

ELEKTROARITMA

ELEKTRO ARITMANIN ESASI

Fiziksel, kimyasal ve geleneksel metalürjik yöntemlerle giderilemeyen safsızlıkların giderildiği bir işlemdir. Yılda ortalama sekiz milyon ton bakır arıtılmakta olup, bütün metaller kullanım yerlerinin özelliği gereği arıtma işlemine tabi tutulurlar.

Çözünen anotta arılık sırası;

Pt Au Se Ag Cu As Sb Pb Bi H₂ Fe Ni Zn Mg Al

Artan Arılık ← ————— ————— → Düşen Arılık

Olur. Bakır kurşun ve ya nikel %90-99 arılıkta ergitme ile elde edilirken, anoda uygulanan elektrik akımı ile elektrolit içinde çözünmeyen elementler yine de kalmaktadır.

Arılık dizisine göre düşük sırada bulunan elementlerin elektrolitte çözünmezler. Bakırın arıtılmasında Au,Ag,Se ve Te gibi yüksek soy elementlerle Ni gibi daha az soy elementler bakır içinde bulunmaktadır.

Nikelde; Pt,Pd,Os,Ir gibi gibi yüksek soylukta elementler bulunmaktadır.

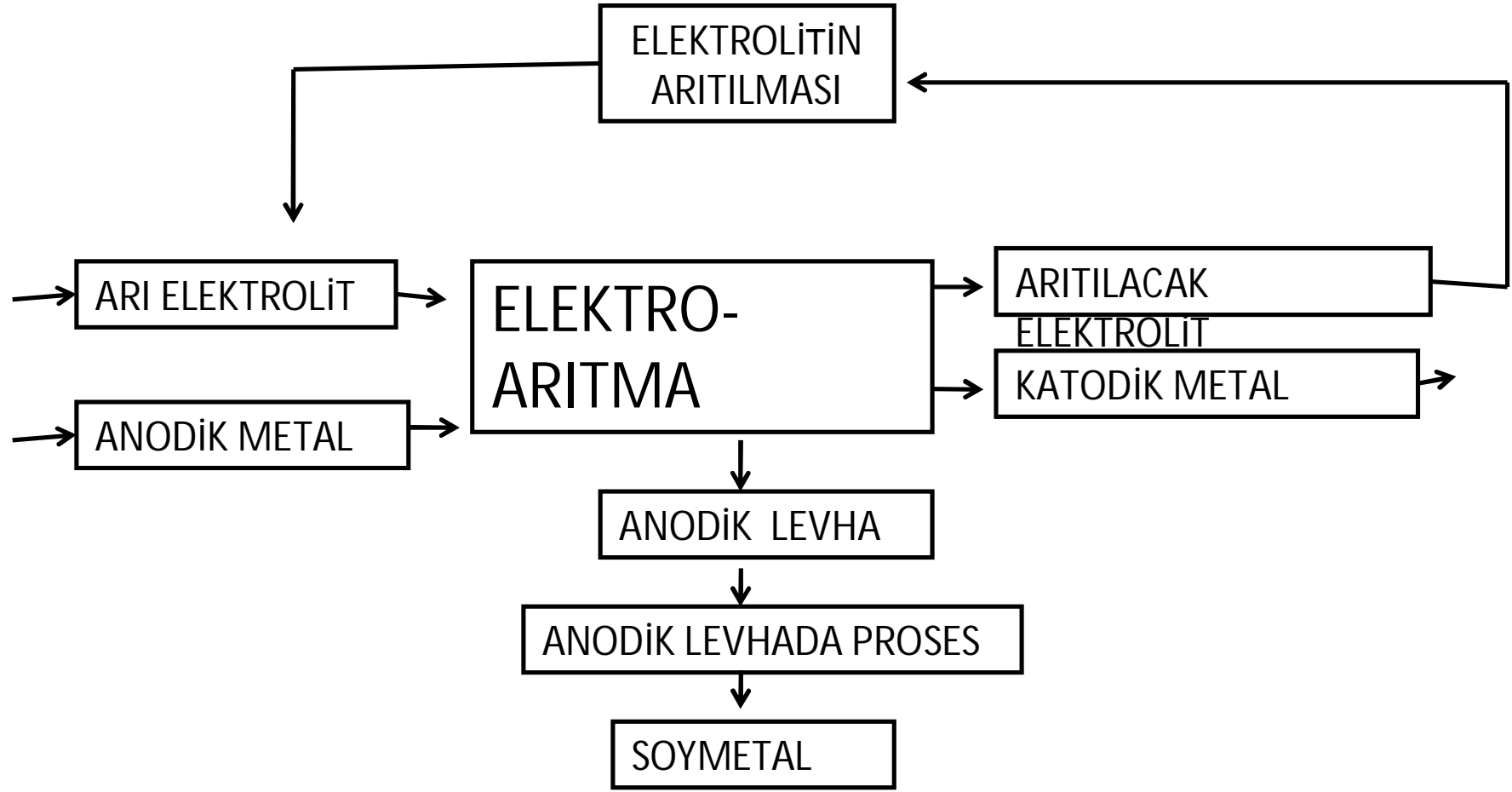
Kurşunda; Bi,As,Sb,Au,Ag ve Pt gibi yüksek soylukta elementler bulunmaktadır.

Gümüşte;Au,Pt gibi yüksek soylukta elementlerle Cu gibi daha az soylukta elementte bulunmaktadır.

Arı bakır kablo, tel, kont aktör, ve elektrik akımının taşınmasında kullanılmaktadır. Ayrıca enerji, ısı değiştiriciler, radyatör, otomotivde kullanılmaktadır.

Table 1 Properties of wrought copper and copper alloys

Alloy number (and name)	Nominal composition, %	Commercial forms ⁽¹⁾	Mechanical properties ⁽²⁾				Elongation in 50 mm (2 in.), % ⁽³⁾	Machinability rating, % ⁽⁴⁾
			Tensile strength		Yield strength			
			MPa	ksi	MPa	ksi		
C10100 (oxygen-free electronic copper)	99.99 Cu	F, R, W, T, P, S	221-455	32-66	69-365	10-53	55-4	20
C10200 (oxygen-free copper)	99.95 Cu	F, R, W, T, P, S	221-455	32-66	69-365	10-53	55-4	20



Şekil 1: Elektroarıtım Proses şeması

METALİN ÇÖZÜNMESİ VE TAŞINMASI: Katodda toplanan arı metal miktarının çok yüksek, buna karşın empüritelerin oldukça az olduğu çözünmeyen anod işlemi prosesin esasını oluşturmaktadır. Çözünme $M \rightarrow M^+ + ne^-$ olup anod potansiyeli $E_{a(j)}$, TAŞINMA; $M^+ + ne^- \rightarrow M$ ve katod potansiyeli $E_{k(j)}$ tepkimeleri ile gerçekleşmektedir. Aşağıda şekilde E-j ilişkisi verilmiştir.

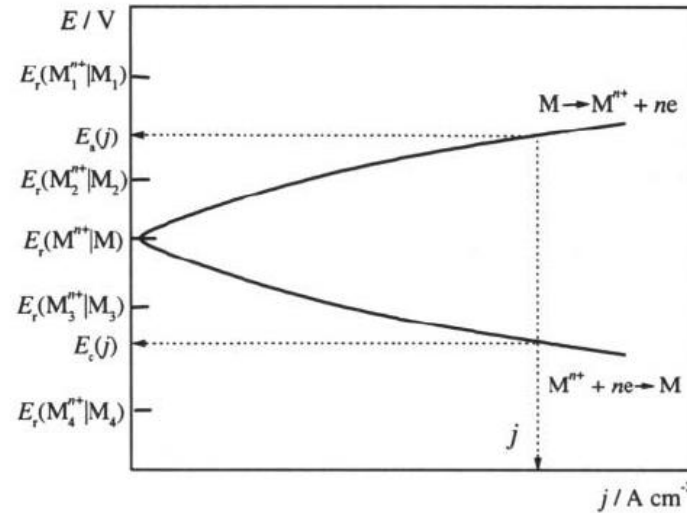


Figure 7.2. Polarization curves of metal dissolution and deposition together with the equilibrium electrode potentials of dissolution and deposition of impurities.² (Reprinted with permission from the Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade).

Empüriteyi oluşturan elementlerin denge potansiyeli çözünmeyen anod $E_{a(j)}$ dan daha büyüktür. M_1 , M_2 , M_3 gibi metal empüritelerin denge potansiyelleri metalin (M) denge potansiyelinden $E_{a(j)}$ dan daha küçüktür. Çözünen tuz elektrolizi buna uymamaktadır.

Katoda metalin taşınması sırasında $E_{k(j)}$ denge potansiyeli yüksek olan M_2 , M_3 derişime ve akım yoğunluğuna bağlıdır. Örneđin şekilde M_4 anodda çözülmüştür, katoda taşınım olmamıştır. M_1 de anodda çözülmemiştir fakat anodda şekil almıştır. Elektrolitik arıtmada empüriteler katoda taşınabilir, fakat anodda çözünmezler. Anodda çözünenler de katoda taşınamazlar ve elektrolitin içinde kalırlar.

BAKIRIN ARITILMASI

Bakırın arıtılabilmesi için empüritenin % 0,5 – 2 arasında olması gerekmektedir. % 0,15 Fosfor, %0,5

As bakırın elektrik iletkenliğini aşırı değerde düşürmektedir. Tablo 7.1 de Sb, As, Bi ve P un elektrik iletkenliğine etkisi verilmektedir. İletkenliğe etki eden empüriteler dört grupta toplanmaktadır.

Table 7.1. The influence of admixtures on the electrical conductivity (ρ) of copper. Electrical conductivity of pure copper is taken to be 100 %. ³ (Reprinted with permission from Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade).

Sb %	ρ / %	As %	ρ / %	Bi %	ρ / %	P %	ρ / %
0.02	97.5	0.005	98.5	0.01	99.5	0.02	96.0
0.05	95.0	0.01	95.5	0.05	98.5	0.07	60.0
0.10	88.0	0.05	85.0			0.15	42.0
0.25	75.0	0.5	40.0				

As stated previously, anodic copper contains between 0.5 and 2 % of admixtures that can be divided into four groups²:

Bunlar;

1. Ni, Co, Fe, Sn, Zn ve Pb
2. Cu₂O, Cu₂S, Cu₂Se, Cu₂Te
3. Al, Ag, Pt, Pd, Se ve Te
4. As, Sb ve Bi

Aritma sırasında;



Birinci grup elementlerin denge potansiyelleri bakırdan daha küçüktür ve anoddan çözülerek bakır çözeltisine geçer. Ni, Co, Zn gibi metaller elektrolit derişimini artırirlar ve katod potansiyelinden daha az bir potansiyele ve yaklaşık 0,3 V a ulaşır.

Bu elementlerin elektrolite olan olumsuz etkilerini gidermek için temizleme işlemleri yapılmaktadır. Demir anodda çözülmekte Fe^{2+} , katod potansiyelinden daha az olan denge potansiyelinde çözünmemektedir. Anodda Fe^{2+} oksitlenerek Fe^{3+} oluşmakta olup bu reaksiyonun denge potansiyeli 0,77 V değerindedir ve anod potansiyeli olan $E_a = 0,4$ V dan daha büyüktür. NERS Eşitliğine göre;

$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = E^0_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} + RT/F \ln(a^{3+}/a^{2+})$$

olup, Fe^{3+} ve Fe^{2+} derişim oranına bağlıdır.

Fe^{3+} derişimi Fe^{2+} derişiminden küçük olursa denge potansiyeli de küçük olur, bunun sonucu Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e oksitlenir. Bu oksitlenme sonucu Fe^{3+} artarken, Fe^{2+} azalacaktır. Katodda Fe^{3+} indirgenerek Fe^{2+} meydana gelecektir. Bu indirgeme arıtma süresince devam edecektir. Asit tüketiminde de artış olacaktır.

İkinci grupta çözünmeyen empüriteler Cu_2O , Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te gibi bileşikler anoda çözünmezler. Sementasyonla çöktürürler.

Sadece Cu_2O anodda;



Bakırın yarısı elektrolit içinde Cu^{2+} çözünür.

Bu çözünmede havadaki oksijen ve sülfirik asit elektrolitte ve kısmen de sementasyonda şekillenir.

Üçüncü grup Al, Ag, Pt, Pd, Se ve Te gibi elementler; sementasyonla çöktürülürler, çünkü bu elementlerin denge potansiyelleri bakırdan daha yüksek olduğundan reaksiyonlar önce düşük potansiyelde meydana gelmektedir.

Dördüncü grup elementler As, Sb ve Bi; katodda toplanır ve arıtılması zordur. Bu zorluk denge potansiyellerinin bakıra yakın olduğu içindir. Katod potansiyelinin altına düşürülerek arıtılması mümkündür.

Tabloda anod, katod ve elektrolit arasındaki en uyumlu değerler gösterilmiştir.

Tablo: Bakırın Arıtılmasında; Anoddaki empüriteler, elektrolit ve katod

Metal	Anod %	Elektrolit%	Katod %
Cu	0,1	3	97
Au	99	0	1
Ag	98	0	2
Se,Te	98	0	2
Pb	98	0	2
Zn	4	95	1

Metal	Anod %	Elektrolit%	Katod %
Ni	4	95	1
Fe	5	94	1
As	25	40	2
Sb	58	40,4	2
Bi	80	18	2
Sn	99	0	1
S	96	0	4
SiO2	100	0	0

ELEKTROLİTİK BAKIRIN ÜRETİLMESİ

Anodlar %99-99,5 aralıkta pirometalürjik olarak elde edilen bakırdan döküm yolu ile elde edilmektedir. Yüzey alanı hücre kapasitesine göre seçilen anod, 1-1,5 m² dir. Kalınlığı 40-50 mm ve ağırlığı 300-400 Kg dır. Katodlar haddelenerek 1 mm kalınlık ve 5 Kg ağırlığa getirilmektedir.

Anod ve katodların

şekilleri ile bağlantıları daha önceden açıklanmıştı. Hücredeki yerine yerleştirilen anod ve katodlar, üretimin kapasitesine, paralel veya seri olarak yerleştirilir. Tablo 7.3 de bakırın arıtılması için bileşimler verilmiştir.

Tablo 7.3: Bakır Üretiminde Bileşim

Elektrolit Derişimi Kg/m ³				
Cu ²⁺	H ₂ SO ₄	Ni ²⁺	Sb ³⁺	As ³⁺
35-50	125-225	<20	<0,8	<12

Elektrolitik Bakır Üretim Prosesinde:

Katodik Akım Yoğunluğu: 200 300 A /m²

Akım Verimi % 94-96

Hücre Gerilimi: 0,25 – 0,35 V

Elektrolit Sıcaklığı: 55 – 60 °C

Özgül elektrik enerjisi tüketimi: 250 -
360kWh/t

Üretilen bakırın arılığı: % 99,97 – 99,99

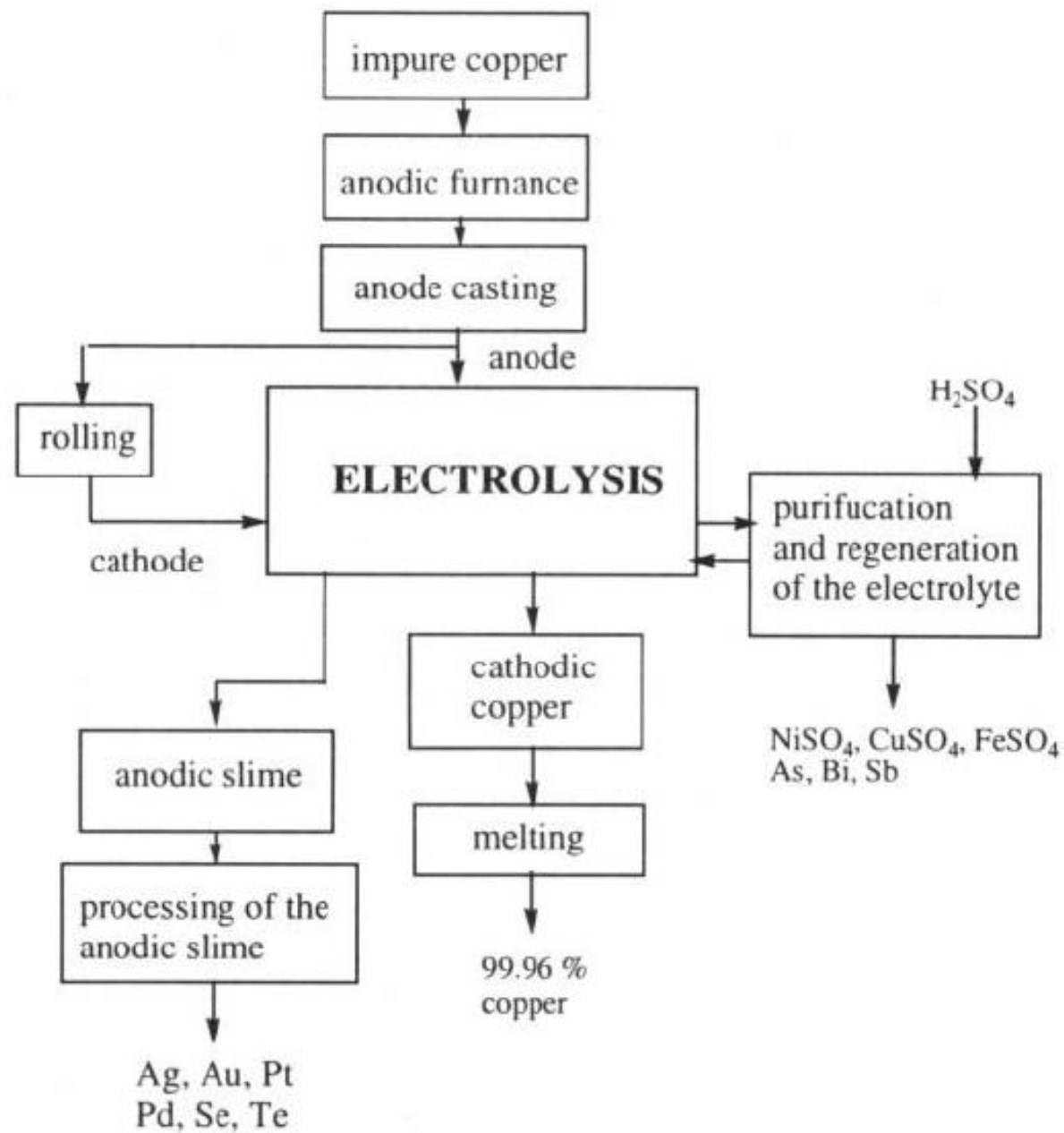


Figure 7.3. Technological scheme of copper electrorefining

7.2.1.1 Refining of the electrolyte

In practice, two methods of correcting the electrolyte composition and refining are in common use².

The first way consists of removing copper, As and Sb by cathodic deposition in separate electrochemical cells with insoluble anodes. This procedure increases the concentration of the acid after which the solution is concentrated by vaporization whereby crystallization of nickel, iron and copper sulfates occurs.

The second procedure consists of the neutralization of the free sulfuric acid by dissolving copper. Copper sulfate crystallizes from the saturated solution. The rest of the electrolyte is freed from Cu, As and Sb by electrolysis in a separate cell and from Ni, Zn and Fe by evaporation.

After this refining, the electrolyte, practically contains only sulfuric acid, which is further, corrected by dissolving copper.

7.2.1.2 Processing of the anodic slime

The anodic slime is a precious crude from which noble and rare metals and metalloids such as the platinum group metals, gold, silver, selenium, tellurium etc are extracted^{1,2}.

Copper is removed from the anodic slime by dissolution in hot dilute sulfuric acid with air circulation, after which selenium and tellurium are removed. Subsequently, by melting after the addition of quartz sand, sodium carbonate and sodium nitrate, the anodic slime is transformed into an alloy composed of 93 % silver, 3% gold, 1% copper, 0.05% palladium, 0.03% platinum, and traces of other metals³.

Silver of 99.99 % purity is extracted from the alloy by the process of anodic dissolution in a solution of silver nitrate. Owing to the high value of the exchange current density which leads to the poor adhesion of the silver deposit, some specific constructions of the refining cell are required which enable the separation of the anodic slime collected in polypropylene bags containing the anodes from the crystals of silver that drop from the cathode to the bottom of the cell².

7.2.1.2 Processing of the anodic slime

The anodic slime is a precious crude from which noble and rare metals and metalloids such as the platinum group metals, gold, silver, selenium, tellurium etc are extracted^{1,2}.

Copper is removed from the anodic slime by dissolution in hot dilute sulfuric acid with air circulation, after which selenium and tellurium are removed. Subsequently, by melting after the addition of quartz sand, sodium carbonate and sodium nitrate, the anodic slime is transformed into an alloy composed of 93 % silver, 3% gold, 1% copper, 0.05% palladium, 0.03% platinum, and traces of other metals³.

Silver of 99.99 % purity is extracted from the alloy by the process of anodic dissolution in a solution of silver nitrate. Owing to the high value of the exchange current density which leads to the poor adhesion of the silver deposit, some specific constructions of the refining cell are required which enable the separation of the anodic slime collected in polypropylene bags containing the anodes from the crystals of silver that drop from the cathode to the bottom of the cell².

After the process of silver electrorefining, the anodic slime is composed of 95% gold, 5% silver and about 1% copper, palladium, platinum and some other metals. After melting and casting, the anodes are subjected to a electrorefination in the electrolyte containing HAuCl_4 and free hydrochloric acid. Owing to the high value of the electrode potential of gold deposition of about 1.4 V, all of impurities, except silver which forms insoluble silver(I) chloride, are dissolved and remain in the electrolyte².

When the amount of platinum and palladium reaches a value of about 75 g dm^{-3} , the electrolyte is replaced. These metals are subsequently recovered in the form of ammonium salts: $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ and $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. By the reduction of these salts, palladium and platinum are obtained².

It is important to mention that the price of noble metals salts are a few times higher than the price of the noble metals themselves.