

77177

**ANOT ÇAMURUNDAN BAKIR, SELENYUM,
TELLÜR, KALAY, ALTIN, GÜMÜŞ
KAZANILMASI VE KURŞUN
UZAKLAŞTIRILMASI**

T.C. DÜŞÜNCE ÖZETİ MERKEZİ
DOKÜMAN NO: 77177

Bilsen TURAL

77177

DOKTORA TEZİ

(Kimya Anabilim Dalı)

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bilsen TURAL'ın "*Anot Çamurundan Bakır, Selenyum, Tellür, Kalay, Altın, Gümüş Kazanılması ve Kurşun Uzaklaştırılması*" konulu bu çalışması jürimiz tarafından **Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI (Danışman)



Prof. Dr. Alaattin ÇUKUROVALI



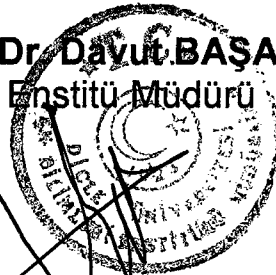
Prof. Dr. Candan HAMAMCI



Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

10./11./1998

Prof. Dr. Davut BAŞARAN
Enstitü Müdürü



Teşekkür

Bu çalışmayı doktora tezi olarak planlayan ve yürütülmesi süresince destek ve ilgilerini esirgemeyen bilgi, hoşgörü ve tecrübelerinden faydalandığım danışmanım Sayın Prof. Dr. Recep Ziyadanoğulları'na teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tezin yazımında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Murat Biricik'e ve Yrd. Doç. Dr. Berrin Ziyadanoğulları'na da teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez yazım esnasında yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Necmettin Pirinçcioğlu ve Dr. Murat Kızıl'a da teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana her konuda güç veren eşim Servet Tural'a ve yoğun çalışmalarımından dolayı, elimde olmadan kendisini ihmal ettiğim oğlum Emre'ye de sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Cam Atölyesi Teknisyeni Ramazan Özel'e de teşekkür ederim.

Bilsen TURAL

Amaç

Ülkemizde çeşitli fabrikalarda (Rabak, Sarkuysan, Kırıkkale Pirinç Fabrikası, Hacılar Elektronik Sanayi) üretilen anot çamuru küçümsenmeyecek düzeydedir. Bu nedenle anot çamurunun ülkemizde değerlendirilmesi ülke ekonomisine katkıda bulunacaktır. Özellikle modern endüstrinin önemli ham maddesini oluşturan selenyum ve tellürün, bunların yanında da kıymetli elementlerden altın ve gümüşün kazanılması anot çamurunun önemini bir kat daha artırmaktadır. Ayrıca anot çamurunda üretilen blister bakırın bileşimine bağlı olarak Ni, Bi, Pb, As, Sb ve platin grubu elementleri de içermektedir.

Ülkemizde üretilen blister bakırların içinde platin grubu elementler bulunmamaktadır. Ancak Sn, Bi, Pb, As ve Sb gibi elementler de bulunmaktadır. Bundan dolayı anot çamurunun değerlendirilmesinde yan ürün olarak bu elementlerin kazanılması da düşünülebilir.

Bu çalışmada anot çamurundan bakır, kurşun, selenyum, tellür, gümüş ve altın kazanılması amaçlanmıştır. Selenyum ve tellür, bir çok endüstri alanında uygulama imkanına sahip olan önemli elementlerdendir. Bu iki elementin üretiminde ana kaynak anot çamurudur. Ülkemizde bulunan bakır cevherlerinin içerdiği selenyum ve tellür küçümsenmeyecek miktarlardadır.

Ülkemizde anot çamurunda bulunan kalay küçümsenmeyecek düzeydedir. Kalay üretimi için geliştirilen yeni bir metot, bu endüstrinin gelişmesine katkıda bulunacaktır.

Cu, Se, Te, Pb, Sn, Au ve Ag'ün kazanılması amacıyla, aşağıda belirtilen aşamalar izlenmiştir.

1-Otoklavda H_2SO_4 ile bakırın $CuSO_4$, selenyum ve tellürün de elementel hale dönüştürülmesi, işlem sonucu $CuSO_4$ 'ın su ile çözeltiye alınması

2- CH_3COONH_4 ile kurşun uzaklaştırılması

3- Na_2SO_3 çözeltisiyle selenyum ekstraksiyonu

4- Otoklavda NaOH ile kalay ve tellür ekstraksiyonu; kalay ile tellür ayrılması

5- Kalay içerikli çözeltilerden kalay eldesi

6- Gümüşün ve altının çözeltiye alınması ve çözeltiden elde edilmeleri.

Özet

Bu çalışma, Kayseri’de üretim yapan özel bir Elektrolitik Bakır Fabrikasından temin edilen anot çamurundaki bakır, kurşun, selenyum, tellür, kalay, gümüş ve altın kazanılması amacıyla yapılmıştır.

Araştırmanın birinci basamağında otoklav ortamında yapılan işlem sonucunda bakır çözeltiye alınmış selenyum ve tellür elementel hale dönüştürülmüştür.

Kurşun, amonyumasetat çözeltisiyle özütlenerek %99.5’i çözelti ortamına alınmış ve selenyumun da tümü Na_2SO_3 çözeltisiyle özütlenerek ayrılmıştır. Otoklav ortamında NaOH çözeltisiyle yapılan işlem sonucu kalayın %85’i, kurşun ve tellürün tümü çözelti ortamına alınmıştır. Atıkta kalan kalay NaOH kavurmasıyla kazanılmış ve kavurma çözeltisi kalay, tellür ve başlangıç kurşununun %0.5’ini içeren atığın otoklav ortamındaki ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Bunun sonucunda da kalayın %92.6’sı, kurşun ve tellürün tümü çözelti ortamına alınmıştır.

NaOH ekstraksiyonu sonucu çözelti ortamına alınan kalay, kurşun ve tellürün ayrılması için çalışmalar sürdürülmüştür. Çözelti pH’ı ayarlanarak SO_2 gazı çözeltiden geçirilmiş, kurşun, PbSO_4 olarak, tellür elementel halde çöktürülmüş, kalay çözelti ortamında kalmıştır. Çöken kurşun ve tellür karışımı, amonyumasetat çözeltisiyle yıkanmış ve işlem sonucu kurşun çözelti ortamına alınarak geriye saf halde elementel tellür kalmıştır. Çözeltide kalan kalay, elektroliz ile kazanılmıştır.

Altın ve gümüş kazanılması için farklı işlemler yapılmıştır. İşlem görmüş anot çamuru tiyoüre ile özütlenmiş, fakat istenilen verimler elde edilememiştir. Bunun üzerine gümüş, HNO_3 ve altın da kral suyu ile özütlenerek, gümüş ve altının tümü çözelti ortamına alınmıştır. Tiyoüre yönteminin uygulanması halinde önceden gümüşün altından ayrılması için HNO_3 özütlenmesi yapılmıştır. Daha sonra altın tiyoüre özütlenmesine tabi tutularak %99.7’si çözelti ortamına alınmıştır.

Summary

The aim of this study was to recovery copper, lead, selenium, tin, silver and gold from anode slime, obtained from a private electrolytic copper factory in Kayseri.

At the first stage, copper was taken into solution, and selenium and tellerium were converted into their elemental states under autoclave conditions.

It has been determined that 99.5% of lead was taken into solution by extracting with ammonium acetate solution and all of selenium was separated by extracting with Na_2SO_3 solution. Under autoclave conditions, 85% of tin and all of lead and tellurium were taken into solution with NaOH solution. Tin contents in the residue was recovered with NaOH fusion, which was then used for extraction of tin, tellurium and the residue containing 0.5% initial lead under autoclave conditions. It was observed that 92.6% of tin and all of tellurium and lead were taken into solution.

Studies on separating Pb, Sn and Te in solution after extracting with NaOH were carried on. The pH of the solution was adjusted and SO_2 gas was passed through it. After this process lead was precipitated as PbSO_4 while Te as elemental tellurium. Tin remained in solution, which was purified by electrolysis. The mixture of precipitated lead and tellurium was washed with ammonium acetate by which Pb was taken in solution and separated from tellurium.

Different processes were employed for preparation of Au and Ag. Processed anode slime was extracted with thiourea, but the yield was not satisfactory. So all of Au and Ag were taken up in solution by extracting with HNO_3 and aqua regia. In the case of employing thiourea method, to separate Ag from Au, HNO_3 extraction was carried out. Then Au was extracted in 99.7% by treating with thiourea.

İçindekiler

Tesekkür	i
Amaç	ii
Özet	iii
Summary	iv
İçindekiler	v
I. Giriş	1
I. 1. Kaynak Araştırması	1
I. 2. Kalayın Tarihçesi	8
I. 3. Kalayın Özellikleri	8
I. 4. Dünya Kalay Yatakları	11
I. 5. Kalay Yataklarının Aranması	13
I. 5. 1. Döküntülerin İzlenmesi Metodu	13
I. 5. 2. Tavalama (Bate) Metodu	14
I. 6. Kalayın Elde Edilmesi	16
I. 6. 1. Alkali Elektroliz Metodu	20
I. 6. 2. Klorlandırma Metodu	20
I. 6. 3. Alkali Metodu	21
I. 7. Anot Çamurlarının İşlenmesi	21
I. 7. 1. Sülfatlayıcı Kavurma	25
I. 7. 2. Yükseltgeyici Kavurma	27
I. 7. 3. Soda Kavurması	29
I. 7. 4. Oksijen Varlığında H ₂ SO ₄ Özütleme	31
I. 7. 5. Bazik Ortamda Yapılan Özütleme	32
I. 7. 5. 1. Basınç Altında NaOH ile Özütleme	32
I. 7. 5. 2. NH ₃ ile Özütleme	32
I. 7. 6. Diğer Yöntemler	33
I. 7. 6. 1. Sülfür Yöntemi	33
I. 7. 6. 2. Kombine Yöntemler	34
I. 8. Türkiye'deki Kalay Yatakları	34
II. Materyal ve Metot	35
III. Bulgular	38
III. 1. 1. Anot Çamurundan Bakırın Uzaklaştırılması	38
III. 1. 2. Anot Çamurunun 300°C'de 6atm N ₂ Basıncı Altında 15M H ₂ SO ₄ İle Etkileşmesi	39
III. 1. 3. Anot Çamurunun 300°C'de 6atm N ₂ Basıncı Altında H ₂ SO ₄ İle Etkileşmesi	41
III. 1. 4. Bakır Alınmış Anot Çamurunun NaOH İle Ekstraksiyonu	41
III. 1. 5. Bakır Alınmış Anot Çamurundan Selenyumun Kazanılması	42
III. 1. 6. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurundan Na ₂ S Ekstraksiyonu ile Tellür ve Kalayın Çözelti Ortamına Alınması	43
III. 1. 7. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurundan NaOH Ekstraksiyonu İle Tellür ve Kalayın Çözeltiye Alınması	43
III. 1. 8. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurundan Kalay ve Tellürün Ekstraksiyonunda Oksijen Basıncının Etkisi	44
III. 1. 9. Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan Kalayın Kazanılması	46
III. 1. 10. Anot Çamurundan Kalayın Kazanılmasında H ₂ O ₂ 'nin Etkisi	47
III. 2. 1. Tiyoüre İle Anot Çamurundan Altın ve Gümüş Kazanılması	48
III. 2. 2. Anot Çamurundan Altın ve Gümüşün Katlı Ekstraksiyon İle Kazanılması	49

III. 2. 3.	-110 Mesh Boyutundaki Anot Çamurundan Altın ve Gümüşün Katlı Ekstraksiyonla Çözeltiliye Alınması	50
III. 2. 4.	-130 Mesh Boyutundaki Anot Çamurundan Altın ve Gümüşün Katlı Çözeltiliye Alınması	51
III. 2. 5.	-160 Mesh Boyutundaki Anot Çamurundan Altın ve Gümüşün Katlı Ekstraksiyonla Çözeltiliye Alınması	52
III. 2. 6.	H ₂ O ₂ İle İşlem Görmüş Anot Çamurundan Altın ve Gümüş Kazanılması	54
III. 2. 7.	HNO ₃ İle Anot Çamurundan Gümüş Kazanılması	55
III. 2. 8.	Anot Çamurundan Gümüş Kazanılmasında HNO ₃ 'ün Etkisi	56
III. 2. 9.	Anot Çamurundan Altın Kazanılması	57
III. 2. 10.	Çözeltiliye Alınan Gümüşün Elektrolitik Yolla Kazanılması	57
III. 2. 11.	Gümüş Çözeltilisinden Elde Edilen AgCl İle Na ₂ CO ₃ 'ün Kavrulması Sonucu Gümüş Kazanılması	58
III. 2. 12.	Ag(NH ₃) ₂ ⁺ Çözeltilisinden Saf Gümüş Eldesi	59
III. 2. 13.	Altın Çözeltilisinden Altın Kazanılması	59
III. 2. 14.	Hidrokinonla İndirgenen Altından Karbon ve Diğer Safsızlıkların Uzaklaştırılması	60
III. 2. 15.	Çözeltinin Elektrolizi İle Altın Eldesi	61
III. 3. 1.	Çalışma III.2.9. Koşullarında Elde Edilen Örnekten Kalay Kazanılması	61
III. 3. 2.	NaF'li Ortamda NaOH İle Kalay Kazanılması	61
III. 3. 3.	Na ₂ C ₂ O ₄ 'lü Ortamda NaOH İle Kalay Kazanılması	62
III. 3. 4.	NaF ve NaOH Ortamında Kalayın Ekstraksiyonu	63
III. 3. 5.	Farklı Oksijen Basınçlarında NaOH İle Kalay Kazanılması	63
III. 3. 6.	Kalay İçerikli Örneklerin Na ₂ CO ₃ Kavrulmasıyla Kalay Ekstraksiyonu	64
III. 3. 7.	Kalay İçerikli Örneklerin NaOH Kavrulmasıyla Kalay Ekstraksiyonu	65
III. 3. 8.	Kalayın Sodyum Hidroksit Kavrulması İle Kazanılması	65
III. 3. 9.	Anot Çamurundan Kurşun Uzaklaştırılması	66
III. 3. 10.	Bakırı Alınmış Anot Çamurundan Kurşun Uzaklaştırılması	66
III. 3. 11.	Anot Çamurundan Selenyum Kazanılması	67
III. 3. 12.	Cu, Pb ve Se'u Alınmış Anot Çamurundan Kalay ve Tellür Kazanılması	67
III. 3. 13.	Cu, Pb, Se, Te ve %85 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan Kalay Kazanılması	68
III. 3. 14.	Kavurma Çözeltisi Kullanılarak Anot Çamurundan Kalay Kazanılması	69
III. 4. 1.	Çalışma III.3.13 Koşullarında Elde Edilen Anot Çamurundan Altın ve Gümüş Kazanılması	70
III. 4. 2.	Çalışma III. 3. 13 Koşullarında Elde Edilen Anot Çamurundan Gümüş Kazanılması	70
III. 5. 1.	Çalışma III.4.1 Koşullarında Elde Edilen Anot Çamurundan Altın Kazanılması	71
III. 5. 2.	Çözeltiden Kalay, Tellür ve Kurşun Ayrılmasının Elektrolitik Yolla Denenmesi	71
III. 5. 3.	Çözeltiden Kalay, Tellür ve Kurşunun Kimyasal Yolla Ayrılmaları	72
IV.	Sonuç ve Tartışma	74
	Şekiller	77
	Kaynakça	87
	Şekil Listesi	91
	Tablo Listesi	93

I. Giriş

Bu çalışma, Kayseri’de üretim yapan özel bir Elektrolitik Bakır Fabrikasından temin edilen anot çamurundaki bakır, kurşun, selenyum, tellür, kalay, altın ve gümüş kazanılması amacıyla yapılmış ve konu ile ilgili çalışmalar aşağıda verilmiştir.

I. 1. Kaynak Araştırması

Günümüze dek altın kazanımı ile ilgili yapılan çalışmaları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

P.A. Riveros, $Au(CN)_2^-$ ve diğer metal siyanür kompleksler için çeşitli iyon değiştirici reçinelerin seçiciliğini araştırmıştır. Deneysel sonuçlar ve reçine yapıları, bu seçiciliği oluşturan faktörleri, tespit etmek için, karşılaştırılmıştır. Polimerik matriksin hidrofilikliği ve iyonik yoğunluğu (her bir birim başına iyonik gurupların numarası) reçinenin seçiciliğinde, önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Düşük derecede hidrofiliklik ve iyonik yoğunluk altın için seçiciliği artırmıştır. Bir reçinenin seçiciliğini, trietilamonyum gruplarıyla, tek ve çift yüklü metal siyanür kompleksleriyle (altın, nikel ve çinko) ve daha yüksek değerlikli iyonlar (demir ve bakır) üzerinde araştırmalarını sürdürmüştür (1).

Zouboulis ve arkadaşları, toz aktif karbon üzerinde adsorplanmış tiyoüre çözeltilisindeki $Au(I)$ tiyoüre flotasyonu üzerinde çalışmışlardır. Siyanürsüz altın teknolojisinde, genellikle tiyoüreyle asidik ortamda liç yapılmıştır. Bundan dolayı, tiyoüre çözeltilerinden altın kazanımı için geliştirilen teknikler ilginç olmuştur. Toz aktif karbon üzerine altının adsorpsiyonunu kapsayan laboratuvar ölçeğinde deneyler yapılarak bir ayırma tekniği araştırılmış ve granüler karbon ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra sodyumoleat yüzdürücü olarak kullanılmak suretiyle katı-sıvı ayırması için köpük flotasyonu uygulanmıştır. Elde edilen ümit verici sonuçlar, elektrokinetik ölçümlerin değerlendirilmesi ile elde edilmiştir. Bu

çalışmanın sonuçları, yığın liçinden sonra elde edilen liç çözeltilerindeki altına uygulanabilir olduğunu göstermiştir(2).

V. Gaspar ve arkadaşları, bakır anot çamurunun işlenmesi esnasında elde edilen üründen altın ve gümüşün ekstrakte edilip, edilemeyeceği, Au-CS(NH₂)₂-H₂O ve Ag-CS(NH₂)₂-H₂O sistemleri için Potansiyel-pH diyagramlarının oluşumuyla araştırılmıştır. Çözeltideki demir ve tiyoüre konsantrasyonları gibi liç parametrelerinin etkisi göz önüne alınmıştır. %99.8 altın ekstraksiyonu için maksimum koşullar, liç süresi 1saat, tiyoüre konsantrasyonu 10g/L ve demir iyonu konsantrasyonu 5g/L'dir. Optimum liç koşullarının sağlandığı redoks potansiyeli 500-523 mV'dur(3).

P.J.Conradie ve arkadaşları, altın seçici reçine kullanarak, altının kazanılmasını araştırmışlardır. Reçine için en iyi sıyırma tekniğinin tiyoüre çözeltisi ile sıyırma olduğu bulunmuştur. Elektrolitik kazanma elüsyon tekniğiyle uyumlu halde ve eluattan basit ve etkin bir altın kazanımını sağlamıştır. Eluatın bileşimi elektrolitik kazanım verimini pek etkilemediği ve böylece optimum koşullarda hem elüsyon hem de elektrolitik kazanmayı işletmek mümkün olmuştur. Komple elüsyon ve altın kazanımı yaklaşık olarak %50 akım yoğunluğu ile 5 saatten daha az bir sürede gerçekleştirilmiştir(4).

D.S.R. Murthy ve P.M. Prasad , Miller Proses külünden altın ve gümüş kazanılmasını, siyanürsüz reaktant kullanarak araştırmışlardır. Külün tiyosülfat kadar tiyoüre ile direk liçi için çok zor olduğu bulunmuştur. Kalsine edilmiş külün tiyoüre liçi ile altının %84'ü ekstrakte edilmesine karşın gümüş liçi çok az olmuştur. Külün tuz ile kavrulması hem altın hem de gümüş liçinin verimini artırmıştır. Tuz ile kavrulmuş külün tiyosülfat ve tiyoüre ile yapılan iki aşamalı liçden sonra altının %98.5'i ve gümüşünde %96.8'ini ekstrakte edilmiştir(5).

M.Sarwar ve Sumra Naeem, altını seyreltik çözeltilerinden CuS üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Düşük pH'da 400mg altının 1g CuS üzerine adsorplanabileceği ve herhangi bir çözeltiden altının tümünün kazanılabileceğini ve bu yöntemin minerallerden altın ekstraksiyonunda kullanılabileceğini belirtmişlerdir(6).

Ercan Açma, Fatma Arslan ve Wolfgang Wuth yaptıkları çalışmada, tiyoüre liiyle cevherlerden gümüşü %98 verimle (80°C, pH 1, H₂SO₄ çözeltisinde) ekstrakte etmişlerdir(7).

Sülfür konsantresi ve kalsindeki altının tiyoüre liiyle kazanılmasında, altının %96'nın üzerinde ve kuvvetli bazik anyon değiştirici bir reçine ile altının %99'unun adsorbe edildiği ve asidik tiyoüre çözeltisi ile yüklü bir reçineden altının kolayca elüe edilebildiği incelenmiştir(8). Na₂CO₃ kullanarak altın elüsyonu ve elektrolitik kazanma üzerine yapılan çalışmalarda, altın elüsyonunda bazen Na₂CO₃ ve NaOH karışımının, sadece Na₂CO₃ ortamından daha etkili olduğu incelenmiştir(9). Asidik ortamda, cevherlerden altın ve gümüş ekstraksiyonu için tiyoüre liiyle yapılan çalışmada oksidantların çeşitli miktarlarının etkisi incelenmiş ve liç çözeltisi %1.0 tiyoüre, %0.5 H₂SO₄ ve %0.1 Fe⁺³ iyonları içeren çözeltiyle liç yapıldığı zaman %0.5 NaCN ve %0.05 CaO içeren çözeltiden on kat daha hızlı olduğu gözlenmiştir(10). Kalkopirit konsantresindeki altın H₂SO₄ kullanılarak tiyoüre ile muamele edilmiş ve tiyoüre konsantrasyonu , yükseltgen maddeler, redoks potansiyeli, pH, sıcaklık, pulp yoğunluğu, asidik ön işlem ve SO₂ ilavesi gibi liç parametrelerinin etkisi incelenmiş ve maksimum Au ve Ag kazanımı sırasıyla %99.5 ve %85.4 olmuştur. Uygun oksidant olarak H₂O₂ kullanılmıştır(11). Bir riyolit cevherinden bakır içeren amonyaklı tiyosülfat çözeltisi kullanılarak, gümüşün %70'i ve altının da %90'ı çözelti ortamına alınmıştır(12). Cevherlerden altın ekstraksiyonu için tiyosülfat ile liç çalışmalarında sıcaklık, tiyosülfat, amonyak, CuSO₄ konsantrasyonlarının etkisi incelenmiş ve altın aktif karbon üzerine adsorpsiyon veya elektrolitik kazanmayla liç çözeltilerinden %80 verimle kazanılmıştır(13). Altın içeren bir Portekiz konsantresi, elektro liç edilerek ve elektrolitik ön işlemden sonra altın ekstraksiyonu %90 olurken direk tiyoüre liiyle altın ekstraksiyonu %21 olmuştur. Elektrokimyasal yükseltgemedede klorür ve sülfat çözeltileri kullanılmış ve bunlar arasındaki karşılaştırmada klorür ortamının daha iyi olduğu görülmüştür(14). Ksilen ortamında alamin 304 çözeltileri kullanılarak HCl çözeltilerinden altın(III)'ün ekstraksiyonunda, HCl konsantrasyonu ve sulu çözeltinin iyoniklik derecesi göz önüne alınarak çalışılmış ve altının ekstraksiyonu için, elde edilen sonuçlardan bir mekanizma çıkarılmıştır(15).

Kalay endüstrisi teknolojik verimliliği artıracak çabalarla kendini yenilemek zorundadır. İşlenmesi güç olan madenleri işlemek ve kendini ayakta tutabilmek için,

damıtma, arıtma ve madeni kaynakları işletme süreçleri gibi bazı metotları daha da geliştirmek zorunluluğu vardır. Konu ile ilgili çalışmaların özeti aşağıda verilmiştir.

Ag, Cu, Sb, As, Sn, Fe ve Pb içeren klorürlü liç çözeltilisinden kalay ekstraksiyonu TBP ekstraktanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada strip maddesi olarak HCl ile dört kez sıyırma yapılarak %80'den daha fazla kalay kazanılmıştır(16). Düşük oranda metal içeren endüstriyel tozlardan kalay kazanılması, hidrometalürjik işlemlerle gerçekleştirilmiş ve kalayın selektif liçi oksalik asit çözeltilisiyle yapılabilmiştir. Liç çözeltilisinden Sn, Zn, Cu, Fe ve Pb kazanılması birkaç ticari reaktif ve solvent ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmiştir(17).

C. Decroly ve R. Winand, kalay içeren mineral oksit ve cürufların vakumda gazla indirgenmesini incelemişlerdir(18). Çalışmada, SnO'in su soğutmalı bir kondansatörde kondensasyonu sırasında bazı dönüşümlerden kaçınmanın zorluğu anlatılmaktadır.

Buna göre kondensatlardaki kalayın gaz ile indirgenmesi sonucu elde edilişi araştırılmıştır. CH₄ yüksek sıcaklıklarda (950°C), CO ve H₂ daha düşük sıcaklıklarda (her biri 650°C-600°C) ve daha kısa sürede tam bir indirgeme sağlamıştır. Her durumda sıvı kalay yoğunluğunu artırmak için 800°C'lik bir sıcaklık gerekmektedir(18).

Decroly ve Ghodsi SnO₂ davranışlarını, düşük basınçta buharlaştırma işlemi sırasında kassiterit içindeki demir ve demir oksitlerin indirgen özelliklerine göre tarif etmişlerdir. Decroly, Ghodsi ve Winand, cürufların ve kalsiyum stannatların demirle indirgenmelerini incelemişlerdir(18).

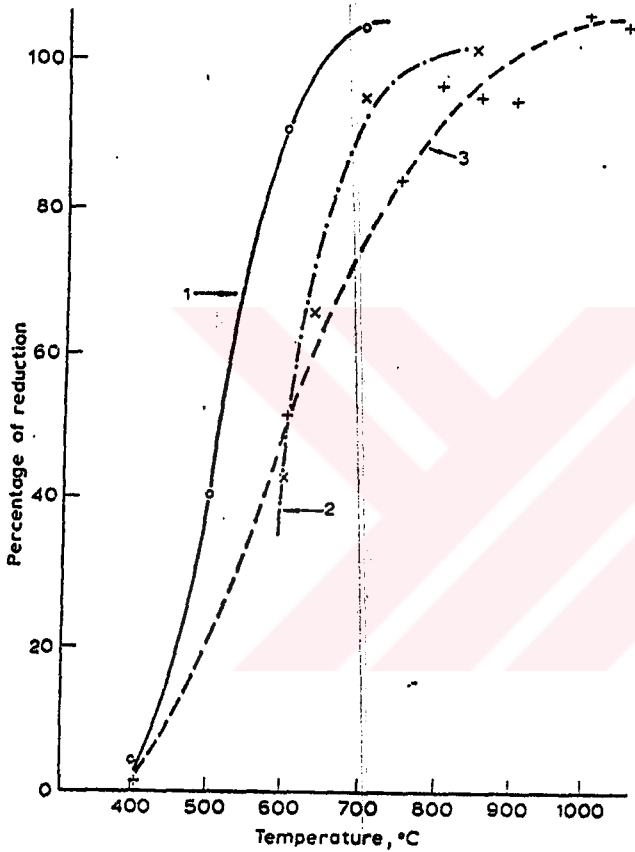
Bu çalışma göstermiştir ki, orta derecede bir vakumda (1mmHg'den daha az) ve 850°C'den daha yüksek sıcaklıklarda yeterli bir indirgemedi sonra SnO, SnO₂ içeren bir şarjdan buharlaştırmayla elde edilebilmiştir. Buharlaştırma, kassiterit varlığında yüksek oranlarda gerçekleşmiştir. SnO'in uçuculuğuna bağlı olarak meydana gelen kayıpları önlemek için, yeteri kadar düşük sıcaklıklarda gazlı indirgeme en kolay işlem olarak görülmüştür(18).

Saf CO İle İndirgenme

Şekil1.1'de 1L/dk akış hızına sahip CO ile kondensat ve SnO₂'nin indirgenmesine sıcaklığın etkisi gösterilmiştir. 650°C'nin üzerinde sabit sıcaklıkta 1saat süren işlemde sonra kondensat tamamen indirgenmiş sayılmıştır. Kondensat

indirgenmesi saf SnO_2 'den daha kolay görülmüş, fakat giderilmesi gereken oksijen miktarının, son durumda öncekinin iki katı olduğu görülmüştür(18).

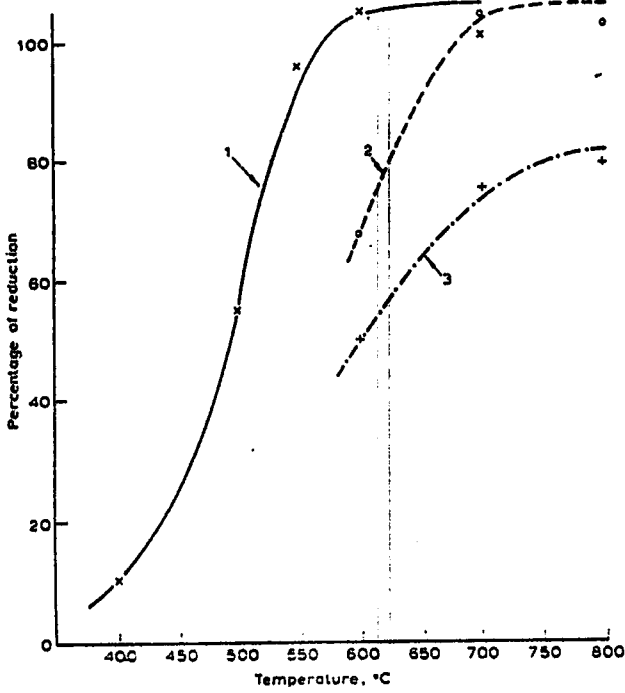
Bununla birlikte kondensatın indirgenme yüzdesine sürenin etkisi, 800°C 'de 1L/dk akış hızındaki saf CO ile incelenmiştir. Aynı sonuçlara göre, yukarıda belirtildiği gibi, kondensatın indirgenmesi 15 dk.'dan daha az bir zaman almıştır (saf SnO_2 için 30 dakika) (18).



Şekil 1.1. CO ile indirgenme. Sıcaklık etkisi, süre 1 saat, saf CO için 1L/dk CO-N₂ karışımı için 1.5L/dk

%75H₂-%25N₂ Gaz Karışımıyla İndirgenme

Şekil1.2 L/dk akış hızındaki gazlar için 1saatten sonraki indirgenme yüzdelere sıcaklık etkisi gösterilmiştir. İndirgeme 600°C 'de belirtilen koşullarda tam olmuştur. Bununla beraber, 600°C 'de gazın 0.125 L/dk akış hızında indirgenmenin azami 20 dk'dan sonra tam olduğu gösterilmiştir. Daha sonra bu koşullar altındaki hidrojenin %50'den fazlası su buharına dönüşmüştür(18). Şekil 1.2'deki 2 ve 3 eğrileri CO tarafından kondensatların indirgenme sonuçlarını göstermektedir (18).



Şekil 1.2. Kondensatların İndirgenmesi:

1. %75 H₂- %25 N₂ karışımına göre; gaz akıntısı 1L/dk. Süre: 1saat

2. Town gaza göre: Gaz akıntısı 1.2L/dk, süre 20dk.

3. Town gaza göre: Gaz akıntısı 0.2 L/dk, süre 20dk.

Seyreltik Metanla İndirgeme

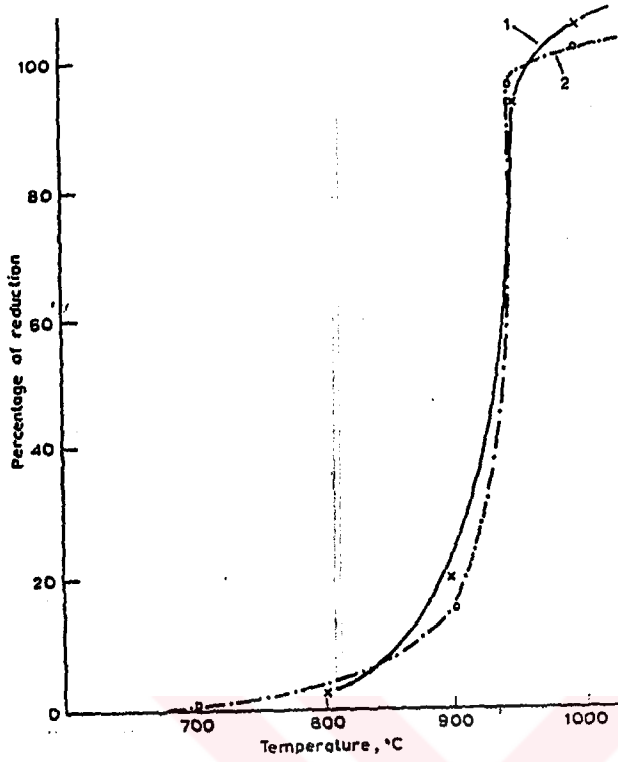
Şekil 1.3. 1L/dk hızında bir gaz akışla 30dk'da tatmin edici bir indirgenme ürününü elde etmek için 950°C'ye ulaşılmasının gerekli olduğunu gösteriyor. Diğer deneyler, tam bir indirgemeye ulaşmak için 1000°C ve 1L/dk gaz hızı için 30 dakikalık sürenin yeterli olduğunu göstermiştir(18).

Bunun haricinde, 0.25L/dk'dan daha düşük bir gaz akışıyla, 1000°C'de 30 dk'da da tam bir indirgenme mümkündür. Metanın tamamen tüketilmesine rağmen indirgenme %20'yi geçmemiştir(18).

SnO₂ indirgenmesinden elde edilen sonuçlardan, diğer kondensatlarla da kalayın, teknenin dibinde yumak şeklinde bir noktada yoğunlaşarak toplandığını göstermiştir(18).

Metan içindeki hidrojen sülfürün etkisi;

Bu husus sistematik olarak araştırılmamıştır. Ancak indirgenme verimi, yaklaşık %10 hidrojen sülfürü (H₂S) metana katarak, 1000°C, 30dk ve 1L/dk'lık gaz akışıyla, %30'a ulaşmıştır(18).



Şekil 1.3. Seyreltik metan gazıyla indirgeme, sıcaklık etkisi, gaz akış hızı ;1L/dk, süre; 30dk.

Fathi Habashi, NaOH çözeltileri içinde, metalik kalayın çözünmesini bir geometrik disk dönüşü kullanarak gerçekleştirmeye çalışmıştır. Aşağıda verilen reaksiyon için



pH değeri 14 civarında gerçekleşmiştir. Oksijen konsantrasyonu metal yüzeyinde diskin dönüş hızından bağımsız, fakat sıcaklığın düşmesiyle artmıştır. 290 K üzerinde aktivasyon enerjisi 12.6KJmol^{-1} (3Kcalmol^{-1}) olmuştur. Bu sıcaklıktaki bütün sonuçlar saptanmıştır. NaOH konsantrasyonu arttığı zaman kalayın gözlenen çözünme oranı düşmüştür. Daha yüksek konsantrasyonlu NaOH çözeltilerinde, oksijen difüzyon katsayısının çözünürlüğe bağlı olduğunu göstermiştir (19)

Tadeusz Stefanowicz ve arkadaşları, elektrolitik kaplama çamurunu oda sıcaklığında bir ay konsantre HCl'te bekleterek veya 2 saat %10'luk HCl çözeltisiyle kaynatarak kalayı ekstrakte etmişlerdir. Çelik katot ve grafit anotlarla H_2SnCl_6 çözeltisinden elektrolitik kazanma %93 verimle olmuştur (20).

I. 2. Kalayın Tarihçesi

3.000 yıldan beri Bronz(Tunç) biçiminde kullanılan kalay, metal olarak ancak Miladın başlangıcında tanındı. Fenikeliler, kalay cevheri aramak için İngiltere Burnu'na (Cassiterides Adaları) dek gittiler. Kartaca uzun süre kalay ticaretini elinde tuttu. Daha sonra bu ticaret Phokaiialılar'a geçti (21).

Bronz elde etmek için gerekli kalay, maden kullanımının başladığı ilk çağlardan beri çok aranan bir madde idi. Bu nedenle, Cassiterides Adalarından yakın doğuya kadar uzanan yoğun bir kalay ticareti başladı. Bu ticaret metallurjinin ve Dolmen kültürünün yayılmasına yol açtı. Klasik çağda, bakır yada pirinç eşyalar kalayla kaplanırdı. Orta çağda gümüş eşyaların biçimini kopya eden kalay kapları kullanıldı. Ayrıca ölçü aletlerinin yapımında da kalaydan yararlanıldı. Kilisede kutsal kapların üretiminde kalay kullanılmasına izin verildi (21).

16.yy.'da kuyumcular, üretecekleri yapıtların kalaydan örneklerini yaparlardı. Kalaycılar, loncalar halinde örgütlenirlerdi. Bu loncalar her parçanın yaratıcısını belirlemek amacıyla ayar damgasının kullanımını düzenlerlerdi (21).

Kabartmalarla süslenmiş kaplar çukur çalılışmış madeni yada taş kalıplar kullanılırdı. Bu yöntemle elde edilen eşyalar, yüzeylerindeki pürüzler nedeniyle koleksiyoncular tarafından pek tercih edilmez (21).

I. 3. Kalayın Özellikleri

Kalay,gümüş parlaklığında beyaz bir metaldir. Kolayca yassılaştırılır ve son derece esnektir. Çok yumuşak olduğundan çekmelere dayanaksızdır. Elle ovulduğunda hafif bir koku yayar. Katlandığında, kristallerin kopmasından ileri gelen ve "Kalay Çılgılığı" adı verilen kendine özgü bir ses çıkarır (21).

Tabiatta bulunan sabit izotoplarının sayısı 10 olup bunlar bolluk sırasına göre şöyle sıralanır: $^{120}\text{Sn} > ^{118}\text{Sn} > ^{116}\text{Sn} > ^{119}\text{Sn} > ^{117}\text{Sn} > ^{124}\text{Sn} > ^{122}\text{Sn} > ^{112}\text{Sn} > ^{114}\text{Sn} > ^{115}\text{Sn}$. Yer kabuğunun %0.001'ini teşkil ettiği zannedilmektedir ve volkanik kayalarda bulunur (21).

Kalay sıcaklığa bağlı olmak üzere, üç allotropik şekil gösterir.

1.3.1. α -Kalay (Gri Kalay): Gri kübik kristaller teşkil eder. Yoğunluğu 5.75 g/cm^3 , erime noktası 231.89°C ve kaynama noktası 2260°C 'dir. 18°C 'nin altında sabittir (21).

1.3.2. β -Kalay(Adi Kalay): Buna beyaz kalay da denir. Beyaz tetragonal kristaller teşkil eder. Yoğunluğu 7.28 g/cm^3 , kaynama noktası 2270°C 'dir. 18°C ile 170°C arasında sabittir (21,22).

1.3.3. γ -Kalay: Beyaz rombik kristaller teşkil eder ve kırılmandır. Yoğunluğu $6.52\text{-}6.56 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Erime noktası 231.9°C ve kaynama noktası 2270°C 'dir. 161°C 'nin yukarısında sabittir. Erime noktasındaki likit kalayın spesifik tartısı 6.97 g 'dir (21).

Adi β -Kalay, 18°C 'nin altına soğutulursa, gri renkli α -kalaya dönüşür. Kimi zaman kalaydan yapılmış eşyaların etkilenmesine yol açan α - β dönüşümüne genellikle "cüzam" veya "kalay vebası" adı verilir. Ancak olağan sıcaklıkta, koruyucu bir oksit katmanının oluşumu nedeniyle korozyona karşı iyi bir dayanım gösterir. Fakat kalay çok saf olmadıkça ve 0°C 'nin altına soğutulmadıkça, gri kalaya dönüşüm olmaz (21).

Bazı kaynaklara göre kalayın, α - ve β - olmak üzere yalnız iki allotropu vardır. Buna nazaran β - ve γ - kalay ayrı allotroplar olmayıp, aynı allotropun muhtelif kristal şekilleri olabilir (21).

18°C 'nin (veya 13.2°C 'nin) altında kalay, bu sıcaklıktan 170°C 'ye (veya 161°C 'ye) kadar β - kalay ve bu sıcaklığın yukarısında da γ - kalay sabittir. α - β dönüşümünü az miktarda bizmut, antimon, kurşun, gümüş ve altın yavaşlatır. Ticari kalay, bu safsızlıkları ihtiva ettiğinden, dönüşüme dayanıklıdır (21).

Kalay amfoterdir hem asitlerle hem de bazlarla reaksiyon verir. Nötral çözeltilere karşı da dayanıklıdır ve oksijen sulu çözeltideki korozyonu çabuklaştırır. Oksijen olmadığı zaman, hidrojenin yüksek aşırı gerilimi sebebi ile, metal yüzeyinde asitin tesirini yavaşlatan bir hidrojen filmi oluşur (21).

Normal halde metal, havada kalmakla, gözle görülmeyen bir kalaydioksit filmi ile örtülür ki, bu asitler ve alkaliler tarafından kolayca uzaklaştırılır.

Derişik halojenür asitleri bilhassa sıcak iken metali çözerler. Sıcak sülfürik asit, bilhassa yükseltgen maddeler yanında kalayı çözer. Nitrik asit seyreltik ve soğuk

halde metale yavaş tesir eder, yüksek konsantrasyonda sıcakta reaksiyon hızı artar. Derişik, sıcak nitrik asid, metali metastannat asidine yükseltger. Organik asitlerden en fazla tesir eden muhtemelen oksalik asittir (21).

Amonyak ve sodyumkarbonat kalaya az tesir eder. Fakat seyreltik kuvvetli alkaliler, mesela sodyumhidroksit, soğukta stannat oluşturarak kalayı çözerler.

Alüminyum klorür, demir-3-klorür gibi asidik reaksiyon gösteren tuz çözeltileri, özellikle hava ve yükseltgenler karşısında kalaya tesir ederler.

Kalayı farklı şartlardaki oksidasyon potansiyelleri şöyledir (22,23,24).



Tablo 1.1. Kalay Minerallerinin İsimleri ve Formülleri (21)

Mineralin Adı	Mineralin Formülü
Kassiterit	SnO_2
Stannopalladinite	Pd_3Sn_2
Herzenbergite	SnS
Teallite	SnS.PbS
Stannite	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$
Colusite	$\text{Cu}_3(\text{As,Sn,V})\text{S}_4$
Canfieldite	Ag_8SnS_6
Franckeite	$\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$
Cylintrite	$\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$
Thoreaulite	SnTa_2O_7
Arandisite	$\text{Sn}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_8$
Stokesite	$\text{CaSn}(\text{Si}_3\text{O}_9)2\text{H}_2\text{O}$
Nordenskioldine	$\text{CaSn}(\text{BO}_3)$
Hulsite	$12(\text{Mg,Fe})\text{O}.2\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{SnO}_2.3\text{B}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$

I. 4. Dünya Kalay Yatakları

Dünyanın en zengin ve en büyük kalay yatakları Burma, Tayland, Malaya Yarımadası, Banko, Billiton ve Sinkep Adaları'nı içine alan 1800 km uzunluğunda, 300 km genişliğinde bir kuşak boyunca yer almaktadır. Aynı kuşağa dahil edebileceğimiz Yunnan yatağı Çin'dedir (21).

Diğer yataklar Bolivya, Nijerya, Belçika Kongosu, Güney Afrika, Avustralya, İngiltere, Almanya, Rusya, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunmaktadır.

Burma'dan başlayarak Malaya Yarımadası'ndan Billiton'a kadar uzanan bölgede kalay Jura Granitine bağlı olarak ortaya çıkar. Kassiterit bu uzun kuşak içerisinde bütün pnömatolitik oluşum şekillerini göstermektedir. İmpregnasyonlar, damarlar kontakt teşekkülleri gibi yataklar kısmen granit içinde ve bazen de kalkerlerde oluşmaktadır. Buna rağmen Dünya kalay eldesinin yarısından fazlasını veren bu bölgedeki üretimin çoğu primer yataklardan ziyade plaser yataklardan üretilmektedir (21).

Bolivya'da Llallagua-Uncia, Nuanuni ve Potasi ve diğer yataklar, Pnömatolitik Zonlar yanında, daha ziyade subvolkanik karakter göstermektedir. Llallagua bu tipin en karakteristik ve en verimli temsilcisidir. Kıvrılmış Paleozik formasyonlar içinde birleşmiş ve kısmen tüf halindeki bir Riyolit Daykına bağlıdır. Bu dayk, bir volkanın çıkış kanalı kalıntısı olup çok şiddetli turmalinleşme, serisitleşme göstermektedir. Riyolit içindeki yantaş parçaları tamamen kassiteritleşmişlerdir. Birçok damar ve damarcıktan oluşmuş yatakta çeşitli cevherleşme safhaları ayırt edilmektedir (21).

Almanya'da Saksonya ve Bohemya hudutları içindeki Erzgebirge kalay yatakları, Alt Permian kuvars porfirlerini kesen Altenberg granitlerine bağlıdır.

Güney İngiltere'deki Cornwall Kalay Yatakları, Devon, Silur ve Karbon formasyonları içinde karbonifer sonrasına ait bir granitin ürünüdür. Oldukça geniş oluşmuş kontakt bölgesi içinde kalay damarları yer almaktadır. Cornwall ve Erzgebirge yatakları normal şartlarda işletilmeyecek tüketilmiş yataklardır.

İberik Yarımadası'nda İspanya'nın Kuzey Batısı ve Portekiz'in Kuzeyinde Zaniora ve Galiçya arasında uzanan bölgede kuvarslı kassiterit damarları mevcuttur. Damarlar granitin kontağına yakın kristalin şistler içinde uzanmaktadır.

En büyük ve verimli plaserler, Malaya, Siam Ülkeleri, Banko, Billiton, Sinkep Adaları'nda bulunmaktadır. Bunlardan başka Nijerya, Çin ve Avustralya da kassiterit plaserlerine sahiptir(21).

Tablo 1.2. Dünya Kalay Üretiminde Önde Gelen Ülkeler (Bin Ton Olarak)

Ülke	1974	1990
Brezilya	3	39
Çin	23	36
Endonezya	26	32
Malezya	68	29
Bolivya	29	17
Tayland	20	15
Rusya Federasyonu	14	13
Avustralya	11	7
İngiltere	3	3
Zaire	5	2
Nijerya	6	0.2
Dünya	219	211

Tablo 1.3. Dünya Kalay Üretim ve Tüketimi (25)

Yıl	Kalay Üretim Miktarı '000T	Tüketim/Talep Miktarı '000T
1970	186.7	174.1
1986	140.9	178.8
1987	131.7	184.6
1988	152.4	179.3
1989	171.7	180.3
1990	158.1	182.9
1991	135.1	182.6

I. 5. Kalay Yataklarının Aranması

Birinci kılavuz, granitlerin varlığıdır. Riyolit ve Dasit bacaları da ayrı bir önem taşır. Bunlardan başka intrüzif kütlelerin etrafındaki çevre kayaların ekonomik kalay yataklarının teşekkülü için müsait olup olmadıkları çok önemlidir. Mesela kassiteritli kuvars damarları veya stockworkları ve daha bir çok granit kütlelerinin dom şeklindeki kısımlarında bu kütlelerin kenarları boyunca ve granitlerin yakınında uzanan metamorfik kumtaşı ile şistlerde bulunur. Bazı bölgelerde karbonatlı kayalarda da kalay cevheri bulunmuştur. Kalay yatakları az aşınmış veya üstündeki kayaları altere ederek az bir derinlikte gizli kalmış granit intrüzyonlarında bulunmuştur (21).

Damar tipindeki kalay yatakları kayalar içindeki değişik büyüklükte ve istikametlerdeki çatlaklarda yer alır. Damar tipi yataklar genellikle büyük çatlakları doldururlar, stockworklar ise genellikle küçük ve düzensiz çatlaklarda meydana çıkarlar. Bu nedenle özellikle granit intrüzyonlarının civarındaki kıvrılmış, kırılmış kayalar; sığ, dar ve uzun depresyonlar çok önemlidir. Kuvars damarları, apitler ve pegmatitlerin bolluğu granitlerle yakın ilişkili olup, granitin intrüzyonu sırasındaki jeolojik şartları çatlakların varlığına uygun olduğunu gösteren bir işarettir.

Sıkılaşmamış yataklarda kassiteritin bulunuşu daha yukarılarda primer kalay yataklarının bulunabileceğine yardımcı olur. Primer yatakları aşan dereler civarının iyice incelenmesi, olması mümkün kassiterit plaserlerinin bulunmasını sağlar (21).

Kalay yataklarının aranması için çeşitli metotlar vardır. En kolayı ve netice vereni “Döküntülerin İzlenmesi Metodu” ve “Tavalama (Bate) Metodu”dur. Ayrıca cevher mostralarının doğrudan doğruya tayini de bunların arasındadır (21).

I. 5. 1. Döküntülerin İzlenmesi Metodu

Bu metot kalay mineralizasyonu ihtiva eden cevher parçacıklarının ve kayaların vadilerde ve nehir yataklarında nehirlerin menbainına doğru takip edilir ve çakıllar incelenir. Yan derelerin ana nehirlerle karıştıkları yerlerde bulunan erozyon artıklarına özel dikkat edilir (21).

Eğer süt kuvars, siyah turmalin, mavi-yeşil klorit ile birlikte bulunan kassiterit nehir yatağı içinde yuvarlaklaşmış çakıllarda bulunursa, bu primer yatağın mostrasının nehrin menbaı etrafında olduğuna işaret eder. Yapılacak iş bu mostrayı tespit ve tetkik etmektir. Kabaca enini boyunu tayin etmektir. Bir cevher parçası mosradan ne kadar uzakta bulunursa, o ölçüde yuvarlaklaşmış olur. Mostraya yaklaştıkça, parçaları daha az yuvarlaklaşmış veya köşelidir (21).

Ana nehrin kollarından birinin ağız kısmında, kassiterit (kalay taşı) kapantıları (inklüzyonları) ihtiva eden yarı yuvarlaklaşmış kuvars parçaları bulunursa ve bu koldan daha yukarılarda ana nehir yatağında kassiteritli çakıllar bulunmazsa bu cevherli parçanın ana nehrin kolundan geldiğine işarettir.

Ağız kısmında cevherli kayaç parçaları bulunan küçük derelerde aynı şekilde aranır. Bu durumda nehrin menbana doğru cevherli parçaları çoğalacak ve daha az yuvarlaklaşmış olacaklardır. Eğer cevherli parçalar birden yok olursa, buda mostranın geçildiğine işaret eder. Bu durumda mostranın yerini teşkil için yamaçlar iyice araştırılmalıdır (21).

I. 5. 2. Tavalama (Bate) Metodu

Bu metot da yukarıda anlatılan metotla aynı prensiplere dayanır. Yalnız aradaki fark Tavalama metodunda incelenen parçalar çok büyük olmayıp nehir yatağındaki ince ve ufak parçalar, sedimanlardır.

Bu metot şu ana esasları kapsar:

1. Yer seçimi
2. Tavalama için numune alınması
3. Tavalama
4. Konsantrenin incelenmesi

Yer seçilmesi ve numune alınması çok dikkat ister. Kassiterit ve wolframit gibi ağır mineraller nehirlerin her yerinde çökmezler. Genellikle nehrin hızlı akan yerlerinde çökme çok az olur. Bu da nehir menbana doğru eğimli, tabakalı kayaçların üzerinde akmaz ise olur (21).

Diğer taraftan kassiterit nehrin yavaş aktığı yerlerdeki kumlarda çökeler. Nehrin akış yönündeki bir değişiklikte gevşek yataklardaki ağır minerallerin konsantrasyonu için uygundur. Bu sebeple, araştırmanın başarısı büyük ölçüde numune alınacak yerin iyi seçimine bağlıdır.

Böylece numune alınacak yer seçimi yapıldıktan sonra aşağıdaki işlemler yapılır (21).

1. Nehir çakıllarından alınacak numuneler 1km'den fazla olmayacak aralıklarla alınmalıdır.
2. Ana nehrin kollarına özenle dikkat gösterilmelidir. İki kol birbirine ne kadar yakın olursa olsun bir numunede bu iki kolun arasından alınmalıdır.
3. Sığ kumsallardan, tabii engellerden ve vadilerin genişlediği yerlerden numune alınmalıdır.
4. Nehirlerin artış hızlarının arttığı ve taban kayaç üzerinde daha ziyade ufak parçaların çökeldiği yerlere dikkat edilmelidir. Eğer tavada değerli mineraller bulunursa, primer yatağın yerini tespit kolaydır. Çünkü araştırma sahası daralmıştır.
5. Bütün hallerde numuneler ana kayaca mümkün olduğu kadar yakın yerlerden alınmalıdır. Nehrin akışının ağırlaştığı ve sedimanların ufaldığı yerlerde büyük parçalar alınmalıdır.
6. Birçok tabakalardan meydana gelen nehir taraçaları, tabaka tabaka incelenmelidir. Bu da bir alttaki tabakadan 25-50 cm mesafeye kadar olan kısma önem verilerek yapılmalıdır.

Numunelerin ağırlığı ve istenilen miktarda konsantre, tavanın genişliğine bağlıdır. Numune tavayı tamamen doldurmalı ve 0.007-0.008 m eşdeğerinde takriben 15 ile 16kg arasında olmalıdır. 30 ile 32 kg arasında veya iki tava dolusu sediman konsantre için kafi gelecektir (21).

Tavalama, kum veya diğer ufalanmış kaya parçalarından yıkama sureti ile ağır minerallerin konsantrelerinin elde edilmesidir. Oldukça basit bir işlem gibi görülmesine rağmen yine de biraz tecrübe ve hüner ister.

Nehrin yavaş aktığı bir yerde içinde numune bulunan tava tamamen suya sokulur. Tavayı sallayarak siltli ve killi maddeler atılır. Bu yapıldığında büyük çakılımsı maddeler elle alınır ve her parçanın cevher ihtiva edip etmediği incelenir.

Yıkama işlemine tavada yalnız ağır mineraller ihtiva eden kum tanecikleri kalana kadar devam edilir. Düşük yoğunluklu mineral (kuvars, feltspat, mika) ve metalik olmayan minerallerden (granit ve diğerleri) ayrılırlar. Bu işlemde ağır mineraller tavanın dibine çökeler ve hafif olanlar yıkanır, giderler. Hafif minerallerin çoğu temizlendiğinde bu işleme son verilir.

Konsantre çok miktarda mineral ihtiva ediyorsa gri renkte olabilir. Fakat genellikle siyah (manyetitten dolayı) veya kırmızı (eğer granit varsa) dır. Metalik minerallerin yıkama esnasında akıp gitmesini önlemek için konsantre gri rengi aldığı sırada tavalama durdurulacaktır. Bundan sonra konsantre tavadan bir metal kaşıkla veya teneke parçasıyla alındıktan sonra ateşte veya güneşte kurutulur (21).

I. 6. Kalayın Elde Edilmesi

Kalay, kalay taşının 1000°C'de kömür ile indirgenmesinden elde edilir.



Bunun için mineral önce mekanik ve kimyasal işleme tabi tutularak zenginleştirilir. Cevherin karakterine göre değişik zenginleştirme yolları vardır (21,22,23,24).

Zenginleştirme, genel olarak, yıkama ile yapılır. Filiz eğer gerekiyorsa, kum tanesinden daha büyük, fakat çakıldan daha küçük olmak üzere parçalara bölünür ve sonra su ile yıkanır. Yıkamanın dayandığı prensip, kassiteritin ağır bir mineral oluşu ve su ile daha hafif maddelere nazaran daha az sürüklenmesidir. Memleketlere ve cevherin nevine göre muhtelif yıkama usulleri tatbik edilir ve böylece, ortalama olarak %70 ile %77 arasında kalay ihtiva eden bir ürün elde edilir ki bu hemen hemen saf kassiterittir (%78.6 Sn).

Filizin, eritilmeden önce bir hazırlık safhasından geçirilmesi gerekir. Alüvyon orjinli mineraller hemen hemen saf kassiteritlerdir. Diğerleri yabancı maddeler ihtiva ederler. Yabancı maddeler az ise, hazırlık safhası atlanarak, doğrudan doğruya eritmeye gidilir. Yabancı maddeler fazla ise hazırlık safhası gerekir.

Yabancı maddeler, toprak, wolfram, demir, bakır, arsenik, kurşun, antimon, nikel, çinko, bizmut ve gümüş olup başlıca sülfürleri halinde bulunurlar. Yıkama

sırasında kassiteritle birlikte ağır mineraller dipte kalır. Bunlardan ilmenit (FeTiO_3) ve wolframit (FeWO_4) gibi mağnetik özellikte olanlar elektromağnetik usulle ayrılırlar.

Bu haldeki konsantrde bir kavurmaya tabi tutulur. Bu sırada sülfürler oksitlere dönüşürler, kurşun sülfür, kurşun sülfat haline geçer. Arsenik ve antimon sülfürlerinden SO_2 , As_2O_3 ve Sb_2O_3 bileşikleri oluşarak, süblimleşirler ve başka bir yerde toplanırlar. Çinko, demir ve bakır oksitleri haline geçerek filizde kalırlar.

Kavurma genellikle, ateş tuğlası ile kaplanmış döner silindirik fırınlarda yapılır. Bu esnada kassiterit önemli bir değişikliğe uğramaz, fakat diğerleri değişirler ki böylece daha ileri mekanik ayırma mümkün olur. Bundan sonra kavrulmuş ürün seyreltik asit ile yıkanır. Bizmut, Çinko, demir ve bakır oksitler çözünerek uzaklaşırlar. Başlangıçta bilhassa kalsiyum ve demir wolframatlar halinde bulunan wolfram, kavrulmuş ürünün sodyum karbonat veya sodyum sülfatla ısıtılması ve sonra su ile yıkanması ile bertaraf edilir.

Asitle yıkamadan önce klorürleştirici bir kavurma ve asitle yıkama sureti ile de kurşun, antimon, bizmut ve gümüş uzaklaştırılır. Bütün sülfür yabancı maddelerinin yağ flotasyonu ile uzaklaştırılması mümkün ise de, pratikte bu metot geniş ölçüde kullanılmaz (22,23).

Yabancı maddelerden imkan nispetinde kurtarılmış olan konsantrat, eritmeye tabi tutulur.

Eritme oldukça basittir, fakat güçlük çıkaran bazı faktörler vardır ve bunların çözümü gerekir. Bu faktörler şunlardır:

1. Kalay dioksidi karbon ile indirgemek için gerekli sıcaklık, diğer metallerde indirgenmeleri için elverişlidir ve indirgenmiş demir,kalay ile sert bileşikler teşkil eder.
2. Kalay eritme sıcaklığında, civanın adı sıcaklıkta olduğundan daha akışkandır ve dolayısı ile fırından sızmasına mani olmak gerekir.
3. Kalay oksit amfoterdir ve hem asidik fırınla hemde bazik fırın astarı ile cüruf teşkil eder ve bu cüruf önemli miktarda kalay ihtiva eder ki, bunun yeniden işlenmesi gerekir.

Cüruf ile olan kalay kaybı nedeni ile eritme üç basamakta yapılır.

1.Kalay konsantratları bir yüksek fırında, reverber fırında veya elektrik fırında bir eritmeye tabi tutulur.

2.İlk çıkan cüruf, kalay elde etmek için kullanılır.

3.Yabancı maddeleri uzaklaştırmak için, indirgenmiş kalay rafinerasyonuna tabi tutulur.

Bu şekilde zenginleştirilmiş kassiterit, toz edilmiş kömür ve kireçle karıştırılarak alev fırınında 1000°C'de indirgenir (21,24).

Bu iş için önceleri silindirik fırınlar kullanılmıştır. Bugün ise Water-Jacket'li yüksek fırınlar daha çok kullanılırlar. Fırın kalay konsentratı, yakıt olarak kok yada kolay eriyen bir cüruf teşkil eden kireç taşı, silis v.b. eriticilerle yüklenir. Bu eritmenin diğer metal eritmelerden farkı, ilk cürufun kalay ihtiva etmesidir. Kalay silikatın teşekkülü ekonomik güçlük çıkarır. Fakat erime noktası düşük olduğundan fırındaki diğer operasyonlara engel olmaz. Cüruf genel olarak %10 ile %25 arasında kalay ihtiva edebilir. Fırından çıkan kalay ve cüruf potalara alınır ve cüruf, çok defa suya dökülerek granüle hale getirilir. Fırından kalayın alınması periyodik olarak yapılır.

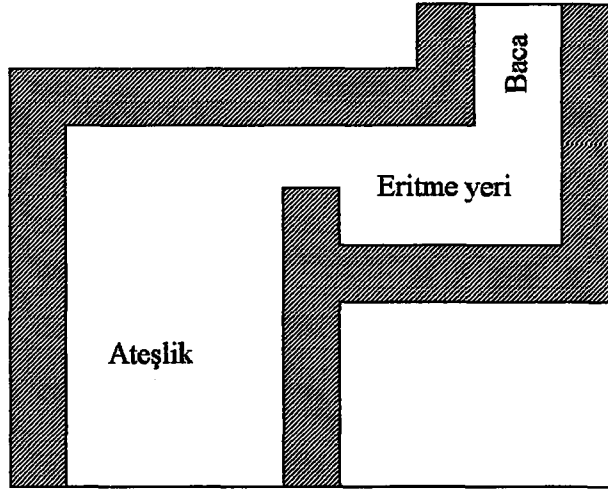
Modern fabrikalar ise, kalayı eritmek için reverber fırınlar kullanırlar ki, aynı fırınlarda ilk cürufun kalaydan kurtarılması işi yani ikinci basamakta yapılır. Bu fırınların birçok üstünlükleri arasında, tozlar ile kalay kaybının az oluşu sebebi ile, ince taneli konsentratın işlenmesine de imkan verir.

Fırın yüklenip eritme yapıldıktan ve alttaki deliklerden cüruf ve kalay alındıktan sonra yeniden yükleme yapılır. Fırın sıcaklığı 1200°C ile 1300°C arasındadır ve en büyük fırınlarda bir periyot 10 ile 12 saat sürer. Fırın muhteviyatı erime esnasında sık sık karıştırılır ve kalaydaki yabancı maddelerin minumum miktarda olmalarını temin için, fazla miktarda kalayın cürufa geçmesine imkan verilir.

Fırında oluşan reaksiyon şöyledir.



Fırında potaya alınan eriyiğin üst kısmı cüruf, alt kısmı metaldir. Cürufu buradan dökerek almak mümkündür. Fakat cürufun içine demir çubuk daldırarak, cürufun donmasından sonra bunu kabuk halinde dışarı almak yolun da gidilebilir.



Şekil 1.4 Reverber Fırın

İkinci basamakta yani elde edilen cüruftan kalayın alınmasında yine aynı tipten bir fırın kullanılır. Yalnız daha yüksek ve 1480°C 'ye kadar olan bir sıcaklıkta çalışılır. Çünkü silikat halindeki kalayın indirgenmesi, kalaydioksitin indirgenmesinden daha güçtür. İndirgen olarak fazla miktarda erimiş antrasit kullanılır. Eritici olarak kireç taşı ilave edildiği gibi, silikattaki kalayı yerinden çıkarmak için demir veya kireç taşı da ilave edilir ve böylece kalayın metalik hale indirgenmesi kolaylaşır (26).

Bu şekilde işlenen cürufta kalan kalay miktarı %1'den azdır. Fakat çoğu zaman %3'e de çıkabilir.

Üçüncü basamak olan rafinasyon, gerek konsentratın ve gerekse ilk cüruftan elde edilen kalayın yabancı maddelerden kurtarılması için yapılır. Bu rafinasyon, ya ısı vasıtasıyla veya elektrolitik olarak yapılır ve ısı ile rafinasyon daha önemli olup, iki safhada uygulanır.

Bunlardan birincisi, güç eriyen maddeleri uzaklaştırmak için yapılan bir eritmedir (liguating) ki, buna terletme (sweating) de denir. İkinci safha kaynatma (boiling) veya atma (tossing) adını alır (26).

Birincisinde kalay, bir küçük reverber fırında, erime noktasının hemen biraz yukarısına ısıtılır ve böylece erime noktası kalayınkinden bir hayli yüksek olan metaller kalaydan ayrılıp yüzeyde bir köpük teşkil eder. Bu yol ile demir tamamen uzaklaşır. Kurşun ve bizmut kalayda kalırlar ve arsenik, antimon ve bakır kısmen köpüğe geçerler.

Kaynatma safhasında kalay eritilir ve karıştırılarak ısıtılır. Hava oksijeni ile yabancı maddeler, daha hafif oksitlere dönüşerek metalin yüzeyine çıkarlar ve teşekkül eden köpük, konsentratla birlikte yeniden işlenebilir. Kaynatma esnasındaki karıştırma işi, taze ağaçtan kesilmiş sopalarla yapılır. Ağacın sıcaktan bozunması ile teşekkül eden gazlar likiti karıştırır. Elde edilen erimiş kalay kalıplara dökülür.

Önemli bir kalay kaynağı da hurda tenekelerdir. Tenekelerden kalay elde edilmesi için 19.yy.'da çeşitli metotlar uygulanmıştır. Bunların bir kısmı, tenekedeki kalayın uçurulması veya eritilmesi gibi fiziksel metotlar, bir kısmı da kalayın civa ile malgama veya başka metallerle alaşım haline getirilmesi veya elektrolitik ayırma gibi kimyasal metotlardır (22,23).

Bugün başvurulan ticari metotlar üç tanedir:

- Alkali elektroliz metodu
- Klorlandırma metodu
- Alkali metodu

I. 6. 1. Alkali Elektroliz Metodu

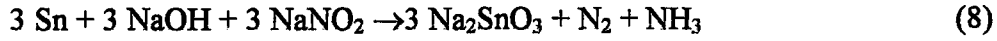
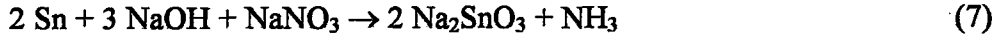
Alkali elektroliz metodunda hurda tenekeler anot olarak kullanılmak sureti ile bir elektroliz yapılır. Katotlar çelik levhalar ve elektrolit, sıcak sodyumhidroksit çözeltisidir. Anotta yükseltgenerek çözünen kalay, katotta sünger şeklinde ayrılır (23,24).

I. 6. 2. Klorlandırma Metodu

Klorlandırma metodu, klorün düşük sıcaklıkta demire tesir etmeyip kalayla, SnCl_4 teşkil etmesine dayanır. Bunun için hurda tenekeler demir silindir içinde klorla muamele edilir. Kalay, kaynama noktası 114°C olan susuz SnCl_4 'e dönüşüp, sıvı halde ayrılır. Ele geçen SnCl_4 , doğruca piyasaya sevk edilir veya okside dönüştürülür. Çalışma esnasında hiç rutubet bulunmaması ve sıcaklığın 50°C 'nin altında olması şarttır. Aksi halde demirde klorürleşir (23,24).

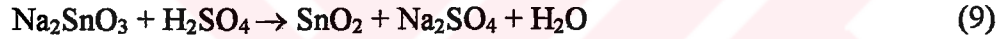
I. 6. 3. Alkali Metodu

Alkali metodunda hurda tenekeler, bir yükseltgen ve genel olarak sodyum nitrat ve sodyum nitrit karşısında sıcak sudkostik veya soda çözeltisi ile muamele edilir. Bu sırada kalay, sodyum stannat (Na_2SnO_3) teşkil ederek çözünür, demir ise değişmeden kalır (23,24).



bu stannat çözeltisinden kalay:

1. Kristalizasyonla ve $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ halinde elde edilir.
2. Elektrolitik yoldan direkt olarak metalik kalay elde edilirki, genel olarak %99.95'ten daha saftır.
3. Çözeltinin sülfürik asit veya karbondioksit ile nötralizasyonundan kalaydioksit elde edilir.



I. 7. Anot Çamurlarının İşlenmesi

Dünyanın en çok bakır üretimi, bakır sülfür konsantrelerinin eritilmesi veya bakır parçacıklarının pirometalürjik olarak işlenmesinden elde edilir. Her iki şekilde elde edilen blister bakıra safsızlıkların geçtiği bilinmektedir. Tablo 1.4.'de bakır anotlarının (blister bakırların) evrensel bileşim aralığı verilmiştir (27).

Bakırı tel haline getirmek ve iletkenlik özelliklerini artırmak için rafine bakırda bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması gerekir. Saf olmayan anotlardan gereken saflıkta bakır üretmek için elektroliz işlemine başvurulur.

Tablo 1.4. Bakır Anotları Elektrolizinde Kullanılan Rafine Bakır İçin Verilen Evrensel Bileşim Aralığı

Element	Bileşim Aralığı
Cu	%98.5-99.8
O ₂	130-4000 ppm
Au	8-73 ppm
Ag	90-7000 ppm
Pb	7-4300 ppm
Se	8-2200 ppm
As	5-2700 ppm
Sb	1-2200 ppm
Bi	3-300 ppm
Te	1-300 ppm
Ni	90-6700 ppm

Elektroliz işleminde genellikle $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ elektroliti kullanılır. Elektroliz işlemi esnasında bazı safsızlıkların çözünmesine rağmen bazıları da çözünmez ve elektroliz hücrelerinde anot çamuru olarak toplanır. Bu çamurlar önemli miktarda Au ve Ag çoğu zaman da Ni, Pb, As, Sb, Sn, Bi, Se ve Te gibi elementleri içerirler (27).

Farklı fabrikalarda elde edilen anot çamurlarının bileşimi Tablo1.5.'de verilmiştir (28).

Elde edilen anot çamurları Ag, Au, Se ve Te kazanılması için genellikle işlenir. Tablo1.6.'de çeşitli fabrikalarda anot çamurlarının işlenmesiyle ilgili bilgiler verilmiştir (28).

Ayrıca anot çamurlarının işlenmesiyle ilgili yöntemler, bu yöntemlerin endüstriyel önemi ve uygulaması temeline göre seçilmiştir. Anot çamurlarının işlenmesi için literatürlerde belirlenen yöntemler başlıca şunlardır;

- Sülfatlayıcı kavurma
- Yükseltgeyici kavurma
- Soda kavurması
- O₂ varlığında H₂SO₄ ile Özütleme
- Bazik ortamda yapılan özütleme
- Diğer yöntemler

Şekil 1.5. Farklı Fabrikalarda Üretilen Anot Çamurlarının Bileşimi (%)

Fabrika	Cu	Ag	Au	Pt	Pd	Se	Te	As	Bi	Sb	Sn	Pb	Fe	Ni
CCR (Noranda)	18.7	19.5	0.18	-	-	10.0	1.2	1.14	0.77	1.68	-	8.0	-	0.67
Chuquicamata	27	12.0	0.07	-	-	4	-	5	-	4	-	-	-	-
Cu Refiners Pty	27	9.0	0.07	-	-	0.7	0.03	5.8	0.25	0.45	-	7.5	0.15	0.40
ER&S, Australia	13	9.0	0.10	-	0.09	5.8	0.2	1.2	0.3	0.3	5.0	31.0	-	2.0
El Salvador, Chile	5	24.0	1.4	-	-	21	-	0.7	-	3	-	-	-	-
Hibi Kyodo Co Ltd. Tamano Smelter	21.5	9.6	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	22.7	-	-
IMI Refiners, U.K.	14	5.5	0.07	0.004	0.008	2	0.6	3.5	0.5	3.5	5	22	-	9.0
Inco	21.0	6.37	0.12	-	-	8.4	1.8	0.5	0.14	0.09	-	1.7	-	17.0
Kidd Creek	26.0	12.7	0.15	-	-	19.5	0.05	0.45	0.28	0.09	-	22.0	-	0.03
Metallurgie Hoboken Overpelt	17.4	17.2	-	-	-	5.1	0.95	6.8	0.74	6.8	0.35	23.2	-	-
Mhangura Copper, Zimbabwe	2	62	1.0	0.05	0.1	10	1.0	0.16	0.13	0.07	0.15	1.8	0.1	0.3
Minero Peru	41.0	20.0	0.04	-	-	11	1.1	-	-	-	-	-	-	-
Autokumpu	8.5	16.8	0.3	-	-	46	-	-	-	-	-	8.0	-	5.7
Palabora	53.4	7.8	0.33	0.05	0.07	3.6	2.2	0.15	0.01	-	-	-	-	4.5
Phelps Dodge, El Paso	27.1	12.2	0.12	0.0007	0.006	8.8	3.1	1.7	-	0.66	-	4.65	0.08	0.64
Rabak, Turkey	24.7	4.8	0.11	0.0005	0.002	7.9	3.0	2.3	0.5	-	-	-	-	0.05
Sarkuysan, Turkey	26.7	4.73	0.10	-	-	7.6	2.5	3.6	-	1.3	-	1.7	-	0.82
Southwire, Georgia	10.0	4.1	0.02	0.08	0.35	0.6	-	1.4	0.5	9.4	5.3	13.1	-	8.4

Şekil1.6. Farklı Fabrikalarda Üretilen Anot Çamurlarının Bileşimi (%)

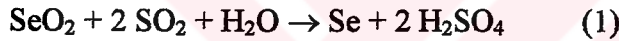
Fabrika	İşlem
CCR (Noranda)	Bakır Alınmış Anot Çamuru TBRC (Top –Blown Rotary Converter) de Eritilir.
Chuquicamata	H ₂ SO ₄ özütlemesi, bakır alınmış anot çamuru dore fırınında işlenir.
Cu Refineries Pty	Bakır alınmış anot çamuru değerli metalleri işleyen fabrikalarda işlenir.
ER&S, Australia	Anot çamuru dore fırınında eritilir. Se uçucu gazlardan ve NaNO ₃ cürufundan kazanılır.
El Salvador, Chile	Chuquicamata ile aynı
Hibi Kyodo Co Ltd.	Bakır alınmış anot çamurunu işlemek üzere Takehara Fabrikasına gönderilir.
IMI Refiners, U.K.	Çamurları işlemek üzere İngiltere ve Avrupada bulunan fabrikalara gönderir.
Inco	Sülfatlayıcı özütlemeden elde edilen çamurlar dore fırınına gönderilir.
Kidd Creek	Bakır alınmış anot çamuru işlemek üzere fabrikalara gönderilir.
Metalurgie H-O	Havalandırma ile özütlenmiş çamurlar, kupelasyon fırınlarında işlenir.
Mhangura Copper	Bakır alınmış anot çamuru İngilterde işlenir.
Minero Peru	H ₂ SO ₄ özütlemesi, sülfatlayıcı kavurma ve dore fırınında işlenir.
Autokumpu	Bakır alınmış çamur 600°C'de gaz sirkülasyonu olan bir fırında eritilir.
Palabora	Çamur yan ürün olarak satılır.
Pheelps Dodge, El Paso	O2 basıncı altında H ₂ SO ₄ özütlemesi, sülfatlayıcı kavurma ve dore fırınında eritme işlemi.
Rabak, Turkey	Çamurlar Avrupa'da işlenir.
Sarkuysan, Turkey	Çamurlar Avrupa'da işlenir.
Southwire, Greogia	Çamurlar işlenmez fakat satılır.
Mitsubishi	Haoshima ve Onahama'dan sağlanan çamurlar Osaka Fabrikası'na gönderilir.
ASARCO, Amarillo	Özütlenen çamurlar dönen bir fırında işlenir, bunu matın yükseltgenmesi izler ve daha sonra Dore fırınına gönderilir.

I. 7. 1. Sülfatlayıcı Kavurma

Sülfatlayıcı kavurmada yükseltgen olarak hava ortamında H₂SO₄ kullanılır.

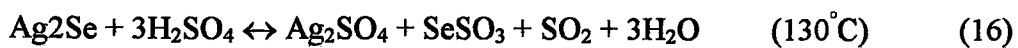
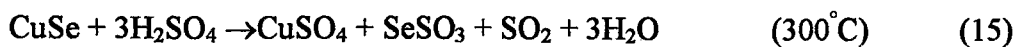
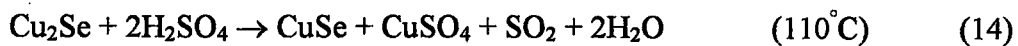
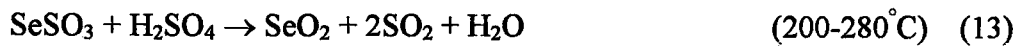
Temel metaller sülfatlanırken selenyum ve tellüryum SeO₂ ve TeO₂'e yükseltgenir. Selenyum SeO₂ halinde uçurulur ve SeO₂'i H₂SeO₃'e dönüştüren tuzaklardan geçirilir. Bu işlemin bir avantajı kavurma esnasında harcanan H₂SO₄'in tekrar rejenere edilmesidir (28).

Autokumpu (29), selenyumun etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını ve kazanılmasını etkin kılan değişik bir sülfatlayıcı bir kavurma yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde yaş pasta haline getirilmiş bakırsız anot çamuru, 600°C'de sirkülasyonu sağlayan gaz atmosferinde kavrulur. SO₂ ile birlikte O₂ gazı kavurucuya gönderilir ve kavurma sonucu oluşan gazlar sirkülasyon çözeltisine gönderilir (29). Burada aşağıdaki reaksiyon sonucu, SeO₂ elementel selenyuma dönüşür.

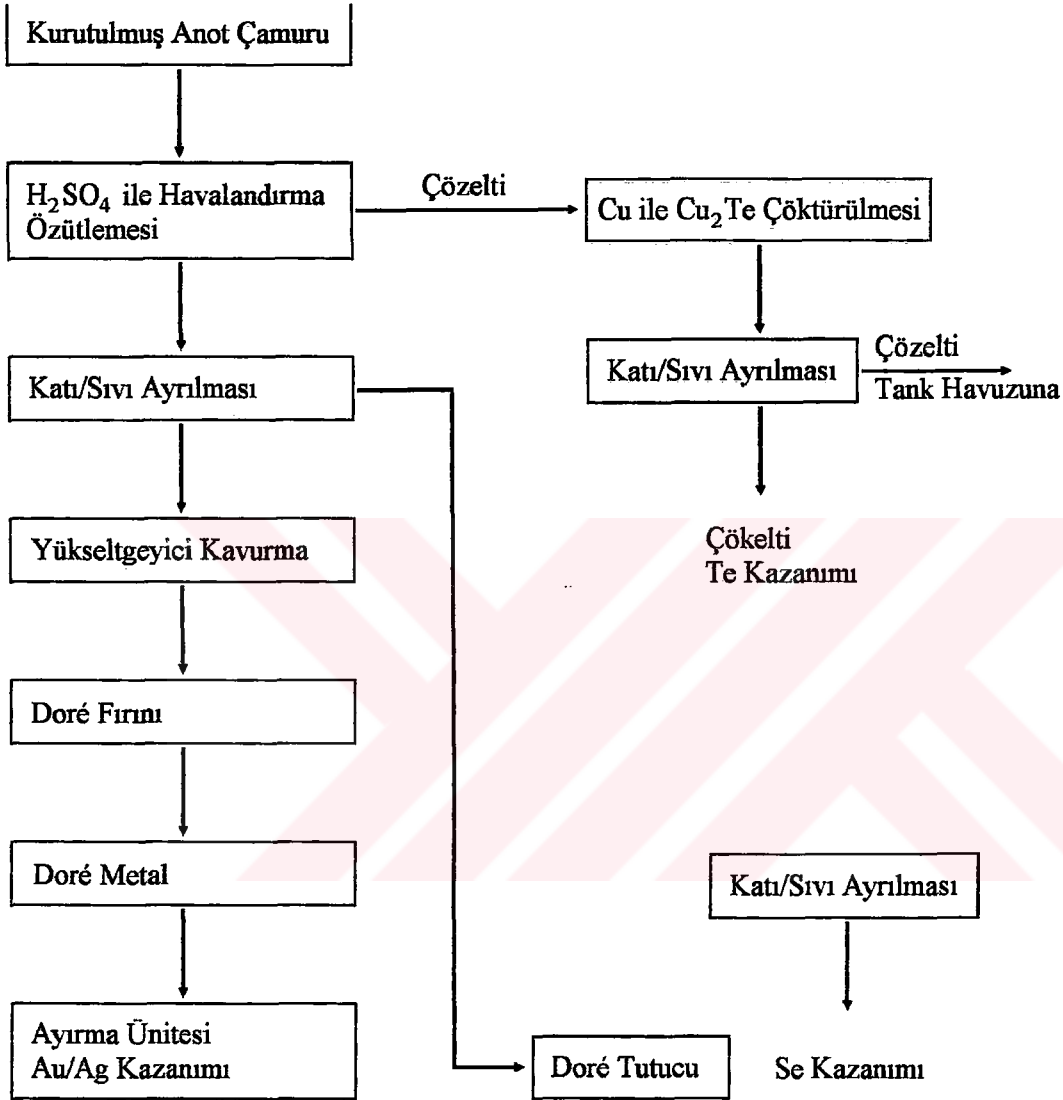


SO₂ miktarı sirkülasyon çözeltisinde indirgenen selenyum miktarına bağlıdır. Bu yöntem, düşük miktarda selenyum ihtiva eden çamurlar için uygun değildir. Autokumpu Fabrikasında yüksek miktarda selenyum içeren çamurlar işlenir (28,29).

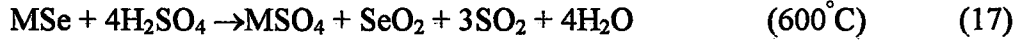
Anot çamurlarının sülfatlayıcı kavurması Ishihara (30) tarafından çalışılmıştır. Ishihara çamurları derişik H₂SO₄ ile muamele ederek ve daha sonra hava veya azot atmosferi altında 110-300OC arasında ısıtmıştır. İşlem sonucu oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



Ayrıca sülfatlayıcı kavurmada, aşağıdaki genel reaksiyona göre selenürlerin sülfatlara dönüştüğü belirtilmiştir (28,29).

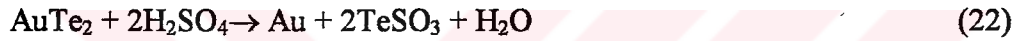
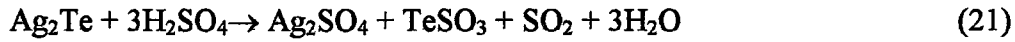
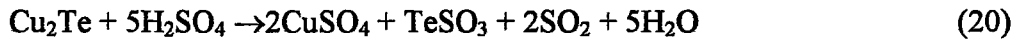


Şekil 1.5. Anot Çamurları için Kullanılan H₂SO₄ İle Özütleme ve Yükseltgeyici Kavrurmayı İçeren Akım Şeması



M: Metal

Tellüryum ve tellürürlerin sülfatlaştırma işlemi sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki aşamalardan birisi meydana gelir (31). Elementel tellüryum yaklaşık olarak $30^\circ C$ 'de, Cu_2Te , Ag_2Te ve $AuTe_2$ ise $150-200^\circ C$ arasında aşağıdaki denklemlere göre sülfatlanır.



Sülfatlaştırma $200^\circ C$ 'nin altında yavaştır ve tellüryum sülfid ($TeSO_3$) bazik tellüryum sülfata dönüşür.



$400^\circ C$ ye kadar ısıtma, bazik tellüryum sülfat üzerine çok etki etmez. $430^\circ C$ nin üzerindeki sıcaklıkları da bazik tellüryum sülfat bozunur.



Elementel tellür, tellüryum sülfat ile reaksiyona girdiği zaman



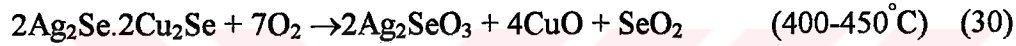
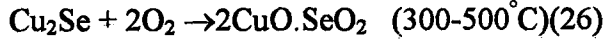
reaksiyonu gerçekleşir. Bazik tellüryum sülfatın bozunması ve Cu_2Te 'ün sülfatlaştırılması esnasında $CuTeO_3$ meydana gelir. $CuTeO_3$ suda çözünmez.

I. 7. 2. Yükseltgeyici Kavurma

Yükseltgeyici kavurmada, anot çamurunda bulunan Cu, Ni ve Te asitte çözünebilen bileşiklerine dönüştürülür. Ayrıca yükseltgeyici kavurma, anot çamurlarının H_2SO_4 özütlemesinden elde edilen bakırı alınmış anot çamurundaki selenyumu uzaklaştırmak için kullanılır (28).

Ag_2Se , Cu_2Se ve $\text{Ag}_2\text{Se.Cu}_2\text{Se}$ değişik sıcaklıklarda yükseltgeyici kavurmaya tabi tutulmuştur (32). Yükseltgenme esnasında hem SeO_2 hemde meydana geldiği ve 555°C 'nin üzerinde selenitlerin bozunarak SeO_2 halinde ortamdan uzaklaşarak geriye CuO ve Ag kaldığı belirtilmiştir (32).

Aşağıda belirtildiği gibi, Ishihara (32) tarafından gözlenen reaksiyonlar sıcaklığa bağlıdır.



Her ne kadar Ishihara'nın belirttiği gibi Ag_2SeO_3 oluşumu istenmeyen bir durum ise de bundan ancak 550°C nin üzerinde kavurma yapmakla sakınılır. Bu sıcaklık kritik bir sıcaklık olarak görülür. Çünkü 550°C nin üzerindeki sıcaklıklarda çamurlar eriyerek bir yumru ve kabuk meydana getirebilir. Bu da selenyumun SeO_2 olarak uğması için gerekli gözenekli yapının kaybolmasına neden olur(28).

Loeschau (47), 400°C de Ag_2Se 'ün hemen hemen yarısının gümüş katalizör kullanılarak Ag_2SeO_3 'e dönüştüğünü, selenat ve uçucu SeO_2 'in meydana gelmediğini bulmuştur. Ayrıca bakır ve bakır oksitleri de Ag_2Se 'ün Ag_2SeO_3 'e dönüşümünü katalizler. Ag ilave edilmesi halinde katalitik etki daha da büyür.

Akışkan bir yataktaki yükseltgeyici kavurma, işlemin sürekliliğini ve sıcaklık kontrolünün daha kolay olmasını sağlar. Fakat kıymetli metallerin tozunun kaybına neden olur. En iyi sonuçlar birikeme veya pellet haline getirilmiş çamurlarla sağlanır(28). $700-800^\circ\text{C}$ aralığındaki döner bir fırında granüler çamurların kavrulması sonucu selenyumun %95'ten fazlası SeO_2 halinde uzaklaştırılmıştır(34). Selenyumu kazanmak için SeO_2 buharı NaOH veya Na_2CO_3 çözeltilisinde tutulur.

Mitsubishi's Osaka Fabrikası $600-800^\circ\text{C}$ 'de kısa ve döner bir fırında çamurların yükseltgen kavrulmasından iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Maksimum selenyum uçuculuğunun 700°C 'de gerçekteştiği belirtilmiştir (35).

Anot çamurları için kullanılan H_2SO_4 özütlemesi ve yükseltgeyici kavurmayı içeren akım şeması Şekil 1.5.'de verilmiştir (42).

I. 7. 3. Soda Kavurması

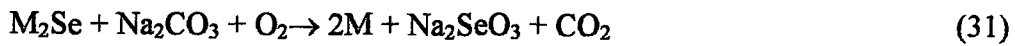
Na_2CO_3 ile kavurma, başlangıçta H_2SO_4 ile özütlenerek bakır ve tellüryumu uzaklaştırılmış anot çamurlarındaki seleniyumu uzaklaştırmak için kullanılır (36,37).

Inco soda yöntemi, kavurmadan önce çamuru pelletleştirmeyi öngörür. Sülfatlaştırma reaktöründen elde edilen çamur Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ ile nötrleştirilir ve yatak sıcaklığı $80-120^\circ C$ olan bir pelletleştiriciye gönderilir. Pelletleşme esnasında %10-25 nem içeren bir ürün meydana gelir. Bu elde edilen yüksek gözeneğe sahip pelletler soda ile karıştırılarak $350-500^\circ C$ 'de kavrulur. Selenyum tamamen selenata yükseltgenir. Bu esnada SeO_2 'nin uçuculuğu yoktur (28).

Anot çamurlarının soda ile kavrulması sonucu selenyum suda çözünebilir Na_2SeO_3 ve Na_2SeO_4 'a dönüşür. Her ne kadar bu yöntem gaz tutucularını gerektirmez ise de seleniyumu kazanmak için selenatı indirgemek gibi bir dezavantaja sahiptir. Na_2SeO_3 ve Na_2SeO_4 oluşumu ile sonuçlanan soda kavurmasına özgü koşullar Tishchenko ve Smirnov tarafından çalışılmıştır (38,39).

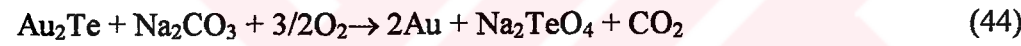
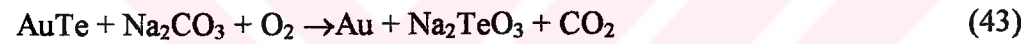
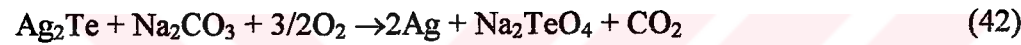
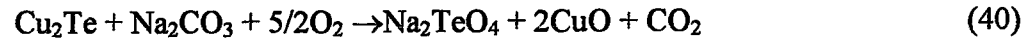
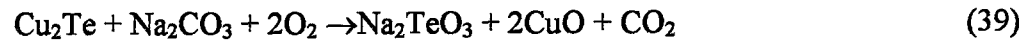
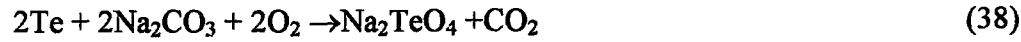
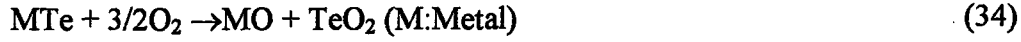
Ag_2Se 'ün $650^\circ C$ 'de Na_2CO_3 ile sinterleşmesi sonucu selenyumun %73'ü selenit, %3'ü selenat ve %2.4'ü SeO_2 haline geldiği belirtilmiştir. Bu sıcaklıkta Ag_2SeO_3 ve Ag_2SeO_4 oluşmaz.

Aşağıdaki reaksiyona göre, Na_2CO_3 miktarı %150-175'i geçmemelidir.



Daha fazla Na_2CO_3 alınırsa, metalselenit ($MSeO_3$) ve selenat ($MSeO_4$) oluşmaz. Fakat Na_2SeO_3 , Na_2SeO_4 'a yükseltgenir. Bundan dolayı soda kavurmasında selenürlerin davranışı sıcaklığa ve Na_2CO_3 miktarına bağlıdır. Tishchenko ve Smirnov'a göre gümüş ve bakır selenürlerin soda kavurması için en uygun sıcaklık $650-700^\circ C$ 'dir (39).

Soda kavurması yöntemi, tellüryum ve metal tellürürlerin atmosferik oksijen varlığında ısıtılması sonucu şartlara bağlı olarak $NaTeO_3$ ve Na_2TeO_4 oluşumuna dayanır. Bu yöntemde karşılaşılan reaksiyonlar şunlardır;



TeO_3 , Na_2TeO_4 ve CuTeO_4 suda çözünmez. Fakat Na_2TeO_3 suda kolaylıkla çözünür. TeO_3 kararsızdır ve 350°C de bozunmaya başlar (31).

Altın ve gümüş tellürürleri $400\text{--}450^\circ\text{C}$ de soda ile sinterleştirildiğizaman tellüryumun tümü Na_2TeO_3 'e yükseltgenir. Sıcaklığın daha fazla artması Na_2TeO_3 ile birlikte Na_2TeO_4 'ün meydana gelmesine neden olur. Çamurlarda genellikle bakır bulunduğundan dolayı basit tellüritler yanında kompleks sodyum ve bakır tellüritler de oluşabilir (31).

Bu yöntem, H_2SO_4 ürete fabrikalardan elde edilen çamurların işlenmesi için daha uygundur. Çünkü bu çamurlar bakır ihtiva etmezler ve tellüryum elementel halde bulunur. Kavurma, Na_2TeO_3 'ün Na_2TeO_4 'a yükseltgenmesini önlemek için nispeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir (31).

Tellüryumun soda sinterleşmesinden çözeltiye geçme derecesi soda kavurması esnasında oluşan Te(IV) ve Te(VI) oranına bağlıdır. Serbest oksijen varlığında tellüryumun hemen hemen tümü Te(VI)'ya dönüşür. CO ve N₂ atmosferinde 750°C'de tellüryumun yaklaşık %85'i Te(IV) halindedir. İnert atmosferdeki Kavurma sonucu tellüryumun Te(IV)'e dönüşmesi aşağıdaki denklemin sağa kayması ile açıklanabilir (31).



Na₂CO₃ varlığında Na₂TeO₄ metal tellürürlerle reaksiyona girerek Na₂TeO₃ oluşturur.



Benzer şekilde Na₂SeO₄ da Na₂CO₃'lü ortamda metal tellürürlerle reaksiyona girer.



Aynı şekilde, Na₂TeO₄'da Na₂CO₃'lü ortamda metal selenürler tarafından indirgenir.



Bu reaksiyonlar tellüryum ihtiva eden çamurların kavrulmasında önemlidir (31).

I. 7. 4. Oksijen Varlığında H₂SO₄ Özütlemesi

Oksijen varlığında H₂SO₄ özütlemesi, anot çamurlarında bakırı uzaklaştırmak için sıcak seyreltik H₂SO₄ ile süspansiyon haline getirilmiş çamurlara hava veya oksijen gönderilmesinden ibarettir (40,41). De Decker ve arkadaşları, seyreltik H₂SO₄ ile havalandırmanın yüksek miktarlarda selenyum ve nikel ihtiva eden çamurlar hariç, çoğu çamurlardan bakırı uzaklaştırmak için yararlı bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir(28). Başlangıç aşamasında çamurların derişik H₂SO₄ ile direkt olarak özütlenmesi sert bakır ve nikel bileşiklerinin çözünmesine neden olur.

Morrison (42), oksijen basıncı altında H₂SO₄ özütlemesi ile tellüryumun %85'ten fazlasının çözeltiye alındığını ve çözeltiye geçen tellüryumun bakır plakalar kullanarak Cu₂Te halinde çöktürülebileceğini belirtmiştir.

Yüksek miktarda nikel ihtiva eden çamurları işlemek için Inco, çamurların derişik H_2SO_4 ile temasını sağlayan bir sülfatlayıcı reaktör tasarlamıştır. Bakır ve nikel sırasıyla %98 ve %95 oranında, selenyum ve tellüryumun az bir miktarının çözüldüğünü bulmuşlardır. Artığın su ile özütlenmesinden sonra selenyum ve tellüryum çözeltiden bakır ile çöktürülerek ayrılır. Arta kalan selenyum daha sonra kavurma veya Dore fırını işleminden geçirilir (28).

I. 7. 5. Bazik Ortamda Yapılan Özütleme

I. 7. 5. 1. Basınç Altında NaOH ile Özütleme

Çamurların ilk aşamada basınç altında NaOH ile özütlenmesi selenyumun çözünmesini sağlar. Bakır ve tellüryum ikinci bir özütleme aşamasında uzaklaştırılır. Basınç altında NaOH özütlemesi, Canadian Copper Refineries (CCR) tarafından selenyum ve tellüryumca zengin çamurlar için pilot tesisler gerçekleştirilmiştir (28). Ayrıca basınç altında NaOH özütlemesi başka araştırmacılar tarafından çalışılmıştır (42,43).

Bu yöntemin dezavantajı, işlem esnasında selenyumun bir kısmının Na_2SeO_4 'a yükseltgenmesidir. Bu da ikinci bir selenyum indirgenmesine ihtiyaç gösterir. Selenyumun basınç altında NaOH özütlemesi ile kazanılmasının en büyük dezavantajı, bu yöntemin endüstriyel ölçekte kullanılamamasıdır.

I. 7. 5. 2. NH_3 İle Özütleme

Hidrometalürjik olarak, anot çamurunda bulunan değerli metalleri safsızlıklardan ayırmak için NH_3 özütlemesi kullanılabilir. Yüksek miktarlarda kurşun içeren anot çamurları için Tan ve Bedard basınç altında NH_3 özütlemesini geliştirmişlerdir (42).

%14Ag, %20Cu, %22Pb ve %27Se ihtiva eden çamurun NH_3 'lı $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi ile 3.5atm oksijen basıncı altında $75^\circ C$ 'de özütlenmesi sonucu, bakırın %99.5, selenyumun %65 ve gümüşün %1 oranında çözüldüğü belirtilmiştir. Gümüşün daha yüksek oranlarda özütlenmesi, ancak daha yüksek sıcaklık, basınç ve daha uzun sürelerde özütlenmesiyle gerçekleştirilebilir. Özütlenen selenyum, Ag_2Se ve $PbSeO_3$ olarak bulunur.

I. 7. 6. Diğer Yöntemler

I. 7. 6. 1. Sülfür Yöntemi

Sülfür yöntemi, elementel tellüryum, TeO_2 ve Te(OH)_4 halinde bulunan materyallerin işlenmesinde kullanılır.

Elementel tellüryum ihtiva eden materyaller Na_2S çözeltisi ile muamele edilir. Tellüryum, sodyum tellürosülfür (Na_2STe_n) şeklinde özütlenir. Eğer ortamda elementel kükürt varsa sodyum polisülfür (Na_2S_x) oluşabilir.

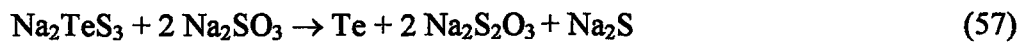
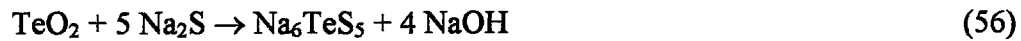
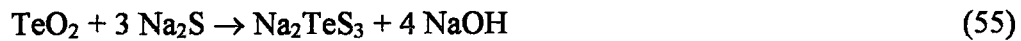
Tellüryum ve selenyum Na_2S çözeltisi ile reaksiyon mekanizması,



denklemleri ile ifade edilir.

Tellüryum ve selenyumun Na_2S 'de çözünmesinden sonra çözeltinin saflaştırılması, çözeltiliye hava püskürtülmesiyle yapılır. Selenyum ve kükürtün bir kısmı çöker. Bu esnada tellüryum çözeltide kalır. Çözeltide bulunan tellüryumun reaksiyon mekanizması belirgin değildir. Te(IV) , $\text{Na}_2\text{TeO}_2\text{S}$, Na_2TeOS_2 ve Na_2TeS_3 tipinde bileşikler oluşturarak yükseltgenir (31).

Sülfür yöntemi, TeO_2 ihtiva eden materyallerin işlenmesinde bile kullanılabilir. Na_2S yükseltgenmiş tellüryum bileşikleri (Te(IV)) için iyi bir çözücüdür ve Na_2SO_3 ilave edilmesi ile tellüryum, elementel halde çöktürülerek çözeltiden ayırılabilir. Bu esnada selenyum çözeltide kalır.



Tellüryum ihtiva eden materyalin 175-310 g/L Na_2S çözeltisi ile özütlenmesi sonucu tellüryumun %93'ü çözeltiliye alınabilir. Na_2S sarfiyatı 5-6kg $\text{Na}_2\text{S}/\text{kg}$

tellüryumdur. Daha yüksek Na_2S konsantrasyonlarında polisülfürlerin oluşması nedeniyle bir sonraki işlemde tellüryumun çökmesinde güçlükler neden olur (31).

Tellüryumun sülfür-sülfid özütlenme yöntemi ve saflaştırılması tellüryum ihtiva eden çamurlara uygulanabilir.

I. 7. 6. 2. Kombine Yöntemler

Bu yöntemde, daha önce belirtilen yöntemden bir veya birkaçı bir arada uygulanır.

I. 8. Türkiye'deki Kalay Yatakları

Türkiye kalay ihtiyacını ithalat yolu ile sağlamaktadır. 1980'de 11.3 milyon dolar değerinde toplam 366.4 ton olan ham ve işlenmiş kalay ithalatı, 1985'te 10.6 milyon dolar değerinde toplam 863.8 tona yükselmiştir (21).

Bilindiği üzere Türkiye'de kalay yatakları bilinmemektedir. Ancak bu hususta şimdiye kadar detaylı bir aramanın da yapıldığı söylenemez.

Dünya da bilinen kalay yataklarına bakılırsa daha ziyade asit intrüziflerin civarı önem kazanmaktadır. Bu sebeple memleketimizde mevcut asit intrüzift kayaçların ve civarlarının aranması gerekmektedir. Bununla beraber ikinci derecede önemli olabilecek pegmatitler memleketimizde pek yaygın olmamakla beraber mevcut pegmatitlerde de arama yapmak faydalıdır (21).

Kalay için müsait olabilecek sahalar arasında Kuzeybatı Anadolu, Orta Anadolu (Kırşehir, Yozgat, Niğde Masifleri), Bitlis Masifinin batı kısımları, Kuzeydoğu Anadolu'da mevcut asit intrüzyonları ve civarları sayılabilir (21).

II. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan anot çamuru, Kayseri’de üretim yapan özel bir Elektrolitik Bakır Fabrikasından elde edilmiştir.

Anot çamuru –100 mesh’e öğütülüp homojen hale getirilerek analizi yapılmıştır. Bütün analizler Unicam 929 model atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır. Eritişler Lenton Furnaces marka bir kül fırınında yapılmıştır.

Anot çamuru –100 mesh’e kadar öğütülmüş ve örneğin bir kısmı 400°C’de Lenton Furnaces marka bir kül fırınında kavrulmuştur.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılan analizler Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Atomik Absorpsiyon İle Yapılan Analizlerin Gerçekleştirildiği Koşullar

Element	Slit Aralığı (nm)	Akım Şiddeti (mA)	Alev
Cu	0.2	10	Hava-Asetilen
Se	0.2	15	N ₂ O-Asetilen
Te	0.2	15	Hava-Asetilen
Pb	0.2	3-7.5	Hava-Asetilen
Sn	0.2	12	N ₂ O-Asetilen
Ag	0.2	20	Hava-Asetilen
Au	0.2	20	Hava-Asetilen

Böylece elde edilen ham anot çamuru ve 400°C’de kavrulmuş anot çamurunun analiz sonuçları Tablo 2.2.’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Anot Çamurlarının Analiz Sonuçları

Numune	%Cu	%Se	%Te	%Pb	%Sn	%Ag	%Au
Ham Anot Çamuru	31.20	10.40	1.20	5.50	8.94	0.80	0.34
Kavrulmuş Anot Çamuru	32.10	10.50	1.26	5.50	8.99	0.83	0.35

Basınç altında yapılan deneyler, 1.3 L iç hacimli otoklavda gerçekleştirilmiş olup, sıcaklık kontrolü Ni-Cr-Ni termocuftu ve NEL-TS 1351 marka termostatla gerçekleştirilmiştir. Sanayi ölçekli azot ve oksijen tüpleri kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 2.1’de verilmiştir.

Özütleme deneyleri 250 mL iç hacimli dört boyunlu jaketli bir reaktörde gerçekleştirilmiş olup, pH ölçümleri NEL-890 marka pH metre ile yapılmıştır. Sabit sıcaklık sağlamak için Grant W14 marka termostat kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 2.2.’de verilmiştir. Elektroliz çalışmalarında ;

1- Güç kaynağı

2- Elektrotlar (platin, grafit, altın)

3- Mağnetik karıştırıcı

kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Tablo2.3’te verilmiştir.

Tablo 2.3. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Firma	Katalog No
NaAuCl ₄ .2H ₂ O	BDH	30125
AgNO ₃	Merck	1512
SeO ₂	Merck	800653
TeO ₂	Merck	12356
Tiyoüre	Merck	804136
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	3883
H ₂ SO ₄	Merck	713
H ₂ SO ₄	Fluka	84721
HNO ₃	Merck	456
HNO ₃	Fluka	84382
Na ₂ SO ₃	Merck	6657
Na ₂ S	Merck	6638
NH ₃	Merck	5432
HCl	Merck	317
NaOH	Merck	06462
Hidrokinon	Merck	4610
H ₂ O ₂	Merck	86200
Na ₂ C ₂ O ₄	Merck	6555
NaF	Merck	6441
Na ₂ CO ₃	Merck	6398
CH ₃ COONH ₄	Merck	1115

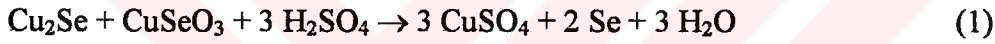
III. Bulgular

Bu çalışma Kayseri’de üretim yapan özel bir Elektrolitik Bakır Fabrikasından temin edilen anot çamurundaki bakır, kurşun, selenyum, tellür, kalay, altın ve gümüş kazanılması amacıyla yapılmıştır.

III. 1. 1. Anot Çamurundan Bakırın Uzaklaştırılması

Bu çalışmada, ham anot çamuru 400°C’de kavruarak, işlenmemiş anot çamurundaki Cu₂Se, CuSeO₃’e dönüştürülmüştür (44).

Daha sonra;



reaksiyon denklemine göre, kavrulmuş ve kavrulmamış anot çamuru stokiometrik oranda karıştırılarak, ıslatacak kadar 18M H₂SO₄ ilave edilmiş ve otoklavda işleme sokulmuştur.

Otoklavda işleme sokulan numune, saf su ile yıkanarak bakır çözeltiliye alınmıştır. Geriye kalan örnek analiz edilerek bakırın ekstrakte edilen miktarı tespit edilmiştir.

Anot çamurundaki selenyum ve tellürün hangi yüzdede elementel hale dönüştüğünü tespit etmek için, selenyum Na₂SO₃ ve tellür Na₂S ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur (44).

Bakırı alınan örnek Na₂SO₃ ekstraksiyonuna tabi tutularak elementel selenyum ekstrakte edilmiş ve geriye kalan örnek HNO₃ ile çözünürleştirilerek, analiz edilmiştir. Böylece anot çamurundaki selenyumun yüzde kaçının elementel hale dönüştüğü tespit edilmiştir.

Na₂SO₃ ekstraksiyonu ile selenyumu alınan örnek Na₂S ekstraksiyonuna tabi tutularak, elementel tellür ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası geriye kalan

örnek HNO₃'te çözünürlüştürülerek, analiz edilmiştir. Böylece anot çamurundaki tellürün yüzde kaçının elementel hale dönüştüğü tespit edilmiştir.

Çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

Sıcaklık:..... 220°C

Basınç:..... 6 atm

Süre:..... 2 saat

Atmosfer:..... N₂

Çalışma sonucu oluşan ürünler Tablo 3.1.1.'de verilmiştir.

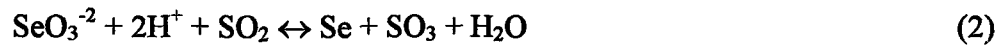
Tablo 3.1.1. Anot Çamurunun 220°C Sıcaklıkta ve 6 atm N₂ Basıncı Altında H₂SO₄ ile Reaksiyonları

Deney No	Kavrulmuş Anot Çamuru(g)	Kavrulmamış Anot Çamuru(g)	H ₂ SO ₄ (mL)	Ürünler		
				%Se	%Te	%CuSO ₄
1	60	60	43	81.5	86.3	100
2	37	75	40	91.8	97	100

Selenyum ve tellürün tümünün elementel hale dönüşmemesi üzerine, bundan sonraki çalışmada, Çalışma III.1.1.'deki bütün koşullar sabit tutulmuş sadece, 15M H₂SO₄ ve kavrulmuş anot çamuru kullanılarak hedeflenen sonuçlara ulaşılmaya çalışılmıştır.

III. 1. 2. Anot Çamurunun 300°C'de 6atm N₂ Basıncı Altında 15M H₂SO₄ İle Etkileşmesi

Bu çalışmada 400°C'de kavrulmuş anot çamuru kullanılmıştır. Çalışmada,



reaksiyonu gerçekleştirilerek, elementel selenyum ve tellür dönüşümü yapılmaya çalışılmıştır. Kavrulmuş anot çamuru, değişik miktarlarda 15M H₂SO₄ ile karıştırılarak otoklavda işleme sokulmuştur. Çalışma koşulları ve reaksiyon sonucu oluşan ürünler Tablo 3.1.2. ve Şekil 3.1.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1.2. Kavrulmuş Anot Çamurunun 300°C Sıcaklıkta 6 atm N₂ Basıncı Altında Değişik Miktarlarda 15M H₂SO₄ ile 2 Saat Tutulması Sonucu Oluşan Reaksiyon Ürünleri

Deney No	Örnek (g)	15M H ₂ SO ₄ (mL)	Reaksiyon Sonucu Çözeltiye Geçen		
			%CuSO ₄	%Se	%Te
1	5	2.6	100	58.3	46.2
2	5	3.6	100	65.5	50.9
3	5	4.6	100	70.6	60.7
4	5	5.6	100	71.4	63.2

Bu çalışmada (2) nolu reaksiyon gerçekleştirilmek istenmiştir. Fakat istenilen sonuçlar elde edilememiştir.

Bundan sonraki çalışmada, Çalışma III.1.1'deki tüm koşullar sabit tutulmuş, sadece sıcaklık 300 °C'ye çıkarılarak yapılmıştır.

Çalışma koşulları aşağıda ve reaksiyon sonucu oluşan ürünler Tablo 3.1.3'te verilmiştir.

Sıcaklık:.....220°C

Basınç:.....6 atm

Süre:.....2 saat

Atmosfer:.....N₂

Tablo 3.1.3. Anot Çamurunun 300°C'de 6 atm N₂ Basıncı Altında H₂SO₄ İle Reaksiyonları

Kavrulmuş Anot Çamuru (g)	Kavrulmamış Anot Çamuru (g)	H ₂ SO ₄ (mL)	Ürünler		
			%CuSO ₄	%Se	%Te
37	75	40	100	93.4	98.6

İşlem sonucunda %93.4Se ve %98.6Te oluşmuştur. Fakat bununda istenilen sonuçlar olmaması üzerine, bundan sonraki çalışma, kavrulmuş ve kavrulmamış anot çamuru oranı değiştirilerek, yapılmıştır.

III. 1. 3. Anot Çamurunun 300°C'de 6atm N₂ Basıncı Altında H₂SO₄ İle Etkileşmesi

Bu çalışmada ham anot çamuru ve 400°C'de kavrulmuş anot çamuru kullanılmıştır. Çalışma koşulları aşağıda ve reaksiyon sonucu oluşan ürünler Tablo 3.1.4'te verilmiştir.

Sıcaklık:.....300°C

Basınç:.....6 atm

Süre:.....2 saat

Atmosfer:.....N₂

Tablo 3.1.4. Anot Çamurunun 300°C'de 6 atm N₂ Basıncı Altında H₂SO₄ İle Reaksiyonları

Kavrulmuş Anot Çamuru (g)	Kavrulmamış Anot Çamuru (g)	H ₂ SO ₄ (mL)	Ürünler		
			%CuSO ₄	%Se	%Te
38.8	75	41	100	100	100

Bu çalışmada, kavrulmuş/kavrulmamış anot çamuru 38.8/75 oranında karıştırılarak otoklava konulmuş ve reaksiyon sonucu selenyum ve tellürün tümü elementel hale dönüştürülmüştür.

Bundan sonraki çalışmalarda, Çalışma III.1.3 koşullarında 38.8/75 oranında kavrulmuş/kavrulmamış anot çamuru karıştırılarak, otoklavda reaksiyona sokulan ve yıkanarak bakırı alınmış anot çamuru kullanılacaktır.

III. 1. 4. Bakırı Alınmış Anot Çamurunun NaOH İle Ekstraksiyonu

Bu çalışmada, Çalışma III.1.3 koşullarında bakırı alınmış anot çamuru NaOH ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyonlar kaynama noktasına yakın ve süzmeler çözeltiler sıcak iken yapılmıştır.

Çalışma koşulları ve sonuçları Tablo 3.1.5. ve Şekil 3.1.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1.5. Bakırı Alınmış Anot Çamurunun Farklı Konsantrasyonlarda NaOH Çözeltileriyle Ekstraksiyon Koşulları ve Sonuçlar

NaOH (M)	Deney No	NaOH (mL)	Örnek (g)	Ekstrakte Edilen		
				%Se	%Te	%Sn
0.5	1	20	0.9974	16.3	60.8	12.5
1	2	20	0.9840	14.8	70.7	31.0
1.5	3	20	0.9257	16.25	66.5	34.6
2	4	20	0.9780	18.8	69.8	33.6
3	5	20	0.8285	17.9	69.9	33.3
4	6	20	0.9592	14.2	70.1	38.7
5	7	20	0.9059	16.3	65.5	39.0

Bu çalışmada, Tablo 3.1.5.'te de görüldüğü gibi çözeltilere en yüksek verimle tellür geçmiştir. Selenyumun ekstraksiyon verimi düşüktür. Onun için selenyumun Na_2SO_3 ekstraksiyonu ile çözeltilere alınması yoluna gidilmiştir. Selenyum ekstraksiyonu sağlandıktan sonra kalay ve tellür kazanılmasına çalışılmıştır.

III. 1. 5. Bakırı Alınmış Anot Çamurundan Selenyumun Kazanılması

Bu çalışmada, Çalışma III.1.3 koşullarında bakırı alınmış anot çamuru kullanılmıştır.

Bakırı alınmış anot çamuru Na_2SO_3 ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Daha önceleri yapmış olduğumuz bir çalışmamızdaki (44) koşullar baz alınmış ve 1g selenyum için 30mL %20'lik Na_2SO_3 çözeltisi kullanılarak selenyumun tümü çözelti ortamına alınmıştır.

Bundan sonraki çalışmalarda bakır ve selenyumu alınmış anot çamuru kullanılarak, Na_2S ekstraksiyonu ile kalay ve tellürün çözelti ortamına alınması için çalışmalar sürdürülmüştür.

III. 1. 6. Bakır ve Selenyum Alınmış Anot Çamurundan Na₂S Ekstraksiyonu ile Tellür ve Kalayın Çözelti Ortamına Alınması

Bu çalışmada, Çalışma III.1.5 koşullarında bakır ve selenyum alınmış anot çamuru kullanılmıştır.

Çalışmada Na₂S ekstraksiyonu ile kalay ve tellürün çözelti ortamına alınması amaçlanmıştır.

3.1927 g anot çamuru %20'lik 40mL Na₂S (44) çözeltisiyle kaynama noktasına yakın etkileştirilmiş ve çözelti sıcakken süzme işlemi yapılmıştır. Ekstraksiyon sonucunda kalayın %29.3'ü ve tellüründe %69.8'i çözelti ortamına alınmıştır.

Özellikle kalay açısından istenilen sonuç elde edilemediğinden ekstraksiyon işlemi NaOH ile yapılarak bu elementlerin çözeltiye alınmasına çalışılacaktır.

III. 1. 7. Bakır ve Selenyum Alınmış Anot Çamurundan NaOH Ekstraksiyonu İle Tellür ve Kalayın Çözeltiye Alınması

Bu çalışmada, Çalışma III.1.5 koşullarında bakır ve selenyum alınmış anot çamuru kullanılmıştır.

Bakır ve selenyum alınmış anot çamurundan kalay ve tellürün kazanılabilmesi için örnek farklı konsantrasyonlarda NaOH çözeltisi ile otoklav koşullarında ekstrakte edilmiştir.

Çalışma koşulları ve ekstraksiyon verimleri Tablo 3.1.6 ve Şekil 3.1.3'de verilmiştir.

Tablo 3.1.6. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurunun Otoklav Koşullarında NaOH İle Ekstraksiyonu

Örnek (g)	Sıcaklık (°C)	NaOH (mL)	NaOH (M)	Basınç (atm)	Süre (saat)	Otoklav Atmosferi	Ekstrakte Edilen	
							%Sn	%Te
5	130	134	0.5	6	2	O ₂	59.3	100
5	130	67	1	6	2	O ₂	75.4	100
5	130	45	1.5	6	2	O ₂	65.7	100
5	130	34	2	6	2	O ₂	60.4	100

Bu çalışmada en yüksek verim 1M NaOH konsantrasyonunda elde edildiğinden bundan sonraki çalışmada, 1M NaOH konsantrasyonunda oksijen basıncının reaksiyona etkisi incelenmiştir.

III. 1. 8. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurundan Kalay ve Tellürün Ekstraksiyonunda Oksijen Basıncının Etkisi

Çalışmanın bu kısmında bakır ve selenyumu alınmış anot çamuru değişik oksijen basınçlarında otoklavda reaksiyona sokulmuş ve elde edilen sonuçlar Tablo3.1.7. ve Şekil 3.1.4'te verilmiştir.

Tablo 3.1.7. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurunun değişik Oksijen Basıncında NaOH İle Ekstraksiyonu

Örnek (g)	Sıcaklık (°C)	NaOH (mL)	NaOH (M)	Basınç (atm)	Süre (saat)	Otoklav Atmosferi	Ekstrakte Edilen	
							%Sn	%Te
5	130	67	1	6	2	O ₂	75.4	100
5	130	67	1	8	2	O ₂	79.2	100
5	130	67	1	10	2	O ₂	65.9	73.4
5	130	67	1	12	2	O ₂	59.9	68.3

NaOH miktarı aşağıdaki reaksiyonlara göre stokiyometrik olarak hesaplanıp, konulmuştur.



Kalayı daha yüksek verimde ayırabilmek için yapılan bu çalışmada basıncın ekstraksiyon üzerine olan etkisi incelenmiştir. En yüksek verim 1M NaOH ve 8atm O₂ basıncı altında elde edilmiştir.

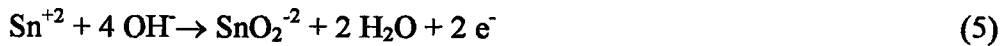
Tablo3.1.7 incelendiğinde 6 atm ve 8 atm O₂ basınçları karşılaştırıldığında tellür veriminde bir değişiklik görülmezken, 8 atm'de kalay veriminde %5'lik bir artış görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda geriye kalan kalayın çözeltiliye alınabilmesi için çeşitli deney koşulları incelenmiştir.

Evvla NaOH konsantrasyonunun kalayın çözeltiliye alınışında etkisinin olup olmadığı incelenmiştir. Bunun için III.1.8'deki bütün koşullar sabit tutularak sadece NaOH konsantrasyonu değiştirilip çalışma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1.8'da verilmiştir.

Tablo3.1.8. Bakır ve Seleniyumu Alınmış Anot Çamurunun Değişik NaOH konsantrasyonunda ekstraksiyonu

Örnek (g)	Sıcaklık (°C)	NaOH (mL)	NaOH (M)	Basınc (atm)	Süre (saat)	Otoklav Atmosferi	Ekstrakte Edilen	
							%Sn	%Te
5	130	84	0.8	8	2	O ₂	61	100
5	130	134	0.5	8	2	O ₂	63.1	100

Tablo 3.1.7. ve 3.1.8. incelendiğinde en yüksek kalay veriminin 1M NaOH konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir. Bundan sonra otoklavda 1M NaOH ile işlem görmüş anot çamurunda, geriye kalan kalayın ekstraksiyonu için, aşağıdaki reaksiyona göre stokiometrik oranda NaOH ile işlem yapılmıştır.



Örnek yine 1M NaOH ile işleme sokulmuştur. Çalışmalar kaynama sıcaklığına yakın seviyede, karıştırılarak yapılmıştır. Ekstraksiyon sonucunda kalayın başlangıçtan itibaren %80.6'sının çözelti ortamına alınabildiği saptanmıştır.

Bundan sonra III.1.8. koşullarında elde edilen üründeki kalayın çözelti ortamına alınabilmesi için Na_2CO_3 eritisi yapılmıştır. Çalışma koşulları ve ekstraksiyon verimleri Tablo 3. 1. 9.da verilmiştir.

Tablo 3. 1. 9. Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan Na_2CO_3 Kavurması İle Kalay Ekstraksiyonu

Örnek (g)	Na_2CO_3 (g)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Süre (saat)	Ekstrakte Edilen %Sn
0.5	1	700	2	0.16
0.5	1.5	700	2	0.80
0.5	2	700	2	1.30

Na_2CO_3 ekstraksiyonundan düşük verim elde edildiğinden ve kalay veriminin %87.6'nın üzerine yükseltilememesi üzerine Çalışma III.1.8.'den elde edilen örnekle H_2O_2 eşliğinde ekstraksiyon çalışmaları sürdürülmüştür.

III. 1. 9. Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan Kalayın Kazanılması

Deneyleerde, Çalışma III.1.8'deki tüm koşullar sabit tutulup, sadece ekstraksiyon H_2O_2 'li ortamda yapılmıştır.

Çalışma koşulları ve kazanılan kalay değerleri Tablo 3.1.10. ve Şekil 3.1.5'te verilmiştir.

Tablo 3.1.10. Çalışma III.1.8. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında NaOH ve H_2O_2 İle Liç Edilerek Çözeltiye Geçen Kalay Değerleri

Örnek (g)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	NaOH (M)	NaOH (mL)	Otoklav Atmosferi	Basınç (atm)	%30 H_2O_2 (mL)	Süre (saat)	Ekstrakte Edilen %Sn
2	130	1	20	O_2	8	1	2	83.6
2	130	1	20	O_2	8	2	2	80.1
2	130	1	20	O_2	8	3	2	80.0
2	130	1	20	O_2	8	4	2	72.6

Bu çalışmada, H_2O_2 'li ortamda NaOH ile kalayın ekstraksiyonu incelenmiştir. Tablo 3.1.10.'den de görüldüğü gibi en yüksek verim 1mL H_2O_2 ilavesinde elde edilmiştir.

Bundan sonraki çalışmada, H_2O_2 miktarı 1mL'nin altına düşürülerek NaOH'li ortamda kalayın ekstraksiyonu incelenmiştir.

III. 1. 10. Anot Çamurundan Kalayın Kazanılmasında H_2O_2 'nin Etkisi

Bu çalışmada, Çalışma III.1.8. koşullarında elde edilen örnek kullanılmıştır.

Çalışma III. 1. 9.'daki koşullar sabit tutulmuş, sadece ilave edilen H_2O_2 değerleri değiştirilmiştir.

Çalışma koşulları ve çözeltiye geçen kalay değerleri Tablo 3.1.11. ve Şekil 3.1.6'da verilmiştir.

Tablo 3.1.11. Çalışma III.1.8. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında, Farklı Miktarlarda H_2O_2 Kullanılarak Liç Edilen Kalay Değerleri

Örnek (g)	Sıcaklık (°C)	NaOH (M)	NaOH (mL)	Otoklav Atmosferi	Basınç (atm)	%30 H_2O_2 (mL)	Süre (saat)	Ekstrakte Edilen %Sn
2	130	1	20	O ₂	8	0.2	2	82.0
2	130	1	20	O ₂	8	0.4	2	82.2
2	130	1	20	O ₂	8	0.6	2	81.8
2	130	1	20	O ₂	8	0.8	2	83.3

Tablo 3.1.10. ve 3.1.11.'den de görüldüğü gibi en yüksek verim 1mL H_2O_2 ilavesinde elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmada H_2O_2 miktarı 2mL'ye kadar artırılarak çalışmalar sürdürülmüştür.

Çalışma sonuçları Tablo 3.1.12 ve Şekil 3.1.7'de verilmiştir.

Tablo 3.1.12. Çalışma III.1.10. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında, Farklı Miktarlarda H₂O₂ Kullanılarak Liç Edilen Kalay Değerleri

Örnek (g)	Sıcaklık (°C)	NaOH (M)	NaOH (mL)	Otoklav Atmosferi	Basınç (atm)	%30H ₂ O ₂ (mL)	Süre (saat)	Ekstrakte Edilen %Sn
2	130	1	20	O ₂	8	1.2	2	83.4
2	130	1	20	O ₂	8	1.4	2	83.4
2	130	1	20	O ₂	8	1.6	2	82.3
2	130	1	20	O ₂	8	1.8	2	82.4

Tablo 3.1.10, 3.1.11, 3.1.12'den de görüldüğü gibi en yüksek sonuç 1mL H₂O₂ ilavesinde elde edilmiştir. H₂O₂ ilavesiyle kalay ekstraksiyon verimini %4 artmıştır. Buda istenilen bir sonuç olmadığından, Çalışma III.1.10'dan elde edilen örnekten tiyoüre ekstraksiyonu ile altın ve gümüşün kazanılmasına karar verilmiştir. Örnekteki kalay, altın ve gümüş kazanıldıktan sonra, kazanılacaktır.

III. 2. 1. Tiyoüre İle Anot Çamurundan Altın ve Gümüş Kazanılması

Çalışma III.1.8 koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek tiyoüre ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu örnekte %1.2Au ve %7.7Ag olduğu saptanmıştır.

Bununla ilgili çalışma koşulları aşağıda ve ekstrakte edilen altın ve gümüş değerleri Tablo 3.2.1 ve Şekil 3.2.1'de verilmiştir (45).

pH: 1

Fe⁺³: 2.5 g/L

Tiyoüre: 10 g/L

Sıcaklık: 30°C

Tanecik boyutu: -80 mesh

Numune miktarı: 5 g

Tiyoüre çözeltisi: 250 mL

Tablo 3.2.1. Çalışma III.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örneğin Tiyöüre Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri

Ekstraksiyon Süresi (dak.)	Ekstraksiyon Verimi		pH
	%Au	%Ag	
20	63.6	36.0	0.97
40	54.1	31.3	0.98
60	62.8	36.0	0.98
80	60.1	38.4	0.98

Bu çalışmada, pH, sıcaklık, tiyöüre ve Fe^{+3} konsantrasyonu daha önce yapılmış olan bir çalışmamızda belirlenmiş optimum koşullar olması nedeniyle bunlar sabit tutulup, katı/sıvı oranı ve tanecik boyutu değiştirilerek çalışmalar sürdürülmüştür (45).

Tablo 3.2.1'de görüldüğü gibi örneğin özütlenmesi sonucu çözeltiye alınan altın ve gümüş değerlerinin istenilen değerler olmaması nedeniyle bundan sonraki çalışmada koşullar sabit tutulup, katlı ekstraksiyon yapılmıştır.

III. 2. 2. Anot Çamurundan Altın ve Gümüşün Katlı Ekstraksiyon İle Kazanılması

Çalışma III.1.8 koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek tiyöüre ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

Bununla ilgili çalışma koşulları aşağıda ve ekstrakte edilen altın ve gümüş değerleri Tablo 3.2.2.'de verilmiştir.

pH: 1

Fe^{+3} : 2.5 g/L

Tiyöüre: 10 g/L

Sıcaklık: 30°C

Tanecik boyutu: -80 mesh

Numune miktarı: 5 g

Tiyöüre çözeltisi: 50 mL

Tablo 3.2.2. Çalışma III.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örneğin Katlı Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri

Ekstraksiyon Sayısı	Ekstraksiyon Süresi (dak.)	Ekstraksiyon Verimi		pH
		%Au	%Ag	
1	10	4.5	10.1	0.97
2	10	8.2	7.4	0.97
3	10	8.0	6.3	0.97
4	10	12.6	7.7	0.97
5	10	17.2	8.0	0.97
6	10	10	10	0.97
7	10	8.5	10.5	0.97
8	10	8.3	11	0.97
9	10	6.0	11	0.97
10	10	6.91	12	0.97

Σ%96.1 Σ%68.2

Bundan sonraki çalışmalarda katlı ekstraksiyon verimi üzerine tanecik boyutunun etkisi incelenmiştir.

III. 2. 3. -110 Mesh Boyutundaki Anot Çamurundan Altın ve Gümüşün Katlı Ekstraksiyonla Çözeltiye Alınması

Çalışma III.1.8 koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek tiyoüre ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

Bununla ilgili çalışma koşulları aşağıda ve ekstrakte edilen altın ve gümüş değerleri Tablo 3.2.3.'de verilmiştir.

pH: 1
Fe⁺³: 2.5 g/L
Tiyöüre: 10 g/L
Sıcaklık: 30°C
Tanecik boyutu: -110 mesh
Numune miktarı: 5 g
Tiyöüre çözeltisi: 50 mL

Tablo 3.2.3. Çalışma III.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış -110 Mesh Boyutundaki Örneğin Katlı Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri

Ekstraksiyon Sayısı	Ekstraksiyon Süresi (dak.)	Ekstraksiyon Verimi		pH
		%Au	%Ag	
1	10	6.7	4.0	0.77
2	10	7.3	5.6	0.94
3	10	7.7	9.5	0.96
4	10	8.2	7.0	1.00
5	10	9.0	2.3	0.92
6	10	9.1	15.9	0.98
7	10	10	15.8	0.98
8	10	10.2	16.8	1.01
9	10	11	10.4	0.98
10	10	13	5.8	1.01
		Σ%94.8	Σ%93.1	

Bu çalışmada bütün koşullar sabit tutulup, tanecik boyutu -110 mesh yapılarak, ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Altın ve gümüşün tümünün ayrılması hedeflendiğinden verim yeterli bulunmamıştır. Tanecik boyutunun incelenmesine devam edilmiştir.

III. 2. 4. -130 Mesh Boyutundaki Anot Çamurundan Altın ve Gümüşün Katlı Ekstraksiyonla Çözeltiye Alınması

Çalışma III.1.8 koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek tiyoüre ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

Bununla ilgili çalışma koşulları aşağıda ve ekstrakte edilen altın ve gümüş değerleri Tablo 3.2.4.'de verilmiştir.

pH: 1
 Fe⁺³: 2.5 g/L
 Tiyöüre: 10 g/L
 Sıcaklık: 30°C
 Tanecik boyutu: -130 mesh
 Numune miktarı: 5 g
 Tiyöüre çözeltisi: 50 mL

Tablo 3.2.4. Çalışma III.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örneğin -130 Mesh Boyutunda Katlı Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri

Ekstraksiyon Sayısı	Ekstraksiyon Süresi (dak.)	Ekstraksiyon Verimi		pH
		%Au	%Ag	
1	10	14.1	5.6	1.00
2	10	15.6	14.8	0.94
3	10	16.0	15.4	0.96
4	10	16.1	14.0	1.00
5	10	13.5	15.4	0.98
		Σ%75.3	Σ%65.2	

Bu çalışmada tanecik boyutu Tablo 3.2.3'ten farklı olarak -130 mesh boyutuna öğütülmüş örneğin aynı koşullar altında ekstraksiyonu sonucu çözeltiye alınan altın ve gümüş değerlerinde bir artış görülmemesi nedeniyle daha düşük tanecik boyutlarına getirilen çamurun tiyöüre ile ekstraksiyonu incelenmiştir.

III. 2. 5. -160 Mesh Boyutundaki Anot Çamurundan Altın ve Gümüşün Katlı Ekstraksiyonla Çözeltiye Alınması

Çalışma III.1.8 koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek tiyöüre ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

Bununla ilgili çalışma koşulları aşağıda ve ekstrakte edilen altın ve gümüş değerleri Tablo 3.2.5.'de verilmiştir.

pH: 1
 Fe⁺³: 2.5 g/L
 Tiyöüre: 10 g/L
 Sıcaklık: 30°C
 Tanecik boyutu: -160 mesh
 Numune miktarı: 5 g
 Tiyöüre çözeltisi: 50 mL

Tablo 3.2.5. Çalışma III.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örneğin -160 Mesh Boyutunda Katlı Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri

Ekstraksiyon Sayısı	Ekstraksiyon Süresi (dak.)	Ekstraksiyon Verimi		pH
		%Au	%Ag	
1	10	11.7	5.7	1.00
2	10	15.4	12.2	1.00
3	10	18.3	10.03	1.00
4	10	18.5	12.5	1.00
5	10	22.7	9.5	1.00
		Σ%86.6	Σ%50.2	

Tablo 3.2.5.'te verilen deneysel sonuçlardan da görüldüğü gibi Tablo 3.2.5'deki değerlere göre altın ve gümüş değerlerinde herhangi bir artma görülmemektedir.

Tiyöüre özütlemesiyle altın ve gümüşün tümü çözelti ortamına alınamadığından, III.1.8 koşullarında yapılan çalışma sonucu örnekte kalan kalayı ayırma işlemi yapıldıktan sonra altın ve gümüşün kazanılması yoluna gidilmiştir. Bunun için öncelikle, Çalışma III. 1. 9. koşullarında %83.6 kalayı alınmış anot çamuru tiyöüre ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur

III. 2. 6. H₂O₂ İle İşlem Görmüş Anot Çamurundan Altın ve Gümüş Kazanılması

Çalışma III.1.9 koşullarında Cu, Se, Te ve %83.6 Sn'ı alınmış örneğe tiyoüre ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu örnekte %1.4Au ve %10.5Ag olduğu saptanmıştır.

Bununla ilgili çalışma koşulları aşağıda ve ekstrakte edilen altın ve gümüş değerleri Tablo 3.2.6.'de ve Şekil 3.2.2'de verilmiştir.

pH: 1
 Fe⁺³: 2.5 g/L
 Tiyoüre: 10 g/L
 Sıcaklık: 30°C
 Tanecik boyutu: -130 mesh
 Numune miktarı: 5 g

Tablo 3.2.6. Çalışma III.1.9 Koşullarında Cu, Se, Te ve %83.6 Sn'ı Alınmış -130 Mesh Boyutundaki Örneğin Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri

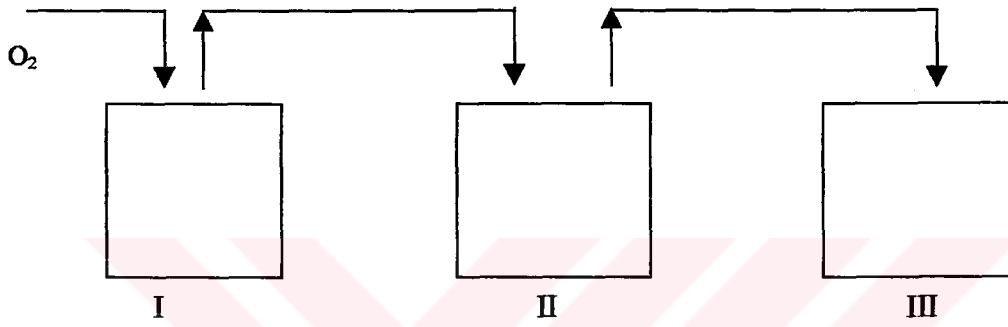
Ekstraksiyon Sayısı	Ekstraksiyon Süresi (dak.)	Ekstraksiyon Verimi		Tiyoüre Çözeltisi (mL)
		%Au	%Ag	
2	20	29.2	14.6	50
1	20	50.5	75.4	50
1	20	61.0	56.2	100
1	20	70.8	92.3	200

Tablo3.2.6.'dan da görüldüğü gibi %83.6 kalayı alınmış örnekle yapılan, tiyoüre özütlemesiyle, altın ve gümüş kazanılması istenilen sonuçları vermemiştir.

Bundan dolayı önce gümüşün nitrik asit ekstraksiyonu ile ve daha sonra da altının kral suyuyla ekstrakte edilmesi yoluna gidilmiştir.

III. 2. 7. HNO₃ İle Anot Çamurundan Gümüş Kazanılması

Çalışma III.1.8 koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek HNO₃ ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.



Şekil 3.2.3. HNO₃ İle Anot Çamurundan Gümüş Kazanılması Akış Şeması

1 Nolu Sistem: 1g anot çamuru + 5 mL 2.9M HNO₃

2 Nolu Sistem: 1g anot çamuru +6 mL %5'lik H₂O₂

3 Nolu Sistem: 18 mL %5'lik H₂O₂

1 g anot çamurundaki gümüşü çözecek nitrik asit (6) nolu reaksiyon denkleminde stokiyometrik olarak hesaplanmış ve gerekli nitrik asit miktarı 0.2 mL olarak bulunmuştur.

Bu çalışmadaki amaç, gümüşün nitrik asitte çözünmesi ve çözünme sonucu oluşan NO ve NO₂ gazlarının (7) ve (8) nolu reaksiyon uyarınca tekrar HNO₃'e dönüştürülmesidir. Sürükleyici gaz olarak oksijen gazı kullanılmıştır.

I nolu reaktördeki gümüşün çözünmesinden oluşan NO₂ gazı II nolu reaktöre giderek, oradaki H₂O₂ ile etkileşip HNO₃ oluşması öngörülmüştür. Oluşan HNO₃ ve tekrar NO₂ II. Reaktördeki gümüşü çözecek ve tekrar oluşan NO₂ gazı 3 nolu reaktöre giderek burada bulunan H₂O₂ ile reaksiyonu sonucu HNO₃ oluşumu gerçekleştirilerek reaksiyonlar sonucu oluşan azot gazlarının HNO₃ şeklinde eldesi

sağlanacaktır. Oysa II. ve III. Reaktörlerde NO_3^- anyonunun oluşmadığı bikromat çözeltisiyle titrasyon yapılarak saptanmıştır.

Bu çalışmada yapılan analizler neticesinde II ve III nolu reaktörlerde reaksiyon meydana gelmemiştir. I nolu reaktörde gümüşün tümü çözelti ortamına alınmıştır. II ve III nolu reaktörlerde reaksiyonun meydana gelmemesi üzerine, bundan sonraki çalışmalarda gümüş, nitrik asit ekstraksiyonu ile kazanılmaya çalışılmıştır.

III. 2. 8. Anot Çamurundan Gümüş Kazanılmasında HNO_3 'in Etkisi

Çalışma III.1.8 koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek HNO_3 ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Deneyler %1.2 Au ve %7.7 Ag içeren örnekler üzerinde yapılmıştır. Çalışmalar kaynama sıcaklığında , 15 dakika, karıştırılarak yapılmıştır.

Çalışma koşulları ve kazanılan kalay değerleri Tablo 3.2.7. ve Şekil 3.2.4'te verilmiştir.

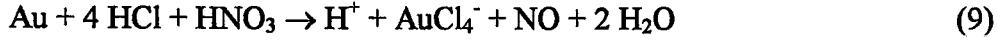
Tablo3.2.7. Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Anot Çamurunun Nitrik Asit İle Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye Alınan Gümüş Değerleri

Örnek (g)	İlave Edilen HNO_3 (mL)	Çözelti Konsantrasyonu (M)	Ekstrakte Edilen %Ag
1	0.2	2.06	67.8
1	0.3	1.7	78.0
1	0.4	2.9	97.6
1	0.5	2.9	100
1	0.6	2.9	100
1	0.8	2.9	100
1	1.0	2.9	100

Tablo 3.2.7.'den de görüldüğü gibi 1g örnek için 0.5mL 2.9M HNO_3 kullanılarak 15 dakikalık işlem sonucunda, gümüşün tümü çözelti ortamına alınmıştır. Bu koşullarda gümüşü alınan örnek altın kazanımı için kral suyu ile reaksiyona sokulmuştur.

III. 2. 9. Anot Çamurundan Altın Kazanılması

Çalışma III.1.8 koşullarında Cu, Se, Te, %79.2 Sn ve Ag'ü alınmış örnek kral suyu ile reaksiyona sokulmuştur.



Reaksiyonu gereğince altın özütlenmesi için gerekli kral suyu stokiometrik olarak hesaplanmıştır. Çalışmalar kaynama sıcaklığında, 15 dakika, karıştırılarak yapılmıştır.

Çalışma koşulları ve özütlenen altın değerleri Tablo 3.2.8. ve Şekil 3.2.5'te verilmiştir.

Tablo 3.2.8. Çalışma III.2.8 koşullarında Cu, Se, Te, %79.2 Sn ve Ag'ü alınmış örnek kral suyuyla reaksiyonu sonucu Çözeltiye Alınan Altın Değerleri

Örnek (g)	Süre (dak.)	(%37) Der. HCl (mL)	(%64) Der. HNO ₃ (mL)	H ₂ O (mL)	Özütlenen %Au
1	15	0.3	0.10	2	88.7
1	15	0.4	0.10	2	96.9
1	15	0.5	0.13	2	100
1	15	0.6	0.15	2	100

Tablo3.2.8.'den de görüldüğü gibi 0.5mL HCl ve 0.13mL HNO₃ kullanılarak yapılan ekstraksiyon sonucu altının tümü çözelti ortamına alınmıştır.

Bundan sonraki aşamada çözelti ortamından gümüş ve altın kazanılması ile ilgili işlemler yapılmıştır.

III. 2. 10. Çözeltiye Alınan Gümüşün Elektrolitik Yolla Kazanılması

Bu çalışmada HNO₃ ile reaksiyona sokularak elde edilen ve 8.10⁻⁴ g/L Ag içeren çözelti kullanılmıştır.

Gümüş elektrolitik olarak kazanılıp, saflık derecesine bakılmıştır. Çalışma koşulları ve çalışma verimleri Tablo3.2.9.'da verilmiştir.

Tablo 3.2.9. Gümüş Çözeltisinden Kazanılan Gümüş Değerleri ve Saflık Dereceleri

Süre (dak.)	Çözelti Hacmi (mL)	Potansiyel (V)	Saflık Derecesi %Ag	Elektroliz Sonucu Çözeltide KalanAg
140	250	2.5	94.6	100

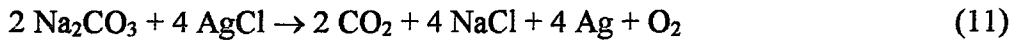
Tablo3.2.9.'dan da görüldüğü gibi elektrolitik olarak gümüşün tümü 140 dakikalık elektroliz sonucunda katotta toplanmıştır. Bu koşullarda elde edilen gümüş içinde %5.4 oranında kurşundan kaynaklanan safsızlık bulunduğu saptanmıştır. Gümüşü saf olarak elde edebilmek için çalışmalar sürdürülmüştür. Bunun içinde aşağıda açıklanan iki ayrı işlemle saf gümüş eldesi yoluna gidilmiştir.

III. 2. 11. Gümüş Çözeltisinden Elde Edilen AgCl İle Na₂CO₃'ın Kavrulması Sonucu Gümüş Kazanılması

Bu çalışmada HNO₃ reaksiyonu sonucu ekstrakte edilen gümüş çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltiye Cl⁻ ilave edilerek,



reaksiyonu gereğince gümüş AgCl şeklinde çöktürülmüştür. İlaveler stokiyometrik oranlarda yapılmıştır. Çöken AgCl;



reaksiyonu gereğince Na₂CO₃ kavurmasına tabi tutulmuştur. Oluşan gümüşün saflık derecesine bakılmıştır.

850 ve 1000°C'de, 2saat süreyle iki kavurma işlemi yapılmıştır. 850°C'de %35.6 ve 1000°C'de %50.9 saflıkta gümüş elde edilmiştir.

Gümüş saf olarak elde edilemediğinden, aşağıda açıklanan ikinci yolla saf gümüş eldesi yoluna gidilmiştir.

III. 2. 12. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ Çözeltisinden Saf Gümüş Eldesi

HNO_3 reaksiyonu ile elde edilen gümüş çözeltisi (10) nolu reaksiyona göre gümüş AgCl halinde çöktürülmüştür. Sabit tartıma getirildikten sonra NH_3 'te çözülmüştür. Kullanılan NH_3 stokiyometrik olarak,



reaksiyonu gereğince hesaplanmıştır. Amonyakta çözülen gümüş elektrolitik olarak kazanılıp, saflık derecesine bakılmıştır.

Çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.2.10'da verilmiştir.

Tablo 3. 2. 10. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ Çözeltisinin Elektroliz koşulları ve Elde Edilen Değerler

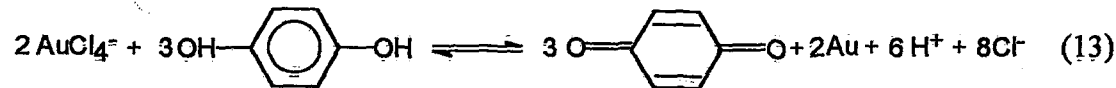
NH_3 'lü Ag Çöz. (mL)	AgCl (g)	Potansiyel (V)	Elektroliz Süre (dak.)	Çözeltide Kalan Ag	Saflık Der. (%Ag)	Elektrolizden Önceki pH	Elektroliz Sonrası pH
250	0.8041	2.5	105	-	100	9.9	11.8

Tablo 3.2.10'dan da görüldüğü gibi gümüş çözeltisinden gümüş, saf bir şekilde elde edilmiştir. Bu çalışmadaki koşullar, gümüşün kazanılması için optimum koşullar olarak belirlenmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda altın çözeltisinden altının kazanılmasına çalışılmıştır.

III. 2. 13. Altın Çözeltisinden Altın Kazanılması

Bu çalışmada, gümüşü alınmış örneğin kral suyu ile reaksiyonu sonucu elde edilen ve $1.1 \cdot 10^{-4} \text{g/L}$ altın içeren çözelti kullanılmıştır. Hidrokinondan yararlanılıp, aşağıdaki reaksiyonun oluşabileceği düşünülerek,



altının indirgeneceği ve oluşan kinonun eterle yıkanarak tekrar hidrokinon eldesi sağlanarak kullanılmasına imkan verecek bir yöntem geliştirmek amacıyla (13) nolu reaksiyonun gerçekleştirilmesi yoluna gidilmiştir. Bunun için stokiyometrik oranlarla reaksiyon gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.2.11’de verilmiştir.

Tablo 3.2.11. Çözültiden Altının Hidrokinonla İndirgenmesi ve Elde Edilen Altın Değerleri

Au Çözeltisi Konsantrasyonu		Hidrokinon	İndirgenen	Saflık Derecesi
(mL)	(g/L)	(g)	%Au	%Au
100	$1,1 \cdot 10^{-4}$	4,3766	100	51

Hidrokinonla indirgenme sonucu oluşan çökeleğin renginin siyah olması, ekstraksiyonla eter fazına organik yapının geçmediğini göstermiştir. Bu da hidrokinonun, kinona değil karbona yükseltgenmediğini göstermektedir ve altın karbon üzerinde birirmektedir.

Bu şekilde elde edilen ve bir takım safsızlıklar içeren altın çökeleğinde bulunan yabancı maddelerin yalnız organik yapı ve karbondan ileri gelen safsızlık olup olmadığını anlamak için aşağıda belirtilen işlemler yapılmıştır.

III. 2. 14. Hidrokinonla İndirgenen Altından Karbon ve Diğer Safsızlıkların Uzaklaştırılması

Bu çalışmada, Çalışma III.2.13 koşullarında elde edilen altın çökeleği kullanılmıştır. Bu koşullarda elde edilen altın çökeleği sabit tartıma getirilip, 500°C 'de 2 saat süreyle fırında kavrulmuştur. Bu işlemler neticesinde altının içinde bulunan organik yapı ve karbonun tümü uzaklaştırıldıktan sonra usulüne uygun olarak analizi yapıldığında saf altının geriye kaldığı saptanmıştır.

(13) nolu reaksiyonla kullanılan hidrokinonun kinona dönüşmemesi ve her defasında hidrokinon kullanılmasını gerektirdiğinden, altın içeren çözeltinin bir defa da elektrolizle altın eldesinde, elektroliz sonuçları irdelenerek çalışma sürdürülmüştür.

III. 2. 15. Çözeltinin Elektrolizi İle Altın Eldesi

1.1.10-4 g/L altın içeren 100 mL AuCl_4^- çözeltisi elektrolize tabi tutulmuştur. Elektroliz, 25 °C sıcaklık ve 2.8 voltluk sabit potansiyelle, karbon anot ve altın katot kullanılarak yapılmıştır. Çözeltideki altının tamamen katotta toplanması için elektrolize devam edilmiştir. Buda 2 saatlik bir sürede tamamlanmıştır. Katotta altınla birlikte toplanan altının %8 kadar karbon içerdiği saptanmıştır. Katot HNO_3 ile yıkanarak siyahlık tamamen kaybolduğunda analiz yapılmış ve altının tamamen saf hale geldiği görülmüştür. Burada belirtmek istenen husus, çalışma koşullarımızda elde edilen çözeltiden, altının, çözünmeyen anot yöntemiyle elektrolizi yapıldığında, saf altın üretiminin sağlanabileceğini göstermektedir. Çalışma sonucu da bunun mümkün olabileceğini göstermektedir.

Bundan sonraki çalışmada, Çalışma III.2.9'dan elde edilen, Cu, Se, Te, %83.6 Sn, Au ve Ag'ü alınmış örnekten, geriye kalan kalayın, kazanılmasına çalışılmıştır.

III. 3. 1. Çalışma III.2.9. Koşullarında Elde Edilen Örnekten Kalay Kazanılması

Bu çalışmada, Çalışma III.2.9. koşullarında elde edilen, Cu, Se, Te, %83.6 Sn, Ag ve Au'ı alınmış örnek kullanılmıştır.

Örnek, Çalışma III.1.9'da uygulanan optimum koşullarda, NaOH ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

Ekstraksiyon sonucu kalayın %46.2'si çözeltiliye alınabilmiştir. Kalayın tümünün çözeltiliye alınamaması üzerine, Au ve Ag'ün ayrılma işlemi yapılmadan önce, kalayın tümünün çözeltili ortamına alınmasını mümkün kılacak çalışma koşullarının belirlenmesine çalışılmış ve çalışmalar bu doğrultuda sürdürülmüştür.

III. 3. 2. NaF'lü Ortamda NaOH İle Kalay Kazanılması

Bu çalışmada, Çalışma III.1.5 koşullarında Cu ve Se'u alınmış örnek kullanılmıştır.

Çalışma III. 1. 9.'daki koşullar optimum alınarak, sadece H₂O₂ yerine NaF kullanılmıştır. İlave edilen NaF miktarı;



reaksiyonu gereğince stokiyometrik olarak hesaplanmıştır. Fakat yapılan bu çalışmada otoklavda patlama olduğundan dolayı sonuç alınamamıştır.

Çalışmalar NaF yerine Na₂C₂O₄ kullanılarak sürdürülmüştür.

III. 3. 3. Na₂C₂O₄'lı Ortamda NaOH İle Kalay Kazanılması

Bu çalışmada, Çalışma III.1.5 koşullarında Cu ve Se'u alınmış örnek kullanılmıştır.

Çalışma III. 1. 9.'daki koşullar optimum alınarak, sadece H₂O₂ yerine Na₂C₂O₄ kullanılmıştır. Na₂C₂O₄ miktarı;



reaksiyonu gereğince stokiyometrik olarak hesaplanmış ve bu değer katları alınarak çalışma yapılmıştır. Çalışma koşulları ve sonuçları Tablo 3.3.1. ve Şekil 3.3.1'de verilmiştir.

Tablo3.3.1. Cu ve Se'u Alınmış Örneğin Na₂C₂O₄'lı Ortamda NaOH İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Kalay Değerleri

Deney No	Örnek (g)	NaOH (M)	NaOH (mL)	Na ₂ C ₂ O ₄ (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Özütlenen %Sn
1	2	1	30	0.8040	130	2	35.7
2	2	1	30	1.6080	130	2	24.9
3	2	1	30	2.4120	130	2	22.2
4	2	1	30	3.2160	130	2	33.6

Kalay veriminin düşük olması nedeniyle, çalışmalar verimi artıracak doğrultuda sürdürülmüştür.

Bundan sonraki çalışmada, Çalışma III.1.8 optimum koşullarında elde edilmiş örnek, NaF ve NaOH ortamında ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

III. 3. 4. NaF ve NaOH Ortamında Kalayın Ekstraksiyonu

Çalışma III.1.8 koşullarında elde edilen, Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek kullanılmıştır.

Bu çalışma, Çalışma III.3.2 koşullarında yapılmıştır. Çalışma koşulları ve kalay verimleri Tablo 3.3.2.'de verilmiştir.

Tablo3.3.2. Çalışma III.1.8 koşullarında elde edilen, Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örneğin NaF ve NaOH Ortamında Kalay Ekstraksiyonu

Deney No	Örnek (g)	NaOH (M)	NaOH (mL)	NaF (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Özütlenen %Sn
1	2	1	30	0.8820	130	2	80.9
2	2	1	30	1.5000	130	2	81.8

Tablo 3.3.2.'den de görüldüğü gibi kalay veriminde istenilen bir artış olmamıştır. En iyi sonuç H₂O₂'li ortamda NaOH ekstraksiyonu ile elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda, çalışma III.1.9 koşulları iyileştirilerek kalay veriminin artırılmasına çalışılmıştır.

Bunun üzerine, farklı O₂ basınçlarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek NaOH ile ekstrakte edilmiştir.

III. 3. 5. Farklı Oksijen Basınçlarında NaOH İle Kalay Kazanılması

Bu çalışmada, Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek kullanılmıştır. Çalışma koşulları ve Sn verimleri Tablo 3.3.3.'te ve Şekil 3.3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.3.3. H₂O₂ Ortamında, Farklı Oksijen Basınçlarında, NaOH İle Kalay Ekstraksiyonu

O ₂ Basıncı (atm)	Örnek (g)	NaOH (M)	NaOH (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Özütlenen %Sn
6	2	1	30	1	130	2	80.1
7	2	1	30	1	130	2	80.6
9	2	1	30	1	130	2	83.4
10	2	1	30	1	130	2	83.3

Tablo 3.1.10 ve 3.3.3 karşılaştırıldığında, en yüksek verim 8atm O₂ basıncı altında %83.6 kalay kazanılarak elde edilmiştir .Bu çalışmada kalay veriminde artış olmamıştır. Kalay verimini artırabilmek için bundan sonraki çalışmada, Çalışma 3.1.8'den elde edilen örnek Na₂CO₃ ile kavrulmuş ve çözeltiye alınan kalay değerlerinin saptanılmasına çalışılmıştır.

III. 3. 6. Kalay İçerikli Örneklerin Na₂CO₃ Kavrulmasıyla Kalay Ekstraksiyonu

Bu çalışmada, Cu ve Se'u alınmış örnek Na₂CO₃ kavrulmasına tabi tutulmuştur. Çalışma koşulları ve Sn verimleri Tablo 3.3.4.'de verilmiştir.

Tablo3.3.4. Bakır ve Selenyumdan Arındırılmış Örneklerin Na₂CO₃ Kavrulmasıyla Kalay Ekstraksiyonu

Deney No	Örnek (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Özütlenen %Sn
1	0.5116	0.5138	900	2	—
2	0.5008	1.6031	900	2	—
3	0.5151	0.8067	900	2	—
4	0.5133	1.0133	900	2	—
5	0.5004	1.5158	900	2	—

Na_2CO_3 kavurmasıyla kalay çözelti ortamına alınamamıştır. Bundan sonraki çalışmada aynı örnek NaOH ile kavrulmuş özütlenen kalay değerleri incelenmiştir.

III. 3. 7. Kalay İçerikli Örneklerin NaOH Kavrulmasıyla Kalay Ekstraksiyonu

Bu çalışmada, Çalışma III.1.5 koşullarında Cu ve Se'ü alınmış örnek NaOH kavurmasına tabi tutulmuştur.

Örnek, (4) nolu reaksiyon uyarınca stokiyometrik oran ve katları kullanılarak, NaOH ile karıştırılarak Çalışma III.3.5'deki koşullarda, Tablo3.3.5 ve Şekil3.3.3'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo3.3.5. Cu ve Se'ü Alınmış Örneğin NaOH İle Kavurulması

Deney No	Örnek (g)	NaOH (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Özütlenen %Sn
1	0.1509	0.1500	700	2	55.6
2	0.1479	0.5661	700	2	58.1
3	0.1561	1.0016	700	2	70.7
4	0.1511	1.6000	700	2	100

Bu çalışmada kalayın tümü çözelti ortamına alınmıştır. Fakat kalayın tümünün çözeltiye alındığı koşullarda NaOH sarfiyatı çok fazla olduğundan, bu yöntemle göre daha ekonomik koşulların belirlenmesi için çalışmalar sürdürülmüştür.

Bundan sonraki çalışmada, Çalışma III.1.8 koşullarında elde edilen örnek, NaOH kavurmasına tabi tutularak özütlenen kalay değerleri incelenmiştir.

III. 3. 8. Kalayın Sodyum Hidroksit Kavurması İle Kazanılması

Bu çalışmada, Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örnek kullanılmıştır. Örnek, (4) nolu reaksiyon uyarınca stokiyometrik oranın on katı NaOH ile karıştırılarak kavurma yapılmıştır. 700°C'de, 2saat süreyle yapılan işlem sonucu kalayın %98'i çözelti ortamına alınabilmiştir.

Kavurma işleminde NaOH'in fazla sarfedilmesine neden olan faktörler araştırılarak yan etkilerin ortadan kaldırılması için çalışmalar sürdürülmüştür. Yapılan analizde örnekte kurşunun da fazlaca bulunması NaOH sarfiyatının artmasına neden olduğu da anlaşılmıştır. Bu nedenle kalay özütlenmesinden önce kurşunun örnekten uzaklaştırılması için gerekli çalışmalar yapılmıştır.

III. 3. 9. Anot Çamurundan Kurşun Uzaklaştırılması

Bu çalışmada, Çalışma III.1.5 koşullarında Cu ve Se'u alınmış örnek kullanılmıştır. Kurşun, amonyumasetat çözeltisiyle (46), kaynama sıcaklığında ekstrakte edilmeye çalışılmıştır.

Çalışma koşulları ve ekstrakte edilen kurşun değerleri Tablo 3.3.6. ve Şekil 3.3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.3.6. Cu ve Se'u Alınmış Örnekten Amonyumasetat Çözeltisiyle Kurşun Ekstraksiyonu

Örnek (g)	(340g/L) $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (mL)	Uzaklaştırılan %Pb
0.2083	5.0	41.0
0.2367	8.1	45.3
0.2408	10.6	45.9
0.2627	14.2	44.3
0.2170	17.0	52.0

Uzaklaştırılan kurşun değerlerinin düşük seviyede kalması üzerine seleniyumu alınmamış örnekten kurşun uzaklaştırılması için çalışmalar sürdürülmüştür.

III. 3. 10. Bakırı Alınmış Anot Çamurundan Kurşun Uzaklaştırılması

Bu çalışmada, Cu'ı alınmış örnek kullanılmıştır. Kurşun, amonyumasetat çözeltisiyle, kaynama sıcaklığında ekstrakte edilmeye çalışılmıştır.

Çalışma koşulları ve ekstrakte edilen kurşun değerleri Tablo 3.3.7. ve Şekil 3.3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.3.7. Bakırı Alınmış Örnekten Amonyumasetat Çözeltisiyle Kurşun Ekstraksiyonu

Örnek (g)	(340g/L) $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (mL)	Uzaklaştırılan %Pb
1	15	45
1	20	54
1	25	67
1	30	73.5
1	35	90.8
1	40	99.5
1	45	99.5

Tablo 3.3.7'den de görüldüğü gibi en uygun özütleme verimi 1g bakırı alınmış anot çamuru için 40 mL $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (340g/L) çözeltisi kullanılarak yapılan çalışma sonucu elde edilmiştir.

Bundan sonraki aşamada selenyum kazanılması yoluna gidilmiştir.

III. 3. 11. Anot Çamurundan Selenyum Kazanılması

Bu çalışmada, Cu ve Pb'u alınmış örnek kullanılmıştır. Selenyumun tümü Çalışma III.1.5.'te belirlenen koşullarda çözelti ortamına alınmıştır.

Bundan sonraki aşamada kalay ve tellür, otoklav koşullarında, NaOH ekstraksiyonu ile çözelti ortamına alınmaya çalışılmıştır.

III. 3. 12. Cu, Pb ve Se'u Alınmış Anot Çamurundan Kalay ve Tellür Kazanılması

Bu çalışmada, III.3.11. koşullarında, Cu, Pb ve Se'u alınmış anot çamuru kullanılmıştır.

Örnek daha önce belirlenen optimum otoklav koşullarında (1M NaOH, 8atm O₂ basıncı, 130°C, 2saat) ekstrakte edilmiştir. Kalayın %85'i, tellür ve geriye kalan kurşunun tümü çözelti ortamına alınmıştır.

Bundan sonraki aşamada, örnek, geriye kalan kalayı kazanabilmek için NaOH ile yüksek sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulmuştur.

III. 3. 13. Cu, Pb, Se, Te ve %85 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan Kalay Kazanılması

Bu çalışmada, Cu, Pb, Se, Te ve %85 Sn'ı alınmış anot çamuru kullanılmıştır.

Örnek 700°C'de NaOH ile 2saat kavruularak, geriye kalan kalayın kazanılmasına çalışılmıştır.

Çalışma koşulları ve ekstrakte edilen kalay değerleri Tablo 3.3.8. ve Şekil3.3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.3.8. Cu, Pb, Se, Te ve %85 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan NaOH Kavurması İle Kalay Ekstraksiyonu

Örnek (g)	NaOH (g)	Kazanılan Sn (%)
0.1	0.1	46
0.1	0.2	60
0.1	0.4	99.9
0.1	0.5	100
0.1	0.6	100
0.1	0.8	100

Tablo3.3.8.'den de görüldüğü gibi 0.1g Cu, Pb, Se, Te ve %85 Sn'ı Alınmış Anot Çamuru için 0.4g NaOH kullanılarak 2saat süreyle kavurulması sonucu kalayın tümü çözelti ortamına alınmıştır.

Kavurma sonrası, kütlenin yıkanmasıyla elde edilen çözeltinin konsantrasyonu, pH metre kullanılarak, NaOH bakımından 1M olacak şekilde, su ilave edilerek ayarlanmıştır. Kavurma sonrası elde edilen ve başlangıçtaki kalayın

%15'ini içeren bu 1M'lık NaOH çözeltisi Cu, Se ve %99.5 Pb'u alınmış anot çamurunun otoklav koşullarında ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

III. 3. 14. Kavurma Çözeltisi Kullanılarak Anot Çamurundan Kalay Kazanılması

Bu çalışmada, Cu, Se ve %99.5 Pb'u alınmış anot çamuru kullanılmıştır. Çalışma III.1.8'deki koşullar optimum alınarak, bu çalışma yapılmıştır (8 atm O₂ basıncı, 130°C, 2 saat).

Çalışma koşulları ve ekstrakte edilen kalay, tellür ve kurşun değerleri Tablo 3.3.9. ve Şekil 3.3.7'de verilmiştir.

Tablo3.3.9. Cu, Se ve %99.5 Pb'u Alınmış Anot Çamurunun Otoklav Koşullarında NaOH İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Kalay, Tellür ve Kurşun Değerleri

Örnek (g)	1M NaOH (mL)	Ekstrakte Edilen		
		%Sn	%Te	%Pb
1	23	90	100	100
1	28	92	100	100
1	33	92.3	100	100
1	38	92.6	100	100
1	43	92.4	100	100

Tablo3.3.9.'dan da görüldüğü gibi 1g örnek için 23 mL, 1 M'lık kavurma sonrası elde edilen NaOH çözeltisi kullanılarak tellür ve geriye kalan kurşunun tümü çözeltiye geçerken kalayında %90'ı çözelti ortamına alınmıştır.

Bu çalışmadan ve Çalışma III.3.12'den elde edilen çözeltiler birleştirilmiş ve elde edilen bu çözeltilerden Sn, Te ve Pb ayrılmasına çalışılmıştır.

Bundan sonraki aşamada, Çalışma III.3.13'ten elde edilen örnekten altın ve gümüş kazanılması için çalışmalar sürdürülmüştür.

III. 4. 1. Çalışma III.3.13 Koşullarında Elde Edilen Anot Çamurundan Altın ve Gümüş Kazanılması

Çalışma III.3.13. koşullarında elde edilen, %2Au ve %12Ag içeren örnek tiyoüre özütlemesine tabi tutulmuştur.

Çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

pH: 1
 Fe⁺³: 2.5 g/L
 Süre: 10 dak.
 Tiyoüre: 10 g/L
 Sıcaklık: 30°C
 Tanecik boyutu: -130 mesh
 Numune miktarı: 1 g
 Tiyoüre çözeltisi: 50 mL

Yapılan ekstraksiyon sonucunda altın ve gümüşün sırasıyla %92.5 ve %80'i çözelti ortamına alınmıştır.

Örnekte gümüşün yüksek oranda bulunması, nedeniyle gümüşün HNO₃ ile çözelti ortamına alınması sağlanırken geriye kalan örnekteki altının tiyoüre ile çözelti ortamına alınması için gerekli koşulların belirlenmesi yönünde çalışmalar sürdürülmüştür.

III. 4. 2. Çalışma III. 3. 13 Koşullarında Elde Edilen Anot Çamurundan Gümüş Kazanılması

Çalışma III.3.13. koşullarında elde edilen, %2Au ve %12Ag içeren örnek HNO₃ ile işleme sokularak gümüşün çözeltiye alınması için koşullar belirlenmiştir.

Örnek, Çalışma III.2.8 koşullarında HNO₃ ile reaksiyona sokulmuş ve 1 g örnek için 0.6 mL HNO₃ kullanılarak gümüşün tümü çözeltiye alınırken altın elementel halde katı fazda kalmıştır.

Bundan sonraki çalışmada, gümüşü alınan bu örnek altın kazanılması için tiyoüre ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

III. 5. 1. Çalışma III.4.1 Koşullarında Elde Edilen Anot Çamurundan Altın Kazanılması

Bu çalışmada, Cu, Se, Te, Pb, Sn ve Ag'ü alınmış örnek kullanılmıştır. Örnekte %2.3 Au olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

pH: 1
 Fe⁺³: 2.5 g/L
 Süre: 10 dak.
 Tiyoüre: 10 g/L
 Sıcaklık: 30°C
 Tanecik boyutu: -130 mesh
 Numune miktarı: 1 g
 Tiyoüre çözeltisi: 50 mL

Yapılan ekstraksiyon sonucunda, altının %99.7'si çözelti ortamına alınmıştır.

Bundan sonraki çalışmada, Çalışma III. 3. 14 ve III. 3. 12'den elde edilen çözeltilerin birleştirilmesi ile elde edilen, Sn, Te ve Pb içeren çözeltiden, Sn, Te ve Pb ayrılması çalışılmıştır.

III. 5. 2. Çözeltiden Kalay, Tellür ve Kurşun Ayrılmasının Elektrolitik Yolla Denenmesi

Çalışma III.3.12 ve III.3.14'den elde edilen çözeltilerin birleştirilmesi ile elde edilen çözelti kalay, kurşun ve tellür ayrılması için elektroliz edilmiştir.

Bu çözeltide, $1.5520 \cdot 10^{-4}$ g/L Pb, $1.2208 \cdot 10^{-2}$ g/L Sn, $1.5183 \cdot 10^{-3}$ g/L Te olduğu tespit edilmiştir.

Elektrolizde anot ve katot olarak platin elektrotlar kullanılmıştır.

pH 13.77 de, 3.5 voltta, 30 dak. elektroliz yapılmıştır. Katotta toplanan kütlenin analizi sonucunda %40 Pb, %42.2 Te ve %17.8 Sn içerdiği tespit edilmiştir. Elektroliz sonrası pH 9.53 olmuştur.

Sn, Te ve Pb'nun birarada katotta toplanması istenmeyen bir durum olduğundan bundan sonraki çalışmada, çözeltiden SO₂ gazı geçirilerek ayırma işleminin yapılmasına çalışılmıştır.

III. 5. 3. Çözeltiden Kalay, Tellür ve Kurşunun Kimyasal Yolla Ayrılmaları

Çalışma III.3.12 ve III.3.14'den elde edilen çözeltilerin birleştirilmesi ile elde edilen çözelti kalay, kurşun ve tellür ayrılması için kullanılmıştır.

Çözeltiden SO₂ gazı geçirilerek, H₂SO₄ ilavesiyle pH 10.8'e ayarlanmış ve çökme işleminin tamamlanması için çözelti bir gece bekletilmiş, bu süre içinde kurşun, PbSO₄ şeklinde tellür elementel halde çöktürülmüşler ve kalay da çözelti ortamında kalmıştır. Kurşunsülfat ve tellür süzülerek kalaydan ayrılmıştır. Çökelek amonyum asetat ile işleme sokularak kurşun çözelti ortamına alınırken, geriye saf halde tellür kalmıştır.

Çalışma koşulları ve ekstraksiyon verimleri Tablo 3.4.1 ve Şekil 3.4.1'de verilmiştir.

Tablo 3.5.1 CH₃COONH₄ Çözeltisi İle Tellür Yanında Bulunan PbSO₄'ün Uzaklaştırılması

Örnek (g)	Örnekteki PbSO ₄ (g)	CH ₃ COONH ₄ (mL)	Ayrılan PbSO ₄ (%)
1.15	0.15	10	73.1
1.15	0.15	20	81.6
1.15	0.15	30	98.3
1.15	0.15	40	100
1.15	0.15	50	100

Tablo3.5.1'den de görüldüğü gibi 0.15g PbSO₄'ı uzaklaştırmak için 40mL CH₃COONH₄ (340g/L) çözeltisi kullanılmıştır. Böylece kurşun ile tellür birbirinden ayrılmıştır.

Çözeltide kalan kalay elektroliz yapılarak kazanılmıştır. 1.8 voltta 30 dak. elektroliz yapılarak kalayın tümü saf bir şekilde katotta toplanmıştır. Elektroliz sonrası çözeltinin pH'ı 9.1 olmuştur. Elektrolizde anot ve katot olarak platin elektrotlar kullanılmıştır.



IV. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışma, anot çamurundan bakır, selenyum, tellür, kalay, kurşun, gümüş ve altının uygun kazanma yöntemi geliştirilerek elde edilmesi için yapılmıştır. Çalışma bütün incelikleriyle ele alındığında, çok karmaşık işlemlerin uygulandığı ve sistematik bir çalışma akışının bulunmadığı görülür. Günümüze kadar anot çamuru üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, bu kompleks çalışma şeklinin anot çamurunun yapısından kaynaklandığı kolayca anlaşılır.

Pirometallurjik yöntemle bakır üretiminde elde edilen blister bakır ve bundan da saflaştırılarak elektrolitik bakır üretimi için hazırlanan rafine bakır içinde bulunan yabancı maddelerin cinsine ve miktarına bağlı olarak elektroliz sonrası elde edilen anot çamurlarının birbirinden oldukça farklı bir yapıda oluşmalarına neden olabilirler.

Bu çalışma da kullanılan anot çamurunun da kalay ve kurşunun bulunması selenyum ve tellür ayrılmasında farklı bir yöntemin ortaya konmasını gerektirmektedir. Genellikle anot çamurunun işlenmesinde çamurda bulunan bakırın ayrılması için, gerekli çalışmalar yapılır. Bu çalışmada, bakırın ayrılması için ham anot çamuru ve 400°C'de kavrulmuş anot çamuru (1) denklemine göre otoklavda reaksiyona sokulmuş ve elde edilen kütle su ile işleme sokularak bakırın tümü çözelti ortamına alınmıştır. Geriye kalan atıkta bulunan selenyum ve tellür de elementel hale dönüşmüşlerdir (44).

Bu şekilde bakırdan arındırılmış örnek içinde bulunan elementel selenyum, tellür ve diğer bileşenlerden oluşan yapı içindeki selenyum ve tellürün daha önce yapılan çalışmalarda (44) izlenen yolla ayırma işlemlerinin yapılamayacağı, elde edilen sonuçlardan görülmektedir. Bunun üzerine selenyum ayırma işlemleri yapılmadan önce yapı içinde bulunan ve bakır ayrılmasında $PbSO_4$ şekline dönüştüğü düşünülen kurşunun uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Bu işlem yapılırken örnekte bulunan diğer bileşenlerin başlangıç yapılarının (özellikle selenyum ve tellür) aynı kalmasına ve kurşun ile birlikte çözeltilmeye geçmemelerine dikkat edildi. Bunun içinde CH_3COONH_4 ekstraksiyonu yapıldı(46). Kurşun çözeltilmeye $Pb(CH_3COO)_4^{-2}$ şeklinde geçerken örnekte bulunan diğer tanecikler geriye kaldılar.

(Daha sonra ayrı bir uygulamayla kullanılan $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 'ın tekrar devreye konulması için bu bileşiğin geri kazanımı ile ilgili çalışmalar yapılacaktır). Bundan sonra selenyum, Na_2SO_3 ekstraksiyonu ile katı fazdan çözelti ortamına alınmıştır. Selenyumun tamamen çözeltiye geçmesi örnek içinde bulunan tüm selenyumun elementel halde bulunduğunu göstermektedir. Selenyumla birlikte çözeltiye kalayın %0.6 kadarının geçtiği saptanmıştır. Çözeltiye asit ilavesiyle selenyum tekrar elementel hale geçerek çöktüğü zaman kalay çözeltide kalmıştır. Bu şekilde oldukça saf elementel selenyum elde edilmiştir. Bundan sonraki aşamada tellürün ya da tellür ve kalayın birlikte çözelti ortamına alınabileceği bir yol izlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda tellür ve kalay çözelti ortamına alınabileceği optimum koşullar belirlenmiştir. Yapılan birçok farklı çalışmalar sonucunda tellürün ve bir önceki aşamada geriye kalan kurşunun %0.5'inin tümüyle, kalayın %80 kadarı çözelti ortamına alınabilmektedir. Bu işlem, 1M NaOH ortamında, 130 °C, 8atm O_2 basıncında ve iki saatlik reaksiyon süresince gerçekleştirilmiştir. Bu çözülden SO_2 geçirilip pH'ı H_2SO_4 ile 10.8'e getirildiğinde elementel tellürle birlikte kurşun, PbSO_4 şeklinde çökmüş ve PbSO_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ile uzaklaştırıldığında oldukça saf elementel tellür geriye kalmıştır. Çözeltide kalan kalay, elektroliz edildiğinde katotta oldukça saf kalay elde edilmiştir. Bu şekilde başlangıçtan itibaren bakır, kurşun, selenyum, tellür ve kalaydan arındırılmış örnek içinde kalan altın ve gümüş değerleride oldukça yüksek düzeylere vardığından her ikisi içinde bilinen yöntemlerle oldukça ekonomik ölçüde elde edilmişlerdir. Çalışmalarda da belirtildiği gibi, HNO_3 ile işlem yapılarak koşulları belirlenmiş ölçüde önce gümüş çözeltiye alınıp elektrolizle oldukça saf gümüş elde edilebilir. Geriye kalan altın koşulları belirlenmiş ölçüde altın suyuyla çözeltiye alınıp elektrolizle altın üretimi gerçekleştirilir. Tiyöre yönteminin uygulanması halinde, önceden gümüşün altından ayrılması için uygun ayırma işlemi yapılır. Bunun içinde HNO_3 ile gümüşün çözeltiye alınması önerilebilir. Geriye kalan altın için koşulları belirlenmiş tiyöre yöntemiyle oldukça yüksek verimle ekstraksiyon işlemi yürütülebilir.

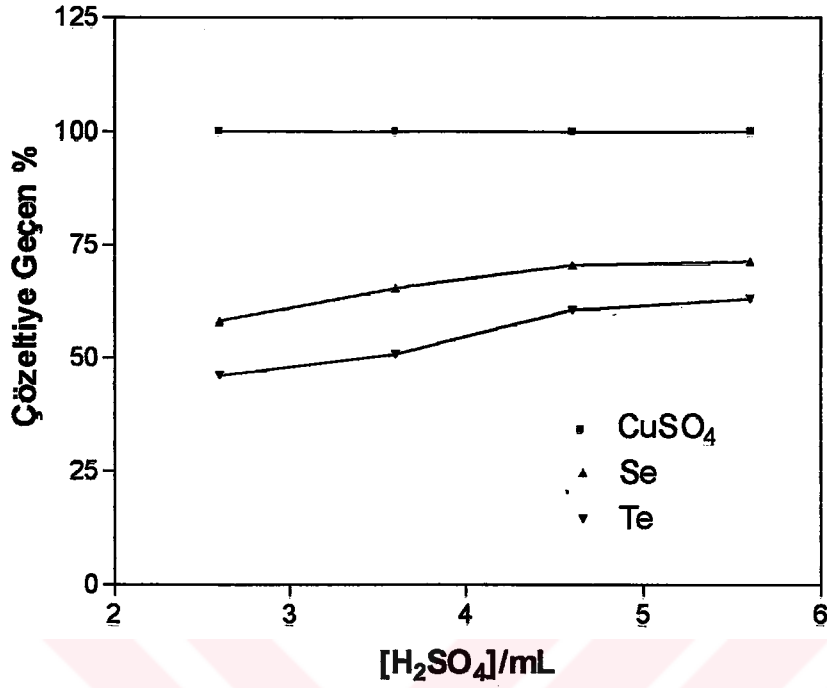
Özet olarak bu yöntemle anot çamurundan yukarıda belirtilen elementlerin üretiminde izlenecek yol, sırasıyla aşağıdaki gibi olacaktır.

- 1- Otoklavda H_2SO_4 ile bakırın CuSO_4 , selenyum ve tellürün de elementel hale dönüştürülmesi, işlem sonucu CuSO_4 'ın su ile çözeltiye alınması
- 2- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ile kurşun uzaklaştırılması

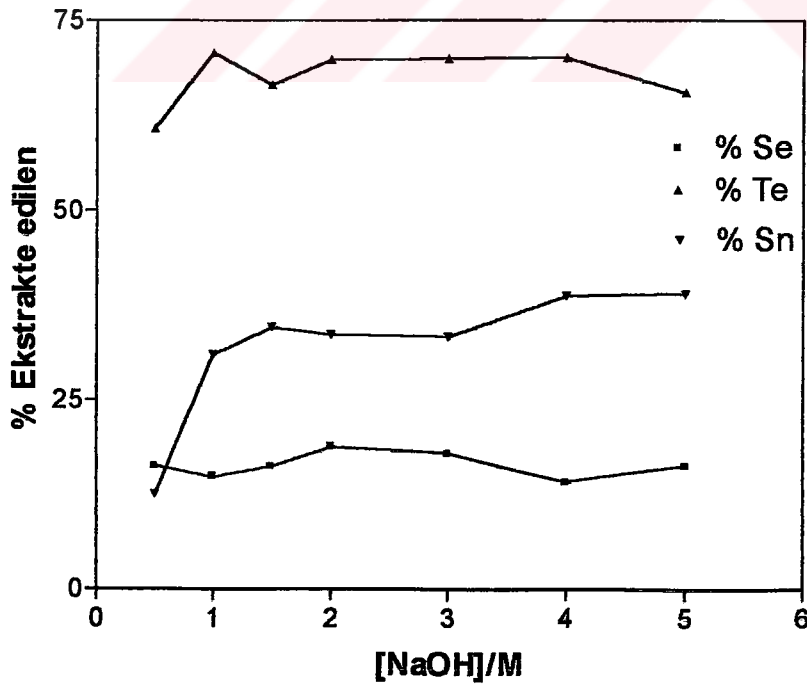
- 3- Na_2SO_3 çözeltisiyle selenyum ekstraksiyonu
 - 4- Otoklavda NaOH ile kalay ve tellür ekstraksiyonu; kalay ile tellür ayrılması
 - 5- NaOH ile $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kavurmayla dördüncü aşamada geriye kalan kalay ekstraksiyonu ve kalay içerikli çözeltilerin birleştirilerek kalay eldesi
 - 6- Gümüşün, HNO_3 reaksiyonu ile çözeltilmeye alınması ve gümüş eldesi
 - 7- Altının, altın suyu veya tiyoüre ile ekstraksiyonu ve altın eldesi,
- şeklinde yedi ayrı basamakta yürütülerek işlemler gerçekleştirilmiştir.



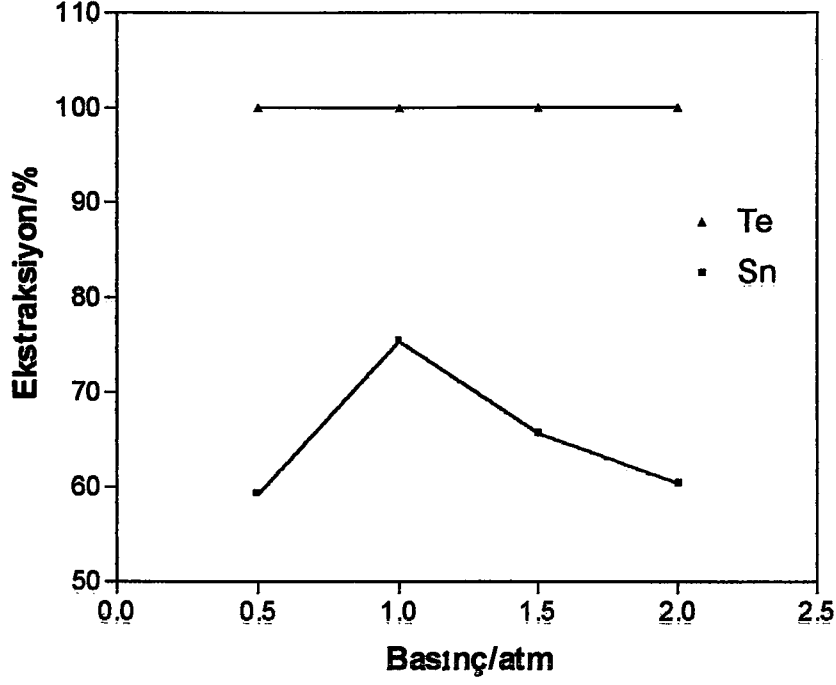
Şekiller



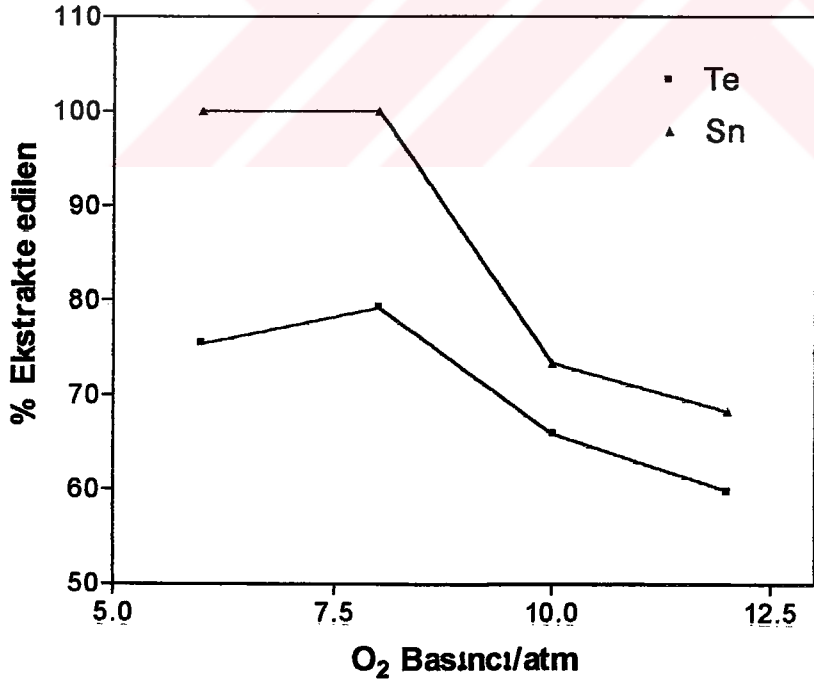
Şekil 3.1.1. Kavrulmuş Anot Çamurunun 300°C Sıcaklıkta 6atm N₂ Basıncı Altında Değişik Miktarlarda 15M H₂SO₄ ile 2 Saat Tutulması Sonucu Oluşan Reaksiyon Ürünleri



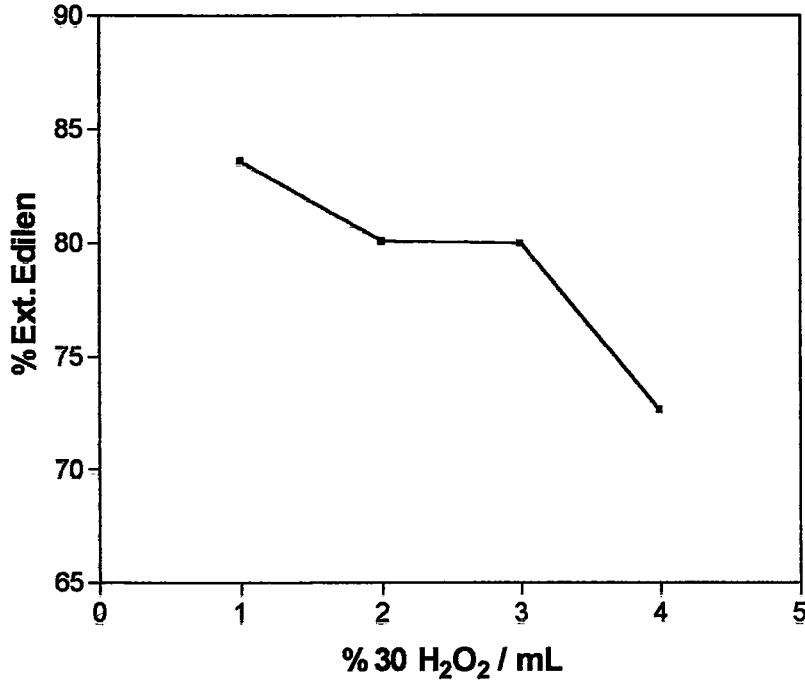
Şekil 3.1.2. Bakırı Alınmış Anot Çamurunun Farklı Konsantrasyonlardaki NaOH Çözeltileriyle Ekstraksiyon Koşulları ve Sonuçlar



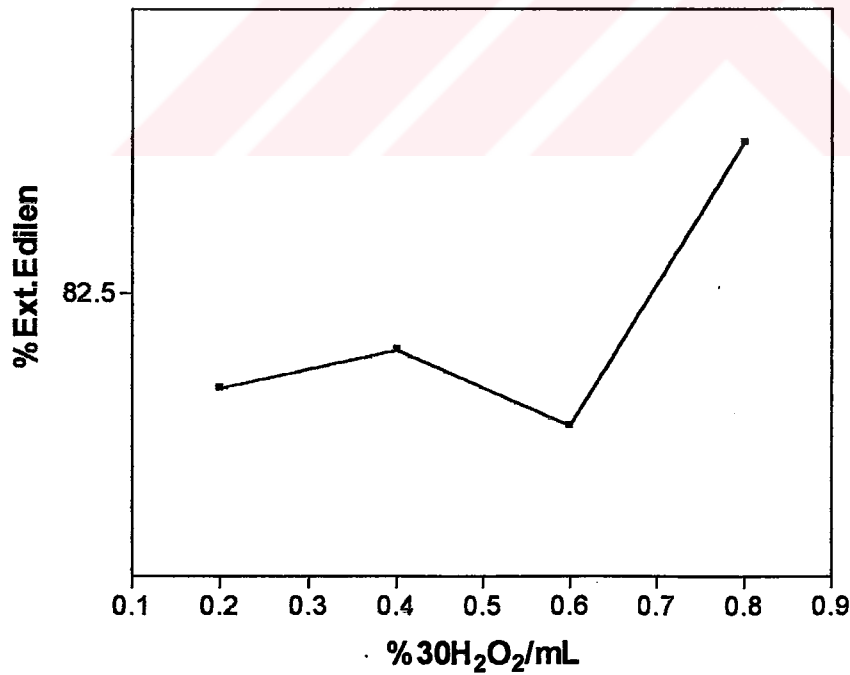
Şekil 3.1.3. Bakır ve Seleniyumu Alınmış Anot Çamurunun Otoklav Koşullarında NaOH İle Ekstraksiyonu



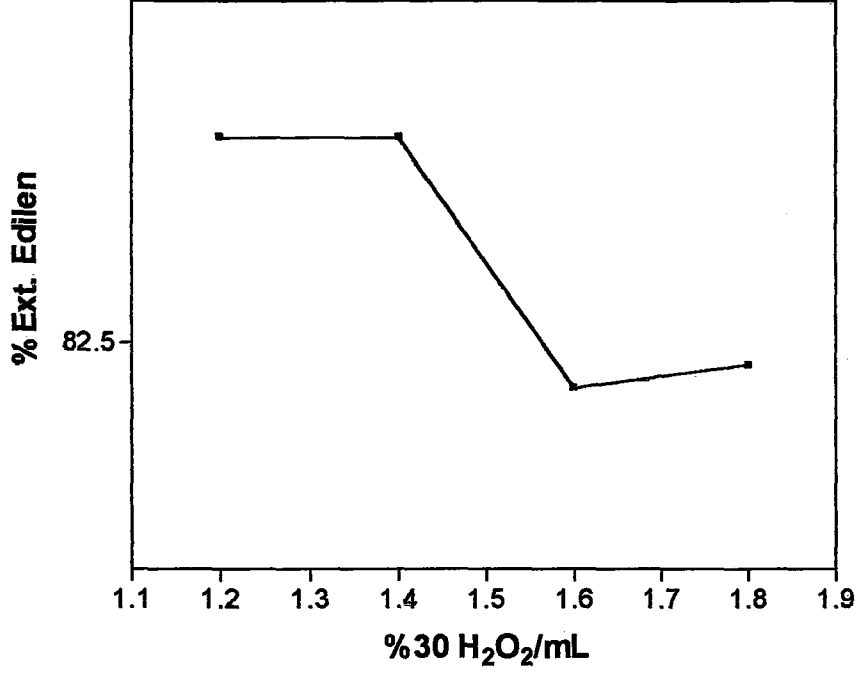
Şekil 3.1.4 Bakır ve Seleniyumu Alınmış Anot Çamurunun değişik Oksijen Basıncında NaOH İle Ekstraksiyonu



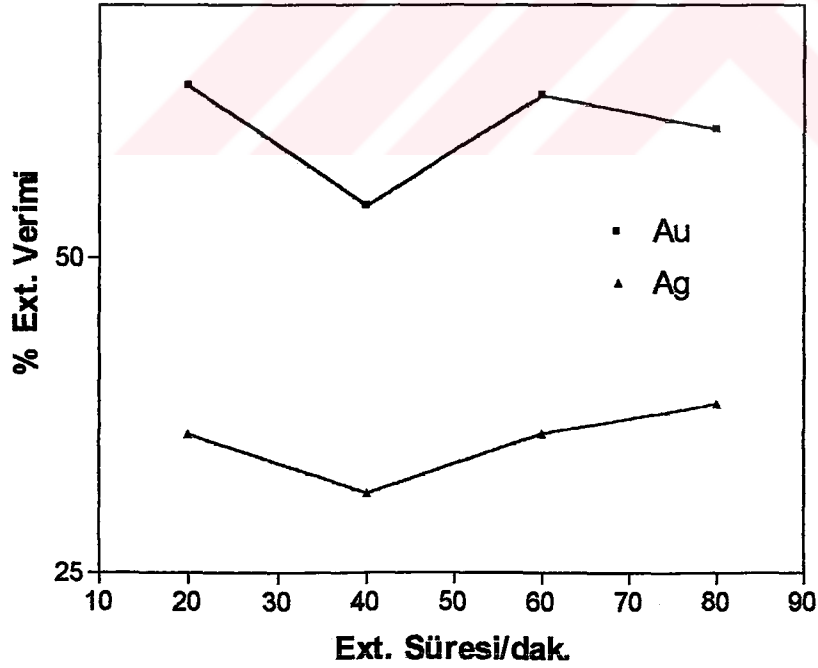
Şekil3.1.5. Çalışma3.1.10. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında NaOH ve H₂O₂ İle Liç Edilerek Çözeltiye geçen Kalay Değerleri



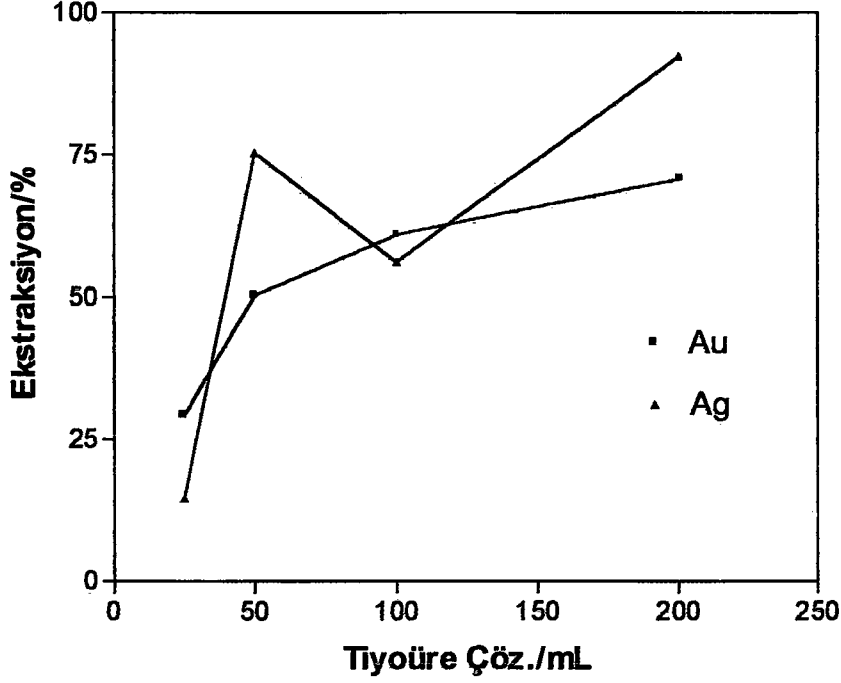
Şekil3.1.6. Çalışma 3.1.8. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında, Farklı Miktarlarda H₂O₂ Kullanılarak Liç Edilen Kalay Değerleri



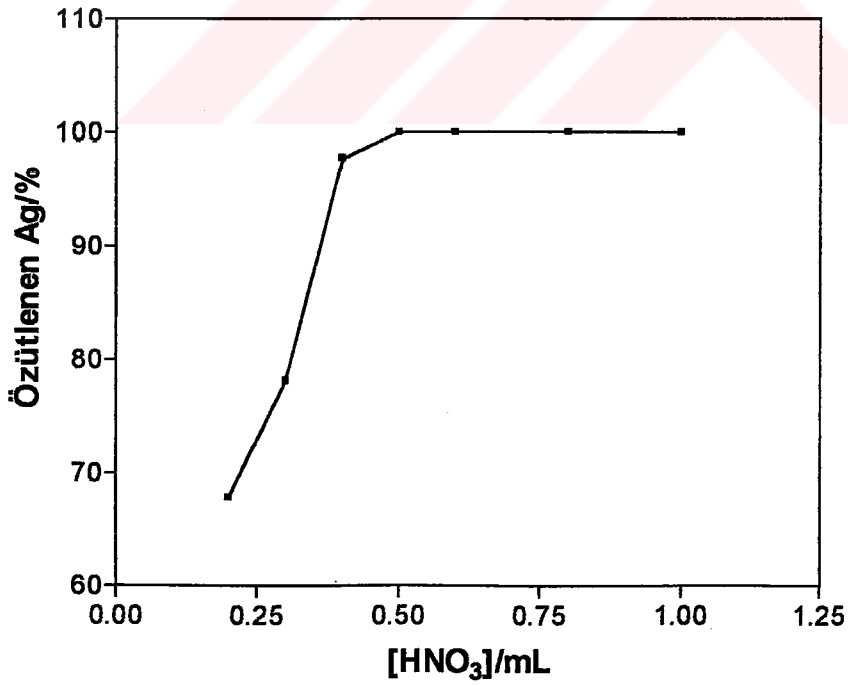
Şekil 3.1.7. Çalışma 3.1.8. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında, Farklı Miktarlarda H₂O₂ Kullanılarak Liç Edilen Kalay Değerleri



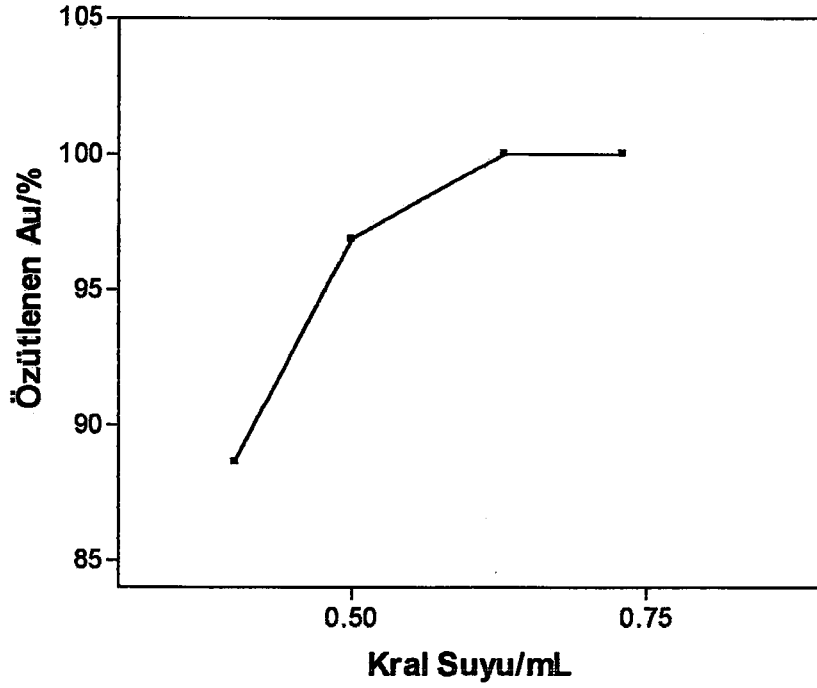
Şekil3.2.1. Çalışma 3.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örnek Tiyoüre Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri



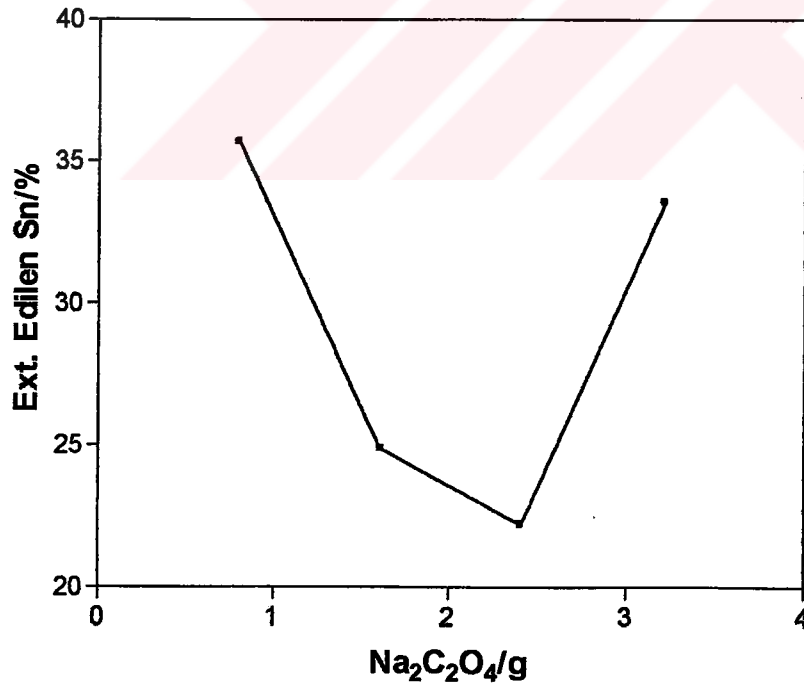
Şekil3.2.2. Çalışma 3.1.9 Koşullarında Cu, Se, Te ve %83.4 Sn'ı Alınmış -130 Mesh Boyutundaki Örneğin Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri



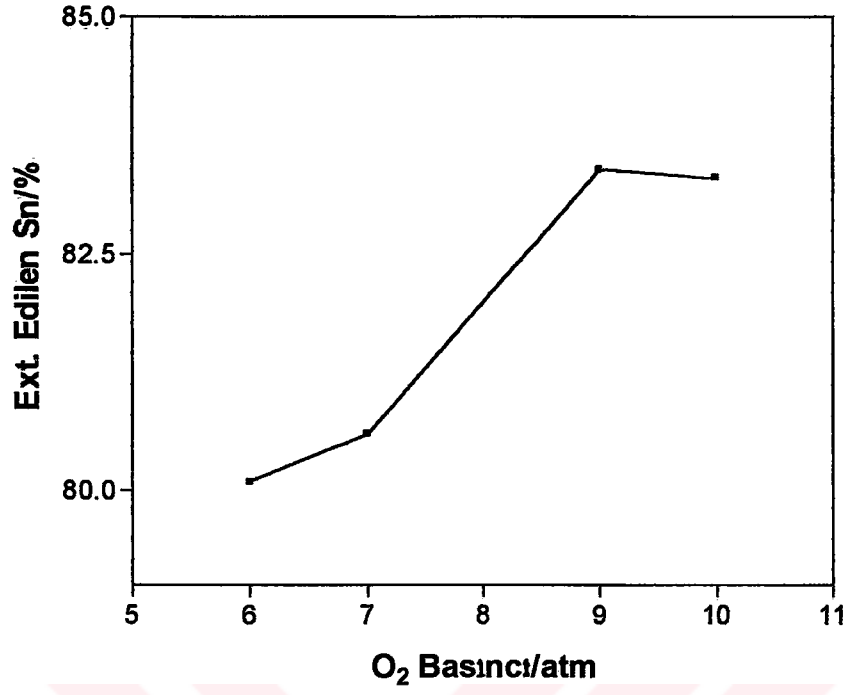
Şekil 3.2.4. Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış anot çamurunun Nitrik Asit İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Alınan Gümüş Değerleri



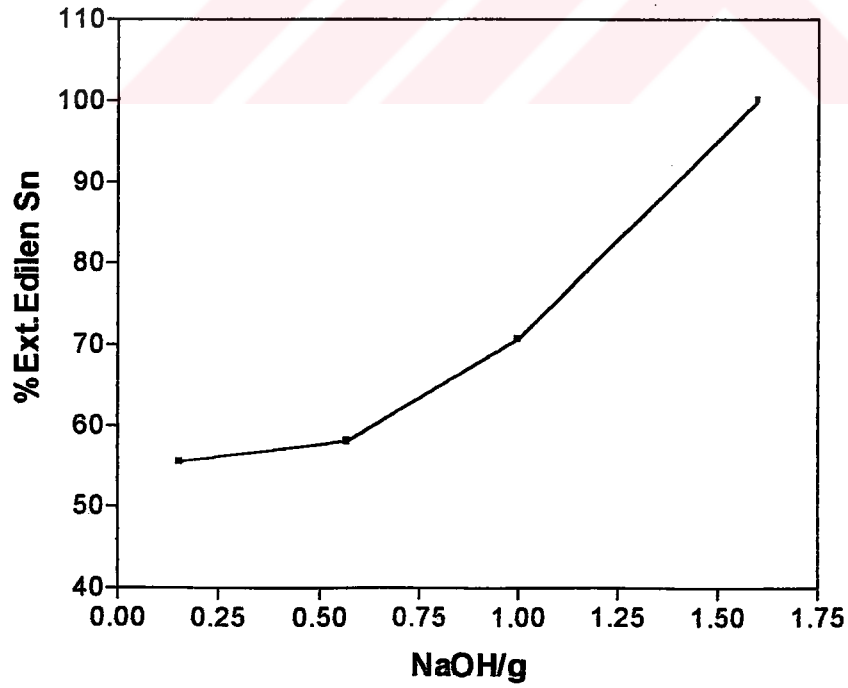
Şekil 3.2.5. Çalışma 3.2.8 Koşullarında Cu, Se, Te, %79.2 Sn ve Ag'ü Alınmış Örneğin Kral Suyuyla Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye Alınan Altın Değerleri



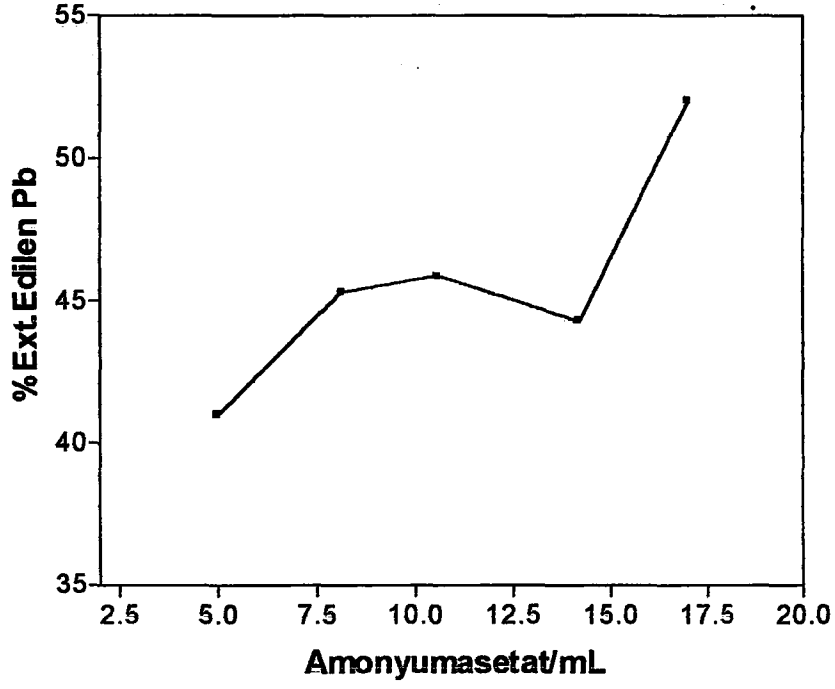
Şekil3.3.1. Cu ve Se'u Alınmış Örneğin Na₂C₂O₄'lı Ortamda NaOH İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Kalay Değerleri



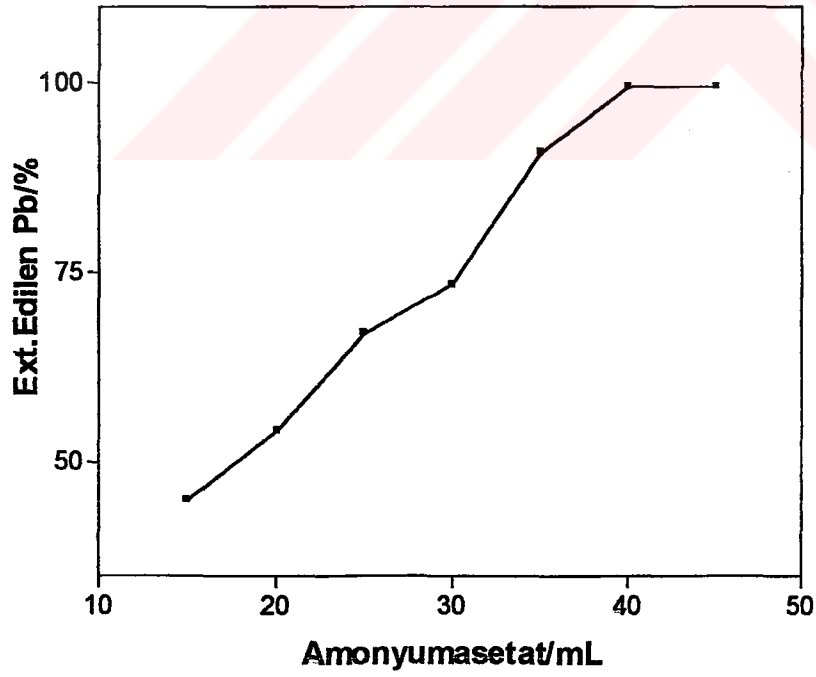
Şekil3.3.2. H₂O₂ Ortamında, Farklı Oksijen Basınclarında, NaOH İle Kalay Ekstraksiyonu



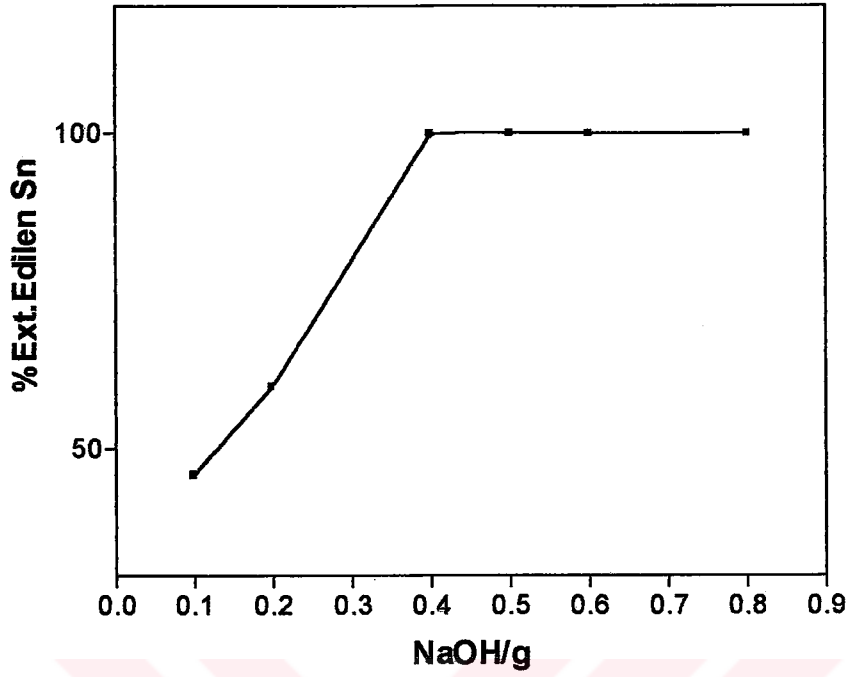
Şekil 3.3.3. Cu ve Se'u Alınmış Anot Çamurunun NaOH İle Kavurulması



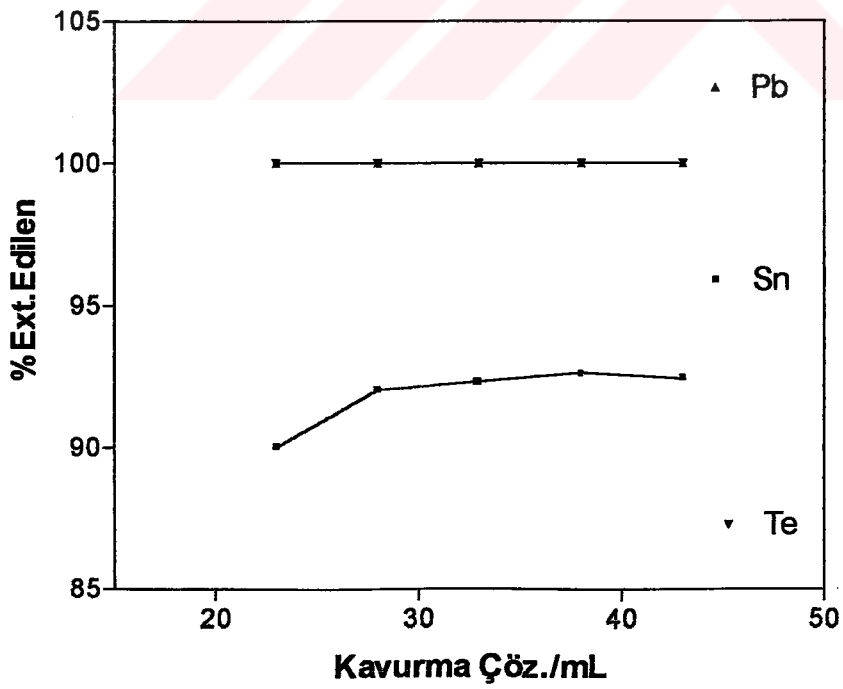
Şekil3.3.4. Cu ve Se'u Alınmış Örnekten amonyumasetat çözeltisiyle Kurşun Ekstraksiyonu



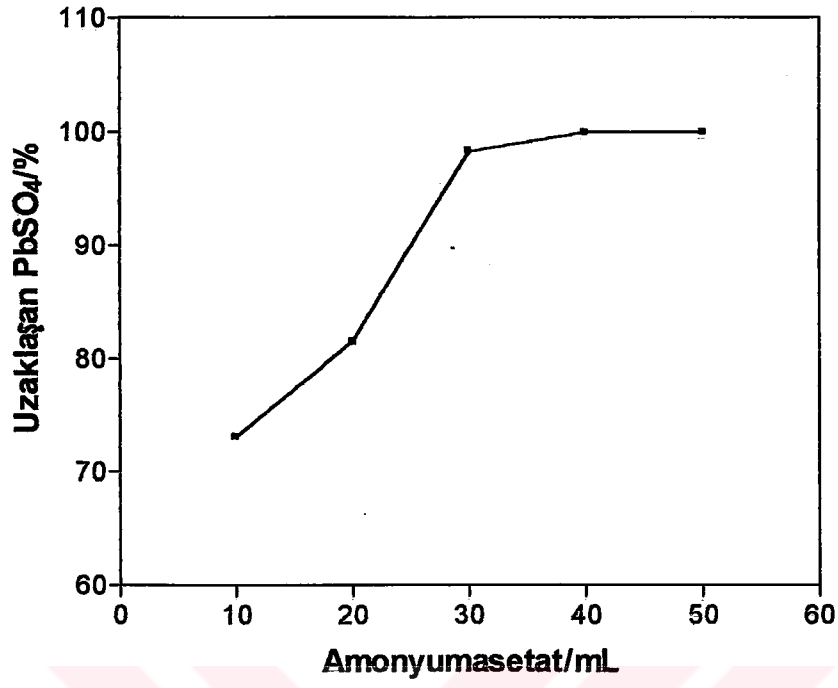
Şekil3.3.5. Bakır'ı Alınmış Örnekten amonyumasetat çözeltisiyle Kurşun Ekstraksiyonu



Şekil 3.3.6. Cu, Pb, Se, Te ve %85 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan NaOH Kavurması İle Kalay Ekstraksiyonu



Şekil3.3.7. Cu, Se ve %99.5 Pb'u alınmış anot çamurunun Otoklav Koşullarında NaOH İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Kalay, Tellür ve Kurşun Değerleri



Şekil3.5.1. CH₃COONH₄ Çözeltisi İle Tellür Yanında Bulunan PbSO₄'ün Uzaklaştırılması

Kaynakça

- 1- Riveros, P.A. , ' Selectivity Aspects of the Extraction of Gold from Cyanide Solutions With İon Exchange Resins', Hydrometallurgy, 33 (1993) 43-58
- 2- Zouboulis, A.I. et al. 'Flotation of Powdered Activated Carbon With Adsorbed Gold(I)-Thiourea Complex' Hydrometallurgy 36 (1994) 39-51
- 3- Gaspar, V. et al. 'Practical Application of Potantiel-pH Diagrams for Au-CS(NH₂)₂-H₂O and Ag-CS(NH₂)₂-H₂O Systems for Leaching Gold and Silver with Acidic Thiourea Solution' Hydrometallurgy, 34 (1994) 369-381
- 4- Conradie, P.J. et al. 'Elution and Electrowinning of Gold from Gold-Selective Strong-Base Resins'Hydrometallurgy 37 (1995) 349-366.
- 5- Murthy, D.S.R. and Prasad, P.M. 'Leaching of Gold and Silver from Miller Process Dross Through non-cyanide Leachants' Hydrometallurgy 42 (1996) 27-33.
- 6- Sarwar, M. and Naeem, S. 'Adsorption Studies of Gold on Copper Sulphide' Hydrometallurgy 36 (1994) 385-391.
- 7- Açma, E. et al. 'Silver Ectraction from a Refractory Type ore by Thiourea Leaching' Hydrometallurgy, 34 (1993) 263-274.
- 8- Ximing, L. et al. 'Chlorine Leaching of Gold-Bearing Sulphide Concentrate and its Calcine' Hydrometallurgy 29 (1992) 205-215.
- 9- Deschenes,G. et al. 'Studies on Gold Elution and Electrowinning Using Sodium Carbonate Media' Hydrometallurgy, 30 (1992) 307-325.
- 10- Chen, C.K. et al. 'A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation' Hydrometallurgy, 5 (1980) 207-212.
- 11-Deschenes, G. And Ghali,E. 'Leaching of Gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea' Hydrometallurgy, 20 (1988) 179-202.
- 12-Zipperian, D. et al. 'Gold and Silver Ectraction by Ammoniacal Thiosulfat Leaching from a Rhyolite Ore' Hydrometallurgy, 19 (1988) 361-375.
- 13- Abbruzzese, C. et al. 'Thiosulphate Leaching for Gold Hydrometallurgy' Hydrometallurgy 39 (1995) 265-276.

- 14- Abrantes, L.M. and Costa, M.C. 'Electro-oxidation as a pre-treatment for gold recovery' *Hydrometallurgy*, 40 (1996) 99-110.
- 15- Alguacil, F.J. and Caravaca, C. 'Study of gold(III)-HCl-amine Alamine 304 Extraction Equilibrium System' *Hydrometallurgy*, 34 (1993) 91-98.
- 16- Fuerstenau, M.C. et al. 'Selective Separation of Tin from a Chloride Leach Solution' *Hydrometallurgy* 46 (1997) 229-234.
- 17- Gudorf, M. et al. 'Removal of Tin from Metal-Containing Industrial Dusts' *Hydrometallurgy* 42 (1996) 125-130.
- 18- Decroly, C. and Winand, R. 'Gaseous Reduction of Tin Containing Condensates Obtained by Vacuum Treatment of Oxidized Minerals or Slags' (1968) C134-C139.
- 19- Habashi, F. 'The leaching rate of tin in oxygenated sodium hydroxide solutions- Comment' *Hydrometallurgy*, 28 (1992) 127-131.
- 20- Stefanowicz, T. et al. 'Tin recovery from an electroplating sludge' *Resources, Conservation and Recycling*, 6 (1991) 61-69.
- 21- 'Türkiye Kalay Envanteri' MTA Rapor No:68 (1990)
- 22- Wright, A.P. 'Extractive Metallurgy of Tin' (1966)
- 23- Belyayev, D.V. 'The Metallurgy of Tin' (1963)
- 24- Dennis, W.H. 'Demirden gayrı metaller metalürjisi' (1987)
- 25- Khangaonkar, P.R. 'Extraction of Tin-Problems and Developments' *Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals* (1992) 47-54.
- 26- Ün, R. 'Metal Kimyası' (1968) İstanbul Üniversitesi.
- 27- Chen, T.T. and Dutrizac, J.E. 'The Minerology of Copper Electrorefining' *J. Of Metals*, August, 39-44 (1990).
- 28- Cooper, W.C. 'The Treatment of Copper Refinery Anode Slimes' *J. Of Metals*, August. 45-49 (1990).
- 29- Hyvrinen, O. et al. 'Selenium and Precious Metals Recovery from Copper Anode Slimes at Autokumpu Pori Refinery' 13 th AIME Annual Meeting, Feb. 26-March 1, Los Angeles/USA, (1984).

- 30-** Ishihara, T. 'The Fundamentals of Selenium Metallurgy' III. Sulfatizing Roasting of Selenides of Silver and Copper, Kyushu Kozan Gakkai-Shi, 29, 22-28, (1961). Chem Abs. 55:13784.
- 31-** Chizokov, D.M. and Shchastlivyi, V.P. 'Tellurium and Tellurides' Translated by E.M. Elkin, Collet's Publishers Ltd. London and Wellington, (1970),p. 57-61.
- 32-** Ishihara, T. 'The Fundamentals of Selenium Metallurgy, I. Oxidizing Roasting of Silver and Copper Selenides' Kyushu Kozan Gakkai-Shi, 28, 519-533, (1960), Chem. Abs. 55:13783 (1961).
- 33-** Loeschau, L. 'Beitrage Zur Gewinnug Von Selen aus Anodenschlammen' Freiburger Forschungshefte, 60, 7-30,(1961).
- 34-** Grevier, T.N. 'Optimum Temperature Conditions for The Roasting of Copper Electrolyte Slurries' Tsvetn. Met., 6, 16-18, (1974), Chem.Abs. 18:17295,(1975).
- 35-** Fujimura, I. and Katai, A. 'Selenium Recovery from Copper Electrolysis Slime at Mitsubishi Osaka Refinery' TMS paper A82-122(Warrendale, PA, TMS-AIME, 1982).
- 36-** Buketov, E.A. et al.'Shaft Furnace Sintering of Electrolytic Copper Slimes' Tsvent. Met., 38(4), 28-31, (1965),Chem.Abs. 63:12722 (1966).
- 37-** Shkodin, V.G. et al.'Roasting-Sintering of Anode Slimes With Soda in Shaft Furnace' Tr. Ural. Nauch. Isled. Proekt. Inst. Mednoi Prom, No:12, 220-208,(1969),Chem. Abs. 72:114078,(1970).
- 38-** Tishchenko, A.A. and Smirnov, V.I.'Thermodynamics' and Experimental Investigation of The Formation Reaktions of Sodium Selenites and Selenates by Sintering Copper Selenide with Soda Ash, Dokl. Akad. Nau. SSSR, 145, 863-866, (1962), Chem. Abs. 58:2171, (1963).
- 39-** Tishchenko, A.A. and Smirnov,V.I. 'Study Conditions for The Formation of Sodium Selenite and Selenates by Sintering Silver and Copper Selenides with Sodium Carbonate,Zh. Prikl. Khim., 36(11), 2363-2367, (1963),Chem. Abs. 60:6511, (1964).
- 40-** Yildirim, G. and Bor, F.Y. 'Hydrometallurgical Treatment of a Copper Refinery Slime Rich in Selenium and Tellurium' Erzmetall, 38(4), 196-199, (1985).

- 41-Rao, G.S. et al. 'Recovery of Selenium and Tellurium from Anode Slime' Indian Journal Tecnology, 14, 201-203,(1976).
- 42-Morrison, B.H. 'Recovering and Seperation of Selenium and Tellurium by Pressure Leaching of Copper Refinery Slime' Met. Soc.Conf., 14, 227-249, (1976).
- 43-Subramanian, K.N. et al. 'Recovery of Selenium from Copper Anode Slimes' 107 th AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, Feb. 26-March 2, (1978).
- 44-Ziyadanoğulları, R., Yavuz, Ö. 'Anot Çamurundan Selenyum ve Tellür Kazanılması' Doğa - Tr.J. of Chemistry 14 (1990), 165-172.
- 45-Ziyadanoğulları, R. and Tural, B. 'Anot Çamuru Cürufunun Değerlendirilmesi' Kimya 94, X. Ulusal Kimya Kongresi, s. 45-46 (1994).
- 46-'Chemical Methods For The Analysis of Anode Slimes' MTA Enstitüsü Kütüphanesi.
- 47-Chen, T.T. and Dutrizac,J.E., Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.29, No.4, pp.293-305,(1990).

Şekil Listesi

Şekil 1.1. CO ile indirgenme	4
Şekil 1.2. Kondensatların İndirgenmesi	6
Şekil 1.3. Seyreltik metan gazıyla indirgenme	7
Şekil 1.4 Reverber Fırın	19
Şekil 1.5. Anot Çamurları için Kullanılan H_2SO_4 İle Özütleme ve Yükseltgeyici Kavurmayı İçeren Akım Şeması	26
Şekil 2.1 Basınç Altında Yapılan Deneylerin Gerçekleştirildiği Otoklav	37
Şekil 3.1.1. Kavrulmuş Anot Çamurunun $300^\circ C$ Sıcaklıkta 6atm N_2 Basıncı Altında Değişik Miktarlarda 15M H_2SO_4 ile 2 Saat Tutulması Sonucu Oluşan Reaksiyon Ürünleri	77
Şekil 3.1.2 Bakırı Alınmış Anot Çamurunun Farklı Konsantrasyonlardaki NaOH Çözeltileriyle Ekstraksiyon Koşulları ve Sonuçlar	77
Şekil 3.1.3. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurunun Otoklav Koşullarında NaOH İle Ekstraksiyonu	78
Şekil 3.1.4 Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurunun değişik Oksijen Basıncında NaOH İle Ekstraksiyonu	78
Şekil 3.1.5. Çalışma 3.1.8. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında, Farklı Miktarlarda H_2O_2 Kullanılarak Liç Edilen Kalay Değerleri	79
Şekil 3.1.6. Çalışma 3.1.8. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında, Farklı Miktarlarda H_2O_2 Kullanılarak Liç Edilen Kalay Değerleri	79
Şekil 3.2.1. Çalışma 3.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örnek Tiyüre Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri	80
Şekil 3.2.2. Çalışma 3.1.9 Koşullarında Cu, Se, Te ve %83.4 Sn'ı Alınmış -130 Mesh Boyutundaki Örneğin Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri	80
Şekil 3.2.3. HNO_3 İle Anot Çamurundan Gümüş Kazanılması Akış Şeması	55
Şekil 3.2.4. Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış anot çamurunun Nitrik Asit İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Alınan Gümüş Değerleri	81

Şekil 3.2.5. Çalışma 3.2.8 koşullarında Cu, Se, Te, %79.2 Sn ve Ag'ü alınmış örneğin kral Suyuyla reaksiyonu Sonucu Çözeltiye Alınan Altın Değerleri	81
Şekil 3.3.1. Cu ve Se'u Alınmış Örneğin $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'lı Ortamda NaOH İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Kalay Değerleri	82
Şekil 3.3.2. H_2O_2 Ortamında, Farklı Oksijen Basınçlarında, NaOH İle Kalay Ekstraksiyonu	82
Şekil 3.3.3. Cu ve Se'u Alınmış Anot Çamurunun NaOH İle Kavurulması	83
Şekil 3.3.4. Cu ve Se'u Alınmış Örnekten amonyumasetat çözeltisiyle Kurşun Ekstraksiyonu	83
Şekil 3.3.5. Bakırılı Alınmış Örnekten amonyumasetat çözeltisiyle Kurşun Ekstraksiyonu	84
Şekil 3.3.6. Cu, Pb, Se, Te ve %85 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan NaOH Kavurması İle Kalay Ekstraksiyonu	84
Şekil 3.3.7. Cu, Se ve %99.5 Pb'u alınmış anot çamurunun Otoklav Koşullarında NaOH İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Kalay, Tellür ve Kurşun Değerleri	85
Şekil 3.5.1. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Çözeltisi İle Tellür Yanında Bulunan PbSO_4 'ün Uzaklaştırılması	85

Tablo Listesi

Tablo 1.1. Kalay Minerallerinin İsimleri ve Formülleri	10
Tablo 1.2. Dünya Kalay Üretiminde Önde Gelen Ülkeler	12
Tablo 1.3. Dünya Kalay Üretim ve Tüketimi	12
Tablo 1.4. Bakır Anotları İçin Verilen Evrensel Bileşim Aralığı	22
Tablo 1.5. Farklı Fabrikalarda Üretilen Anot Çamurlarının Bileşimi	23
Tablo 1.6. Bakır Fabrikalarında Anot Çamurlarının İşlenmesi	24
Tablo 2.1. Atomik Absorpsiyonla Yapılan Analizlerin Gerçekleştirildiği Koşullar	34
Tablo 2.2. Anot Çamurlarının Analiz Sonuçları	34
Tablo 2.3. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
Tablo 3.1.1. Anot Çamurunun 220°C Sıcaklıkta ve 6atm N ₂ Basıncı Altında H ₂ SO ₄ ile Reaksiyonları	38
Tablo 3.1.2. Kavrulmuş Anot Çamurunun 300°C Sıcaklıkta 6atm N ₂ Basıncı Altında Değişik Miktarlarda 15M H ₂ SO ₄ ile 2 Saat Tutulması Sonucu Oluşan Reaksiyon Ürünleri	39
Tablo 3.1.3. Anot Çamurunun 300°C'de 6atm N ₂ Basıncı Altında H ₂ SO ₄ İle Reaksiyonları	39
Tablo 3.1.4. Anot Çamurunun 300°C'de 6atm N ₂ Basıncı Altında H ₂ SO ₄ İle Reaksiyonları	38
Tablo 3.1.5. Bakırı Alınmış Anot Çamurunun Farklı Konsantrasyonlarda NaOH Çözeltileriyle Ekstraksiyon Koşulları ve Sonuçlar	39
Tablo 3.1.6. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurunun Otoklav Koşullarında NaOH İle Ekstraksiyonu	41
Tablo 3.1.7. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurunun değişik Oksijen Basıncında NaOH İle Ekstraksiyonu	41
Tablo 3.1.8. Bakır ve Selenyumu Alınmış Anot Çamurunun Değişik NaOH konsantrasyonunda ekstraksiyonu	42

Tablo 3.1.9. Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan Na₂CO₃ Kavurması İle Kalay Ekstraksiyonu	46
Tablo 3.1.10. Çalışma 3.1.8. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında NaOH ve H₂O₂ İle Liç Edilerek Çözeltiye Geçen Kalay Değerleri	46
Tablo 3.1.11. Çalışma 3.1.8. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında, Farklı Miktarlarda H₂O₂ Kullanılarak Liç Edilen Kalay Değerleri	47
Tablo 3.1.12. Çalışma 3.1.10. Koşullarında Elde Edilen Örneğin Otoklav Koşullarında, Farklı Miktarlarda H₂O₂ Kullanılarak Liç Edilen Kalay Değerleri	48
Tablo 3.2.1. Çalışma 3.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örneğin Tiyoüre Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri	49
Tablo 3.2.2. Çalışma 3.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örneğin Katlı Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri	50
Tablo 3.2.3. Çalışma 3.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış –110 Mesh Boyutundaki Örneğin Katlı Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri	51
Tablo 3.2.4. Çalışma 3.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örneğin–130 Mesh Boyutunda Katlı Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri	52
Tablo 3.2.5. Çalışma 3.1.8 Koşullarında Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Örneğin –160 Mesh Boyutunda Katlı Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri	53
Tablo 3.2.6. Çalışma 3.1.9 Koşullarında Cu, Se, Te ve %83.6 Sn'ı Alınmış -130 Mesh Boyutundaki Örneğin Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Altın ve Gümüş Değerleri	54
Tablo 3.2.7. Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı Alınmış Anot Çamurunun Nitrik Asit İle Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye Alınan Gümüş Değerleri	56
Tablo 3.2.8. Çalışma 3.2.8 koşullarında Cu, Se, Te, %79.2 Sn ve Ag'ü alınmış örneğin kral Suyuyla reaksiyonu Sonucu Çözeltiye Alınan Altın Değerleri	57
Tablo 3.2.9. Gümüş Çözeltisinden Kazanılan Gümüş Değerleri ve Saflık Dereceleri	58

Tablo 3.2.10. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ Çözeltisinin Elektroliz Koşulları ve Elde Edilen Değerler	59
Tablo 3.2.11.Çözeltiden Altının Hidrokinonla İndirgenmesi ve Elde Edilen Altın Değerleri	60
Tablo 3.3.1. Cu ve Se'u Alınmış Örneğin $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$'lı Ortamda NaOH İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Kalay Değerleri	62
Tablo 3.3.2. Çalışma 3.1.8 koşullarında elde edilen, Cu, Se, Te ve %79.2 Sn'ı alınmış örneğin NaF ve NaOH Ortamında Kalay Ekstraksiyonu	63
Tablo 3.3.3. H_2O_2 Ortamında, Farklı Oksijen Basınçlarında, NaOH İle Kalay Ekstraksiyonu	64
Tablo 3.3.4. Bakır ve Selenyumdan Arındırılmış Örneklerin Na_2CO_3 Kavrulmasıyla Kalay Ekstraksiyonu	64
Tablo 3.3.5.Cu ve Se'u Alınmış NaOH İle Kavurulması	
Tablo 3.3.6. Cu ve Se'u Alınmış Örnekten amonyumasetat çözeltisiyle Kurşun Ekstraksiyonu	65
Tablo 3.3.7. Bakırı Alınmış Örnekten amonyumasetat çözeltisiyle Kurşun Ekstraksiyonu	66
Tablo 3.3.8. Cu, Pb, Se, Te ve %85 Sn'ı Alınmış Anot Çamurundan NaOH Kavurması İle Kalay Ekstraksiyonu	67
Tablo 3.3.9. Cu, Se ve %99.5 Pb'u alınmış anot çamurunun Otoklav Koşullarında NaOH İle Ekstraksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Kalay, Tellür ve Kurşun Değerleri	68
Tablo 3.5.1 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Çözeltisi İle Tellür Yanında Bulunan PbSO_4'ün Uzaklaştırılması	72

Özgeçmiş

1966 yılında Muş'ta doğdum. İlk, Orta ve Üniversite öğrenimimi Diyarbakır'da tamamladım. D.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1990 yılında mezun oldum. 1992 yılında, D.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım.

Halen D.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve bir çocuk annesiyim.

14.10.1998

Bilsen TURAL

