



Anod Çamurundaki Bakırın H₂SO₄ Çözeltilerinde Çözündürülmesi Esnasında Nikelin Davranışı

Bünyamin Dönmez^{1**}, Cafer Çelik²

^{1*} Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID:0000-0002-7680-0755), bdonmez@atauni.edu.tr

² Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID:0000-0002-7025-2647), ccecelik@atauni.edu.tr

(2nd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences ICAENS 2022, March 10-13, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1082920)

ATIF/REFERENCE: Dönmez, B. & Çelik, C. (2022). Anod Çamurundaki Altının Sulu Ortamda Klorinasyonu Esnasında Çinko Liçinginin Optimizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (34), 469-473.

Öz

Bu çalışmanın amacı, Taguchi yöntemi ile ham anod çamurundaki bakırın oksijenli/oksijensiz ortamında H₂SO₄ çözeltilerinde liç edilmesi esnasında nikelin liçingi ve optimizasyonunu incelemektir. Sonuçların değerlendirilmesinde Taguchi deneysel tasarımı kullanılmış olup deney planı olarak L¹⁸(2¹*3⁷) ortogonal dizisi belirlenmiştir. Son zamanlarda sıkça kullanılmakta olan Taguchi yönteminin geleneksel deneysel tasarım yöntemlerine göre bazı önemli avantajları vardır. Ön denemeler ışığı altında; reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, kavurma sıcaklığı, asit konsantrasyonu gibi bir takım parametreler seçilmiştir. Nikelin liçingine yönelik belirlenen parametreler ve optimum şartları şöyledir: pedal sayısı 2, reaksiyon sıcaklığı 70 °C, O₂ debisi 5,03×10⁻⁶ m³s⁻¹, karıştırma hızı 450 dak⁻¹, asit konsantrasyonu % 10,86 (w/w), katı-sıvı oranı 0,20 g.mL⁻¹, reaksiyon süresi 3600 s ve kavurma sıcaklığı 600 °C. Deneysel sonuçlar, optimum liç koşulları altında nikel ekstraksiyonunun % 80,0 olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır Giderilmiş Anod Çamuru, Sülfürik Asit, Nikel Liçingi, Taguchi Deneysel Tasarımı, Optimizasyon

Behavior of Nickel During Dissolution of Copper in Anode Slime in H₂SO₄ Solutions

Abstract

The aim of this study is to investigate the leaching and optimization of nickel during the leaching of copper in the raw anode slie in H₂SO₄ solutions in an oxygenated/oxygen-free medium with the Taguchi method. Taguchi experimental design was used in the evaluation of the results and the L¹⁸(2¹*3⁷) orthogonal array was determined as the experimental plan. The Taguchi method, which has been used frequently recently, has some important advantages over traditional experimental design methods. Under the light of preliminary tests; Some parameters such as reaction temperature, stirring speed, roasting temperature, acid concentration were selected. The parameters and optimum conditions for nickel leaching are as follows: number of pedals 2, reaction temperature 70 °C, O₂ flow rate 5.03×10⁻⁶ m³s⁻¹, stirring speed 450 min⁻¹, acid concentration 10.86 % (w/w), solid-liquid ratio 0.20 g.mL⁻¹, reaction time 3600 s and roasting temperature 600 °C. Experimental results showed that nickel extraction was 80.0 % under optimum leaching conditions.

Keywords: Decopperized anode slime, Sulfuric Acid, Nickel Leaching, Taguchi Experimental Design, Optimization.

* Sorumlu Yazar : bdonmez@atauni.edu.tr

1. Giriş

Cu, Pb, Sn ve Zn' nun elektrolit edilmelerinden kaynaklanan anod çamurları Au, Ag, Se ve platin grubu gibi değerli metalleri içermektedir. Yani, ekonomik değere sahip bazı kıymetli metallerin ana kaynaklarından birisi de bu rafineri atıklarıdır. Bakırın elektrolitasyonu prosesinde, çözünmemiş metaller, oksitler ve diğer bileşikler elektrolitik hücrelerin tabanında birikerek anod çamurunu oluşturur.

Anod çamurlarının önemi, içerdikleri asil metallerin cinsi ile belirlenir, ancak bazı durumlarda Ni, Se, Zn ve diğer safsızlıkların katkıları da önemli olabilmektedir. Bu nedenle, bu metallerin birincil ve ikincil kaynaklardan geri kazanılması için yapılan araştırmalar bu ilgiyi artırmıştır (Amer, 2003; Ding vd. 2019). Bakır rafinerisi anod çamurlarının işlenmesinde genellikle hidrometalürjik prosesler tercih edilmiş ve bu amaca yönelik birçok araştırma ve bazı patent çalışmaları da yapılmıştır (Baboudjian vd. 1992; Tan ve Bedard 1989; Topçu vd. 2021).

Zenginleştirilmiş atıkların liç edilmesi, değerli metal ve bileşiklerin geri kazanımı için önemli bir yöntemdir. Anod çamurlarından hidrometalürjik yöntemlerle kıymetli metal ve bileşiklerin kazanımında genellikle oksidatif liç, asit liçi, basınç altında liç, mikrodalga ve ultrason destekli asit liçi ve vakum altında liç gibi metotlar kullanılmaktadır Tokkan vd. 2013; Yang vd. 2018; Qiu vd. 2012; Seisko vd. 2017; Wang vd. 2017; Li vd. 2017; Guo vd. 2018; Ruşen ve Topçu, 2018). Box-Behnken tasarımı, proses parametrelerinin etkilerini değerlendirmek ve bakır eritme çürüfündeki Zn ve kurşun Pb'un geri kazanımına yönelik bir klorlamalı-kavurma prosesini optimize etmek için kullanılmıştır (Zhang vd. 2021). Prosesin termodinamik analizinin de yapıldığı bu çalışmada, Zn ve Pb için geri kazanım verimlerinin sırasıyla % 87.85 ve % 99.26 olduğu gözlenmiştir. Optimum şartlar ise; CaCl₂ miktarı % 30 (w/w), kavurma sıcaklığı 1172 °C ve kavurma süresi 100 dakika olarak belirlenmiştir.

Üstün oksidasyon kapasitesine sahip olan ozon eşliğinde, anod çamurundaki bakırın liç davranışı farklı koşullar altında incelenmiş ve oksijen ortamına göre karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmada, optimum liç koşulları şöyledir: H₂SO₄ konsantrasyonu 150 g/L, sıcaklık 25 °C, ozon akış hızı 200 L/h, süre 100 dakika, katı/sıvı oranı 3:1 ve karıştırma hızı 500 rpm (Liu vd. 2018).

Taguchi yöntemi, optimizasyon yöntemi olarak son zamanlarda sıkça kullanılmaktadır Bu yöntemin geleneksel deneysel tasarım yöntemlerine göre bazı önemli avantajları vardır. Bunlardan biri, deneysel maliyeti minimum seviyede tutmasının yanı sıra, performansı hedef değere getirirken hedef etrafındaki değişkenliği en aza indirmesidir. Bir diğer avantajı ise, laboratuvar çalışmalarından elde edilen optimum çalışma koşullarının gerçek üretim ortamına da uygulanabilmesidir.

Taguchi yönteminin kimya mühendisliği, inşaat, polimer ve makine gibi farklı uygulama alanları vardır (Yakut vd. 2006; Gündoğdu vd. 2021; Ruşen vd. 2017). Taguchi yöntemi ile, oksijenli/oksijensiz ortamda H₂SO₄ çözeltilerinde ham anod çamurundaki bakırın liçingi üzerine yapılan araştırmada, optimum çalışma koşulları şu şekilde belirlenmiştir: O₂ debisi 1,24×10⁻⁶ m³s⁻¹, reaksiyon sıcaklığı 70 °C, pedal sayısı 1, karıştırma hızı 450 dak⁻¹, katı/sıvı oranı 0,125 gmL⁻¹, asit konsantrasyonu % 5.43, kavurma sıcaklığı 300 °C, ve reaksiyon süresi 3600 s (Dönmez vd. 1999). Bir diğer çalışma ise, bakırı giderilmiş anod çamurundaki altının sulu ortamda klorlanması optimizasyonudur. Altın liçinginin % 99 olduğu optimum koşullar; reaksiyon sıcaklığı 60°C, reaksiyon süresi 4500 s, karıştırma hızı 600 dk⁻¹ ve katı-sıvı oranı 0.1 g.mL⁻¹ olarak bulunmuştur (Dönmez* vd. 1999).

Bu çalışmanın amacı, Taguchi yöntemi ile anod çamurundaki bakırın oksijenli/oksijensiz ortamında H₂SO₄ çözeltilerinde liç edilmesi esnasında nikelin liçingi ve optimizasyonunu incelemektir.

2. Materyal ve Yöntemler

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Sarkuysan Bakır Sanayi'nden temin edilen ham anod çamuru bakırı giderilmiş anod çamuru laboratuvar ortamında kurutulmuştur. Homojen bir şekilde harmanlanmış ve numunenin kimyasal analizi volumetrik, gravimetrik ve atomik absorpsiyon yöntemi (AAS) ile tayin edilmiştir (Tablo 1). Ham anod çamurundaki nikelin liçinginde H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır.

Tablo 1 Ham anod çamurunun kimyasal bileşimi

Bileşen	Bileşim (%w/w)
Cu	14,44
Pb	22,70
Ag	1,42
SO ₄ ⁻²	18,41
Sn	10,77
Sb	16,97
Ni	0,105
Diğer	15,18

2.2. Deneysel için Kullanılan Materyaller

O₂ tüpü, flowmetre, mekanik karıştırıcı, 1000 mL'lik cam reaktör, gaz dağıtıcı, sabit sıcaklık sirkülatorü.

2.3. Deneysel Sistem

Çalışmanın öncelikli amacı, anod çamurundaki bakırın çözüldürülmesi idi. Liçing denemeleri sonunda bakır içeren çözeltilerde Ni tayini yapılmıştır. Bu amaçla liç deneyleri, bir sabit sıcaklık sirkülatorü ile donatılmış, kontrol edilebilen su banyosuna daldırılmış 1000 mL kapasiteli küresel bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir (Dönmez vd. 1999). Reaksiyon kabına 500 mL sülfürik asit konularak gerekli sıcaklığa ayarlandı ve O₂ gazı ile çözelti doyuruldu. Daha sonra mekanik karıştırıcı ortamda reaktöre belli bir miktar anod çamuru eklendi. Reaksiyon süresi sonunda, karışım süzülde ve çözelti deiyonize su ile seyreltilde. Seyreltilmiş liç çözeltisindeki Ni içeriği AAS ile tayin edildi.

2.4. Parametreler ve Optimum Şartların Belirlenmesi

Çalışma için seçilen deneysel parametreler ve seviyeleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2 Deneylerde incelenen parametreler ve seviyeleri

	Parametre	Seviye		
		1	2	3
A	Pedal sayısı	1	2	
B	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	20	50	70
C	O ₂ debisi (m ³ s ⁻¹)	0	1,24	5,03
D	Karıştırma hızı (dak ⁻¹)	300	450	600
E	Asit kons. % (w/w)	5,43	10,86	16,29
F	Katı/sıvı oranı (g.mL ⁻¹)	0,125	0,20	0,333
G	Reaksiyon süresi (s)	1800	3600	7200
H	Kavurma sıcaklığı (°C)	20	300	600

Çalışmada biri iki seviyeli, yedisi üç seviyeli olmak üzere sekiz parametre inceleneceğinden, deney planı olarak L₁₈(2¹*3⁷) ortogonal dizisi seçilmiştir (Tablo 3).

Tablo 3 Seçilen L₁₈(2¹*3⁷) deney planı

Deney no	Parametreler ve seviyeleri							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2	3	3
5	1	2	2	2	3	3	1	1
6	1	2	3	3	1	1	2	2
7	1	3	1	2	1	3	2	3
8	1	3	2	3	2	1	3	1
9	1	3	3	1	3	2	1	2
10	2	1	1	3	3	2	2	1
11	2	1	2	1	1	3	3	2
12	2	1	3	2	2	1	1	3
13	2	2	1	2	3	1	3	2
14	2	2	2	3	1	2	1	3
15	2	2	3	1	2	3	2	1
16	2	3	1	3	2	3	1	2
17	2	3	2	1	3	1	2	3
18	2	3	3	2	1	2	3	1

Laboratuvar ortamının sıcaklığı ve nemi gibi bozucu faktörlerin liç prosesi üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için her deney, aynı koşullar altında farklı zamanlarda üçer kez tekrarlanmıştır. Optimizasyon kriteri olarak daha büyük daha iyi performans istatistiği seçilmiştir. Maksimum çözünürlük durumuna uygun performans istatistiği aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (Kaçkar, 1985):

$$Z_B = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (1)$$

Burada n, bir deneysel kombinasyon için yapılan tekrar sayısı ve Y_i, i. deneyin performans (çözünürlük) değeridir. Taguchi yönteminde, optimum çalışma koşullarına karşı gelen deney çalışma sırasında yapılmamış olabilir. Bu gibi durumlarda, optimum çalışma koşullarına karşı gelen performans değeri, aşağıda verilen toplamsal model yardımı ile tahmin edilebilir (Phadke ve Kackar, 1983):

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (2)$$

Burada μ, performans değerinin genel ortalamasıdır, X_i, i. deneyde kullanılan parametre-seviye kombinasyonunun sabit etkisi ve e_i, i. deneydeki rassal hatayı temsil eder. Eşitlik (2) deneysel veriler kullanılarak hesaplanan bir nokta tahmini olduğundan, bu değer anlamlı olup olmadığını belirlemek için güven aralığı hesaplanmalıdır. Seçilen hata seviyesindeki güven aralığı (3) nolu eşitlik yardımı ile hesaplanabilir (Ross, 1988):

$$Y_i \pm \sqrt{F_{\alpha;1,DF_{MSe}} MS_e \left(\frac{1+m}{N} + \frac{1}{n_i} \right)} \quad (3)$$

Denklemden F, tablo değeri, α hata seviyesi, DF_{MSe} hata kareler ortalamasını serbestlik derecesi toplamı, m optimum çalışma koşullarında elde edilecek liç değerinin (Y_i) tahmininde kullanılan parametrelerin serbestlik derecesi toplamı, N toplam deney sayısı ve n_i doğrulama deneylerindeki tekrar sayısıdır. Deney sonuçları yüzde (%) olarak ifade ediliyorsa, eşitlik (2) ve (3), hesaplanmadan önce aşağıdaki denklem yardımıyla yüzdelik değerlerin omega dönüşümü yapılır. Daha sonra ilgililenen değerler aynı denklem kullanılarak ters dönüşüm yapılarak belirlenir (Taguchi, 1987).

$$\Omega(db) = -10 \log \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \quad (4)$$

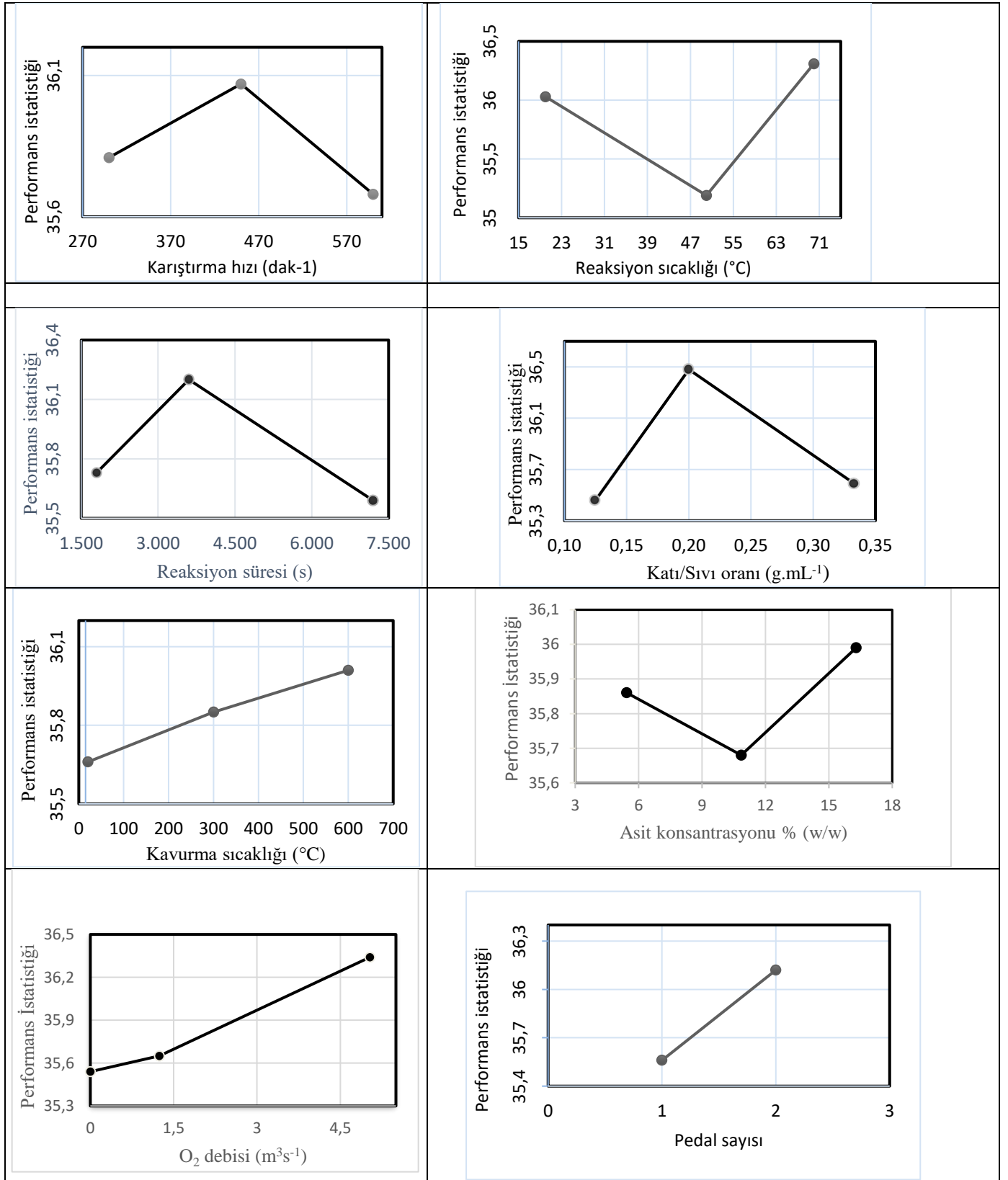
Bu denklemden Ω(db), yüzdelik değer omega dönüşümü ile bulunan desibel değeri ve P, deneysel olarak elde edilen ürünün yüzdelik değerini göstermektedir.

Parametreler, deney planı olarak seçilen L₁₈(2¹*3⁷) ortogonal dizisinin sütunlarına yerleştirilerek deney sırası elde edilmiştir. Başlangıçta öngörülemez bozucu faktörlere karşı korunabilmek için deneyler rastgele sırada yapılmıştır. Ön çalışmalar ışığında, bileşik etkilerin ihmal edilebileceği belirlendiği için deney planına bileşik etkiler dahil edilmemiştir

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Optimum çalışma koşullarının belirlenmesi

Deneyler ve ölçümler yapıldıktan sonra toplanan veriler MINITAB paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Parametrelerin optimizasyon kriteri (performans istatistiği) üzerindeki etkisini gösteren grafikler Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1 Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerine olan etkileri

4. Sonuç

Bu çalışma, ham anod çamurundan bakırın çözündürülmesi esnasında nikelin liçingini ve optimizasyonunu içermektedir. Araştırmada kullanılan anod çamurundaki nikel miktarı 2750 ppm dir. Nikelin O₂'li/O₂'siz ortamda H₂SO₄ çözeltilerine çözündürülmesine yönelik optimum koşullar Taguchi yöntemi ile

belirlenmiştir. Bu değerlendirmelerden, aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Şekil 1'den, liçing üzerinde en etkili parametrelerin sırası ile reaksiyon süresi, katı-sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı olduğu görülmektedir.
- Bakırın optimizasyonunda en etkin parametreler sırasıyla reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi iken, nikel için

bunların reaksiyon süresi ve katı-sıvı oranı olduğu belirlenmiştir.

- Çözünürlüğün, artan reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı ve azalan katı-sıvı oranı ile artmakta olduğu, fakat karıştırma hızı ile pek fazla değişmediği gözlenmiştir.
- Optimum liç koşulları altında, ham anod çamurundaki nikelin çözünme %' si 80,0 olarak hesaplanmıştır. Anod çamurundaki bakırın % 99,67'sinin çözüldüğü optimal liç koşulları altında, nikelin çözünme %' si ise 64,7 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, çözeltilde bir miktar Pb, Ag, Sb, Cu ve Sn gibi katyonların bulunduğu da tespit edilmiştir.
- Taguchi yöntemi ile laboratuvar ortamında belirlenen optimum koşullar gerçek üretim ortamlarında da tekrarlanabilir olduğundan, mevcut laboratuvar ölçekli çalışmanın bulguları endüstriyel ölçekte anot çamurunun işlenmesi için çok faydalı olabilir.

Kaynakça

- Amer, A. M., (2003). "Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals." *Waste Management*, 23, 763–770.
- Baboudjian, V. P., Morrison, B. H. and Stafiej, J S., (1992). "Treatment of high nickel slimes," U.S. Patent 5 108 721, Apr. 28,
- Ding, Y., Zhang, S., Liu, B., Zheng, H., Chang, C. C., and Ekberg, C., (2019). "Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review," *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 284-298.
- Dönmez, B., Çelik, C., Çolak, S., and Yartaşı, A., (1998). "Dissolution optimization of copper from anode slime in H₂SO₄ solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 3382-3387.
- Dönmez*, B., Ekinçi, Z., Celik, C., and Çolak, S., (1999). "Optimisation of the chlorination of gold in decopperized anode slime in aqueous medium", *Hydrometallurgy*, 52, 81-90.
- Guo, X., Xu, Z., Tian, Q., and Li, D., (2017). "Optimization on Selenium and Arsenic Conversion from Copper Anode Slime by Low-Temperature Alkali Fusion Process", *J Cent South Univ*, 24, 1537–1543.
- Gündoğdu, C. C., Gündüz, T. and Atıcı U. H., (2021). "Taguchi Yöntemi İle Polimer Hammadde Karışım Optimizasyonu. Journal of Industrial Engineering", *Journal of Industrial Engineering*, 32, 164-176.
- Li, X., Yang, H., Jin, Z., Tong, L. and Xiao, F., (2017). "Selenium Leaching from Copper Anode Slimes Using a Nitric Acid–Sulfuric Acid Mixture", *Metallurgist*, 61, 348–356.
- Liu, J., Wang, S., Liu, C., Zhang, L., and Kong, D., (2021). "Decopperization mechanism of copper anode slime enhanced by ozone", *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 531-541.
- Kackar, R.N., (1985). Off-line quality control, parameter design and Taguchi methods, *Journal of Quality Technology*.
- Phadke, M.S., Kackar, R.N., Speeney, D.V. and Grieco, M.J. (1983). "Off-line quality control in integrated circuit fabrication using experimental design", *The Bell System Technical J.*, 62, 1273-1309.
- Qiu, K., Lin, D. and Yang, X., (2012). "Vacuum evaporation technology for treating antimony-rich anode slime.", *JOM*, 64, 1321–1325.
- Ross, P.J. (1988). Taguchi Techniques for Quality Engineering, McGraw-Hill, New York.
- Rüşen, A. and Topcu, M. A., (2017). "Optimization of Gold Recovery from Copper Anode Slime by Acidic Ionic Liquid", *Korean J Chem. Eng.*, 34, 2958–2965.
- Rüşen, A. and Topcu, M. A., (2018). "Investigation of an Alternative Chemical Agent to Recover Valuable Metals from Anode Slime" *Chem Pap*, 72, 2879–2891.
- Seisko, S, Aromaa, J., Latostenmaa, P., Forsen, O. and Lundstrom, M. (2017). "Effect of process variables on oxidative pressurized acid leaching of copper electrorefining anode slimes", *Physicochem Probl Min Pr*, 53, 465-474.
- Taguchi, G., (1987). System of Experimental Design, *Quality Resources*, New York.
- Tan, K. G. and Bedard, P. L. (1989). "Ammonia leach process for the treatment of copper refinery anode slimes containing high lead and low nickel", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28, 199-210.
- Tokkan, D., Kuşlu, S., Çalban, T. and Çolak, S., (2013). "Optimization of Silver Removal from Anode Slime by Microwave Irradiation in Ammonium Thiosulfate Solutions", *Ind Eng Chem Res*, 52, 9719–9725.
- Topçu, M. A., Kalem, V. and Rüşen, A., (2021). "Processing of anode slime with deep eutectic solvents as a green leachant", *Hydrometallurgy*, 205, 105732.
- Wang, S., Cui, W., Zhang, G., Zhang, L. and Peng, J., (2017). "Ultrafast Ultrasound-Assisted Decopperization from Copper Anode Slime", *Ultrason Sonochem*, 36, 20–26.
- Yakut, K., Alemdaroglu, N., Kotcioglu, I. and Celik, C., (2006). "Experimental investigation of thermal resistance of a heat sink with hexagonal fins", *Applied Thermal Engineering*, 26(17-18), 2262-2271.
- Yang, H., Li, X., Tong, L., Jin, Z., Yin, L. and Chen, G., (2018). "Leaching Kinetics of Selenium from Copper Anode Slimes by Nitric Acid Sulfuric Acid mixture", *Trans Nonferrous Met Soc China*, 28, 186–192.
- Zhang, B. K., Guo, X. Y., Wang, Q. M. and Tian, Q. H., (2021). "Thermodynamic analysis and process optimization of zinc and lead recovery from copper smelting slag with chlorination roasting", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31, 3905-3917. [25] G. Taguchi, *System of Experimental Design*, Quality Resources, New York, 1987.