

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**E- ATIKLARIN LIÇİNDEN ELDE EDİLEN ÇÖZELTİLERDEN BAKIRIN
ELEKTROLİZ VE ÇÖKTÜRME İLE KAZANIMI**

Maden. Müh. Arman EHSANİ

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"MADEN YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :20.05.2014
Tezin Savunma Tarihi :11.06.2014**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hacı DEVECİ

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
Arman EHSANİ tarafından hazırlanan

**E-ATIKLARIN LIÇİNDEN ELDE EDİLEN ÇÖZELTİLERDEN BAKIRIN
ELEKTROLİZ VE ÇÖKTÜRME İLE KAZANIMI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 20/ 05/ 2014 gün ve 1554/07 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Hacı DEVECİ
Üye : Yrd. Doç. Dr. Oktay CELEP
Üye : Öğr. Gör. Dr. Tuna ARIN

Prof. Dr. Saadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, tez danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında değerli katkıları ve yardımları ile beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Hacı DEVECİ'ye, bilgi ve katkılarından faydalandığım Yrd. Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI'ya sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi arz ederim. Ayrıca üniversite eğitim hayatımda önemli bir yeri olan değerli hocalarım Prof. Dr. Ayhan KESİMAL, Prof. Dr. Ali Osman YILMAZ, Yrd. Doç. Dr. Oktay CELEP, Yrd. Doç. Dr. Ferdi CİHANGİR, Doç. Dr. Tuncay USLU, Doç. Dr. İbrahim ALP, Doç. Dr. Bayram ERÇIKDI ve Doç. Dr. Cengiz DEMİR'e teşekkürlerimi arz ederim.

Tüm K.T.Ü Maden Mühendisliği Bölümü hocalarına ve öğretim elemanlarına, ayrıca SEM çalışmalarında yardımcı olan K.T.Ü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden Arş. Gör. Fatih ERDEMİR ve Âdem CAN'a teşekkürlerimi arz ederim.

Ayrıca tez yazımı sürecinde sundukları olanaklar ve değerli katkı ve yardımlarından dolayı başta Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Rektörü Sayın Prof. Dr. Âdem ERSOY'a, Doç. Dr. Tayfun Yusuf YÜNSEL ve Yrd. Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA'ya şükranlarımı arz ederim.

Son olarak bu günlere gelmemde desteğini esirgemeyen annem, babam ve kardeşim ve tezin yazımı sırasında beni her zaman manevi olarak destekleyen Fatma NUMANOĞLU'na şükranlarımı sunarım.

Arman EHSANİ
Trabzon 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “E-Atıkların Liçinden Elde Edilen Çözeltilerden Bakırın Elektroliz ve Çöktürme ile Kazanımı ” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Hacı DEVECİ'nin sorumluluğumda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
11/06/2014.

Arman EHSANİ

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| ÖNSÖZ | III |
| TEZ BEYANNAMESİ..... | IV |
| İÇİNDEKİLER..... | V |
| ÖZET | VII |
| SUMMARY | VIII |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | IX |
| TABLolar DİZİNİ..... | XI |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ | XIII |
| 1. GENEL BİLGİLER | 1 |
| 1.1. Giriş..... | 1 |
| 1.2. Bakır Kaynakları | 5 |
| 1.2.1. Birincil Kaynaklar..... | 5 |
| 1.2.2. İkincil Kaynaklar | 9 |
| 1.2.2.1. E- Atıklar | 11 |
| 1.3. Bakır Üretimi | 13 |
| 1.3.1. Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme İşlemleri | 13 |
| 1.3.2. Pirometalürjik Yöntemler | 15 |
| 1.3.3. Hidrometalürjik Yöntemler..... | 19 |
| 1.3.4. İkincil Kaynaklardan Bakır Kazanımı | 23 |
| 1.4. Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı | 24 |
| 1.4.1. Elektroliz (Elektro-Metalürji, Elektro-Kazanım)..... | 25 |
| 1.4.1.1. Bakır Elektro-Kazanımı | 28 |
| 1.4.1.1.1. Katkı Maddeleri ve Safsızlıkların Bakır Elektrolizine Etkisi | 30 |
| 1.4.1.1.2. Akım Yoğunluğunun Bakır Elektrolizine Etkisi..... | 31 |
| 1.4.2. Yüklü Liç Çözeltilerinden Çöktürme ile Bakır Kazanımı | 32 |
| 1.5. Tezin Amacı ve Kapsamı..... | 35 |
| 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR | 37 |
| 2.1. Elektroliz (Elektro-Kazanım) Deneyleri..... | 37 |
| 2.2. Çöktürme Deneyleri..... | 44 |
| 2.2.1. Etanol ile Çöktürme | 45 |
| 2.2.2. Chevreul Tuzu Olarak Çöktürme..... | 49 |

| | | |
|----------|---|----|
| 3. | BULGULAR VE TARTIŞMA | 51 |
| 3.1. | Yüklü Liç Çözeltilerinden Elektroliz ile Bakır Kazanımı | 51 |
| 3.1.1. | Ön Testler..... | 51 |
| 3.1.2. | Safsızlıkların Bakır Elektro-Kazanımına Etkisi..... | 54 |
| 3.1.2.1. | Kobalt (Co^{+2}) Konsantrasyon Etkisi | 54 |
| 3.1.2.2. | Demir (Fe^{3+}) Konsantrasyonun Etkisi..... | 56 |
| 3.1.2.3. | Klorür (Cl) Konsantrasyonun Etkisi | 58 |
| 3.1.2.4. | Organik Katkı Maddelerin (Jelatin ve Tiyoüre) Etkisi | 59 |
| 3.1.3. | Başlangıç Bakır Konsantrasyonun Bakır Elektrolizine Etkisi | 60 |
| 3.1.4. | AMTH Konsantrasyonun Bakır Elektrolizine Etkisi | 61 |
| 3.1.5. | Bakır Elektrolizine Sıcaklığın Etkisi | 68 |
| 3.1.6. | Özet Olarak Bakır Elektrolizi Deney Sonuçları..... | 70 |
| 3.2. | Yüklü Liç Çözeltilerinden Çöktürme Yöntemi ile Bakır Kazanımı | 71 |
| 3.2.1. | Etanol ile Çöktürme | 71 |
| 3.2.2. | Chevreul Tuzu Olarak Çöktürme..... | 72 |
| 4. | SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 76 |
| 5. | KAYNAKLAR | 79 |
| | ÖZGEÇMİŞ | |

Yüksek Lisans Tezi
ÖZET
E-ATIKLARIN LIÇİNDEN ELDE EDİLEN ÇÖZELTİLERDEN BAKIRIN
ELEKTROLİZ VE ÇÖKTÜRME İLE KAZANIMI

Arman EHSANİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Hacı DEVECİ
2014, 83 Sayfa

Bu çalışmada, atık baskılı devre kartlarının (ABDK, e-atık) liçinden elde edilen yüklü liç çözeltilerinden ve sentetik bakır çözeltilerinden (YLÇ/SBÇ: 27-30 g/L Cu²⁺) bakırın, elektro-kazanım ve çöktürülerek kazanılması araştırılmıştır. Elektroliz testlerinde safsızlıkların (Cl⁻, Fe³⁺ ve Co²⁺), organik (tiyoüre ve jelatin) ve inorganik polioksometalat (amonyum meta tungsten hidrat; AMTH) katkı maddelerinin bakır elektrolizine etkisi irdelenmiştir. SBÇ ve YLÇ’de yapılan elektroliz deneyleri sonucunda akım randımanında sırasıyla %12’lik (SBÇ: %96-YLÇ: %84) düşüş saptanmıştır. Co²⁺ (35 mg/L), jelatin ve tiyoüre ilavesinin katot morfolojisini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Fe³⁺ (2,5 g/L) ve Cl⁻ (100 mg/L) ilavesi ile katot kalitesi (< %99,8 Cu) ve morfolojisinde olumsuz etki ve akım randımanında %4-8’lik bir düşüş belirlenmiştir. AMTH ilavesi (50-100-200 mg/L) elektroliz kinetiğini sırasıyla 0,04-0,05 g/saat katotta Cu birikimi olarak artırmıştır. Bakır, etanol ile bakır sülfat (CuSO₄.5H₂O) ve sodyum sülfat (Na₂SO₃) ile Chevreul tuzu (Cu₂SO₃.CuSO₃.2H₂O) olarak çöktürülmüştür. YLÇ’den (27 g/L Cu) bakır, etanol kullanılarak %99,9 verim ile çöktürülmüştür. Bakırın Chevreul tuzu olarak çöktürülmesinin gerçekleştirildiği testlerde SBÇ (30 g/L Cu²⁺, 2,5 g/L Fe³⁺, 1 M H₂SO₄) kullanılarak pH ve SO₃/Cu (molar) oranının çöktürme üzerine etkileri araştırılmıştır. pH, 2,5’den 4’e ve SO₃/Cu oranı 1’den 1,6’ya çıkarıldığında bakır çöktürme verimi de artmıştır, fakat verimli (max. %62) bir bakır kazanımı için yeterli olamamıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrometalürji, Bakır Elektro-kazanımı, Polioksometalat, Akım randımanı, Katot morfolojisi, E-atık, Chevreul tuzu.

Master Thesis
SUMMARY

THE RECOVERY OF COPPER FROM LEACH SOLUTIONS DERIVED FROM E-
WASTE BY PRECIPITATION AND ELECTROLYSIS

Arman EHSANI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering
Supervisor: Prof. Dr. Hacı DEVECI
2014, 83 pages,

In this thesis, the recovery of copper by electro-winning (EW) and precipitation, from a synthetic and pregnant leach solution (SLS/PLS: 27-30 g/L Cu) derived from the leaching of e-waste was investigated. The effects of impurity ions (Co^{2+} , Fe^{3+} and Cl^-), inorganic additives (thiourea, gelatine) and organic ammonium meta tungstate hydrate (AMTH) additive on the EW of Cu were studied. The current efficiency was decreased 12% in the EW of Cu from the PLS (84% vs 96%) than from the SLS presumably due to the presence of impurities in the former. The presence of Co^{2+} (35 mg/L) has a beneficial effect on the corrosion of lead anode and increases the current efficiency by 3%. The presence of Fe^{3+} and Cl^- result in poor cathode quality (<99.8%Cu) and significant decrease (4-8%) the current efficiency. The presence of AMTH (50-100-200 mg/L) increases the rate of copper deposition by 0.04-0.05 g/hour respectively. Copper was precipitated using ethanol as copper sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and using sodium sulphite (Na_2SO_3) as Chevreul's salt (CS; $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). About 99.9% of copper was precipitated using ethanol from the PLS (27 g/L Cu). In the tests where the precipitation of copper as CS was investigated, SLS (30 g/L Cu^{2+} , 2.5 g/L Fe^{3+} , 1 M H_2SO_4) were used and the effects of pH and SO_3/Cu (molar) ratio on the precipitation process were studied.

Key Words: Hydrometallurgy, Copper Electro-winning, Current efficiency, Cathode morphology, E-waste, polioxometalate, precipitation, Chevreul salt.

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|------------------------|
| Şekil 1. 1990-2010 yılları arasında birincil kaynaklardan bakır üretimi..... | 7 |
| Şekil 2. 2012 yılındaki ilk 20 ülkenin bakır cevheri üretimi..... | 8 |
| Şekil 3. 1960, 1980, 2012 yıllarında kıtalarda bakır üretimi | 8 |
| Şekil 4. Malzeme geri dönüşüm süreçleri | 9 |
| Şekil 5. E- atıkların toplandığı genel bir atık alanı | 12 |
| Şekil 6. Bakır cevherinin tipik bir hazırlama ve zenginleştirme akım şeması..... | 15 |
| Şekil 7. Bakırın sülfürlü cevherlerden pirometalürjik yöntemler ile eldesi..... | 16 |
| Şekil 8. Liç- Solvent Ekstraksiyon- Elektro-kazanım akım şeması..... | 22 |
| Şekil 9. Bakır elektro-rafinasyonu | 25 |
| Şekil 10. Bakır elektro-kazanımı..... | 30 |
| Şekil 11. Cu-SO ₂ -H ₂ O sistemi için Eh-pH diyagramı | 34 |
| Şekil 12. Sentetik bakır çözeltileri deneylerinde kullanılan deney düzeneği | 41 |
| Şekil 13. Sentetik bakır çözeltileri deneylerinde kullanılan deney düzeneği | 41 |
| Şekil 14. Yüklü liç çözeltileri deneylerinde kullanılan deney düzeneği..... | 42 |
| Şekil 15. Sıcaklık kontrollu su banyosu ile yapılan yüklü liç çözeltileri deney düzeneği | 42 |
| Şekil 16. Mahr Surf PS1 pürüzlülük ölçer cihazı..... | 44 |
| Şekil 17. ABDK'ların ön hazırlık işlemlerini içeren genel akım şeması..... | 47 |
| Şekil 18. YLÇ'den bakırın etanol ile çöktürülmesine ait akım şeması..... | 48 |
| Şekil 19. Sentetik liç çözeltilerinden bakırın Chevreul tuzu olarak çöktürülmesine ait akım şeması..... | 49 |
| Şekil 20. SBC ve YLÇ liç çözeltilerinden bakırın elektrolizinde akım verimlilikleri | 52 |
| Şekil 21. Sentetik çözeltilerden elektro-kazanım deneyi (a) deney başlangıcı, (b) deney sonu elektrolit ve anottan kopan siyah parçalar | 53 |
| Şekil 22. Sentetik çözeltilerden elektro-kazanımda anot yüzeyinde oluşan siyah tabakanın SEM-EDS analizi | 53 |
| Şekil 23. Yüklü liç çözeltilerinden elektro-kazanım deneyi (a) deney başlangıcı, (b) deney sonu elektrolit, (c) deney sonu Pb anot ve Cu katot görünümü | 54 |
| Şekil 24. Co ²⁺ varlığında katotta biriken bakır morfolojisi..... | 55 |
| Şekil 25. Co ²⁺ 'nin akım randımanına etkisi | 55 |
| Şekil 26. Fe ³⁺ (2,5 g/L) varlığında katot morfolojisi..... | 57 |

| | |
|--|----|
| Şekil 27. YLÇ, SBC ve 2,5 g/L Fe ³⁺ içeren SBC'den bakırın elektrolizinde elde edilen akım verimleri (YLÇ: 27g/L Cu ²⁺ , 2,3 g/L Fe; SBC: 30 g/L Cu ²⁺)..... | 58 |
| Şekil 28. Cl ⁻ (100 mg/L) varlığında katot morfolojisi..... | 59 |
| Şekil 29. Referans çözelti EDS profili (30 g/L Cu, 1,2 M H ₂ SO ₄)..... | 65 |
| Şekil 30. 200 mg/L AMTH ilavesinde EDS profili (30 g/L Cu)..... | 65 |
| Şekil 31. 300 mg/L AMTH ilavesinde EDS profili (30 g/L Cu)..... | 66 |
| Şekil 32. 100 mg/L AMTH ilavesinde (SBC: 30 g/L Cu) SEM görüntüsü | 66 |
| Şekil 33. 200 mg/L AMTH ilavesinde SEM görüntüsü (SBC: 30 g/L)..... | 67 |
| Şekil 34. 50 mg/L AMTH ilavesinde SEM görüntüsü (SBC: 50 g/L Cu) | 67 |
| Şekil 35. PHYWE cihazı ve measure programından hesaplanan ortalama voltaj grafiğinin bir bölümü (Cu: 30 g/L; H ₂ SO ₄ : 1,2 M; 30 °C) | 69 |
| Şekil 36. PHYWE measure programından hesaplanan ortalama voltaj grafiği (SBC: Cu 30 g/L; H ₂ SO ₄ ; 1,2 M; 30 °C) | 69 |
| Şekil 37. Çökeleklerin (a) SEM analizi ve (b) XRD profili..... | 71 |
| Şekil 38. YLÇ'den bakır ve demirin pH=2,5 ve 4 değerlerinde çöktürülmesi (30 g/L Cu, 2,5 g/L Fe ³⁺ , SO ₃ ²⁻ yok, 1 saat, 80°C)..... | 72 |
| Şekil 39. Bakır ve demirin SO ₃ ²⁻ varlığında Chevreul tuzu olarak çöktürülmesi (30 g/L Cu, 2,5 g/L Fe ³⁺ , 80°C) (a) pH=2,5 (b) pH=4 | 73 |
| Şekil 40. Sentetik liç çözeltisinden elde edilen bakır çökeleğinin XRD profili (30 g/L Cu ²⁺ , 2,5 g/L Fe ³⁺ , pH 4, 80°C) (Chs: Chevreul tuzu; Br: Brokantit) | 75 |

TABLolar DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Tablo 1. Tarihte bölgelere göre bakır kullanımı | 1 |
| Tablo 2. Bakır üretimindeki teknolojik gelişmeler (Lossin, 2001; TMMOB, 2003; Langner, 2011)..... | 3 |
| Tablo 3. Bakırın önemli fiziksel özellikleri | 4 |
| Tablo 4. En yaygın bulunan bakır mineralleri (Lossin, 2001; TMMOB, 2003)..... | 6 |
| Tablo 5. Elektro-rafinasyon ve elektro-kazanımının metal üretimlerindeki enerji tüketimi (Habashi,1998). | 28 |
| Tablo 6. Katot ve anotta meydana gelen reaksiyonlar (Habashi, 1998). | 29 |
| Tablo 7. Bakır elektro-kazanımında hücre potansiyeli bileşenleri | 30 |
| Tablo 8. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar | 37 |
| Tablo 9. Elektroliz deneylerinde kullanılan ekipman ve özellikleri | 38 |
| Tablo 10. ABDK'lerden elde edilen YLÇ'nin içerik ve miktarı | 39 |
| Tablo 11. Bakır elektrolizi deney parametreleri | 39 |
| Tablo 12. ABDK'ların metal içeriği(%olarak temel metaller) (Yazıcı vd., 2013)..... | 45 |
| Tablo 13. ABDK'ların metal içeriği (g/ton olarak değerli ve nadir metaller) (Yazıcı vd., 2013)..... | 45 |
| Tablo 14. Farklı başlangıç bakır konsantrasyonlarının elektroliz kinetiği ve enerji tüketimine etkisi (250 A/m ² , 1,2 M H ₂ SO ₄) | 61 |
| Tablo 15. Bakır konsantrasyonunun katot morfolojisinde etkisi (150 A/m ² , 1,2 M H ₂ SO ₄) | 61 |
| Tablo 16. Farklı akım yoğunluklarında ve AMTH konsantrasyonlarının akım randımanına ve elektroliz kinetiğine etkisi (SBC:30 g/L Cu) | 63 |
| Tablo 17. Farklı bakır konsantrasyonlarında AMTH ilavesinin (0-100 mg/L), bakır elektroliz kinetiğine etkisi (250 A/m ²) | 63 |
| Tablo 18. Farklı bakır konsantrasyonlarında AMTH ilavesinin katot kalitesi ve pürüzlülüğüne etkisi (150 A/m ² , SBC: 30-50 g/L Cu, 1,2 M H ₂ SO ₄)..... | 64 |
| Tablo 19. Sabit akım yoğunluğunda AMTH konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi (250 A/m ² ve SBC: 30 g/L Cu, YLÇ: 27 g/L) | 68 |
| Tablo 20. Sıcaklığın bakır elektroliz kinetiğine, akım randımanına ve enerji tüketimine etkisi (30 g/L Cu, 250 A/m ² , Tiyoüre 3 mg/L, Jelatin 4 mg/L)..... | 68 |
| Tablo 21. Katkı maddeleri (AMTH dışında) ve YLÇ bakır elektrolizi üzerindeki etkisi (SBC: 30 g/L Cu, 1,2 M H ₂ SO ₄ , oda sıcaklığı)..... | 70 |

| | |
|---|----|
| Tablo 22. Cu, AMTH konsantrasyonu ve sıcaklığın bakır elektrolizi üzerindeki etkisi (jelatin-tiyöüre (4-3 mg/L), Anot tipi: Ti- karma metal oksit: +: olumlu etki, - : olumsuz etki, 0: herhangi belirgin ve önemli bir etkisi belirlenmemiştir)..... | 70 |
|---|----|

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|----------------|---|
| A | : Amper |
| C | : Coulomb |
| °C | : Derece Santigrat |
| I | : Akım |
| K | : Kelvin |
| kPa | : Kilo paskal |
| M | : mol/L |
| µm | : Mikrometre |
| R _a | : Yüzey pürüzlülüğü mikrometre olarak aritmetik ortalama sapma |
| R _z | : Yüzeydeki 5 en yüksek ve alçak noktanın mikrometre ortalaması |
| S | : Siemens |
| SI | : Uluslararası Birim Sistemi |
| V | : Volt |
| W | : Watt |
| ρ | : Yoğunluk |
| AAS | : Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi |
| ABDK | : Atık Baskılı Devre Kartı |
| AEEE | : Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar |
| AMTH | : Amonyum Meta-Tungstate Hidrat |
| EDS | : Energy Dispersive Spectrometry |
| POM | : Polioksometalat |
| SBC | : Sentetik Bakır Çözeltisi |
| SEM | : Tarayıcı Elektron Mikroskobu |
| XRD | : X-Işınları Difraksiyonu |
| YLÇ | : Yüklü Liç Çözeltisi |

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsanoğlunu taş devrinden kurtarılmasını sağlayan ve insanlık tarafından ortaya çıkarılan ilk metaller bakır ve altındır. Eski çağlardaki bilgi ve belgelere dayanarak bakır metali insanoğlu tarafından bulunan ilk metaldir (Joralemon, 1973; Lossin, 2001; TMMOB, 2003).

Bakır metaline dair en eski bulgular, günümüzden 9000 yıl öncesine (M.Ö. 7000) aittir ve Anadolu'nun güneyinde Konya yakınlarındaki Çatalhöyük'te bulunmuştur. İran'ın Tepe Sialk bölgesinde bulunan 6000 yıl öncesine ait bakır kalıntıları, son yıllara kadar dünyadaki en eski bakır kalıntıları olarak bilinmekteydi. Anadolu'dan sonra İran, Mısır, Mezopotamya, Hindistan, İspanya ve Çin bakır metalini eski çağlarda ortaya çıkaran ve kullanan uygarlıklar arasında yer almaktadır. (Joralemon, 1973; Lossin, 2001; TMMOB, 2003; Langner, 2011). Bakır kullanımının bölgelere göre tarihsel gelişimi Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Tarihte bölgelere göre bakır kullanımı

| | |
|-----------|---|
| M.Ö. 7000 | Anadolu, İran |
| M.Ö. 4000 | Mısır, Mezopotamya, Filistin, Türkistan |
| M.Ö. 3000 | Ege bölgesi, Hindistan |
| M.Ö. 2600 | Kıbrıs |
| M.Ö. 2500 | İberia (İspanya), Transcaucasia, Çin |
| M.Ö. 2200 | Orta Avrupa |
| M.Ö. 2000 | İngiltere adaları |
| M.Ö. 1500 | İskandinavya |

İlk olarak Romalılar bakır, Cyprium ve daha sonrada Cuprum olarak adlandırmışlardır. Bu isim, bakır (copper) isminin kökenini teşkil etmiştir. Ayrıca diğer Avrupa dillerinde de bu isim bakır kelimesinin kökenini oluşturmuştur. Örneğin; cobre (İspanyolca ve Portekizce), cuivre (Fransızca), kupfer (Almanca), koper (Hollandaca) ve kopar (İsveççe) isimleri kullanılmaktadır (Joralemon, 1973; Lossin, 2001; TMMOB, 2003).

Roma İmparatorluğu döneminde, bakır metalinin büyük bir çoğunluğu İspanya (Rio Tinto bölgesi) ve Kıbrıs adasında çıkarılmaktaydı. Roma İmparatorluğunun yıkılması ile Avrupa da tüm madencilik faaliyetleri durma noktasına gelmiştir. Orta Çağ boyunca madencilik ve metallerin üretimi Almanya'dan diğer Avrupa bölgelerine yayılmıştır. Madencilik ve metalürji ile ilgili bilgiler 16. Yüzyılda (1556), Georgious AGRICOLA tarafından *De Re Metallica* isimli kitapta bir araya getirilmiştir.

M.S. 1500'li yıllarda, Almanya bakır üretiminde öncü ülke konumundaydı ve FUGGER ailesi tamamen bakır üretimini elinde bulunduruyordu. 1800'lü yıllara gelince İngiltere bakır üretiminde ilk sırayı almıştır. İngiltere, dış ülkelerdeki madenler ve elde edilen cevherlerden bakır metalinin üretimini gerçekleştirmiştir. 1850 yılında ise Şili en önemli bakır cevheri üreticisi konumuna gelmiştir. 19.Yüzyılın sonlarına gelindiğinde ise Amerika Birleşik Devletleri bakır cevherinin rafinasyonu ve bakır metali üretiminde lider olmuştur (Joralemon, 1973; Lossin, 2001; Langner, 2011).

Türkiye'de bilinen ilk madencilik faaliyeti Ergani yöresinde yer alan bakır yataklarında gerçekleşmiştir. Bu bakır yatakları, M.Ö. 2000'li yıllardan itibaren önce Asurlular, daha sonra Romalılar, Araplar (Abbasiler) ve Osmanlılar tarafından 1915 yılına kadar işletilmiştir. I. Dünya Savaşı ve Kurtuluş Savaşı'ndan sonra ise 1924 yılında Almanlar tarafından yeniden işletilmeye başlanmış ve 1936 yılında Etibank'a devredilmiştir. Etibank 1990 yılına kadar 5.300.000 ton ham bakır (blister) üretmiştir (TMMOB, 2003).

Genel bir bakışla, eski çağlarda bakır üretimi deneyim ve tecrübelerle dayalı olarak aşağıdaki aşamalarda gerçekleşmiştir.

- ü Tamamen doğadan ve saf olarak elde edilen bakır çekiç ile dövme işlemi (soğuk şekillendirme) ile sertleştirilmiş ve aynı zamanda hafif ısı vermek suretiyle (tavlama işlemi) yumuşatılarak şekil verilmiştir.
- ü Daha yüksek ısılarda (odun kömürü ve körük kullanımı ile) bakır ergitilerek çeşitli formlara dönüştürülmüştür.
- ü Oksitli bakır cevherlerinden bakır metali eldesi aynı işlemle gerçekleştirilmiştir.
- ü Aynı işlemle, sülfürlü bakır cevherlerinden bakır metali elde edilememiş, onun yerine mat bakır (sülfürlü yarı ürün) elde edilmiştir. Ancak M.Ö. 2000 yıllarında (Bakır kullanılmaya başlandıktan 3000 yıl sonra) mat bakır, kavurma ve ergitme ile bakıra dönüştürülmüştür.

ü İlk çağlarda (Bronz Çağı, M.Ö. 2800) ise bronz (bakır ve kalay alaşımı) kompleks cevherlerden direkt olarak elde edilmiştir. Bu çağda bakır ve kalay cevherleri birlikte ergitilmekteydi. Pirinç (bakır ve çinko alaşımı) ise M.Ö. 1000’li yıllarda kullanılmaya başlamıştır (Msindo, 2010; Lossin, 2001; TMMOB, 2003).

Son 120 yılda bakır cevherlerinden metalik bakırın eldesi ve rafinasyonu büyük bir gelişme göstermiştir. Eski dönemlerde kullanılan yüksek fırınlar, daha verimli bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Buna rağmen, I. Dünya Savaşı’ndan sonra yüksek fırınlar, hızlı bir şekilde yerini Amerika Birleşik Devletleri’nde geliştirilen Reverber fırınlarına bırakmıştır. II. Dünya Savaşından sonra ise Reverber fırınlar yerini yavaş yavaş Finlandiya’da geliştirilen Flaş izabe fırınlarına bırakmıştır. Son zamanlarda, özellikle Kanada ve Japonya’da, yeni yöntemler ve fırınlar geliştirilmiştir. Ham metal üretimindeki önemli gelişmelerden bir tanesi de ilk olarak Mahnes ve David tarafından 1880 yılında Fransa’da geliştirilen ve halen de yaygın olarak kullanılan Bessemer konvertörüdür. Artan yüksek saflıkta bakır talebini karşılamak için bakırın elektrolizi, J.B. Elkington (İngiltere, 1865) ve E.Wohlwill (Almanya,1876) tarafından geliştirilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır (Lossin, 2001; TMMOB, 2003; Langner, 2011). Bakır üretimindeki önemli gelişmeler kısaca Tablo 2 de özetlenmiştir.

Tablo 2. Bakır üretimindeki teknolojik gelişmeler (Lossin, 2001; TMMOB, 2003; Langner, 2011).

| Yıl | Teknolojik Gelişme |
|-----------------|---|
| 920 | Almanya (Saksonya eyaletinde) madencilik faaliyetleri başladı. |
| 1500 | Almanya en büyük bakır üreticisi haline gelmektedir. |
| 1556 | Georgious AGRICOLA tarafından <i>De Re Metallica</i> kitabı basıldı. |
| 1800 | İngiltere en büyük bakır metali üreticisi haline gelmiştir. |
| 1850 | Şili en büyük bakır cevheri üreticisi haline gelmiştir. |
| 1865 | İngiltere de Bakır elektrolizi J.B. Elkington tarafından geliştirildi. |
| 1876 | Bakır elektrolizi E.Wohlwill (Almanya) tarafından geliştirildi. |
| 1880 | Bessemer konvertör prensibi Mahnes ve David tarafından Fransa da kullanılmaya başlandı. |
| 1900 | ABD en büyük bakır üreticisi haline geldi. |
| I. Dünya Savaşı | ABD reverber fırınları geliştirildi ve yüksek fırınların yerini almıştır. |
| 1949 | Flash izabe fırınları Finlandiya da (Outkompo firması tarafından) geliştirilmiştir. |

Bakır metalinin birçok özelliği saflık derecesine ve bakır metalinin tabii tutulduğu işlemlere bağlıdır. Bakır tenör ve saflığı, bir başka deyişle oksijen miktarı, bakırın özelliğini değiştiren önemli bir etkidir. Safsızlıkların varlığı bakırın fiziksel özelliklerini etkileyen bir etkidir. Ayrıca, Isıl ve fiziksel işlemler bakırın fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

Fiziksel özellikler kısaca iki ana gruba ayrılmaktadır. Birincisi kristal yapıdaki kusurlara büyük ölçüde bağlı olan fiziksel özellikler (elektrik ve ısı iletkenliği, plastik davranış gösterme, korozyona karşı direnç gibi) ve kristal yapıdaki kusurlarla ilişkisi olmayan fiziksel özellikler (manyetik, kalorifik ve termodinamik özellikler, gibi) olarak ifade edilmektedir (Lossin, 2001).

Tablo 3'te bakır metalinin önemli fiziksel özellikleri gösterilmiştir (Lossin, 2001; Langner, 2011):

Tablo 3. Bakırın önemli fiziksel özellikleri

| | |
|-------------------------------------|------------------------|
| Atom numarası | 29 |
| Atomik kütlesi | 63,546 ± 0,003 |
| Yoğunluk (gr/cm³) | 8,93- 8,94 |
| Çekme dayanımı (Mpa) | 200-300 |
| Sertlik (Mohr) | 3-3,5 |
| Katılma çekmesi (%) | 4 |
| Ergime noktası (°C) | 1080 |
| Kaynama noktası (°C) | 2595 |
| Elastik modulu (Gpa) | 100-120 |
| Elektriksel iletkenlik (S/m) | 59,1 × 10 ⁶ |

Bakır, altın ve gümüş ile birlikte periyodik tablonun 11. grubunda yer almaktadır. Bu metaller madeni para yapımında kullanılan metaller olarak da adlandırılmaktadırlar. Bakırın elektron konfigürasyonu [Ar] 3d¹⁰4s¹ olarak bilinmektedir. Bakır bileşiklerinin oksidasyon durumu (yükseltgenme basamakları) +1 ile +4 arasında değişmektedir. En yaygın oksidasyon durumu +2 değerlikli (kuprik) ve +1 değerlikli (kuprus) formudur. 800°C altındaki sulu çözeltilerde kuprik bakır daha karardır (Lossin, 2001; Langner, 2011).

Cu⁺ bileşikleri (örneğin CuCl ve CuI) genellikle renksiz ve dia manyetik özelliğe sahiptir. Bu durumun istisnaları ise bakırın bir geçiş metal olması özelliğinden kaynaklanan renkli bileşikleridir (örneğin. Cu₂O).

Cu^{2+} bileşikleri ise (örneğin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) yeşil veya mavi para manyetik malzemeler olarak bilinir. Cu^{3+} bileşikleri nadiren bulunan fakat biyokimya dalında çok önemli rol oynayan bileşiklerdir. Kuprat (Cu^{3+}) bileşikleri, NaCuO_2 oksitli bileşiklerin saf oksijende ısıtılması ile meydana gelmektedir. Cu^{4+} bileşikleri ise $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ bileşiği dışında pek bilinmemektedir (Lossin, 2001; Langner, 2011).

Bakır metali genellikle sulu ortam ve nemli havada kararlı bir yapı sergilemektedir ve atmosferik koşullarda O_2 ile Tepkime 1’de gösterildiği gibi reaksiyona girmektedir. Genel olarak eğer ortamda oksijen bulunmuyorsa, bakır metali kararlı bir durum sergilemekte ve reaksiyona girmemektedir. Bakır metalinin yüzeyinde kuru hava ile oda sıcaklığında ve yavaş bir şekilde (en az birkaç saat veya gün içerisinde) oksitlenmeye karşı koruyucu bir bakır (I) oksit tabakası (0,2 μm kalınlığında) oluşmaktadır.



Bakır metalinin yüzeyinde yıllar içerisinde (5-20 yıl) oksitlenme devam etmekte ve bakır tuzlarından meydana gelen yeşil renkli patina adı verilen bir yapı oluşmaktadır. Söz konusu bakır tuzları (patina) ağırlıklı olarak bakır karbonat tuzları (şehirlerde), sülfat tuzları (kırsal bölgelerde) veya klorid tuzlarından (denizlerde) oluşmaktadır. Söz konusu olan bu yapı, bakır metalinin daha fazla oksitlenmesini engellemektedir. Bu duruma rağmen bakır metali kaynak suyu veya tatlı suda zaman içerisinde oksitlenmektedir (Lossin, 2001; Langner, 2011). Bakır metali genel olarak serbest halojenler, ergimiş kükürt ve hidrojen sülfid ile çok kuvvetli bir reaksiyon ve birleşme eğilimi göstermektedir.

1.2. Bakır Kaynakları

1.2.1. Birincil Kaynaklar

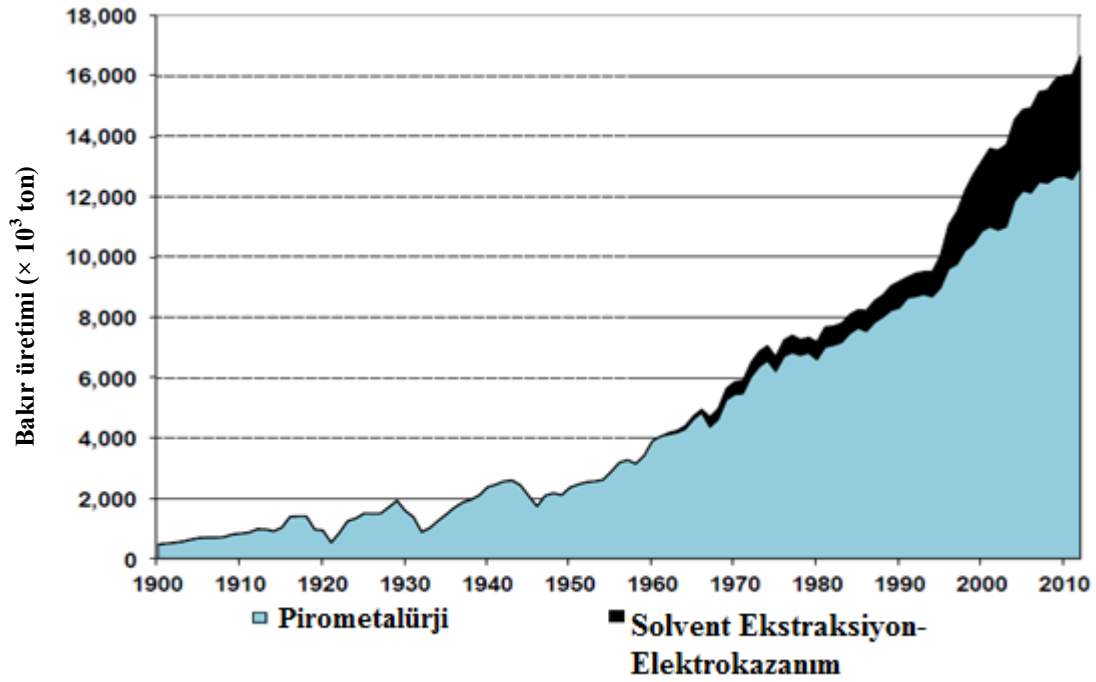
Yerkabuğundaki en yaygın 25. element konumundaki bakır, yaklaşık olarak %0,01 oranında bulunmaktadır. Bilinen 200’ü aşkın bakır minerallerinden sadece 20 tanesi, mevcut bakır cevheri kapsamında ekonomik öneme sahiptir. Bakır, normal şartlarda kükürde duyarlı bir elementtir (kalkofil). Dolayısıyla bakır doğada yaygın olarak sülfürlü mineraller şeklinde bulunur. Günümüzde bilinen bakır cevherlerinin %85’i sülfürlü, %15’i oksitli mineraller içerir. En önemli bakır mineralleri kalkopirit, bornit ve kalkosindir. Söz

konusu bu mineraller genellikle galen, pirit ve sfalerit ile birlikte bulunmaktadır ve bakırın birincil mineralleri olarak ifade edilmektedirler. Tablo 4'te en yaygın bulunan bakır mineralleri gösterilmiştir.

Tablo 4. En yaygın bulunan bakır mineralleri (Lossin, 2001; TMMOB, 2003).

| Mineral ismi | Kimyasal bileşik | Bakır %ağırlık |
|---------------------|---|-----------------------|
| Kalkopirit | CuFeS_2 | 34,6 |
| Kovellin | CuS | 66,5 |
| Kalkosin | Cu_2S | 79,9 |
| Bornit | $\text{Cu}_5\text{FeS}_4/\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ | 55,5 - 69,7 |
| Enarjit | $3\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ | 48,4 |
| Kuprit | Cu_2O | 88,8 |
| Malakit | $\text{CuCO}_3.\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 57,5 |
| Azurit | $2\text{CuCO}_3.\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 55,3 |
| Tenörit | CuO | 79,9 |
| Krizokol | $\text{CuSiO}_3.n\text{H}_2\text{O}$ | 30-36 |

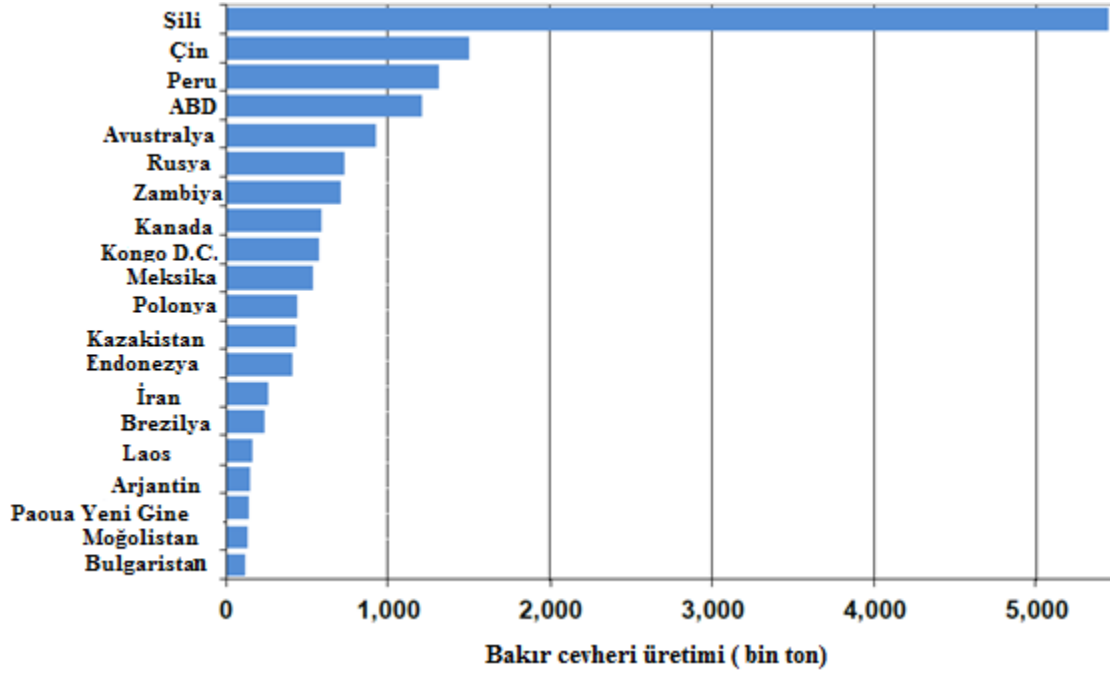
Bakır cevherlerinde çoğunlukla demir, kurşun, çinko, antimon, kalay, arsenik elementleri ve daha az yaygınlıkla selenyum, tellüriyum, bizmut, gümüş ve altın bulunmaktadır. 2012 yılında toplam bakır üretimi (birincil ve rafine) 20,4 milyon ton olarak rapor edilmiştir (ICSG, 2013). Birincil kaynaklardan bakır üretimi 1960'lı yıllarından itibaren ortalama %11 oranında gelişmiştir (Şekil 1). 2012 yılındaki toplam bakır üretiminden yaklaşık olarak %22 si (3,7 milyon ton) hidrometalürjik yöntemlerle üretilmiştir. Söz konusu bu istatistik hidrometalürjik yöntemlerinin önemini vurgulamaktadır.



Şekil 1. 1990-2010 yılları arasında bakır birincil kaynaklardan üretimi ($\times 10^3$ ton) (ICSG, 2013).

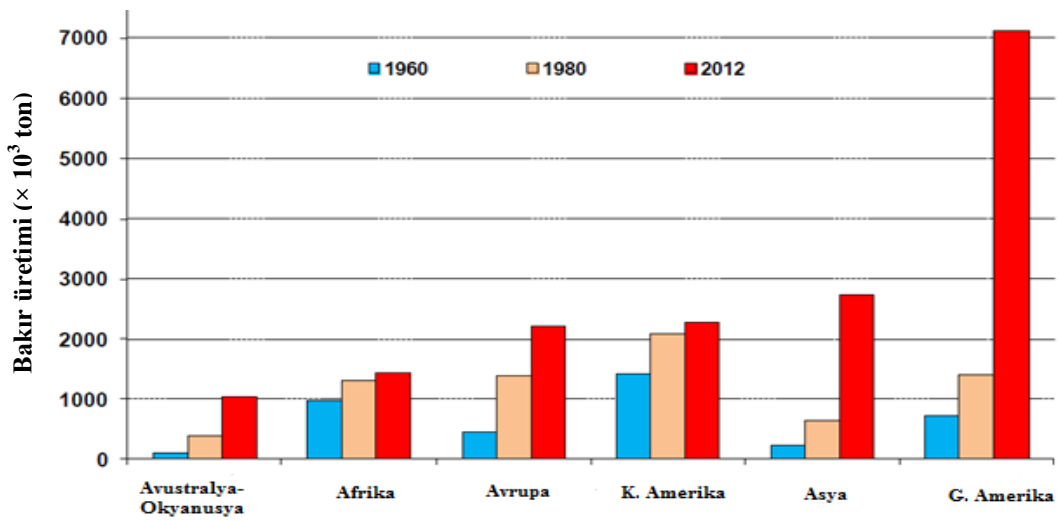
Güney Amerika kıtasında Şili, Peru, Bolivya, Arjantin ve Brezilya, Kuzey Amerika kıtasında: A.B.D (güney batı bölgesi Arizona, Utah, NEK Mexico, Nevada), Meksika (Sonora), Kanada (Ontario, Quebec), Afrika kıtasında, Zaire, Zambiya, Zimbabve, Namibia, Güney Afrika, Asya kıtasında, Rusya, Kazakistan, Çin, Özbekistan, İran, Hindistan, Türkiye, Afganistan, Endonezya ve Avrupa kıtasında Sırbistan, Portekiz, Bulgaristan, İsveç, Finlandiya önemli bakır üreticileri olarak söz edilebilir. (Lossin, 2001; Bakır, 2003).

İlk 20 ülkenin 2012 yılındaki bakır cevheri üretim miktarı Şekil 2’de sunulmuştur. Bakır cevheri üretiminde Şili’nin belirgin bir üstünlüğü ($\sim 5,5$ milyon ton) göze çarpmaktadır. Söz konusu bu ülke dünya bakır cevheri üretiminin yaklaşık %25’ini karşılamaktadır.



Şekil 2. 2012 yılındaki ilk 20 ülkenin bakır cevheri üretimi ($\times 10^3$ ton)(ICSG, 2013).

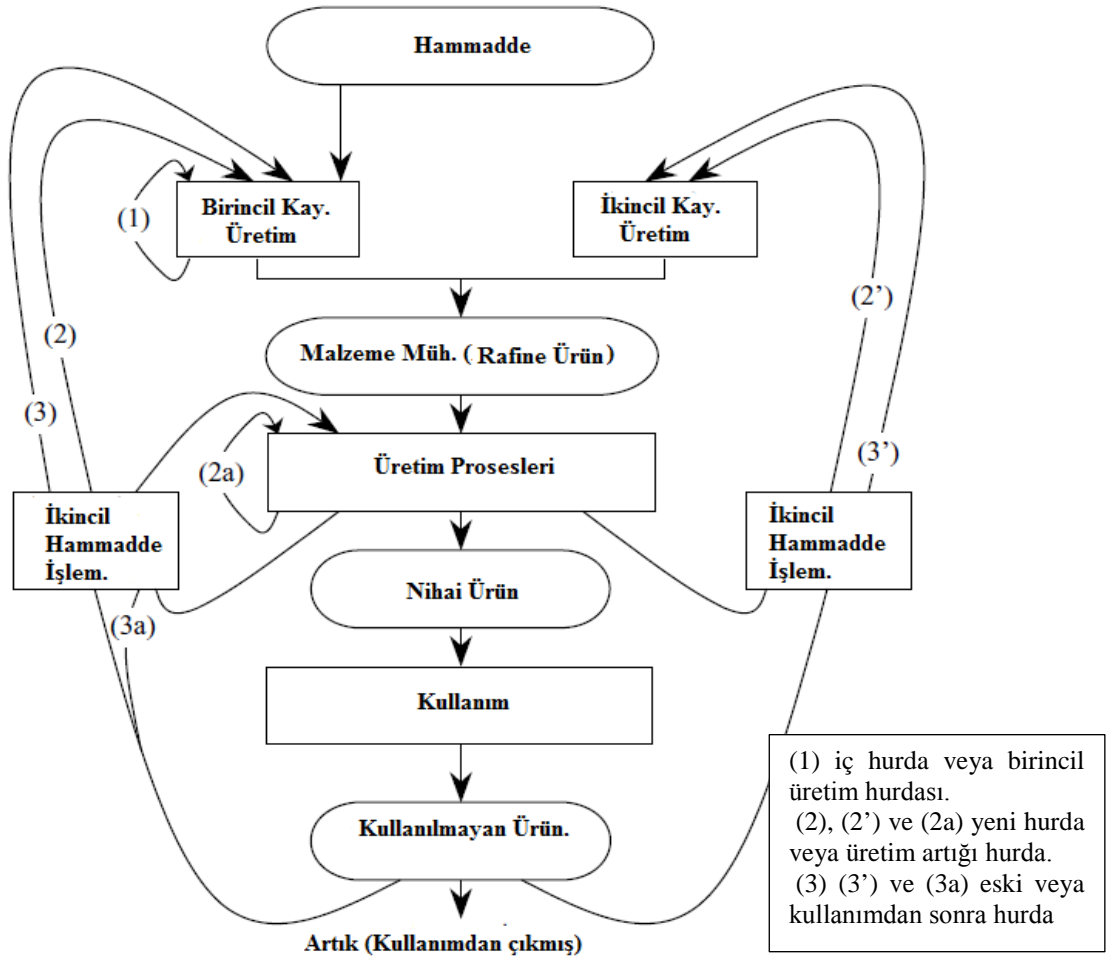
Bakır cevheri üretimi 1960 yılından itibaren hızla artarak bölgelere göre farklılıklar göstermektedir. Bu durumun en önemli nedeni ise Şili, Peru, Çin ve Bolivya'nın bakır üretimindeki artan etkinliği görülebilir. Şekil 3'te, 1960, 1980 ve 2012 yıllarında bölgelere göre bakır üretim miktarları gösterilmektedir.



Şekil 3.1960, 1980, 2012 yıllarında kıtalarda bakır üretimi ($\times 10^3$ ton) (ICSG, 2013).

1.2.2. İkincil Kaynaklar

Birincil kaynaklar bakırın, bakır cevherinden direkt olarak üretimini ifade etmektedir. Fakat günümüzde doğal kaynakların hızla tükenmesi, atıkların yönetimi için artan çevresel kaygı, ülke ve dünyadaki çeşitli sektör ve sanayisinin sürdürülebilir kalkınması (özellikle de enerji ve elektrik-elektronik sanayi) için ikincil bakır kaynakları (hurda, elektrik- elektronik eşyalar, evsel atıklar vs.) önem arz etmektedir. Bu nedenden dolayı ikincil kaynaklardan bakır üretimi (bakırın geri dönüşümü) yıldan yıla hızlı bir artış göstermektedir. 2012 yılında toplam bakır üretiminin %18'i (3,6 milyon ton) ikincil kaynaklardan elde edilmektedir. Üretilen bakırın yaklaşık olarak %50'si en az bir kere geri dönüşüm proseslerinden geçmektedir (Davenport vd., 2011). Bir malzemenin genel olarak geri dönüşüm süreçleri Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4. Malzeme geri dönüşüm süreçleri (Davenport vd., 2011).

Bakır hurdaları genel olarak üç ana kategoriye ayrılmaktadır:

- ü İç hurda veya birincil hurda: Birincil bakır kaynaklarından üretim yapan fabrikalarda satılmayan veya daha fazla rafine edilemeyen malzemelerden meydana gelmektedir. Bu malzemeler tekrar üretim tesisinde ve bir önceki proseste (tekrar ergitme ve döküm, konvertör veya anot fırını) direkt olarak kullanılmaktadır. Bu tür atıkların yıllık kullanım miktarı genellikle rapor edilmediğinden dolayı bilinmemektedir (Davenport vd., 2011).
- ü Yeni hurda veya üretim aşamasında oluşan atık: Genellikle bu atıklar alaşım ve kaplama şeklinde meydana gelmektedir. Genellikle tekrar ergitilerek değerlendirilmektedirler. ABD’de bakır geri dönüşümün %90’ı yeni hurdadan (üretim artığı hurda) sağlanmaktadır (Edelstein, 1999).
- ü Eski hurda veya kullanımdan sonra hurda: Bu hurdalar genellikle kullanım ömrünü tamamlamış bakır içeren ürünlerden ortaya çıkmaktadır. Eski hurdalar bakır geri dönüşümü için en önemli ve potansiyeli yüksek hurda kategorisi olarak bilinmekle birlikte, işlenmesi ve geri dönüşüm prosesi en karmaşık ve zor olanıdır (Davenport vd., 2011).

Yukarıda değinilen hurda kategorilerinden eski hurdalar potansiyeli en yüksek hurda çeşitleridir. Bu hurdaların kaynakları 6 kategoriye ayrılabilir (Bertram vd., 2002):

- ü Kullanım ömrünü tamamlamış ulaşım araçları: Örnek olarak otomobil, otobüs ve kamyonlar olarak ifade edilebilir. Bu araçların ortalama bakır içeriği %1-2,1 arasında değişmektedir.
- ü İnşaat ve ömrünü tamamlamış yapılar: Bu tip hurdalar bütün olarak ortalama %0,3 bakır içermektedir. Bu kategoriden bakır geri dönüşüm miktarı çok azdır.
- ü Elektrik ve enerji sektörü atıkları: Örnek olarak dönüştürücüler, yeraltı ve yerüstü enerji taşıma kabloları ve diğer elektrik cihazları olarak ifade edilebilir. Bakır içeriği %5-80 arasındadır ve geri kazanım süreci en kolay ve basit olan eski hurda kaynağıdır.
- ü Endüstriyel atıklar (elektrikli olmayan cihazlar): Büyük ulaşım araçları (uçak, gemi, tren), savunma sanayi atıkları ve diğer makine ve teçhizat atıklarını içermektedir. Genel olarak bakır içeriği %1’in altındadır.
- ü Kentsel katı atıklar: Geri kazanım prosesi en zor olan eski hurda kaynağıdır. Bakır içerikleri genellikle çok düşüktür (%0,05-0,2).

ü Elektrik-elektronik cihaz atıkları (E- atıklar): En büyük, önemli ve sürekli gelişmekte olan eski hurda kaynağı olarak bilinmektedir ve bu çalışma kapsamında bakır kaynaklarından biri olarak değerlendirilmiştir. E- atıklar bir sonraki kısımda detaylı olarak ele alınacaktır. E- atıkların ortalama bakır içeriği %2-20 arasındadır.

Eski hurdalardan bakır geri dönüşümü genel olarak hurda türüne, hurdanın mekânsal konumuna ve bakır fiyatlarına bağlıdır (Vexler vd., 2004).

E-atıklar, eski hurdalardan bakır geri kazanım süreçlerinde, bakır kaynağın en büyüğü ve önem derecesi yüksek olanıdır. Bir başka deyişle, e-atıklar en önemli ikincil bakır kaynağı olarak göze çarpmaktadır (Bertram vd., 2002; Davenport vd., 2011).

1.2.2.1. E- Atıklar

Günümüzde doğal kaynakların hızla tükenmesi, atıkların yönetimi için artan çevresel kaygılar ve ülke sanayisinin sürdürülebilir kalkınması (özellikle de bakır sanayisi) için, elektrik ve elektronik cihaz atıklarını (e-atık, Şekil 5) ikincil kaynak olarak her zamankinden daha fazla önemli hale getirmiştir (Alam vd., 2007). Ayrıca, devlet ve bölgesel politikalar doğrultusunda e-atıklardan geri kazanımı hızla gelişmektedir (Davenport vd., 2011). Son yıllarda kullanım ömrünün dolması veya farklı nedenler (artan üretim miktarı, kullanım ömrünün azalması, nüfus artışı) sonucunda hurdaya ayrılan elektrikli ve elektronik eşyaların (EEE) miktarı giderek artmaktadır. Ekonomik yönden ise atık elektrikli ve elektronik eşyalar (AEEE) büyük bir potansiyele sahiptirler. Atık baskılı devre kartları (ABDK) kaynak ve tipine bağlı olarak %10-25 bakır içerir (Hagelüken, 2006). Tipik bir bakır cevheri (%0,5-2 Cu) ile karşılaştırıldığında, ABDK önemli bir ikincil bakır kaynağı olarak düşünülmektedir. Böylece, ABDK'lardan metallerin geri kazanımı hem çevresel hem de ekonomik nedenlerden dolayı önemlidir ve yasal düzenlemeler ile zorunlu hale getirilmiştir (Widmer vd., 2005; Yazıcı ve Deveci, 2009, 2011a).



Şekil 5. E- atıkların toplandığı genel bir atık alanı

E- atıklar çeşitli bileşiklerden oluşmaktadırlar. Genel olarak e- atıkların bileşenleri 3 ana gruba ayrılmaktadır:

- ü Plastik- polimer kısım: Yaklaşık olarak e-atıkların %30'unu oluşturmaktadır.
- ü Oksitli refrakter malzemeler: Yaklaşık olarak e-atıkların %30'unu oluşturmaktadır.
- ü Metaller: Yaklaşık olarak e-atıkların %40'ını oluşturmaktadır.

E-atıkların içerisinde bulunan metallerin yaklaşık olarak yarısı bakır ve alaşımlarından oluşmaktadır. Ayrıca e- atıklar önemli miktarda altın ve gümüş de içermektedirler. E-atıklarda bulunan soy metallerin geri kazanımı için genellikle ergitme ve rafinasyon işlemlerine tabi düşünülmektedir (Davenport vd., 2011).

E-atıklar ile ilgili en önemli sorun ise plastik kısımlarının ergitme veya geri kazanım proses sürecinde tehlikeli ve zehirli organik madde ve gazlar ortaya çıkarmasıdır.

E-atıklar ile ilgili diğer bir problem ise günden güne metal içeriklerinin azalmasıdır. Özellikle son yıllarda üreticiler e-atıkların potansiyel bir metal kaynağı olduğunu bildikleri

için elektrik-elektronik cihazlarının metal içeriklerini azaltma yönünde çalışmalar yapmaktadırlar. Özellikle baskı devre kartları üreticileri yıllar içinde ürünlerinin metal içeriğini büyük ölçüde azaltmışlardır (Cui ve Forssberg, 2003). Bu nedenle baskı devre kartlarından metal geri kazanım tamamıyla içerdikleri metal oranı ve fiyatları ile bağlantılıdır.

1.3. Bakır Üretimi

1.3.1. Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme İşlemleri

Bakır cevherlerinin (ve özellikle de sülfürlü cevherlerinin) düşük tenör (%0,5- 1 Cu) nedeni ile direk olarak bir pirometalürjik işleme tabi tutulması ekonomik açıdan uygun değildir. Bu nedenle bakır cevherlerinin, cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinden geçilerek bakır konsantre (min. %16 Cu, ortalama %20-30 Cu) olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Genel olarak bakır cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri ocak çıkışından başlamakta ve temel olarak boyut küçültme ve ayırma işlemlerinden oluşmaktadır. Bakır cevherinin hazırlama ve zenginleştirme işlemleri kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ü Boyut küçültme (cevher hazırlama): Bu aşamada cevherde bulunan bakır mineralleri (ekonomik olarak değerli kısım) bir sonraki zenginleştirme işlemi için değersiz kısımdan (gang minerallerinden) ayrılmaktadır.
- ü Ayırma işlemi (cevher zenginleştirme): Bakır cevherleri için en yaygın cevher zenginleştirme yöntemi olarak flotasyon kullanılmaktadır. Flotasyon minerallerin fiziko-kimyasal (ıslanabilme özelliği, hidrofob-hidrofil) özelliklerinden yararlanarak gerçekleştirilen bir cevher zenginleştirme yöntemidir. Bu kademe sonunda bakır cevheri (min. %16 Cu, ortalama %20-30) ve atık elde edilmektedir.

Boyut küçültme işlemi üç aşamada gerçekleşmektedir:

- ü Patlatma: Maden ocağında gerçekleşen boyut küçültmenin ilk kademesidir (0,1 m boyutuna kadar).
- ü Kırma işlemi: Kırıcılar ile maden ocağında veya cevher hazırlama tesisinde gerçekleşmektedir.

ü Öğütme: Boyut küçültme işleminin son aşamasıdır. Değirmenler vasıtası ile yaş olarak gerçekleşmektedir. Bu kademedan çıkan cevher flotasyon işlemi için hazır hale gelmektedir. Genel olarak flotasyon işlemi için verimli bir serbestleşme sağlanması için cevher -100 µm'ye kadar öğütülmesi gerekmektedir.

Kırma işleminde kullanılan kırıcılar, kapasite ve cevherin yapısına bağlı olarak, döner, çeneli, darbeli, konik ve kısa kafalı konik kırıcılar olarak ifade edilebilir.

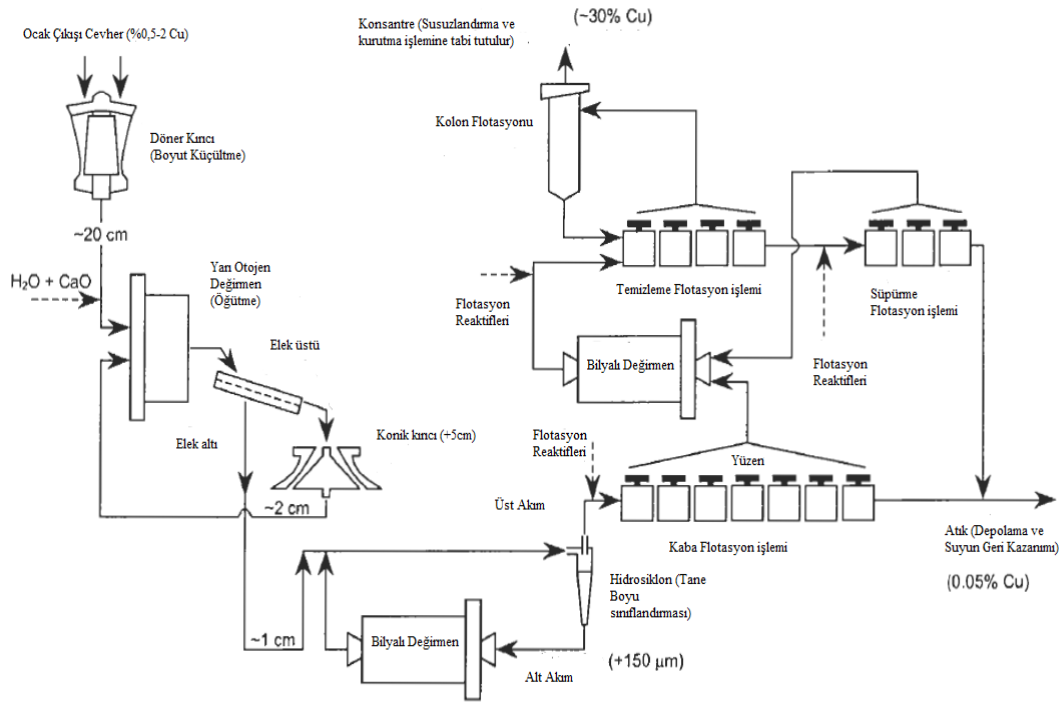
Öğütme işlemi yaş olarak ve özellikle cevherin yapısına bağlı olarak bilyalı, çubuklu, otojen ve yarı otojen değirmenlerde gerçekleşmektedir.

Bakır cevherinin zenginleştirilmesi için genel olarak flotasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bakır cevherinin (özellikle sülfürlü) zenginleştirilmesi için flotasyon yöntemi olmazsa olmaz ve vazgeçilmez bir yöntemdir. Bakır cevherlerinin %90'dan fazlası bu yöntem ile zenginleştirilmektedir (Davenport vd., 2011). Flotasyon yönteminde bakır mineralleri seçimli olacak şekilde gang minerallerinden yüzdürülerek ayrılmaktadır. Bakır minerallerinde flotasyon yöntemi prensipleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ü Sülfürlü mineraller genellikle hidrofил (ıslanan- suyu seven) özelliktedirler.
- ü İlk olarak sülfürlü bakır cevherlerinin flotasyonunun gerçekleştirilmesi için uygun pH'lı bir çözelti (>9,5) ve düzenleyici reaktif (kireç) ilavesi ile hazırlanmaktadır.
- ü Daha sonra uygun reaktifler (toplayıcı) ile hidrofob (ıslanmayan-suyu sevmeyen) özellik sahibi olabilmektedirler.
- ü Sülfürlü mineraller hidrofob özelliğe sahip olduktan sonra seçimli bir şekilde, gerekli durumda düzenleyici (bastırıcı) reaktifler kullanarak ve hava kabarcıkları yardımı ile cevher içeren pülp yüzeyinde yüzmektedir.
- ü Bakır içermeyen mineraller (hidrofob özelliğinden dolayı) batarak pülp içinde kalmaktadırlar. Böylece bakır oranı %20-30 olan bir konsantre elde edilmektedir.

Toplayıcı olarak genellikle ksantatlar, ditiyofosfatlar ve tiyonokarbonatlar kullanılmaktadır. Toplayıcılar 10-50 g/ton bakır cevheri miktarında kullanılmaktadırlar. Düzenleyici reaktifler; pH ayarlayıcıları (seçimliliği sağlamak için), bastırıcılar (gerekli duyulduğunda seçimliliği sağlamak için) ve köpürtücüler içermektedir.

Bir bakır cevherinin hazırlama ve zenginleştirme işlemleri kısaca Şekil 6'da özetlenebilir (Davenport vd., 2011).



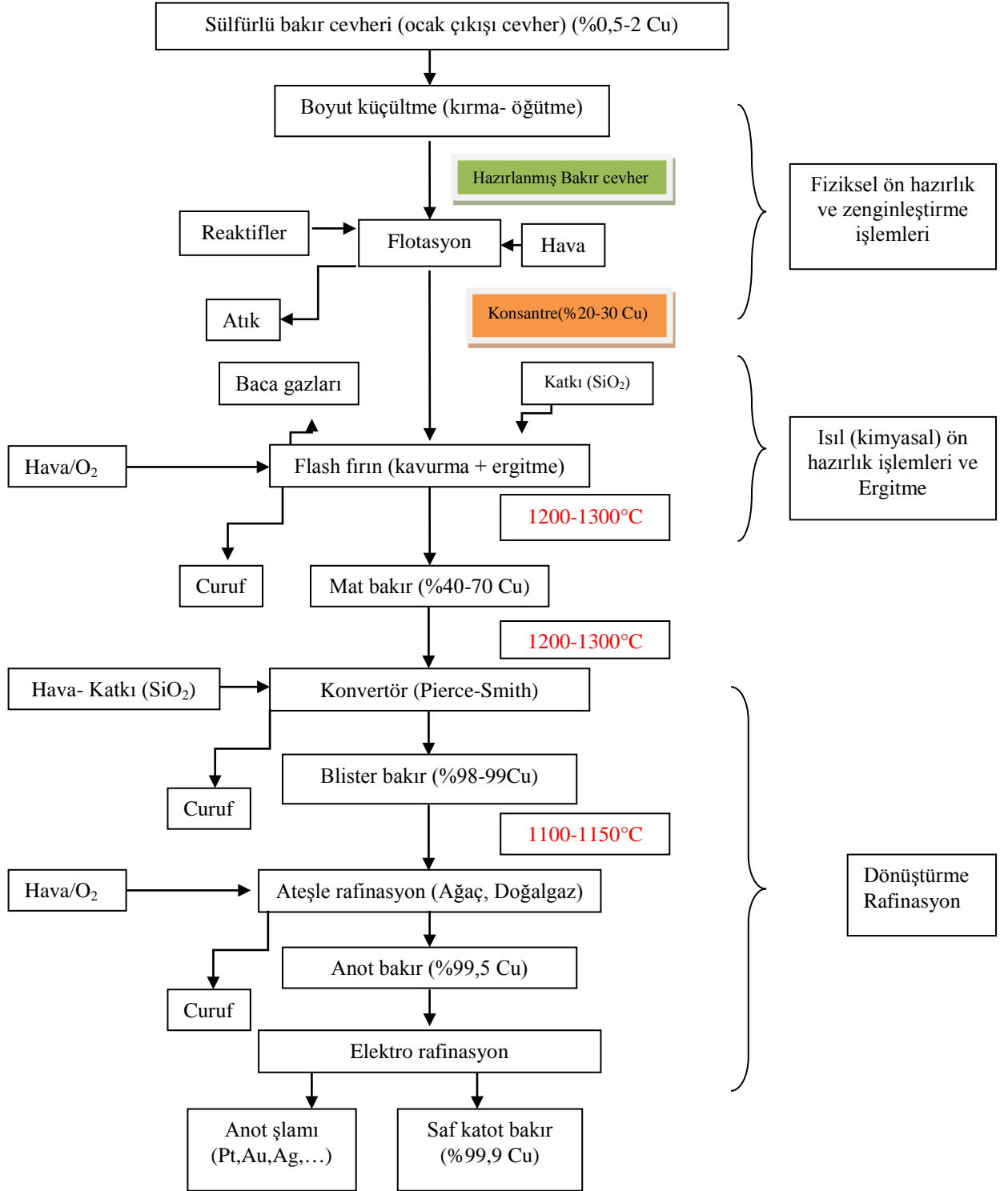
Şekil 6. Bakır cevherinin tipik bir hazırlama ve zenginleştirme akım şeması (Davenport vd., 2011).

1.3.2. Pirometalürjik Yöntemler

Bakır üretiminin yaklaşık %80'i sülfürlü cevherlerin flotasyon, pirometalürjik ve rafinasyon işlemleri sonucunda üretilmektedir. Pirometalürji yüksek sıcaklıklarda cevherde bulunan minerallerin ham metale veya ara ürün metal bileşiklerine dönüştürmek için gerçekleştirilen kuru ısı işlemlerdir (Deveci, 2005; Davenport vd., 2011). Flotasyon sonucunda elde edilen sülfürlü bakır konsantrelerinden ergitme (izabe) ile bakır elde edilir. Bakır metali eldesi için pirometalürjik işlemler kısaca:

- ü Kurutma ve kavurma (kalsinasyon)
- ü Ergitme (Cu için oksitleyici ergitme)
- ü Dönüştürme (saflaştırma)
- ü Ateşle rafinasyon (Cu metal eldesi için) ifade edilebilmektedir.

Bakırın sülfürlü cevherlerden pirometalürjik yöntemler ile eldesi Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. Bakırın sülfürlü cevherlerden pirometalürjik yöntemler ile eldesi

Pirometalürjik işlemlerin pahalı olması nedeniyle sülfürlü bakır cevherlerin, bu işlemler öncesi zenginleştirilmesi gerekir. Bir başka deyişle pirometalürjik işlemler için daha yüksek tenörlü (min. %16 Cu) bakır konsantresi gerekmektedir. %0,5- 2 Cu içeren sülfürlü cevherlerden, cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri sonucu %20-30 Cu içeren konsantre elde edilebilmektedir. Elde edilen konsantre, kurutma işlemine tabi tutulmaktadır. Kurutma işlemi cevher veya konsantreden fiziksel olarak serbest nemin uzaklaştırılmasıdır. Kurutma işlemi, malzemenin suyun kaynama sıcaklığının üstünde bir sıcaklığa ısıtılması ile gerçekleşir. Kurutma işlemi için genellikle döner fırınlar kullanılır. Ayrıca bazı durumlarda (Flash fırınlarında) kurutma, kavurma veya ergitme işlemi de aynı zamanda gerçekleşebilir. Bu aşamadan sonra nemi uzaklaştırılmış bakır cevheri konsantresi, SiO₂ gibi curuf yapıcı katkı maddeleri ile birlikte 1200-1300°C sıcaklıkta sıvı hale getirilerek istenmeyen kısımlardan gaz (SO₂) ve curuf (Fe-Si-O) olarak ayrılmaktadır. Bu aşama, sülfürlü bakır cevherleri için oksitleyici (mat) ergitme olarak ifade edilmektedir ve süreç sonunda mat bakır (%40-70 Cu) elde edilmektedir. Kısaca bu aşamada mat ergitme ile kükürt ve demirin oksitlenmesi gerçekleşmektedir. Bu aşamayı takiben bakır içeriği yüksek sülfürlü sıvı metal fazı (Cu-Fe-S: %40-70 Cu) ve istenmeyen kısımları içeren oksitli curuf fazı (Fe-Si-O) oluşmaktadır. Mat ve curuf fazların yoğunlukları farklı olduğu için bu iki faz birbirinden kolayca ayrılmaktadır. Curuf fazının yoğunluğu az olduğundan dolayı mat fazın üstünde yüzerek ayrılmaktadır.

ü Curuf : FeO, SiO₂, CaO, Al₂O₃ vd., ($\rho=3,1-3,6 \text{ g/cm}^3$)

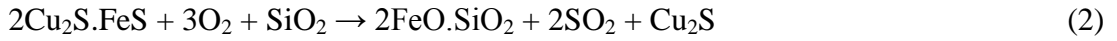
ü Mat : Cu₂S, FeS (%40-70 Cu) ve değerli metaller (Au, Ag vd.,) ($\rho=4,1-4,6 \text{ g/cm}^3$)

Ergitme işleminde reverber fırınları kullanıldığında, ergitme öncesi konsantre kısmi kavurma işlemine tabi tutulur ve bu aşamada kükürt kısmen uzaklaştırılır. Bu duruma karşın flaş ergitme fırınlarında kavurma ve ergitme işlemi tek bir kademede gerçekleşir. Reverber fırınları giderek önemini kaybetmiştir. Oksijence zenginleştirilmiş hava veya saf oksijenin kullanıldığı flaş izabe fırınları ise son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Dönüştürme ise bakır pirometalürjisinde, mat ergitme işlemini takiben uygulanır. Dönüştürme işlemi, daha aktif olan kısmın (FeS) oksitlenmesi esasına dayanır. İşlem, Pierce-Smith adı verilen konvertörlerde gerçekleştirilir. Mat, hava veya oksijence zenginleştirilmiş hava ile oksitlenerek, Fe ve S uzaklaştırılır ve %98-99 Cu içeren 'blister

bakır' üretilir. Blister bakır daha sonra rafinasyon işlemine tabi tutulur. Sıvı metal içinde çözünebilen gazlar (1200°C de %0,5 O ve %0.02 S içerikli) sıkışır. Bu durumda metal, yüzeyi düzgün olmayan bir şekil alır. Blister bakır -kabarcıklı bakır- nitelendirmesi sıkışan gazların sebep olduğu bu olaydan ötürü kullanılır (Akdağ, 1986, Deveci, 2005; Davenport vd., 2011).

Dönüştürme işlemi iki adımda gerçekleşir. Birinci aşama Demir uzaklaştırma ve beyaz mat oluşumundan (Cu₂S) oluşmaktadır (Tepkime 2). Curuf %4-8 Cu içerir ve flotasyon gibi uygun bir yöntemle içerdiği bakır tekrar kazanılır. İkinci aşama ise metalik bakıra dönüştürme işlemi kapsamaktadır. Bu aşama sonunda oluşan Blister bakır (%98-99 Cu) çok az miktarda Fe, %0.02 S, %0,5-0,8 O ve eser miktarlarda Au, Ag, Se, Te, Ni, Zn, Sn, Sb ve As içerir.



Rafinasyon işlemi ise dönüştürme işlemi sonrasında üretilen blister bakır (%98-99 Cu) istenilen saflıkta olmamasından dolayı yapılan bir işlemdir. Bu nedenle blister bakır, rafinasyon işlemine tabi tutularak, safsızlıklar uzaklaştırılır ve saf bakır (> %99,9 Cu) elde edilir. Blister bakırın rafinasyonu iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşama olan ateşle rafinasyon işlemi ile blister bakır içeriğindeki sülfür ve oksijen uzaklaştırılır. Bu aşamada sülfür hava ile oksitlenerek SO₂'e dönüştürülür. Oksijen, hidrokarbon veya ağaç gibi indirgenler vasıtası ile CO/CO₂ veya H₂O şeklinde uzaklaşmaktadır. Ateşle rafinasyon işlemi sonrasında elde edilen anot bakır, elektrolitik olarak tekrar rafine işleminden geçerek saf bakır üretilmektedir. Bu işleme elektrolitik rafinasyon işlemi denilmektedir.

Son yıllarda çevresel, ekonomik ve teknolojik nedenlerden dolayı hidrometalürjik yöntemlerin kullanılmasının artışına rağmen pirometalürjik yöntemlerde çeşitli iyileştirmeler sürmektedir. Bu çalışmalar kısaca:

- ü Çevresel olarak SO₂ gaz emisyonunun azaltılması.
- ü Yeni pirometalürjik yöntemlerin geliştirilmesi, konvertör ve ergitme kademelerin birleştirilmesi, sürekli proses haline getirme, SO₂ gazının daha ucuz ve kolay bir şekilde sülfürik asit üretiminde kullanımı (Mitsubishi, Noranda, WORCRA prosesleri).

1.3.3. Hidrometalürjik Yöntemler

Hidrometalürjik yöntem, sulu ortamlarda yaş kimyasal yöntemler kullanılarak metallerin cevher, konsantre veya atıklardan kazanılmasına dayanır. Bir başka deyişle, hidrometalürji temel olarak, sıvı kimyasalların ve ortamların (çözeltiler) kullanılmasıyla uygulanan ekstraktif metalürji yöntemlerinden biridir. Temel amaç, kıymetli metalleri cevherden ayırmak, zenginleştirmek veya geri kazanmaktır. Genel olarak bakır üretiminin yaklaşık %80'i flotasyon, pirometalürjik ve rafinasyon işlemleri sonucunda üretilmektedir. Geriye kalan %20'si ise hidrometalürjik süreçlerin sonucunda üretilmektedir. 2009-2010 yılları arasında yaklaşık olarak dünyada 4,5 milyon ton bakır hidrometalürjik süreçler sonucunda üretilmiştir (Jergensen, 2009; Davenport vd., 2011; Langner, 2011).

Bakır cevherleri mineralojik olarak sülfür, oksit, karbonat, sülfat, klorür ve silikat gibi birçok tür mineral içerebilir. Ayrıca demir, mangan, alüminyum, kalsiyum, arsenik, antimon vs. gibi birçok element ve bileşimlerde ya bileşik ya da karışım halinde bulunabilirler. Bakırın yanı sıra kurşun, çinko, altın, gümüş, kobalt, nikel gibi elementler de cevherde bulunabilir ve bunların da ayrı bir şekilde elde edilmesi söz konusu olabilir.

Genel olarak bakırı ekonomik miktarda içeren cevherlerde bakır minerallerinin cinsi (oksitli, sülfürlü, karbonatlı, vs.) bakır üretim yöntemini belirlemektedir. Örneğin, çoğu sülfürlü bakır cevherleri zenginleştirildikten sonra pirometalürjik tesislerde işlenirken, oksitli bakır cevherlerinde genellikle hidrometalürjik yöntemler tercih edilmektedir. Bu durumun en önemli nedeni ise dünyadaki bakır üretim tesislerinin birçoğunun pirometalürjik bakır üretimine uygun şekilde kurulmuş olmasıdır. Ayrıca, söz konusu bu tesislerde teknik sebeplerden dolayı sadece sülfürlü bakır cevherleri işlenebilmektedir.

Oksitli bakır cevherlerinin kurulu izabe tesislerinde ise cüruftaki metal kaybının pirometalürjik işlemlere göre daha fazla olduğu çeşitli çalışmalarda saptanmıştır. Diğer önemli bir neden ise oksitli bakır cevherleri genellikle düşük tenörlü olmaktadır ve dolayısıyla pirometalürjik işlemler için yeterli derecede zenginleştirilememektedir. Bu nedenlerden dolayı oksitli, karbonatlı ve silikatlı bakır cevherleri (ve bazı sülfürlü bakır cevherleri) için hidrometalürjik yöntemler uygulanmaktadır ve bu tür cevherler için hidrometalürjik işlemlerle bakır kazanımı kaçınılmazdır (Akdağ, 1986; Davenport vd., 2011).

1970'li yıllardan itibaren hidrometalürjik işlemler, bakır cevherlerin işlenmesinde daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. Bu durumun başlıca nedeni ise, sülfürlü cevherlerin

pirometalürjik yöntemlerle işlenmesi esnasında zehirli gazların (SO₂ gibi) veya uçucu tozların çevreye ve özellikle havaya verdiği zarardır. Ayrıca pirometalürjik işlemlerin ilk yatırım maliyeti ve kapasitesi yüksektir. Buna karşın hidrometalürjik yöntemlerde ise tesisin ilk yatırım maliyeti ve üretim kapasitesi ise daha düşüktür. Hidrometalürjik süreçlerde kullanılan reaktif ve malzemeler (örneğin oksijen, amonyak, klor/klorür, hidroklorik asit, sülfürik asit vs.) son yıllarda daha büyük miktarlarda ve düşük maliyet ile üretilmektedir. Bu durum, hidrometalürjik yöntemlerin uygulanmasında büyük bir avantaj sağlamaktadır. Hidrometalürjik tesislerin daha kolay kurulabilme olanağı ve daha küçük rezervli yatakların da ekonomik olarak değerlendirilmesi söz konusudur. Ayrıca günümüzde kompleks ve düşük tenör ve rezervli bakır cevherleri giderek önem kazanmaktadır. Bu nedenden dolayı, bu tip oksitli, karbonatlı ve silikatlı bakır cevherlerin değerlendirilmesinde hidrometalürjik yöntemlerin önemi artmaktadır. Söz konusu bu tip cevherlerin yaygın olan flotasyon ve pirometalürjik yöntemleri ile değerlendirilmesi ekonomik ve teknolojik sebeplerden dolayı çoğunlukla uygun olmamaktadır (Paynter, 1973; Akdağ, 1986; Deveci, 2005). Söz konusu hidrometalürjik süreçler kısaca Liç-Solvent Ekstraksiyon-Elektro-kazanım olarak ifade edilmektedir.

Liç yöntemleri genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

- ü Yerinde liç: Yeraltında kırıklı bir yapıda bulunan cevheri yer üstüne çıkarmadan su veya seyreltik asit ile devir-daim yaptırarak çözündürmektir. Çevresel nedenlerden dolayı pek yaygın değildir.
- ü Yığın liçi (heap/dump leaching): Genellikle sülfürlü cevherlerin üst zonlarında, yüzeyde bulunan oksitli bakır mineralleri örtü tabakası ilk olarak yığın haline getirildikten sonra seyreltik asitle çözültü haline getirilmektedir. Yığın liçi bakır hidrometalürjisinde uygulanan en yaygın liç yöntemidir. Liç işleminde kırılmış bakır cevheri (%0,5-1 Cu) seyreltik sülfürik asit ile muamele edilmektedir. Söz konusu bu işlem birkaç ay sürmektedir.
- ü Vat liçi (Vat/Percolation leaching): Düşük tenörlü bakır cevherlerinde veya cevher ve liç atıklarından geri kazanım işlemlerinde uygulanan bir liç yöntemidir. Endüstriyel çapta yaygın olmayan bir liç yöntemidir. Sadece Şili'de endüstriyel olarak vat liçi kullanılan bir tesis mevcuttur.
- ü Karıştırmalı tank liçi: Genellikle bakır tenörü daha yüksek olan cevherlerde kullanılmaktadır. Bu yöntemin sonucunda ortalama 25 g/L Cu içerikli liç çözeltisi elde edilebilmektedir.

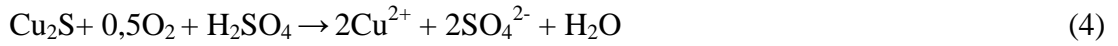
ü Basınç liçi: Yüksek sıcaklık ve basınçta (ör. kalkopirit minerali için 220°C ve 3000 kPa basınç altında) uygulanan bir liç yöntemidir. Bakır tenörü çok düşük veya çok değişkenlik gösteriyorsa pirometalürjik yöntemler yerine basınç liçi uygulanabilmektedir.

Liç yöntemlerinin seçimi, cevherin konumu (iklim şartları, coğrafik konumu) ve yapısı (mineraloji, tenör ve tane boyu vs.) dikkate alınarak belirlenmektedir.

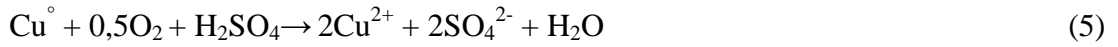
En önemli oksitli bakır mineralleri malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), kuprit (Cu_2O) ve krizokol ($\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) olarak ifade edilebilir. Kırılmış veya parçalanmış (yığın liçi) oksitli, karbonatlı bakır cevherleri veya kalkosin (Cu_2S) gibi sülfürlü bakır cevherleri seyreltik sülfürik asit (H_2SO_4) ile atmosferik koşullarda liç işlemine tabi tutulur. Cevherde bulunan bakır, Cu^{+2} olarak çözünür (Tepkime 3)(Cooper, 1968; Paynter, 1973; Akdağ, 1986; Deveci, 2005; Davenport vd., 2011).



Bazı sülfürlü minerallerin (kovellin veya kalkosin) liç işlemi aşağıdaki reaksiyona göre (Tepkime 4) gerçekleşmektedir:



Metalik bakır liç reaksiyonu ise aşağıdaki gibi (Tepkime 5) gerçekleşmektedir:

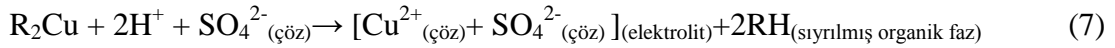
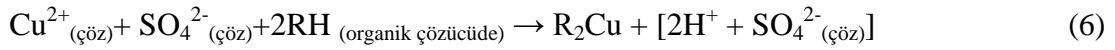


Sülfürlü mineraller (kalkopirit, bornit, kovellin gibi) ve metalik bakırın liçi oksitleyici (O_2 , Fe^{3+}) yardımı ile gerçekleşmektedir. Kalkopirit, liç işlemi esnasında pasifleşmekte ve bu nedenle kalkopirit' ten bakır kazanımı güçleştirmektedir. Liç reaktifini (Fe^{3+}) yerinde üretmek ve liç hızını arttırmak için bakteriler ve diğer mikroorganizmalar da (arke gibi) kullanılmaktadır. Söz konusu bu tür hidrometalürjik işlemlere biyoliç adı verilmektedir.

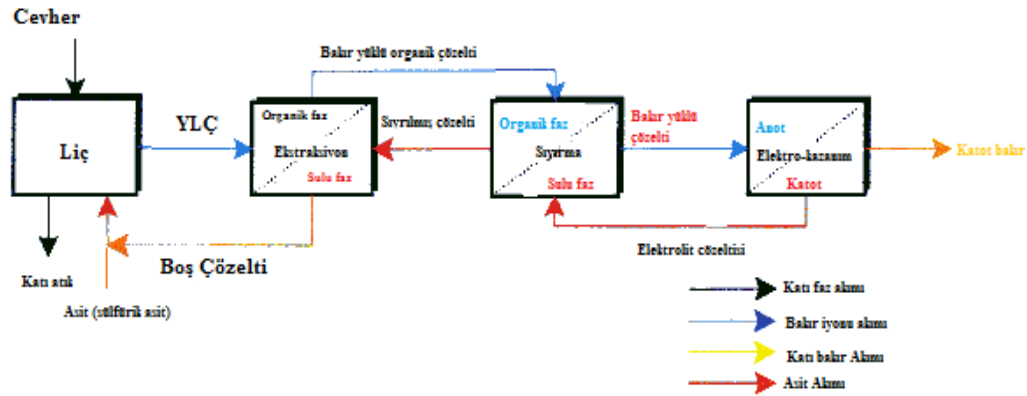
Yığın liç işlemi sonucu elde edilen YLÇ'nin bakır içeriği (1-6 g/L Cu) çoğu zaman direkt olarak elektroliz işlemine tabi tutulabilmesi için yeterli değildir. Ayrıca YLÇ

elektroliz işlemini olumsuz yönde etkileyen safsızlıklar da (Fe, Mn gibi) içermektedir. Elektroliz işlemi için gerekli olan bakır içeriği genellikle 20-50 g/L dir (Gosh ve Ray, 1991; Habashi, 1999). Bundan dolayı YLÇ'den safsızlıkların uzaklaştırılması ve çözelti bakır içeriğinin artırılması gerekmektedir. Bu amaçla da solvent ekstraksiyon yöntemi yaygın olarak kullanılır.

Solvent ekstraksiyon prosesinin ilk aşamasında (ekstraksiyon), liç çözeltilisindeki metal seçimli olarak organik faza transfer edilir (Tepkime 6). İkinci aşamada ise faz ayırımından sonra yüklü organikten bakır konsantre asit çözeltisi ile sıyrılır, sulu faza alınır (Tepkime 7). Böylece temiz ve bakır içeriği yüksek bir çözelti elde edilir (Cooper, 1968; Paynter, 1973; Akdağ, 1986; Deveci, 2005; Davenport vd., 2011).



Saf bir bakır elde etmek için solvent ekstraksiyon işlemi sonucunda saflaştırılan YLÇ elektro-kazanım işlemine tabi tutulmaktadır. Şekil 8'de bu aşamalar kısaca gösterilmiştir.



Şekil 8. Liç – Solvent Ekstraksiyon- Elektro-kazanım akım şeması (URL-1).

Bakır üretim teknolojilerindeki son gelişmeler, sülfürlü cevherlerin biyoliç (bakteriler yardımı), basınç altında liç ve elektro-kazanım teknolojilerinin gelişmesini kapsamaktadır. Bir başka deyişle sülfürlü cevherlerin hidrometalürjik yöntemlerle kazanım teknolojisi hızlı bir şekilde gelişmektedir (Moats ve Free, 2007).

1.3.4. İkincil Kaynaklardan Bakır Kazanımı

İkincil kaynaklar ve özellikle e-atıklardan metal kazanım proseslerini kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir (Cui ve Forssberg, 2003; Huang vd., 2009):

- ü İkincil kaynaklar ve e-atıklardan parçaların söküm, demontaj ve ayırma işlemi
- ü Düşük hızlı ve yüksek torklu bıçaklı kesici ve ufalayıcı cihazlar kullanarak sökülen ve ayrılan parçaları ufalama işlemi (1. Boyut küçültme işlemi)
- ü Metallerin ve özellikle bakırın geri kazanımı mümkün olan parçaları fiziksel ayırma (manyetik ve elektrostatik) yöntemleri ile eldesi
- ü Geri kazanımı fiziksel yöntemler ile mümkün olmayan parçaları ikinci bir ufalama işleminden sonra pirometalürjik (ergitme-rafinasyon) ve hidrometalürjik yöntemler ile eldesi.

E-atıklardan metallerin geri kazanımında fiziksel ayırma ve sonrasında pirometalürjik yöntemler endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Pirometalürjik işlemler, e-atıklarda bulunan metallerin geri kazanımı (Cu ve diğer değerli metaller) için geleneksel bir teknoloji olduğu konumundadır (Cui ve Zhang, 2008). Fiziksel ayırma yöntemleri, basit olmalarına karşın metal kayıpları yüksektir ve ayırma işleminden önce atıkların, metallerin serbestleşmesini sağlamak için uygun boyuta küçültülmesi gerekir. Pirometalürjik yöntemler, fiziksel ayırma ile elde edilen metal içeriği yüksek konsantrasyonlara veya kaba bir boyut küçültme işlemi sonrası atıklara uygulanır (Cui ve Zhang, 2008). Özellikle baca gazları/tozları ile ilintili potansiyel çevresel sorunlar (hava ve su kirliliği) ve ekonomik açıdan değerli metal içeriği yüksek atıklar için uygun olmamaları bu yöntemlerin en önemli dezavantajlarıdır. Buna karşın, hidrometalürjik yöntemler, yüksek metal kazanımına olanak sağlarlar ve pirometalürjik işlemlere göre daha esnek proseslerdir. Ayrıca, küçük ölçekli uygulamalardır ve nispeten düşük maliyetli yöntemler olmaları nedeniyle değerli metal içeriği düşük atıklar için uygundur (Cui ve Zhang, 2008; Yazıcı ve Deveci, 2009; 2011b; Tuncuk vd., 2012).

Daha önce yapılan çalışmalarda ABDK'dan metallerin liç ile kazanımında, sülfat, klorür ve nitrat gibi liç sistemleri kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, oksitleyici olarak hidrojen peroksit (H_2O_2), Fe^{3+} ve O_2 tercih edilebilir (Quinet, 2005; Deveci vd., 2010). Asidik sülfat ortamında ve H_2O_2 varlığında, ABDK'dan bakır başta olmak üzere diğer bazı

metaller (Fe, Ni, Zn gibi) yüksek verimlerle ve değerli metallere (Au, Ag ve Pd) seçimli olarak çözeltilmeye alınabilmektedir (Kamberovic vd., 2011; Yang vd., 2011).

Ayrıca, hidrometalürjik yöntemlerde, E-atıklardan metallerin geri kazanımı amacıyla liç yöntemi geliştirilmesi üzerine bazı çalışmalar mevcuttur (Deveci vd., 2010; Tuncuk vd., 2012). Bu bağlamda, oksitleyici sülfürik asit çözündürmeye dayanan iki aşamalı bir proses, bazı metallerin (özellikle Cu) ve değerli metallerin (Ag, Au) liç işlemi genellikle e-atıkların değerlendirilmesinde ön plana çıkmaktadır. Sonuç olarak, elektro-kazanım yöntemi, bakır metalinin geri kazanımı için uygun bir yöntem olarak dikkat çekmektedir (Panda ve Das, 2001; Davenport vd., 2011).

E-atıkları, birçok yabancı maddelerin varlığı ile heterojen (örneğin Co^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , vb.) bir bileşim halindedir. Dolayısıyla e-atıklardan elde edilen YLÇ'de bu metallerin çoğu safsızlık olarak bulunur. Belirli seviyelerdeki bu safsızlıklar, elektro-kazanım sürecinde var olan verimlilik ve katotta toplanan bakır metalin yapısı ve morfolojisini etkileyebilir (Ghosh ve Ray 1991; Habashi,1999).

Elektro-kazanım işleminde standart indirgenme potansiyeli Bakırdan ($E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}=0,34 \text{ V}$) yüksek olan metaller/iyonlar ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Ag^+/Ag , $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ vd.) bakırdan önce katotta indirgenmektedir. Katotta indirgenen Fe^{3+} ise anotta yeniden yükseltgenmektedir. İndirgenme potansiyeli bakırdan düşük olan metallerin (Pb^{2+}/Pb , Sn^{2+}/Sn , Ni^{2+}/Ni , Co^{2+}/Co , Fe^{2+}/Fe , Cd^{2+}/Cd , Zn^{2+}/Zn) konsantrasyonlarına ve elektroliz koşullarına bağlı olarak akım randımanının düşmesine neden olabilirler.

1.4. Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı

Liç çözeltilerinden metallerin kazanılmasında endüstriyel olarak farklı saflaştırma ve saflaştırılmış çözeltilerden kazanım yöntemleri başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin seçiminde liç sisteminin (reaktif tipi, asidik ya da bazik karakteri gibi) ve yüklü liç çözeltilerinin özellikleri (içerdiği değerli metal/lerin bulunuşu ve konsantrasyonu, safsızlıkların türü ve konsantrasyonu gibi) önemlidir. E-atıklar üzerine yapılan çalışmalarda daha çok metallerin liçi irdelenmiş, liç işlemi sonrası yüklü liç çözeltilerinden metallerin kazanılması sınırlı ölçüde araştırılmıştır. Bunun en önemli nedenlerinden birisi, özellikle bakır ve değerli metaller için bilinen çözeltili saflaştırma ve metal kazanım yöntemlerinin etkinliğinin yüksek olması ve endüstriyel olarak başarılı bir biçimde uygulanıyor olmasıdır. Solvent ekstraksiyon, aktif karbon adsorpsiyonu, reçine ile iyon

değiştirme, kimyasal çöktürme, sementasyon ve elektroliz liç çözeltilerinin saflaştırılmasında ve saf çözeltilerden metallerin kazanılmasında potansiyel olarak uygulanabilir (Habashi, 1999). Elektroliz ve çöktürme, YLÇ'den metallerin kazanımında uygulanan en yaygın ve potansiyeli yüksek yöntemler olarak göze çarpmaktadır.

1.4.1. Elektroliz (Elektrometalürji, Elektro-kazanım)

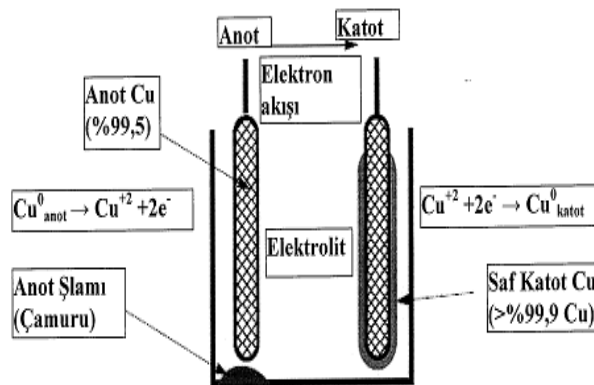
Elektrometalürji elektrik enerjisini kullanarak metallerin kazanımı prosesleri veya elektrik akımı ile kimyasal indirgenme prosesleri olarak ifade edilebilir. Elektrometalürji elektro-rafinasyon (electrorefination; elektroaktarım) ve elektro-kazanım (electrowinning) olarak iki ana bölüme ayrılmaktadır.

Elektro-rafinasyon işlemi, genellikle pirometalürjik işlemlerden sonra saflaştırma amacıyla uygulanan elektrometalürjik işlemdir. Söz konusu bu işlemde anot ve katot reaksiyonların toplam standart potansiyeli sifıra eşittir (Tepkime 8-9; $E^\circ=0$) (Gosh ve Ray, 1991; Davenport vd., 2011). Bakır elektro-rafinasyonu Şekil 9'da gösterilmiştir.

ü Anot reaksiyonu:



ü Katot reaksiyonu:



Şekil 9. Bakır elektro-rafinasyonu (URL 2).

Elektro-kazanım işlemi ise bir iletken sıvıdan elektrik akımı geçirerek metallerin katotta indirgendiği süreçtir. Diğer bir ifade ile bir elektrolit içine iki elektrot daldırılıp, bu hücreye dıştan bir akım uygulayarak elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar meydana getirilmesi olayına elektroliz denir.

Bir elektroliz veya herhangi bir elektrokimyasal işleminin gerçekleşmesi için temel olarak üç ana bileşen gerekmektedir.

- ü Elektrotlar (anot ve katot)
- ü Elektrotlar arası elektron akışını sağlamak için iletken bir çözelti (Elektrolit)
- ü Elektron kaynağı olarak elektrik akımı (güç ünitesi)

Elektrotlar, elektriksel iletkenliğe sahip olan ve indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde kullanılan malzemelerdir. Katot indirgenme tepkimesinin gerçekleştiği, anot ise yükseltgenmenin gerçekleştiği elektrottur.

Elektrolizin meydana gelmesi için, hücreye anot ve katot denge potansiyellerinin toplamından daha büyük potansiyelde bir dış akımın uygulanması gerekmektedir. Katotta yürüyecek olan indirgenme reaksiyonları için elektrona ihtiyaç vardır. Bu elektronlar dış akım kaynağından sağlanır. Elektroliz hücresinde de akım yönü katottan anoda doğrudur. Elektroliz hücresinde dışardan uygulanan akım ile anot ve katot potansiyelleri denge potansiyellerinden daha yüksek bir değere çıkarılarak kimyasal reaksiyonların oluşması zorlanır.

Elektroliz ve elektrokimyasal prosesler ile ilgili temel tanımları aşağıda özet bir şekilde ifade edilmiştir:

- ü Akım yoğunluğu: Vektör olarak tanımlanır ve elektrik akımının kesit alana oranıdır. SI'de akım yoğunluğu amper A/m'dir.
- ü Aşırı potansiyel (V): Elektrolizi gerçekleştirmek için gerekli olan potansiyel teorik olandan daha yüksek olmak zorundadır. Teorik değer ile pratikte uygulanan değer arasındaki fark fazla voltaj adını alır.
- ü Polarizasyon (V): Elektrolizde katotta indirgenmeyi gerçekleştirmek için aşırı (fazla) potansiyel değerlerini aşmak gerekir ve elektroliz sistemine verilmesi gereken fazla voltajların tümü polarizasyon olarak ifade edilir.
- ü Akım randımanı (%): Akım randımanı, deneysel olarak katotta biriken bakırın teorik olarak birikmesi gereken bakır miktarına oranıdır.

- ü Parçalanma (Ayrışma) potansiyeli: Anot ve katot polarizasyon toplamına parçalanma voltajı da denir. Diğer bir deyişle elektrolizin gerçekleşmesi için sisteme verilmesi gereken en düşük potansiyel değeridir.
- ü Direnç potansiyeli: Elektrolit çözeltisinin direncinden kaynaklanan potansiyel düşüştür. Elektrolizin gerçekleşmesi için güç kaynağından sağlanan potansiyel ile telafi edilmesi gerekmektedir. Elektrolitin direnci R, akım I olarak alınırsa Ohm kanunu gereğince uygulanacak ilave potansiyel $I \times R$ büyüklüğündedir.
- ü Hücre potansiyeli: Tüm aşırı potansiyeller, parçalanma potansiyeli ve dirençten kaynaklanan potansiyel düşüşlerin toplamına eşittir (Tepkime 10).

$$U_H = U_Z + h_T + I \times R \quad (10)$$

U_H : hücre potansiyeli (V)

U_Z : parçalanma potansiyeli (V)

h_T : tüm aşırı potansiyeller (V)

I: akım (A)

R: elektrolit direnci (ohm)

- Limit akım değeri: Voltaj arttıkça akım yoğunluğu da artmakta fakat belli bir noktadan sonra voltajın artması akım yoğunluğunda hiçbir değişikliğe sebep olmamaktadır ve bu akım değerine limit akım denmektedir. Limit akım uygulanabilecek maksimum akımdır. Genellikle limit akımın üçte biri değerinde çalışılmaktadır.
- Elektrolit iletkenlik (çözelti iletkenliği): Elektrik akımının yüklü iyonlar tarafından taşınmasına elektrolitik iletkenlik denir. Elektrolit içindeki iyonlar hareket etmedikçe elektrolitik iletkenlik gözlenmez. Elektrolitik iletkenlikten yararlanılarak ergimiş tuzların ve elektrolit çözeltilerinin elektrolizi yapılmaktadır.

Elektroliz solvent ekstraksiyon sonrası uygulanan bir prosestir. Elektro-rafinasyon ve elektro-kazanım işlemlerinde elektrolit olarak sulu ortamlar (Cu, Ag, Au kazanımında) veya eriyik tuz çözeltileri (Li, Al, Ti kazanımında) kullanılmaktadır. Tablo 5'te çeşitli metaller için iki proses arasındaki enerji tüketimi farkları özetlenmiştir.

Elektro-kazanımının elektro-rafinasyona göre avantaj ve dezavantajları kısaca aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Ghosh, 1991; Habashi, 1998; Davenport vd., 2011):

Avantajları:

- ü Direk olarak liç çözeltilisine uygulanması
- ü Yüksek saflıkta (Örneğin: Cu için > %99.99) metal elde edinimi

Dezavantajları ise:

- ü Liç çözeltilisinin yüksek derecede saf olması gerekmektedir (Örneğin: Cu elektroliz çözeltilerinde Fe ve çeşitli metal iyonlarının az miktarda bulunması).
- ü Yüksek enerji tüketimi (elektro-rafinasyonun 8-10 katı) (0,25-2 kWsaat/kg Cu)

Tablo 5. Elektro-rafinasyon ve elektro-kazanımının metal üretimlerindeki enerji tüketimi (Habashi,1998).

| Metal | Elektro-kazanım (kWsaat/kg) | Elektro-rafinasyon (kWsaat/kg) |
|--------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Alüminyum | 18 | 20 |
| Kadmiyum | 1,5-2,2 | 0,6 |
| Krom | 11-19 | - |
| Kobalt | 2,7-3,6 | - |
| Bakır | 2 | 0,25 |
| Altın | - | 0,3 |
| Mangan | - | 0,15 |
| Nikel | 9-10 | - |
| Kurşun | 3,7 | - |
| Kalay | 1,3-2,2 | 0,6 |

1.4.1.1. Bakırın Elektro-Kazanımı

Yüklü liç çözeltilerden bakırın kazanımında en yaygın şekilde uygulanan yöntemdir. YLÇ'leri solvent ekstraksiyon ile saflaştırıldıktan ve metal içeriği artırıldıktan sonra temiz çözeltilerden, elektro-kazanım ile yüksek saflıkta bakır elde edilir.

Bakır elektro-kazanımı genel anlamı ile üç aşamayı içermektedir (Msindo, 2008; Davenport vd., 2011):

- ü İnert ve iletken özelliği olan anot ve metal katotları sülfürik asit içeren bakır sülfat çözeltisi (elektrolit: CuSO_4 - H_2SO_4 - H_2O) içerisine yerleştirmek.
- ü Anot ve katotlar arasında bir elektrik potansiyeli sağlamak (DC güç kaynağı kullanmak).

ü Katot yüzeyi üzerinde metal birikimini ve kaplanmasını sağlamak olarak ifade edilebilir.

Bakır elektrolizinde katotlar genellikle çelik veya bakır levhalardan oluşmaktadır. Bakır metali katot yüzeyinde birikmektedir. Anotta ise su molekülleri hidrojen ve oksijene dönüşmektedir. Bakırın elektro-kazanımında Cu katot ve Pb anotta meydana gelen reaksiyonlar Tablo 6'da verilmiştir. Bakırın elektro-kazanımında katotta saf bakır metali (max. 20 g/ton safsızlıklar), elektrolit çözelti içinde sülfürik asit ve anotta ise oksijen gazı üretilmektedir (Davenport vd., 2011).

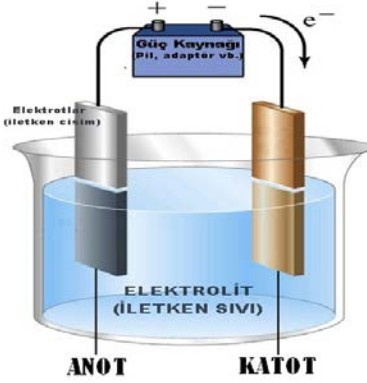
Tablo 6. Katot ve anotta meydana gelen reaksiyonlar (Habashi, 1998).

| Katotta meydana gelen reaksiyonlar | Anotta meydana gelen reaksiyonlar |
|---|--|
| $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{-2}$ $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ | $\text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{SO}_4 + 2e^-$ $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2 \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2}$ |
| Toplam katot reaksiyonu | Toplam anot reaksiyonu |
| $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0 (E^\circ=0,34 \text{ V})$ | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2e^- (E^\circ=1,23 \text{ V})$ |
| Toplam hücre reaksiyonu: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 (E^\circ = -0,89 \text{ V})$ | |

Tablo 6'da görüldüğü üzere bakır elektro-kazanımında toplam hücre reaksiyonu bakır iyonlarının bakır metaline indirgenmesi ve su molekülünün hidrojen iyonu ve oksijen gazına dönüşmesini içermektedir. Söz konusu toplam reaksiyonun potansiyel değeri (-0,89 V) ters reaksiyonun gerçekleşmesini engellemek için uygulanması gereken elektromotor kuvvetini (voltaj) ifade etmektedir. Bu durumu göz önünde bulundurursak, elektrotlar arasında 0,89 V'luk bir potansiyel kuvvet uygulandığında, hücre denge durumunda olacağı için hiçbir tepkime gerçekleşmez. Dolayısıyla, katotta bakır birikimini sağlamak için bu değerden daha yüksek bir potansiyel (voltaj) uygulanması gerekmektedir. Bakır elektro-kazanımında gerekli elektrik potansiyeli, 2 V civarındadır (Tablo 7) (Gilchrist, 1989; Davenport, 2011; Msindo, 2010; Gosh ve Ray, 1991; Habashi, 1999). Bu nedenden dolayı bakır birikimi ve üretimini gerçekleştirmek için yaklaşık 2000 kW-saat/ton Cu büyüklüğünde bir enerji gerekmektedir. Bakır elektro-kazanım Şekil 10'da gösterilmiştir.

Tablo 7. Bakır elektro-kazanımında hücre potansiyeli bileşenleri

| | |
|---|----------|
| Teorik hücre potansiyeli | ~ 0,9 V |
| Oksijen aşırı potansiyeli (anot aşırı potansiyeli) | ~ 0,5 V |
| Bakır aşırı potansiyeli (katot aşırı potansiyeli) | ~ 0,05 V |
| Katot akım yoğunluğunda elektrik direnci | ~ 0,5 V |



Şekil 10. Bakır elektro-kazanımı (URL 3)

Bakır elektroliz prosesi ve genel olarak bu prosesi etkileyen parametreler ile ilgili literatür çalışmaları incelenmiş ve bir sonraki bölümlerde değinilmiştir.

1.4.1.1.1. Katkı Maddeleri ve Safsızlıkların Bakır Elektrolizine Etkisi

Bakır elektrolizinde, piyasa isteklerini karşılayacak bakır üretimi için, katkı maddelerin kullanımı yaygın bir şekilde yıllardan beri devam etmektedir. Katkı maddelerini belirleyen en önemli neden ise, istenilen katot bakır özellikleridir. Ayrıca katkı maddeleri, katot morfolojisini (pürüzlülüğünü) bozmadan akım yoğunluğunun artışına sebep olmaktadır. Katkı maddeleri genellikle seviyelendirme ve parlatma etkin maddesi olarak kullanılmaktadır. Seviyelendirme veya düzleştirici katkı maddelerin kullanımı mikro pürüzlülükleri ortadan kaldırarak genellikle daha düzgün bir katot yüzeyi oluşmasına sebep olmaktadır (Muresan vd., 2000). Diğer taraftan, parlaticı katkı maddeleri katotta biriken tanecik boyutlarını ışığın dalga boyundan daha küçük hale getirerek daha parlak bir yüzey oluşmasına sebep olmaktadır (Loshkarev ve Gorovona, 1998). Bakır elektro-kazanımında en yaygın olarak tutkal kullanılmaktadır (Davenport vd., 2011). Tutkalın bakır elektro-kazanımında uygulanmasının 40 yıllık bir geçmişi vardır. Ayrıca jelatin, tıyoüre, poliakrilamid ve bu katkı maddelerin karışımı da yaygın olarak bakır

elektro-kazanımında uygulanmaktadır. Son yıllarda tiyoürenin sülfür içeriği nedeni ile bakır katot kalitesini olumsuz yönde etkilediği için, yerine yeni organik katkı maddelerinin araştırılması ve kullanımı popüler bir çalışma alanı haline gelmektedir (Muresan, 2000; Davenport vd., 2011).

Co^{2+} ise CoSO_4 olarak elektrolit çözeltilerine kurşun anot korozyonunun önlenmesi için katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Co^{2+} anottaki kurşun oksidasyonu 'nu minimize ederek oksijen oluşumuna katkı sağlamaktadır (Prengman ve Siegmund, 1999). Co^{2+} ilavesi (50-200 mg/L) anot korozyonunu önleyerek çözeltinin kurşun kirlenmesini azaltmaktadır. Ayrıca, hücre potansiyelini azaltarak enerji tüketiminde olumlu bir etki sağlamaktadır (Nikolski ve Nicol, 2008).

Doğal olarak bakır cevheri veya e- atıklardan elde edilen YLÇ'leri belli miktarda demir (1-5 g/L Fe) içermektedir. Demir iyonları YLÇ'lerinde bulunan en önemli safsızlıklardan bir tanesidir. Elektroliz öncesi demir safsızlığından genellikle çöktürme veya solvent ekstraksiyon yöntemi kullanılmaktadır. Genel olarak Fe^{3+} varlığı akım randımanını azaltarak enerji tüketimini artırmaktadır. Demir varlığında akım randımanında gözlenen kayıp, katotta meydana gelen bir yan reaksiyon ile Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ye indirgenmesi ve anotta ise tekrar Fe^{3+} oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır (Davenport vd., 2011; Das ve Krishna, 1996). Fe^{3+} katotta toplanan bakırın tekrar çözünmesine neden olur ve bunun sonucu olarak da akım randımanı düşer.

Klorürün (Cl^-) etkisi ise çeşitli araştırmaların konusu olmuştur. Cl^- ilavesinin (20 mg/L) elektrotlarda polarize etkisi göstererek düşük gerilim sağladığı gösterilmiştir (Ilgar ve Okeefe, 1997). Klorür çok düşük konsantrasyonlarda (max. 17 mg/L), katot üzerinde yoğun, ince taneli, düşük safsızlıkta bakır birikimine yardımcı olur (Davenport vd., 2011). Klorür iyonunun konsantrasyonu Cl_2 gazının oluşmaması için 30 mg/L altında tutulması gerekmektedir. Cl_2 katot yüzeyinin korozyonuna ve katot morfolojisinin bozulmasına sebep olmaktadır (Davenport vd., 2011).

1.4.1.1.2. Akım Yoğunluğunun Bakır Elektrolizine Etkisi

Akım yoğunluğu, bakır elektrolizinde en önemli parametrelerden biridir. Akım yoğunluğu, akım randımanını, katot morfolojisini, tesis kapasitesi (hücre sayısı) ve enerji tüketimini etkilemektedir. Yüksek akım yoğunlukları düşük kalite ve pürüzlü bir katotta sebep olmaktadır. Bakır elektro-kazanımı genel olarak düşük akım yoğunluklarında (max.

430- 450 A/m²) uygulanmaktadır (Ntengwe, 2008; Jergensen, 2009; Msindo, 2010). Fakat son yıllarda yüksek akım yoğunluklarında da (861- 1076 A/m²) bakır elektro-kazanım prosesi üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Ntengwe, 2008; Msindo, 2010). Yüksek akım yoğunluklarında bakır konsantrasyonu, asit konsantrasyonu ve karıştırma devir daim hızı yüksek olmalıdır. Söz konusu bu durumda bakır ve asit konsantrasyon değerleri sırasıyla en düşük 170 ve 200 g/L olmalıdır (Ntengwe, 2008; Msindo, 2010). Ayrıca etkin bir dış soğutma sistemi elektrolit çözeltisinin sıcaklığını kontrol etmek için kullanılmalıdır. Günümüzde birçok elektro-kazanım tesisi düşük akım yoğunluğu ve asit konsantrasyonunda çalışmaktadır. Buna rağmen yüksek akım yoğunlukları üretilen bakır miktarı ve enerji randımanını olumlu derecede etkilemektedir. (Msindo, 2010). Akım yoğunluğunun değişiminde, bakır konsantrasyonu, karıştırma hızı, etkili olmaktadır. Genel olarak kaliteli bir üretim için yaklaşık 200 A/m² akım yoğunluğu kullanılabilir (Gupta ve Mukherjee, 1990; Msindo, 2010). Ayrıca akım randımanı, akım yoğunluğunun artışı, sıcaklığın, karıştırma hızının ve Fe³⁺ azalması ile artmaktadır (Anderson vd., 1973).

Bakırın elektro-kazanım prosesinde, genel olarak bakır elektro-kazanım için uygun sıcaklıklar 30-60°C arasında olduğu ifade edilmektedir (Msindo, 2010).

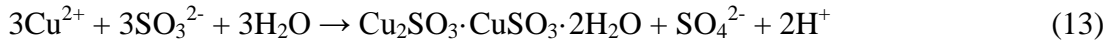
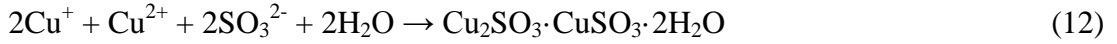
1.4.2. Yüklü Liç Çözeltilerinden Çöktürme ile Bakır Kazanımı

Bakır metali çözünebilir bakır tuzlarından elektrolitik olarak veya sementasyonla üretilmektedir (Jackson, 1986). Sementasyon yöntemi seyreltik (<1 g/L Cu), solvent ekstraksiyon+elektro-kazanım yöntemi ise nispeten zengin (1-5 g/L Cu) çözeltiler için uygundur. Bakır içeriği yüksek çözeltiler (>15 g/L) ise doğrudan elektro-kazanım işlemine tabi tutulabilir (Beukes ve Badenhorst, 2009; Davenport, 2011). Elektrolitik kazanımın aşırı enerji gerektirmesi, işletme ve yatırım maliyetlerinin yüksek olması, anotta asit buharları oluşturması ve çözeltiler saf değilse, katodun düşük kaliteli olması gibi olumsuzlukları içerir. Bu nedenlerden dolayı, geçen 30 yılda çöktürme yöntemleri büyük ilerleme ve gelişim göstermiştir (Habashi, 1998).

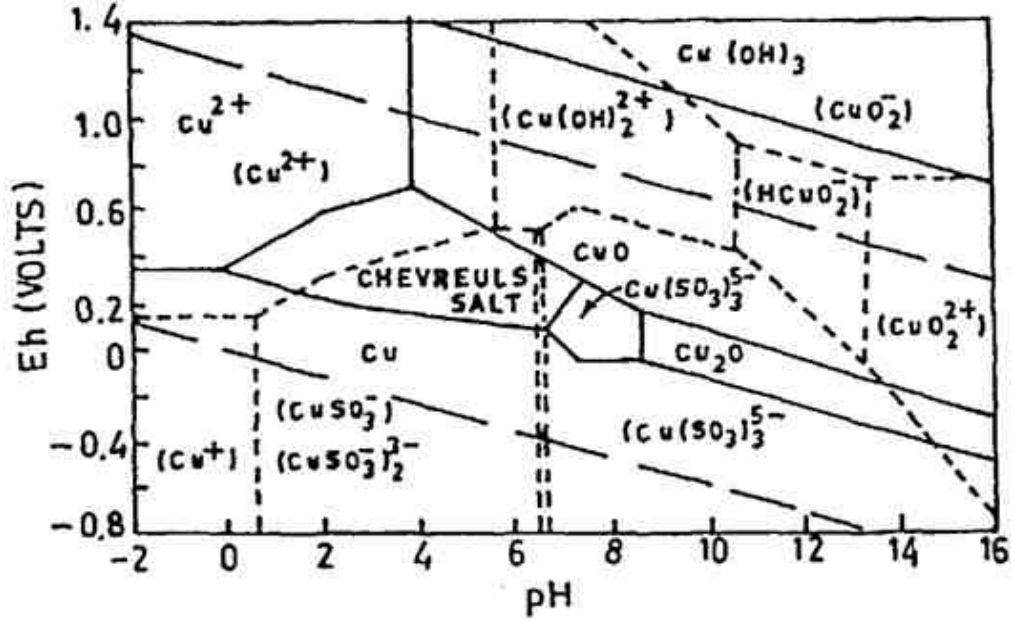
Tuz çözeltilerinden metallerin klasik buharlaştırma (kristalizasyon) yöntemi ile metal tuzu halinde kristallendirilerek çöktürülmesi, yüksek enerji gereksinimi nedeniyle maliyetli bir işlemdir. Bu yönteme alternatif olarak, suyla karışabilen organik çözücüler varlığında metallerin oda sıcaklığında tuz halinde çöktürülmesi sağlanabilir. Organik çözücüler, çözeltideki metal tuzlarının çevresindeki su ligandlarını uzaklaştırarak metallerin tuz

şeklinde çökmesini sağlamaktadır (Weingaertner vd., 1991; Moldovenau ve Demopoulos, 2002). Metal içeriği yüksek sülfat çözeltilerinden nikelin (Moldovenau ve Demopoulos, 2002) ve bakırın (Aktaş, 2011) alkoller kullanılarak sülfat tuzları halinde yüksek verimlerle çöktürülebildiği ortaya konulmuştur. Çöktürme işleminde kullanılan organik çözücüler, buharlaştırma yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda veya vakum distilasyonu ile geri kazanılabilmektedir (Moldovenau ve Demopoulos, 2002).

Sülfat çözeltilerinden bakır (Cu^{2+}), uygun koşullarda ve sülfid iyonu (SO_3^{2-}) varlığında $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bakır sülfid, Chevreul tuzu) olarak çöktürülebilir (Fischmann ve Dixon, 2010). Asidik koşullarda ($\text{pH} < 6$) sülfat ortamına SO_2 ve/veya SO_3^{2-} verildiğinde kuprik bakır (Cu^{2+}) kuprus bakıra (Cu^+) indirgenmekte (Tepkime 11) ve Chevreul tuzu oluşmaktadır (Tepkime 12) (Silva vd., 2000). Net çökme, 13 no'lu Tepkime ile ifade edilmiştir (Fischmann ve Dixon, 2010).



Chevreul tuzu, Cu^+ ve Cu^{2+} türlerini içeren ve yoğun kırmızı renge sahip kristalize bir çökeltidir. Bakırın saf Chevreul tuzu formunda çöktürülebilmesi, kimyasal ve termal kararlılığının yüksek olması (200°C 'ye kadar) gibi özellikleri nedeniyle çeşitli avantajlara sahiptir (Habashi, 1998; Silva vd., 2000). Özellikle son yıllarda, yüksek tenörlü sülfürlü cevherlerin azalması sonucu oksitli bakır cevherleri üzerine araştırmalar artmıştır. Örneğin, yüklü liç çözeltilerini kullanılarak karışık değerlikli bir bakır sülfid olan Chevreul tuzunun ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çöktürülmesi, kararlı yapısından ve yoğun kırmızı renginden dolayı ilgi çekicidir. Aynı zamanda, söz konusu bu kompleks bileşiğin çöktürülmesi hidrometalürjik prosesler için bir anahtar adım oluşturmaktadır (Habashi, 1995). Sülfid (SO_3^{2-}) kaynağı olarak sülfür dioksit ($\text{SO}_{2(g)}$), sülfid tuzları (NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ veya $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) gibi farklı kimyasallar kullanılabilmektedir (Habashi, 1998; Çalban vd., 2006). Chevreul tuzunun $\text{Cu-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde kararlı olduğu bölgeyi gösteren Eh-pH diyagramı Şekil 11'de sunulmuştur.



Şekil 11. Cu-SO₂-H₂O sistemi için Eh-pH diyagramı (Das vd., 2000).

Daha önce yapılan çalışmalarda Chevreul tuzunun çöktürülmesi üzerine, sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve çöktürme süresinin etkileri araştırılmıştır. Söz konusu yapılan bu çalışmada, maksimum bakır çöktürme için bulunan optimum şartlar kısaca: sıcaklık 60°C, pH 3, karıştırma hızı 600 devir/dak. ve çöktürme süresi 12 dak., olarak bulunmuştur. Chevreul tuzunun çöktürülmesi esnasında SO₂ akış hızı ve liç çözeltisi konsantrasyonu sabit tutulmuş olup, değerleri sırasıyla 358 L/saat ve 7,383 g/L Cu olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında çözeltideki bakırın %99,92'si çöktürülmüştür (Çolak vd., 2006; 2009).

Arbiter vd. (1974) Cu²⁺ sülfat çözeltilerinin SO₂ gibi bir indirgeyici ile bakırı elementel bakıra indirgenmeye çalışmışlardır (Çalban vd., 2006). Fakat bu direkt indirgemenin bazı dezavantajları vardır. Üretilen bakırın kalitesi düşüktür, asit çözeltilerini değerlendirmek zordur ve yüksek sıcaklık ve basınç gerektirir. Yine, Parker vd. (1981) bakır sülfatları asetonitril-su ihtiva eden Cu²⁺ sülfat çözeltilerinde çözündürerek Cu⁺ sülfat çözeltilerini oluşturmuşlar ve bakır tozunu üretmişlerdir. Cu²⁺ sülfat çözeltilerinden, farklı reaktifler kullanarak (NH₃, SO₂, NaHSO₃) bakır sülfatlar sentezlenmiş ve ayrıca fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir (Çalban vd., 2009). Ayrıca Yeşilyurt ve Çalban (2002), Cu²⁺ sülfat çözeltilerinden bakır tozu üretmek için bir ara kademeyi teşkil eden Cu⁺ ve Cu²⁺ sülfat (Cu₂SO₃.CuSO₃.2H₂O) üretmenin optimum şartları belirlemiştir.

Çolak vd., (2003) çalışmasında çeşitli ortamlarda bakırın çöktürülmesine ilişkin pek çok çalışma mevcuttur. %4,48 Cu içeren Erzurum-Narman yöresi oksitli bakır cevherinden

%99,78 saf bakır tozu elde edilmiştir. Yüklü liç çözeltilerinden Chevreul tuzunun çöktürülmesine ait şartları belirlemişlerdir. Çözeltilerin 1 litresinden 75 g saf bakır tozu elde edilmiş ve CuSO_4 ve NaHSO_3 arasındaki bir reaksiyonla Chevreul tuzunu sentezlenmiştir.

Çalban vd., (2005, 2006) $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Cu, Fe, Mn ya da Cd) gibi çift sülfidlerin termal bozundurulması, sentezlenmesi ve tanımlanması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu tuzların 473 K'ya kadar termal olarak kararlı oldukları rapor edilmiştir. Diğer bir çalışmada ise Erzurum-Narman yöresinden sağlanan oksitli bakır cevheri NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltilerinde optimum şartlar altında çözüldürülmüştür. Daha sonra liç çözeltilerinden SO_2 gazı geçirilerek Chevreul tuzu çöktürülmüştür.

Yeşilyurt ve Çalban (2002), CuSO_4 çözeltilerinden Na_2SO_3 vasıtasıyla Chevreul tuzu ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) elde edilmesinin optimum şartları belirlenmiştir. Bu çalışmada Chevreul tuzu çöktürmenin optimum şartlar, pH:3, $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Cu}^{+2}$: 1,6, çöktürme sıcaklığı 60°C , karıştırma hızı: 400 devir/dak., çöktürme süresi 20 dak. olarak bulunmuş ve Chevreul tuzunun poli-hedral (çök yüzülü) bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

1.5. Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu tez çalışmasında bakırın, çözeltilerden elektroliz ve çöktürme yöntemleri ile kazanımı araştırılmış ve bu yöntemlerin daha iyi anlaşılması ve yüksek kazanım verimlerine ulaşılması amaçlanmıştır. İlk olarak bakır elektro-kazanımı, sentetik bakır sülfat çözeltisi (sülfürik asit ortamı) ve kişisel bilgisayar devre kartlarından elde edilen YLÇ'si araştırılmıştır. Söz konusu elektroliz testlerinde, çeşitli safsızlıklar ve katkı maddelerinin (organik/inorganik) bakır elektro-kazanımı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Devre kartlarından elde edilen YLÇ'de bulunan safsızlıkların (Co^{2+} , Fe^{3+} , Cl^-) ve organik katkı maddelerinin (jelatin ve tiyoüre) kurşun (Pb) anot üzerindeki korozyon, akım randımanı ve katotta toplanan bakır metalinin yapısı, kalitesi (%Cu içeriği) ve morfolojisi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Daha sonra elektroliz testlerinden ise (YLÇ ve Ti-metal oksit alaşımlı anot) inorganik katkı maddelerin (AMTH) akım randımanı ve katotta toplanan bakır metalinin yapısı, kalitesi (%Cu içeriği) ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın son kısmında, ABDK liçi sonucu elde edilen bakır içeriği yüksek (27-30 g/L Cu^{2+}) YLÇ'den bakırın, elektro-kazanıma alternatif olarak, çöktürülerek kazanılması

araştırılmıştır. Bakır, etanol ile bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum sülfit (Na_2SO_3) ile Chevreul tuzu ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olarak ktrlmřtir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında YLÇ'den bakırın elektro-kazanım ve çöktürme deney analizlerinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 8'de, kullanılan ekipmanlar ise Tablo 9'da sunulmuştur. Söz konusu tüm deneyler laboratuvar ortamında yapılmıştır. Stok ve sentetik bakır çözeltileri distile su ile hazırlanmıştır.

Tablo 8. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar

| Kimyasal Adı | Formül | Üretici |
|--|---|----------------------------|
| Hidrojen Peroksit | H ₂ O ₂ | Merck |
| Bakır (II) Sülfat Penta- Hidrat | CuSO ₄ .5H ₂ O | Merck |
| Sülfürik Asit | H ₂ SO ₄ | Merck |
| Demir (III) Sülfat | Fe ₂ (SO ₄) ₃ .xH ₂ O | Merck |
| Sodyum Klorür | NaCl | Kimetsan |
| Hidroklorik Asit | HCl | Merck |
| Kobalt (II) Sülfat Hepta-Hidrat | CoSO ₄ .7H ₂ O | Hopkin & Williams |
| Tiyöre | CS(NH ₂) ₂ | ETİ işl. temin edilmiştir. |
| Jelatin | - | ETİ işl. temin edilmiştir. |
| Nitrik Asit | HNO ₃ | Merck |
| Amonyum Metatungstate Hidrat | H ₂₆ P ₆ O ₄₀ W ₁₂ .xH ₂ O | Sigma Aldrich |
| Potasyum İyodür | KI | Kimetsan |
| Potasyum Bitartarat | KC ₄ H ₅ O ₆ | Kimetsan |
| Potasyum Hidroksit | KOH | Sigma Aldrich |
| Sodyum Hidroksit | NaOH | Merck |
| Nişasta | - | Kimetsan |
| Asetik Asit | CH ₃ COOH, | Kimetsan |
| Sodyum Tiyosulfat | Na ₂ S ₂ O ₃ | Merck |
| Sodyum Sülfat | Na ₂ SO ₃ | Merck |
| Etanol | C ₂ H ₅ OH | Merck |
| Lityum Karbonat | Li ₂ CO ₃ | Sigma Aldrich |
| Atık Baskı Devre Kartları (ABDK): YLÇ kaynağı olarak kullanılmıştır. | | |

2.1. Elektroliz (Elektro-kazanım) Deneyleri

Elektroliz deneylerinde kullanılan ekipmanlar ve özellikleri Tablo 9'da sunulmuştur. Deneylerde elektroliz hücresi olarak, 250 ve 400 ml'lik beherler kullanılmıştır. Elektroliz deneylerinde katot olarak, silindirik ve levha şeklinde bakır katotlar, anot olarak ise silindirik kurşun ve levha şeklinde karma metal oksit kaplı-Ti anot kullanılmıştır.

Bir dönüştürücü doğru akım kaynağı olarak kullanılmıştır. Ayrıca çözeltiyi düzgün ve karıştırmak için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Tablo 9. Elektroliz deneylerinde kullanılan ekipman ve özellikleri

| Ekipman | Özellikleri |
|----------------------------------|--|
| Elektroliz Hücresi | 250-400 ml'lik Beherler (ISOLAB) |
| Katot | Cu Silindir (Uzunluk: 15 cm, Çap: 8mm) Cu Levha (Uzunluk: 18 cm, Genişlik: 2cm, Kalınlık: 2mm) |
| Anot | Pb Silindir (Uzunluk: 15 cm, Çap: 8mm) Ti-Karma Metal Oksit Levha (Uzunluk: 18 cm, Genişlik: 2cm, Kalınlık: 2mm) |
| Doğru Akım Kaynağı | Hyelec HY3005F (Voltaj: 0-30V; Akım: 0-5 A) |
| Anlık Voltaj Ölçüm cihazı | Cobra 3 Basic Unit |
| Analiz ve Ölçüm Ekipmanları | Atomik Adsorpsiyon Spektrometre (AAS Perkin Elmer AA 400) Leica DM Mikroskop ve DFC Yüksek Çözünürlüklü Kamera SEM- EDS (Ziess) |
| Sıcaklık Kontrolü ve Karıştırıcı | Isıtıcı Su Banyosu ve Manyetik Karıştırıcı |
| Desikatör | Çökeleklerin nem almadan kurutulması amacı ile kullanılmıştır |
| Etüv | Çökeleklerin kurutulması için kullanılmıştır. |

Elektroliz deneylerinde kullanılan sentetik bakır çözeltilerinin (SBC) hazırlanmasında sülfürik asit, bakır sülfat penta- hidrat, bakır klorür di- hidrat, sodyum klorür, Fe^{3+} sülfat, hidro klorik asit, Co^{2+} sülfat hepta-hidrat ve saf su kullanılmıştır. SBC, 1,2 mol/L H_2SO_4 , 20-30-50 g/L Cu^{2+} olarak hazırlanmıştır. Organik maddelerin (tiyoüre ve jelatin) etkisi incelenmesi için elektrolit çözeltisine, her birinden hazırlanmış stok çözelti (3 mg/L tiyoüre, 4 mg/L jelatin) eklenmiştir. İnorganik madde (AMTH) olarak amonyum meta-tungstate hidrat (AMTH) hazırlanan 2 g/L'lik stok çözeltilerden ilave edilmiştir.

Ayrıca bakır elektrolizi deneyleri, atık baskı devre kartlarından (ABDK) elde edilen YLÇ'den oluşan elektrolit çözeltisi kullanılmıştır.

ABDK'lardan elde edilen YLÇ'nin özellikleri Tablo 10'da gösterilmiştir. YLÇ'nin içeriği AAS ve volümetrik titrasyon sonucunda elde edilmiştir.

Tablo 10. ABDK'lerden elde edilen YLÇ'nin içerik ve miktarı

| İçerik | Miktar ve Özellikleri |
|-------------------------|-----------------------|
| Cu^{2+} | 27 g/L |
| Fe | 2,2-2,3 g/L |
| Co | 35 mg/L |
| H_2SO_4 | 1,2 M |
| H_2O_2 | 4,8 M |

YLÇ, %15 a/h katı oranı, 80 °C, 3 saat liç süresi uygulanarak ceketli cam reaktörlerinde hazırlanmıştır.

Tablo 11' de bakır elektro-kazanımı deneyleri için hazırlanan SBC ve YLÇ elektrolit çözeltisi özellikleri ve deney parametreleri kısaca özetlenmiştir.

Tablo 11. Bakır elektrolizi deney parametreleri

| Elektroliz Deneyi Parametreleri | Koşullar | | | |
|------------------------------------|-------------|-----------------------|-----|-----|
| Cu^{2+} (g/L). | 20 | 30 | 50 | |
| H_2SO_4 (mol/L) | 1,2 | | | |
| Co^{2+} (mg/L) | 35 | | | |
| Cl^- (mg/L) | 100 | | | |
| Fe^{3+} (g/L) | 1 | 2,5 | | |
| Jelatin (mg/L) | 3 | | | |
| Tüydüre (mg/L) | 4 | | | |
| Akım yoğunluğu (A/m ²) | 150 | 250 | 300 | |
| Hacim (ml) | 250 | 400 | | |
| Deney süresi (saat) | 20 | | | |
| Sıcaklık (°C) | 17-20 (oda) | 30 | 50 | |
| Karıştırma hızı (devir/dak) | 150 | | | |
| Elektrotlar arası mesafe (cm) | 2,5 | | | |
| AMTH konsantrasyonları (mg/L) | 50 | 100 | 200 | 300 |
| Anot tipi | Pb | Ti- karma metal oksit | | |

Safsızlık, katkı maddeleri ve diğer parametrelerin değerleri ve miktarları YLÇ içeriği esas alınarak ve literatürdeki çalışmalar detaylı olarak incelenerek belirlenmiştir.

Katotta toplanan bakırın içerdiği safsızlıkları belirlemek için katot, 1:1 HNO_3 çözeltisinde belli bir süre çözündürülerek elde edilen bu çözeltiden metal analizleri yapılmıştır. Ayrıca elektrolitten de örnekler alınıp metal ayırıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltiden metal analizlerinde atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) (PerkinElmer AAnalyst 400) kullanılmıştır. Katot üzerinde

toplanan bakırın mikroskopik değerlendirmesi ise dijital kamera ile donatılmış mikroskopla gerçekleştirildi (Leica DM mikroskop ve DFC serisi yüksek çözünürlüklü kamera). Deneyleerde 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 20 saat sonunda 0,1'er ml örnekler alınarak %5 HCl içeren çözeltide seyreltilmiş ve atomik AAS cihazında analizleri gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca elektroliz deneyinden sonra, Pb anot üzerinde oluşan her türlü oksit tabakanın (PbO, PbO₂, PbSO₄) temizliğini yapmak ve tekrar deneylerde kullanımını sağlamak amacıyla, 200 g/L potasyum bitartarat (KC₄H₅O₆), 50 g/L potasyum iyodür (KI), 100 g/L potasyum hidroksit (KOH) içeren 250 ml hacimde bir çözelti hazırlanıp kullanılmıştır (Cifuentes, 2006).

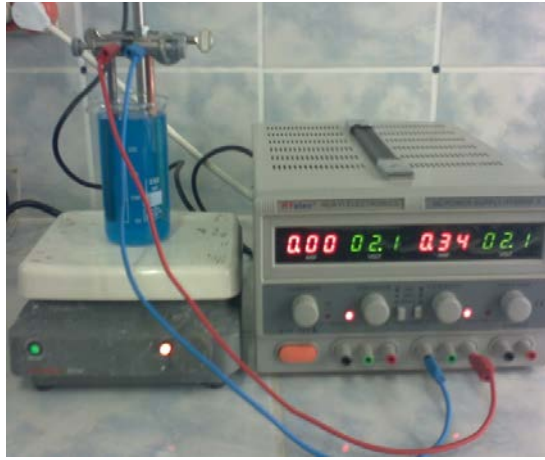
Elektrolit çözeltisinin derişik olması (27-30 g/L Cu²⁺) ve seyreltme işleminin hata payını yükseltmesi nedeni ile bakır analizi için iyodometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Katot kalitesi (katottaki %Cu içeriği), katot ağırlık farkından ve nitrik asit ile yapılan katot çözündürme ve oluşan çözeltiden iyodometrik analizden hesaplanmıştır. Deneyleer sonrasında uygulanan iyodometrik bakır analiz yönteminin kısaca prosedürü aşağıda anlatıldığı gibidir.

Deney sırasında belli aralıklar da (30-60-120-240-480-1200 dak.) bakır elektrolit çözeltisinden 1 ml'lik numuneler alınmıştır. Daha sonra 1:1 amonyum hidroksit ilave edilir. İlave işlemi karıştırılarak yapılmıştır. Bu arada amonyak ilavesinden kaynaklı kompleks oluşmakta ve koyu mavi renkteki çökelti meydana gelmektedir. Bir kaç damla asetik asit çökeltiyi çözmek için ilave edilmiştir. Koyu mavi renkte çökelti kaybolmakta ve açık mavi renkte bir çözelti oluşmaktadır. Yaklaşık 5 ml %10'luk potasyum iyodür (KI) çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti rengi açık maviden kahverengiye dönüşmektedir. Çözelti karıştırılıp çalkalanır ve 1-2 dakika bekletilmiştir. Bunun nedeni ise iyodun tamamen serbest kalmasını sağlamaktır. Elde edilen çözelti saf su ilavesi ile 100 ml'ye tamamlanmış ve daha önceden hazırlanan 0,1 N sodyum tiyosulfat (Na₂S₂O₃) ile titre edilir. Çözeltinin rengi kahverengiden saman sarısına dönene kadar 0,1 N sodyum tiyosulfat çözeltisi ilave edilir. Bir kaç damla (4-5 damla) %1'lik nişasta çözeltisi koyu mavi rengi oluşana kadar ilave edilmiştir. Titrasyon işlemine karıştırma ile birlikte, renk koyu maviden açık maviye dönene kadar devam edilmiştir. Sodyum tiyosulfat çözeltisi damla damla karıştırma ile birlikte ilave edilmiştir. Bu işlem koyu mavi renkli çözeltiden beyaz çökelek oluşana kadar devam edilmiştir. Titre edilen 1ml 0,1 N sodyum tiyosulfat çözeltisi 0,006354 g Cu okunmaktadır.

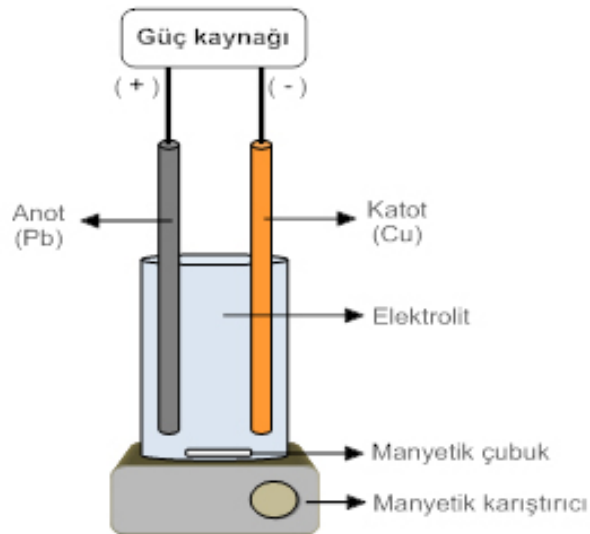
Söz konusu bu yöntemde gerçekleşen temel reaksiyonlar:



Elektroliz deneylerinde kurulan deney düzeneği Şekil 12 ve 13 de gösterilmiştir. Yüklü liç çözeltileri elektroliz deneylerinde kurulan deney düzeneği Şekil 14 ve sıcaklık kontrollü elektroliz deney düzeneği Şekil 15'te gösterilmiştir.



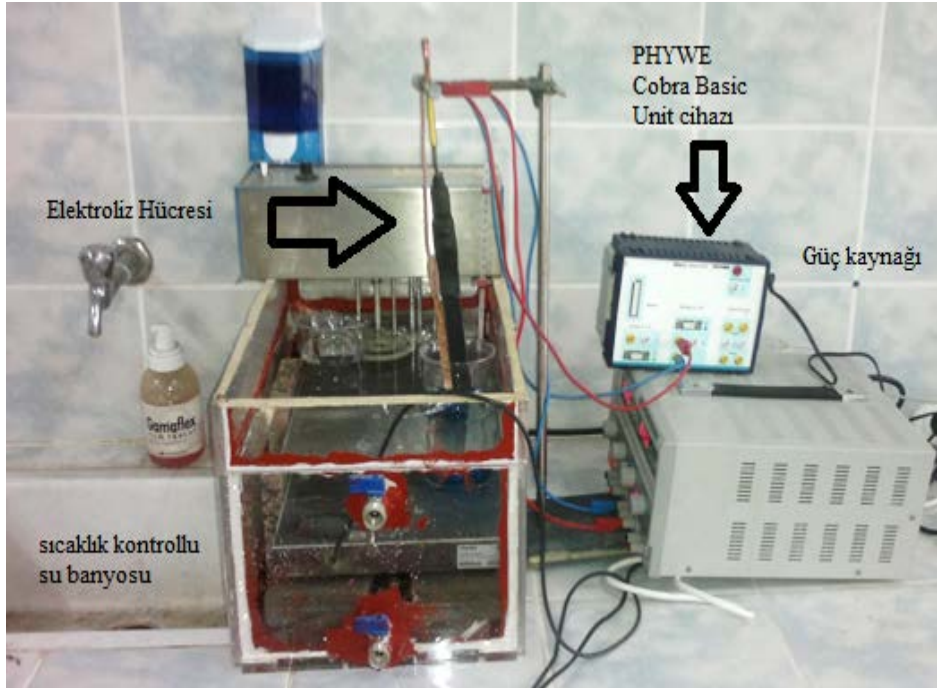
Şekil 12. Sentetik bakır çözeltileri deneylerinde kullanılan deney düzeneği



Şekil 13. Sentetik bakır çözeltileri deneylerinde kullanılan deney düzeneği



Şekil 14. Yükü lü lü çözültisi deneylerinde kullanılan deney düzeneği



Şekil 15. Sıcaklık kontrolü su banyosu ile yapılan yükü lü lü çözültisi deney düzeneği

Deney süresince belirli aralıklarda katot tartılmak suretiyle katotta toplanan metal miktarı belirlenerek (W_d) akım randımanı yüzdeleri hesaplanmıştır. Akım randımanı,

deneysel olarak katotta biriken bakırın teorik olarak birikmesi gereken bakır miktarına oranıdır.

$$\%AK=100.W_d/W_T \quad (16)$$

$$W_T = \frac{M_{Cu} \cdot I \cdot t}{\eta \cdot F} \quad (\text{Habashi, 1999}) \quad (17)$$

Burada;

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

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

I: Uygulanan akım şiddeti (A=C/sn)

t: Süre (sn)

η : Elektron sayısı

F=Faraday sabiti (96500 C)

Ayrıca akım randımanının (%) hesaplanmasının diğer bir yöntemi ise, katotta toplanan gerçek bakır miktarını ve son çözeltide kalan Cu miktarını analiz ederek hesaplamaktır. Akım randımanı (%) olarak son çözeltide kalan Cu miktarını analiz ederek de bulunmaktadır.

Yapılan elektroliz deneylerinde enerji miktarı PHYWE Cobra Basic Unit cihazı tarafından hesaplanan ortalama voltaj (V) ve aşağıdaki denklem esas alınarak hesaplanmıştır.

$$E (\text{enerji})= V.I.t \text{ Watt. Saat} \quad (18)$$

$$P (\text{güç})= V.I (W) \quad (19)$$

I= devreden geçen akım şiddeti (A)

V= ortalama voltaj (V)

t= deney zamanı (s)

Ayrıca katot yüzey pürüzlülüğü Mahr Marsurf PS1 cihazı (Şekil 16) ile 5 ölçümün ortalamasını alarak hesaplanmıştır. Yüzey pürüzlülüğünde kullanılan parametreler aşağıdaki gibidir. Elektrolit çözeltisinin akışından ve katotların levha şeklinin yapısından dolayı katotta ölçülen yüzey pürüzlülüğü sadece tek yüzeyde ölçülmüştür. Pürüzlülük

ölçümünün iki temel değeri Ra ve Rz dir. Bu ölçüm her bir katot yüzeyi için 3 defa tekrarlanmıştır.

Ra: Aritmetik ortalama sapma (μm)

Rz: Yüzeydeki 5 en yüksek ve 5 en alçak noktanın ortalaması (μm) JIS (Japon sanayi standardı).



Şekil 16. Mahr Surf PS1 pürüzlülük ölçer cihazı

Yapılan deneylerde, elektroliz kinetiği ilk 8 saatlik katotta biriken bakır miktarı (g/saat) esas alınarak gerçekleştirilmiştir. İlk 8 saatlik verilerin esas alınmasının temel nedeni elektrolit çözeltisinin bakır miktarının azalması (seyrelmesi) ve dolayısıyla çözelti direncinin değişmesi ve elektroliz kinetiğinin doğrusal davranıştan sapmasıdır. Elektroliz kinetiği aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$\text{Elektroliz kinetiği } \left(\frac{\text{g}}{\text{saat}}\right) = \frac{\left(\text{Başlangıç Cu } \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) - 8.\text{saat Cu } \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)\right) \times \text{Elektrolit hacmi(L)}}{8} \quad (20)$$

2.2. Çöktürme Deneyleri

Atık baskılı devre kartları (ABDK), atıl duruma gelmiş ve depolanmış olarak bulunan atık bilgisayar, monitör, modem vb. elektronik cihazlardan el ve gerekli yardımcı aletler (tornavida, keski vb.) yardımıyla sökülerek ayrıştırılmıştır.

ABDK'ların metal içerikleri yaş kimyasal analiz (kral suyu) sonrası çözeltiden AAS ile belirlenmiştir (Tablo 11-12)

Tablo 12. ABDK'ların metal içeriği(%olarak temel metaller) (Yazıcı vd., 2013).

| Metal | İçerik (%) |
|--------------|-------------------|
| Al | 1,33 |
| Cu | 18,5 |
| Fe | 2,05 |
| Ni | 0,43 |
| Pb | 2,66 |
| Sn | 4,91 |

Tablo 13. ABDK'ların metal içeriği (g/ton olarak değerli ve nadir metaller) (Yazıcı vd., 2013).

| Metal | İçerik (g/ton) |
|--------------|-----------------------|
| Au | 86 |
| Ag | 694 |
| Pd | 97 |

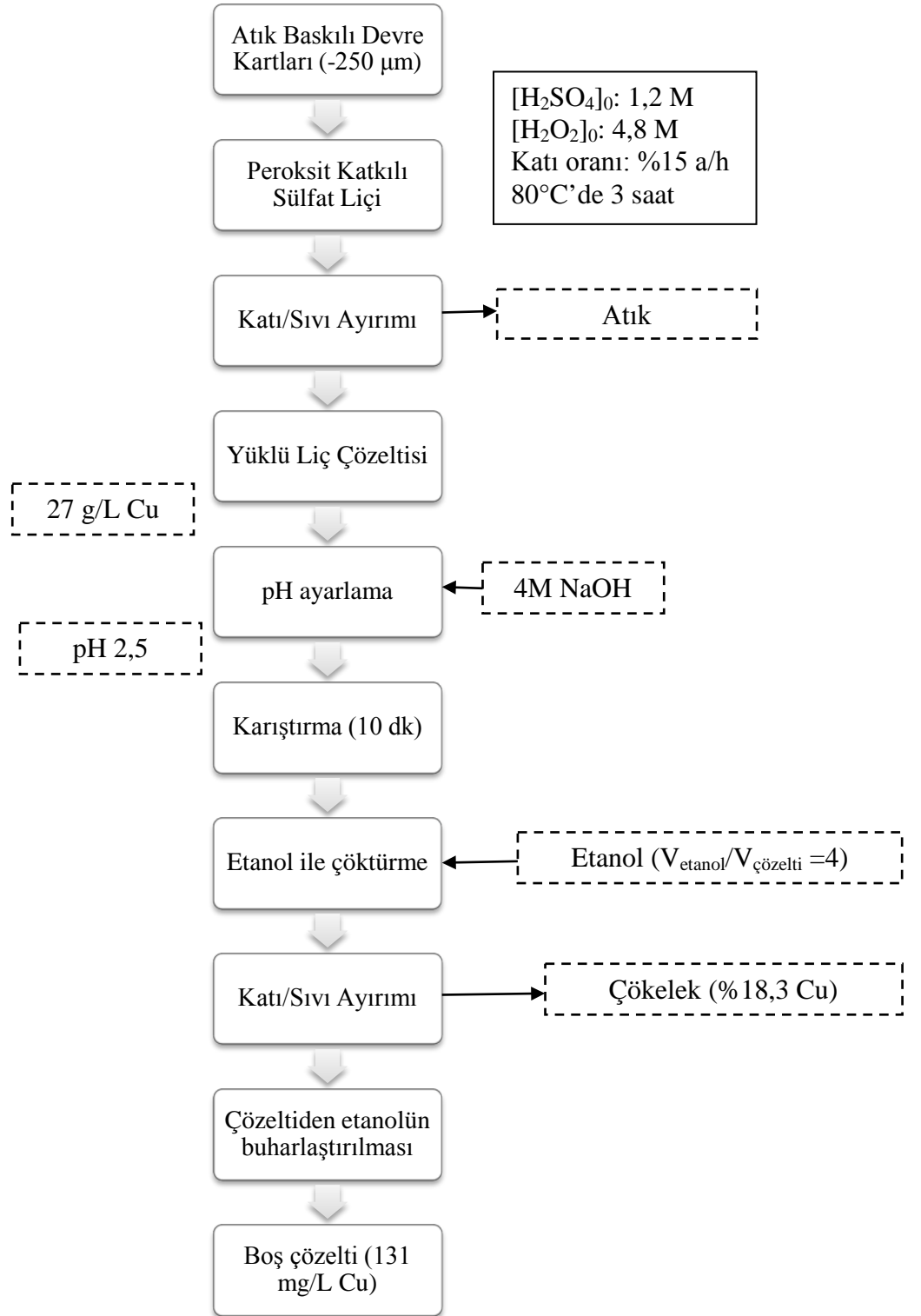
2.2.1. Etanol ile Çöktürme

ABDK'ların fiziksel ön hazırlık (toplama-ayırma-boyut küçültme) ve kimyasal liç işlemleri içeren genel akım şeması şekil 17'de sunulmuştur. ABDK'lardan elde edilen yüklü liç çözeltisi daha sonra etanol ile çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Etanol ile bakırın çöktürüldüğü süreçte izlenen akım şeması Şekil 18'de sunulmuştur. Deneyde, atık bilgisayar baskılı devre kartlarının (-250 μ m) asidik hidrojen peroksit liçi (1,2 M H₂SO₄, 4,8 M H₂O₂, %15 ağırlık/hacim katı oranı, 3 saat, 80 °C) ile elde edilen YLÇ (27 g/L Cu, 2,2 g/L Fe) kullanılmıştır. YLÇ'nin oda sıcaklığına gelmesini takiben bu çözeltiliye 4 M NaOH ilave edilerek pH değeri 2,5'a ayarlanmıştır. Etanol (C₂H₅OH, > %99,8) hacmi çözelti hacminin 4 katı olacak şekilde ($V_{\text{etanol}}/V_{\text{çözelti}}=4$), 100 ml liç çözeltisine ilave edilerek çözelti manyetik karıştırıcı da (150 devir/dak.) 10 dak. süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma süresi sonunda çökelekler filtre edildikten sonra etüvde 40°C'de 2 saat kurutuldu ve ardından desikatörde 12 saat bekletilmiştir. Kurutulan çökelekler, porselen havanda öğütülüp toz haline getirildikten sonra kimyasal analiz, tarayıcı elektron mikroskobu (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD) analizlerinde kullanılmıştır. Berrak çözeltiden etanolü uzaklaştırmak için, çözelti

>100⁰C'de karıştırıldıktan sonra 100 ml hacime tamamlanmıştır. Çözeltilerden AAS ile Cu, Fe, Sn, Pb ve Co analizleri yapılmıştır.



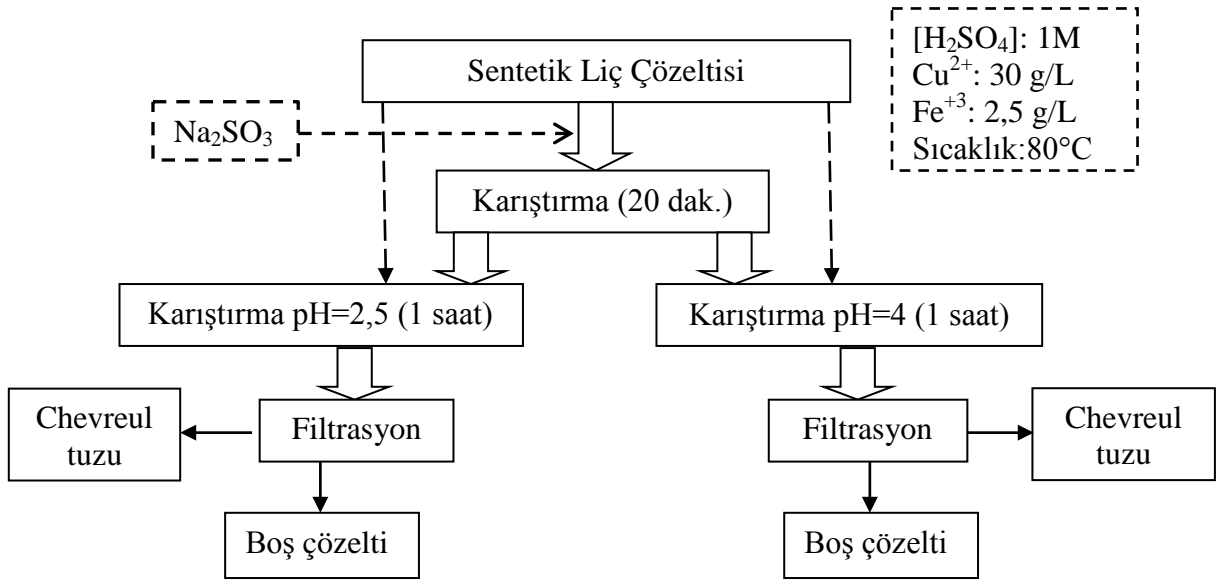
Şekil 17. ABDK'ların ön hazırlık işlemlerini içeren genel akım şema (Yazıcı vd., 2013).



Şekil 18. YLÇ'den bakırın etanol ile çöktürülmesine ait akım şeması (Yazıcı vd., 2013).

2.2.2. Chevrel Tuzu Olarak Çöktürme

Bu testlerde, liç testinden elde edilen YLÇ'nin metal içerikleri göz önüne alınarak sentetik yüklü liç çözeltileri (30 g/L Cu^{2+} , 2,5 g/L Fe^{3+} , 1 M H_2SO_4) hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden sodyum sülfid (Na_2SO_3) ile bakırın Chevrel tuzu olarak çöktürülmesi araştırılmıştır ve uygulanan akım şeması Şekil 19'da sunulmuştur.



Şekil 19. Sentetik liç çözeltisinden bakırın Chevrel tuzu olarak çöktürülmesine ait akım şeması (Yazıcı vd., 2013).

Deneyler 250 ml erlenmeyer flasklar içinde ve 125 ml çözelti hacminde, sıcaklık kontrollü banyo tipi düz çalkalayıcı içinde (140 devir/dak.) gerçekleştirilmiştir. Deneyler süresince flasklar plastik tıplarla kapalı tutulmuştur. Deneyler, liç testlerinin gerçekleştirildiği sıcaklıkta (80°C) yapılmıştır. Çözelti sıcaklığı istenen dereceye ($80 \pm 1^{\circ}\text{C}$) ulaştıktan sonra Na_2SO_3 katı olarak (SO_3/Cu (M)=1-1,6) ilave edilerek 20 dak. karıştırıldı ve ardından Li_2CO_3 (katı) veya NaOH katkısı ile pH değeri 2,5 veya 4'e ayarlanmıştır. Na_2SO_3 ilavesi yapılmayan deneylerde doğrudan pH ayarlaması yapılmıştır. pH ayarlandıktan sonra çözelti 1 saat karıştırılmış ve elde edilen çökelek santrifüj ile (4100 devir/dak.'da 4 dak.) ayrıştırılmıştır. Çökelek, iki kez aynı pH'da hazırlanmış, çözelti ve ardından yine iki kez saf su ile santrifüj edildikten sonra kurutularak (105°C) karakterize (SEM-EDS, XRD) edilmesi sağlanmıştır. Belirli sürelerde alınan örnekler santrifüjden

geçirildikten sonra (4100 devir/dak.'da 4 dak.) berrak kısımdan Cu ve Fe analizleri AAS ile yapılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

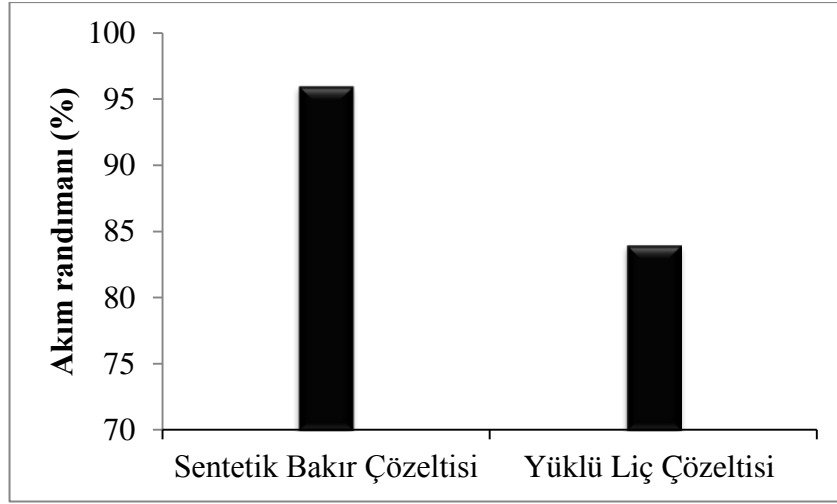
3.1. Yüklü Liç Çözeltilerinden Elektroliz ile Bakır Kazanımı

3.1.1. Ön Testler

Elektroliz deneylerine referans oluşturması için ilk olarak, hiçbir katkı maddesi ve safsızlıklar içermeyen sentetik çözeltilerden bakırın elektrolizi gerçekleştirilmiştir. ABDK'dan elde edilen YLÇ'de bulunan safsızlıkların (Co^{2+} , Fe^{3+} ve Cl^-) etkilerini incelemek için ise, SBC'ye söz konusu iyonlar ilave edilerek etkileri incelenmiştir.

ABDK'dan elde edilen YLÇ'de bulunan safsızlıkların (Co^{2+} , Fe^{3+} ve Cl^-) bir bütün olarak etkilerinin incelenmesi karmaşık olabilmektedir. Örneğin Co^{2+} iyonu, kurşun anot korozyonunun önlenmesinde ve akım randımanında olumlu bir etki gösterirken (Nikoloski ve Nicol, 2008), Fe^{3+} iyonu ise, akım randımanı üzerinde olumsuz bir etki göstermektedir (McKevitt vd., 2009). Bu nedenden dolayı söz konusu safsızlıkların etkileri ayrı bir biçimde incelenmiştir.

ABDK'dan elde edilen YLÇ için elde edilen akım randımanı %84 olarak belirlenmiştir. Bu değer SBC için bulunan akım randımanı ile karşılaştırıldığında, yaklaşık olarak %12 daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 20). Düşük akım randımanı, YLÇ'de bulunan (özellikle Fe^{3+} gibi) safsızlıklardan kaynaklanmaktadır (McKevitt vd., 2009).



Şekil 20. SBC ve YLC liç çözeltilerinden bakırın elektrolizinde akım randımanları

SBC' den elektro-kazanım sürecinde anot yüzeyi üzerinde siyah bir tabaka oluştuğu ve yaklaşık 15. dak.'dan itibaren bu siyah tabakanın küçük parçalar halinde koparak elektrolite karıştığı ve bir kısmının anot yüzeyine tutunduğu gözlenmiştir (Şekil 21). Deney sonunda anot yüzeyindeki bu siyah tabakanın SEM-EDS ile analizi yapılmak suretiyle bunun Pb^{4+} oksit (PbO_2) olduğu belirlenmiştir (Şekil 22). Pb^{4+} oksit (PbO_2) oluşumu, Pb anotların en önemli dezavantajlarından birisidir. YLC' ile yapılan deneyde anot yüzeyinde oluşan PbO_2 tabakasının nispeten daha az oluştuğu ve anottan kopmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 23). Bu durum YLC'nin içerdiği kobalt (Co^{2+}) iyonlarının anot yüzeyindeki PbO_2 tabakasını stabilize etmesine bağlanabilir (Habashi, 1999).

Ayrıca, SBC ve YLC ile yapılan testlerde katotta toplanan metallerin düzgün ve sık bir yapıda olduğu gözlenmiştir.



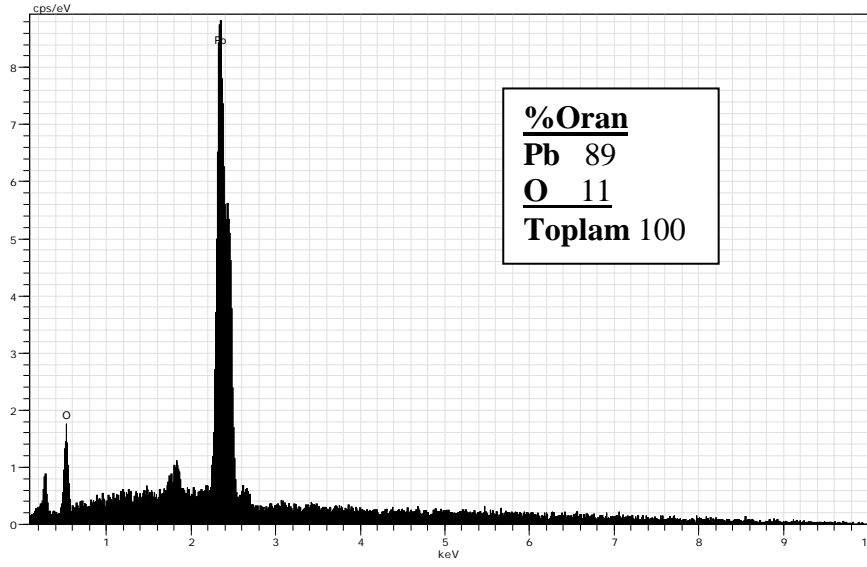
(a)



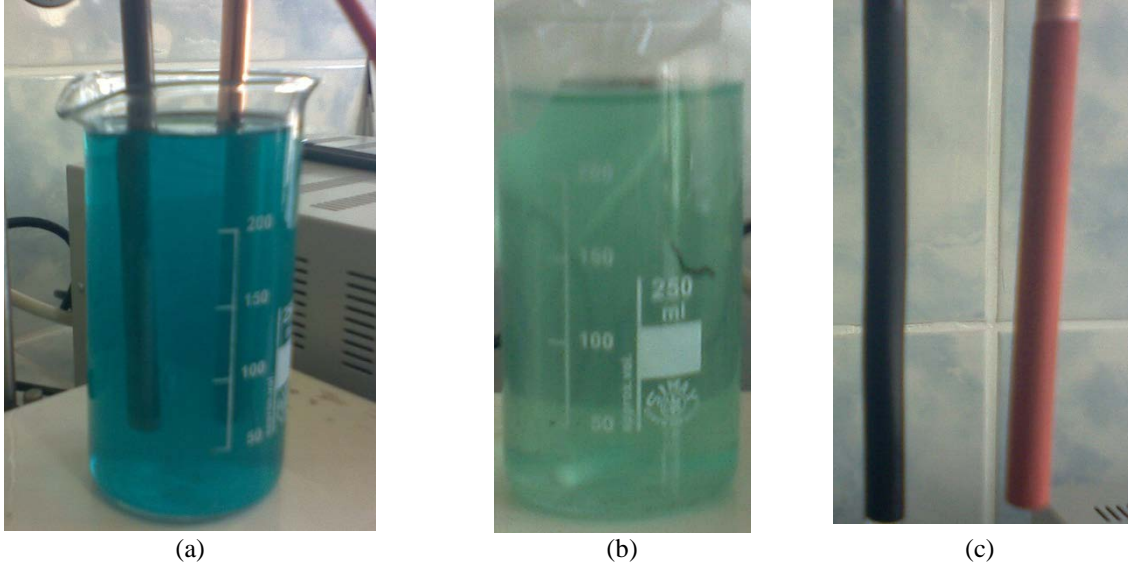
(b)

Anottan
kopan siyah
Pb⁴⁺ oksit
parçaları

Şekil 21. Sentetik çözeltiden elektro-kazanım deneyi (a) deney başlangıcı, (b) deney sonu elektrolit ve anottan kopan siyah parçalar



Şekil 22. Sentetik çözeltiden elektro-kazanımda anot yüzeyinde oluşan siyah tabakanın SEM-EDS analizi



Şekil 23. Yüklü liç çözeltisinden elektro-kazınım deneyi (a) deney başlangıcı, (b) deney sonu elektrolit, (c) deney sonu Pb anot ve Cu katot görünümü

3.1.2. Safsızlıkların Bakır Elektro-kazanımına Etkisi

Bu deneylerde atık devre kartlarından elde edilen yüklü liç çözeltilerinde bulunan önemli safsızlıkların bakırın elektro-kazanımına ve katot bakır kalitesine etkileri irdelenmiştir. Safsızlıkların konsantrasyonu, atık devre kartların ve daha önceki çalışmalarda elde edilen yüklü liç çözeltilerinin içeriğine göre belirlenmiştir.

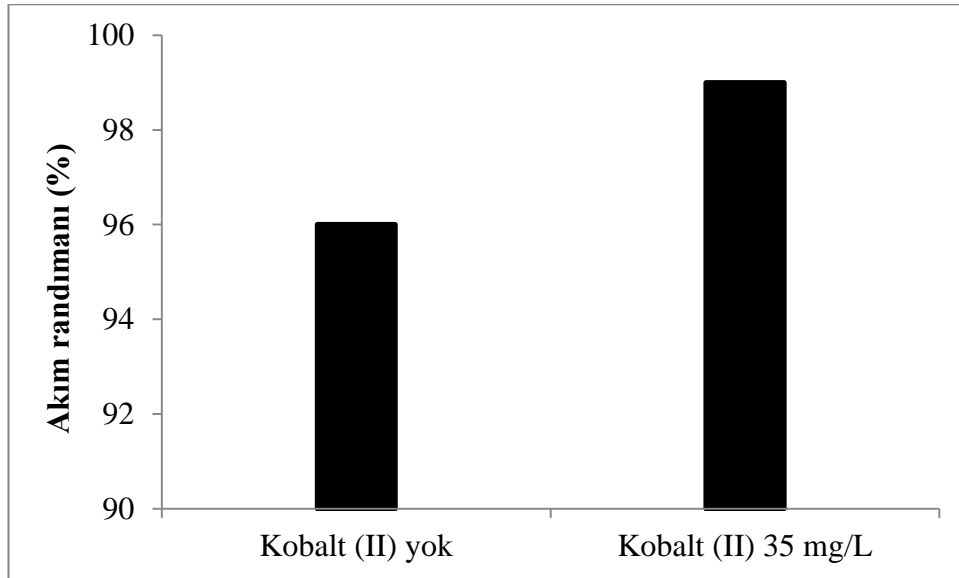
3.1.2.1. Kobalt (Co^{+2}) Konsantrasyon Etkisi

YLÇ'nin 35 mg/L Co^{2+} içerdiği belirlenmiştir. Buna göre sentetik bakır sülfat çözeltisine bu konsantrasyonda Co^{2+} ilave edilerek, bakır elektrokazanımına etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda, eklenen Co miktarı, daha önce yapılan literatür çalışmaları (Rey vd., 1938; Prengaman ve Siegmund, 1999; Nikolski ve Nicol, 2008; Huang vd., 2010, Davenport vd., 2011) incelenerek genel ortalama bir değer olduğu belirlenmiştir. Bu deneylerde, sentetik bakır elektrolit çözeltisi içinde Co^{2+} iyonunun (35 mg/L) varlığı anot potansiyel değerini $\sim 0,1$ V azalttığı belirlendi. Söz konusu bu deneyde Co^{2+} iyonu CoSO_4 çözeltisi şeklinde elektrolite eklenmiştir. Co^{2+} iyonu, katotta biriken metal bakıra pürüzsüz bir yapı kazandırdığı ve anot korozyonunu azalttığı tespit edilmiştir (Şekil 24).



Şekil 24. Co^{2+} varlığında katotta biriken bakır morfolojisi

Söz konusu bu durum daha önce yapılan literatür çalışmaları ile de tamamen uyumlu olarak görünmektedir. Nikolski ve Nicol (2008), Panda vd., (2009), ve Huang vd., (2010), Co^{2+} ilavesinin katotta biriken bakır metalinin morfolojisi üzerinde olumlu etki gösterdiğini saptamışlardır. Diğer bir taraftan, referans deney ile karşılaştırıldığında, Co^{2+} ilave edilen deneylerde hesaplanan akım randımanı değerlerinde artış sağlandığı bulunmuştur (Şekil 25).

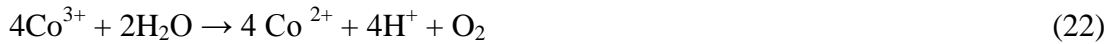


Şekil 25. Kobalt (II)'nin akım randımanına etkisi

Genel olarak Co^{2+} , katotta Pb oksidasyonu yerine O_2 oluşumuna katkı sağlar ve dolayısıyla, Co^{2+} akım randımanını olumlu yönde etkiler. Katotta toplanan bakırın kurşun

(Pb) kirlenmesini en aza indirir ve bu nedenle anot kullanım ömrünü uzatır (Prengaman ve Siegmund, 1999; Msindo, 2010). Diğer bir ifade ile Co^{2+} , anot korozyon hızını ve oksijen potansiyelini azaltır ve dolayısıyla elektroliz hücresinin potansiyelini düşürür ve bu nedenden dolayı enerji tüketimi azalır. Bununla birlikte, kobalt iyonlarının etki mekanizması hala tartışmaların odağındadır ve tam olarak anlaşılammıştır (Nikoloski ve Nicol, 2008).

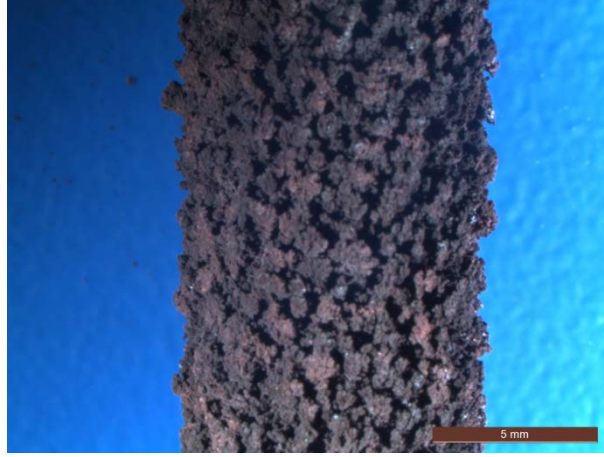
Diğer taraftan, Co^{2+} varlığı ve yokluğuna göre anot potansiyelinde oluşan değişim anotta gerçekleşen reaksiyonları esas alınarak açıklanabilir. Co^{2+} yokluğunda, anot yüzeyinde (PbO_2) yer alan su, yüksek bir aşırı potansiyel ile elektrolize uğrar ve ayrılarak oksijen meydana çıkar. Bu nedenden dolayı anot yüzeyinde yer alan su yüksek bir anot aşırı potansiyelini meydana getirebilmektedir (Panda vd., 2009; Huang vd., 2010). Buna karşın, Co^{2+} varlığında, oluşan CO^{3+} aşağıdaki denklemlerde ifade edildiği gibi suyun oksidasyonuna katkı sağlar ve bu durum anotta daha düşük bir aşırı potansiyel meydana getirir (Panda vd., 2009).



3.1.2.2. Demir (Fe^{3+}) Konsantrasyonun Etkisi

Bakır cevherlerinde bulunan demir (Das ve Krishna, 1996) liç işlemi ile çözünerek (1-5 g/L Fe^{2+} veya Fe^{3+}), bakırın elektro-kazanımındaki en önemli safsızlıklardan birini oluşturmaktadır (Davenport vd., 2011; Tjandrawan ve Nicol, 2013). Benzer şekilde, atık devre kartlarından üretilen yüklü liç çözeltilisinde demir içerir. Elektro-kazanım işlemi öncesinde demiri (ve diğer safsızlıkları) uzaklaştırmak için solvent ekstraksiyon işlemi uygulanabilir.

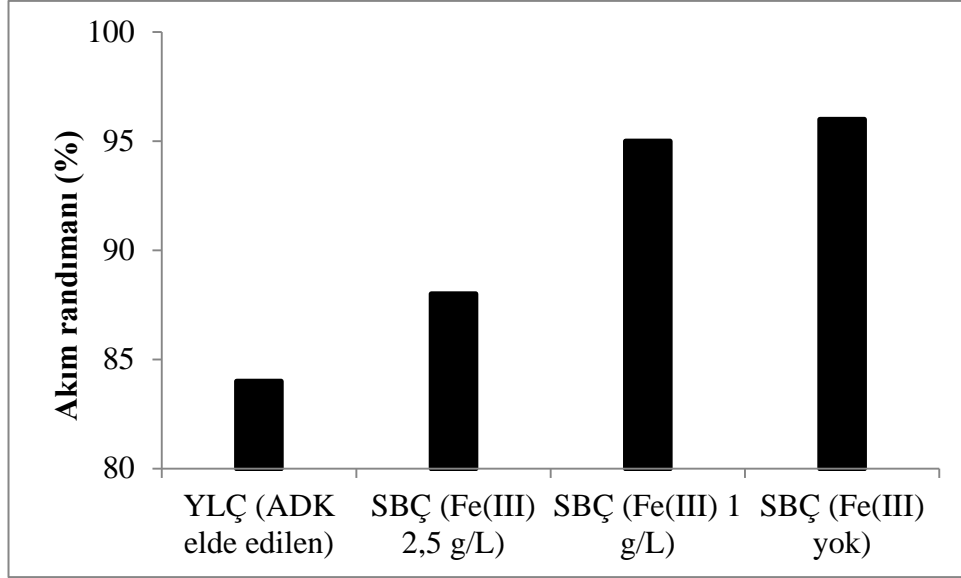
Ayrıca, yapılan deneyler sonucunda, Fe^{3+} 'ün katotta biriken bakırın morfolojisi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu da görülmüştür. Bu etki kolayca mikroskopla ve hatta çıplak gözle bile görülebilir (Şekil 26).



Şekil 26. Fe^{3+} (2,5 g/L) varlığında katot morfolojisi

Şekil 27’de demir konsantrasyonunun (1-2,5 g/L Fe^{3+}) bakırın elektrolizine etkisi görülmektedir. Buna göre, elektrolit çözeltisi içinde demirin (Fe^{3+}) keskin bir şekilde akım randımanını düşürdüğü belirlenmiştir. Düşük konsantrasyonda (1 g/L Fe^{3+}) demirin akım randımanı üzerinde kayda değer bir etki ($\sim\%1$) gözlenmemiştir. Ancak Fe^{3+} konsantrasyonu 1 g/L’den 2,5 g/L değerine arttıkça hücre potansiyelinin 0,1 Volt arttığı ve akım randımanı %93’den %88’e düştüğü tespit edilmiştir. Dolayısı ile Fe^{3+} varlığı enerji tüketimini de arttırmıştır. Buna atık devre kartları YLÇ’lerinde gözlenen düşük akım randımanı büyük ölçüde bu çözeltilerin demir içeriği ile ilişkilendirilebilir.

Daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar bildirilmiştir (Das ve Krishna, 1996; McKevitt ve Dreisinger, 2009). Das ve Krishna (1996) yaptıkları çalışmada Fe^{3+} konsantrasyonu 1 g/L’yi aştığında akım randımanında belirgin bir düşüş olduğunu ve 6 g/L Fe^{3+} de %75 olarak gerçekleştiğini enerji tüketiminin 1850 kW-saat/ton’ dan 2150 kW-saat/ton’a yükseldiğini belirlemişlerdir.



Şekil 27. YLÇ, SBC ve 2,5 g/L Fe^{3+} içeren SBC'den bakırın elektrolizinde elde edilen akım randımanları (YLÇ: 27g/L Cu^{2+} , 2,3 g/L Fe; SBC: 30 g/L Cu^{2+})

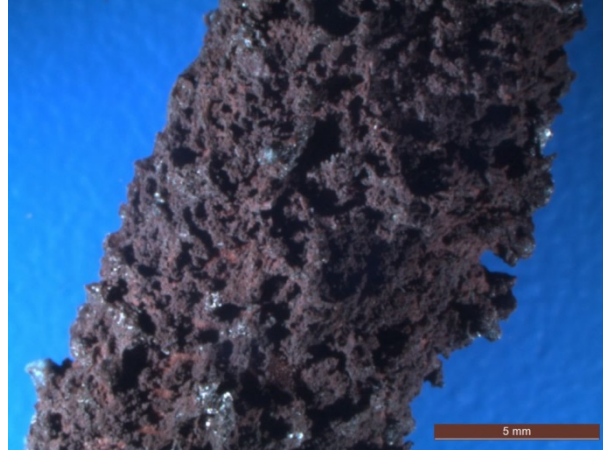
Akım randımanındaki bu kayıp, demirin yer aldığı yan indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinden kaynaklanır. Bu tepkimelerde, katotta Fe^{3+} , Fe^{2+} ye indirgenir, anotta ise tekrar Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e yükseltgenir (Das ve Krishna, 1996; McKevitt ve Dreisinger, 2009; Davenport vd., 2011).

3.1.2.3. Klorür (Cl^-) Konsantrasyonunun Etkisi

Genel olarak, klorür iyonları YLÇ'lerde doğal olarak bulunur. Çok düşük Cl^- konsantrasyonları ($<17 \text{ g/m}^3$ elektrolit) katot üzerinde yoğun, ince taneli, yüksek saflıkta bakır birikimine yardımcı olur (Davenport vd., 2011). Ntengwe vd., (2010) $<300 \text{ mg/L}$ NaCl ($150 \text{ mg/L } Cl^-$) konsantrasyonlarında klorürün katotta biriken bakır morfolojisi üzerinde olumlu bir etkisini gözlemlemiştir. Ayrıca düşük Cl^- konsantrasyonlarında ($\leq 35 \text{ mg/L}$), elektrolitteki gümüş, AgCl halinde çökelir ve böylece daha saf bir elektrolit çözeltisi elde edilir. Fakat yüksek Cl^- konsantrasyonlarında, korozyona neden olan Cl_2 oluşur.

SBC (30 g/L Cu, 1,2 mol/L H_2SO_4) ile yapılan testlerde 100 mg/L Cl^- 'nin ilavesi neticesinde katotta kristalli ve üniform olmayan bir yapı oluştuğu (Cl_2 muhtemel korozyon etkisi nedeniyle) dolayısıyla katotta biriken bakırın morfolojisini olumsuz etkilediği

gözlenmiştir. Ayrıca, Cl^- akım randımanını %4 oranında düşüşe ve bakır katot korozyona neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 28).



Şekil 28. Cl^- (100 mg/L) varlığında katot morfolojisi

3.1.2.4. Organik Katkı Maddelerin (Jelatin ve Tiyöüre) Etkisi

Deneyleerde, saf sentetik sülfat çözelti ortamında bazı organik katkı maddelerinin (jelatin 4 mg/L - tiyöüre 3 mg/L), katot bakır morfolojisi ve akım randımanı üzerine etkileri incelenmiştir. Tiyöüre ve jelatin yaygın olarak bakır elektro-rafinasyon ve elektro-kazanımında düzgün bir katot morfolojisi (seviyelendirme ve parlatma etkin maddesi) elde etmek için kullanılır (Muresan, 2000).

Genel anlamda, jelatin, bakırın katot yüzeyine homojen ve düzgün bir şekilde bağlanmasını sağlar ve ince kristalli sert bir bakır yapısı oluşturur. Tiyöüre ise, jelatinin oluşturduğu yan etkilerini ortadan kaldırır ve katot yüzeyindeki sivri uçları ve çukurları izole eder (Bor, 1989; Arslan ve Arın, 2010).

Tiyöüre ve jelatinin ilavesinin bakırın morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra, akım randımanında %2 artış kaydedilmiştir. Jelatin-tiyöüre ilavesi ile kurşun anotta korozyonu önemli ölçüde azalttığı makraskopik olarak gözlemlenmiştir. Anot korozyonundaki bu azalma, jelatinin anot yüzeyine bağlanarak, yüzeyde daha kararlı bir PbO_2 tabakasının oluşumuna dayandırılmıştır (Cifuentes ve Pino, 2009).

Son yıllarda tiyöüenin, S içeren katkı maddesi, yüksek kalite bakır üretimini engellemesinden dolayı yeni organik katkı maddeleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır

(Yu vd. 2008). Tiyoüre, bakır katot yüzeyinde iki farklı bileşik, Cu_2S ve $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}_2)_4]_2\text{SO}_4$, oluşturmaktadır. Bakır katot yüzeyinde oluşan Cu_2S mikro kristalleri, kompleks iyonların $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}_2)_4]_2\text{SO}_4$, oluşum hızını arttırmaktadır. Ayrıca kompleks iyonlar tarafından oluşan tutkal film tabakasının oluşumunu da olumlu yönde etkilemektedirler. Böylece, katottaki akım randımanını azaltarak homojen ve düzgün bir yüzey oluşmasına neden olmaktadır. Jelatin ise tutkal görevi gören ince bir film oluşturarak bakırın katotta bağlanmasını sağlamaktadır (Yu vd., 2008).

3.1.3. Başlangıç Bakır Konsantrasyonunun Bakır Elektrolizine Etkisi

Bakır elektro-kazanım prosesinde çözeltinin içerdiği bakır konsantrasyonu önemli parametrelerden biridir. Bakır konsantrasyonunun artışı ile akım randımanı ve katot kalitesinin arttığı, anot potansiyelinin ve dolayısıyla enerji tüketiminin düştüğü bildirilmiştir (Ntengwe, 2008; Ntengwe vd., 2010; Das ve Krishna, 1996).

Bu çalışmada bakır konsantrasyonunun (20, 30 ve 50 g/L Cu^{2+}) akım randımanına ve katot özelliklerine etkisi 4 mg/L jelatin ve 3 mg/L tiyoüre varlığında ve oda sıcaklığında araştırılmıştır. Ayrıca ilk 8 saatlik deney verilerinde (sabit akım yoğunluğunda (250 A/m^2) ve oda sıcaklığında) bakır elektrolizi kinetiğinde (bakır katotta saatte biriken bakır miktarı) belirgin bir artış söz konusudur (Tablo 14). Yapılan deneyler sonucunda bakır konsantrasyonunun 20 g/L'den 30 ve 50 g/L'ye artışı elektroliz kinetiğinde %10 ve %14'lük bir artışa sebep olmaktadır.

Farklı akım yoğunluklarının elektroliz kinetiğine etkisi ise ilk 8 saat bakır konsantrasyon verilerine göre Tablo 14'te sunulmuştur.

Ayrıca bakır konsantrasyonunun artışı ile hücre potansiyel farkında ve dolayısıyla enerji tüketiminde %4-5 oranında bir azalma gözlenmiştir (Tablo 14).

Tablo 14. Farklı başlangıç bakır konsantrasyonlarının elektroliz kinetiği ve enerji tüketimine etkisi (250 A/m^2 , $1,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$)

| Konsantrasyon Cu (g/L) | Başlangıç Bakır Miktarı (g/L) | 8. Saat Bakır Miktarı (g/L) | Elektroliz kinetiği (Katotta Biriken Cu (g/saat)) | Enerji Tüketimi (kWh/Kg Cu) |
|---------------------------|--|--------------------------------------|---|--------------------------------|
| 20 | 19,86 | 7,8 | 0,60 | 1,98 |
| 30 | 29,51 | 16,2 | 0,67 | 1,94 |
| 50 | 49,72 | 35,74 | 0,70 | 1,90 |

Ayrıca, sabit akım yoğunluğu (150 A/m^2) ve sıcaklıkta ($18-19^\circ\text{C}$), bakır konsantrasyonunun artışı ile Mahrsurf PS1 cihazı ile ölçülen bakır katot yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir azalma saptanmıştır. Tablo 15’de ölçülen bakır katot yüzey pürüzlülükleri gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan literatür çalışmaları ile uyumluluk göstermektedir.

Tablo 15. Bakır konsantrasyonunun katot morfolojisinde etkisi (150 A/m^2 , $1,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$)

| Cu (g/L) | Ra(μm) | Rz (μm) |
|----------|---------------------|----------------------|
| 20 | 4,05 | 18,91 |
| 30 | 2,30 | 15,92 |
| 50 | 1,70 | 10,01 |

3.1.4. Amonyum Meta Tungstate Hidrat (AMTH) Konsantrasyonun Bakır Elektrolizine Etkisi

POM’lar, 3 boyutlu bir kafes sistemi içinde oksijen atomu ile birbirine bağlı 3 veya daha fazla geçiş metali oksiyonlarından oluşan inorganik molekülleridir. Genel olarak bu malzemelerin yapısı, boyutu ve özellikleri molekül ve oksijen arasında oluşan bileşiğin kimyasal özelliklerine bağlıdır ve genellikle anyonlardan oluşmaktadır. POM’lar genellikle düşük yüzey alanı ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) ve pürüzsüz bir yüzeye ve güçlü bir katalitik özelliğe sahiptirler (Pope, 1983; Moffat, 2001; Vederine ve Millet, 2008). Ayrıca POM’lar katalitik özelliğinden dolayı, kimyasal tepkimelerde elektron alış verişini hızlandırmaktadırlar (Vederine ve Millet, 2008).

Kuvvetli katalitik özelliğinden dolayı POM inorganik katkı maddesi olarak AMTH konsantrasyonunun bakır elektro-kazanım üzerindeki etkisi incelenmiştir.

SBC ile yapılan deneyler, 1,2 M H₂SO₄, 3mg/L tiyoüre, 4 mg/L jelatin varlığı ve oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. İlk olarak yapılan deneylerde SBC ile ve sabit akım yoğunluğunda (150 A/m², SBC: 30 g/L Cu), AMTH konsantrasyonunun akım randımanına etkisi incelenmiştir. AMTH konsantrasyonunun artışı ile (0-50-100-200 mg/L), akım randımanı artmaktadır. Yapılan deneylerde AMTH ilavesi veya konsantrasyonun artmasıyla (0-50-100-200 mg/L), akım randımanı %8 artmıştır (Tablo 16). Bu etkinin en önemli nedeni AMTH maddesinin katalitik özelliği ve bakır elektroliz devresindeki elektron akışını hızlandırmasından kaynaklanabilmektedir.

Diğer bir deney serisinde ise, sabit koşullu SBC'si (30 g/L) ve farklı akım yoğunluklarında (150-250-300 mg/L), AMTH konsantrasyonunun (50-100-200 mg/L), akım randımanına etkisi incelenmiştir. 50 mg/L AMTH konsantrasyonunda, akım yoğunluğunun 150 A/m²'den 250 A/m²'e artışı ile akım randımanını %2 arttırdığını, ancak 100-200 mg/L AMTH konsantrasyonunda, akım yoğunluğunun 250 A/m²'den 300 A/m²'ye artışı, akım randımanı üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı belirlenmiştir (Tablo 16).

AMTH konsantrasyonunun, sabit akım yoğunluğunda (150 A/m²) ve SBC (30 g/L Cu, 1,2 M H₂SO₄, 18-20°C)' de, bakır elektroliz kinetiği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, farklı AMTH konsantrasyonlarında (0-50-100-200 mg/L) yapılan elektroliz deneylerinde, ilk 8 saatlik katotta biriken bakır miktarı esas alınmıştır. AMTH konsantrasyonunun 50- 100- mg/L'ye artışı ile katotta biriken bakır miktarı sırasıyla 0,05-0,06 g/saat artmıştır. Fakat AMTH konsantrasyonunun 100 mg/L'den 200 mg/L'ye artması elektroliz kinetiğinde bir etkiye sebep olmamıştır (Tablo 16).

Farklı akım yoğunluklarında (250-300 A/m²) AMTH konsantrasyonunun bakır elektroliz kinetiğine etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneylerde, 250 A/m² akım yoğunluğu ve SBC (30 g/L Cu, 1,2 M H₂SO₄, oda sıcaklığı)'de, AMTH konsantrasyonunun 50-100 mg/L artışı bakır elektroliz kinetiğinde artışa (katotta biriken bakır artışı 0,04-0,09 g/saat) sebep olmuştur (Tablo 16). Fakat AMTH konsantrasyonunun 200 mg/L'ye artışıyla elektroliz kinetiğinde bir artış söz konusu olmamıştır. Yapılan deneylerde, bakır elektrolizi kinetiğinde en etkili artış AMTH yokluğundan 50 mg/L'ye artması ile gerçekleşmektedir. Buna karşın yüksek AMTH konsantrasyonlarında (100-200 mg/L) elektroliz kinetiğinde

belirgin bir artış söz konusu değildir. Bu durumda bakır elektroliz kinetiğini olumlu yönde etkileyen optimum AMTH konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir.

Tablo 16. Farklı akım yoğunluklarında ve AMTH konsantrasyonlarının akım randımanına ve elektroliz kinetiğine etkisi (SBÇ:30 g/L Cu)

| AMTH (mg/L) | Akım randımanı (%) | | | Bakır elektroliz kinetiği (g/saat Cu) | | |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|-------------------------|-------------------------|
| | 150 A/m ² | 250 A/m ² | 300 A/m ² | 150 A/m ² | 250 A/m ² | 300 A/m ² |
| 0 | 91 | 93 | 94 | 0,39 | 0,67 | 0,81 |
| 50 | 94 | 96 | 96 | 0,43 | 0,71 | 0,87 |
| 100 | 96 | 96 | 98 | 0,44 | 0,75 | 0,88 |
| 200 | 98 | 98 | 99 | 0,44 | 0,75 | 0,90 |

Yapılan testlerde, farklı Cu başlangıç konsantrasyonlarında (20-30-50 g/L Cu, Tiyoüre 3 mg/L, Jelatin 4 mg/L), sabit akım yoğunluğu (250 A/m²) ve oda sıcaklığında, AMTH konsantrasyonunun bakır elektrolizine etkisi incelenmiştir. İlk deneyde, 50 g/L Cu konsantrasyonu ve sabit akım yoğunluğunda (250 A/m²), AMTH konsantrasyonunun bakır elektroliz kinetiği üzerindeki etkisi incelenmiştir. AMTH konsantrasyonunun artışı ile (0-100 mg/L) katotta toplanan bakır miktarı 0,08 g/saat (~ %9) artmıştır. 30 g/L bakır konsantrasyonunda yapılan deneyde ise AMTH konsantrasyonunun (0-100 mg/L) artışı ile bakır elektroliz kinetiğinde (katotta toplanan bakır miktarı) 0,07 g/saat (~ %9) oranında artış gözlemlenmiştir. Daha sonra, bütün deney koşulları aynı kalarak, düşük bakır konsantrasyonu (20 g/L Cu) denenmiştir. Yapılan testte, 100 mg/L AMTH ilavesinin bakır elektroliz kinetiğinde 0,02 g/saat oranında bir artış (~ %3) söz konusudur (Tablo 17).

Tablo 17. Farklı bakır konsantrasyonlarında AMTH ilavesinin (0-100 mg/L), bakır elektroliz kinetiğine etkisi (250 A/m²)

| Bakır konsantrasyonu (g/L) | Elektroliz kinetiği (g/saat Cu) | |
|----------------------------|---------------------------------|--------------------|
| | AMTH (yok) | AMTH (100 mg/L) |
| 20 | 0,60 | 0,62 |
| 30 | 0,67 | 0,75 |
| 50 | 0,70 | 0,78 |

AMTH ilavesinin (200-300 mg/L), katotta toplanan bakır kalitesi (%Cu miktarı) üzerindeki etkisini incelemek için SBÇ'ye, EDS analizi vesilesi ile bakır katot yüzeyinde

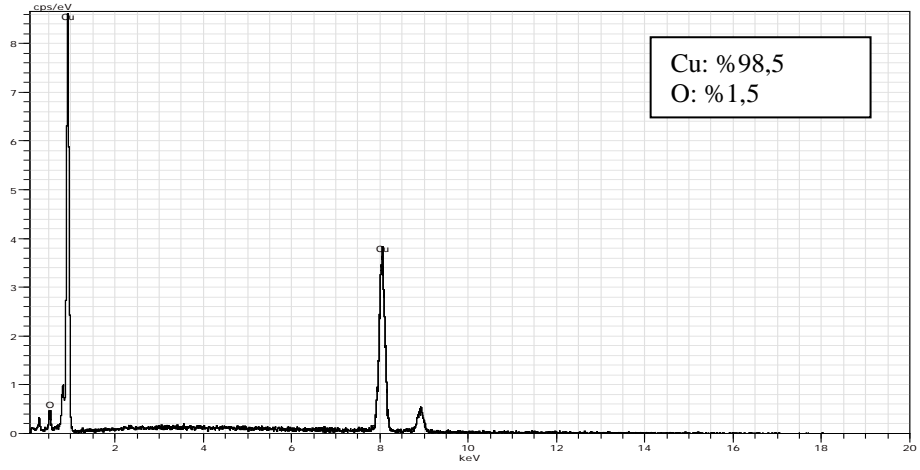
W ve eser miktarda Mo gözlemlendi. Ayrıca, EDS analizi sonucunda katottaki bakır miktarının belirgin bir biçimde azaldığı görülmüştür (%92-94 Cu- %6-7 O ve geri kalan W Mo) (Şekil 29-30-31).

Ayrıca nitrik asit ile çözündürme ve volümetrik titrasyon analizleri sonucunda ise bakır oranı %98,8 (200 mg/L AMTH) olarak belirlenmiştir. Yapılan deneylerde, sabit akım yoğunlukları (150-250 A/m²) ve bakır konsantrasyonlarında (30-50 g/L Cu), AMTH ilavesinin (50-100-200 mg/L), bakır katot kalitesini (%Cu) ve pürüzlülüğünü olumsuz yönde etkilediği saptanmıştır (Tablo 18). AMTH varlığı katot kalitesini (katotun %Cu oranını) önemli ölçüde azaltmıştır. Bunun durumun sebebi AMTH katalitik özelliğinin bakırın oksitlenmesini sağladığı (O₂ oranının artışı) düşünülmektedir.

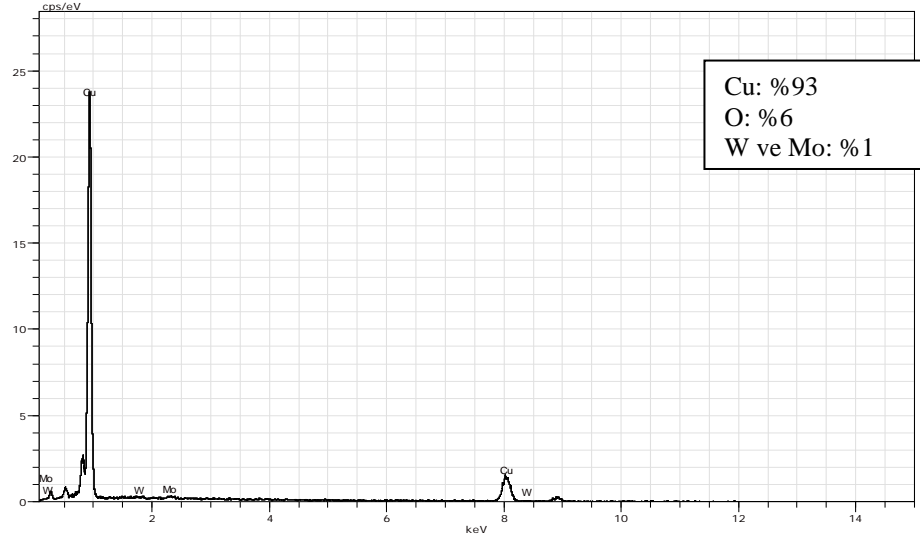
Tablo 18. Farklı bakır konsantrasyonlarında AMTH ilavesinin katot kalitesi ve pürüzlülüğüne etkisi (150 A/m², SBC: 30-50 g/L Cu, 1,2 M H₂SO₄)

| AMTH (mg/L) | Katot Kalitesi (%Cu) | | Katot pürüzlülüğü (morfoloji) | | | |
|-------------|----------------------|---------------------|-------------------------------|------------|-------------------|------------|
| | SBC 30 g/L Cu | SBC 50 g/L Cu | SBC: 30 g/L Cu | | SBC: 50 g/L Cu | |
| | | | Ra (µm) | Rz (µm) | Ra (µm) | Rz (µm) |
| 0 | 99,6 | 99,8 | 2,30 | 15,92 | 1,70 | 10,01 |
| 50 | 99,2 | 99,3 | 11,38 | 60,33 | 3,39 | 21,46 |
| 100 | 99 | 99,2 | 14,13 | 75,35 | 7,11 | 33,63 |
| 200 | 98,8 | 99,2 | 15,71 | 95,7 | 17,65 | 150,14 |

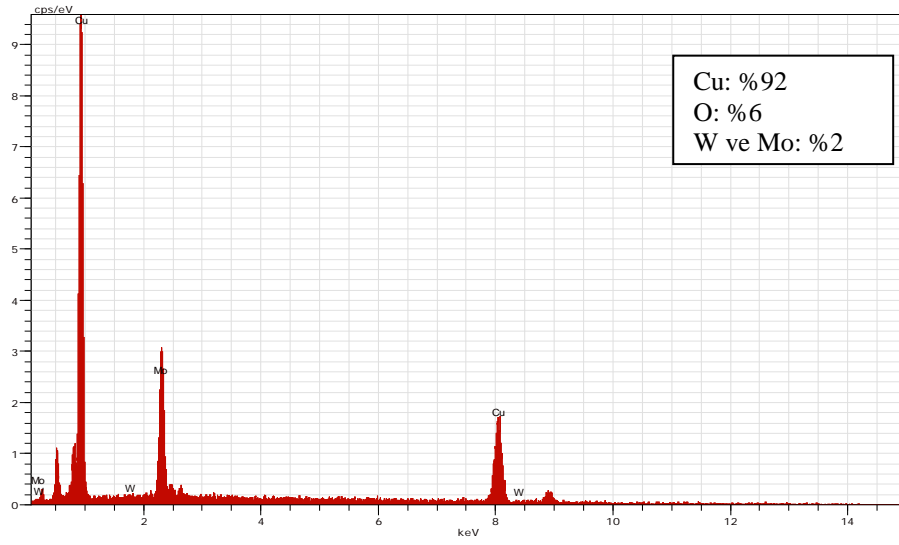
AMTH konsantrasyonunun (50-100-200 mg/L), bakır katot morfolojisi üzerindeki etkisi SEM cihazı ile görüntülenmiştir. Söz konusu SEM analizlerinde 100 ve 200 mg/L AMTH konsantrasyonlarında bakır katotta istenmeyen dendritik yapı gözlemlenmiştir. (Şekil 32-33). Diğer taraftan, söz konusu SEM analizlerinde, düşük AMTH konsantrasyonunda (50 mg/L) istenen yumrulu bir yapı göze çarpmaktadır (Şekil 34). Buna göre, yüksek AMTH konsantrasyonları (100-200 mg/L), bakır katot morfolojisini olumsuz yönde (dendritik yapı) etkilediği sonucuna varılmıştır.



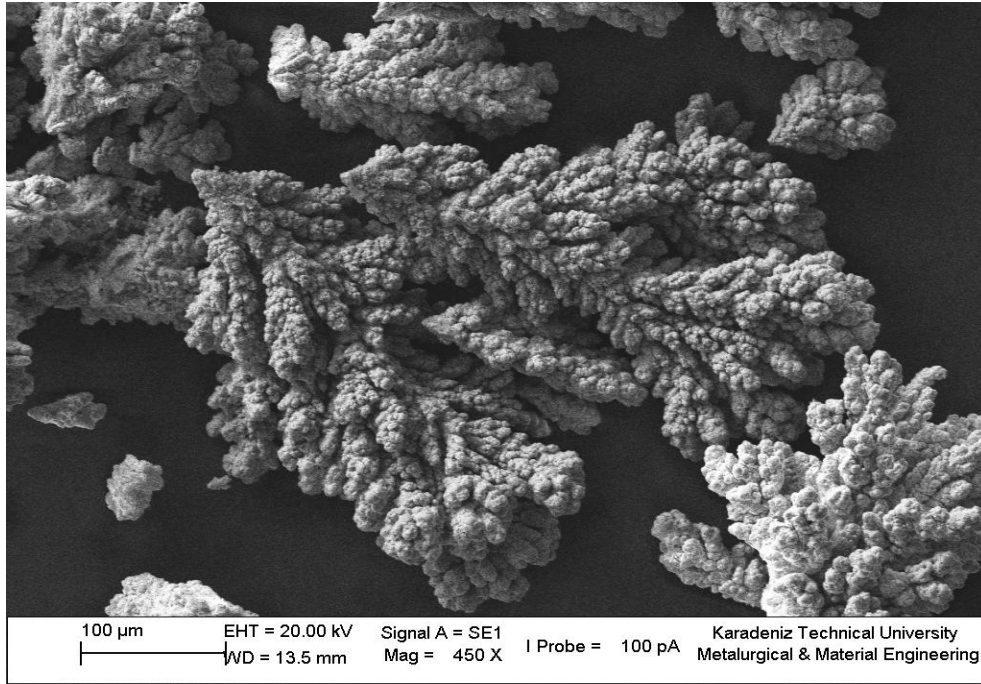
Şekil 29. Referans çözelti EDS profili (30 g/L Cu)



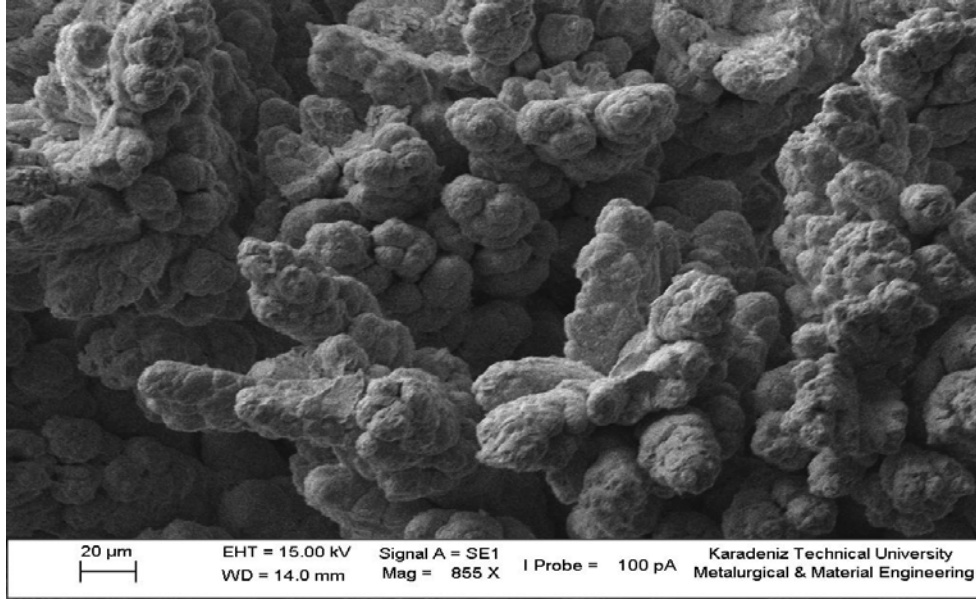
Şekil 30. 200 mg/L AMTH ilavesinde EDS profili (30 g/L Cu)



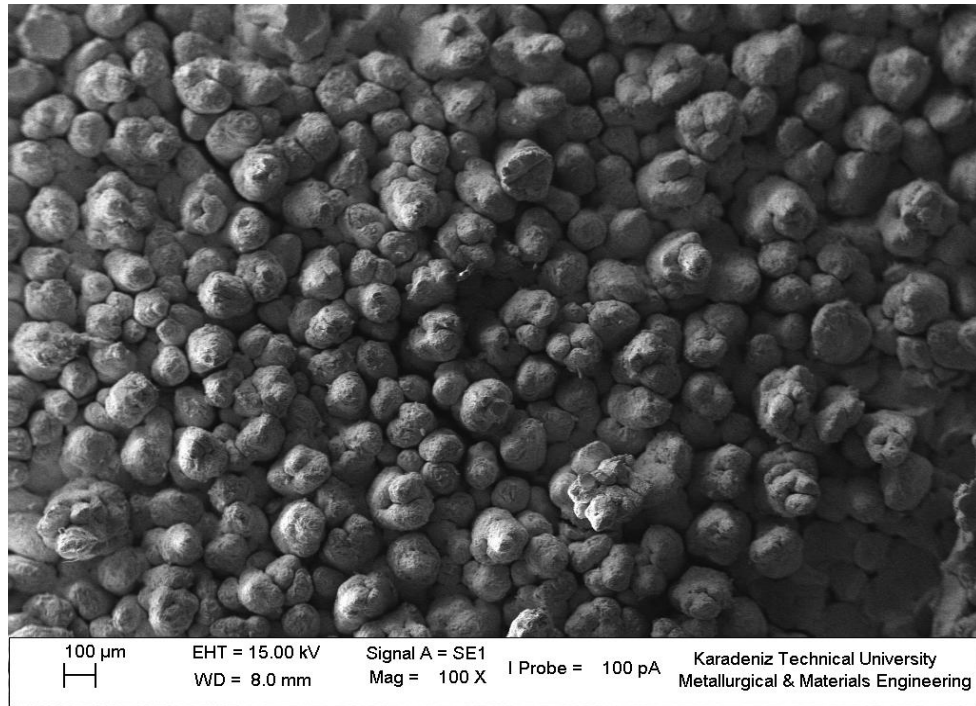
Şekil 31. 300 mg/L AMTH ilavesinde EDS profili (30 g/L Cu)



Şekil 32. 100 mg/L AMTH ilavesinde (SBÇ: 30 g/L Cu) SEM görüntüsü



Şekil 33. 200 mg/L AMTH ilavesinde SEM görüntüsü (SBÇ: 30 g/L)



Şekil 34. 50 mg/L AMTH ilavesinde SEM görüntüsü (SBÇ: 50 g/L Cu)

Sabit akım yoğunluğu (250 A/m^2) ve SBÇ'de (30 g/L Cu) yapılan elektroliz deneylerinde ilk 8 saat verilerine göre, AMTH ilavesi (50-100-200 mg/L) hücre potansiyelini ve dolayısıyla enerji tüketimini sırasıyla 0,06-0,10-0,15 kW-saat/Kg Cu oranında azaltmıştır (Tablo 19). Diğer taraftan sabit akım yoğunluğunda (250 A/m^2) ve e-

atıklardan elde edilen YLÇ'de (27 g/L Cu, 1,2 M H₂SO₄, 4,8 M H₂O₂), AMTH ilavesi (50-100 mg/L) enerji tüketimini sadece 0,02 kW-saat/Kg Cu oranında azaltmıştır (Tablo 19).

Tablo 19. Sabit akım yoğunluğunda AMTH konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi (250 A/m² ve SBC: 30 g/L Cu, YLÇ: 27 g/L)

| AMTH (mg/L) | kW-saat/Kg Cu | |
|-------------|----------------|----------------|
| | SBC: 30 g/L Cu | YLÇ .27 g/L Cu |
| 0 | 1,94 | 2,05 |
| 50 | 1,88 | 2,03 |
| 100 | 1,84 | 2,03 |
| 200 | 1,79 | 2,03 |

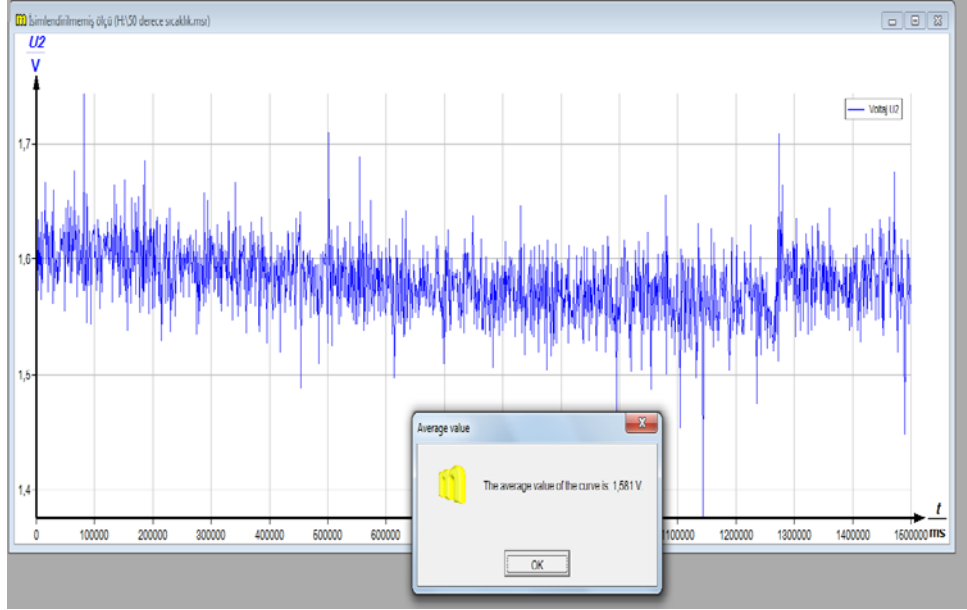
3.1.5. Bakır Elektrolizine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, her kimyasal tepkimede olduğu gibi bakır elektro-kazanım prosesinde de önemli parametrelerden biridir. Daha önce yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklığın akım yoğunluğunun artmasına sebep olduğu vurgulanmıştır (Ntengwe vd., 2010). Ayrıca sıcaklığın katot bakır kalitesini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir (Cooper, 1985; Ntengwe, 2008; Ntengwe vd., 2010).

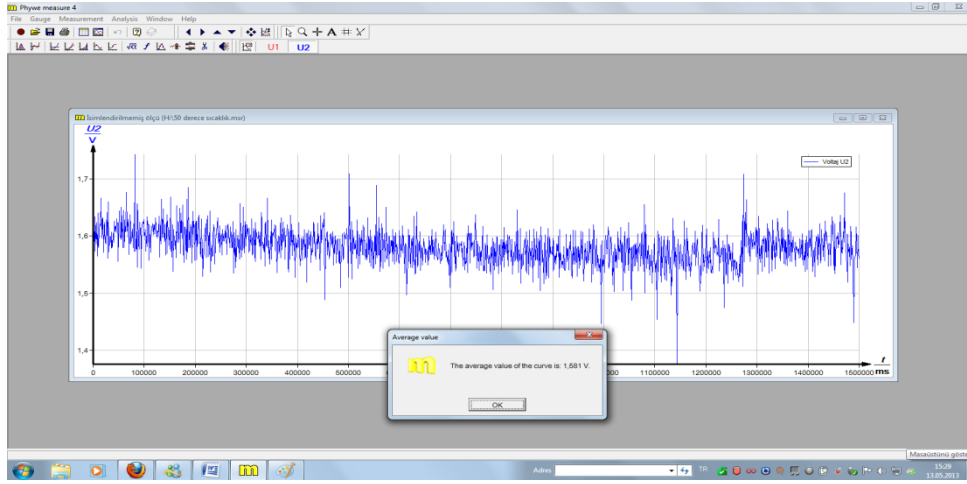
Tez kapsamında yapılan deneylerde, sabit Cu konsantrasyonu ve akım yoğunluğunda (30 g/L Cu, 250 A/m²) sıcaklığın bakır elektroliz kinetiği ve akım randımanı üzerinde olumlu etkisi incelenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artması ile (30°C'dan 50°C'ye) hücre potansiyelinin yaklaşık olarak 0,09 V oranında azaldığı (enerji tüketiminde %10 azalma) gözlenmiştir (Tablo 20). Yapılan çalışmalarda, sıcaklığın en önemli etkisinin hücre potansiyelini azaltarak enerji tüketimi azaltması olarak saptanmıştır. Şekil 35 -36'da PHYWE measure programından hesaplanan ortalama voltaj değerleri gösterilmiştir.

Tablo 20. Sıcaklığın bakır elektroliz kinetiğine, akım randımanına ve enerji tüketimine etkisi (30 g/L Cu, 250 A/m², Tiyöre 3 mg/L, Jelatin 4 mg/L)

| Sıcaklık (°C) | Enerji Tüketimi (kWh/Kg Cu) | Elektroliz kinetiği (g/saat Cu) | Akım randımanı (%) |
|---------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------|
| 20 | 1,94 | 0,67 | 96 |
| 30 | 1,86 | 0,69 | 97 |
| 50 | 1,69 | 0,71 | 98 |



Şekil 35. PHYWE cihazı ve measure programından hesaplanan ortalama voltaj grafiğinin bir bölümü (Cu: 30 g/L; H₂SO₄: 1,2 M; 30 °C)



Şekil 36. PHYWE measure programından hesaplanan ortalama voltaj grafiği (SBC: Cu 30 g/L; H₂SO₄; 1,2 M; 30 °C)

3.1.6. Bakır Elektrolizi Genel Deney Sonuçları

Bakır elektroliz (elektro-kazanım) deney sonuçları özet olarak Tablo 21 ve Tablo 22'de sunulmuştur.

Tablo 21. Katkı maddeleri (AMTH dışında) ve YLÇ bakır elektrolizi üzerindeki etkisi (SBC: 30 g/L Cu, 1,2 M H₂SO₄, oda sıcaklığı)

| Katkı maddeleri | Co ⁺² (SBC) | Cl ⁻ (SBC) | Fe ³⁺ (SBC) | Fe ³⁺ (SBC) | Jelatin – Tiyöüre (SBC) | YLÇ |
|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|---|
| Akım randımanı (%) | 99 | 94 | 95 | 88 | 99 | 84 |
| Morfoloji (makroskopik gözlem) | Pürüzsüz, parlak | Pürüzlü, iri | Pürüzlü, iri | Pürüzlü, iri | Pürüzsüz, parlak | Pürüzsüz, parlak |
| Katkı maddelerinin miktarı (mg/L) | 35 | 100 | 1000 | 2500 | 4 (jelatin) 3(tiyöüre) | Çok miktarında farklı safsızlıklar |
| Anot tipi | Pb | Pb | Pb | Pb | Pb | Pb- Ti- karma metal oksit |

Tablo 22. Cu, AMTH konsantrasyonu ve sıcaklığın bakır elektrolizi üzerindeki etkisi (jelatin-tiyöüre (4-3 mg/L), Anot tipi: Ti- karma metal oksit: +: olumlu etki, - : olumsuz etki, 0: herhangi belirgin ve önemli bir etkisi belirlenmemiştir)

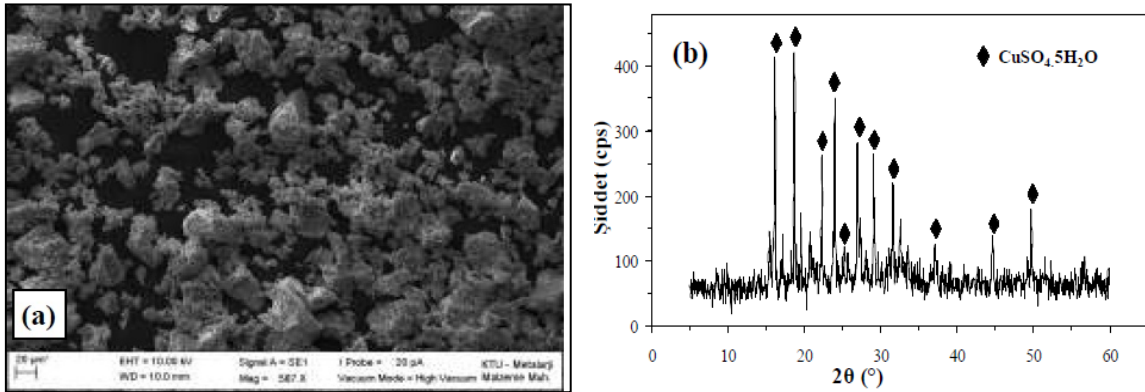
| | AMTH miktarları (mg/L) | Akım randımanı | Morfoloji (makroskopik gözlem, pürüzlülük) | Enerji tüketimi | Katot kalitesi |
|------------------|------------------------------|-------------------|---|--------------------|-------------------|
| | 0 | Referans | Pürüzsüz parlak yumrulu yapı | Referans | Referans |
| | 50 | + | Pürüzlü, dendritik yapı | + | - |
| | 100 | + | Pürüzlü, dendritik yapı | + | - |
| | 200 | + | Pürüzlü, dendritik yapı | + | - |
| | 300 | | Pürüzlü, dendritik yapı | + | - |
| Sıcaklık (°C) | 20 (oda sıcaklığı) | Referans | Pürüzsüz parlak yumrulu yapı | Referans | Referans |
| | 30 | + | Pürüzsüz parlak yumrulu yapı | + | 0 |
| | 50 | + | Pürüzsüz parlak yumrulu yapı | + | 0 |
| Cu (mg/L) | 20 | - | | - | 0 |
| | 30 | Referans | Pürüzsüz parlak yumrulu yapı | Referans | Referans |
| | 50 | + | Pürüzsüz parlak yumrulu yapı | + | 0 |

3.2. Yüklü Liç Çözeltilerinden Çöktürme Yöntemi İle Bakır Kazanımı

3.2.1. Etanol ile Çöktürme

Yapılan sülfürik asit+hidrojen peroksit liçi testlerinde bakır konsantrasyonu yüksek (~20 g/L Cu) yüklü liç çözeltileri elde edilebilmektedir. Aktaş (2011) yaptığı çalışmada özellikle yüksek bakır içeriğine (> 20 g/L Cu) sahip çözeltilerden bakırın etanol (C₂H₅OH) ile uygun pH'larda (> pH 2) yüksek verimle (> %90) bakır sülfat (CuSO₄) halinde çöktürülebildiğini ortaya koymuştur. Etanol, çözeltideki bakır sülfat nötr komplekslerinin çevresindeki su ligandlarını uzaklaştırarak bakırın sülfat tuzu şeklinde çökmesini sağlamaktadır (Aktaş 2011). Bu tez çalışmasında, sülfat ortamında yapılan liç testlerinde üretilen yüklü liç çözeltilerinden bakırın etanol ile çöktürülmesi alternatif bir yöntem olarak çalışılmıştır.

Deneyde, asidik peroksit liçi ile elde edilen YLÇ'den (27 g/L Cu²⁺) bakır, %99,9 verim ile çöktürülmüştür. Çökelelerde Fe, Al ve Na gibi bazı safsızlıkların da varlığı SEM-XRD analizi (Şekil 37) ile belirlenmiştir.



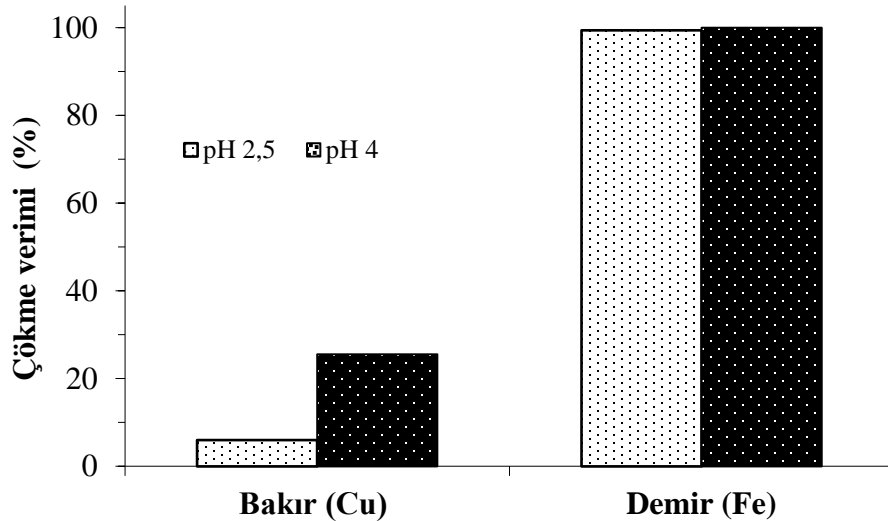
Şekil 37. Çökeleklerin (a) SEM analizi ve (b) XRD profili

XRD analizi (Şekil 37b) çökeleğin esasen bakır sülfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O) olduğunu göstermiştir. Çökeleğin, yapılan kimyasal analize göre %18,3 Cu ve safsızlık olarak %1,2 Fe, 545 ppm Sn, 119 ppm Pb ve 17 ppm Co içerdiği tespit edilmiştir. Aktaş'ın 2011 yılında yaptığı çalışmasında, bakır sülfat çözeltilerinden bakırın etanol ile çöktürülmesinde başlangıç bakır derişimi, etanol/bakır çözeltisi oranı (hacimsel) ve pH'nın etkisinde araştırılmıştır. Düşük başlangıç bakır derişimlerinde (≤ 5 g/L Cu) çok düşük

çöktürme verimlerine (\leq %20) ulaşabildi. Yüksek bakır içeriğine (> 20 g/L Cu) sahip çözeltilerden bakırın etanol (C_2H_5OH) ile uygun pH'larda ($>pH 2$) yüksek verimle ($> %90$) bakır sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) halinde çöktürülebildiğini ortaya koydu. İlk kademedede elde edilen çökelekte Zn, Fe, Ag ve Mg gibi bazı safsızlıkların da bulunduğunu ifade edilmiştir. Safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla her seferinde çökeleği çözüp yeniden etanol ilavesi ile 4 kademedede çöktürme yaparak safsızlık içeriğini azaltmayı başarmıştır. Bu çalışmada yapılan çöktürme deneyinde elde edilen çökelek için de aynı yöntem izlenerek, çökelekteki bakır dışındaki metaller uzaklaştırabilir. Yöntemin en önemli dezavantajı çökeleğin bakır içeriğinin düşük olmasıdır. Elektro-kazanım öncesi, bu yöntemle üretilen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kristalleri sülfürik asitte çözündürülerek, istenen bakır derişiminde hazırlanan elektrolit elektro-kazanıma tabi tutulabilir.

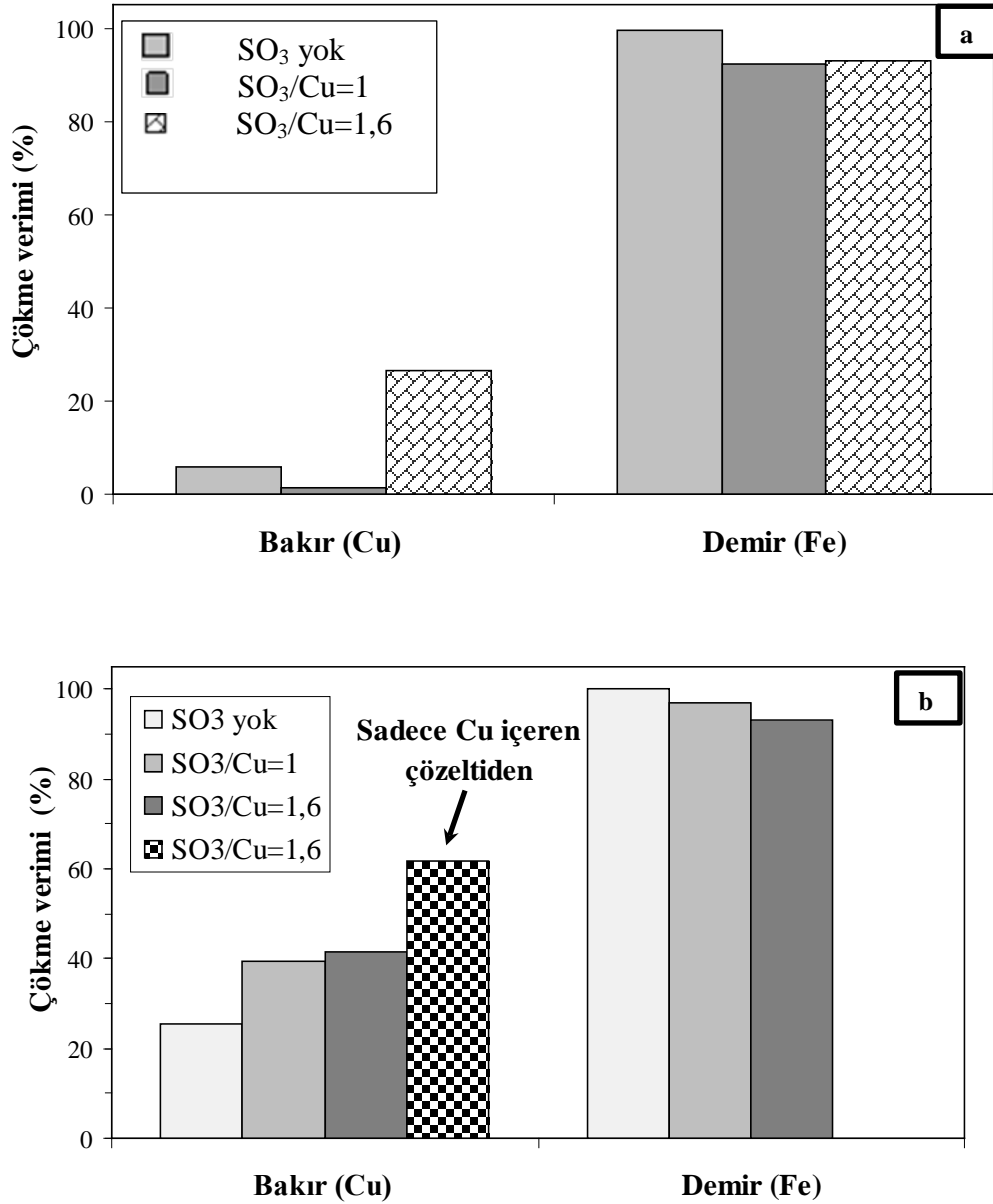
3.2.2. Chevreul Tuzu Olarak Çöktürme

Şekil 38'de, Na_2SO_3 ilavesi olmadığı durumda, sentetik liç çözeltisinin doğrudan pH değerinin 2,5 ve 4'e ayarlanması ile elde edilen çöktürme sonuçları görülmektedir. Tüm pH'larda demirin yaklaşık tamamı ($> %99$) uzaklaşırken, pH=2,5 ve 4 değerlerinde sırasıyla bakırın %6 ve %26'sının çöktüğü tespit edilmiştir.



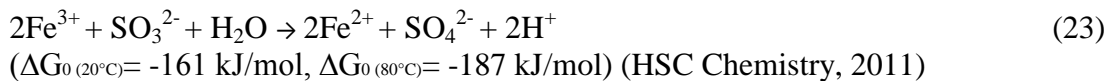
Şekil 38. YLÇ'den bakır ve demirin pH=2,5 ve 4 değerlerinde çöktürülmesi (30 g/L Cu, 2,5 g/L Fe^{3+} , SO_3^{2-} yok, 1 saat, $80^\circ C$).

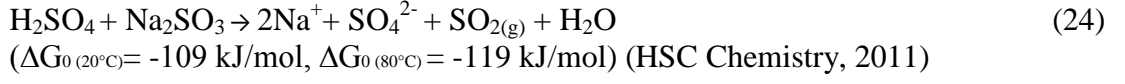
Çökeleklerin XRD analizi ferrik demirin (Fe^{3+}) götit (FeOOH) ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çöktüğünü belirledi. SO_3 varlığında ($\text{SO}_3/\text{Cu}=1-1,6$) $\text{pH}=2,5$ değeri için yapılan testlerde de (Şekil 39) benzer sonuçlar elde edildi. $\text{pH}=4$ 'de gerçekleştirilen testlerde ise SO_3/Cu oranının 1'den 1,6'ya yükseltilmesi bakırın çökmesi üzerinde %3 gibi çok sınırlı bir artış sağladığı görülmüştür (Şekil 39). pH 'daki artış bakırın çökme verimini, özellikle $\text{SO}_3/\text{Cu}=1$ koşulunda olumlu etkilediği gösterilmiştir (Şekil 39a-b).



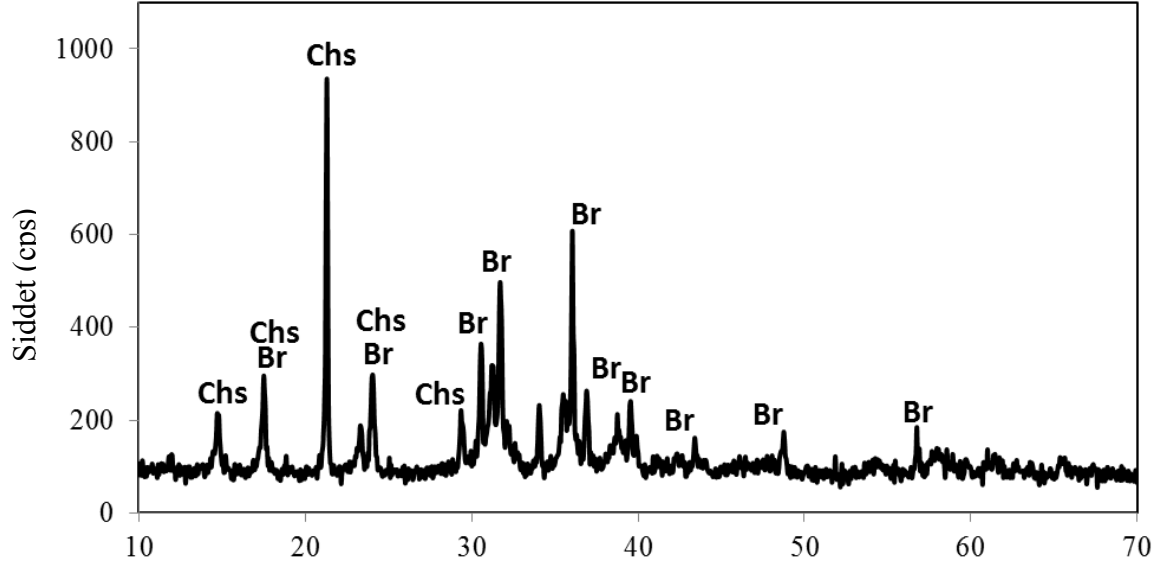
Şekil 39. Bakır ve demirin SO_3^{2-} varlığında Chevrel tuzu olarak çöktürülmesi (30 g/L Cu, 2,5 g/L Fe^{3+} , 80°C) (a) $\text{pH}=2,5$ (b) $\text{pH}=4$

SO₃/Cu oranı 1 iken pH değeri 2,5'ten 4'e arttırıldığında bakırın çökme veriminde %38'lik bir artış gözlenmiştir. SO₃/Cu=1,6 iken bu artış %15 ile sınırlı kalmıştır. Demirin çökme verimi, test edilen her iki pH ve SO₃/Cu oranında \geq %93'tür (Şekil 39a-b). Chevreul tuzu oluşumunu net olarak belirleyebilmek için SO₃/Cu=1,6 oranında ve pH=4'te sadece bakır içeren çözeltiden bir test yapılmış ve %62 Cu çökme verimi elde edildi (Şekil 39b). Çökeleklerin XRD analizlerinde Chevreul tuzunun yanı sıra brokantit de (Cu₄SO₄(OH)₆) tespit edildi (Şekil 40). Çalışılan koşullarda bakır, antlerit (Cu₃SO₄(OH)₄) ve brokantit (Cu₃SO₄(OH)₆) olarak da çökelebilmektedir (Pollard vd., 1992). Bakırın SO₃ varlığında Chevreul tuzu olarak çökmesi için gerekli stokiometrik oran (SO₃/Cu) "1"dir (20). Ancak, bu çalışmada elde edilen sonuçlar, test edilen en yüksek SO₃/Cu oranının 1,6 ile yetersiz kaldığını göstermektedir. Bu durum, SO₃'ün büyük ölçüde yan reaksiyonlar tarafından tüketilmesine bağlanabilir. SO₃ varlığında Fe³⁺, Fe²⁺'ye indirgenir. SO₃ ilavesindeki artışa bağlı olarak demir çökme oranında gözlemlenen azalmada (Şekil 39) bunu desteklemektedir. Ayrıca, bakırın yanı sıra ortamda bulunan Fe²⁺, Mn²⁺ ve Cd²⁺ gibi katyonlar Chevreul tuzunun yapısına girerek Cu₂SO₃.MSO₃.2H₂O (M: Fe, Mn, Cd) şeklinde çökelekler oluşturabilir (Silva ve De Andrade, 2004). Bu durum da bakırın çökme verimini belli ölçüde olumsuz etkileyebilir. Buna göre, demirin pH=2,5 değerinde uzaklaştırılmasından sonra bakırın Chevreul tuzu (SO₃/Cu>1,6) olarak çöktürülmesi daha uygun olacaktır. Benzer şekilde, Na₂SO₃'ün sülfürik asit ile tepkimeye girerek (Tepkime 24), bir kısmının SO₄²⁻ 'e dönüşmesi de SO₃ sarfiyatını artırabilir (Çalban vd., 2009). Dolayısıyla, daha yüksek bakır çöktürme verimlerine ulaşmak amacıyla, SO₃ kaynağı olarak SO₂ gazı kullanılması önerilir. Bakırın Chevreul tuzu halinde çökme etkinliği pH, sıcaklık, SO₂/SO₃²⁻, Cu²⁺ ve sülfat derişimi ile yakından ilişkilidir (Das vd., 2000). Bu çalışmada elde edilen bulgular (Şekil 39) pH ve SO₃/Cu oranının yanı sıra ortamdaki Fe³⁺ derişiminin de bakırın çökmesi üzerinde etkili olduğunun kanıtıdır. Literatürde, NH₃-(NH₄)₂SO₄ liç çözeltilerinden bakırın SO₂ gazı kullanılarak Chevreul tuzu olarak yüksek verimle (%99,92) çöktürüldüğü bildirilmiştir (Çalban vd., 2006 ve 2009). SO₃ kaynağı olarak Na₂SO₃ kullanılan ve Yeşilyurt ve Çalban (2007) tarafından yapılan çalışmada, bakırın (CuSO₄) çöktürülmesindeki en uygun koşullar, pH=3, SO₃/Cu=1,6, 60°C ve 20 dak. olarak belirlenmiştir.





Çökeleklerin XRD analizi profili Şekil 40'da gösterilmiştir.



Şekil 40. Sentetik liç çözeltilisinden elde edilen bakır çökeleğinin XRD profili (30 g/L Cu^{2+} , 2,5 g/L Fe^{3+} , pH 4, 80°C) (Chs: Çevreül tuzu; Br: Brokantit)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sentetik bakır sülfat çözeltisi ve e-atıklardan elde edilen YLÇ'den bakır elektro-kazanımı araştırılmıştır. Safsızlık iyonları (Co^{2+} , Fe^{3+} ve Cl^-) ve katkı maddelerinin (tiyoüre ve jelatin) kurşun anot korozyonu, bakır katotta toplanan metalik bakır kalitesi ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Polioksometalatların (AMTH) konsantrasyonunun, sıcaklık, sülfürik asit konsantrasyonu, bakır katotta toplanan metalik bakır kalitesi ve morfolojisi ile yüzey pürüzlülüğü ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Ayrıca, elektro-kazanıma alternatif olarak, bakır içeriği yüksek sentetik/ yüklü liç çözeltilerinden (27-30 g/L Cu^{2+}) bakırın, etanol ile bakır sülfat tuzu ve sodyum sülfat (Na_2SO_3) ile Chevreul tuzu olarak çöktürülerek kazanımı araştırılmıştır.

Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar kısaca aşağıdaki maddeler şeklinde sıralayabiliriz.

- ü Co^{2+} ilavesiyle Pb anot korozyonu ve dolayısıyla, elektrolitin kurşun kirlenmesini azalttığı (pürüzsüz yapı) katot kalitesini arttırdığı ve akım randımanının %3 oranında arttırdığını belirlenmiştir.
- ü Elektrolit çözelti içinde demir (Fe^{3+}) bulunması keskin bir şekilde akım randımanı azalttığı görülmüştür. Bakırın elektro-kazanımında Fe^{3+} iyonunun temel etkisi ile akım randımanı kayda değer bir azalma sağlamaktadır. Deneylerde, Fe^{3+} konsantrasyonu 1 g/L den 2,5 g/L değerine arttıkça akım randımanı %95'den %88'e önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir.
- ü Yapılan deneyde voltaj değerinin $\sim 0,1$ V (%5 oranında artış) arttığını (2,5 g/L Fe^{3+}) gözlemlenmiştir. Dolayısı ile Fe^{3+} (2,5 g/L) varlığı enerji tüketimini de arttırmıştır.
- ü Klorür iyonunun (Cl^- 100 mg/L) akım randımanını olumsuz yönde etkilediği görüldü. Ayrıca, bakır katotta toplanan metalik bakırın kalitesi, yapısı ve morfolojisinde belirgin bir olumsuzluk ve pürüzlü bir yapı (muhtemel Cl_2 oluşumundan kaynaklanan) gözlenmiştir.
- ü Organik katkı maddeleri (tiyoüre ve jelatin) bakır katotta toplanan metalik bakır morfolojisini olumlu yönde etkilediği ve kurşun anot korozyonunu azalttığı gözlenmiştir.

- ü AMTH ilavesi ile elektroliz kinetiğinde hızlanma ve enerji tüketiminde azalma söz konusudur. Fakat 200 mg/L ve 300 mg/L ilavesinde katot kalitesi ve ölçülen pürüzlülük (μm cinsinden) bakımından belirgin bir olumsuzluk gözlenmiştir ve ayrıca katot yüzeyinde ise tungsten (W) ve molibden (Mo) elementlerinin varlığı gözlenmiştir.
- ü AMTH ilavesi akım randımanını olumlu bir şekilde etkilemiştir. Diğer taraftan, mikroskobik ölçekte ise bir dendritik yapı söz konusudur. Bakır katotta toplanan metalik bakırın kalitesi, yapısı ve morfolojisinde belirgin bir olumsuzluk ve pürüzlü bir yapı gözlenmiştir. Organik katkı maddelerinin (tiyoüre ve jelatin) bakır katotta toplanan metalik bakır morfolojisini olumlu yönde etkilese de aşırı AMTH (Amonyum Metatungstate Hidrat) miktarının olumsuz etkilerini azaltamadığı belirlenmiştir.
- ü YLÇ'den bakır elektro-kazanımında ise AMTH'ın enerji tüketimi ve kinetiğinde artış gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise POM'ların elektroliz sürecine bir katalizör (ve aynı zamanda kuvvetli oksitleyici) etkisi olarak açıklanabilmektedir. POM konsantresi ve akım yoğunluğunun artışı ile yüzey pürüzlülüğünde bir artış gözlemlenmiştir. Her iki parametrenin elektroliz prosesine hızlandırıcı bir etkisi söz konusudur. Bu nedenden dolayı düzgün bir katot yüzeyi oluşmamaktadır.
- ü Sıcaklığın artması ile (50°C) enerji tüketiminde bir azalma (%10 civarında) ve akım randımanında bir artış meydana geldiği görülmüştür. Morfoloji üzerinde ise belirgin bir fark söz konusu değildir. Deneylerin sonucunda sıcaklığın en önemli ve belirgin etkisi enerji tüketiminde azalma olarak göze çarpmaktadır.
- ü Bakır konsantrasyonunun artışı ile (20-30-50 g/L Cu) akım randımanı yaklaşık olarak %3-5 oranında artmaktadır. Yapılan ölçümlerde katot morfolojisinde belirgin bir fark gözlenmiştir. 20 g/L Cu içeren elektrolit çözeltisinde katot morfolojisi belirgin bir şekilde olumsuz yönde etkilenmiştir. Ayrıca bakır konsantrasyonunun artışı ile hücre potansiyel farkında ve dolayısıyla enerji tüketiminde belirgin bir azalma gözlenmiştir.
- ü Bakır etanol ile çöktürme deneylerinde, bakırın %99,9'u, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ halinde çöktürülmüştür. Ancak, çökeleğin bakır sülfatın (%18,3 Cu) yanı sıra safsızlıklar (%1,2 Fe, 545 mg/L Sn, 119 mg/L Pb ve 17 mg/L Co) içerdiği belirlenmiştir.
- ü Sentetik liç çözeltilerinden (30 g/L Cu, 2,5 g/L Fe^{3+} , 1 M H_2SO_4) bakırın Chevreul tuzu olarak çöktürülmesinde, pH ve SO_3/Cu (molar) oranının çöktürme işlemini önemli ölçüde etkilediği belirlendi.

- ü pH değerinin 2,5'tan 4'e ve SO₃/Cu oranının 1'den 1,6'ya yükselmesi ile birlikte bakırın çökme veriminin de arttığı (%62 bakır çökme) görülmüştür.
- ü Yüksek çöktürme verimlerine ulaşmak için yüksek SO₃/Cu oranında (> 1,6) çalışılması gerektiği bulundu.
- ü Çözeltide bulunan demirin, sülfid tüketimini arttırmak suretiyle çöktürme verimini düşürdüğü tespit edildi. Bu nedenle, öncelikle demir pH=2,5'ta çöktürülerek uzaklaştırılabilir. Ancak, çöktürme işleminde bakır kayıpları da dikkate alınmalıdır.

ABDK'lardan elde edilen liç çözeltisi heterojen bir yapıya sahip olduğu ve çeşitli safsızlıklar içerdiği için elektro-kazanım öncesinde özellikle Fe³⁺'in uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için çöktürme veya solvent ekstraksiyon yöntemleri kullanılabilir.

Elektro-kazanım prosesi yüksek enerji gereksinimi ve safsızlığından arınmış yüksek konsantrasyonlu elektrolit (liç) çözeltisine ihtiyacı nedeni ile alternatif yöntemler, özellikle kimyasal çöktürme yöntemleri, literatür çalışmaların ışığında pilot ve endüstriyel uygulamalar şeklinde geliştirilmelidir.

Ayrıca, elektro-kazanım prosesinin en önemli dezavantajı yüksek enerji ihtiyacı olduğundan, enerji ihtiyacını en aza indirmek için elektroliz hücresinin anot elektrotunda gerçekleşen reaksiyonlara alternatif reaksiyonları bulma ve çeşitli katkı maddelerinin (organik/inorganik) ilavesi ve bu maddelerin bakır elektrolizine etkisi detaylı bir şekilde araştırılması ve incelenmesi gerekmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Akdağ, M., 1986. Ekstraktif metalürji: -Hidrometalürji ve uygulamalar, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi, 246 s.
- Aktaş, S., 2011. A Novel Purification Method for Copper Sulfate Using Ethanol, Hydrometallurgy, 106, 3-4, 175–178.
- Alam, M.S., Tanaka, M, Koyama, K., Oishi, T. ve Lee, J., C., 2007. “Electrolyte Purification in Energy-saving Monovalent Copper Electrowinning Processes, Hydrometallurgy, 87, 1–2.
- Anderson, T., N., Wright, C., N. ve Richards, K., J., 1973. Important electrochemical aspects of electrowinning copper from acid leach solution, International Symposium on Hydrometallurgy, A.I.M.E, U.S.A.
- Arslan, F. ve Arın, T., 2010. Elektroliz deneyi notları, KTÜ, Trabzon.
- Beukes, N.T. ve Badenhorst, J., 2009. Copper Electrowinning: Theoretical and Practical Design, Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 109, 6, 343–356.
- Cifuentes, L., Astete, E., Crisostomo, G., Simpson, J., Cifuentes, G. ve Pilleux, M., 2006. Corrosion and Protection of Lead Anodes in Acidic Copper Sulphate Solutions, 4, 321.
- Cifuentes, L. ve Pino, D., 2009. Effect of Solution Components on Stability of Protective PbO₂ Layers on Pb–Ca–Sn Anodes for Copper Electrowinning, Corrosion Engineering, Science & Technology, 44, 6, 474–476.
- Cooper, F. D., 1968. Copper Hydrometallurgy, US Department Of the Interior, Bureau of Mines, USA.
- Cui, J. ve Forssberg, E., 2003. Mechanical Recycling of Waste Electric and Electronic Equipment: a Review, Journal of Hazardous Materials, 99, 3, 243–263.
- Cui, J. ve Zhang, L., 2008. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review, Journal of Hazardous Materials, 158, 2–3, 30, 228–256.
- Çalban, T., Çolak, S. ve Yeşilyurt, M., 2005. Optimization of Leaching of Copper from Oxidized Copper Ore in NH₃-(NH₄)₂SO₄ Medium, Chemical Engineering Communications, 192, 11., 1515–1524.
- Çalban, T., Kuşlu, S. ve Sabri Çolak, S., 2009. Precipitation Conditions Of Chevreul’s Salt From Synthetic Aqueous CuSO₄ Solutions, Chemical Engineering Communications, 196, 9, 1018–1029.
- Çalban, T., Çolak, S. ve Yeşilyurt, M., 2006a. Sentetik Sulu CuSO₄ Çözeltilerinden Çevrel Tuzu Çöktürmenin İstatistiksel Optimizasyonu 7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir.

- Çalban, T., Çolak, S. ve Yeşilyurt, M., 2006b. Statistical Modeling of Chevreul's Salt Recovery from Leach Solutions Containing Copper, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 45, 3, 168–174.
- Das, S., C. ve Krishna, P., G., 1996. Effect of Fe(III) During Copper Electrowinning at Higher Current Density, International Journal of Mineral Processing, 46, 1–2, 91–105.
- Davenport, W., G., Schlesinger, M., E., King, M., J. ve Sole, C., K., 2011. Extractive Metallurgy of Copper, Fifth Edition, Amsterdam, Boston, Elsevier, 452 s.
- Deveci, H., 2005. Metalürji, Yayınlanmamış Ders Notları, KTÜ, Trabzon.
- Deveci, H., Yazıcı, E., Y. ve Akcil, A., 2010. Extraction of Copper from Scrap Tv Boards by Sulphuric Acid Leaching under Oxidising Conditions, Going Green Care Innovation, Austria.
- Dutrizac, J., E., 1984. The Behavior of Impurities During Jarosite Precipitation, In Hydrometallurgical Process Fundamentals, edited by Renato G. Bautista, NATO Conference Series 10, Springer US, 125-169.
- Edelstein, D., L., 1999. Copper in Recycling Metals, Washington D.C, US. Geo. Survey.
- Fischmann, A., J. ve Dixon, D., G., 2010. Upgrading of a Chalcopyrite Concentrate by Reaction with Copper (II) and Sulfite – Unexpected Formation of Chevreul's Salt, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Minerals Engineering, 23, 746–751.
- Ghosh, A. ve Ray, H. S., 1991. Principles of Extractive Metallurgy, New Age International.
- Gilchrist, J., D., 1989. Extraction Metallurgy, Pergamon Press, 431 s.
- Gupta, C., K. ve Mukherjee, T., K., 1990. Hydrometallurgy in Extraction Processes, CRC Press, 280 s.
- Habashi, F., 1995. Hidrometalurjide çöktürme, çeviri Murat Erdemoğlu, Madencilik dergisi, 34, 3, 45–58.
- Habashi, F., 1998. Principles of Extractive Metallurgy, Volume 4, Amalgam & Electrometallurgy, Metalurgie extractive Quebec, Canada, 370 s.
- Hagelüken, C., 2006. Improving Metal Returns and Eco-efficiency in Electronics Recycling - a Holistic Approach for Interface Optimisation between Pre-processing and Integrated Metals Smelting and Refining, in Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and The Environment, 218–223.
- HSC Chemistry, 2011. Chemical Reaction and Equilibrium Software, Version 7.14, Outotec, Research Center, Pori, Finland.
- Huang, K., Guo, J. ve Xu, Z., 2009. Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in China, Journal of Hazardous Materials, 164, 399-408.

- Huang, H., Zhou, J. ve Guo, Z., C., 2010. Effect of Added Cobalt Ion on Copper Electrowinning from Sulfate Bath Using Doped Polyaniline and Pb-Ag Anodes, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20, Supplement 1, 55–59.
- ICSG., 2013. 2013 World Copper Factbook, Lisbon, Portugal: International Copper Study Group.
- Ilgar E. ve O'kefee, T., J., 1997. Surface Roughening of electrowon copper in the presence of chloride ions, *Aqueous Electrotechnologies: Progress in theory and practice*, edited by D.B. Dreisinger, the minerals, Metals & Materials Society, 51-62.
- Jergensen, G., V., 2009. Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology, Society of Mining Metallurgy & Exploration.
- Joralemon, I., B., 1973. Copper; the Encompassing Story of Mankind's First Metal, Berkeley, Calif, Howell-North Books, 407 s.
- Kamberovic, Z., J., Korac, M. ve Ranitovic, M., 2011. Hydrometallurgical Process for Extraction of Metals from Electronic Waste-part II: Development of the Processes for the Recovery of Copper from Printed Circuit Boards (PCB), Association of Metallurgical Engineers of Serbia 17, 3: 139–149.
- Langner, B., E., 2011. Understanding Copper: Technologies, Markets, Business, Eigenverl, Germany, 370 s.
- Loshkarev Y., M., Govorova, E., M., 1998, The electrodeposition of copper in the presence of brightening and smoothing agents, Protection of Metals, 34, 5, 399.
- Lossin, A., 2001. Copper, Wiley- VCH Nor deutsche Affinerie Aktiengesellschaft, Germany.
- McKevitt, B. ve Dreisinger, D., 2009. A Comparison of Various Ion Exchange Resins for the Removal of Ferric Ions from Copper Electrowinning Electrolyte Solutions Part I: Electrolytes Containing No Other Impurities, Hydrometallurgy, 98, 1–2, 116–121.
- Moats, M. ve Free, M., 2007. A Bright Future for Copper Electrowinning, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 59, 10, 34–36.
- Moffat, J., B., 2001. Metal-Oxygen Clusters, The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates, Kluwer, New York, 308 s.
- Moldoveanu, G., A. ve Demopoulos, G., P., 2002. Producing High-grade Nickel Sulfate with Solvent Displacement Crystallization, JOM, 54, 1, 49–53.
- Msindo, Z., S., 2010. An investigation of the electrowinning of copper with dimensionally stable titanium anodes and conventional lead alloy anodes, South Africa, University of the Witwatersrand.
- Muresan, L., Varvara, S., Maurin, G. ve Dorneanu, S., 2000. The Effect of Some Organic Additives Upon Copper Electrowinning from Sulphate Electrolytes, Hydrometallurgy, 54, 2–3, 161–169.

- Nikoloski, A., N. ve Nicol, M., J., 2008. Effect of Cobalt Ions on the Performance of Lead Anodes Used for the Electrowinning of Copper - a Literature Review, Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review, 29, 2, 143–172.
- Ntengwe, F., W., 2008. The effect of impurities, smootheners and other factors on the recovery of copper from solutions, South Africa, University of South Africa.
- Ntengwe, F. W., Mazana, N. ve Samadi, F., 2010. The Effect of Impurities and Other Factors on the Current Density in Electro-Chemical Reactors, International Journal of ChemTech Research, 2, (2).
- Panda, B., Das, D., C. ve Panda, R., K., 2009. Effect of Added Cobalt Ion on Electrodeposition of Copper from Sulfate Bath Using Graphite and Pb–Sb Anodes, Hydrometallurgy, 95, 1–2, 87–91.
- Paynter, J., C., 1973. A Review of Copper Hydrometallurgy, Journal Of The South African Institute Of Mining And Metallurgy, 1, 158–170.
- Pollard, A., M., Thomas, R., G. ve Williams, P., A., 1992. The Stabilities of Antlerite and $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Their Formation and Relationships to other Copper(II) Sulfate Minerals, Mineralogical Magazine, 56, 3, 359–365.
- Pope, M. T. 1983. Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer, New York, 180 s.
- Pope, M. T. ve Müller, A., 2001. Introduction to Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-assembly to Applications, edited by Michael T. Pope and Achim Müller, Springer, Netherlands, 3-31.
- Prengaman, R., D. ve Seigmund, A., 1999. Improved copper electrowinning operations using wrought Pb-Ca-Sn anodes, Copper 99- Cobre 99 International symposium, Arizona, USA.
- Quinet, P. Proost, J. ve Van Lierde, A., 2005. Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by Hydrometallurgical Processing Routes, Minerals and Metallurgical Processing, 22, 1, 17–22.
- Rey, M., Coheur, P. ve Herbiet, H., 1938. “The Behavior of Lead Anodes in a Sulfate Electrolyte with Particular Reference to the Influence of Cobalt Salts, Transactions of The Electrochemical Society, 73, 1, 315–325.
- Robinson, T., Siegmund, A., Davenport, B., Moats, M. ve Karcas, G., 2010. 2010 World Tankhouse Survey, Freeport- McMoran, USA.
- Silva, L. A. ve de Verade, J. B., 2004. Isomorphic Series of Double Sulfites of the $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Cu, Fe, Mn, and Cd) Type: a Review, Journal of the Brazilian Chemical Society, 15, 2, 170–177.
- Subbaiah, T. ve Das, S., C., 1995. Effect of Some Common Impurities on Mass Transfer Coefficient and Deposit Quality During Copper Electrowinning, Hydrometallurgy, 3, 271.
- Tjverawan, V. ve Nicol, M., J., 2013. Electrochemical Oxidation of iron(II) Ions on Lead Alloy Anodes, Hydrometallurgy, 131–132, 81–88.

- TMMOB, 2003. BAKIR, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, 133.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., U., Yazici, E.,Y. ve Deveci, H., 2012. Aqueous Metal Recovery Techniques from E-scrap: Hydrometallurgy in Recycling, Minerals Engineering, 25, 1, 28–37.
- URL1, www.copper.org/publications/newsletters/innovations/2001/8/hydrometallurgy.html.
- URL 2, www.tutorvista.com/content/chemistry/electrolysis/electrorefining.php.
- URL 3, <http://ugrasi.blogcu.com/yesil-ates-uretimi-elektrolizden-renklere/6757587>.
- Védrine, J. C., ve Millet, J. M., 2008. Heteropolyoxometallate Catalysts for Partial Oxidation, In Metal Oxide Catalysis, edited by S. David Jackson and Justin S. J. Hargreaves, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 561–594.
- Weingaertner, D., A., Lynn, S. ve Hanson, D., N., 1991. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution, Industrial & Engineering Chemistry Research, 30, 3, 490–501.
- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Khetriwal, D., Schnellmann, S., ve Böni, M., 2005. Global Perspectives on E-waste, Environmental Impact Assessment Review, 25, 5, 436–458.
- Yang, H., Liu, J. ve Yang, J., 2011. Leaching Copper from Shredded Particles of Waste Printed Circuit Boards, Journal of Hazardous Materials, 187, 1–3, 393–400.
- Yazıcı, E., Y. ve Deveci, H., 2009. E-Atıklardan Metallerin Geri Kazanımı, Madencilik Dergisi, 48, 3, 3–18.
- Yazıcı, E., Y. ve Deveci, H., 2011a. E-Atıkların Çevresel Etkileri Ve İkincil Kaynak Olarak Ekonomik Potansiyeli (Environmental Impacts and Economic Potential of E-Wastes as a Secondary Resource), Çevre Bilim ve Teknoloji Dergisi, 3, 99–114.
- Yazıcı, E., Y. ve Deveci, H., 2011b. Geleceğin Madenleri: E-atıklar Mines of Future: E-waste, 22. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Ankara, 441–448.
- Yazıcı, E., Y., Ehsani, A. ve Deveci, H., 2013. Recovery of Copper from Metal-Rich Sulphate Solutions by precipitation. Proceedings of The 23rd International Mining Congress and Exhibition of Turkey-IMCET 2013, Antalya, Turkey, 861-869.
- Yeşilyurt, M. ve Çalban, T., 2002. Bakır Sülfat Çözeltilerinden Chevreul Tuzu, 5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara.
- Yu, R., Q., Liu, G., Qiu, Z., Fang, J., T. ve Yang, P., 2008. Inhibition Behavior of Some New Mixed Additives Upon Copper Electrowinning, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18, 5, 1280–1284.

ÖZGEÇMİŞ

Arman EHSANİ 20.04.1983 yılında Ankara’da doğdu. Lise eğitimini İran’da Elborz Fen Lisesi Matematik- Fizik bölümünü bitirdi. 2011 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünü ikincilik, yüksek onur derecesi ile (GNO: 3,66/4) tamamladı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne ÖYP kapsamında araştırma görevlisi olarak atandı. 2014 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi’ndeki görevinden ayrılarak Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Maden ve Cevher Hazırlama Bölümünde araştırma görevlisi olarak görevine başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir. Arman EHSANİ çok iyi derecede Farsça (KPDS 96) ve iyi derecede İngilizce (KPDS 86) bilmektedir.