



# Anod Çamurundaki Altının Sulu Ortamda Klorinasyonu Esnasında Çinko Liçinginin Optimizasyonu

Bünyamin Dönmez<sup>1\*</sup>, Cafer Çelik<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup> Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID:0000-0002-7680-0755), [bdonmez@atauni.edu.tr](mailto:bdonmez@atauni.edu.tr)

<sup>2</sup> Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID:0000-0002-7025-2647), [ccecelik@atauni.edu.tr](mailto:ccecelik@atauni.edu.tr)

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

(DOI: 10.31590/ejosat.1082659)

**ATIF/REFERENCE:** Dönmez, B. & Çelik, C. (2022). Anod Çamurundaki Altının Sulu Ortamda Klorinasyonu Esnasında Çinko Liçinginin Optimizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (27), 441-445.

## Öz

Bakırı giderilmiş anod çamurundaki altının sulu ortamda klorinasyonuna ait optimizasyonu esnasında çinkonun liçing davranışı incelenmiştir. Çalışmada, Taguchi deneysel tasarımı kullanılmış olup deney planı olarak  $L^9(3^4)$  ortogonal dizisi belirlenmiştir. Ön denemeler ışığı altında parametre olarak; reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu ve katı-sıvı oranı seçilmiştir. Çinkonun çözündürülmesine ait optimum şartlar şöyle tespit edilmiştir: reaksiyon sıcaklığı 40 °C, reaksiyon süresi 2700 s, karıştırma hızı 420 dak<sup>-1</sup> ve katı-sıvı oranı 0.1 g.mL<sup>-1</sup>. Deneysel sonuçlara göre, optimum liç koşulları altında çinko ekstraksiyonunun % 71,8 olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bakırı Giderilmiş Anod Çamuru, Klorinasyon, Çinko Liçingi, Taguchi Deney Tasarımı.

## Optimization of Zinc Leaching During Aqueous Chlorination of Gold in Anode Slime

### Abstract

The leaching behavior of zinc was investigated during the optimization of the chlorination of gold in the decopperized anode slime in aqueous medium. In the study, Taguchi experimental design was used and the  $L^9(3^4)$  orthogonal array was determined as the experimental plan. As a parameter under the light of preliminary tests; reaction temperature, stirring speed, acid concentration and solid-liquid ratio were selected. The optimum conditions for dissolution of zinc were determined as follows: reaction temperature 40 °C, reaction time 2700 s, stirring speed 420 min<sup>-1</sup> and solid-liquid ratio 0.1 g.mL<sup>-1</sup>. According to the experimental results, Zinc extraction was observed to be 71.8 % under optimum leaching conditions.

**Keywords:** Decopperized Anode Slime, Chlorination, Zinc Leaching, Taguchi Experimental Design.

\* Sorumlu Yazar : [bdonmez@atauni.edu.tr](mailto:bdonmez@atauni.edu.tr)

## 1. Giriş

Nadir ve değerli metallerin ana kaynaklarından birisi de elektrolitik rafineri çamurlarıdır. Bakırın elektrorafinyonu prosesinde, çözünmemiş metaller, oksitler ve diğer bileşikler elektrolitik hücrelerin tabanında birikerek anod çamurunu oluşturur. Cu, Pb, Sn ve Zn'nun elektrorafine edilmesinden kaynaklanan anod çamurları Au, Ag ve platin grubu metaller gibi asil metaller içermektedir.

Anod çamurlarının değeri esas olarak asil metal içeriği ile belirlenir, ancak bazı durumlarda Ni, Se, Zn ve diğer safsızlıkların katkıları da önemlidir. Bu nedenle, bu metallerin birincil ve ikincil kaynaklardan geri kazanılması için yeni yaklaşımların araştırılmasına ilgi artmaktadır (Amer, 2003; Ding vd. 2019; Chen vd. 2013). Anod çamurlarının işlenmesinde genellikle hidrometalurjik prosesler kullanılmış ve bu amaca yönelik birçok çalışma yapılmıştır (Havuz vd. 2010; Topçu vd. 2021; Harangi vd. 2015).

Soy metaller içeren zenginleştirilmiş atıkların liçi, soy metallerin geri kazanımı için önemli bir adımdır. Bu durum, liç çözeltilerinin doğasına da bağlıdır. Zenginleştirilmiş kurşun, kalay ve çinko anod çamurları, soy metaller arasında genellikle yalnızca altın veya gümüş içerir. Bu metallerin bakır anod çamurlarından hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımında genellikle asit liçi oksidatif liç, basınç altında liç, vakum altında liçing, mikrodalga ve ultrason destekli asit liçi gibi yöntemler kullanılmaktadır (Li vd. 2016; Yang vd. 2018; Li vd. 2017; Tokkan vd. 2013; Wang vd. 2017; Qiu vd. 2012; Guo vd. 2018; Ruşen ve Topçu, 2018).

Proses değişkenlerinin etkilerini değerlendirmek ve bakır eritme çürufundaki Zn ve Pb'un geri kazanımına yönelik bir klorlamalı-kavurma prosesini optimize etmek amacı ile Box-Behnken tasarımı önerilmiştir (Zhang vd. 2021). Prosesin termodinamik analizinin de yapıldığı bir çalışmada, Zn ve Pb için geri kazanım verimlerinin sırasıyla % 87.85 ve % 99.26 olduğu gözlenmiştir. Optimum şartlar; kavurma sıcaklığı 1172 °C, CaCl<sub>2</sub> oranı % 30 (w/w) ve kavurma süresi 100 dakika olarak belirlenmiştir.

Üstün oksidasyon kapasitesine sahip ozon, anod çamurundan bir takım metalleri yükseltgemedeki önemli bir potansiyele sahiptir. Ozon eşliğinde bakır anod çamurundan bakırın liç davranışı farklı koşullar altında araştırılmış ve oksijen ortamına göre karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda optimum liç koşullarının şu şekilde olduğu gözlenmiştir: ozonun akış hızı 200 L/h, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu 150 g/L, sıcaklık 25 °C, süre 100 dakika, karıştırma hızı 500 rpm ve katı/sıvı oranı 3: 1'dir (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. Avantajlarından bir diğeri ise, laboratuvar çalışmalarından elde edilen optimum çalışma koşullarının gerçek üretim ortamında da uygulanabilmesidir.

Taguchi yönteminin polimer, inşaat, makine ve kimya mühendisliği gibi geniş bir uygulama alanı vardır (Gündoğdu vd. 2021; Türkmen vd. 2008; Yakut vd. 2006; Ruşen vd. 2017). Taguchi yöntemi ile yapılan çalışmalardan birisi de, oksijenli/oksijensiz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde ham anod çamurunda bakırın çözündürülmesi üzerine yapılan araştırma olup optimum koşullar şu şekilde belirlenmiştir: pedal sayısı 1, reaksiyon sıcaklığı 70 °C, O<sub>2</sub> akış hızı 1,24×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, karıştırma hızı 450 dak<sup>-1</sup>, asit konsantrasyonu % 5.43, katı-sıvı oranı 0,125 g.mL<sup>-1</sup>, reaksiyon süresi 3600 s ve kavurma sıcaklığı 300 °C (Dönmez vd. 1999).

Diğer bir çalışma ise, bakırı giderilmiş anod çamurundaki altının klor gazı ile sulu ortamda klorlanmasının optimizasyonudur. Altın ekstraksiyonunun yaklaşık % 99 olduğu optimum koşullar: reaksiyon sıcaklığı 60 °C, reaksiyon süresi 4500 s, karıştırma hızı 600 dak<sup>-1</sup> ve katı-sıvı oranı 0.1 g.mL<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Dönmez\* vd. 1999).

Bu çalışmanın amacı, Taguchi yöntemi ile sulu ortamda klor gazı ile bakırı giderilmiş anod çamurunun altın liçingi esnasında çinkonun çözündürülmesinin optimum koşullarını belirlemektir.

## 2. Materyal ve Yöntemler

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

Sarkuysan Bakır Sanayi'nden temin edilen ham anod çamurunun önce bakırı giderilmiştir (Dönmez vd. 1999). Bakırı giderilmiş anod çamuru birkaç kez yıkanmış süzölmüş ve laboratuvar sıcaklığında kurutulmuştur. Homojen bir şekilde harmanlanmış numunenin kimyasal analizi volumetrik, gravimetrik ve atomik absorpsiyon yöntemi (AAS) ile tayin edilmiştir (Tablo 1). Bakırı giderilmiş anod çamurundaki çinkonun liç işleminde saf Cl<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır.

Tablo 1. Bakırı giderilmiş anod çamurunun kimyasal bileşimi

Bileşen	Bileşim (% , w/w)
Au	0,133
Pb	29,00
Ag	2,05
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	28,70
Sn	15,95
Sb	17,16
Zn	0,275
Diğerleri	6,865

### 2.2. Deneysel İçin Kullanılan Materyaller

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bulunduran gaz yıkama kolonu, kok içeren kolon, flowmetre, mekanik karıştırıcı, 250 mL'lik cam reaktör, gaz dağıtıcı, sabit sıcaklık sirkülatörü ve çeker ocak.

### 2.2. Deneysel Sistem

Çalışmanın öncelikli amacı, anod çamurundaki altının çözündürülmesi idi. Liçing denemeleri sonunda altın içeren çözeltilerde Zn tayini yapılmıştır. Anod çamurunun klor gazında

çözündürülmesi amacıyla yönelik liç deneyleri, bir sabit sıcaklık sirkülatörü ile donatılmış, kontrol edilebilen su banyosuna daldırılmış 250 mL kapasiteli küresel bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir (Dönmez\* vd. 1999). Reaktördeki 150 mL distile su, sıcaklık istenilen değere ayarlandıktan sonra olası nemi gidermek için sülfürik asit kolonu ve kok kulesinden (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> giderimi için) geçirilen Cl<sub>2</sub> gazı ile doyuruldu ve sonrasında mekanik karıştırılmalı ortamda reaktöre belli bir miktar numune eklendi. Her denemeden sonra, karışım süzüldü ve çözelti deiyonize su ile seyreltildi. Seyreltilmiş liç çözeltisinin Au ve Zn içeriği, AAS ile tayin edildi.

### 2.3. Parametreler ve Optimum Şartların Belirlenmesi

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

Tablo 2. Deneylerde incelenen parametreler ve değerleri

	Parametre	Seviye		
		1	2	3
A	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	20	40	60
B	Karıştırma hızı (dak <sup>-1</sup> )	420	600	840
C	Katı/sıvı oranı (g.mL <sup>-1</sup> )	0.1	0.2	0.333
D	Reaksiyon süresi (s)	300	1200	2700

Her biri 3 seviyeli 4 parametre inceleneceğinden Tablo 3'de verilen L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) ortogonal dizisi deney planı olarak seçilmiştir.

Tablo 3. Seçilen L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) deney planı

Deney no	Parametreler ve seviyeleri			
	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Laboratuvar ortamının sıcaklığı ve nemi gibi bozucu kaynaklarının liç prosesi üzerindeki etkilerini gözlemlemek için her deney, aynı koşullar altında farklı zamanlarda üçer kez tekrarlanmıştır. Optimizasyon kriteri olarak daha büyük daha iyi performans istatistiği seçilmiştir. 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<sub>i</sub>, 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<sub>i</sub>, i. deneyde kullanılan parametre-seviye kombinasyonunun sabit etkisi ve e<sub>i</sub>, 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):

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

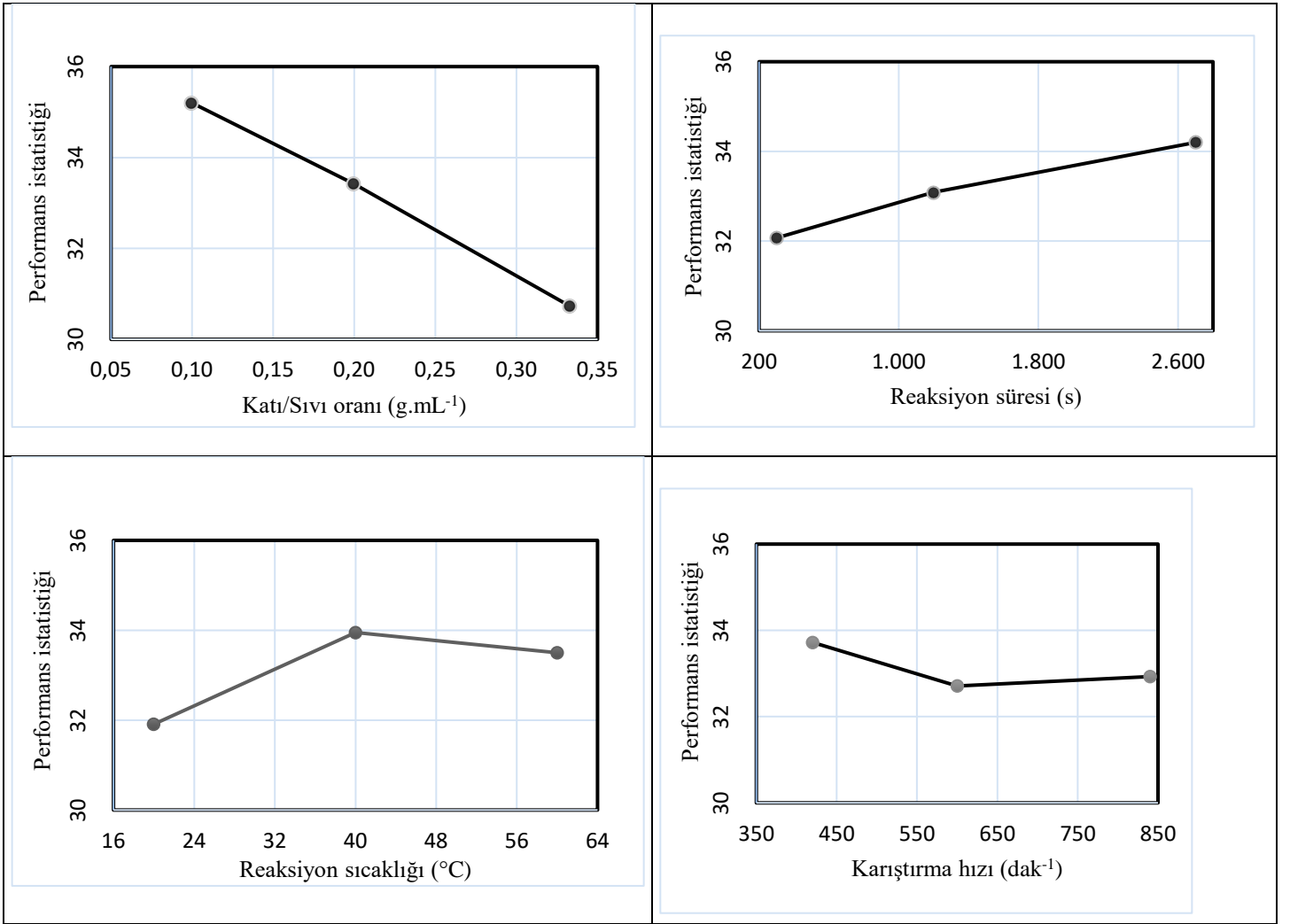
Burada F, tablo değeri, α hata seviyesi, DF<sub>MSe</sub> hata kareler ortalamasını serbestlik derecesi toplamı, m optimum çalışma koşullarında elde edilecek liç değerinin (Y<sub>i</sub>) tahmininde kullanılan parametrelerin serbestlik derecesi toplamı, N toplam deney sayısı ve n<sub>i</sub> doğrulama 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 ilgilenilen değerler aynı denklem kullanılarak ters dönüşüm yapılarak belirlenir (Taguchi, 1987).

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

## 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. Grafiklerin sırası parametrelerin performans istatistiği üzerindeki etki derecesine göre belirlenmiştir. Her grafikteki maksimum noktanın sayısal değeri, ilgili parametrenin en iyi değerini gösterir. Optimum çalışma şartları Tablo 4'de verilmiştir.



Şekil 1. Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerindeki etkileri

Tablo 4. Optimum çalışma koşulları ve karşılık gelen çinko değerleri

	Parametre	Optimum seviye	Optimum değer
A	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	2	40
B	Karıştırma hızı (dak <sup>-1</sup> )	1	420
C	Katı/sıvı oranı (g.mL <sup>-1</sup> )	1	0,1
D	Reaksiyon süresi (s)	3	2700
Tahmini çözünme miktarı (%)		71,8	
Tahmini güven aralığı (%)		65,68-77,92	

#### 4. Sonuç

Bu çalışma, bakırı giderilmiş anod çamurundaki altının çözündürülmesi esnasında çinko liçinginin davranışını ve optimizasyonunu içermektedir. Anod çamurları genellikle % 0.2-1.0 Zn içeriğine sahiptir (Pan vd. 2019). Çalışmada kullanılan anod çamurundaki çinko miktarı 2750 ppm dir. Çinkonun klor gazı ile sulu ortamda çözündürülmesine yönelik optimum

koşullar Taguchi yöntemi ile belirlenmiştir. Bu değerlendirmelerden aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Şekil 1'den, liçing üzerinde en etkili parametrelerin sırası ile katı-sıvı oranı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı olduğu görülmektedir.
- Etkin olan parametreler altının optimizasyonu için sırasıyla reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi iken, çinko liçinginde katı-sıvı oranı ve reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.
- Çinko çözünürlüğünün, 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, anod çamurundaki çinkonun % 71,8'i çözündürülmüştür. Anod çamurundaki altının % 97,8'inin çözündüğü optimal liç koşulları altında, çinkonun çözünme % si ise 64,5 olarak hesaplanmıştır.
- Taguchi yöntemi ile laboratuvar ortamında belirlenen optimum koşullar gerçek üretim ortamlarında da tekrarlanabilir olduğundan, mevcut laboratuvar ölçekli

çalışmanın bulguları endüstriyel ölçekte anod 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.
- Chen, G., Yang, H., Guo, J., and Li, X., 2013. "The rougher flotation process of copper anode slime for collecting gold and silver." *Precious Metals*, 34, 32–34.
- 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 3382–3387.
- Dönmez\*, B., Ekinci, 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.
- Harangi, Z., Kulcsar, T., and Kekesi, T., (2015). "Hydrometallurgical processing of anode slimes obtained from the electrolytic refining of soldering scrap", *Materials Science and Engineering*, 40, 64–74.
- Havuz, T., Dönmez, B., and Çelik, C., (2010). "Optimization of removal of lead from bearing-lead anode slime", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(3), 355–358.
- Li, D., Guo, X., Xu, Z., Xu, R. and Feng, Q., (2016). "Metal values separation from residue generated in alkali fusion-leaching of copper anode slime", *Hydrometallurgy*, 165, 290–294.
- 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*.
- Pan, D. A., Li, L., Tian, X., Wu, Y., Cheng, N. and Yu, H., (2019). "A review on lead slag generation, characteristics, and utilization", *Resources, Conservation and Recycling*, 146, 140–155.
- 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.
- Taguchi, G., (1987). *System of Experimental Design, Quality Resources*, New York.
- 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.
- Türkmen, İ., Gül, R. and Çelik, C., (2008). "A Taguchi approach for investigation of some physical properties of concrete produced from mineral admixtures", *Building and Environment*, 43, 1127–1137.
- 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.

