İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİTRATLI ÇÖZELTİLERDEN GÜMÜŞ GERİ KAZANIMINDA SEMENTASYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Özgür ÇETİNKAYA

Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

OCAK 2003

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **ix**
SUMMARY **xi**

1. GİRİŞ **1**

2. TEORİK İNCELEMELER **3**
2.1. Gümüşün Doğada Bulunuşu ve Bileşikleri 3
2.2. Gümüşün Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri 6
2.2.1. Gümüşün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri 6
2.2.2. Gümüşün Kimyasal Özellikleri 7
2.3. Gümüşün Kullanım Alanları 7
2.4. Birincil Kaynaklardan Gümüş Üretim Yöntemleri 8
2.4.1. Amalgam Yöntemi 8
2.4.2. Tiyosülfat(Patera) Yöntemi 9
2.4.3. Siyanür Yöntemi 9
2.4.4. Pattinson Kurşun Yöntemi 10
2.4.5. Parkes Yöntemi 10
2.4.6. Kupelasyon Yöntemi 10
2.5. İkincil Kaynaklardan Gümüş Üretimi 11
2.5.1. Soy Metal Hurdalarından Gümüş Üretimi 11
2.5.2. Anot Çamurlarından Gümüş Üretimi 12
2.6. Gümüş Rafinasyonu Yöntemleri 14
2.6.1. Moebius Yöntemi 14
2.6.2. Balbach-Thum Yöntemi 16
2.6.3. Diğer Yöntemler 17
2.7. Gümüş Rafinasyonu Elektrolitinin Temizlenmesi 18
2.8. Elektrolitin Temizlenmesinde Kullanılan Yöntemler 19
2.8.1. Konsantrasyon-Dekompozisyon-Çözme Metodu 20
2.8.2. Solvent Ekstraksiyon Yöntemi (SX) 21
2.8.3. Hidrojenle Gümüş Redüksiyonu Yöntemi 22

3. SEMENTASYON **24**
3.1. Temel Prensipler 24
3.2. Sementasyon Kinetiği 26
3.3. Sementasyon Prosesleri 30
3.4. Sementasyonda Sementin Fiziksel Yapısının Rolü 34
3.5. Sementasyon Sırasındaki Yan Reaksiyonlar 35

4. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR **36**

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **39**
5.1. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 39
5.2. Deneylerde Kullanılan Çözeltinin Tanımlanması 40
5.3. Sementatörün Hazırlanması ve Tanımlanması 40
5.4. Deneylerde Kullanılan Analiz Yöntemleri 41
5.5. Deneylerin Yapılışı 42
5.5.1. Klasik Parametre İnceleme Deneyleri 42

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER **44**
6.1. Stokyometrik Sementatör Miktarı Deney Sonuçları 44
6.2. Farklı Başlangıç Konsantrasyonu Deney Sonuçları 47
6.3. Sementasyon Süresi Deney Sonuçları 51
6.4. Değişken Sıcaklık Deneyi Sonuçları 55
6.5. Karıştırma Hızı ve Karıştırma Türü Deney Sonuçları 63
6.6. Değişken pH Deneyi Sonuçları 68

7. GENEL SONUÇLAR **72**

KAYNAKLAR **76**

ÖZGEÇMİŞ **80**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Bazı gümüş Mineralleri ve % Ag içerikleri. 3
Tablo 2.2. Başlıca gümüş bileşiklerinin özellikleri ve kullanım alanları. 5
Tablo 2.3. Gümüş'ün fiziksel ve mekanik özellikleri. 6
Tablo 3.1. Bazı metal iyonu/metal sistemlerinin standart potansiyelleri. 31
Tablo 3.2. 25 ºC'de bazı sementasyon prosesleri için standart hücre potansiyelleri ve serbest enerji değişim değerleri. 33
Tablo 5.1. Kullanılan malzeme ve cihazların marka ve modelleri. 39
Tablo 6.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleşen sementasyon deneylerinde % reaksiyon hızlarındaki değişimlerin tablosu. 48
Tablo 6.2. Farklı sıcaklıklardaki sementasyon deneylerinde % reaksiyon hızlarındaki değişimler. 56
Tablo 6.3. Farklı karıştırma hızlarında % reaksiyon hızlarındaki değişimler. 64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 :Gümüşün başlıca kullanım alanları 8
Şekil 2.2 :Moebius hücresinin şematik gösterimi 15
Şekil 2.3 :Balbach Thum Hücresinin şekli..... 17
Şekil 2.4 :Gümüş rafinasyonun da kullanılan döner silindir katotlu bir hücrenin (a) yandan görünüşü, (b) üstten görünüşü..... 18
Şekil 2.5 :Anotdaki %Cu oranına göre sisteme beslenmesi gereken Ag miktarı. 19
Şekil 2.6 :Konsantrasyon-Dekompozisyon-Çözme Yönteminin akım şeması. 20
Şekil 2.7 :Solvent Ekstraksiyon ile elektrolitin bakırdan arındırılması. 22
Şekil 3.1 :Sementasyonun ilk aşamalarında meydana gelen değişimler, (a) ilk anda (b) bir miktar birikimden sonra 27
Şekil 3.2 :Sementasyon prosesinde gerçekleşen temel reaksiyon adımları. 28
Şekil 3.3 :Akım yoğunluğu ve çözelti akışının elektrolitik olarak toplanan metalin morfolojisine etkisi..... 35
Şekil 5.1 :Deney düzeneğinin şematik gösterimi..... 40
Şekil 5.2 :Deneylerde kullanılan bakır granüller. 41
Şekil 6.1 :Stokyometrik orana bağlı olarak sementasyon sonucu çözeltide kalan Ag^+ ve Cu^{2+} iyon konsantrasyonunun değişimi [pH=2, 10000 ppm Ag^+ kons., süre: 4 saat, ~180 d/d.,T=25ºC, 4 cm'lik magnet,]. 45
Şekil 6.2 :Artan stokyometrik oranlardaki sementatör (Cu) miktarının sementasyon verimine etkisi. 46
Şekil 6.3 :Farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde Ag^+ iyon konsantrasyonunun 0-4 saat arasındaki değişimi [pH= 2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti, 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma, 180 d/dak, T=25ºC]..... 47
Şekil 6.4 :Farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde Ag^+ iyon konsantrasyonunun 2-4 saat arasındaki değişimi [pH= 2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti, 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma, 180 d/dak, T=25ºC]..... 48
Şekil 6.5 :Başlangıç konsantrasyonunun sementasyona etkisi Cx/Co Grafiği [pH= 2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti, 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma, 180 d/d, T=25ºC]..... 49
Şekil 6.6 :Ag^+ konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği. [pH=2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti(10330ppm Ag^+), 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma,180 d/d, T=25ºC]..... 52
Şekil 6.7 :$\log C_{Ag^+}$ konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği [pH=2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti(10000 ppm Ag^+), 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma,180 d/d, T=25ºC]..... 52
Şekil 6.8 :Sementasyonda elektron transfer kademeleri. 53
Şekil 6.9 :Bakır granüllerin üzerinde oluşan semet gümüş tabakası [200X]. 54

Şekil 6.10 :İkincil sement gümüşün dendrit kollar üzerinde oluşumu[200X]. 55
Şekil 6.11 : Farklı sıcaklıklarda zamanla Ag^+ konsantrasyonundaki değişim [pH=2, stokyometrik x2.5 Cu, 200 ml (10000ppm) $AgNO_3$ çözeltisi, 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma]. 55
Şekil 6.12 :Sıcaklık- Konsantrasyon değişim grafiği..... 57
Şekil 6.13 : Bakır granüller etrafında oluşan sement gümüş tabakası. 58
Şekil 6.14 : Karıştırmasız ortamda meydana gelen gaz çıkışı. 59
Şekil 6.15 :a) 65ºC, b) 25ºC de farklı tane boyutundaki sement Ag [pH=2, Ag^+ kons.=10000 ppm, 180 d/d, 6 kanatlı pervane]..... 59
Şekil 6.16 : Farklı morfolojide gelişen sement gümüş a)x200 b)x1500 işaretli alan [pH=2, Ag^+ kons.=10000 ppm, karıştırma hızı 180 d/d, 6 kanatlı pervane]..... 60
Şekil 6.17 : Zamana ve konsantrasyona bağlı olarak oluşan dördüncü tabaka [pH=2, 10000 ppm Ag^+ çözeltisi, T=25ºC, karıştırmasız]..... 61
Şekil 6.18 : Durgun çözeltide bakır levhalar üzerine biriken sement gümüşün 1.,2.,5.,10. ve 20.dakikalardaki fotografları, a)25ºC, b) 65ºC de..... 62
Şekil 6.19 :25ºC de gümüşün bakır lavha üzerinden 55. dakikada ayrılması. 63
Şekil 6.20 : Farklı karıştırma hızlarında konsantrasyonun değişimi [pH= 2, Ag^+ kons. 10000 ppm, stokyometrik oran x2,5 bakır miktarı]..... 64
Şekil 6.21 : Farklı uskur türleri ile ele edilen Ag^+ konsantrayonları [pH= 2, Teorik miktar x2.5 Cu, 180d/d karıştırma hızı, Ag^+10000ppm, T=25ºC]..... 65
Şekil 6.22 : Karıştırma türü deneylerinde kullanılan uskurlar. 66
Şekil 6.23 : Farklı boylardaki magnetler ile yapılan deneylerde dört saatlik süre sonundaki Ag^+ konsantrasyonları [pH=2, stokyometrik x2.5 Cu, 200 ml (10000ppm Ag^+) $AgNO_3$ çözeltisi, alttan karıştırma ≅180 d/d, T=25ºC]..... 67
Şekil 6.24 : Farklı pH değerlerinde Ag^+ konsantrasyonundaki değişimin grafiği [180 d/d, stokyometrik x2,5 Cu, 200 ml (10000 ppm) $AgNO_3$ çözeltisi, 6 kanatlı uskur, T = 25ºC]..... 68
Şekil 6.25 :25ºC de gümüş-su sistemi için Eh-pH denge diyagramı. 69
Şekil 6.26 :pH=5,5 de yapılan sıcaklık deneylerinde bakır levhaların son görüntüsü. (2nolu plaka 25ºC, 6 nolu plaka 65ºC)..... 70

NİTRATLI ÇÖZELTİLERDEN GÜMÜŞ GERİ KAZANIMINDA SEMENTASYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

ÖZET

Geleneksel olarak elektrolitik gümüş rafinasyonu, Moebius ve Balbach-Thum yöntemleri ile gerçekleştirilir. Anot olarak kullanılan gümüş başta bakır olmak üzere altın ve platin grubu metalleri empürite elemanı olarak içerir. Elektrik akımı ile birlikte gümüş anodik olarak çözünerek, gümüş-nitrat ($AgNO_3$) esaslı elektrolitin kullanıldığı sistemlerde yüksek saflıkta katotlarda toplanır.

Anotlarda empürite olarak bulunan elementlerden, altın ve platin grubu metaller çözünmez ve anot çamuru olarak elde edilirler. Bakır ise anodik çözünme ile elektrolite geçmesine karşın potansiyelin yalnızca gümüşün katotta toplanmasına imkan tanıyacak şekilde seçilmesi ile gümüş gibi katotta toplanmaz ve elektrolitteki konsantrasyonu elektroliz zamanına bağlı olarak artar. Bakırın çözünmesi proses verimliliğini azalttığı gibi konsantrasyonu 60g/l sınır değerini aştığında rafine gümüşle beraber redüksiyona uğrayarak elektrolitik gümüş bünyesine karışır ve safiyetini düşürür. Bu durumu önlemek elektrokimyasal olarak mümkün olmadığı için sistemdeki elektroliti yenilemek tek çözümdür.

Bakır konsantrasyonuna bağlı olarak elektroliz hücrelerinden bir miktar elektrolit uzaklaştırılarak yerine yeni, bakırsız elektrolit konur ve bakırın olumsuz etkileri giderilir. Bu nedenle elektrolitik gümüş rafinasyonu hücrelerinin sürekli yeni gümüş-nitrat çözeltisine ihtiyaçları vardır. Elektrolitteki gümüşün geri kazanımı için ise çeşitli yöntemler geliştirilmiş olunmakla birlikte ekonomiklik ve kullanım kolaylığı açısından bu tez çalışmasında ele alınmış olunan sementasyon en yaygın ve en uygun prosestir.

Diğer taraftan önemli bir $AgNO_3$ oluşum kaynağı da kuyumcu takoz ve ramatlarının işlenmesinde gümüşün, "çeyrekleme" kademesinde altının çözümlendirilebilmesi için kullanılmasıdır. Altınla beraber çözeltiye geçen gümüş, yine sementasyon metodu ile geri kazanılır.

Bu çalışmada nitratlı gümüş çözeltilerinden bakır kullanılarak sementasyon yoluyla gümüş geri kazanılması, deney parametreleri, parametrelerin gümüş geri kazanımına etkileri ve proses optimizasyon koşulları araştırılmıştır. Çalışmada gerekli bakır sementatör miktarı, çözelti konsantrasyonu, sementasyon süresi, çözelti sıcaklığı, karıştırma hızı ve türü ile çözelti pH değerinin gümüş sementasyon verimine etkisi incelenmiş ve tekrarlı deneysel çalışmalarda ulaşılan sonuçlar;

uygulamada teorik olarak gereken miktarın 2,5 katı bakır kullanımı,

başlangıç gümüş konsantrasyonunun sementasyon verimine etkisinin direkt olmadığı ancak oluşan sement gümüş morfolojisini etkilediği,

Sıcaklık artışı ile sementasyon hızının arttığı ve elde edilen gümüşlerin ince taneli ve iyi yapışma özelliklerine sahip olduğu,

Sementasyon hızının karıştırma hızı ile doğru orantılı arttığı,

Karıştırma esnasında bakır küreler üzerinde oluşan sement gümüş bakır tabakasının kalınlığı ve bu tabakanın difüzyon hızını ve sementasyon verimini belirlediği,

Karıştırma hızının ve türünün sement gümüş tabakasını mekanik olarak parçalamasına bağlı olarak sementasyon veriminin arttığı,

Çözelti pH aralığı 1-3 iken sementasyon veriminin çözelti pH değeriniden bağımsız olduğu ve pH 0,5 değerinde sementasyon hızının arttığı ancak buna karşılık kimyasal çözünme nedeniyle sementatör bakır tüketiminin de arttığı,şeklinde olmuştur.

Elde edilen gümüşün safiyetinin ise yıkanabilirlik ile (tane boyutu ve morfolojisine bağlı değişmektedir) doğru orantılı artığı ulaşılan diğer bir sonuçtur.

DETERMINATION OF CEMENTATION CONDITIONS ON THE RECOVERY OF SILVER FROM NITRATE SOLUTIONS

SUMMARY

Traditionally, electrorefining of silver is carried out either by Moebius or Balbach-Thum methods. Silver anodes, utilized in these methods, contain impurities such as copper, gold, and platinum group of metals. As the current passes through the electrolysis circuit, where $Ag(NO_3)$ is used as electrolyte, silver dissolves anodically and is deposited at the cathode with a high purity.

Noble metals that the silver anodes contain (gold and platinum) do not dissolve anodically, but build up in the anode slime without affecting the electrolyte composition. Impurity metals that are less noble than silver, *i.e.* copper, etc., dissolve from the anode but do not deposit at the cathode unless their individual concentrations exceed 60 g/L. This means that electric current is used both for dissolving the base metals and for precipitating silver, leading to an increase in base metal content in the electrolyte accompanied by depletion in silver. Increasing copper content of the electrolyte decreases the efficiency of the system and copper starts to deposit on the cathode along with silver. Since there is no electrochemical technique to stop this copper build-up, the electrolyte must be replenished with a fresh and copper-free electrolyte, periodically. Although there are various procedures to recover silver from these solutions, cementation is the most suitable and common method from the viewpoint of economics and simplicity, as will be investigated within the context of this thesis.

$AgNO_3$ also forms when silver is used for the dissolution of gold, known as "quartation process" by the plants that recycle jewelry scraps. Dissolved silver is recovered with high purity and reused for the quartation.

In this study, the effects of experimental parameters (required amount of cementator copper, concentration, pH, and temperature of the electrolyte, cementation duration, speed and type of stirring, etc.) on the recovery of silver from nitrate solutions by cementation with copper were investigated. Following results were obtained by the experimental work, carried out to find out the optimum conditions:

The necessary amount of copper for the cementation was more than 2,5 times the theoretically required,

There was no direct effect of initial silver concentration on the cementation efficiency, however it affected the morphology of the final cement silver,

Cementation speed increased with increasing temperature, and the silver obtained was fine-grained showing good adhesion characteristics,

Cementation speed linearly increased with stirring speed,

Thickness of the silver layer formed atop the copper particles determined the diffusion rate (and thus, the cementation efficiency),

Cementation efficiency increased by the mechanical breakdown of the silver layer (formed atop the copper particles), depending on the type and speed of the stirring,

Cementation efficiency was independent of pH, while between 1 and 3. Although increased, when pH = 0,5, but causing an increase in copper consumption due to the chemical dissolution,

The purity of silver obtained linearly increased by rinsing, depending on its grain size and morphology.

1. GİRİŞ

Çeşitli kimyasal ve elektriksel özelliklerinden dolayı gümüş metalinin kullanımı başta fotoğrafçılık olmak üzere, teknolojideki gelişmelere paralel olarak elektronik gereçlerde ve tıpta gittikçe artmakta ve bir çok üründe yararlanılan temel materyal haline gelmektedir.

Teknik kullanımının yanısıra gümüş, göze hoş gelen görünümü ve parlaklığı ile ziynet eşyası olarak yüzıllardır birçok toplumda kabul görmüş değerli bir aksesuar metalidir ve kuyumculukta da yaygın olarak kullanılmaktadır.

M.Ö.6000'li yıllardan bu yana insanlığın çeşitli amaçlarla faydalandığı bu metalin üretim yöntemleri ve kullanım alanları aynı paralelde gelişmekte ve ilerleme göstermektedir. Uygulayımbilimi nin ihtiyacı olan yüksek saflıktaki gümüş günümüzde kimyasal esaslı klasik yöntemlerin yanısıra modern elektrolitik rafinasyon ünitelerinde (Möbius ve Balbach-Thum) 999,5-999,9 safiyette [1,2] üretilmektedir. Bu yüksek safiyeti sağlayabilmek için herşeyden önce elektroliz sistemin optimizasyonunun en iyi şekilde yapılması ve parametrelerin sürekliliğinin sağlanması gerekmektedir.

Möbius ve Balbach-Thum hücrelerinde elektrolit olarak $AgNO_3$-$NaNO_3$ çözeltisi, anot olarak nispeten yüksek gümüş içerikli döküm külçeler kullanılmaktadır. Bu külçeler gümüşün yanında çeşitli empürite (Au, Cu, Pt grubu) metalleri de içermektedir. Elektroliz şartları sağlandığında metalik gümüş dendritler halinde katotta toplanırken, altın gibi soy metaller anodik olarak çözünmediklerinden anot torbası içinde kalırlar, elektroliti ve dolaylı olarak da gümüş safiyetini değiştirmezler. Diğer taraftan bakır gibi gümüşden daha az soy olan metaller anodik olarak çözünürler ve belirli bir konsantrasyon değerine kadar katotda toplanan gümüşü yada elektroliz sistemini etkilemezler. Ancak zamanla gümüşten daha bazik metallerin elektrolit içindeki konsantrasyonlarının yükselmesi kaçınılmazdır. Başka bir deyişle; katotta gümüşü toplayan ve aynı zamanda temel metalleri çözen elektrik akımı

nedeniyle elektrolitteki asli metal miktarı artar. Yüksek safiyette gümüş elde edebilmek için sistemdeki bakır konsantrasyonu 60 g/l'yi geçmemelidir ve istenilen safiyet yükseldikçe bu değer daha da aşağılara çekilmek zorundadır.

Anot içinde bulunan bakırın anodik yük altında çözünmesine karşılık katotta bakırın iki katı gümüş redüklenmesi gerektiğinden dolayı, gümüş rafinasyon elektrolizinde elektrolit bileşimi sabit kalamaz ve sürekli olarak gümüşçe fakirleşir. Sistemin gümüş miktarında ki azalma $AgNO_3$ ilavesi ile sisteme geri kazandırılır. Bu, rafinasyon ünitesini ayakta tutmak için kaçınılmaz bir basamaktır. Sistemin ihtiyacı olan bu yüksek $AgNO_3$ gereksinimi, metalik gümüşün HNO_3 asidinde çözündürülmesi sayesinde sağlanır. Yani gümüş rafinerilerinin sürekli olarak $AgNO_3$'e ihtiyaçları vardır. Diğer taraftan elektrolit bileşiminde özellikle artan bakır konsantrasyonu nedeniyle katodik gümüş kalitesinin negatif etkilenmemesi için sistemden sürekli olarak belirli bir miktar elektrolit çekilerek sisteme taze $AgNO_3$ ilavesinin yapılması zorunludur. Elektroliz sisteminden çekilen yüksek bakırlı bu çözeltilerin içerdiği gümüşün sementasyon yolu ile geri kazanılması durumunda, elektrolit bileşimini sabit tutmak için gerekli olan gümüş, toz halinde gümüşnitrata dönüştürülmek üzere işletmeye en ekonomik şekilde sağlanmış olur. Böylece geriye kalan yüksek bakır içeren çözeltinin ekonomik olarak değerlendirilmesi mümkün olmaktadır.

Diğer taraftan altın rafinasyonu ve geri kazanımında özellikle gümüş içeren ziynet eşyalarının geri dönüşümünde ve kuartasyon işleminde kullanılan gümüşün geri kazanımında da gümüşnitrat çözeltisinden bakırla gümüş sementasyonu kaçınılmaz bir adımdır. Prosesde amaç saf gümüş üretiminden daha çok, gümüşün geri kazanımına yöneliktir. Bu işlemde çözeltiden kazanılamayan gümüş bakır bünyesinde veya nötralizasyon çamuruna karıştığından dolayı direkt olarak işletmenin kıymetli metal kaybına neden olmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasından uzun vadedeki beklentilerimiz; az bilinen ve teknolojik uygulama bilgileri gizlenen yada know-how bedelleri yüksek olan bu teknolojik uygulamada ülkemizde yapılan ilk çalışma olması nedeniyle benzer çalışmaların önünü açması ve ülkemiz biliminin değerli metaller konusunda söz sahibi konuma gelmesidir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Gümüşün Doğada Bulunuşu ve Bileşikleri

Gümüşün yerkabuğundaki bulunma sıklığı milyonda 8 olup, yer kürede bulunma oranı bakımından civa ile birlikte 64. sırada yer almaktadır [3, 4]. Doğada çok seyrek de olsa nabit olarak bulunabildiği gibi deniz suyunda da 80-280 ppb mertebesinde bulunur [5].

En önemli gümüş mineralleri Argentite (Ag_2S) ve Cerargyrite (AgCI) olmakla birlikte antimon ve arsen içeren bir çok kompleks sülfürlü gümüş bileşiği de yaygın olarak bulunmaktadır. Tablo 2.1.'de bazı gümüş minerallerinin formülü ve %Ag içerikleri verilmiştir [3,5,6].

Tablo 2.1: Bazı gümüş Mineralleri ve % Ag içerikleri.

Adı	Formül	%Ag
Argentite	Ag_2S	87,06
Cerargyrite	AgCI	75,26
Proustite	$3Ag_2S,As_2S_3$	70,77
Pyrargyrite	$3Ag_2S,SbS_3$	67,32
Stephanite	$5Ag_2S,Sb_2S_3$	68,32
Polybasite	$9(Cu_2S,Ag_2S).(Sb_2S_3,As_2S_3)$	45,70
Stromeyrite	Cu_2S,Ag_2S	53,01

Her ne kadar gümüşün +2 ve hatta +3 oksidasyon kademelerinin bulunduğu bileşikleri mevcut ise de, genel olarak bileşikleri renksiz ve +1 yüklü Argento (Ag^+) iyonu oksidasyon kademesinde bulunur.

Ag^+ iyonu içeren bir çözeltiye alkali hidroksit ilave edildiğinde , kahve renkli Ag_2O çökeleği meydana gelir [7]. Reaksiyon sırasında kısa bir süre için oluşan gümüşhidroksit, dayanıksız bir bileşiktir ve hemen bozunarak kararlı oksit formuna dönüşür (bknz reaksiyon 2.1).

$$2Ag^+ + 3OH^- \rightarrow (2AgOH) \rightarrow Ag_2O \downarrow + H_2O \qquad (2.1)$$

Oluşan gümüş oksit, seyreltik amonyak ile temas ettiğinde derhal çözünerek, $Ag(NH_3)_2^+$ kompleks iyonunu meydana getirir.

$$Ag_2O + H_2O + 4NH_3 \rightarrow 2Ag(NH_3)_2^+ + 2OH^- \qquad (2.2)$$

Gümüşflorür hariç, bütün gümüş halojenür tuzları suda çok az çözünürler. Bu çözünürlük; AgF>AgCI>AgBr>AgI şeklinde sıralanabilmektedir.

Gümüş klorür, aşağıdaki reaksiyon gereğince seyreltik amonyakta derhal çözünmektedir.

$$AgCl_{(k)} + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \qquad (2.3)$$

Gümüş bromür (AgBr) derişik amonyakta çözünürken, gümüş iyodür (AgI) amonyakta çözünmemektedir. Buna karşılık sodyumtiyosülfat çözeltisinde gümüş klorür (AgCl) ve gümüş bromür derhal çözünür.

$$AgCl_{(katı)} + 2S_2O_3^{-2} \rightarrow Ag(S_2O^3)_2^{-3} + Cl^- \qquad (2.4)$$

$$AgBr_{(katı)} + 2S_2O_3^{-2} \rightarrow Ag(S_2O^3)_2^{-3} + Br^- \qquad (2.5)$$

Yukarıda bahsedilen bütün bu gümüş bileşikleri hidrojen sülfür ile işlendiklerinde hemen sülfürler halinde çökerler.

Gümüşün kimyasal bileşiklerinin üretimi için temel reaksiyon, gümüşün nitrik asitte çözünmesine dayanan Gümüşnitrat ($AgNO_3$) oluşturma reaksiyonudur ve bu reaksiyon tüm nitrik asit konsantrasyonlarında gerçekleşir. Buna rağmen endüstriyel uygulamada genellikle 1/1 oranında sıcak HNO_3/H_2O karışımı kullanılmaktadır [A5].

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O \qquad (2.6)$$

Seyreltik gümüşnitrat çözeltisi tıpta “Lunar Kostik” adı altında antiseptik olarak kullanılmaktadır.

Gümüş, siyanür çözeltilerinde $NaAg(CN)_2$ veya $KAg(CN)_2$ formunda hem anodik olarak hem de oksijenin varlığında aşağıdaki reaksiyonlara göre kimyasal olarak çözünür.

$$Ag + 2NaCN \rightarrow NaAg(CN)_2 + Na^+ + e^- \quad (2.7)$$

$$2Ag + 4NaCN + H_2O + ½ O_2 \rightarrow NaAg(CN)_2 + 2NaOH \quad (2.8)$$

Bu reaksiyonlar sonucu elde edilen bileşikler, günümüzde ticari olarak kaplamacılıkta kullanılırken eskiden gümüşün cevherden ekstraksiyonunda da aynı reaksiyon sistematiği kullanılmıştır [5].

Gümüşün +2 oksidasyon kademesinde bulunduğu en önemli bileşikleri; gümüş-II-fluorür (AgF_2), ile gümüş-II-oksit (AgO) tir [7,8].

Gümüşün +3 oksidasyon kademesinde bulunduğu bazı gümüş kompleks bileşikleri de bilinmekte ve stabilize edilebilmektedir. +2 ve +3 oksidasyon kademesindeki bütün gümüş bileşikleri kuvvetli oksitleyicidirler [3,8]. Önemli gümüş bileşiklerinin özellikleri ve bazı kullanım alanları Tablo 2.2. de verilmiştir.

Tablo 2.2: Başlıca gümüş bileşiklerinin özellikleri ve kullanım alanları [3,5].

BİLEŞİK	**KULLANIM ALANLARI**	**ÖZELLİKLERİ**
Gümüşnitrat $AgNO_3$	Tıp, gümüş bileşiklerinin hazırlanması, gümüş aynası, mürekkep	Renksiz, iyi çözünebilen bileşik, deride leke bırakır, vücuda girdiğinde zehirleyici, kolayca metalik gümüşe indirgenebilir.
Gümüşsiyanür AgCN	Kaplamacılık, tıp	Kaplamacılıkta aşırı miktarda sodyum veya potasyum siyanür ile kompleks iyon formlarında $[Ag(CN)_3]^-$ ve $[Ag(CN)_3]^{2-}$ kullanıldığında metalik gümüşe indirgenir.
Gümüşklorür AgCI	Fotoğrafçılık, kozmik ışınlar için iyonlaşma dedektörü	Beyaz, çözünmeyen bileşik, amonyum hidroksitte $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks iyonu vererek çözünür.
Gümüşbromür AgBr	Fotoğrafçılıkta	Açık sarı, çözünmeyen bileşik, çözünmeye karşı AgCI ‘dan daha dirençlidir.
Gümüşiyodür AgI	Fotoğrafçılıkta	Çözünmeyen sarı bileşik, çözünmeye karşı AgBr’den daha dirençlidir.
Gümüşsülfür Ag_2S	Kısa tel ve şerit olarak elektrik kontak noktalarında	Bütün gümüş tuzları içerisinde en az çözünenidir. Siyah gümüş karartısındaki ana elemandır. Tel ve şerit olarak dökülebilir.
Gümüşoksit Ag_2O	Tıp, cam parlatıcı ve renk verici, katalizör, pil plakası, boya yapımında, su temizlemede	Kahverengi-siyah kristal, suda neredeyse hiç çözünmez.
Gümüşfosfat Ag_3PO_4	Fotoğrafçılıkta, katalizör olarak, eczacılıkta	Işığa duyarlı parlak sarı toz, ışıkta kırmızı renge döner, su da neredeyse hiç çözünmez.

2.2. Gümüşün Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri

2.2.1. Gümüşün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Gümüş tüm metaller içerisinde en beyaz, en iyi elektrik ve ısı iletkenliğine sahip metal olarak bilinmektedir. Bazı dalga boylarında yüksek optik yansıtma özelliğine sahip olan gümüşün diğer karakteristik fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 2.3'de verilmektedir.

Tablo 2.3: Gümüş'ün fiziksel ve mekanik özellikleri [3,5,6,8].

Fiziksel Özellikleri		
Yoğunluk(g/cm^3) 20 ^{o}C de tavlanmış		10.491
Ergime Sıcaklığı ^{o}C/^{o}F Ergime Sırasındaki % Hacim Artışı Kaynama Sıcaklığı ^{o}C		961.9/ 1761.4 5 2187-2259
Termal İletkenlik cal/(sn)(cm^2)(^{o}C/cm) 0 ^{o}C'de 100 ^{o}C'de 200 ^{o}C'de 300 ^{o}C'de 400 ^{o}C'de 500 ^{o}C'de		 0.999 0.998 0.896 0.864 0.844 0.870
Elektriksel İletkenlik (% IACS) 20 ^{o}C Yüksek Saflıkta Gümüş için % 99.9 Saflıkta Gümüş için		 108.4 104
Elektrik Direnci (μΩ-cm) 20 ^{o}C'de yüksek saflıkta vakum tavlaması için,		 1.59
Viskozite (1043 ^{o}C),P		0.03697
Kristalaografi 20 ^{o}C de latis parametresi, A^o Ataomik yarıçap A^o		YMK 4.086 1,442
Ticari Olarak Saf(99.9+%) Gümüşün Mekanik Özellikleri		
Elastik modülü, psi 20°C 30 ^{o}C		 11.7 x10^6 11.0 x10^6 10.6 x10^6
Kesme gerilmesi(modülü), psi		3.86 x10^6
Çekme özellikleri (2.31mm çaplı tel için 20 ^{o}C de) Tavlanmış %50 soğuk işlenmiş	En büyük çekme gerilmesi, psi 25,000 44,000	5 cm deki % uzama 52 5
320 ^{o}C de çekme gerilmesi, psi		15,000

2.2.2. Gümüşün Kimyasal Özellikleri

Periyodik tablonun 47 numaralı elementi olan gümüş (Ag), altın ve bakır ile birlikte periyodik tablonun 1B grubunda yer almaktadır. 5. periyotta yer alan gümüşe komşu elementler ise paladyum ve kadmiyumdur [5,8,9].

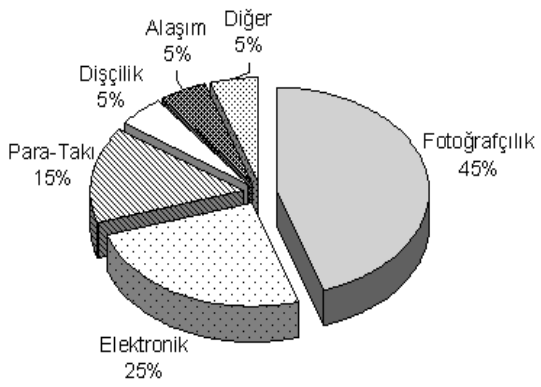
Gümüşün elektron dizilişi 2 : 8 : 18 : 18 : 1 şeklindedir. Birincil değerlik kademesi +1 olmakla beraber iki ve diğer yüksek değerlik bileşikleri de vardır.

Uluslararası Teorik ve Uygulamalı Kimya Birliği nin (IUPAC) Atomik Ağırlık Komisyonu tarafından 1965 yılında, gümüşün atomik ağırlığı olarak kullanılan 107.880(O=16) değerine karşılık 107.868 (^{12}C=12) değeri önerilmiştir. Gümüşün 107 ve 109 ağırlığında kararlı iki izotopu vardır. 102-117 aralığında bu izotoplar dahil 25 radyoaktif izotopu vardır ve yarılanma ömürleri 5 saniye ile 253 gün arasında değişmektedir.

Gümüşün standart elektrot potansiyeli(E^o) EMF serisinde + 0.7978 V olarak belirtilmektedir ve bu potansiyelden beklenebileceği gibi gümüş bir çok maddeden daha inerttir. Gümüş bakıra göre daha soy fakat altına göre daha bazik bir metaldir [5].

2.3. Gümüşün Kullanım Alanları

Bir çok alanda gümüş bir veya daha fazla metalle alaşım halinde kullanılır. Geleneksel kullanımda çok eski çağlardan beri bakır ve altınla beraber madeni para basımında gümüşden yararlanılmıştır. Gümüş yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olması nedeniyle de elektrik kontak noktalarında ve bazen de özel akım teli olarak uygulama alanı bulur. Bazı elektrik sigortalarında, tıbbi aletlerde ve korozyona dayanıklı pillerde ve lehim olarak kullanımı da söz konusudur [3]. Meteoroloji alanında ve antibakteriyel özellikler göstermesi sebebiyle tıpta sterilizasyon maksadıyla da kullanılmaktadır [8]. Ayrıca takı ve sofra eşyası olarak ve fotoğrafçılıkta çok geniş olarak yaralanılan [3] gümüşün Şekil .2.1 de başlıca kullanım alanları görülmektedir.



Şekil .2.1: Gümüşün başlıca kullanım alanları [1,10].

2.4. Birincil Kaynaklardan Gümüş Üretim Yöntemleri

2.4.1. Amalgam Yöntemi

Bu metot; gümüşü sülfürlü cevherlerinden cıva ile ayırma yöntemi olarak "Patio" ismiyle 1557 de Meksika'da hayata geçirilmiştir. Yöntemde öğütülen gümüş cevheri su ile ince çamur haline getirildikten sonra bakır sülfat tuzu ve cıva ile bir ay süreyle karıştırılarak işleme tabi tutulur. Nihayetinde oluşan amalgam damıtılarak gümüş ve cıva birbirinden ayrılır. Bu yöntemle büyük miktarlarda gümüş üretimi yapılmıştır fakat yüksek maliyeti, düşük gümüş kazanımı ve civanın toksikolojik etkisi nedeniyle 19 yüzyıldan beri kullanılmamaktadır [3,5,6,11]. Yöntemin gümüş kazanımı bakır, demir gibi temel metaller ile sodyum klorür, bakır klorür veya bakır sülfat bileşiklerin eklenmesi ile arttırılabilir. Meydana gelen bazı reaksiyonlar aşağıda verilmektedir [1].

$$CuSO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + CuCl_2 \quad (2.9)$$

$$Ag_2S + CuCl_2 \rightarrow 2AgCl + CuS \quad (2.10)$$

$$Ag_3AsS_3 + 3CuCl_2 \rightarrow 6AgCl + 3CuS + As_2S_3 \quad (2.11)$$

$$CuCl_2 + Cu \rightarrow 2CuCl \quad (2.12)$$

$$2Ag_3AsS_3 + 6CuCl \rightarrow 6AgCl + 3CuS + 3Cu + As_2S_3 \quad (2.13)$$

$$AgCl + Cu + Hg \rightarrow CuCl + AgHg \quad (2.14)$$

2.4.2. Tiyosülfat(Patera) Yöntemi

Bu yöntem 1800 lerin başında Avrupa'da geliştirilmiş ve yüksek gümüş kazanımı ve düşük maliyeti ile amalgam yönteminin yerini almıştır. Gümüş tuzlarını bünyesinde bulunduran yada klorlayıcı kavurma yapılmış cevherlere bu yöntem uygulanmaktadır.

$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl \qquad (2.15)$$

$$AgCl + 3Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_5[Ag(S_2O_3)_3] + NaCl \qquad (2.16)$$

Sodyum tiyosüfat, prosesde genellikle 2,5-25 g/l konsantrasyonlarında kullanılmaktadır. Prosesin çeşitli varyasyonlarında sodyum bakır tiyosülfat veya kalsiyum tiyosülfatdan yararlanılır. Gümüş, çözeltiye sodyum sülfür eklenmesi ile çöktürülür. Tiyosülfat prosesinde gümüş kazanım oranı siyanür prosesine göre daha düşüktür fakat proses teknikleri benzerdir. Patera prosesinin dejavantajı ise Altın ın tiyosülfat çözeltisinde iyi çözülememesinden dolayı cevherden ayrılamamasıdır [1].

2.4.3. Siyanür Yöntemi

Ekonomik uygunluğu nedeniyle siyanür prosesi gümüşün cevherden kazanımında diğer yöntemlere göre baskın olan yöntemdir ve proses şartları esasen altının siyanürle kazanılması işlemiyle aynıdır. Bu yöntemde gümüş cevheri ön hazırlama işlemlerinden geçirilerek kırılır, bilyalı değirmenlerde öğütülür ve 5-10 g/l lik sodyum siyanür ile 60-80 saat arası cevherdeki gümüşün çözeltiye geçmesi için Pachuca tankında işlenir(bknz reaksiyon 2.17). Çözelti filtre edildikten sonra gümüş, çinko tozu sementasyonu ile çözeltiden kazanılır(bknz reaksiyon 2.18). Sonraki kademede gümüş kurutulur ve ergitilerek külçe haline getirilir. Böylece cevherde mevcut gümüşün ortalama %92-93 ü kazanılmış olunur.

$$4Ag + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaAg(CN)_2 + 4NaOH \qquad (2.17)$$

$$2NaAg(CN)_2 + Zn \rightarrow Na_2Zn(CN)_4 + 2Ag\downarrow \qquad (2.18)$$

Bu yöntemle çözeltiye alınan gümüş için sementasyon alternatifi olarak mümkün olan prosesler iyon değişimi, elektrolitik redüksiyon ve aktif karbon yöntemleridir [1,5,6,8,11].

2.4.4. Pattinson Kurşun Yöntemi

Her ne kadar Pattinson Kurşun Prosesi yerini Parkes Metoduna bırakmış olsa bile yer yer kullanılmaktadır. Bu işlemde, ergitilen gümüş içerikli kurşun yavaşça soğumaya bırakılmakta ve kurşunca fakir, gümüşçe zengin olan sıvı haldeki kısım katılaşırken kurşunca zengin olan kısımdan ayrılmaktadır. Ergimiş haldeki gümüş bakımından zengin kısım aynı işlemle daha da zenginleştirilebilir. Fakat ekonomik nedenlerle bu proses geniş kullanıma ulaşamamıştır [3].

2.4.5. Parkes Yöntemi

Bu prosesin temelinde gümüşün kurşuna nazaran çinkoya karşı olan büyük afinitesi vardır. Gümüş ve altın içeren ham kurşun ergitilirken içerisine bir miktar çinko metali ilave edilir. Çinkonun kurşun içinde çözünmemesi, gerek altın ve gerekse gümüşün kurşuna göre ergimiş çinkoda daha fazla çözünmesi prosesin temelini oluşturur. Çinko içinde çözünen hemen hemen bütün altın ve gümüş, birlikte kendilerinden daha ağır olan kurşunun yüzeyine çıkarak yüzerler (450°C). Üst kısımda tabaka halinde donan altın-gümüş-çinko alaşımı kazınarak sistemden uzaklaştırılır. Sonrasında çinko buharlaştırılarak destile edilir ve geriye altın, gümüş ve çok az bir miktar da kurşun kalır. Bu karışım kupel adı verilen kemik külünden yapılmış potada ergitilir. Burada kurşun, pota tarafından absorplanır, altın-gümüş karışımı, pota yüzeyinde kalır. Daha sonra bu altın-gümüş alaşımı nitrik asit ile işlendiğinde, altın ve gümüş ayrımı gerçekleştirilir [1,3,6,8,11].

2.4.6. Kupelasyon Yöntemi

Kupelasyon, altın ve gümüşün kurşundan ayrılması için kullanılan en eski ve en yaygın olarak bilinen yöntemdir. Kupelasyon ayrıca gümüş içeren her türlü atıklardan gümüşün birincil rafinasyonu amacıyla da kullanılmaktadır. Parkes metodunda çinkonun uzaklaştırılması ile elde edilen gümüş-kurşun külçesi döner tip kupelasyon fırınına şarj edilir. Şarj ergidikten sonra banyo yüzeyine hava üflenir.

Hava, kurşun ve diğer empürütelerin oksitlenerek cüruf şekline gelmesini sağlar. Cüruf fırından çekildikten sonra geriye gümüş ve altın içeren dore alaşımı kalır. Dore alaşımındaki bakır ve kurşun içeriği %1-0,1 arasında olması, beklenilen bir durumdur. Dore alaşımı anot şeklinde dökülerek rafinasyon ünitelerine, altın ve gümüşün ayrılması için, gönderilir [1,3,6].

2.5. İkincil Kaynaklardan Gümüş Üretimi

2.5.1. Soy Metal Hurdalarından Gümüş Üretimi

Ortalama olarak %20-60 arasında altın, %1-70 arasında gümüş ve %1-70 arasında bakır ile az miktar platin, paladyum, osmiyum, iridyum, rutenyum ve kaynak malzemesinden gelen bir miktar çinko ile kadmiyum içeren kuyumcu takozlarının, bileşenlerine ayrılmasına yönelik olarak geliştirilen yöntemlerin tamamı hidro-elektrometalurjiktir. Bunlardan kuartasyon (nitrik asit ile selektif çözümlendirme) Ortaçağdan bu yana bilinmekte ve halen uygulanmaktadır. Afinasyon (konsantre, sıcak H_2SO_4 ile çözümlendirme) yöntemi ise 1800 lü yılların başında geliştirilmiş ve İkinci Dünya Savaşı sonuna kadar yaygın olarak kullanılmıştır. Ülkemizde de özellikle kuyumcu atölyelerinde kullanılmaya devam edilen bu yöntemler, faydalı olacağı düşünülerek aşağıda ayrı başlıklarda incelenmiştir.

2.5.1.1. Nitrik Asit İle Selektif Çözümlendirme(Kuartasyon) Yöntemi

Bu yöntem Au, Ag ve Cu alaşımlarındaki gümüş ve bakırın nitrat çözeltisine geçmeleri ve altının ise çözünmeden toz halinde serbest kalması "ifraz" esasına dayanır. Yöntemin verimi kullanılan alaşımın %bileşimi, 75Ag-25Au seviyelerine yaklaşınca artar.

$$Au + HNO_3 \rightarrow Au + HNO_3 \quad (2.19)$$

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O \quad (2.20)$$

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2 \quad (2.21)$$

Oksidasyon potansiyelleri hidrojenden daha pozitif olan yarı soy ve soy metaller, asitlerde çözünürken hidrojen çıkarmazlar. Bunların tuz çözeltileri oluşturması,

ancak asit radikallerini parçalayarak mümkündür. Reaksiyon sırasında serbest kalan azot monoksit havada oksitlenerek NO_x ve nihayet NO_2'ye dönüşür. Bu gazların tümü son derece zehirlidir. Gümüş ve bakır içeren konsantre nitrik asit çözeltisi, çok miktarda su katılarak seyreltilir. Seyreltme işlemi sonucunda çözelti hacmi on kat civarında şişer. Bu seyreltilmiş çözeltinin içine bakır hurdaları atılarak gümüş sementasyonu işlemi ile metalik gümüş kazanılır. Metalik gümüş ayrıca elektrolitik olarak veya çözeltiye HCl ilavesi ile gümüşün AgCl şeklinde çöktürülmesi suretiyle de kazanılabilir. Kuartasyon yönteminde granüle edilmiş soy metal hurdasının ağırlıkça yedi katı kadar konsantre nitrik asit kullanılır. Çok fazla nitrik asit sarfiyatı sözkonusu olduğu için yöntem geçici olarak yerini sülfürik asitte selektif çözümlendirme metoduna bırakmıştır. Kuartasyon yönteminin avantajı ise çok hızlı bir biçimde altın kazanımı yapılabilmesidir [1,12].

2.5.1.2. Sülfürik Asitte Selektif Çözümlendirme (Afinasyon) Yöntemi

Bakırı düşük altın-gümüş alaşımları %86 lık sülfürik asitle 240°C kaynatılarak reaksiyona sokulur [1]. Sıcak ve konsantre sülfürik asit

$$2Ag + 3H_2SO_4 \rightarrow 2AgHSO_4 + SO_2 + H_2O \qquad (2.22)$$

reaksiyonu uyarınca gümüşü "gümüşbisülfat" olarak çözeltiye alır. Çözelti, çözünürlüğü daha düşük olan Ag_2SO_4 oluşumu için seyreltilir ve bu bileşik hızla çöker. Çöken Ag_2SO_4 filitre edilir ve demir ile sementasyon işlemi sonucunda gümüş kazanılır. Çökmeden çözeltide kalan Ag_2SO_4 için ise bu kez bakır ilavesi ile sementasyon işlemi yapılarak gümüş kazanılır. Bu yöntemin uygulanabileceği alaşım içerikleri nitrik asitle selektif çözümlendirme yöntemine kıyasla oldukça geniştir ve sülfürik asit sarfiyatı da azdır. Diğer taraftan bu yöntem için gerekli ekipman maliyeti yüksektir ve işlem sonucunda oluşan kükürt gazıda işletme açısında oldukça önemli bir problemdir [1,12].

2.5.2. Anot Çamurlarından Gümüş Üretimi

Elektroliz işlemi rafine edilen bütün ana metaller (bakır, nikel, çinko, kurşun, v.b.) pratik olarak gümüş ve diğer değerli metalleri ihtiva etmektedirler. Söz konusu bu değerli elementler elektrolit içinde çözünmediklerinden ya anot üzerinde kalırlar

veya anottan aşağı düşerek hücre tabanına şlam halinde birikirler. Şlam içindeki gümüşün ayrılmasında ve kazanılmasında uygulanan yöntemler birbirlerinden, sistemde mevcut metal miktarına ve metal türlerine bağlı olarak ayrılmaktadır. Genel olarak uygulanan işlemin amacı değerli metalleri "Dore Metali" içinde toplamaktır. Daha sonra uygulanan işlemler mevcut ana metallerin mümkün olduğunca sistemden uzaklaştırılmasını sağlayacak şekilde sıralanır [11].

Aşağıda bakır rafinasyonun da ortaya çıkan gümüşçe zengin anot çamurunun işlenmesi de izlenen yol anlatılmaktadır. Anot çamurunun ve Dore Metali'nin % bileşimi Tablo 2.4 de verilmektedir.

Tablo 2.4: Anot Çamuru ve Dore Metali'nin % bileşimi [13,14].

Element	Anot Çamuru(%)	Dore Metali(%)
Ag	8	86-92
Au	0,8	8-9
Cu	30	0,5-1
Pd	0,0064	0,16-0,19
Pt	0,00056	0,004-0,009
Pb	2	0,02
Te	3	0,003
Se	12	0,00002
As	2	-
Sb	0,5	-

Anot çamuru ilk olarak, fazla bakırın giderilmesi ve gümüşün çamurda varolan tellür ve selenyum ile birleşmesi için sülfürik asitle, hava üflenerek reaksiyona sokulur. Liç çözeltisi filtrelenerek fazla çözelti uzaklaştırılır ve döner tip fırına uygun flaks malzemesi ($CaCO_3$, SiO_2, $Na_2B_4O_7$, CaF_2 v.b) ile şarj edilir [5]. Bu ilk ergitme sonucunda ergimiş tuz birçok temel empürüteleri(altın, gümüş, selenyum, tellür ve diğer bazı temel metalleri) içermektedir. Bu noktada egimiş tuz ilk olarak arta kalmış olabilecek sülfürün uzaklaştırılması için sodyum karbonat ile işlenir, ardından selenyum ve tellür içeren ve suda çözünebilen tuz elde etmek için hava ve potasyum nitrat ile bir işlemden daha geçirilir. Selenyum ve tellürün uzaklaştırılması tamamlandıktan sonra beyaz metal veya saf olmayan külçe olası diğer temel metallerin uzaklaştırılması için nitrat ile işlenmeye devam edilir. Sonuçta elde edilen Dore Metali sonraki elektrolitik rafinasyon kademesi için anot halinde dökülür [3,5,11]. Anot halinde dökülen Dore Metali özellikle, "Gümüş Rafinasyonu Yöntemleri" başlığında incelenecek olan "Moebius Yöntemi" nde kullanılmaktadır.

2.6. Gümüş Rafinasyonu Yöntemleri

Gümüş rafinasyonu için kullanılan yöntemler elektrolitik olup, izabik ham gümüşü rafine etmek için iki yöntemden bahsedilebilir. Bunlar; Moebius ve Balbach Thum Elektroliz yöntemleridir. Bu yöntemler dışında kullanılan ve bir takım teknolojik yenilikler sunan başka metotlara "Diğer Yöntemler" başlığı altında değinilecektir.

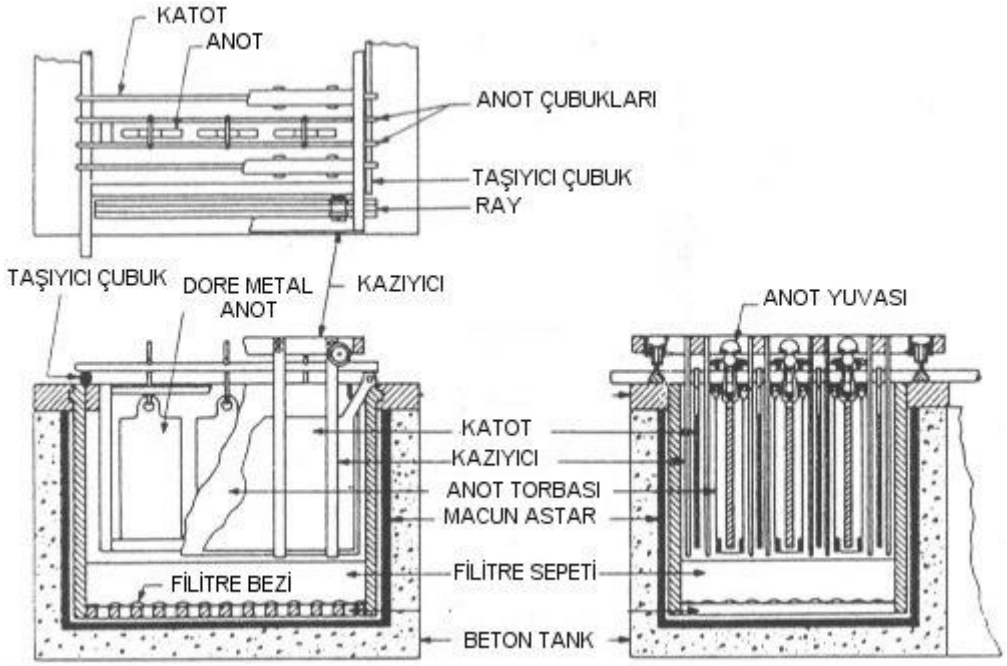
2.6.1. Moebius Yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi; anot külçesindeki gümüş ve bakırın anodik olarak oksitlenerek seyreltik nitrik asit, gümüş nitrat, sodyum nitrat elektroliti içerisinde çözünmesi ve çözeltiden selektif olarak gümüşün katodik redüksiyonuna dayanır. Katotta sadece gümüşün toplanabilmesi, akım yoğunluğunun ve katot potansiyel değerinin bakırı ve diğer empürüteleri redüklemeyecek kadar negatif seçilmesiyle mümkündür(bknz. Tablo 2.5). Moebius elektrolizinde bakır ve gümüş anottan birlikte çözünmelerine karşılık, katotta sadece gümüş toplandığından çözeltinin bakır konsantrasyonu sürekli yükselirken gümüş konsantrasyonu ise sürekli düşer. Katotta toplanan metal, anottan çözünen eşdeğer (eqivalent) miktarı karşılamak zorunda olduğu için bu konsantrasyon değişimini elektrokimyasal olarak önlemek mümkün değildir [6,14,15]. Anodik olarak çözünen temel metalleri kompanse etmek ve çözeltideki gümüşün azalması sonucu hücrenin verimliliğinin düşmesini önlemek için sisteme belirli periyotlarda yani gümüş nitrat çözeltisi eklenir. Eğer anotlardaki bakır içeriği yüksekse gümüş nitrat daha sık periyotlarla sisteme beslenmedir [1]. Dolayısıyla sistem sürekli olarak yeni $AgNO_3$ çözeltisine ihtiyaç duymaktadır ve bu tez çalışmasının yapılmasının nedenlerinden biride rafinasyon hücresinin ihtiyacı olan $AgNO_3$ çözeltisini hazırlayabilmek için gerekli olan metalik gümüşün hızlı ve mümkün olduğunca yüksek saflıkta elde edilmesidir.

Tablo 2.5: Moebius Yönteminin teknik işletme büyüklükleri [1,2,12,16].

Elektrolit (g/l)	**Ag^+(g/l)**	**HNO_3(g/l)**	**$NaNO_3$(g/l)**	**Cu^{2+}(g/l)**
	50	0,5-10	0-30	0-50
Anodik Akım Yoğunluğu	50-70 mA/cm^2			
Hücre Voltajı	2-2.7 Volt			
Özgül Enerji Sarfiyatı	0,75 kwh/kg Ag			
Anot Ağırlığı	500 – 5000 g			
Katot Yüzey Alanı	1,5 x Anot yüzey alanı			

Moebius hücresi aside dayanıklı refrakter malzemeden yada asfalt kaplı beton malzemeden yapılır. Bazen de 316 tip paslanmaz çelik ve hatta plastik malzemenin kullanıldığı literatürde belirtilmektedir. Hücrenin boyutları genellikle 61x66 cm ye 56 cm derinliğinde olup üç anot ve dört katottan oluşmaktadır ve altı ila sekiz hücre bir elektrik devresine bağlanır [6,14,15]. Şekil .2.2. den Moebius hücresinin şeması görülebilir.



Şekil .2.2: Moebius hücresinin şematik gösterimi [15].

Anotlar, oluşan altın çamurunun dağılmaması için keten torbalar(polipropilen dokuma [17]) içinde banyoya asılırlar. Arada direnç oluşturup hücre voltajının bir miktar yükselmesine sebep olmalarına rağmen, keten torbalar ince partiküllü altın tozlarının dışarıya kaçmaması için mümkün olduğu kadar sıkı kumaştan yapılır [12]. Anot ağırlığının %1-2 sine karşılık gelen bu çamur anottaki tüm metalik altının yanında platin grubu metalleri(PGM) de içerir [1,14]. Ayrıca; selenid, tellürid, kurşundioksit ve çeşitli bakır oksitleri de bünyesinde bulundurur [1]. Birkaç günde bir toplanan çamur yıkanır, kurutulur ve altın saflaştırma yöntemi olan Wohlwill yöntemi ile işlenir [14].

Nitrat banyolarında redüklenen gümüş, çok kısa zamanda büyüyen dendiritik kristaller oluşturur. Gevşek yapıdaki bu kristallerin uzantıları birkaç saniye içinde anoda kadar uzanıp sistemde kısa devreye sebep olabilirler. Bu nedenle katot yüzeylerine paralel olarak ve katottan 1-2 mm uzaklıkta hareket eden kazıyıcılarla bu

kristaller sürekli olarak kırılıp hücre dibine dökülür, ayrıca kazıyıcılar elektrolitin hareketini sağlayarak da sisteme yardımcı olurlar. Moebius hücresi ile bir elektrolizde elde edilen gümüş 99,95-99,99% saflıktadır. 99,995-99,999% saflıkta gümüş ise ancak elde edilen gümüşün anot halinde dökülüp tekrar elektroliz yapılması ile sağlanabilir.

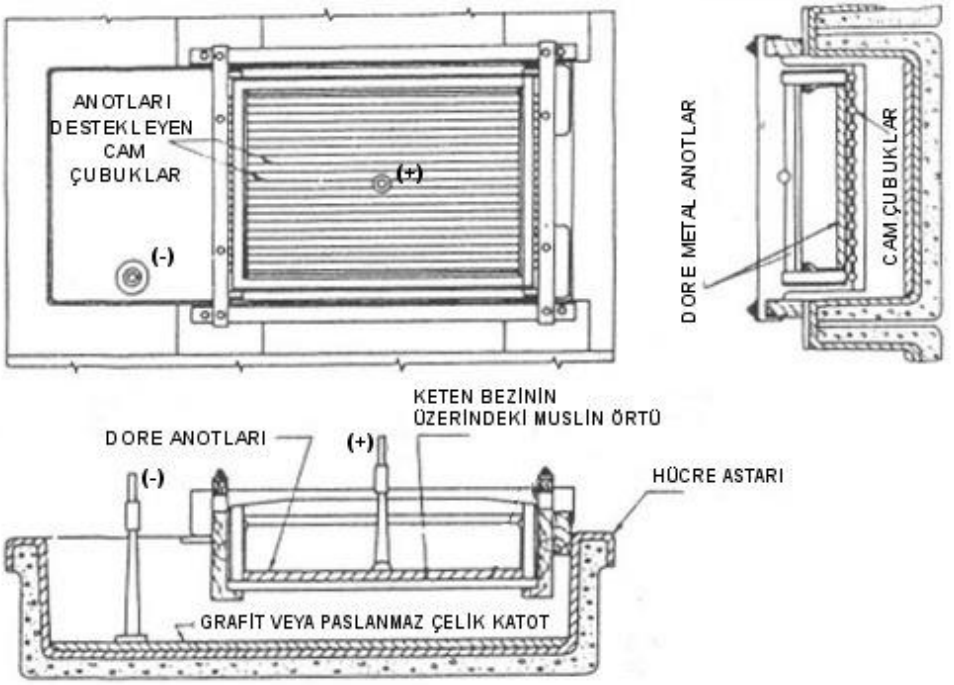
Günümüzde Moebis Hücresi sistemdeki bakır çok yüksek konsantrasyonlara çıkmadıkça yada anot torbalarının boşaltılması gerekmedikçe durdurulmamaktadır. Hücre dibindeki gümüşün alınması manuel olarak yapılabilirken anot değişimleri de sürekli olarak gerçekleştirilebilmektedir.

Metalik gümüş katota toplanırken çözeltide de ekivalent miktarda nitrik asit oluşur ve bu nitrik asit bir noktadan sonra gümüşü, katotta toplanmasından daha hızlı bir biçimde çözmeye başlar. Bu durumu önlemek için belirli periyotlarla (oluşan nitrik asidi kalsiyumnitrat şeklinde nötralize etmek için) çözeltiye kalsiyum hidroksit ilave edilir(bknz reaskiyon 2.23) [1].

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NH_3)_2 + 2H_2O \qquad (2.23)$$

2.6.2. Balbach-Thum Yöntemi

Balbach Thum elektrolizi prensip olarak Moebius elektrolizi ile aynı elektrokimyasal koşullarda çalışır, ancak geometrik düzeneği farklıdır [12]. Hücre boyutları açısından kısa bir tank olup (132x61 cm ve 23 cm derinliğinde), banyo içi aside dayanıklı refrakter malzeme ile kaplanmıştır. Katot olarak hücrenin dibini boydan boya yatay olarak kaplayan kalın bir grafit tabaka veya paslanmaz çelik katot kullanılmaktadır [12,14,15]. Katodun 10 cm kadar üstünde, katottan bir miktar daha küçük ve üzerine bez geçirilmiş anot ızgarası yer alır. Bu ızgaranın içine iki veya üç adet anot külçesi yatırılır. Külçelerin sırtına bastırılan altın, gümüş veya grafitten yapılma yaylı bir ıstampa ile kontakt verilir. Katot kontağı da benzer bir ıstampa ile sağlanır. Bu yöntemde ızgara üzerine serilen anot külçelerin tamamı çözelti içinde kalır. Şekil .2.3 de Balbach Thum hücresinin şematik gösterimi verilmektedir [15].



Şekil .2.3: Balbach Thum Hücresinin şekli.

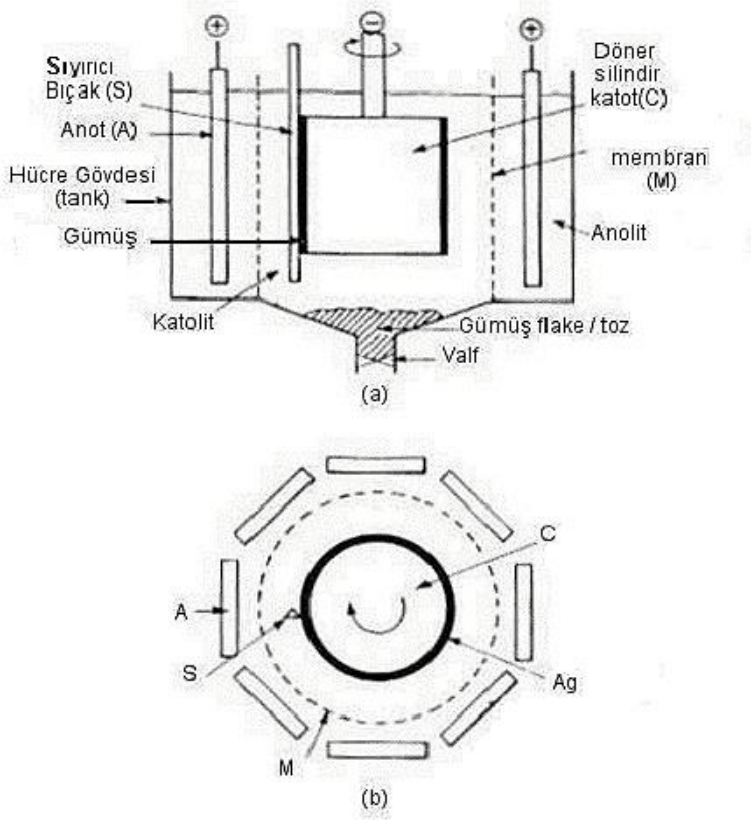
Balbach Thum yönteminin Moebius elektrolizine göre üstün tarafı, anotların yerleştirildiği ızgara dizaynıdır. Çünkü ızgara üzerine yatırılan anotların tamamı çözününceye kadar elektroliz devam eder ve yeniden ergitilmesi gereken anot artığı sorunu ortadan kalkar. Bu özelliğinden dolayı Balbach Thum hücresinde anot külçesi dökümüne gerek duymadan gümüş esaslı para, madalyon, yüzük, bilezik, düğme, levha, çubuk gibi küçük parçalar "yığma anot" olarak kullanılabilmektedir. Moebius elektrolizinin anot artıkları da yeniden ergitilmeksizin, Balbach Thum hücresinde işlenebilmektedir [12]. Balbach-Thum hücresinin möbius elektroliz sistemine karşın en önemli avantajı anot atığının kalmaması ve anodun külçe olarak kullanılması zorunluluğunun olmamasıdır. Buna karşılık işgal ettiği geniş alan ve yüksek enerji ihtiyacı dezavantaj olarak söylenebilinir.

2.6.3. Diğer Yöntemler

Yukarıda anlatılanlara ilave olarak geçmişte bir çok gümüş rafinerisi tarafından kullanılan ve bir çok yönden bakır ve kurşunun elektrolitik rafinasyonu hücrelerine benzeyen dikey hücreler de gümüşün rafinasyon elektrolizinde kullanılmıştır. Prosesteki yenilik, elektrolit e tartarik asit eklenmesidir (10 kg/ton Ag). Bu katkı sayesinde gümüş kristalleri ince taneli olarak katoda yapışmakta ve gevrek

yapısından dolayı kolayca kırılıp, sıyrılmaktadır. Fakat gerçekleştirilen çalışmalar bu prosesin ekonomik olmadığını göstermiştir [15].

Diğer bir metot ise döner silindir katot kullanımıdır ve gümüş kristalleri kazınarak ayrılmaktadır. Şekil .2.4 de döner silindir katotlu bir hücrenin şematik gösterimi yer almaktadır [13,15].



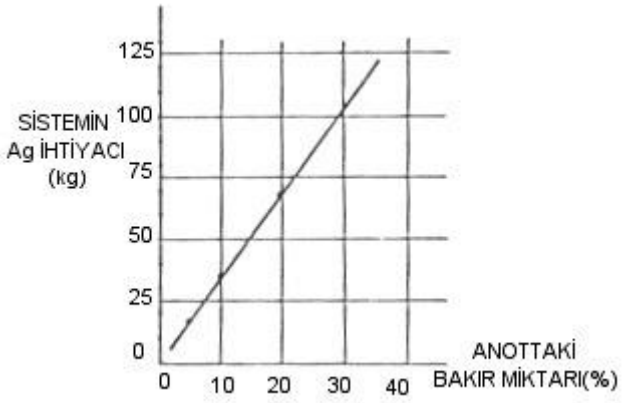
Şekil .2.4: Gümüş rafinasyonun da kullanılan döner silindir katotlu bir hücrenin (a) yandan görünüşü, (b) üstten görünüşü.

Bir diğer yöntemde, katot olarak ray düzeneği ile hareket eden bir sistem kullanılmış ve böylece gümüş kristallerinin kolayca hücre dışına alınması sağlanmıştır.

2.7. Gümüş Rafinasyonu Elektrolitinin Temizlenmesi

Gümüş rafinasyonu hücrelerinde(Moebius, Balbach-Thum, diğer) katotta gümüşü biriktiren ve aynı zamanda temel metalleri çözen elektrik akımı elektrolitteki temel metal miktarını arttırması sebebiyle anottan çözeltiye geçecek gümüş miktarını düşürür ve proses süresini uzatır. Yüksek safiyette gümüş elde edebilmek için

sistemdeki bakır konsantrasyonu 60 g/l yi geçmemelidir ve istenilen safiyet yükseldikçe bu değer daha da aşağılara çekilmek zorundadır [2,18]. Yüksek bakır içerikli anotlar kullanıldığında sistemin ihtiyacı olan gümüş nitrat formundaki Ag miktarı Şekil .2.5de görüldüğü üzere artmaktadır [2].



Şekil .2.5: Anotdaki % Cu oranına göre sisteme beslenmesi gereken Ag miktarı.

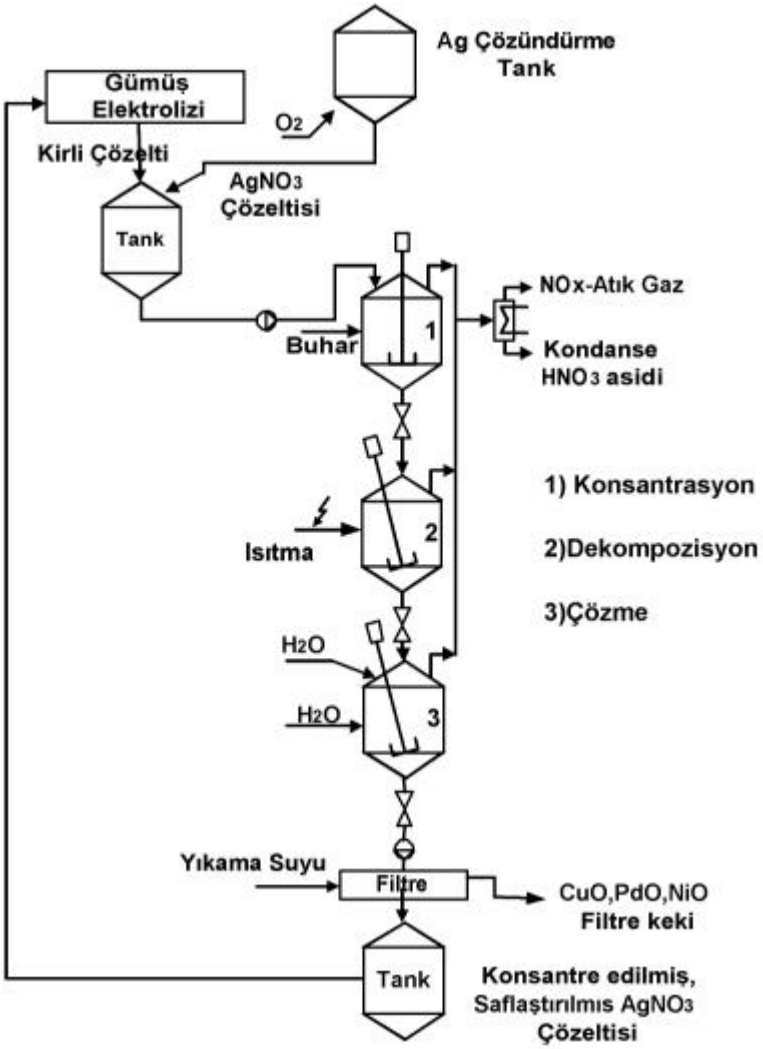
Sistemin gümüş miktarında ki azalma bakır içermeyen yeni $AgNO_3$ çözeltisinin ilavesi ile sisteme geri kazandırılır. Rafinasyon ünitesini ayakta tutmak için yenilenmesi mutlak gerekli olan elektrolit, ya hücrede mevcut bulunan elektrolitin bir takım teknolojik işlemlerden geçirilerek temizlenmesi, ya da yeni çözelti yapımı ile sisteme kazandırılır. Gümüş rafinasyonu için hayati önem taşıyan ve özellikle ülkemizdeki ilgili işletmelere maliyeti yüksek olan söz konusu kademe bu tez çalışmasında; yeni $AgNO_3$ çözeltisi yapmak için gerekli olan, metalik ve oldukça saf gümüşün, bakırca kirletilen yüksek Ag konsantrasyonundaki rafinasyon elektrolizi çözeltisinden sementasyon metodu ile kazanılması ve prosesin optimum çalışma koşullarının belirlenmesi olarak incelenmiştir. Sementasyon metodunu ayrıntılı olarak ele almadan önce, sementasyona alternatif olarak geliştirilen yöntemlerin incelenmesine, diğer araştırmacılara faydalı olacağı düşünülerek, karar verilmiştir.

2.8. Elektrolitin Temizlenmesinde Kullanılan Yöntemler

Gümüş rafinasyonun da kullanılan elektrolitin yenilenmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiş. Bu yöntemlerin başında Sementasyon gelmekle beraber Konsantrasyon-Dekompozisyon-Çözme, Solvent Ekstraksiyon ve Hidrojen Redüksiyonu yöntemleride diğer yöntemler olarak ele alınabilir. Bu yöntemlerden bazılarının kullanımları maliyet ve uygulama zorlukları açısından sınırlı seviyelerde kalmıştır.

2.8.1. Konsantrasyon-Dekompozisyon-Çözme Metodu

Bu yöntemde, gümüşün rafinasyon elektrolizinden gelen ve empürüteler içeren elektrolit üç kademeli bir metotla işlenerek tekrar gümüş elektrolizi safhasına geri gönderilmektedir. Yöntemin akım şeması Şekil .2.6.'da verilmektedir.



Şekil .2.6: Konsantrasyon-Dekompozisyon-Çözme Yönteminin akım şeması [16].

Yöntemde empüriteler içeren elektrolit, yıkama suyu ve gümüşün çözündürme tankından gelen gümüş nitrat çözeltisi bir toplama tankında toplanır. Elektrolit bu tanktan birinci kademe denilebilecek buharlaştırma ile yoğunlaştırılacağı ikinci bir tanka alınır. Bu kademede atık NO_x gazları ve buharlaşan HNO_3 ün bir kısmı tutulur. Yoğunlaştırılan çözelti bir sonraki kademe olan termal işlem bölümüne gönderilir. Burada temel metaller dekompozisyona uğrayarak oksit formuna dönüşürken, gümüşnitrat ise ergimiş tuz halinde kazanılır. Üçüncü kademede dekompozisyondan

alınan kütle suda çözülür. Bu basamakta oksit formuna dönüşen metaller suda çözünmeden katı formda kalırken, gümüş suda çözünerek saf gümüş nitrat çözeltisi elde edilir. Çözelti filtreden geçirilerek sisteme geri beslenirken filtre keki ise yıkandıktan sonra diğer kademelere gönderilir. Böylece sistemden hiç gümüş ayrılmamakta ve gaz dışında atık oluşmamaktadır [16].

2.8.2. Solvent Ekstraksiyon Yöntemi (SX)

Solvent ekstraksiyon; su ile seyreltilmiş bir çözeltide bulunan farklı metal iyonlarından arzu edilen metali tercihli olarak ayırmaya yarayan bir metottur. Solvent ekstraksiyon yöntemini ilk kez 1975 yılında W. Hunter [19] bakırı gümüş rafinasyonu elektrolitinden uzaklaştırmak için uygulamıştır.

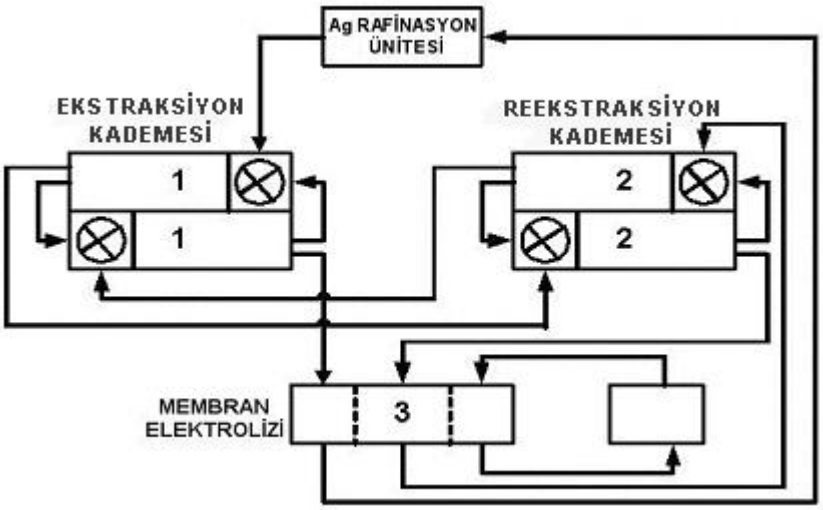
Solven ekstraksiyon yöntemde ilk olarak bakır, nitrik asit içerisinde çeşitli solventler kullanılarak organik faza yüklenmekte ve sonra sülfürik asit içerisinde bu organik fazdan sıyrılmaktaydı, son kademede ise sülfürik asitten redüksiyon elektrolizi ile bakır alınmakta ve böylece sülfürik asit tekrar kullanılmak üzere prosese geri gönderilmekteydi. Bu yöntemin dezavantajları olarak, iki farklı heteroiyonik (nitrik ve sülfürik asit) ortamda reaksiyonların meydana gelmesi, yüksek maliyetli bakır redüksiyon elektrolizi ve tüm bunların yanında sistemin halen taze gümüş nitrat çözeltisine ihtiyaç duyması sayılabilir. Ayrıca bu yöntemde nitrik ve sülfürik asidin tekrar kullanılabilmesi için fiziksel temizleme yapılması gerekliydi [2].

Yeni geliştirilen ve sürekli olan sistemde(Şekil .2.7.) bakır SEM 529- PT 5050- LIX-KELEX 100 gibi solventler kullanılarak iki kademeli karıştırıcılı kaplarda elektrolitten organik faza yüklenmekte (2.23), daha sonra nitrik asit içerisinde bu organik fazdan bakır sıyrılmaktadır(2.24).

$$2RH_{(Organik)} + Cu^{+2}{}_{(Çözelti)} \leftrightarrow R_2Cu_{(Organik)} + 2H^{+}{}_{(Çözelti)} \qquad (2.24)$$

$$R_2Cu_{(Organik)} + 2\,H^{+}{}_{(Çözelti)} \leftrightarrow 2\,RH_{(Organik)} + Cu^{+2}{}_{(Çözelti)} \qquad (2.25)$$

LİX reaktifleri pH'a karşı çok hassastırlar. Yüksek pH değerleri yükleme reaksiyonlarının, düşük pH değerleri sıyırma reaksiyonlarının oluşmasına yardımcı olmaktadır.



Şekil .2.7: Solvent Ekstraksiyon ile elektrolitin bakırdan arındırılması [2].

Bu prosesin kademeleri incelendiğinde; bakırca zenginleşmiş ve nispeten gümüşçe fakirleşmiş haldeki gümüş rafinasyon elektroliti bakıra karşı seçici olan kompleks solventle iki aşamalı karıştırıcılarda ekstrakte edilir (1). Karıştırma sırasında bakır elektrolitten ayrılarak organik faza yüklenir. Sonrasında bakır yüklenen organik faz iki aşamalı reekstraksiyon karıştırıcısında nitrik asit kullanılarak bakırdan sıyrılır (2). Böylece bakırdan kurtulmuş ve H^+ iyonlarınca zenginleşmiş organik faz ekstraksiyon kademesine geri gönderilirken bakır yüklenen sıyırma çözeltisi(nitrik asit) membran elektrolizine (3) girmek üzere bakırın elektrolizle alınacağı katot bölgesine pompalanır. Elektrolizle bakırı alınan sıyırma çözeltisi ise tekrar reekstraksiyon kademesine (2) geri beslenir. Bakırdan arındırılan gümüş rafinasyon elektroliti ise membran elektrolizinde anot bölgesine getirilir. Çözelti anot bölgesinde gümüşün anodik çözünmesi ile gümüş nitratça zenginleşerek gümüş rafinasyon ünitesine geri beslenir [2].

2.8.3. Hidrojenle Gümüş Redüksiyonu Yöntemi

Bu yöntemde W.Kunda ve arkadaşı [20] gümüş nitrat çözeltisinden gümüşün geri kazanımını kapalı bir sistemde hidrojen basıncı altında ve sıcaklıkla beraber sağlamaktadır. Elde edilen gümüş çok ince toz halindedir.

Yöntemde ilk olarak gümüş nitrat çözeltisinde fazla miktarda serbest nitrik asit varsa bunun nötralizasyonunu sağlamak gerekmektedir. Nitrik asitin elde edilecek metalik

gümüşe olumsuz etkilerini önlemek maksadıyla amonyak ile işleme sokulur ve fazla nitrik asit amonyum nitrat formunda nötralize edilir (2.26) Fazla miktarda amonyak ilavesi gümüş amin nitrat kompleksi oluşturur (2.27).

$$HNO_3 + NH_4NO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + H_2O \qquad (2.26)$$

$$AgNO_3 + xNH_4OH \rightarrow Ag(NH_3)_xNO_3 + xH_2O \ (x=1 \text{veya } 2) \qquad (2.27)$$

Gümüş amin nitrat kompleksinin redüksiyonu sırasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir. Bu reaksiyonlara göre serbest nitrik asit amonyak ilavesi ile pH 5.5 civarına nötralize edildikten sonra her mol gümüş için bir mol amonyak çözeltiye eklenebilir. Amonyak eksikliği nitrik asit oluşturacaktır ve fazla amonyak ise alkali bir ortam yaratacaktır. Ortalama fazlalıkta amonyak ise (NH_3/Ag molar oranı =1.5) indirgenme kinetiklerini etkilemeyecektir.

$$2Ag(NH_3)_2NO_3 + H_2 \rightarrow 2Ag^o + NH_4NO_3 + HNO_3 \qquad (2.28)$$

$$2Ag(NH_3)NO_3 + H_2 \rightarrow 2Ag^o + 2NH_4NO_3 \qquad (2.29)$$

$$2Ag(NH_3)_2NO_3 + H_2 \rightarrow 2Ag^o + NH_4NO_3 + 2NH_3 \qquad (2.30)$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH \qquad (2.31)$$

Hidrojenle gümüş redüksiyonu otoklavlarda 125-150 ^oC de ve 1000kPa hidrojen basıncında başarı ile yapılabilmektedir. Endüstriyel olarak bu yöntem nikel üretiminde de kullanılmaktadır [20].

3. SEMENTASYON

Gümüş içeren çözelti ve elektrolitlerin rejenerasyonunda veya bu çözeltilerden gümüş kazanılmasında yaygın olarak kullanılan sementasyon yöntemi, bu tez çalışmasının esasını oluşturduğundan dolayı ayrı bir bölüm başlığı altında ve ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

3.1. Temel Prensipler

Sementasyon reaksiyonu, çözeltideki soy metal iyonunu o metalden daha bazik bir metalin elementel halde çözeltiye ilavesi ile metalik hale redüklemesi esasına dayanan elektrokimyasal bir yer değiştirme reaksiyonudur. Yani bir metalin sulu çözeltisinden kendisinden daha bazik bir başka metal yardımıyla çöktürülmesine "sementasyon" adı verilir. Sementasyon sisteminde çözeltiye katılan daha bazik haldeki metale "sementatör", çözeltiden indirgenen daha soy metale ise "sement" adı verilir. Çöken metal genellikle ilave edilen metal üzerine semente olur. Bu olgu, ilk olarak simyacılar tarafından bir parça demirin bakır sülfat çözeltisine daldırılması ve demirin metalik bakır tabakası ile örtülmesi üzerine "transmutation" olarak tanımlanmıştır [21,22].

Hidrometalurjik uygulamalarda geniş olarak kullanılan sementasyon metodunda çözeltiye toz, granül, talaş ya da hurda levha olarak ilave edilen metal

$$Me_I - ne^- \rightarrow Me_I^{n+} \qquad (3.1)$$

(3.1) anodik reaksiyonu uyarınca çözeltiye geçerken, serbest bıraktığı elektronlar,

$$Me_{II}^{n+} + ne^- \rightarrow Me_{II} \qquad (3.2)$$

çözünmüş haldeki daha soy metalin iyonları tarafından, (3.2) katodik reaksiyonuna göre alınarak redüksiyon gerçekleştirilir. Bazik metal ile daha soy metal arasındaki toplam reaksiyon ise;

$$Me_{I1}^{n+} + Me_{I} \rightarrow Me_{II} + Me_{I}^{n+} \qquad (3.3)$$

(3.3) reaksiyon denklemi ile ifade edilir. Bu redoks reaksiyonun yeterli bir hızda ve etkinlikte yürüyebilmesi için söz konusu olan metaller arasında yeterli bir standart potansiyel farkı gereklidir.

Her metalin reaksiyondaki etkin potansiyeli Nerst Denklemi ile belirlenmekte olup birinci olarak sementatör ile semente edilecek metaller arasındaki standart potansiyel farkına ikinci olarakta çözeltideki iyon konsantrasyonlarına bağlıdır.

$$\boldsymbol{E = E^{o} + \frac{R.T}{n.F}.\ln.a_{m}} \qquad (3.4)$$

E: Potansiyel (V)

E^{o}: Standart Potansiyel (V)

T: Sıcaklık(^{o}K)

R: Gaz Sabiti

F: Faraday Sabiti(96500)

n: Oksidasyon Kademesi

a: İyon Aktivitesi

Reaksiyon (3.3) ü Gümüş-Bakır sistemi için yazacak olursak;

$$2Ag^{+} + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+} \qquad (3.5)$$

(3.5) reaksiyon ortaya çıkmaktadır, burada bakır sementatör ve gümüş ise sement ismini alır. Her metal çifti için Nernst denklemini kullanarak çözeltide stabil kalacak iyon dengesini kolaylıkla hesaplamak mümkündür. İlerleyen kısımlarda bu tez

çalışmasında ele alınan Cu/Ag metal çifti için denge hesabı ayrıntılı olarak ele alınacaktır (bknz bölüm 3.3).

3.2. Sementasyon Kinetiği

Sementasyon bir korozyon prosesi olarak ele alınabilir, çünkü çözeltiye ilave edilen bazik metal korozyona uğramaktadır. Başlangıçta, sementatör metal çözeltiye daldırıldığında, sementatör metal yüzeyi boyunca potansiyeldeki ufak farklılıklar gelişmeye başlar. Daha negatif potansiyeldeki bölgeler anodik olurlar ve çözeltiye geçmeye eğilimlidirler. Diğer bölgeler ise katodik olurlar ve bir çok katodik reaksiyon imkan dahilindedir;

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (3.6)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (3.7)$$

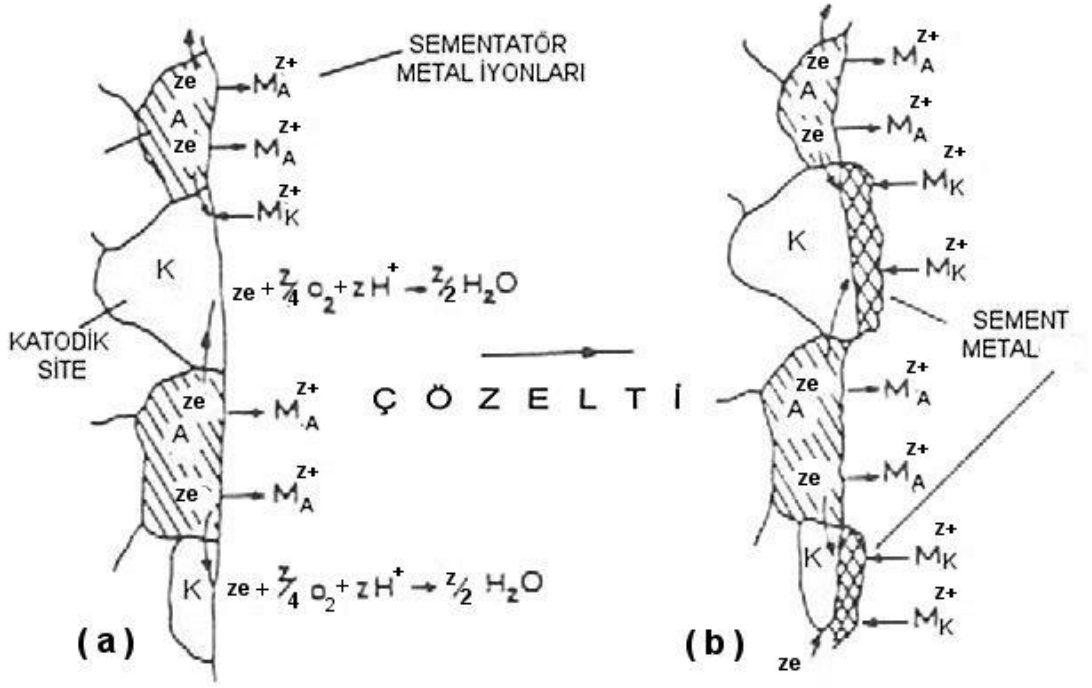
$$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me_{Katot} \qquad (3.8)$$

Oksijenin indirgenme reaksiyonu (3.6) asidik çözeltilerde yüksek pozitif potansiyele sahiptir ve oksijenin çözeltide çözündüğü bir çok metal iyonu indirgenme reaksiyonunda tercihli olarak meydana gelir ve sementasyon verimi aritmetiğinde hesaba katılmayabilir [22].

Hidrojen iyonu deşarj reaksiyonu (3.7), metal sisteminin (3.8) potansiyeline, çözeltinin pH değerine ve çöktürücü metal üzerinde hidrojen fazla voltajına bağlıdır. Bazı durumlarda pH değerinin artması yani hidrojen iyonu konsantrasyonun azalması yardımcı bir durumdur fakat hidrolizden kaçınılmalıdır, çünkü çözelti pH değerinin yükselmesine bağlı olarak yüzeyde oluşacak hidroksit tabakası nedeniyle sementasyon hızı süratle düşebilir. Düşük pH daki çözeltilerde, semente olan metal iyonlarının konsantrasyonunun azalmasıyla hidrojen çıkışı kolaylıkla meydana gelir ve sementatörün atıl bir şekilde tüketimi ile sonuçlanır [22].

Sementasyonun ilk safhalarında metal indirgenme oranı düşüktür, fakat çözeltide çözünmüş bulunan oksijen azaldığında ve bir miktar sement metal sistemde oluştuğunda sementatör ile sement metal arasında Şekil 3.1 de görüldüğü gibi

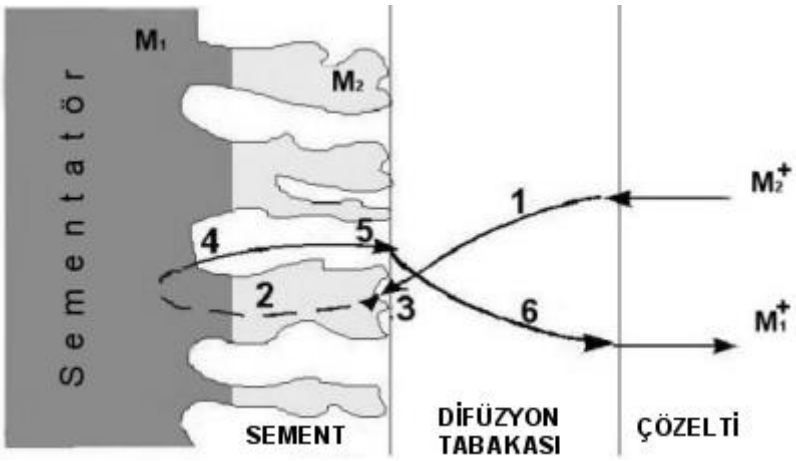
galvanik bir hücre meydana gelecektir. Bu durumda sementatör metalinin korozyonu, yüzeyinde bulunan anodik ve katodik bölgelerin oluşturduğu potansiyel farklılıklarına daha fazla bağlı kalmayacak ve sement metalle elektriksel kontakta bulunan hemen hemen tüm yüzey anodik karakterli olacaktır. Sementasyon ilerledikçe katodik bölgelerin boyutu semente olan metalin birikme miktarına göre artacak ve sonuç olarak tüm sistemin sementasyon hızı artacaktır [22,23]. Reaksiyon yüzeyinin artması olarak tarif edilebilecek bu durum Kurşun un (E_{Pb}:-0,126), Demir(E_{Fe}:0,440) ve Çinko(E_{Zn}: 0,763) ile indirgenmesi örneği ile açıklanabilir. Kurşun un demir ile sementasyonunda sement yapısı birkaç milimetreye varan geniş dendritik kristaller şeklinde olmasına karşın çinko ile sementasyonunda yapı süngerimsi, mikron boyutunda kristaller şeklindedir. Mikron boyutundaki bu kristaller dendritik sement yapısına göre çok daha büyük yüzey alanı demektir ve bu büyük yüzey alanı neticesinde kurşunun çinko ile sementasyonu demir ile sementasyonundan daha hızlı gerçekleşir [23].



Şekil 3.1: Sementasyonun ilk aşamalarında meydana gelen değişimler, (a) ilk anda (b) bir miktar birikimden sonra [22].

Sementasyon reaksiyonları difüzyon, kimyasal ya da karışık kontrollü olabilirler. Fakat genellikle sementasyon reaksiyonları difüzyon kontrollü reaksiyonlardır ve reaksiyonun ilerlemesi faz sınırında gerçekleşen basitleştirilmiş 6 temel adımı içerir.

Şekil 3.2 de sementasyon reaksiyonu esnasında faz sınırında gerçekleşen temel adımlar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Sementasyon prosesinde gerçekleşen temel reaksiyon adımları [24].

Bu adımlar;

1. Çözeltide bulunan metal iyonlarının çözeltiden difüzyon tabakasını geçerek reaksiyon yüzeyine taşınımı,

2. Elektronların sement metal içerisine akışı,

3. İndirgenen atomların kristal kafeste yapılanması,

4. Sementatör iyonlarının sement metal içerisinden çözeltiye geçişi,

5. Sementatör iyonlarının reaksiyon arayüzeyine transferi,

6. Sementatör iyonlarının difüzyon tabakası içerisinden geçerek çözeltiye taşınımı.

Sonuçta sementasyon reaksiyonu, prosesin en yavaş adımı tarafından kontrol edilir. Birçok sementasyon sisteminde ve koşullarında reaksiyon kinetikleri birinci basamakta verilen çözeltinin kütle transferi ile kontrol edilir [22,23]. Üç çeşit transfer biçimi vardır;

1. Konsantrasyon gradyantının sonucu olarak difüzyon,

2. Hücre potansiyelinin etkisi altındaki elektriksel göç,

3. Konveksiyon [22,24].

Tüm kütle transferlerinin katkıları varolan hidrodinamik koşullara bağlı olup, 4. basamak (Sementatör iyonlarının sement metal içerisinden çözeltiye geçişi)

prosesin ilk kısımlarında gerçekleşmeyecek fakat sement metal birikintileri dışa olduğu kadar yana doğruda büyüyecek ve sonuç olarak poroz olmayan yapı gelişecektir. Bu ince ve yapışkan tortu oluştuğunda dördüncü basamak oran kontrollü hale gelebilir, belkide sement metal, sementatör metali izole ederek reaksiyonu durdurabilir [23]. Tortunun karakterini etkileyen faktörler elektro kaplamada kaplamayı etkileyen akım yoğunluğu, sıcaklık ve sıvı akışı gibi faktörlere benzerdir [22].

İlk olarak Boguski (1876), daha soy metal iyonlarını içeren çözeltilerde metallerin bozunma oranı için kinetik eşitlik geliştirmiştir. Daha soy metal iyonlarının konsantrasyonundaki değişim oranı [21];

$$-\frac{dC}{dt} = k\frac{A}{V}C \qquad (3.9)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Burada;

k= Hız sabiti,

A= Çözelti ile temastaki metalin yüzey alanı,

V= Çözelti hacmi,

C= Daha soy metal iyonlarının konsantrasyonudur.

İntegral işlemi ile

$$k = -\frac{V}{A}\cdot\frac{1}{t}\cdot\ln\frac{C_2}{C_1} \qquad (3.10)$$

C_1=Soy metalin başlangıç konsantrasyonu,

C_2= Soy metalin t zamanındaki konsantrasyonudur.

Reaksiyonu aşağıdaki şekilde düşünülürse;

$$\mathrm{Me_{I1}}^{n+} + \mathrm{Me_{I}} \rightarrow \mathrm{Me_{II}} + \mathrm{Me_{I}}^{n+} \qquad (3.3)$$

$$Oran = k.A.\left[Me_I^{\,n+}\right] \tag{3.11}$$

Burada $[Me_I^{n+}]_i$ Me_I^{n+} iyonlarının arayüzeydeki (faz sınırındaki) konsantrasyonudur. Kararlı halde arayüzeyde difüzyon oranı, kimyasal reaksiyon oranına eşit olacaktır.

$$\frac{D}{\delta} A\left\{\left[M_1^{\,n+}\right] - \left[M_1^{\,n+}\right]_{.i}\right\} = kA\left[M_1^{\,n+}\right]_{.i} \tag{3.12}$$

$$\frac{D}{\delta}\left[M_1^{\,n+}\right] = \left[M_1^{\,n+}\right]_i \left(k + \frac{D}{\delta}\right) \tag{3.13}$$

$$\left[M_1^{\,n+}\right]_i = \frac{\frac{D}{\delta}}{k + \frac{D}{\delta}}\left[M_1^{\,n+}\right] \tag{3.14}$$

$$Oran = \frac{k \cdot \frac{D}{\delta}}{k + \frac{D}{\delta}} A\left[M_1^{\,n+}\right] \tag{3.15}$$

Buradan;

$k \le \frac{D}{\delta}$ olduğunda , $Oran = kA\left[M_1^{\,n+}\right]$ ’dır yani proses kimyasal kontrollüdür.

$k \ge \frac{D}{\delta}$ olduğunda, $Oran = \frac{D}{\delta} A\left[M_1^{\,n+}\right]$’dır yani proses difüzyon kontrollüdür denilebilir [17,21,24].

3.3. Sementasyon Prosesleri

Sementasyonda bir metalin bir diğeri tarafından çöktürmesini içeren bir galvanik korozyon hücresi oluşur. Tablo 3.1 de bazı metal iyon/metal sistemlerinin standart potansiyelleri verilmektedir.

İyon halinde metal içeren çözeltilerin standart elektrot potansiyellerinin verildiği bu tabloyu gözatmak genel olası indirgenmeler hakkında fikir sahibi olmamızı

sağlayacaktır. Tablo 3.1 den incelemek üzere Gümüş-Bakır sistemi örnek olarak ele alınırsa [22];

Tablo 3.1: Bazı metal iyonu/metal sistemlerinin standart potansiyelleri [22,23].

Elektrod sistemi				**Eo(V)**
Au^{+}	+	e	= Au	1,7
Au^{3+}	+	3e	= Au	+1.450
Pt^{2+}	+	2e	= Pt	+1.200
Pd^{2+}	+	2e	= Pd	+0.920
Ag^{+}	+	e	= Ag	+0.799
Rh^{3+}	+	3e	= Rh	+0.700
Cu^{2+}	+	2e	= Cu	+0.337
$2H^{+}$	+	2e	= H_2	0.000
Pb^{2+}	+	2e	= Pb	-0.126
Sn^{2+}	+	2e	= Sn	-0.140
Ni^{2+}	+	2e	= Ni	-0.250
Co^{2+}	+	2e	= Co	-0.280
Cd^{2+}	+	2e	= Cd	-0.402
Fe^{2+}	+	2e	= Fe	-0.440
Zn^{2+}	+	2e	= Zn	-0.763
Al^{3+}	+	3e	= Al	-1.660
Mg^{2+}	+	2e	= Mg	-2.370

Katodik R. $Ag^{+} + e \leftrightarrow Ag$; $E^{o} = + 0.799$ V (3.16)

Anodik R. $Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$ $E^{o} = - 0.337$ V (3.17)

(3.17) numaralı reaksiyonda bakır anodik olarak çözünürken gümüş iyonlarının indirgenmesi katodik prosesi oluşturmaktadır [22].

Toplam hücre reaksiyonu

$$2Ag^{+}+Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+} \qquad \text{(sf:25) (3.5)}$$

Hücre potansiyeli aşağıdaki eşitlik(3.18) yardımıyla hesaplandığında

$$E^{0}{}_{HÜCRE} = E_{Cu} - E_{Ag} \qquad (3.18)$$

$$E^{0}{}_{HÜCRE} = 0{,}799 - (0{,}337) = 0{,}462 \text{ V'dur.} \qquad (3.19)$$

Standart serbest enerji değişimi ise;

$$\Delta G^o = -zFE^o{}_{HÜCRE} = -89{,}16 \text{ kj.mol}_{Cu}^{-1} \text{ (21,29 kcal.mol}_{Cu}^{-1}\text{) dür.} \quad (3.20)$$

Burada ;

z: Oksidasyon kademesi (2),

F: Faraday Sabiti (96500)

E^o: Toplam Hücre Potansiyeli (0,462 V)

Büyük negatif değerler, sementasyonun termodinamik olarak uygunluğunu doğrulamaktadır. Bu değerler ideal koşullar için (1 M kons.) hesaplanmakta ve dolayısı ile gümüş iyon konsantrasyonun maksimum ve bakır iyonu konsantrasyonunun minimum olduğu durumlarda (standart olmayan koşullarda) reaksiyon başladığında değer (ΔG^o) daha negatif olabilir. Reaksiyonun ilerlemesine bağlı olarak bakır konsantrasyonu, gümüş'ün çökmesi ile artar ve hücre potansiyeli hızlıca düşer. Sonunda Cu^{2+}/Cu ve Ag^+/Ag sisteminin potansiyelleri eşitlenir.

$$E_{Ag^+}{}^o + \frac{0{,}0591}{1}\log.a_{Ag^+} = E_{Cu^{2+}}{}^o + \frac{0{,}0591}{2}\log.a_{Cu^{2+}} \quad (3.21)$$

$$\frac{a_{Ag^+}}{a_{Cu^{2+}}} = 1{,}523x10^{-10} \quad (3.22)$$

Elde edilen bu çok küçük değer, gümüş iyon konsantrasyonun çözeltide muhtemelen son derece aşırı düşük seviyelerde kaldığını göstermektedir [22].

Tablo 3.2 de 25°C de bazı sementasyon çiftleri için standart hücre potansiyelleri ve standart serbest enerji değişimleri listelenmiştir. Genel olarak yalnızca hücre potansiyelleri 0.3V dan düşük olan durumlar dışında hiçbir önemli geri reaksiyon gerçekleşmez ve sementasyon proseslerinin büyük kısmında reaksiyonlar geri dönüşümsüz olarak kabul edilirler [22,25].

Yüksek potansiyel farklılıklarında gerçekleşen sementasyon reaksiyonlarında çözeltide bulunan diğer çözünmüş metal iyonlarından kaynaklanan empürite çökelmesinin olasılığı daha büyüktür. Örnek için, endüstriyel olarak uygulanan bakırın demir ile indirgenmesi verilebilir. Tablo 3.1 den görüldüğü(sf.31) gibi

çözeltide kurşun, kalay, nikel ve kobalt varlığı, sement bakırı bir dereceye kadar kirletme olasılığına işaret etmektedir.

Tablo 3.2: 25 ^{o}C'de bazı sementasyon prosesleri için standart hücre potansiyelleri ve serbest enerji değişim değerleri [22,25].

Sistem	Reaksiyon	$E^{o}_{Hücre}$/V	$-\Delta G^{o}$/kJ.mol^{-1}	$-\Delta G^{o}$/kcal.mol^{-1}
Pd-Cu	$Pd^{2+} + Cu = Pd + Cu^{2+}$	0.583	112.5	26.9
Ag-Cu	$2Ag^{+} + Cu = 2Ag+Cu^{2+}$	0.462	89.2	21.3
Pt-Fe	$Pt^{2+} + Fe = Pt+Fe^{2+}$	1.64	316.5	75.6
Pd-Fe	$Pd^{2+} + Fe = Pd+Fe^{2+}$	1.36	262.4	62.7
Ag-Fe	$2Ag^{+} + Fe = 2Ag+Fe^{2+}$	1.24	239.3	57.2
Cu-Fe	$Cu^{2+} + Fe = Cu+Fe^{2+}$	0.777	149.9	35.8
Ni-Fe	$Ni^{2+} + Fe = Ni+Fe^{2+}$	0.19	36.7	8.77
Co-Fe	$Co^{2+} + Fe = Co+Fe^{2+}$	0.16	30.9	7.38
Au-Zn	$2Au^{3+} + 3Zn = 2Au+3Zn^{2+}$	2.21	426.5	101.9
Pt-Zn	$Pt^{2+} + Zn = Pt+Zn^{2+}$	1.96	378.2	90.4
Pd-Zn	$Pd^{2+} + Zn = Pd+Zn^{2+}$	1.68	324.2	77.5
Ag-Zn	$2Ag^{2+} + Zn = 2Ag+Zn^{2+}$	1.56	301.0	71.9
Rh-Zn	$2Rh^{2+} + 3Zn = 2Rh+3Zn^{2+}$	1.46	281.7	67.3
Cu-Zn	$Cu^{2+} + Zn = Cu+Zn^{2+}$	1.10	212.3	50.7
Ni-Zn	$Ni^{2+} + Zn = Ni+Zn^{2+}$	0.51	98.4	23.5
Co-Zn	$Co^{2+} + Zn = Co+Zn^{2+}$	0.48	92.6	22.1
Cd-Zn	$Cd^{2+} + Zn = Cd+Zn^{2+}$	0.36	69.5	16.6
Cu-Al	$3Cu^{2+} + 2Al = 3Cu+2Al^{3+}$	2.00	386.0	92.2

Platin ve paladyumun çinko ile sementasyonunda, empüritelerin sement metal ile çökmesi daha büyük bir tehdittir. Bu durumlarda sementasyonun seçiciliği düşük ve sementin kirlenmesi kapsamlı olabilir. Bununla birlikte gümüş-bakır sementasyon sistemi selektif çöktürmeye verilebilecek en iyi örnektir. Denklem (3.5)'deki reaksiyona göre(sf: 25 /31) gümüş, selektif olarak bakırın indirgenmesi ile geri alınır. Nikelin elektrolitik kazanımında bakır, nikel çözeltisinden nikel tozları ile sementasyonla elemine edilebilir.

$$Cu^{2+} + Ni^{\circ} \rightarrow Cu^{\circ} + Ni^{2+} \qquad (3.23)$$

Katodik redüksiyon nedeniyle çözeltiden sürekli olarak azalan nikel iyon konsantrasyonu, diğer taraftan anodik çözünme ile dengelenir, böylece çözeltide belirli bir konsantrasyonda sürekli var olan nikel iyonlarının konsantrasyonu reaksiyon 3.23 nedeniyle, artar. Aynı prensip bakır, kadmiyum, nikel ve kobaltın empürite olarak bulunduğu çinkonun elektrolitik yolla üretiminde iki veya üç işlem kademesinde çinko tozları ile indirgenmeye de uygulanabilir [22].

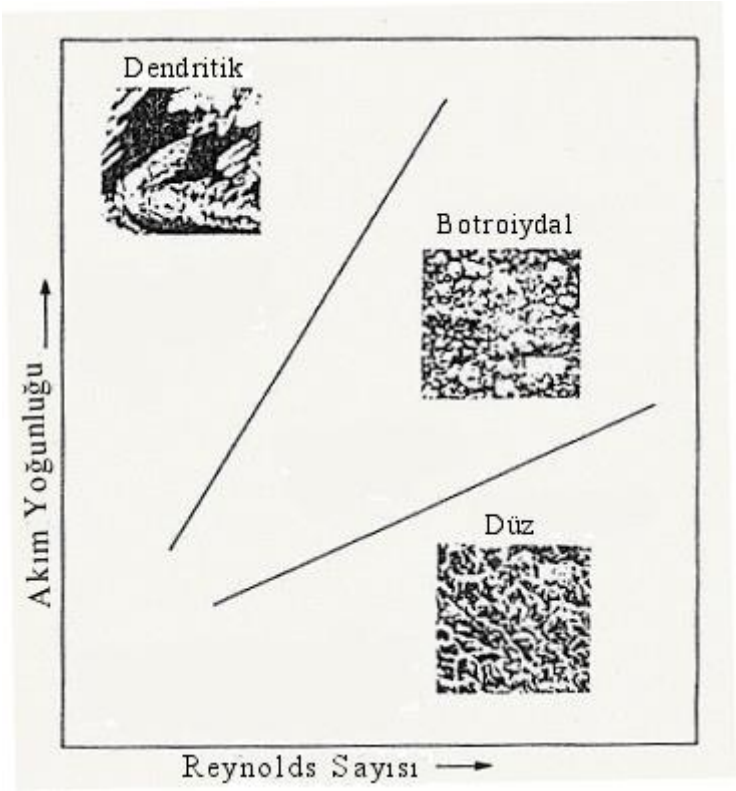
3.4. Sementasyonda Sementin Fiziksel Yapısının Rolü

Çalışılan bir çok sementasyon sisteminde sementatör yüzeyinde biriken sement tabakasının(tortu, birikinti) sementasyon kinetiklerine önemli etkilerinin olduğu anlaşılmış ve bu olgunun reaksiyonun doğası ve yüzey birikintisinin yapısı ile ilintili olduğu söylenmiştir. Sementasyon sistemi sıkı, düz ve yapışkan bir tortu oluşumunu desteklerse sementasyon reaksiyonu bu tabakanın iyon difüzyonuna karşı direnç göstermesinden dolayı yavaşlayacak belkide duracaktır. Sementasyonun yavaşlaması yada durması "Sementatör iyonlarının sement metal içerisinden çözeltiye geçişi" ile yakından ilgilidir ve sementasyonun ileri kademelerdeki hızı, bu basamak tarafından kontrol edilir. Bununla beraber yüzey birikintisinin dendritik yada botroiydal bir yapıda gelişmesi sementasyon kinetiklerini birikintinin varlığına rağmen etkilememekte, bu birikinti yapılarında reaksiyon devamlılığını sürdürebilmektedir. Sement birikintisinin karakterini etkileyen faktörler elektro kaplamada kaplamayı etkileyen faktörlere (akım yoğunluğu, sıcaklık ve sıvı akışı gibi) benzerdirler [22,25].

Sementasyon hızı çok fazlaysa partiküller aşırı derecede küçük boyutta birikir ve genellikle bu küçük boyut nedeniyle bir yapışkan film oluşur. Proses difüzyon kontrollü hale geldiğinde metal iyonları metal yüzeyine yaklaşmak için bu film tabakasına doğru difüze olmak zorunda kalacaklardır (bakınız Şekil 3.2) [21].

Reaksiyon hızını artıran diğer bir faktör ise yüksek sıcaklıktır ve örnek olarak Cu-Ni reaksiyonu (reak.(3.23)) verilebilir. Bu reaksiyon sıcaklığın artmasıyla kimyasal kontrollü yapıdan difüzyon kontrollü yapıya geçmektedir.

Çözelti hareketi elektrolitik hücrelerde birikintinin morfolojisini kontrol eden önemli bir değişkendir. Sementasyon sistemlerinde de benzer şartlar hakim olduğu için bu durum çinkonun siyanürlü çözeltilerden kazanımında elde edilen birikinti morfolojilerinden yararlanılarak açıklanabilir(Şekil 3.3). Sabit akım yoğunluğunda katot üzerindeki çözelti akış hızı arttıkça oluşan yapı dendritik yapıdan boşluklu ve düzgün bir yapıya doğru değişim göstermektedir.



Şekil 3.3: Akım yoğunluğu ve çözelti akışının elektrolitik olarak toplanan metalin morfolojisine etkisi [25].

3.5. Sementasyon Sırasındaki Yan Reaksiyonlar

Sementasyonda asıl reaksiyon yanında yan reaksiyonlar da meydana gelebilir. Örneğin; Cu ve Pd^{2+} reaksiyonunda (3.24) Cu^{2+} iyonları metalik bakır ile reaksiyona girerek tek değerlikli Cu^{+} iyonlarını oluşturabilir.

$$Cu^{2+}+Cu \rightarrow 2Cu^{+} \qquad (3.24)$$

Sementasyon sırasında alaşım dizilişleri gerçekleşebilir. $SnCl_2$ seyreltik çözeltisine bakır eklendiğinde Cu_3Sn bileşiminde bir çökelek oluşması beklenir. Ayrıca $AuCl_3$ çözeltisine kadmiyum eklendiğinde çökelti $AuCd_3$ tür.

Sementasyonda bir diğeri yan reaksiyon, sement metalin uzun süre çözelti ile temasında tekrar geri çözünme eğilimidir. Yüzey aktifleştiriciler/pasifleştiriciler kullanılarak bu olumsuzluk ortadan kaldırılabilmektedir. Aynı zamanda katkılar çöken metalin aglomerasyonuna yardımcı olmaktadır [21].

4. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Sementasyon üzerine yapılan yayınlar literatürde çeşitlilik göstererek karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan konumuza yakın olan bazıları aşağıda verilmektedir.

Glicksman R. ve arkadaşları [26] gümüşnitrat çözeltisinden çinko ve bakır ile gümüş sementasyonu çalışmasını döner silindir kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Düşük konsantrasyonda çalıştıkları bu sistemde gümüş sementasyonunun difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğu hesaplanmıştır. Çalışmada yüksek konsantrasyon ve yüksek silindir hızlarında bakır üzerine biriken sement gümüşün yapışkan (adherent) yapıda olduğu ve sementasyon hızının yüksek silindir hızlarında, yüksek konsantrasyona kıyasla maksimum değerlere yaklaştığı anlatılmaktadır. Ayrca orta silindir hızlarında (2000 d/d) bakırın çinkoya göre daha hızlı reaksiyona girdiği ve yüksek silindir devir hızlarında (4000 d/d) ise tersi durumun geçerli olduğuna işaret edilmiştir.

Morrison R.M. ve arkadaşları [27] klorlu çözeltilerden bakır ve kurşun döner disk kullanılarak gümüş sementasyonu adlı makalelerinde bakır ve kurşun sistemindeki farklı sementasyon hızlarının farklı sement morfolojisinden kaynaklandığını söylemişlerdir. Bakır döner disk kullanılarak yapılan deneylerde ilk safhada yapışkan, ince bir tabaka ve sonunda ise kaba ve pürüzlü bir tabakanın varlığından söz etmişler, kurşun disk ile gerçekleştirilen deneylerde ise kaba ve poroz yapıdaki tek bir tabakının varlığına dikkati çekmişlerdir.

Mathes J.A.P. ve arkadaşları [28] kompleks olmayan gümüş iyonlarının çinko ve ferro malzemeler üzerine sementasyonunu döner disk kullanarak incelemişlerdir. Gümüş-Çinko sementasyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü yapıda olmasına karşın ferro malzemler kullanılarak gerçekleştirilen sementasyon reaksiyonunun karışık kontrollü olduğunu ve sementatör metal içerisindeki karbür fazının varlığının sementayon hızını düşürdüğünü söylemektedirler. Ayrıca ilk sementasyon tabakasının şekillenmesinin hemen ardından sementasyon hızının önemli derecede arttığına dikkati çekmişlerdir.

Ritchie I.M. ve Robertson S.G. [29] gümüş/bakır sementasyon reaksiyonun kapasitans çalışması adlı makalelerinde sementasyon reaksiyonun ilk aşamasından sonra reaksiyon hızının artmasının nedeni olarak öne sürülen iki teoriye yanıt maksadıyla kapasitans ölçüm metodunu kullanmışlardır. Öne sürülen teoriler a) "sement yapısındaki değişime bağlı olarak artan yüzey alanı nedeniyle reaksiyon hızı artmaktadır" ve b) "ilk aşamada oluşan sementin pürüzlülüğü neticesinde oluşan türbülans akımları nedeniyle reaksiyon hızı artmaktadır" şeklindedir. Ölçümlerde reaskiyonun hızlanmasının beklendiği bölgelerde kapasitansda benzer değişimlere rastlamamışlar ve türbülans etkisinin yüzey etkisine göre bahsedilen reaksiyon artışına daha uygun bir yanıt verebildiğini söylemişlerdir. Yani sementteki yüzey alanının artmasının sementasyon hızının artmasına neden olmayacağı sonucuna varmışlardır. Ayrıca kapasitans ölçümleri siyanürlü ortamda da yapılmış ve siyanürün varlığında gümüşün bakır yüzeyine ince ve üniform yapıda biriktiğini ve bunun neticesinde sementasyon reaksiyonunun bloke olduğunu söylemişlerdir. Sementasyonun bloke olmasına sebep olan sement yapısının yapışkan (adherent), birbirine iyi tutunan (coherent), hızlı çekirdekleşen ve yanal büyümeye meyilli olduğunu da sonuçlarına eklemişlerdir.

Pavvada G. ve Tran T., [30] sodyum klorür çözeltilerinden bakır döner disk üzerine gümüş sementasyonu adlı çalışmalarında gümüş sementasyonunun difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu ve klor konsantrasyonunun artması ile gümüş iyonlarının difüzyonunun yavaşladığını ve buna bağlı olarak da sementasyon hızının düştüğünü söylemişlerdir. Ayrıca ilk sementasyon aşamasından sonra bakır varlığı nedeniyle gümüşün geri çözündüğünüde rapor etmişlerdir. SEM çalışmaları ile iki farklı sement büyüme basamağı olduğunu ve ikinci tür büyüme basamağı olmadan ilk aşamadaki sementasyon hızının bakır yüzeyinin bloke olması nedeniyle düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Sulka G.D. ve Juskula M. [31] sülfatlı çözeltilerden bakır döner silindir üzerine gümüş sementasyonun kinetiklerini inceledikleri çalışmalarında, prosesin birinci derece reaksiyon olduğunu ve gümüş iyon konsantrasyonuna bağlı olarak geliştiğini ve ilk andaki sementasyon hızının ikinci kademede arttığını söylemektedirler. Çalışmada konsantrasyondaki değişim AAS (atomik absorpsiyon spektrofotometresi) ve EMF (iyon seçici elektrot) metodları ile ölçülmüş ve ilk periyotta banzer sonuçlar vermiştir. İlk gümüş konsantrasyonu üzerine yapılan deneylerde yüksek

konsantrasyonlarda(100 ppm) başlayan sementasyonun düşük konsantrasyonlarda (20 ppm) başlayan sementasyona göre deneyler sonununda daha minumum konsantrasyonlara geldiği belirtmişler ve artan sıcaklıkla birlikte sementasyon hızının artığını grafiklerle göstermişlerdir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda sementasyon hızı ve verimine etki etmesi muhtemel önemli parametreler(stokyometrik bakır miktarı, karıştırma türü ve hızı, çözelti sıcaklığı, pH, başlangıç konsantrasyonu ve sementasyon süresi) optimum sementasyon koşullarını belirlemek maksadıyla incelenmiştir.

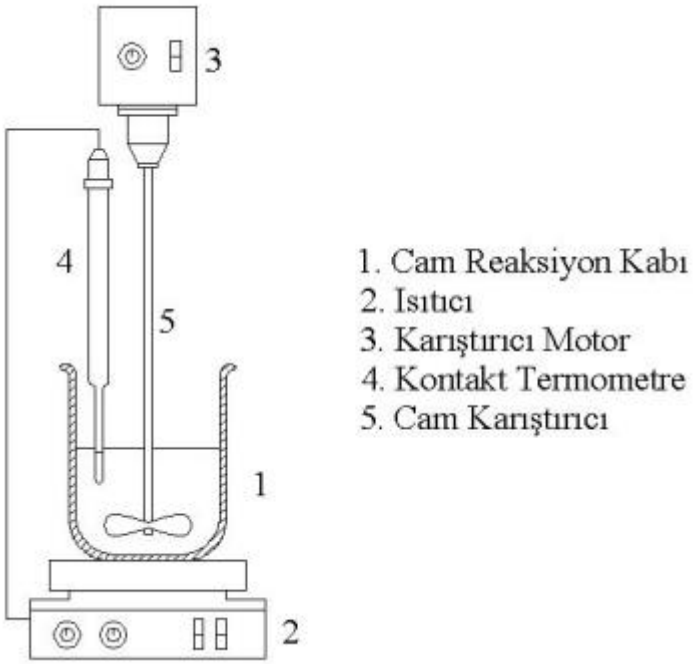
Seçilen parametrelerin sementasyona etkilerinin tek tek incelenmesi kademesinde yalnızca araştırılan parametre değiştirilmiş, diğer parametreler ise her deneyde standart sabit bir değerde tutulmuşlardır. Her bir parametre için standart sabit değerler; 6 kanatlı, üstten karıştırmalı pervane, 180 d/d karıştırma hızı, 25°C çözelti sıcaklığı, pH $\cong$ 2 asitlik seviyesi, 10000 ppm(10g/l) başlangıç konsantrasyonunda $AgNO_3$ çözeltisi ve 4 saatlik deney süresi olarak ön literatür araştırmaları doğrultusunda seçilmiştir. Klasik yöntem denilebilecek bu incelemeler sonrasında modern yöntemler kullanılarak (Taguchi ve Responce Surface Analysis) deneysel tasarım çalışmaları yapılmış ve parametrelerin birbirleri ile olan etkileşimleri belirlenmiştir.

5.1. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Sementasyon deneylerinde kullanılan cihazlar ve markaları Tablo 5.1 de, deney düzeneği ise Şekil 5.1 de verilmiştir. Bu cihazlar dışında standart laboratuar cam eşyaları ve analitik kalite kimyasallar kullanılmıştır.

Tablo 5.1: Kullanılan malzeme ve cihazların marka ve modelleri.

Cihaz	Marka / Model
Isıtıcı-Manyetik karıştırıcı	IKAMAG RCT+ Kontakt termometre
Üstten karıştırıcı	IKA Werk RW20
pH kağıtları	MERCK, LYOHAN ve PEHANON
Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	PERKIN-ELMER 1100B AAS
Etüv	NUVE FN500
Terazi	SARTORIUS(3 digit)
Yüksek frekans ergitme fırını	REPAMET PV100
Devir ölçer	DEUMO 2



Şekil 5.1: Deney düzeneğinin şematik gösterimi.

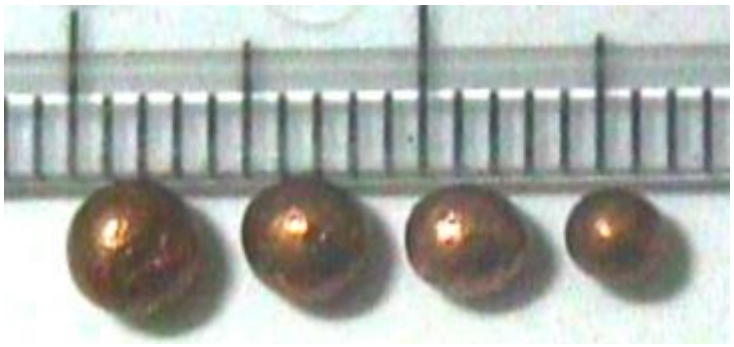
5.2. Deneylerde Kullanılan Çözeltinin Tanımlanması

Yapılan deneylerde elektrolitik saflıktaki metalik gümüşün nitrik asit içerisinde çözündürülmesi ile hazırlanan sentetik $AgNO_3$ çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltiye herhangi bir oksijen giderici işlem uygulanmamış olup normal atmosfer koşullarında çözünmüş oksijenin varlığında deneyler gerçekleştirilmiştir.

5.3. Sementatörün Hazırlanması ve Tanımlanması

Deneysel çalışmalarda sementatör olarak elektrolitik safiyetteki bakırın suya dökümü yoluyla üretilen granüller kullanılmıştır (Şekil 5.2). Deneylerde granül kullanımının sebebi oluşan sementin tane yapısındaki farklılıkların levha yada toz şeklindeki sementatör kullanımına oranla, daha kolay ve sağlıklı incelenebilmesidir. Granüllerin dökümü için gerekli ergitme işlemi REPAMET PV100 marka yüksek frekans ergitme fırınında yapılmıştır. Ergitme işlemlerinde grafit potadan yararlanılmış ve su içerisine, bir tandiş kullanılarak döküm yapılmıştır. Suya döküm yoluyla üretilen granüllerin boyut aralıkları değişiklik göstermekle birlikte deneylerde kullanılan granüller tam küresel ve 2-3 mm çaplı olanlardan ortalama 7-8 cm^2 yüzey alanını sağlayacak şekilde (10000 ppm başlangıç çözeltisi için 10 adet granül) seçilmiştir.

Tarafımızdan üretilen bakır granüllerin yetersiz sayıda kalması ve işlemin laboratuvar ortamında zaman alması nedeniyle sanayide aynı yöntemle elektrolitik saflıkta granüller imal ettirilmiştir.



Şekil 5.2: Deneylerde kullanılan bakır granüller.

5.4. Deneylerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

Deneysel numunelerin kimyasal analizleri PERKIN-ELMER 1100B marka AAS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçların hassas olarak alınabilmesi için deneylerin yapıldığı tarihte henüz faliyete geçmemiş olan ICP (Inductively Coupled Plasma) analiz cihazının hassas gümüş standartları kullanılarak AAS standartları hazırlanmıştır. Standartların sık kullanılmaları nedeniyle zaman içerisinde laboratuvar ortamındaki çeşitli gazlardan etkilendikleri anlaşılmış ve buna önlem olarak 30 günde bir bu standartlar yenilenmiştir.

Gümüş analizinde AAS sonuçlarını kontrol amacı ile yer yer Rodanür titrasyonu da kullanılmıştır. Fakat yapılan çalışmalarda 200 ppm'e kadar olan konsantrasyonlarda çok iyi sonuçlar veren bu yöntem 200 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda büyük oranlarda sapmalar göstermektedir.

Ayrıca yüksek konsantrasyonlardaki gümüş analizleri için Gravimetrik Çöktürme metodu uygulanmıştır. Bu metodda HCl kullanılarak Ag çöktürülmüş ve AgCI bileşimindeki çökelek tartılarak gümüş miktarı hesaplanmıştır.

5.5. Deneylerin Yapılışı

5.5.1. Klasik Parametre İnceleme Deneyleri

Deneyler öncesinde, Sementatör olarak kullanılan bakır granüller yüzeylerinde bulunması muhtemel oksit tabakası (aktif bir yüzeye sahip olmaları için) uzaklaştırılarak seyreltik nitrik asit çözeltisinden geçirilmişlerdir. Deneyler 200 ml hacimli çözelti ile gerçekleştirilmiş ve deneylerde kullanılan pervaneler motor çalışmaz durumda iken tam olarak çözelti içerisine gömülü, ancak çözelti yüzeyine çok yakın durumda konumlandırılmıştır. Numune alımlarında ana çözeltiden eksilen Ag^+ konsantrasyonu ihmal edilmiş ancak çözelti hacmi, alınan numune miktarı kadar saf su eklenerek sabit tutulmuştur.

Stokyometrik Oran Deneyleri

Bu deneyler yaklaşık 10000 ppm Ag^+iyonu konsantrasyonunda çözeltilerle, gümüş sementasyonun da kullanılması gereken efektif bakır miktarının belirlenmesi için x1 – x3,5 stokyometrik oranlarında fazla bakır kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diğer sabit deney parametreleri ise manyetik karıştırma türü ile, 180d/d karıştırma hızı , 25°C çözelti sıcaklığı ve pH=2 çözelti asitliği şeklinde olmuştur.

Farklı Başlangıç Konsantrasyonu Deneyleri

Başlangıç konsantrasyonunun sementasyon verimine etkisinin araştırıldığı bu deneylerde 10000, 12000- 24000- 36000 ve 48000 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltiler kullanılmıştır. Bu ve bundan sonraki deneylerde altı kanatlı karıştırıcı kullanılmış ve konsantrasyon dışındaki diğer tüm parametreler sabit (180d/d karıştırma hızı, pH=2, T=25°C, teorik miktar x2,5 sementatör miktarı ve 4 saat) olarak tutulmuştur.

Sementasyon Süresi Deneyleri

Gümüş sementasyonun ortalama süresini belirlemek için bu deneyler yapılmıştır. Deneydeki sabit parametreler: 180 d/d karıştırma hızı, 10000 ppm Ag^+ başlangıç iyonu konsantrasyonu, pH=2, T=25°C, teorik miktar x2,5 sementatör miktarı olmuştur.

Değişken Sıcaklık Deneyleri

Sementasyon verimine sıcaklığın etkisini belirlemek üzere 25, 35, 45, 55 ve 65 ^{o}C lerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontak termometre ile ± 1°C hassasiyetle ayarlanmıştır. Çözelti 10000 ppm Ag^{+} iyonun başlangıç konsantrasyonunda iken deneyler gerçekleştirilmiş ve numune alımı öncesinde çözeltideki buharlaşma kayıpları sisteme ilave edilmiştir. Sıcaklık dışındaki tüm parametreler sabit (karıştırma hızı: 180 d/d, pH=2, teorik miktarı x2,5 sementatör miktarı ve 4 saat) olarak tutulmuştur.

Karıştırma Hızı Deneyleri

Difüzyon kontrollü olan sementasyon reaksiyonuna karıştırmanın etkisinin büyük olduğu bilinmektedir. Bu deneyler 80-180-400 ve 600 d/d hızlarında ve 10000 ppm Ag^{+} iyonu başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde karıştırma hızı dışındaki tüm parametreler sabit (pH=2, T=25°C, teorik miktar x2,5 sementatör miktarı ve 4 saat) olarak tutulmuştur.

Karıştırma Türü Deneyleri

Bu deneylerde sementasyon verimine en iyi etki eden karıştırma türü bulunmaya çalışılmıştır. Deneyler çeşitli boyutlardaki magnetlerle manyetik olarak ve yine farklı pervane çeşitleri denenerek çözeltinin üstten karıştırılması ile yapılmıştır.

Değişken pH Deneyleri

Çözelti pH değerinin sementasyon üzerine etkilerinin araştırılması için farklı pH değerlerine sahip çözeltiler (0-1-2-3-4-5,5) kullanılmıştır. pH dışındaki parametreler sabit (180 d/d karıştırma hızı, T=25°C, teorik miktar x2.5 sementatör miktarı ve 4 saat) olarak tutulmuştur.

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

6.1. Stokyometrik Sementatör Miktarı Deney Sonuçları

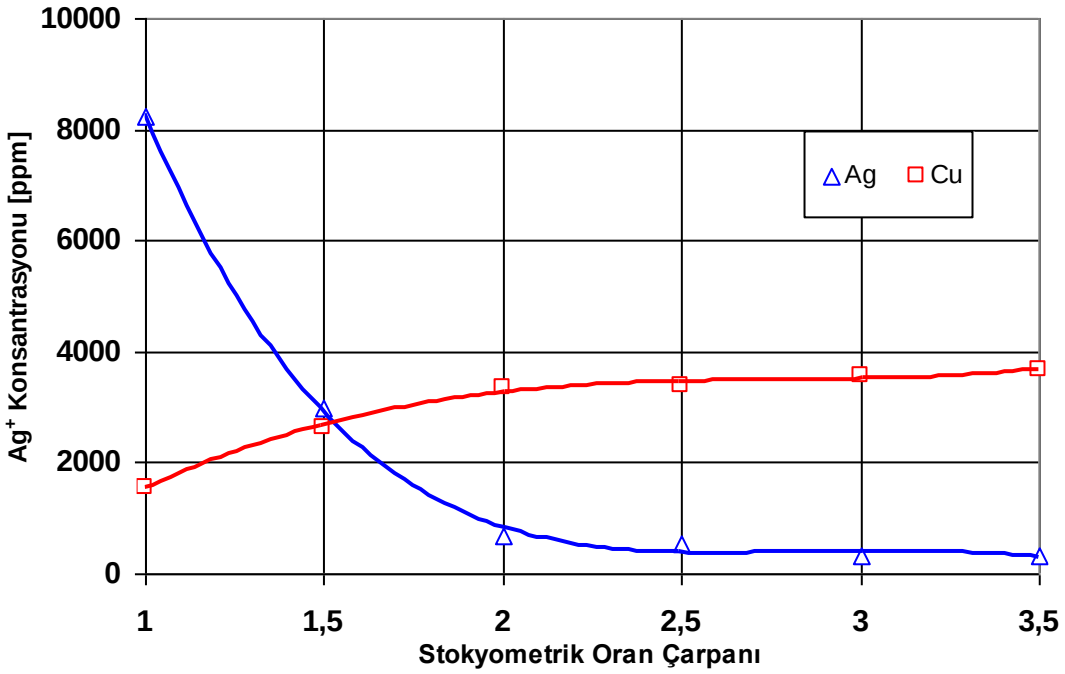
Klasik geri kazanım amaçlı sementasyon sistemlerinde, örneğin maden drenaj atıklarından demir kullanarak sementasyon yolu ile bakır kazanımında, gerekli stokyometrik miktarın çok çok üzerinde sementatör kullanılır [6,11,32]. Buna karşın rafinasyon amaçlı veya çözelti temizleme amaçlı yapılan sementasyon işlemlerinde, örneğin hidrometalurjik çinko üretiminde bakır, kadmiyum veya kobalt sementasyonunda, çözelti pH değeri kritik seviyelerde olduğundan ve sementatör olarak kullanılan toz metalin yüksek maliyetinden dolayı mümkün olduğunca stokyometrik oranlara yakın sementatör kullanılması tercih edilmektedir [32].

Bu tez kapsamında ele alınan gümüş/bakır sementasyon sistemi, endüstriyel uygulama anlamında gümüş rafinasyon elektrolizhanelerinde veya soy metal rafinasyonu ile uğraşılan işletmelerde uygulama alanı bulacaktır. Bu tür işletmelerde sementatörün minimum olması, gerek sementasyon öncesi ve sonrası işlemlerin kolaylığı için gerek ise sement gümüşe geçmesi muhtemel bakır miktarının nispeten düşürülebilmesi açısından arzu edilen durumdur. Ayrıca çözeltideki birim gümüş başına daha fazla bakırın sementasyon prosesinde kullanılması işletmeye faiz kaybı ve dolaylı olarakta depolama konularında ek maliyet yaratacaktır.

$$2Ag^{+} + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+} \qquad (6.1)$$

Reaksiyon 6.1 e göre gerçekleşen gümüş sementasyonunda teorik olarak kullanılması gereken sementatör miktarı gümüşün bakır ile sementasyon reaksiyonuna göre şu şekilde hesaplanır. Reaksiyon 6.1 e göre 1mol bakır çözeltiye geçerken 2 mol gümüş çözeltiden indirgenmektedir. Buna göre 2 mol gümüşü (215,7g), 1 mol bakır ile (63,54g) semente etmek mümkündür. Yani stokyometrik olarak 1 kg bakır kullanılarak 3,4 kg gümüş çözeltiden kazanılabilir.

Ancak bilindiği gibi kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların %100 verimle gerçekleşmesi mümkün değildir. Diğer taraftan sementasyon esnasında sadece elektrokimyasal reaksiyonlar değil aynı zamanda istenmeyen kimyasal reaksiyonlarda gerçekleştiği için bu deney serisinde sementasyon sırasında kullanılması gereken teorik sementatör(Cu) miktarı ile pratikte gerekli miktar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.1 de verilmiştir.

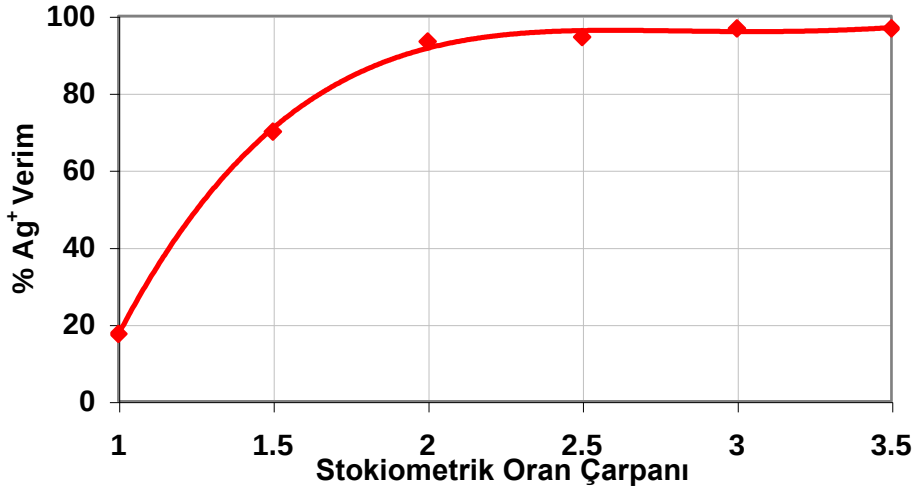


Şekil 6.1: Stokyometrik orana bağlı olarak sementasyon sonucu çözeltide kalan Ag^+ ve Cu^{2+} iyon konsantrasyonunun değişimi [pH=2, 10000 ppm Ag^+ kons., süre: 4 saat, ~180 d/d.,T=25ºC, 4 cm'lik magnet,].

Sementasyonda kullanılan stokyometrik fazla bakır miktarına bağlı olarak çözeltide 4 saat sonunda kalan Ag^+ iyonu konsantrasyonundaki düşüş açık olarak görülmektedir. Stokyometrik miktardaki bakırın kullanılması ile yapılan deney sonucunda Ag^+ konsantrasyonu 10000 ppm değerinden 8250 ppm değerine gerilerken teorik miktarın iki katı bakır kullanıldığında elde edilen nihai değer 667 ppm Ag^+ sonucuna kadar düşmektedir. Teorik miktarın 2,5 katı bakır kullanımında ise Ag^+ konsantrasyonu 563 ppm değerine gelmekte ve sonraki oranlarda gümüş konsantrasyonundaki düşüş devam etmesine rağmen konsantrasyondaki düşüş hızını kaybederek neredeyse sabit bir seyir izlemektedir. Yani stokyometrik miktarın 2,5 katı bakır kullanılması durumunda yeterli hızda sementasyon verimine ulaşılmakta ve sementasyon

reaksiyon verimi kullanılan sementatör miktarından ve dolayısı ile de sementatör yüzey alanından bağımsız hale gelmekte ve yaklaşık sabit kalmaktadır (Şekil 6.2).

Bu veriler ışığında; gümüş nitrat çözeltisinden gümüşün bakır ile sementasyonunda kullanılması gereken bakır miktarı, teorik bakır miktarının 2,5 katı ve üstü oranlarında olmasının uygun olacağı kanısına varılmıştır. Bu deneyi takip eden deneylerde sistemin teorik ihtiyacının 2,5 katı sementatör kullanılmıştır.

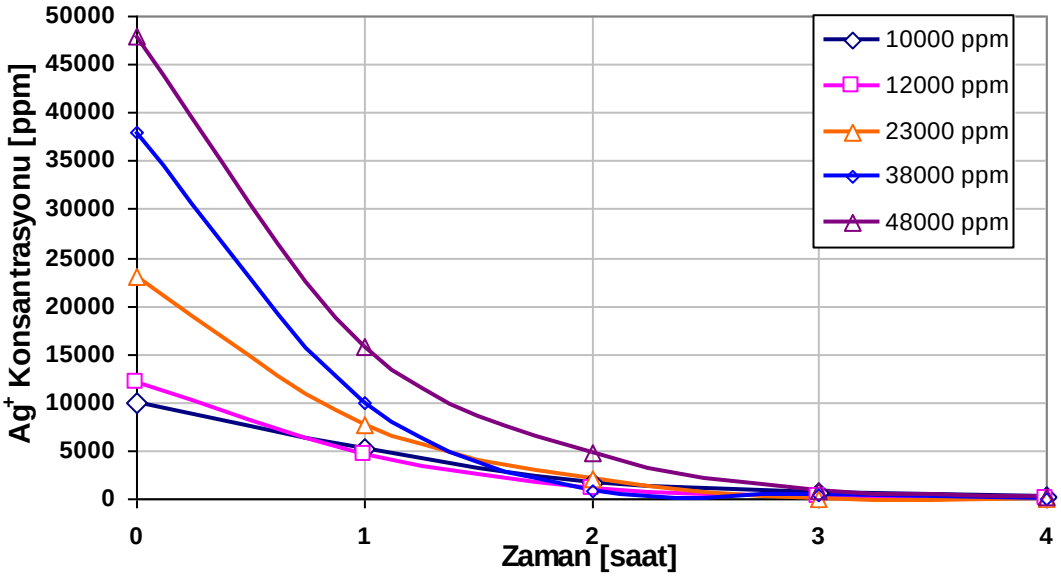


Şekil 6.2: Artan stokyometrik oranlardaki sementatör (Cu) miktarının sementasyon verimine etkisi.

Deneysel çalışmalarda (pH= 2 civarında) sisteme sementatör olarak verilen bakırın, çözeltide gümüş iyonu konsantrasyonu minimum değerlere gelinceye kadar, yaklaşık olarak %50 sinin sistemde kaldığı saptanmıştır. Yani reaksiyon hızının dengede ilerlemesi ve sementatör miktarından veya yüzey alanından daha bağımsız olması için x2,5 stokyometrik miktar gerekirken, sementasyon esnasında tüketilen bakır miktarı bu oranın %50 si kadar olmaktadır. Bir başka ifade ile sementasyon deneylerinde teorik olarak gerekli bakır miktarının % 25 i kadar fazla bakır, kimyasal reaksiyon ile çözeltiye geçmektedir. Şekil 6.1 de verilen zamana bağlı çözeltide bulunan Cu^{2+} iyon konsantrasyonu incelendiğinde de çözeltideki bakır miktarının özellikle x2,5 stokyometrik oranından sonra yaklaşık sabitleşen Ag^{+} sementasyon hızından bağımsız olarak hafifçe yükseldiği görülmektedir.

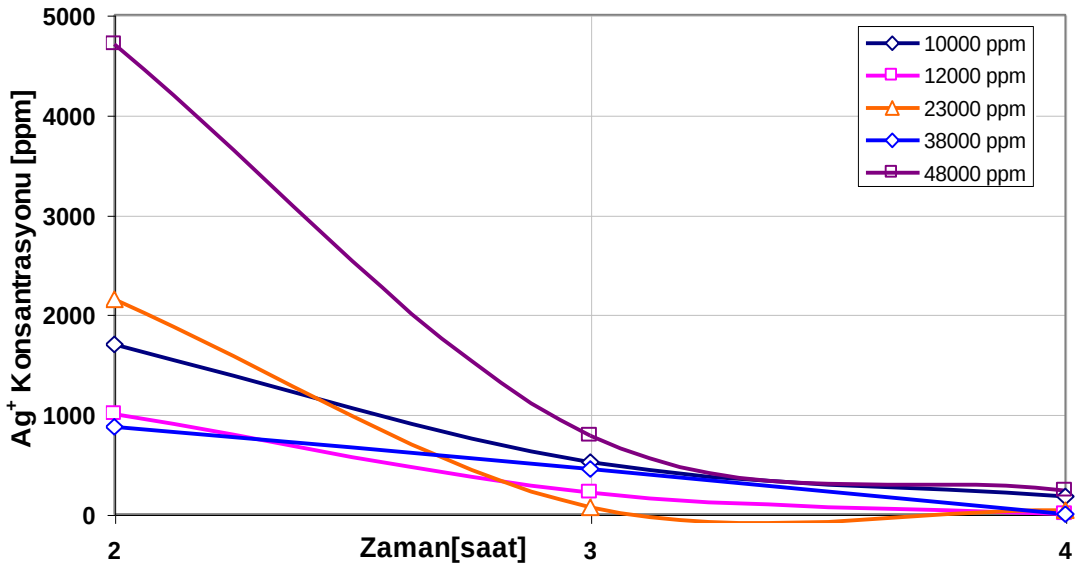
6.2. Farklı Başlangıç Konsantrasyonu Deney Sonuçları

Gümüş sementasyonunda başlangıç konsantrasyonunun yüksek olması seyreltmeler için gerekli su kullanımının azalması ve buna bağlı olarak çözelti işleme ve depolamada gerekli alan ve teçhizatın küçülmesi açısından özellikle endüstriyel uygulamalarda büyük önem taşımaktadır. Bu önem göz önünde bulundurularak endüstriyel olarak çalışılması muhtemel olabilecek konsantrasyonlarda (10000 - 12000 - 24000 - 38000 ve 48000 ppm) deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda grafikler halinde(Şekil 6.3 ve Şekil 6.4) verilerek yorumlanmıştır.



Şekil 6.3: Farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde Ag^+ iyon konsantrasyonunun 0-4 saat arasındaki değişimi [pH= 2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti, 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma, 180 d/dak, T=25°C].

Beş farklı konsantrasyonla başlanılan deneylerde konsantrasyon değerleri dört saatin sonunda oldukça düşük seviyelere gelmiştir. 38000 ppm ile başlayan deney dört saatin sonunda 4,5 ppm değerine ve 12000 ppm ile başlayan deney ise 2,4 ppm değerine gelerek son derece tatminkar sonuçlar ortaya koymuşlardır. 10000 ppm ile başlayan deney 180 ppm e 23000 ppm ile başlayan deneyde 42 ppm e ve 48000 ppm ile başlayan deneyde ise 232 ppm lik son Ag^+ konsantrasyonlarına kadar inilebilmiştir.



Şekil 6.4: Farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde Ag^+ iyon konsantrasyonunun 2-4 saat arasındaki değişimi [pH= 2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti, 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma, 180 d/dak, T=25°C].

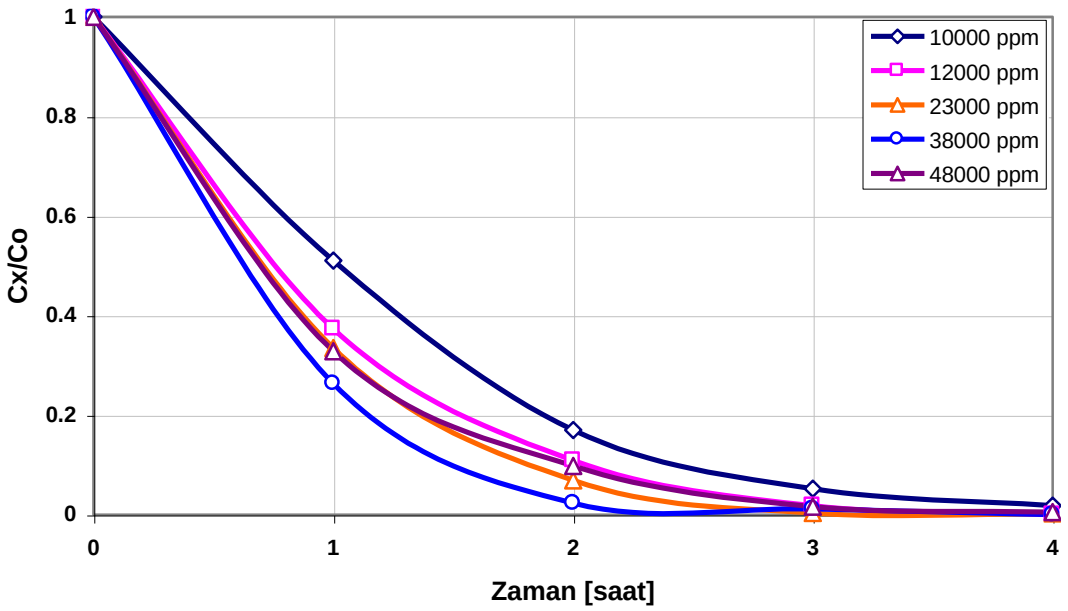
Şekil 6.3 de verilen grafik incelendiğinde ilk bir saatlik süre içinde başlangıç konsantrasyonlarının 2/3 oranında azaldığı ve bu değerin 38000 ppm lik çözelti ile yapılan deneyde daha iyi bir sonuçla başlangıç konsantrasyonunun 3/4 seviyesine ulaştığı görülmektedir. Bu süre sonunda çözeltide kalan gümüş iyonu konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonu ile aynı sıralamayı takip etmiş ve ilk saat içerisinde hayli hızlı gerçekleşen sementasyon sonraki saatlerde yavaşlamıştır. Bu durum Tablo 6.1 de verilen her bir konsantrasyon için, her bir saat aralığında gerçekleşen % reaksiyon hızları hesaplarından da kolayca görülebilmektedir.

Tablo 6.1: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleşen sementasyon deneylerinde % reaksiyon hızlarındaki değişimlerin tablosu.

Konsantrasyon g/l	Saat aralıklarında gerçekleşen reaksiyon oranı [%]				%Toplam Verim
	1.Saat	2.Saat	3.Saat	4.Saat	
10000	49,00	34,00	11,80	3,40	98,20
12,000	62,71	28,96	6,55	1,76	99,98
23,000	66,52	24,13	9,06	0,11	99,82
38,000	73,68	24,03	1,11	1,17	99,99
48,000	67,19	23,01	8,17	1,15	99,52

Tablo 6.1 incelendiğinde tüm deneyler için ortak özellik olarak reaksiyon gerçekleşme oranının ilk saat içerisinde hayli yüksek olduğu ve artan başlangıç

konsantrasyonuna paralel olarak oranın arttığı şeklindedir. Benzer sonuç Şekil 6.5 te verilen başlangıç konsantrasyonunun sementasyon oranına etkisi grafiği (Cx/Co) incelendiğinde de görülmektedir.



Şekil 6.5: Başlangıç konsantrasyonunun sementasyona etkisi Cx/Co Grafiği [pH= 2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti, 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma, 180 d/d, T=25°C].

Genel yaklaşım olarak başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak sementasyon reaksiyonunun ilerlemesi genel bir trend izlemekte ve başlangıç konsantrasyonunun yüksekliği ile doğru orantılı olarak daha yüksek oranda gerçekleşmektedir. Bunun nedeni artan konsantrasyon ile sement bakır yüzeyine ulaşan Ag^{+} iyon sayısındaki artış ve dolayısı ile reaksiyon gerçekleşme oranının yükselmesidir. Ayrıca sement gümüş miktarı artıkça artan yüzey alanına paralel olarak artan katodik bölgeler de sementsayon hızını bir miktar artırmaktadır [23]. Bilindiği gibi bir sementasyon sisteminde reaksiyon birinci adımda çözeltinin kütle (iyon) transferi ile kontrol edilir ve 3 ana etkene bağlıdır. Bunlar;

a- Konsantrasyon gradyantının sonucu oluşan difüzyon,

b- Hücre potansiyeline bağlı olarak oluşan elektriksel göç,

c- Konveksiyon [22,24].

Şekil 6.3, 6.4 ve 6.5 de gösterilmiş olunan grafikler bu bağlamda Tablo 6.1 ile beraber ele alındığında öncelikle reaksiyon ara yüzeyine (semantatör-çözelti) ulaşan

iyon sayısı, artan konsantrasyonla arttığından, yani konsantrasyon gradyentine bağlı kütle transferi hızlandığı için başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak sementasyon gerçekleşme oranı yüksek olmaktadır. Diğer taraftan ilk 1 saat içinde başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak denklem 3.4 te verilmiş olan Nernst denklemi uyarınca oluşan hücre potansiyel farkı da arttığından sementasyon gerçekleşme oranı yükselmektedir.

$$E = E^{o} + \frac{R.T}{n.F}.Ln.a_{m} \qquad (3.4)$$

Ancak 1 - 2. saatler arasında ve daha sonraki saat aralıklarında saat başlangıçları sanki yeni başlangıç konsantrasyonuymuş gibi değerlendirildiğinde sementasyon gerçekleşme hızının yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. Her ne kadar saat başlangıç değerlerinde konsantrasyonlar arasında farklılık varsa da, muhtemelen ilk 1 saat sonunda bakır kürecikler etrafında oluşan sement gümüş tabakasının dentritik yapısı nedeniyle ortaya çıkan çok büyük yüzey alanı kütle transferlerinin bu sement tabakaya etkisiyle oluşan hidrodinamik koşullara bağlı olmasına ve prosesin başlangıcında sözkonusu olmayan ancak sonradan ortaya çıkan dışarıya doğru ve yanal büyümelere bağlı olarak poroz yapı gelişimi etkisinde kalarak sementasyonun dördüncü bir etkin mekanizma tarafından kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu etkinin pratik uygulamalar açısından anlamı ise etkin ve hızlı bir sementasyon reaksiyonu istenen durumlarda sementatör bakır üzerinde oluşan sement tabakasının etkin karıştırma ile parçalanması gerekliliğidir. Bu etki S. Ertürk [33] tarafından benzer çözeltiler (40 g/l Ag^{+}, pH=2, 25°C) kullanılarak vibrasyonlu sistemlerde çalışılmış ve 90 dakika sonunda %99.97 kalitesinde sement gümüş üretimi ve %98.35 sementasyon verimi gerçekleştirilmiştir. Uygulamada tercih edilecek diğer bir yöntem ise etkin karıştırma yerine tam tersi mantıkla hareket ederek durgun sistemlerle ancak bu kez düşük konsantrasyonlu çözelti ile çalışılmasıdır. Bu durumda sementasyon süresi 8 – 10 saate çıkmakta ancak oluşan tane boyutu büyümekte ve yıkanması kolaylaşmakta ve dolayısı ile de elde edilen safiyet % 99,99 kalitesinde olmaktadır.

Benzer sonuçlara sementasyon kinetiklerini sülfatlı ortamda bakır döner disk üzerine gümüş sementasyonu ile inceleyen Sulka ve Jaskula nın [31] araştırmalarında da

ulaşılmıştır. Bu araştırmacılar yaptıkları çalışmayı iki farklı gümüş konsantrasyonunda gerçekleştirmiş (20-100 ppm) ve her iki başlangıç konsantrasyonunun yarılanması için geçen sürenin eşit olduğunu ve düşük konsantrasyonda sementasyonun oldukça yavaşladığını tespit etmişlerdir. 100 ppm ile yapılan deneyde 20 ppm konsantrasyonuna gelinceye kadar geçen süre 30 dakika olmasına karşın bu noktadan reaksiyonun bitim noktasına yaklaşıncaya kadar geçen sürenin yaklaşık olarak aynı olduğu tespit edilmiştir. Yani başlangıç konsantrasyonunun ilk 4/5 lik kısmı ile son 1/5 kısmı hemen hemen aynı sürede tamamlanmaktadır. 20 mg/l ile başlanan deney de ise 4 mg/l değerine gelinceye kadar 60 dakika geçmesi gerekmiştir.

Deneysel olarak tespit edilmiş olan veriler, S. Ertürk [33], Sulka ve Jaskula nın [31] bulguları ve endüstriyel uygulamalardan elde edilebilen bilgiler ile tam olarak örtüşmektedir.

Diğer taraftan yine Holger Kunz [34] HNO_3 lü çözeltilerden çinko ile gümüş sementasyonunda oluşan sement gümüşün morfolojisi ve fraktal goemetrik dağılımı esaslı çalışmasında azalan çözelti başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak sement kollarının uzamasının yavaşladığını tespit etmiştir. Benzer bulgular yaptığımız çalışmada da tespit edilmiştir.

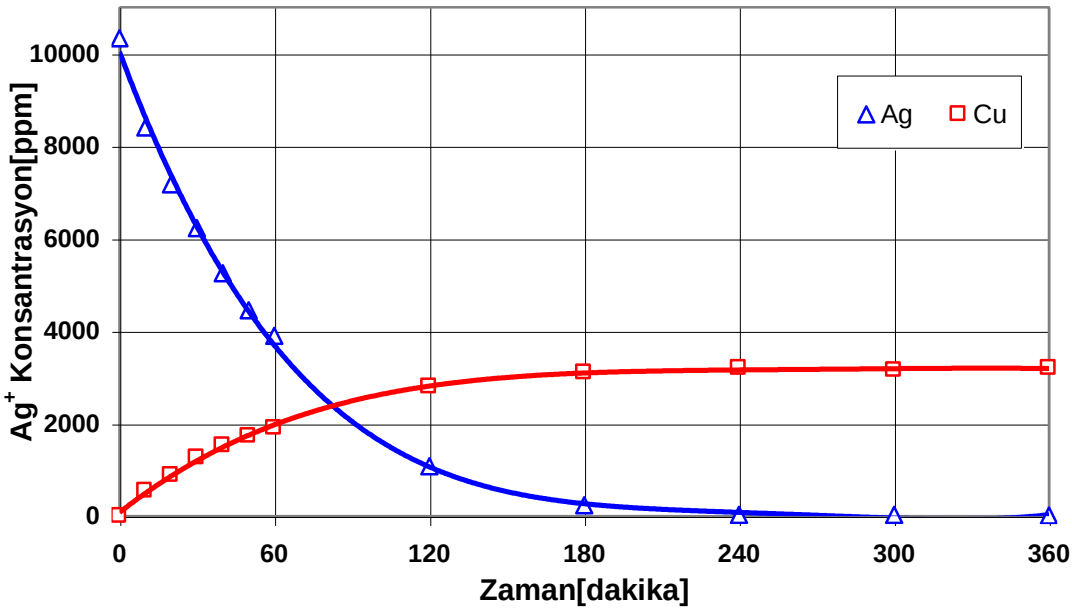
6.3. Sementasyon Süresi Deney Sonuçları

Gümüş sementasyonunda sürenin kısaltılabilmesi endüstriyel olarak hem müşteri memnuniyeti hem de işletmenin ekonomikliği açısından önemlidir. Zaman ile gümüş konsantrasyonundaki değişimi daha iyi görebilmek maksadıyla yapılan deneylerin sonuçları Şekil 6.6 da verilmektedir.

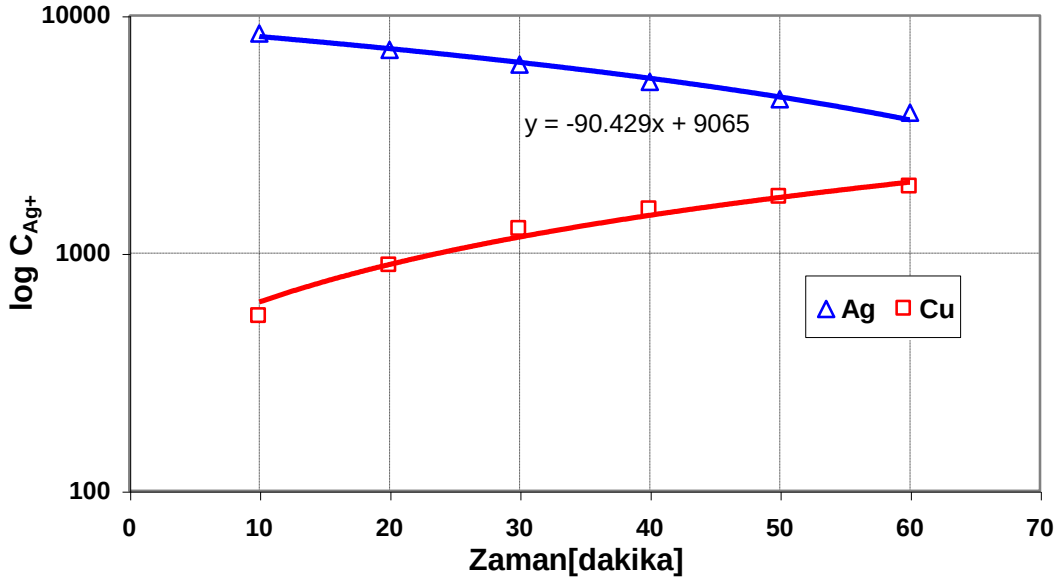
6 saat olarak gerçekleştirilen bu deneyde gümüş konsantrasyonu 1. saatte 10000 ppm den 3900ppm e, 2. saatte 1075 ppm e, 3. saatte 235ppm e ve 4 saatte 26.5 ppm e gerilemiştir. 5. ve 6. saatlerde ise Ag^+ konsantrasyonları sırasıyla 25 ve 11 ppm olarak ölçülmüştür.

Şekil 6.6 da verilen ilk saat içindeki çözeltide bulunan gümüş ve bakır iyon konsantrasyonuki değişim logaritmik olarak incelendiğinde(Şekil 6.7) değişimin yarı

logaritmik eksende y= -90,429x + 9065 denklemi uyarınca doğrusal olarak gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 6.6: Ag^+ konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği. [pH=2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti(10330ppm Ag^+), 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma,180 d/d, T=25ºC]



Şekil 6.7: $\log C_{Ag^+}$ konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği [pH=2, stokyometrik oran x2.5 Cu, 200 ml çözelti(10000 ppm Ag^+), 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma,180 d/d, T=25ºC]

Yapılan incelemelerde sementasyon hızının ve sement gümüş morfolojisinin sementasyon süresi içerisinde gözle görülür şekilde farklılıklar gösterdiği tespit

edilmiştir. Sementasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi temel olarak ele alınırsa öncelikle sementasyon reaksiyonu başladığında sementatör bakır yüzeyinde aşağıda verilen reaksiyon gerçekleşmektedir.

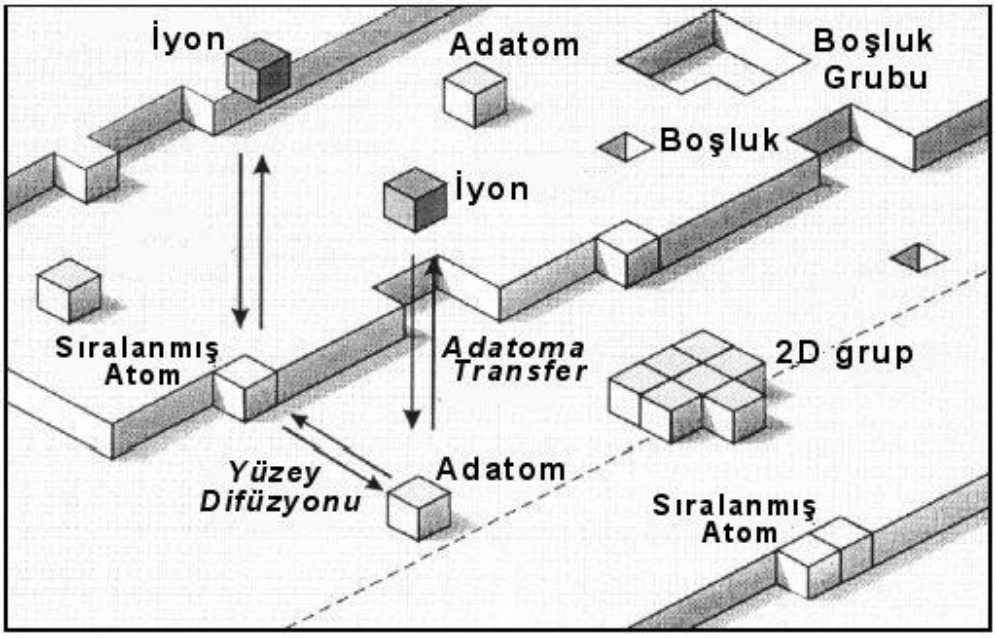
$$2Ag^{+} + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+} \qquad (6.1)$$

Ancak sement gümüş belirli bir kalınlığa ulaştıktan sonra sementasyon reaksiyonu difüzyon kontrollü hale gelmektedir. Sement/difüzyon tabakası arayüzeyinde aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca elektron transferi ve dolayısı ile sementasyon gerçekleşmektedir.

$$2Ag^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2\,Ag^{o} \qquad (6.2)$$

$$Cu^{o} \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-} \qquad (6.3)$$

Reaksiyon 6.2 ve 6.3 incelendiğinde bu elektrokimyasal reaksiyon serisi sonucunda oluşan sement gümüşün indirekt yoldan oluştuğu ve büyümenin sement gümüşün en uç bölgesinde gerçekleştiği aşikardır.

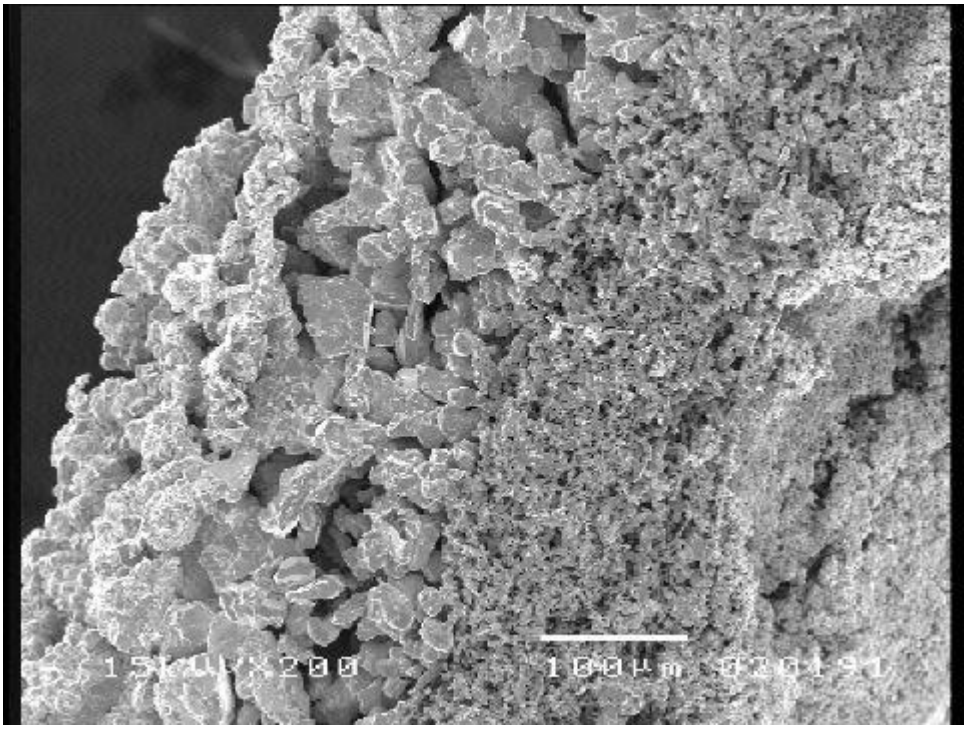


Şekil 6.8: Sementasyonda elektron transfer kademeleri [34].

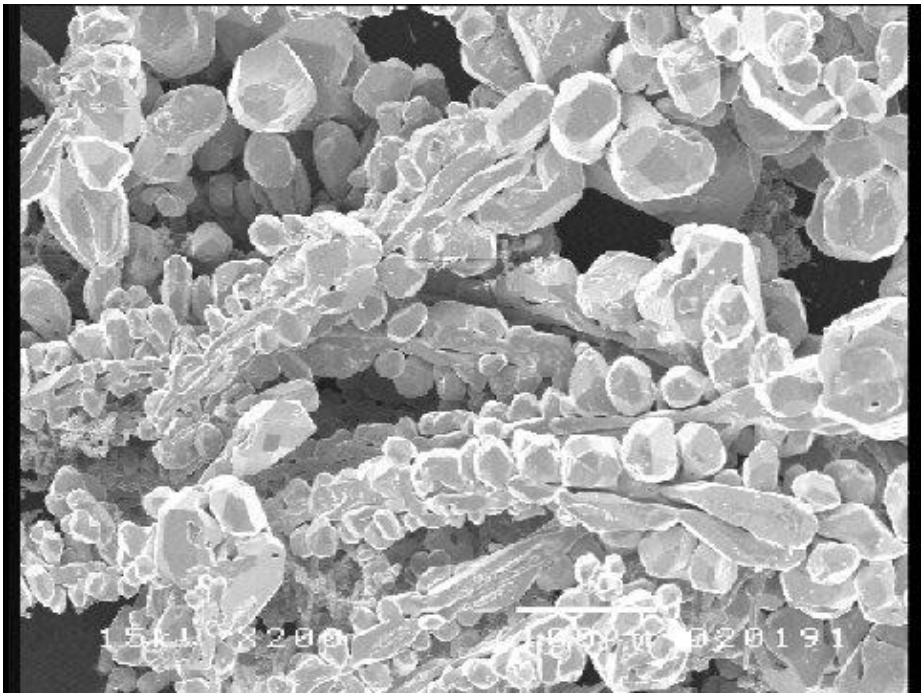
Şekil 6.8 da bir sementasyon esnasında elektron transfer kademeleri ve oluşan sementin metalik halde kristalizasyon adımları gösterilmektedir. Şekil 6.8 ile teorik kısımda ele alınmış olan ve sementasyonun şematik gösterimi beraberce ele

alındığında (Şekil 3.4) sementasyon reaksiyonun ilerlemesine bağlı olarak başlangıçta ve belirli bir süre sonra oluşan fazların homojenlik gösteremeyeceği aralarında belirgin farklıkların oluşması gerektiği açıktır. Nitekim Şekil 6.9 da bakır kürecik üzerinde oluşmuş sement gümüş tabakasının kesit görüntüsü incelendiğinde sementasyonun ilk gerçekleştiği bölgelerde küçük ve düzensiz şekilli tane yapısı hakimken, ilerleyen sementasyon süresine ve bu esnada gittikçe kalınlaşan sement gümüş tabakası nedeniyle ortaya çıkan difüzyon nedeniyle reaksiyon hızının azalmasına paralel olarak azalmakta olan elektron ve özellikle iyon transferi sonucu birincil sement gümüş tabakası üzerinde daha iri tane yapılı ikincil sement tabakası büyümeye başlamaktadır. RM Morison ve arkadaşları da [27] klorlu çözeltilerde gümüş sementasyonu çalışırken bakır üzerinde ilk aşamada ince, yapışkan ve kompakt sonraki aşamada ise poroz ve kaba bir taneleşmenin olduğundan söz etmektedirler.

Şekil 6.10 da ise karıştırmasız ortamda bakır levha üzerinde sement gümüşün büyümesinin gözlemlenmesi amacıyla yapılan deneyden alınan, bakır üzerinde oluşmuş ikincil sement gümüş tabakasından bir görünüm verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, azalan sementasyon hızına bağlı olarak gümüş dendrit kolları üzerinde köşeli küçük ve belirgin kenarlı sement gümüş taneler oluşmaktadır.



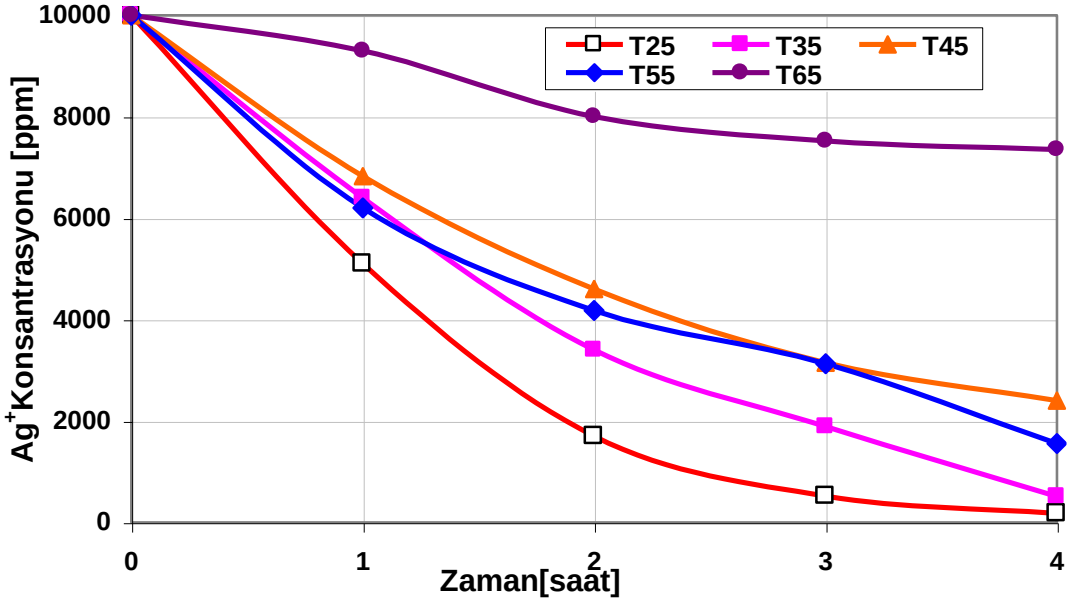
Şekil 6.9: Bakır granüllerin üzerinde oluşan semet gümüş tabakası [200X].



Şekil 6.10: İkincil sement gümüşün dendrit kollar üzerinde oluşumu[200X].

6.4. Değişken Sıcaklık Deneyi Sonuçları

Sıcaklık deneyleri 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de grafikler halinde verilmiştir.



Şekil 6.11: Farklı sıcaklıklarda zamanla Ag^+ konsantrasyonundaki değişim [pH=2, stokyometrik x2.5 Cu, 200 ml (10000ppm) $AgNO_3$ çözeltisi, 6 kanatlı uskur, üstten karıştırma].

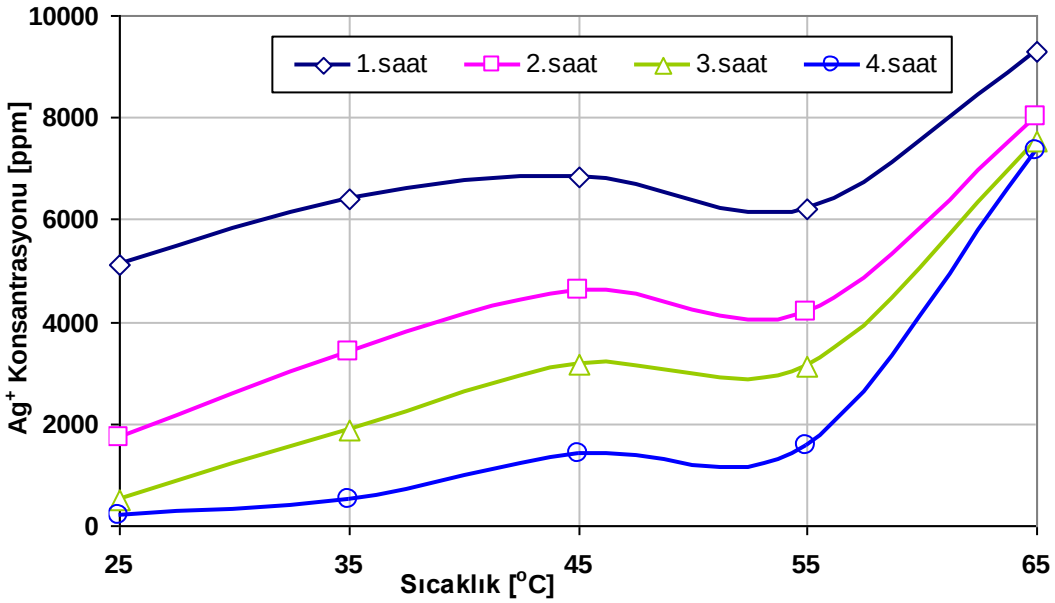
Şekil 6.11 de farklı sıcaklık koşullarında elde edilen sementasyon veriminde genel trend olarak sıcaklığa direkt bir bağımlılık yok gibi görünürken sonuçlar genelleştirildiğinde artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak çözeltide kalan gümüş iyon konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Bu sonuç her ne kadar sanki artan sıcaklıkla sementasyon hızı azalıyor gibi bir izlenim oluşmasına neden olsa da deneyler esnasında yapılan gözlemlerde artan sıcaklığa bağlı olarak sementasyon reaksiyonun hızlandığı ancak artan sıcaklık ile oluşan sement gümüşün karakterinde değişim meydana geldiği takip edilmiştir. Artan çözelti sıcaklığı ile bakır granüller üzerinde oluşan sement gümüş daha kompakt olmakta ve dolayısı ile bakır tanelerin üzerini daha sıkı sarmaktadır. Diğer taraftan sement gümüş tabakasının bu yapışkan özellik kazanmasına bağlı olarak farklı granüller gerek birbirlerine gerek ise beher tabanına yapışarak çözelti içinde hareketsiz kalmaktadırlar. Bunun sonucunda azalan konveksiyon ve dolayısı ile artan difüzyon tabakasına bağlı olarak bir de sement tabakanın kompaktlaşma etkisi eklenince sementasyon hızı azalmaktadır. Yapışma etkisine bağlı olarak örneğin 65°C de yapılan tekrar deneylerinde 4 saat sonunda çözeltide kalan Ag^{+} iyon konsantrasyonu 7350 mg/l civarında görünürken aynı deney koşullarında taneler üzerinde oluşan tabakanın dağılması sağlandığında nihai konsantrasyon 25 mg/l seviyelerine düşmektedir. Tablo 6.2 de farklı sıcaklıklarda %reaksiyon hızlarındaki değişimler verilmiştir.

Tablo 6.2: Farklı sıcaklıklardaki sementasyon deneylerinde % reaksiyon hızlarındaki değişimler.

Sıcaklık (^{o}C)	**% Reaksiyon Hızı**				**%Toplam Verim**
	1saat	**2saat**	**3saat**	**4saat**	
25	49	34	11,8	3,4	98,2
35	36	30	15,1	13,8	94,9
45	31,75	22,25	14,5	7,5	76
55	38	20,2	10,5	15,73	84,43
65	7	13	4,75	1,75	26,5

Tablo 6.2 incelendiğinde deney süreleri arasındaki sementasyon hızları açısından en yüksek verimin 25°C de ve ilk saatte elde edildiği ikinci yüksek verimin ise 35 ve 55 ^{o}C lerde olduğu görülmektedir. Yani artan sıcaklıkla ilk saat içinde sementasyon hızı en yüksek değerlere sahiptir. Sementasyon süresince saat aralarında gerçekleşen oran dikkate alındığında ise 1 - 2. saaat aralığında 25 – 35 ^{o}C sıcaklıklarında sementasyon verimi artarken 45 – 65 arasında bu artış görülmemektedir. 2-3. saatleri aralığında ise sementasyon gerçekleşme hızı tüm sıcaklıklar için % 12,5 ±2,6 oranına sahiptir. Bu

deneylere ait SEM fotografları incelendiğinde oluşan gümüş tabakasının diğer deney serileri ile benzerlik gösterdiği yani oluşan sement gümüş tabakasının ilk katmanlarının ince taneli ve az boşluklu küçük boyutlu Ag partiküllerinden oluştuğu görülmektedir. İlk dakikalardaki bu yüksek hız neticesinde semente olan gümüş atomları büyümek için yeterli zaman bulamamış neticesinde oldukça küçük taneli olarak oluşmuş ve bu partiküller karıştırmanın ve sıcaklığın etkisiyle Cu granüller üzerinde sıkı bir Ag tabakası oluşturmuşlardır. Esasında diğer tüm deney serilerinde bu tabaka mevcut olmuştur, fakat sıcaklık serisindeki tabaka daha küçük partiküllerden oluştuğu için daha yapışkan ve sık dizilimli yani az poroz yapıda gelişmiş ve sementasyonun ilk dakikalarında sistemi difüzyona çok fazla bağımlı hale getirmiştir. Noiser ve Sallam [35] da yayınladıkları makalede sıcaklık artışı ile beraber sement yapısının ince taneli ve kompakt yapıda geliştiğini söylemektedirler.



Şekil 6.12: Sıcaklık- Konsantrasyon değişim grafiği

Şekil 6.12 incelendiğinde 25°C de yapılan deneyden dört saatlik süre sonucunda konsantrasyon 10000 ppm den 180 ppm değerine gerilediği, 35°C de son konsantrasyonun 510 ppm, 45°C de 2400 ppm ve 55°C de 1557 ppm değerlerine yükseldiği görülmektedir. Sıcaklık deneyleri içerisinde en olumsuz sonucu 65°C de yapılan deney vermiş, son konsantrasyon dört saatlik süre sonunda ancak 7350 ppm değerine kadar inebilmiştir. Bu seride grafik olarak verilen deneyler en az 2 tekrarlı olmalarına rağmen yukarıda açıklanan yapışma koşullarına bağlı olarak tekrarlı deney sonucu verilerinin elde edilmesi mümkün olmamıştır. Şekil 6.13 de başlangıç

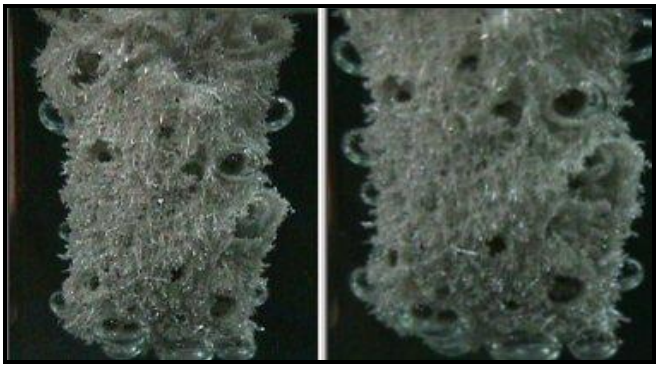
granülleri, sementasyon esnasında yüksek sıcaklıkta oluşan kompakt tabaka ve bu tabakanın kırılması ile elde edilen bakır granül ve sement gümüşü gösteren fotoğraf verilmiştir.

Şekil 6.13 de verilen fotografta kırılan tanelerin üzerindeki sement bakır ile bakır granül arasındaki etkileşim dikkate alındığında bakır granül ile sement tabaka arasında tam bir yapışma olmadığı, arada bariz bir boşluk bulunduğu ve bu yapıyı örneklemek gerekirse yapının kabuklu fındık benzeri bir oluşum ile meydana geldiği açıkça görülmektedir.

Şekil 6.13: Bakır granüller etrafında oluşan sement gümüş tabakası.

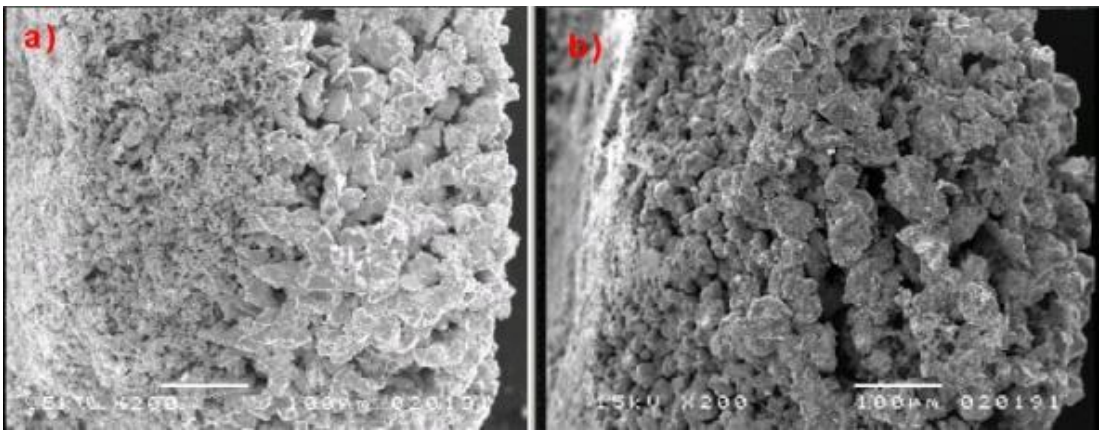
Bu boşluk muhtemelen bakır granülün karıştırma etkisiyle kendi ekseninde dönerek hareket etmesine ve buna bağlı olarak sement gümüşü beher yüzeyi ve kendi ağırlığı arasında sıkıştırması sonucu büyütmesiyle oluşmaktadır. Bu doğal süreç esnasında oluşan sement henüz geçirgenliğini kaybetmediğinden dolayı asit içeri difüze olmakta ve muhtemelen bakır ile tepkimeye girmektedir. Ancak belirli bir süre sonra sement gümüş tabakası yeterli kalınlığa ulaştığında ise reaksiyon yüzeyinde artan sıcaklıkla artan suyun buharlaşma eğilimine bağlı olarak gaz habbecikleri oluşmakta ve bu habbecikler içerde sıkışarak hapis kalmakta ve dolayısı ile bakır granül ile çözelti temasını engellemektedirler. Yani sementasyon için gerekli olan aktif yüzey alanı sadece tabanda sement gümüş ile bakır granülün birbirine temas ettiği alan ile sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle de sementasyon verimi artan sıcaklıkla tamamen durmamakta ancak önemli oranda azalmaktadır. Sonuç olarak, gerçekte azalan sementasyon hızı değil, bakır granül ile çözelti temasının kesilmesine bağlı olarak reaksiyonun yavaşlamasıdır.

Bakır granüller kullanılarak yapılan deneylerdeki gözlemlere dayanılarak yapılan bu yaklaşımı teyit amaçlı olarak bakır plakaların çözelti içine asılması ile aynı deneyler eşit koşullarda tekrarlanmıştır. Plaka kullanılarak çözeltinin karıştırılmaması ile bakır plakalar üzerinde oluşan sement gümüşün mekanik etkilerle sıkışmasına olanak tanınmamıştır. Gerçekleştirilen bu seri deneylerde gözlenen gaz çıkışlarına ait fotoğraflar Şekil 6.14 de verilmiştir.



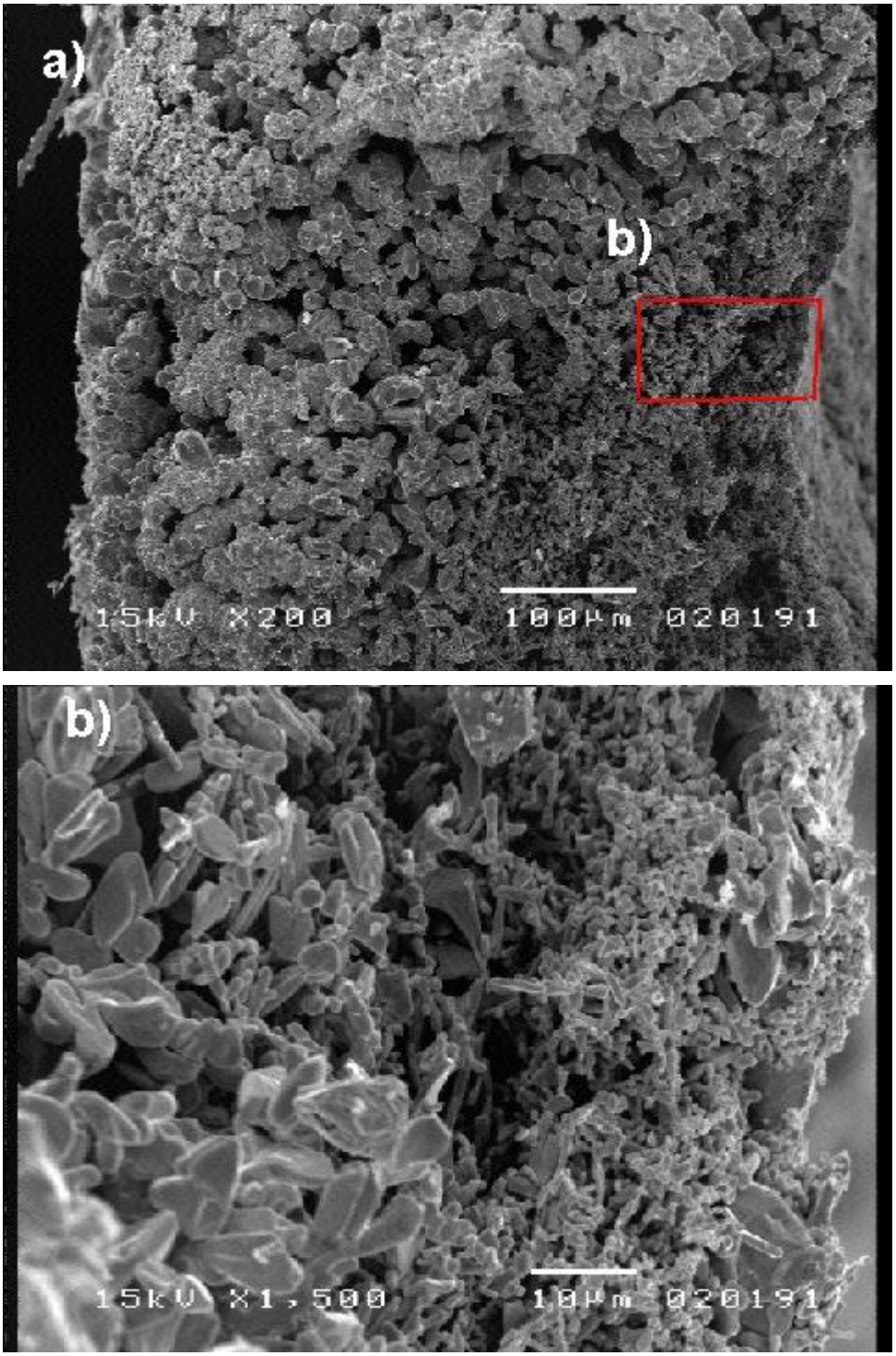
Şekil 6.14: Karıştırmasız ortamda meydana gelen gaz çıkışı.

Şekil 6.14 de artan sıcaklığa bağlı olarak sementin aktif yüzey alanı büyümekte (oluşan sement tanelerin boyutu küçülmekte) ve dolayısı ile gaz çıkışına olan aktifleştirici etkileri hızlanmaktadır. Standart bakır granüllerle yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara bu açıdan bakıldığında artan sıcaklık sonucu artan gaz çıkışı nedeniyle, bakır granülün çözelti ile teması daha kısa sürede kesilmekte ve dolayısı ile artan sıcaklıkla elde edilen sementasyon hızı düşük görünmektedir. Şekil 6.15 da 65 ve 25°C lerde granül kullanılarak yapılan deneylerde sement gümüşün partikül boyutlarındaki farklılık SEM fotoğrafları ile verilmiştir.



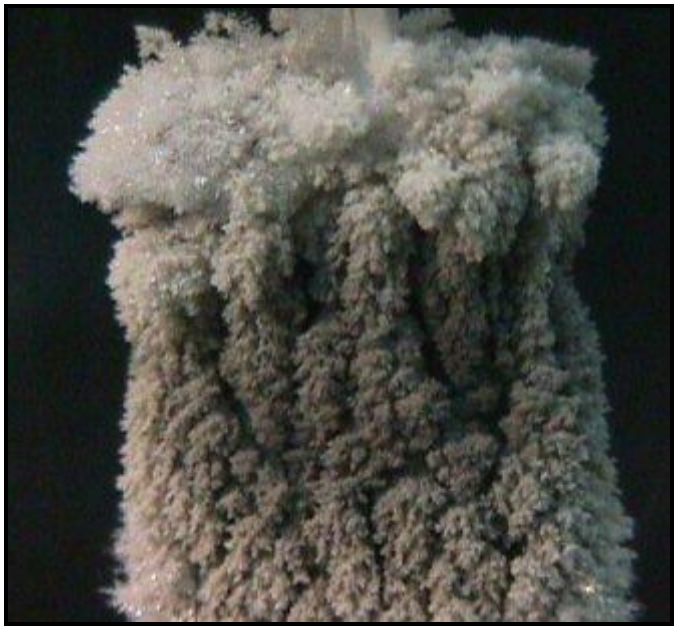
Şekil 6.15: a) 65°C, b) 25°C de farklı tane boyutundaki sement Ag [pH=2, Ag^{+} kons.=10000 ppm, 180 d/d, 6 kanatlı pervane]

Bunun yanı sıra sementasyonunun ilerleme zamanına bağlı olarak oluşan tabakada 3 farklı morfolojiye ait bölgelerin bulunduğu da SEM çalışmaları sırasında gözlenmiştir (Şekil 6.16).



Şekil 6.16: Farklı morfolojide gelişen sement gümüş a)x200 b)x1500 işaretli alan [pH=2, Ag^+ kons.=10000 ppm, karıştırma hızı 180 d/d, 6 kanatlı pervane].

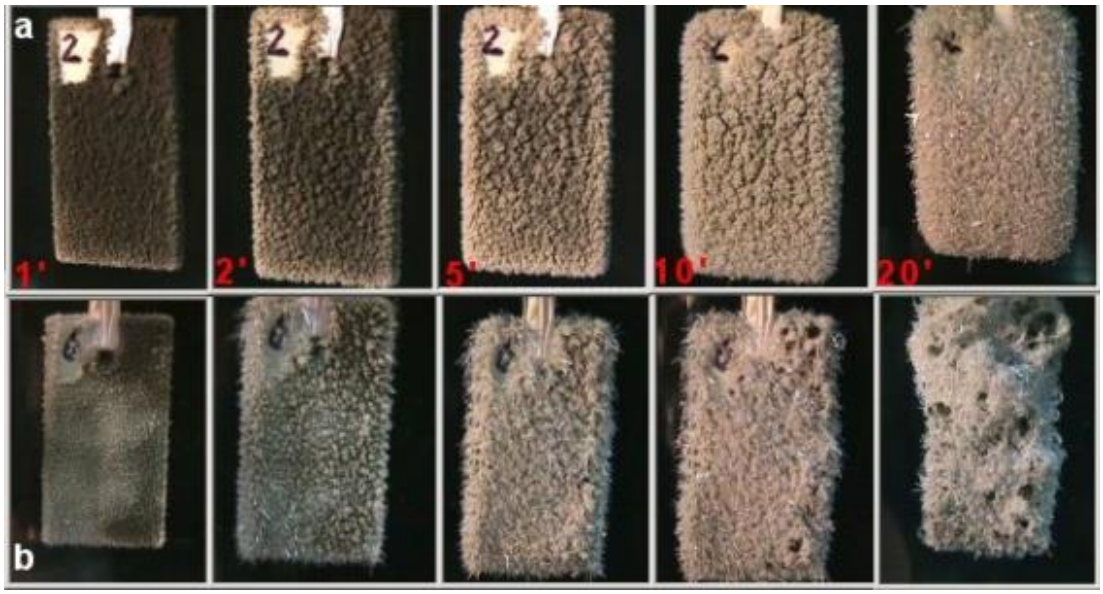
Birinci tabaka ilk sementasyon anında gerçekleşen bakır ile temas halinde bulunan ince geçiş zonu olarakta tanımlanabilecek tabaka, ikinci olarak ince taneli ve sık yapılı bölge, birinci üzerinde büyüyen ve belirgin tane şekline sahip olmayan birinciye nazaran daha poroz üçüncüye nazaran ise daha kompakt tabaka, üçüncü olarak ise dentritik kollara sahip büyük ve daha gözenekli tabakadır. Son tabaka ise sement tabakanın kompaktlaşmasından sonra ve aynı zamanda çözeltide azalan gümüş iyon konsantrasyonu koşullarında büyüyen, iyi yapışma özelliği göstermeyen bir tabaka olup maalesef tutunma özelliği çok kötü olduğundan dolayı deneyler esnasında oluşumu kolaylıkla gözlemleniyor olmasına rağmen SEM fotograflarıyla tespit edilememiş tabakadır. Bu tabakanın varlığı Şekil 6.17 de plaka bakır üzerinde beyaz karımsı olarak kolaylıkla görülebilmektedir.



Şekil 6.17: Zamana ve konsantrasyona bağlı olarak oluşan dördüncü tabaka [pH=2, 10000 ppm Ag^+ çözeltisi, T=25°C, karıştırmasız].

Literatürde gümüşün bakır üzerine sementasyonunu inceleyen çalışmalarda; sülfatlı ortamda bakır döner disk çalışan Sulka ve Juskula [31] ve nitrik asit ortamında bakır döner diskle deneyler yapan Glicksman ve arkadaşları [26] artan sıcaklıklarla sementasyonun arttığını belirlemişlerdir. Difüzyon kontrollü, farklı sementasyon sistemlerinde yapılan çalışmalar sonucunda da [36] sıcaklık artışı ile sementasyon verimin arttığı rapor edilmektedir. Bu çalışmada, düşük konsantrasyonlarda sement gümüş tabakasından kaynaklanan herhangi bir engelleme tespit edilmemiştir.

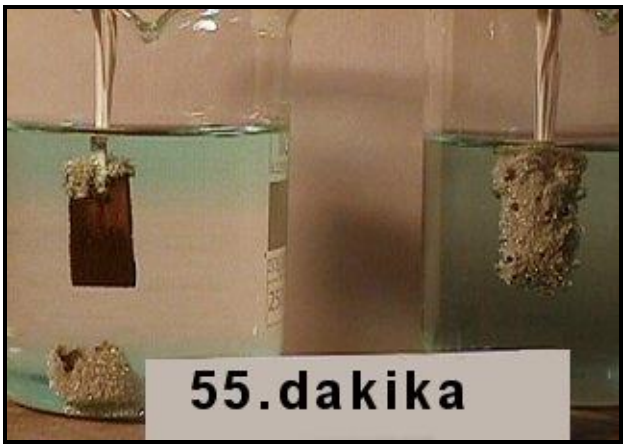
Sıcaklığın gümüş sementasyonu üzerine etkilerini daha açık olarak tartışabilmek ve deneyler esnasında yapılan gözlemleri aktarabilmek amacıyla durgun çözelti ortamında bakır levhalar kullanılarak 25 ve 65°C lerde diğer tüm koşullar granüllerle yapılanlarla aynı tutulmak koşulu ile deneyler yapılmış ve deneyler sırasında reaksiyonun ilerleyişi Şekil 6.18 de verilmiştir. 25°C de yapılan deneyde sementasyon yavaş bir hızda gelişim göstermiş, aynı anda sementasyona başlanan 65°C deneyinde ise sementasyon raksiyonu 25°C de yapılan deneye göre gözle görülür bir şekilde daha hızlı gerçekleşmiştir.



Şekil 6.18: Durgun çözeltide bakır levhalar üzerine biriken sement gümüşün 1.,2.,5.,10. ve 20.dakikalardaki fotografları, a)25°C, b) 65°C de.

Yalnızca sıcaklık değerleri farklı olan (25-65°C) bu deneylerde başlangıç konsantrasyonu yine 10000 ppm olmuş ve kullanılan bakır sementatör levhalarında yüzey alanı birbirleri ile aynı olup 7-8 cm^{2} lik önceki deneylerde kullanılan yüzey alanına yaklaşık eşit olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözelti pH değeri 2 olurken herhangi bir karıştırma işlemi yapılmamıştır. Bu deneylerin 2 saatlik süre sonunda son gümüş konsantrasyonları: 25°C de yapılan deney 3325 ppm ve 65°C de yapılan deney ise 2050 ppm'dir. Bu sonuçlar 65°C de yapılan deneyde sementasyon reaksiyonunun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir, fakat deneylerin 55. dakikasında 25°C de yapılan deneyde bakır levha üzerine biriken sement gümüş dışardan hiç bir etki olmaksızın kendi ağırlığı neticesinde levha üzerinden koparak ayrılmıştır (Şekil 6.19). Aynı durum 65°C de yapılan deneyde gözlenememiş yani sement gümüş deney sonuna kadar gaz çıkışı ile defalarca hareket etmesine rağmen

bakır levha üzerinden ayrılmamış/düşmemiştir. Bu durum 65ºC'de yapılan deneyde hızlı gerçekleşen reaksiyon neticesinde oluşan küçük boyutlu gümüş partiküllerinin bakır levha üzerine ve birbirlerine çok iyi tutunduklarının bir işareti olarak yorumlanmıştır.



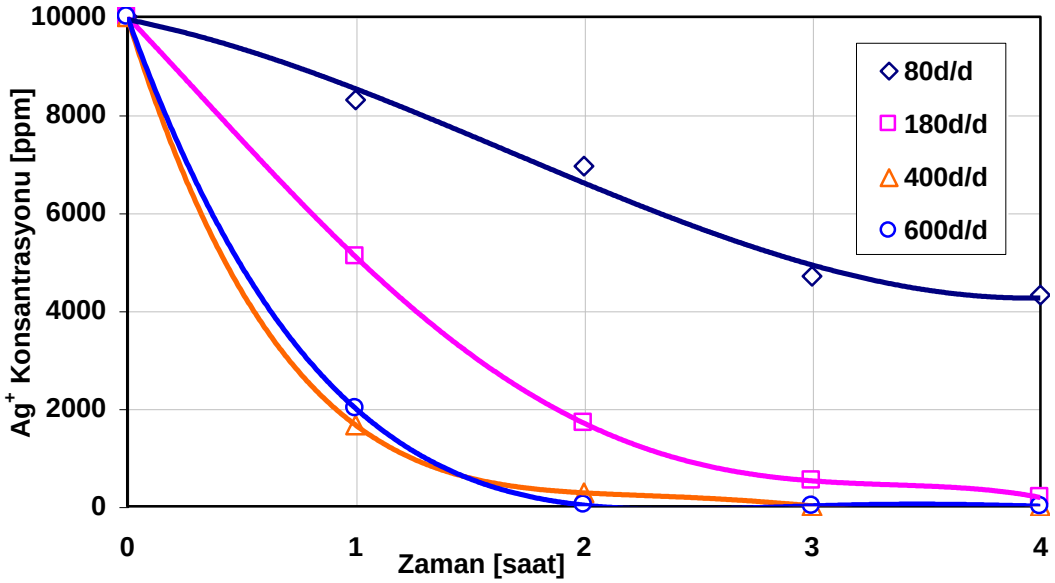
Şekil 6.19: 25ºC de gümüşün bakır lavha üzerinden 55. dakikada ayrılması.

Sıcaklıkla ilgili yapılan deneysel çalışmaların sonucunda sıcaklığın reaksiyon hızını arttırdığı ancak bu artışla beraber ince yapılı sement oluşumu ve bu tabakanın mekanik etkilerle kompaktlaşmasına bağlı olarak sementasyonun yavaşladığı hatta kilitlenme noktasına geldiği tespit edilmiştir. Endüstriyel sementasyon uygulamalarında oluşan ince sement tabakanın sementatör üzerinden uzaklaştırılmasına yönelik önlemler (örneğin ultrasonik veya mekanik titreşim) alınarak yüksek sıcaklıklarda çalışılabilinir.

6.5. Karıştırma Hızı ve Karıştırma Türü Deney Sonuçları

Difüzyon kontrollü reaksiyonların tipik özelliklerinden biri de karıştırma hızına kuvvetli biçimde bağlı olmalarıdır [21]. Bu sebeple difüzyon kontrollü olan iyon-metal sementasyon çifti için karıştırma hızı deneyleri dört farklı hızda (80,180,400,600 d/d) gerçekleştirilerek sonuçlar Şekil 6.20 de grafik üzerine taşınmıştır. Grafik incelendiğinde 80 d/d lık karıştırma hızında Ag^+ konsantrasyonu dört saatin sonunda 10000ppm den 4312 ppm e, 180 d/d. hızında 180 ppm e, 400 d/d. hızında 2,92 ppm e ve 600 d/d hızında 1,85 ppm seviyelerine kadar gerilemiştir. İkinci saatteki Ag^+ konsantrasyon değerleri karşılaştırıldığında 80d/d hızında 6950 ppm, 180 d/d hızında 1700 ppm, 400 d/d hızında 275 ppm, 600 d/d hızında 24,7 ppm değerine gelmiştir. Bu sonuçlar ışığında artan karıştırma hızlarına paralel olarak Ag^+

konsantrasyonu hızla düştüğü aşikardır. Elde edilen bu sonuçlar sementasyon kinetikleri üzerine yapılan literatürle de örtüşmektedir [26,31,36,37].



Şekil 6.20: Farklı karıştırma hızlarında konsantrasyonun değişimi [pH= 2, Ag^+ kons. 10000 ppm, stokyometrik oran x2,5 bakır miktarı].

Ancak burada önemle dikkat edilmesi gereken nokta, karıştırma hızının artırılması ile gümüş sementasyonunda sadece difüzyon tabakasının incelmesinden dolayı etki ortaya çıkmamakta tam aksine gerçek etki artan karıştırma hızına bağlı olarak granüllerin sürekli hareketi ve granüller üzerinde oluşan tabakaların kırılması sağlandığından dolayı ortaya çıkmaktadır. Bakır granüller üzerinde oluşan kompakt sement tabakasının, sementasyon verimine olan etkisi sıcaklığın sementasyon verimine etkisi başlığında ayrıntılı olarak işlendiğinden bu kısımda tekrar ele alınmamıştır. Karıştırma hızının %reaksiyon hızına etkisi Tablo 6.3 den görülebilir.

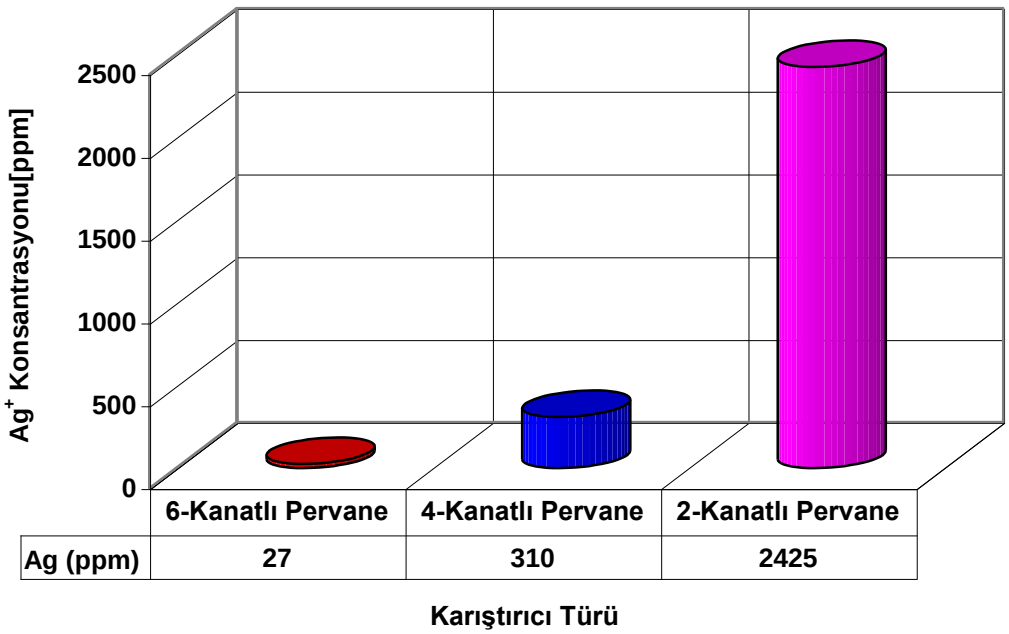
Tablo 6.3: Farklı karıştırma hızlarında % reaksiyon hızlarındaki değişimler.

Karıştırma Hızı (d/d)	% Reaksiyon Hızı				%Toplam Verim
	1saat	2saat	3saat	4saat	
80	17	13,50	22,50	3,88	56,88
180	55,25	24,75	17,86	2,12	99,98
400	83,40	13,85	2,66	0,06	99,97
600	80	19,75	0,16	0,07	99,98

Tablo incelendiğinde ilk saatlerdeki % reaksiyon hızlarının diğer saatlere göre yüksek olduğu ve zamanla düştüğü görülmektedir. Tablo ve grafikten ortak olarak çıkarılabilecek bir diğer sonuç ise yüksek karıştırma hızlarında örneğin 2 saatlik süre sonunda 400 d/d da %97.25, 600 d/d da ise %99.75 lik reaksiyonun gerçekleşme

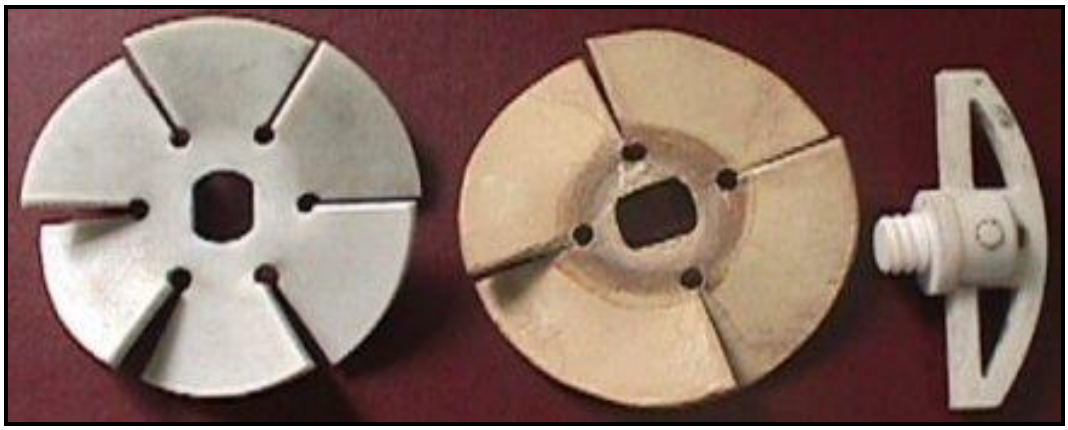
yüzdesine ulaşıldığıdır. Karıştırma hızı 600 d/d ya çıkarıldığında 400 d/d hızı ile birbirine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Difüzyon kontrollü bir reaksiyon sisteminde artan karıştırma hızına bağlı olarak hızın artması gerekirken 400 d/d karıştırma hızı ile maksimum verime yaklaşılmış olmasının nedeni bakır granül üzerinde oluşan sement tabakasının kırılması ile sağlanan etkinin, karıştırma hızı artırılarak etkinleştirilen kütle transferi miktarından çok çok büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle yüksek sementasyon hızı istenen endüstriyel uygulamalarda mümkün olduğunca yüksek karıştırma hızı yerine mümkün olduğunca oluşan sement tabakasının dökülmesini sağlayacak etkin karıştırma türünün seçilmesinin daha yararlı olacağı görülmektedir. Nitekim. S. Ertürk [33] yaptığı çalışmada vibrasyonlu sitemlerde çok yüksek sementasyon hızlarına ulaşmıştır.

Karıştırma hızlarının değiştirilmesi ile elde edilen deneysel verilerde gerçek hızlandırıcı etkinin karıştırma ile sement gümüş tabakasının parçalanması sayesinde elde edildiği görüldüğünden, etkin karıştırma türüne bağlı olarak aynı karıştırma hızlarında bu durumun geçerliliğini sınamak için, çeşitli uskur tipleri ve farklı uzunluklarda magnetler kullanılarak bir dizi deneyler yapılmıştır. Farklı uskur türleri ile elde edilen sonuçlar Şekil 6.21 deki grafik üzerine taşınmıştır.



Şekil 6.21: Farklı uskur türleri ile ele edilen Ag^+ konsantrayonları [pH= 2, Teorik miktar x2.5 Cu, 180d/d karıştırma hızı, Ag^+10000ppm, T=25°C].

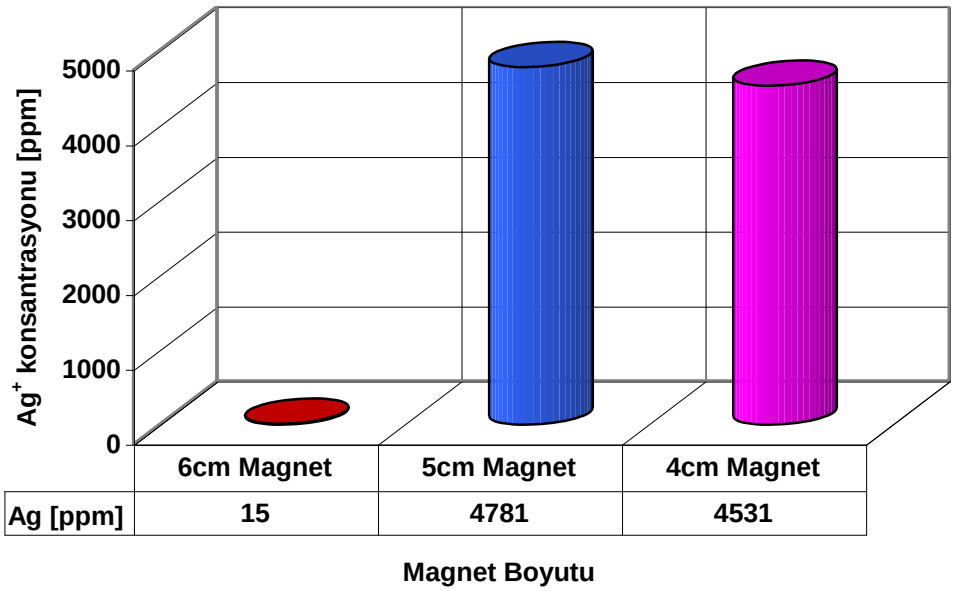
Yapılan deneylerde dört saatlik süre sonunda gelinen Ag^+ son konsantrasyonları; 6 kanatlı pervane kullanılarak yapılan deneyde 27 ppm, 4 kanatlı pervane kullanılarak yapılan deneyde 310 ppm ve 2 kanatlı pervane kullanılarak yapılan deneyde ise 2425 ppm olmuştur. Pervanelerdeki kanat sayısının artması etkin karıştırmayı artırdığı ve sitemin tümünü harekete dahil etmesi nedeniyle granüller etrafındaki sement tabakası bakır granülü uzun süreler izole edememiş, sement tabakası oluşup belirli bir kalınlığı geldikten sonra karıştırmanın sağladığı mekanik etkiler nedeniyle granül üzerinden kopmuş ve böylece gümüş iyon difüzyonunu engelleyici en büyük etki ortadan kalkarak sementasyon hızı artmıştır. Pervaneler üzerindeki kanatların sık olması çözeltide türbülans hareketlerini arttırmış ve bu türbülansların neticesinde oluşan sement gümüş fazla kalınlaşıp birbirlerine ve bakır granülle iyi tutunamadan granülün yüzeyinden kopmuştur. Bu deneylerde kullanılan pervaneler Şekil 6.22 de verilmiştir. Ritchie I.M. ve Robertson S.G.[29] böyle bir türbülans etkisinin sementasyon reaksiyonun artırtığından bahsetmektedir.



Şekil 6.22: Karıştırma türü deneylerinde kullanılan uskurlar.

Çözelti üstünden karıştırılarak yapılan deneylere ek olarak yapılan ve çözeltinin alttan çeşitli boylarda magnetler kullanılarak karıştırıldığı deneylerin sonuçları Şekil 6.23 de verilmektedir. Bu deneylerde kullanılan sementasyon reaktörü diğer deneylerde kullanılan reaktörlere göre daha küçük boyutlardadır ve 6 cm lik magnet tarafından tam olarak doldurulmuştur.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda 10000 ppm ile başlanan 6 cm lik magnette 15 ppm e, 5 cm magnetde 4781 ppm ve 4 cm lik magnet ile başlanan deneyde ise 4531 ppm değerlerine gelinmiştir.

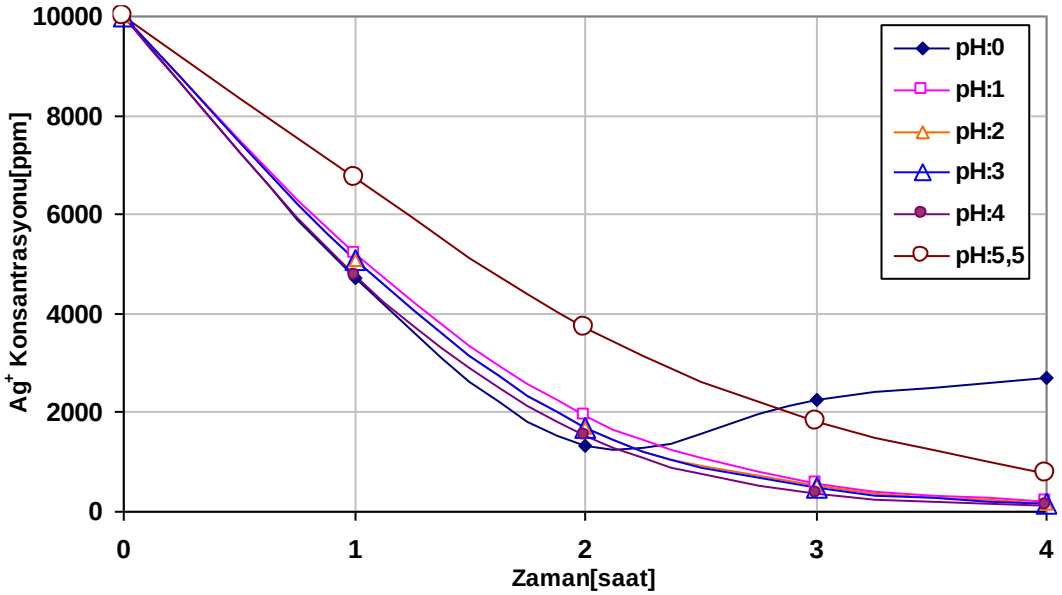


Şekil 6.23: Farklı boylardaki magnetler ile yapılan deneylerde dört saatlik süre sonundaki Ag^+ konsantrasyonları [pH=2, stokyometrik x2.5 Cu, 200 ml (10000ppm Ag^+) $AgNO_3$ çözeltisi, alttan karıştırma ≅180 d/d, T=25ºC].

Magnet boyunun 6 cm olduğu deneyler sırasında magnet sürekli granüllere çarparak hem mekanik bir etki ile sement tabakasını kırarak sementatör yüzeyini aktive etmiş hem de etkin hareket sağladığı için sementasyonu daha da hızlandırarak çözeltideki gümüş konsantrasyonunu dört saatlik sürede son derece düşük değerlere getirmiştir. Sementasyon süresi ile ilgili olan Bölüm 6.3 deki Şekil 6.6 incelendiğinde 26,5 ppm lik konsantrasyondan 11 ppm lik konsantrasyona düşebilmesi için yaklaşık 2 saatlik bir sürenin geçtiği göz ardı edilmezse 15 ppm lik bu sonucun iyi olarak kabul edilmesi kolaylaşacaktır. 5 ve 4 cm lik deneylerdeki durumun açıklanmasında bu iki türdeki farklılıkdan önce ortak özellikleri belirlenirse konu daha iyi anlaşılacaktır. Bu iki farklı magnet boylarında gerçekleştirilen deneylerin ortak özellikleri magnetlerin sementatör metale(bakır granül) herhangi bir mekanik etkilerinin olmaması yalnızca çözeltiyi hareketlendirerek granüllerin dolaylı hareketini sağlamalarıdır. Bu ortak özellik neticesinde 5 cm lik magnetle yapılan deneyde sementasyon daha hızlı gerçekleşmiş ve ince yapılı az poroz yapı gelişerek ilerleyen aşamalarda sementasyonu yavaşlatmıştır. 4 cm lik magnette ise sement tabakası nispeten daha büyük partiküllerden olmuş ve poroz yapıdaki bu tabakadan iyonlar difüze olurken zorlanmamışlardır. Bu sebepler neticesinde 4 cm lik magnet, 5 cm lik magnete oranla daha düşük konsantrasyonlara inebilmiştir.

6.6. Değişken pH Deneyi Sonuçları

Sementasyona pH ın etkisini araştırmak için 0 ile 5,5 arasında değişen pH değerlerinde bir dizi deneyler yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.24 de grafik üzerinde gösterilmiştir.

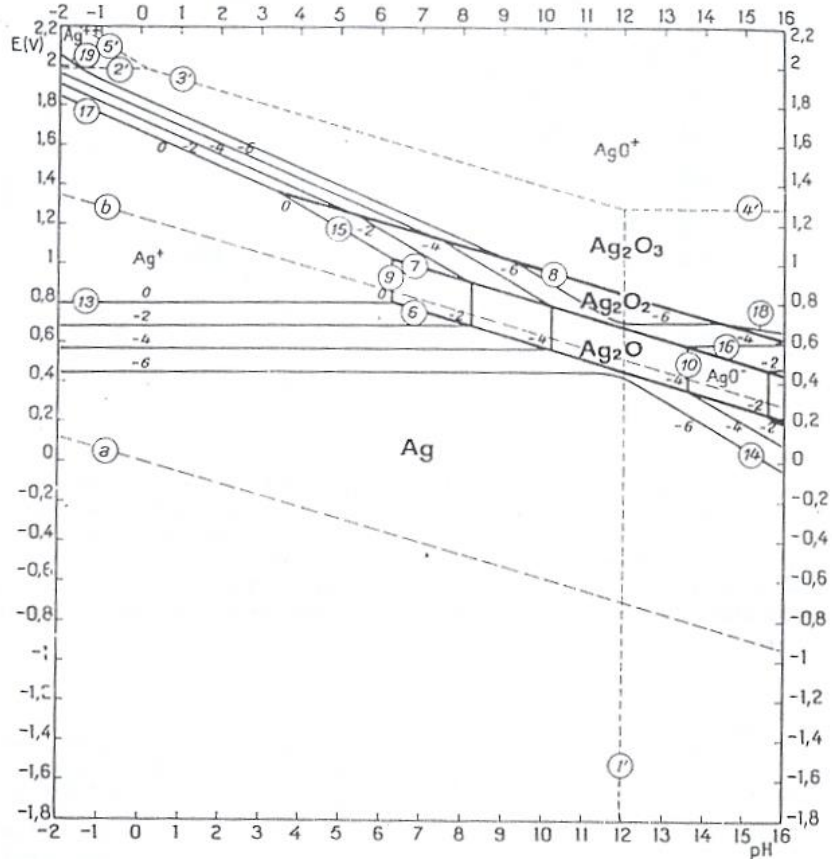


Şekil 6.24: Farklı pH değerlerinde Ag^+ konsantrasyonundaki değişimin grafiği [180 d/d, stokyometrik x2,5 Cu, 200 ml (10000 ppm) $AgNO_3$ çözeltisi, 6 kanatlı uskur, T = 25ºC].

Deney sonuçları incelendiğinde pH değerinin 1,2,3 ve 4 olduğu deneylerde 4 saatlik sementasyon sonucunda çözeltide kalan Ag^+ konsantrasyonu değerleri birbirine oldukça yakındır (sırasıyla 183, 180, 146, 119 ppm). pH= 5,5 değerinde gerçekleştirilen deney grafiği ise diğer serilere göre daha yüksek konsantrasyonlarda sonuçlar vermiş ve nihai Ag^+ konsantrasyonu olarak ancak 750 ppm değerine kadar inilebilmiştir. pH= 0 değerinde gerçekleştirilen deney grafiği de diğer deneylere birinci saat içinde paralel ve yakın bir reaksiyon hızı izlerken, ikinci saate kadar yine diğer deneylere paralel ancak biraz daha hızlı gerçekleşen bir sementasyon izlenimi vererek ilerlemiştir. Ancak bu saatten sonra sementasyon veriminde düşme yani çözeltide kalan Ag^+ iyon konsantrasyonunda bir yükselme meydana gelmektedir. Bunun nedeni yüksek asit konsantrasyonu nedeniyle sementatör olarak kullanılan bakırın kimyasal olarak çözünmesi sonucu, sistemede sementasyonu gerçekleştirecek bakır kalmaması ve diğer taraftan sement gümüşün kimyasal olarak yüksek asidite neticesinde geri çözünmesi olarak açıklanabilir.

Çözelti pH değerlerinin 1 ve 2 olduğu deneylerde ise çözelti içi veya yüzeyinde herhangi bir gümüş tozuna rastlanmamış ve çözeltinin berrak olduğu, oluşan sement gümüşün gerek sementatör metale gerek ise kendi aralarında iyi bir yapışma özelliği gösterdiği gözlenmiştir. Ancak pH= 3 ve pH= 4 deneylerinde çözelti içinde ve sement bakır yüzeyinde son derece küçük gümüş tozları gözlemlenmiş ve bu zerrecikler nedeniyle çözeltinin bulanık bir görüntüde olduğu dikkati çekmiştir. Bu oluşumun nedeni muhtemelen gümüşün Eh-pH diyagramı (Şekil 6.25) incelendiğinde görülebilinir.

Gümüşün Eh-pH diyagramından görüleceği üzere, pH değerinin 0 – 6.3 aralığında olması durumunda Ag^+ iyonları çözelti içinde stabil kalabilmektedirler. Ancak sementasyon esnasında oluşan gümüş tabakasının bir difüzyon bariyeri olduğu ve sement gümüş ile sementatör bakırın temas yüzeyi bölgesinde bakırın nitrik asitle reaksiyonu sonucu oluşan bölgesel nötralizasyona bağlı olarak bu bölgede Cu(OH)2 ve AgOH çökeleğinin oluşması beklenebilir.



Şekil 6.25: 25ºC de gümüş-su sistemi için Eh-pH denge diyagramı [38].

Bu deneylerde belirtilmesi gereken önemli bir gözlem ise başlangıç pH değerinin 5,5 olduğu serilerde nihai pH değerinin 3,8 olarak ölçülmesidir. Bu ölçüm tekrarlı deneylerle tespit edilmiş olup herhangi bir deneysel hata sözkonusu değildir. Bakır levha kullanılarak pH = 5,5 de yapılan diğer seri deneylerde de pH daki düşüş yine aynı şekilde tespit edilmiştir. Çözeltide pH değerinin yükselmesine neden olan muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$2AgNO_3 + 2H_2O \leftrightarrow 2AgOH + 2HNO_3 \quad (6.4)$$

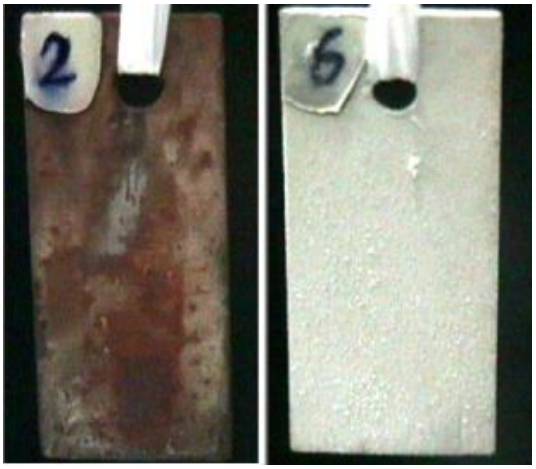
$$2AgOH \leftrightarrow Ag_2O + H_2O \quad (6.5)$$

$$2AgNO_3 + H_2O \leftrightarrow Ag_2O + 2HNO_3 \quad (6.6)$$

$$Cu(NO_3)_2 + H_2O \leftrightarrow CuO + 2HNO_3 \ (T > 60^oC) \quad (6.7)$$

$$Cu(NO_3)_2 + 2H_2O \leftrightarrow Cu(OH)_2 + 2HNO_3 \ (T < 60^oC) \quad (6.8)$$

Diğer taraftan pH değerinin 5,5 olduğu çözelti ve bakır levha kullanılarak yapılan karıştırmasız 65°C deneylerinde, diğer deney serilerinde hiç gözlemlenmemiş ilginç bir oluşum meydana gelmiştir (Şekil 6.26).



Şekil 6.26: pH=5,5 de yapılan sıcaklık deneylerinde bakır levhaların son görüntüsü. (**2**nolu plaka 25°C, **6** nolu plaka 65°C).

Yüksek sıcaklık (65°C) ve yüksek pH değerinde (3,5 -5,5) ayrışan çok ince kristalli gümüş tanecikleri, karıştırmasız ortamda bakır levha yüzeyini kompakt bir örtü ile tamamen kaplayarak sistemin kilitlenmesine yol açmışlardır. Oluşan tabaka çok iyi yapışma özelliğine sahip olup defalarca yıkanmasına üst yüzeylerde metalik renk

özelliği göstermezken, kazınması durumunda alt zonlarda parlak metalik gümüş rengi ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak sementasyon reaksiyonunun, proseste herhangi bir beklenmeyen durum oluşmadan ve problemsiz olarak gerçekleşmesi için çözelti pH değerinin 1 ile 3 arasında olması gerektiği görülmektedir. Özellikle pH değerinin 1 den küçük olması durumunda gerçekleşen kimyasal çözünme nedeni ile sementatör tüketiminin fazla olacağı, yine çözelti pH değerinin 3 den büyük olduğu durumlarda da sement tabakası içinde oluşan kısmi pH yükselmesine bağlı olarak metalhidroksit çökmelerinin meydana geldiği ve bunun sonucu olarak da hem oluşan sement gümüşün morfolojisiinin (küçük ve yapışma özelliği kötü taneler) negatif yönde etkilendiği hemde safiyetinin direkt (sement gümüş bünyesinde kalan metalhidroksitler) ve indirekt (küçük taneli sement gümüşlerin etkin yıkanamamasından kaynaklanan kirlilikler) olarak bozulduğu tespit edilmiştir.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tezinde soy metal proseslerinden gelen nitratlı çözeltilerden sementasyon yoluyla gümüşün geri kazanılması ve deney parametrelerinin etkileri ile proses optimizasyon koşullarının tasarımı çalışılmıştır. Ulaşılan sonuçlar aşağıdadır;

1. Teorik olarak gerekli olan stokyometrik miktarın 2,5 katı bakır kullanılması durumunda yeterli hızda sementasyon verimine ulaşılmakta ve sementasyon reaksiyon verimi kullanılan sementatör miktarından ve dolayısı ile de sementatör yüzey alanından bağımsız hale geçmekte ve yaklaşık sabit kalmaktadır.

2. Gümüş sementasyonu deneylerinde stokyometrik miktarın yaklaşık % 25 i kadar fazla bakır, kimyasal reaksiyon ile çözeltiye geçmektedir.

3. Endüstriyel olarak çalışılması muhtemel olabilecek başlangıç konsantrasyonlarında (10000 - 12000 - 24000 - 38000 ve 48000 ppm) deneyler yapılmıştır. Genel yaklaşım sementasyon reaksiyonunun ilerlemesinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak genel bir trend izlediği ve başlangıç konsantrasyonun yüksekliği ile doğru orantılı olarak daha yüksek oranda gerçekleştiği şeklindedir. Çalışılacak reaktörün boyutlarına bağlı olduğu düşünülmekle beraber bu tez çalışmasında kullanılan reaktörde 38000 ppm ile başlanan deney diğer konsantrasyonlara göre daha iyi sonuçlar vermiştir.

4. Sementasyon süresi üzerine yapılan araştırmada sementsayonun ilk saatinde çözeltide gümüş ve bakır iyon konsantrasyonu değişimi logaritmik olarak incelenmiş ve değişimin yarı logaritmik eksende $y = -90,429x + 9065$ denklemi uyarınca doğrusal olarak gerçekleştiği saptanmıştır. Ayrıca yapılan incelemelerde sementasyon hızının ve sement gümüş morfolojisinin sementasyon süresi içerisinde gözle görülür şekilde farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir.

5. Sementasyon reaksiyonunun sıcaklıkla ilişkisini belirlemek amacıyla 25, 35, 45, 55 ve 65°C lerde deneyler yapılmış ve gözlemler sonucunda artan sıcaklığa bağlı

olarak sementasyon reaksiyonun hızlandığı ancak artan sıcaklık ile oluşan sement gümüşün karakterinde değişim meydana geldiği belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile bakır granüller üzerinde oluşan gümüşün daha kompakt yapıda olduğu ve dolayısı ile bakır tanelerin üzerinde daha sık dizilimli bir tabakanın oluştuğu tespit edilmiştir. Bu tabakanın iyon geçişini bloke etmesi suretiyle sementasyon hızı ve verimi düşmüş gibi görünmektedir. Bu ince tabakanın varlığı neticesinde 65°C de yapılan deneylerde 4 saat sonunda çözeltide kalan Ag^{+} iyon konsantrasyonu 7350 mg/l civarında görünürken aynı deney koşullarında taneler üzerinde oluşan tabakanın dağılması sağlandığında nihai konsantrasyon 1-25 mg/l seviyelerine düşmüştür.

6. Yüksek sıcaklıklarda hızlı gerçekleşen sementasyon neticesinde oluşan ince ve yapışkan sement tabakası, küçük partikül dizilimleri ile sement yüzey alanını arttırarak gaz çıkışı için gereken yüzeyi sağlamakta ve buna bağlı olarak çıkan gaz, karıştırmanın mekanik etkisi ve kendi ağırlığı ile ezilerek sertleşen sement tabaka ile bakır granül arasında sıkışmaktadır. Sıkılaşan ve sertleşen sement kabuk ile sementatör bakır granül arasındaki boşlukda hapis olan gaz neticesinde bakır ile gümüş arasındaki anodik temas azalmakta ve bunun sonucunda sementasyon hızı düşmektedir.

7. Sıcaklığın gümüş sementasyonu üzerine etkilerini daha açık olarak tartışabilmek maksadıyla bakır levhalar kullanılarak karıştırmasız ortamda 25 ve 65°C lerde ek deneyler yapılmış ve elde edilen son konsantrasyonlar 25°C için 3325 ppm ve 65°C için ise 2050 ppm olarak ölçülmüştür. Aynı anda yanyan olan sistemlerde gerçekleştirlen bu deney neticesinde sıcaklığın sementasyon hızın arttırdığı ancak beklenen etkinin tekbaşına zannedildiği kadar büyük olamayacağı görülmüştür.

8. Karıştırma hızı deneyleri dört farklı hızda (80, 180, 400, 600 d/dak) gerçekleştirilmiş ve artan karıştırma hızlarında sementasyon hızının artığı belirlenmiştir. Ancak karıştırma hızının etkisinin difüzyon tabakasını incelterek olmasından çok bunun karıştırma hızına bağlı olarak granüllerin üzerinde oluşan gümüş tabakasının kırılması ile sağlandığı anlaşılmıştır. Bu durum 400 d/d ile 600 d/d hızlarında oldukça iyi ve birbirlerine çok yakın, paralel sonuçlar elde edilmesine neden olmuştur.

9. Etkin karıştırma türlerinin belirlenebilmesi için çeşitli uskur ve magnetlerle deneyler yapılmış ve bunların sonucunda 6 kanatlı pervane ile yapılan deneylerde pervanenin sağladığı türbülans etkisi neticesinde çözeltiyi diğer pervane türlerine göre son derece düşük gümüş konsantrasyonu değerlerine getirdiği saptanmıştır.

10. Çeşitli boylardaki magnetlerle yapılan deneylerde ise sementasyon reaktörünü tam olarak kaplayan ve dönme hareketi sırasında sementatör bakır granüllerini sürekli döverek üzerlerinde oluşan gümüş tabaakının kırılmasına yol açan 6 cm lik magnet en iyi sonucu vermiştir.

11. Hızlı ve dolayısıyla kısa sementasyon süreleri arzulandığında reaktör dizaynının sementatör üzerinde oluşacak sement tabakasını mekanik bir etki ile kıracak şekilde yapılması gerekmektedir. Bu sağlanabildiği taktirde sürekli aktif tutulan yüzeyin son derece iyi etkilerinin yanında yüksek sıcaklıkların(>45) ve yüksek konsantrasyonların(>50 g/l) getireceği hız ve verimlilikler bu sistemin kullanılacağı işletmelere ve ülkemiz ekonomisine olumlu şekilde yansıyacaktır.

12. Değişken pH deneyleri 0 ile 5,5 arasında değişen pH larda gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda sementasyon reaksiyonunun, proseste herhangi bir beklenmeyen durum oluşmadan gerçekleşmesi için çözelti pH değerinin 1 ile 3 arasında olması gerektiği görülmüştür.

13. Gerçekleştirlen deneyler sonucunda elde edilen sement gümüşlerin safiyet analizleri yapılmıştır. Sonuçlarda en düşük%99,62 ve en yüksek% 99,99 gümüş safiyetlerine ulaşılmıştır. Ancak çalışılan miktarların düşük olmasının ve dolayısıyla yıkamanın iyi yapılabilmesinin bu sonuçlardaki etkisi büyüktür.

14. Klasik deneylere ek olarak modern deneysel tasarım yöntemlerinden Taguchi ve Responce Surface Analysis metodları ile belirlenen deney serilerinde deneyler yapılmış ve parametreler arasındaki etkileşim anlaşılmıştır. Her iki metotda deneysel verilerin yorumlanması sonucunda birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Deneysel dataların analizi neticesinde karıştırma türünün bu deney şartları için kayda değer bir farklılık yaratmadığı ortaya çıkmıştır. Optimum olarak belirlenen diğer parametreler ise 30°C sıcaklık, pH = 0.5, ve 200 d/d karıştırma hızı olmuştur.

15. Bu tez çalışması kullanılan deney düzeneğinde özellile yüksek sıcaklık (T > 50oC) deneylerinde oluşan sement gümüşün morfolojisinden kaynaklanan yapışma ve kompaktlaşma eğilimine bağlı olarak sement bakır yüzeyinde geçirgenliği düşük bir tabaka oluşumuna olanak sağlayacak bir tasarım hatası olduğu görülmüştür. Düzenekte uygulanan karıştırma koşulları, granüllerin hareketsiz olarak kalabileceği ölü bölge oluşmasına neden olduğundan dolayı bu granüller üzerinde oluşan bu tabaka parçalanamayarak bazı deneylerde beklenenden daha düşük sementasyon hızları ölçülmesine ve çok sayıda tekrarlılık deneyleri yapılmasına neden olmuştur.

KAYNAKLAR

[1] **Fathi Habashi,** 1997, Handbook of Extractive Metallurgy, Vol.3, 1215-1267, Wiley-VCH

[2] **A.Prior, H.J.Bart, R.Marr, R.Schein**., 1988,Silver Scrap Recycling by Simultaneous Silver-Copper Electrolysis, Precious Metals 88, Boston, Massachusetts,pp 473-478

[3] Mcgrow-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 6th Edition, Vol.16, pp417-422,1987, Mcgrow-Hill Book Co.,Newyork,St Louis, San Francisco,

[4] Norddeutshe Affinerie AG, 1984 "Lexikon der Metalle" NA AG Hamburg

[5] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, Vol.18, s.279-307

[6] **M.A.Whiteley**, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, Longmans, Green and Co.,London, Newyork, Toronto, Vol 10

[7] **Bruce H. Mahan,** 1972, Üniversite Kimyası, cilt 2, Hacettepe Üniversitesi Basımevi, s.275-276

[8] **H. İbrahim Özdemir**, 1981. İlaveli Genel Anorganik ve Teknik Kimya, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul.

[9] **Franz Pawlek,** 1983, Matalhüttenkunde, s. 105-638, Walter de Gruyten, Berlin-New York.

[10] **Yüce E. A.**, 1995, Altın Gümüş İçeren sülfürlü bakırlı pirit cevherlerinden tüyoüre liçi ile altın ve gümüş kazanımı, *Doktora Tezi*, İtü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[11] **W.H.Dennis**, 1974. Demirden Gayrı Metaller Metalürjisi, İ.T.Ü. Gümüşsuyu Matbaası, İstanbul.

[12] **Gürmen, S., Timur, S., Duman, İ**., 1997. Soy metal alaşımlarının elektrolitik ayrımı, *9. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 11-15 Haziran, s. 1009-1013

[13] **D.Pletcher, Frenk C. Walsh**, 1990, İndustrial Electrochemistry, Second Edition, Blackie Academic and Professional.

[14] **İsfendiyaroğlu**, **A., A.Sezai Saraç,**1980, Elektrokimyanın Endüstriye Uygulanması, s.149-151, İTÜ Kimya Fakültesi Matbaası,İstanbul

[15] **Hampel, A. C**., 1964, The Encyclopedia of Electrochemistry, Reinhold Publishing Corporation, Newyork

[16] **A. Prior**, 1998, High Performance Silver Elektrolysis with Integrated Elektroyte Treatment, *Proceeding of the 22nd International Precious Metals Conference*, Toronta, Ontario, Canada, June, pp.163-172

[17] **Thompson E. Wesstrom B.**,1995, Hydrometallurgical Treatment of Copper Refinery slimes and Associated Quality Control Procedure, *Proceeding of the 19th International Precious Metals Conference, Incline village, Nevada, USA, pp 175-183*

[18] **Manziek L.**,1990, Precious Metals Recovery and Refining, pp. 83-93, Historical Publications, Texas

[19] **Hunter William,**1975, Elektrolytic Refining, *United States Patent*, No: 3975244, dated 17.08.1976

[20] **W.Kunda, T.H.Etsell,** 1989, Recovery of silver from the silvernitrate system by Hydrogen reduction, *Precious Metals 89*, Las Vegas, Nevada,February 27-March 2, pp.431-442

[21] **Fathi Habashi**, 1980, Principle of Extractive Metallurgy Volume 2, Science Publishers, Paris.

[22] **E. Jackson,** 1986, Hydrometalurgical Extraction and Reclamation, pp. 165-172, John Wiley and Sons, New York-Chichester,Brisbane, Toronto

[23] **J. A. Sedzimir**, 2002, Precipitation of metals by metals(cementation)-kinetics, equilibria, *Hydrometallurgy,* 64, 161-167

[24] **G. Orhan, C. Arslan**, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji Laboratuvarı Sementasyon Deney Föyü

[25] M.E.Wadswork, 1979, Rate Processes of Extractive Metallurgy,pp197-241, Plenum Press, New York and London

[26] **Glicksman R., Mouquin H. and King C.V.,**1953, Rate of displacement of silver from aqueous silver nitrate by zinc and copper, *Journal of The Electrochemical Society,*100,12, 580-585

[27] **Morrison R. M., Mackinnon, Brannen J.M.**,1987, Silver cementation from Chloride Solution Using Rotating Disk of Copper and Lead, *Hydrometallurgy, 18*, 207-223

[28] **Mathes J. A. P, Lawson F., Canterford D. R.**, 1985, The cementation of uncomplexed silver ions on to zinc and on to ferrous alloys, *Hydrometallurgy, 14*, 1-21

[29] **Ritchie I.M., Robertson S.G.**, 1997, A capacitance study of the silver(I)/copper displacement reaction, *Journal of Applied electrochemistry*, 27, 59-63

[30] **Puvvada G., Tran T.**, 1995, The cementation of Ag(I) ions from sodium chloride solutions onto arotating copper disc, *Hydrometallurgy,37, 193-206*

[31] **Sulka G.D., Jaskula M.,** 2002, Study of the kinetics of the cementation of silver ions onto copper in a rotating cylinder system from acidic sulphate solutions, *Hydrometallurgy*, 64, 13-33

[32] **Demirkesen M**., 1999, Bakır sementatların temizlenmesi ve çinko tozu ile kadmiyum sementasyonu, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[33] **Ertürk, S.**, 2002, Yüksek gümüşlü çözeltilerden elektroliz alternatifi olarak sementasyon, *Bitirme Tezi*, İTÜ Metalurji-Kimya Fakültesi, İstanbul

[34] **Holger Kunz**, 2001, dissertation, Untersuchungen zu Strukturbildenden Prozessen und Entwicklung einer experimentellen Konzeption zur Einbindung dieser Thematik in einen zeitgemäßen Chemieunterricht Oldenburg, Universität

[35] **Noiser, S. A., Sallam S. A.,** 2000, Removal of leed ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder, *Seperation and Purification Technology*,18, 93-101.

[36] **Dönmez, B., Sevim, F. and Saraç,** H., 1999, A kinetic study of the cementation of copper from sulphate solutions onto a rotating aluminum disc, *Hydrometallurgy*, 53, 145-154

[37] **Alemany C., Diard J. P., Gorrec B. Le and Montella C.,** 1996, Electrochemical impedance spectroscopy study of silver cementation on copper, *Electrochimica Acta*, 41, 9, 1483-1489

[38] **Muylder, J. V. and Pourbaix, M.**, 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Marcel Dekker, Inc., New York

ÖZGEÇMİŞ

30 Agustos 1976 yılında İstanbul da doğan Özgür ÇETİNKAYA 1995 yılında Haydarpaşa Lisesini, 1999 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümünü bitirerek aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Seramik Programında Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. İngilizce bilen Özgür ÇETİNKAYA bilgisayar bilimlerine de ilgi duymaktadır.