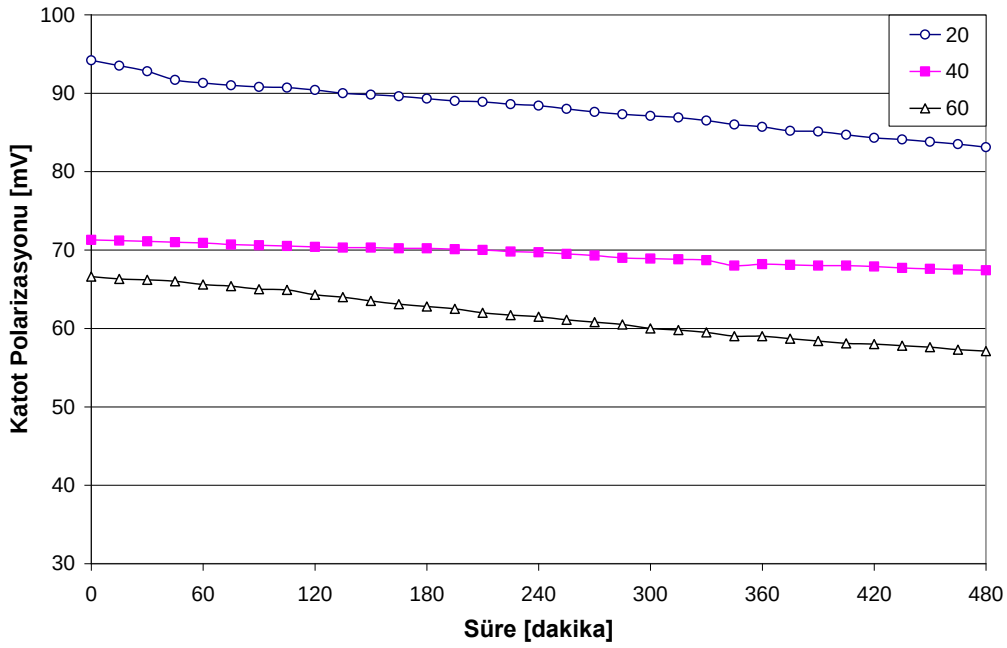
Tablo 6.3. Akım yoğunluğu ile akım randımanı ve spesifik enerji tüketimi arasındaki ilişki [ʊ: 1.325 l/dak]

	200 A	**400 A**	**600 A**	**800 A**	**1000 A**
Akım Randımanı [%]	99,3	99,3	**99,02**	98,97	98,95
Spesifik Enerji Tüketimi [kWh/ton]	121	265	**363**	496	600

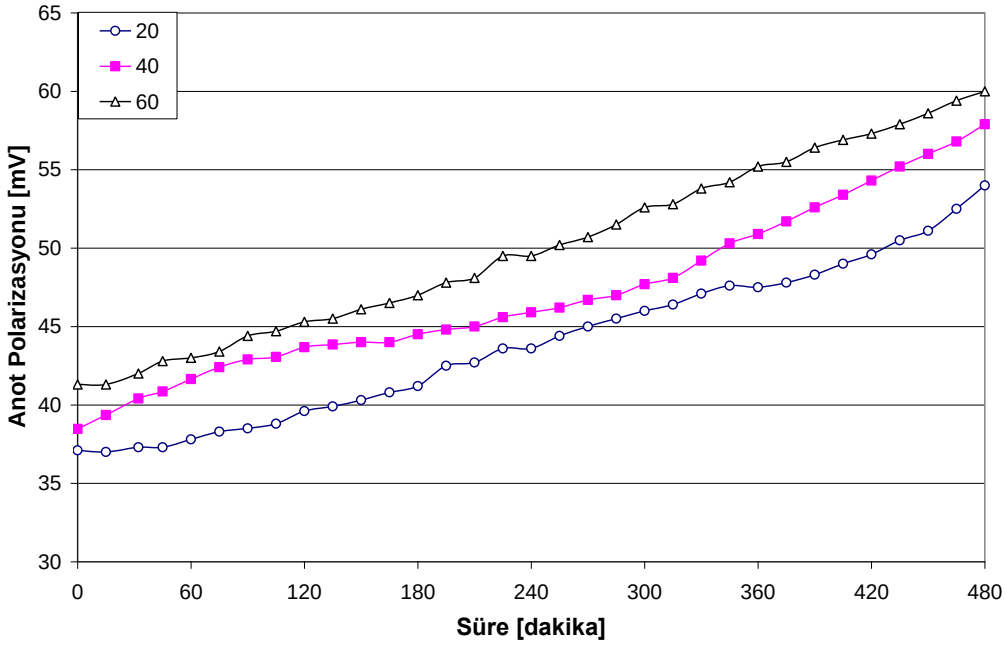
6.5.1.2. Elektrolit Sirkülasyonunun Etkisi

Elektrolit sirkülasyonunun katot kalitesine etkisini incelemek amacıyla 800 A/m^2 akım yoğunluğu altında farklı sirkülasyon debilerinde (1.25 l/d, 1.325 l/d, 1.415 l/d)

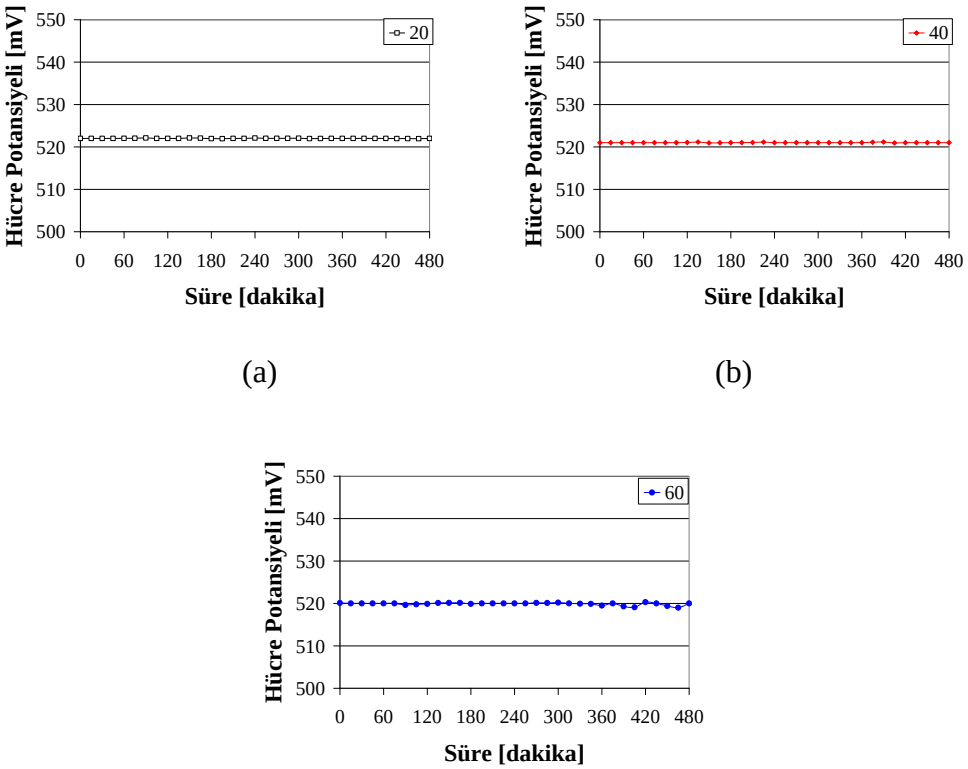
elektroliz deneyleri gerçekleştirilmiş olup katotta toplanan bakırın yüzey kalitesi incelenmiştir. Bu deneylere ait katot-anot polarizasyonu ve hücre voltajının zamana bağlı değişimi sırasıyla Şekil 6.7, Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.7. Katot polarizasyonlarının elektrolit sirkülasyonuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h, 800 A/m^2] (20: 1.250 l/d ,40: 1.325 l/d,; 60: 1.415 l/d).



Şekil 6.8. Anot polarizasyonlarının elektrolit sirkülasyonuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55°C, 8 h, 800 A/m^2] (20: 1.250 l/d ,40: 1.325 l/d, 60: 1.415 l/d).



(a) (b)

(c)

Şekil 6.9. Hücre voltajlarının elektrolit sirkülasyonuna bağlı değişimi (a) 1.250 l/d (b) 1.325 l/d (c) 1.415 l/d [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55°C, 8 h, 800 A/m^2]

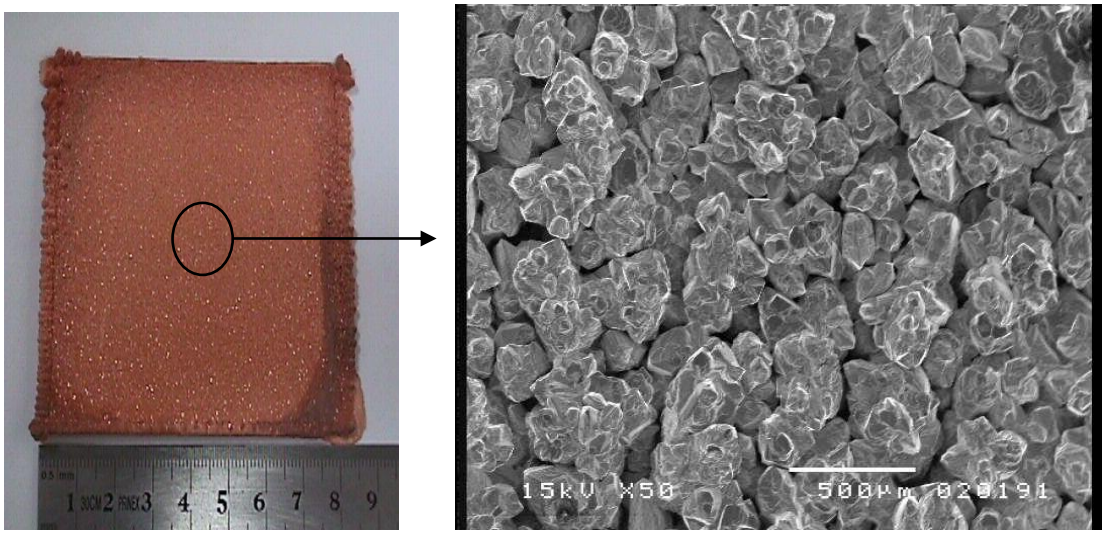
Şekil 6.7, 6.8 ve 6.9'dan görüldüğü gibi katot polarizasyonu giderek düşük oranda azalan, anot polarizasyonları ise artan bir eğilim içinde iken hücre potansiyeli sabittir.

Elektrolitin çözelti içerisindeki hareketini incelemek amacıyla $KMnO_4$ çözeltisi kullanılarak çözelti akış profili incelenmiş ve çözeltinin katot yüzeyini süpürmesi Şekil 6.10'da gösterilmiştir.

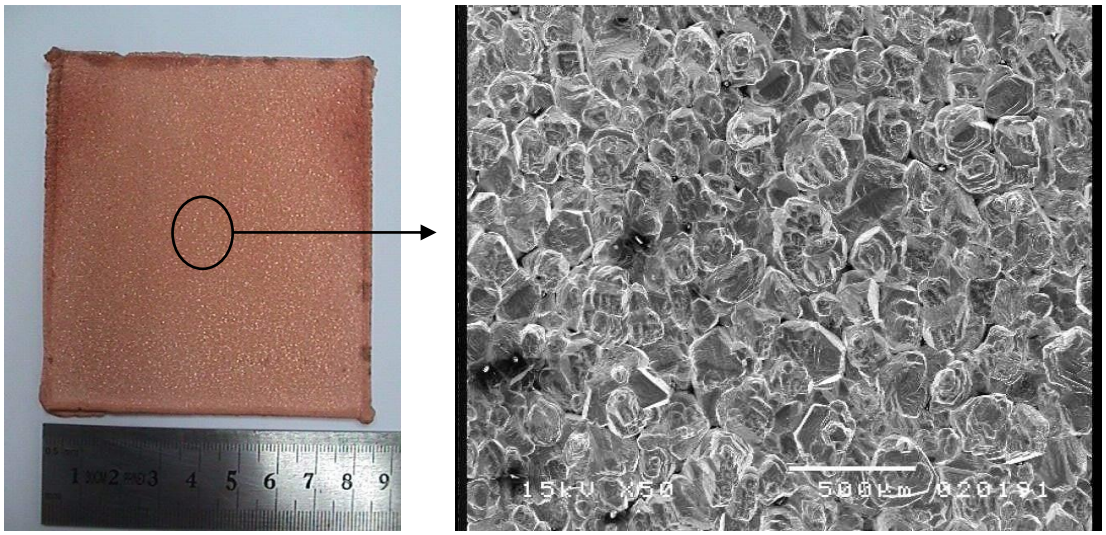


Şekil 6.10. Permanganat çözeltisi ile geri beslenen elektrolitin katot yüzeyini süpürüşüne ait görüntü

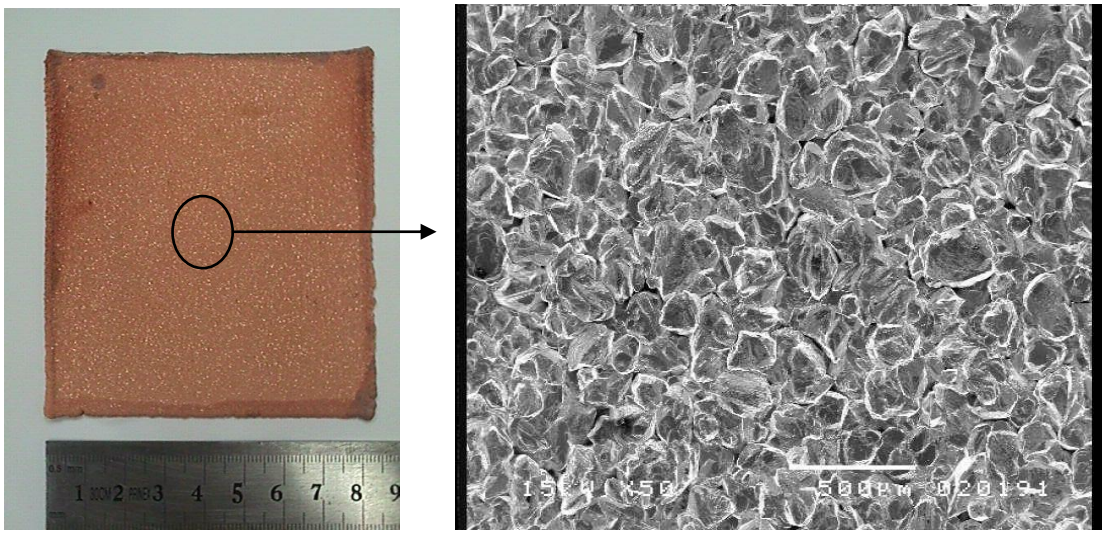
800 A/m^2 akım yoğunluğunda 1.25 l/d, 1.325 l/d, 1.415 l/d elektrolit sirkülasyon hızlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen katotların fotoğrafları ve katodun merkezinden alınan numunenin 15 kV, 50 büyütmede çekilen SEM fotoğrafları Şekil 6.11(a), (b) ve (c)'de gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.11. Katot fotoğrafları (a) 1.25 l/d, (b) 1.325 l/d, (c)1.415 l/d [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h, 800 A/m^2]

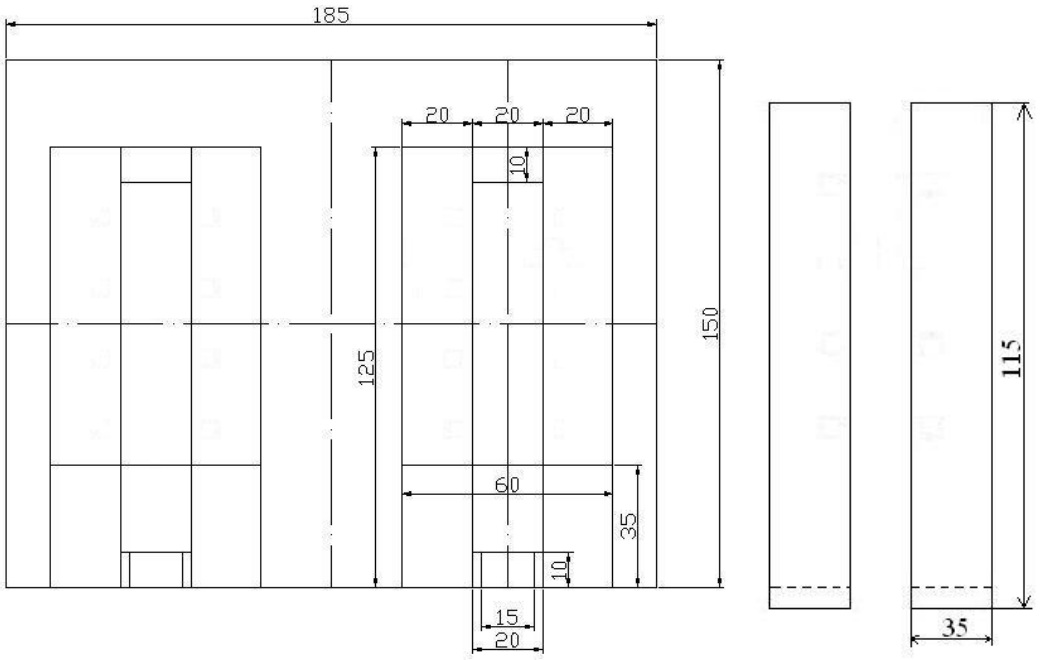
Sabit akım altında değişen elektrolit sirkülasyonu ile akım randımanı ve spesifik enerji tüketimi arasındaki ilişki Tablo 6.4.'de verilmiştir.

Tablo 6.4. Elektrolit sirkülasyonu ile akım randımanı ve spesifik enerji tüketimi arasındaki ilişki (800 A/m^2).

	1.25 l/dak	**1.325 l/dak**	**1.45 l/dak**
Akım Randımanı [%]	99,64	98,97	99,7
Spesifik Enerji Tüketimi [kWh/ton]	452	496	448

6.5.2. İkinci Tip Hücre İle Gerçekleştirilen Deneyler

Yapılan deneylerde zorlanmış konveksiyon etkisinin olumlu yönde olduğu görülmüş, ancak literatürdeki gibi kütle taşınımı üzerinde etkili olabilmesi için elektrolit çıkış hızının giriş hızının 10 katı olması zorunluluğu yüzünden mevcut hücre yerine yeni hücre dizaynına geçiş zorunlu kılınmıştır. Laminer akışın katot yüzeyinde bir perde gibi süpürerek jetlemesi için delik açıklıklarından vazgeçilmiş ve slit yapımına dönülmüştür. Yeni yapılan hücre dizaynının teknik resmi Şekil 6.12.'de verilmektedir.



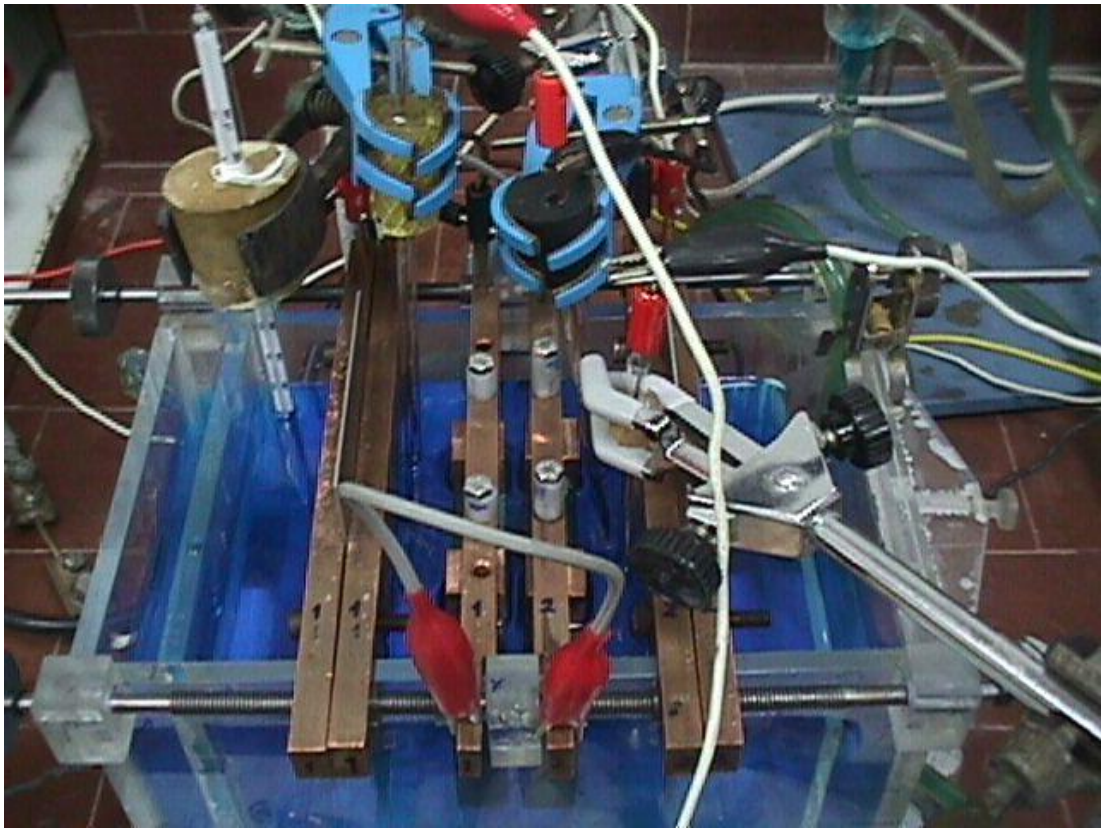
(a) (b)

Şekil 6.12. İkinci tip hücrede kullanılan slitlerin hücre içinde yerleşimine ait şematik gösterim (a) Hücrenin üstten görünümü (Slit üst görünüş, kapaksız pozisyon) (b) Slit kapakları

Slitin hücre içindeki üstten görünümü yukarıdaki gibidir (Şekil 6.12a). Elektrolit hücreye iki bölmeden beslenmekte olup katotların altında 20 mm boyunda ve hücre içine sabitlenmiş kütükler bulunmaktadır. Kütüklerin üzerinde sabit parça üzerine fatura ile hareketli kapaklar bulunmakta ve kapaklar arası mesafe sabittir. Elektrolit beslemesi dıştan hücre içindeki yüzükten geçen pleksiglas boru ile olmaktadır ve karşı tarafı da sabit parça ile kapatılmıştır.

Daha sonra kütükler boyunca 45^0 açı verilecek şekilde kütüklerin iç kısımları frezelenmiştir.

Slit hücre içerisinde sabit pozisyondadır. Slitten gönderilen elektrolitin katot önündeki difüzyon tabakasını sürekli olarak süpürebilmesi için anot-katot çifti katotun kalınlaşma mesafesi kadar zamana bağlı olarak hücre dışından, aralarındaki mesafe sabit kalmak kaydıyla (5 cm), hareket ettirilmiştir. Hareket, anot-katot baralarından geçirilen sonsuz vida üzerine takılan bir tekerleğin döndürülmesi vasıtasıyla sağlanmıştır. Bara içerisine geçirilen sonsuz vidanın bara ile elektrik kontağının önlenmesi için bara ile sonsuz vida arasına pleksiglasdan yapılmış içi dişli pul yerleştirilmiştir. İkinci tip hücrenin fotoğrafı Şekil 6.13'de gösterilmiştir.

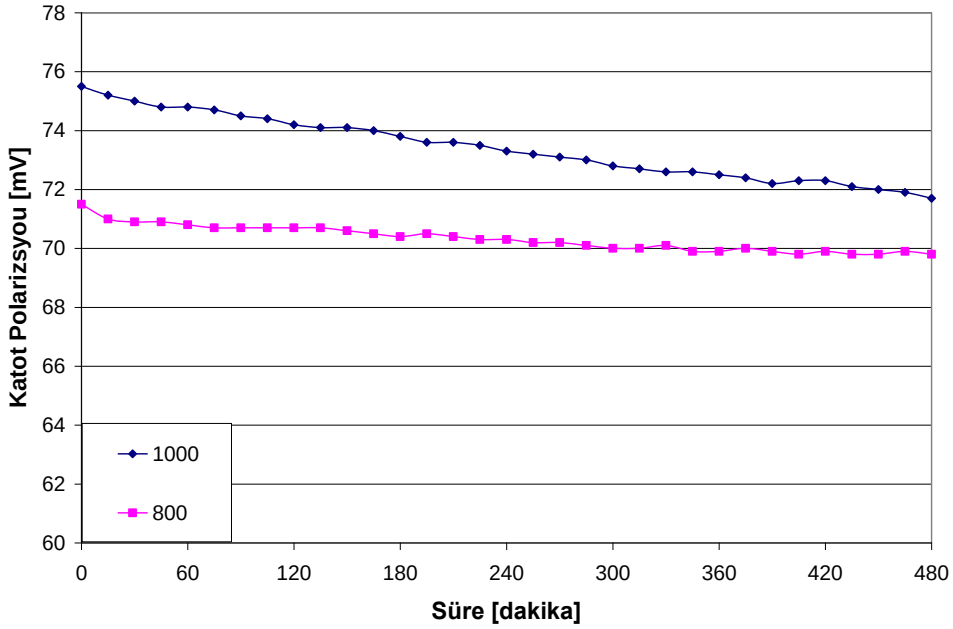


Şekil 6.13 İkinci tip deney hücresi

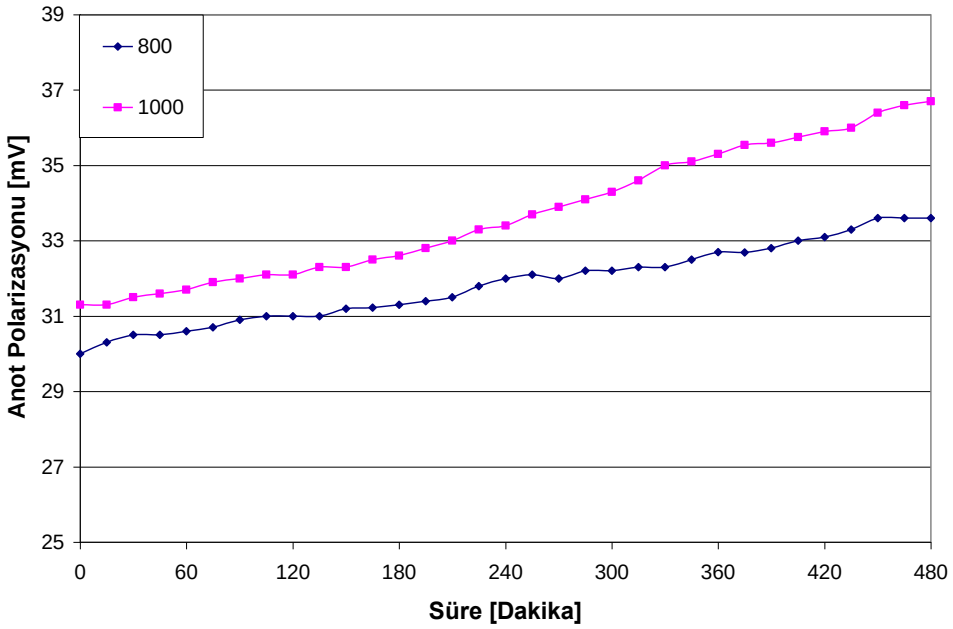
6.5.2.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Birinci tip hücre elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak (600 A/m^2 akım yoğunluğu ve 1.325 l/dak) ikinci tip hücrede bu şartlar baz alınmıştr. Akım yoğunluğunun yeni hücredeki etkisini incelemek amacıyla bir önceki sistemde katot yüzey kalitesinin bozulduğu 800 ve 1000 A/m^2 değerlerinde diğer şartlar sabit kalmak koşulu ile (1.325 l/dak elektrolit sirkülsayonu, 8 saat elekroliz süresi, 45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC) akım yoğunluğu taranmış ve yüzey kalitesi incelenmiştir. Sistem bir önceki sistemden farklı olark iki anot – iki katot olarak

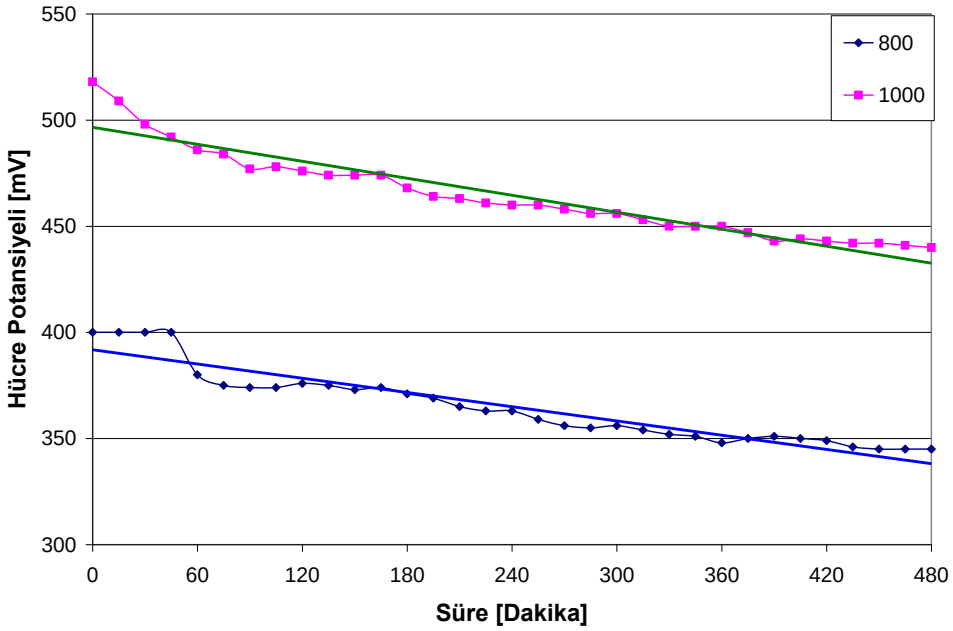
çalıştırılmıştır. Katot – anot polarizasyonu ve hücre potasiyelinin değişimi sırasıyla Şekil 6.14., Şekil 6.15. ve Şekil 6.16.'da gösterilmiştir.



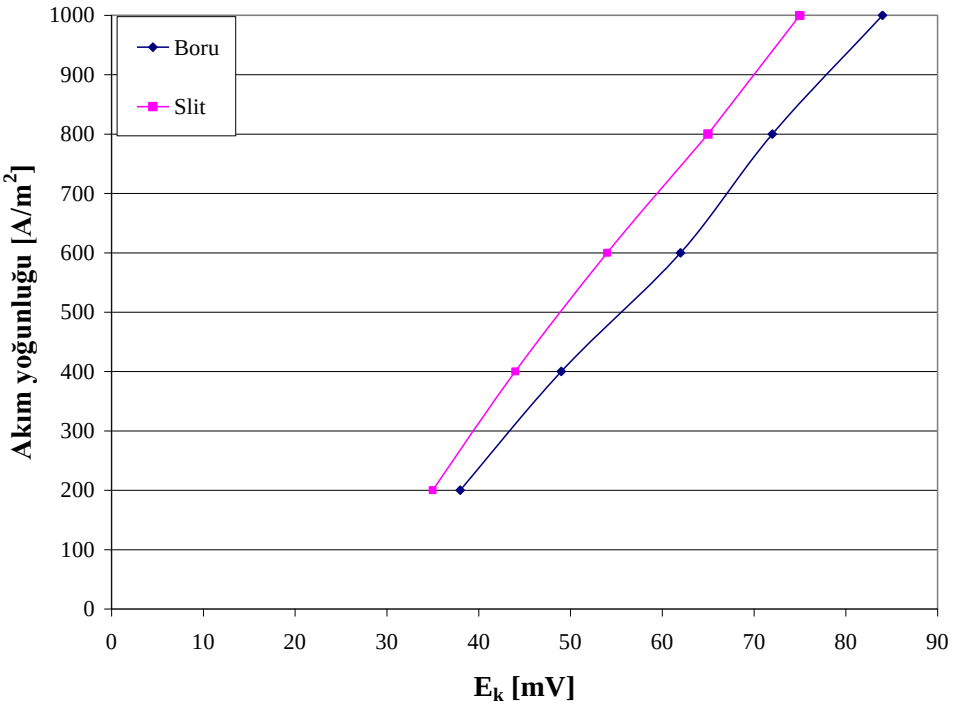
Şekil 6.14. Katot polarizasyonunun akım yoğunluğuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55°C, 8 h].



Şekil 6.15. Anot polarizasyonunun akım yoğunluğuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55°C, 8 h].



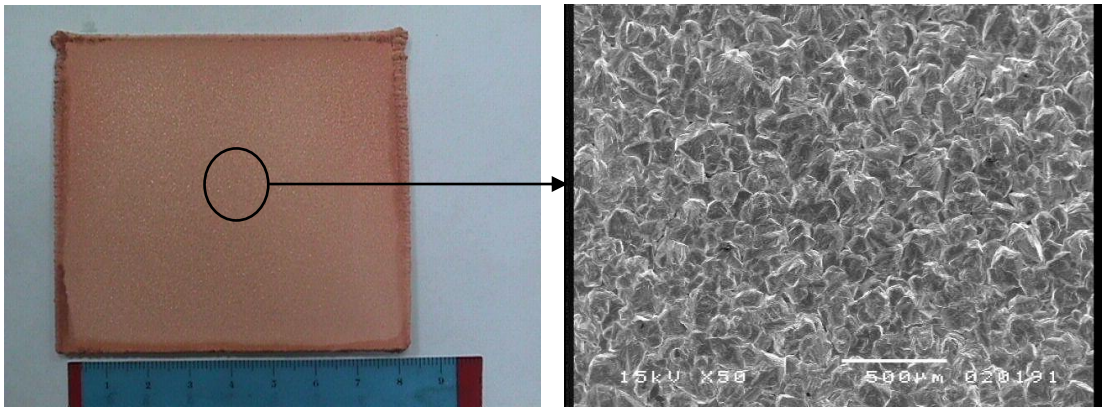
Şekil 6.16. Hücre potansiyelinin akım yoğunluğuna bağlı değişimi [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h].



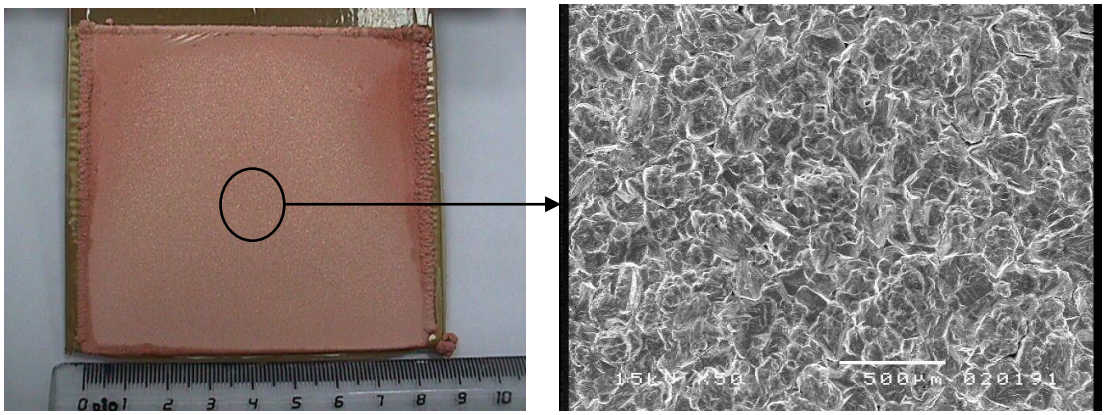
Şekil 6.17. Akım yoğunluğu – katot polarizasyonu eğrileri

Yukarıda bahsedildiği gibi (bknz. 6.5.1.1.) katot polarizasyonu ölçümü esnasında kapiler ile katot arasındaki mesafe, kapiler çapının 2 katı olarak sabit tutulamamıştır. Bunun sonucunda IR düşüşünün ölçülen potansiyel değerleri içinde önemli bir yeri vardır. Standartlara uygun koşullarda çalışılması durumunda akım yoğunluğu - katot potansiyeli eğrileri sıfırdan geçmelidir. Burada gerçekleştirilen ölçümlerde yaklaşık olarak 2.5 – 2.8 katı büyüklüğünde sapmadan dolayı Şekil 6.17.'de görülen eğriler sıfır noktasından geçmemesine rağmen relatif anlam taşımaktadır. Akım yoğunluğu – katot polarizasyonu eğrilerine bakıldığında slit sisteminde delikli boru sistemine göre limit akım platosundan daha çok uzaklaşıldığı gözükmektedir. Bu, Şekil 6.6. ve 6.18.'de gösterilen katot fotoğraflarından da açıkça görülebilmektedir.

Farklı akım yoğunluklarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen katotların fotoğrafları ve katodun merkezinden alınan numunenin 15 kV, 50 büyütmede çekilen SEM fotoğrafları Şekil 6.18(a) ve Şekil 6.18(b)'de gösterilmiştir. Şekildeki fotoğraflardan slit kullanılarak gerçekleştirilen akım rejiminin katodun ortasından itibaren daraldığı ve jetleme dışında kalan bölgelerde nodüler yapının oluşumu açıkca görülebilmektedir. Bunun sebebi; slitten çıkan elektrolitin hücre içerisinde üçgene yakın bir akış profili izlemesidir.



(a)



(b)

Şekil 6.18. Katotlar ve katotların merkezlerinden alınan numunelerin SEM fotoğrafları (a) 800 A/m^2, (b) 1000 A/m^2 [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^{o}C, 8 h]

Bu sistemde elde edilen katot kalitesi bir önceki deney düzeneği ile kıyaslanıldığında çok daha iyi olduğu görülmüştür.

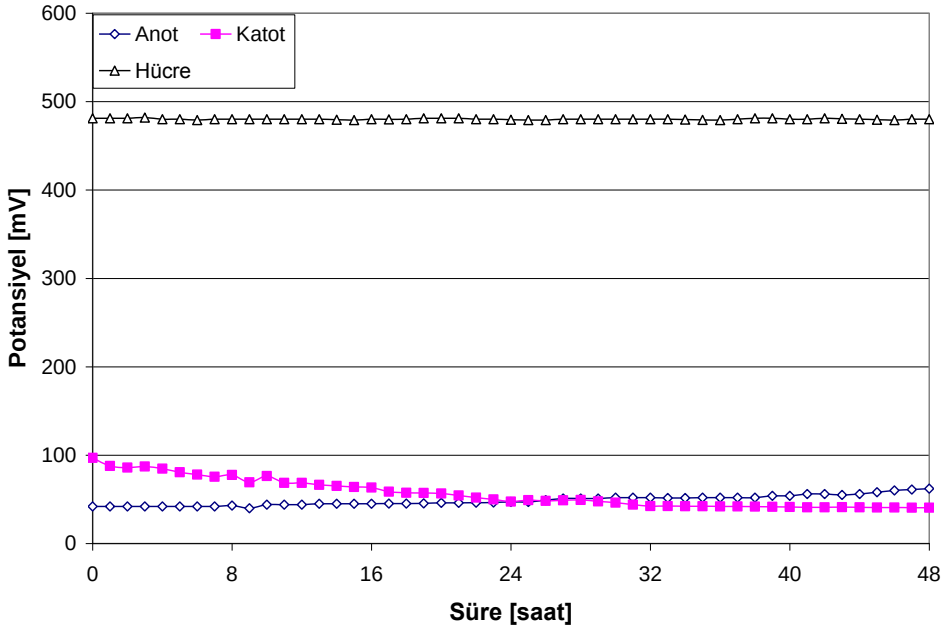
800 ve 1000 A/m^2 akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylerde akım randımanı sırasıyla %99,7 ve %99,85 olarak hesaplanmıştır.

6.5.2.2. Elektroliz Süresinin Etkisi

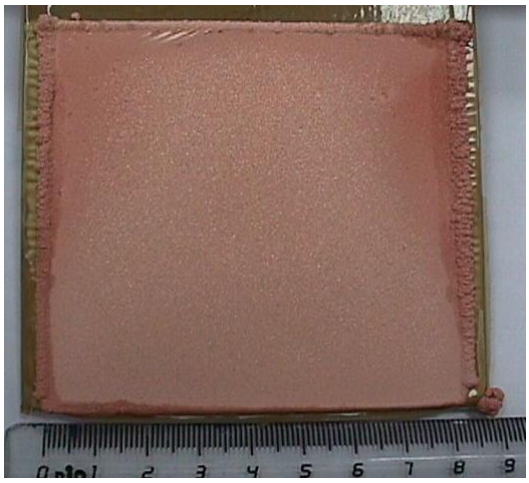
J. E. Hoffmann'ın [22] da belirttiği gibi elektroliz süresi uzadıkça katotta toplanan metalin yüzey kalitesi değişmektedir. Bu bağlamda 1000 A/m^2 akım yoğunluğunda 48 saat sürelik deney gerçekleştirilmiştir. Deney esnasında anot-katot polarizasyonu ve hücre potansiyelindeki değişim Şekil 6.19.'de gösterilmektedir.

Deney esnasında her 8 saatte bir katot yüzeyinin fotoğafı çekilmiştir. Katotların fotoğrafını çekmek için hücreye verilen akım kısa bir süreliğine durdurulmuş ve bu

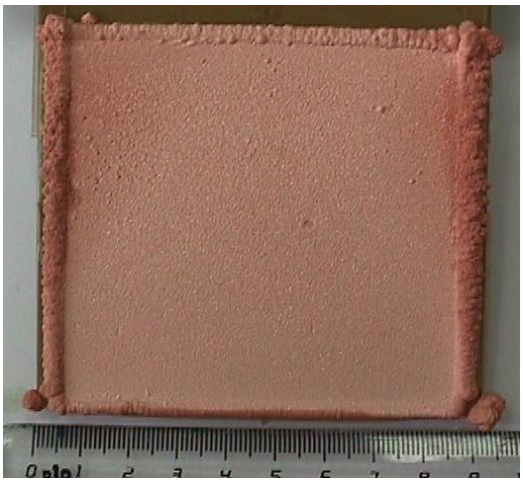
esnada katot sistemden çıkarılarak önce sıcak saf su, ardından alkol ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Fotoğrafı çekildikten sonra sistemdeki pozisyonuna geri konmuş ve sisteme akım verilmiştir. 48 saat süre içerisinde katot yüzeyindeki değişim Şekil 6.19.'da gösterilen fotoğraflardan görülmektedir.



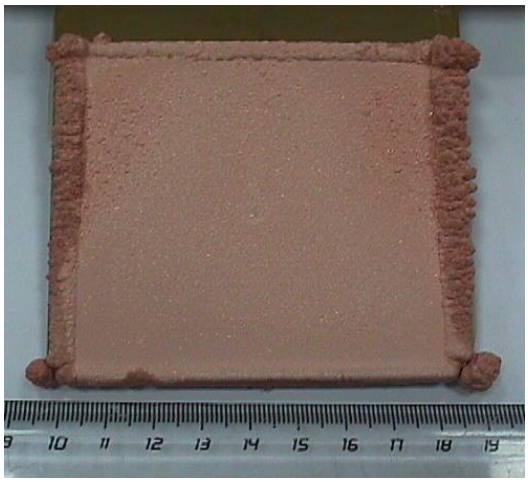
Şekil 6.19. Anot - katot polarizasyon ve hücre potansiyel değerlerinin zamana bağlı değişimi. [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55 ^oC, 8 h, 1000 A/m^2]



(a)



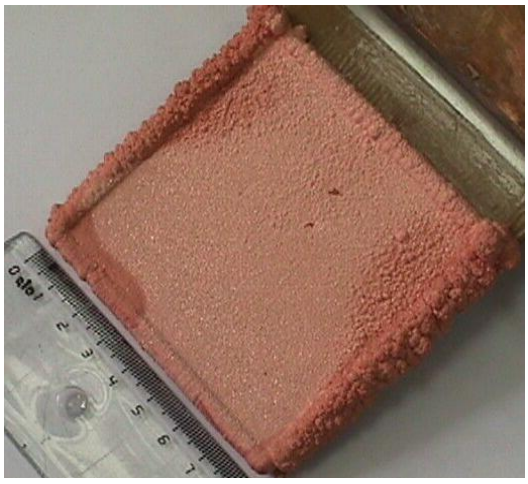
(b)



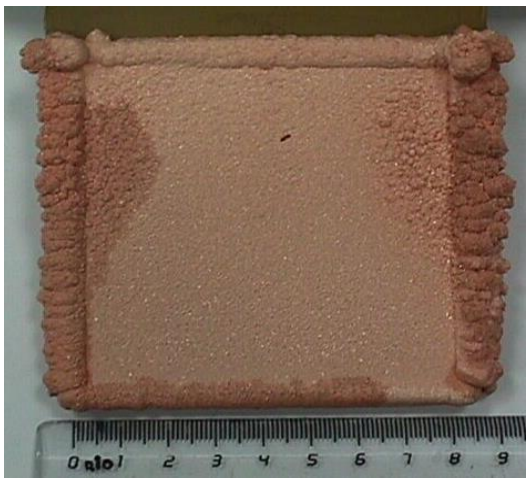
(c)



(d)



(e)

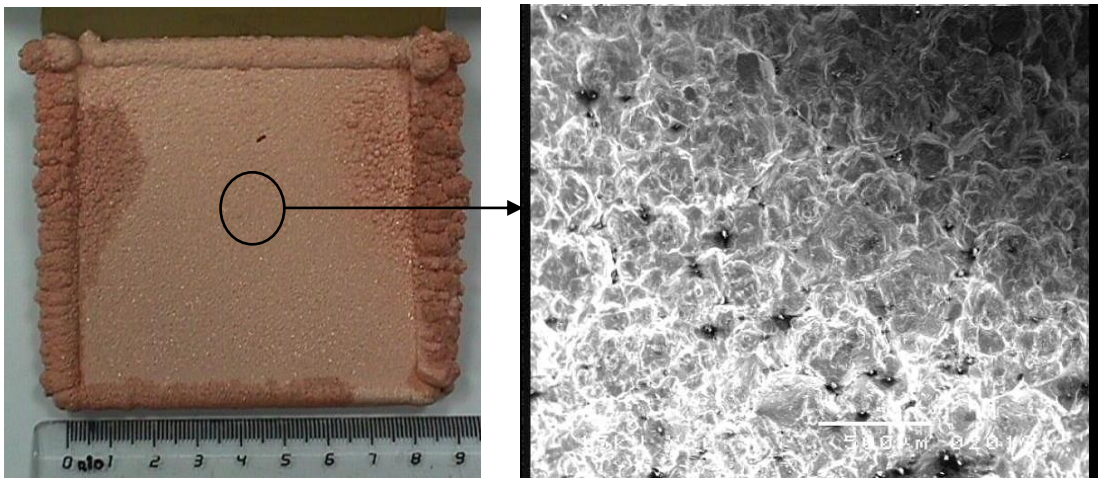


(f)

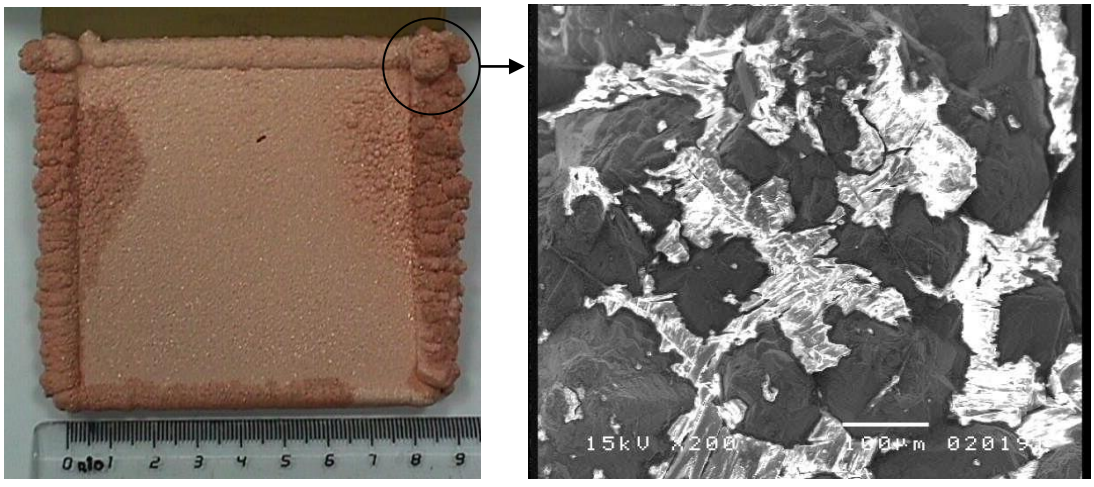
Şekil 6.20. Katot fotoğrafları (a) 8. saat (b) 16. saat (c) 24. saat (d) 32. saat (e) 40. saat (f) 48. saat [45 g Cu^{2+}/l, 200 g H_2SO_4/l, 55^oC, 8 h 1000 A/m^2]

Katot fotoğraflarından görüldüğü gibi geçen süre ile birlikte yüzey morfolojisi kompakt yapıdan dendritik yapıya doğru geçmektedir. Bunun yanısıra katot kenarlarında oluşmaya başlayan dendritik yapı üzerindeki akım yoğunluğunun katodun ortasındaki düz yüzeydeki akım yoğunluğuna kıyasla daha fazla olması ve bu bölgedeki dendritlerin daha aktif olması sebebiyle büyüme düz yüzeye göre daha hızlı olmaktadır. 48 saat sonunda çözelti akış profili ilk 8 saate göre daha net olarak görülmektedir.

Kırksekiz saat sonunda elde edilen katot yüzeylerinin çeşitli bölgelerinden (Katot merkezi, ve üst kısımda oluşan dendritik bölge) alınan numunelerin SEM fotoğrafları Şekil 6.21.'de gösterilmektedir.



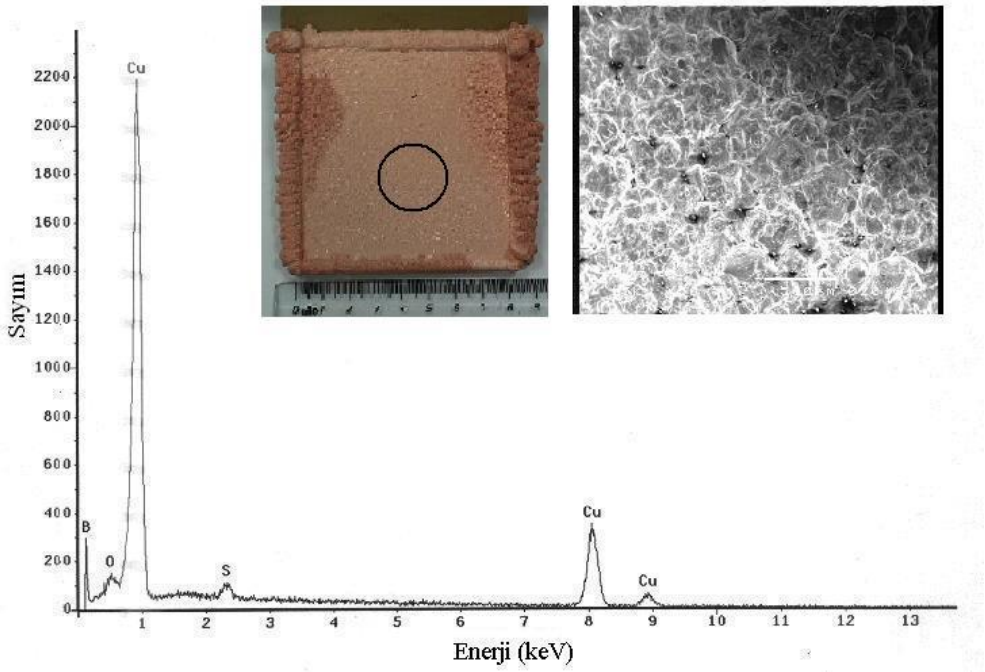
(a)



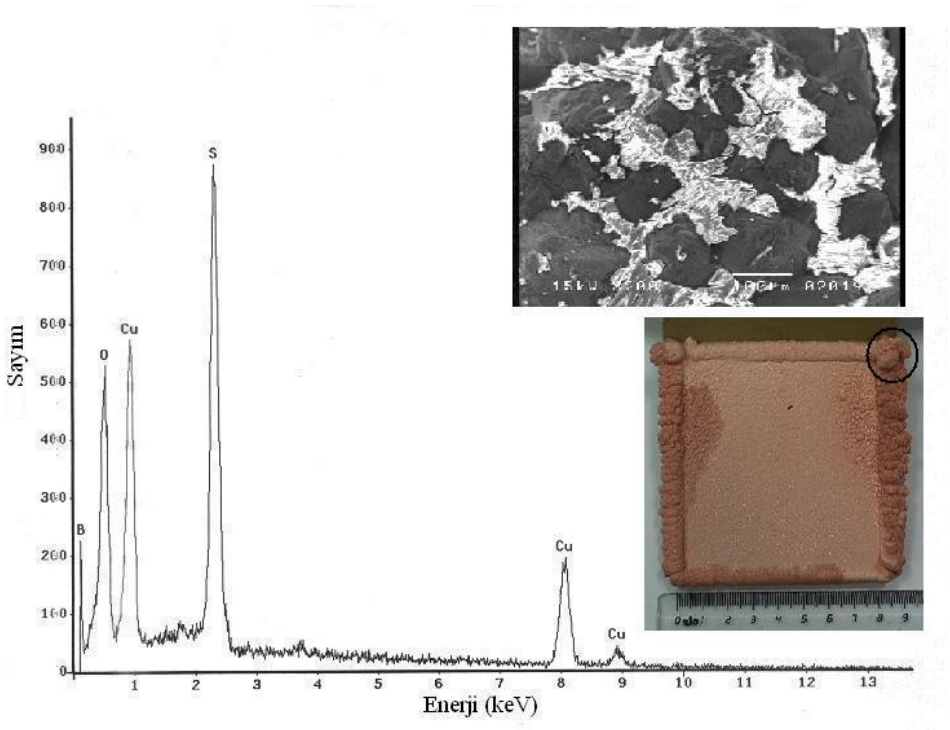
(b)

Şekil 6.21. Kırksekiz saat sonunda katot bakırın fotoğrafları ve SEM görüntüleri (a) Katot merkezi (b) Üst kısımda oluşan dendritik yapı

Şekil 6.21. (a) ve (b)'de gösterilen bölgelerden alınan numunelerin EDS analizleri Şekil 6.22.'de gösterilmektedir.



(a)

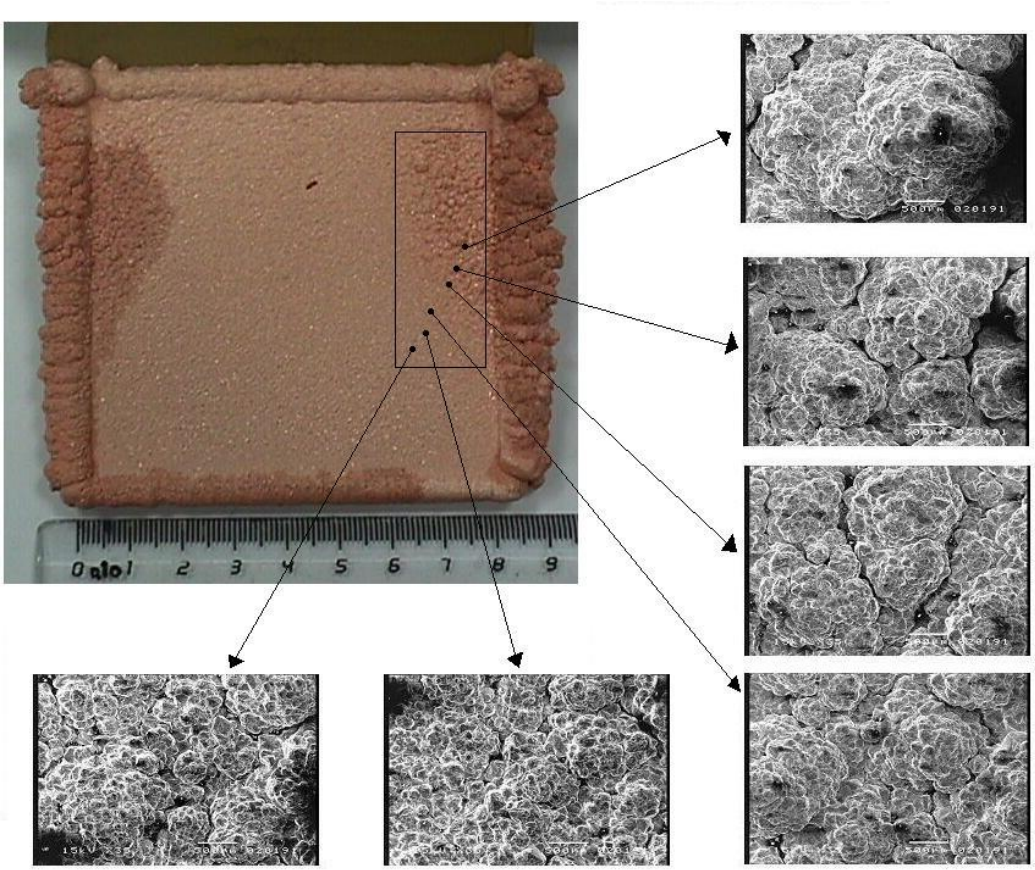


(b)

Şekil 6.22. EDS Analizleri (a) Katot merkezi (b) Dendritik bölge

Şekil 6.21.(b)'de görüldüğü gibi oluşan nodüller arasında elektrolit hapsolmaktadır. Elektrolit $CuSO_4$ bazlı olduğundan yapılan EDS analizinde (Şekil 6.22.b) kükürdün ve oksijen varlığı tespit edilmiştir.

Jetleme sonucunda katot yüzeyinde oluşan üçgen akış profilindeki geçiş bölgelerinden alınan numunelerin SEM fotoğrafları Şekil 6.23.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.23. Geçiş bölgesinin SEM fotoğrafları

6.5.3. Deney Sonuçları ve Karşılaştırma

Birinci tip hücrede yapılan deneylerde (delikli boru üfleme sisteminde) 600 A/m^2 ve daha altındaki akım yoğunluklarında oluşan yüzey, klasik rafinasyon elektrolizi ile elde edilen yüzey kalitesine yakındır. Ancak daha yüksek akım yoğunluklarında delik açıklıklarından çıkan elektrolitin, katot yüzeyinde birbirinin etki alanı içine teması sonucunda katot yüzeyinde ölü bölgeler bırakması ve 1.5mm çapındaki herbir boru kolundaki 33 delikten çıkan elektrolit hızının (0.5 m/s) yeterli jet hızına çıkamaması nedeniyle difüzyon tabakasının süpürülmesinin etkili olarak gerçekleşemediği, katot yüzeyleri ve SEM fotoğraflarından alınan sonuçlarla

saptanmıştır. Her iki tip hücrede de elektrolit sirkülasyonu hızlandırıldığında katot kalitesi iyileşmektedir. İkinci tip hücrede ise elektrolitin sisteme verilişi slit şeklinde 0.25 mm açıklığındaki kapaklardan gerçekleştirilmiş olup, elektrolit hızı birinci tip hücredeki hızın iki katından fazladır (1.15-1.18 m/s). Ayrıca katot ve anot çiftlerinin sistem dışından hareketi ile difüzyon tabakasının slit önünden sürekli takibi sonucunda, jetleme başarılı olarak gerçekleştirilmiş ve katot yüzeyleri ve yüzeylere ait SEM fotoğraflarından sistemin önceki sisteme göre üstünlüğü saptanmıştır. İkinci tip hücre dizaynında elektrolit beslemesini sağlayan slitlerden elektrolitin çıkış profili üçgen şeklinde olup; katod yüksekliğinin 1/3 lük kısmını perde şeklinde süpürmekte ve son 1/3 lük kısımda burkularak altlı üstlü iki koni oluşturmaktadır. Üçgenin etki ettiği katot yüzeylerinde toplanmanın kompakt formda olduğu gözlenmiştir. Bu profilin dışında kalan akış gölgesi olarak adlandırılan bölgelerde ise toplanma formu boşluklu/nodüler formda olup geçiş bölgesinin varlığı katot yüzeyinden alınan numunelerin SEM fotoğraflarında (bknz Şekil 6.23) açıkça görülmektedir.

7. KAYNAKLAR

[1]. **Duman , İ.,** 2002. Demir Dışı Ders Notları, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi.

[2]. **Çalışkan, B.,** 1996. Bakır Elektrolizinde Paslanmaz Çelik Katot Üzerinde Toplanan Bakıra Yüzey Aktifleştiricilerin Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

[3]. http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/oik553.pdf

[4]. http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf

[5]. **Ertürk, S.,** 2002. Yüksek Konsantrasyonlu Gümüş Çözeltilerinden Elektroliz Alternatifi Olarak Sementasyon, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi.

[6]. Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1978.3rd Edition, Vol. 6, s. 819 – 867, John Wiley & Sons Inc., Newyork, Isbn:0-471-02042-7.

[7]. Encyclopedia of Science and Technology, 1966. Vol. 4, Mc – Graw Hill, Newyork.

[8]. Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1954. 2nd Edition, Vol. 4, s.391 – 394, The Interscience Encyclopedia Inc., Newyork.

[9]. Metals Handbook, "Properties and Selection" Non Ferrous Alloys and Pure Metals, 1978. 9th Edition, Vol. 2, s.239-248.

[10]. www.lme.co.uk

[11]. **Biswas, A. K., Davenport, W. G.,** 1980. Extractive Metallurgy of Copper, s.1-20.

[12]. **Hotlos, J., Jaskula, M.,** 1988. Densities and viskosities of $CuSO_4$-H_2SO_4-H_2O solutions, *Hydrometallurgy*, **21**, 1-7.

[13]. http://doccopper.tripod.com/copper/hydro.html

[14]. **Bor, F. Y.,** 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II, s.445-461, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu.

[15]. **Hein, K.,** 1977. Grundlagen der metallelektrolyse in wassrigen systemen, Habiltation, TU Begakademie.

[16]. **Orhan, G.,** 2001. Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu, D*oktora Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

[17]. http://doccopper.tripod.com/copper/Cathodes#Cathodes

[18]. **Gürmen, S., Emre, M., Timur, S., Arslan C.,** 2003. Copper Rafination Electrolysis at High Current Densities, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, (Basımda).

[19]. **Jaskula, M., 1990.** The current density optimization in PCR copper electrofining**,** *METALL,* **44**, 157-165.

[20]. **Filzwieser, S., Hein, K., Mori, G.,** 2002. Current density limitation and diffusion bundary layer calculation using CFD method, *JOM*, 28-31.

[21]. **Schab, D., Hein, K.,** Problems of Anodic and Cathodic mass transfer ın copper refining electrolysis with increased current density, *Canadian Metallurgy Quarterly*, **31**, 173-179.

[22]. **Bautista, R. G., Ettel, V. A., Kudryk, V., Weseley, R. J., Hoffmann, J. E.,** 1987. The electrofining and winning of copper, 116th TMS Annual Meeting, 24-26 February, 239-265 (in Denver, Colorado).

[23]. **Rigbya, D., Graziera, P. E., Stuarta, A. D., Smithson E. P.,** 2001. *Chemical Engineering Science*, **56**, 6329–6336.

[24]. **Anastasijevic, N., Laibach, S., Nepper, J. P., Werner, D.,** 1998. High current density electrolysis-stages in the development of a metal electrowinning process, *ERZMETALL51*, **11**, 733-742.

[25]. **Harvey, W. W., Randlett, M. R., Bangerskis, K. I.,** 1975. High current densty copper electrorefining and electrowinning in a series cell, *JOM*, 19-25.

[26]. **Smith, R., McCawley, F. X., NeedhamJr., P. B., Richardson, P. E.,** 1979. Bureau of Mines Report Investigations, **RI 8397**, s.11-29.

[27]. **Jaskula, M.,** 1992. "Kupferrafinationselektrolyse bei hohen Stromdichten-Möglichkeiten und Grenzen",Clausthal-Zellerfeld, Heft 65 , GDMB ISSN 0720-1877, 25-27.

[28]. **Orhan, G., Emre, M.,** 2003, Özel Elektroliz Hücreleri Bölüm I, TMMOB Metalurji Dergisi, **132,** 51-55

[29]. **Orhan, G., Emre, M.,** Özel Elektroliz Hücreleri Bölüm II, TMMOB Metalurji Dergisi (Basımda)

[30]. **Kınoshıta, Y., Takahashı, S., Dobashı, M. Yokota, T.,** 2002, High current density electrolytic decomposition process for copper, *European Patent,* No:1225252 dated 24.7.2002

ÖZGEÇMİŞ

24 Şubat 1976 yılında İstanbul'da doğan Burak AKSOYLU 1994 yılında Özel Ahmet Şimşek Fen Lisesini, 1999 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü bitirmiştir. 2000 yılında Ankara Zırhlı Birlikler Okul ve Eğitim Tümen Komutanlığında askerliği tamamlamış olup aynı sene İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Üretim Metalurjisi Programında Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır.