

# BAKIR ANOT ÇAMURLARINDAN SELENYUM GERİ KAZANIMI

Yasin KILIÇ  
Servet TİMUR

Istanbul Teknik Üniversitesi  
Istanbul Teknik Üniversitesi

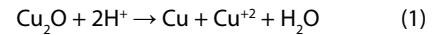
## ÖZET

Bu çalışma elektrolitik bakır üretimi yapan tesislerin bir yan ürünü olan bakır anot çamurlarının içeriğinde bulunan bakırın ve selenyumun değişik koşullar ve parametreler altında kazanımının incelenmesini kapsamaktadır. SARKUYSAN Elektrolitik Bakır Sanayii ve Ticaret A.Ş. firmasından temin edilen bakır anot çamurunun kimyasal analizi, faz analizi yapılarak yapısı incelenmiştir. Ön işlemlerden geçirilen anot çamuru çalışmanın ilk kademesi olan bakırsızlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bakırsızlaştırılan anot çamuru ise çalışmanın ikinci kademesini oluşturan selenyum çözümlendirme işlemine tabi tutulmuş ve bünyesindeki selenyum kazanılmıştır. Bakırsızlaştırma deneyleri sırasında çözümlendirme işlemi sülfürik asit içerisinde yapılmış ve oksidan ortam, sıcaklık ve oksijen miktarı gibi bakırın çözümlendirme verimine etki eden parametreler irdelenmiştir. Selenyum çözümlendirme deneyleri NaOH çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çözümlendirme deneyleri sırasında NaOH konsantrasyonu, sıcaklığın etkisi incelenmiş olup diğer parametrelerin optimizasyonu için yapılan çalışmalar devam etmektedir. Yapılan deneyler sonucunda bakırsızlaştırma işlemi için 2 L/dak. oksijen debisi ile 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 80°C sıcaklık, 800 dev./dak. karıştırma hızı ve 1/5 katı/sıvı oranında 2 saatlik deney süresi sonunda %93,8 verimle en yüksek verim değeri sağlanarak optimum koşullar tespit edilmiştir. Selenyum çözümlendirme deneyleri sonucunda atmosferik koşullarda 2 L/dak. oksijen debisi ile 4 M NaOH çözeltisi içerisinde 90 °C sıcaklık, 800 dev./dak. karıştırma hızı ve 1/10 katı/sıvı oranında 3 saatlik deney süresi sonunda %86,78 verimle en yüksek selenyum çözümlendirme verim değeri sağlanarak optimum koşullar atmosferik ortam için tespit edilmiştir.

## 1. GİRİŞ

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

Dünyada saf selenyum üretimi için kullanılan mineraller (Cu<sub>2</sub>Se, HgSe, ve Ag<sub>2</sub>Se) çok nadir bulunmaktadır ve bu minerallerden selenyumun ekstrakte edilmesi karmaşık ve çok adımlı prosesler ile mümkündür. Selenyum, iyonik yarıçapının büyük olmasından dolayı cevherleri içinde teorik olarak maksimum % 0,5 oranında bulunabilmektedir. Dolayısı ile bu cevherlerdeki selenyum içeriğinin kazanımı ekonomik olarak kazançlı değildir. Bu yüzdendir ki dünyada geçerli olan ve en çok kullanılan selenyumun en önemli kaynağı bakır konsantreleridir ve içerisinde 100-400 g/ton dolayında selenyum bulundurabilmektedir. Dolayısı ile selenyum üretimi elektrolitik bakır üretimi sırasında oluşan ve üretim sırasında kullanılan hammaddeye göre içeriği değişen bakır anot çamurlarından elde edilebilmektedir. Selenyum üretim kaynağı olarak kullanılan bakır anot çamurları yapısındaki bileşenler sınıflandırılacak olursa en doğru şekilde sınıflandırma elementlerin bakırın elektrot potansiyeline göre farklarına ve yapıdaki bileşiklerin çözünürlük davranışlarına göre yapılabilmektedir [1,3] İlk olarak anot çamuruna geçen bakır incelendiğinde elektrolizden önceki kademelerin de ne kadar önem taşıdığı ortaya çıkmaktadır. Anodun yapısında bulunan sülfürlü ve oksitli yapılar önceki kademelerde tamamen bertaraf edilemediği için elektroliz sırasında bakırın sülfürlü yapıları elektrolitte çözümlendirilemediğinden direk anot çamuruna geçerken oksitli yapıları disproportiyonlaşma reaksiyonuna (Denklem 1) sebebiyet vererek elementel haldeki bakırın anot çamuruna geçerek kaybına neden olmaktadır [1,2,3].



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

Birinci grup bakırdan daha soy olan Ag, Au ve Platin grubu metalleri elektroliz işlemi sırasında etkilenmeksizin anottan dökülerek anot çamuruna geçmektedir. Bu grubun içindeki gümüş elektrolit içeriğinde bulunan az miktardaki klor iyonları ile birleşerek AgCl şeklinde veya gümüş miktarına bağlı olarak  $Cu_2Se$  bileşiğindeki selenyum ile de çözünmez bileşikler oluşturarak anot çamuruna geçmektedir [1,2,4].

İkinci grup elementler elektrot potansiyeli bakıra yakın olan As, Sb, Bi gibi elementler olup, anot içeriğindeki oksijen seviyesi yüksek ise kurşunla elektrolitte çözüldürülemeyen oksit bileşiklerini oluşturup çökerek anot çamuruna geçerler. Eğer anottaki oksijen seviyesi düşük ise bu elementler elektrolitte önce çözünürler fakat daha sonra  $AsO_3^-$  iyonu oksitlenerek  $AsO_4^-$  iyonuna dönüşerek Sb ve Bi elementlerini yapısına bağlar ve bu elementlerin arsenat bileşikleri halinde çökmesine neden olmaktadır. Bu gruptaki elementler hem elektrolit içerisinde çözülmüş halde hem de anot çamurunda çözünmeyen bileşikler halinde bulunmaktadır.

Üçüncü grup elementler elektrot potansiyeli bakırdan düşük olan yani bakırdan daha aktif veya diğer bir deyişle daha elektronegatif karakterli olan elementleri kapsamaktadır ve bu elementleri Pb, Sn, Ni, Co, Fe ve Zn metalleri olarak sıralayabiliriz. Bakıra göre aktif olan bu metaller normal olarak elektrot potansiyelleri gereği elektrolitte kalma eğilimindedirler. Fakat bu metallerin  $PbSbO_2$ ,  $PbAsO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$  gibi bileşikleri direk anottan gelir ve elektrolitte çözünemeyerek anot çamuruna geçerler. Diğer yandan Pb ve Sn elektrolit ile reaksiyon vererek  $PbSO_4$  ve  $Sn(OH)_2SO_4$  çözünmeyen bileşiklerini oluşturarak çöker ve anot çamuruna geçerler [1,2,5].

Bu sınıflandırılan gruplar haricinde bir grup daha sayılabilmektedir ki bu grup elementlerinin ortak özelliği de periyodik grubun 6A grubunda yer alan kalkojen grubu elementleri olmasıdır. Bu gruba ait elementler olarak S, Se ve Te elementleri sayılabilmektedir. Bu elementler bakır anotta  $Cu_2Se$ ,  $Ag_2Se$ ,  $Cu_2Te$ ,  $Ag_2Te$  ve  $Cu_2S$  gibi çözünmeyen bileşikler halinde bulunmakta ve elektrolit içinde çözünemediklerinden direk anot çamuruna geçmektedirler. Dolayısı ile bu gruba ait elementlerin miktarları bakır anotta arttıkça anot çamuruna geçen bakır kaybı miktarı da artış göstermektedir [6,7,8].

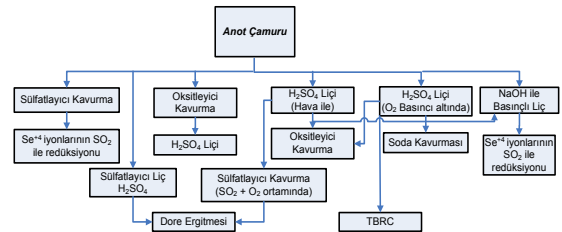
Anot çamuru bünyesinde bulunan elementler ve bu elementlerin çamurda bulunduğu fazlar Tablo 1' de özetlenmektedir.

**Tablo 1:** Anot çamuru bünyesinde bulunan elementler ve bulunduğu fazlar [2,5,9].

Element	Fazlar
Cu	$Cu$ , $Cu_2O$ , $Cu_2S$ , $Cu_2Se$ , $Cu_2Te$ , $Cu(Te,Se)_2$ , $CuAgSe$ , $Cu_{2-x}Se$ , $Cu_2O.4NiO.Sb_2O_5$
Se	$Se$ , $Cu_{2-x}Se$ , $Cu_2Se$ , $CuAgSe$ , $Cu(Te,Se)_2$ , $Ag_2Se$
Ag	$Ag$ , $Ag_2Se$ , $Ag_2Te$ , $CuAgSe$ , $AgTe_2$ , $AgCl$
Au	$Au$ , $(Ag,Au)Te_2$
Te	$Te$ , $Cu_{2-x}Te$ , $Cu_2Te$ , $Cu(Te,Se)_2$ , $Ag_{2-x}Te$ , $Ag_2Te$
Pb	$PbSO_4$ , $Pb-Sb-O_2$ , $Pb-As-O_2$ bileşikleri
Bi	$Bi_2O_3$ , $BiAsO_4$
Sb	$Sb_2O_3$ , $SbAsO_4$ , $Pb-Sb-O_2$ bileşikleri
Ni	$NiO$
Sn	$Sn(OH)_2SO_4$ , $SnO_2$
Si	$SiO_2$

İçeriği bilinen bu tip bakır anot çamurlarından selenyum veya değerli metallerin geri kazanımı için uygulanan proseslere başlarken anot çamurunun büyük kısmını oluşturan bakırın çamurdan uzaklaştırıldıktan sonra geri kazanım proseslerine başlanması gerektiği bilinmektedir. Bu yüzden yapılan tüm çalışmaların ilk kademesini bakırsızlaştırma kademesi oluşturmakta veya çalışmanın kesinlikle bakırsızlaştırılan anot çamuruyla yapıldığı belirtilmektedir. Anot çamuru bünyesinde bulunan altın, gümüş, PGM, tellür ve çalışmada da yer alan selenyum gibi değerli metallerin geri kazanımı hidrometalurjik yöntemlerde genellikle bakırsızlaştırma işleminden sonra, pirometalurjik veya piro-hidrometalurjik yöntemlerde bakırsızlaştırma prosesine eşlik eden prosese entegre sistemlerle sağlanmaktadır.

Anot çamurlarının değerlendirilmesi için yapılan hidrometalurjik, pirometalurjik, hidro-pirometalurjik veya piro-hidrometalurjik yöntemler genelleştirilmiş olarak Şekil 1' de verilmiştir.



**Şekil 1:** Anot çamurlarının değerlendirilmesi için uygulanan yöntemler [10].

Anot çamurlarından selenyum geri kazanırken de prosese başlanması gereken ilk kademe anlatıldığı üzere

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

Asıl amaca yönelik olarak selenyum kazanımı için kullanılacak yöntemler seçilirken selenyumun bazı spesifik ve selenyuma kompleks yapılar içerisinde selektivite kazandırabilecek özelliklerinin bilinmesi ve bu özelliklerin uygulamalar için kullanılması gerekmektedir. Keza yapılan çalışmalarda da bu özellikler göz önünde bulundurularak proses seçimleri yapılmıştır.

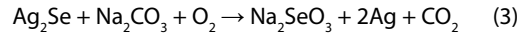
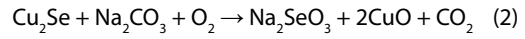
Selenyumun pirometalurjik uygulamalarında da sıkça görüldüğü ve görüleceği üzere oksitli fazının uçurulmasıyla kazanılması selenyum dioksit (SeO<sub>2</sub>)' in buharlaşma sıcaklığının 315 °C gibi düşük bir sıcaklık değeri olmasından yararlanılıp düşük kavurma sıcaklıklarında çalışılarak diğer elementlerin kavrulması sağlanırken selenyum selektif olarak oksit fazında yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca yöntem detaylı şekilde de selenyum geri kazanımı için uygulanan pirometalurjik yöntemlerde anlatılmıştır [5].

Selenyumun hidrometalurjik uygulamalarında ise selenyumun geniş pH aralığında oksitlenerek çözümlendirilebilir olmasından yararlanılmaktadır. Selenyumun düşük pH' larasahip asidik çözeltiler içerisinde çözümlendirilebilirliği yüksek oksidasyon potansiyeline (0,740 V) sahip olduğundan dolayı soy metallere benzerlik göstermektedir yani teorik olarak oksidan madde varlığında veya yüksek oksitleyici karaktere sahip çözeltiler içerisinde çözümlendirilebilmektedir. Yüksek pH değerlerine sahip alkali ortamlarda ise daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olduğundan selenyumun alkali çözeltiler içerisinde çözümlendirilebilmesi asidik çözeltilere göre daha düşük oksitleyici karaktere sahip çözeltiler içerisinde de gerçekleştirildiği söylenebilmektedir [11,12].

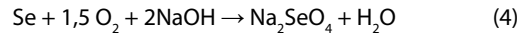
Anlatılanlar doğrultusunda yapılan çalışmalarda hem asidik hem alkali çözeltiler içerisinde selenyum çözümlendirme uygulamaları mevcuttur.

Selenyum kazanımı için en yaygın kullanılan proses örnekleri arasında; soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ile kavurma, basınç altında veya atmosferik koşullarda alkali ortamda çözümlendirme, sülfatlayıcı kavurma, ıslak klorürleme, oksitleyici kavurma ve vakum ortamında damıtma gibi yöntemler sayılabilmektedir.

Soda ile kavurma yönteminde 450 – 650°C arası sıcaklıklarda kavrulma sırasında selenyum sodyum selenat (Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>) bileşiğini denklem 2 ve 3 yoluyla oluşturmaktadır. Yani kavurma sırasında soda selenyum ve tellürün +6 değerliklerine oksitlenmesini sağlamakta aynı zamanda çalışılan kavurma sıcaklıkları altında selenyumun oksitlenerek buharlaşması engellenmektedir. Oluşan bu selenat bileşikler sıcak su ile çözeltiye alındıktan sonra selenyum geri kazanılmaktadır [2,7].



Selenyum içeriği yüksek olan bakır anot çamurları bakırsızlaştırıldıktan sonra veya bakırsızlaştırılmadan, oksijen basıncı altında, alkali çözelti içerisinde çözümlendirilerek bünyesinde bulundurduğu selenyumun geri kazanımı sağlanmaktadır. Bu süreçte selenyum denklem 4 yoluyla 6+ değerliğine oksitlenerek çözeltiye alınmaktadır [2,7,13].

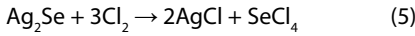


Morison, yaptığı çalışmada % 27-30 bakır, % 12-16 selenyum, %4-6 tellür, %5-20 kurşun, %1-1,5 altın, %15-20 gümüş elementlerini içeren anot çamurunu oksijen basıncı altında iki kademeli alkali çözümlendirme yöntemiyle çözümlendirmiş ve selenyumun çözeltiye alınmasını sağlamıştır. %20'lik sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde 1/5 katı sıvı oranında, 160°C sıcaklık ve 10 atmosfer oksijen basıncı altında yapılan 1 saatlik ilk kademe deneyinden sonra aynı şartlarda 4 saatlik ikinci çözümlendirme kademesini gerçekleştirerek anot çamurunda bulunan selenyumun %90' ını çözümlendirebilmiştir. Ayrıca çözümlendirme sırasında selenyumun %10-15 arasındaki miktarı çözeltiye SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonu olarak girdiği tespit edilmiştir. Alkali çözelti içerisinde yaptığı deneylerde karıştırma hızının, oksijen kısmi basıncının, çözümlendirme süresinin ve katı – sıvı oranının değişmesiyle selenyum çözümlendirme verimindeki değişimleri incelemiştir. Çalışmanın sonucuna göre; oksijen basıncı ile selenyumun çözümlendirilme miktarı doğrusal fakat yavaş artış göstermiş, süre artışıyla selenyumun oksitlenme miktarındaki artış ispat edilmiş ve katı – sıvı oranındaki

düşüşün de yine selenyum çözümlendirme verimini arttırdığı tespit edilmiştir [14,15].

Oksitleyici kavurma ve vakum ile damıtma yöntemi 2002 yılında geliştirilen bir yöntem olup, anot çamurunun kavrulmasından sonra vakum ile damıtma işlemi uygulanarak selenyum kazanımına olanak sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem anot çamurunun 720 – 825°C sıcaklıkları arasında oksitleyici kavurmaya tabi tutularak bünyesindeki selenyumun oksitlenerek uçurulmasıyla başlamaktadır. Uçurulan selenyumdioksit gazı, SO<sub>2</sub> gazı ve baca tozları ile birlikte seyreltik sülfirik asit çözeltisi içeren gaz yıkama kulelerinde biriktirilmektedir. Gaz yıkama kulelerinde SO<sub>2</sub> gazı kullanılarak SeO<sub>2</sub> gazı metalik selenyuma redüklenmektedir. Redüklenen bu selenyum konsantresi içerisinde hala empüriteler var olduğundan bir saflaştırma işleminden daha geçirilme gereği duyulmaktadır.

Hoffmann tarafından 1989 yılında geliştirilen ıslak klorürleme yönteminde selenyum veya selenür fazları selenyum klorür bileşiği haline dönüştürülerek hidroliz edilir ve selenöz asidi çözeltisi (Denklem 5 ve 6) oluşturulur.



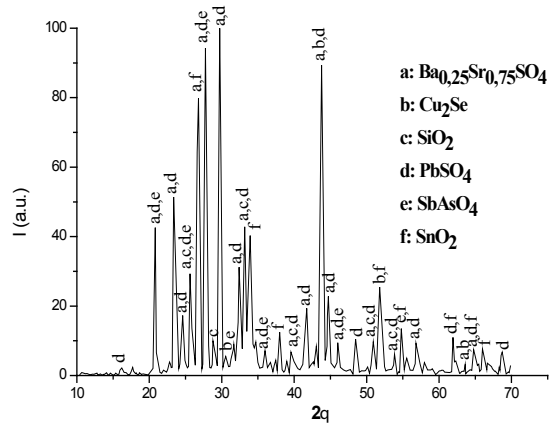
Islak klorürleme anot çamurunun su veya hidroklorik asit içerisinde sisteme klor gazı verilerek 100°C civarlarında klorürlenmesiyle yapılmaktadır. Selenyum birincil üretimi bölümünde kısaca bahsedilen bu yöntem çözümlendirme verimi yüksek olmasına rağmen korozif etkisi çok olduğundan klor korozyonuna dayanıklı özel sistemlerde yapılmak zorundadır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar deneysel çalışmalarda kullanılan anot çamurunun karakterizasyonu, bakırsızlaştırma ve selenyum çözümlendirme kademeleri olmak üzere 3 ana kademedir oluşmaktadır.

İlk olarak kurutulan anot çamuru hem tane boyutunun homojenleştirilmesi açısından hem de toplam yüzey alanını artırarak gerçekleşecek reaksiyonların hızlandırılması öngörüsü ile kabaca öğütülüp elenerek tane boyutu -300 µm olarak ayarlanmıştır. Ön işlemlerden geçirilen anot çamuruna karakterizasyon amacıyla XRD analizi (Şekil 2) yapılmış ve yapılan bu faz analizi kimyasal analiz (Tablo 2) ile de desteklenerek deneysel

çalışmalarda kullanılan anot çamuru karakterize edilmiştir.



Şekil 2: Kullanılan anot çamurunun faz analizi

Tablo 2: Deneysel çalışmalarda kullanılan anot çamurunun kimyasal analizi

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

Deneysel çalışmalarda kullanılacak anot çamuruna da yapılan faz analizinden ve literatürde verilen bilgiler doğrultusunda beklenen baskın fazlar BaSO<sub>4</sub>, Ba<sub>0,25</sub>Sr<sub>0,75</sub>SO<sub>4</sub> ve PbSO<sub>4</sub> fazlarıdır [16,17]. Bu fazların piklerinden arta kalan piklere de miktarsal olarak anot çamurunda fazla bulunan ikincil baskın fazlar aranmıştır. Kullanılan anot çamurunda firmanın kullandığı bakır anottan geldiği bilinen Cu<sub>2</sub>Se, SnO<sub>2</sub> gibi fazlara da rastlanmıştır.

Karakterize edilen anot çamuru ikinci kademe olan bakırsızlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bakırsızlaştırma işlemi 2 molarlık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,5 mililitre HCl ilavesi ile 500' er mililitrelik çözeltiler içinde, 1/5 katı-sıvı oranında, 800 devir/dak karıştırma hızında sabit parametreler kullanılmış ve değişken parametrelerin etkisi açısından da; tanımlanmış sıcaklık değerlerinde (25 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C) ve ortam koşulları olarak atmosferik koşul, hava verilen (2L/dak) ve oksijen verilen (2 L/dak) ortamlarda deneyler gerçekleştirilmiştir.

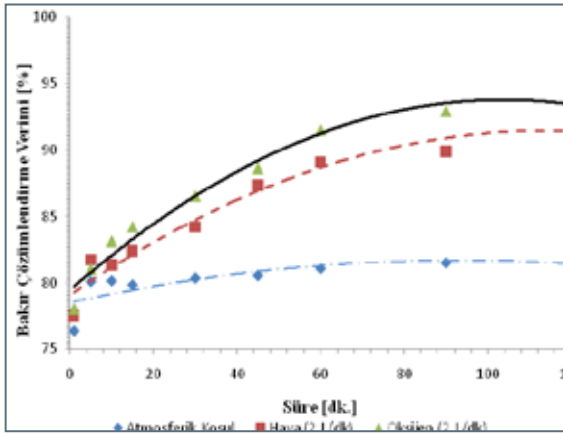
Üçüncü ve son kademe ise bakırsızlaştırılan anot çamuru bünyesindeki selenyumun çözülendirme işlemidir. Yapılan bu çözülendirme işlemi deneylerinde NaOH konsantrasyonunun, sıcaklığın, farklı oksidan ortamların etkisi ve  $KMnO_4$  miktarının çözülendirme verimine etkileri irdelenmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

#### 3.1 Bakırsızlaştırma İşlemi

##### 3.1.1 Oksijenin Etkisi

Bakırsızlaştırma işlemine oksijenin etkisinin incelenmesi amacıyla sülfirik asit içerisinde hava veya oksijen verilmeksizin, sadece 2 L/dak debiye sahip oksijen veya hava verilerek çözülendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tanımlanan bu ortamlarda yapılan deneylerin sonucunda elde edilen süreye bağlı bakır çözülendirme verimleri Şekil 3’te verilmiştir.



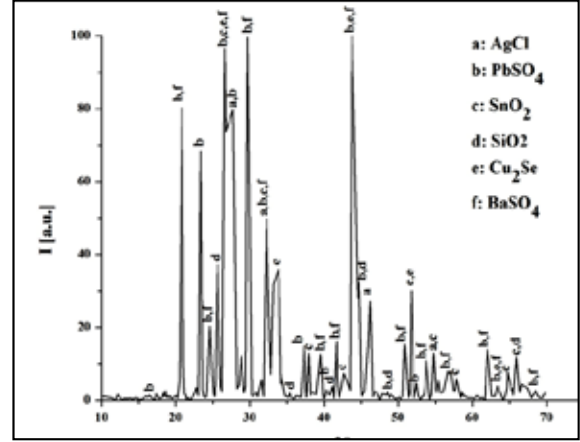
**Şekil 3:** Farklı oksitleyici ortamlara göre bakırın süreye bağlı çözülendirme verimi değişimi

[80°C, 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk]

Ayrıca oksijen varlığında daha yüksek verimlere daha kısa reaksiyon sürelerinde ulaşılabileceği görülmüştür.

Şekil 3’de görüldüğü üzere 2 L/dk oksijen debisi ile elde edilen bakır çözülendirme verimi % 93,8 verim ile en yüksek verim değerine ulaşmıştır. Diğer yandan anot çamurunda var olan  $Cu_{2-x}S$ , CuSe,  $Cu(Te,Se)_2$ , CuAgSe,  $Cu_{1,80}Se$  gibi fazların çözülendirilebilmeleri zordur. Bu fazlar ancak çözülendirme sürecinde zamana bağlı olarak kısmen gerçekleşen reaksiyonlar doğrultusunda çözünmektedirler. Bu konu hakkında yapılan bir çalışmada benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da tespit edilmiştir. De Decker ve arkadaşları, Ag,  $Cu_2Se$ , CuAgSe,  $Ag_2Se$  bileşenlerini içeren ve bakır içeriği %29

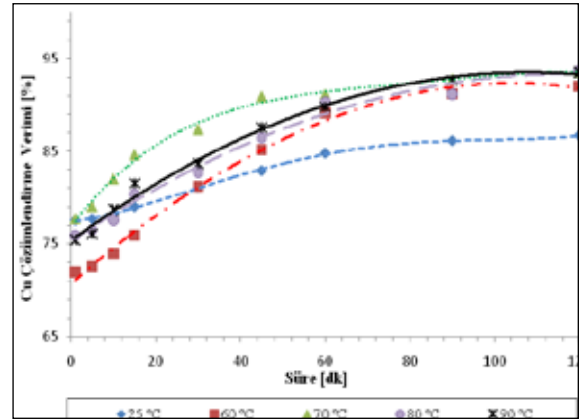
olan bir bakır anot çamurunun sülfirik asit içerisinde 6 saat hava verilerek çözülendirilmesi sonucu katı çamurda hala %12 oranında bakır bulunduğu ve bu bakırın  $Cu_2Se$  ve CuAgSe fazlarında yer alan bakır olduğu tespit etmişlerdir [18]. Bakırsızlaştırma deneylerinden sonra kalan katı numunelere yapılan faz analizi ve kimyasal analiz sonucunda çamur içerisinde %6 civarındaki bakırın selenyum ve diğer metallerle bileşik halinde kaldığı tespit edilmiştir. Şekil 4’de verilen faz analizinde sadece  $Cu_2Se$  fazı belirlenebilmiştir.



**Şekil 4:** Bakırsızlaştırılan anot çamurunun XRD analizi

##### 3.1.2 Sıcaklığın Etkisi

Bakırın çözülendirilmesine sıcaklığın etkisini incelemek için 25 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 90 °C sıcaklıklar altında deneyler yapılmıştır.



**Şekil 5:** Farklı sıcaklıklarda bakır çözünürlük veriminin süreye göre değişimi

[2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk, 2 L/dk  $O_2$ ]

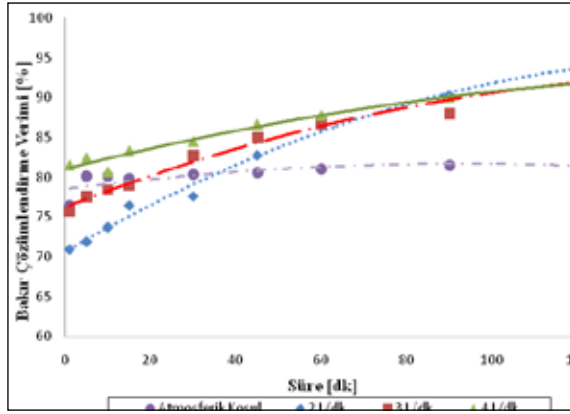
Genel yaklaşım olarak metal çözünme veriminin sıcaklık arttıkça artış göstermesi beklenirken artan sıcaklıkla bakır çözülendirme veriminin 70°C’den sonra



büyük bir değişim içerisinde olmadığı görülmektedir. Sıcaklığa bağlı çözündürme deneylerinde, grafikten anlaşıldığı üzere deney süresi sonunda elde edilen bakır çözündürme verimleri birbirine çok yakındır. Elde edilen bu veriler, bakırın çözümlendirilebilir formda olan ve yaklaşık % 93' lük bir kısmının 60°C üzerinde tekrarlı olarak çözümlendirilebildiğini ortaya koymaktadır.

### 3.1.3 Oksijen Miktarının Etkisi

Bakırsızlaştırma prosesi için oksijen miktarının bakırsızlaştırma verimine ve çözündürme hızına etkilerinin açıklanması için 2 L/dk, 3 L/dk ve 4 L/dk debilerinde oksijen deney ortamına verilerek sonuçlar çizilen süreye bağlı çözündürme verimi grafiği (Şekil 6) ile irdelenmiştir.



**Şekil 6:** Sisteme verilen oksijen miktarlarına bağlı bakırın çözünürlük verimi

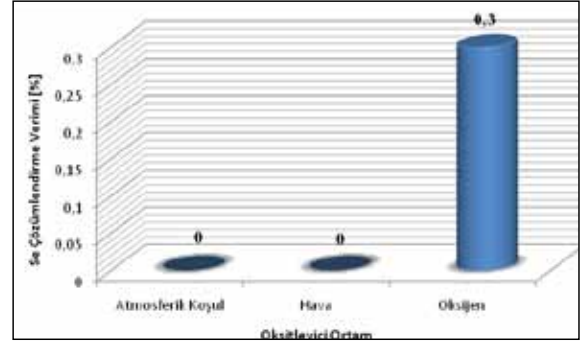
[2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 ml HCl, 80 °C, 800 dev/dk, 1/5 K/S oranı]

Verilen oksijen miktarı 2 L/dk olduğunda bakır çözündürme verimi maksimuma (% 93,71) ulaşmaktadır. Beklenenin aksine gerçekleşen bu durumun yüksek oksijen miktarının sisteme akışının yüksek karıştırma hızı ile birlikte türbülans etkisi yaratarak reaksiyon hızını düşürmesinden kaynaklandığı bilinmektedir [2]. Oksijen debisinin artması daha kısa zamanda maksimum verimlere ulaşılmasını sağlasa da deney sürelerinin sonunda bakır çözündürme verimlerinde büyük değişim gözükmemiştir.

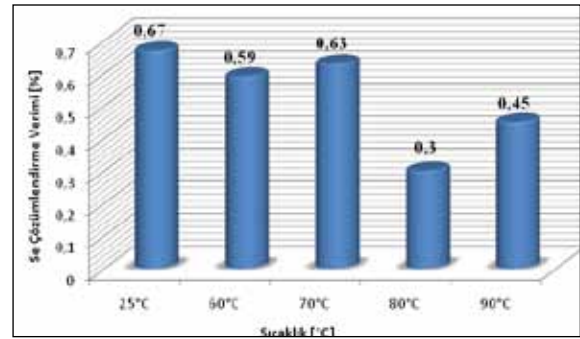
### 3.1.4 Bakırsızlaştırma Süresince Selenyumun Davranışı

Yapılan bakırsızlaştırma işlemlerinde çözündürme işleminin selektif olarak sadece bakır çözünme seviyesinde kalması ve selenyumun çözünmeden katı fazda kalması hedeflenmiştir. Yapılan analizlerin sonucunda hesaplanan

çözünürlük değerleri bakırsızlaştırma işlemlerinde selenyumun ihmal edilir değerlerde çözünmekte olduğunu göstermiştir (Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9).

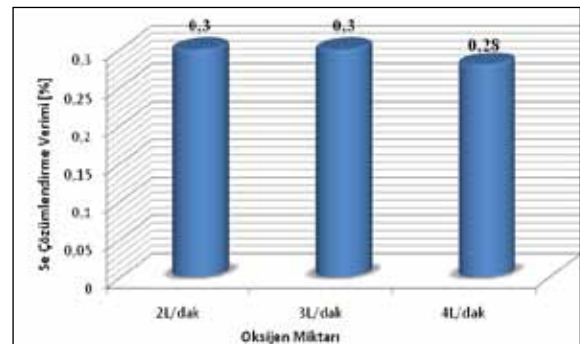


**Şekil 7:** Farklı oksitleyici ortamlarda yapılan bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyumun çözündürme verimleri [2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 ml HCl, 80°C, 800 dev/dk, 2 L/dk gaz debisi, 1/5 K/S oranı]



**Şekil 8:** Farklı sıcaklıklarda yapılan bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyum çözündürme verimleri

[2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 ml HCl, 800 dev/dk, 2 L/dk O<sub>2</sub>, 1/5 K/S oranı]



**Şekil 9:** Farklı oksijen miktarları ile yapılan bakırsızlaştırma deneyleri sonunda selenyum çözündürme verimleri

[2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 ml HCl, 80 °C, 800 dev/dk, 1/5 K/S oranı]

Verilen grafiklerden de anlaşıldığı üzere bakırsızlaştırma işlemi sırasında bakır çözündürme veriminin en yüksek olduğu deneylerde selenyum çözündürme verimi minimum değerlere sahiptir. Bu durum bakırsızlaştırma işlemi sırasında bakırın çözümlendirilmesi için varolan

oksijen kullanıldığından selenyum çözümlendirmesi için gerekli oksijen sağlanamamakta dolayısı ile bakır çözümlendirme verimi artarken selenyum çözümlendirme veriminin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapılan analizlerin sonucunda hesaplanan çözünürlük değerleri bakırsızlaştırma işlemlerinde selenyumun ihmal edilir değerlerde çözünmekte olduğunu göstermiştir.

### 3.2 Selenyum Çözümlendirme İşlemi

Önceki bölümde belirlenen ideal koşullarda yüksek miktarda anot çamuru bakırsızlaştırılarak, tüm deneysel çalışmalarda homojen bakırsızlaştırılmış katı malzeme kullanılmıştır. Selenyum çözümlendirme deneylerinde kullanılacak olan ve bakırsızlaştırılan anot çamurunun kimyasal içeriği Tablo 3' de verilmiştir.

**Tablo 3:** Bakırsızlaştırılan anot çamurunun kimyasal bileşimi

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

Deneysel çalışmaları devam eden bakırsızlaştırılmış anot çamurundan selenyumun geri kazanımı işlemi için NaOH konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin optimizasyonu sağlanmıştır. En yüksek selenyum çözümlendirme verimi 4 M NaOH konsantrasyonuna sahip çözelti içerisinde 90°C sıcaklık altında yapılan deney sonucunda elde edilmiştir. Selenyum çözümlendirme işlemi sonucunda 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak, 90 °C sıcaklık altında, 2 L/dk O<sub>2</sub>, 800 dev./dk., 180 dakikalık deney sonucunda selenyum çözümlendirme işlemi maksimum % 86,78 verimle sağlanmıştır.

## 4. GENEL SONUÇLAR

Bakır anot çamuru, 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 ml HCl çözeltisi içerisinde, 80 °C, 800 dev./dk., 120 dk ve 2 L/dk O<sub>2</sub> koşulları altında bakırsızlaştırma işleminde bakır maksimum %93,8 verimle çözümlendirilmiştir.

Bakırsızlaştırılan anot çamuru 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak, 90 °C sıcaklık altında, 2 L/dk O<sub>2</sub>, 800 dev./dk., 180 dakikalık deney sonucunda selenyum çözümlendirme işlemi maksimum % 86,78 verimle sağlanmıştır.

### KAYNAKLAR

- [1] Davenport, W. G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A. K., 2002, *Extractive Metallurgy of Copper*, Fourth Edition, PERGAMON, USA, 5-10.
- [2] Yıldırım, G., 1982, Selen ve Tellür Bakımından Zengin Bakır Anot Çamurlarının Değerlendirilmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [3] Scott, J.D., 1990, Electrometallurgy of Copper Refinery Anode Slimes, *Metallurgical Transactions*, **21B**, 629-635.
- [4] Yavuz, Ö., Ziyadanoğulları, R., 2000, Recovery of Gold and Silver from Copper Anode Slime, *Separation Science and Technology*, **35**(1), 133-141.
- [5] Habashi, F., 1997, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. 3, Wiley-VCH, 1557-1563.
- [6] Amer, A.M., 2003, Processing of Copper Anodic-Slimes for Extraction of Valuable Metals, *Waste Management*, **23**, 763-770.
- [7] Kirk, Othmer, Selenium and Selenium Compounds, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edition, **21**, 326-331.
- [8] Dutton, W.A., Steen, A.J.V and Themelis, N.J., 1971, Recovery of Selenium from Copper Anode Slimes, *Metallurgical Transactions*, **2**, No. 11, pp. 3091-3097.
- [9] Chen, T.T., Dutrizac, J.E., 2005, Minerological Characterization of a Copper Anode and the Anode Slimes from the La Caridad Copper Refinery of Mexicana de Cobre, *Metallurgical and Materials Transactions*, **36B**, 229-240.
- [10] Cooper, C.W., August 1990, The Treatment of Copper Refinery Anode Slimes, *The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 45-49.
- [11] Pourbaix, M., 1966, Selenium, in the Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, PERGAMON, New York, pp. 557-559.
- [12] Wesstrom, B.C., 2000, Pressure Leaching of copper refinery slimes, *Extraction & Processing Division Congress*, The Minerals, USA, pp. 503-513.
- [13] Rao, S.R., 2006, Recovery from Waste Sludges, *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*, **7**, 421-427.
- [14] Morison, B.H., 1963, Recovery and Separation of Selenium and Tellurium by Pressure Leaching of Copper Refinery Slime, *Unit Process in Hydrometallurgy*, Texas Garden and Breach Science Publishers, New York, 227-249.
- [15] Abdollahy, M., Shafaei, S.Z., 2004, Optimized Leaching Conditions for Selenium from Sar-Chesmeh Copper Anode Slime, *J. Chem. And Chem. Eng.*, **23/2**, Iran, 101-108.
- [16] Hait, J., Jana, R.K., Sanyal, S.K., 2004, Minerological Characteristics of Copper Electrorefining Anode Slime and Its Leached Residues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2079-2087.
- [17] Dönmez, B., Çelik, C., Çolak, S., Yartaşı, A., 1998, Dissolution Optimization of Copper from Anode Slime in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3382-3387.
- [18] De Decker, T., Backx, A. and Von Petege, A., Leaching of Copper Refinery Slimes, *Metallurgie Hoboken Overpelt Research Laboratory papers*, Olen, Belgium.