

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ETKİN YÜKSELTGENLER VARLIĞINDA
KALKOPİRİTİN BASINÇ LIÇİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Mehmet Deniz TURAN

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimyasal Teknolojiler

ELAZIĞ-2010

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETKİN YÜKSELTGENLER VARLIĞINDA KALKOPİRİTİN BASINÇ LIÇININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Mehmet Deniz TURAN

(02218201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Şubat 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Şubat 2010

Tez Danışmanı : Doç. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN (F.Ü).....
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Fikret TÜMEN (F.Ü)
Prof. Dr. Asım KÜNKÜL (İ.Ü)
Prof. Dr. Ahmet ÖZER (F.Ü)
Doç. Dr. Osman YILMAZ (F.Ü)

ŞUBAT-2010

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübesinden faydalandığım ilgi ve alakasını hiç esirgemeyen, her türlü konuda yardımlarını gördüğüm tez yöneticisi hocam sayın Doç. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Özellikle uzun laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim aileme, eşime ve oğluma gösterdikleri sabır ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Kimya Mühendisliği bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e verdiği destekten ötürü teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen kimya yüksek mühendisi Hasan ARSLANOĞLU, laborantlar Atilla ASLAN ve Turgay BAKIR, uzman doktor Ramazan ORHAN ve Faruk GÜR'e, ayrıca RSM konusunda yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. M. Şaban TANYILDIZI ve Mersin Üniversitesi öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ'ya teşekkür ederim.

Ayrıca örneklerin temin edilmesinde yardımlarını esirgemeyen Karadeniz Bakır İşletmesi üretim şefliği ve mühendislerine teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 106M177 nolu ve "Basınç Liçi Yöntemi ve Etkin Yükseltgenler Kullanılarak Kalkopirit Konsantresinden Bakırın Ekstraksiyonu" isimli proje ile desteklenmiştir. Verilen destekten dolayı TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Gurubu Başkanlığı'na araştırmacılar adına teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Deniz TURAN

ELAĞIĞ- 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLOLAR LİSTESİ.....	XV
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XVII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	7
2.1 Bakır Hakkında Genel Bilgi.....	7
2.1.1 Tabiatta Bulunuşu.....	7
2.1.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	7
2.1.3 Bakır Üretim Yöntemleri.....	9
2.1.3.1 Pirometalurjik Bakır Üretimi.....	9
2.1.3.2 Hidrometalurjik Bakır Üretimi.....	13
2.2 Kalkopirit.....	21
2.3 Kalkopiritten Bakır Üretimi.....	23
2.4 Kalkopirit ve Benzer Materyallerden Metallerin Ekstraksiyonu İçin Araştırılan Alternatif Yöntemler.....	27
2.5 Persülfatlar.....	57
2.6 Hidrojen Peroksit.....	63
2.7 Oksijen.....	64
3. MATERYAL ve METOT.....	66
3.1 Kalkopirit Konsantrlerinin Temini ve Hazırlanması.....	66
3.2 Kalkopirit Konsantre Örneklerine Uygulanan Analizler.....	66
3.2.1 Kimyasal Analizler.....	66
3.2.2 Mineralojik Analizler.....	68
3.2.3 Partikül Boyut Dağılımı Analizleri.....	69
3.2.4 Yüzey Alanı Tayinleri.....	69
3.2.5 Termal Analizler.....	69
3.3 Liç Çözeltilerinin Hazırlanması.....	69
3.4 Deney Sistemi.....	70
3.5 Deneysel Çalışma.....	71
3.5.1 Ön Denemeler.....	73
3.5.1.1 Amonyum Persülfatın Bozunma Davranışının İncelenmesi.....	74
3.5.1.2 Sülfürik Asit Çözeltileriyle Yapılan Liç Deneyleri.....	75
3.5.1.3 Persülfatlarla Yapılan Liç Deneyleri.....	75
3.5.1.4 Hidrojen Peroksit ile Yapılan Liç Deneyleri.....	76
3.5.1.5 Oksijen Kullanılarak Yapılan Liç Deneyleri.....	76
3.5.2 Optimizasyon Amaçlı Dizayn Deneyleri.....	77
3.5.2.1 Amonyum Persülfat Liçi İçin Dizayn Deneyleri.....	77
3.5.2.2 Hidrojen Peroksit Liçi İçin Dizayn Deneyleri.....	79
3.5.2.3 Oksijen Liçi İçin Dizayn Deneyleri.....	80
3.5.3 Ekstraksiyon Verimini Arttırmaya Yönelik Çalışmalar.....	81

3.5.3.1	Mekanik Aktifleştirme Çalışmaları.....	81
3.5.3.2	Amonyum Persülfat-Amonyak Liçi Deneyleri.....	82
3.6	Çözeltilerin Analizi.....	82
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	84
4.1	Kalkopirit Konsantrelerinin Karakterizasyonu.....	84
4.2	Ön Denemeler.....	90
4.2.1	Amonyum Persülfatın Bozunma Davranışı.....	90
4.2.2	Sülfürik Asit Liçi Deneyleri.....	92
4.2.3	Persülfatlarla Yapılan Liç Deneyleri.....	92
4.2.4	Hidrojen Peroksit Liçi Deneyleri.....	101
4.2.5	Oksijen Liçi Deneyleri.....	104
4.2.6	Liç Kinetiğinin İncelenmesi.....	106
4.3	Optimizasyon Amaçlı Deney Dizaynlarının Sonuçları.....	109
4.3.1	Amonyum Persülfat Liçi İçin Dizayn Deney Sonuçları.....	109
4.3.2	Hidrojen Peroksit Liçi İçin Dizayn Deney Sonuçları.....	167
4.3.3	Oksijen Liçi İçin Dizayn Deney Sonuçları.....	195
4.4	Bakır Ekstraksiyon Verimini Arttırmaya Yönelik Çalışmalar.....	210
4.4.1	Mekanik Aktifleştirme Çalışmalarının Sonuçları.....	210
4.4.2	Amonyum Persülfat-Amonyak Liçi Deneylerinin Sonuçları.....	212
4.5	Liç Bakiyelerinin Mineralojik Analizleri.....	216
5.	SONUÇLAR.....	219
6.	KAYNAKLAR.....	225
7.	EKLER.....	237
	ÖZGEÇMİŞ.....	312

ÖZET

Sülfürlü cevherlerden ve konsantrelerden bakır üretimi, önemli ölçüde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen izabe işlemlerini içeren pirometalurjik tekniklerle yapılmaktadır. Artan çevresel duyarlılık ve çeşitli ekonomik faktörler nedeniyle, sülfürlü cevherlerden bakır üretimi için sürekli olarak alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Araştırılan alternatif yöntemler içerisinde sulu ortamda gerçekleştirilen liç proseslerini içeren hidrometalurjik tekniklerin bakır üretimi amacıyla kullanımı en önemli yeri tutmaktadır. Sülfürlü konsantrelerden bakırın ekstraksiyonu için geliştirilmiş olan ticari hidrometalurjik prosesler mevcut olup, bu prosesler mekanik aktifleştirme, etkin oksidatif liç kademesi ve liç sonrası elde edilen çözeltilerin arıtımı gibi yüksek maliyetli adımlara ihtiyaç duyan yöntemlerdir. Hidrometalurjik proseslerle kompleks sülfürlü bakır konsantrelerinin işlenmesi sırasında genellikle karşılaşılan en önemli problemler, düşük ekstraksiyon verimi ve elde edilen liç çözeltilerinin bakır yanında yüksek konsantrasyonlarda demir içermesidir. Ekstraksiyon veriminin düşük oluşunun en önemli nedeni, oksidatif liç işlemi sırasında kalkopirit yapısındaki sülfür kükürdünün önemli ölçüde metalik kükürde yükseltgenmesi sonucu partikül yüzeyinde meydana gelen pasifleşme etkisidir. Diğer taraftan asidik şartlarda yürütülen bir liç prosesinde çözeltiye geçen demir miktarlarının yüksek oluşu da kaçınılmaz bir durumdur. Bu problemlerin aşılabilmesi için en uygun yol, liç işleminin yüksek sıcaklık ve basınç altında oluşturulan etkin oksidasyon şartlarında gerçekleştirilmesidir.

Bu çalışmada yükseltgen ortamın sağlanması için oksijenin yerine sulu ortamda çözünebilen ve oksidasyon kabiliyeti oldukça yüksek olan hidrojen peroksit ve persülfatlar gibi materyallerin bir basınç liçi reaktöründe kullanılabilme imkânları araştırılmıştır. Bunun için iki farklı tesisten elde edilen kalkopirit konsantrelerinden (Küre ve Ergani) bakırın ekstraksiyonu için bir basınç liçi reaktöründe çeşitli persülfat tuzları, hidrojen peroksit ve oksijen ile farklı şartlar altında oksidatif liç deneyleri gerçekleştirildi. Ergani konsantre tesisi yakın zamanda faaliyetlerine son verdiği için, temel deneyler Küre kalkopirit konsantresine yoğunlaştırılmıştır. Deneysel çalışma ön denemeler, cevap yüzey yöntemi (RSM) ile gerçekleştirilen dizayn deneyleri ve bakır ekstraksiyon verimini arttırmaya yönelik deneyler olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Ayrıca metallerin

ekstraksiyon mekanizmalarının ortaya konulabilmesi için liç öncesi ve sonrası mineralojik faz analizleri, partikül boyut dağılımı ölçümleri ve yüzey analizleri gibi çeşitli incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar, araştırılan liç vasıtaları içerisinde en iyi sonuçların amonyum persülfat kullanımıyla elde edildiğini göstermiştir. Cevap yüzey yöntemi (RSM) ve merkez kompozit dizayn (CCD) modeli kullanılarak optimize edilmiş şartlar altında (105 °C liç sıcaklığı; 308 g/l APS konsantrasyonu; 0.78 ml/g reaktör doluluk kesri; 11 sıvı/katı oranı; 180 dk liç süresi; 500 devir/dk karıştırma hızı) Küre konsantresinden % 63.50 Cu ekstraksiyonu gerçekleştirirken demirin çözünme yüzdesi % 24.04 olarak belirlenmiştir.

Ekstraksiyon verimini artırmaya yönelik yapılan çalışmalarda ileri derecede bir öğütlemeyle gerçekleştirilen bir mekanik aktifleştirmeyi takiben amonyum persülfat ile yapılan bir liç işlemiyle Küre kalkopirit konsantresinden bakır ekstraksiyon veriminin % 86.65'e kadar çıkarılmasının mümkün olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda demirin % 34.12'sinin çözeltilmeye geçtiği belirlenmiştir. Ekstraksiyon verimini artırmaya yönelik yapılan diğer bir çalışmada ise amonyum persülfat ile birlikte amonyağın kullanılabilme imkânları araştırıldı. % 22.5 gibi oldukça yüksek miktarlarda amonyağın kullanıldığı deney şartlarında, bakırın % 93 civarında ekstrakte edildiği ve çözeltilmeye geçen demirin tayin sınırlarının altında kaldığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler:

Bakır, Kalkopirit konsantresi, Basınç liçi, Persülfatlar, Hidrojen peroksit, Oksidasyon

ABSTRACT

Copper production from sulphide ores and concentrates, to a large extent, have been accomplished by using pyrometallurgical techniques consists of smelting processes carried out at high temperatures. Besides the various economical factors, since there has been growing environmental sensation, alternative copper production techniques are investigated continuously. Hydrometallurgical techniques including leaching processes carried out in the aqueous media are most important routes among the investigated alternative methods. Commercial hydrometallurgical processes developed for copper extraction from sulphide copper concentrates are present and these processes need some segments having high cost such as mechanical activation, effective oxidative leaching stage and treatment of pregnant solution obtained after leaching. Most important problems observed during the hydrometallurgical treatment of complex sulphide copper concentrates are low extraction yield and high iron content of pregnant solutions. Most important reason of low extraction yield is passivation effect on the particle surface stemming from, to a great extent, oxidation of sulphide sulphur to elemental sulphur during the oxidative leach process. On the other hand, passing the iron to the solution in significant amounts during the leaching process carried out under the acidic conditions is unavoidable situation. Most suitable way for the eliminating these problems is to fulfil the leaching process under the effective oxidation conditions provided by using high temperature and pressure.

In this study, it has been investigated that the application possibilities of some soluble oxidation agents in aqueous media having extremely high oxidation ability such as hydrogen peroxide and persulphates instead of oxygen. For this purpose, oxidative leaching experiments were performed to extract copper from two different chalcopyrite concentrates (Küre and Ergani) by using some persulphate salts, hydrogen peroxide and oxygen in a pressure leaching system-reactor under different conditions. Since the Ergani concentrate plant recently finished the production activities, the basic experiments have been focused on Küre chalcopyrite concentrate. Experimental study consists of three main sections which are preliminary experiments, design experiments aimed optimization by using Response Surface Method (RSM) and experiments focused on increasing the copper extraction yield. Also, to interpret the extraction mechanisms of metals, various

instrumental investigations have been carried out such as mineralogical phase analyses, particle size distribution measurements and surface analyses after and before the leaching

The experimental studies showed that the best results can be obtained by using ammonium persulphate among the leaching agents. Copper and iron extraction yields from Küre chalcopyrite concentrate have been determined as 63.50 % and 24.04 %, respectively under the conditions (Leaching temperature of 105 °C; APS concentration of 308 g/l; reactor load factor of 0.78; liquid/solid ratio of 11; leaching time of 180 min; mixing speed of 500 rpm) optimized by using response surface method (RSM) and central composite design (CCD) model.

In the studies aimed to increase the copper extraction yields, it was determined that the copper extraction yield could be increased to 86.65 % by using a mechanical activation performed by fine grinding before ammonium persulphate leaching. It was determined that 34.12 % of iron passed into solution under these conditions. Also, in another study aimed to increase the copper extraction yields, the possibilities of ammonia usage together with ammonium persulphate have been investigated. It was determined that about the 93 % of copper could be extracted without a mechanical activation under the experimental conditions using high ammonia ratio as 22.5 % (w/w) in the leach solution. Under these conditions, it was determined that the concentrations of iron passed into the solution were below the detection limits.

Keywords:

Copper, Chalcopyrite concentrate, Pressure leaching, Persulphates, Hydrogen Peroxide, Oxidation

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Pirometalurjik bakır üretimi akım şeması.....	10
Şekil 2.2. (a) Dorr ajitatörü, (b) Pachuca tankı, (c) Denver ajitatörü.....	15
Şekil 2.3. Sherrit Gordon basınç otoklavı.....	15
Şekil 2.4. Kalkopirit için basınç liçi akım şeması.....	16
Şekil 2.5. Kalkopirit kristalinin yapısı ve görünümü.....	22
Şekil 2.6. Clear Prosesi'nin basitleştirilmiş akım şeması.....	26
Şekil 2.7. Metalik demir ile kalkopiritin indirgenmesiyle süper bakır konsantresi elde edilmesi için önerilen prosesin akım şeması.....	30
Şekil 2.8. BRISA Prosesi ile kalkopiritten bakır üretimi için önerilen akım şeması	31
Şekil 2.9. Fe ³⁺ tarafından oksitlenen kalkopirit modelinde poröz kükürt tabakası ve ara yüzey polisülfür (Cp) tabakası oluşumu	32
Şekil 2.10. Fe ³⁺ tarafından oksitlenen kalkopirit modelinde düşük poröz tabakalı elementel kükürdün oluşması	33
Şekil 2.11. Kalkopirit liçinde iki boyutlu yüzey simülasyonu. (a)- piritin olmadığı şartlarda, (b)- pirit varlığında	34
Şekil 2.12. Gözenekli kükürt tabakasıyla kaplanmış kalkopirit partikülünün liçi sırasında meydana gelen adımların şematik gösterimi ...	35
Şekil 2.13. Otoklav tekniğine dayalı olarak yapılan bakır üretim prosesi.....	42
Şekil 2.14. Cüruflardan basınç liçi ile metal kazanımı	43
Şekil 2.15. Düşük sıcaklık klorlama-seçimli oksidasyon-klor giderme prosesi için önerilen akım şeması.....	44
Şekil 2.16. Halojen reaktifler yardımıyla kalkopiritten bakır ekstraksiyonu için önerilen akım şeması.....	48
Şekil 2.17. Kavurmayı takiben basıçlı asit liçiyle kalkopirit cevherinden bakır üretimi için önerilen akım şeması.....	50
Şekil 2.18. Bakteriyolojik kalkopirit oksidasyonunun şematik gösterimi.....	52
Şekil 2.19. Artan oksijen içeriğine göre 1 mol kalkopiritin termodinamik denge bileşenleri.....	55
Şekil 2.20. Mekanik aktifleştirmede kullanılan değirmen türleri.....	55
Şekil 2.21. LURGI-MITTERBERG prosesinin şematik gösterimi.....	56
Şekil 2.22. ACTIVOX TM prosesinin şematik gösterimi.....	56
Şekil 2.23. MELT prosesinin şematik gösterimi.....	57
Şekil 3.1. Basınç liç sisteminin şematik gösterimi.....	72

Şekil 3.2. Kullanılan basınç liçi sisteminin görünümü.....	72
Şekil 3.3. Merkez kompozit modelinde incelenen bir parametrenin şematik gösterimi.....	78
Şekil 3.4. Hidrojen peroksitin liç çözeltisine ilave edilmesinde kullanılan cam ampul ve hazırlanma şekli.....	80
Şekil 4.1. Kalkopirit konsantrelerinin X-Işını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları.....	85
Şekil 4.2. Küre ve Ergani kalkopirit konsantresi orijinal örneklerinin partikül boyut dağılımı.....	87
Şekil 4.3. Küre ve Ergani kalkopirit konsantrelerinin DTA-TG analizi sonuçları....	89
Şekil 4.4. Amonyum persülfatın basınç liçi reaktöründe bozunma davranışı	91
Şekil 4.5. Basınç liçi reaktöründe farklı APS konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda gözlenen basınç değerleri.....	91
Şekil 4.6. Basınç liçi reaktöründe sülfürik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen liç deneylerinin sonuçları	92
Şekil 4.7. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve APS konsantrasyonunun etkisi	94
Şekil 4.8. Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi	97
Şekil 4.9. Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna karıştırma hızının etkisi	98
Şekil 4.10. Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi	99
Şekil 4.11. Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna sıvı/katı oranının etkisi	100
Şekil 4.12. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve PPS konsantrasyonunun etkisi	101
Şekil 4.13. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve SPS konsantrasyonunun etkisi	102
Şekil 4.14. Hidrojen peroksit ile kalkopiritten metallerin ekstaksiyonuna sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi	104
Şekil 4.15. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi.....	105
Şekil 4.16. Kalkopirit konsantresinden farklı APS konsantrasyonlarında yüksek basınç reaktöründe yapılan liç prosesinde Cu ekstraksiyonu için elde edilen kısa vadeli kinetik model grafikleri.....	107

Şekil 4.17. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.....	118
Şekil 4.18. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda tahmini değer-gerçek değer (TD-GD) grafiği.....	118
Şekil 4.19. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda uç değer-T grafiği.....	119
Şekil 4.20. APS liçinde altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonu için optimum şartlarda parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisi.....	121
Şekil 4.21. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu üzerinde doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafiği.....	128
Şekil 4.22. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.....	131
Şekil 4.23. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda tahmini değer-gerçek değer (TD-GD) grafiği.....	131
Şekil 4.24. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda uç değer-T grafiği.....	132
Şekil 4.25. APS liçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi....	133
Şekil 4.26. APS liçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri.....	140
Şekil 4.27. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği	143
Şekil 4.28. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği	144
Şekil 4.29. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için güç (power) transformasyonu sonucu elde edilen Box-Cox grafiği....	145
Şekil 4.30. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için güç (power) transformasyonu sonucu elde edilen normal olasılık grafiği.....	146
Şekil 4.31. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için doğal log transformasyonu sonucu elde edilen Box-Cox grafiği.....	146
Şekil 4.32. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için doğal log transformasyonu sonucu elde edilen normal olasılık grafiği.....	147
Şekil 4.33. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu temel alınarak oluşturulan <i>Perturbation</i> grafiği.....	149

Şekil 4.34. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.....	153
Şekil 4.35. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda tahmini değer-gerçek değer (TD-GD) grafiği.....	154
Şekil 4.36. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda uç değer-T grafiği.....	154
Şekil 4.37. APS konsantrasyonu ve liç sıcaklığı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.....	155
Şekil 4.38. APS konsantrasyonu ve reaktör doluluk kesri arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.....	156
Şekil 4.39. Liç sıcaklığı ve reaktör doluluk kesri arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.....	156
Şekil 4.40. APS konsantrasyonu (A) ve liç sıcaklığı (B) arasındaki etkileşimin kontur grafiği.....	157
Şekil 4.41. APS konsantrasyonu (A) ve reaktör doluluk kesri (C) arasındaki etkileşimin kontur grafiği.....	158
Şekil 4.42. Liç sıcaklığı (B) ve reaktör doluluk kesri (C) arasındaki etkileşimin kontur grafiği.....	158
Şekil 4.43. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu üzerinde doğrusal etkisi bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri.....	160
Şekil 4.44. APS liçinde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda normal olasılık grafiği.....	161
Şekil 4.45. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda tahmini değer-gerçek değer (TD-GD) grafiği.....	161
Şekil 4.46. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda uç değer-T grafiği.....	162
Şekil 4.47. APS liçinde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi....	163
Şekil 4.48. Altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri.....	165
Şekil 4.49. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği.....	166
Şekil 4.50. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği.....	167
Şekil 4.51. Küre kalkopirit konsantresinin H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.....	174

Şekil 4.52. Küre kalkopirit konsantresinin H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda TD-GD grafiği.....	174
Şekil 4.53. Küre kalkopirit konsantresinin H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda uç değerT grafiği.....	175
Şekil 4.54. Bakır ekstraksiyonu için optimum şartlarda parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisi.....	175
Şekil 4.55. Sonuç üzerinde doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri..	182
Şekil 4.56. Küre kalkopirit konsantresinin H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.....	183
Şekil 4.57. Küre kalkopirit konsantresinin H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda TD-GD grafiği.....	184
Şekil 4.58. Küre kalkopirit konsantresinin H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda uç değerT grafiği.....	184
Şekil 4.59. Altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi.....	186
Şekil 4.60. Altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonuna doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri.....	192
Şekil 4.61. H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği.....	194
Şekil 4.62. H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği.....	194
Şekil 4.63. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.....	198
Şekil 4.64. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunun TD-GD grafiği.....	199
Şekil 4.65. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunun uç değerT grafiği.....	199
Şekil 4.66. Sülfürik asit konsantrasyonu ve oksijen kısmi basıncı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.....	200
Şekil 4.67. Liç sıcaklığı ve oksijen kısmi basıncı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.....	201
Şekil 4.68. Liç sıcaklığı ve sülfürik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.....	202
Şekil 4.69. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu üzerinde doğrusal etkide bulunan liç sıcaklığı parametresinin tek faktör grafiği.....	203

Şekil 4.70. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.....	205
Şekil 4.71. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunun TD-GD grafiği.....	205
Şekil 4.72. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunun uç değer T grafiği.....	206
Şekil 4.73. Oksijen kısmi basıncı ve sülfürik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.....	206
Şekil 4.74. Oksijen kısmi basıncı ve liç sıcaklığı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.....	207
Şekil 4.75. Sülfürik asit konsantrasyonu ve liç sıcaklığı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.....	208
Şekil 4.76. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu üzerinde doğrusal etkide bulunan liç sıcaklığı parametresinin tek faktör grafiği.....	208
Şekil 4.77. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği.....	209
Şekil 4.78. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği.....	209
Şekil 4.79. Mekanik aktifleştirilmiş kalkopirit konsantrelerinden metallerin ekstraksiyonuna mekanik öğütmenin etkisi.....	211
Şekil 4.80. Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonuna amonyak miktarı ve liç sıcaklığının birlikte etkisi.....	215
Şekil 4.81. Bakır-amonyak-su sistemi için potansiyel/pH diyagramı.....	217

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Metalik bakırın özellikleri.....	8
Tablo 2.2. Hidrometalurjik üretim yöntemleri.....	14
Tablo 2.3. Yükseltgeyici ortam gerektiren liç proseslerinde kullanılan yükseltgeyiciler ve proseste etkili olan katodik tepkimeler...	18
Tablo 2.4. Kalkopirit ile yapılan bazı çalışmaların özet sonuçları.....	58
Tablo 4.1. Kalkopirit konsantrelerinin kimyasal analizi.....	84
Tablo 4.2. Kalkopirit konsantrisi örneklerinin tane boyut dağılımı ve yüzey alanı analiz sonuçlarının özeti.....	88
Tablo 4.3. Farklı APS konsantrasyonlarında Cu ekstraksiyonu için belirlenen hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	108
Tablo 4.4. APS liçinde altı faktörlü CCD’de kullanılan bağımsız değişkenlerin incelenen etkinlik aralığı.....	111
Tablo 4.5. APS liçinde altı faktörlü CCD’de yapılan APS liçi deneysel dizayn ve elde edilen sonuçlar.....	113
Tablo 4.6. APS liçinde altı faktörlü CCD modellemesine göre dizayn özeti.....	115
Tablo 4.7. APS liçinde altı faktörlü CCD’de ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin bakır ekstraksiyonu için anova sonuçları.....	116
Tablo 4.8. APS liçinde ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin demir ekstraksiyonu için anova sonuçları.....	129
Tablo 4.9. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde elde edilen çözüm noktaları ve deneysel sonuçların karşılaştırması.....	142
Tablo 4.10. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde elde edilen en iyi sonuçların çeşitli dizayn modellerine uygulanması ile elde edilen uyum parametreleri.....	148
Tablo 4.11. APS liçinde üç faktörlü CCD’de kullanılan bağımsız değişkenlerin incelenen etkinlik aralığı.....	150
Tablo 4.12. APS liçinde üç faktörlü CCD modeli kullanılarak yapılan deney sonuçları.....	151
Tablo 4.13. APS liçinde üç faktörlü CCD modellemesine göre dizayn özeti...	151
Tablo 4.14. APS liçinde üç faktörlü CCD’de ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin bakır ekstraksiyonu için anova verileri.....	153
Tablo 4.15. APS liçinde ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin demir ekstraksiyonu için anova verileri.....	163

Tablo 4.16. Üç faktörlü CCD modelinde belirlenen çözüm noktasında yapılan deneyin tahmini sonuçlarla karşılaştırılması.....	166
Tablo 4.17. H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ liçinde oluşturulan CCD modelinde kullanılan bağımsız değişkenlerin inceleme aralıkları.....	169
Tablo 4.18. Altı faktörlü CCD modeline göre yapılan H ₂ O ₂ – H ₂ SO ₄ liçi deney şartları ve sonuçları.....	170
Tablo 4.19. Altı faktörlü CCD modellemesine göre peroksit liçinde dizayn özeti...	171
Tablo 4.20. Altı faktörlü CCD’de ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin bakır ekstraksiyonu için anova verileri.....	172
Tablo 4.21. İkinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin demir ekstraksiyonu için anova verileri.....	185
Tablo 4.22. Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu için yapılan H ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ liçi model çözümlemesi ve deney sonuçları.....	193
Tablo 4.23. Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunda oksijen gazı kullanmak suretiyle yapılan üç faktörlü CCD modeline göre kullanılan bağımsız değişkenlerin incelenen etkinlik aralığı.....	196
Tablo 4.24. Üç faktörlü CCD modeli kullanılarak yapılan oksijen gazı liçi deney sonuçları.....	196
Tablo 4.25. Oksijen gazı ile yapılan üç faktörlü CCD modelinde dizayn özeti....	197
Tablo 4.26. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD’de 2FI cevap yüzey modeline göre bakır ekstraksiyonu için anova verileri.....	198
Tablo 4.27. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD’de ikinci derece cevap yüzey modeline göre demir ekstraksiyonu için anova verileri.....	204
Tablo 4.28. Orijinal ve mekanik aktiveleştirilen kalkopirit konsantresi örneklerinin ortalama (d ₅₀) partikül boyut dağılımında meydana gelen değişimin sonuçları.....	211
Tablo 4.29. Küre ve Ergani kalkopirit konsantresinin farklı şartlarda APS ile liçi sonrası elde edilen örneklerin XRD analiz sonuçları.....	218

SEMBOLLER LİSTESİ

KISALTMALAR

APS	: Amonyum Persülfat
PPS	: Potasyum Persülfat
SPS	: Sodyum Persülfat
2FI	: 2 Faktörlü Etkileşim
S.D	: Serbestleşme Derecesi
K.T.	: Kareler Toplamı
CCD	: Central Composite Design
XRD	: X Işımı Difraktogramı
BET	: Brunauer-Emmet-Teller İzotermi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
RSM	: Response Surface Methodology
ANOVA	: Analysis of Variance
TD-GD	: Tahmini Değer-Gerçek Değer
Adj-R²	: Adjusted R ²

SİMGELER

A,B,C..	: Bağımsız değişkenlerin kodları
β_0	: Sabit katsayı
β_j	: Lineer terimlerin etkileşim katsayısı
β_{ij}	: Quadratic terimlerin etkileşim katsayısı
β_{ij}	: İki terimli etkileşim katsayısı
k_d	: Difüzyon kontrollü model için hız sabiti (dk^{-1})
k_r	: Yüzey reaksiyonu kontrollü model için birinici mertebeden hız sabiti (dk^{-1})
η	: Tahmini cevap değeri
t	: Zaman (dk)
X	: Dönüşüm kesri
x_i, x_j	: Deneysel cevap değerleri

1. GİRİŞ

Günümüzde, bakır, kurşun ve çinko gibi temel metallerin üretimi için en önemli kaynaklar, hala sülfürlü cevherler ve bunlardan flotasyon teknikleriyle elde edilen konsantrelerdir. Bakır, doğada oksitli ve sülfürlü cevherler halinde bulunmakla beraber mevcut rezervlerin önemli bir kısmı sülfürlü cevherlerden oluşmaktadır. Kalkopirit (CuFeS_2), dünya bakır ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayan ve sülfürlü bakır cevherlerinde en yaygın olarak karşılaşılan mineraldir. Kalkopirit, tabiatta genellikle pirit (FeS_2) gibi yan minerallerle birlikte bulunmakta ve flotasyon işlemi ile zenginleştirilerek konsantre haline dönüştürüldükten sonra genellikle pirometalurjik yöntemlerle işlenmektedir. Diğer taraftan oksitli cevherlerin tamamına yakını ve sülfürlü cevherlerin de az bir kısmı hidrometalurjik yöntemlerle işlenmektedir.

Flotasyon işlemi, üretim maliyetleri üzerine olumlu etkileri olan bir zenginleştirme işlemi olup, esasen sülfürlü cevherlere uygulanabilir ve % 0.5-1.5 arasında bakır içeren bir cevherden % 20'nin üzerinde bakır içeren bir konsantre elde edilebilmesine imkan sağlar.

Kalkopirit konsantresinden pirometalurjik yöntemlerle bakırın üretimi, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen bir izabe işlemiyle matın elde edilmesi ve takiben mattan konvertisaj işlemiyle blister bakırın elde edilmesi temel aşamalarından meydana gelir. Bu yüksek sıcaklık işlemleri sırasında açığa çıkan gazlar önemli oranlarda SO_x 'leri (SO_2 ve SO_3) ihtiva eder. SO_x 'leri içeren bu gazlardan sülfürik asit üretmek mümkün olmakla beraber, bir sülfürik asit üretim tesisinin kurulması yüksek başlangıç yatırım maliyeti gerektirir ve ayrıca üretilen sülfürik aside pazar bulmak da oldukça güçtür. Bu nedenlerden dolayı genellikle SO_x 'leri içeren gazlar, atmosfere verilmekte ve bu da başta asit yağmurları olmak üzere önemli çevresel problemlere neden olmaktadır. Özellikle, oluşan asit yağmurları, pirometalurjik işlemler sonucu elde edilen ve fabrika sahasında önemli bir alan kaplayacak şekilde depolanan cürüflardan, başta bakır ve demir gibi metalleri çözerek önemli bir ağır metal kirliliğine yol açmaktadır. Artan çevresel duyarlılık nedeniyle, bu olumsuz sonuçların doğmasına meydan vermemek üzere, izabe tesislerinin gaz emisyonlarında bulunması gereken SO_x miktarları çevre kanunlarıyla sınırlandırılmıştır. Diğer taraftan, zamanla aşırı tüketim nedeniyle mevcut kalkopirit cevherlerinin tenöründe meydana gelen düşüşler, pirometalurjik üretim yöntemlerinin ekonomikliğini azaltmaktadır. Zira cevher tenörünün aşırı düşmesi, flotasyon işleminin de ekonomikliğini

ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca, endüstride çok yüksek safiyette metalik bakıra ihtiyaç duyulması ve pirometalurjik prosesler ile yüksek saflıkta bakır üretiminin ek saflaştırma işlemleri gerektirmesi, maliyetlerde önemli artışların meydana gelmesine neden olmaktadır. Örneğin, elektrik iletimi amacıyla kullanılacak bakır metalinin en az % 99.99 saflıkta olması arzu edildiğinden, elektrolitik olarak saflaştırılması gerekmektedir. İşte bu gibi nedenlerden dolayı, sülfürlü cevher ve konsantrelerin işlenmesi için pirometalurjik yöntemlere alternatif olabilecek yeni yöntemlerin geliştirilmesi yönündeki çalışmalara hız verilmiştir. Sağladığı çevresel ve ekonomik avantajlar nedeniyle Pirometalurjik üretim tekniklerine en önemli alternatif, sulu ortamda gerçekleştirilen liç işlemlerine dayanan hidrometalurjik üretim yöntemleridir.

Hâlihazırda kalkopiritten bakır üretimi yapan çeşitli hidrometalurjik prosesler mevcuttur. Bu proseslerde, genellikle uygulanan liç işlemleri kuvvetli yükseltgenler varlığında gerçekleştirilir. Ticari olarak uygulama imkânı bulmuş ve patent almış hidrometalurjik üretim yöntemlerinin başında Sherrit-Cominco, Cymet, Cyprus, Clear, Arbiter ve HydroCopper prosesleri sayılabilir. Sherrit-Cominco prosesinde kalkopiritin kompakt yapısının bozulması için önce bir kavurma ve hidrojenle indirgeme işlemi uygulanır. Bu işlem sonunda elde edilen ve esasen bornitten (Cu_5FeS_4) ibaret ürün, sülfürik asitle basınç liçine tabi tutulur. Cymet prosesinde yükseltgen olarak demir (III) klorür, Cyprus ve Clear prosesinde demir (III) klorürün yanında bakır (II) klorür kullanılır. Arbiter prosesi ise esasen basınç altında gerçekleştirilen bir yükseltgen amonyak liçi prosesidir (Prasad ve Pandey, 1998). HydroCopper prosesi ise daha yeni bir proses olup tuz çözeltisinin elektroliziyle elde edilen klorun yükseltgeme reaktifi olarak, hidrojenin ise bakırın metalik hale indirgenmesi için kullanıldığı bir yöntemdir (Hyvarinen ve Hamalainen, 2005).

Hidrometalurjik üretim yöntemlerinin, başta düşük yatırım ve işletme maliyetleri ve çevresel avantajları gibi sahip olduğu cazip özellikleri nedeniyle, bu konuda araştırmalar sürekli olarak devam etmektedir. Kalkopiritten hidrometalurjik olarak bakır üretimi için araştırılan yöntemler esasen, bir kaç kategoriye ayrılarak incelenebilir. Bunlar, kalkopiritin direkt olarak liçini kapsayan yöntemler, kavurma gibi bir ön işlemi takiben elde edilen ürünün liçini kapsayan kombine yöntemler ve son zamanlarda üzerinde çok durulan bakteriyolojik liç yöntemleridir. Kalkopiritten bu yöntemler ile bakırın kazanımı için birçok çalışma yapılmış olup, bu çalışmalarda çeşitli liç materyallerin ve yöntemlerinin kullanılabilme imkânları araştırılmıştır. Bu amaçla kalkopiritten bakırın liçi için temel

reaktifler olarak, sülfürik asit (Hiroyoshi vd., 1997; Hiroyoshi vd., 2001; Lu vd., 2000; Dreisinger ve Abed., 2002; Han ve Meng, 2003), nitrik asit (Bjorling vd., 1976), hidroklorik asit (Maurice ve Hawk, 1998; Tamagawa vd.,2000a), amonyak (Sarveswara Rao ve Ray, 1998; Feng ve Van Deventer, 2002) gibi liç vasıtalarının kullanılabilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca bakır ekstraksiyon veriminin artırılması için, asidik liç proseslerinde, demir (III) klorür (Maurice ve Hawk, 1998; Havlik vd., 2000), demir (III) sülfat (Lovas vd., 2003) bakır (II) klorür (Hiroyoshi vd., 1997), sodyum klorür (Maurice ve Hawk, 1998; Lu vd., 2000), mangan dioksit (Devi vd., 2001) ve halojenürler (Han ve Meng, 2003) gibi reaktiflerin; bazik amonyak liçi proseslerinde ise tiyosülfatın (Feng ve Van Deventer, 2002) ve amonyum sülfatın (Sarveswara Rao ve Ray, 1998) kullanılabilme imkanları araştırılmıştır. Yapılan bir grup çalışmada da kalkopiritin tek başına ve çeşitli reaktiflerle kavurma-liç kombinasyonlarının (Prasad ve Pandey, 1999; Chakraborty ve Srikanth, 2000; Akçıl, 2002; Padilla vd., 2003c), mekanik aktifleştirmenin (Maurice ve Hawk, 1998) mikrodalga varlığında liçin (Havlik vd., 2000; Lovas vd., 2003), yüksek sıcaklıkta sülfürlemenin (Padilla vd., 2003a; 2003b) ve klorinasyonun (Kanari vd., 1999; Tamagawa vd., 2000a; 2000b; 2001) kullanılabilme imkânları araştırılmıştır. Bunların dışında aslında kalkopiritin oksidasyonuna dayanan çok çeşitli bakteri kültürleri kullanılarak yapılan liç işlemleriyle bakırın ekstraksiyonunun incelendiği çalışmalar mevcuttur (Konishi vd., 2001; Witne ve Philips, 2001; Stott vd., 2000; Petersen ve Dixon, 2002; Rubio ve Garcia Frutos, 2002; Bevilaqua vd., 2002; Romero vd., 2003).

Hidrometalurjik yöntemlerle kalkopirit konsantrelerinden bakırın ekstraksiyonu sırasında karşılaşılan temel zorluklar, (1) kompakt kristal yapısı nedeniyle uzun süreler sonunda düşük bakır ekstraksiyonu, (2) liç işlemi sırasında sülfür kükürdünün elementel kükürde dönüşmesi sonucu meydana gelen pasifleşme ve (3) bakırla birlikte çözeltilmeye geçen yüksek konsantrasyondaki demirdir. İlk problemin aşılması için kalkopiritin çok ince partiküller halinde liçe tabi tutulması gerekir. Bunun için kalkopirit konsantresinin bir mekanik aktifleştirmeye tabi tutulması uygun bir yöntem olarak düşünülebilir. Flotasyon konsantrelerinden hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimi için mekanik aktifleştirmenin kullanıldığı Lurgi-Mitterberg, Activox ve Melt gibi ticari prosesler geliştirilmiştir (Balaz, 2003). İkinci problem olan elementel kükürdün oluşumuyla meydana gelen pasifleşme etkisini ortadan kaldırmanın en uygun yolu ise, liç ortamının oksidasyon potansiyelini yüksek tutarak kükürdün sülfata yükseltgenmesinin sağlanmasıdır. Bu da ancak yüksek

konsantrasyonda yüksek oksidasyon kabiliyetine sahip reaktanlarla sağlanabilir. Son olarak özellikle asidik liç proseslerinde elde edilen liç çözeltilerinin demir içeriğinin düşük olmasını temin etmek için, ortamdaki Fe^{2+} veya Fe^{3+} 'ün çökebileceği şartların sağlanması gereklidir. Asidik liç ortamlarında bu durum, ancak demirin, jarosit, hematit veya götit formlarında çöktürülebileceği şartların teminiyle sağlanabilir. Bu şartlar, yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve yüksek sülfat konsantrasyonu gibi şartlardır ve (Davey ve Scott, 1976; Papangelakis vd., 1996; Rubisov ve Papangelakis, 1999) ancak basınç liçi prosesleri kullanılarak temin edilebilir. Basınç liçi proseslerinin diğer önemli bir avantajı da bu şartlarda sülfürlerin liçi sırasında meydana gelen hidroliz olayına asit oluşumunun eşlik etmesidir. Dolayısıyla asidin geri kazanımı mümkün olabilmektedir.

Persülfatlar yükseltgeme kabiliyeti en yüksek bileşikler arasında yer alan ve pek çok kimyasal proseste oksidasyon vasıtası olarak kullanılan kimyasallardır. Sulu çözeltide asidik özellik sergilerler ve ortam şartlarına bağlı olarak oksijen ve/veya hidrojen peroksit vermek suretiyle bozunabilirler. Yüksek oksidasyon kabiliyetleri nedeniyle metalürjik uygulamalarda da oksitleyici reaktif olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Kuvvetli yükseltgen özellikleri, bu bileşiklerin özellikle sülfürlü cevher ve konsantrelerden metallerin ekstraksiyonu amacıyla kullanılabilmesi fikrini akla getirmektedir. Zira yükseltgen olarak persülfatların kullanılması durumunda, kendilerinin sülfatlara indirgenmeleri de bir avantaj olarak düşünülebilir. Yapılan bir çalışmada sülfürlü bir çinko minerali olan sfalerit (ZnS) konsantresinden çinko ekstraksiyonu amacıyla persülfatların kullanıldığı ve oldukça iyi sonuçlar elde edildiği belirtilmektedir (Babu vd., 2002). Bu noktadan hareketle persülfatların, kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu amacıyla da kullanılabilme imkânlarının araştırılmasının, pirometalurjik üretime alternatif bir yöntemin ortaya konulması açısından önemli olduğu düşünülmektedir. Bu nedenlerden, daha önce yaptığımız bir çalışmada (Bahar, 2004) bir flotasyon tesisinden temin edilen kalkopirit konsantresinin, persülfatlar ile liç özellikleri incelenmiştir. Basit karıştırma liçi şeklinde yapılan deneylerle, kalkopiritten metallerin liçine, mekanik aktifleştirmenin, sülfürik asit varlığının, persülfat türünün ve konsantrasyonunun, sıvı-katı oranının, sıcaklığın, sürenin ve partikül boyutunun etkileri incelenmiştir. Ayrıca, persülfatlar ile kalkopiritten bakırın ekstraksiyon kinetiği ortaya konulmaya çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda persülfatlarla etkin bir metal ekstraksiyonunun sağlanabilmesi için bir mekanik aktifleştirmeye ihtiyaç olduğu ve buna ilave olarak yüksek sıcaklıkta, yüksek persülfat konsantrasyonlarında ve uzun süreli olarak gerçekleştirilen bir liç işlemiyle bakırın ancak

% 70'ler seviyesinde ekstrakte edilebildiği ve elde edilen liç çözeltilerinin bakırın yanında önemli konsantrasyonlarda demir içerdiği belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak da liç bakiyesinde ekstrakte edilmeden kalan önemli miktarda bakırın varlığı söz konusudur.

Hidrojen peroksit de yükseltgeme kabiliyeti oldukça yüksek olan ve sülfürlü minerallerin liçi amacıyla kullanımı araştırılmış olan bir reaktiftir. Ancak, bu konuda yapılan çalışmalar genellikle düşük katı/sıvı oranlarında yürütülen ve esasen cevherlerin liç kinetiğinin incelendiği çalışmalardır (Antonijevic vd, 1997; Antonijevic vd., 2004b). Zira yüksek katı/sıvı oranlarında hidrojen peoksidin hızlı bir şekilde bozunması ve meydana gelen kontrolü güç ekzotermik reaksiyon neticesinde izotermal şartların bozulması söz konusudur. Bu sırada bozunma ürünü oksijenin uzaklaşması nedeniyle ortamın yükseltgen etkileri de kaybolabilmektedir. Dolayısıyla hidrojen peroksidin yüksek katı/sıvı oranlarında liç amacıyla kullanımı, işlemin bir otoklavda uygulanması durumunda mümkün görünmektedir. Bu nedenle konu edilen bir basınç liçi sistemiyle hidrojen peroksit kullanılarak kalkopiritten bakır ekstraksiyonunun incelenmesi önemlidir.

Diğer taraftan basınç liçi ile yürütülen hidrometalurjik proseslerde kullanılan konvansiyonel yükseltgen oksijendir. Ancak bir otoklav prosesinde dışarıdan gaz beslenerek oksidatif ortamın oluşturulması, proses ekonomisi açısından pahalı bir iş olmasına ilave olarak oldukça zahmetli bir işlem olarak da düşünülebilir. Diğer taraftan persülfatlar ve peroksitler gibi oksidasyon vasıtalarının kullanılması ile yürütülen bir prosesin, oksijene göre avantajlarının ve dezavantajlarının ortaya konulabilmesi önemli bir husustur.

Burada konu edilen yükseltgen maddeler sulu ortamda belli şartlar altında doğum halinde oksijen açığa çıkararak yükseltgeme işlevini gerçekleştirmektedirler. Bilindiği üzere konvansiyonel basınç liçi proseslerinde bu yükseltgen ortam otoklava oksijen beslenerek gerçekleştirilmektedir. Bu da önemli bir işletme maliyetinin ortaya çıkması anlamındadır. Burada bahsedilen sulu çözeltideki çözünürlüğü oldukça yüksek olan yükseltgenlerin kullanılmasıyla bu açıdan da bir avantaj sağlanacağı açıktır.

Sonuç olarak persülfatlar ve hidrojen peroksit gibi etkin yükseltgen reaktifler kullanılarak uygulanacak bir basınç liçi prosesi ile kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu ile mekanik aktifleştirme maliyetlerinin azaltılması; oksijen kısmi basıncının yüksek tutularak ortamın oksidatif potansiyelinin artırılması yerine çözümlü maddelerin kullanılmasıyla bu amaca ulaşılması; elde edilen liç çözeltilerindeki demir

konsantrasyonunun azaltılması ve asidin geri kazanılması gibi işlem maliyetini önemli ölçüde azaltan faydaların yanı sıra çevresel avantajların sağlanacağı da düşünülmektedir.

Sayılan tüm gerekçeler göz önünde bulundurulduğunda, kalkopirit konsantrelerinin hidrometalurjik yöntemlerle işlenmesi amacıyla, etkin yükseltgen reaktiflerin bir basınç liçi sisteminde kullanımının araştırılması önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmanın kapsamında bakır üretiminin temel hammaddesi olan kalkopiritten bakırın kazanılması için basınç liçi tekniğinin ve etkin oksidasyon reaktiflerinin kullanılabilme imkânları araştırıldı. Çalışma kapsamında basınç liçi sisteminde etkin oksidasyon vasıtalarının kullanılmasının mukayesesine ilave olarak en uygun liç şartlarının belirlenmesi de önemli yer tutmaktadır.

Çalışma kapsamında basınç liçi eşliğinde gerçekleştirilecek deneylerle persülfatlar ve hidrojen peroksit gibi yüksek oksidasyon kabiliyetine sahip reaktifler kullanılarak kalkopiritten bakırın ekstraksiyon özellikleri incelendi. Ayrıca konvansiyonel oksidasyon vasıtası olan oksijenle de deneyler yapıldı. Etkin oksidasyon vasıtaları kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, birbirleriyle ve mevcut konvansiyonel sistemlerle kıyaslanarak avantajları ve dezavantajları ortaya konuldu.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Bakır Hakkında Genel Bilgi

Kimyasal simgesi Cu, atom numarası 29 olan bakır, kırmızı renkte olup doğal kimyasal etkilere dayanıklı bir metaldir. Periyodik cetvelin 1 B grubunda yer alan bakır paslanmaz, kolay aşınmaz ve çeşitli biçimlerde işlenebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Kolayca dövülebilir, kazınabilir, oyulabilir ve kalınlığı milimetrenin yirmide birini bile bulmayan ışığı geçirebilecek kadar ince levha haline getirilebilir (Kirk-Othmer, 1974).

M.Ö. 8000 yıllarından beri bilinen bakır, önceleri yalnız başına sonra kalaylı alaşımı tunç veya bronz şeklinde kullanılmıştır. Bakırla ilgili ilk bulgular M.Ö. 9000 yılına ait olup bu bulgulara Anadolu'da Konya yöresinde rastlanmıştır (Habashi, 1997).

Bu bölümde bakırın tabiatta bulunuşu, çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri ve üretim metotları hakkında bilgiler verilecektir.

2.1.1. Tabiatta Bulunuşu

Bakır cevherlerini cevher parajenizine ve parajenizlerin teknolojik özelliklerine bağlı olarak iki grupta toplamak mümkündür. Bunlar sülfürlü bakır mineralleri ve bakır karbonatları, sülfatları ve silikatlarından oluşan oksitli bakır cevherleridir.

Doğada bakır sülfürler ve oksitli cevherler halinde bulunur. Dünya bakır ihtiyacının büyük bir kısmı sülfürlü bakır cevherlerinden elde edilmektedir. En önemli sülfür cevherleri bornit (Cu_5FeS_4), kalkopirit (CuFeS_2), kalkosit (Cu_2S) ve kovellit (CuS) ve enarjit [$\text{Cu}_2(\text{As,Sb})\text{S}_4$]’tür. Oksitli bakır cevherleri sülfatlar, karbonatlar ve silikatlar halinde bulunurlar. Azurit [$2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$], brokantit [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$], krisokolla [$\text{CuSiO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$], kuprit (Cu_2O), tenorit (CuO) ve malahit [$\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$] önemli oksitli bakır cevherlerine örnek olarak verilebilir (Bor, 1989)

2.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bakır metalinin çeşitli özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir. Bakır düşük kimyasal aktiviteye sahiptir. CuO oluşumu sırasında bakırın oksidasyon ısısı 584 cal/g Cu ve Cu_2O

oluşumu sırasında da 315 cal/g Cu'dur. 1 cm³ 'lük saf bakırdan oluşmuş bir küp için bakırın 20 °C'deki hacimsel öz direnci 1.6730x10⁻⁶ ohm-cm'dir.

Sadece gümüş bakırdan daha büyük bir hacimsel iletkenliğe sahiptir. Basit olarak bu değer gümüş için 100 alındığında bakır için bu değer 94, alüminyum için 57 ve demir için 16'dır. 20 °C'de 1 gram ağırlığında, 1 metre uzunluğundaki saf bakırın kütleli öz direnci 0.1498 ohm'dur. Bakır, alüminyum hariç diğer bütün metallere kütleli öz direnç bakımından üstündür. Bu değer alüminyum için 100 alındığında, bakır için 50 ve gümüş için de 44 olur (McGraw-Hill,1987).

Yukarıda sayılan özellikleri nedeniyle bakır en fazla elektrik akımının iletilmesi amacıyla kullanılır. Bunun dışında bakır, nikel ve kromun elektrokimyasal olarak kaplanmasında kullanılır. Çelik tel, yüksek gerilime dayanıklı kablo üretmek için bakırla kaplama yapılır. Bakırın çinko ile meydana getirdiği pirinç, kalay ile meydana getirdiği bronz ve nikel ile oluşturduğu kupro-nikel alaşımlarının geniş kullanım alanları bulunmaktadır (Dee Snell ve Etre,1970). Bunların dışında bakırın, alüminyum, mangan, kurşun, fosfor, berilyum, kobalt, silis ve demir ile yaptığı çoklu metal alaşımları da mevcuttur (McGraw-Hill,1987).

Tablo 2.1. Metalik bakırın özellikleri (Kirk-Otmer, 1974).

Özellik	Değeri
Renk	Kırmızı
Erime noktası,°C	1083
Kaynama noktası ,°C	2595
Spesifik gravite, 20/4 °C	8.94
Lineer genişleme katsayısı,(20 °C'de)/ °C	1.65x10 ⁻⁵
Katı bakırın özgül ısısı, cal/g	0.112
Erime gizli ısısı, cal/g	48.9
Buharlaştırma gizli ısısı, cal/g	1150
Elektrod potansiyeli (25 °C de) , V	
Cu^+/Cu^0	-0.52
Cu^{2+}/Cu^0	-0.337

2.1.3. Bakır Üretim Yöntemleri

Bakır üretim metotları, hammadde olarak kullanılan cevherin özelliklerine bağlı olarak değişir. Genellikle sülfürlü bakır cevherleri için pirometalurjik yöntemler, oksitli bakır cevherleri içinde yaş işlemlerin bileşiminden oluşan hidrometalurjik yöntemler kullanılır. Bazen bu iki yöntemi kapsayan bileşik yöntemler de uygulanabilir (Altundoğan, 1993).

Doğada bulunan bakır cevherleri esasen bakır minerallerinin yanı sıra gang minerallerini de içerirler. Bu cevherlerin pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerle işlenebilmeleri için yapılacak ilk iş cevher hazırlama ve zenginleştirme teknikleriyle gang minerallerini uzaklaştırıp, cevherin tenörünü yükseltmektir. Bakır üretimi için uygulanan pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin her ikisinde uygulanabilen ön zenginleştirme işlemleri birbirine benzerlik gösterir (Biswas ve Davenport, 1980).

Bu bölümde yaygın olarak kullanılan üretim metotları özetlenmeye çalışılmıştır.

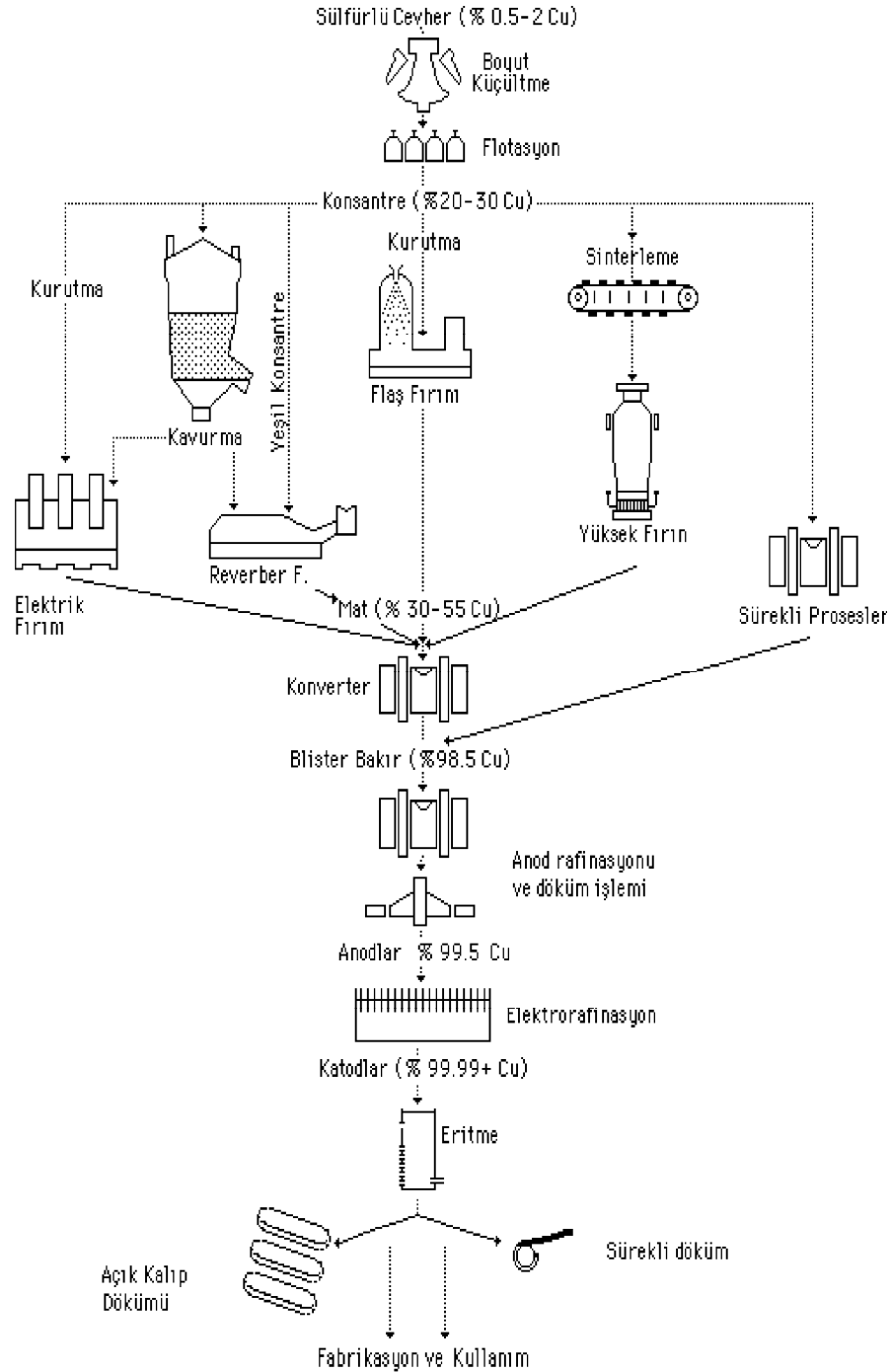
2.1.3.1. Pirometalurjik Bakır Üretimi

Pirometalurjik yöntemle bakır üretimi cevherin hazırlanması, zenginleştirilmesi, izabesi ve üretilen ham bakırın saflaştırılması aşamalarından oluşur. Pirometalurjik bakır üretiminin genelleştirilmiş bir akım şeması Şekil 2.1 'de görülmektedir.

Bu yöntem genellikle kükürlü cevherlere uygulanan, yüksek sıcaklık gerektiren bir ekstraktif metalurji metodudur. Pirometalurjik işlemlerde uygulanan ana prosesler kavurma, izabe ve konvertisaj işlemleridir. Bu işlemlerle elde edilen ham bakır, uygun rafinasyon işlemleriyle saflaştırılır ve amaca uygun olarak işlenir (Cankut, 1972; Altundoğan, 1993).

Ergitmenin ekonomik olabilmesi için cevherdeki bakır içeriğinin yüksek olması gerekir. Bu yüzden cevher konsantre hale getirilir. En etkili konsantre etme metodu köpük flotasyonudur. Flotasyon işleminden önce cevher kırılır ve daha sonra iyice öğütülerek minerallerin önemli ölçüde serbestleşmesi sağlanır. Sülfürlü cevherler suda ıslanırlar fakat flotasyonda ilave edilen kimyasallar nedeni ile bakır mineralleri hidrofobik karakter gösterirler ve flotasyon işlemi görmüş mineraller, flotasyon hücresinin üstünde yüzerken gang mineralleri suda kalır. Yüzeyde kalan konsantre cevher, mekanik olarak sıyrılarak ayrılır. Böylece cevherdeki bakır miktarı %20–30 civarına kadar yükseltilebilir. Konsantre hale getirilen sülfürlü cevher, ileri işlemlere tabi tutularak bakır elde edilir.

Kavurma işlemi flotasyondan gelen konsantreyi kısmen oksitlemek ve kükürdün bir kısmını SO₂ şeklinde uzaklaştırmak için yapılan bir işlemdir.



Şekil 2.1. Pirometalurjik bakır üretimi akım şeması (Biswass ve Davenport, 1980)

Kavurma 500–700 °C sıcaklıklarındaki fırın veya akışkan yatak kavurucularında iyi kontrol edilmiş şartlar altında yapılır. Kavurma ürünlerine kalsine denilir ve oksitler, sülfatlar ve sülfürlerin karışımından oluşurlar. Bileşimleri kavurma sıcaklığına ve hava–konsantre oranına bağlıdır. Bazen kavurma işlemi uygulanmadan konsantre direkt olarak izabe işlemine tabi tutulabilir. İzabenin ilk adımı mat oluşumudur. Mat oluşumunun amacı tüm bakırı içinde barındıran sıvı bir faz oluşturarak, cüruf olarak nitelendirilen ve safsızlıkları içeren ikinci bir sıvı fazdan bakırı ayırmaktır. Mat daha sonra saf olmayan bilister bakıra dönüştürülür ve ergimiş cüruf, direkt veya bünyesindeki bakır kazanıldıktan sonra dışarı atılır. Ergitme yaklaşık 1200 °C’ de genellikle reverber, elektrik veya flash izabe fırınlarında yapılır. Mat oluşumunda diğer bir amaçta düşük bakır içerikli cüruf oluşturmaktadır (Biswas ve Davenport ,1980). Ergitme işleminde katkı maddesi olarak kum ve kireç taşı kullanılır. Burada meydana gelen reaksiyonlar şöyle özetlenebilir:

Kalkopiritin bakır sülfür ve demir sülfüre ayrışması,



Demir (III) oksit, demir sülfür ile birleşerek demir (II) okside indirgenir.



Demir (II) oksidin, katkı maddesindeki silis ile birleşerek silikat halinde cürufa geçmesiyle (2.3) sonuçta tam bir kimyasal bileşime sahip olmayan önemli ölçüde Cu_2S ve FeS ’den ibaret mat oluşur.



Ergitme işlemi sırasında fırına yüklenen maddeler içinde bulunan birçok sülfat ve oksit bileşikleri de değişik reaksiyonlar vererek mat ve cürufa geçerler. Bakır üretiminde genellikle % 35–45 oranında bakır içeren mat elde edilir. Daha yüksek tenörlü mat üretimi büyük ölçüde bakır kaybı ve manyetit oluşumuna yol açar (Özbek ve Kınayoğlu, 1988).

Ergimiş sıvı mat, konverter olarak adlandırılan cihazlarda hava ile bir oksidasyona tabi tutulur. Bu işlemle, demir ve kükürt mattan uzaklaştırılırken % 99 saflıkta bilister bakır üretilir. Sıvı mat, konverter merkezine dökülür ve oksitleyici hava tuyer olarak adlandırılan

kanallar yardımıyla konvertere gönderilir. Mat yaklaşık 1100 °C'de sisteme ilave edilir ve proses, demir ve kükürtün oksidasyonu sırasında oluşan ısı ile otojen olarak işler. Yani diğer bir deyişle gerekli enerji önemli ölçüde sülfürlerin oksidasyonundan temin edilmiş olur.

Konverterde ergimiş sülfür fazı içerisine havanın gönderilmesi ile iki önemli reaksiyon gerçekleşir. Bunlar:

1. FeS eliminasyonu veya cüruf oluşumu,



burada oluşan FeO.SiO₂ cürufu teşkil eder.

2. Bilister bakırın oluşumu,



Elde edilen blister bakır ve curuf akıtılarak potalara alınır. Curufun bakır içeriği yüksek olduğundan genellikle reverber fırınına geri gönderilir.

Bilister bakır esasen, oksijen, kükürt, antimon, arsenik, demir, çinko, kurşun, nikel, selenyum, tellür, bizmut, altın ve gümüş safsızlıklarını da içerir. Bu safsızlıkların giderilmesi için bilister bakır, önce ısı ile saflaştırma işlemine tabi tutulur. Ham bakır yatay bir eksen etrafında dönebilen silindirik fırınlara yüklenir ve sürekli olarak karıştırılarak içinden hava akımı geçirilir. Kükürt, demir ve çinko gibi kolay oksitlenen safsızlıklar cüruf fazına geçer. Oksitleme işlemi, fırından alınan örnek içindeki oksijen % 0.9 oluncaya kadar devam eder. Sonra hava akımı durdurulur ve cüruf toplanır. Dipte kalan kısım oksitli bakırdır. Oksitli bakır içine yaş ağaç dalları daldırılır ve odundan çıkan hidrokarbon gazları oksijen ile birleşerek bakırı metalik bakıra indirgerler. Ağaçlama denen bu yöntemle bakırdaki oksijen miktarı % 0.05 'e indirilir (Özbek ve Kınayoğlu, 1988).

Isıl işlem ile uzaklaştırılamayan safsızlıklar elektroliz işlemi ile uzaklaştırılır. Bu yöntemle, arsenik, bizmut, tellür, selenyum, kurşun ve nikel tamamen uzaklaştırıldığı gibi altın ve gümüş yan ürün olarak elde edilirler. Elektroliz işlemi seri veya paralel bağlanmış elektroliz tanklarında yapılır. Elektroliz işleminde katotları saf bakırdan yapılmış levhalar

oluştururken, anotları ise bilister bakır oluşturur. Elektrolit sıvısı olarak sülfürik asit ile asitlendirilmiş bakır (II) sülfat çözeltisi kullanılır. Çözeltinin elektrik akımına karşı direncini azaltarak verimi artırmak amacı ile elektrolit 50–60 °C'ye kadar ısıtılır. Elektrolit içine tutkal gibi koloidal maddeler katılarak toplanacak bakırın düzgün ve yoğun olması sağlanır. Elektroliz işlemi, katodun metrekaresi başına 250 amper akım yoğunluğunda ve 0,25–0,30 V potansiyel ile gerçekleştirilir. Böylece % 99,99'dan daha saf bakır elde edilebilir (Biswas ve Davenport , 1980).

2.1.3.2. Hidrometalurjik Bakır Üretimi

Hidrometalurji, sulu ortamlarda yapılan çeşitli metalurjik işlemleri kapsar. Bu üretim metodu karbonatlı ve oksitlenmiş cevherlere uygulanır. Bunun yanı sıra hidrometalurjik üretim yöntemleri bazı hallerde pirometalurjik üretim yöntemlerine alternatif olarak da kullanılır (Cankut, 1972; Altundogan. 1993).

Bakırın gittikçe artan miktarda sülfürlü olmayan cevherlerinden elde edilmesi ve bu alanda normal flotasyon ile pirometalurji işleminin başarılı olmaması nedeniyle hidrometalurjik usule doğru bir yönelme olmuştur. Cevherleri zenginleştirmek ve ekstrakte etmek üzere çıkarıldıkları maden ocağından yapılan nakliyat işlemleri fiyatlarının yüksek olmasına karşın aynı cevherleri hidrometalurjik yöntemle yerinde işlemek mümkün olabilmektedir. Hidrometalurjik yöntemlerin yatırım giderleri düşük olup, küçük çaptaki tesisler ekonomik bir şekilde işletilebilmektedir (Karahana, 1983).

Hidrometalurjik bakır üretim metotlarının anlaşılabilmesi için öncelikle hidrometalurjik üretimin temel aşaması olan liç işlemi hakkında bilgi sahibi olmak gerekir.

Bu işlem bir cevher, konsantre veya cürufun değerli metal içeriğini çözeltilmeye almak veya tam tersi olarak katıda bırakmak amacı ile uygun bir reaktifle reaksiyona sokulmasını gerektirir. Ham maddeler içerisindeki minerallerin yapısında bulunan ve ekonomik değer taşıyan metaller bir çözücü sıvı ile seçimli olarak çözeltilmeye alınır ve katının çözünmesi sağlanır. Ancak çoğu durumlarda reaksiyon ortamında çözünmüş gazlar bulunabilmektedir. Bu durumda sistem katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç ayrı fazdan oluşur. Liç işleminde kullanılan çözücüler su, asit, tuz, baz vs. olabilir (Aydoğan, 2000)

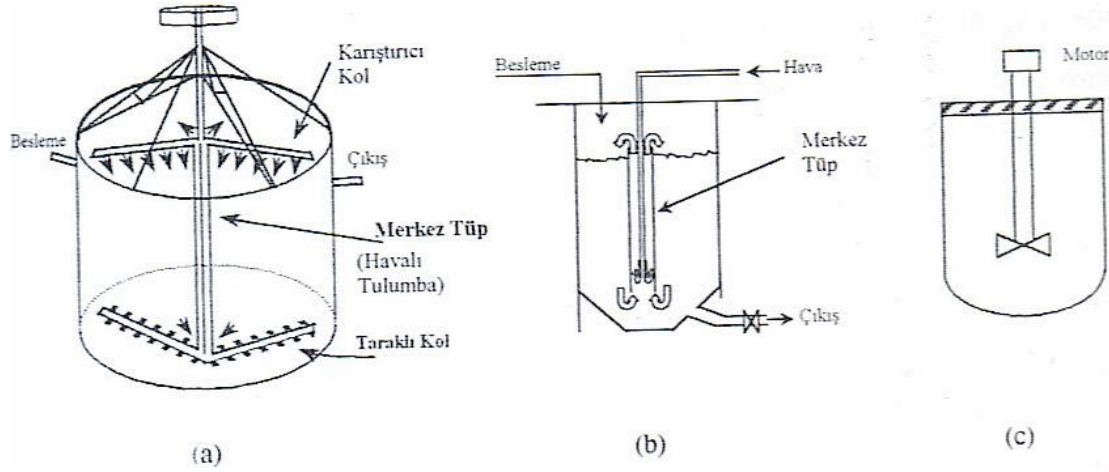
Liç proseslerinin uygulanış biçimlerine göre sınıflandırılması Tablo 2.2'de görülmektedir. Kullanılacak liç yönteminin seçimi, önemli ölçüde cevherin tenörüne bağlı olup, seçilen liç yöntemine göre işlem süresi de büyük farklılıklar arz etmektedir.

Tablo 2.2 .Hidrometalurjik Üretim Yöntemleri (Jackson, 1986).

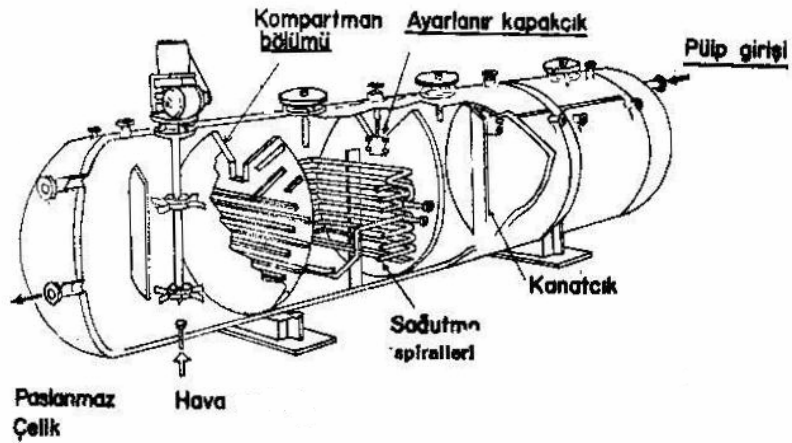
Liç Yöntemleri	Tane Büyüklüğü	Süre	İşlem Maliyeti
Karıştırmalı pülplü liçi- basınç liçi	<0.5 mm	Gün	Yüksek
Perkolasyon veya tank liçi	<10mm	Hafta	Yüksek
Hazırlıklı yığın liçi	Kırılmış cevher	Ay	Düşük
Hazırlıksız yığın liçi	İşlemden geçirilmemiş cevher	Yıl	Düşük
Yerinde liç	Patlama yoluyla gevşetilmiş, yerinde liç	Yıl(lar)	Düşük

Karıştırma liçinde, besleme malzemesinin genellikle yaş öğütme yoluyla 0.5 mm tane büyüklüğüne indirilmesini takiben uygun bir çözücü ile % 40-70 katı içerecek şekilde hazırlanan karışımlar yeterince çözünme sağlanana kadar karıştırma işlemine tabi tutulurlar. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanik-pnömatik olmak üzere başlıca üç şekilde gerçekleştirilir ve bu amaçla kullanılmakta olan en yaygın liç sistemleri Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, sırasıyla Denver ajitatörü, Pachuca tankı ve Dorr ajitatörüdür. Refrakter karakterli ve zor çözünen malzemelerin çözüme alınmasında ise genellikle basınç liçi uygulanmaktadır (Canbazoğlu ve Girgin, 2001). İki tip basınç liçi dikkat çekmektedir. Bunlardan ilki kapalı bir kaptaki oksijen kullanılmadan gerçekleştirilen ve cevherin kapalı bir kaptaki suyun kaynama noktası üzerinde bir reaktan ile ısıtılarak yüksek reaksiyon hızlarının elde edilmesi esasına dayanır. Diğer tip basınç liçi ise oksijen gazı kullanılarak genelde sülfürlü bakır cevherlerine uygulanan bir yöntemdir. Otoklav içerisindeki basınç, buharlaşan çözelti ile oksijenin toplam basıncı olup bazı durumlarda oksijen yerine hava kullanılmaktadır. Endüstride basınç liçi için kullanılan Sherrit Gordon basınç otoklavı Şekil 2.3’de görülmektedir. Basınç liçi proseslerinde en büyük avantajı reaksiyon hızını artırarak cevherlerden metallerin ekstraksiyonunu atmosferik şartlara göre daha kısa bir zamanda gerçekleştirmesi olarak bilinir. Sülfürlü bakır cevherlerinin birkaç saatte tam yükseltgenmesi 140-200 °C sıcaklık aralığında yüksek basınç otoklavında mümkündür. Basınç liçi sistemleri kısa sürede metal ekstraksiyonu gerçekleştirmesine rağmen yatırım ve işletme maliyetleri oldukça yüksektir.

Basınç liçi sistemlerinin bir diğer önemli avantajı, demirin $Fe(OH)_3$ şeklinde çökmesidir. Bununla beraber demir (III) iyonlarının yükseltgeme özelliğinden dolayı bir miktar iyonun ortamda bulunmasının faydalı olduğu belirtilmektedir (Karahan, 1983).



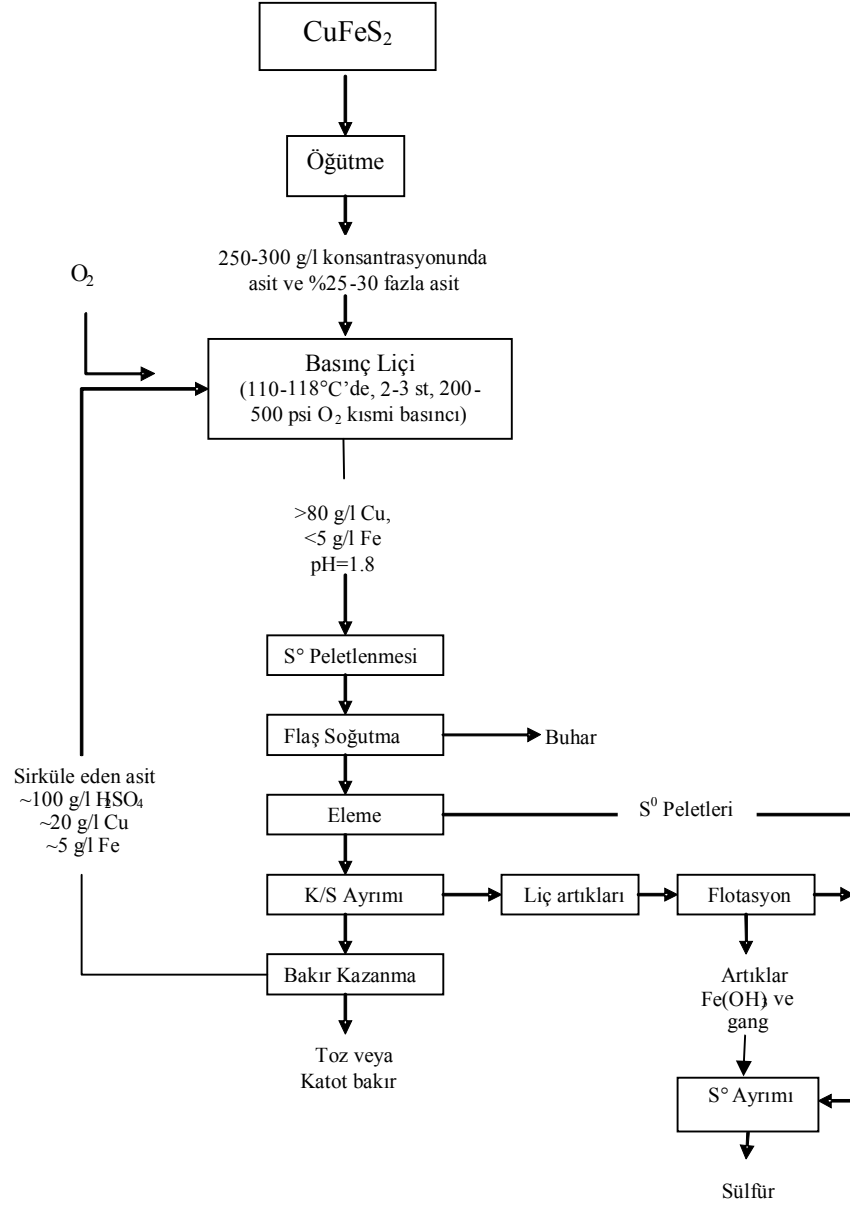
Şekil 2.2. (a) Dorr ajitatörü, (b) Pachuca tankı, (c) Denver ajitatörü (Canbazoğlu ve Girgin, 2001)



Şekil 2.3. Sherrit Gordon basınç otoklavı (Karahana, 1983)

Kalkopirit için basınç liçi akım şeması Şekil 2.4'de görülmektedir.

Perkolasyon liçi, genellikle düşük tenörlü iri ve mümkün olduğunca homojen tane boyutunda gözenekli ve geçirgen malzemeler için uygun, bir araya geldiği zaman geçirimsiz bir kütle oluşturan malzemeler için ise uygun değildir.



Şekil 2.4. Kalkopirit için basınç liçi akım şeması (Karahana, 1983)

Yığın liçi işlemi, geçirimsiz bir zemin (asfalt, plastik, beton, kil vb.) üzerinde hazırlanmış bir yığın üzerine boru ağı, çözelti havuzu, fiskeleme vb. sistemlerle çözücü gönderilerek değerli bileşenin arazide kazanılmasına yönelik uygulamalardır. Hazırlıksız yığın liçi, 100.000 ton dolayında malzeme içeren yığınlar hazırlanabilmekte ve daha ziyade artık nitelikli malzemelere uygulanmaktadır. Bu yöntemde doymuş çözelti kazanma süresi yıl mertebesine çıkabilmekte ve tanelerin en uygun şekilde segregasyona uğraması açısından yığınlardaki eğimin 37° dolaylarında olması tercih edilmektedir (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

Yerinde liç, doğrudan derinde ve yüzeyde oluşmuş düşük tenörlü cevher yataklarında veya terkedilmiş maden ocaklarında gerçekleştirilen bir işlemdir. Yerinde liç uygulaması yapılan yataklarda cevher kütlelerinin kil gibi geçirimsiz bir tabaka tarafından çevrelenmiş olması yanında, mineral taneciklerinin çözücü ile iyi ıslanabilmesi için kütlelerin yeterince geçirgen olması gerekmektedir. Bu nedenle bir ön hazırlık işlemi olarak çoğu kez klasik, sıvı veya patlayıcılar kullanılarak yatakta bir patlama işlemi yapılarak tane boyutunun küçültülmesi ve kütlelerin gevşetilmesi yoluna gidilmektedir. Daha sonra da kütlelerin büyüklüğüne göre yeterli sayıda üretim, toplama ve izleme kuyuları açılarak kuyudan kuyuya veya kuyudan madene üretim yöntemleri kullanılarak uygulamaya geçilmektedir (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

Bunun dışında liç işlemleri içerdiği kimyasal prosese göre de bir sınıflandırmaya tabi tutulabilir. En genel sınıflandırma ise meydana gelen prosesin yükseltgen bir reaksiyon içerip içermediğine göre yapılmaktadır. Buna göre, eğer bir liç olayı her hangi bir yükseltgenme olmaksızın bir çözünme şeklinde gerçekleşiyorsa, yükseltgen olmayan bir prosesdir. Oksitli bakır cevherlerinin sülfürik asit liçi, boksitin basınç liçi ve piroluzitin (MnO_2) indirgenerek çözünmesi yükseltgen olmayan liç proseslerine örnek olarak gösterilebilir. Yükseltgen olmayan liç, başlıca kimyasal çözünme ve indirgenerek çözünme şeklinde gerçekleşir.

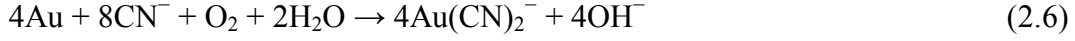
Bazı sülfürlü bakır cevherleri uzun süre kısmi hava şartlarına maruz kaldığında oksitlenerek azurit [$2CuCO_3.Cu(OH)_2$], malahit [$CuSO_4.3Cu(OH)_2$], krisokolla ($CuSiO_3.2H_2O$), brokantit [$CuSO_4.3Cu(OH)_2$] ve diğer bakır oksitlere dönüşür. Bu mineraller seyreltik sülfürik asit çözeltilisinde kendiliğinden çözünür ve bu oksitli bakırların liçi, yığın veya karıştırma liç metodları ile gerçekleştirilir (Jackson, 1986).

Oksitleme çoğunlukla ekstraksiyona tabi tutulacak katının reaksiyona giren çözeltiye oranla kararsız duruma getirilmesi için yapılır (Utine, 1988). Yükseltgenme reaksiyonlarında en fazla kullanılan etken oksijen ve demir(III) tuzlarıdır. Bunun yanı sıra, liç proseslerinde kolaylıkla bulunabilen ve pahalı olmayan hava, Cu(II) tuzları, MnO_2 , Cl_2 , ve bakteriler gibi maddeler kullanılmaktadır. Tablo 2.3'de yükseltgeyici ortam gerektiren liç proseslerinde kullanılan yükseltgeyiciler ve proseste etkili olan katodik tepkimeleri verilmektedir.

Oksijenin doğrudan kullanıldığı prosesler de, normal koşullarda, hava veya oksijen kullanılmaktadır. Bunlara alternatif olarak, çözünmeyi daha da hızlandırmak için, sıcaklık ve basıncın yükseltildiği koşullarda saf oksijen ve hava kullanılır.

Altının siyanürle liçi, altının çözünmesini sağlayan alkali siyanür çözeltileri ile atmosferdeki oksijenin kullanılmasıyla gerçekleştirilen en eski liç proseslerinden biridir (Jackson, 1986).

Bu proseste reaksiyon şu şekilde gerçekleşmektedir.



Gümüş için de benzer reaksiyon yazılabilir (Jackson, 1986).

İkincil bakır yataklarında oksijen varlığında sıcak sülfürik asit veya amonyak-amonyum karbonat/oksijen liçi, çoğu kez daha etkili olup, demirin çözünmemesi açısından da daha avantajlıdır. Hava, atmosferik basınçta genellikle 150 g L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve 20 g L^{-1} NH_3 içeren tipik bir çözelti ile kullanılır. Bakır, daha sonra basıncın ve sıcaklığın yükseltildiği bir otoklavda hidrojenle indirgenerek çözülden geri kazanılabilir (Jackson, 1986).

Demir (III) tuzlarının kullanıldığı proseslerde; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sisteminin standart redoks potansiyeli, $+0.771 \text{ V}$ olarak tespit edilmiştir. Bu yükseltgenme potansiyeli kompleks olmayan şartlarda ve sıfır iyonik güç için elde edilen teorik bir değerdir (Jackson, 1986).

Tablo 2.3.Yükseltgeyici ortam gerektiren liç proseslerinde kullanılan yükseltgeyiciler ve proseste etkili olan katodik tepkimeler(Jackson, 1986).

Sistem	Katodik Reaksiyon
Oksijenin Doğrudan Kullanıldığı Prosesler	
<ul style="list-style-type: none"> Altının siyanür liçi Bakır ve bakır alaşımlarının liçi Uranyum cevherlerinin yerinde ve basınç liçi Sülfürlü cevherlerin basınç liçi 	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$
Fe(III) Tuzlarının Kullanıldığı Prosesler	
<ul style="list-style-type: none"> Uranyum cevherlerinin $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ liçi FeCl_3 kullanılan prosesler Bakteri liçi Elektro-oksitatif liç 	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
Doğrudan Anodik Çözünme Prosesleri	Genellikle metal birikimi
CuCl ₂ Kullanılan Prosesler	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$
Klor Kullanılan Prosesler	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

Bu proseslerde, kullanılan asidin sülfürik veya hidroklorik asit olmasına bağlı olarak, sırasıyla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 kullanılmaktadır. Fe^{3+} iyonlarının yükseltgeyici etkisi yanında kompleks oluşturuucu etkisi de bulunmakta ve pek çok mineral metal ve alaşımlarının çözünmesinde etkili bir görev yapmaktadır. Ancak, ortam pH'si 2-3 değerlerine yükseldiğinde Fe^{3+} kolaylıkla hidroliz olduğundan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çökmesini engellemek için pH'ın denetim altında tutulması gerekmektedir. Halen, asidik $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltileri, liç proseslerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Yükseltgeyici ortam oluşturmak amacıyla ototrofik aerobik, yani anorganik ve oksijenli ortamda metabolizma olaylarını sürdürebilen bakterilerden de yararlanılmaktadır. *Thiobacillus* ve *Ferrobacillus* türü bakterilerin +2 değerlikli demiri +3 değerlikli hale ve sülfürü de sülfata kadar yükseltgeyebilme özellikleri bulunmaktadır. Bu tür mikroorganizmalar metal süfürlere doğrudan etki ederek çözünmelerini sağlayabildikleri gibi, ortamda mevcut pirit vb. safsızlıklara etki ederek sülfürik asit ve demir(III) sülfat oluşumuna neden olmakta, dolayısı ile de asidik $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ liçi koşullarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bakterilerin üremesi sıcaklık ve pH ile çok yakından ilişkidir. Bakteriye aktivite için en uygun sıcaklık aralığı 25–40 °C olduğu için bakteri liçinden, daha ziyade yığın ve yerinde liç gibi arazide yapılan uygulamalarda yararlanılmaktadır (Biswas ve Dawenport, 1980; Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

Genel itibariyle bakterilerle yapılan liç işleminde kullanılan bakteri kültürü, mezofilik ve termofilik bakteri kültürleri olmak üzere sınıflandırılabilir. Son yıllarda bakır üretim yöntemlerine alternatif oluşturmak amacıyla bakteriyolojik liç yöntemleri pek çok araştırmacının ilgi alanına girmiştir. Bu dönemde geliştirilen ve yüksek sıcaklıklarda dahi aktivite gösteren termofilik bakteriler, özellikle süfürlü cevherlerde araştırma alanı bularak pirometalurjik üretim yöntemlerine alternatif bir yöntem olma yolunda ilerlemektedir.

Liç olayının bir elektrolitik hücrede gerçekleştirilmesi durumunda, yükseltgeyici olarak görev yapan maddenin dışarıdan uygulanan bir potansiyel ile inert bir elektrotta rejenere edilerek tekrar kullanılabilir hale getirilmesine elektro-oksidatif liç denilmektedir. Örneğin, Fe(III) tuzları kullanılan liç proseslerinde, +2 değerlikli hale indirgenen demirin anotta tekrar +3 değerlikli hale yükseltgenmesi bu konuda tipik bir örnek oluşturmakta ve bazı proseslerde bu teknik kısmen uygulanmaktadır. Bu uygulamalarda süfürlü konsantreler ve bakır artıklarından bakırın doğrudan kazanılabileceği ifade edilmekte ve aşağıda, 2.7 ve 2.8 reaksiyonlarında görüldüğü gibi, anodik proseste hem oksijen açığa çıkmakta hem de Fe^{2+} oksitlenmektedir. Klor ve hipoklorit gibi bazı yükseltgeyiciler de elektrolitik olarak elde

edilerek bazı hidrometalurjik proseslerde kullanılmaktadırlar (Canbazoglu ve Girgin, 2001).



Klorür içeren çözeltilerde $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve Cu^+/Cu dengelerine ilişkin termodinamik veriler dikkate alındığında,

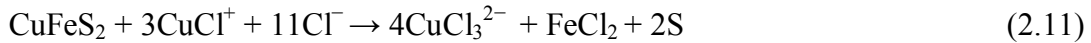


reaksiyonu uyarınca bakırın, bakır (II) klorür tarafından çözeltiliye alınması mümkün görülmektedir. Böyle bir ortam özellikle bakır (I) komplekslerinin oluşumuna yatkın olduğu için çözünürlük de olumlu yönde etkilenmektedir. Örneğin; 5–6 M klorür derişiminde ve 25 °C sıcaklıkta, bakırın CuCl_2 tarafından çözünmesi, ortamda en fazla miktarda oluşması mümkün kompleks dikkate alınarak



reaksiyonuyla ifade edilmektedir.

Klorür iyonu aktifliğinin ve $\text{CuCl}^+ / \text{CuCl}_3^{2-}$ aktiflik oranının artması da çözünmeyi olumlu yönde etkilemektedir. Bu ilişkiler kullanılarak, normal koşullarda termodinamik açıdan pek olumlu görülmemekle birlikte, kalkopirit, bakır (II) klorür kullanılarak yaklaşık 6 M klorür derişiminde ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ oranının da 0.53'ten büyük olması durumunda,



reaksiyonu sonucunda kolaylıkla çözeltiliye alınabilmektedir.

Klor iyi bir yükseltgeyici olmasına karşın, liç işlemlerinde pek fazla kullanılmamaktadır. Eskiden altın liçinde kullanılan klor, son zamanlarda, değerli metalleri de içeren yüksek tenörlü Cu-Ni matlarının işlenmesinde kullanılmaktadır. Yükseltgeyici ortam gerektiren liç proseslerinin en önemlileri; altın, gümüş, bakır ve uranyum kazanımına yönelik olarak yapılmakta olan uygulamalardır (Canbazoglu ve Girgin 2001).

Oksitli bakır mineralleri asidik ortamda kolaylıkla çözüldükleri için yükseltgen olmayan bir ortamda bile kolaylıkla çözeltilmeye alınabilirken sülfürlü ve metalik formdaki bakırın çözeltilmeye alınabilmesi için mutlaka yükseltgen bir ortama gereksinim duyulmaktadır. Bakır liçine yönelik uygulamalarda: oksijen, demir (III) tuzları, bakır (II) tuzları, bakteriler ve anodik oksidasyondan doğrudan ve/veya dolaylı olarak yararlanılmaktadır. Malzemenin özelliklerine bağlı olarak bakır üretiminde hazırlıklı ve hazırlıksız yığın liçi, yerinde liç, tank liçi ve karıştırmalı liç olmak üzere değişik yöntemlerden yararlanılmaktadır.

Sülfürlü bakır cevher ve konsantrelerinden bakır üretiminde yaygın olarak pirometalurjik prosesler kullanılmakta ancak, pirometalurjik proseslerde SO₂ gazı çıkışına bağlı olarak karşılaşılan çevre sorunları, bu sorunun çözümüne yönelik olarak sülfürik asit üretimi tesisi için ilk yatırım giderlerinin yüksek oluşu ve üretilen asidin depolanması ve pazarlanması konularında karşılaşılan zorluklar nedeniyle alternatif hidrometalurjik prosesler geliştirilmesi konusunda yoğun araştırmalar yapılmasını sağlamıştır. Bu araştırma sonuçlarına dayalı olarak geliştirilmiş proseslerin başlıcaları CYMET, CLEAR, Sherritt Gordon Cominco, oksijen varlığında H₂SO₄ ve oksijen varlığında amonyak kullanılarak yürütülen basınç liçi prosesleridir.

Bu çalışmada, oksidatif bir liç işlemiyle kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu amaçlandığı için bundan sonraki bölümde kalkopirit hakkında bilgiler ve kalkopiritten bakır üretim yöntemlerine değinilecektir.

2.2. Kalkopirit (McGraw-Hill, 1987)

Kalkopirit CuFeS₂ bileşimine sahip bir mineral olup tetragonal sistemde kristallenmiştir ve her bir birim hücrede dört formül birimi içerir. S atomları, bir yüzey merkezli kübik ağı oluşturur ve bu ağı tetrahedral yüzeyleri bakır ve demir atomları ile dolu vaziyettedir.

Kalkopirit kristalleri küçüktür ve genellikle tetrahedraya benzeyen masif bir yapıya sahiptir. İkiizleme (122) ve (012) yüzeylerinde yaygındır. Çizgi rengi yeşilimsi veya siyahtır. Dilinim (011)'dir. Kalkopirit çoğunlukla parlak, metalik pirinç sarısı renkli, bazen de koyu alacalı renklidir. Mohs sertliği 3.5–4.0 arasında ve yoğunluğu 4.1–4.3 civarındadır. Altına benzediği için kalkopirite yalancı altın da denir. Fakat altın kalkopiritten daha serttir. Pirit kalkopiritten daha sert bir yapıya sahiptir ve kalkopiritten

daha fazla altına benzer. Şekil 2.5’de kalkopirit kristalinin yapısı ve şematik görünümü verilmiştir.

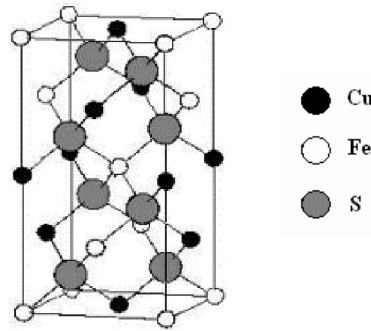
Kalkopirit yaygın bulunan bir bakır cevheridir ve en önemli birincil bakır minerali kaynaklarından. Ayrıca kalkopirit, nikel içeren bazı volkanik menşeyli sülfürlerle beraber bulunur.

Kalkopirit oyuklarda, yüksek sıcaklıktaki bazı yerlerde (Braden madeni, Şile; Cornwall, İngiltere) ve düşük sıcaklıktaki bazı yerlerde (Butte, Montana; Freiberg, Saksonya; Tazmanya; Rio Tinto, İspanya) bulunur. Kalkopirit kireç taşında metamorfik birikimler ve çökmüş birikimler halinde de bulunur (McGraw-Hill,1987). Kalkopirit sülfür cevherlerinin hemen hemen tamamında az miktarda da olsa bulunur. Çok çeşitli oluşumları vardır. Kuvars gangli hidrotermal filonlarda ve hidrotermal yataklarda bol olarak bulunur.

Kalkopirit porfirik bakır yataklarının en önemli mineralidir. Genellikle pirit, galenit ve sfaleritle birlikte bulunur.

Kalkopiriti tanıma özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

1. Piritten daha yumuşak ve altından daha kırılığandır.
2. Metalik parlak ve opak.
3. Kapalı tüpte çatırdayarak yanar ve sülfür süblimesi verir.
4. Üfleçte yakıldığında patlamalar yaparak, SO₂ çıkarır ve geriye metalik düğme bırakır.
5. HNO₃’de kükürt açığa çıkararak çözünür.
6. Kavrulmuş kalkopirit HCl ile nemlendirilip aleve tutulursa, alevi azur mavisine boyar.
7. Gelişi güzel kırıklıdır ve gevrek.
8. Isıtıldığında açıkta sülfata dönüşür.



Şekil 2.5. Kalkopirit kristalinin yapısı ve görünümü (Cordoba vd., 2008a)

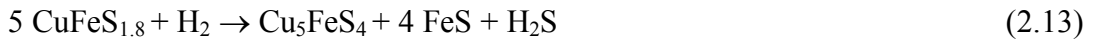
2.3. Kalkopiritten Bakır Üretimi

Daha öncede değinildiği gibi kalkopiritten bakır üretimi için kullanılan konvansiyonel proses, pirometalurjik üretim prosesidir. Ancak başta çevresel ve ekonomik nedenlerden dolayı pirometalurjik üretime alternatif bazı hidrometalurjik üretim prosesleri geliştirilmiş olup, bu prosesler hali hazırda kullanılmaktadır. Bu bölümde esasen kullanılan bu proseslere değinilecektir.

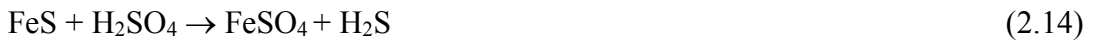
Kalkopirit çok sağlam bir yapıya sahip olduğu için ancak kuvvetli yükseltgenler kullanılarak liç edilmesi mümkündür. Kalkopirit liçinde en çok kullanılan liç vasıtaları, sülfürik asit, nitrik asit, klorürler ve amonyaktır. Ayrıca kalkopiritten bakır kazanımı için son zamanlarda bakteriyolojik liç yöntemleri de kullanılabilir.

Bu prensiplerden faydalanılarak hâlihazırda bakır üretiminde kullanılan patent almış önemli hidrometalurjik üretim yöntemleri arasında Sherrit-Cominco, Cymet, Cyprus, Clear ve Arbiter prosesleri sayılabilir.

Kalkopiritten bakır üreten Sherrit-Cominco prosesinde liç vasıtası olarak sülfürik asit kullanılır. Kalkopirit sülfürik asitte güç çözünür. Bu yüzden kalkopirit önce 923–1023 K'de kısmi olarak kavrulur ve kalkopiritten kükürt uzaklaştırılır. Daha sonra H₂ ile indirgeme yapılarak kalkopirit, bornite (Cu₅FeS₄) dönüştürülür. Burada meydana gelen reaksiyonlar:



şeklindedir. Demirin de büyük bir kısmı triolite (FeS) dönüştürülür. Demir sülfür, sülfürik asitle,

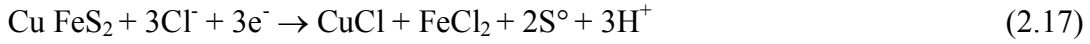
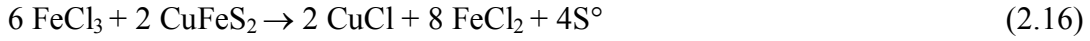


reaksiyonunu verir. Çözünen demir, 453 K ve 2500 kPa'da otoklavda çöktürülür. Bornit içeren liç artığı 373 K ve 1000 kPa'daki oksijen basıncında,



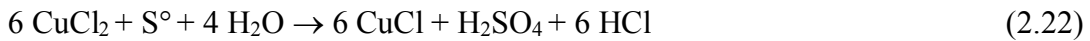
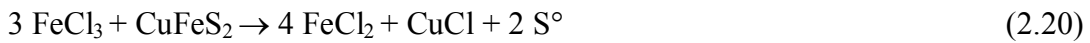
reaksiyonuyla sülfatlara ve elementel kükürde dönüşür. Yüksek sıcaklıkta demir hidrolize uğratarak çözelti arıtılır. Bu yöntem pirometalurjiye alternatif bir yöntemdir. Ancak demirin uzaklaştırılması için sıcaklık, basınç ve hidroliz operasyon maliyetinin yüksek oluşu dezavantajlar oluşturur. Solvent ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi ile bu yöntem daha ekonomik hale getirilebilir (Swinkels ve Berezowsky,1978: Prasad ve Pandey,1998).

Cymet prosesinde, demir iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile demir (III) klorür kullanılır. Bu proseste demir (III) klorür ile kalkopiritin elektrokimyasal olarak çözünmesini müteakip, H₂ ile indirgeme yapılır. Reaksiyonlar şu şekildedir:



Bu proses boyunca çeşitli problemlerle karşılaşılır. Elektrolitik hücrelerde yapılan işlemlerde düşük kalitede bir ürün elde edilir ve bu ürün iyi bir filtrasyona ihtiyaç duyar. Klor içeren prosesler korozyondur. Ancak, polimerlerden imal edilmiş teçhizat kullanarak bu problemin önüne geçilebilmektedir.

Cymet prosesinden yararlanılarak geliştirilen Cyprus prosesinde bakır ve demir klorür karışımı, iki aşamalı olarak kullanılır. Birinci aşamada liç çözeltilinde bakır iyonları, bakır (II) formundadır ve demir (III) ve bakır (II) , çözeltilde oksidasyon vasıtası gibi davranır. Birinci aşamada şu reaksiyonlar meydana gelir:



Daha sonra CuCl çöktürülür ve katı-sıvı ayırıcıları ile ayrılır. CuCl kurutulur ve

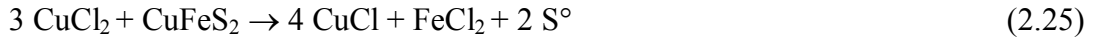


reaksiyonu gereği hidrojen ile bakıra indirgenir.

Clear prosesi ise, Cyprus prosesine benzer çözeltiler kullanılarak geliştirilmiş önemli bir prosestir. İki safhada gerçekleştirilir. Birinci safha oksidasyon safhasıdır. Burada,



reaksiyonu meydana gelir. Oluşan CuCl_2 çözeltisi ikinci aşamaya alınır. Bu aşamada bakır (II) iyonları kalkopiritle bakır (I) iyonlarına indirgenir.



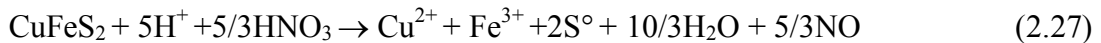
Sodyum klorür kullanılarak CuCl çökeleği CuCl_2^- anyonları haline getirilir. Bu çözeltilerden diyafram hücrelerde elektroliz işlemi ile veya solvent ekstraksiyonu-elektrolitik kazanım kombinasyonu kullanılarak bakır elde edilir (Prasad ve Pandey, 1998). Clear prosesinin basitleştirilmiş akım şeması Şekil 2.6'da görülmektedir.

Arbiter prosesi, esasen bir amonyak ile liç prosesidir. Bu prosesin en önemli özelliği basınç altında oksijen püskürtülerek gerçekleştirilmesidir.

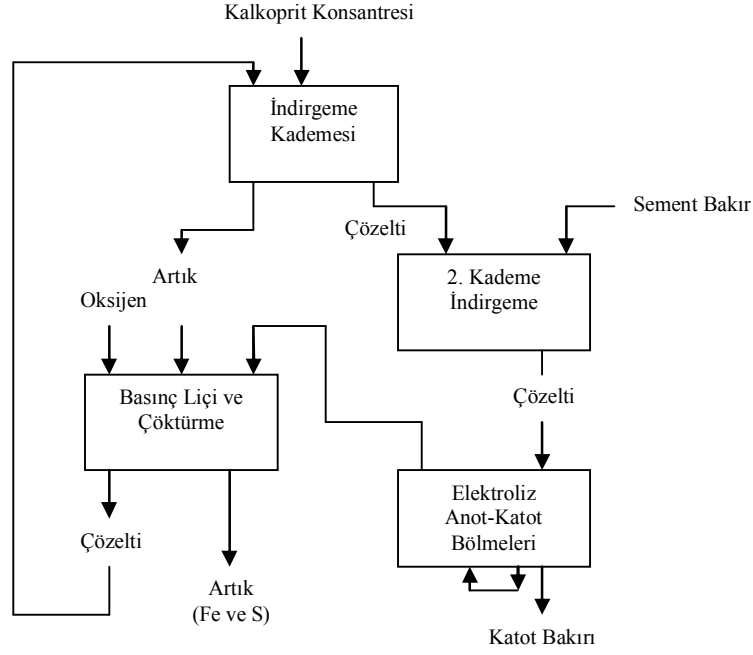


Burada bakır, liç çözeltisinden solvent ekstraksiyonu ile geri alınabilir. Ayrıca burada amonyum sülfat kristal şeklinde elde edilebilmektedir (Beckstead ve Miller, 1977; Prasad ve Pandey, 1998).

Hidrometalurjik bakır üretimi amacıyla en yaygın olarak kullanılan liç vasıtaları nitrik asit ve sülfürik asittir. Nitrik asit kalkopirit için iyi bir çözücü ve aynı zamanda çok iyi bir oksidanttır. Bjorling vd. (1976) tarafından geliştirilen iki aşamalı nitrik asitle liç prosesinde kalkopirit 368 K'de sülfürik asitli ortamda 2,5 saat liç edilir. Reaksiyonun tamamlanması için hidrojen iyonları kullanılır.



Kükürdün bir kısmı sülfata oksitlenerek demir ve bakır sülfatı oluşturur.



Şekil 2.6. Clear Prosesi'nin basitleştirilmiş akım şeması (Jackson, 1986)

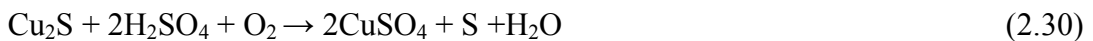


İkinci aşamada azot monoksit gazı liçten alınır ve hava ile oksidasyona uğratarak nitrik asite dönüştürülür ve çözeltide absorplanır.



Bakır ve demir birlikte kristalizasyon ile ayrılırlar. Sülfatlar suda çözünür ve demir 433 K'de 10 atm basınçtaki otoklavda götit (FeOOH)'e dönüştürülür (Bjorling vd.,1976: Prasad ve Pandey,1998).

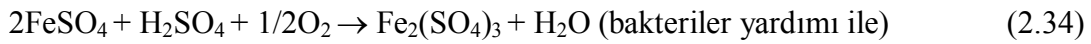
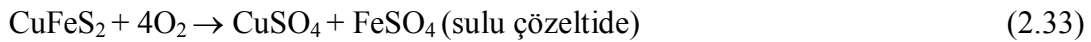
Sülfürik asit liç prosesleri ise yükseltgen ortamlarda gerçekleştirilen proseslerdir. Bu nedenle genellikle sülfürik asit liçi oksijen basıncı altında gerçekleştirilir. Sülfürlü bakır cevherlerinin, sülfürik asit ile basınç liçi sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).



Dünyada düşük tenörlü cevherlerin ve atıkların işlenmesinde biyoliçe önem verilmektedir. Maden artıklarının perkolasyon liçinde atmosferik hava ve ototrofik bakteriler kullanılır. *Thiobacillus ferrooxidans* tipi bakteriler,



reaksiyonu ile demir(II)'yi demir(III)'e yükseltirler. Reaksiyonlar şu şekildedir:



Son iki reaksiyon döngü şeklinde gerçekleşir. *Thiobacillus thiooxidans*'lar da,



reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlar (Biswas ve Davenport,1980).

Kullanılan cevherin başta tenörü olmak üzere özelliklerine bağlı olarak uygulanan liç yöntemleri ve liç sonrası elde edilen zengin çözeltinin değerlendirme şekilleri farklılıklar gösterebilmektedir. Liç sonunda elde edilen yüksek bakır konsantrasyonuna sahip olan çözeltiler, sementasyon gibi çöktürme teknikleriyle elde edilen yüksek bakır içerikli katı ürünün pirometalurjik olarak değerlendirilmesi şeklinde bir işleme tabi tutularak değerlendirilebileceği gibi, ardışık olarak uygulanan solvent ekstraksiyonu ve elektroliz yöntemleri de tercih edilebilmektedir (Biswas ve Davenport,1980).

2.4. Kalkopirit ve Benzer Materyallerden Metallerin Ekstraksiyonu İçin Araştırılan Alternatif Yöntemler

Yakın zamanda yapılmış olan alternatif değerlendirme çalışmalarının ortak gayesi, klasik pirometalurjik üretim yönteminin önemli dezavantajlarını ortadan kaldırmaktır. Bu nedenle yapılan çalışmaların önemli bir kısmı alternatif hidrometalurjik üretim yöntemlerinin ortaya konulması üzerine yoğunlaşmıştır.

Kalkopiritin değerlendirilmesi için yapılan çalışmalar cevher konsantresinin kuvvetli bir oksidant ile direkt liçi veya konsantrenin kavrulmasını müteakip liçi üzerine yoğunlaşmakla birlikte basınç altında liç, mikrodalga gibi ileri laboratuvar tekniklerinin kullanıldığı çalışmalar, biyoliç, amonyak ve amonyum tuzları kullanılarak yapılan liç işlemi ve mekanik aktifleştirmeyi takiben çeşitli kimyasalların kullanılarak liç işleminin gerçekleştirildiği çalışmalar olarak sınıflandırılabilir. Ayrıca bakırın crurlardan ve ikincil kaynaklardan elde edilmesine yönelik hidrometalurjik çalışmalara rastlanmaktadır.

Hidrometalurjik retim proseslerinde en çok faydalanılan oksidasyon vasıtalarının başında demir (II) ve demir (III) tuzları sayılabilir. Demir (II) ve demir (III) tuzlarının özellikle kalkopirit gibi kompleks sülfür yapısındaki cevherlerin işlenmesi açısından avantajlara sahip olduğu söylenebilir. Zira kalkopirit bünyesindeki demirin çözünmesi sonucunda, bir kirletici olarak çözeltiye geçen demirin varlığı ve çözeltiden bakırın kazanılma aşamalarında demirin bertaraf edilme ihtiyacı, demir tuzlarının kullanımını kabul edilebilir kılmaktadır. Ayrıca diğer oksidasyon vasıtalarıyla kıyaslandığında demir tuzlarının kullanım kolaylığı ve ekonomik oluşu gibi önemli avantajlarının olduğu söylenebilir.

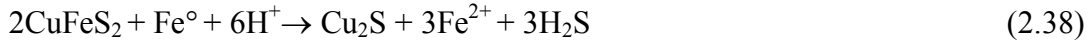
Kalkopiritin demir (III) klorür ile liçinin incelendiği bir çalışmada, doğal kalkopirit kristalleri ve kalkopirit konsantresi gibi iki farklı örnekle sıcaklığın etkisi ile karıştırma hızı etkisinin incelendiği belirtilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre çözeltiye geçen bakır miktarı liç sıcaklığı ile artarken karıştırma hızının artması ile azalmaktadır. Demir (III) klorür varlığında partikül yüzeyinde bakır (II) klorür kompleksi oluştuğu ve sıvı ile katı ara yüzeyinde varlığını sürdürerek bakır ekstraksiyonuna katkıda bulunduğu belirtilmektedir. 350 devir/dk'nın üzerinde yapılan karıştırma işlemi sonucu bakır (II) klorür kompleksinin parçalandığı ve bunun neticesinde bakır ekstraksiyonunun düştüğü belirtilmektedir (Harahsheh, vd., 2008).

Kalkopirit konsantrelerinin sülfürik asit ile liçi sırasında demir (II) iyonu ilavesinin etkilerini araştırmak için yapılan bir çalışmada, demir (II) iyonu ilave edildiğinde bakır ekstraksiyonunun arttığı belirtilmektedir. Çalışmada dört ayrı kaynaktan gelen kalkopirit rneklerinin 30°C sıcaklıkta, demir (II) ve demir (III) sülfat içeren sülfürik asit çözeltisinde uzun süreli liçi sonunda demir (II) sülfat ilavesinin bakır ekstraksiyonuna olumlu katkılarda bulunduğu ve bu şekilde yürütülen bir liç işlemiyle, % 30 bakır içeren kalkopirit konsantrelerinden, 360 g/m³ konsantrasyonunda bakır içeren liç çözeltilerinin elde edilebildiği vurgulanmaktadır (Hiroyoshi vd., 2001).

Aynı araştırmacılar, demir (III) iyonları ile kalkopiritin oksidasyonuna, demir (II) ve bakır (II) iyonlarının birlikte etkilerini araştırmışlardır. Yüksek demir (II) ve bakır (II) iyon konsantrasyonlarında, kalkopiritin oksidasyonunun arttığı ve demir (II) iyonlarının demir (III) iyonlarına dönüşüm oranının bakır ekstraksiyonunu kontrol ettiği belirtilmektedir. Çalışmada, 200 meshin altına öğütölmüş kalkopiritin demir (III), demir (II) ve bakır (II) iyonlarını içeren sülfürik asit çözeltisi ile liçinde 24 gün sonunda % 70 civarında bakır ekstaksiyonu gerçekteştiği ve N₂ ortamında yapılan liç ile, 24 saatte % 6, 25 günde de % 80 bakır ekstrakte edildiği belirtilmektedir (Hiroyoshi vd.,1997).

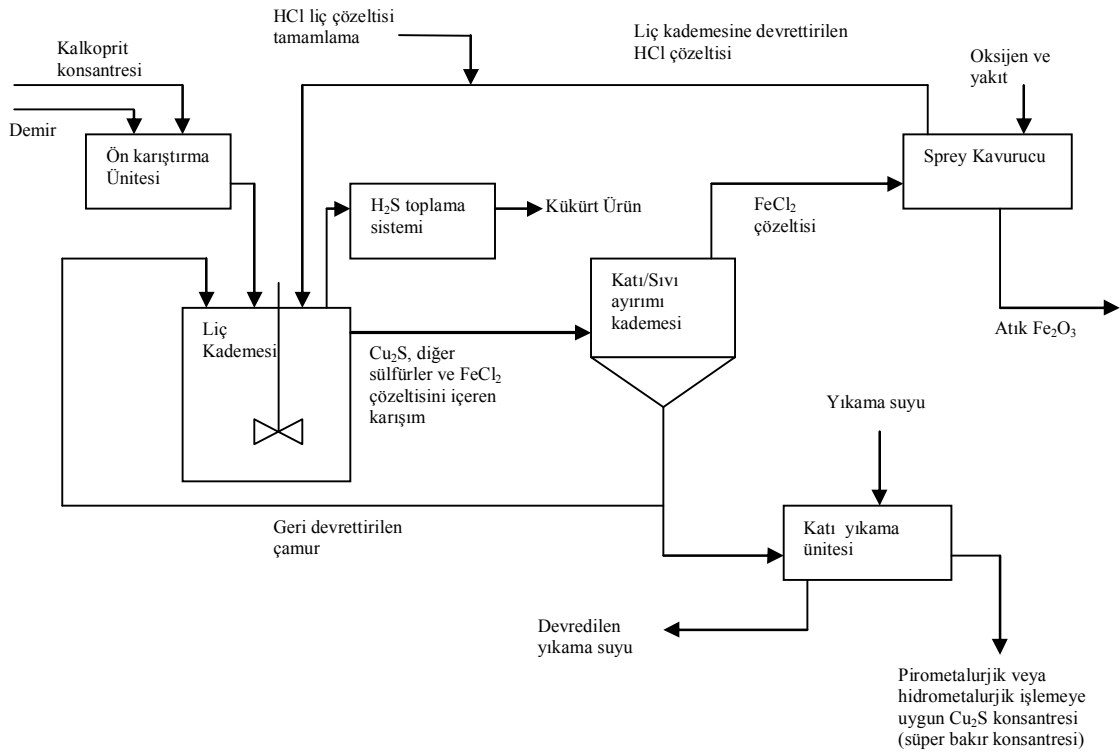
Antonijevic ve Bagdanovic (2004a), sülfürik asit ile Fe(III) iyonu varlığında kalkopiritin liçini incelediği çalışmada ortamda kalkopiritten gelen yeterli miktarda demirin bulunmasından dolayı ilave edilen Fe(III) iyonunun kalkopirit liçi üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını belirtmektedir. Diğer taraftan çözelti pH'sının bakır ekstraksiyonu üzerinde çok az etkili olduğu belirtilmektedir.

Dreisinger ve Abed (2002), metalik demir kullanılarak kalkopiritin sulu ortamda indirgenmesini inceledikleri çalışmalarında, asidik bir ortamda kalkopiritin büyük oranda kalkosite (Cu₂S) dönüşüğünü belirtmektedirler. Temel indirgenme reaksiyonunun aşağıdaki gibi olduğu bildirilmektedir.



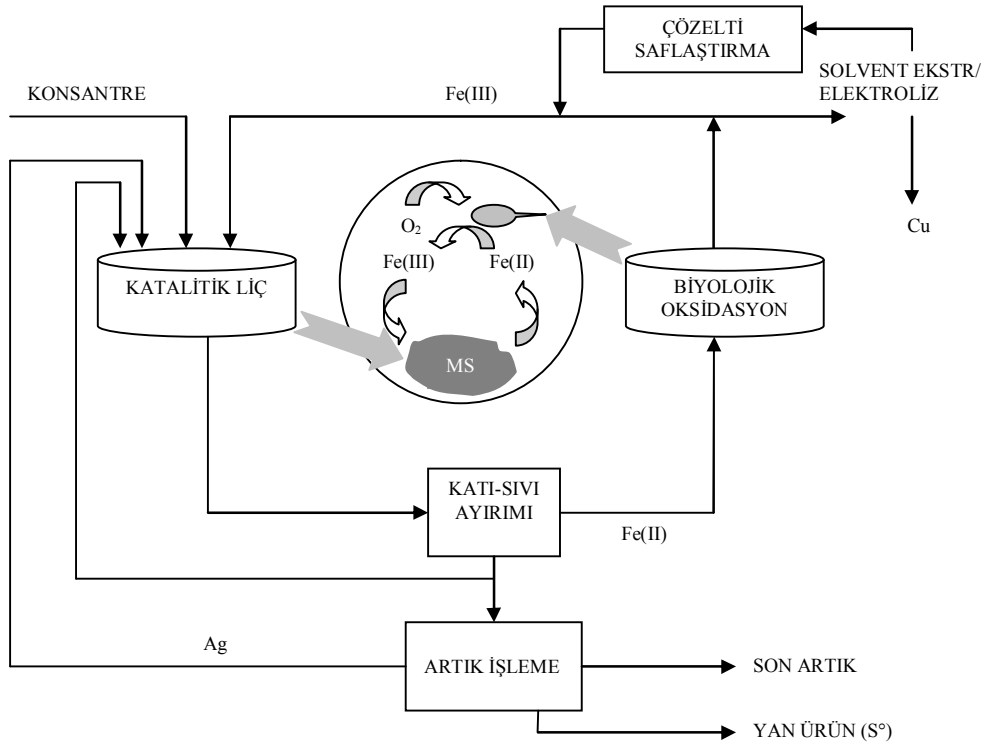
Reaksiyonun klorür ve sülfat ortamında yapıldığı ve klorür ortamında daha hızlı ve etkili sonuçlar alındığı vurgulanmaktadır. Sülfat ve klorürlü ortamlarda aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 33.9 kJ/mol ve 22.4 kJ/mol olarak belirlendiği belirtilmektedir. Ayrıca, en yüksek dönüşümün, 65 °C sıcaklıkta 74 µm'den daha küçük partikül boyutunda 0.6 M asit konsantrasyonunda, stokiyometrik miktarın iki katı metalik demir ilavesi ve hafif karıştırma ile elde edildiği belirtilmektedir. Proses için önerilen akım şeması Şekil 2.7'de görölmektedir.

Romero vd, (2003) kalkopirit konsantrelerinden bakırın ekstraksiyonu için esasen hızlı bir liç kademesinden oluşan BRISA prosesinin uygulanabilirliğini araştırdıkları çalışmalarında, ağırlıkça % 8.9 ve % 9.9 bakır içeren iki bakır konsantresinin katalizör olarak gümüşün kullanıldığı ve pH'sı 1.25 olan 12 g/l konsantrasyonunda demir (III) iyonları içeren sülfat çözeltisi ile karıştırmalı bir reaktörde liçini incelemişlerdir.



Şekil 2.7. Metalik demir ile kalkopiritin indirgenmesiyle süper bakır konsantresi elde edilmesi için önerilen prosesin akım şeması (Dreisinger ve Abed, 2002).

Çalışmada sıcaklığın, katalizör miktarının ve katalizör ilave zamanının etkilerinin araştırıldığı belirtilmektedir. BRISA prosesinin kimyasal safha ve biyolojik safha olmak üzere iki aşamadan oluştuğu belirtilmektedir. Kimyasal safhada, gümüş katalizörünün etkisi ile kalkopiritteki bakır, çözeltideki Fe^{3+} 'ün oksidatif etkisiyle Cu^{2+} 'ye yükseltgenir. Biyolojik safhada oluşan Fe^{2+} , oksijen ve asit varlığında Fe^{3+} iyonuna yükseltgenir. Proseste küçük miktarlarda katalizör kullanılmasıyla (0.5–2 mg Ag/g konsantre) ve $70^{\circ}C$ sıcaklıkta 8–10 saat liç yapılarak konsantreden yüksek oranlarda (> % 95) bakır ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir. Liç çözeltisindeki demir (II) iyonlarının $31^{\circ}C$ sıcaklıkta statik ve akışkan şartlarda kolayca yükseltgenebildiği, diğer taraftan gümüşün katı artıktan kaldığı ve liç çözeltisine geçmediği vurgulanmaktadır. Gümüşün katı artıktan geri kazanılması için $90^{\circ}C$ sıcaklıkta 2 saatlik bir işleme NaCl-HCl veya NaCl-H₂SO₄ ortamında bir liç işleminin uygulanması önerilmektedir. BRISA prosesinin, gümüş katalizörünün hızlı reaksiyon etkisi ile kalkopirit konsantrelerinin biyoliçine dayanan önemli bir teknik olduğu belirtilmektedir. Proses için önerilen akım şeması Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8. BRISA prosesi ile kalkopiritten bakır üretimi için önerilen akım şeması (Romero vd.,2003)

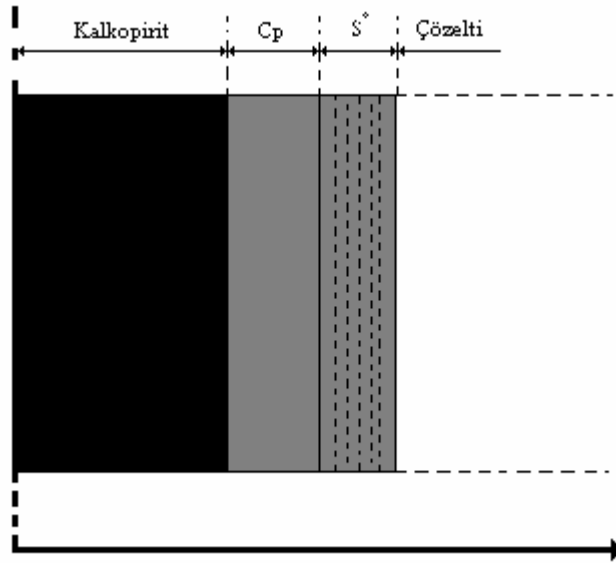
Cordoba vd (2008a,b,c), kalkopirit liçini Fe^{3+} iyonları varlığında incelendiği ve üç bölüm halinde yayınladığı çalışmanın ilk bölümünde konu hakkında yapılan diğer çalışmalara değinmiş ve kalkopiritin Fe^{3+} iyonları ile oksidasyonu sonucu oluşan tabakanın difüzyon hızını düşürdüğü belirtilmektedir. Şekil 2.9’da görüldüğü üzere Fe^{3+} iyonları ile yapılan liç işleminde kalkopirit mineral fazının dışında oluşan bakır polisülfür tabakasının orijinal kalkopirite göre daha az reaktif olduğu ve daha sonra oluşan metalik kükürdün gözenekli olmasına rağmen mineral yüzeyini pasifize ettiği belirtilmektedir.

Diğer taraftan Fe^{3+} iyonları ile yapılan liç işleminde kalkopiritin çözünmesinde sınırlayıcı basamağın esasen elektron transferinden kaynaklanan ve katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen elementel kükürt tabakası olduğu belirtilmektedir. Şekil 2.10’da gösterilen bu modele göre elementel kükürdün anodik ve katodik yarı reaksiyonları etkilediği ve kalkopiritin çözünmesinde redoks reaksiyonların tamamlanmasını engellediği belirtilmektedir. Çalışmanın devamı olan ikinci ve üçüncü bölümde ilk olarak kalkopiritin liçi üzerinde redoks potansiyelinin etkisinin pH 1.8, karıştırma hızının 180 dev/dk ve

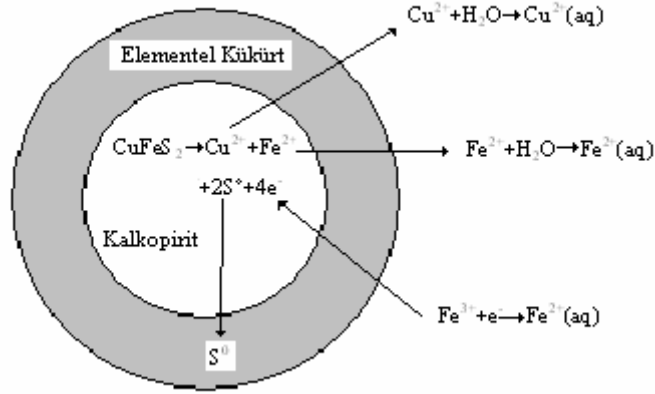
sıcaklığın 35°C ile 68°C'de 300-600 mV Ag/AgCl aralığında incelendiği belirtilmektedir. 68°C'de yapılan liç işleminde demir konsantrasyonunun artırılmasının olumlu bir etki sağladığı ve aktivasyon enerjisinin 130.7 kJ/mol olarak hesaplandığı belirtilmektedir. Ayrıca kalkopiritin oksitlenmesinde esasen Fe^{3+} iyonlarının etkin olmasına rağmen Fe^{2+} iyonlarının jarositin oluşması ve çökmesinde önemli bir rol oynadığı belirtilmektedir. Diğer taraftan gümüşün katalizör olarak kullanılması halinde redoks potansiyelinin arttığı ve gümüşün sadece kalkopirit yüzeyinde değil aynı zamanda çözeltideki $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ dengesini etkilediği belirtilmektedir. Katalizör kullanılan çalışmada gerekli aktivasyon enerjisinin 29.25 kJ/mol olduğu vurgulanmaktadır(Cordoba vd.,2008b,c)

Carranza vd (2004), BRISA prosesini kullanarak farklı bölgelerden temin edilmiş altı farklı konsantre üzerinde yaptığı çalışmada iki kademeli bir liç işlemi sonucu bakırın yaklaşık % 96 oranında ekstrakte edildiği belirtilmektedir. İlk olarak kalkopirit içeren sülfürlü konsantrelerin Fe^{3+} varlığında liç edilmesini takiben ikinci etap liç işleminin Ag katalizörlüğünde yapıldığı belirtilmektedir.

Nazari ve Asselin (2009), kalkopiritin $Fe_2(SO_4)_3$ ile liçinde yüksek bakır ekstraksiyonu yüzeyde gözenekli mineral yapısının oluşması ve yüzey atomlarının hareket ederek atom aglomerasyonuna benzer bir durumun oluştuğunu, bu durumun bilgisayarda simülasyon modeli ile ortaya konulduğu belirtilmektedir.



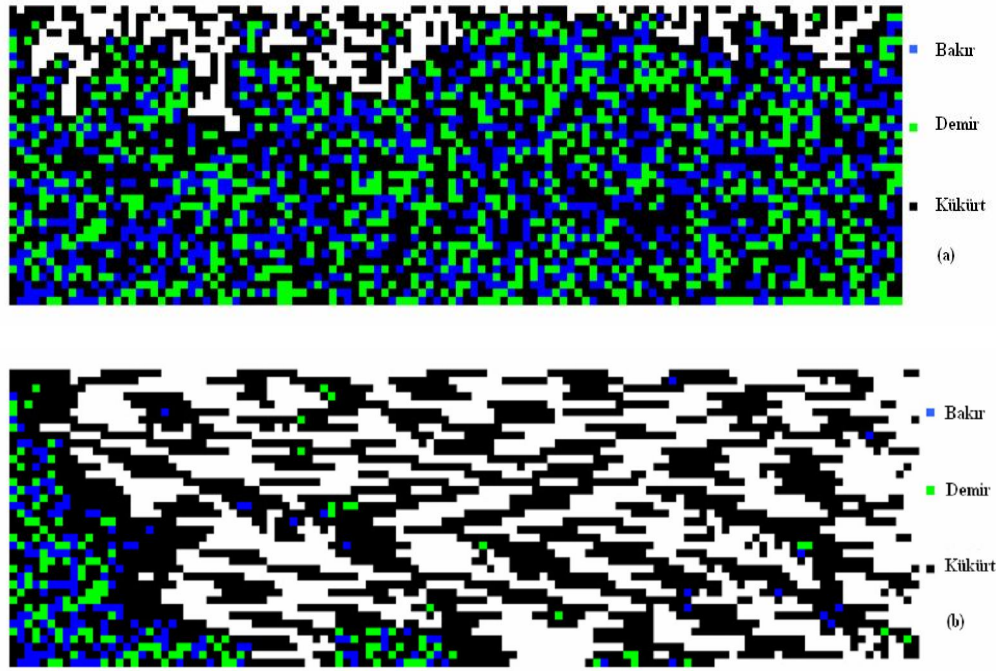
Şekil 2.9. Fe^{3+} tarafından oksitlenen kalkopirit modelinde poröz kükürt tabakası ve ara yüzey polisülfür (Cp)tabakası oluşumu (Cordoba vd.,2008a)



Şekil 2.10. Fe^{3+} tarafından oksitlenen kalkopirit modelinde az gözenekli elementel kükürt tabakasının oluşması (Cordoba vd., 2008a)

Şekil 2.11(a)'da piritin olmadığı ve Şekil 2.11(b)'de ise pirit varlığında kalkopiritin $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile liç işleminde iki boyutlu simülasyon modeli görülmektedir. Buna göre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ liçinin önemli avantajları olmasına rağmen oluşan pasif tabakanın bakır ekstraksiyonunu engellediği, bu sorunu aşmak için çözeltideki Fe^{3+} iyonu konsantrasyonunun kontrol edilmesine bağlı olarak çözeltilerin reaksiyon potansiyelinin kontrol altında tutulması önerilmektedir. Diğer taraftan piritin varlığının, katalitik bir yüzey alanı sağlaması itibariyle bakır ekstraksiyonunu artırıcı bir etkiye sahip olduğu belirtilmektedir.

Kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonunun da bakır (II) klorür ile NaCl varlığında yapılan liç işleminde elde edilen çözeltideki bakırın CuCl kompleksi oluşturduğu belirtilmektedir. Kalkopirit konsantrasyonunda bulunan metallerin liç hızının da incelendiği çalışmada, liç vasıtası olan CuCl_2 nin öncelikle çinko tarafından büyük oranda tüketildiği ve daha sonra konsantrasyonda bulunan kükürdün sülfata kadar yükseltildiği belirtilmektedir. Diğer taraftan NaCl ilavesinin reaksiyon hızını arttırdığı, ayrıca FeCl_3 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile yapılan çalışmalara göre daha avantajlı bir proses olduğu belirtilmektedir (Skrobian vd., 2005)



Şekil 2.11. Kalkopirit liçinde iki boyutlu yüzey simülasyonu. (a)- piritin olmadığı şartlarda, (b)- pirit varlığında (Nazari ve Asselin, 2009)

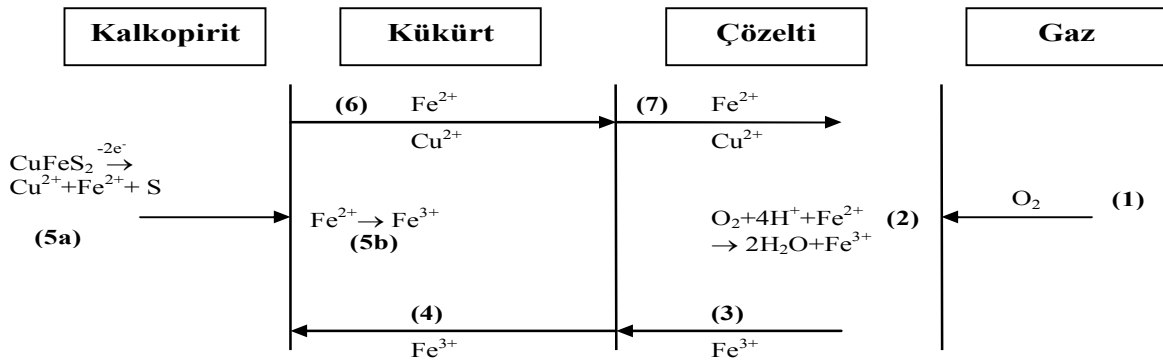
CuCl_2 çözeltisi ile kalkopirit liçinin incelendiği benzer bir çalışmada, suyun kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta, atmosfer basıncında ve pH'nın 1.5 ile 2.5 arasında tutulduğu liç şartlarında çözeltideki Cu^{2+} konsantrasyonunun 9 g/l nin üzerinde olduğu ve pH'nın liç hızı üzerinde önemli bir etken olduğu belirtilmektedir (Lundström vd.,2005)

Benzer iki çalışmada esasen mangan oksitlerden oluşan mangan nodülleri ve derin deniz mangan nodülleri varlığında kalkopiritin hidroklorik asit ile liçi detaylı olarak araştırılmıştır (Devi vd., 2001, Havlik vd., 2005). Kalkopiritin, normalde hidroklorik asitte iyi çözünmediği fakat mangan nodülü varlığında 3–4 M hidroklorik asit konsantrasyonunda etkili bir biçimde liç edilebildiği belirtilmektedir. Burada kalkopiritin çözünmesinin üç yolla olduğu ortaya konulmaktadır. Bunlar, CuFeS_2 ve MnO_2 arasındaki redoks reaksiyonları; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks kutupları arası hareket ve CuFeS_2 üzerine, MnO_2 -HCl reaksiyonu sonucu oluşan klor gazının çözücü etkisi olarak sıralanmaktadır. Çalışmada, üçüncü aşamanın çözünmede en etkili aşama olduğu vurgulanmaktadır. % 21 bakır içeren kalkopirit konsantrasyonunun 30 dk süreyle 4 M'lık HCl çözeltisinde tek başına liçinde sadece % 5 oranında bir bakır ekstraksiyonu elde edilirken, mangan nodülü varlığında ekstraksiyon veriminin % 48 civarında olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, 6 M HCl

konsantrasyonunda ve aşırı nodül eklenmesi halinde ise verimin % 91'e kadar ulaştığı belirtilmiştir (Devi vd.,2001).

Kalkopirit konsantresinin atmosferik basınçta, klorür-sülfat karışımı ile liçinin incelendiği bir çalışmada, klorür içermeyen çözeltide bakır ekstraksiyonunun çok yavaş olduğu belirtilmektedir. Oksijen kısmi basıncı, klorür konsantrasyonu, partikül boyutu ve sıcaklığın reaksiyon kinetiği üzerinde önemli rol oynadığı belirtilmektedir. Araştırmacılar, öğütülmüş ($d_{50} = 15,1 \mu\text{m}$) kalkopirit konsantresinin 1atm oksijen basıncı altında, pH 0,8'de ve 95 °C sıcaklıkta NaCl varlığında H₂SO₄ ile liçinde, 6 saat sonunda % 86 ve 9 saat sonunda da % 97 bakır ekstraksiyonu elde edildiğini belirtmektedirler. Bu çalışmada klorür iyonlarının, ortama demir (III) klorür şeklinde ilave edilmediği için liç çözeltisindeki demir içeriğinin, demir (III) ve demir (II) klorür liçine göre daha az olduğu ve eğer başlangıç koşulları iyi seçilirse demirin önemli bir kısmının ve bazı sülfatların natrojarosit [NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆] şeklinde çökebildiği belirtilmektedir. Ayrıca kalkopiritin oksidasyonu sırasında gözenekli bir kükürt tabakası ile çevrelendiği ve bu olayın aşamalarının Şekil 2.12'deki gibi olduğu vurgulanmaktadır (Lu vd., 2000).

Liddicoat ve Dreisinger (2007), kalkopiritin klor liçini incelediği çalışmada kombine klor liçi sonunda solvent ekstraksiyonu ile bakırın ekstrakte edildiği ayrıca çözeltiye geçen demir için iki farklı proses şartlarının önerildiği belirtilmektedir. Hematit ve götit prosesleri adı altında önerilen yöntemlerden hematit modeli ile çok ince partikül boyutuna öğütülmüş ($d_{90}:41 \mu\text{m}$) kalkopirit konsantresinden bakırın 95°C'de 4–6 saat içinde % 95 den fazla çözeltiye alındığı belirtilmektedir. Ayrıca demirin götit formunda hematit formuna göre daha az stabil olduğu vurgulanmaktadır.



Şekil 2.12.Gözenekli kükürt tabakasıyla kaplanmış kalkopirit partikülünün liçi sırasında meydana gelen adımların şematik gösterimi (Lu vd., 2000)

Kalkopiritin liç kinetiği üzerine mikrodalga etkisinin incelendiği bir çalışmada, sülfürik asit ve demir (III) sülfat varlığında yapılan konvansiyonel liç ve mikrodalga liçi sonucu elde edilen sonuçların karşılaştırılması sonucu, mikrodalğanın bakır ekstraksiyonu üzerinde olumlu etkisinin olduğu belirtilmektedir. Mikrodalgada yapılan liç işleminde karıştırmanın bakır ekstraksiyonu açısından etkisinin en fazla % 10 olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan 90 °C liç sıcaklığında 3 saat liç süresi sonunda mikrodalga ile yapılan deneylerde % 17 bakır ekstrakte edilirken aynı şartlarda konvansiyonel liç işlemi sonunda bakırın % 13,5 oranında çözeltilmeye alındığı, ayrıca mikrodalga ile yapılan liç çalışmasında aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu belirtilmektedir (Harahsheh vd., 2005). Aynı araştırmacılar $Fe_2(SO_4)_3$ kullanarak kalkopiritin mikrodalga liçini inceledikleri çalışmada mikrodalga liçinde reaktör hacmi etkisinin de araştırıldığı belirtilmektedir. Geleneksel liç yöntemleri kullanarak elde edilen sonuçların da karşılaştırıldığı çalışmada, küçük reaktör hacminde daha yüksek ve seçimli bir bakır ekstraksiyonu gerçekleştiği belirtilmektedir (Harahsheh vd., 2006).

Mikrodalga yöntemleri kullanılarak yapılan bir başka çalışmada sülfürlü bakır konsantrasyonunun oksidasyonunun da $CaCO_3$ kullanmanın, kavurma prosesinde kayda değer bir faydaya neden olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan $CuFeS_2-CaCO_3$ peletlerinin 600–900°C’de 60 dk boyunca geleneksel yöntemlerle kavrulması ile elde edilen bakır ekstraksiyonu % 71-77.4 iken optimum şartlarda (33 g konsantrasyon, 575 W mikrodalga gücü ve 10 dk kavurma süresi) mikrodalğanın kullanılması neticesinde bakırın % 96.6’sının ekstrakte edildiği belirtilmektedir. Ayrıca mikrodalga kavurma prosesi süresince sıcaklığın 400°C’nin altında tutulması gerektiği aksi halde örneklerin sinterlenmesinden dolayı bakır ekstraksiyonunun da önemli miktarda düşüş meydana geldiği vurgulanmaktadır (Hua vd., 2006).

Olubambi vd (2007), düşük tenörlü kompleks sülfürlü cevherlerden metallerin ekstraksiyonu, metallerin çözünme ve mineralojik yapılarının değişiminin mikrodalga varlığında incelediği çalışmada sülfürik ve hidroklorik asit kullanıldığı, mikrodalğanın mineralojik yapı üzerinde bir değişime neden olmadığı belirtilmektedir. Ayrıca hidroklorik asidin kullanıldığı deney şartlarında çözünmenin daha iyi olduğu vurgulanmaktadır. Diğer taraftan cevher bünyesinde bulunan silikat ve sideritin varlığı mikrodalgaların zayıf absorblanmasına neden olarak kullanılan cevher örneklerinin sıcaklığının daha fazla yükselmesine engel olduğu belirtilmektedir.

Olubambi (2009), düşük tenörlü kompleks sülfürlü bakır cevherlerinin mikrodalga varlığında biyoliçini incelediği çalışmada *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans* gibi karışık mezofilik bakteri kültürünün kullanıldığını belirtmektedir. Mikrodalga ile muamele edilmiş örneklerde sadece bakteri kültürü ile liç edilmiş örneklere göre daha fazla metal ekstraksiyonu olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan mikrodalğanın çözeltiye geçen bakır ve demir üzerinde çinko ve kurşuna göre daha fazla etkin olduğu belirtilmektedir.

Lovas vd. (2003), mikrodalga teknolojisinin bakır cevherlerinin değerlendirilmesi için çok avantajlı bir yöntem olduğunu bildirmişlerdir. Mikrodalga ile sülfürlü mineraller arası etkileşme sonucu meydana gelen termik bozunmayla, kalkopiritin değerlendirilmesinin mümkün olduğu belirtilmektedir. Yapılan çalışmalarda mikrodalga ortamının etkileri deneysel olarak belirlenmiştir. Araştırmada, elektromanyetik dalga ile temas süresinin çok önemli olduğu ve sürenin artırılması ile kalkopiritin çözünürlüğünün arttığı ve bunun da geleneksel ısıtmaya göre önemli bir avantaj sağladığı belirtilmektedir. Çalışmada, mikrodalgayla muamele edilmeyen kalkopirit konsantrasyonunun, 100 °C sıcaklıkta $Fe_2(SO_4)_3$ ile 100 dk süreyle liçinde % 30 bakır ekstraksiyonu gerçekleştirilirken, mikrodalga eşliğinde yapılan liçte bu değer % 38 olarak elde edildiği ve optimum şartlarda % 62.53 bakır ekstraksiyonu sağlandığı bildirilmektedir.

Havlik vd. (2000) kalkopiritin mikrodalga eşliğinde demir (III) klorür çözeltisiyle liç kinetiğini araştırmışlardır. 104 °C sıcaklıkta reaksiyon mekanizmasının parabolik kütle transferi şeklinde olduğu bildirilmektedir. Araştırmacılar mikrodalga ile gerçekleştirilen liç işleminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralamaktadırlar:

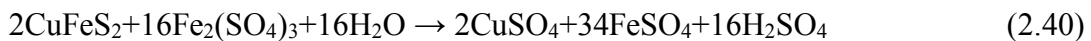
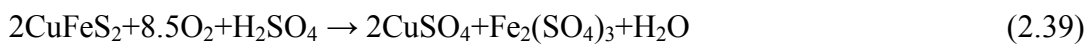
1. Bu işlem için gerekli ticari mikrodalga cihazlarının elde edilmesinin mümkün olması,
2. Aşırı kısa reaksiyon ve liç süresi gerektirmemesi,
3. Pahalı olmayan ve nötral liç ortamlarının kullanılması,
4. Sınırlı asit kullanımı nedeniyle ekolojik avantajlarının bulunmasıdır.

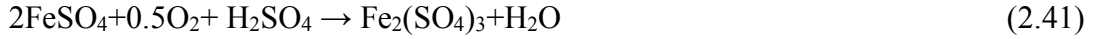
Kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu için kullanılan oksidatif liç proseslerinin başında, bir reaktör sistemine dışarıdan beslenen oksijen gazı ile yapılan çalışmalar gelmektedir. Bu çalışmaların birinde düşük sıcaklık ve düşük oksijen basıncı altında kalkopiritin H_2SO_4 ve NaCl varlığında liç kinetiğinin incelendiği belirtilmektedir. 2 litre hacmindeki bir reaktöre dışarıdan oksijen gazı beslenmek suretiyle yapılan çalışmada partikül boyutu, asit konsantrasyonu, NaCl konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve oksijen kısmi basıncındaki

değişimin liç süresine bağlı olarak incelediği ve oksijen kısmi basıncı, H₂SO₄ konsantrasyonu ve NaCl konsantrasyonundaki artışla bakır ekstraksiyonunun arttığı, ayrıca liç sıcaklığının da önemli bir faktör olduğu vurgulanmaktadır. Diğer taraftan demir iyonu konsantrasyonunun kalkopiritin liç hızını önemli ölçüde etkilediği belirtilmektedir. Demir iyonlarının liç işlemine etkisini üç kademe değerlendirildiği belirtilmektedir. Buna göre ilk kademe demirin hızlı bir şekilde çözeltilmeye geçmesi ile Fe(III) katalizörlüğünde kalkopiritin oksitlendiği belirtilmektedir. İkinci kademe Fe(III)'ün hidroliz olması ile çöktüğü ve kalkopirit liç hızının azaldığı belirtilmektedir. Daha sonra gelen kademe ise çözeltideki Fe(III) konsantrasyonunun az olmasından dolayı demirin kalkopiritin oksidatif liçi üzerindeki etkisinin oldukça az olduğu vurgulanmaktadır (Ting-Sheng vd, 2007).

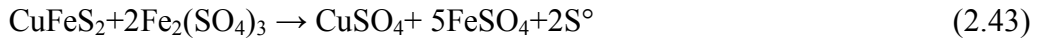
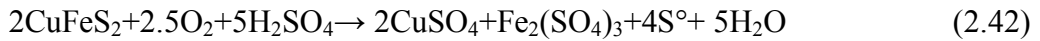
Oksijenin kullanıldığı başka bir çalışmada, kalkopiritin önce 375 °C de 90 dk kavrularak ön işleme tabi tutulduğu ve kavurma sonucunda elde edilen kovellit (CuS) yapısına sahip örneklerin H₂SO₄ ve O₂ varlığında liç edildiği belirtilmektedir. Çeşitli parametrelerin etkisinin incelendiği çalışmada artan sıcaklık ve oksijen kısmi basıncının liç süresini kısalttığı belirtilmektedir. Diğer taraftan 45 dk liç süresi sonunda bakırın tamamının çözeltilmeye alındığı, 140 °C'de artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak liç hızında önemli artışların olduğu belirtilmektedir. Ayrıca 1216 kPa oksijen kısmi basıncında bakırın % 90 dan fazlasının 45 dk dan daha kısa bir sürede çözeltilmeye alındığı belirtilmektedir. Kavrulmuş örneklerin liçi esnasında çözeltilmeye geçen demirin iki farklı liç sıcaklığında incelendiği dikkat çekmektedir. 507 kPa oksijen kısmi basıncı altında 125 ve 150°C liç sıcaklığında yapılan deneylerde çözeltilmeye geçen demirin sırasıyla % 40 ve % 75 civarında olduğu anlaşılmaktadır (Padilla vd., 2008).

McDonald ve Muir (2007a,b), kalkopiritin oksijen basıncı altında liçini incelediği ve iki kısımda yayınladığı çalışmalarının ilkinde kalkopirit konsantrasyonunun bir reaktör sisteminde 108–220°C liç sıcaklığı aralığında asidik liçinin incelendiğini ve yüksek ve düşük sıcaklık reaksiyon kinetiklerinin karşılaştırıldığını belirtmektedirler. Oksijen varlığında ve yüksek sıcaklıkta (180–230°C) kalkopiritin liçinde aşağıda belirtilen reaksiyonlar gereği kükürdün sülfata kadar yükseltgenebildiği vurgulanmaktadır.





220°C sıcaklıkta ve 700 kPa oksijen kısmi basıncında 10 dakikadan kısa bir sürede % 98 bakır ekstrakte edildiği, aynı sıcaklıkta pülp yoğunluğunun artması ile çözeltiliye geçen demir miktarının 4.8 g/l'a kadar çıktığı ayrıca yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonucunda elde edilen bakiyelerin XRD analizinde, çözeltiliye geçen bakır iyonlarının bir kısmının oluşan hematit tarafından adsorplandığı belirtilmektedir. Diğer taraftan düşük sıcaklıkta yapılan çalışmaların kimyasının daha kompleks olduğu ve bu şartlarda yapılan liç işleminde kükürdün yükseltgenmesi neticesinde metalik kükürdün oluştuğu belirtilmektedir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda kükürdün en fazla % 80–90'ının elementel kükürde yükselttiği, 180°C'nin üzerinde yapılan çalışmalarda ise elementel kükürdün tamamının sülfata kadar yükselttiği belirtilirken düşük pülp oranlarında elde edilen liç bakiyelerinde baskın fazın hematit olduğu, artan asiditeye bağlı olarak demir içeren diğer bileşiklerin de (demir (III) sülfat, jarosit) oluştuğu vurgulanmaktadır.



Demirin çoğunlukla götit (α -FeOOH) formunda veya klor iyonu varlığında akagenit (β -FeOOH) formunda çöktüğünden bahsedilmektedir.

Aynı araştırmacıların yukarıda bahsedilen çalışmanın devamı şeklinde olan diğer bir çalışmada Anglo/UBC (Anglo America Company-University of British Columbia), CESL (Cominco Engineering Services Limited) ve NSC (Nitrogen Species Catalysed) patentli bakır ekstraksiyon proseslerinin düşük sıcaklıkta reaktör sisteminde optimizasyonu yapılarak karşılaştırma yapıldığı belirtilmektedir. NSC yöntemi hariç diğer proseslerde 30 dk içinde bakırın konsantrenden % 94 ekstrakte edildiği, diğer taraftan 150°C'de kükürdün kısmen (% 70–80) elementel kükürde oksitlendiği ancak bu dönüşümün ortamdaki klor iyonlarının artması ve yüksek asidik şartlarda arttığı belirtilmektedir. Liç bakiyesinin analizinden hematit oluşumunun düşük çözelti asiditesi-ortalama bir tuz konsantrasyonu ve $\geq 150^\circ\text{C}$ 'de meydana geldiği, götit formunun daha düşük sıcaklık ($< 150^\circ\text{C}$), düşük pH ve tuz ortamında, jarosit oluşumunun ise yüksek asidik şartlarda olduğu ve sodyum iyonları varlığında jarositin stabilitesini koruduğu belirtilmektedir. Ayrıca yukarıda bahsedilen patentli çalışmalarda kullanılan surfaktanlar arasında yapılan bir karşılaştırmada sodyum

lignosulfonatın eşdeğer miktarda kullanıldığı durumda diğer sürfaktanlardan daha etkin olduğu belirtilmektedir.

Küre masif zengin bakır cevherinden metallerin ekstraksiyonunun basınç liçi yöntemleri kullanarak incelendiği bir çalışmada cevherdeki mineral fazlarının başlıca kalkopirit, bornit ve pirit olduğu belirtilmektedir. Optimum liç koşullarının 160°C liç sıcaklığı, 0.4 M başlangıç H₂SO₄ konsantrasyonu, 20 bar oksijen kısmi basıncı, 50 g/l katı konsantrasyonu ve 120 dk liç süresi olduğu ve bu koşullarda % 95 bakır, % 70 kobalt ve % 97 çinkonun çözeltilmeye alındığı belirtilmektedir. Reaksiyonun difüzyon kontrollü yürüdüğü ve aktivasyon enerjisinin 52.74 kJ/mol olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan liç ortamına ilave edilen gümüş iyonlarının liç prosesini hızlandırıcı bir etkisinin olduğu belirtilmektedir (Perek ve Arslan, 2003)

Jin vd. (2009), kurşun içeren bakır matından metallerin ekstraksiyonunu incelediği çalışmada, başlangıç Cu²⁺ iyonlarının elektron transferinde etkin rol oynamasından dolayı oldukça etkili bir parametre olduğunu belirtmektedir. En iyi liç şartları olan 0.8 MPa oksijen kısmi basıncı, 2 saat liç süresi, 150°C liç sıcaklığı, matın % 80'ni kadar asit ilavesi ve 600 dev/dk karıştırma hızında bakırın % 95'i ekstrakte edilirken çözeltideki demir konsantrasyonunun 2 g/l'den az olduğu belirtilmektedir.

Ruiz vd (2009), basınç liçi sistemi kullanarak beyaz metalden bakırın ekstraksiyonunu H₂SO₄-O₂ ve FeSO₄-O₂ kullanarak iki farklı liç işlemini gerçekleştirdiği ve karşılaştırma yapıldığı belirtilmektedir. Bu liç işleminde demirin çözeltilmeye geçmesinin oldukça önemli olduğu ve oksitlenen Fe³⁺ ün dolaylı olarak oksidasyona katkıda bulunduğu ve oksijene göre liç hızının daha fazla olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan liç kinetiğinin de incelendiği çalışmada, elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşamasında metalik kükürdün oluştuğu 119°C'nin üstünde metalik kükürten kaynaklanan pasifivasyon etkisinin hızlı bir şekilde oluşmasından dolayı herhangi bir liç modeline uymadığı belirtilmektedir.

Düşük tenörlü foltasyon konsantresinden bakır, kobalt ve nikelin asidik basınç liçi şartlarında geri kazanılmasının incelendiği bir çalışmada, metallerin geri kazanımının birkaç adımda incelendiği belirtilmektedir. İlk etapta 200°C liç sıcaklığı, 50 g/l H₂SO₄ konsantrasyonunda, 1.8 MPa basınç altında 4–6 saat liç süresi ile yapılan liç işlemini takiben bakırın kazanılması için solvent ekstraksiyonu yöntemlerinin kullanıldığı ve organik fazın yine sülfürik asit ile alındığı belirtilmektedir. Daha sonraki işlem basamaklarında ise otoklavda yüksek sıcaklıkta demirin hidroliz edilerek çöktürüldüğü ve

nikel ile kobaltın Na_2S kullanılarak çöktürüldüğü belirtilmektedir. Söz konusu şartlarda gerçekleştirilen liç işlemi sonunda bakırın % 95'i, nikel ve kobaltın % 99 oranında geri kazanıldığı, demir, magnezyum ve kalsiyum gibi safsızlıklarında % 99 oranında uzaklaştırıldığı belirtilmektedir (Huang vd., 2007).

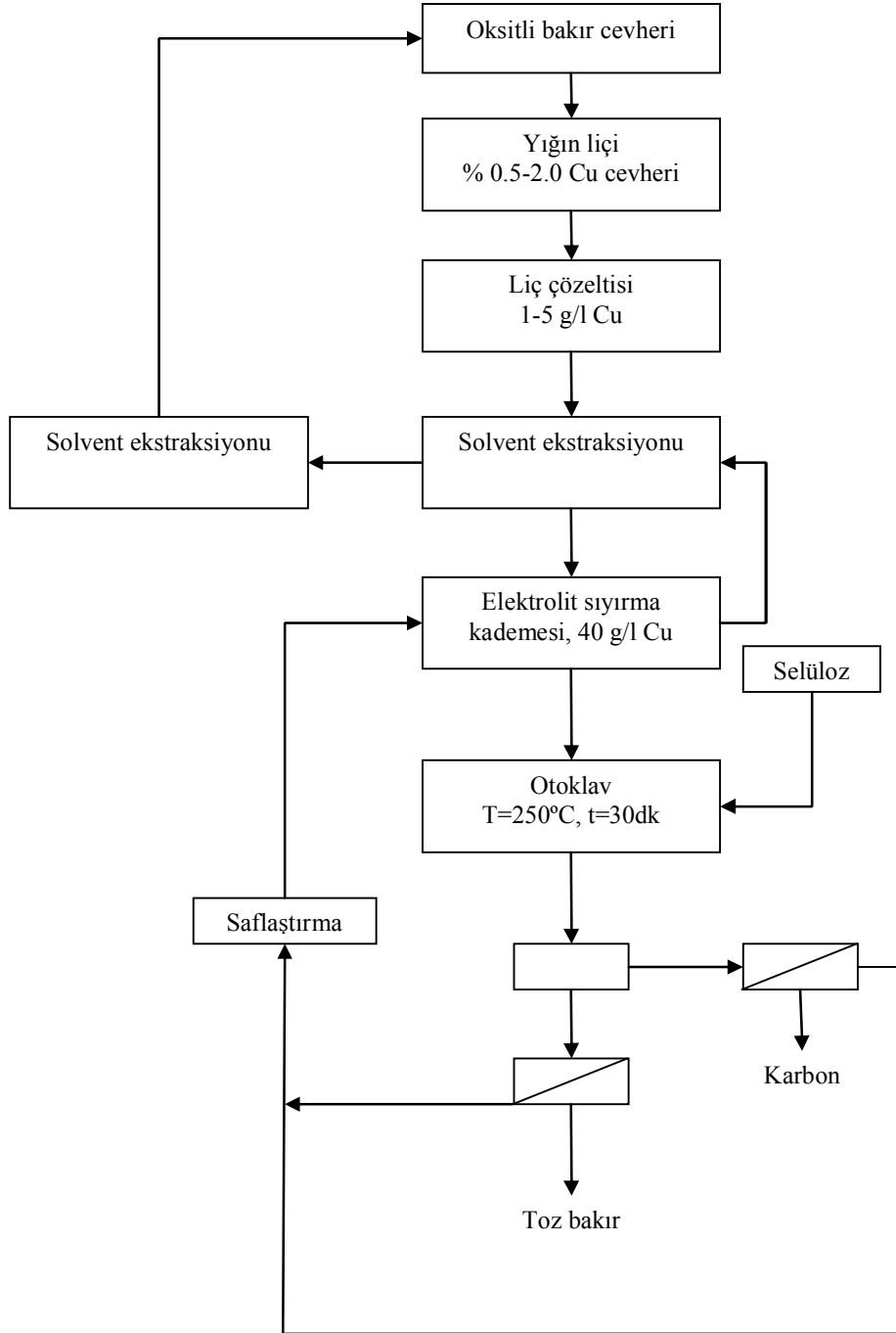
Park vd. (2007), çeşitli oranlarda Cu-Ni-Co-Fe metallerini içeren sentetik olarak hazırlanmış bir kompleks matın amonyum hidroksit ve amonyum sülfat kullanarak oksijen basıncı altında yapılan liç işleminde liç sıcaklığı, oksijen basıncı ve pH'nın önemli parametreler olduğu belirtilmektedir. Optimum liç şartlarının belirlendiği çalışmada 2 M $\text{NH}_4\text{OH}+2$ M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 213 psi basınç, 200°C liç sıcaklığı ve 1 saatlik liç süresi sonunda bakırın % 93.8, nikel ve kobaltın sırasıyla % 85.3, % 76.5 geri kazanıldığı belirtilmektedir. Diğer taraftan CuFeS_2 yapısında bulunan demirin ise götite dönüştüğü vurgulanmaktadır.

Bakır sülfatlı çözeltiden bakırın selüloz ilavesi yapılarak otoklavda indirgenmesi neticesinde bakır iyonlarının çöktürülerek kazanıldığı ve elektrolize alternatif olabileceği savunulan patentli bir çalışmada, selüloz ilave edilmiş sülfatlı bakır çözeltisinin otoklavda 250°C'ye kadar ısıtılması neticesinde 80 μm boyutunda bakır tozları elde edildiği belirtilmektedir. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi yürütülen proseste esasen oksitli bakır cevherinin yığın liçi sonunda elde edilen çözeltiliye solvent ekstraksiyonu yöntemlerinin uygulanmasını takiben elde edilen çözeltinin elektrolize tabi tutulmadan otoklavda muamele edilmesi ile bakır tozlarının elde edileceği belirtilmektedir (Hage vd., 1999).

Yüksek basınç reaktörü kullanarak kalkopirit dışındaki materyallerden bakır ekstraksiyonu için yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların birinde bakır matının oksijen ve sülfürik asit ile liç edildiği, oksidasyon sırasında CuS gibi bir ara fazın oluştuğu, kükürdün 105°C ile 150°C'de sülfata kadar oksitlendiği, artan sülfat asidi konsantrasyonu ile oksijen çözünürlüğünün düşmesinden dolayı bakır ekstraksiyonunun bir miktar düştüğü belirtilmektedir. 150°C liç sıcaklığı, 0.05 M H_2SO_4 konsantrasyonunda ve 608 kPa oksijen kısmi basıncı altında bakırın tamamının 90 dk da çözeltiliye alındığı belirtilmektedir (Ruiz vd., 2007).

Yüksek sıcaklık şartlarında cüruftan metallerin ekstraksiyonunun incelendiği bir çalışmada değerli metallerin geri kazanım şartlarının incelendiği belirtilmektedir. Reaktör sisteminde meydana gelen olayların anlaşılması açısından önemli olduğu düşünülen çalışmada, hacimce % 20 asit ilavesi, % 25 katı oranında 250°C'de ve 200–300 kPa oksijen kısmi basıncı altında 2 saat içinde nikel ve kobaltın % 99'unun, bakırın % 97'sinin, çinkonun %91 ve demirin % 2.2' sinin geri kazanıldığı belirtilmektedir.

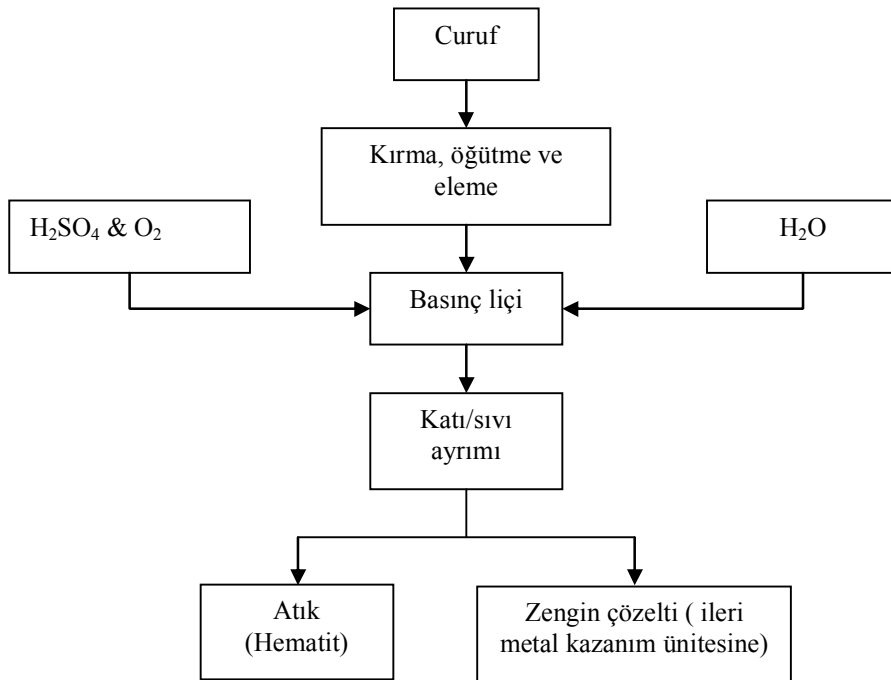
Cürüflardan değerli metallerin geri kazanılması için önerilen akım şeması Şekil 2.14'de verilmektedir. (Li vd., 2007).



Şekil 2.13. Otoklav tekniğine dayalı olarak yapılan bakır üretim prosesi (Hage vd., 1999).

Bakır üretim cüruflarından nikel, kobalt ve bakırın yüksek sıcaklıkta liçinin incelendiği benzer bir çalışmada konverter ve elektrik fırını cürufları gibi farklı kaynaklardan gelen cürufların asit/cüruf oranı 0.3, oksijen kısmi basıncı 520 kPa ve 250°C’de liç edilmesi sonucu söz konusu metallerin %90’dan fazla ekstrakte edildiği belirtilmektedir (Baghalha vd., 2007).

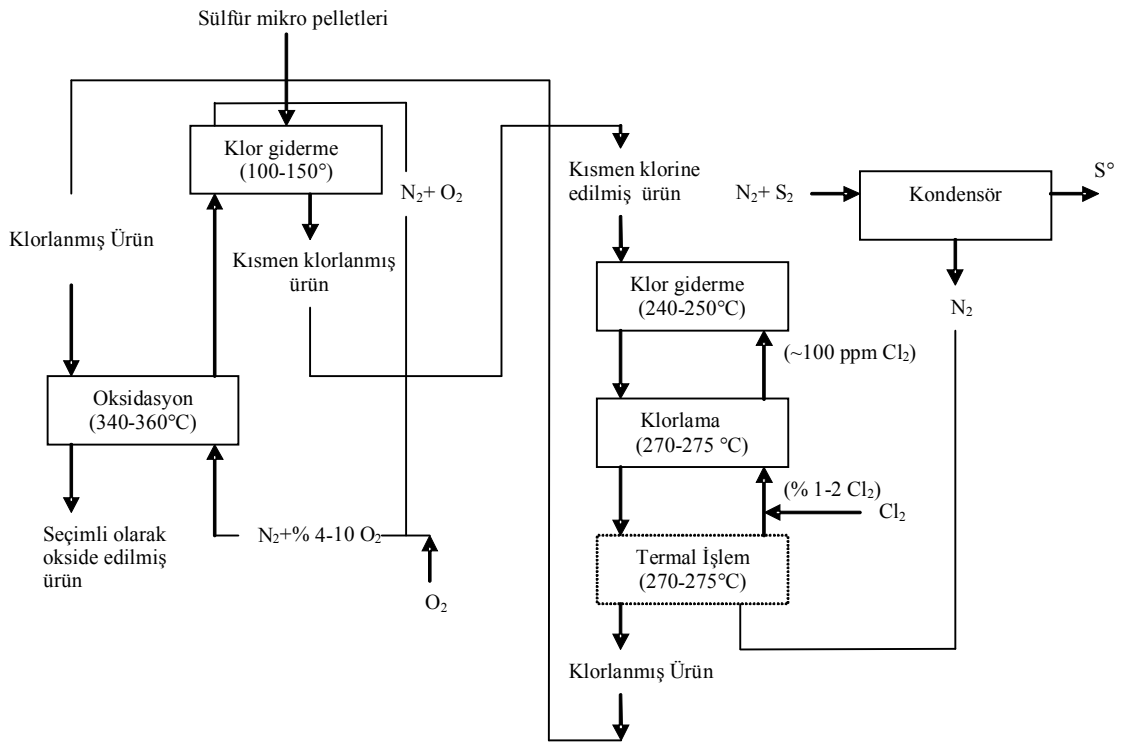
Tamagawa vd. (2000a) kalkopirit konsantrelerinin hidrometalurjik metotla işlenmesi için bir gaz klorinasyon prosesi üzerine araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda, kalkopritin düşük sıcaklıkta klorinasyonunu müteakip seçici oksidasyon işlemi yapmışlar ve kesikli ve sürekli reaktörde yapılan çalışmalarda, kavurma ürününün düşük konsantrasyonlu hidroklorik asit çözeltisinde liçini araştırmışlardır. Kesikli reaktörde 270°C sıcaklıkta Cl₂ gazı geçişi ile bakırın tamamına yakınının ve demirin de % 82’sinin çözüldüğü belirtilmektedir. İki kademeli sürekli proseste ise başlangıçta % 32.2 olan kükürt miktarının, klorun seçici- ayırıcı özelliği nedeni ile % 6.8’e düştüğü belirtilmektedir. Aynı araştırmacılar, 350–405 °C sıcaklıkları arasında, kalkopiritten Cl₂ gazı geçirilirse bakırın CuCl₂’ye ve demirin de FeCl₂ şekline dönüşebileceğini belirttiktedirler.



Şekil 2.14. Cüruflardan basınç liçi ile metal kazanımı (Li vd., 2007)

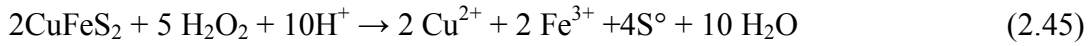
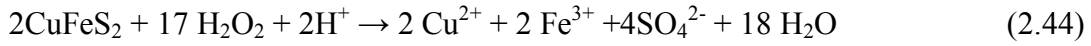
Bu çalışmanın ikinci kısmında akışkan yatak ve kükürt yoğunlaştırıcı içeren proseste klorinasyon sonucu oluşan CuCl_2 ve FeCl_2 üzerinden oksijen gazı geçirilerek gerçekleştirilen işlem ile seçici oksidasyona tabi tutulan kalsinenin, CuCl_2 ve Fe_2O_3 'e dönüştüğü belirtilmektedir. Fe_2O_3 ve CuCl_2 içeren kalsine HCl ile liç edildiğinde bakırın %92-95 'sinin çözeltilmeye geçtiği ve çözünen demirin de %2-4 arasında olduğu bildirilmektedir (Tamagawa vd., 2000b). Çalışmanın üçüncü kısmında ise düşük sıcaklık klorinasyonu-seçici oksidasyon-deklorinasyon prosesi için önerilen akım şemasının Şekil 2.15'deki gibi olduğu belirtilmektedir (Tamagawa vd., 2001).

Diğer taraftan yüksek sıcaklık ve basınç yöntemleri kullanarak çeşitli cevher ve konsantrelerden metallerin ekstraksiyonunun incelendiği pek çok çalışma bulunmaktadır. Bunlar lateritlerden kobalt ve nikel ekstraksiyonunun incelendiği çalışmalar (Rubisov ve Papangelakis, 2000a; Georgiou ve Papangelakis, 1998; Georgiou ve Papangelakis, 2004; Rubisov vd., 2000b, Georgiou ve Papangelakis, 2009), kompleks sülfürlü minerallerden çinko ve gümüşün geri kazanılmasının incelendiği çalışmalar (Bolorunduro vd., 2003) ile pirit ve sfaleritten çeşitli metallerin yüksek sıcaklık ve basınç altında geri kazanımının incelendiği çalışmalar olmak üzere sınıflandırılabilir (Liang vd., 2009; Long ve Dixon, 2004).

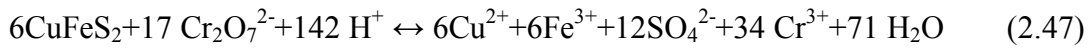
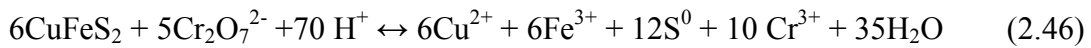


Şekil 2.15. Düşük sıcaklık klorlama-seçimli oksidasyon-klor giderme prosesi için önerilen akım şeması (Tamagawa vd., 2001)

Yapılmış bazı çalışmalarda kalkopiritin bazı yükseltgenler ile liç kinetiğinin ortaya konulması araştırılmıştır. Söz konusu bu çalışmalar düşük katı/sıvı oranlarında gerçekleştirildiği için teknolojik bir öneme sahip olmayıp sadece liç mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi açısından önemlidir. Bu çalışmaların birinde sülfürik asit varlığında hidrojen peroksit ile kalkopirit konsantrasyonunun liç kinetiği incelenmiş, peroksit ile kalkopirit konsantrasyonu arasında meydana gelen reaksiyonda kükürdün büyük ölçüde sülfata kadar yükselttiği ancak reaksiyon (2.45)'e göre çok az miktarda metalik kükürdün de meydana geldiği belirtilmektedir. Ayrıca liç kinetiğinin karıştırma hızından bağımsız olduğu, kinetik çalışmanın peroksit ve sülfürik asit değişiminin zamana bağlı incelendiği, reaksiyon mertebesinin 0.3 ve reaksiyonun yüzey kontrollü yürüdüğü belirtilmektedir (Antonijevic ve Jankovic,2004b).



Bir başka çalışmada ise Aydoğan vd. (2006), asidik potasyum dikromat varlığında kalkopiritin liç kinetiğini incelediği çalışmada kalkopiritin oksidatif liç yöntemi ile çözünürleşmesi esnasında elementel kükürdün veya sülfatın aşağıdaki temel reaksiyonların gereği meydana geldiği belirtilmektedir.



Diğer taraftan asidik çözeltilerde dikromatın indirgenmesi neticesinde oluşan potansiyel değer (1.33 V) hemen tüm metal sülfürleri oksitlemek için yeterli olduğu belirtilmektedir.



Kalkopirit ile birlikte bulunan piritin liçinin de incelendiği çalışmada, optimum şartlar olan 10 g/l katı/sıvı oranı, 0.4 M H₂SO₄, 97 °C liç sıcaklığı, 0.1 mol/l K₂Cr₂O₇ ve 400 rpm

karıştırma hızında bakırın % 82 oranında ekstrakte edildiği ancak aynı şartlarda demirin % 85 oranında çözeltiliye geçmesinden dolayı dikromat liçinin kalkopirit için seçimli olmadığı vurgulanmaktadır.

Sülfürik asit varlığında kalkopirit konsantrasyonunun sodyum nitrat ile liç kinetiğinin incelendiği bir başka çalışmada asit konsantrasyonu ve sodyum nitrat konsantrasyonunun artması bakır ekstraksiyon hızını arttırdığı ancak artan karıştırma hızının bakır ekstraksiyonunu düşürdüğü belirtilmektedir. Yüksek karıştırma hızında nitrat iyonlarının oluşan elementel kükürdün yüzeyine adsorblandığı ve bundan dolayı ekstraksiyona daha fazla iştirak edemediği, aynı sonuçların etilen glikol varlığında hidrojen peroksit ile kalkopiritin liçi (Mahajan vd., 2007) esnasında da meydana geldiği belirtilmektedir. Diğer taraftan maksimum bakır ekstraksiyonunun 90°C sıcaklıkta 4 saat liç süresi sonunda % 75.5 olduğundan bahsedilmektedir (Sokic vd., 2009)

Kalkopiritin elementel kükürt ile kavrulma kinetiğinin incelendiği bir çalışmada kavrulmuş örneğin NaCl-H₂SO₄-O₂ sistemindeki liçinde bakır ekstraksiyonunu etkileyen parametreler belirlenmiştir. Sonuçta karıştırma hızı, oksijen akış hızı, sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve liç süresinin bakır ekstraksiyonu üzerinde etkili parametreler olduğu bildirilmektedir. Deneyler sonucunda 100 °C sıcaklıkta, 0.5 M NaCl ve 0.6 M H₂SO₄ konsantrasyonlarındaki liç çözeltisi ile oksijen akışı altındaki liçte % 90 civarı bakır kazanımı olurken ekstrakte edilen demir miktarının % 7'den daha az olduğu ve 85-100 °C sıcaklıkları arasında aktivasyon enerjisinin 76 kJ/mol olduğu belirtilmektedir (Padilla vd., 2003b).

Dong vd (2009), Brønsted asidik iyon adı verilen 1-bütül-3-metil-imidazolium hidrojen sülfat ([bmim]HSO₄) ile kalkopiritin liç edildiği belirtilmektedir. Söz konusu kimyasalın sulu çözeltisi asit özelliği göstermekte ve atmosfer basıncında kalkopiritin doğrudan liçinde kullanıldığı belirtilmektedir. Liç sıcaklığının 90°C ve çözeltideki asidik iyon konsantrasyonunun hacimce %100 olduğu şartlarda bakırın yaklaşık %88 nin ekstrakte edildiği ayrıca diğer konvansiyonel sulu çözeltiler ile karşılaştırıldığında Brønsted asidinin katalizör olarak davranarak çözünmüş oksijenin taşınmasında önemli bir role sahip olduğu belirtilmektedir.

Kalkopiritten bakır ekstraksiyonu amacıyla yaygın olarak araştırılan kimyasallardan biri de amonyaktır. Amonyakın bakır ile kompleks oluşturma eğiliminin yüksek olması nedeniyle amonyakın çeşitli reaktiflerle birlikte kalkopiritten bakır ekstraksiyonu amacıyla

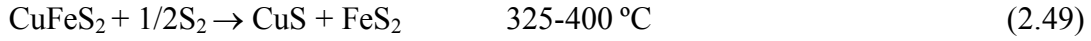
kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Amonyak kullanımının sağladığı en büyük avantaj hiç şüphesiz ki çözeltiliye geçen demir miktarlarının çok sınırlı seviyelerde oluşudur.

Sülfürlerin, amonyaklı tiyosülfat sisteminde liç davranışının incelendiği bir çalışmada, çözülmüş oksijen ortamında çok düşük konsantrasyonda bakır (II) iyonları içeren amonyak-tiyosülfat-sülfat sisteminde, kalkopiritin çözünme reaksiyonlarının oldukça karışık olduğu belirtilmektedir. Çalışmada demirin, Fe_2O_3 halinde olduğu için çok azının liç edildiği ve bakırın $Cu(NH_3)_2^+$ şeklinde çözeltiliye geçtiği belirtilmektedir. Ayrıca, amonyak ve bakır (II) iyonu miktarı ve liç süresinin artmasının bakır ekstraksiyonunu olumlu yönde etkilediği vurgulanmaktadır. Buna rağmen 24 saatlik liç sonunda bakırın ancak % 20'sinin ekstrakte edilebildiği bildirilmektedir (Feng ve VanDeventer, 2002).

Başka bir çalışmada, kalkopirit, bakırın ekstraksiyonu için otoklavda amonyak-amonyum sülfat ortamında liçe tabi tutulmuştur. Çalışmada $135^\circ C$ sıcaklıkta ve 20 dk lık bir süre sonunda bakırın % 90'ının ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir. Ayrıca kalkopirit yapısındaki demirin hematite (Fe_2O_3) dönüştüğü ve bunun yanında bir miktar götit [$\alpha-FeO(OH)$] oluşumunun da gözlemlendiği belirtilmektedir (Sarveswara Rao ve Ray, 1998).

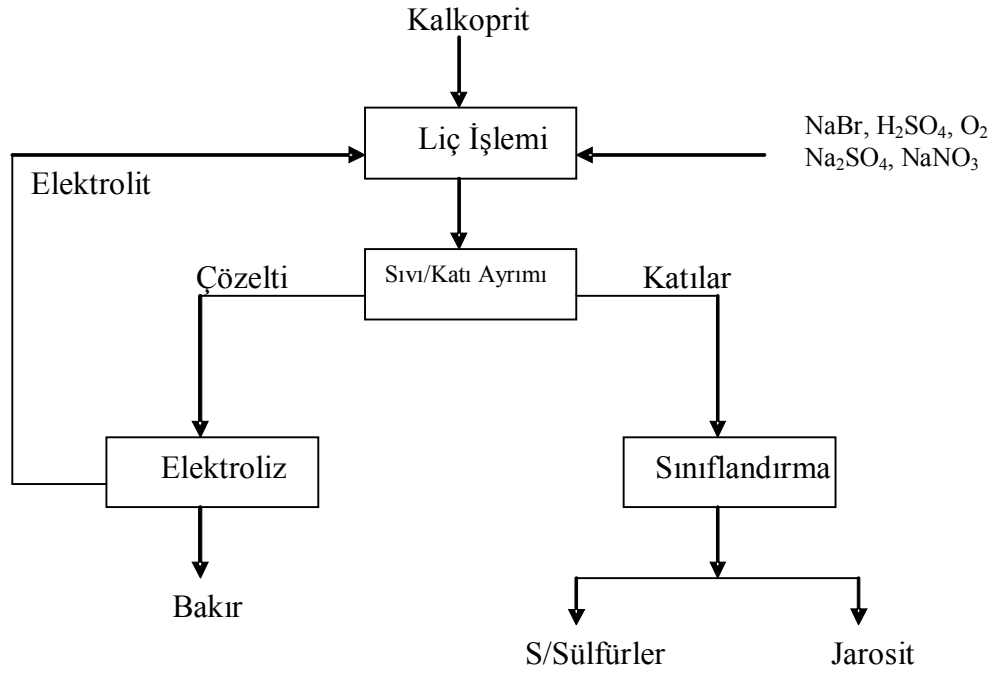
Yapılan bazı çalışmalarda halojenlerin kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Bir çalışmada, sodyum veya potasyum nitrat ve oksijen ortamında halojenlerin, kalkopiritten bakır ekstraksiyonunu artırdığı belirlenmiştir. Otoklavda yapılan bir oksidasyon işleminde bromürün iyodürden daha etkili olduğu vurgulanmaktadır. İyodun kullanımı kolay olmakla beraber brom hem ucuzdur hem de suda daha iyi çözünür. Kalkopiritin halojenler ile liçinde sistemde ayrıca asit oluşumu gerçekleştiği için, sülfürik aside gerek olmadığı belirtilmektedir. Prosesin diğer bir avantajının ise $100-150^\circ C$ arasında sülfürlerin kükürte ve/veya kükürtün sülfürik asite dönüşüm reaksiyonlarının kuvvetli ekzotermik reaksiyonlar olmaları nedeniyle ilave enerjiye gerek duymaması olduğu belirtilmektedir. Prosesdeki liç vasıtalarının geri kazanılmalarının mümkün olması da diğer bir avantajdır. Demir, jarosit veya bazen de natrojarosit [$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$] şeklinde çökerken 20 dk dan daha az bir sürede % 96-99 arasında bakırın çözeltiliye geçtiği belirtilmektedir. Proses için önerilen akım şeması Şekil 2.16'da görülmektedir (Han ve Meng, 2003).

Kalkopirit kompleks bir cevher olduğu için doğrudan liçi zordur. Buna kıyasla sülfürleşmiş kalkopiritin liçi daha hızlı, kolay ve bakırın seçici çözünmesi nedeni ile daha etkilidir. Padilla vd. (2003a), gaz haldeki kükürdü kalkopiritin sülfürasyonu için kullandıkları çalışmada, $400^\circ C$ civarındaki sıcaklıklardaki reaksiyonların,



şeklinde olduğunu belirtmektedirler. Buna göre, elementel kükürt ile kalkopiritin sülfürlenmesi sırasında 350–400 °C sıcaklıkları arasında kavurma ürünlerinin, esasen CuS ve FeS₂, 400–500 °C sıcaklıkları arasında ise FeS₂'in yanında idaitden (Cu₅FeS₆) oluştuğu belirtilmektedir. Ayrıca, 325–400 °C arası sıcaklıklarda aktivasyon enerjisinin 98.4 kJ/mol olduğu bildirilmiştir. Kavurma N₂ ortamında yapılmış ve kavurma ürünlerinin NaCl-H₂SO₄-O₂ sisteminde 100 °C sıcaklıkta 60 dk liçi sonucunda bakırın %90'dan fazlasının ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir.

Bir çalışmada, kalkopirit konsantrelerinin Cl₂+N₂ ortamındaki klorinasyonuna gaz akış hızı, gaz karışımının klor içeriği ve reaksiyon süresinin etkileri incelenmiş ve iyice öğütülmüş konsantrelerin 300 °C sıcaklıkta 2 saat klorinasyona tabi tutulması sonucu demir ve kükürdün yaklaşık tamamının, klorun seçici ayırma özelliği nedeni ile bakırdan



Şekil 2.16. Halojen reaktifler yardımıyla kalkopiritten bakır ekstraksiyonu için önerilen akım şeması (Han ve Meng, 2003).

ayrıldığı belirtilmektedir. Bu durumda bakırın % 95'den fazlasının, demir ve kükürtten ayrılmış olarak konsantre bir halde elde edildiği vurgulanmaktadır (Kanari vd.,1999).

Düşük reaksiyon sıcaklığı ve klorür tuzlarının suda kolay çözünebilmesi nedeni ile klorür tuzları kullanılarak gerçekleştirilen kavurma prosesleri önem arz etmektedir. Klorinasyon vasıtası olarak KCl kullanılarak yapılan kalkopiritin kavrulması çalışmasında, 600 K'den daha düşük kavurma sıcaklıklarında durgun hava ve oksijen atmosferi altındaki kavurmada reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğu belirtilmektedir. Kalkopiritin 623 K sıcaklıktaki tüp fırında KCl ile kavrulması sonrası, 70°C'de su ile liç edilmesi suretiyle % 96 oranında bakır ekstraksiyonu gerçekleştiği bildirilmektedir. Ayrıca ekstrakte edilen demir miktarının kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin artması ile azaldığı ve 3 saatten daha fazla süre kavru lan kalkopirit konsantresi için, çözeltiye geçen demir miktarının % 10'dan az olduğu belirtilmektedir (Chakravorty ve Srikanth, 2000).

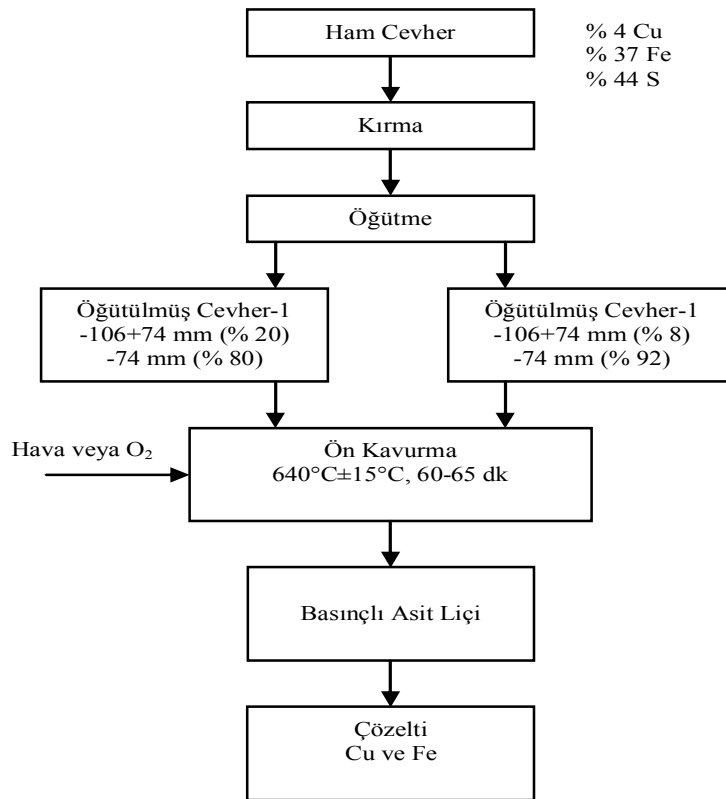
Kavurma ve basınç liçi kombinasyonu içeren prosesler, kısa liç süresi ve yüksek bakır kazanımı bakımından avantajlı proseslerdir. Farklı kaynaklardan temin edilen ve ortalama % 4.16 Cu içeren kalkopirit cevherinin, 640 °C sıcaklığındaki fırında 60–65 dk kavrulmasını müteakip yükseltgen olarak kullanılan oksijen ve demir (III) iyonları varlığında 80 °C sıcaklıkta, 120 dk ve 5 atm basınçta (pH=2 ve 0.6 M H₂SO₄'de) gerçekleştirilen bir liç işlemiyle yaklaşık % 88 oranında bakır ekstraksiyonu elde edildiği ve bu koşullarda demir ekstraksiyonunun da % 18 civarında olduğu belirtilmektedir. Çalışmada önerilen prosesin akım şeması ise Şekil 2.17'deki gibi verilmektedir (Akçıl, 2002).

Yapılan bir çalışmada kompleks sülfürlerin su buharı-oksijen varlığında sülfatlaştırılmasının modellenmesi amacıyla, sentetik olarak hazırlanmış bakır-demir sülfürlerin karışımlarıyla gerçekleştirilen deneylerde, 773 K sıcaklıkta bakır sülfürlerin bakır sülfata dönüştüğü belirtilmektedir. Ayrıca bu sıcaklıkta kavurmayı takiben elde edilen kalsinenin 80°C'de % 10 pulp yoğunluğunda 1 saat liçi ile % 81 civarında bakır kazanımı meydana gelirken, katalizör olarak ağırlıkça % 10 Fe₂O₃ kullanıldığında bu miktarın % 95'e kadar çıkarılabildiği bildirilmektedir (Prasad ve Pandey, 1999).

Hidrometalurjik prosesler içinde biyohidrometalurjik tekniklerin kullanılması kalkopirit konsantrelerinin işlenmesi için alternatif bir yöntem olarak görülmektedir. Biyoliç proseslerinin en önemli dezavantajı düşük reaksiyon hızına sahip oldukları için uzun süreli ve sürekli işlemler olmaları nedeni ile ekonomik olmamalarıdır. Bu yüzden araştırmacılar biyoliç hızını artırmak için çeşitli çalışmalar yapmaktadırlar.

Termofil bakterilerin, kalkopiritin biyoliçinde çok etkili oldukları görülmüştür. Yığın liçinin kalkopirit konsantrelerinin işlenmesinde biyo-reaktör olarak kullanılması uygun bir yöntemdir. Yüksek çevre sıcaklığında çok büyük olmayan yığınlar için termofil bakterilerin kullanıldığı yığın liçinin etkili sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Yapılan bir çalışmada kalkopirit konsantrelerinin yığın liçi amacıyla Geocoat prosesi kullanılmıştır. Yığının 70 °C sıcaklığa yavaş yavaş ısıtılarak çeşitli mezofil ve termofil kültürleri varlığının bakır ekstraksiyonu üzerine etkileri araştırıldığı çalışmada, termofil kültürlerinin kullanıldığı Geocoat prosesi ile 100 günde bakırın %95'inden fazlasının liç edildiği bildirilmektedir (Petersen ve Dixon, 2002).

Biyoliç işlemlerinde verimliliği etkileyen en önemli faktörlerden biri katı-sıvı oranıdır. İspanya kalkopiritleri için termofil kültürlerin biyoliç özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada, pulp yoğunluğunun biyoliç verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Kesikli reaktörde yapılan deneylerde, % 10 pulp yoğunluğunda 10 günde % 94 bakır ekstraksiyonu gerçekleşirken, % 20 pulp yoğunluğunda 14 günde yalnız % 80 bakır kazanımı meydana geldiği belirtilmektedir (Rubio ve Garcia Frutos, 2002).



Şekil 2.17. Kavurmayı takiben basınçlı asit liçiyle kalkopirit cevherinden bakır üretimi için önerilen akım şeması (Akçıl, 2002).

Bir çalışmada, termofilik *Acidianus brierleyi* kültürü ile kalkopirit konsantrelerinin biyoliçi kesikli ve sürekli karıştırmalı tank reaktörü kullanılarak araştırılmıştır. Kesikli reaktörde kalkopiritin, 65°C sıcaklıkta *A. brierleyi* kullanıldığında, 30°C'de *Thiobacillus ferrooxidans* kullanıldığı duruma göre daha çok çözüldüğü belirtilmektedir. Sonuçta, 38–53 µm arasına öğütülmüş kalkopirit konsantrelerin 65 °C sıcaklıkta *A. brierleyi* kültürleri kullanılarak yapılan liçlerinde 10 günde % 90'dan fazla bakırın liç edilebildiği belirtilmektedir. Ayrıca, *A. brierleyi*'nin pH 1-2 aralığında ve 60-70 °C arasında sıcaklıklarda etkili olduğu vurgulanmaktadır (Konishi vd., 2001).

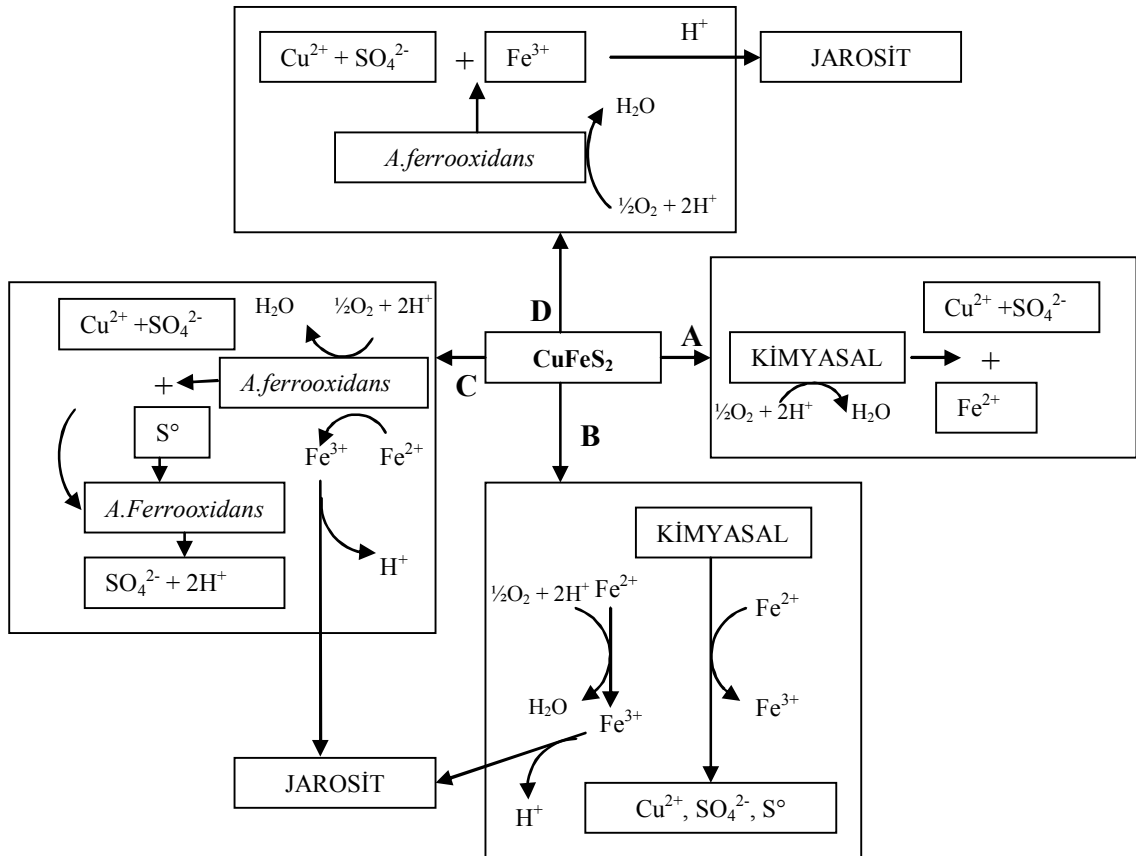
Sülfür minerallerinin yığın, perkolasyon ve yerinde bakteriyel liçi ve sürekli karıştırmalı tank reaktörü kullanılarak ve mezofil *Thiobacillus ferrooxidans*, termofil *Sulfobacillus acidophilus* ve aşırı termofil *Sulfolobus* bakteri kültürleri kullanılarak yapılan liç çalışmasında hacimce % 30 O₂ ve % 10 CO₂ içeren havanın kullanıldığı ve oksijen ve karbondioksit ile zenginleştirilmiş havanın kalkopirit minerallerinin biyoliçine olumlu etkileri olduğu bildirilmektedir. Bu bakterilerin bakırın liç hızını sırasıyla, 2.8, 2.1 ve 1.9 kat arttırdığı belirtilmektedir. Sürekli karıştırmalı tank reaktör kullanılarak veya kesikli olarak optimum şartlarda yapılan 150 saatlik bir liç işleminin sonucunda yaklaşık % 80 oranında bakır ekstrakte edilebildiği ve en iyi verimin % 85 bakır ekstraksiyonu ile *Sulfolobus* kültürüyle sağlanabildiği vurgulanmaktadır. Ayrıca *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Sulfobacillus acidophilus* kullanıldığında bakır ekstraksiyon veriminin sırasıyla % 78 ve % 76 civarında olduğu belirtilmektedir (Witne ve Phillips, 2001).

Bevilaqua vd. (2002) kalkopiritin oksidasyonu için asit seven bakteriler olan *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* ile biyoliç imkânlarını araştırmışlardır. *A. thiooxidans*'ların kalkopiriti okside edemediği ancak aşırı elementel kükürt ilave edilmiş ortamda oksidasyonu gerçekleştirebildikleri belirtilmektedir. Diğer taraftan, *A. ferrooxidans*'ların kalkopiritten Cu²⁺ iyonunu açığa çıkarabildiği ve buna ilave olarak demiri de çözebildiği belirtilmektedir. *A. ferrooxidans*'lar ile Fe³⁺ ve SO₄²⁻ oluşumunun gerçekleştirilebildiği ve demirin daha sonra jarosit şeklinde çöktüğü vurgulanmaktadır. Kalkopiritin bakteriler ile çözünmesi sırasında çok fazla asit üretildiği ve ortama demir ilave edilmesi ile çöken jarosit miktarının arttığı bildirilmektedir. Çalışmada verilmiş olan *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans* ile kalkopiritten bakırın ekstraksiyon mekanizmasını gösteren şema Şekil 2.18'de görülmektedir.

Sulfobacillus thermosulfidooxidans ve termofilik demir-kükürt oksitleyici bakteriler kullanılarak kalkopiritin, sülfürik asitli besi ortamında biyoliçinin araştırıldığı bir

çalışmada, 500 saatte *S. thermosulfidooxidans* varlığında 1700 mg/l bakır ve 1200 mg/l demir konsantrasyonuna sahip liç çözeltilerinin elde edilebildiği belirtilmektedir (Stott vd, 2000).

Karışık mezofilik bakteri kültürleri kullanarak fırın tozlarından bakırın geri kazanıldığı bir çalışmada ise bakır içeren fırın tozlarının, biyoliç prosesleri için uygun bir substrat olduğu belirtilmektedir. *Acidianus ferrooxidans* ve *Acidianus thiooxidans* bakteri kültürleri kullanılarak yapılan çalışmada optimum şartlar altında 22 günde bakırın % 87'sinin geri kazanıldığı belirtilmektedir (Oliazadeh vd., 2006). Ayrıca izotermal kalkopirit biyoliç kolonlarında jarosit çöktürmesinin modellendiği (Leahy ve Schwarz, 2009), kalkopirit konsantrasyonunun biyoliçinde karışık mezofilik bakteri kültürlerinin kullanıldığı (Akcil vd., 2007) ve termofilik bakteriler kullanılarak kalkopiritin ardışık biyoliçinin incelendiği çalışmalar mevcuttur (Zeng vd., 2009).



Şekil 2.18. Bakteriyolojik kalkopirit oksidasyonunun şematik gösterimi.

(A) Fe ilavesi yapmaksızın abiyotik oksidasyon, (B) Fe²⁺ veya Fe³⁺ ilavesiyle abiyotik oksidasyon, (C) İlave Fe²⁺ varlığında *A. ferrooxidans* ile oksidasyon, (D) Fe ilavesi yapmaksızın *A. ferrooxidans* ile oksidasyon (Bevilaqua vd., 2002).

Mekanik aktifleştirme ve mekano-kimyasal liç yöntemleri kullanılarak yapılan liç işlemleri araştırmacıların son zamanlarda üzerinde durduğu bir konudur. Bu konuda yapılmış çalışmalardan birinde Maurice ve Hawk (1998), klorür liçi prosesini hızlandırmak için kalkopirit konsantresini mekanik aktivasyona tabi tutmuşlardır. Bunun için konsantre, yatay bir otojen değirmende ve bir sarsak değirmende mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur. Otojen olarak öğütülen konsantrenin, toplam 5 M klorür konsantrasyonundaki FeCl_3 , NaCl ve HCl 'den oluşmuş çözeltide 5 saat liç edilmesi sonucu bakırın % 75'i ekstrakte edilirken, sarsak değirmende mekanik aktivasyona uğratılan konsantreden aynı çözelti ile 3 saat liçi sonunda % 95 oranında bakır ekstraksiyonu elde edildiği belirtilmektedir. Çalışmada sarsak değirmenin daha iyi sonuçlar verdiği ve daha kullanışlı olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca, mekanik aktivasyonu etkileyen en önemli parametrenin değirmende kalma süresi olduğu bildirilmektedir. 10 dk sarsak değirmende öğütülmüş numunenin 5 saat 90 °C' de liç edildiğinde Cu kazanma veriminin %100 olduğu ve 20 dakikalık bir öğütme ile aynı sıcaklıkta 2,5 saat sonunda aynı verimin alınabildiği belirtilmektedir.

Agnew ve Welham (2005), kalkopiritin oksidasyonunu 50 saatlik bir mekanik aktifleştirme işlemini takiben su ile liç edilmesi sonucu elde edilen verilerin termodinamiksel olarak değerlendirdiği çalışmada, mekanik aktifleştirme işleminin oksijen gazı, hava ve argon gazı varlığında yapıldığını belirtmektedir. Oksijen ile yapılan mekanik aktifleştirmede elde edilen örneklerin XRD değerlendirmesi neticesinde 1 saatlik mekanik aktifleştirme sonunda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ piklerinin belirdiği ve 20 saat sonunda kalkopirit mineral fazını gösteren piklerin tamamen kaybolduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan hava kullanılarak yapılan mekanik aktifleştirme işleminde 50 saat sonunda kalkopiritin kısmen okside olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüştüğü, söz konusu süre sonunda elde edilen örneklerin su ile liç edilmesi sonucu hava ve argonun kullanılması halinde bakır ekstraksiyonu sırasıyla % 20 ve % 6 olduğu, ancak oksijenin kullanıldığı şartlarda bakır ekstraksiyonunun % 80 olduğu belirtilmektedir. Ayrıca Şekil 2.19'da 1 mol kalkopirit için kullanılan oksijen miktarına göre elde edilen termodinamik denge grafiğine göre kullanılan oksijen miktarının kontrol edilmesi halinde bakır ve demir ayırımının mümkün olduğu belirtilmektedir. Buna göre demir, FeSO_4 a dönüşerek çözünür bir form kazanırken bakırın CuS formunda çözünmeden kaldığı belirtilmektedir.

Hidrometalurjide mekanik aktifleştirmenin önemini vurgulandığı, minerallerin fizikokimyasal değişimleri ve patentli bazı proseslerin değerlendirilmesinin yapıldığı bir

başka çalışmada, mekanik aktifleştirmede kullanılan çeşitli değirmen modelleri Şekil 2.20'deki gibi olduğu belirtilmektedir (Balaz, 2003).

Diğer taraftan endüstride uygulama alanı bulmuş LURGI-MITTERBERG prosesinde, titreşimli bir değirmende mekanik aktivasyona tabi tutulmuş kalkopirit konsantresinin oksijen basıncı altında otoklavda liç edilmesi ile bakırın ekstrakte edildiği belirtilmektedir. ACTIVOXTM prosesinde, flotasyon konsantresinin mekanik aktifleştirmesini takiben düşük basınçlı bir oksidasyona tabi tutulduğu belirtilmektedir. MELT prosesinde ise tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) konsantresinin Na_2S ile liç edilmesi sonucu bakır ve demir içeren antimonun seçimli olarak çözeltilmeye alındığı belirtilmektedir. Söz konusu proseslerin şematik gösterimi Şekil 2.21, 2.22 ve 2.23'de görülmektedir (Balaz, 2003).

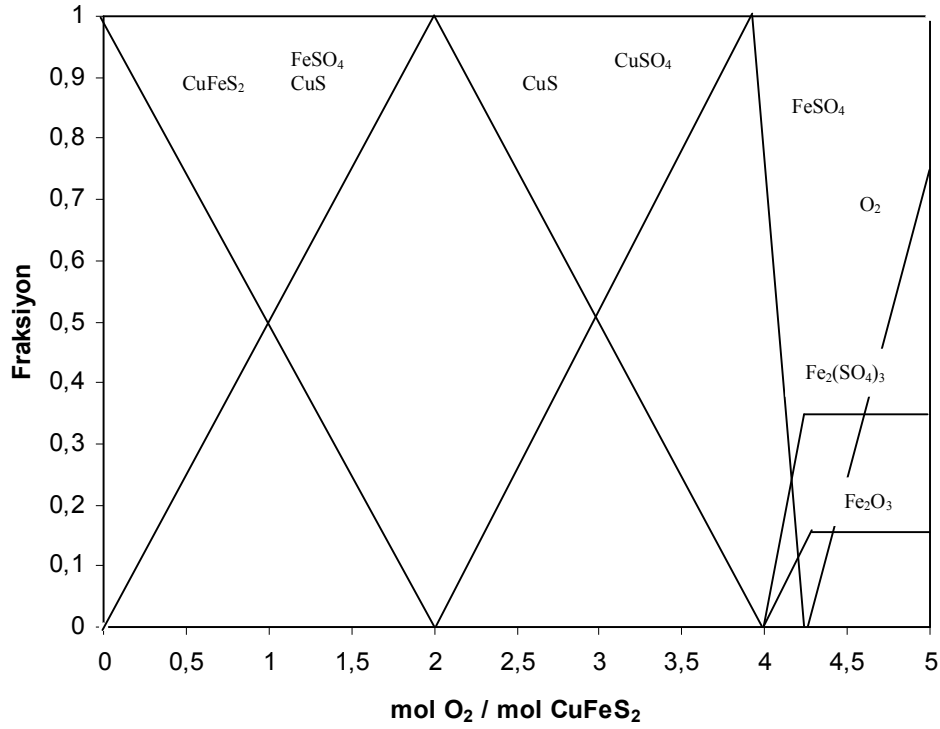
İkincil kaynaklardan, cürüflardan ve bakır üretimi sırasında oluşan çeşitli artıklar ve kalkopirit dışındaki bakır cevherlerinden metallerin ekstraksiyonu oldukça fazla sayıda araştırmacının çalışma konusu olmuştur. Bu çalışmalardan birinde Tümen (1994), ikincil (sekonder) bakır cürufundan metallerin ekstraksiyonunu incelediği çalışmada amonyum sülfat ile kavurma metodu uygulanarak kıymetli metallerin kazanılması üzerine kavurma şartlarının etkisi incelenmiştir. Cüruf ile amonyum sülfatın aynı miktarda karıştırılarak 450°C 'de 90 dk süreyle kavruktan bakır, nikel, çinko ve demirin sırasıyla % 99, 65, 55 ve 30'nun ekstrakte edildiği belirtilmektedir. Ayrıca elde edilen kalsinenin ikinci kez 600°C 'de kavrulmasıyla bakır, nikel ve çinko ekstraksiyonu sırasıyla % 93, 65 ve 52 olarak gerçekleşirken liç çözeltilmesine geçen demirin % 4'e düştüğü belirtilmektedir.

Diğer taraftan nitrik asit-sülfürik asit karşımı ile düşük tenörlü Ni-Cu sülfür flotasyon artığından (Xie vd., 2005), konverter cürüflarının sülfürik asit ile kavrulmasını takiben su ile liçi (Arslan ve Arslan, 2002), sülfürlü bakır cevherinin konsantre H_2SO_4 ve NaCl ile bir ön muamele işlemi yapmak üzere aglomere edilmesini takiben $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ ortamında liç edildiği (Herreros ve Vinals, 2007), konverter cürufunun dikromatlı ortamda sülfürik asit ile liç edildiği (Altundoğan vd., 2004) ve malahitin sülfürik asit ile liç edilerek bakırın ekstrakte edildiği (Bingöl ve Canbazoğlu, 2004) çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür.

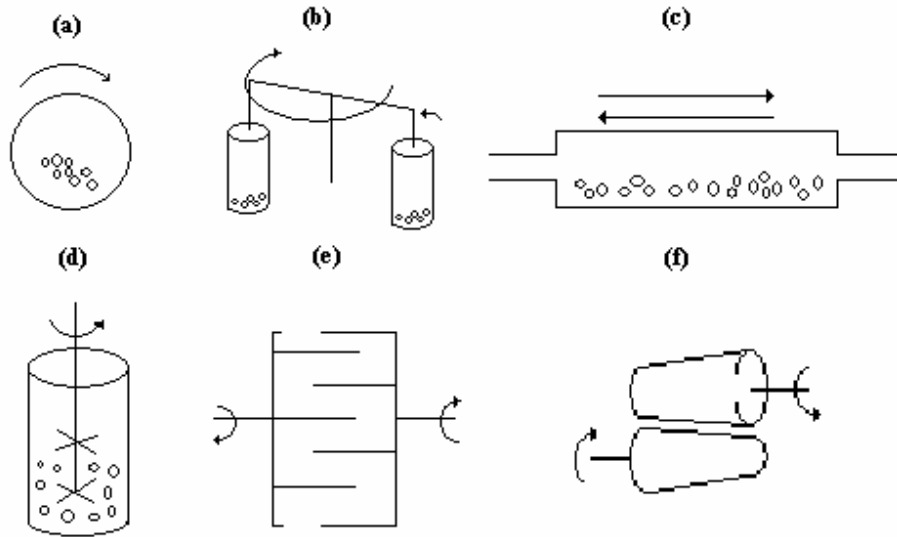
Buraya kadar bahsedilen çalışmalarda elde edilen önemli bulgular Tablo 2.4'de verilmiştir.

Bu çalışmada da kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu için bir yüksek basınç reaktöründe oksidatif bazı reaktanların kullanılabilme imkânları incelenecektir. Bu amaçla başta amonyum persülfat olmak üzere çeşitli persülfatların, hidrojen peroksitin ve

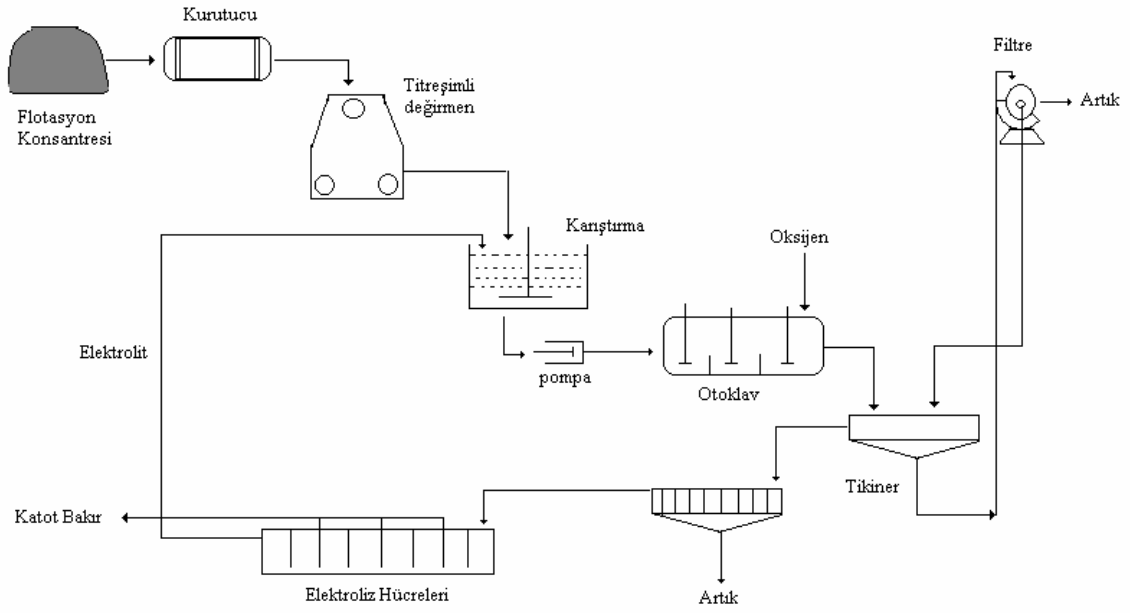
oksijenin kullanılma imkânları karşılaştırmalı olarak inceleneceğinden bu bölümde söz konusu yükseltgen maddeler hakkında bilgiler verilecektir.



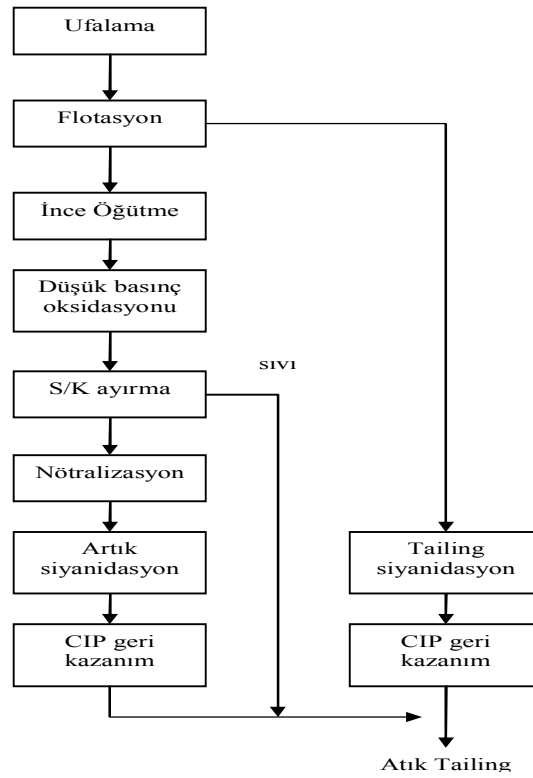
Şekil 2.19. Artan oksijen içeriğine göre 1 mol kalkopiritin termodinamik denge bileşenleri (Agnew ve Welham, 2005)



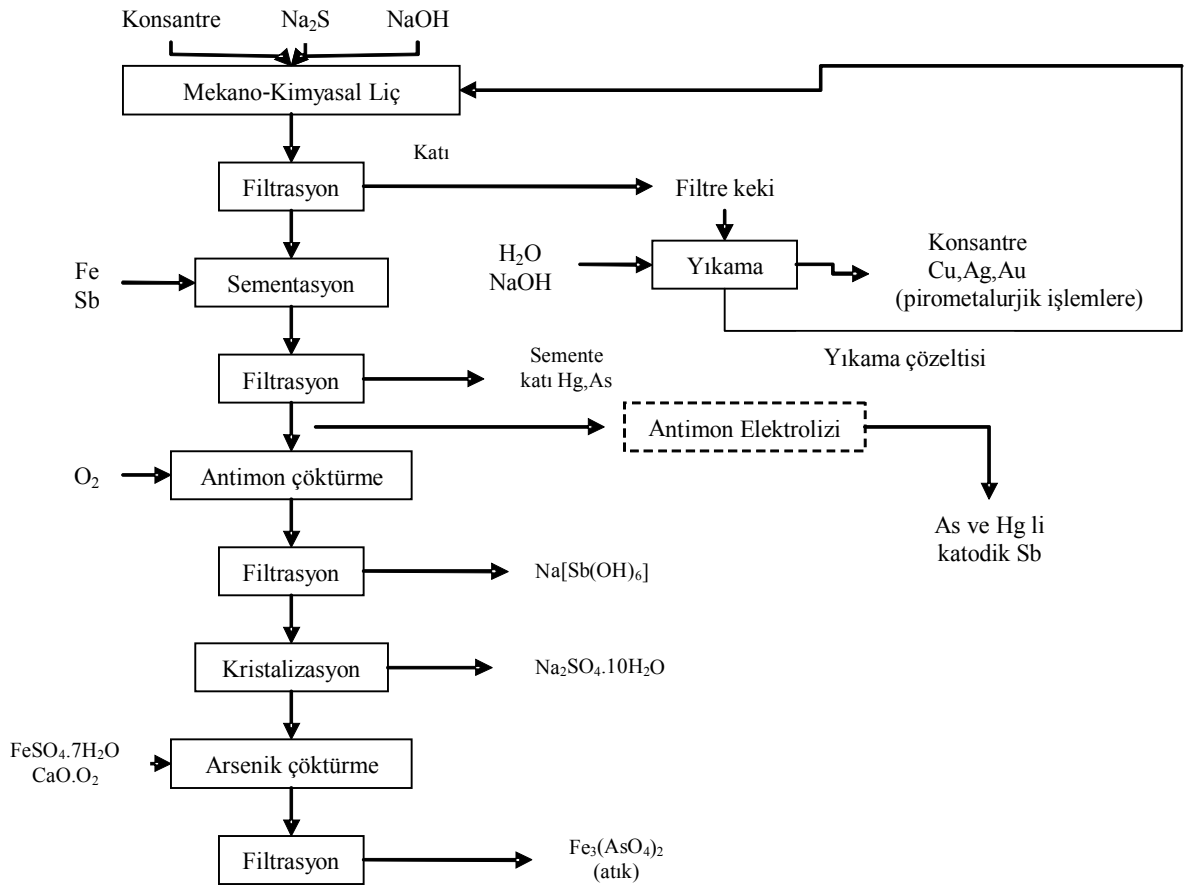
Şekil 2.20. Mekanik aktifleştirmede kullanılan değirmen türleri. (a)-bilyalı, (b)- eksenel dönme hareketli, (c)- titreşimli, (d)- karıştırıcı, (e)- milli değirmen, (f)- dönen tekerli değirmen (Balaz, 2003).



Şekil 2.21. LURGI-MITTERBERG prosesinin şematik gösterimi (Balaz, 2003)



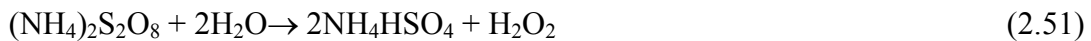
Şekil 2.22. ACTIVOX™ prosesinin şematik gösterimi (Balaz, 2003).



Şekil 2.23. MELT prosesinin şematik gösterimi (Balaz, 2003)

2.5. Persülfatlar

Amonyum persülfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, % 7 aktif oksijen içeriğine sahiptir. Nem kapmadığı sürece billur ve beyaz renkli tuz halindedir. Amonyum persülfat bir dereceye kadar higroskopiktir ve nemli havaya maruz kaldığında bozunmaya ve katılaşmaya başlar. Suda çözünür ve çözünmesi sonucunda asidik ortam oluşur:



İleri reaksiyonda peroksi monosülfatların oluşumu, hidrojen peroksitin oksijene yükseltgenmesi ve amonyak oksidasyonu meydana gelebilir.

Tablo 2.4. Kalkopirit ile yapılan bazı çalışmaların özet sonuçları

Çalışmanın Türü	Çalışma yöntemi, parametreler vs.	Temel Reaktanlar	Önemli Bulgular	Referans
CuFeS ₂ konsantresi liçi	Atmosferik şartlarda, 0.025 M CuCl ₂ , 0.5 M FeCl ₃ , 90°C, 400 rpm, < 25 µm, s/k: 250, 180 dk liç süresi	FeCl ₃ , CuCl ₂	% 12-30 Cu ekstraksiyonu ve 69 kJ/mol aktivasyon enerjisi	Harahshen vd. 2008
CuFeS ₂ konsantresi H ₂ SO ₄ liğine Fe ²⁺ iyonunun etkisi	Atmosferik şartlarda, H ₂ SO ₄ kons: 0.1 mol/dm ³ , [Fe ³⁺]: 0.03 mol/dm ³ , N ₂ li ortamda 303 K, 4 gün liç süresi, s/k: 100	H ₂ SO ₄ , FeSO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.0055 mmol Cu ekstraksiyonu	Hiroyoshi vd., 2001
CuFeS ₂ nin Fe ³⁺ iyonları yardımıyla oksidatif liçi	Atmosferik şartlarda, N ₂ li ortamda, 74 µm, Fe ³⁺ , Fe ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonları içeren H ₂ SO ₄ çözeltisinde, 25 gün liç süresi	H ₂ SO ₄ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonları	% 80 Cu ekstraksiyonu	Hiroyoshi vd., 1997
CuFeS ₂ nin Fe ³⁺ iyonu varlığında H ₂ SO ₄ liçi	Atmosferik şartlarda, s/k:4; Fe(III) kons.:15 g/dm ³ , pH:1.0 ve 90 gün liç süresi	Fe ³⁺ iyonu ve H ₂ SO ₄	% 10 Cu ve % 83 Al ekstraksiyonu	Antonijevic ve Bagdanovic, 2004a
BRISA prosesi ile CuFeS ₂ konsantresinin Ag katalizörlüğünde liçi	Düşük sıcaklık şartlarında çalışan reaktör sistemi, 0.5-2.0 mg Ag/konsantre, 70 °C, 12 g/l Fe ³⁺ içeren sülfat çözeltisinde, 8-10 st liç süresi	Fe ³⁺ iyonu, ve Ag katalizör	% 95 Cu ekstraksiyonu	Romero vd., 2003
CuFeS ₂ konsantresinin Fe ³⁺ ile liğine redoks potansiyelinin etkisi	Atmosferik şartlarda, 68 °C, 400 mV-5 g Fe/L, 70 µm, 180 rpm, s/k: 200, 5-10-15 gün liç süresi	Fe ³⁺ iyonu ve AgCl	% 90 Cu ekstraksiyonu	Cordoba vd., 2008b
CuFeS ₂ nin Fe ³⁺ ile liğinde Ag katalizörü üzerinde redoks potansiyelinin etkisi	Atmosferik şartlarda, 68 °C, 400-500 mV-Ag, 70 µm, 180 rpm, s/k: 200, 5 gün liç süresi	Fe ³⁺ iyonu ve AgCl	% 98 Cu ekstraksiyonu, başlangıç redoks potansiyelinin artması Cu ekstraksiyonunu artırmakta	Cordoba vd., 2008c
CuFeS ₂ konsantresi liçi	Atmosferik şartlarda, iki kademeli liç	Fe ³⁺ iyonu ve Ag katalizör	% 96 Cu ekstraksiyonu	Carranza vd., 2004
CuFeS ₂ konsantresi CuCl ₂ liçi	Atmosferik şartlarda, 70-90°C, pH:1.5-2.5, Pt elektrod ile elektrokimyasal değerlendirme	CuCl ₂ , NaCl	9 g/L Cu ²⁺ içeren liç çözeltisi	Lundström vd., 2005

Tablo 2.4'ün devamı...

Çalışmanın Türü	Çalışma yöntemi, parametreler vs.	Temel Reaktanlar	Önemli Bulgular	Referans
CuFeS ₂ konsantresi liçi	Atmosferik şartlarda, 6 M HCl ve aşırı nodül ilavesi	HCl ve mangan nodülü	% 91 Cu ekstraksiyonu	Devi vd., 2001
CuFeS ₂ konsantresi klorür-sülfat karışım liçi	Atmosferik şartlarda, 4 µm; 95 °C, 1 M NaCl, 0.8 M H ₂ SO ₄ , s/k: 25, 9 st liç süresi	NaCl ve H ₂ SO ₄	% 97 Cu ekstraksiyonu	Lu vd., 2000
CuFeS ₂ konsantresi kombine klor liçi	Atmosferik şartlarda birkaç kademedeki liç, s/k: ≈7, d ₉₀ : 41 µm; 95 °C; 9 st liç süresi	CuCl ₂ , FeCl ₃	% 95 Cu ekstraksiyonu	Liddicoat ve Dreisinger, 2007
CuFeS ₂ konsantresi liç kinetiği	Mikrodalgada, 0.25 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 38 µm, s/k:250, 90 °C, 3 st liç süresi	Fe ₂ (SO ₄) ₃	% 17 Cu ekstraksiyonu	Harahsheh vd., 2005
CuFeS ₂ konsantresi liçi	Mikrodalgada, 575 W mikrodalg gücü, < 400 °C; 300 rpm; s/k:4, 10 dk kavurma süresi	CaCO ₃ -CuFeS ₂ peleti	% 96.6 Cu ekstraksiyonu	Hua vd., 2006
Sülfürlü Cu cevheri	Mikrodalgada, 900 W magnetik karıştırıcı ile 100 °C, s/k: 50, 100 dk, liç süresi,	Fe ₂ (SO ₄) ₃	% 38 Cu ekstraksiyonu	Lovas vd., 2003
CuFeS ₂ li sülfürlü konsantrenin liç kinetiği	Basınçlı reaktör sistemi, düşük oksijen basıncı ve düşük sıcaklıkta, PO ₂ : 0.45 MPa, 60 g/L NaCl, D: 44-53 µm, H ₂ SO ₄ : 36 g/L, s/k: 20:1, 120 °C, 75 dk liç süresi	NaCl, H ₂ SO ₄ , O ₂	≈% 95 Cu ekstraksiyonu	Thing-Sheng vd., 2007
CuFeS ₂ konsantresi liçi	Basınçlı reaktör sistemi, ön kavurma işlemi, 375 °C de 90 dk kavurma, PO ₂ : 1216 kPa'da 45 dk liç süresi	H ₂ SO ₄ ve O ₂	% 90 Cu ekstraksiyonu	Padilla vd., 2008
CuFeS ₂ konsantresi liçi	Basınçlı reaktör sistemi, % 10-20 pülp yoğunluğu, 220 °C, 700 kPa, 40 µm, 30 dk	H ₂ SO ₄ ve O ₂	% 98 Cu ekstraksiyonu ve 4.8 g/L Fe konsantrasyonu	McDonald ve Muir, 2007 a,b
Masif zengin Cu cevheri	Basınçlı reaktör sistemi, 160 °C, 0.4 M H ₂ SO ₄ , 20 bar, 50 g/L katı konsantrasyonu, 120 dk liç süresi	H ₂ SO ₄ ve O ₂	% 95 Cu, % 70 Co, % 97 Zn ekstraksiyonu	Perek ve Arslan, 2003

Tablo 2.4'ün devamı...

Çalışmanın Türü	Çalışma yöntemi, parametreler vs.	Temel Reaktanlar	Önemli Bulgular	Referans
Sentetik mat liçi	Basınçlı reaktör sistemi, 2 M NH ₄ OH+2 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 213 psi, 200 °C, s/k:5, 1 st liç süresi	O ₂ , NH ₄ OH ve (NH ₄) ₂ SO ₄	% 93.8 Cu, % 85.3 Ni, % 76.5 Co	Park vd., 2007
CuFeS ₂ kalsine liçi	Reaktör sistemi, kavurmayı takiben kesikli reaktör sisteminde 270 °C'da Cl ₂ gazı geçirmek suretiyle	Cl ₂ gazı	% 100 Cu ve % 82 Fe ekstraksiyonu	Tamagawa vd., 2000a
CuFeS ₂ konsantresinin liç kinetiği	Atmosferik şartlarda, s/k:500, 323 K, 2 M H ₂ O ₂ ve H ₂ SO ₄ , 180 dk liç süresi	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	Yüzey kontrollü reaksiyon modeli ve reaksiyon mertebesi: 0.3, % 55 Cu ekstraksiyonu	Antonijevic vd., 2004b
CuFeS ₂ konsantresinin liç kinetiği	Atmosferik şartlarda, 10 g/L katı/sıvı, 0.4 M H ₂ SO ₄ , 97 °C, 0.1 mol/L K ₂ Cr ₂ O ₇ ve 400 rpm	K ₂ Cr ₂ O ₇ ve H ₂ SO ₄	% 82 Cu ve % 85 Fe ekstraksiyonu	Aydoğan vd., 2006
CuFeS ₂ nin elementel S ile kavurma kinetiği	Kavurmayı takiben NaCl-H ₂ SO ₄ -O ₂ liçi, 100 °C, 0.5 M NaCl, 0.6 M H ₂ SO ₄	NaCl, H ₂ SO ₄ , O ₂	% 90 Cu ve % 7 Fe ekstraksiyonu	Padilla vd., 2003b
CuFeS ₂ konsantresinin Brønsted asidi ile liçi	Atmosferik şartlarda, 70 °C, hacimce % 60 [bmim]HSO ₄ , s/k:10, 24 st liç süresi	1-bütül-3-metilimidazolium hidrojen sülfat ([bmim]HSO ₄)	% 88 Cu ve ≈ % 70 Fe ekstraksiyonu	Dong vd., 2009
CuFeS ₂ liçi	Otoklavda NH ₃ -(NH ₄) ₂ SO ₄ liçi, 135 °C, 20 dk liç süresi	NH ₃ ve (NH ₄) ₂ SO ₄	% 90 Cu ekstraksiyonu	Sarveswara Rao ve Ray, 1998
CuFeS ₂ liçi	Gaz S ile 400 °C'de sülfürizasyonu takiben NaCl-H ₂ SO ₄ -O ₂ liçi, 100 °C, 60 dk	S ₂ , NaCl, H ₂ SO ₄ , O ₂	% 90 Cu ekstraksiyonu	Padilla vd., 2003a
CuFeS ₂ liçi	300 °C'de ince öğütülmüş konsantrenin Cl ₂ +N ₂ ile 2 st klorlanması	Cl ₂ , N ₂	% 95 Cu ekstraksiyonu	Kanari vd., 1999

Tablo 2.4'ün devamı...

Çalışmanın Türü	Çalışma yöntemi, parametreler vs.	Temel Reaktanlar	Önemli Bulgular	Referans
CuFeS ₂ liçi	623 K'de KCl ile kavurmayı takiben 70 °C'de su liçi	KCl, H ₂ O	% 96 Cu, % 10 Fe ekstraksiyonu	Chakravorty ve Srikanth, 2000
CuFeS ₂ cevherinin kavurma-basınç liçi	640 °C'de 60-65 dk kavurmayı takiben 80 °C'de 120 dk, 5 atm (pH:2.0 ve 0.6 M H ₂ SO ₄)'de oksijen ve Fe ³⁺ varlığında liç	O ₂ , Fe ³⁺ iyonu, H ₂ SO ₄	% 88 Cu ve % 18 Fe ekstraksiyonu	Akçıl, 2002
CuFeS ₂ nin biyoliçi	Termofil bakteri kültürü kullanarak 100 gün liç süresi	<i>Leptospirillum</i> , <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> ve <i>thiooxidans</i> , <i>Sulfolobus</i> , <i>Acidianus</i> ve <i>sulfobacillus</i> , <i>Metallosphaera</i>	% 95 Cu ekstraksiyonu	Petersen ve Dixon, 2002
CuFeS ₂ nin biyoliçi	Termofil bakteri kültürü, % 10 yoğunluğu, 10 gün liç süresi	<i>Sulfolobus</i>	% 94 Cu ekstraksiyonu	Rubio ve Garcia Frutos, 2002
CuFeS ₂ nin biyoliçi	Kesikli tank reaktör, termofilik bakteri kültürü, 38-53 µm, 65 °C, 10 gün	<i>Acidianus brierleyi</i>	% 90 Cu ekstraksiyonu	Konishi vd., 2001
CuFeS ₂ nin biyoliçi	H ₂ SO ₄ lü besi ortamında 500 st liç	<i>Sulfobacillus</i> <i>thermosulfidooxidans</i>	1700 mg/l Cu ve 1200 mg/l Fe	Stott vd., 2000
CuFeS ₂ liçi ve mekanik aktifleştirme	10 dk sarsak değirmende mekanik aktifleştirme, 5 st 90 °C'de 5 M klor konsantrasyonunda liç	FeCl ₃ , NaCl, HCl	% 100 Cu ekstraksiyonu	Maurice ve Hawk, 1998
CuFeS ₂ liçi ve mekanik aktifleştirme	50 st mekanik aktifleştirmeyi takiben oksijen varlığında su ve 0.1 M HCl ile 24 st liç	HCl, O ₂	≈28mmol Cu ve 18 mmol Fe	Agnew ve Welham, 2005
CuFeS ₂ konsantresi liçi	Basınçlı reaktör sistemi, 200 °C, 50 g/L H ₂ SO ₄ , 1.8 MPa, s/k: 4, 4-6 st liç işleminden sonra solvent ekstraksiyonu	H ₂ SO ₄ , O ₂ , Na ₂ S	% 95 Cu, % 99 Ni ve Co ekstraksiyonu	Huang vd., 2007

Amonyum persülfat peroksidisülfürik asit üretimi için kullanılan prosese benzer bir şekilde, platin elektrotlarda amonyum bisülfatın anodik oksidasyonu ile üretilir. Kristalizasyon ile çözeltideki amonyum sülfat tuzu kazanılır. Tuz ayrılır, yıkanır ve paslanmaz çelikten yapılmış geniş kaplarda kurutulduktan sonra ahşaptan yapılmış varillerde nakledilir. Amonyum persülfat varlığında tehlikeli yanma veya patlamaların olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle bunların taşınmasında, nakledilmesinde ve elle dokunulmasında olağanüstü tedbirler almaya gerek yoktur (Kirk-Othmer, 1974).

Amonyum, sodyum ve potasyum persülfatlar kuru yerde ve güneş ışığına maruz kalmayacak bir şekilde saklanırsa uzun yıllar bozunmadan kalabilir. Normal sıcaklıkta bu persülfatların sulu çözeltileri birkaç günde bozulurken daha yüksek sıcaklıklarda bozunma daha hızlı gerçekleşir. Güneş ışığı ile artırılmış sıcaklıkta, 100 °C’de bozunma pratik olarak tamamlanır. Sodyum tuzu, amonyum ve potasyum tuzlarından daha kararlı olduğu için sodyum sülfat ilavesi bozunma hızını önemli derecede azaltır. % 5’lik H₂SO₄ ilavesi de bozunma hızını 5–10 kez artırır. Amonyum persülfat suda iyi çözünür. 0°C’deki 100 g suda 58.2 g amonyum persülfat iyi çözünür. Oda sıcaklığında amonyum persülfatın çözünürlüğü ise 100 g suda 65 g amonyum persülfattır. Ortama ilave edilen NH₃ amonyum persülfatın çözünürlüğünü önemli derecede artırır.

Amonyum persülfat, potasyum karbonat ile ısıtılırsa ve konsantre sodyum hidroksit veya katı sodyum karbonat ile karıştırılırsa, potasyum ve sodyum persülfatlar oluşur (Mellor, 1960).

Amonyum persülfat polimerizasyon katalizörü, laboratuvar kimyasalı, ağartma işlemlerinde ve bazı boya ilaçlarının yükseltgenmesinde kullanılır. Büyük Britanyadaki en önemli kullanım alanı, buğday ununun olgunlaşma aracı olarak kullanılmasıdır. Ayrıca metaller için dağlama çözeltisi olarak ta kullanılır.

Potasyum persülfat (K₂S₂O₈)’in aktif oksijen içeriği % 5.9’dur ve iyi muhafaza edildiğinde beyaz kristaller halindedir. Atmosfere maruz bırakıldığında kısmen etkilenmez. Çözünmesi yavaştır. Potasyum persülfat, amonyum persülfatın elektroliz çözeltisine potasyum bisülfat çözeltisi ilave etmek sureti ile üretilir. Nispeten çözünmeyen potasyum persülfat tuzu elektroliz hücresinde çöker ve santrifüj ile ayrılır. Elektroliz hücresinde kalan amonyum bisülfat çözeltisi, hücreden geri alınır. Potasyum persülfat, 300 lb kapasiteli ahşaptan yapılmış varillerde nakledilir. Elle temasta tehlike arz etmediği için özel etiketleme yapmaya gerek yoktur. Potasyum persülfatın sulu ortamda çözünme reaksiyonu



şeklindedir. Hidrojen peroksit üretimi için bu proses diğer birçok prosesin yerini alabilecek önemli bir yöntem olarak görülmektedir.(Kirk-Othmer,1974).

Potasyum persülfat suda diğer persülfatlardan daha az çözünür. 0°C’de 100 g suda 1.77 g potasyum persülfat çözünür. Sıcak suda çözünürlüğü bir miktar artar. NH₃ ilavesi de çözünürlüğü artırır. Düşük sıcaklıklarda sulu çözeltisi birkaç ayda bozunur ve oksijenin artmasıyla asit sülfat oluşur. Sıcaklık arttıkça sulu çözeltisi daha hızlı bozunur (Mellor, 1960).

Potasyum persülfat, emülsiyon polimerizasyonunu başlatan önemli bir tuzdur ve bu amaç için büyük miktarlarda üretilmektedir. Sabun yapımında, ağartmada, boya yapımında, laboratuvar malzemesi olarak ve diğer bazı amaçlar için kullanılmaktadır.

Sodyum persülfat (Na₂S₂O₈), katı amonyum persülfatın sodyum hidroksit veya konsantre sodyum karbonat çözeltisi ile karıştırılarak elde edilen karışımın alkol veya vakum ortamında yapılan buharlaşma sonucu elde edilir. Ayrıca katı amonyum persülfat ile sulu sodyum karbonat karışımı, pozitif elektrolit olarak sodyum sülfat çözeltisi ve negatif elektrolit olarak sülfürik asitin kullanıldığı elektroliz işlemiyle de sodyum persülfat üretilir. Elektroliz işlemi ile üretilen sodyum tuzunun çözünürlüğü azdır. Ortama az miktarda potasyum tuzunun ilavesi sodyum persülfatın granüle halde ayrılmasını sağlar. Sodyum persülfat suda iyi çözünür ve zor kristallenir.

Persülfat iyonunun yapısı O₃SOOSO₃²⁻ şeklindedir. O-O bağları 131 pm ve S-O bağları ise 150 pm uzunluktadır. Persülfat iyonunun standart elektrot potansiyelleri, S₂O₈²⁻/HSO₄⁻ sistemi için E° = 2.123 V ve S₂O₈²⁻/SO₄²⁻ E° = 2.010 V’dur (Greenwood ve Earnshaw, 1993)

2.6. Hidrojen Peroksit (McGraw-Hill, 1987)

En çok kullanılan peroksit bileşiği hidrojen peroksittir (H₂O₂). Hidrojen peroksitin suyu sevmesi nedeniyle ağırlıkça %35–90 H₂O₂ içerecek şekilde üretilmektedir. Susuz hidrojen peroksit ticari olarak üretilmektedir. H₂O₂ kolay tutuşmaz. Su ile seyreltilir ve soğutulur. Fakat H₂O₂ organik bileşiklerle patlayan karışımlar oluşturabildikleri için endüstriyel proseslerde bu karışımların oluşmaması için önlemler alınır.

Hidrojen peroksit elektrolitik ve organik oksidasyon prosesleri ile üretilir. Persülfat ortamında elektrolitik H₂O₂ üretimi, sülfürik asit veya amonyum bisülfat materyallerinin rejenerasyonu sonunda H₂O₂'nin buhar hidrolizi ile gerçekleştirilir.

Organik çözücülerde çözülmüş olan antrakinon da H₂O₂ üretiminde kullanılır. Kinon hidrojenerasyona uğrayarak hidrokinona dönüşür ve sonuçta hidrokinonun hava ile muamele edilmesi sonucunda kinon yeniden teşekkül ederken aynı anda H₂O₂ meydana gelir. Su uzaklaştırılarak H₂O₂ konsantre hale getirilirken kinon hidrokinona dönüştürülmek üzere sisteme geri beslenir. H₂O₂ üretimi için ikinci bir organik bileşen ise sulu izopropil alkoldür. Düşük sıcaklık ve basınçta izopropil alkolün oksitlenmesi ile H₂O₂ üretilirken ara ürün olarak aseton oluşur. Aseton ve reaksiyona girmemiş alkol destilasyon ile ayrıldıktan sonra geri kalan H₂O₂ konsantre hale getirilir.

Hidrojen peroksit, ağartmada, boya oksidasyonunda organik ve peroksit kimyasallarının üretiminde kullanılmaktadır. Üretilen H₂O₂ 'nin yarısından fazlası ağartma amaçlı kullanılmaktadır.

Hidrojen peroksitin organik kullanım alanları ise doymamış hidrokarbonlar, terpenler ve doğal ağır yağlardan epoksitler ve glikollerin üretimidir. Sonuç ürünlerinden yoğunlaştırıcılar, dengeleyiciler, seyrelticiler, vinil plastikler için çözücüler ve koruyucu tabakalar üretilebilir. Hidrojen peroksitten üretilen organik bileşiklere sodyum perborat ve organik bileşiklere de perasitik asit ve dibenzol peroksit örnek olarak gösterilebilir.

2.7. Oksijen

Yeryüzünde bulunan en bol elementlerden biri olan oksijenin atom numarası 8 olup, bileşiklerinde -2 değerlik alır. Oksijenin diğer elementlerle oksit oluşum reaksiyonlarının çoğu ekzotermiktir ve dışarıya ısı verir. Oksijen, flordan sonra elektronegativite değeri en yüksek olan elementtir. Oksijen gazı molekülündeki bağı koparmak için yüksek enerji gerekir (494 kJ/mol). Bu sebeple oksijenin reaksiyonları yavaş ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşir.

Oksijenin elde edilmesini de hidrojeninde olduğu gibi endüstriyel ve laboratuvar amaçlı olmak üzere iki yönden incelemek gerekir. Endüstride oksijenin en önemli elde edildiği yer havadır. Havanın hacimce % 78 i azot, % 21 oksijen ve % 1 'i argon, neon, karbondioksit, su buharı gibi öteki gazlardır. Hava -196°C nin altına soğutulacak olursa sıvılaşır. Daha

sonra sıvı hava buharlaşmaya bırakılacak olursa -196°C de azot uzaklaşır, geride oksijen kalır. Oksijen içindeki safsızlıklar aşamalı buharlaştırma ile uzaklaştırılır.

Laboratuvarlar da oksijen çeşitli şekillerde elde edilebilir. Bunların en önemlileri şu şekilde sıralanabilir.

1. Bazı metal oksitlerinin ısıtılmasıyla



2. Potasyum kloratın ısıtılmasıyla



Bu, laboratuvarlar da en çok kullanılan yöntem olup tepkime MnO_2 , Fe_2O_3 , ince kum veya cam tozu gibi bir katı katalizör yardımıyla daha kolay cereyan eder.

3. Peroksitler ısıtılınca oksijen açığa çıkarır.



Peroksitler suya bırakılacak olursa hidroksit iyonu oluşumu ile birlikte oksijen gazı açığa çıkar.



4. Pahalı olmakla birlikte suyun elektrolizi ile oksijen elde edilebilir.



Oksijen, renksiz kokusuz bir gazdır. Bir mol O_2 molekülünde O - O bağı kırılarak koparabilmek için 118 kcal enerjiye ihtiyaç vardır. Bu nedenle oksijen oda sıcaklığında genellikle tepkime vermez. Ancak çoğu tepkimeleri ekzotermik olduğundan tepkime, başlatıldıktan sonra kendiliğinden devam eder (Greenwood ve Earnshaw, 1993).

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kalkopirit Konsantrelerinin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan Küre kalkopirit konsantresi Samsun'da bulunan Karadeniz Bakır İşletmeleri'nden ve Ergani kalkopirit konsantresi ise Elazığ ili Maden ilçesinde bulunan ve çalıştığı dönemlerde Ber-Oner Madencilik tarafından işletilen flotasyon tesislerinden temin edildi.

Kastamonu'ya bağlı Küre ilçesinden çıkarılan kalkopirit cevheri çıkarıldığı yerde bir dizi kırma, eleme ve öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra yine Küre'de bulunan flotasyon tesisinde zenginleştirilerek elde edilen konsantre, izabe işlemine tabi tutulmak üzere Samsun'a gönderilmektedir. Ergani kalkopirit konsantresi de, Elazığ'ın Maden ilçesinde bulunan yataklardan elde edilen kalkopirit cevherine benzer işlemlerin uygulanmasıyla elde edilir.

Tesis sahasında bulunan konsantre yığınlarından örnekleme usulleriyle alınan yaklaşık 25 kg ağırlığında ve % 90'ı 200 meshlik elekten geçebilen kalkopirit konsantresi, içerdiği nemin giderilmesi amacıyla önce oda sıcaklığında polietilen levhalar üzerine ince bir şekilde yayılarak 2 gün süre ile kurutuldu. Daha sonra örnekler yaklaşık 80 °C'ye ısıtılmış etüvde 1 gece bekletildi. Bu şekilde hazırlanan örnekler deneylerde kullanılmaya kadar ağzı kapalı kaplarda muhafaza edildi.

3.2. Kalkopirit Konsantre Örneklerine Uygulanan Analizler

3.2.1. Kimyasal Analizler

Kalkopirit örneklerinin kimyasal analizleri, öncelikli olarak başta bakır ve demir olmak üzere metalik bileşenlerin yanı sıra kalkopirit için major bir element olan kükürt içeriğinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Metalik bileşenlerin miktarlarını belirlemek üzere yapılan analizler, alınan örneklerin tamamen çözünürleştirilmesini takiben gelişmiş enstrümantal yöntemlerle yapılırken, kükürt içeriğinin belirlenmesi için gravimetrik teknikler kullanılmıştır.

Kalkopirit örneklerinin metalik bileşenler yönünden analizi, bir mikrodalga çözünürleştirme sistemi ile gerçekleştirildi. Bunun için öncelikli olarak uygun

çözünürleştirme şartlarının ve reaktiflerinin belirlenmesi için bir dizi ön deneme yapılmış olup aşağıdaki çözünürleştirme yöntemi ortaya konulmuştur:

Analizi yapılacak olan kalkopirit örneklerinden $0,100 \text{ g} \pm 0,001$ hassasiyetle tartılarak çözünürleştirmede kullanılan bilezik kapaklı ve yüksek basınçlara dayanabilen teflon bombalara konuldu. Örnek üzerine 2 ml konsantre HNO_3 , 6 ml konsantre HCl ve 2 ml konsantre HF ilave edildi. Elde edilen karışımlar gaz çıkışı olması durumuna karşı 10 dk kadar ağzı açık olarak bekletildikten sonra, özel contalı kapaklarla ağzıları kapatıldı. Mikrodalga sisteminde yüksek basınç oluşumunu güvenli bir şekilde temin etmek üzere özel cenderelere yerleştirilerek tam sızdırmazlık sağlandı. Bu şekilde hazırlanan örnekler Milestone Ethos D model mikrodalga fırınına yerleştirildi. Söz konusu mikrodalga sistemi aynı anda 10 adet örneği çözünürleştirmeye uygun olup, kaplardan biri sıcaklık ve basınç ölçümünü ve kontrolünü gerçekleştirmek üzere dizayn edilmiştir. Sıcaklık ve basınç ölçüm prop bağlantıları yapıldıktan sonra, bir bilgisayar aracılığıyla mikrodalga ısıtma programı oluşturularak çözünürleştirme prosedürü uygulandı. Yapılan denemeler kalkopirit örnekleri için uygun ısıtma programının 5 dk 250 W, 5 dk 400 W ve 10 dk 500 W güç vermek suretiyle olduğunu göstermiştir. Bu şekilde uygulanan bir çözünürleştirme işlemi sırasında elde edilen sıcaklık ve basınç profili Ek 1’de görülmektedir.

Mikrodalga sisteminde uygulanan çözünürleştirme programının tamamlanmasının ardından alınan teflon kaplar soğumaya bırakıldı. Soğumayı takiben açılan teflon kaplarda bulunan çözünürleştirme ürünü çözeltiler, 50 ml’lik balon jodelere aktarıldı. Teflon kaplar destile su ile yıkanarak elde edilen bu çözeltilerde balon jodelere aktarıldı ve son hacimlere destile su ile tamamlandı. Bu şekilde kalkopirit örneklerinden 25 adet çözünürleştirme işlemi yapılarak hazırlanan çözeltiler, daha sonra bir ICP-OES sisteminde analiz edildi. Çözeltiler için belirlenen metal konsantrasyonu değerlerinden geri hesapla örneklerdeki metal miktarlarına geçiş yapıldı ve paralel örnekler için bulunan sonuçların ortalamaları alındı. Çözünürleştirme işlemi sonunda elde edilen sonuçlara göre bakır için standart sapma Küre kalkopirit konsantresinde 1.28, Ergani kalkopirit konsantresinde 0.71 olarak belirlenirken demir için standart sapma değeri Küre ve Ergani kalkopirit konsantresi için sırasıyla 1.52 ve 2.12 olarak belirlendi.

Örneklerin kükürt içeriklerinin belirlenmesi gravimetrik olarak BaSO_4 yöntemiyle gerçekleştirildi (Erdem ve Baykut, 1968). Bunun için kalkopirit konsantrelerinden 2.5 g hassas bir şekilde tartılarak bir kapsül içerisinde 30 ml derişik HNO_3 ve 10 ml derişik HCl ile bir gece reaksiyona bırakıldı. Daha sonra bir su banyosu üzerinde kuruluğa kadar

buharlaştırıldı. Elde edilen kalıntıya 25 ml derişik HCl ilave edilerek tekrar kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kuru haldeki kapsül içeriği 5 ml derişik HCl ilave edildikten sonra 100 ml kaynar su ile alındı ve mavi bant süzgeç kâğıdından süzöldü. Kalıntı önce soğuk, sonra sıcak su ile yıkandı. Oluşan süzöntüler ısıtıldı ve 50 ml % 10'luk NH₃ çözeltisi ilave edilerek çöktüröldü. Çökeltiyi içeren karışım 70 °C'de 15–20 dk ısıtıldıktan sonra tekrar süzöldü. Alınan süzöntü HCl ile metil oranę indikatörlüğünde nötrale edildi. Nötrale edilmiş bu çözeltiye 100 ml kaynar suda 10 g BaCl₂'ün çözümlenişle hazırlanan çözelti yavaş yavaş ilave edilerek BaSO₄'ın çökmesi sağlandı. Çökme olayının tamamlanması için bir süre bekletilen karışım kül içeriği çok düşük olan ve belli olan bir mavi bant süzgeç kâğıdından süzöldü. Çökeleği içeren süzgeç kâğıdı önce kurutuldu. Sabit tartıma getirilmiş bir porselen krozeeye alınan süzgeç kâğıdı, önce bek alevinde sonra da kül fırınında 900°C'de yakılarak elde edilen kalıntının tartılmasıyla BaSO₄ miktarı belirlendi. Buradan da kükürt miktarı hesaplanarak ve analizde kullanılan örnek miktarı göz önüne alınarak % kükürt içeriği hesaplandı. Kükürt analizleri için de her bir kalkopirit örneği için 5 paralel örnekle çalışıldı. Bulunan sonuçların ortalaması alındı.

Örneklere kızdırma kaybı tayinleri için, porselen kapsüller 1000°C'de 6 saat süreyle sabit tartıma getirildi ve desikatörde soğutuldu. Boş ağırlıkları belirlenen kapsüllere 10.0 g ±0.001 g hassasiyetle tartılarak alınan örnekler, 900°C'de 4 saat süre ile ısıtıldı. Daha sonra desikatörde soğutulularak tartılan örneklerin, ilk ve son tartımları arasındaki farktan kızdırma kayıpları hesaplandı. Bu şekilde her kalkopirit konsantresi için yapılan 5 analizinin ortalaması alındı.

3.2.2. Mineralojik Analizler

Deneylerde kullanılan kalkopirit konsantrelerinin liç işleminin öncesi ve sonrası mineralojik yapılarının aydınlatılması için bazı analizler yapıldı. Bu analizler X-ışını Difraksiyon (XRD) yöntemi ve toz difraksiyon tekniği ile yapıldı. Bu amaçla TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü bünyesindeki laboratuvarlarda bulunan Shimadzu XRD-6000 ve İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarları'nda bulunan Rigaku RadB-DmaxII X-ışını Difraktometreleri kullanıldı. Analizler Cu X ışını tüpü kullanılarak ve $\lambda=1.5405$ Å dalga boyunda gerçekleştirildi. Bu şartlar altında alınan difraktogramlar, JPDS-ICCD PDF kartları yardımıyla değerlendirilerek, örneklere mevcut mineral fazları kalitatif olarak belirlendi.

3.2.3. Partikül Boyut Dağılımı Analizleri

Temin edilen kalkopirit konsantresi örneklerinin partikül boyut dağılım analizleri, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü bünyesindeki laboratuvarlarda bulunan lazer ışık saçınımı yöntemini kullanan Malvern Instruments MasterSizer X cihazı ile gerçekleştirildi. Cihazdan alınan sonuçlar MasterSizer X Ver.2.18 bilgisayar programıyla değerlendirilerek örneklerin partikül boyut dağılımları ve ortalama partikül büyüklükleri belirlendi.

3.2.4. Yüzey Alanı Tayinleri

Kalkopirit örneklerinin spesifik yüzey alanı ölçümleri Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarları'nda bulunan Micromeritics ASAP 2020 cihazı ile yapıldı. Analizler çok noktalı N₂-BET yöntemi ile gerçekleştirildi. Cihazdan alınan veriler ASAP 2020 bilgisayar programı aracılığıyla değerlendirilerek spesifik yüzey alanları hesaplandı.

3.2.5. Termal Analizler

Orijinal kalkopirit konsantrelerinin diferansiyel termal analizleri (DTA) ve termal gravimetrik analizleri (TGA) Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü bünyesindeki laboratuvarlarda bulunan Shimadzu TA 60- WS ile gerçekleştirildi. DTA-TGA analizleri, kalkopirit konsantrelerinin alumina kapsül kullanılarak hava atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında, oda sıcaklığından 1000°C sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirildi. Elde edilen ağırlık değişimlerinin cihaza ait bir bilgisayar programıyla değerlendirilmesi sonucu DTA ve TG eğrileri elde edildi.

3.3. Liç Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışma esasen kalkopirit konsantresinden bir basınç liçi sistemi ve etkin yükseltgenler kullanılarak bakırın ekstraksiyonunun incelenmesini amaçlamaktadır. Bu nedenle başta persülfatlar olmak üzere çeşitli yükseltgen reaktifler içeren liç çözeltileri ile deneyler yapılmıştır. Deneylerde kullanılan persülfat çözeltileri, amonyum persülfatın (APS) % 98 saflıktaki (Merck. 101200), sodyum persülfatın (SPS) % 99 saflıktaki (Merck.

106609) ve potasyum persülfatın (PPS) % 98 saflıktaki (Merck. 105090) tuzlarından hazırlandı. Bunun için hesaplı miktarlarda tartılarak alınan persülfat tuzları bir beherde bir miktar destile su ile manyetik olarak karıştırılarak çözüldü. Daha sonra bir balonjojeye alınan bu çözeltiler destile su ile son hacme tamamlandı. Ortamda asidin bulunmasına ihtiyaç olan deneylerde son hacme tamamlama öncesi hesaplı miktarda derişik H₂SO₄ ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan persülfat çözeltileri birkaç saat içerisinde deneylerde kullanıldı.

Hidrojen peroksit kullanılarak yapılan deneylerde, liç çözeltileri % 35 H₂O₂ çözeltisinin (Merck 1.08600) hesaplı miktarlarda alınarak destile su ile seyreltilmesiyle hazırlandı. Asit içeren peroksit çözeltileri hazırlanırken, son hacme tamamlama öncesi derişik H₂SO₄ ilave edildi. Bu şekilde farklı molar konsantrasyonlarda hidrojen peroksit ve sülfürik asit içeren çözeltiler hazırlanarak bekletilmeden kullanıldı.

Bir grup deneyde hidrojen peroksitin reaktörün ısınma periyodu boyunca bozunmasının önlenmesi için, peroksit cam ampüllere konularak reaktöre yerleştirildi. Liç işleminin başlatıldığı anda karıştırıcı pervanenin hareketi ile ampüllerin kırılması sağlanarak peroksit çözeltisinin karıştırma başlangıcından itibaren çözeltiyi reaktör içinde oluşturması temin edildi.

Yükseltgen olarak oksijenin kullanıldığı deneylerde, reaktöre gaz haldeki oksijen beslemesi yapıldı. Bu durumda liç çözeltisi olarak, farklı konsantrasyonlarda sülfürik asit içeren çözeltiler kullanıldı. Sülfürik asit çözeltileri, hesaplı miktarlarda % 96'lık H₂SO₄'ün (Riedel-de Haen, 07208) bir balonjojede bir miktar destile suya ilave edilerek çözülmesini takiben, destile suyla son hacme tamamlanarak hazırlandı.

Bir grup deneyde amonyum persülfat-amonyak karışımı liç çözeltisi olarak kullanıldı. Söz konusu liç çözeltileri bir balonjojede hesaplı miktarlarda APS'nin bir miktar destile suda çözüldükten sonra, hesaplı miktarlarda % 25'lik NH₃ (Merck 1.05432) çözeltisi ile karıştırılmasını takiben destile suyla son hacme tamamlanarak hazırlandı. Bu çözeltiler de birkaç saat içerisinde kullanıldı.

3.4. Deney Sistemi

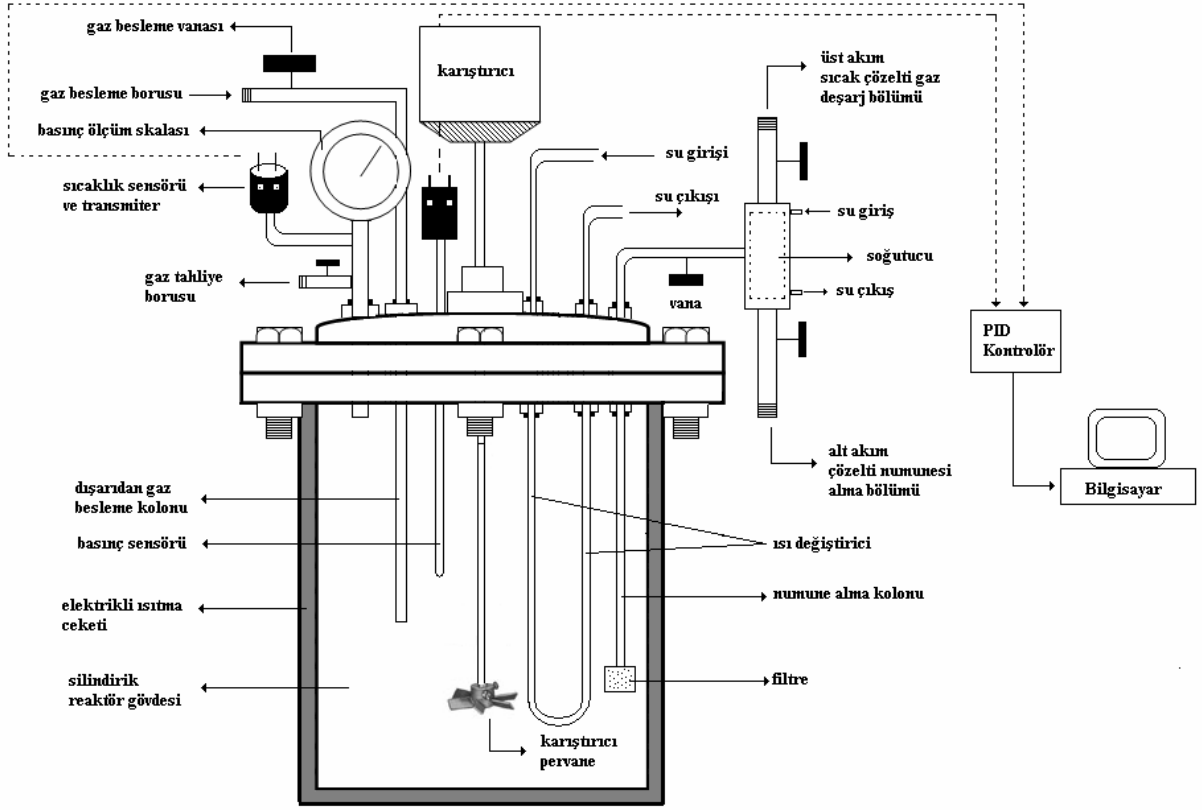
Bu çalışmada çeşitli yükseltgenler kullanılarak kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu bir yüksek basınç liç sisteminde (Parr Model No. 4561) incelendi.

Kullanılan basınç liçi sisteminin yapısı ve resmi sırasıyla Şekil 3.1 ve 3.2'de görülmektedir.

Deneylerde kullanılan yüksek basınç reaktör sistemi, 300 ml hacminde titanyum alaşımından imal edilmiş silindirik geometriye sahip bir liç kabından oluşmaktadır. Reaktör sisteminin üst bölümündeki kapak kısmına monte edilmiş halde bulunan ve liç kabının içine kadar uzanan çeşitli ekipmanlar bulunmaktadır. Bu ekipmanlar dışarıdan gaz beslenmesine imkân veren bir kolon, basınç sensör çubuğu, karıştırıcı pervane, ısı değiştirici ve numune alma kolonu dur. Söz konusu bu ekipmanların hepsi liç işlemi sırasında katı-sıvı karışımıyla temas halinde olduğundan, paslanmaz titanyum alaşımdan imal edilmiştir. Reaktör sisteminin üst kapak bölümü, liç kabıyla sızdırmaz bir teflon conta ile bağlanmaktadır. Reaktör sisteminin üst kapak bölümünde, basınç ve sıcaklık değişiminin bilgisayara aktarıldığı sensör bağlantıları, mekanik basınç göstergesi, ısı değiştiricinin su giriş-çıkış bağlantıları, ısı değiştiricili numune alma sistemi ve karıştırıcı pervanenin dönmesini sağlayan manyetik tahrik ünitesi bulunmaktadır. Manyetik tahrik ünitesi yardımıyla karıştırma hızı 0–900 devir/dk arasında değiştirilebilmektedir. Reaktör kabının ısıtılması, elektrikle çalışan bir ısı ceketini yardımıyla yapılmaktadır. Sistemde basınç, sıcaklık ve karıştırma hızı stabilizasyonunun ve kontrolünün yapıldığı bir PID kontrolör ve buna bağlı bilgisayar bulunmaktadır. Liç vasıtalarının beslenmesi ve gerekli bağlantıların yapılması anından itibaren liç kabının içinde meydana gelen sıcaklık ve basınç değişimlerinin tamamı, verilerin aktarıldığı bilgisayarda CALGrafix (Parr Inst.) yazılımı ile kontrol edilebilmektedir. Söz konusu yazılım aracılığıyla reaktördeki sıcaklık, basınç ve karıştırma hızı kontrol edilebilmektedir. Liç deneyleri süresince sıcaklık kontrolü, gerek ısı değiştirici yardımıyla gerekse dışarıdan yapılan soğutma işlemi ile yapılabilirken, basıncın dışarıdan harici gaz beslenmediği sürece kontrol edilmesi söz konusu değildir. Ancak liç süresi sonunda soğutma işlemi bittikten sonra reaktör kabının boşaltılması için gaz tahliye vanası açılarak reaktör iç basıncı, dış basınca eşit hale getirilebilmektedir.

3.5.Deneysel Çalışma

Basınç liçi sisteminde çeşitli yükseltgenler kullanılarak kalkopiritten bakırın ekstraksiyonunun incelendiği tüm deneyler kesikli olarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Basınç liçi sisteminin şematik gösterimi



Şekil 3.2. Kullanılan basınç liçi sisteminin görünümü

Kullanılan sistem, deney sırasında reaktörden örnek almaya uygun olmakla beraber, örnek alınması sonucu reaktör boşluk hacminin artması ve buna bağlı olarak basınç düşüşlerinin meydana gelmesi söz konusu olduğundan deneyler numune almadan gerçekleştirildi. Bunun için tartılarak reaktöre konulan kalkopirit konsantresine hazırlanan liç çözeltileri ilave edilerek, reaktörün kapağı sızdırmazlık sağlanacak şekilde kapatıldıktan sonra, PID kontrolör vasıtasıyla bilgisayara bağlı olan ısıtıcının ve manyetik tahrikli karıştırma sisteminin devreye alınmasını takiben, mevcut yazılım yardımıyla sistem çalıştırıldı. Daha önceden belirlenen sıcaklık ve karıştırma hızı gibi parametrelerin istenen değere ulaştığı an, liç işleminin başlangıcı olarak kabul edildi. Bu andan itibaren ön görülen sürelerde liç işlemi yürütülürken sürekli olarak sıcaklık, basınç ve karıştırma hızı kaydedildi. Ayrıca liç deneyleri boyunca ön görülen sıcaklık değerleri ± 3 °C'den daha fazla değişmeyecek şekilde kontrol edildi. Basınç ölçümleri bir transmitter yardımıyla kaydedilirken aynı zamanda anlık olarak mekanik basınç göstergesinden de takip edildi. Ön görülen sürenin sonunda, karıştırma ve ısıtma işlemi durdurularak, reaktör ısı değiştirici yardımıyla soğutuldu. Reaktör sıcaklığı ortam sıcaklığına yakın bir değere ulaştığında reaktör açılarak içerisindeki karışım, mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü. Katı liç bakiyesi 5 ml destile suyla yıkanarak, bu yıkama çözeltisi de ana süzüntüye ilave edildi. Elde edilen çözelti bir balon jojeye alınarak belli bir son hacme tamamlandı. Bu yöntemle hazırlanan çözeltiler, numune kaplarına alınarak analize kadar muhafaza edildi.

Bu şekilde yapılan deneylerle persülfatlar, hidrojen peroksit ve oksijen kullanılarak kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu üzerine çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmaları kullanılan üç farklı gruba ayırmak mümkündür. İlk bölümde sistematik olarak çeşitli yükseltgenlerle oldukça fazla sayıda ön deneme gerçekleştirilirken, ikinci bölümde Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) kullanılarak yapılan deneylerle optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Son bölümde ise elde edilen optimum şartlarda, bakırın ekstraksiyon verimini arttırmak üzere bazı denemeler yapılmıştır.

3.5.1. Ön Denemeler

Bu bölümde yapılan deneylerle esasen kalkopirit konsantresinden basınç liçi sisteminde etkin yükseltgenler kullanılarak bakırın liçi üzerine etki eden parametrelerin hangi aralıklarda incelenmesi gerektiğini ortaya koymak üzere çalışmalar yapıldı. Yapılan ön denemelerde materyal olarak Küre kalkopirit konsantresi kullanıldı. Daha öncede

değinildiği gibi çalışma, esasen basınç liçi operasyonlarında kullanılan konvansiyonel yükseltgen madde olan oksijenin yerine persülfat tuzları ve hidrojen peroksit gibi yükseltgen maddelerin kullanılabilme imkânlarını ortaya koymaya yöneliktir. Bu nedenle özellikle amonyum persülfatın liç vasıtası olarak kullanımına yönelik deneyler ağırlıklı olarak yürütülmüştür. Bu kapsamda, persülfatların basınç liçi sisteminde bozunma davranışının incelenmesi ve amonyum persülfat kullanılarak yapılan liç deneylerini takiben, diğer persülfat tuzlarının ve hidrojen peroksitin liç reaktifi olarak kullanıldığı n denemeler yapılarak en uygun liç şartlarının belirlenmesinin yanı sıra, en uygun liç reaktifinin de ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu bölümde yürütülen n denemeler aşağıdaki gibidir.

3.5.1.1. Amonyum Persülfatın Bozunma Davranışının İncelenmesi

İlk grup n denemelerde amonyum persülfatın basınç liçi sisteminde bozunma davranışı incelendi. Böylece persülfatlar ile yapılan çalışmalarda hangi sıcaklık ve konsantrasyon şartlarında hangi basınç değerlerine ulaşılabileceği konusunda fikir sahibi olunması da sağlanmıştır.

Amonyum persülfatın bozunmasının zamana bağlılığını incelemek için hazırlanan 200 g/l konsantrasyonundaki APS zelteleri reaktör doluluk kesri 0.50 olacak şekilde 150 ml hacminde alınarak reaktöre dolduruldu. Ağzı kapatılan reaktörün sıcaklığı bilgisayar programı aracılığıyla 100°C'ye ayarlandı. Birkaç dakika içerisinde sıcaklığın ayarlanan değere ulaşmasını takiben reaktördeki zeltelerin 5-120 dk arasında farklı sürelerde ısıtılması sağlandı. Isıtma periyodu sonunda reaktör içeriğinin ısı değiştirici vasıtasıyla hızlı bir şekilde soğutulması temin edilirken, numune alma vanası yardımıyla çözelti örnekleri alınarak çözeltelerde persülfat analizleri yapıldı. Böylece APS'nin zamanla bozunma davranışının değişimi ve APS'nin bozunması için gerekli olan süre yaklaşık olarak ortaya konulmuş oldu.

Bozunma davranışının incelendiği ikinci grup deneylerde aynı yöntem kullanılarak 10–400 g/l arasında APS içeren farklı konsantrasyonlardaki zelteler, 50–200°C arasındaki farklı sıcaklıklarda bir önceki grup deneylerle belirlenen yeterli bir sürede ısıtılarak, reaksiyon kabında oluşan basınç değerleri, transmitter aracılığıyla aktarılan sinyalin kullanılan yazılım yardımıyla bilgisayardan okunmasıyla ve mekanik basınç göstergesindeki değerlerle teyit edilerek kaydedildi. Böylece farklı sıcaklık ve

konsantrasyon şartlarında elde edilecek basınç değerleri hakkında bilgi sahibi olunması sağlanmış oldu.

3.5.1.2. Sülfürik Asit Çözeltileriyle Yapılan Liç Deneyleri

Sülfürik asidin tek başına kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu amacıyla kullanılabilir olup olmadığının araştırılması için bir grup deney yapıldı. Bunun için, 120°C sıcaklıkta sıvı/katı oranı (ml çözelti/g katı) 10, doluluk kesri 0.50, karıştırma hızı 300 devir/dk ve liç süresi 90 dk olarak sabit tutulmak kaydıyla 0.5–7.5 M arasında farklı konsantrasyonlarda sadece H₂SO₄ içeren çözeltilerle liç deneyleri yapıldı.

3.5.1.3. Persülfatlarla Yapılan Liç Deneyleri

Bu bölümde basınç liçi reaktöründe önce amonyum persülfat çözeltileri kullanılarak kalkopiritten bakır ekstraksiyonu üzerine çeşitli parametrelerin etkilerinin incelendiği deneyler gerçekleştirildi. Bunun için öncelikli olarak APS konsantrasyonu ve liç sıcaklığının etkileri birlikte incelendi. Bu grup deneylerde sıvı/katı oranı (ml çözelti/g katı) 10, liç süresi 90 dk, reaktör doluluk kesri 0.50 ve karıştırma hızı 300 devir/dk olacak şekilde sabit tutulurken APS konsantrasyonu 10–400 g/l arasında, liç sıcaklığı ise 50–200°C arasında değiştirilerek deneyler yapıldı.

Sülfürik asit varlığının etkisini incelemek üzere, yukarıda yapılan deneylerden elde edilen en iyi bakır ekstraksiyonunun gözlendiği sıcaklık ve APS konsantrasyonu şartlarında, 0.5–7.5 M arasında değişen konsantrasyonlarda H₂SO₄ içerecek şekilde liç çözeltileriyle deneyler yapıldı. Ayrıca diğer parametrelerin etkilerini incelemek üzere en uygun liç sıcaklığı ve APS konsantrasyonlarında karıştırma hızının etkisi 100–900 devir/dk arasında, liç süresi 15–300 dk arasında ve son olarak APS/kalkopirit oranı sabit kalmak şartıyla sıvı/katı oranı 7.5–40 arasında değiştirilerek deneyler yapıldı.

Potasyum persülfat kullanılarak kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyon özelliklerinin incelendiği deneylerde sıcaklık ve potasyum persülfat konsantrasyonunun etkileri incelendi. Bunun için potasyum persülfatın sınırlı çözünürlüğü nedeniyle 10-100 g/l arasında değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerle 100-175°C sıcaklık aralığında, 0.50 reaktör doluluk kesrinde, 700 devir/dk karıştırma hızında 90 dk süreyle liç deneyleri yapıldı. Sodyum persülfat kullanılarak yapılan liç deneyleri, benzer şartlar altında

yürütülmekle beraber, sodyum persülfatın çözünürlüğünün daha yüksek olması nedeniyle konsantrasyon aralığı 50–500 g/l olarak seçildi.

3.5.1.4. Hidrojen Peroksit ile Yapılan Liç Deneyleri

Yüksek basınç reaktöründe yapılan ön denemeler kapsamında, hidrojen peroksit ile asit varlığında ve asitsiz liç deneyleri yapıldı. Hidrojen peroksidin sülfürik asit varlığında hızlı bozunmasından dolayı meydana gelen ani basınç yükselmeleri nedeniyle, asit varlığında yapılan deneyler düşük reaktör doluluk kesirlerinde gerçekleştirildi. Ayrıca H_2O_2 - H_2SO_4 karışımlarının kalkopirit konsantrasyonu ile teması neticesinde ani olarak cereyan eden ekzotermik reaksiyonlar sebebiyle düşük reaktör doluluk kesirlerinde deneyler yapıldı. Bu grup deneylerde 50 ml hacminde (Reaktör doluluk kesri yaklaşık 0.17) 0.1–2.0 M arasında H_2SO_4 ve 2.0 M H_2O_2 içeren çözeltilerle sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde hazırlanan karışımlarla 100°C sıcaklıkta, 300 devir/dk karıştırma hızında 90 dk süreyle liç deneyleri gerçekleştirildi.

Ayrıca bir grup deneyde, sadece hidrojen peroksit kullanılarak, 0.50 reaktör doluluk kesrinde, sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde, hidrojen peroksit konsantrasyonu 0.1–5.0 M arasında değiştirilerek ve liç sıcaklığı 100–200°C arasında değiştirilerek 90 dk süreyle liç deneyleri yapıldı.

3.5.1.5. Oksijen Kullanılarak Yapılan Liç Deneyleri

Oksijen gazı kullanılarak basınç liçi reaktöründe kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu amacı ile yapılan ön denemelerde ancak sınırlı sayıda deney yapmak mümkün olabilmektedir. Zira gaz haldeki oksijenin önemli aşındırıcı etkiler yapması ve sistemi zarara uğratması söz konusudur. Bu nedenle oksijen kısmi basıncı 5 atm, sıvı/katı oranı 10, reaktör doluluk kesri 0.50, sülfürik asit konsantrasyonu 2.0 M, liç süresi 60 dk olarak sabit tutulmak üzere 50, 100 ve 150°C sıcaklıklarda liç deneyleri yapıldı.

3.5.2. Optimizasyon Amaçlı Dizayn Deneyleri

Basınçlı liç reaktöründe çeşitli yükseltgenler kullanılarak kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu daha önceki bölümlerde yapılan ön denemelerle incelenerek özellikle etkin parametrelerin hangi aralıklarda önemli olduğu belirlenmişti. Yapılan bu çalışmalarda etkinliği araştırılan parametrelerin eş zamanlı değiştirilmesi oldukça güçtür. Esasen incelenecek parametrelerin etkin aralığının oldukça geniş olması ve yüksek basınç reaktörünün kesikli çalıştırılması pek çok noktanın gözden kaçmasına neden olmaktadır. Ancak yapılan ön denemelerle elde edilen veriler, etkin parametrelerin hangi aralıkta incelenmesi gerektiği hususunda önemli fikirler vermiştir. Bu çalışmada Response Surface Methodology (RSM-Cevap Yüzey Yöntemi) kullanılarak kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerine etkin parametrelerin eş zamanlı olarak değiştirilerek incelenmesi sağlandı. Bu dizayn metoduna ilişkin detaylı bilgi Ek 2’de verilmiştir. RSM yöntemleri arasında pek çok model söz konusu olmakla birlikte amonyum persülfat ile yapılan liç deneylerinde CCD (Central Composite Design-Merkez Kompozit Dizaynı) modeli kullanıldı. Bu model, tercih edilen tüm versiyon basamağı ile seçilen faktör sayısına da bağlı olarak diğer modellere göre daha fazla sayıda deney yapılmasını gerektirmektedir. Şekil 3.3’den de görüldüğü gibi incelenen parametre aralıklarının dışında da deney yapılmasını sağlayan bir yöntem olması açısından, bu yöntemle çalışılması uygun görüldü. Şekilden de görüleceği üzere CCD modelinde, incelenen parametre için ağırlıklı bir ortalama değer belirlenmekte ve bunun etrafında diğer değerlerin de incelenmesine imkan sağlayan bir dizayn yöntemidir. Yöntemin kullanılabilmesi için State-Ease (Version 6.0.10) bilgisayar programından faydalanıldı.

Bu dizayn yöntemi kullanılarak amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve oksijen kullanılarak kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu üzerine çeşitli parametrelerin etkilerinin incelenmesi için deney dizaynları gerçekleştirilmiştir.

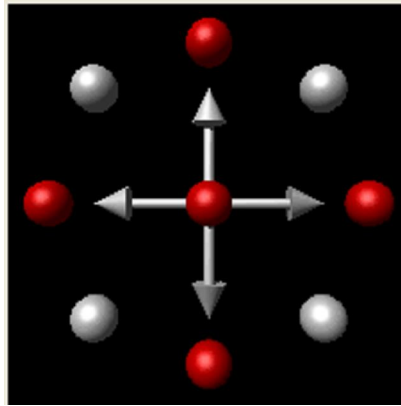
3.5.2.1. Amonyum Persülfat Liçi İçin Dizayn Deneyleri

APS ile yapılan liç deneylerinde RSM yöntemleri kullanılarak yapılan deneyleri iki bölümde incelemek mümkündür. İlk etapta yapılan deneylerde etkinliği incelenen parametrelerin tamamı bağımsız değişken olarak tanımlandı ve CCD ile altı faktörlü tüm

(full) fraksiyon modeli seçilerek 10 tanesi merkez noktada olmak üzere farklı şartlarda toplam 86 adet deney tasarımı yapıldı. Bu deneylerin tasarlanmasında etkinliği araştırılan parametreler APS konsantrasyonu, karıştırma hızı, liç sıcaklığı, sıvı/katı oranı, reaktör doluluk kesri ve liç süresidir. Altı faktörlü liç deneylerinden elde edilen veriler ışığında bazı parametreler sabit tutularak yapılan ikinci etap deneyler üç faktörlü CCD modeli kullanılarak gerçekleştirildi. Amonyum persülfat konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve reaktör doluluk kesri gibi parametrelerin bağımsız değişken olarak tanımlandığı çalışmada karıştırma hızı 500 devir/dk, liç süresi 180 dk ve sıvı/katı oranı 11 olacak şekilde sabit tutuldu. Her iki çalışmada elde edilen sonuçlar RSM bünyesinde işletildi ve sonuçların istatistiksel değerlendirmesi yapıldı. Altı ve üç faktörlü RSM deneylerinin model uyumları karşılaştırıldı ve sonuçlar üç boyutlu-kontör grafiklerle ortaya konuldu.

Uygun şartlarda hazırlanan çözeltiler reaktöre beslendi ve istenilen sıcaklığa kadar ısıtma işlemi yapıldı. Liç işleminin gerçekleştirileceği sıcaklığa ulaşıldığında pervane çalıştırıldı ve ön görülen sürede deneyler yürütüldü. Daha sonra reaktör soğutularak çözelti alındı ve mavi bant süzgeç kâğıdından süzülerek elde edilen çözeltiler metal analizi için kapaklı numune kaplarında muhafaza edildi.

RSM tarafından belirlenen deney şartlarında elde edilen çözeltiler analiz edilerek çözeltiliye geçen bakır ve demir miktarı hesaplandı. Kalkopirit konsantresinde bulunan metallerin miktarı göz önüne alınarak çözeltiliye geçen metal miktarı bulundu. Çözeltiliye geçen metal yüzdeleri, kullanılan RSM programına veri olarak girilerek liç çalışmasının modellenmesi yapıldı.



Şekil 3.3. Merkez kompozit modelinde incelenen bir parametrenin şematik gösterimi

Model oluşturulurken maksimum bakır ve minimum demirin çözeltiliye geçtiği deney şartları temel alındı. Ayrıca bu deney şartlarında Ergani kalkopirit konsantresi ile deneyler yapılarak farklı bölgelere ait kalkopirit konsantresinin liç şartlarındaki davranışı incelendi.

3.5.2.2.Hidrojen Peroksit Liçi İçin Dizayn Deneyleri

Hidrojen peroksit ve sülfürik asidin birlikte kullanıldığı deneylerde çeşitli parametrelerin etkisi RSM yöntemleri kullanılarak incelendi. Stat-Ease 6.0.10 sürümünün kullanıldığı RSM deneylerinde Central Composite Small Type Version modeli kullanıldı. 6 farklı parametrenin metallerin ekstraksiyonuna olan etkisinin eş zamanlı incelendiği deneylerde çözeltili hacmi 50 ml’de sabit tutuldu. İncelenen parametreler; sülfürik asit konsantrasyonu, hidrojen peroksit konsantrasyonu, liç süresi, kalkopirit konsantresi miktarı, karıştırma hızı ve liç sıcaklığıdır. Daha önce yüksek basınç reaktöründe konvansiyonel liç yöntemleri kullanılarak yapılan peroksit deneylerinde, 50 ml’nin üzerinde hazırlanan peroksitli çözeltilerin kalkopirit konsantresi ile verdiği ekzotermik reaksiyonlar sonucunda yüksek sıcaklık ve basınç problemleri oluşturduğu gözlemlendi. Bu nedenlerden dolayı, RSM deneylerinin tamamında çözeltili hacmi 50 ml’de sabit tutuldu. Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonuna sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi 0.1–2.5 M ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi de 1–3 M aralığında incelendi. Liç süresi 20–120 dk, liç sıcaklığı 60–150°C aralığında incelenirken karıştırma hızı 50–700 rpm ve reaktöre konulan çözeltili hacmi sabit olmak kaydıyla kalkopirit konsantresi miktarı 0.1–5.0 g aralığında incelendi.

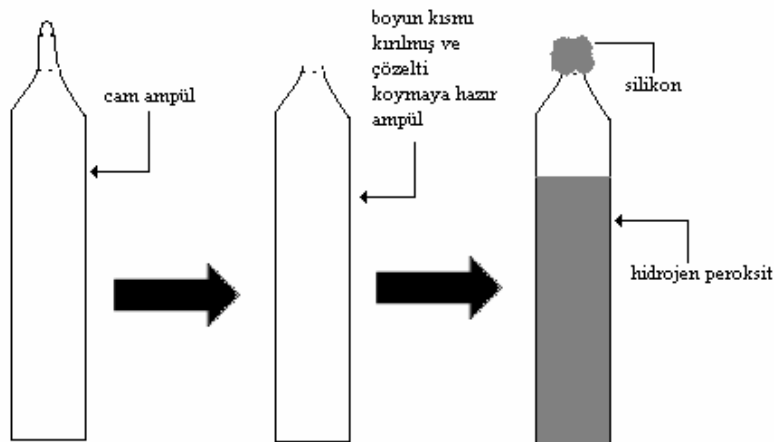
Yukarıda bahsi geçen parametrelere ait veriler RSM programında bağımsız değişken olarak tanımlandı. Merkez kompozit modeli seçildikten sonra etkin parametrelerin inceleneceği farklı şartlarda deney tasarımı yapıldı. Gerekli kalkopirit konsantresi hassas terazide tartıldı ve reaktöre konuldu. Deney şartlarını içeren tablodan her bir deney için gerekli H₂SO₄ miktarı hesaplandı ve derişik sülfürik asit çözeltilisinden uygun miktarlarda seyreltilerek balon jodede son hacme destile su ile tamamlanmak suretiyle hazırlandı. Hidrojen peroksitin çok hızlı bozunması ve bundan dolayı liç sıcaklığının incelenmesinde karşılaşılan zorluklardan dolayı, deneylerde peroksit ilavesi şekil 3.4’de görüldüğü gibi bir cam ampul vasıtasıyla gerçekleştirildi. Derişik peroksit çözeltilisinden gerekli olan miktar pipet yardımıyla alındı ve daha önceden boyun kısmı kırılmış cam ampullere konuldu.

Cam ampullerin boyun kısmı silikonla hava almayacak şekilde kapatıldı ve silikonun kuruması için oda sıcaklığında 2 saat bekletildi. Daha sonra bu ampul reaktör içerisinde karıştırıcı pervanenin kanatları arasına yerleştirildi ve reaktör kapatıldı. Ön görülen sıcaklığa ulaşmak için yapılan ısıtma işlemi sonunda, istenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra pervane çalıştırıldı ve cam ampulün kırılması sağlanarak hidrojen peroksitin karışıma ilavesi sağlandı. Bu yöntemle yapılan deneylerde aynı zamanda istenilen sıcaklığa gelmeden liç reaksiyonunun başlamasına engel olması açısından oldukça fayda sağladığı belirlendi. Liç süresi boyunca sıcaklık kontrolü yapılarak reaktör içi sıcaklığın set değerinden $\pm 3^{\circ}\text{C}$ aralığında kalması sağlandı. Liç süresi sonunda soğutulan reaktör açıldı ve çözelti mavi bant süzgeç kâğıdında süzüldü. Elde edilen çözeltiler analize kadar muhafaza edildi.

RSM yönteminin ön gördüğü şartlarda yapılan deneylerin sonuçları girildi ve maksimum bakır-minimum demirin çözeltiye geçtiği şartlarda model denklemi oluşturuldu. Yapılan tüm deneylerde elde edilen en iyi ekstraksiyon veriminin sağlandığı şartlarda Ergani kalkopirit konsantrasi ile de deneyler yapıldı.

3.5.2.3. Oksijen Liçi İçin Dizayn Deneyleri

Oksijen gazı ile yapılan liç deneylerinde sülfürik asit ile hazırlanmış liç çözeltisine reaktör sistemine dışarıdan spektrofotometrik saflıkta oksijen gazı gönderilmesi sureti ile RSM yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.4. Hidrojen peroksitin liç çözeltisine ilave edilmesinde kullanılan cam ampul ve hazırlanma şekli.

Oksijen kısmi basıncı, liç sıcaklığı ve sülfürik asit konsantrasyonu gibi parametrelerin bağımsız değişken olarak tanımlandığı çalışmada CCD modeli kullanılarak 5 tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 20 adet deney tasarımı yapıldı. Belirlenen konsantrasyonlarda hazırlanan sülfürik asit çözeltisi, hesaplı miktarda hassas terazide tartılmış kalkopirit konsantresi ile birlikte reaktör kabına konuldu ve reaktör kabının sızdırmazlığı sağlandı. İstenilen liç sıcaklığına ulaşıldığında gaz besleme vanası açılarak reaktör kabı içerisine istenilen oksijen kısmi basıncına eş değer miktarda gaz gönderildi ve gaz besleme vanası kapatıldı. Liç işlemi boyunca sıcaklık değişiminin $\pm 3^{\circ}\text{C}$ aralığında kalması sağlandı. Liç süresi sonunda gaz tahliye vanası açılarak reaktör iç basıncı, atmosfer basıncına eşit oluncaya kadar gazın tahliyesi yapıldı. Daha sonra reaktör içerisindeki karışım mavi bant süzgeç kâğıdından süzülerek metal analizlerini yapmak üzere ağzı kapaklı plastik kaplara alındı. Üç faktörlü CCD modeli kullanılarak yapılan çalışmada karıştırma hızı 500 dev/dk, sıvı/katı oranı 10 ve liç süresi 60 dk da sabit kalmak şartıyla oksijen kısmi basıncının etkisi 1.96–9.04 atm, H_2SO_4 konsantrasyonunun etkisi 0.59–3.41 M ve liç sıcaklığının etkisi 29.29–170.71 $^{\circ}\text{C}$ aralığında incelendi. Deneylerden elde edilen sonuçlar maksimum bakır ve minimum demirin çözeltiye geçtiği şartlar temel alınarak optimize edildi.

3.5.3. Ekstraksiyon Verimini Arttırmaya Yönelik Çalışmalar

3.5.3.1. Mekanik Aktifleştirme Çalışmaları

Kalkopirit konsantrelerinden metallerin ekstraksiyon veriminin artırılması için bir seri mekanik aktifleştirme çalışması yapıldı. Mekanik aktifleştirme çalışması, orijinal Küre ve Ergani kalkopirit konsantrelerinin özel bir öğütme sistemi kullanılarak konsantrelerin partikül boyut dağılımının değiştirilmesinden ibarettir. Mekanik Öğütme işlemi için Etikrom Laboratuvarları'nda bulunan HO-1000 model vibrasyonlu-halkalı öğütücü değirmen kullanıldı. Değirmene Küre kalkopirit konsantresinden her defasında 30 g konularak 1–7 dk arasında ve Ergani kalkopirit konsantresinden aynı miktarda konularak 1–7 dk arasında değişen sürelerde öğütme işlemi gerçekleştirildi. Mekanik olarak aktive edilen örnekler tekrar 1 gece 80 $^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde kurutuldu. Kurutulan örnekler deneylerde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edildi.

Hazırlanmış olan bu örneklerle APS için yapılan RSM çalışmasından elde edilen optimum şartlarda liç deneyleri yapılarak, mekanik aktifleştirmenin bakır ekstraksiyonu üzerine olumlu etkilerinin olup olmadığı ortaya konuldu.

3.5.3.2. Amonyum Persülfat-Amonyak Liçi Deneyleri

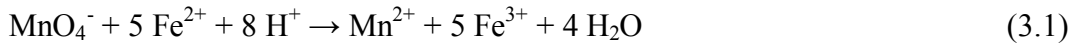
Bu çalışmada kalkopirit konsantresi, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NH}_3$ karışımından oluşan çözeltiler ile yüksek basınç reaktöründe liç işlemine tabi tutuldu. Daha önce amonyum persülfat ile yapılan RSM çalışmalarında en yüksek bakır ekstraksiyonunun elde edildiği APS konsantrasyonuna da çözeltilere çeşitli miktarlarda amonyak ilave edilerek çözeltilere geçen demirin sınırlı miktarda tutulması amaçlandı. Bunun için ilk önce gerekli APS konsantrasyonuna denk gelecek miktarda persülfat, tuzundan tartıldı ve 100 ml'lik balon jöjelere konuldu. Üzerine hacimce % 2.5–22.5 arasında amonyak konsantrasyonları oluşturacak şekilde değişen miktarlarda amonyak ilave edildi ve reaktör kabına konuldu. Amonyak miktarı ve liç sıcaklığının, metal ekstraksiyonu üzerine etkisinin incelendiği çalışmanın bu bölümünde reaktöre beslenen karışım çözeltisi farklı liç sıcaklıklarında (30–125 °C) liç işlemine tabi tutuldu.

3.6. Çözeltilerin Analizi

Kalkopirit konsantre örneklerinin çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen çözeltilerin ve deneysel çalışmalarda elde edilen liç çözeltilerinin metalik bileşenler yönünden analizleri bir ICP-OES (Perkin-Elmer, Optima 2000DV) sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bunun için öncelikle 10000 mg/l konsantrasyonundaki stok standart çözeltilerinden (Custom-Grade Standard CGFE10-5) kademeli seyreltmelerle ve girişimi azaltıcı ortam benzetmeleri yapılarak karışık metal standartları hazırlandı. Bunun için, mikrodalga çözünürleştirilmesi sonunda elde edilen çözeltilerin analizinde kullanılan standartlara analiz sırasındaki konsantrasyonlara eşdeğer oranlarda HCl, HNO₃ ve HF, kalkopirit konsantresinin ekstraksiyon deneyleri sonunda elde edilen çözeltilerine ise kullanılan liç reaktifleri olan amonyum, potasyum ve sodyum persülfat ile hidrojen peroksit standartlara da eşdeğer oranlarda ilave edildi. Kalkopirit örneklerinin ve liç çözeltilerinin analizlerinde ICP-OES sistemine bağlı bilgisayar ve kullanılan bir yazılım (WinLab32) aracılığıyla

analiz metotları oluşturuldu. Benzer örneklerin analizlerinde aynı metot kullanıldı. Gerektiği durumlarda standartların lineer olduğu aralığa düşecek şekilde analiz edilen örnekler destile su kullanılarak seyreltildi. Yapılan seyreltme miktarlarının da bilgisayara girilmesi sonucu, kullanılan yazılım aracılığıyla analizlenen örneklere ait konsantrasyon değerleri veya katı örnekler için ağırlık bazında metal içerikleri otomatik olarak hesaplandı. Liç işlemi neticesinde elde edilen çözeltilerin konsantrasyonları ve hacimleri dikkate alınarak, çözeltilere geçen her bir metalin miktarı hesaplandıktan sonra liç işleminde kullanılan örneğin ağırlıkça bileşimi ve miktarı da göz önüne alınarak metal ekstraksiyon verimleri hesaplandı ve % olarak ifade edildi.

Persülfatların bozunma davranışının incelendiği deneylerde, çözeltilerde persülfat tayinleri için uygun yöntemin amonyum demir sülfat varlığında KMnO_4 ile yapılan titrasyon metodu olduğu belirlendi. Bunun için 9.8 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alınıp 200 ml 0.5 M H_2SO_4 'de çözüldü ve son hacim 250 ml'ye distile su ile tamamlandı. Bu çözeltilerden 25 ml alınarak belirli miktarda sülfürik asit ilave edildi ve standart KMnO_4 çözeltisi ile ayarlandı. Daha sonra persülfat analizi yapılacak 50 ml çözeltilere, sırasıyla 50 ml ayarlanmış amonyum demir sülfat çözeltisi, 10 ml 2.5 M H_2SO_4 ve 5 ml derişik H_3PO_4 ilave edilerek 5 dk bekletildi. Elde edilen çözelti bir büret yardımıyla 0.02 M KMnO_4 ile renk dönüşümüne kadar titre edildi. Aynı işlem persülfat içermeyen bir blank çözeltilisine de uygulandı. İki çözeltinin titrasyonu sonucu harcanan KMnO_4 hacimleri arasındaki fark, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tarafından oksitlenen Fe^{2+} miktarına karşılık gelen permanganat miktarıdır. Aşağıdaki reaksiyonlardan yola çıkılarak geri hesap ile persülfat konsantrasyonu hesaplandı (Jeffery vd, 1989)



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kalkopirit Konsantrelerinin Karakterizasyonu

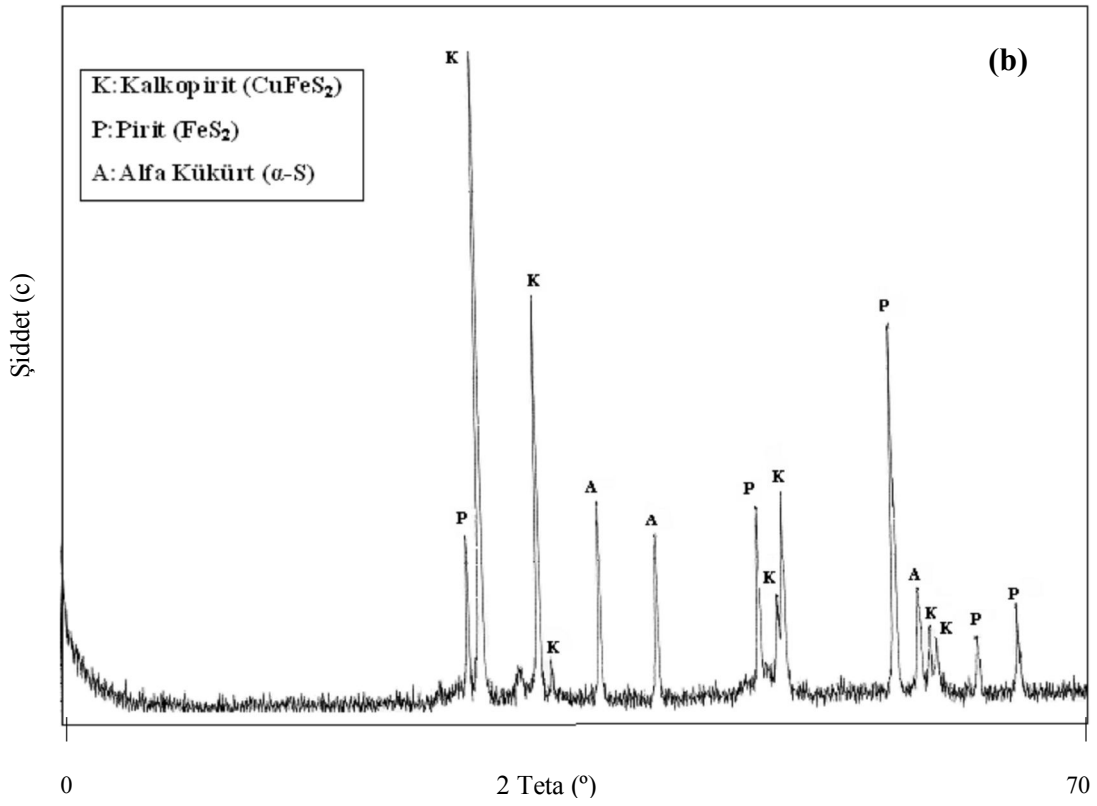
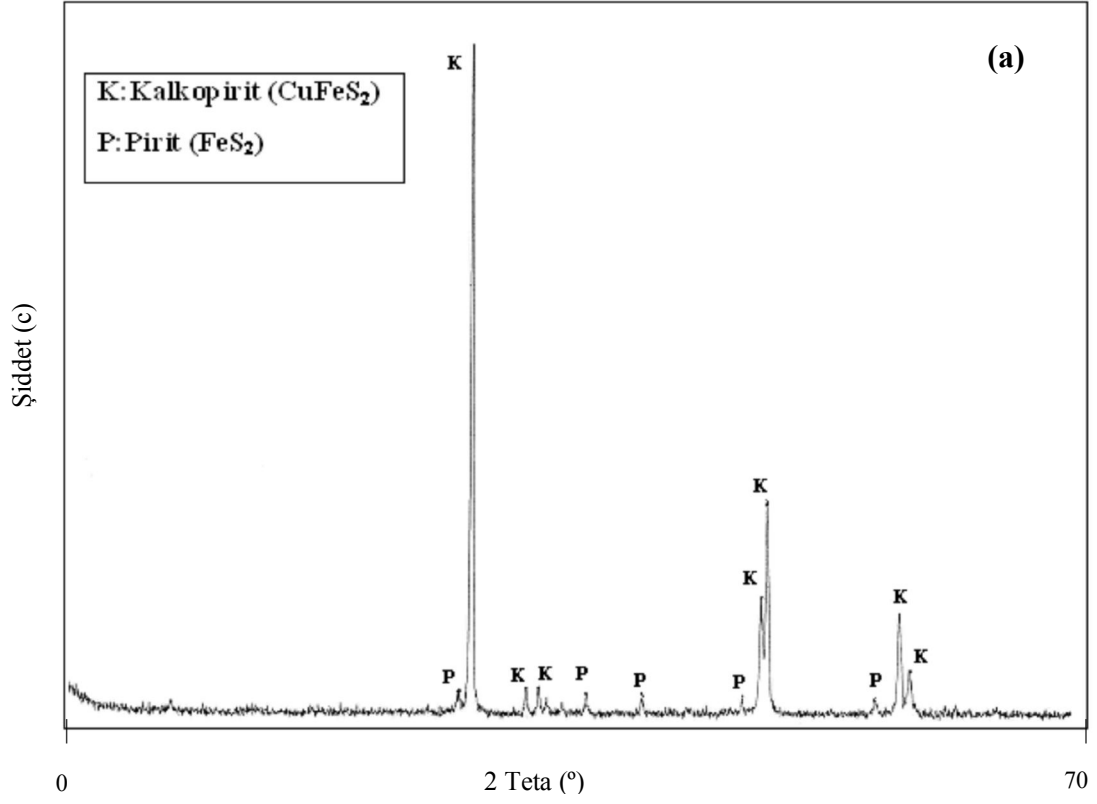
Bu çalışmada, geleneksel bakır üretim proseslerine alternatif olmak üzere hidrometalurjik yöntemler kullanılarak, farklı bölgelerden temin edilen kalkopirit konsantresinden bakırın çeşitli yükseltgenler varlığında basınçlı bir sistemde liçi incelenmiştir. Bunun için ilk önce kalkopirit konsantrelerinin kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu yapılmış ve bazı fizikokimyasal özellikleri ortaya konulmuştur. Çalışmaya konu edilen kalkopirit konsantrelerinin yapılan kimyasal analizleri sonucu belirlenen bileşimi Tablo 4.1’de görülmektedir. Ayrıca kalkopirit konsantrelerinin yapılan X-Işını difraksiyon analizleri sonucu elde edilen difraktogram ve gözlenen mineral fazları Şekil 4.1’de görülmektedir.

Kimyasal analiz sonuçlarına göre Ergani’den temin edilen kalkopirit konsantresinin bakır içeriği Küre kalkopirit konsantresine göre bir miktar fazla olduğu görülmektedir. Diğer taraftan konsantrelerin demir içeriğinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. Kalkopirit konsantrelerinin kimyasal analizi

Bileşen	Ağırlıkça Bileşim	
	Küre	Ergani
Al	% 0.25	% 0.30
Co	976 mg/kg	947 mg/kg
Cu	% 22.02	% 28.31
Fe	% 28.85	% 28.52
K	% 1.24	% 0.52
Mn	% 0.44	% 0.11
Ni	90 mg/kg	490 mg/kg
Pb	% 1.44	% 0.37
S	% 28.01	% 29.36
Si	% 1.25	% 1.12
Zn	5548 mg/kg	802 mg/kg
K.K.*	% 24.88	% 13.36

*Kızdırma Kaybı, 80-900°C



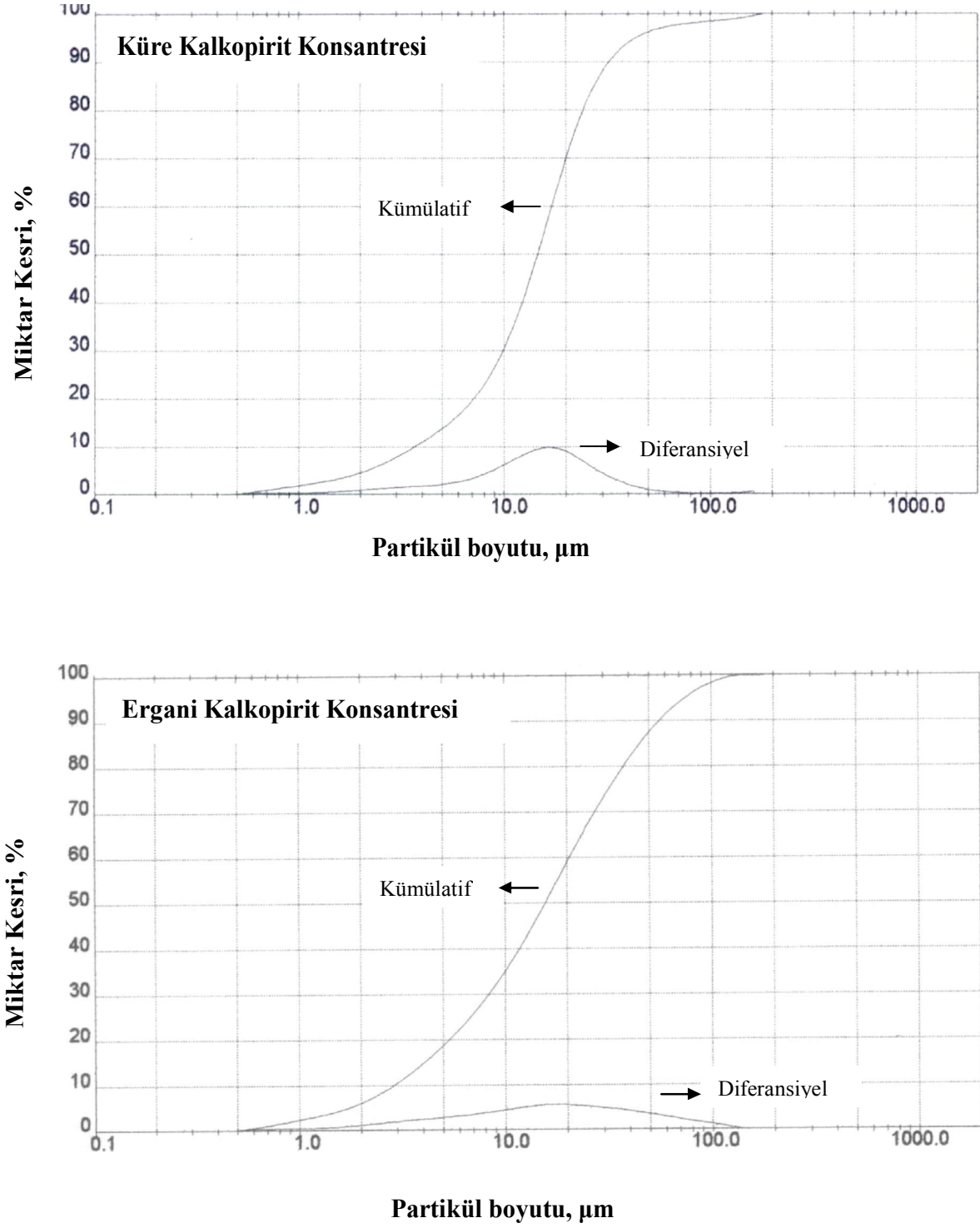
Şekil 4.1. Kalkopirit konsantrelerinin X-Işını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları, (a): Ergani kalkopirit konsantresi, (b): Küre kalkopirit konsantresi.

Kimyasal analizlerden, konsantrelerin kükürt içeriğinin aynı olduğu görülmektedir. Ancak yapılan mineralojik analizde Küre kalkopirit konsantresinde α -S formunda elementel kükürt içerdiğini göstermektedir. Bu durum, her iki kalkopirit konsantresinde mevcut olan kükürt miktarının aynı, ancak mevcut kükürdün kısmen farklı mineralojik fazlarda olduğunu akla getirmektedir. Diğer taraftan elde edilen XRD sonuçlarına göre kalkopirit konsantrelerinin her ikisinde kalkopiritin (CuFeS_2) yanı sıra bir miktar piritinde (FeS_2) olduğunu göstermektedir. Kimyasal analiz sonuçları da bu durumu desteklemektedir. Zira sadece kalkopritten ibaret bir konsantrede teorik Cu/Fe oranının 1.1 civarında olması gerekirken, söz konusu konsantreler de bu oran Küre kalkopirit konsantresi için 0.76 ve Ergani konsantresi için 0.99 civarındadır. Bu durum konsantredeki demirin kısmen pirit gibi başka bir mineral yapısında olması gerektiğini desteklemektedir.

Kalkopirit konsantrelerinin fizikokimyasal açıdan karakterizasyonu için partikül boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirildi. Kalkopirit konsantrelerinin partikül boyut dağılımları Şekil 4.2’de, elde edilen özet sonuçlar ise yüzey alanı ölçüm sonuçları ile birlikte Tablo 4.2’de görülmektedir. Yapılan ölçümler, Küre kalkopirit konsantresinin ortalama partikül boyutunun 14,56 μm ve Ergani kalkopirit konsantresinin ise 15,65 μm olduğunu göstermektedir. Tablodan da görüldüğü üzere Küre kalkopirit konsantresi örneklerinin % 90’ı 32,27 μm ’den küçük iken, Ergani konsantresi için bu büyüklük 56,03 μm olarak tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında Küre kalkopirit konsantresinin partikül boyutunun Ergani kalkopirit konsantresine oranla daha küçük olduğu söylenebilir. Yapılan yüzey alanı ölçümleri de bu durumu destekler mahiyettedir. Tablodan görüldüğü üzere Küre kalkopirit konsantresinin yüzey alanı değeri Ergani konsantresinden daha yüksektir. Partikül boyutları ve yüzey alanları arasındaki bu farklılık, madenden çıkarılan kalkopirit cevherlerinin flotasyon işlemi öncesinde tabii tutulduğu boyut küçültme işlemiyle yakından alakalıdır. Nitekim aynı kristal ve mineralojik yapıya sahip kalkopiritin partikül boyutunda görülen azalmanın ancak daha uzun bir öğütme periyodu neticesinde olduğu düşünülebilir. Partikül boyutunun metallerin ekstraksiyonu üzerinde önemli bir rol oynadığı ve küçük partiküllerle yapılan liç işleminin daha verimli olduğu bilindiğinden, Küre konsantresinin bu yönüyle daha avantajlı olduğu söylenebilir.

Bakır içeriği yönünden farklı olmakla birlikte benzer kimyasal ve fizikokimyasal özelliklere sahip olan kalkopirit konsantrelerinden basınç liçi sisteminde çeşitli yükseltgenler kullanılarak bakırın ekstraksiyonunun incelendiği bu çalışmada, sistematik deneyler Küre konsantresi ile yürütülmüş olup, elde edilen optimum şartlar Ergani

konsantresine de uygulanmıştır. Bunun temel nedeni, Ergani konsantresinin elde edildiği tesisin üretimine son vermiş olmasıdır.



Şekil 4.2. Küre ve Ergani kalkopirit konsantresi orijinal örneklerinin partikül boyut dağılımı

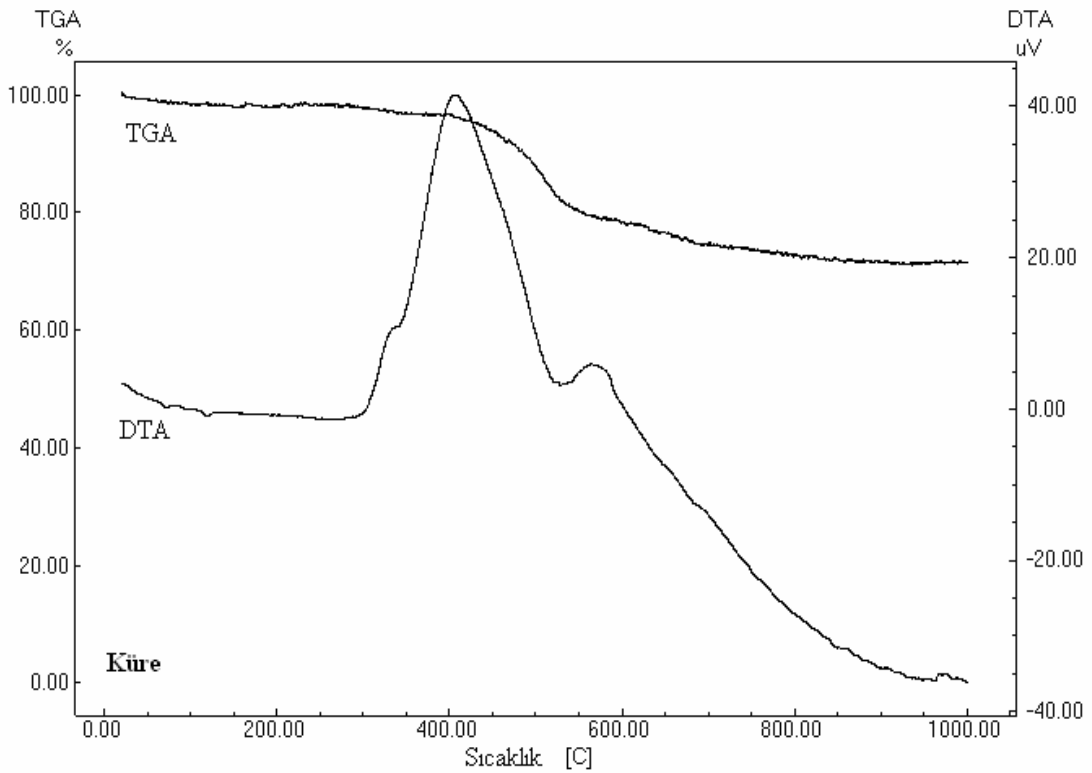
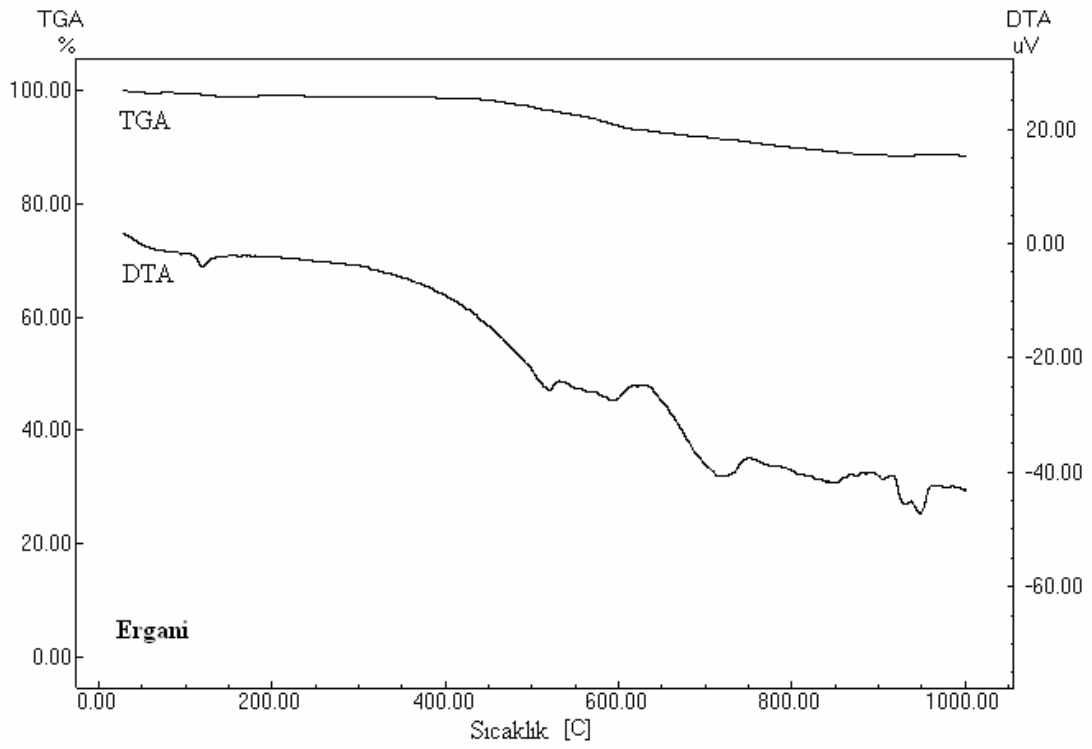
Tablo 4.2. Kalkopirit konsantresi örneklerinin tane boyut dağılımı ve yüzey alanı analiz sonuçlarının özeti

Kalkopirit konsantresi	d(0,10) (µm)	d(0,50) (µm)	d(0,90) (µm)	BET Yüzey Alanı (m²/g)
Küre	3.68	14.56	32.27	0.637
Ergani	2.90	15.65	56.03	0.532

Küre ve Ergani kalkopirit konsantrelerinin yapılan termal analiz sonuçları Şekil 4.3’de görülmektedir. Elde edilen termal analiz sonuçlarına göre, kızdırma kaybı sonuçları Küre ve Ergani kalkopirit konsantresi için beklenen değere yakın olduğu görülmektedir. DTA-TG analizlerinde 900°C civarında Ergani kalkopirit konsantresi için gözlenen ağırlık kaybı, % 12 civarında olmuştur. Bu sıcaklıkta gözlenen kızdırma kaybı değeri ile neredeyse aynı olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan sıcaklığa bağlı olarak gözlenen ağırlık değişim trendi, faydalı bilgiler verebilir.

Küre kalkopirit konsantresinin DTA grafiğinde 300-400°C aralığında meydana gelen ekzotermik reaksiyonlardan kaynaklanan pikler görülmektedir (Kılıç vd, 1997). Bunun muhtemel nedeni ise Küre kalkopirit konsantresinde bulunan α -S’nin hava oksijenini daha kolay absorblamasıdır. Bu aralıkta, kalkopiritin Cu₂S, FeS ve S oluşturmak üzere parçalanmasının yanında bazı metal sülfatların ve kükürt oksitlerin oluşumu mümkündür (Prasad ve Pandey, 1998). Meydana gelen değişimler, bu olayların bir kombinasyonu sonucudur. Daha yüksek sıcaklıklarda her iki konsantrede gözlenen ağırlık azalmaları ise oluşan sülfatların oksitler ve metal ferritlere dönüşmesi sırasındaki reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır.

Ayrıca diferansiyel ısı akışı eğrisinden yaklaşık 500°C’den sonra, ısı akışının kayda değer oranda düştüğü görülmektedir. Bu olayın muhtemel sebebi, oluşan demir (III) sülfatın bozunmasıdır. Çeşitli çalışmalarda demir (III) sülfatın bozunmasının 500°C’de başladığı belirtilmektedir (Weast, 1978; Siriwardane vd., 1999; Olszak-Humienik ve Mojesko, 2000).

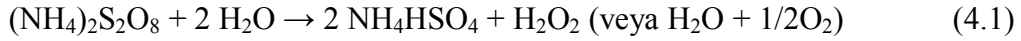


Şekil 4.3. Küre ve Ergani kalkopirit konsantrelerinin DTA-TG analizi sonuçları.

4.2. Ön Denemeler

4.2.1. Amonyum Persülfatın Bozunma Davranışı

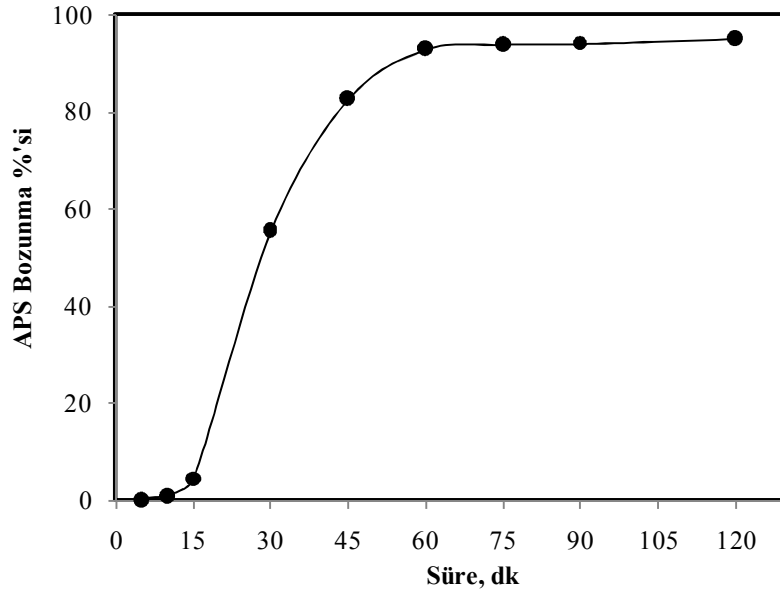
Amonyum persülfat içeren çözeltilerin basınç liçi reaktöründe bozunma özelliklerini ortaya koymak üzere öncelikli olarak 200 g/l konsantrasyonundaki çözeltilerle 100°C sıcaklıkta süreye bağlı olarak deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi bu şartlarda APS’nin % 90’dan fazla bir kesrinin 60 dk’lık bir süre içerisinde bozunması söz konusudur. Artan süre ile bozunan APS kesrinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu durum muhtemelen reaktördeki gaz ve sıvı faz arasında bir dengenin oluşmasıyla ilgilidir. APS’nin sulu çözeltide bozunması için aşağıdaki reaksiyon denklemi yazılabilir:



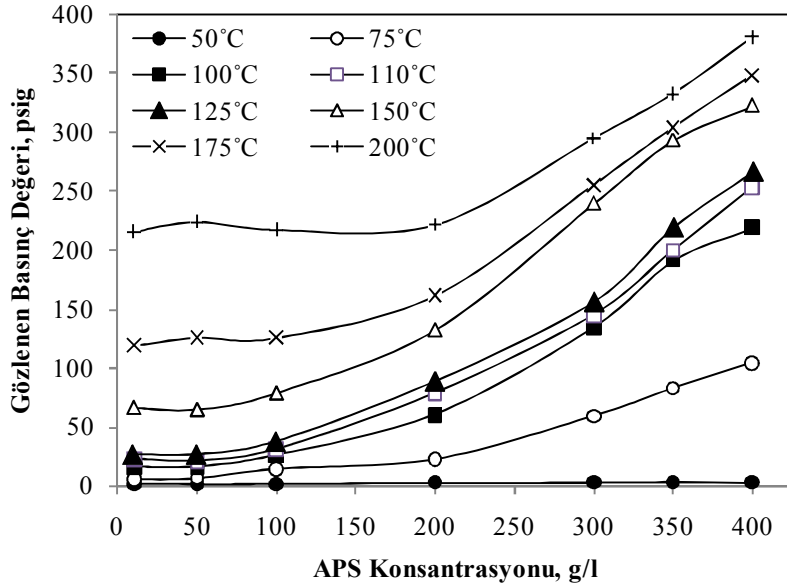
Bilindiği üzere APS’nin bozunma hızını arttıran en önemli iki parametre sıcaklık ve başta asitler olmak üzere çözülmüş diğer maddelerdir. Ayrıca katı yüzeylerin varlığının da bozunma hızını arttıran bir unsur olduğu ve bu durumun özellikle liç işlemi gibi katı-sıvı ara yüzeyinde yürüyen operasyonlar açısından önemli olduğu bilinmelidir.

4.1 eşitliğinden anlaşılacağı üzere APS’nin bozunması sonucu oluşan doğum halindeki oksijen, işlemin kapalı bir kapta yürütülmesi durumunda kap basıncının yükselmesine neden olacaktır. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda ve farklı APS konsantrasyonlarında basınç liçi sisteminde oluşabilecek basınç değerleri belirlemek amacıyla bir dizi deney yapılmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.5’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi basınç değerleri 10–400 g/l arasında değişen konsantrasyonlara sahip APS çözeltilerinin, 50–200°C arasındaki farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemine tabi tutulması sonucu elde edilmiştir.

Burada unutulmaması gereken önemli bir husus, oluşan basınç değerlerinin sadece persülfatın bozunması sonucu açığa çıkan oksijenden kaynaklanmadığı, söz konusu sıcaklıklarda suyun buhar basıncının da elde edilen basınç değerlerine katkıda bulunduğudır. Özellikle suyun kaynama sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda oluşan basınç değerleri içerisinde suyun buhar basıncının kesri oldukça yüksektir.



Şekil 4.4. Amonyum persülfatın basınç liçi reaktöründe bozunma davranışı (APS kons: 200 g/l; Sıcaklık: 100°C; Reaktör doluluk kesri: 0.50)



Şekil 4.5. Basınç liçi reaktöründe farklı APS konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda gözlenen basınç değerleri (Reaktör doluluk kesri: 0.50; Süre: 90 dk)

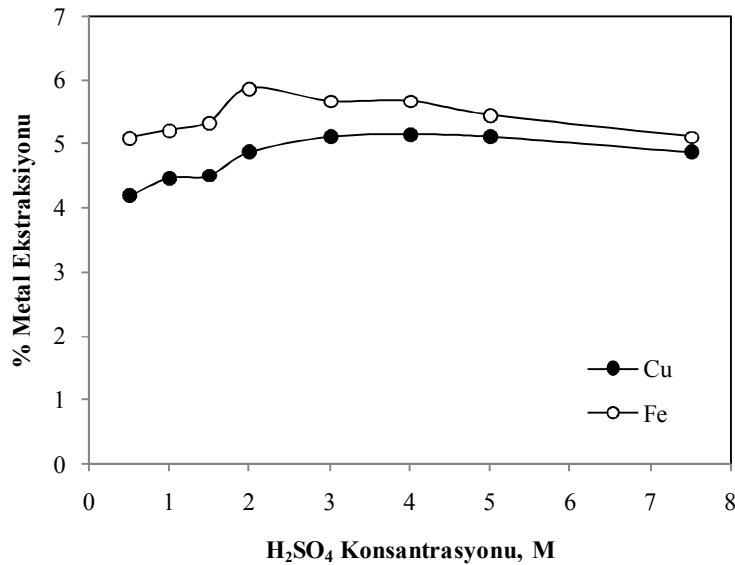
Örneğin en yüksek APS konsantrasyonu olan 400 g/l için 200°C'de elde edilen basınç değeri 380 Psig civarında iken, bu şartlarda suyun buhar basıncının bazı araştırmacılar tarafından 211 Psig olarak tespit edildiği belirtilmektedir (Keenen ve Keyes, 1959).

4.2.2. Sülfürik Asit Liçi Deneyleri

Küre kalkopirit konsantresi bünyesindeki bakırın basınç liçi reaktöründe sülfürik asit çözeltisiyle liç edilebilirliğini incelemek üzere yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.6'da görülmektedir. Görüldüğü üzere farklı konsantrasyonlarda sülfürik asit çözeltileriyle yapılan liç işlemi sonucunda ekstrakte edilebilen bakır miktarları oldukça sınırlı seviyelerdedir. Aslında bu beklenen bir durum olup, kalkopirit bünyesindeki bakırın +2 oksidasyon basamağına sahip olmasına karşın sülfür kükürdü ile sıkı bağlarla bağlı olması nedeniyle, sülfür kükürdünün oksidasyonu mümkün olmadığı müddetçe bakırın serbestleşemeyeceğini göstermesi bakımından önemlidir. Burada üzerinde durulması gereken diğer bir önemli husus, 4 M'in üzerindeki asit konsantrasyonlarında karışımın koloidal bir yapı alması ve süzülmenin imkânsız hale gelmesidir. Bu karışımlardan çözelti örneği almak için santrifüjleme yoluna başvurulmuştur.

4.2.3. Persülfatlarla Yapılan Liç Deneyleri

Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerine APS konsantrasyonunun etkisi, 10–400 g/l gibi geniş bir aralıkta incelendi. Farklı APS konsantrasyonlarındaki çözeltiler için sıcaklığın etkisi ise yine 50–200 °C gibi geniş bir aralıkta incelenmiştir. Yapılan bu deneylerin sonuçları Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.6. Basınç liçi reaktöründe sülfürik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen liç deneylerinin sonuçları (Sıvı/atı oranı: 10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; liç sıcaklığı: 120°C; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 300 devir/dk, Küre kalkopirit konsantresi).

Şekilden de görüldüğü gibi beklenildiği üzere tüm sıcaklıklar için metal ekstraksiyon verimleri artan APS konsantrasyonuyla artmaktadır. Bu durum artan APS miktarına bağlı olarak ortamın yükseltgen potansiyelinin artmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak bakır ekstraksiyon verimlerindeki davranış incelendiğinde artan sıcaklık ile 150°C'ye kadar bakır ekstraksiyonunun arttığı, ancak daha yüksek sıcaklıklarda bir düşüşün meydana geldiği görülmektedir. 110, 125 ve 150°C sıcaklıklarda özellikle 200 g/l APS konsantrasyonlarının üzerinde % 35 civarında bakır ekstraksiyonları elde edilirken, 175 ve 200°C'de bu değer sırasıyla % 20 ve % 7 seviyelerine kadar düşmektedir.

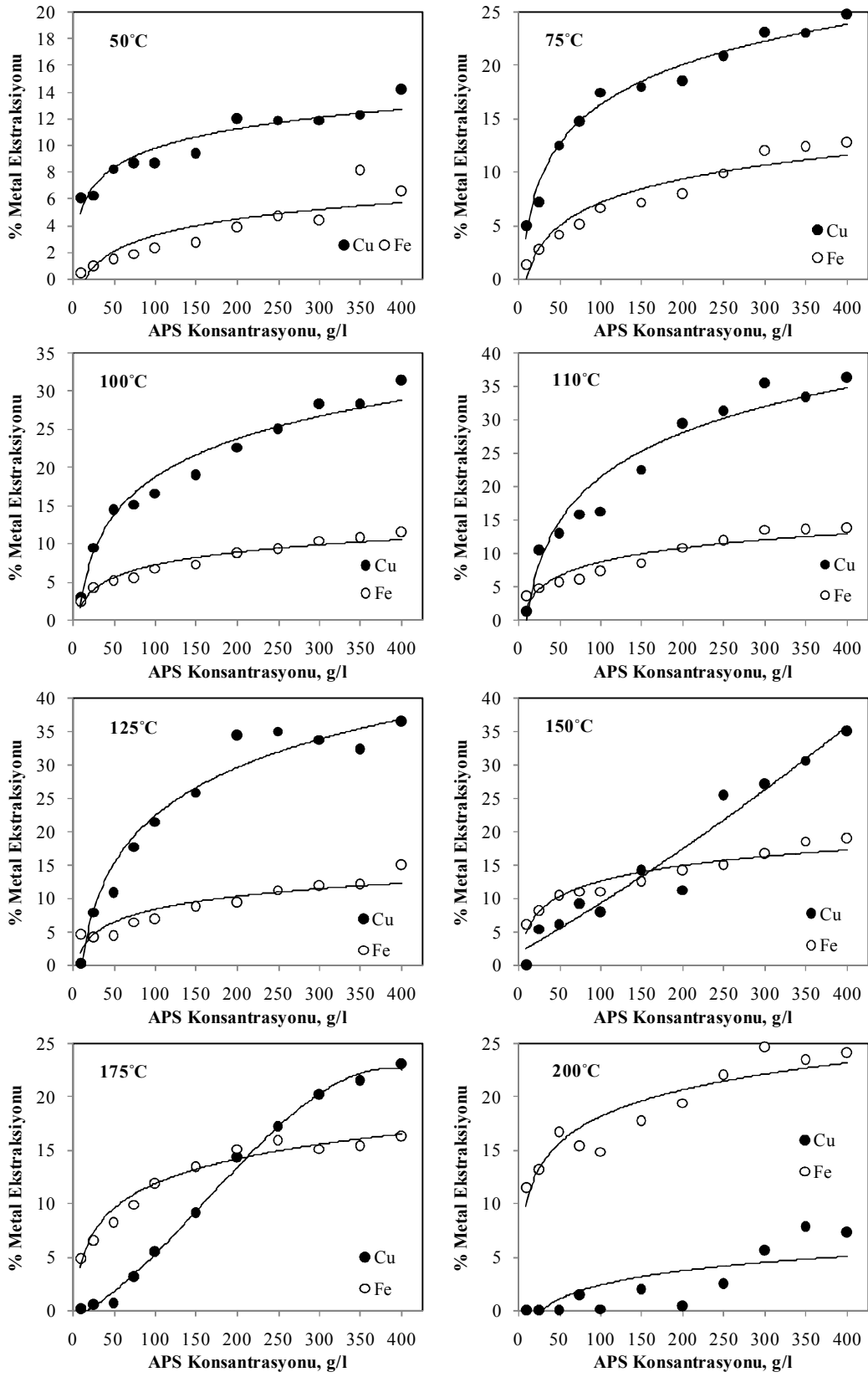
Ayrıca bakır liç çözeltileri için bir kirletici olarak düşünülen demir ekstraksiyonlarına bakıldığında 150°C'ye kadar olan sıcaklıklarda bakırın yarısından daha az olmasına rağmen artan sıcaklıkla ekstrakte edilen demir miktarlarının önemli ölçüde arttığı gözlenmektedir.

Diğer taraftan daha önce atmosferik şartlarda amonyum persülfat ile Ergani kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonunun incelendiği bir çalışmada 60°C sıcaklıkta 240 dk süreyle yürütülen bir liç işlemiyle 400 g/l APS konsantrasyonunda bakırın ancak % 20 civarında ekstrakte edilebildiği ve demirin de % 24 civarında çözeltilmeye geçtiği belirtilmektedir (Bahar, 2004). Basınç liçi reaktöründe yürütülen liç işlemiyle atmosferik şartlarda yürütülen liç işlemi kıyaslandığında, bakır ekstraksiyonu, liç süresi ve çözeltilmeye geçen demir miktarları yönünden bir avantajın sağlandığı söylenebilir.

Mevcut literatür bilgilerine dayanarak sıcaklığa bağlı olarak bakırın ekstraksiyon verimindeki değişimi hakkında tahminlerde bulunmak mümkündür. Padilla vd., (2008), yaptıkları bir çalışmada yükseltgen bir ortamda 120 °C'nin üstünde elementel kükürdün oluştuğunu ve oluşan bu tabakanın difüzyon hızını düşürerek bakırın daha fazla çözeltilmeye geçmesini engellediğini belirtmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere bu sıcaklığın üstünde, özellikle düşük APS konsantrasyonlarında görülen düşük bakır ekstraksiyonunun metalik kükürdün oluşmasından kaynaklandığı izlenimi oluşmaktadır. Diğer taraftan yüksek sıcaklıklarda meydana gelen elementel kükürdün bakıra olan ilgisi demire göre oldukça fazladır. Bundan dolayı elementel kükürdün oluşum sıcaklığının üzerinde yapılan çalışmalarda bakırın demire göre daha fazla pasifize olduğu ve liç çözeltilmesine az miktarda geçtiği düşünülmektedir.

Persülfatların yükseltgeme vasıtası olarak kullanılabilmesi hususunda,





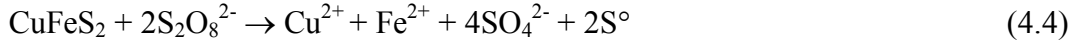
Şekil 4.7. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve APS konsantrasyonunun etkisi (Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 300 devir/dk, Küre kalkopirit konsantrasi).

katodik reaksiyonunun standart redoks potansiyeli (E°) +2.0 V olarak verilmektedir. Bu özelliğiyle persülfatlar hidrometalurjik amaçlarla kullanılabilir. Bu yükseltgen maddelerin tamamından daha yüksek bir potansiyele sahiptir (Jackson, 1986).

Diğer taraftan kalkopiritin yükseltgen ortamdaki liçi sırasında meydana gelen anodik reaksiyon,



şeklinde ifade edilebilir. Bu takdirde kalkopiritin persülfatlarla liçi için toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Ancak kalkopirit gibi karışık metal sülfürlerin asidik liçi durumunda bazı gözlenmeyen reaksiyonların meydana geldiği, pH'ya ve ortamın yükseltgenme potansiyeline bağlı olarak bornit (Cu_5FeS_4), kalkosit (Cu_2S) ve kovellit (CuS) oluştuğu reaksiyonların da varlığının söz konusu olduğu belirtilmektedir. Ancak, gözlenen ana reaksiyon ürünlerinin, 4.4 eşitliği gereği, Cu^{2+} , Fe^{2+} ve elementel kükürt olduğu belirtilmektedir (Jackson, 1986).

Yukarıda belirtilen ana liç reaksiyonu ve çeşitli sülfürlü ürünlerin oluşumu dışında vurgulanması gereken bir diğer husus da çözeltiliye geçen Fe^{2+} iyonunun ve elementel kükürdün de yükseltgenerek sırasıyla Fe^{3+} ve SO_4^{2-} iyonuna dönüşmesinin mümkün olduğudur. Bu olaylar aşağıdaki reaksiyonlarla temsil edilebilir.

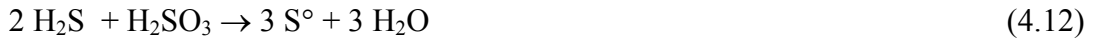


Bu eşitliklerden 4.5 reaksiyonu kaçınılmaz olarak görülmeyle beraber 4.6 reaksiyonunun olabilirliği veya oluşan elementel kükürdün sülfata yükseltgenme derecesi önemli ölçüde ortam şartlarına bağlıdır. Sülfürlü minerallerin oksidatif liçi sırasında kükürdün davranışının detaylı olarak incelendiği bir çalışmada elementel kükürt-sülfat dönüşümünün pH 1'in altında oldukça düşük olduğu ve reaksiyon ürününün önemli ölçüde elementel kükürt olduğu belirtilmektedir (Lotens ve Wesker, 1987). Aynı çalışmada mineral yapısındaki sülfür kükürdünün (S^{2-}) direkt olarak elementel kükürde dönüşmediği,

kullanılan oksidasyon vasıtasının tabiatına bağlı olarak önce S^{2+} veya S^{+} ya yükseltildiğini, daha sonra takip eden hidroliz ve bozunma reaksiyonlarıyla elementel kükürdü meydana getirdiği vurgulanmaktadır. Bu reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu belirtilmektedir.



Ayrıca daha düşük pH seviyelerinde direkt H_2S oluşumuyla aşağıdaki reaksiyon gereği daha yüksek elementel kükürt kazancının meydana geldiği belirtilmektedir.



Buradaki 4.12 nolu reaksiyonun, Wackenroder reaksiyonları olarak adlandırılan bir dizi reaksiyonun ara kademeler atlanarak verilmiş hali olduğu belirtilmektedir (Lotens ve Wesker, 1987).

Ruiz vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada, ortamda bulunan sülfürik asit miktarının artması sonucu meydana gelen asidik ortamlarda oksijen çözünürlüğünün azalmasından dolayı bakır ekstraksiyonunun bir miktar düştüğünü belirtmektedir.

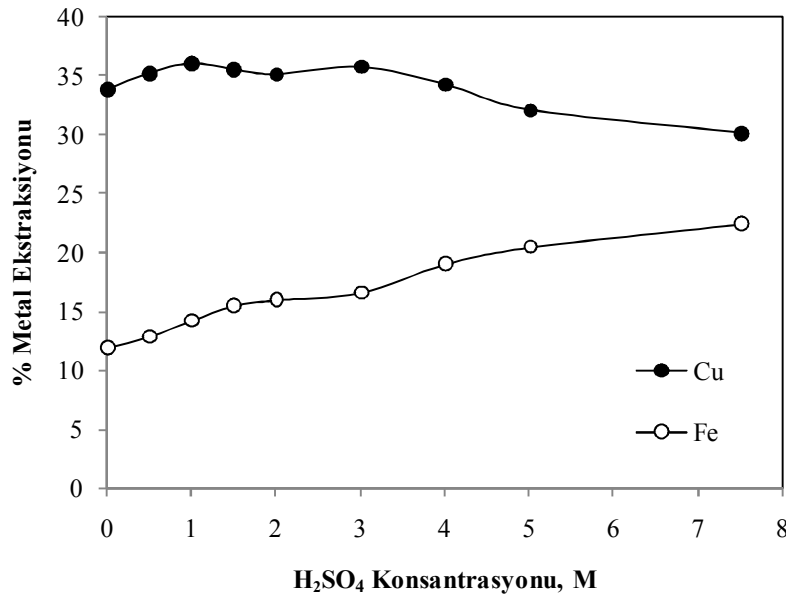
Amonyum persülfat ile yapılan bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda APS'nin tamamının bozunması sonucunda, liç çözeltilisinin çok asidik olmasına yol açmaktadır. APS'nin tamamının bozunması sonucu ortamın oksidatif potansiyelinin oldukça yüksek olmasına karşın, özellikle yüksek sıcaklıklarda görülen düşük bakır ekstraksiyonunun nedeni yukarıda yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi metalik kükürdün düşük pH da sülfata yükseltgenmemesinden dolayı oluşan elementel kükürt tabakasının oluşturduğu pasifizasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan atmosferik liç çalışmalarında çözeltiliye geçen bakır miktarlarıyla demir miktarlarının neredeyse eşit olmasına rağmen, basınçlı liç sisteminde ekstrakte edilen demir miktarının bakıra göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında

çözeltiye geçen demirin hematit, götit veya jarosit gibi yapılar oluşturarak kısmen çöktüğü izlenimini vermektedir.

Amonyum persülfat ile kalkopiritten bakırın ekstraksiyonunun etkisini incelemek üzere 125 °C sıcaklıkta, 300 g/l APS konsantrasyonundaki çözeltilerle, sıvı/katı oranı 10, reaktör doluluk kesri 0.50, liç süresi 90 dk olmak üzere 0.5–7.5 M arasında değişen konsantrasyonlarda H₂SO₄ içeren çözeltilerle yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.8’de görülmektedir.

Şekilden de görüleceği üzere sülfürik asit içermeyen durumdaki metal ekstraksiyon verimleriyle artan konsantrasyonlarda sülfürik asit içeren çözeltilerle elde edilen metal ekstraksiyon verimleri arasında önemli bir farkın olduğu söylenemez. APS’nin asidik bir tuz olması nedeniyle, hazırlanan yüksek konsantrasyonlu çözeltilerin çökmeden ortamda kalabilmesi için yeterli asiditeye sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca artan sülfürik asit konsantrasyonu çözünerek çözeltiye geçen demir miktarının artmasına neden olan bir parametre olmanın yanı sıra, artan sülfürik asit konsantrasyonu ile, karışımın koloidal bir hal alması ve süzülemez duruma gelmesi gibi problemler de ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak APS ile yürütülen liç işlemlerinde sülfürik asit varlığının metal ekstraksiyonu açısından fazla önemi olmadığı, hatta yüksek asit konsantrasyonlarının koloidal yapı oluşturarak problemlere neden olduğu söylenebilir.



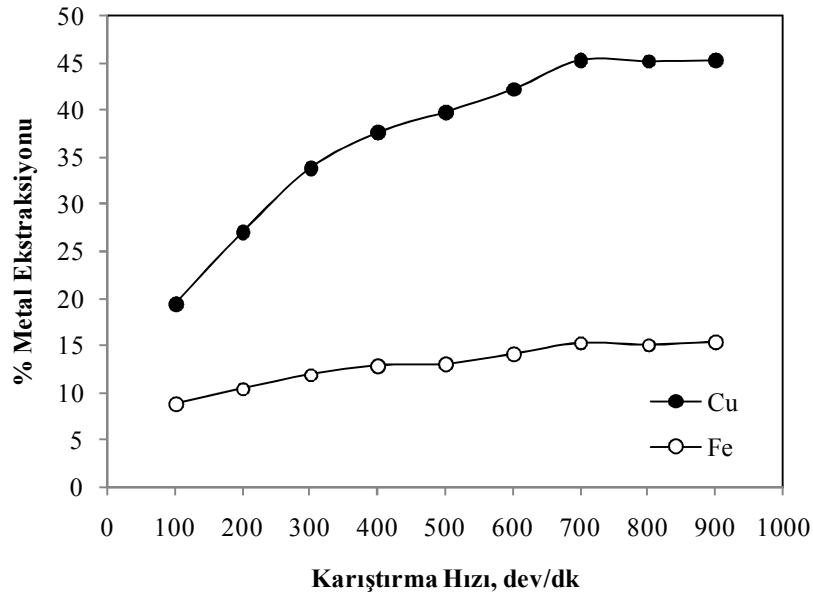
Şekil 4.8. Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi (Liç sıcaklığı: 125°C; APS kon.; 300 g/l; Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 300 devir/dk, Küre kalkopirit kons.).

Karıştırma hızının metal ekstraksiyon verimi üzerine etkisi Şekil 4.9’da görülmektedir. Beklendiği üzere artan karıştırma hızıyla metallerin ekstraksiyon verimleri artmaktadır. 100 devir/dk karıştırma hızında Cu ekstraksiyon verimi % 20 civarında iken, 700 devir/dk için bu değer % 45’lere ulaşmakta ve bu noktadan sonra artan hız ile önemli bir değişiklik oluşmamaktadır. Bundan sonraki deneyler 700 devir/dk hızında gerçekleştirilmiştir.

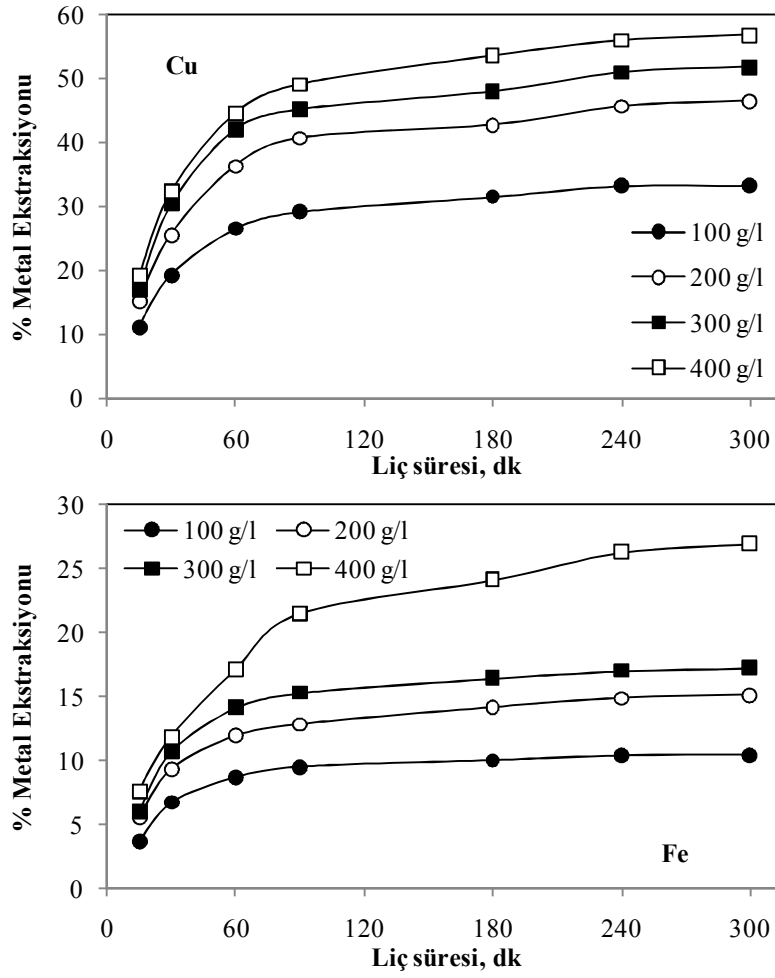
Yüksek sıcaklık-basınç sisteminde APS liçi ile kalkopiritten bakır ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi 100–400 g/l arasında değişen farklı konsantrasyon değerleri için incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10’da görülmektedir. Şekil 4.10’dan görüldüğü gibi artan süreye bağlı olarak tüm APS konsantrasyonlarında ekstrakte edilen metal miktarları artmaktadır. Metal ekstraksiyon verimlerinin özellikle ilk 90 dk’lık periyot içerisinde hızlı bir şekilde arttığı, bu süreden sonra artış hızının önemli ölçüde düştüğü söylenebilir.

Son olarak APS kullanılarak basınç liçi sisteminde metallerin ekstraksiyonu üzerine sıvı/katı oranının etkisi incelendi. Bu deneylerde APS/kalkopirit miktar oranı 3 (g APS/g kalkopirit) olarak sabit tutularak kalkopirit miktarı değiştirilerek sıvı/katı oranı 7.5–40 arasında olacak şekilde deneyler yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de görülmektedir. Anlaşılacağı üzere birim kalkopirit miktarı başına APS miktarı sabit kalmak şartıyla, sıvı/katı oranının artışıyla metal ekstraksiyon verimlerinde artışlar gözlenmektedir.



Şekil 4.9. Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna karıştırma hızının etkisi (Liç sıcaklığı: 125°C; APS kon.; 300 g/l; Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk, Küre kalkopirit konsantresi).

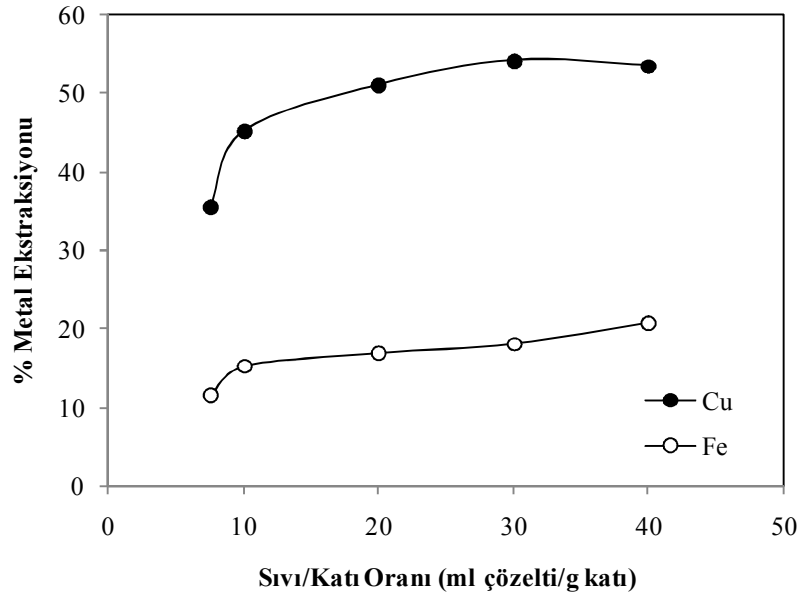


Şekil 4.10. Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi (Liç sıcaklığı: 125°C; Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Karıştırma hızı: 700 dev/dk, Küre kalkopirit konsantrisi).

Bu durum beklenen bir durum olmakla beraber, artan sıvı/katı oranıyla elde edilen metal çözeltilerinin konsantrasyonunun düşmesi de kaçınılmazdır. Diğer taraftan düşük sıvı/katı oranlarında ekstraksiyon verimi bir miktar düşük olmakla beraber daha yüksek konsantrasyonlarda bakır çözeltileri elde edilebilir.

Bu bölümde önemli diğer persülfat tuzları olan potasyum ve sodyum persülfatlarla da liç reaktifi olarak kullanılabilmesi hususunda denemeler yapılmıştır.

Potasyum persülfatın (PPS) çözünürlüğü amonyum ve sodyum tuzlarına göre oldukça sınırlıdır. Bu nedenle potasyum persülfat ile 10–100 g/l arasında değişen konsantrasyonlarda farklı sıcaklıklarda liç deneyleri yapılmıştır.

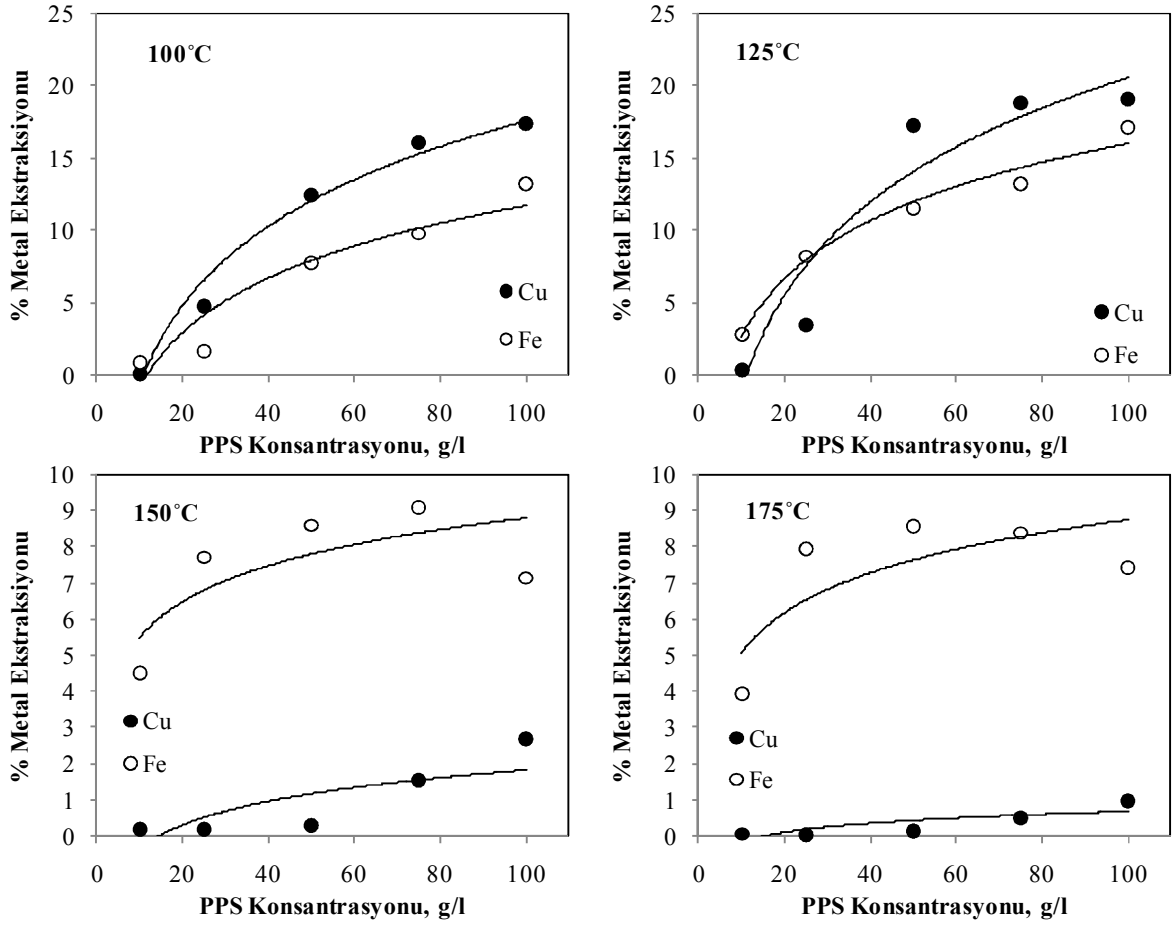


Şekil 4.11. Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna sıvı/katı oranının etkisi (APS/Kalkopirit oranı: 3 g/g ; Liç sıcaklığı: 125°C; Liç süresi: 90 dk; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Karıştırma hızı: 700 dev/dk, Küre kalkopirit konsantresi).

Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, beklendiği üzere ekstraksiyon verimleri oldukça sınırlı seviyelerdedir. En yüksek ekstraksiyon verimleri 100 ve 125°C’de ve en yüksek potasyum persülfat konsantrasyonlarında yaklaşık % 20 civarında olmaktadır. Ancak bu şartlarda ekstrakte edilen demir miktarları da yaklaşık aynı seviyelerdedir. Artan liç sıcaklığıyla bakır ekstraksiyon verimlerinde önemli düşüşler gözlenmektedir. 150 ve 175°C sıcaklıklarda en yüksek bakır ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 3 ve % 1 mertebelerindedir. Diğer taraftan demirin ekstraksiyon verimlerinde aynı oranlarda bir düşüşün gerçekleşmediği de görülmektedir.

Sodyum persülfatın (SPS) kalkopiritten basınç liçi yöntemiyle bakırın ekstraksiyonu amacıyla kullanılma imkânlarının araştırıldığı deneylerin sonuçları Şekil 4.13’de görülmektedir. Görüldüğü üzere Sodyum persülfatla yapılan liç deneylerinde elde edilen verim amonyum persülfat ile elde edilen verimlere oldukça yakındır. Burada da yine 100 ve 125°C’de yüksek SPS konsantrasyonlarında tatminkâr bakır ekstraksiyon verimleri elde edilirken sıcaklığın artırılmasıyla bakır ekstraksiyon verimlerinde kayda değer düşüşler gerçekleşmektedir.

150°C’de yüksek SPS konsantrasyonlarında elde edilen bakır ekstraksiyon verimleri tatminkâr olmakla beraber, demirin de ekstrakte edilen miktarları bakıra oldukça yakındır.

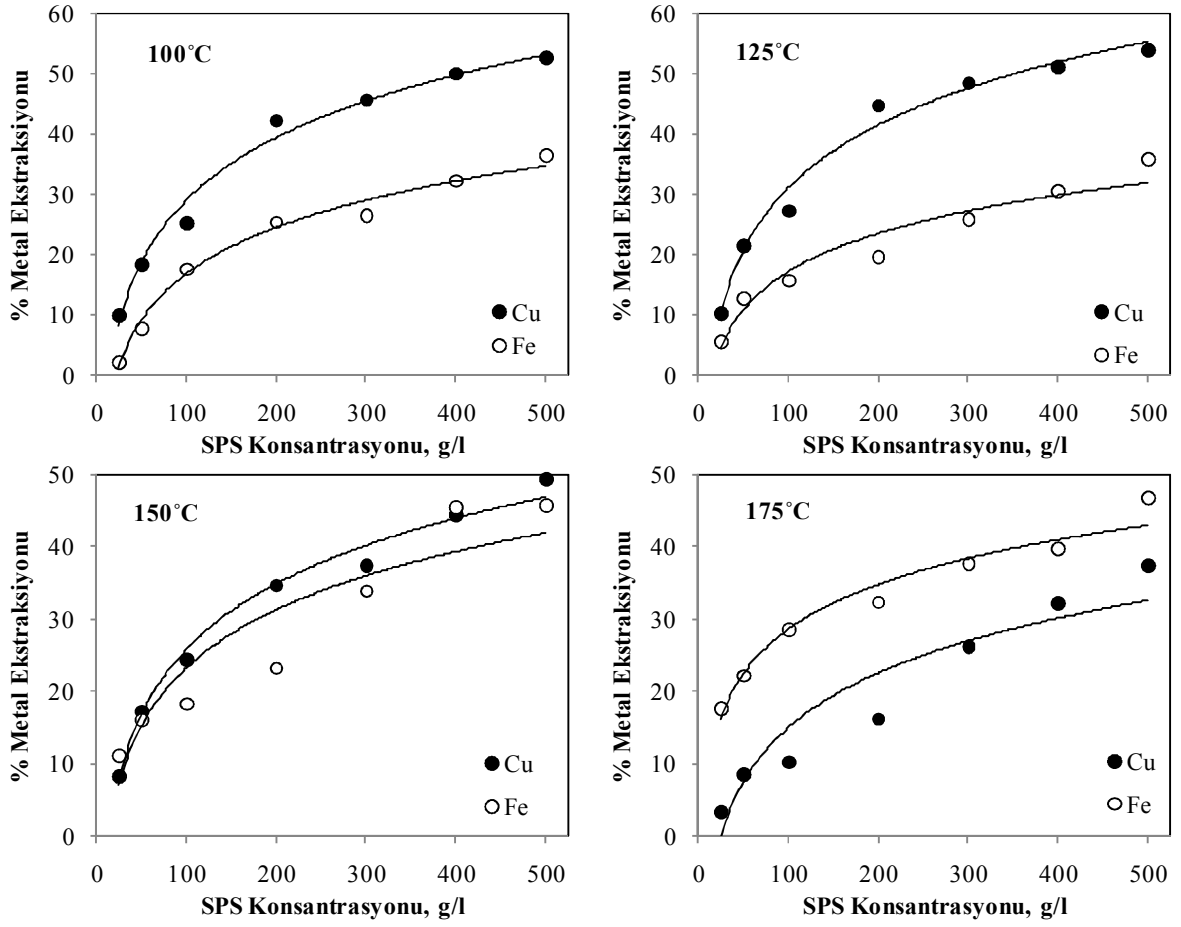


Şekil 4.12. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve PPS konsantrasyonunun etkisi (Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 700 devir/dk, Küre kalkopirit konsantrasyonu).

Sıcaklığın 175°C'ye çıkarılmasıyla ekstrakte edilen demir miktarları bakırın üzerine çıkmaktadır. Hatırlanırsa APS ile yapılan liç çalışmalarında ise özellikle yüksek sıcaklık şartlarında demir ekstraksiyon verimleri oldukça düşük olmaktadır. Bu durum, amonyum iyonu varlığında oluşan amonyum jarosit gibi çökebilir demir tuzlarının çözünürlüğünün, sodyum iyonu varlığında oluşan benzer bileşiklerden daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2.4. Hidrojen Peroksit Liçi Deneyleri

Hidrojen peroksit (H_2O_2) en yaygın kullanılan peroksit bileşimidir. Hidrojen peroksitin en önemli özelliği ısıtıldığında veya katalizör rolü oynayan gözenekli maddelerin etkisiyle oksijen ve suya ayrışmasıdır.



Şekil 4.13. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve SPS konsantrasyonunun etkisi (Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 700 devir/dk, Küre kalkopirit konsantrasyonu).

Hidrojen peroksit nispeten sulu çözeltide kararlılığı düşük bir madde olarak bilinmesine karşın yükseltgen özellikleri oldukça iyi olup, sanayide pek çok oksidasyon olayında kullanılmaktadır. Hidrojen peroksitinin asidik çözeltideki yükseltgen etkisi aşağıdaki reaksiyonla temsil edildiği gibi indirgenmesi temeline dayanır.



Ayrıca hidrojen peroksit oksidasyona uğrayarak bir indirgen gibi de davranabilir.



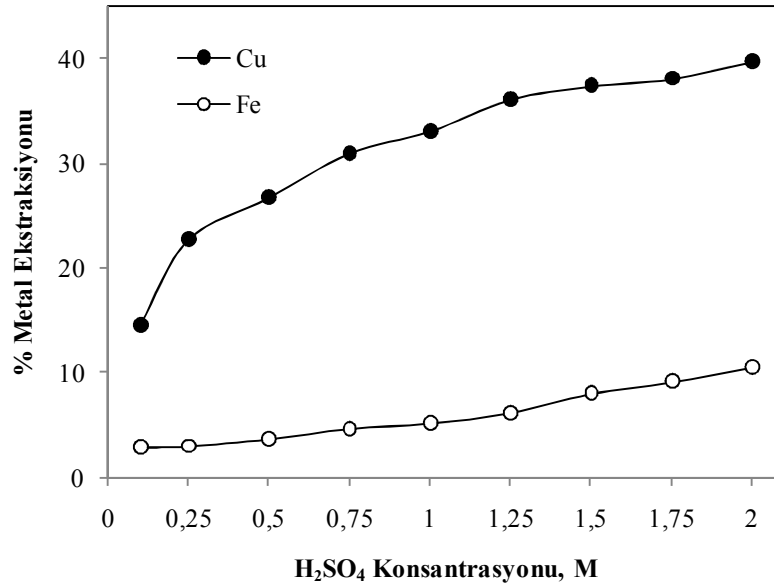
4.13 ve 4.14 reaksiyonlarının toplamı hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonunu verir ve peroksidin bozunması başta Fe^{3+} olmak üzere çözülmüş diğer iyonlar ve katı madde yüzeyleri tarafından katalizlenen bir olaydır.

Bu çalışmada da hidrojen peroksidin yükseltgen özelliklerinden faydalanılarak, kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu amacıyla kullanılabilme imkânları araştırılmıştır.

Yapılan ön denemeler hidrojen peroksitin yüksek reaktör doluluk kesirlerinde kullanılması durumunda ani bir biçimde basınç ve sıcaklık yükselmesi gibi olumsuzluklara neden olduğunu göstermiştir. Daha önce persülfatlarla yapılan liç deneylerinde olduğu gibi 0.50 gibi yüksek doluluk kesirlerinde peroksit kullanılarak yapılan deneylerde, reaktör kapatılıncaya kadar hızlı ve ekzoterm bir reaksiyonun aşırı bir köpük oluşumu eşliğinde meydana geldiği ve reaksiyon periyodunda da basıncın 1300 Psig'e kadar yükseldiği gözlenmiştir. Bu nedenle hidrojen peroksit ve sülfürik asit içeren liç çözeltileriyle yürütülen deneyler düşük reaktör doluluk kesirlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde yürütülen bir seri deney sonucunda, 2.0 M hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit konsantrasyonunun metallerin ekstraksiyon verimleri üzerine etkisi Şekil 4.14'de görülmektedir.

Şekilden de görüldüğü üzere ortamdaki sülfürik asit varlığının bakırın ekstraksiyon hızı üzerine önemli olumlu etkileri vardır. Örneğin 0.1 M sülfürik asit konsantrasyonunda elde edilen bakır ekstraksiyon verimi % 15 civarında iken, 2.0 M asit varlığında bu değer % 40'lara ulaşmaktadır. Bu durum metallerin asidik vasattaki çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle beklenen bir durumdur. Ancak artan asit ve peroksit konsantrasyonu, liç olayının kontrolden çıkmasına neden olduğu için mevcut sistem ile belli aralıkların dışında inceleme yapma imkânı yoktur. Hidrojen peroksitin yükseltgen bir liç reaktifi olarak kullanılmasına ilişkin yapılan ikinci bir grup deneyde sülfürik asit kullanılmaksızın farklı konsantrasyonlardaki peroksit çözeltileriyle farklı sıcaklıklarda liç işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Bu grup deneylerde sülfürik asidin olmayışı nedeniyle, peroksitin kontrollü bozunması mümkün olduğundan yüksek reaktör doluluk kesirlerinde deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 4.15'de görülmektedir. Görüldüğü üzere tüm sıcaklıklarda artan peroksit konsantrasyonuyla metal ekstraksiyon verimleri artmaktadır.

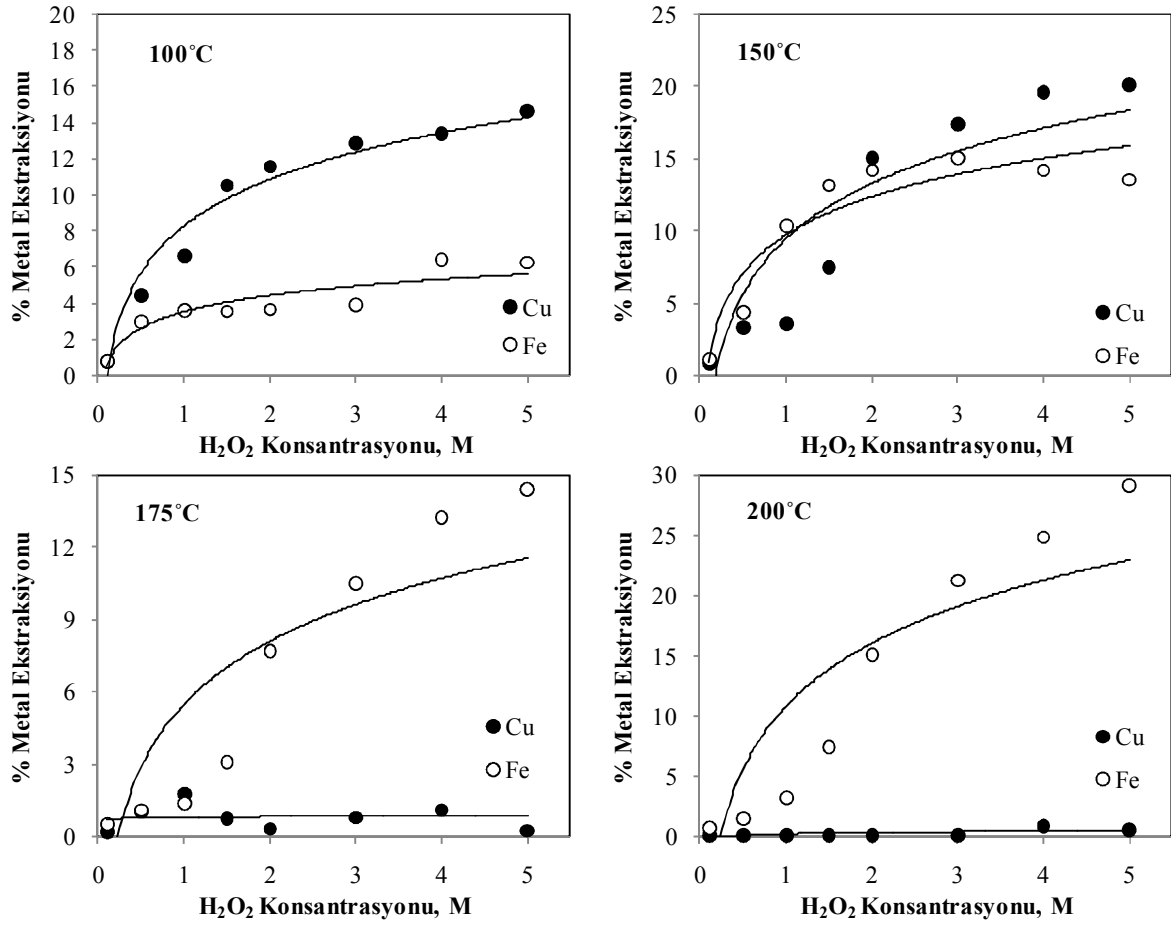


Şekil 4.14. Hidrojen peroksit ile kalkopiritten metallerin ekstaksiyonuna sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi (H₂O₂ Kons.: 2.0 M; Reaktör Doluluk Kesri: 0.17; Sıvı/katı oranı: 10; Liç sıcaklığı: 100°C; Liç süresi:90 dk, Küre kalkopirit konsantresi).

Ancak bakır ekstraksiyon verimlerinin kayda değer seviyelerde olmadığı ve artan sıcaklık ile düşüş gösterdiği görülmektedir. Yüksek reaktör doluluk oranlarında çalışmaya izin vermesine rağmen, peroksidin yalnız başına kullanımıyla daha yüksek sıcaklıklar da dahi tatminkâr ekstraksiyon yüzdelerinin elde edilemediği söylenebilir.

4.2.5. Oksijen Liçi Deneyleri

Kullanılan basınç liçi reaktöründe, kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu için sülfürik asit çözeltisi ile dışarıdan oksijen gazı beslenerek liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Oksijenin bir liç yardımcı materyali olarak kullanılabilme güçlüklerinden dolayı sınırlı sayıda deney gerçekleştirilmiş olup, bu deneyler oksijen kısmi basıncı 5 atm, sıvı/katı oranı 10, reaktör doluluk kesri 0.50, sülfürik asit konsantrasyonu 2.0 M, liç süresi 60 dk olarak sabit tutulmak üzere 50, 100 ve 150°C sıcaklıklarda yapılan liç deneyleridir. Bu şartlar altında 50, 100 ve 150°C sıcaklıklarda elde edilen bakır ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 12.42, % 35.45 ve % 41.98 olurken, ekstrakte edilen demir miktarları sırasıyla % 1.70, % 3.05 ve % 4.16 olarak tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda tatminkâr bakır



Şekil 4.15. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi (Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 300 devir/dk, Küre kalkopirit konsantrasi).

ekstraksiyonlarının yanı sıra düşük demir ekstraksiyonları elde edilmesi mümkün olabilmektedir.

Bundan sonraki bölümde burada sonuçları verilmiş olan ön denemelerden faydalanarak RSM yöntemleri kullanılarak yapılan deney dizaynları ve elde edilen sonuçlar verilecektir. RSM yöntemlerinin kullanılmasının temel amacı, fazla sayıda faktöre bağlı olarak araştırılması gereken yüksek bakır ekstraksiyonu ve düşük demir ekstraksiyonu şartlarını az sayıda deney yaparak optimize etmektir.

4.2.6. Liç Kinetiğinin İncelenmesi

Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonuna süreye bağlı olarak APS konsantrasyonunun etkileri incelenerek elde edilen sonuçlardan, liç prosesinin kinetiği ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Liç kinetiğine APS konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneylerin sonuçlarına daha önceki bölümlerde yer verilmişti. Hatırlanacağı üzere tüm APS konsantrasyonun da artan süreye bağlı olarak metallerin ekstraksiyon verimi artmaktadır. Ancak daha öncede değinildiği gibi ekstraksiyon verimlerinin süreyle değişimi başlangıç bölümünde 90 dk'ya kadar hızlı olarak gerçekleşirken, sürenin ilerlemesiyle bu artış yavaşlamaktadır. Bu durum artan süreyle reaksiyon mekanizmasında bir değişikliğin olduğu fikrini vermektedir. Bu nedenle APS ile yapılan liç prosesinin ilk 90 dk içerisindeki bölümü kapsayan kısa vadeli bir kinetik modelle temsilinin uygun olacağı düşünülmektedir. Çeşitli sülfürlü minerallerin farklı liç vasıtaları ile liç kinetiğinin araştırıldığı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan kinetik modeller yüzey reaksiyonu kontrollü küçülen partikül modeli (Bayrakçeken vd., 1990a-1990b; Cheng ve Lavson, 1991a-1991b; Papangelakis ve Demopoulos, 1991; Antonijevic vd., 1993; Antonijevic vd., 1997) ve diffüzyon kontrollü küçülen çekirdek modelleridir (Karaca vd., 1997; Bodas ve Mathur, 1997; Ruiz ve Padilla, 1998; Vracar ve Cerovic, 2000). Babu vd. (2002) yaptıkları persülfatlarla sfaleritin liç çalışmasında da, ilerleyen süreye bağlı olarak içteki reaksiyona girmemiş metal sülfür çekirdeği küçülürken, dıştaki esasen kükürttten oluşan çözünmeyen ürün tabakasının kalınlaşması nedeniyle liç kinetiğinin diffüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uyduğunu belirtmektedirler.

Bu bilgiler ışığında, elde edilen deneysel sonuçlar iki farklı kinetik modele uygulanmıştır. Kısa vadeli kinetik model olarak yüzey reaksiyonu kontrollü küçülen partikül modeli için önerilen aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$k_r t = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (4.15)$$

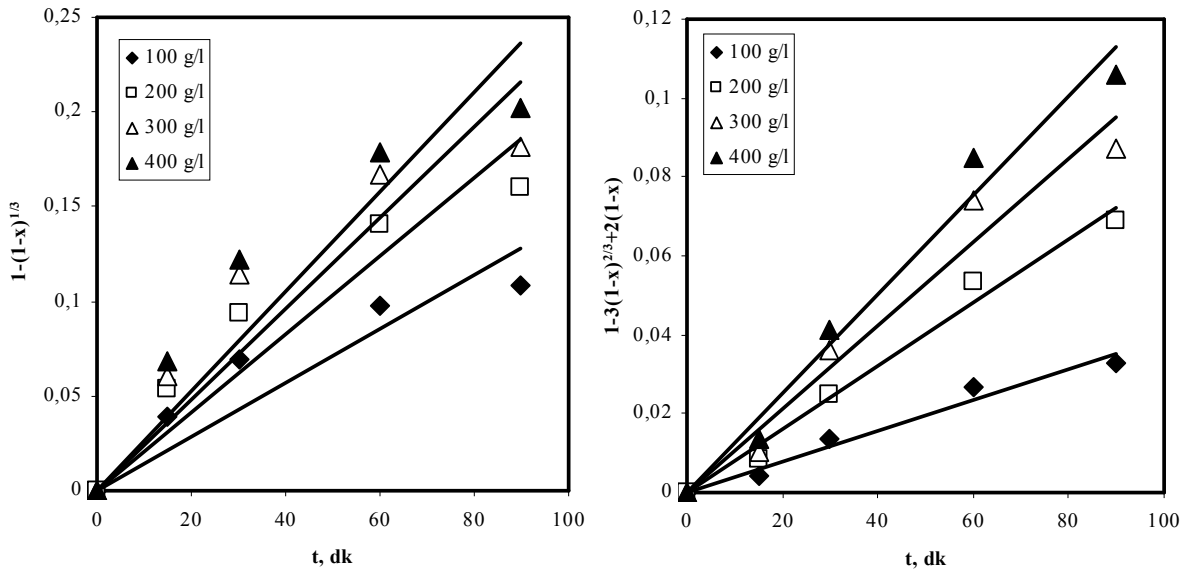
Burada, x, herhangi bir t (dk) anındaki dönüşüm kesrini, k ise yüzey reaksiyonu kontrollü model için birinci mertebeden görünür hız sabitini (dk⁻¹) göstermektedir. Diğer taraftan diffüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeli için önerilen eşitlik ise,

$$k_d t = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) \quad (4.16)$$

şeklinde olup, burada k_d (dk^{-1}), difüzyon kontrollü kinetik model için birinci mertebe görünür hız sabitidir. Her iki eşitliğin sağ tarafındaki ifadelerin t 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden hız sabitlerinin değerleri hesaplanabilir. Farklı APS konsantrasyonlarında süreye bağlı olarak elde edilen Cu ekstraksiyon verimlerinin, ilk 90 dk'lık bölümünün kinetik modellere uygulanması sonucu elde edilen model grafikleri Şekil 4.16'de görülmektedir.

Kinetik modeller için farklı APS konsantrasyonlarında elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplanan hız sabitleri ve datanın modellere uyumunun bir göstergesi olan korelasyon katsayıları Tablo 4.3'de görülmektedir. Beklendiği üzere artan APS konsantrasyonu ile hesaplanan hız sabiti değerleri artış göstermektedir.

Elde edilen veriler ışığında Küre kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu yüksek basınç reaktöründe APS konsantrasyonuna göre difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uyduğu söylenebilir. Diğer taraftan literatür çalışmaların çoğunda, yüksek basınç liç yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen metal ekstraksiyonların da genellikle kinetik çalışmalara yer verilmediği görülmektedir. Yüksek basınç reaktörlerinde kinetik çalışmaların yapılmamasının en önemli nedenlerinden biri, liç işlemi süresince numune alınmasından kaynaklanan zorluklardır.



Şekil 4.16. Kalkopirit konsantresinden farklı APS konsantrasyonlarında yüksek basınç reaktöründe yapılan liç prosesinde Cu ekstraksiyonu için elde edilen kısa vadeli kinetik model grafikleri.

Liç işlemi devam ederken herhangi bir zaman aralığında reaktörden numune alınması, reaktör iç basıncında telafi edilemeyen önemli düşüşlere neden olmaktadır. Zira daha önceki bölümlerde değinildiği üzere çalışmanın kesikli liç yöntemi ile yürütülmesinin temel nedeni budur. Diğer taraftan liç kinetiğinin incelendiği çalışmaların pek çoğu düşük katı/sıvı oranlarında yürütülmesinden dolayı endüstriyel açıdan fazla bir önem arz etmemektedir. Ancak bu çalışmada esas amacın yüksek basınç reaktörü kullanarak bakırın liç çözeltisine yüksek konsantrasyonlarda alınması olduğu için düşük katı/sıvı oranında yapılacak uzun vadeli bir kinetik çalışmanın önem arz etmediği düşünülmektedir.

Tablo 4.3. Farklı APS konsantrasyonlarında Cu ekstraksiyonu için belirlenen hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

APS, g/l	Yüzey reaksiyon kontrollü küçülen partikül modeli		Difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeli	
	$k_r \times 10^3, dk^{-1}$	r^2	$k_d \times 10^4, dk^{-1}$	r^2
100	1.93	0.8879	3.89	0.9729
200	2.71	0.9151	7.60	0.9842
300	3.16	0.8912	10.26	0.9618
400	3.47	0.9047	12.16	0.9781

4.3. Optimizasyon Amaçlı Deney Dizaynlarının Sonuçları

Yapılan ön denemeler ışığında ve araştırmanın temel amaçları doğrultusunda bu bölümde amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve oksijenin kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu amacıyla kullanılabilmesi hususunda liç şartlarının optimizasyonu amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları bu bölümde yer almaktadır. Optimizasyon amaçlı dizayn deneylerinin tamamında Küre kalkopirit konsantresi örnekleri kullanıldı.

4.3.1. Amonyum Persülfat Liçi İçin Dizayn Deney Sonuçları

Daha önceki bölümlerde amonyum persülfat ile yapılan deneylerde çeşitli şartların etkilerinin incelendiği ön denemeler yapılmıştı. Bu ön denemelerde, parametrelerden biri değiştirilerek diğerlerinin sabit tutulması şeklinde klasik bir yol izlenmişti. İncelenecek parametrelerin etkinlik aralığının oldukça geniş olması ve yüksek basınç reaktörünün kesikli çalıştırılması pek çok noktanın gözden kaçmasına neden olmaktadır. Örneğin APS konsantrasyonu 185–375 g/l gibi bir aralıkta incelenirken bu kadar geniş bir aralıkta yapılan tarama deneylerinde kullanılacak adım aralığı çok hassas olamamaktadır. Ancak yapılan ön denemelerden elde edilen veriler, RSM yöntemleri kullanılarak yapılacak deneylerde etkin parametrelerin hangi aralıkta incelenmesi gerektiği hususunda önemli fikirler vermiştir. Diğer taraftan RSM yöntemleri arasında pek çok model söz konusu olmakla birlikte amonyum persülfat ile yapılan liç deneylerinde Central Composite Design-CCD (Merkez Kompozit Dizaynı) modeli kullanıldı. Bu model, deney tasarımında genişletilmiş uç noktalarda deney yapılmasını sağlamaktadır. Her bir faktör için merkez noktadan uzaklık belirli bir katsayı tarafından belirlenmektedir. Bu katsayının büyüklüğü ise incelenen faktör sayısına ve tasarım modeline bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Oluşturulacak olan ikinci dereceden modelin ana etkileri ve birinci dereceden iteraksiyon etkileri 2^k denemesinden elde edilirken, merkez noktalar yardımıyla sistemin eğriselliği test edilir. CCD kullanılarak tasarlanan deneysel sistemin model denklemi oluşturulurken aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$CCD = 2^k + 2*k + \text{Merkez noktalar} \quad (4.17)$$

Burada k, düzey sayısını temsil etmekte ve eşitlikten de görüldüğü üzere merkez noktalarda elde edilen cevap değerleri ile birlikte CCD modeli faktöriyel tasarım eşitliğini de (2ⁿ) içermektedir. Diğer taraftan RSM ile yapılan çalışmalarda cevap değerleri lineer ve ikinci derecen (quadratic) modeller tarafından seçilen faktörlere bağlı olarak hesaplanır. Cevap değerleri,

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + e_i \quad (4.18)$$

şeklinde hesaplanır. Burada η tahmini cevap, x_i ve x_j cevap değerleri, β_0 sabit katsayı, β_j , β_{jj} ve β_{ij} sırasıyla lineer, quadratic ve iki terimli etkileşim katsayıları ve e_i ise hata değerleridir (Körbahti ve Rauf., 2008).

Söz konusu tasarım programında faktör sayısına bağlı olarak full (tüm), ½ faktör ve small (küçük) gibi çeşitli deney düzeni önerileri bulunmaktadır. CCD’de bulunan bu modellerin tamamında merkez noktaları ve limit değerlerin dışında da deney yapılması sağlanmakla birlikte, önerilen deney sayısı arasında bariz farklılıklar bulunmaktadır. Örneğin altı faktörlü bir deney tasarımında tüm (full) tip deneme düzeninde yapılması gereken deney sayısı toplam 86 iken, küçük (small) tipte deney sayısı 33 ‘e düşmektedir. Seçilecek deneme düzeni tasarımcının sistemi tanınması ile yakından ilişkili olup, sistemim yeterince tanınması ve az miktarda deneyin tasarlanması deney sistemi hakkında bazı noktaların gözden kaçmasına neden olabilir.

Ekstraktif metalurji konularında yapılan çalışmalarda RSM yöntemleri oldukça yeni bir konu olup sınırlı sayıda çalışmalara rastlanmakla birlikte (Demir ve Dönmez., 2008; Abalı vd., 1997; Farahmand vd., 2009; Çilek, 2009; Khajeh, 2009; Çalban vd., 2006) RSM yöntemlerinin daha çok biyoteknoloji çalışmalarında kullanıldığı görülmektedir (Tanyıldızı vd., 2005; Wei vd., 1998; Gönen ve Aksu., 2008; Bidin vd., 2009; Shekarchizadeh vd., 2009; Sharma vd., 2009; Tanyıldızı vd., 2006; Mohapatra vd., 2009; Amini vd., 2009;) Liç deneylerinde etkin olan pek çok parametrenin eş zamanlı olarak incelenmesine ve optimizasyonuna olanak sağlamasından dolayı bu tip çalışmalarda RSM yöntemlerinin kullanılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

Amonyum persülfat varlığında kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunun incelendiği RSM çalışmaları CCD modeli kullanarak iki aşamada incelendi.

Çalışmanın ilk bölümünde, ekstraksiyon verimi üzerinde etkinliği araştırılan parametrelerin tamamı bağımsız değişken olarak tanımlandı. Altı faktörlü bir deney tasarımının yapıldığı RSM deneylerinin ilk bölümünde etkinliği araştırılan parametreler ve inceleme aralığı Tablo 4.4’de görülmektedir. Bazı araştırmacılar RSM yöntemlerini kullanarak yaptıkları çalışmalarda, incelenen parametreler ve deney sonuçlarını kodlu değerleriyle vermektedir. Ancak burada gerçek değerlerin verilmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere her bir faktörün alt ve üst limit değerleri CCD’de tanımlandı. Altı parametrenin bağımsız değişken olarak tanımlandığı bir CCD modelinde merkez noktadan α kadar uzaklıkta yıldız noktalarda deney dizaynının oluşturulması, parametrelerin oldukça geniş bir aralıkta incelenmesine olanak vermektedir. Örneğin amonyum persülfat konsantrasyonunun metallerin ekstraksiyonu üzerindeki etkisi incelenirken aşağıdaki tabloda da görüleceği üzere 185–375 g/l konsantrasyon aralığında limit değerler girildi. Bu değerlerden $\alpha = \pm 2.83$ kadar uzaklıkta, yıldız noktalarda da deneysel tasarım yapılmaktadır. Uç noktalar da tasarlanan deney şartları da göz önünde bulundurulduğunda APS nin sonuç üzerindeki etkisi, 11.30–548.7 g/l gibi geniş bir konsantrasyon aralığında incelendiği görülmektedir. Benzer biçimde karıştırma hızı: 54.73–705.27 devir/dk, liç sıcaklığı: 83.43–196.57 °C, sıvı/katı oranı: 1.86–30.14 ml çözelti/g kalkopirit konsantresi, reaktör doluluk kesri: 0.17–0.83 ve liç süresi ise 10.15–179.85 dk aralığında incelenmiştir.

Tablo 4.4. APS liçinde altı faktörlü CCD’de kullanılan bağımsız değişkenlerin incelenen etkinlik aralığı.

Faktör	Kod	- α	-1	0	+1	+ α
APS Kons., (g/l)	A	11.30	185.00	280.00	375.00	548.70
Karıştırma Hızı, (dev/dk)	B	54.73	265.00	380.00	495.00	705.27
Liç Sıcaklığı, (°C)	C	83.43	120.00	140.00	160.00	196.57
Sıvı/katı oranı, (ml/g)	D	1.86	11.00	16.00	21.00	30.14
Reaktör doluluk kesri (çözelti/300 ml)	E	0.17	0.39	0.50	0.61	0.83
Liç süresi, (dk)	F	10.15	65.00	95.00	125.00	179.85

Tablo 4.5’de RSM yöntemi kullanılarak oluşturulan deneysel dizayn ve bu deneylerin yapılması sonucu elde edilen bakır ve demir ekstraksiyonları görülmektedir.

RSM yöntemleri esasen istatistiksel değerlendirmeler sonucu belirli bir modelin oluşturulması temeline dayanmaktadır. Diğer taraftan yükseltgen liç vasıtaları ile yapılan çalışmalarda pek çok özel noktanın göz ardı edilmemesi gerekmektedir. Örneğin, ortamın oksidatif potansiyeline de bağlı olarak belirli bir sıcaklık ve APS konsantrasyonunda sülfür kükürdünün elementel kükürde yükseltgenmesi sonucu, partikül yüzeyini kaplamakta ve oluşan metalik kükürt partikül yüzeyinde difüzyon hızını düşürerek pasifleşme etkisi oluşturmakta ve metallerin ekstraksiyon verimini düşürmektedir. RSM yöntemleri kullanılarak yapılan hidrometalurjik bir çalışmada bu gibi özel nedenlerden dolayı model uyumunda bazı sıkıntıların olacağı düşünülmektedir. Örneğin liç sıcaklığının bakır ekstraksiyonu üzerindeki etkisi incelendiği sırada, artan sıcaklık ile bakır ekstraksiyonu artma eğiliminde iken elementel kükürdün olduğu bir ara sıcaklıkta bakır ekstraksiyonunda aşırı bir düşüş gözlenebilir. Bu durum RSM bünyesinde oluşturulan tahmini değerden sapmaya neden olacağından dolayı, deneysel çalışmanın model uyumunu gösteren parametrelerden biri olan regresyon katsayısını önemli ölçüde etkilemektedir. Aynı durum demir için de söz konusu olabilir. Hidrometalurjik bir çalışmada kullanılacak RSM yönteminde bu tip özel hususlara dikkat edilmesi ve bu gibi özel durumların ayrıca incelenmesinin daha doğru olacağı düşünülmektedir.

Tablodan da görüleceği üzere incelenen parametrelerin merkez noktalarında elde edilen bakır ekstraksiyonu % 35–46 ve çözeltiliye geçen demir ise yaklaşık % 13–19 civarındadır. Diğer taraftan etkin parametrelerin çalışıldığı deney şartlarının birinde % 54’e varan bir bakır ekstraksiyonu sağlanırken özellikle düşük APS konsantrasyonu ve yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde bakır ekstraksiyonunun % 1’in altına düştüğü anlaşılmaktadır. Görüldüğü gibi yapılan bu deneylerden elde edilen sonuçlar ön denemelerde elde edilen sonuçlardan çok farklı görünmemektedir.

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, RSM dizaynı için kullanılan programa veri olarak aktarılmıştır ve model analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca diğer bir husus, yapılan deneylerin tekrarlanabilirliği açısından oldukça önemli olan merkez noktalarda yapılan deneylerdir. Son on deney merkez noktada oluşturulan deney şartlarına bağlı olarak aynı şartlarda yapıldığı görülmektedir. Altı faktörlü CCD modeli kullanarak yüksek basınç

Tablo 4.5. APS liçinde altı faktörlü CCD’de yapılan APS liçi deneysel dizayn ve elde edilen sonuçlar.

Deney No	A	B	C	D	E	F	% Cu Ekstraksiyonu	% Fe Ekstraksiyonu
1	185.00	265.00	120.00	11.00	0.38	65.00	34.60	11.56
2	375.00	265.00	120.00	11.00	0.38	65.00	47.56	25.28
3	185.00	495.00	120.00	11.00	0.38	65.00	35.79	14.02
4	375.00	495.00	120.00	11.00	0.38	65.00	41.95	22.46
5	185.00	265.00	160.00	11.00	0.38	65.00	48.51	18.92
6	375.00	265.00	160.00	11.00	0.38	65.00	43.52	28.31
7	185.00	495.00	160.00	11.00	0.38	65.00	43.76	18.14
8	375.00	495.00	160.00	11.00	0.38	65.00	46.73	33.15
9	185.00	265.00	120.00	21.00	0.38	65.00	36.54	23.94
10	375.00	265.00	120.00	21.00	0.38	65.00	41.44	28.60
11	185.00	495.00	120.00	21.00	0.38	65.00	35.35	22.65
12	375.00	495.00	120.00	21.00	0.38	65.00	42.52	35.86
13	185.00	265.00	160.00	21.00	0.38	65.00	49.66	27.36
14	375.00	265.00	160.00	21.00	0.38	65.00	44.61	45.99
15	185.00	495.00	160.00	21.00	0.38	65.00	52.21	31.46
16	375.00	495.00	160.00	21.00	0.38	65.00	42.18	53.36
17	185.00	265.00	120.00	11.00	0.62	65.00	42.30	21.66
18	375.00	265.00	120.00	11.00	0.62	65.00	44.11	29.27
19	185.00	495.00	120.00	11.00	0.62	65.00	29.39	17.46
20	375.00	495.00	120.00	11.00	0.62	65.00	34.95	23.17
21	185.00	265.00	160.00	11.00	0.62	65.00	37.69	17.27
22	375.00	265.00	160.00	11.00	0.62	65.00	41.15	31.28
23	185.00	495.00	160.00	11.00	0.62	65.00	40.85	18.05
24	375.00	495.00	160.00	11.00	0.62	65.00	38.71	31.25
25	185.00	265.00	120.00	21.00	0.62	65.00	50.07	30.88
26	375.00	265.00	120.00	21.00	0.62	65.00	41.29	35.26
27	185.00	495.00	120.00	21.00	0.62	65.00	34.86	25.41
28	375.00	495.00	120.00	21.00	0.62	65.00	44.40	39.62
29	185.00	265.00	160.00	21.00	0.62	65.00	37.88	27.33
30	375.00	265.00	160.00	21.00	0.62	65.00	41.86	47.60
31	185.00	495.00	160.00	21.00	0.62	65.00	36.16	25.89
32	375.00	495.00	160.00	21.00	0.62	65.00	38.12	48.53
33	185.00	265.00	120.00	11.00	0.38	125.00	33.41	15.26
34	375.00	265.00	120.00	11.00	0.38	125.00	49.79	29.04
35	185.00	495.00	120.00	11.00	0.38	125.00	42.67	18.67
36	375.00	495.00	120.00	11.00	0.38	125.00	51.72	30.40
37	185.00	265.00	160.00	11.00	0.38	125.00	47.69	22.22
38	375.00	265.00	160.00	11.00	0.38	125.00	48.48	35.18
39	185.00	495.00	160.00	11.00	0.38	125.00	54.00	24.75
40	375.00	495.00	160.00	11.00	0.38	125.00	49.58	41.43
41	185.00	265.00	120.00	21.00	0.38	125.00	43.36	28.29
42	375.00	265.00	120.00	21.00	0.38	125.00	48.46	42.02
43	185.00	495.00	120.00	21.00	0.38	125.00	37.01	28.94
44	375.00	495.00	120.00	21.00	0.38	125.00	51.35	49.77
45	185.00	265.00	160.00	21.00	0.38	125.00	20.15	33.72
46	375.00	265.00	160.00	21.00	0.38	125.00	43.54	63.04
47	185.00	495.00	160.00	21.00	0.38	125.00	51.59	33.12
48	375.00	495.00	160.00	21.00	0.38	125.00	41.27	80.41
49	185.00	265.00	120.00	11.00	0.62	125.00	33.89	19.74
50	375.00	265.00	120.00	11.00	0.62	125.00	52.60	33.52
51	185.00	495.00	120.00	11.00	0.62	125.00	40.55	19.16
52	375.00	495.00	120.00	11.00	0.62	125.00	50.51	32.47
53	185.00	265.00	160.00	11.00	0.62	125.00	41.12	22.67
54	375.00	265.00	160.00	11.00	0.62	125.00	45.71	35.30
55	185.00	495.00	160.00	11.00	0.62	125.00	44.75	21.18
56	375.00	495.00	160.00	11.00	0.62	125.00	48.01	39.21
57	185.00	265.00	120.00	21.00	0.62	125.00	38.29	20.59
58	375.00	265.00	120.00	21.00	0.62	125.00	47.45	34.99

Tablo 4.5'in devamı...

Deney No	A	B	C	D	E	F	% Cu Ekstraksiyonu	% Fe Ekstraksiyonu
59	185.00	495.00	120.00	21.00	0.62	125.00	36.11	19.00
60	375.00	495.00	120.00	21.00	0.62	125.00	46.77	36.72
61	185.00	265.00	160.00	21.00	0.62	125.00	43.45	23.14
62	375.00	265.00	160.00	21.00	0.62	125.00	38.69	35.53
63	185.00	495.00	160.00	21.00	0.62	125.00	50.33	28.81
64	375.00	495.00	160.00	21.00	0.62	125.00	43.92	60.17
65	11.30	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	0.43	9.09
66	548.70	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	41.55	39.18
67	280.00	54.73	140.00	16.00	0.50	95.00	40.33	22.56
68	280.00	705.27	140.00	16.00	0.50	95.00	42.23	35.10
69	280.00	380.00	83.43	16.00	0.50	95.00	37.76	23.58
70	280.00	380.00	196.57	16.00	0.50	95.00	3.81	37.93
71	280.00	380.00	140.00	1.86	0.50	95.00	3.34	10.29
72	280.00	380.00	140.00	30.14	0.50	95.00	34.70	37.13
73	280.00	380.00	140.00	16.00	0.17	95.00	31.49	27.11
74	280.00	380.00	140.00	16.00	0.83	95.00	41.63	33.97
75	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	10.15	26.29	12.86
76	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	179.85	48.07	22.40
77	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	43.72	19.56
78	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	43.76	18.59
79	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	37.51	16.14
80	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	35.28	13.56
81	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	43.43	16.30
82	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	38.42	16.69
83	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	44.76	15.97
84	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	40.29	15.18
85	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	46.28	18.51
86	280.00	380.00	140.00	16.00	0.50	95.00	44.38	17.26

reaktöründe yapılan liç işleminde, deneylerin tekrarlanabilirliğinin bakır açısından düşük olmakla beraber demir açısından daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu durum muhtemelen reaktör sisteminde tespit edilemeyen küçük basınç kaçaqları neticesinde aynı deney şartlarının sağlanamamasında kaynaklanmaktadır.

Özellikle fazla sayıda parametrenin bağımsız değişken olarak tanımlandığı çalışmalarda çok sayıda deneysel verinin bir özet tablo halinde verilmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir. Tablo 4.6'da altı faktörlü RSM çalışmasının dizayn özeti görülmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere CCD başlangıç dizaynının kullanıldığı ve toplam 86 adet deneysel çalışma yapıldığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan yapılan çalışmada en yüksek bakır ekstraksiyonunun % 54, en düşük bakır ekstraksiyonunun ise % 0.43 olduğu görülmektedir. Demirin ise en fazla % 80.41 ve en düşük % 9.09'nun çözeltiliye geçtiği anlaşılmaktadır.

RSM yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalarda eğer başlangıçta bir model kaynağı seçilmemiş ise elde edilen deneysel sonuçlara göre RSM programı en uygun model kaynağını önermektedir. Bu model kaynağı lineer, ikinci dereceden veya kübik olabilir. Bu çalışmada ise bakır ve demir için model kaynağının ikinci dereceden modele (Quadratic) uyduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçların program bünyesinde işletilmesi sonucu her bir parametrenin birbiri ile etkileşimi belirlendi ve *ANOVA* (Analysis of variance-değişken analizi) tabloları ile ortaya konuldu. Montgomery (2001) ve D.E.Software®User's Guide (2000)'de, oluşturulan *ANOVA* tablolarında bulunan $prob > F$ değerinin 0.05'den küçük olan bağımsız değişkenlerin sonuç üzerindeki etkisinin fazla olduğu belirtilmektedir. Elde edilen deneysel verilere göre bakır ekstraksiyonu için en uygun modelin F testine bağlı olarak gösterildiği değerler Ek 4.1'de ve model özet istatistik verileri Ek 4.2'de görülmektedir.

Altı faktörlü CCD modeli kullanılarak yapılan RSM çalışmasında bakır ekstraksiyonu açısından *ANOVA* değerlerine göre ikinci dereceden (Quadratic) model uyumunu gösteren parametrelerden biri olan R^2 bakır için 0.5201'dir. R^2 'nin oldukça düşük bir değere sahip olduğu görülmektedir. Bunun birkaç sebebinin olacağı düşünülmektedir. Öncelikle yapılan RSM çalışmalarında, etkin olan tüm parametrelerin tamamının bağımsız değişken olarak tanımlanmasından ve etkin parametrelerin inceleme aralığının çok geniş olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Diğer taraftan yukarıda bahsedildiği üzere muhtemel bazı kısmi değişikliklerden kaynaklanan ve bakır ekstraksiyonundaki ani düşüşlerden olabileceği düşünülmektedir. Bakır ekstraksiyonu için standart sapmanın 7.51 olduğu belirlenmiştir.

İncelenen parametrelerin birbiri içerisindeki etkinlik derecesini de gösteren ikinci dereceden cevap yüzey modelinin varyans analiz sonuçları Tablo 4.7' de görülmektedir. Bakır ekstraksiyonu için oluşturulan bu tabloda bağımsız parametrelerin birbiri ile etkileşimi ve F testi sonuçlarına göre parametrelerin hangisinin sonuç üzerinde daha etkin olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.6. APS liğinde altı faktörlü CCD modellemesine göre dizayn özeti

Çalışma Tipi: Cevap Yüzey		Deneysel Çalışma: 86			
Başlangıç Dizaynı: Merkez Kompozit					
Dizayn Model: İkinci derece					
Cevap	İsim	Deney	Minimum	Maksimum	Model
Y1	% Cu	86	0.43	54.00	İkinci derece
Y2	% Fe	86	9.09	80.41	İkinci derece

Tablo 4.7. APS liçinde altı faktörlü CCD’de ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin bakır ekstraksiyonu için anova sonuçları.($R^2=0.5201$)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	3544.48	27	131.28	2.330000	0.0036*
A	673.06	1	673.06	11.930000	0.0010
B	1.61	1	1.61	0.029000	0.8664
C	4.73	1	4.73	0.084000	0.7733
D	45.99	1	45.99	0.820000	0.3702
E	104.18	1	104.18	1.850000	0.1794
F	232.79	1	232.79	4.130000	0.0468
A ²	447.16	1	447.16	7.930000	0.0066
B ²	30.32	1	30.32	0.540000	0.4664
C ²	377.60	1	377.60	6.700000	0.0122
D ²	522.59	1	522.59	9.270000	0.0035
E ²	80.77	1	80.77	1.430000	0.2363
F ²	63.72	1	63.72	1.130000	0.2922
AB	6.97	1	6.97	0.120000	0.7265
AC	349.78	1	349.78	6.200000	0.0156
AD	39.28	1	39.28	0.700000	0.4074
AE	0.45	1	0.45	0.008019	0.9290
AF	50.37	1	50.37	0.890000	0.3485
BC	65.00	1	65.00	1.150000	0.2874
BD	0.35	1	0.35	0.006225	0.9374
BE	30.66	1	30.66	0.540000	0.4639
BF	143.10	1	143.10	2.540000	0.1166
CD	29.21	1	29.21	0.520000	0.4746
CE	68.72	1	68.72	1.220000	0.2742
CF	9.70	1	9.70	0.170000	0.6798
DE	15.02	1	15.02	0.270000	0.6078
DF	55.20	1	55.20	0.980000	0.3266
EF	12.25	1	12.25	0.220000	0.6429
Artan	3270.91	58	56.40		
Uyum	3150.62	49	64.30	4.810000	0.0080*
eksikliği	120.29	9	13.37		
Saf hata	6815.39	85			
Genel kareler toplamı					

* Önemli

Bakır ekstraksiyonu için altı faktörlü RSM çalışmasında A, F, A², C², D² ve AC ile belirtilen parametrelerin *prob>F* değerlerinin 0.05’den küçük olduğu ve modelde etkin olduğu anlaşılmaktadır.

Bu veriler ışığında ekstrakte edilen bakır, APS konsantrasyonu (A) ve liç süresi (F) ile doğrusal olarak etkilenmektedir. Diğer taraftan APS konsantrasyonu (A²), liç sıcaklığı (C²) ve sıvı/katı oranı (D²) sonuç üzerinde üssel bir etkiye sahip olup bu parametrelerin değerindeki küçük bir değişim sonuç üzerinde karesi şeklinde yansımaktadır. Ayrıca söz konusu bu parametreler sınırlayıcı değişken olarak davranmaktadır. APS konsantrasyonu

ve liç sıcaklığı (AC) etkileşiminde fazla olduğu söylenebilir. Diğer taraftan değeri 4 den büyük olması halinde model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyet (*Adequate Precision*) değerinin 8.216 olduğu belirlendi. Ayrıca uyum eksikliği $prob>F$ değerine bakılarak modelde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

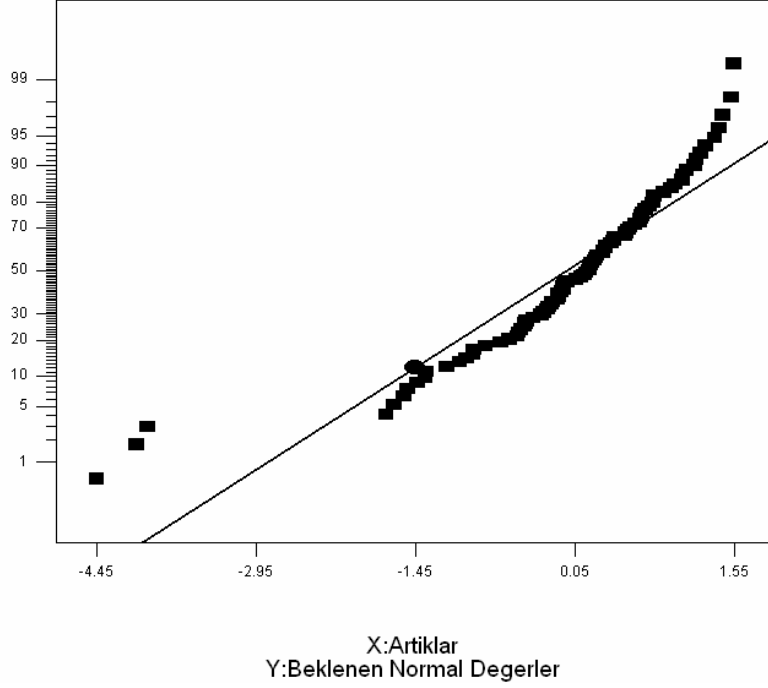
Belirlenen modele göre elde edilen sonuçlar ve model tarafından oluşturulan tahmini değerler arasındaki fark, artık olarak adlandırılmakta olup sonuçlar Ek 4.3’de verilmiştir. Regresyon analizinden sonra modelin yeterliliğinin test edilmesi için artıkların normal olasılık grafiğinin çizilmesinin yararlı olacağı düşünülmektedir. Normal olasılık değerleri ile artıkların oluşturduğu grafik Şekil 4.17’de görülmektedir. Artık değerlerinin bir miktar doğru etrafından saptıkları görülmektedir. Elde edilen doğru grafiğinde normal den en fazla sapmanın deney no 65, 70 ve 71 olduğu görülmektedir. Normal olasılık grafiğinde görülen değerler için örnek hesaplama Ek 2.4 de verilmiştir. Diğer taraftan, söz konusu noktaların Şekil 4.18’de görülen tahmini değerler-gerçek değerler (TD-GD grafiği) arasında oluşturulan doğrudan da saptığı görülmektedir. Deneylerdeki cevap değerlerinin uyumunu gösteren ve t-testine bağlı olarak kullanılan modelde bir noktanın tahmin edilmesi neticesinde ± 3.5 ’dan büyük olan deneylerin tekrarlanması gerektiğini gösteren uç değer-T (OutlierT) grafiğinde de söz konusu noktaların saptığı Şekil 4.19’da görülmektedir.

Bakır ekstraksiyonu için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

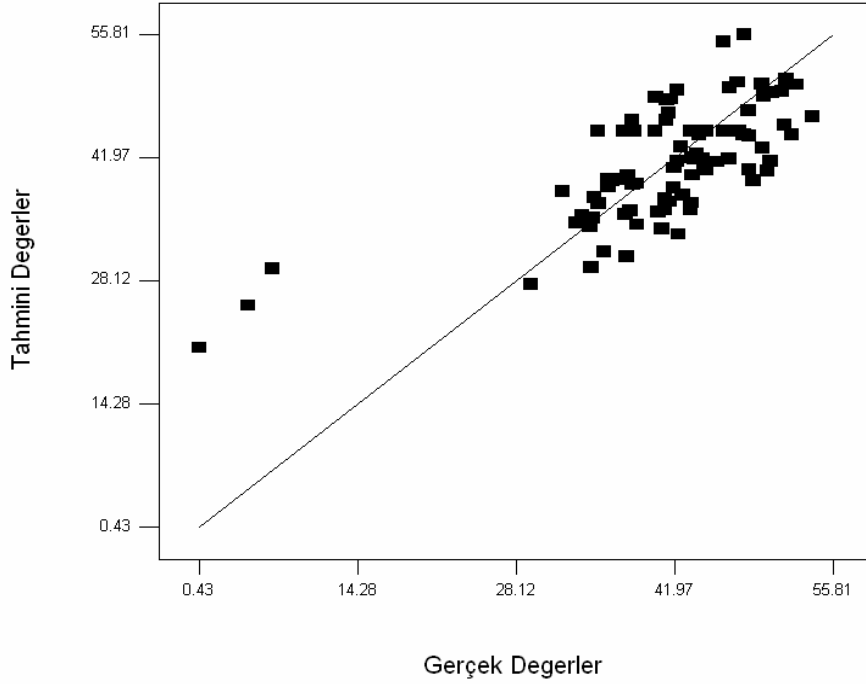
$$\begin{aligned} \%Cu \text{ ekstraksiyonu} = & -137.89492 + 0.33215 * A - 0.099201 * B + 1.85210 * C + 4.46783 * D - \\ & 18.13739 * E - 0.22796 * F - 2.22965 \times 10^{-4} * A^2 + \\ & 3.96213 \times 10^{-5} * B^2 - 4.62283 \times 10^{-3} * C^2 - \\ & 0.08701 * D^2 + 62.86819 * E^2 + 8.44018 \times 10^{-4} * F^2 - 3.02059 \times 10^{-5} * A * B - \\ & 1.23043 \times 10^{-3} * A * C - 1.64934 \times 10^{-3} * A * D + 7.58665 \times 10^{-3} \\ & * A * E + 3.11294 \times 10^{-4} * A * F + 4.38179 \times 10^{-4} * B * C + \\ & 1.28804 \times 10^{-4} * B * D - 0.051606 * B * E + 4.33424 \times 10^{-4} * B * F - \\ & 6.75625 \times 10^{-3} * C * D - 0.44423 * C * E - 6.48958 \times 10^{-4} \\ & * C * F + 0.83058 * D * E - 6.19167 \times 10^{-3} * D * F + 0.12503 * E * F \end{aligned}$$

Bağımsız parametrelerin birbiriyle etkileşimleri eş yükselti (contour) ve üç boyutlu grafiklerle ortaya konulabilir. Eş yükselti grafiklerinde görülen elipsler parametrelerin etkileşimini göstermesi açısından oldukça önemlidir. Üç boyutlu grafikler oluşturulmadan

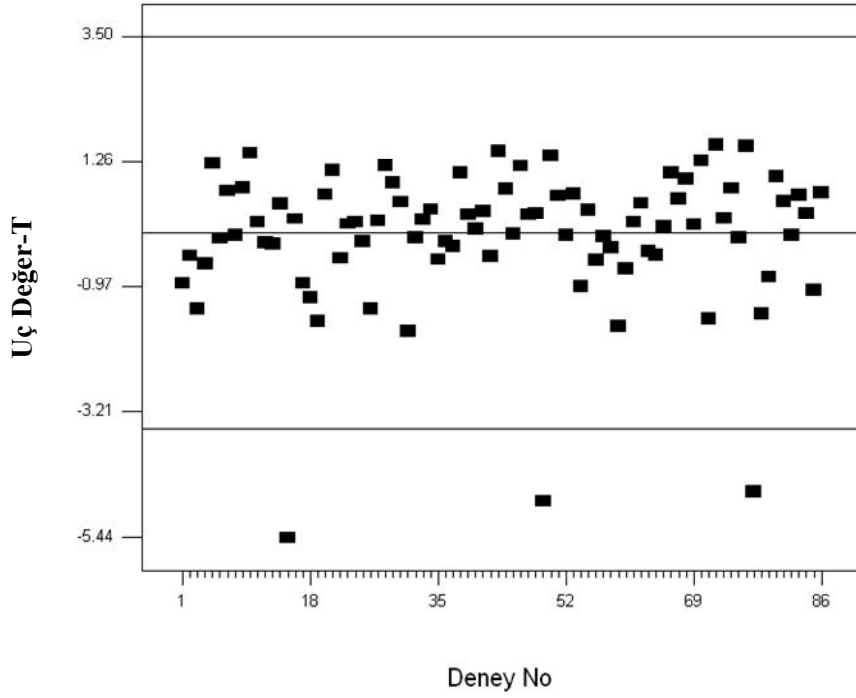
önce RSM bünyesinde bakır ekstraksiyonu için optimizasyon yapıldı. Optimum şartlar belirlenirken etkinliği incelenen parametreler kontrol aralığında (in range) tutuldu. Bu şartlarda çözeltiliye geçecek bakır miktarının maksimum, demirin ise minimumda olması istenmiştir.



Şekil 4.17. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.



Şekil 4.18. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda tahmini değer-gerçek değer (TD-GD) grafiği



Şekil 4.19. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda uç değer-T grafiği

Parametrelerin birbiri ile etkileşimi ve sonuç üzerine etkileri Şekil 4.20 'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere parametrelerin bazılarının birbiri ile etkileşimi sonucu dairesel kesitli alanlar oluşmaktadır. Bu gösterim şekli söz konusu iki parametrenin etkileşimi sonucu elde edilen optimum değerlerin yakalandığı bölgeler olarak ifade edilebilir. Diğer taraftan etkileşimi incelenen parametrelerin dışında kalan bağımsız parametrelerin optimum noktadaki değerleri Ek 4.4'de tablo halinde verilmiştir.

Şekil 4.20(a)'da karıştırma hızı ve APS konsantrasyonu etkileşiminin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere esasen bu iki parametrenin birbiri ile etkileşimi oldukça az olmakla birlikte yüksek APS konsantrasyonu ve karıştırma hızlarında bakırın yaklaşık % 70 civarında çözeltiliye alınabileceği görülmektedir. Ayrıca bu iki parametrenin etkileşiminin az olduğu, daha önce verilen $prob>F$ değerinin yüksek olmasından da (AB için 0.7265) anlaşılmaktadır.

Şekil 4.20(b)'de liç sıcaklığı ile APS konsantrasyonu etkileşiminin bakır ekstraksiyonu üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere üç boyutlu grafiğin alt kısmında bulunan elips halkaların varlığı bu iki terimin etkileşimde optimum bölgenin yakalandığını göstermektedir. Ancak 130–180 °C liç sıcaklığı aralığında ve APS

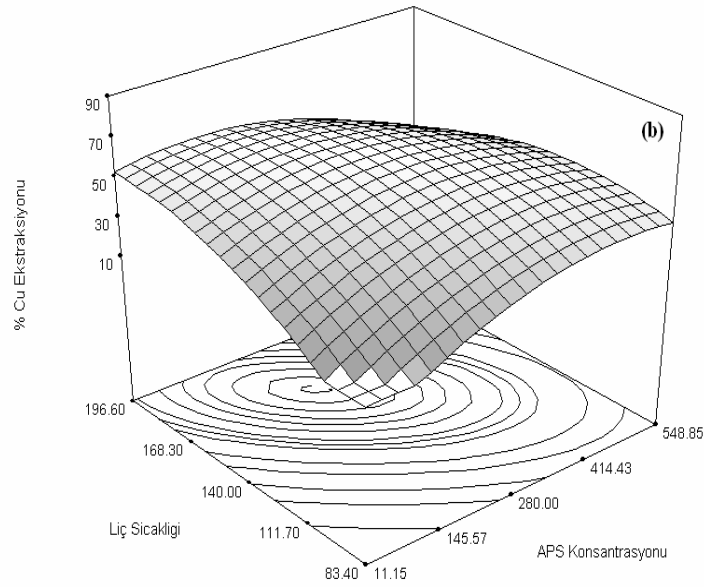
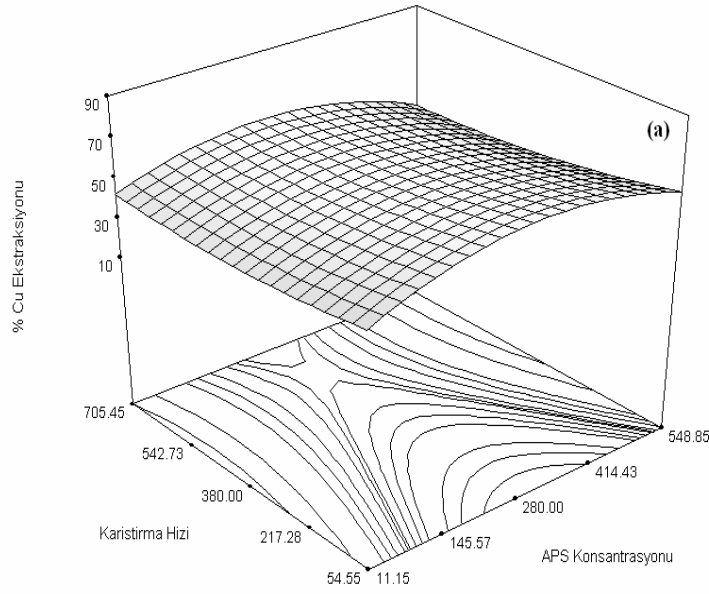
konsantrasyonunun 100–250 g/l aralığında yapılacak deneylerde en yüksek bakır ekstraksiyonunun elde edilebileceği anlaşılmaktadır. Cevap yüzeyi eğrisinin fazla olması bu iki terim arasındaki etkileşimin fazla olduğunu göstermektedir. Amonyum persülfatın bozunmasının, liç sıcaklığı ile yakından ilgili olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda amonyum persülfatın tamamının bozunarak doğum halinde oksijen verdiği, buna karşın düşük liç sıcaklıklarında yapılacak çalışmalarda APS'nin kısmen bozunmasından dolayı ortamda yeterli miktarda oksijenin olmamasından dolayı metal ekstraksiyonunu düşürdüğü söylenebilir. Nitekim söz konusu grafikte düşük liç sıcaklığı ve düşük APS konsantrasyonunda yapılacak çalışmalarda bakırın hemen hiç çözeltilmeye geçmediği görülmektedir. Diğer taraftan yüksek liç sıcaklığı ve yüksek APS konsantrasyonunda yapılacak deneylerde bakır ekstraksiyonunun da bir miktar azalmanın olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun, yüksek konsantrasyonda APS'nin kullanılması sonucu ortamın reolojik özelliğinde meydana gelen değişmeden kaynaklandığı, ayrıca bazı tuz çiftlerinin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan bu iki terimin (AC) $prob>F$ değeri 0.0156 olup, söz konusu değerin 0.05 den oldukça az olduğu, iki terimin etkileşiminin fazla olduğunu destekler mahiyettedir.

Şekil 4.20(c)'de sıvı/katı oranı ile APS konsantrasyonu (AD) arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. Burada da elde edilen elips çizgilerden optimum noktanın çeşitli deney şartlarında yakalandığı görülmektedir. F testi tablosunda görülen değerin 0.05 den büyük olduğu ve $prob>F$ 'nin 0.4074 gibi bir değere sahip olması esasen bu iki terim arasındaki etkileşimin bakır ekstraksiyonu üzerinde çok etkin olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Grafikte görüleceği üzere düşük APS konsantrasyonu ve düşük sıvı/katı oranında yapılacak deneylerde, çözeltilmeye geçen bakırın yaklaşık % 3 civarında olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan elde edilen optimum bölgede sıvı/katı oranı 17–20 ml çözelti/g kalkopirit konsantrasyonu ve yaklaşık 270–310 g/l APS konsantrasyonunda yapılacak deneylerde çözeltilmeye geçecek bakırın maksimum olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.20(d)'de APS konsantrasyonu ile reaktör doluluk kesrinin etkileşimi görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere bu iki terimin etkileşiminin az olduğu söylenebilir.

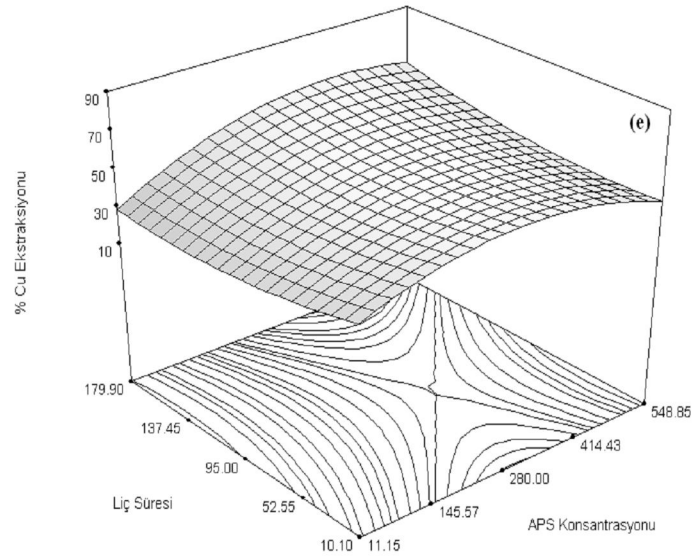
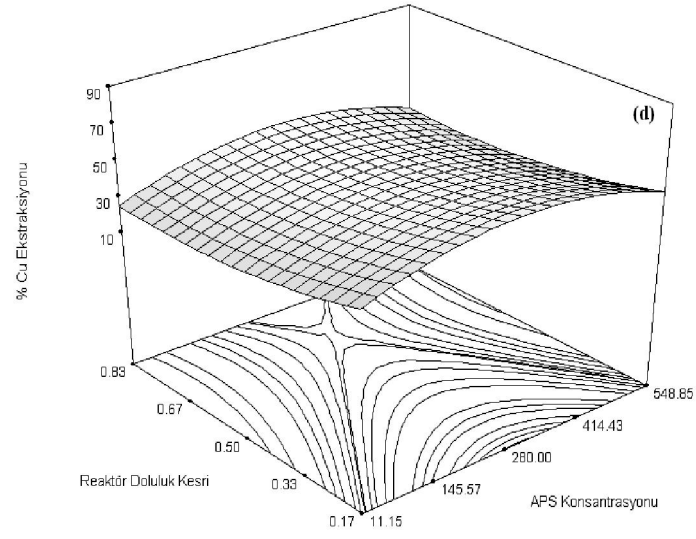
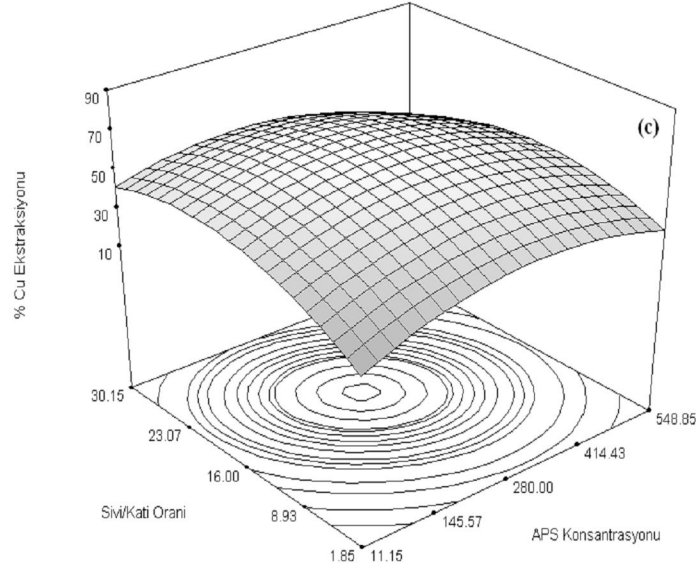
Şekil 4.20(e)'de liç süresi ile APS konsantrasyonu arasındaki etkileşim görülmektedir. Yüksek APS konsantrasyonu ile birlikte liç süresinin uzun tutulması halinde %70'e varan bir bakır ekstraksiyonunun mümkün olduğu öngörülmektedir. Grafikte ayrıca liç süresindeki artış ile kalkopirit konsantrasyonundan ekstrakte edilecek bakırın neredeyse değişmediği anlaşılmaktadır. Sırasıyla A ve F terimleriyle ifade edilen APS

konsantrasyonu ve liç süresi parametreleri, hatırlanacağı üzere modelde etkinliği önemli faktörlerden olup, sonuç üzerinde doğrusal (lineer) etkiye sahiptir.

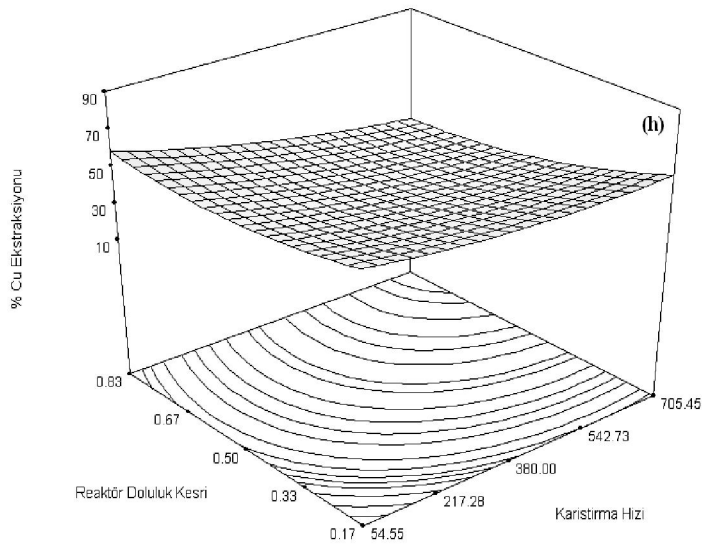
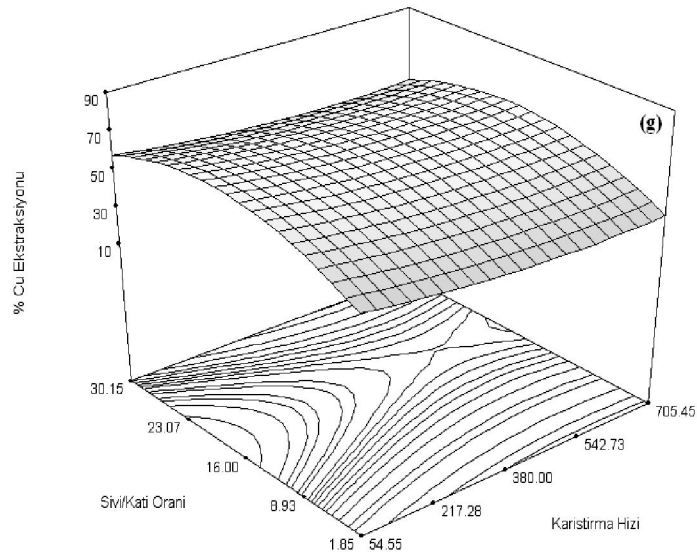
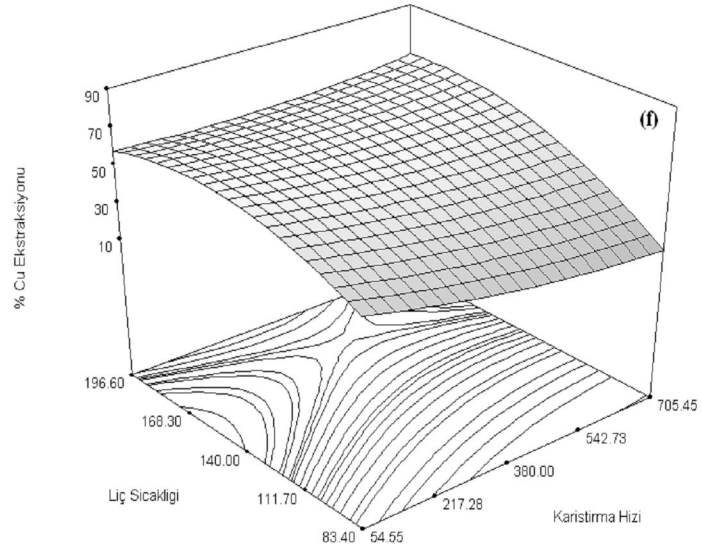


Şekil 4.20. APS liçinde altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonu için optimum şartlarda parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisi

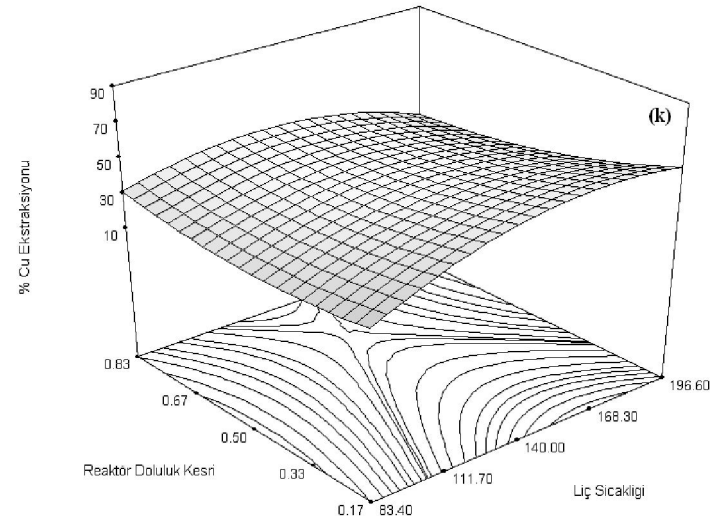
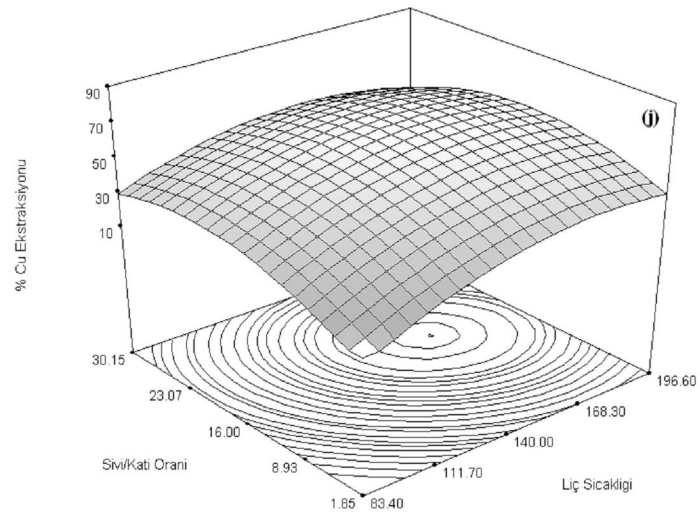
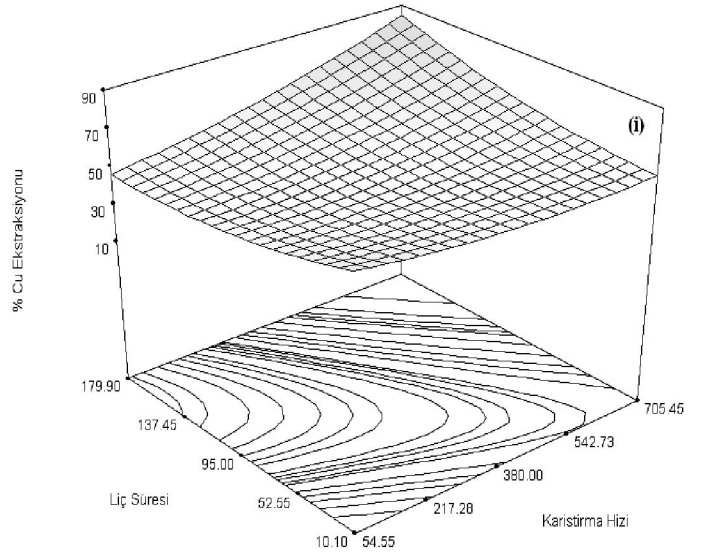
şekil 4.20'nin devamı...



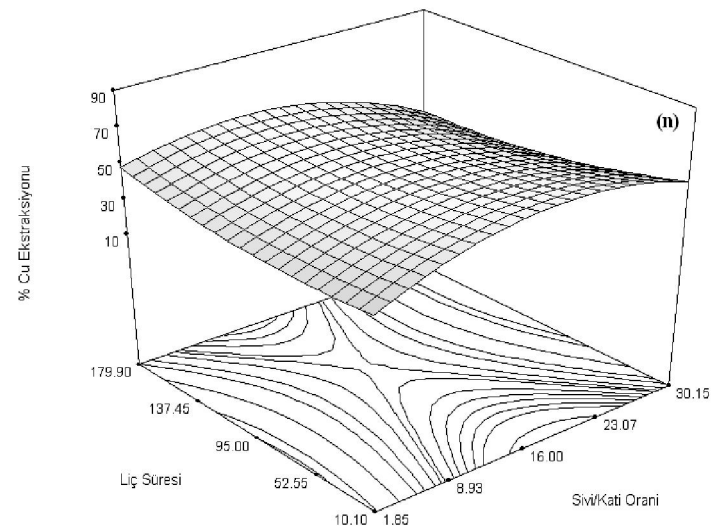
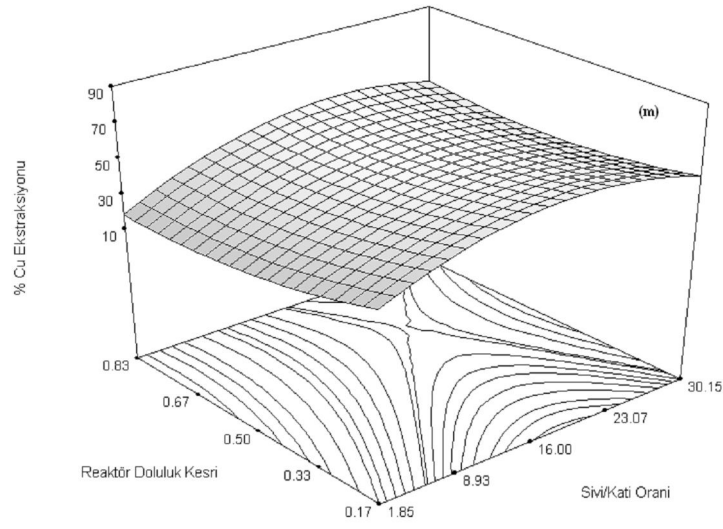
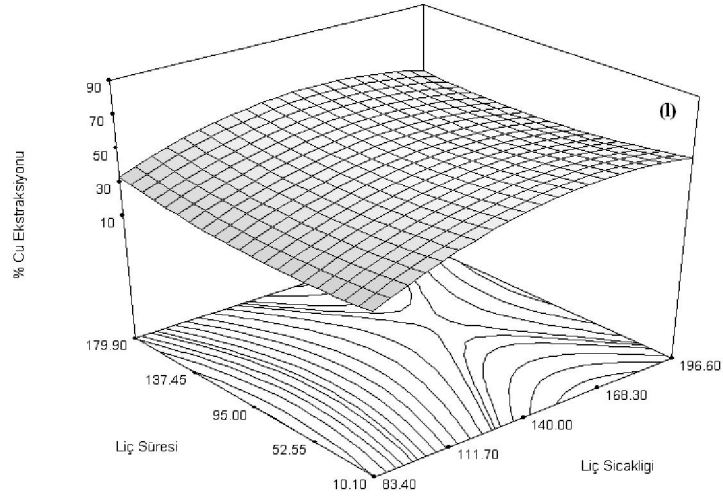
Şekil 4.20'nin devamı...



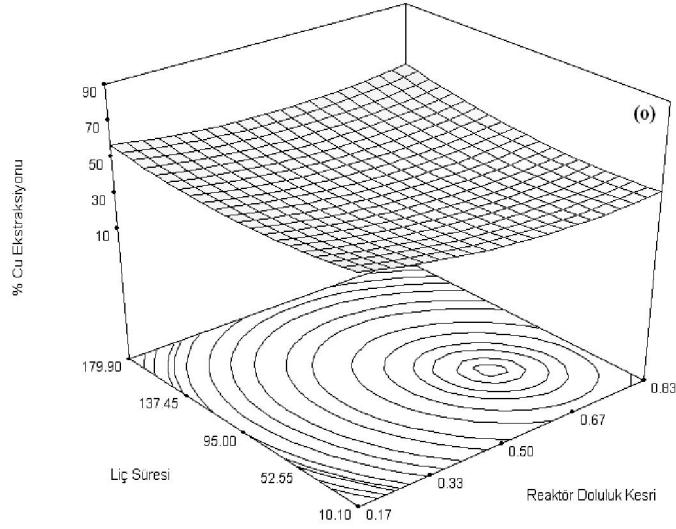
şekil 4.20'nin devamı...



şekil 4.20'nin devamı...



şekil 4.20'nin devamı...



Şekil 4.20 (f)'de liç sıcaklığı ile karıştırma hızı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi her iki terimin merkez noktalarında yapılacak deneylerde elde edilecek bakır ekstraksiyonu oldukça yüksek görünürken, düşük sıcaklık ve yüksek karıştırma hızında bakır ekstraksiyonunda belirgin bir düşüşün olduğu görülmektedir. Bu durum tamamen liç sıcaklığı ile ilgili olup, APS'nin tamamının bozunmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.20(g) ve (h)'da sırasıyla D-B ve B-E terimleriyle ifade edilen sıvı/katı oranı-karıştırma hızı ve karıştırma hızı-reaktör doluluk kesri arasındaki etkileşim görülmektedir. Her iki grafikte de terimlerin etkileşiminin oldukça az olduğu görülmektedir.

Şekil 4.20(i)'de liç süresi ve karıştırma hızı arasındaki etkileşimin bakır ekstraksiyonu üzerindeki etkisi görülmektedir. Bu iki terimin birbiriyle etkileşiminin az olduğu cevap yüzey grafiğinden ve $prob>F$ değerinin 0.1166 olmasından anlaşılmaktadır. Ancak grafikten de görüleceği üzere diğer parametrelerin optimumda olduğu şartlarda, liç süresinin uzun tutulduğu ve etkin bir karıştırmanın yapıldığı şartlarda bakırın %85 civarında ekstrakte edilebileceği öngörülmektedir.

Şekil 4.20(j)'de sıvı/katı oranının liç sıcaklığı ile etkileşimi görülmektedir. C ve D ile ifade edilen bu terimlerin etkileşiminin sonuç üzerinde bir miktar etkili olduğu cevap yüzey grafiğinde görülen eğimlere bakılarak söylenebilir. Grafikten de görüldüğü üzere sıvı/katı oranı 17–20 ve liç sıcaklığının ise yaklaşık 155–170°C olduğu bölgede bakır

ekstraksiyonunun optimum değerde olacağı ve kalkopirit konsantresinden bakırın yaklaşık olarak % 64'nün ekstrakte edilebileceği anlaşılmaktadır.

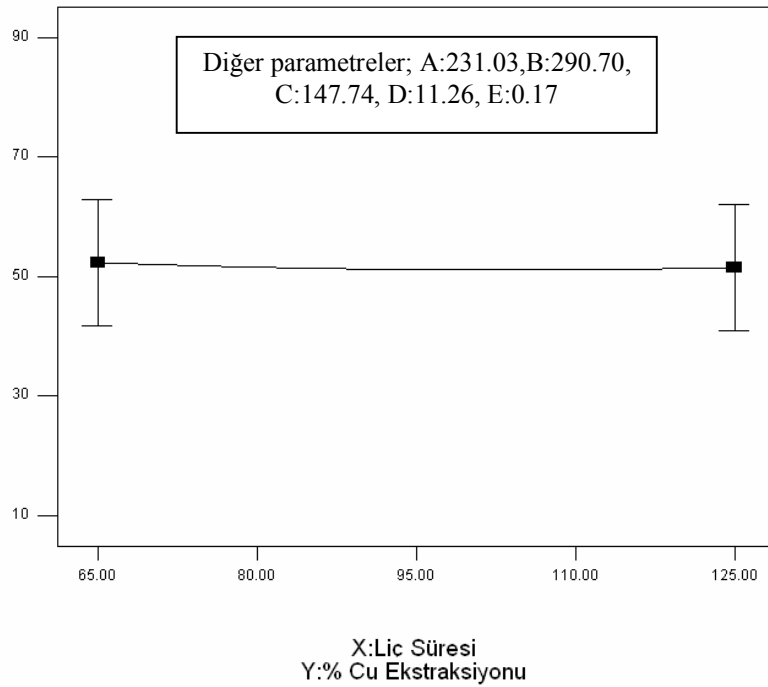
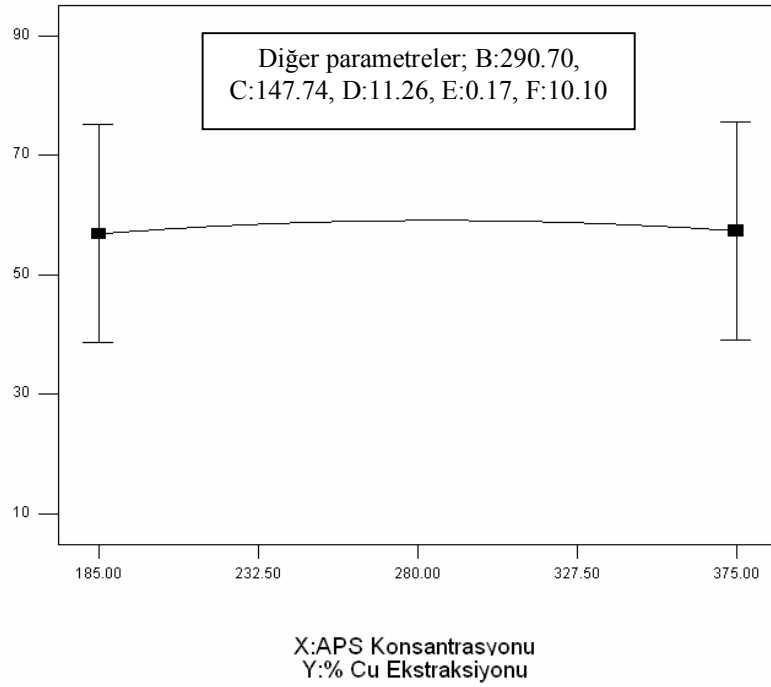
şekil 4.20 (k) ve (n)'de sırasıyla reaktör doluluk kesri-liç sıcaklığı ve liç süresi-sıvı/katı oranı etkileşiminin sonuç üzerindeki etkisi görölmektedir. Bunların dışında (l), (m) ve (o)'da çeşitli parametrelerin etkileşimi görölmektedir. Bu grafiklerde söz konusu terimlerin birbiriyle olan etkileşiminin oldukça az olduğu görölmektedir. Diğer taraftan şekil 4.20 (o)'da liç süresi ve reaktör doluluk kesri gibi iki etken parametrenin birbiriyle etkileşiminin oldukça az olmasına rağmen, reaktör doluluk kesrinin 0.63–0.70 ve liç süresinin yaklaşık 50–75 dk olduğu şartlarda optimum bakır ekstraksiyonunun gerçekteleşeceği anlaşılmaktadır.

Cevap yüzey grafikleri elde edildikten sonra model çözümlenmesi yapıldı. Nümerik olarak 10 farklı noktada bulunan çözüm noktalarından bazıları deneysel olarak da test edildi. Çözüm sonuçları ve sonuçların test edilmesi için yapılan deneylerin sonuçları ilerideki bölümlerde tablo halinde verilecektir.

Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunda bakırın çözeltiliye geçmesinde lineer olarak etkide bulunan amonyum persülfat konsantrasyonu (A) ve liç süresi (F)'nin tek faktör grafikleri şekil 4.21'de görölmektedir.

RSM yöntemleri kullanılarak elde edilen deney sonuçları demir açısından analiz edildi. Buna göre demir ekstraksiyonunun ikinci dereceden (Quadratic) modele uyduğu ve bu modele uyumunu gösteren $Prob>F$ değerinin <0.0001 olduğu belirlendi. Lineer model kaynağına göre F testinin oldukça düşük çıktığı ancak RSM'nin önerdiği modelin ikinci dereceden model olduğu belirlendi. Demir ekstraksiyonu için önerilen model uyumunu gösteren *Anova* değerleri tablosu Ek 4.5'de, modelin istatikselsel özet tablosu Ek 4.6'da verilmiştir. Diğer taraftan çözeltiliye geçen demir bakımından R^2 değerinin 0.8772 olduğu ve bakıra göre oldukça yüksek bir değere sahip olduğu belirlendi. Ayrıca standart sapmanın 5.24 ve değer 4'den büyük olması halinde model ayırımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyet değerinin 19.66 olduğu belirlendi.

İncelenen parametrelerin birbiri içerisindeki etkinlik derecesini de gösteren ikinci dereceden cevap yüzey modelinin varyans analiz sonuçları Tablo 4.8'de görölmektedir.



Şekil 4.21. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu üzerinde doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafiği.

Demir ekstraksiyonu için oluşturulan bu tabloda bağımsız parametrelerin birbiri ile etkileşimi ve *F testi* sonuçlarına göre parametrelerin hangisinin sonuç üzerinde daha etkin olduğu anlaşılmaktadır. İkinci dereceden cevap yüzey modelinin *Anova* verilerine ait değerlerden görüleceği üzere, Küre kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu

için yapılan APS liçinde çözeltiye geçen demir miktarında etkin olan terimler A, B, C, D, F, A², B², C², D², E², AC, AD, AF, BC, CD, DE, EF'dir. Önemli derecede etkin olan bu terimlerden görüldüğü üzere neredeyse tüm parametreler ve birbirleri ile olan etkileşimleri sonuç üzerinde etkin rol oynadığı ve etkileşimin fazla olduğu söylenebilir.

Burada A: APS konsantrasyonu (g/l), B: Karıştırma hızı (dev/dk), C: Sıcaklık (°C), D: Sıvı/katı oranı (ml/g), E: Reaktör doluluk kesri ve F: Liç süresini (dk) temsil etmektedir. Burada A, B, C, D ve F terimlerinin değişiminin sonuç üzerinde doğrusal bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Diğer taraftan A², B², C², D² ve E² terimleri sonuç üzerinde ikinci dereceden bir etkiye sahip olup, değerindeki bir değişme sonuç üzerinde karesi oranında etki yapmakta ve sınırlayıcı bir etki göstermektedir.

Tablo 4.8. APS liçinde ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin demir ekstraksiyonu için anova sonuçları.(R²=0.8772)

Kaynak	Karelerin Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Karelerin Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	11390.70	27	421.88	15.34	< 0.0001*
A	4675.49	1	4675.49	170.04	< 0.0001
B	227.64	1	227.64	8.28	0.0056
C	869.29	1	869.29	31.61	< 0.0001
D	2318.83	1	2318.83	84.33	< 0.0001
E	8.60	1	8.60	0.31	0.5780
F	279.91	1	279.91	10.18	0.0023
A ²	203.61	1	203.61	7.40	0.0086
B ²	417.65	1	417.65	15.19	0.0003
C ²	577.40	1	577.40	21.00	< 0.0001
D ²	244.06	1	244.06	8.88	0.0042
E ²	514.51	1	514.51	18.71	< 0.0001
F ²	48.25	1	48.25	1.75	0.1905
AB	49.11	1	49.11	1.79	0.1867
AC	324.18	1	324.18	11.79	0.0011
AD	190.72	1	190.72	6.94	0.0108
AE	47.58	1	47.58	1.73	0.1936
AF	197.75	1	197.75	7.19	0.0095
BC	120.23	1	120.23	4.37	0.0409
BD	69.06	1	69.06	2.51	0.1185
BE	55.02	1	55.02	2.00	0.1625
BF	98.85	1	98.85	3.60	0.0629
CD	110.83	1	110.83	4.03	0.0493
CE	76.48	1	76.48	2.78	0.1008
CF	9.73	1	9.73	0.35	0.5542
DE	187.01	1	187.01	6.80	0.0116
DF	3.05	1	3.05	0.11	0.7405
EF	166.99	1	166.99	6.07	0.0167
Artan	1594.82	58	27.50		
Uyum eksikliği	1566.36	49	31.97	10.11	0.0004*
Saf hata	28.46	9	3.16		
Genel kareler toplamı	12985.52	85			

* Önemli

Tabloda incelenen her parametre için $Prob>F$ değerinin 0.05 den küçük olanların sonuç üzerinde etkisinin fazla olduğu düşünülürse, demirin çözeltiliye geçmesi bakımından önerilen modeldeki etkin parametre sayısının oldukça fazla olduğu söylenebilir. A, C, D, C^2 ve E^2 terimlerin $Prob>F$ değerinin 0.0001'den küçük olduğu görülmektedir. Quadratic modele uygun olarak dizayn edilen deney şartlarında yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar bakır ekstraksiyonu için yapılan analiz sonuçları ile birlikte verilmiştir.

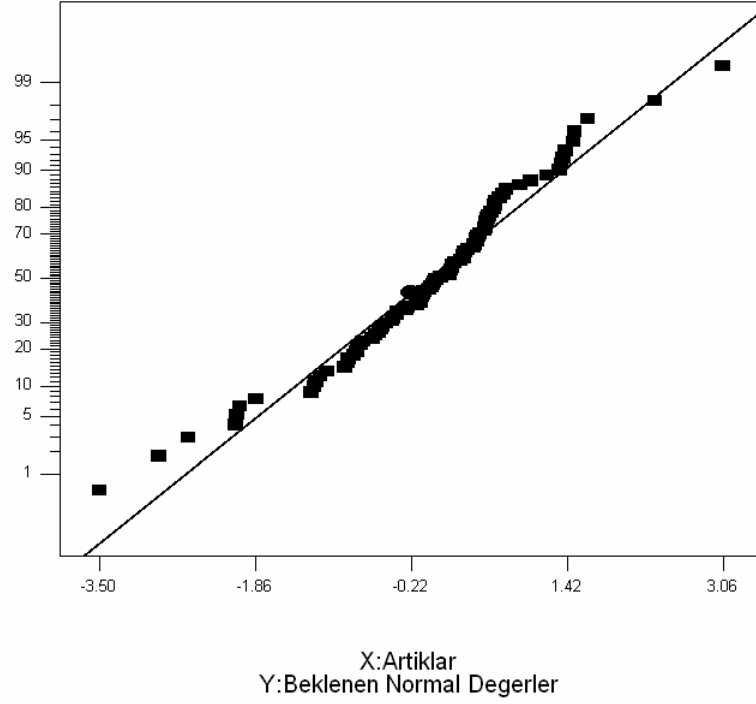
Yapılan deneylerde elde edilen sonuçların belirlenen model tarafından oluşturulan tahmini değerler arasındaki fark Ek 4.7'de verilmiştir. Regresyon analizinden sonra modelin yeterliliğinin test edilmesi için artıkların normal olasılık grafiğinin ortaya konulduğu grafik Şekil 4.22'de, TD-GD grafiği Şekil 4.23 ve uç değer T grafiği Şekil 4.24'de görülmektedir. Deney sayısı oldukça fazla olmasına rağmen cevap değerlerin birbiri ile uyumu demir ekstraksiyonu açısından bakıra göre daha az sapma gösterdiği anlaşılmaktadır. Artık değerleri doğrunun etrafında toplandıkları için normallik ön şartının çözeltiliye geçen demir açısından yerine geldiğini söylemek mümkündür (Kul, 2004).

Demir ekstraksiyonu modelin önerdiği denklem ise aşağıdaki gibidir.

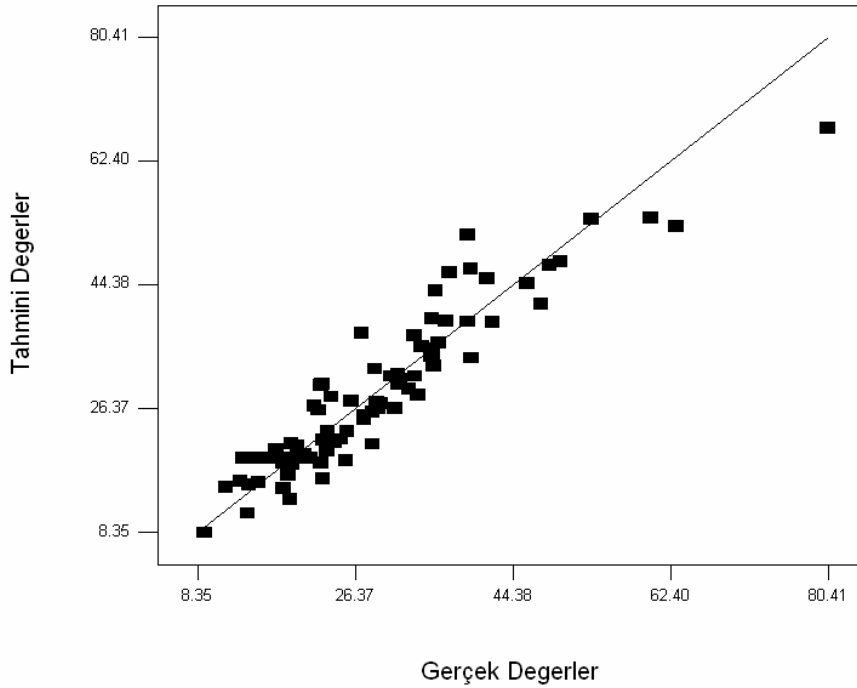
$$\begin{aligned} \% \text{ Fe ekstraksiyonu} = & +229.82693 - 0.27792 * A - 0.23153 * B - 2.03194 * C - \\ & 2.76885 * D + 42.94557 * E - 0.22371 * F + 1.50456 * 10^{-4} * \\ & A^2 + 1.47050 * 10^{-4} * \\ & B^2 + 5.71653 * 10^{-3} * C^2 + 0.059464 * D^2 + 158.66886 * E^2 + 7.34430 * 10^{-4} * F^2 + 8.01773 * 10^{-5} * A * B + 1.18454 * 10^{-3} * A * C + 3.63421 * 10^{-3} * \\ & A * D - 0.077812 * A * E + 6.16776 * 10^{-4} * A * F + 5.95924 * 10^{-4} * B * C + 1.80652 * 10^{-3} * B * D - 0.069126 * B * E + 3.60236 * 10^{-4} * \\ & B * F + 0.013159 * C * D - 0.46861 * C * E + 6.50000 * 10^{-4} * C * F - \\ & 2.93115 * D * E - 1.45417 * 10^{-3} * D * F - 0.46164 * E * F \end{aligned}$$

Çeşitli terimlerin etkileşiminin sonuç üzerine etkisi Şekil 4.25' de görülmektedir. APS ile yapılan liç deneylerinde kalkopirit konsantrisinde bulunan bakırın maksimum miktarda ekstraksiyonunun yanı sıra demirin çözeltiliye minimum miktarda geçtiği şartlar optimize edildi. Şekillerden de görüldüğü gibi parametrelerin etkileşimini gösteren grafiklerin pek çoğunda optimum bölgenin yakalandığı anlaşılmaktadır. Grafiklerde genel olarak terimlerin etkileşiminin sonuç üzerinde etkin olduğu ve parametrelerin etkileşiminin fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca optimum bölgelerin dışında yapılacak deneylerde demirin

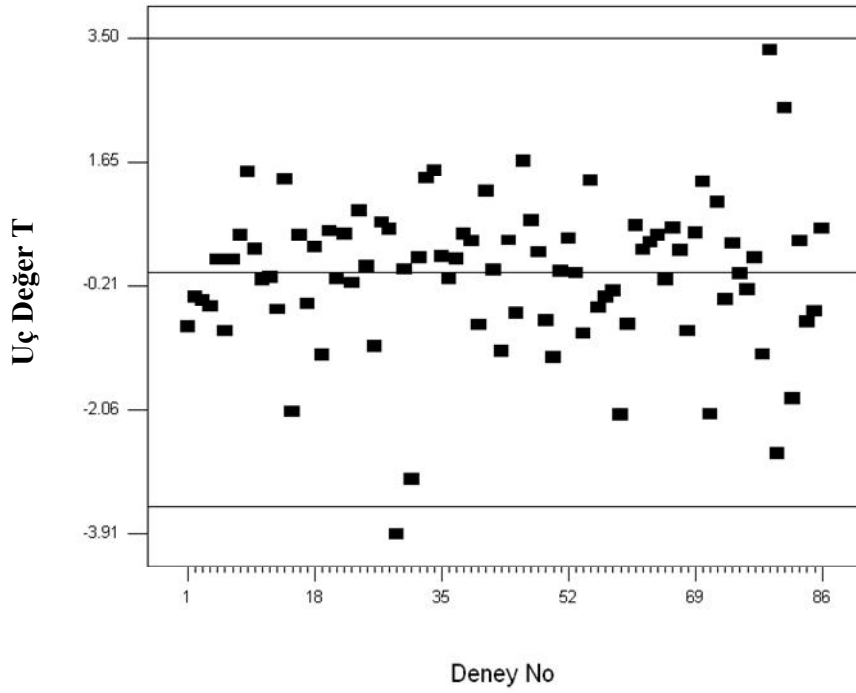
büyük oranlarda çözeltiye geçebileceği öngörülmektedir. Diğer taraftan etkileşimi incelenen parametrelerin dışında kalan bağımsız parametrelerin optimum noktadaki değerleri Ek 4.8’da tablo halinde verilmiştir.



Şekil 4.22. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.

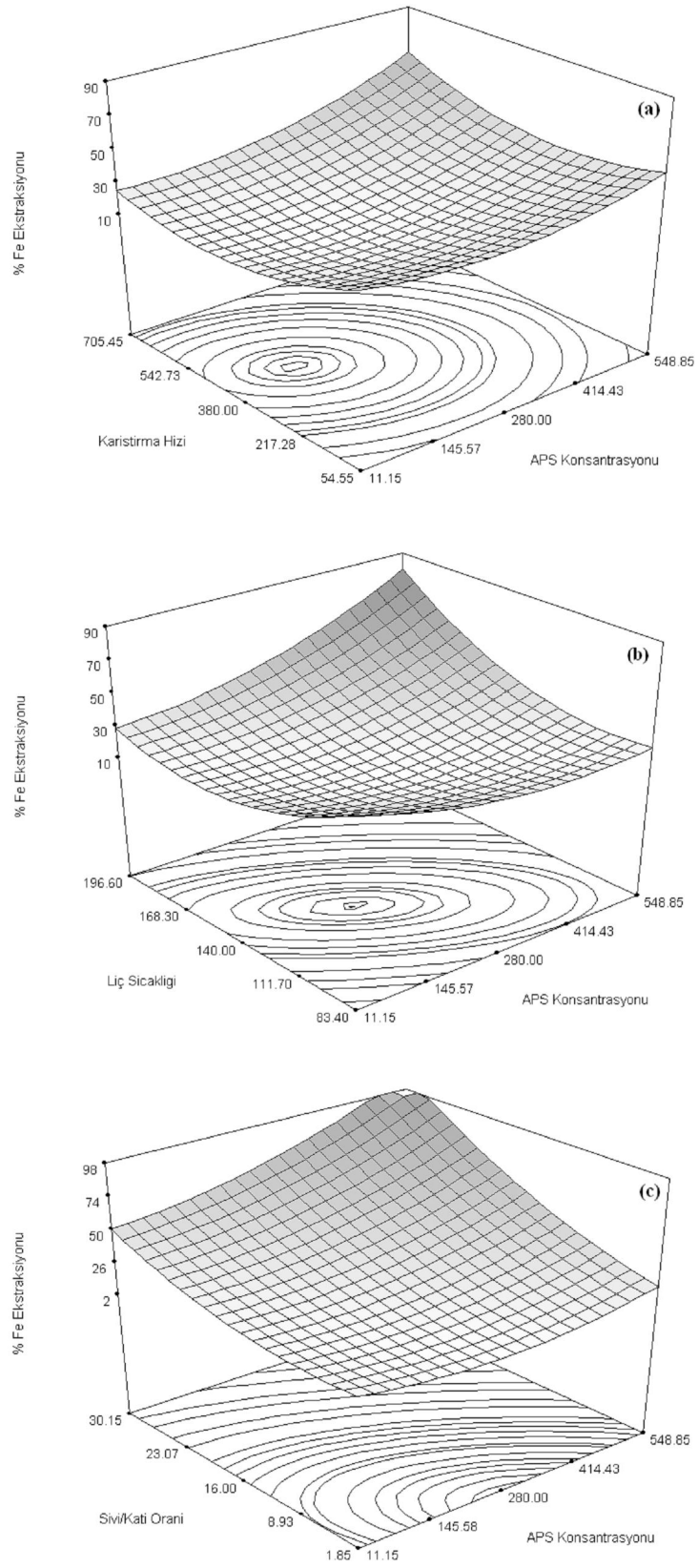


Şekil 4.23. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda tahmini değer-gerçek değer (TD-GD) grafiği



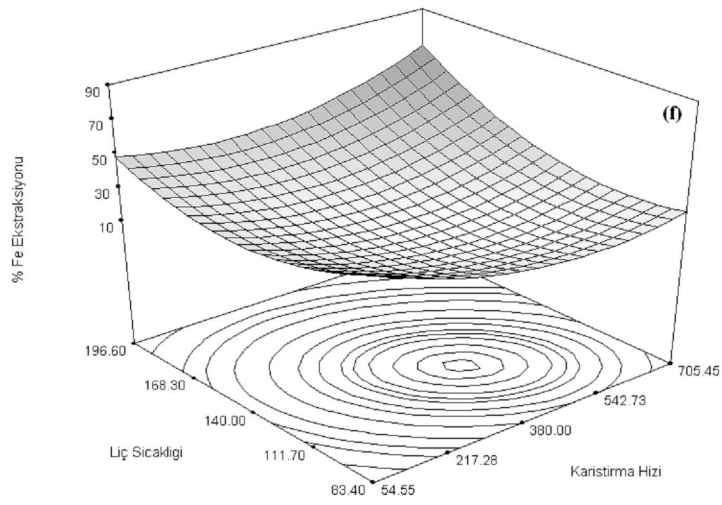
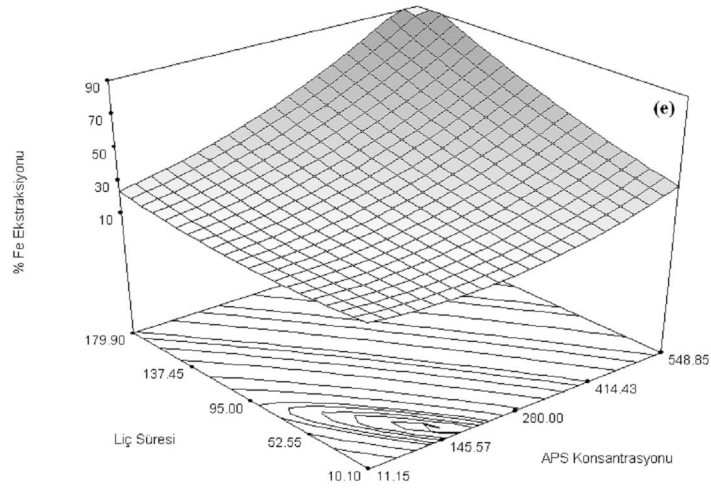
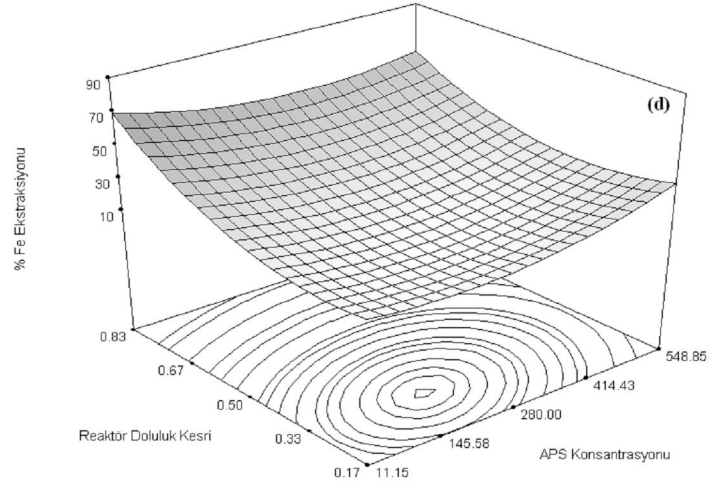
Şekil 4.24. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda uç değer-T grafiği

Uygun şartlarda yapılan deneylerle çözeltiliye geçen demirin ortalama % 17 civarında tutulabileceğinin mümkün olduğu görülmektedir. Kalkopiritten bakır ekstraksiyonu gerçekleştirilirken, ortamdaki yükseltgenlerden dolayı çözeltiliye bakırdan daha fazla demirin geçmesi, liç çözeltilerinden metallerin kazanımı aşamasında önemli sorunlara yol açmaktadır. Yapılan bu çalışmada, çözeltiliye geçen demir miktarı açısından bakıldığında düşük konsantrasyonlu demir çözeltilisi elde etmenin mümkün olmasından dolayı amaca kısmen ulaşıldığı söylenebilir. Zira bölümümüzde yapılan bir çalışmada (Bahar, 2004) kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunda, mekanik aktiveleştirme ile elde edilen konsantrelerden bakırın ekstraksiyonu APS varlığında atmosferik şartlarda gerçekleştirildiği, en iyi liç şartlarında demirin çözeltiliye bakırdan daha fazla geçtiği belirtilmektedir. Atmosferik şartlarda yapılan bu çalışmada, elde edilen liç çözeltilerinin amonyakla karıştırılıp otoklavda bekletilmesi gibi ikincil bir proses uygulamasının ardından ancak çözeltideki demirin makul oranlara düşürüldüğü belirtilmektedir. Bu açıdan bakıldığında, yüksek basınç reaktöründe yapılan çalışmada mekanik aktiveleştirmeye gerek duymadan yapılan liç işleminde çözeltiliye geçen demirin oldukça az olduğu anlaşılmaktadır. Ortamda amonyak olmamasına rağmen, yüksek basınç reaktöründe yapılan liç işleminde çözeltiliye geçen demir miktarının az olması, APS bünyesinde bulunan

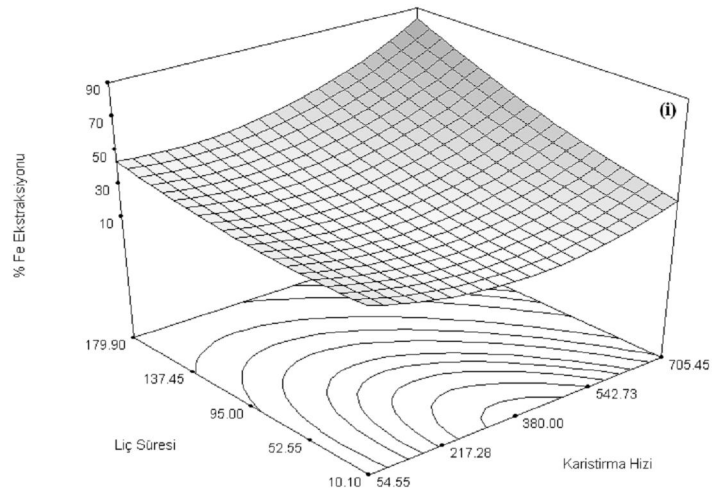
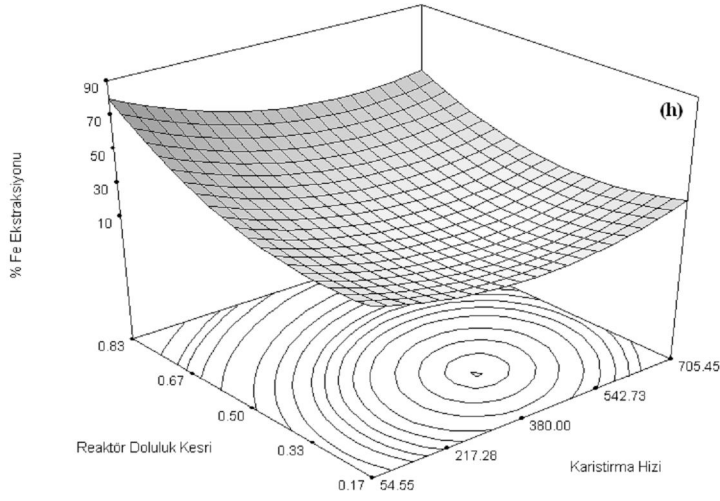
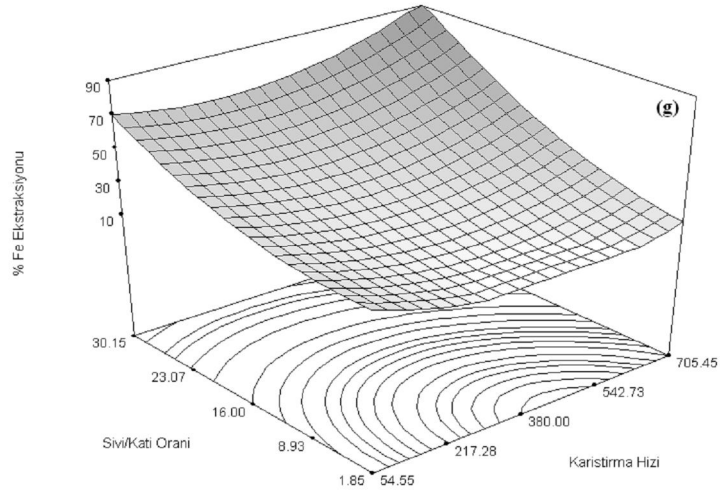


Şekil 4.25.APS lıçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi

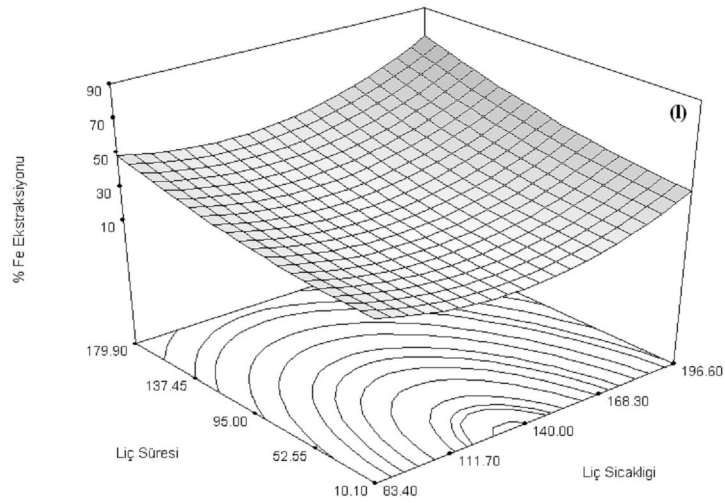
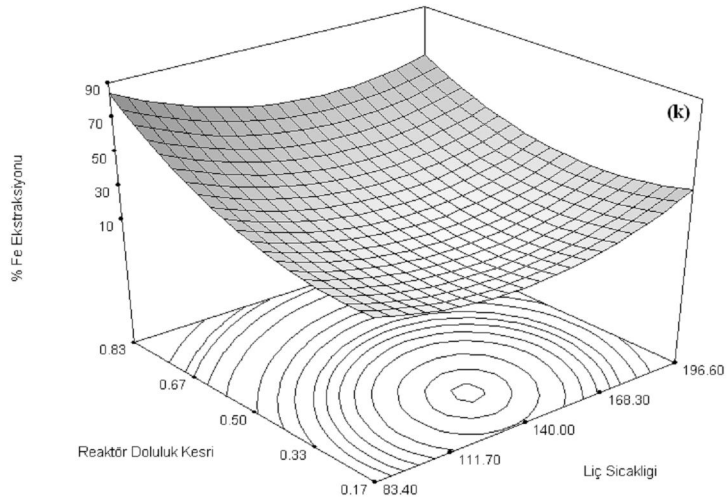
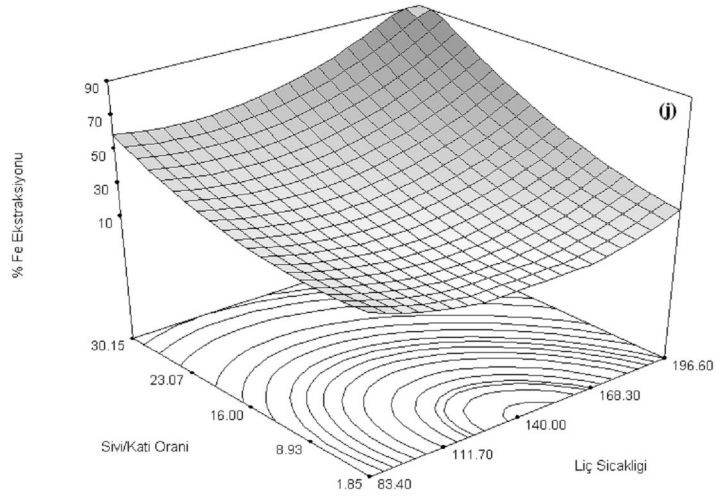
şekil 4.25'in devamı...



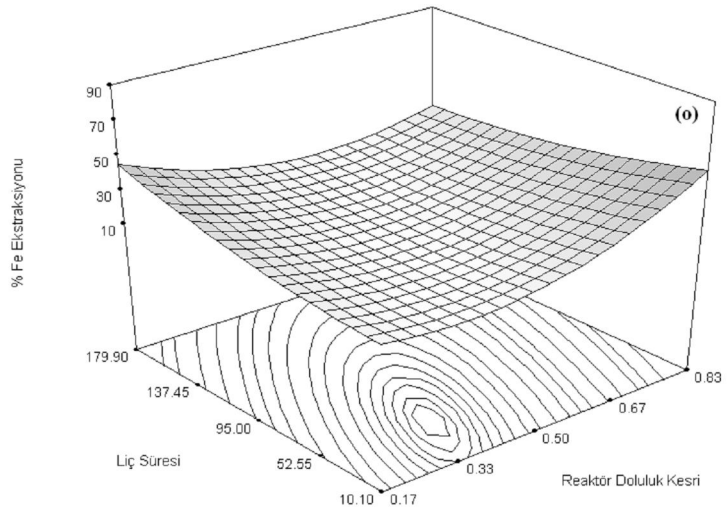
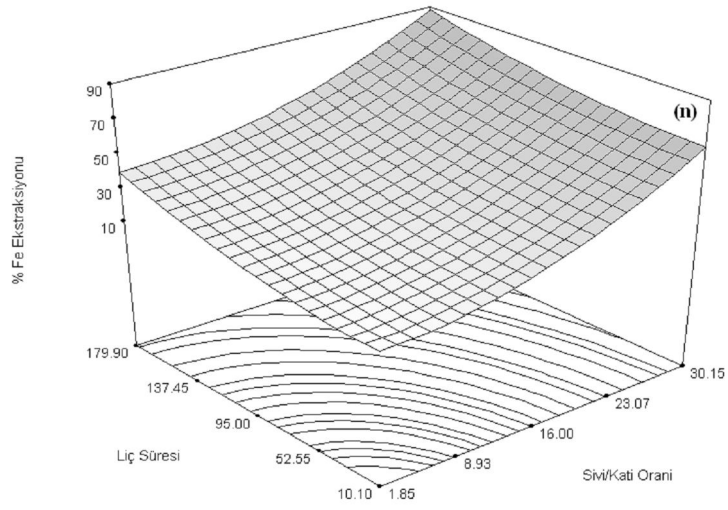
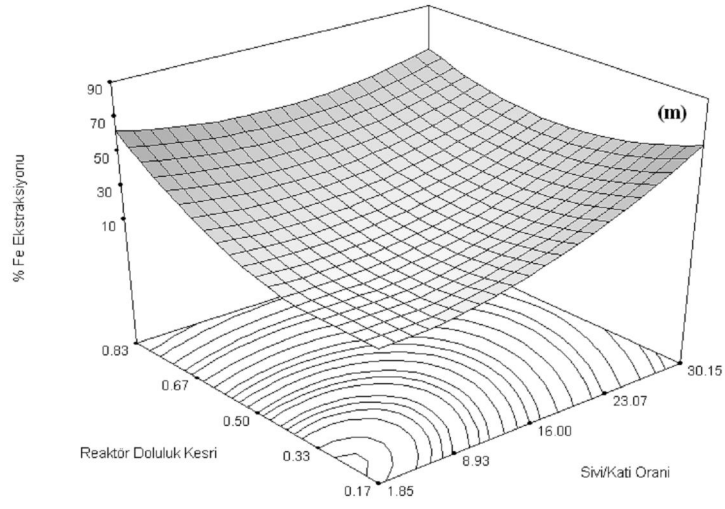
şekil 4.25'in devamı...



şekil 4.25'in devamı...



şekil 4.25'in devamı...



amonyum iyonlarının varlığı ve sıcaklık ile birlikte demirin kısmen jarosit ve götit formunda çökerek katı bakiyede kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.25 (a)'da APS konsantrasyonu ile karıştırma hızındaki değişimin sonuç üzerine etkisi görülmektedir. Üç boyutlu grafikten de görüleceği üzere esasen karıştırma hızı ile APS konsantrasyonu arasındaki etkileşimin fazla olmadığı, buna karşın 400-420 dev/dk karıştırma hızı ve yaklaşık 130-145 g/l APS konsantrasyonunda optimum şartların sağlandığı görülmektedir.

Şekil 4.25(b)'de liç sıcaklığı ile APS konsantrasyonu arasındaki etkileşim görülmektedir. AC etkileşiminin $Prob>F$ değeri (0.0011) ve grafikteki yüzey eğimi göz önünde bulundurulduğunda etkileşimin sonuç üzerine etkisinin fazla olduğu söylenebilir. Grafikte görülen optimum alanda, liç sıcaklığının 130–140°C ve APS konsantrasyonunun ise 160–200 g/l olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan yüksek sıcaklık ve APS konsantrasyonu şartlarında yapılacak deneylerde demirin büyük oranda çözeltiliye geçeceği öngörülmektedir. Yüksek sıcaklıkta mevcut APS'nin tamamının bozunması sonucu ortamın çok asidik olması kaçınılmaz bir durumdur. Yüksek sıcaklık ve asidik şartlarda ise demirin çözeltiliye fazla miktarda geçmesi beklenen bir durumdur. Benzer nedenlerden dolayı yüksek APS konsantrasyonun da yapılacak deneylerde fazla miktarda demirin çözeltiliye geçebileceği Şekil 4.25 (c, d, e)'de de görülmektedir. Şekil 4.25 (c)'de etkileşimin fazla olduğu söylenebilir. Sıvı/katı oranı ve APS konsantrasyonu arasındaki etkileşimi gösteren bu grafikte yüksek sıvı/katı oranı ile yüksek APS konsantrasyonunda yapılacak deneylerde neredeyse demirin tamamının çözeltiliye geçtiği görülmektedir. Benzer şekilde Şekil 4.25(e)'de de liç süresi ile APS konsantrasyonu arasındaki etkileşimin fazla olduğu görülmektedir. Şekilde APS konsantrasyonunun yüksek ve liç süresinin uzun olduğu şartlarda, çözeltiliye geçecek demirin % 90'dan fazla olacağı öngörülmektedir. Buna karşın düşük liç süresinde optimum şartların belirlendiği anlaşılmaktadır. Liç süresinin artması ile metal ekstraksiyonunun artması, bilinen bir durum olmakla birlikte liç süresinin APS konsantrasyonu arasındaki etkileşimin fazla olması çözeltiliye geçen demir miktarını önemli ölçüde etkilediği görülmektedir.

Şekil 4.25 (f,j,k,l)'de ise liç sıcaklığı ile diğer parametrelerin etkileşiminin sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. Söz konusu grafiklerde sıcaklığın etkileşim içinde bulunduğu diğer parametrelerle yüksek değerli şartlarda, çözeltiliye çok fazla miktarda demirin geçtiği görülmektedir. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere, elipslerin varlığı pek çok parametrenin etkileşiminde optimum bölgenin yakalandığını göstermektedir.

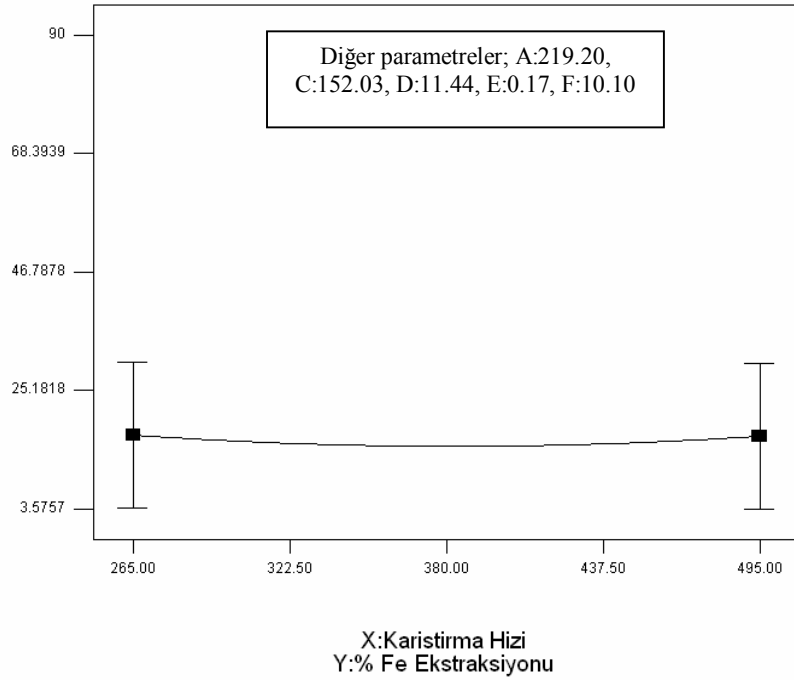
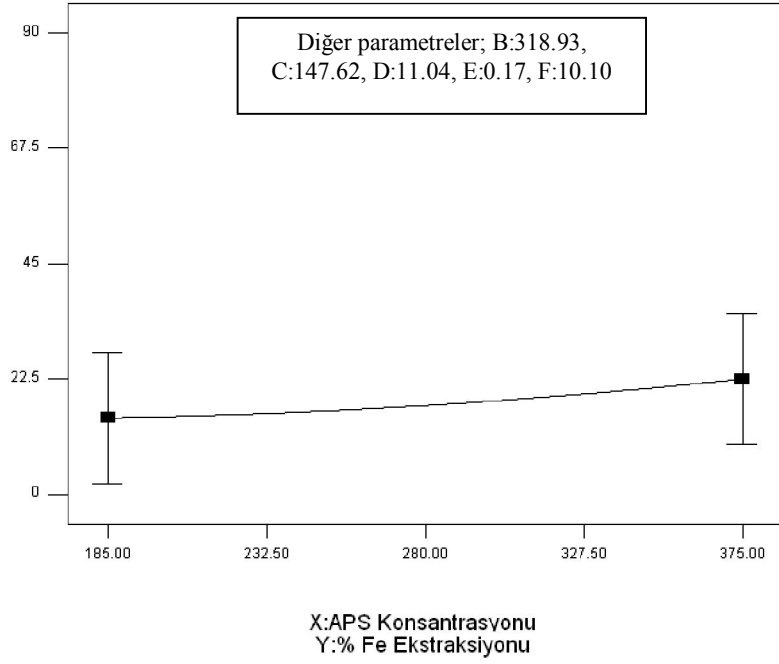
Bunlardan Şekil 4.25 (f)'de liç sıcaklığı ve karıştırma hızı arasındaki etkileşimin fazla olduğu üç boyutlu grafiğe bakılarak söylenebilir. Diğer taraftan iki terim arasındaki (BC) etkileşimin $prob>F$ değerinin 0.0409 olması yine etkileşimin fazla olduğunu göstermektedir. Grafikte görülen elipslerden optimum bölgenin 120–130°C liç sıcaklığı aralığında ve 400–460 dev/dk karıştırma hızında yakalandığı görülmektedir. Şekil 4.25 (j)'de ise sıvı/katı oranı ile liç sıcaklığı arasındaki etkileşimin fazla olduğu ve yüksek liç sıcaklığında yapılacak deneylerde çözeltiliye geçen demirin % 90'ın üzerinde olacağı anlaşılmaktadır.

Grafiklerde görülen bir diğer önemli husus, Şekil 4.25 (d,h,k,m,o)'dan da anlaşılacağı üzere reaktör doluluk kesrinin yüksek olduğu değerlerde çözeltiliye geçen demir miktarında artışın olmasıdır. Kalkopirit konsantrasyonunda pirit ve kalkopirit yapısında bulunan demir, ortam asiditesi, liç sıcaklığı, APS konsantrasyonu gibi etkenlere de bağlı olarak hızlı bir şekilde yükseltgenerek çözeltiliye geçtiği düşünülmektedir. Reaktörde bulunan çözelti hacminin fazla olması, ortam basıncını artıran önemli bir faktördür. Özellikle pirit bünyesinde bulunan demirin serbestleşme derecesinin düşük olması ve kalkopirite göre daha az kompakt kristal yapıya sahip olması, yukarıda bahsi geçen şartlar altında demirin daha fazla çözeltiliye geçmesinde etkin rol oynadığı düşünülmektedir.

Altı faktörlü CCD modeli kullanarak yapılan RSM çalışmasında, çözeltiliye geçen demir miktarını etkileyerek sonuç üzerinde doğrusal etkisi bulunan parametrelerin (A, B, C, D ve F) tek faktör grafikleri Şekil 4.26 'da görülmektedir.

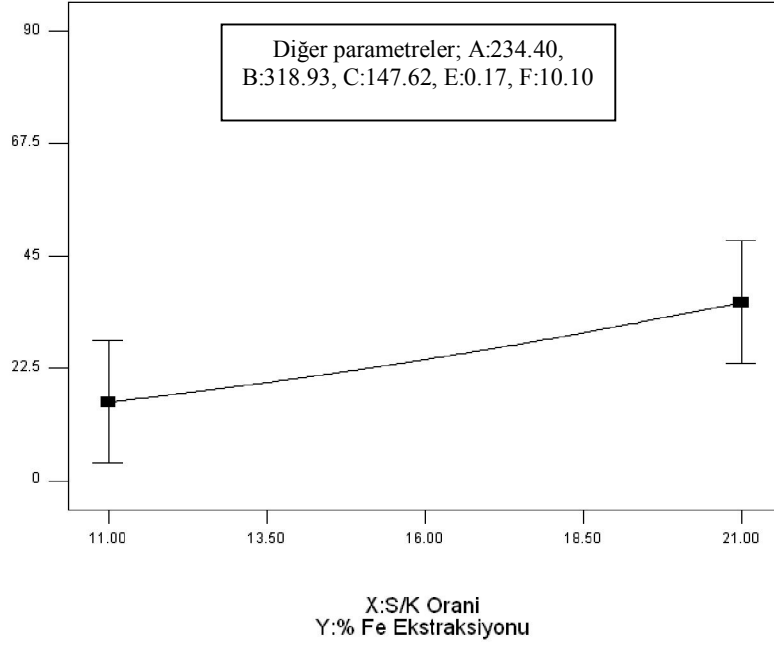
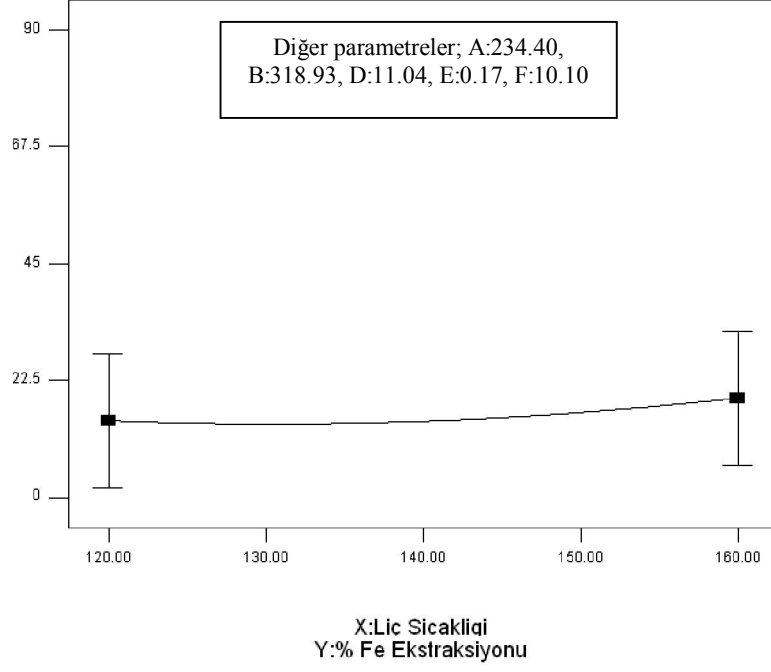
Tek faktör grafiklerine göre özellikle liç süresi, sıvı/katı oranı ve APS konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak çözeltiliye geçen demirde arttığı anlaşılmaktadır. Hatırlanacağı gibi yukarıdaki bölümlerde bakır için yapılan değerlendirmelerde demir analizi sonuçlarına da yer verilmişti. Söz konusu çözüm noktalarında tahmini bakır ve demir ekstraksiyonunda yapılacak deneylerle ne kadar yaklaşılabileceğini ortaya koymak için seçilen 4 çözüm noktasında deneyler yapılarak test edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da görülmektedir. Tablodan da görüleceği üzere bakır ekstraksiyonu tahmini ekstraksiyon değerlerinden bir miktar farklı olmakla birlikte deneysel olarak bulunan demirin tahmini değerlere daha yakın olduğu anlaşılmaktadır. Ancak elde edilen sonuçların bakır ve demir açısından belirlenen yaklaşım yüzdesi içerisinde olduğu söylenebilir.

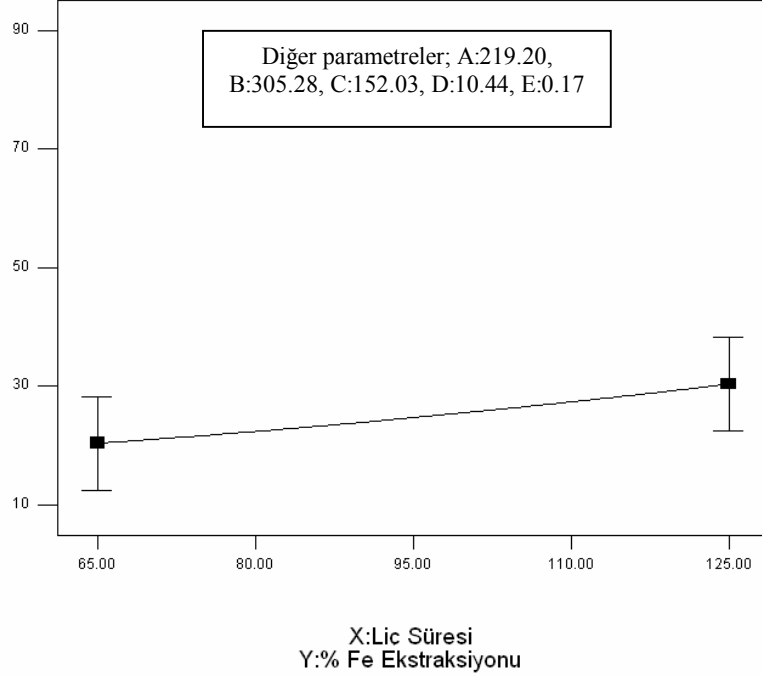


Şekil 4.26. APS liçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri.

Şekil 4.26'nun devamı...



Şekil 4.26'nun devamı...



Tablo 4.9. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde elde edilen çözüm noktaları ve deneysel sonuçların karşılaştırması.

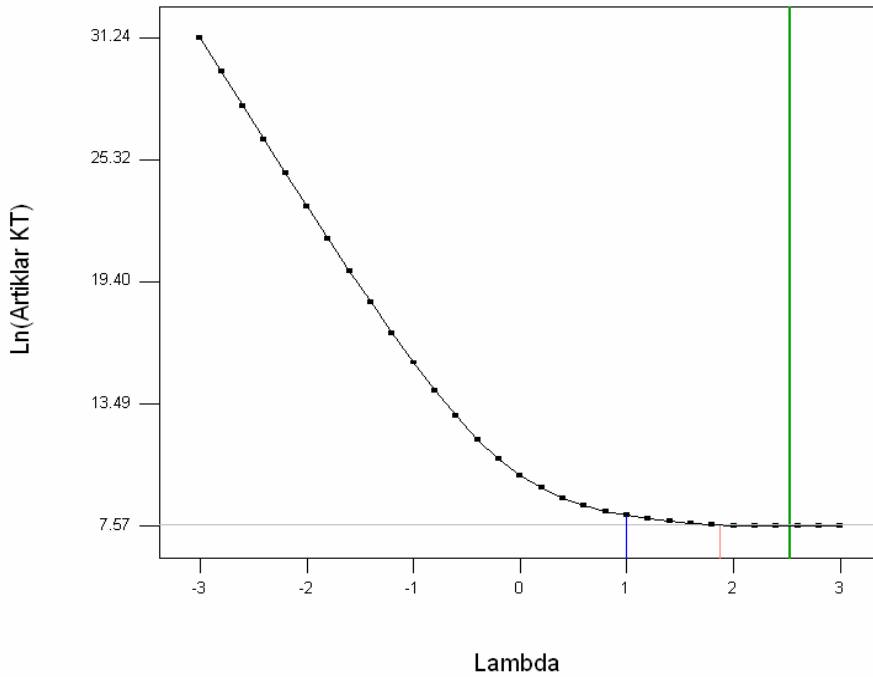
Çözüm No	A	B	C	D	E	F	Tahmini % Cu	Tahmini % Fe	Deneysel % Cu	Deneysel % Fe
1	230.73	349.79	145.89	9.27	0.17	10.10	54.0001	12.6032	50.01	12.41
2	195.32	380.69	149.22	9.80	0.17	10.10	53.9952	12.9062	54.44	14.99
3	212.24	409.61	137.65	14.93	0.68	179.90	53.9996	20.492	55.32	17.08
4	238.05	368.45	133.42	14.20	0.63	179.70	53.9998	20.8193	52,43	18.25

Amonyum persülfat kullanarak yüksek basınç reaktöründe kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu, etkin parametrelerin tamamının bağımsız değişken olarak tanımlanarak RSM yöntemlerinden biri olan CCD modeli ile değerlendirildi. Yukarıda detaylı olarak incelenen çalışmada bakır ve demir ekstraksiyonu için Box-Cox grafikleri oluşturuldu. Box-Cox grafiği, söz konusu cevap değerleri için yapılan çalışmada artıkların kareleri toplamının logaritması ile Lambda (λ)'nın grafiğe geçirilmesinden elde edilmektedir. Lambda, cevap değerleri elde edilirken kullanılan eşitlikte bir katsayı olup

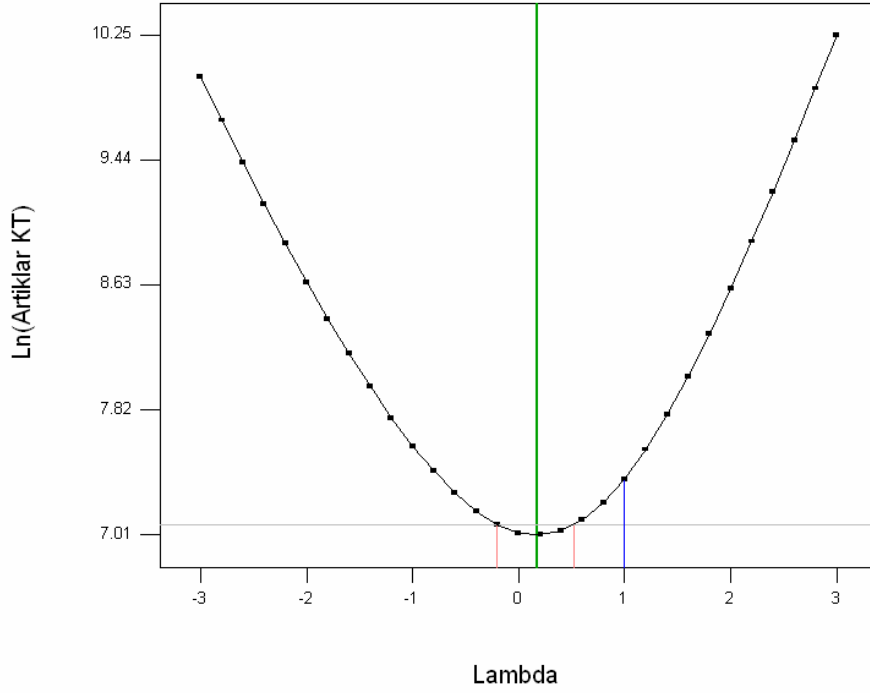
± 3 aralığında değişmektedir. Kullanılan veya ihtiyaç duyulan transformasyona göre lambda değeri değişiklik göstermektedir. Örneğin ters (inverse) transformasyonunun gerekli olduğu durumlarda $\lambda = -1.0$, doğal logaritmik bir transformasyonun gerekli olduğu şartlarda ise $\lambda = 0$ 'a eşit olmaktadır. Bu tür transformasyon gereken durumlarda cevap değerlerinin lambda sayısı ile ilişkilendirildiği bir denklem ile elde edilmektedir. Lambdanın kullanıldığı transformasyon denklemleri aşağıda görüldüğü gibidir (D.E.Software® User's Guide, 2000). y cevap değeri ve k sabit olmak üzere,

$y' = y$	$\lambda = 1$	Transformasyon yok
$y' = \sqrt{y+k}$	$\lambda = 0.5; (y+k) > 0$	Karekök Trans.
$y' = \ln(y+k)$	$\lambda = 0; (y+k) > 0$	Doğal Log Trans.
$y' = \log_{10}(y+k)$	$\lambda = 0; (y+k) > 0$	10 tabanlı Log Trans.
$y' = 1 / \sqrt{y+k}$	$\lambda = -0.5; (y+k) > 0$	Ters karekök Trans.
$y' = 1 / y+k$	$\lambda = -1$	Ters Trans.
$y' = (y+k)^\lambda$	$\lambda = \pm 3$	Güç(power) Trans.

Altı faktörlü APS liçi çalışmasında bakır ekstraksiyonu için elde edilen Box-Cox grafiği Şekil 4.27 ve demir ekstraksiyonu için elde edilen grafik Şekil 4.28'de görülmektedir.



Şekil 4.27. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği



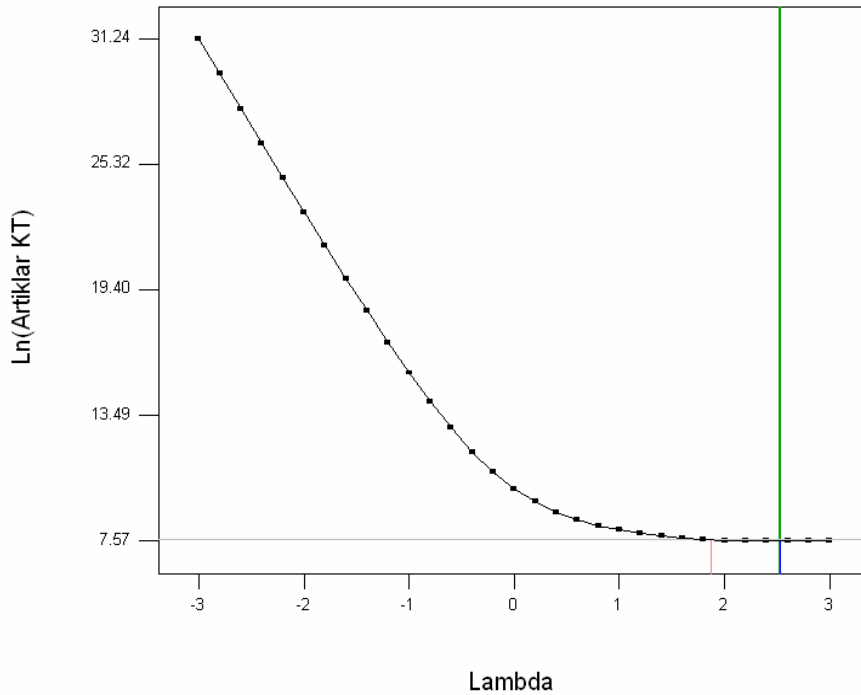
Şekil 4.28. APS için altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği

Box-Cox grafiklerinde artıkların kareleri toplamının logaritması alınmak suretiyle elde edilen grafikte en alt bölge artığın en az olduğu değer olması itibariyle yeşil çizgi ile belirtilmektedir. Diğer taraftan kırmızı ile belirlenen noktalar çalışmanın % 95 güven aralığında olduğu bölgeyi temsil etmektedir. CCD modeli kullanılarak yapılan APS için başlangıç olarak herhangi bir transformasyon seçilmeden deneysel tasarım yapıldığından dolayı mavi çizgi ile gösterilen λ değeri 1'e eşit olmaktadır. RSM ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların model ile uyumunu ortaya koymak için çeşitli istatistiksel yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden biri Box-Cox grafiğine bakarak transformasyonun gerekli olup-olmadığına karar vermektir. Eğer yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak güven aralığında değilse mevcut yazılım en uygun transformasyon çeşidini ve kullanılması gereken lambda değerini kullanıcıya önermektedir. Bir çalışmanın transformasyon gerektirdiği Box-Cox grafiğine ve/veya normal olasılık dağılım grafiklerine bakılarak anlaşılabilir. Nitekim APS kullanılarak yapılan altı faktörlü CCD modelinde özellikle bakır için elde edilen normal dağılım grafiğinde görülen noktaların doğru etrafında toplanmadığı ve sapma gösterdiği hatırlanacaktır. Diğer taraftan bakır için elde edilen Box-Cox grafiğinde kullanılan λ 'nın güven aralığı dışında olduğu görülmektedir. Bu veriler ışığında yazılım programı bakır için güç (power)

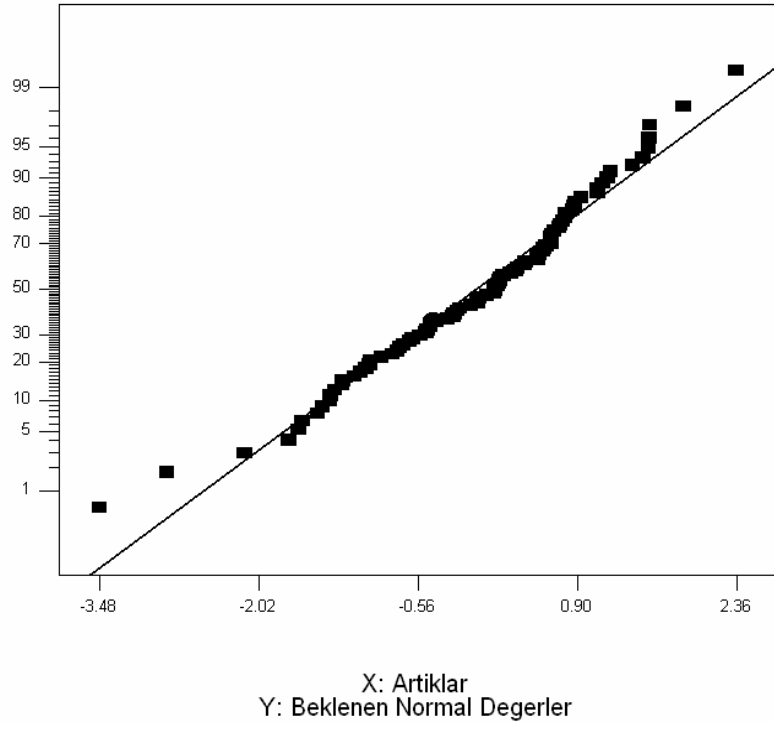
transformasyonu önerirken λ 'nın 2.53 olması gerektiği belirtilmektedir. Bakır için güç transformasyonu yapıldı ve elde edilen yeni Box-Cox grafiği Şekil 4.29'da, transformasyon sonucu elde edilen normal olasılık grafiği Şekil 4.30'da görülmektedir. Güç transformasyonu yapıldıktan sonra elde edilen Box-Cox grafiğinde modelin lambda değerinin % 95 güven aralığı içine düştüğü görülmektedir. Diğer taraftan normal olasılık grafiğinde görülen noktaların doğru etrafında daha düzenli bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. Buna göre normal bir dağılım gösterdiği söylenebilir.

Elde edilen bakır cevap değerleri için yapılan transformasyon aynı zamanda diğer istatistiksel verileride etkilemektedir. Örneğin daha önce model uyumunu gösteren parametrelerden biri olan R^2 değeri bakır için 0.52 iken transformasyon sonunda R^2 nin 0.5889 olduğu belirlendi. Benzer şekilde $Adj-R^2$ değerinin de 0.2976'den 0.3975'e çıktığı belirlendi. Ayrıca transformasyon sonucu quadratic (ikinci dereceden) ve 2FI (2 faktörlü etkileşim) modeller önerilmektedir. Bakır ekstraksiyonu için yapılan transformasyon sonucu elde edilen model özet tablosu Ek 4.9'da verilmiştir.

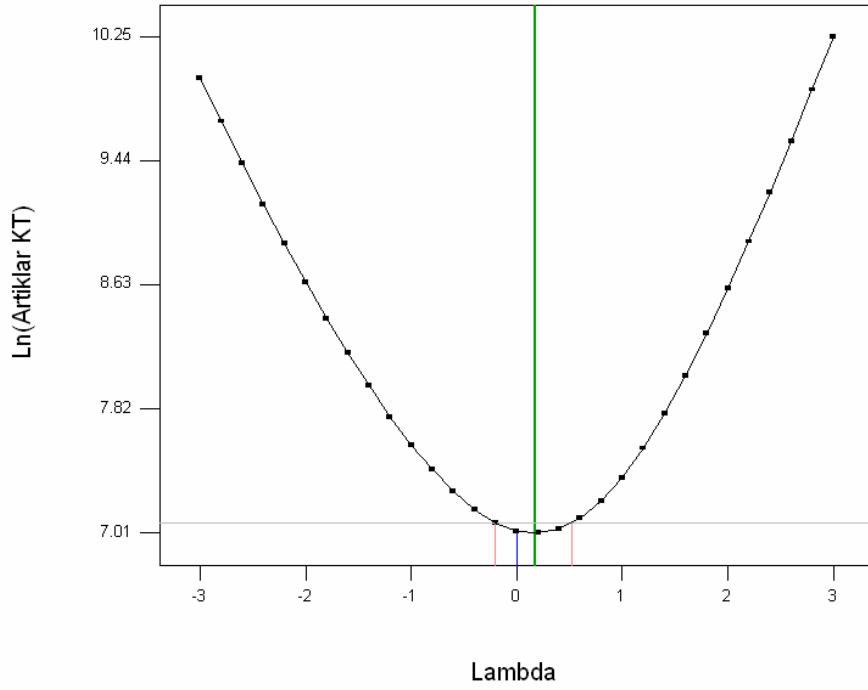
Altı faktörlü CCD modeline göre çözeltiye geçen demir açısından önerilen transformasyon $\lambda=0$ olduğu doğal logaritma transformasyonudur. Demir için yapılan doğal logaritma transformasyonu sonucu elde edilen Box-Cox grafiği Şekil 4.31'de ve normal olasılık grafiği de Şekil 4.32'de görülmektedir.



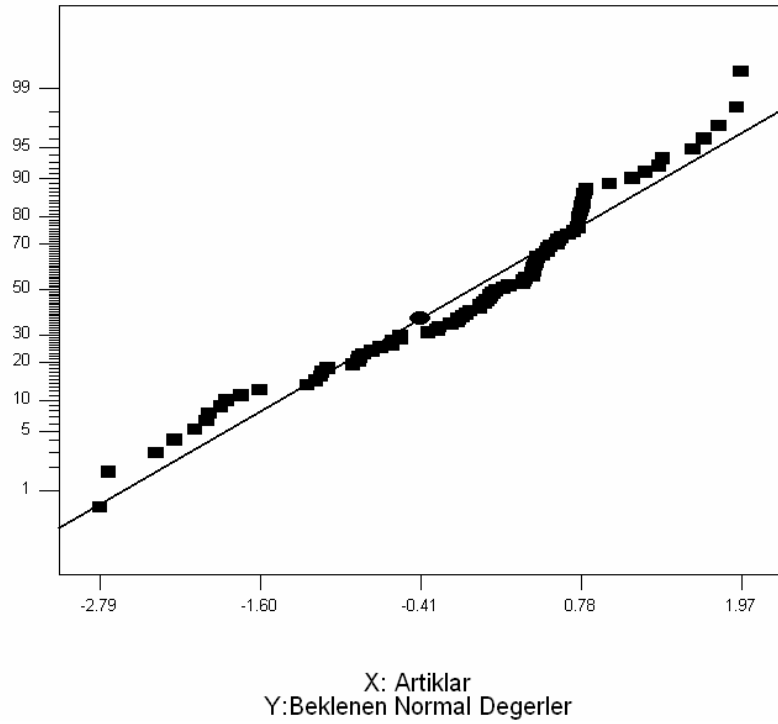
Şekil 4.29. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için güç (power) transformasyonu sonucu elde edilen Box-Cox grafiği



Şekil 4.30. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için güç (power) transformasyonu sonucu elde edilen normal olasılık grafiği



Şekil 4.31. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için doğal log transformasyonu sonucu elde edilen Box-Cox grafiği



Şekil 4.32. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için doğal log transformasyonu sonucu elde edilen normal olasılık grafiği

Şekillerden görüldüğü üzere transformasyon sonucu % 95 güven aralığının elde edildiği ancak normal olasılık grafiğinde pek fazla iyileşmenin olmadığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan çözeltiye geçen demir açısından kullanılan CCD modelinde transformasyon yapılması sonucu R^2 nin 0.8772'den 0.8844'e çıktığı, $Adj-R^2$ nin ise 0.82'den 0.8306'ya çıktığı belirlendi. Transformasyon sonucu elde edilen model istatistik özeti tablosu Ek 4.10'da verilmiştir.

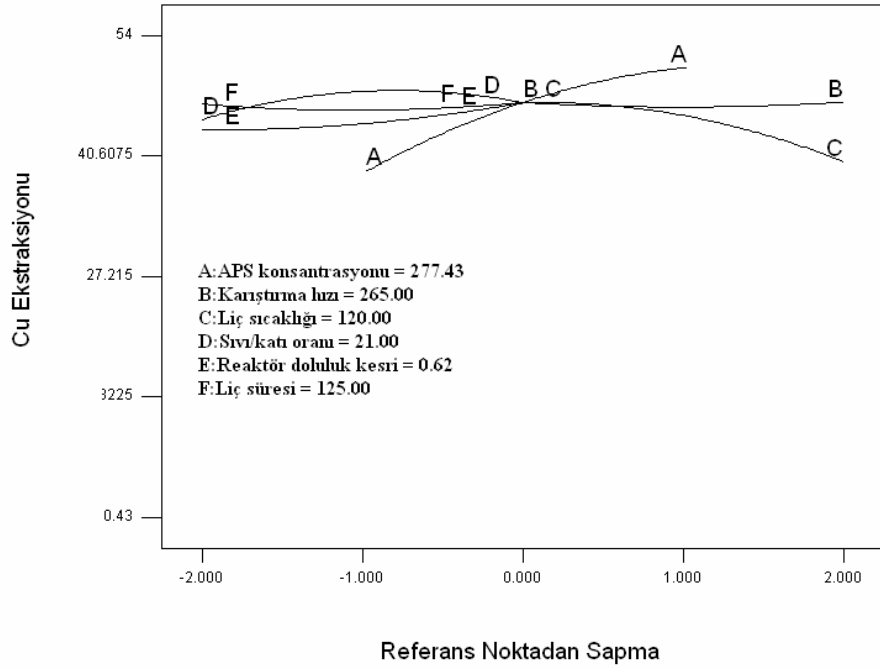
Yukarıda altı faktörlü CCD modeli kullanarak yapılan liç işleminde bakır ve demir gibi iki cevap değeri üzerinde uygun transformasyonun uygulanması ve sonuçları tartışıldı. Her iki cevap için yapılan transformasyon cevap değerlerini ve dolayısıyla parametrelerin etkileşimini de belli bir miktarda etkilemektedir. Transformasyon neticesinde çeşitli istatistiksel verilerin ve model uyumunun iyileştiği görülmesine karşın deney sistemini temsil etmesi açısından yeterli olmadığı belirlendi. Zira yapılan çalışma sadece istatistiksel verilerin girdi olarak kullanılmadığı aynı zamanda elde edilen şartlarda deneylerin gerçekleştirildiği, cevap değerlerinin tahmini sonuçlarla karşılaştırıldığı, belirli bir yaklaşım hatasıyla deneylerin tutarlığının ölçüldüğü, bazı ara değerlerde elde edilen verilerin istatistiksel verilerden oldukça farklı olduğu uygulamalı bir çalışmadır. Bütün bunlar göz önünde

tutulduğunda deney sistemini en iyi temsil etmesi açısından başlangıç şartlarında oluşturulan model ve bu modelin dizayn ettiği şartlarda elde edilen verilerin doğrudan kullanılmasının daha doğru olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan istatistiksel verilerin iyileştirilmesi amacıyla, çalışmada elde edilen en iyi sonuçların RSM bünyesindeki diğer modellere uygulanması da istatistiksel olarak verilerin iyileştirilmesi ve model uyumunun daha iyi çıkmasına neden olan alternatif bir yaklaşım olarak görülebilir. Zira bu yolla yapılan bir değerlendirmede model uyumunu gösteren parametrelerin oldukça yüksek çıktığı tablo 4.10'da görülmektedir. Altı faktörlü CCD modeline göre elde edilen en iyi sonuçların alınıp Box-Behnken ve D-Optimal gibi en çok kullanılan dizayn modellerine uygulanması sonucu elde edilen verilerin, modeli daha iyi temsil ettiği görülmesine rağmen bu tip dizayn modellerinde birbiri içerisinde etkileşimi yüksek olan parametrelerin cevap üzerindeki etkisini çok iyi yansıtmadığı, dolayısıyla deney sistemini temsil etmediği söylenebilir. Dolayısıyla APS kullanılarak kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunun incelendiği ve etkin parametrelerin etkileşiminin yüksek olduğu deneysel bir sistem için en uygun model dizaynının CCD olduğu düşünülmektedir.

Model uyumunu gösteren verilerin iyileştirilmesi amacıyla APS liçi deneyleri için bazı parametrelerin sabit tutularak yeni bir CCD dizaynı yapmanın daha uygun olacağı düşünüldü. Bunun için Şekil 4.33'de görüldüğü üzere etkin olan parametreler bağımsız değişken olarak tanımlandı ve üç faktörlü yeni bir CCD dizaynı yapıldı. Şekilde görülen ve ekstrakte edilen bakır temel alınarak oluşturulan *Perturbation* grafiğine göre APS konsantrasyonu ve liç sıcaklığı gibi parametrelerin etkileşiminin fazla olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan söz konusu grafikte reaktör doluluk kesrinin *Perturbation* eğrisi fazla bir etkileşim göstermemesine rağmen üç faktörlü CCD dizaynında reaktör doluluk kesrinden kaynaklanan basınç değerini dolaylı olarak etkileyeceği ayrıca faktör sayısı azaltılmış bir tasarımı nasıl etkileyeceğini gözlemlemek üzere üç faktörlü CCD dizaynında bağımsız değişken olarak seçildi.

Tablo 4.10. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde elde edilen en iyi sonuçların çeşitli dizayn modellerine uygulanması ile elde edilen uyum parametleri.

	Box-Behnken		D-Optimal	
	Cu	Fe	Cu	Fe
R^2	0.8587	0.7895	0.9455	0.8287
Adj- R^2	0.7660	0.7626	0.8739	0.7956



Şekil 4.33. APS liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu temel alınarak oluşturulan *Perturbation* grafiği

Kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonunun amonyum persülfat liçi ile incelendiği çalışmanın bu bölümünde RSM yöntemleri ile Central Composite Design (Merkez Kompozit Dizaynı-CCD) modeli kullanılarak üç faktörlü deney tasarımı yapıldı. Daha önce altı faktörlü yapılan deney dizaynında elde edilen veriler ışığında, sonuç üzerinde etkin olan bazı parametreler sabit tutularak CCD modelinde yeni deney şartları oluşturuldu. Hatırlanacağı üzere önceki bölümlerde bahsedilen altı faktörlü CCD modelinde bakır için R^2 değerinin oldukça düşük çıktığı görülmüştü. Ancak hidrometalurjik bir çalışmada RSM yöntemleri kullanılarak yapılacak liç işleminin oldukça yeni olması ve daha yüksek regresyon katsayısı elde edilerek çalışmanın yürütülmesinin daha sağlıklı olacağı düşünülmektedir. Bu noktalara açıklık getirmek ve altı faktörlü CCD modeli ile bir karşılaştırma yapmak için üç faktörlü bir deney dizaynı gerçekleştirildi. Liç süresi 180 dk, karıştırma hızı 500 dev/dk ve sıvı/katı oranı 11’de sabit tutularak tasarlanan üç faktörlü CCD modelinde, APS konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve reaktör doluluk kesri bağımsız değişkenler olarak tanımlandı.

Tüm (full) tip dizayn düzeni kullanarak altı tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 20 adet deney tasarlandı. Merkez noktadan belirli uzaklıkta deney şartlarının belirlenmesi için α değerinin ± 1.68 olduğu belirlendi. Etkinliği araştırılan parametrelerin inceleme

aralığı ve kodları Tablo 4.11’de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere etkinliği araştırılan parametrelerden APS konsantrasyonunun inceleme aralığı daha önce yapılan altı faktörlü CCD modeline göre oldukça daraltıldı. Diğer taraftan merkez noktadan belirli mesafede yapılacak deney noktalarının bulunmasında kullanılan α değerinin faktör sayısına da bağlı olarak daha küçük bir katsayıya sahip olması, uç noktaların merkeze daha yakın olmasını sağlamaktadır.

Üç faktörlü CCD modeline göre yapılan APS liçi sonuçları Tablo 4.12’de görülmektedir. Tablodan da görüleceği üzere incelenen parametrelerin merkez noktalarında elde edilen bakır ekstraksiyonu % 43–54 ve çözeltiye geçen demir ise yaklaşık % 13–18 civarındadır. Diğer deney şartlarının bir kaçında elde edilen sonuçların % 60’ın üzerinde olduğu görülmektedir. Altı faktörlü CCD modeline benzer olarak burada da düşük APS konsantrasyonu ve yüksek liç sıcaklıklarında yapılan deneylerde bakır ekstraksiyonunun çok düştüğü görülmektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, üç faktörlü RSM çalışmasında bakır ekstraksiyonunun bir miktar arttığı anlaşılmaktadır. Yukarıda yapılan deneylerin sonuçları RSM programında işletilerek varyans analizleri yapıldı. Deneyin modellenmesi yapılırken maksimum bakır ve minimum demirin çözeltiye geçtiği şartlarda optimum noktanın bulunması hedeflendi.

Tablo 4.13’de üç faktörlü CCD modeline göre tasarlanan çalışmanın dizayn özeti bulunmaktadır. Tabloda görüldüğü üzere CCD başlangıç dizaynının kullanıldığı ve toplam 20 adet deneysel çalışma yapıldığı görülmektedir. Diğer taraftan yapılan çalışmada en yüksek bakır ekstraksiyonunun % 64.58, en düşük bakır ekstraksiyonunun ise % 0.07 olduğu görülmektedir.

Tablo 4.11. APS liçinde üç faktörlü CCD’de kullanılan bağımsız değişkenlerin incelenen etkinlik aralığı.

Faktör	Kod	- α	-1	0	+1	+ α
APS Kons., (g/l)	A	37.14	106.00	207.00	308.00	376.86
Liç Sıcaklığı, (°C)	B	81.14	105.00	140.00	175.00	198.86
Reaktör doluluk kesri (çözelti/300 ml)	C	0.11	0.28	0.53	0.78	0.95

Tablo 4.12. APS liçinde üç faktörlü CCD modeli kullanılarak yapılan deney sonuçları.

Deney No	A	B	C	% Cu Ekstraksiyonu	% Fe Ekstraksiyonu
1	106.00	105.00	0.28	30.18	9.07
2	308.00	105.00	0.28	63.50	24.04
3	106.00	175.00	0.28	0.64	17.44
4	308.00	175.00	0.28	22.98	36.40
5	106.00	105.00	0.78	45.47	21.83
6	308.00	105.00	0.78	64.58	24.18
7	106.00	175.00	0.78	0.13	17.55
8	308.00	175.00	0.78	0.72	20.59
9	37.14	140.00	0.53	0.07	9.65
10	376.86	140.00	0.53	41.44	22.62
11	207.00	81.14	0.53	44.76	23.36
12	207.00	198.86	0.53	6.23	27.74
13	207.00	140.00	0.11	46.85	18.62
14	207.00	140.00	0.95	21.53	24.78
15	207.00	140.00	0.53	44.26	15.87
16	207.00	140.00	0.53	43.89	18.87
17	207.00	140.00	0.53	48.65	13.91
18	207.00	140.00	0.53	46.13	14.51
19	207.00	140.00	0.53	54.53	13.88
20	207.00	140.00	0.53	46.85	14.05

Demir ise en fazla % 36.40 ve en düşük % 9.07 oranında çözeltilmeye geçtiği anlaşılmaktadır. Bu çalışmanın da bakır ve demir sonuçları açısından ikinci dereceden (Quadratic) modele uyduğu görülmektedir.

Elde edilen sonuçların program bünyesinde işletilmesi sonucu her bir parametrenin birbiri ile etkileşimi belirlendi ve *ANOVA* (Analysis of variance-değişken analizi) tabloları ile ortaya konuldu. Elde edilen deneysel verilere göre bakır ekstraksiyonu için en uygun modelin *F* testine bağlı olarak gösterildiği değerler Ek 4.11’de ve model özet istatistik verileri Ek 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.13. APS liçinde üç faktörlü CCD modellemesine göre dizayn özeti.

Çalışma Tipi: Cevap Yüzey			Deneysel Çalışma: 20		
Başlangıç Dizaynı: Merkez Kompozit					
Dizayn Model: İkinci derece					
Cevap	İsim	Deney	Minimum	Maksimum	Model
Y1	% Cu	20	0.07	64.58	İkinci derece
Y2	% Fe	20	9.07	36.40	İkinci derece

Üç faktörlü CCD modeli kullanılarak yapılan RSM çalışmasında bakır ekstraksiyonu açısından *ANOVA* değerlerine göre ikinci dereceden (Quadratic) model uyumunu gösteren parametrelerden biri olan R^2 nin değeri bakır için 0.9238'dir. Bakır ekstraksiyonu açısından bakıldığında regresyon sayısının altı faktörlü CCD modelinde elde edilene göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Hidrometalurjik bir çalışmada RSM yöntemleri kullanılırken bazı etkin parametrelerin sabit tutularak deneysel tasarımın yapılması halinde sonuçların modele daha uygun hale geleceği düşünülmektedir. Diğer taraftan birbiri ile etkileşimi çok fazla olan parametrelerin tamamının değişken olarak tanımlandığı deneysel bir tasarımda elde edilen sonuçların pek farklı olmadığı ancak R^2 'nin oldukça düşük çıktığı görülmektedir.

Üç faktörlü CCD modelinde bakır için standart sapmanın 8.29, model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyet değerinin ise 11.195 olduğu belirlendi.

İncelenen parametrelerin birbiri içerisindeki etkinlik derecesini gösteren ikinci dereceden yüzey cevap modelinin *Anova* verileri tablosu Tablo 4.14' de görülmektedir.

Tabloda üç faktörlü CCD dizaynı ile elde edilecek bakır ekstraksiyonu üzerinde etkin olan terimlerin A, B, A^2 ve B^2 olduğu ve $prob>F$ değerlerinin 0.05'den küçük olduğu anlaşılmaktadır. Söz konusu bu terimlerin (A: APS konsantrasyonu, B: Liç sıcaklığı) daha önce yapılan altı faktörlü CCD modelinde de etkin olduğu bilinmektedir. Buna göre amonyum persülfat konsantrasyonu ve liç sıcaklığı sonuç üzerinde hem birinci hemde ikinci dereceden etkiye sahip olduğu söylenebilir. Sonuç üzerinde üssel etkiye sahip bu parametrelerdeki değişim, sonuca karesi şeklinde yansımaktadır. Diğer taraftan reaktör doluluk kesrinin sonuç üzerinde etkin olmadığı ($prob>F= 0.1407$) anlaşılmaktadır.

Gerçek değerler ile tahmini değerler arasındaki fark Ek 4.13'de verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere bazı deneylerde tahmini ve gerçek değerler arasındaki farkın büyük olduğu anlaşılmaktadır. Ancak altı faktörlü CCD modeli ile bir karşılaştırma yapıldığında üç faktörlü CCD modelindeki artık değerlerin çok daha az olduğu görülmektedir. Bu artık değerlerin normal olasılık değerleri ile oluşturduğu grafik Şekil 4.34'de görülmektedir. Grafikten artıkların normal dağılım gösterdiği söylenebilir. Diğer taraftan Şekil 4.35'de TD-GD grafiği ve Şekil 4.36'da is uç değer-T grafiği görülmektedir. TD-GD grafiğine göre deneysel noktaların doğrudan çok fazla sapmadığı görülmektedir. Ayrıca uç değer-T grafiğine göre deney verilerinin birbiri arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu söylenebilir.

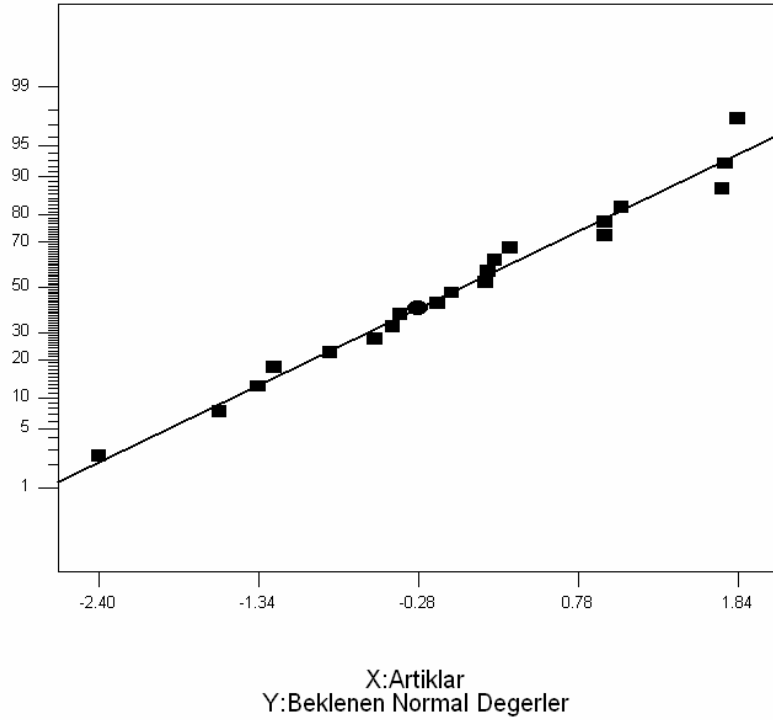
Üç faktörlü CCD modelinde yapılan çalışmada bakır ekstraksiyonu için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Cu Ekstraksiyonu} = & -155.54394 + 0.70223 * A + 1.62791 * B + 169.31191 * C - \\ & 8.61738 \times 10^{-4} * A^2 - 5.80796 \times 10^{-3} * B^2 - 64.64962 * C^2 - \\ & 1.04314 \times 10^{-3} * A * B - 0.17802 \\ & * A * C - 0.55914 * B * C \end{aligned}$$

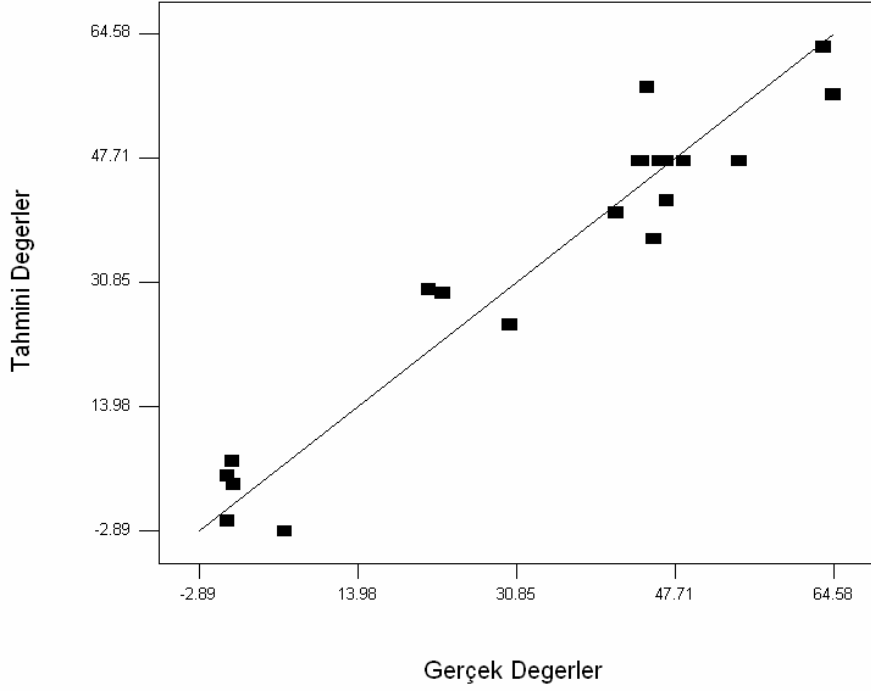
Tablo 4.14. APS liçinde üç faktörlü CCD'de ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin bakır ekstraksiyonu için anova verileri. ($R^2 = 0.9238$)

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	8317.50	9	924.17	13.46	0.0002*
A	1538.16	1	1538.16	22.40	0.0008
B	4361.55	1	4361.55	63.53	< 0.0001
C	175.69	1	175.69	2.56	0.1407
A ²	1113.63	1	1113.63	16.22	0.0024
B ²	729.49	1	729.49	10.63	0.0086
C ²	235.29	1	235.29	3.43	0.0939
AB	108.78	1	108.78	1.58	0.2367
AC	161.64	1	161.64	2.35	0.1559
BC	191.49	1	191.49	2.79	0.1259
Artan Uyum eksikliği	686.53	10	68.65		
Saf hata	610.04	5	122.01	7.98	0.0199*
Genel kareler toplamı	76.49	5	15.30		
	9004.04	19			

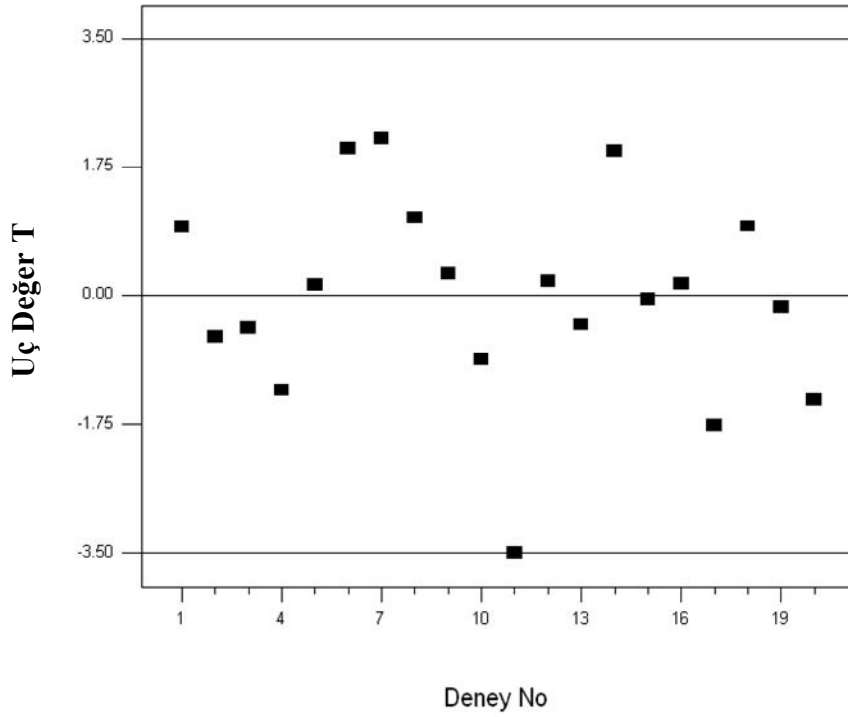
* Önemli



Şekil 4.34. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.



Şekil 4.35. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda tahmini değer-gerçek değer (TD-GD) grafiği

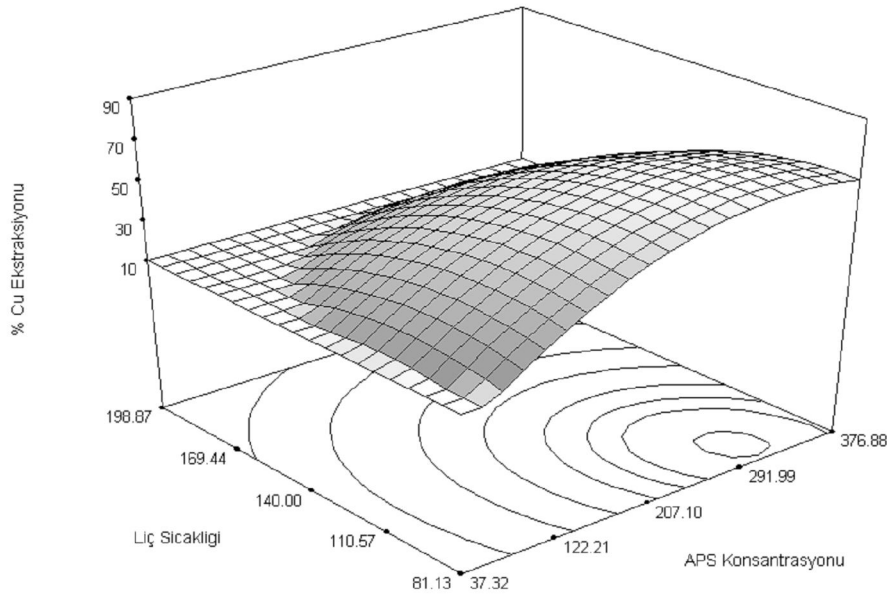


Şekil 4.36. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonunda uç değer-T grafiği

Elde edilen sonuçlar RSM’de analiz edildikten sonra optimum şartlar oluşturuldu. Optimum şartlar belirlenirken etkinliği incelenen parametreler kontrol aralığında (in range) tutuldu. Bu şartlarda çözeltiliye geçecek bakır miktarının maksimum, demirin ise minimumda olması istendi.

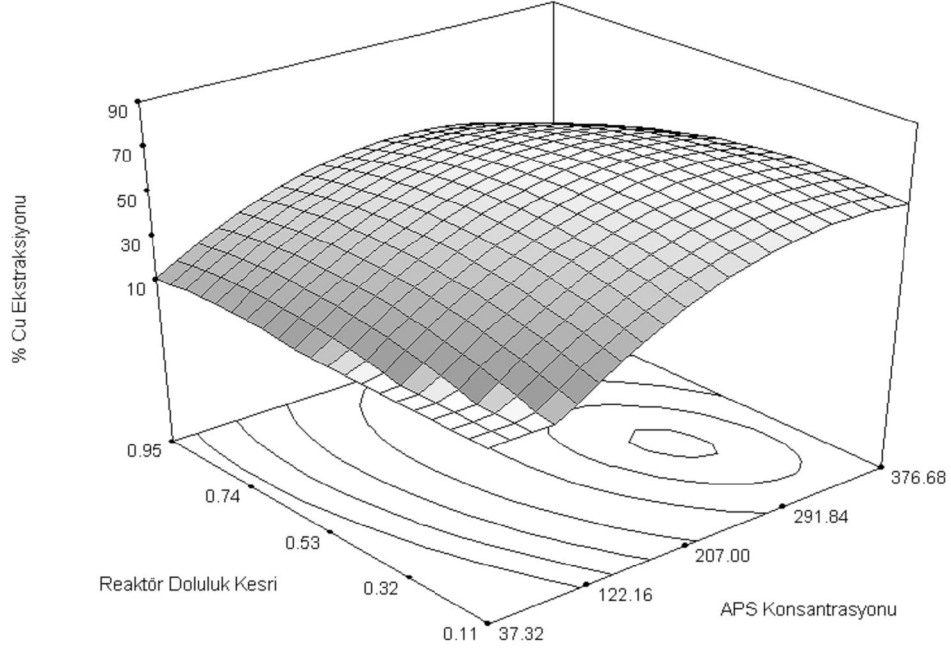
Parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi üç boyutlu grafikleri ile ortaya konuldu. Bu grafiklerden ilki Şekil 4.37’de görüldüğü üzere amonyum persülfat ile liç sıcaklığı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisidir. AB etkileşimini gösteren bu grafikte $prob>F$ değerinin 0.05’den büyük olmasından dolayı söz konusu iki terim arasındaki etkileşimin çok fazla olmadığı söylenebilir. Diğer taraftan, grafikte optimum bölgenin yakalandığı görülmektedir. Grafiğe göre 80–90°C liç sıcaklığı ve yaklaşık 290–320 g/l APS konsantrasyonunda optimum bölgeden bahsetmek mümkündür.

Şekil 4.38’de APS konsantrasyonu ile reaktör doluluk kesri arasındaki etkileşim görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere iki terim arasındaki etkileşimin esasen fazla olmadığı anlaşılmaktadır. Amonyum persülfat konsantrasyonu ile liç sıcaklığı arasındaki etkileşime benzer olarak aynı bölgede optimumun yakalandığı ve buna göre reaktör doluluk kesrinin de yaklaşık 0.30–0.40 değerleri arasında optimum olduğu anlaşılmaktadır. Reaktör doluluk kesrinin modelde etkin bir parametre olmadığı daha önce vurgulanmıştı.

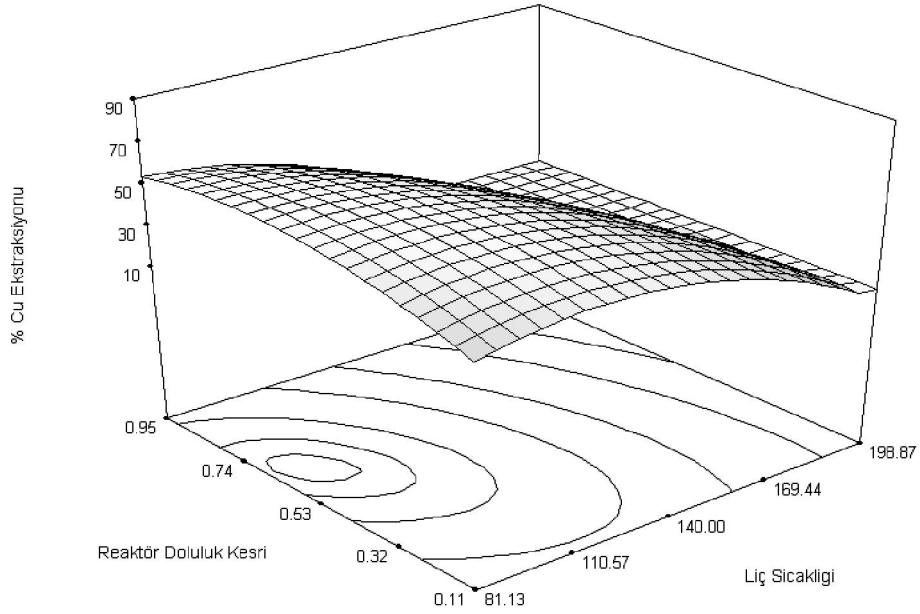


Şekil 4.37. APS konsantrasyonu ve liç sıcaklığı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi. (Liç süresi: 180 dk, reaktör doluluk kesri:0.43, karıştırma hızı: 500 dev/dk, sıvı/katı oranı: 11)

Ancak reaktör kesrine bağlı olarak liç sistemine şarj edilen çözelti hacmi, liç işlemi sırasında oluşacak basıncı dolaylı olarak etkilediği düşünülmektedir.



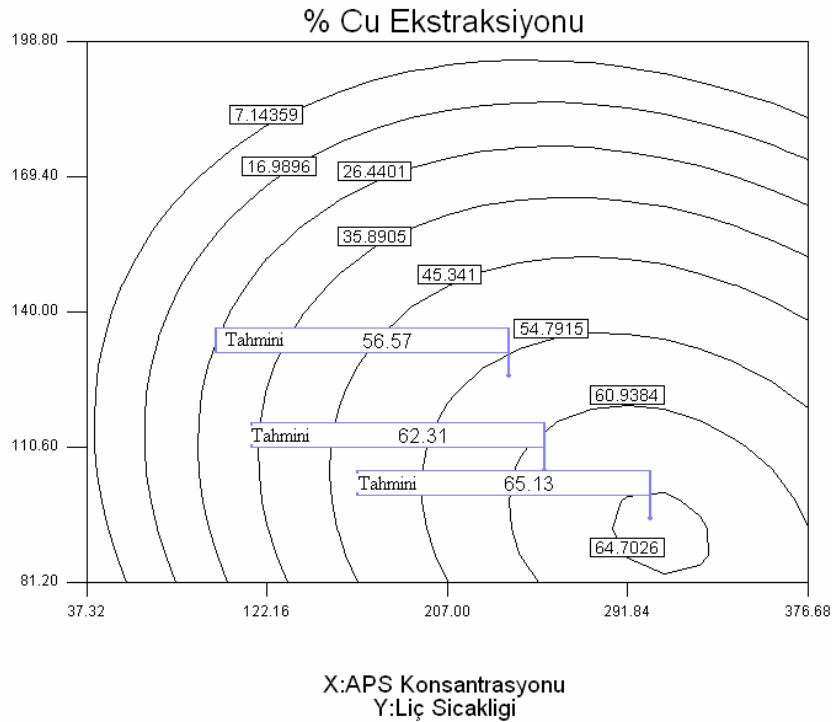
Şekil 4.38. APS konsantrasyonu ve reaktör doluluk kesri arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.(Liç süresi: 180 dk, liç sıcaklığı:115.21°C, karıştırma hızı: 500 dev/dk, sıvı/katı oranı:11)



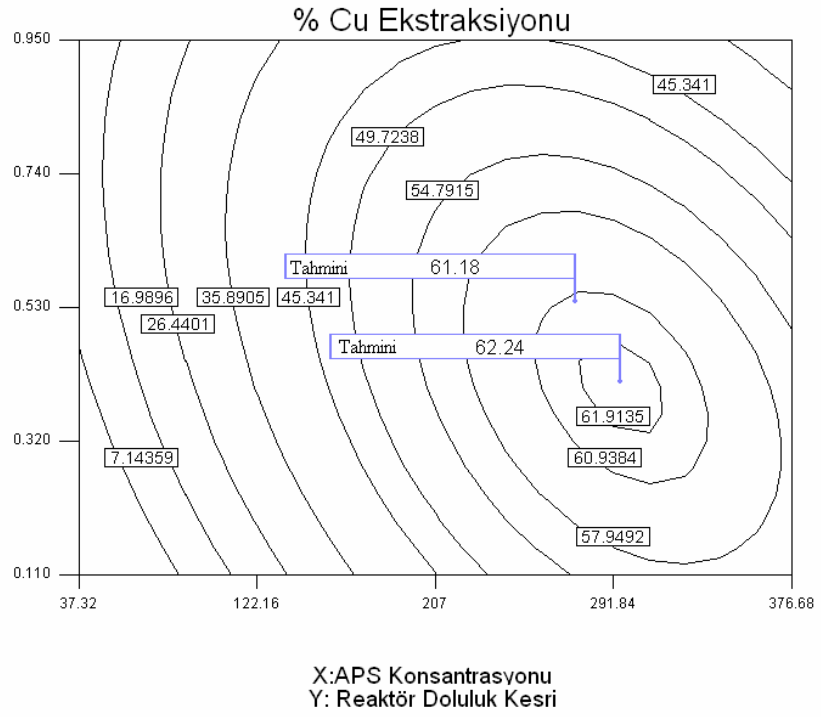
Şekil 4.39. Liç sıcaklığı ve reaktör doluluk kesri arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi.(Liç süresi: 180 dk, APS kons:209.02 g/l, karıştırma hızı: 500 dev/dk, sıvı/katı oranı:11)

Şekil 4.39’da ise liç sıcaklığı ile reaktör doluluk kesri arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekilde bu iki parametre arasındaki etkileşimden neredeyse doğrusal bir cevap yüzey grafiği oluştuğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan düşük liç sıcaklıklarında daha fazla bakır ekstraksiyonunun olacağı, yüksek sıcaklıklarda ise bakır ekstraksiyonunun azalacağı görülmektedir. Ayrıca liç sıcaklığı 80–90°C ve reaktör doluluk kesri 0.60–0.70 olduğu bölgede optimumun yakalandığı görülmektedir.

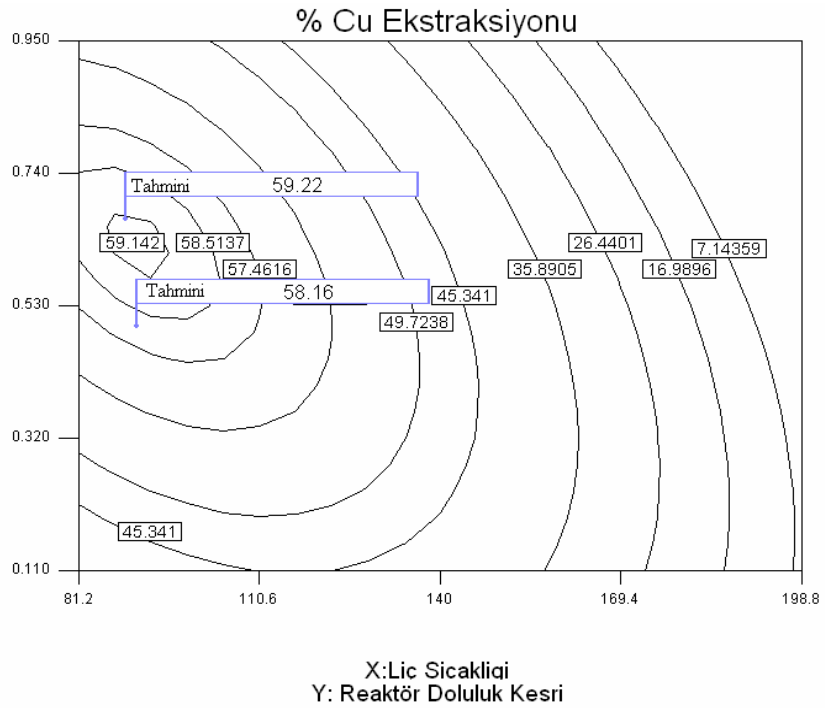
Yukarıda optimum şartlarda oluşturulan üç boyutlu grafiklerin yanı sıra eş yükselti grafikleride parametrelerin sonuç üzerindeki etkisi görülebilir. Şekil 4.40, 4.41 ve 4.42’de sırasıyla AB, AC ve CD terimleri arasındaki etkileşim sonucu elde edilecek cevabın tahmini değerlerini gösteren eş yükselti grafikleri bulunmaktadır. Bu grafikler, optimum deney şartlarında yapılacak deneyler sonunda elde edilmesi muhtemel cevap değerlerinin daha net görünmesinden dolayı burada verilmesi uygun görüldü. Söz konusu şekillerden de görüldüğü üzere optimum bölgede bakır ekstraksiyonu artarken optimum bölgeden uzaklaştıkça bakır ekstraksiyonunda önemli azalmalar meydana gelmektedir. Eş yükselti grafiklerin bir diğer özelliği de, kontur çizgileri arasında kalan alanlarda bayrak (flag) eklemesi yapılarak kontur çizgileri arasında kalan bölgelerde tahmini cevap değerleri vermesidir. Aşağıdaki şekillerde de optimum bölgenin içinde ve dışında oluşturulan bayraklar ile bu noktalarda elde edilmesi muhtemel bakır ekstraksiyonu değerleri görülmektedir.



Şekil 4.40. APS konsantrasyonu (A) ve liç sıcaklığı (B) arasındaki etkileşimin eş yükselti grafiği



Şekil 4.41. APS konsantrasyonu (A) ve reaktör doluluk kesri (C) arasındaki etkileşimin eş yükselti grafiği



Şekil 4.42. Liç sıcaklığı (B) ve reaktör doluluk kesri (C) arasındaki etkileşimin eş yükselti grafiği

Şekillerde görüldüğü üzere optimum bölgenin merkezinde yapılacak deneylerde bakır ekstraksiyonunun arttığı anlaşılmaktadır.

Üç faktörlü CCD modeline göre elde edilen bakır ekstraksiyonunda, sonuç üzerinde doğrusal etkisi bulunan amonyum persülfat konsantrasyonu ve liç sıcaklığı parametrelerin tek faktör eğrileri Şekil 4.43’de görülmektedir.

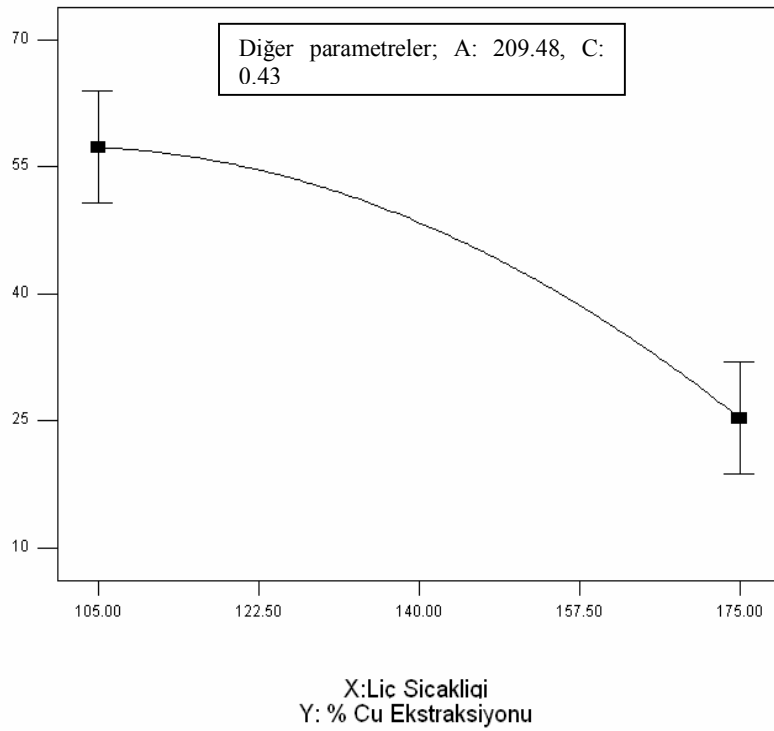
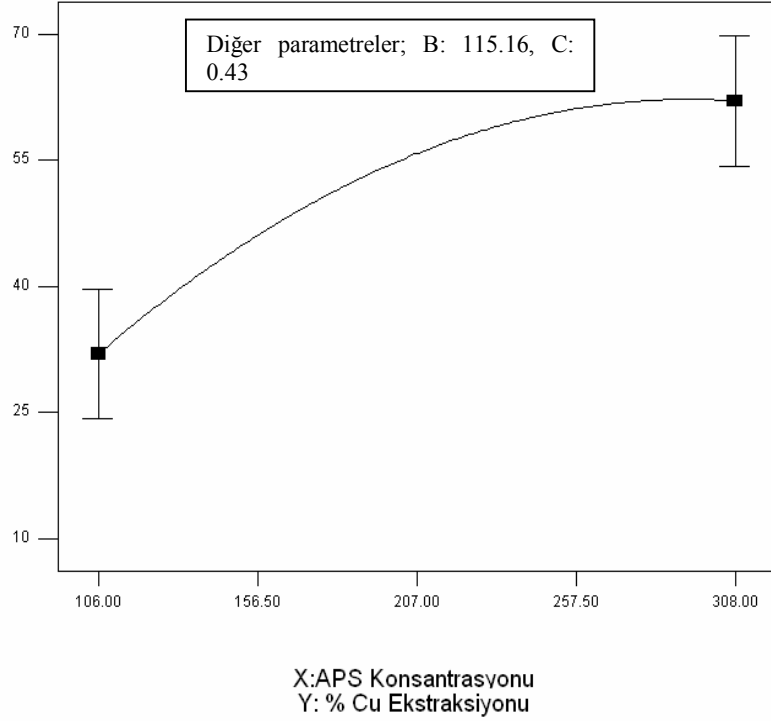
Tek faktör grafiklerinde görüldüğü üzere, etkin diğer parametreler sabit tutulmak şartı ile amonyum persülfat konsantrasyonundaki artış ile ekstrakte edilen bakır artmaktadır. Altı faktörlü CCD ile yapılan çalışmada da APS konsantrasyonunun sonuç üzerinde etkili olduğu ancak burada oluşan grafik eğiminin üç faktörlü CCD modelinde daha fazla olduğu görülmektedir. Diğer taraftan liç sıcaklığının artması, bakır ekstraksiyonunu düşürdüğü anlaşılmaktadır. Tek faktör grafiğine göre 105°C’de en fazla bakırın ekstrakte edilebileceği anlaşılmaktadır.

Üç faktörlü merkez kompozit modeli (CCD) kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları demir açısından da analiz edilmiştir. Buna göre demir ekstraksiyonunun ikinci dereceden (Quadratic) modele uyduğu ve $Prob>F$ değerinin 0.0001 olduğu belirlendi. Diğer taraftan çözeltiye geçen demir bakımından R^2 değerinin 0.9497 olduğu belirlendi. Regresyon katsayısını altı faktörlü CCD modelinde demir için elde edilen regresyon katsayısı ile karşılaştırıldığında bariz bir artışın olduğu görülmektedir. Ayrıca standart sapmanın 2.01 ve değeri 4’den büyük olması halinde model ayırımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyet değerinin 18.455 olduğu belirlenmiştir. Model uyumunu gösteren Anova sonuçları Ek 4.14’de ve elde edilen sonuçlar ile tahmini değerler arasındaki fark değerleri Ek 4.15’de, model özet istatistik verileri ise Ek 4.16’da verilmiştir.

Şekil 4.44’de yapılan deneylerde elde edilen demir ekstraksiyonu için normal olasılık grafiği görülmektedir. Normal olasılık grafiğinde birkaç nokta hariç çoğunlukla normal bir dağılım gösterdiği söylenebilir. Ayrıca Şekil 4.45’de TD-GD grafiği ve Şekil 4.46’da uç değer T grafiği görülmektedir. Şekillerde görüldüğü üzere TD-GD grafiğinde doğrudan sapmanın olmadığı, uç değer T grafiğinin de ise cevap değerlerinin uyum içinde olduğu söylenebilir.

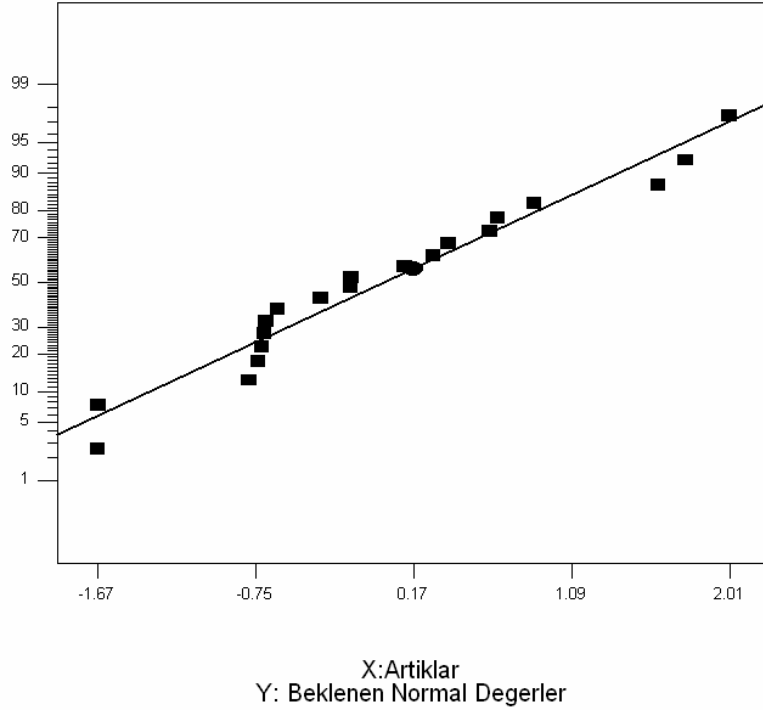
İkinci dereceden cevap yüzey modelinin *Anova* analizi sonuçlarına ait değerler Tablo 4.15’de görülmektedir. Tablodan da görüleceği üzere, Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu için yapılan üç faktörlü CCD modeli ile APS liçinde çözeltiye geçen demir miktarında etkin olan terimler A, B, B², C², AC, BC’dır. Etkin olan bu

terimlerden görüldüğü üzere, çözeltiliye geçen demir açısından bakıra göre daha fazla parametrenin etkin rol oynadığı görülmektedir.

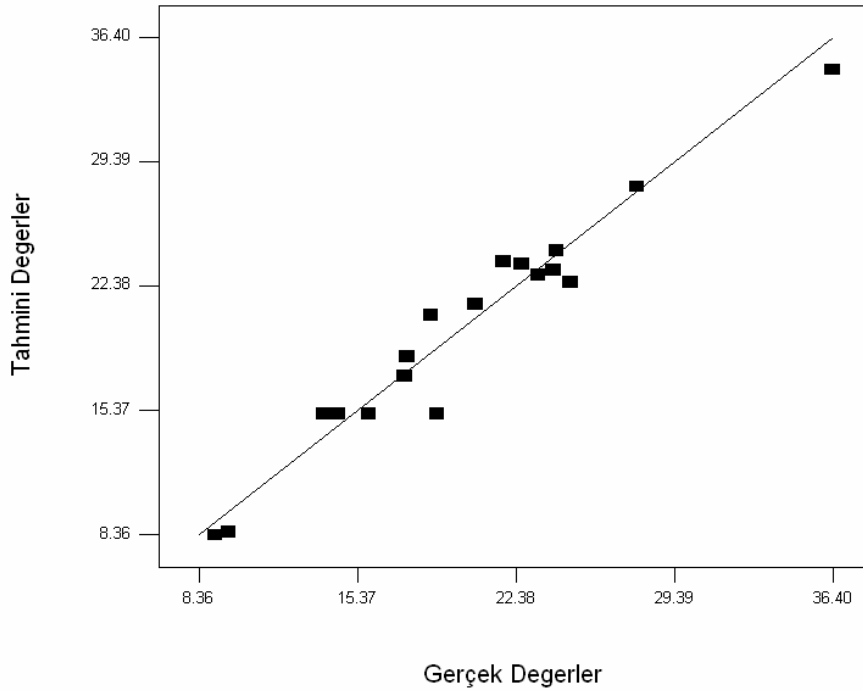


Şekil 4.43. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu üzerinde doğrusal etkisi bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri.

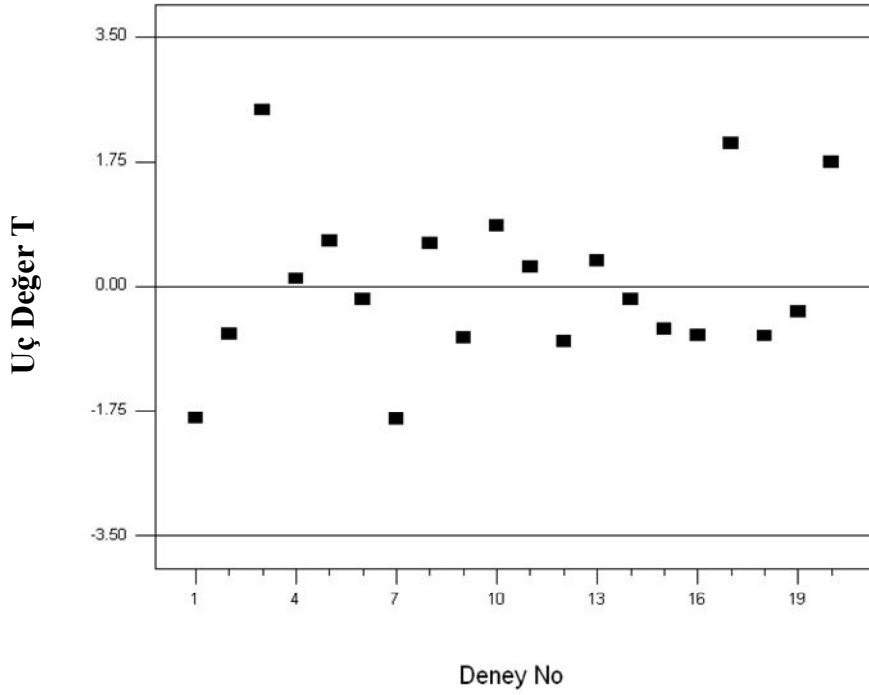
Burada A ve B terimlerinin değişmesi sonuc uzerinde doğrusal bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.



şekil 4.44. APS liçinde uç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda normal olasılık grafiği.



şekil 4.45. APS liçinde uç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda tahmini değer-gerçek değer (TD-GD) grafiği



Şekil 4.46. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonunda uç değer-T grafiği

Diğer taraftan B^2 ve C^2 terimleri sonuç üzerinde ikinci dereceden bir etkiye sahip olup, değerindeki bir değişme sonuç üzerinde karesi oranında etki yaparak sınırlayıcı bir etki göstermektedir. Tabloda görüldüğü üzere APS konsantrasyonunun ve liçsıcaklığının karesinin $prob>F$ değeri 0.0001'den küçüktür. Diğer taraftan AC ve BC etkileşiminin çok küçük $prob>F$ değerine sahip olması bu terimlerin etkileşiminin oldukça fazla olduğunu göstermektedir.

APS ile üç faktörlü CCD modeline göre yapılan liç deneylerinde kalkopirit konsantrasyonunda bulunan bakırın maksimum miktarda ekstraksiyonunun yanı sıra demirin çözeltiyeye minimum miktarda geçtiği şartlar optimize edildi. Parametrelerin birbiri ile etkileşimi Şekil 4.47'de görülmektedir.

Elde edilen model denkleminin aşağıdaki gibidir.

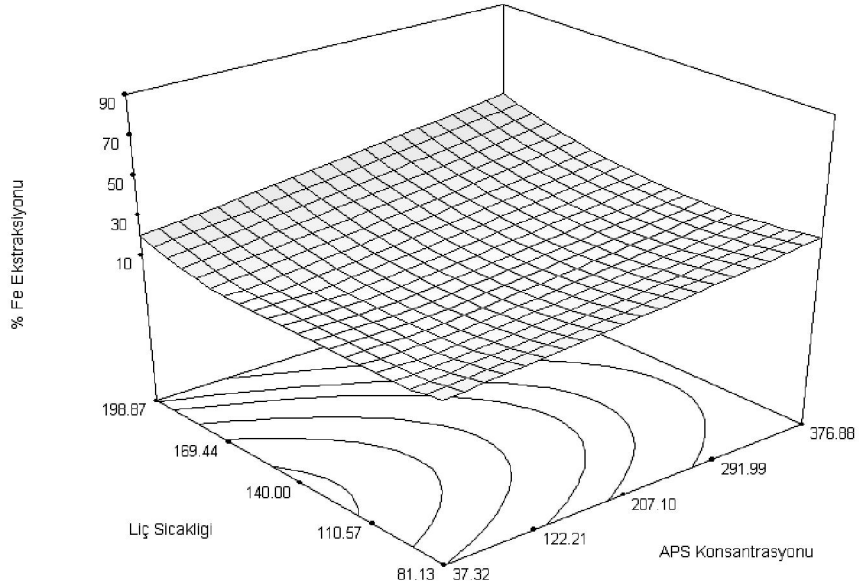
$$\begin{aligned} \% \text{ Fe Eksatraksiyonu} = & +27.78859 + 0.083225 * A - 0.60839 * B + 49.93848 * C + 3.09404 \times 10^{-5} * A^2 \\ & + 2.97496 \times 10^{-3} * B^2 + 36.53036 * C^2 + 1.65488 \times 10^{-4} * A * B - \\ & 0.14129 * A * C - 0.40857 * B * C \end{aligned}$$

Tablo 4.15. APS liçinde ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin demir ekstraksiyonu için anova verileri.($R^2=0.9497$)

Kaynak	Karelerin Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Karelerin Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	760.43	9	84.49	20.96	< 0.0001*
A	273.65	1	273.65	67.89	< 0.0001
B	29.96	1	29.96	7.43	0.0213
C	4.18	1	4.18	1.04	0.3323
A ²	1.44	1	1.44	0.36	0.5639
B ²	191.40	1	191.40	47.48	< 0.0001
C ²	75.12	1	75.12	18.64	0.0015
AB	2.74	1	2.74	0.68	0.4291
AC	101.82	1	101.82	25.26	0.0005
BC	102.24	1	102.24	25.37	0.0005
Artan	40.31	10	4.03		
Uyum eksikliği	21.19	5	4.24	1.11	0.4565*
Saf hata	19.12	5	3.82		
Genel kareler toplamı	800.73	19			

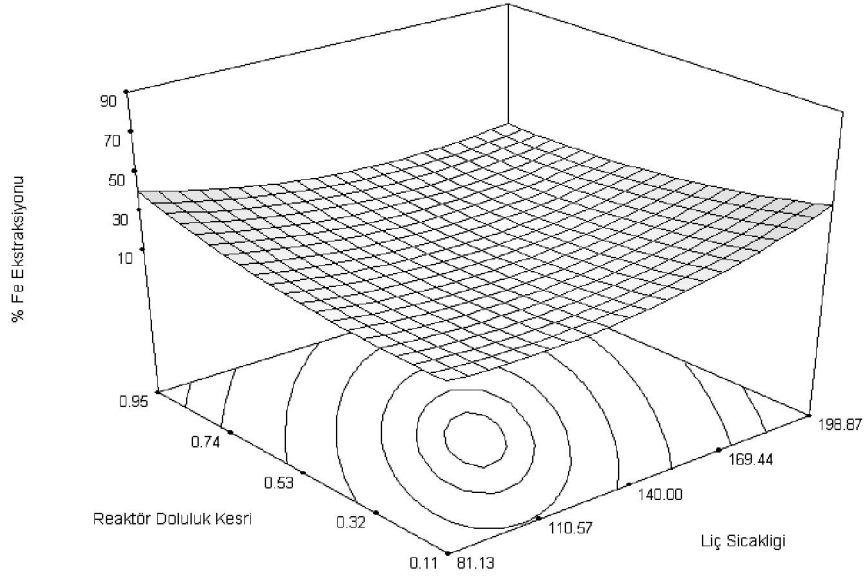
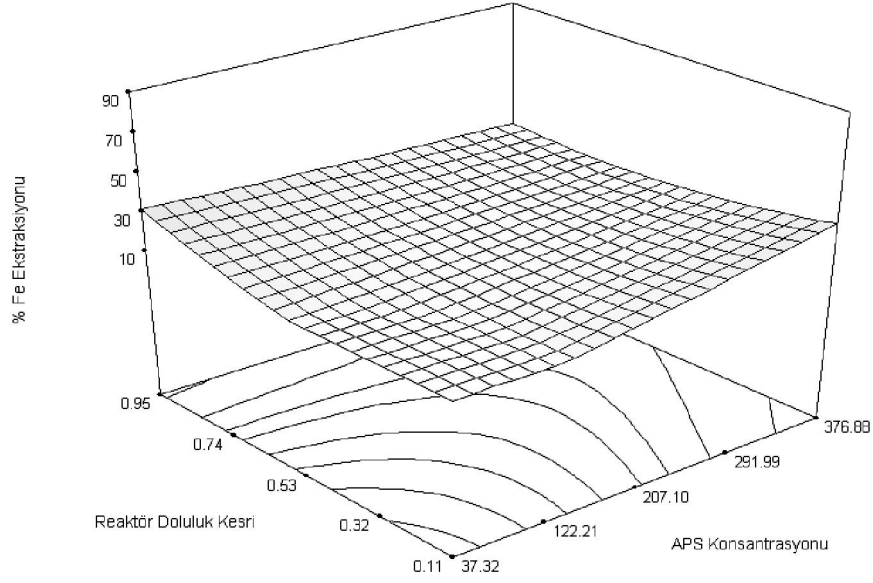
* Önemli

Şekillerde görüldüğü üzere APS konsantrasyonu ile liç sıcaklığı ve reaktör doluluk kesri arasındaki etkileşimin cevap yüzey grafiğine göre ve Anova verilerine göre AC etkileşiminin (APS konsantrasyonu-reaktör doluluk kesri) sonuç üzerinde etkin olduğu görülmektedir.



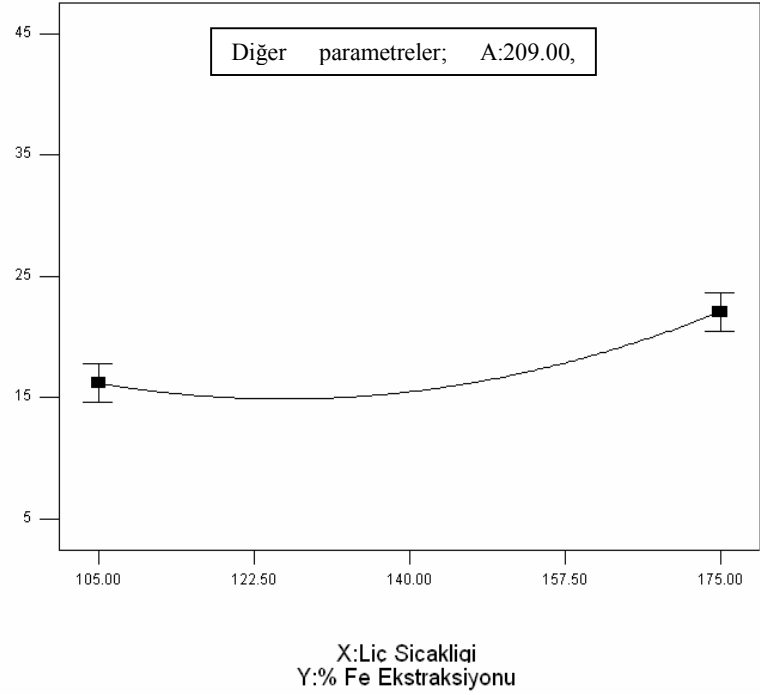
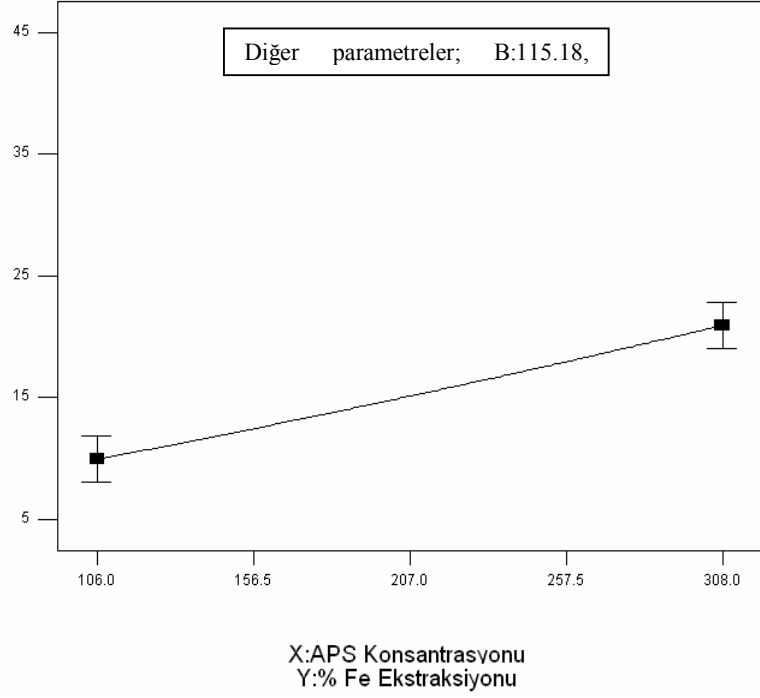
Şekil 4.47. APS liçinde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi

...şekil 4.47'nin devamı...



Liç sıcaklığı ve reaktör doluluk kesri arasındaki etkileşimin görüldüğü grafikte ise optimum bölgenin yakalandığı anlaşılmaktadır. Buna göre reaktör doluluk kesri 0.30–0.40 ve liç sıcaklığı 100–120°C aralığında optimum şartların sağlandığı görülmektedir. Bu şartlarda yapılacak liç işleminde, demirin çözeltiliye oldukça az miktarda geçeceği görülmektedir.

Üç faktörlü CCD modeli kullanarak yapılan RSM çalışmasında, çözeltiye geçen demir miktarını etkileyerek sonuç üzerinde doğrusal etkisi bulunan parametrelerin (A ve B) tek faktör grafikleri Şekil 4.48 'de görülmektedir.



Şekil 4.48. Altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri.

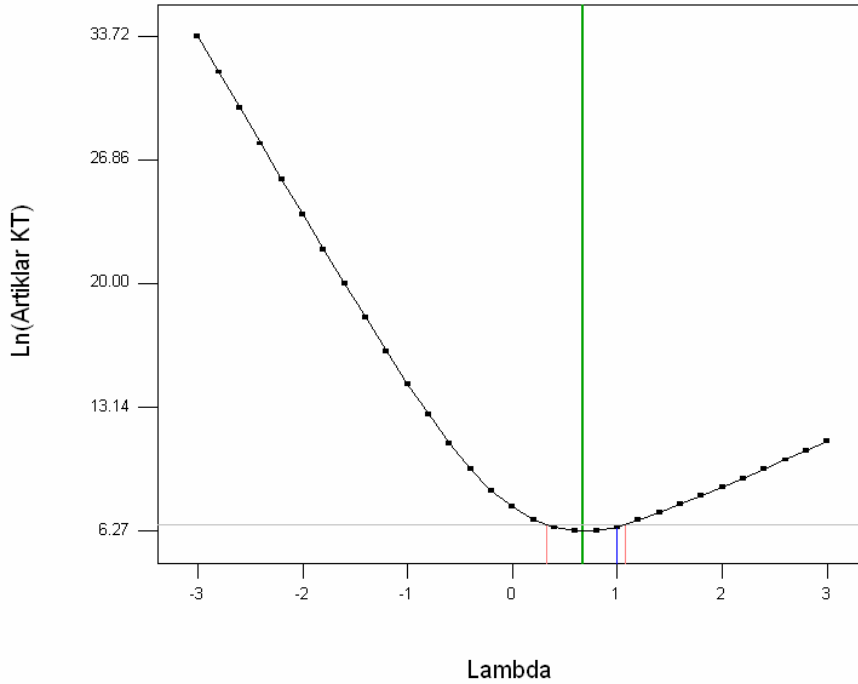
Amonyum persülfat varlığında Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üç faktörlü CCD modeli ile incelendikten sonra elde edilen sonuçlar kullanılarak yapılan çözümlenme deneyinin sonucu Tablo 4.16’da görülmektedir.

Tablodan da görüldüğü üzere belirlenen liç şartlarında yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar, model tarafından belirlenen tahmini değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir.

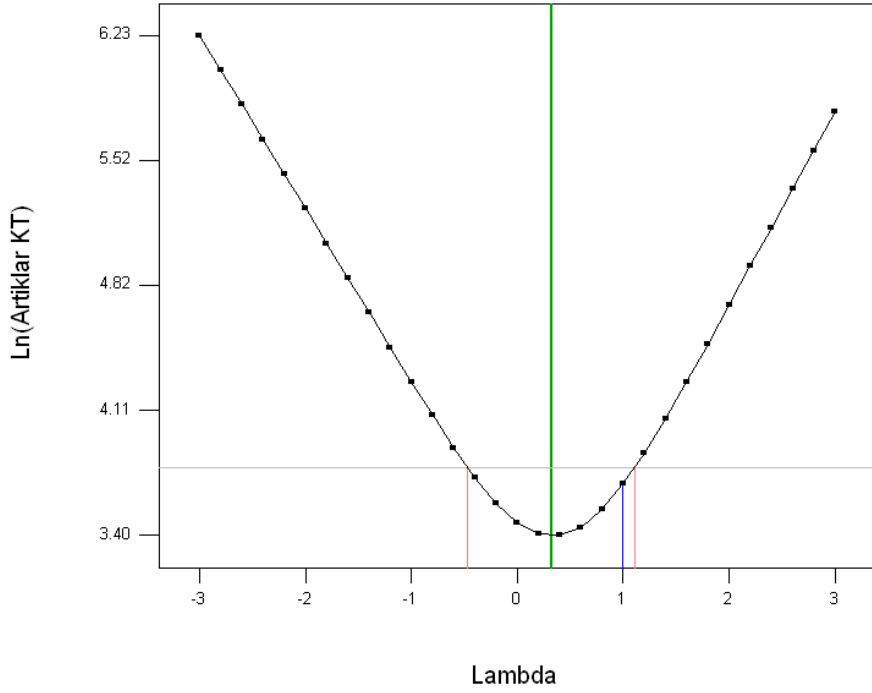
APS liçinde üç faktörlü CCD dizaynında elde edilen bakır ve demir ekstraksiyonuna ait Box-Cox grafikleri Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de görülmektedir. Grafiklerden de görüldüğü üzere yapılan çalışmada bakır ve demir ekstraksiyonu için % 95 güven aralığının yakalandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca transformasyona gerek olmadığı ve seçilen λ değerine bağlı olarak modelin deney sistemini temsil ettiği söylenebilir.

Tablo 4.16. Üç faktörlü CCD modelinde belirlenen çözüm noktasında yapılan deneyin tahmini sonuçlarla karşılaştırılması.

Çözüm No	A	B	C	Tahmini % Cu	Tahmini % Fe	DeneySEL % Cu	DeneySEL % Fe
1	209.59	115.18	0.43	56.15	15.23	57.04	14.71



Şekil 4.49. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği



Şekil 4.50. APS liçinde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği

4.3.2. Hidrojen Peroksit Liçi İçin Dizayn Deney Sonuçları

Daha önceki bölümlerde hidrojen peroksit ile çeşitli şartlarda deneyler yapılmıştı. Çalışmanın bu bölümünde Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde etkin olan bazı parametreler RSM yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Ön deneme çalışmalarında oluşan problemlerle karşılaşmamak için RSM çalışmalarında bazı metod değişikliklerine gidilmiştir. Hatırlanacağı üzere hidrojen peroksit ile yapılan liç deneylerinde, hazırlanan peroksitli çözeltinin hacminin fazla olması ve kalkopirit konsantresi dozunun yüksek tutulması sonucunda kontrolsüz ekzotermik reaksiyonlar oluşmaktadır. Hidrojen peroksidin hızlı bir şekilde bozunması beraberinde sıcaklık kontrolünde güçlükler ve tehlikeli basınç yükselmelerini getirmektedir. Ayrıca liç işlemine başlamadan önce oluşan köpürmeler ve ani sıcaklık yükselmeleri, reaktörün kapatılması esnasında birçok zorluğun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan, peroksidin kalkopirit ile teması sırasında oluşan ekzotermik reaksiyonun çok hızlı olması, reaktörün tam olarak hazırlanamaması sonucunda hidrojen peroksidin bünyesinde bulunan oksijenin kısmen de olsa ortamdan uzaklaştığı, elde edilen basınç-sıcaklık değişimi grafiklerinde

görülen düşük basınç değerlerinde liç işleminin yürüdüğü anlaşılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, RSM yöntemleri ile yapılacak liç çalışmalarında çözelti hacmi 50 ml'de sabit tutuldu. Ayrıca hidrojen peroksidin istenilen liç sıcaklığında çözeltiliye katılması için iğne ampullerine dolduruldu ve reaktör belirli bir sıcaklığa ulaştıktan sonra pervane çalıştırılarak peroksidin çözeltiliye karışması sağlandı. Hesaplı miktarda istenilen konsantrasyon değerini içeren derişik peroksit çözeltisi, önceden ağız kısmı kırılmış cam ampullere dolduruldu ve ağızları silikonla kapatıldı. Böylece reaktör sıcaklığı yeterli değere ulaştıktan sonra karıştırıcının çalıştırılmasıyla ampulün kırılarak peroksidin karışıma ilave olması sağlandı. Böylelikle hidrojen peroksidin bozunması tamamen reaktör içerisinde gerçekleştirilerek, peroksidin bozunma ürünü olan oksijenin reaktör içerisinde kalması sağlanmıştır.

Kalkopirit konsantrasyonundan hidrojen peroksit liçi ile metallerin ekstraksiyonu RSM yöntemlerinden biri olan Central Composite Design (Merkez Kompozit Dizaynı-CCD) modeli kullanılarak incelendi. Metallerin ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenen parametreler; sülfürik asit konsantrasyonu, hidrojen peroksit konsantrasyonu, liç süresi, kalkopirit miktarı, karıştırma hızı ve liç sıcaklığıdır. CCD modeli kullanılarak yapılan deneylerde dışarıdan girilen verilerle farklı şartlarda 52 adet deneyin tasarımı yapıldı. Deneylerde söz konusu parametrelerin inceleme aralıkları ve kodları Tablo 4.17'de görülmektedir.

RSM yöntemleri yardımıyla yüksek basınç reaktöründe hidrojen peroksit ve sülfürik asit ile kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu Küre kalkopirit konsantrasyonu kullanılarak gerçekleştirildi. Altı faktörlü CCD dizaynı kullanılarak tasarlanan deneyler için $\frac{1}{2}$ tip model düzeni kullanıldı. " $\sqrt{2}$ modeli" olarak da bilinen bu yöntemde 8 tanesi merkez noktada olmak üzere farklı şartlarda toplam 52 adet deney tasarımı gerçekleştirildi. Merkez noktadan belirli uzaklıkta deneylerin yapılmasına olanak sağlayan CCD modeline göre α değerinin ± 2.38 olduğu belirlendi. Bu değer, uç noktalarda deney şartlarının belirlenmesi hususunda kullanılan bir katsayı olup seçilen model ve faktöriyel sayısına göre değişiklik göstermektedir.

Deneylerin her biri reaktörde kesikli çalışma prensibine dayalı yöntemle yapıldı. Elde edilen çözeltilerin analizinden elde edilen veriler ışığında bir çözüm programı oluşturuldu. En yüksek bakır ve en düşük demirin çözeltiliye geçtiği deney şartları hedef alınarak optimizasyon yapıldı.

Tablo 4.17. H₂O₂-H₂SO₄ liçinde oluşturulan CCD modelinde kullanılan bağımsız değişkenlerin inceleme aralıkları

Faktör	Kod	- α	-1	0	+1	+ α
H ₂ SO ₄ Kons., (M)	A	0.11	0.80	1.30	1.80	2.49
H ₂ O ₂ Kons., (M)	B	1.00	1.58	2.00	2.42	3.00
Liç Süresi, (dk)	C	21.74	50.00	70.50	91.00	119.26
CuFe ₂ S ₂ miktarı, (g)	D	0.10	1.52	2.55	3.58	5.00
Karıştırma Hızı, (dev/dk) Liç	E	49.40	241.00	380.00	519.00	710.60
Sıcaklığı, (°C)	F	59.81	86.00	105.00	124.00	150.19

Tablo 4.18’de RSM yöntemi kullanılarak oluşturulan deney şartları ve bu deneylerin yapılması sonucu elde edilen bakır ve demir ekstraksiyonları görülmektedir.

Tablodan görüleceği üzere merkez noktada yapılan deneylerde elde edilen bakır ekstraksiyonu % 30–37, çözeltiye geçen demir ise % 4–7 civarındadır. Diğer taraftan etkin parametrelerin uç noktalarının çalışıldığı deney şartlarında ise % 74’e varan bir bakır ekstraksiyonu sağlanırken özellikle düşük kalkopirit dozunda daha iyi ekstraksiyonun sağlandığı görülmektedir. Görüldüğü gibi yapılan bu deneylerde merkez noktalarda elde edilen bakır ekstraksiyonu sonuçları, konvansiyonel liç deneylerindeki farklı görünmemektedir.

Belirlenen model için varyans analiz sonuçları Ek 5.1’de verilmiştir. Hidrojen peroksit ile yapılan RSM deneylerinde, regresyon katsayısının bakır için 0.8388 gibi yüksek bir değere sahip olduğu belirlenmiştir. CCD dizayn özeti Tablo 4.19’da görülmektedir. Tablodan görüldüğü üzere, yapılan deneylerde en yüksek bakır ekstraksiyonu % 74.10, en düşük bakır ekstraksiyonu ise % 10.82 olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan çözeltiye geçen demirin en fazla % 31.66 olduğu görülmektedir. Bakır ekstraksiyonu için standart sapma 6.28 ve model model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyet değerinin 12.108 olduğu belirlenmiştir. Model özeti istatistiksel verileri Ek 5.2’de verilmiştir. İncelenen parametrelerin birbiri ile etkileşim derecesini gösteren ikinci derece cevap yüzey modelinin *Anova* verileri tablosu Tablo 4.20’ de görülmektedir.

Tablo 4.18. Altı faktörlü CCD modeline göre yapılan H₂O₂ – H₂SO₄ liçi deney şartları ve sonuçları.

Deney No	A	B	C	D	E	F	% Cu Ekstraksiyonu	% Fe Ekstraksiyonu
1	0.80	1.58	50.00	1.52	241.00	86.00	50.61	14.79
2	1.80	2.42	50.00	1.52	241.00	86.00	50.61	14.75
3	1.80	1.58	91.00	1.52	241.00	86.00	45.27	13.52
4	0.80	2.42	91.00	1.52	241.00	86.00	44.46	11.91
5	1.80	1.58	50.00	3.58	241.00	86.00	32.30	7.87
6	0.80	2.42	50.00	3.58	241.00	86.00	32.01	8.14
7	0.80	1.58	91.00	3.58	241.00	86.00	35.37	7.96
8	1.80	2.42	91.00	3.58	241.00	86.00	10.82	1.57
9	1.80	1.58	50.00	1.52	519.00	86.00	62.31	13.35
10	0.80	2.42	50.00	1.52	519.00	86.00	32.37	8.35
11	0.80	1.58	91.00	1.52	519.00	86.00	46.40	13.85
12	1.80	2.42	91.00	1.52	519.00	86.00	53.25	17.85
13	0.80	1.58	50.00	3.58	519.00	86.00	34.84	7.55
14	1.80	2.42	50.00	3.58	519.00	86.00	40.98	6.58
15	1.80	1.58	91.00	3.58	519.00	86.00	31.58	7.32
16	0.80	2.42	91.00	3.58	519.00	86.00	44.39	13.10
17	1.80	1.58	50.00	1.52	241.00	124.00	39.78	9.94
18	0.80	2.42	50.00	1.52	241.00	124.00	32.26	14.13
19	0.80	1.58	91.00	1.52	241.00	124.00	63.36	17.23
20	1.80	2.42	91.00	1.52	241.00	124.00	37.05	21.02
21	0.80	1.58	50.00	3.58	241.00	124.00	23.07	11.84
22	1.80	2.42	50.00	3.58	241.00	124.00	35.08	14.73
23	1.80	1.58	91.00	3.58	241.00	124.00	33.62	9.35
24	0.80	2.42	91.00	3.58	241.00	124.00	39.75	10.18
25	0.80	1.58	50.00	1.52	519.00	124.00	24.24	6.47
26	1.80	2.42	50.00	1.52	519.00	124.00	26.96	5.28
27	1.80	1.58	91.00	1.52	519.00	124.00	49.93	12.03
28	0.80	2.42	91.00	1.52	519.00	124.00	49.20	14.97
29	1.80	1.58	50.00	3.58	519.00	124.00	32.38	6.00
30	0.80	2.42	50.00	3.58	519.00	124.00	30.32	7.88
31	0.80	1.58	91.00	3.58	519.00	124.00	34.54	9.62
32	1.80	2.42	91.00	3.58	519.00	124.00	37.71	11.36
33	0.11	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	30.19	3.95
34	2.49	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	41.89	11.99
35	1.30	1.00	70.50	2.55	380.00	105.00	30.10	4.37
36	1.30	3.00	70.50	2.55	380.00	105.00	36.90	11.44
37	1.30	2.00	21.74	2.55	380.00	105.00	28.25	5.69
38	1.30	2.00	119.26	2.55	380.00	105.00	42.60	8.77
39	1.30	2.00	70.50	0.10	380.00	105.00	74.10	31.66
40	1.30	2.00	70.50	5.00	380.00	105.00	34.28	11.26
41	1.30	2.00	70.50	2.55	49.40	105.00	26.76	6.31
42	1.30	2.00	70.50	2.55	710.60	105.00	35.32	7.10
43	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	59.81	33.30	5.64
44	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	150.19	48.41	11.61
45	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	30.24	4.15
46	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	32.25	4.90
47	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	37.03	7.05
48	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	35.02	6.49
49	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	34.41	5.35
50	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	37.25	6.77
51	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	30.68	5.67
52	1.30	2.00	70.50	2.55	380.00	105.00	37.30	6.19

Söz konusu tabloda bakır ekstraksiyonunda etkin olan parametrelerin etkileşimi sonucu belirlenen değerler görülmektedir.

Buna göre sülfürik asit varlığında hidrojen peroksit ile yapılan liç deneylerinde C, D, D², AC, AE, CF terimleri ile belirtilen parametrelerin sonuç üzerinde etkisinin fazla olduğu söylenebilir.

Burada C ile ifade edilen liç süresi ve D ile ifade edilen kalkopirit konsantresi miktarının sonuç üzerinde birinci dereceden etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle kalkopirit konsantresi miktarının $Prob>F$ değerinin 0.0001'den küçük olması, çözelti hacminin sabit olduğu şartlarda reaktöre beslenecek kalkopirit konsantresi miktarının ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan aynı parametrenin sonuç üzerinde ikinci dereceden etkisinin olması, kalkopirit miktarında yapılacak bir değişikliğin sonuca karesi şeklinde yansıtacağını göstermektedir.

Bakır ekstraksiyonu için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Cu Ekstraksiyonu} = & +192.55080 + 29.35138 * A - 19.60838 * B - 0.45716 * C - \\ & 39.52957 * D - 0.050486 * E - \\ & 1.48001 * F + 1.18779 * A^2 - \\ & 0.86204 * B^2 + 4.47902 * 10^{-4} * C^2 + 3.30422 * D^2 - \\ & 3.03781 * 10^{-5} * E^2 + 3.18041 * 10^{-3} * F^2 - \\ & 4.02381 * A * B - 0.36256 * A * C - \\ & 2.55340 * A * D + 0.033795 * A * E - 0.035855 * A * F - \\ & 0.016333 * B * C + 4.99162 * B * D + 0.021572 * B * E + 0 \\ & .067356 * B * F - 0.093210 * C * D + 5.33208 * 10^{-4} * C * E + 0.010074 * C * F + 0.013852 * D * E + 0.10648 * \\ & D * F - 7.49716 * 10^{-4} * E * F \end{aligned}$$

Tablo 4.19. Altı faktörlü CCD modellemesine göre peroksit liçinde dizayn özeti

Çalışma Tipi: Cevap Yüzey			Deneysel Çalışma: 52		
Başlangıç Dizaynı: Merkez Kompozit					
Dizayn Model: İkinci derece					
Cevap	İsim	Deney	Minimum	Maksimum	Model
Y1	% Cu	52	10.82	74.10	İkinci derece
Y2	% Fe	52	1.57	31.66	İkinci derece

Tablo 4.20. Altı faktörlü CCD’de ikinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin bakır ekstraksiyonu için anova verileri.(R²=0.8388)

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	4928.78	27	182.55	4.620	0.0002*
A	21.15	1	21.15	0.540	0.4713
B	15.86	1	15.86	0.400	0.5322
C	282.98	1	282.98	7.170	0.0132
D	1733.42	1	1733.42	43.910	< 0.0001
E	49.58	1	49.58	1.260	0.2735
F	11.57	1	11.57	0.290	0.5933
A ²	5.12	1	5.12	0.130	0.7220
B ²	1.34	1	1.34	0.034	0.8553
C ²	2.06	1	2.06	0.052	0.8214
D ²	712.89	1	712.89	18.060	0.0003
E ²	19.99	1	19.99	0.510	0.4836
F ²	76.47	1	76.47	1.940	0.1767
AB	22.85	1	22.85	0.580	0.4542
AC	441.94	1	441.94	11.190	0.0027
AD	55.34	1	55.34	1.400	0.2480
AE	176.53	1	176.53	4.470	0.0450
AF	3.71	1	3.71	0.094	0.7617
BC	0.63	1	0.63	0.016	0.9003
BD	149.21	1	149.21	3.780	0.0637
BE	50.75	1	50.75	1.290	0.2681
BF	9.25	1	9.25	0.230	0.6328
CD	123.95	1	123.95	3.140	0.0891
CE	73.87	1	73.87	1.870	0.1840
CF	492.67	1	492.67	12.480	0.0017
DE	125.85	1	125.85	3.190	0.0868
DF	138.94	1	138.94	3.520	0.0729
EF	125.45	1	125.45	3.180	0.0873
Artan	947.47	24	39.48		
Uyum	888.00	17	52.24	6.150	0.0104*
eksikliğit	59.47	7	8.50		
Saf Hata	5876.25	51			
Genel Kareler Toplamı					

* Önemli

Ek 5.3’de, yapılan deneylerde bakır ekstraksiyonu için elde edilen verilerin tahmini sonuç değerleri ile karşılaştırılmasının yapıldığı veriler bulunmaktadır. Çeşitli deney şartlarında yapılan çalışmanın sonucunda elde edilen bakır ekstraksiyonu değerlerinin RSM tarafından modele uygun olarak geliştirilmiş tahmini verilerden çok farklı olmadığı görülmektedir. Daha önce amonyum persülfat ile yapılan altı faktörlü CCD modeline göre söz konusu bu değerler arasındaki farkın oldukça büyük olduğu belirtilmişti. Sülfürik asit varlığında hidrojen peroksitle yapılan bu çalışmada kullanılan kimyasalların tamamının çözelti halinde olmasının ve herhangi bir sıcaklıkta muhtemel tuz çiftinin oluşma

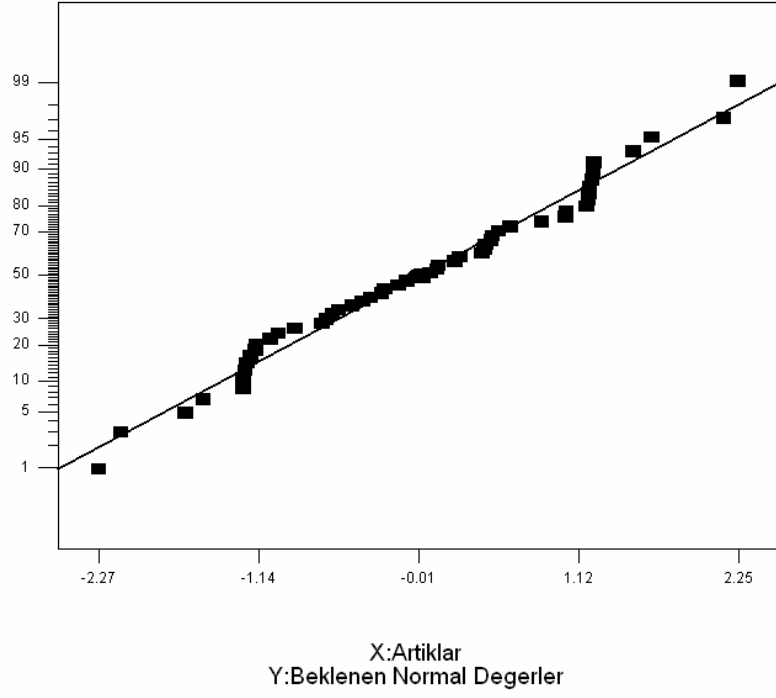
olasılığının bulunmaması, elde edilen verilerin tahmini değerlere yakın çıkmasını ve regresyon katsayısının büyük olmasını sağladığı düşünülmektedir.

Şekil 4.51’de bakır ekstraksiyonu için oluşturulan normal olasılık grafiği görülmektedir. Şekilde, elde edilen doğrudan sapmaların az olduğu ve dağılımın normal olduğu görülmektedir. Diğer taraftan hidrojen peroksit ile yapılan liç deneylerinde elde edilen bakır ekstraksiyonu için TD-GD grafiği Şekil 4.52 ve uç değerT garfiği ise Şekil 4.53’de görülmektedir. Şekillerde görüldüğü üzere deneysel verilerin doğrudan sapmadığı ayrıca deney verileri arasında uyumsuzluğun olmadığı anlaşılmaktadır.

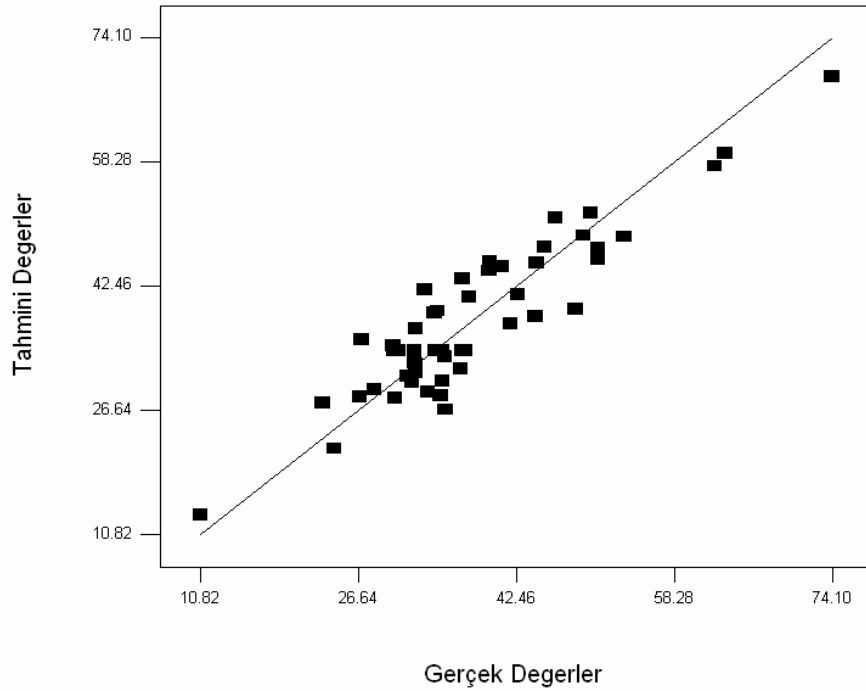
Elde edilen veriler, kullanılan bilgisayar yazılımı yardımıyla RSM bünyesinde optimize edilmiştir. Optimizasyon yapılırken etkinliği incelenen parametreler kontrol aralığında tutulmuştur. Bu bölümde de yine çözeltiye geçen bakırın maksimum ve demirin ise minimum olduğu şartlarda sonuçların optimizasyonu hedeflenmiştir. Bağımsız parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkileri, üç boyutlu grafiklerle Şekil 4.54’de görüldüğü gibi ortaya konulmuştur.

Genel olarak bakıldığında grafiklerin altında bulunan kontör çizgilerin hiç birinde elips veya dairesel şekiller bulunmamaktadır. Bu durum, etkinliği araştırılan parametreler için optimum bölgenin yakalanmadığını ifade etmektedir. Ancak elde edilen grafikler, Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunda sülfürik asit ve hidrojen peroksit liçi hususunda önemli fikirler vermektedir.

Şekil 4.54 (a, c ve e)’de sülfürik asit konsantrasyonu ile diğer parametrelerin etkileşimi görülmektedir. Garifklerde görüldüğü üzere, sülfürik asit konsantrasyonunun değişmesi sonuç üzerinde doğrusal bir etkiye sahiptir. Sülfürik asitin yüksek konsantrasyonlarında yapılacak deneylerde neredeyse bakırın tamamının çözeltiye alınabileceği anlaşılmaktadır. Diğer taraftan liç sıcaklığı ile sülfürik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimi gösteren grafikte, özellikle düşük sıcaklıklarda yapılacak deneylerde bakırın tamamının ekstrakte edilebileceği anlaşılmaktadır. İlgili grafikten, yüksek sıcaklıklarda yapılacak liç işleminde bakırın yaklaşık olarak % 35’nin çözeltiye geçebileceği anlaşılmaktadır. Şekil 4.54 (b)’de sülfürik asit konsantrasyonu ile liç süresi arasındaki etkileşim görülmektedir. *Anova* verilerine göre sonuç üzerinde etkin olan bu terimlerin etkilişimini gösteren desen grafiğinde çok fazla etkileşimden bahsetmek zordur. Diğer taraftan sülfürik asitin yüksek konsantrasyonun da artan süre ile bakır ekstraksiyonunun düştüğü buna karşın düşük konsantrasyonlarda yapılacak liç deneylerinde bakır ekstraksiyonunun bir miktar artacağı anlaşılmaktadır.

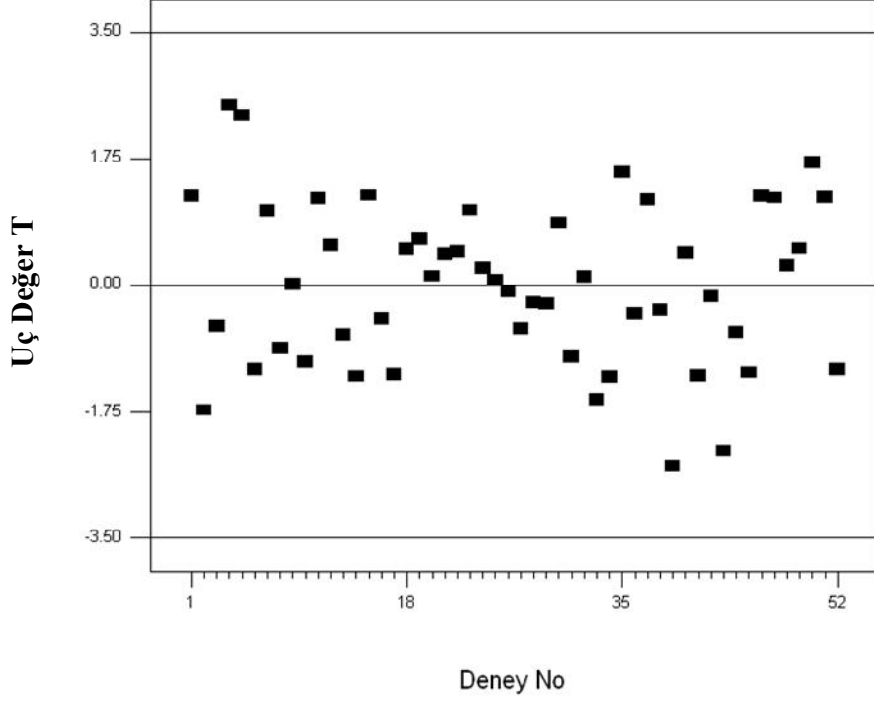


Şekil 4.51. Küre kalkopirit konsantresinin $H_2O_2-H_2SO_4$ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.

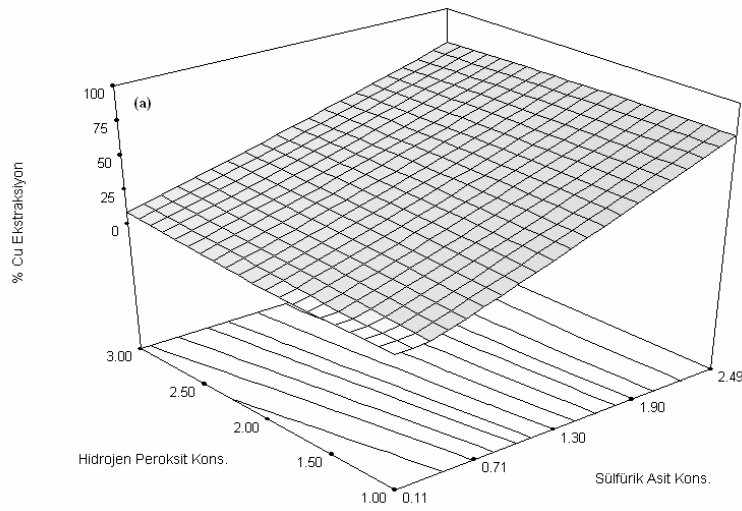


Şekil 4.52. Küre kalkopirit konsantresinin $H_2O_2-H_2SO_4$ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda TD-GD grafiği.

Anova verilerine göre sonuç üzerinde etkin olan parametrelerden bir diğeri Şekil 4.54 (d)'de gösterilen sülfürik asit (A) ve karıştırma hızı (E) arasındaki etkileşimdir. *Anova* verilerine göre bu iki terim arasındaki etkileşimin $prob>F$ değerinin 0.0450 olduğu görülmektedir.

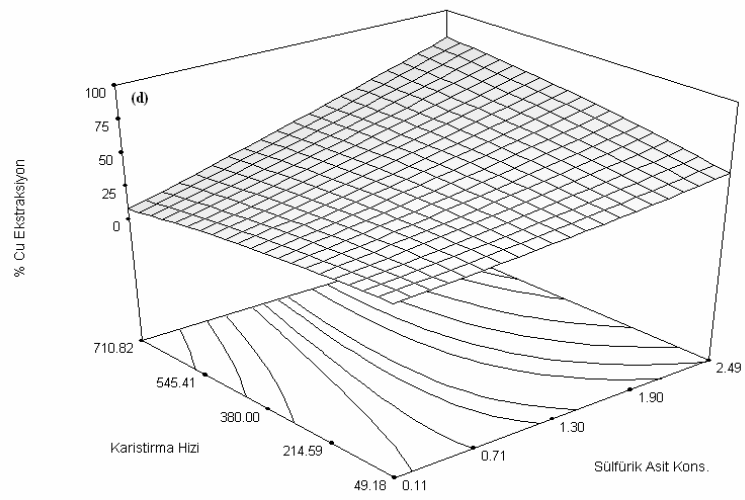
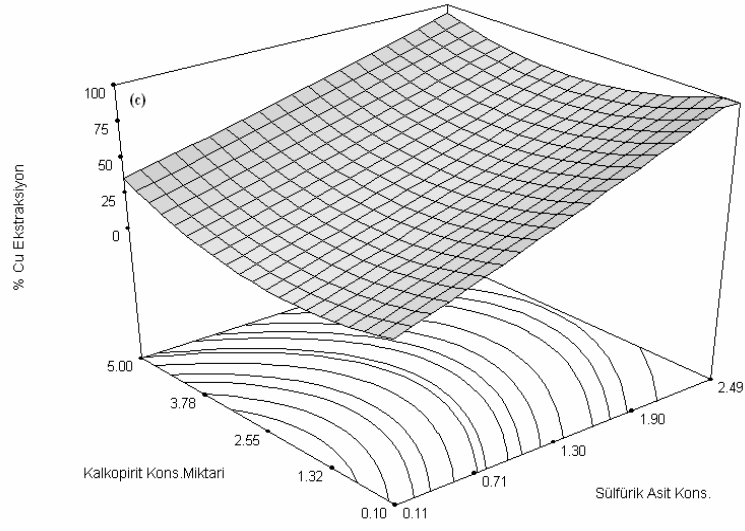
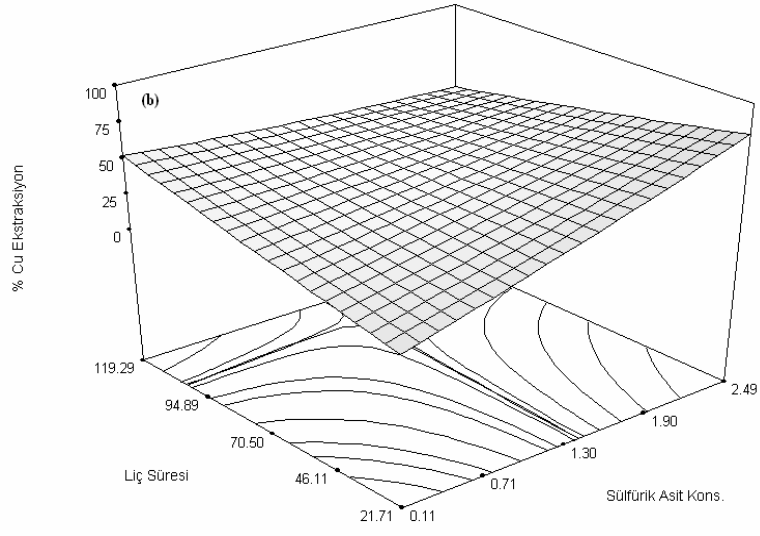


Şekil 4.53. Küre kalkopirit konsantresinin $H_2O_2-H_2SO_4$ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda uç değerT grafiği

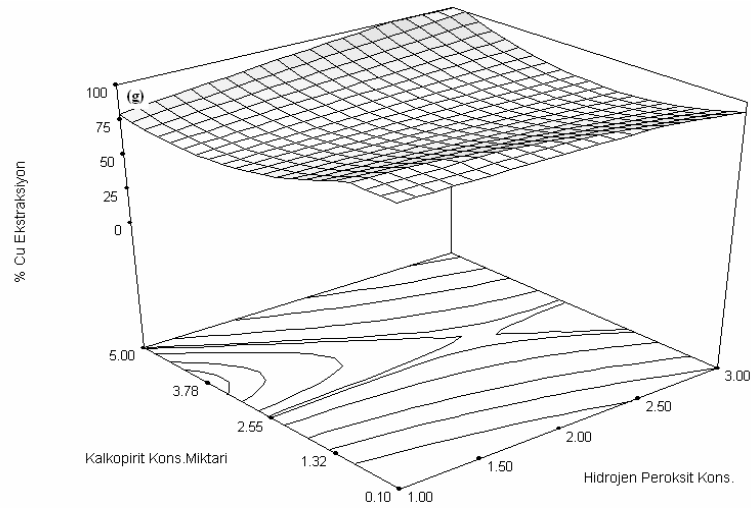
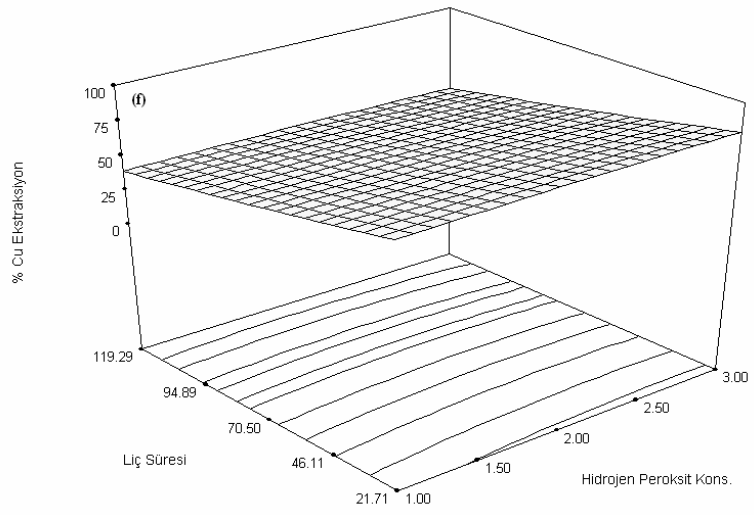
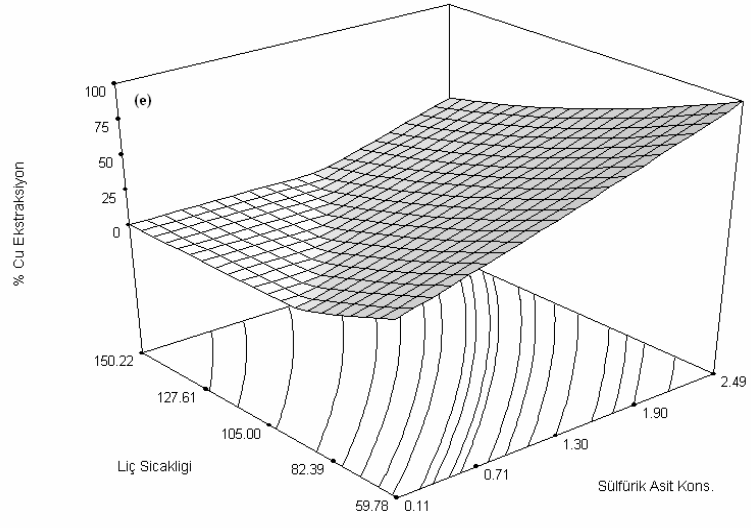


Şekil 4.54. Bakır ekstraksiyonu için optimum şartlarda parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisi

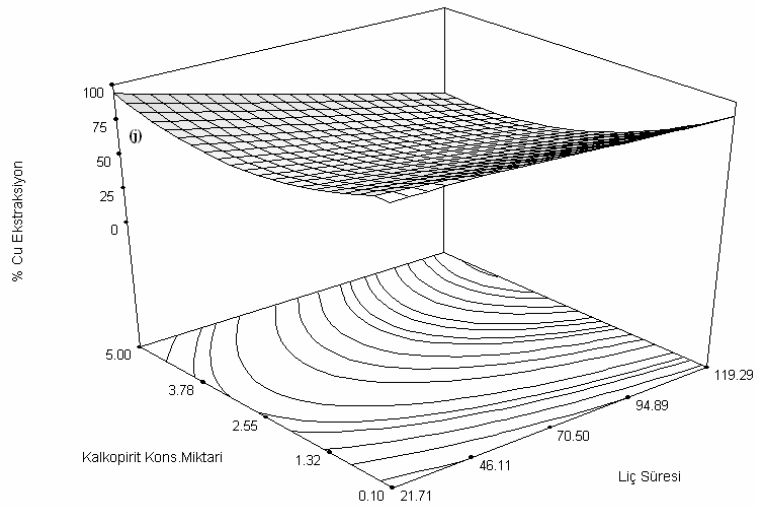
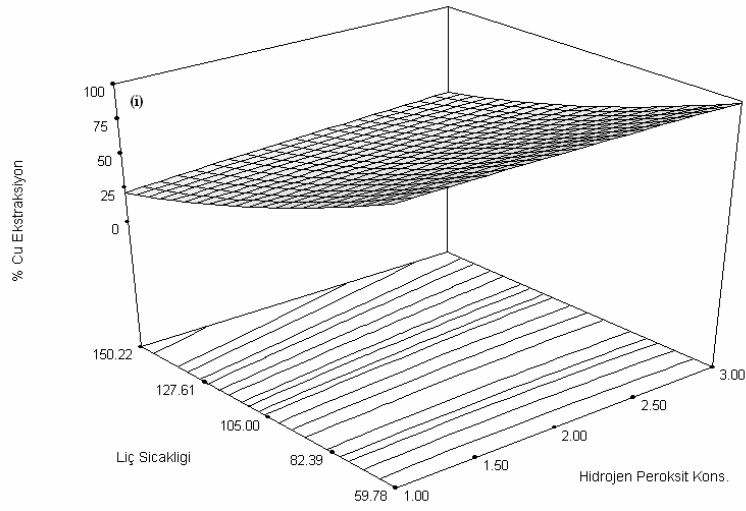
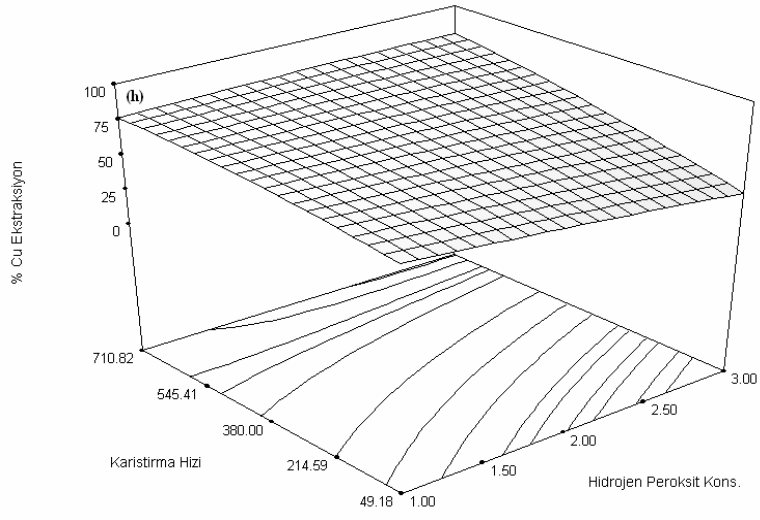
...şekil 4.54'ün devamı...



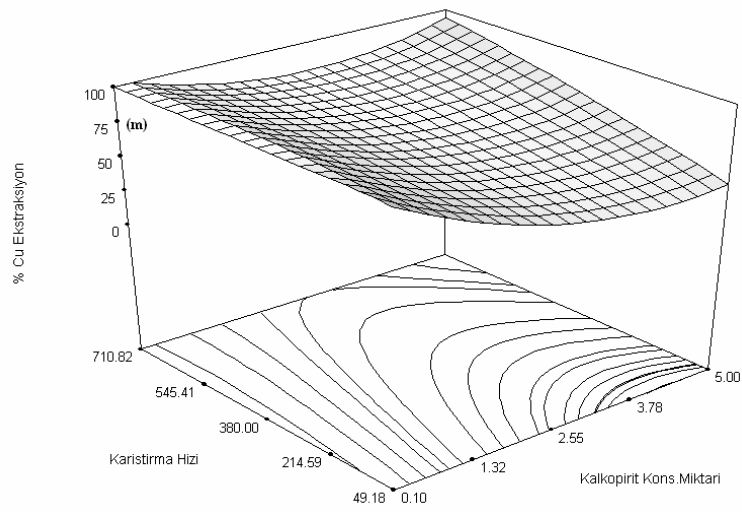
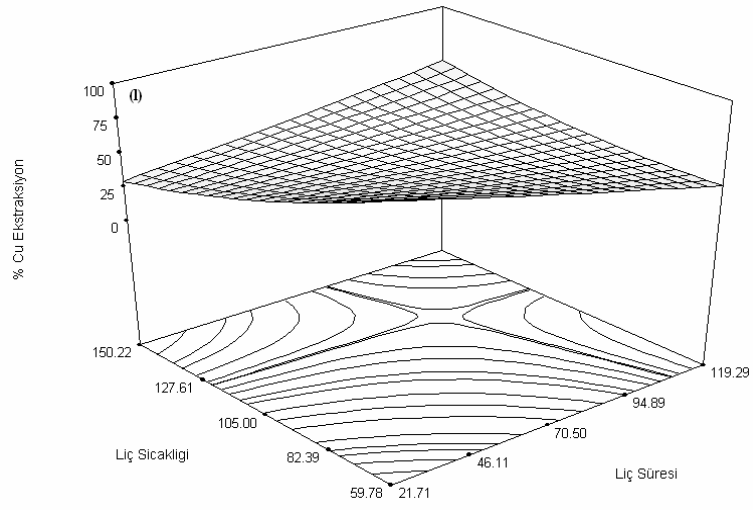
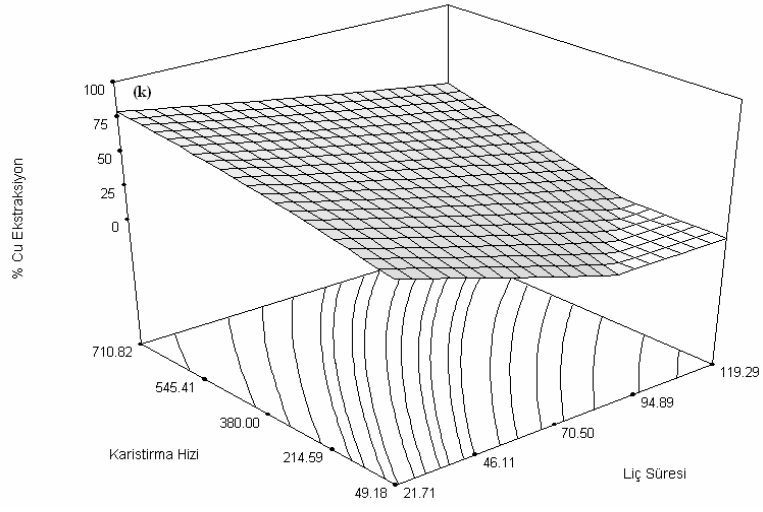
...şekil 4.54'ün devamı...



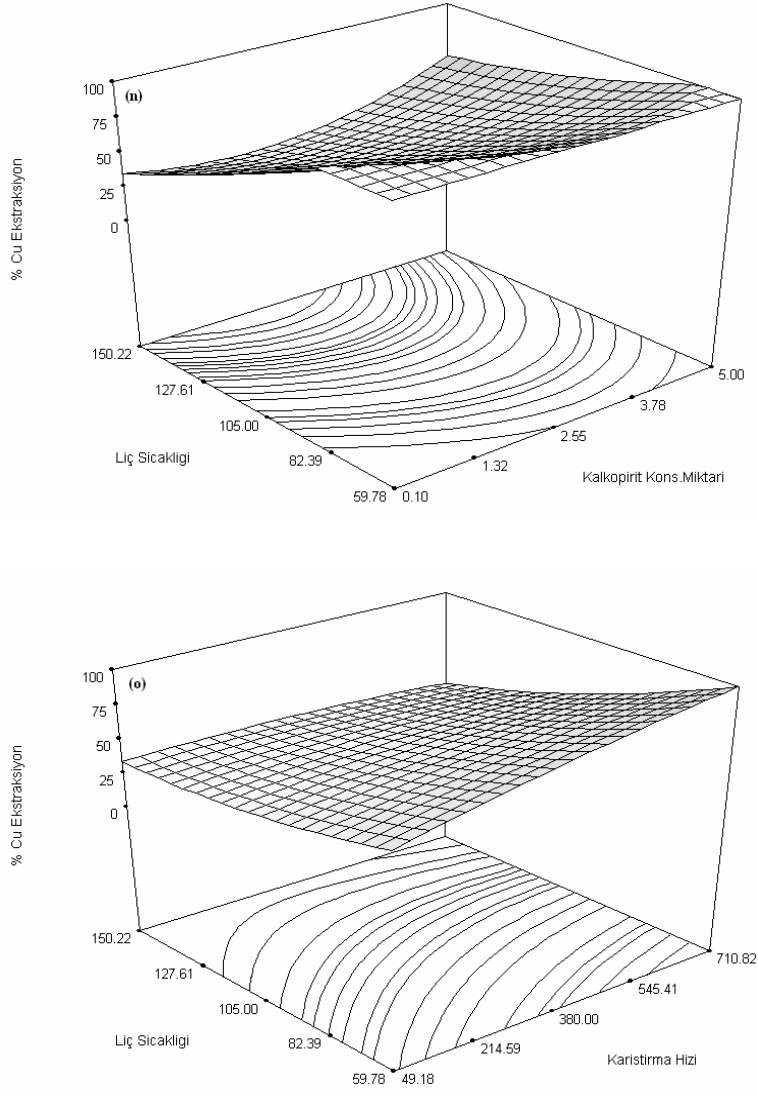
...şekil 4.54'ün devamı...



...şekil 4.54'ün devamı...



...şekil 4.54'ün devamı...



Söz konusu grafikten yüksek karıştırma hızlarında yaklaşık % 80 bakır ekstraksiyonu sağlanacağı anlaşılmaktadır.

Şekil 4.54 (f)'de iki terim arasında bir etkileşim olduğundan bahsetmek imkânsızdır. Diğer taraftan Şekil 4.54 (g, j, m ve n)'nin hepsinde kalkopirit konsantresi miktarı ile diğer parametrelerin etkileşimi görülmektedir. Kalkopirit konsantresi miktarı ile hidrojen peroksit konsantresi arasındaki etkileşimde yüksek ve düşük peroksit konsantrasyonlarında bakırın tamamının ekstrakte edilebileceği anlaşılmaktadır. Diğer taraftan kontur grafiklerinde görülen ve farklı iki bölgede yoğunlaşan yarım elips çizgiler, peroksit konsantrasyonunun çalışılan limit değerlerin üzerinde ve altında yapılacak bir çalışmada

muhtemelen iki farklı bölgede optimum şartların sağlanacağı izlenimini vermektedir. Aynı izlenim, kalkopirit konsantrasi miktarının bulunduğu diğer grafiklerde de görülmektedir.

Şekil 4.54 (I)'de *Anova* verilerine göre $Prob>F$ değeri 0.0017 olan ve sonuç üzerinde etkin olan liç süresi-liç sıcaklığı (CF) arasındaki etkileşim görülmektedir. Şekilde düşük liç sıcaklığında yapılacak deneylerde bakırın önemli miktarda ekstrakte edilebileceği görülmektedir.

Üç boyutlu grafiklerin çizilmesinde diğer etkin parametrelerin optimum şartları Ek 5.4'de verilmiştir.

Altı faktörlü CCD modeli kullanılarak Küre kalkopirit konsantrasyonundan bakırın H_2SO_4 varlığında H_2O_2 ile liçinin incelendiği bu bölümde, sonuç üzerinde lineer etkisi bulunan liç süresi (C) ve kalkopirit konsantrasi miktarı (D)'nin tek faktör grafikleri Şekil 4.55'de görülmektedir.

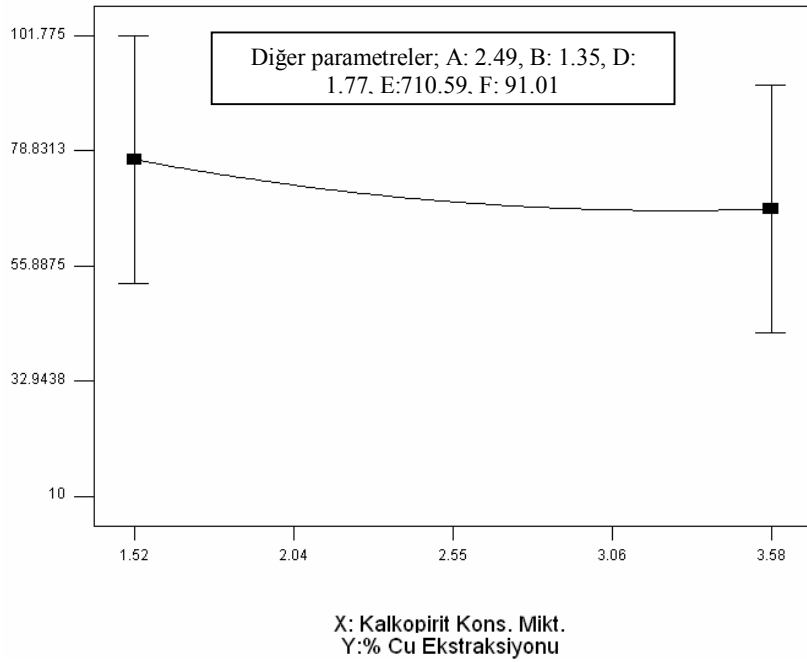
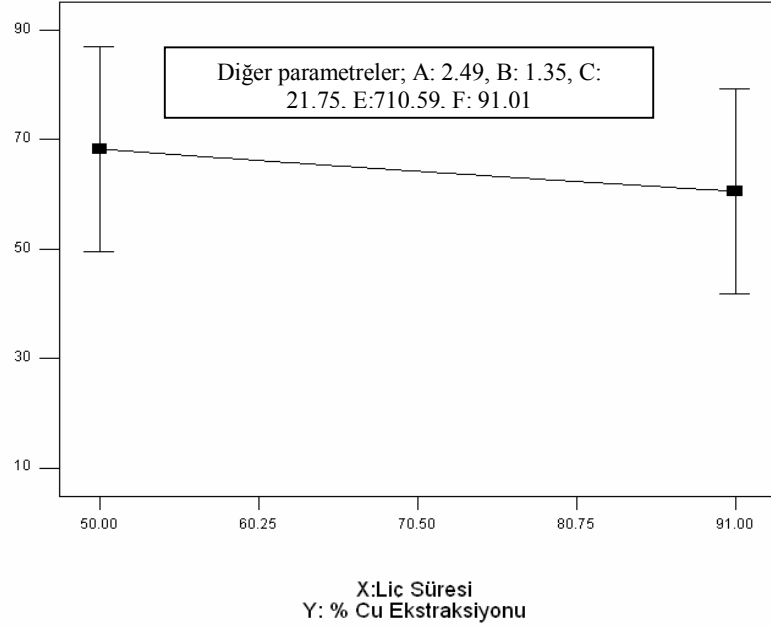
Sülfürik asit varlığında hidrojen peroksit ile kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonunun incelendiği çalışmada elde edilen deney sonuçlarından demir ekstraksiyonu açısından da RSM değerlendirmeleri yapılmıştır. RSM yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalarda çözeltiliye geçen demir miktarları daha önceki bölümlerde bakır ile birlikte verilmişti. Merkez noktada aynı şartlarda yapılan deneyler sonunda çözeltiliye geçen demir miktarları göz önünde bulundurulduğunda, deneylerin tekrarlanabilirliğinin demir açısından daha fazla olduğu söylenebilir. Deney verilerine göre demir ekstraksiyonunun ikinci derece (Quadratic) modele uyduğu ve ikinci derece model uyumuna göre $prob>F$ değerinin 0.0001'den küçük olduğu belirlendi. Model uyumunu gösteren *Anova* verileri Ek 5.5'de, model özet istatistiksel verileri Ek 5.6'da verilmiştir. Diğer taraftan çözeltiliye geçen demir bakımından R^2 nin 0.8610, standart sapmanın 2.77 ve yeterli hassasiyet değerinin 12.438 olduğu belirlendi.

Şekil 4.56'de yapılan deneylerde elde edilen demir ekstraksiyonu için olasılık grafiği görülmektedir. Grafikte artıkların değerleri doğrunun etrafında yer aldığından dolayı normal dağılıma sahip olduklarına karar verildi. Ayrıca Şekil 4.57'de TD-GD grafiği ve Şekil 4.58'de uç değer T grafikleri görülmektedir.

İkinci derece cevap yüzey modelinin *Anova* verilerine ait değerler Tablo 4.21'de görülmektedir. Tablodan da görüleceği üzere, demir için etkin olan parametrelerin C, D, D^2 , CD, CE ve EF terimleri ile ifade edilen parametreler olduğu belirlendi.

Deneylerde kullanılan kalkopirit konsantrasi miktarı ve liç süresi sonuç üzerinde lineer bir etkiye sahip olmasının yanı sıra kalkopirit konsantrasi miktarının sınırlayıcı terim

olduğu da görülmektedir. Bu parametrenin değerindeki küçük bir değişim, sonuç üzerine karesi şeklinde yansımaktadır.



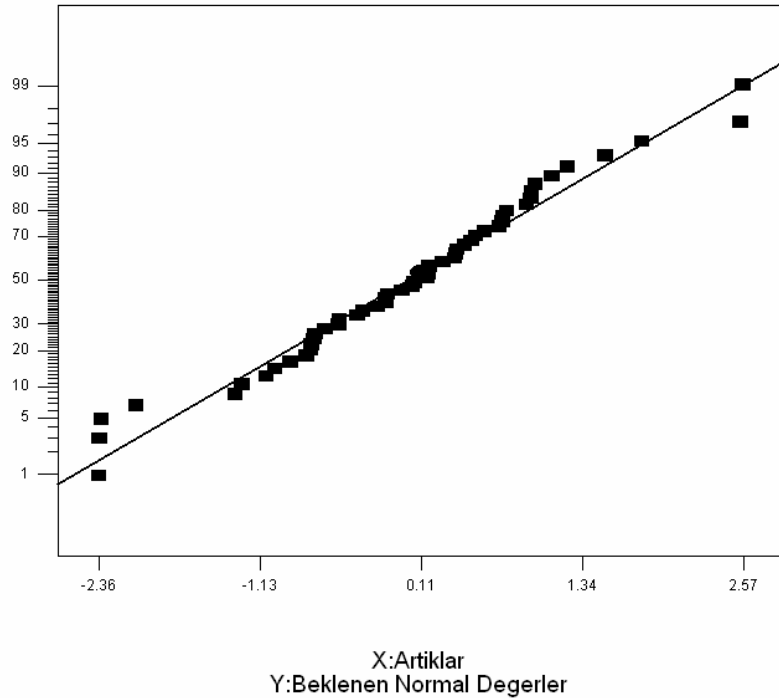
Şekil 4.55. Sonuç üzerinde doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri.

Elde edilen gerçek deney sonuçları ile model tarafından oluşturulan tahmini sonuçlar ve bu değerler arasındaki farkın bulunduğu sonuçlar Ek 5.7’de verilmiştir.

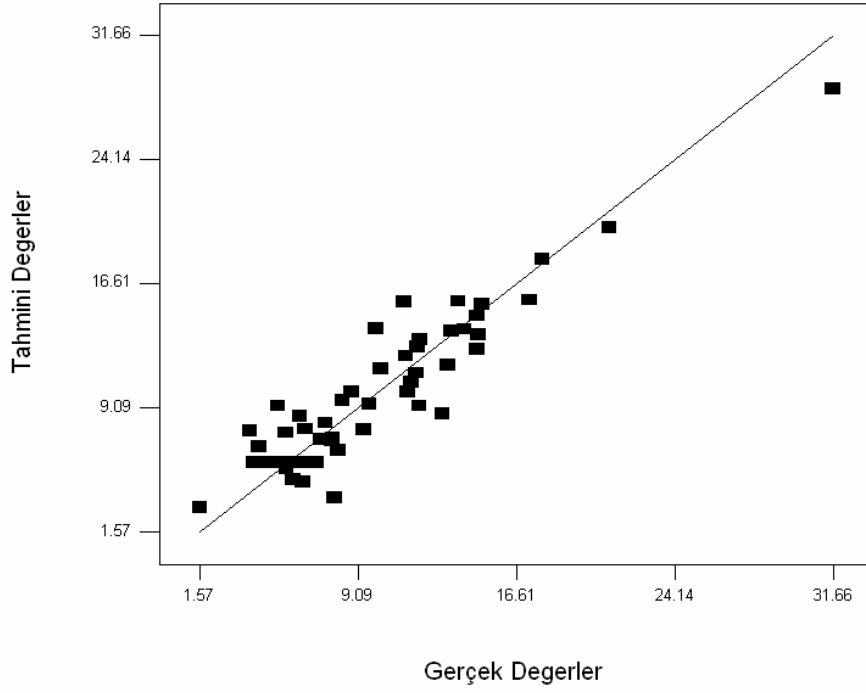
Tablo 4.21’de görüldüğü üzere D ve D² terimlerinin *prob>F* değerinin 0.0001’den küçük olduğu ve bakır ekstraksiyonunda elde edilen verilere benzer şekilde, çözeltiliye geçen demir miktarı açısından da kalkopirit konsantrisi miktarının oldukça etkin olduğu anlaşılmaktadır.

Aşağıda demir için önerilen model denklemi görülmektedir.

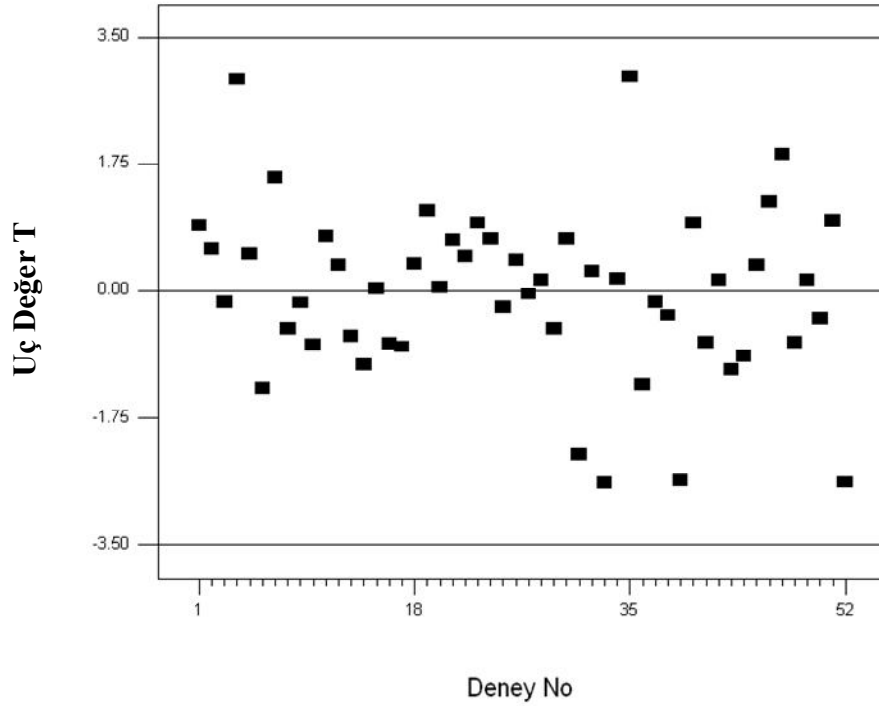
$$\begin{aligned} \% \text{ Fe Ekstraksiyonu} = & +97.43220 - 5.33329*A - 23.5341*B - 0.35952*C - 17.76719*D - \\ & 0.013444*E - \\ & 0.53604*F + 1.90770*A^2 + 2.63852*B^2 + 8.23585 \times 10^{-4} * C^2 + 2.69737 * D^2 + 1.31103 \times 10^{-5} * E^2 + 1.64187 \times 10^{-3} * F^2 + 2.14435 * A * B - 0.012652 * A * C - \\ & 1.06371 * A * D + 6.33993 \times 10^{-4} * A * E + 7.56579 \times 10^{-4} * A * F + 0.032847 * B * C - 0.075850 * B * D + 2.81025 \times 10^{-3} * B * E + 0.082354 * B * F - 0.052466 * C * D + 4.61594 \times 10^{-4} * C * E + 1.90870 \times 10^{-3} * C * F + 5.00061 \times 10^{-3} * D * E + 0.044983 * D * F - 4.99929 \times 10^{-4} * E * F \end{aligned}$$



Şekil 4.56. Küre kalkopirit konsantrisinin H₂O₂-H₂SO₄ ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.



Şekil 4.57. Küre kalkopirit konsantrisinin H_2O_2 - H_2SO_4 ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda TD-GD grafiği.



Şekil 4.58. Küre kalkopirit konsantrisinin H_2O_2 - H_2SO_4 ile liçinde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunda uç değer T grafiği

Tablo 4.21. İkinci dereceden (quadratic) cevap yüzey modelin demir ekstraksiyonu için anova verileri.
($R^2 = 0.8610$)

Kaynak	Karelerin Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Karelerin Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	1143.330000	27	42.350000	5.510000	< 0.0001*
A	4.320000	1	4.320000	0.560000	0.4610
B	20.680000	1	20.680000	2.690000	0.1141
C	41.730000	1	41.730000	5.430000	0.0286
D	315.560000	1	315.560000	41.040000	< 0.0001
E	15.000000	1	15.000000	1.950000	0.1752
F	17.800000	1	17.800000	2.320000	0.1412
A ²	13.200000	1	13.200000	1.720000	0.2026
B ²	12.570000	1	12.570000	1.630000	0.2133
C ²	6.950000	1	6.950000	0.900000	0.3512
D ²	475.080000	1	475.080000	61.790000	< 0.0001
E ²	3.720000	1	3.720000	0.480000	0.4932
F ²	20.380000	1	20.380000	2.650000	0.1166
AB	6.490000	1	6.490000	0.840000	0.3674
AC	0.540000	1	0.540000	0.070000	0.7936
AD	9.600000	1	9.600000	1.250000	0.2748
AE	0.062000	1	0.062000	0.008080	0.9291
AF	0.001653	1	0.001653	0.000215	0.9884
BC	2.560000	1	2.560000	0.330000	0.5693
BD	0.034000	1	0.034000	0.004481	0.9472
BE	0.860000	1	0.860000	0.110000	0.7408
BF	13.820000	1	13.820000	1.800000	0.1926
CD	39.270000	1	39.270000	5.110000	0.0332
CE	55.360000	1	55.360000	7.200000	0.0130
CF	17.690000	1	17.690000	2.300000	0.1424
DE	16.400000	1	16.400000	2.130000	0.1571
DF	24.800000	1	24.800000	3.230000	0.0851
EF	55.780000	1	55.780000	7.260000	0.0127
Artan	184.530000	24	7.690000		
Uyum	177.650000	17	10.450000	10.630000	0.0020*
Eksikliği	6.880000	7	0.980000		
Saf Hata	1327.860000	51			
Genel Kareler Toplamı					

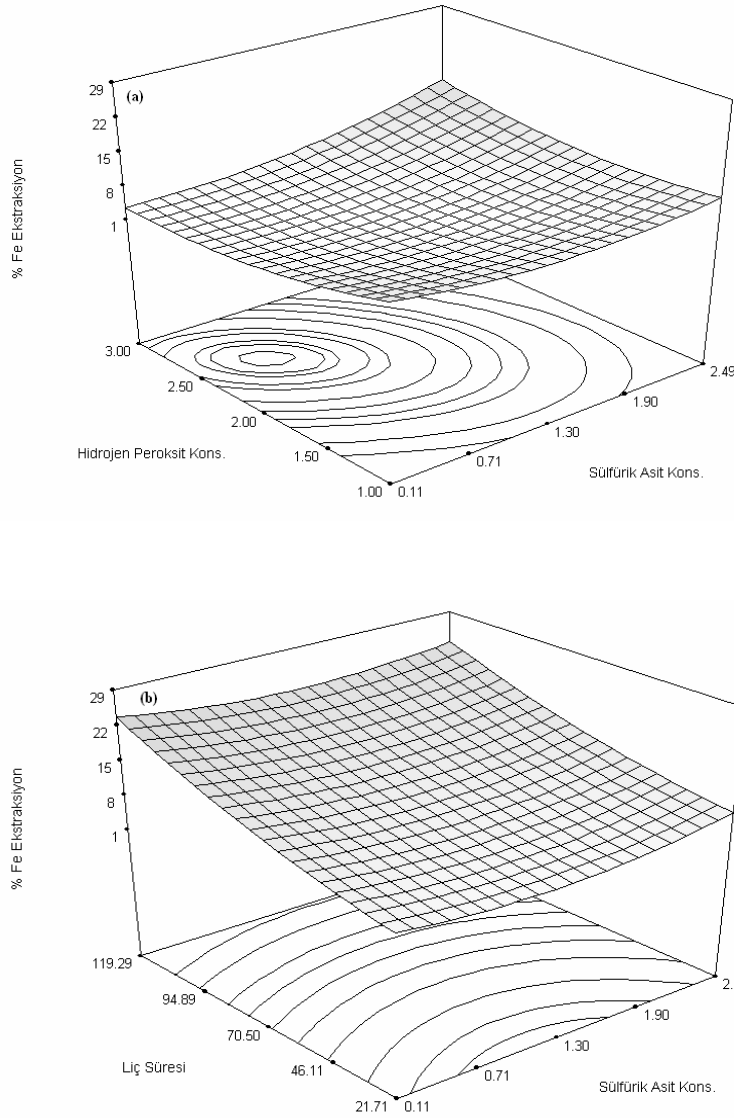
* Önemli

Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu için hidrojen peroksit ve sülfürik asitin kullanıldığı bu çalışmada, incelenen parametrelerin etkileşimi Şekil 4.59'da görülmektedir. Etkileşim içinde bulunan terimlerin dışında kalan parametrelerin optimum değerleri Ek 5.8'da verilmiştir.

Şekil 4.59 (a)' da sülfürik asit konsantrasyonu ile hidrojen peroksit konsantrasyonu arasındaki etkileşim görülmektedir. Söz konusu parametreler arasındaki etkileşimin fazla olmadığı ancak optimum şartların belirlendiği görülmektedir. Grafiğe göre yaklaşık 2.40–2.55 M H₂O₂ ve 0.30–0.50 M H₂SO₄ konsantrasyon aralığında optimum bölgenin

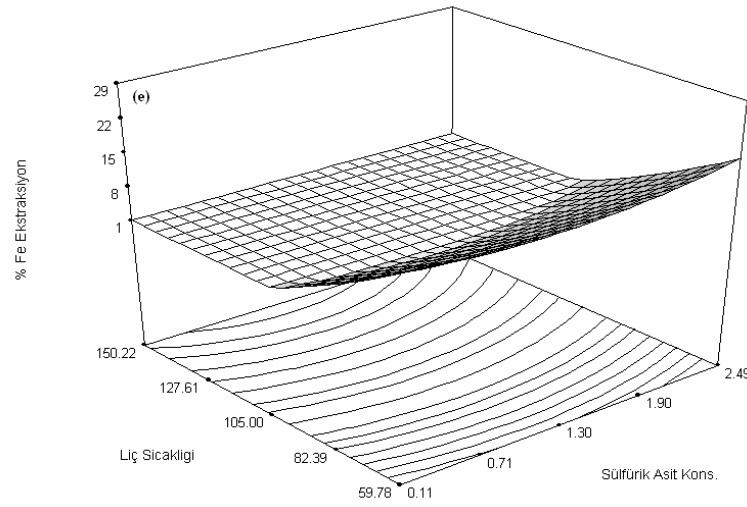
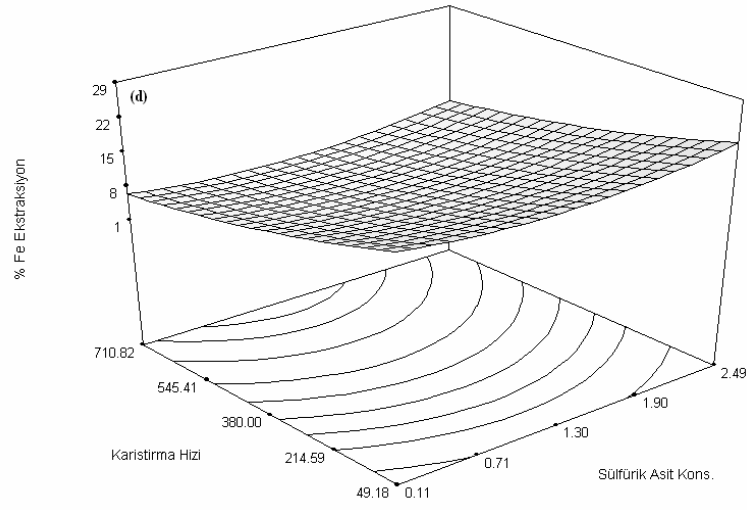
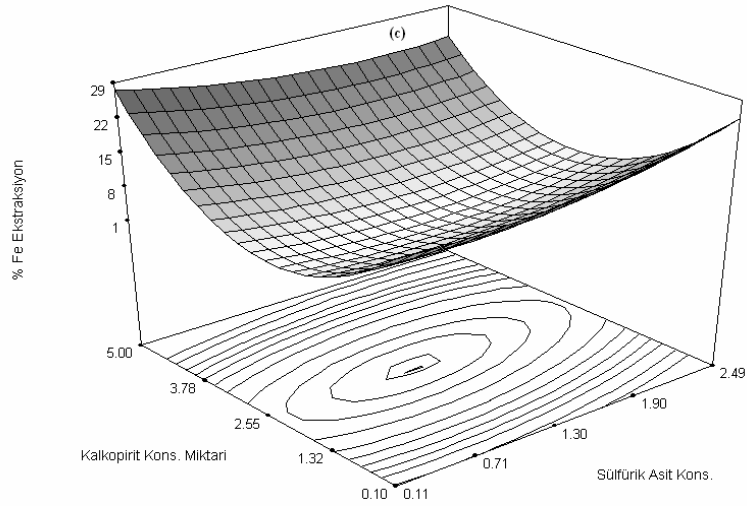
yakalandığı görülmektedir. Optimum bölgede yapılacak deneylerde, çözeltiliye geçen demirin % 1'in altında olacağı anlaşılmaktadır.

Şekil 4.59 (b, d, f, h)'de sırasıyla liç süresi-sülfürik asit konsantrasyonu, karıştırma hızı-sülfürik asit konsantrasyonu, liç süresi-hidrojen peroksit konsantrasyonu ve karıştırma hızı-hidrojen peroksit konsantrasyonu arasındaki etkileşimin fazla olmadığı görülmektedir. Ayrıca bu terimler arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisinin görüldüğü üç boyutlu grafiklerde elips ve dairesel geometride kontör çizgilerin olmamasından dolayı iki terim arasındaki etkileşimde optimum bölgenin olmadığı anlaşılmaktadır.

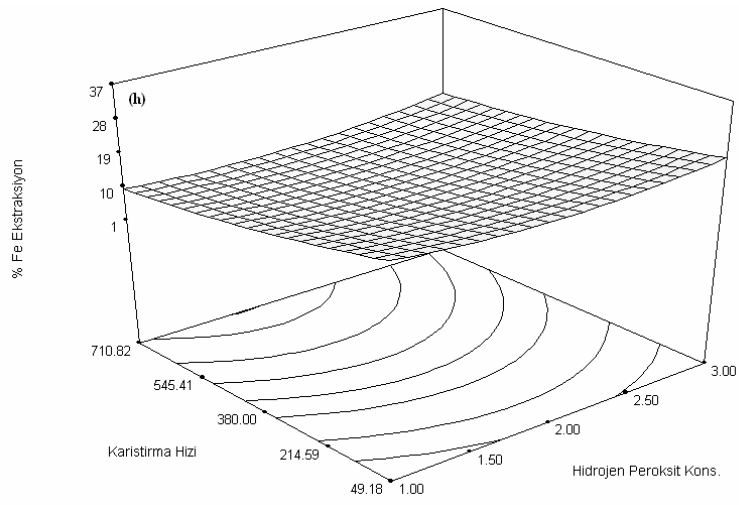
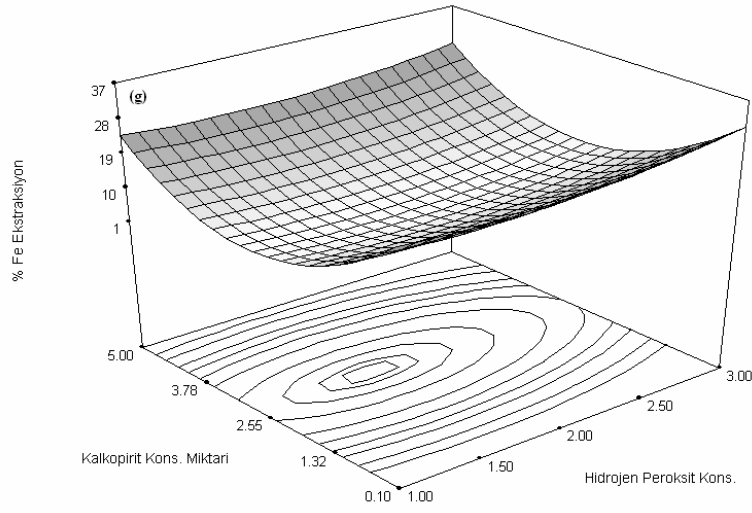
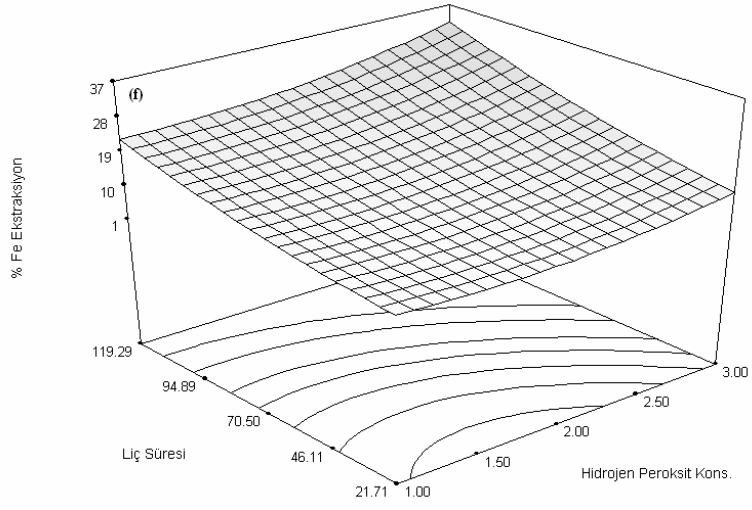


Şekil 4.59. Altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi.

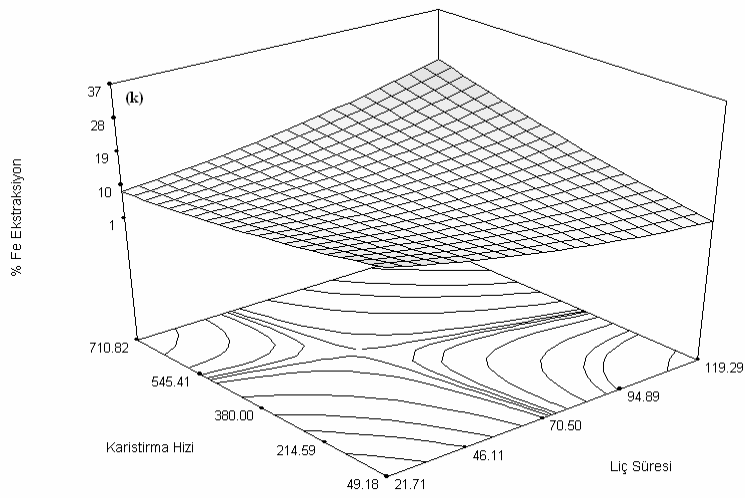
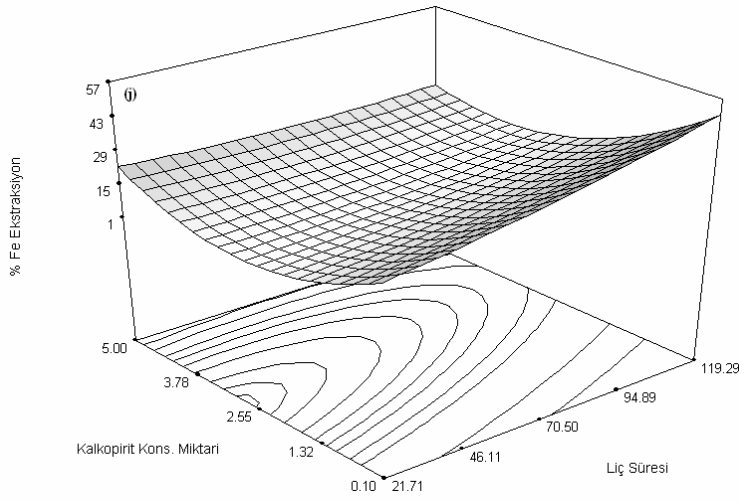
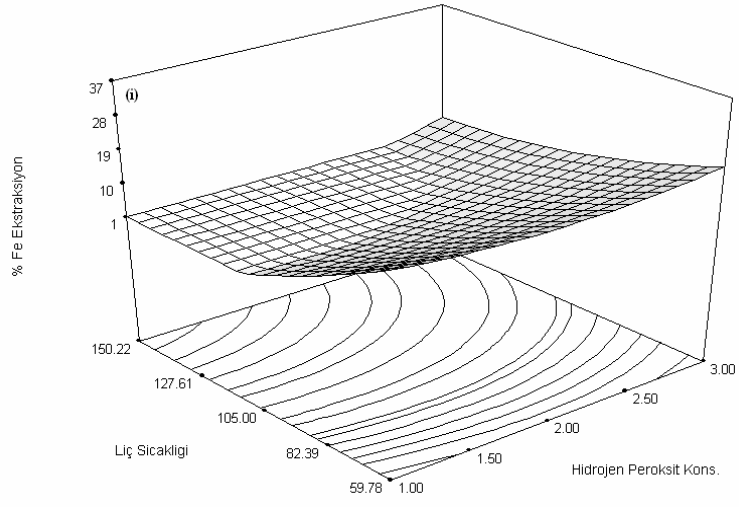
...şekil 4.59'un devamı...



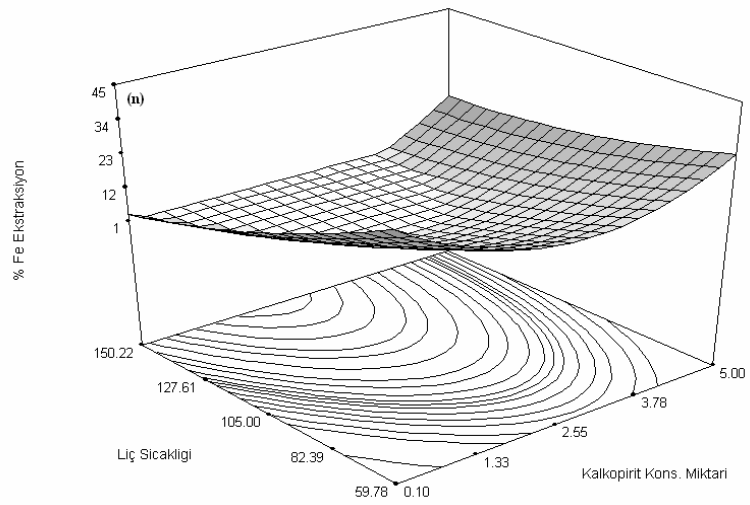
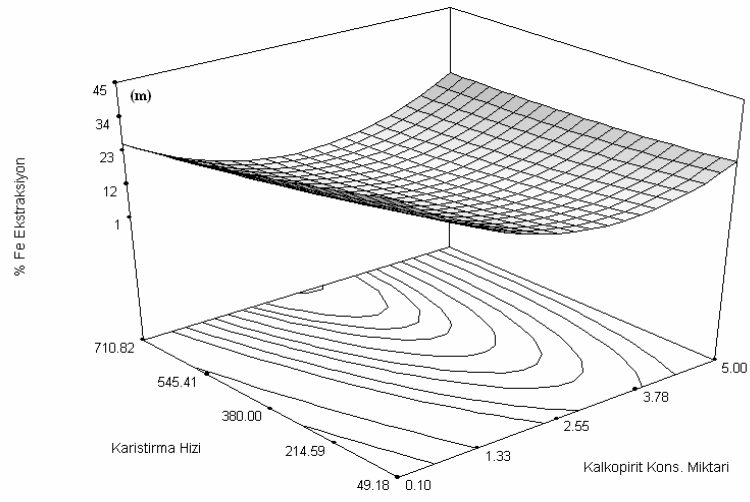
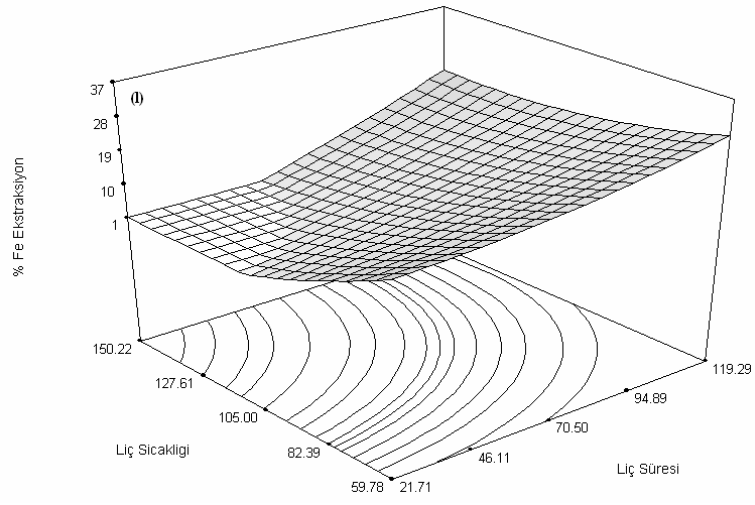
...şekil 4.59'un devamı...



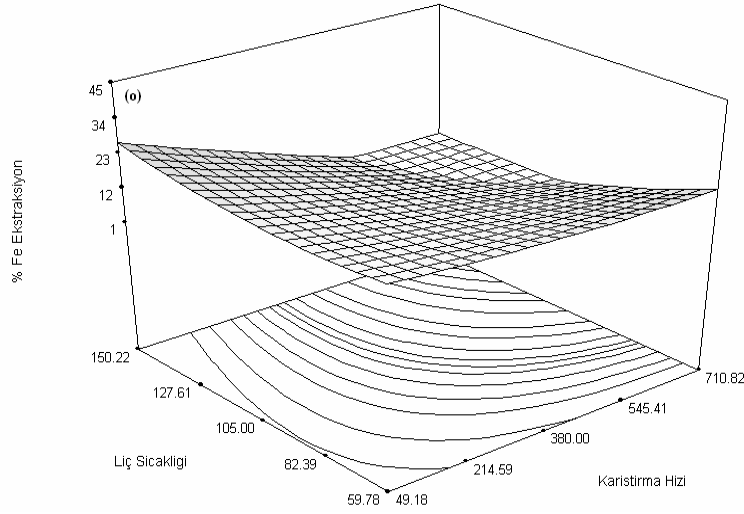
...şekil 4.59'un devamı...



...şekil 4.59'un devamı...



...şekil 4.59'un devamı...



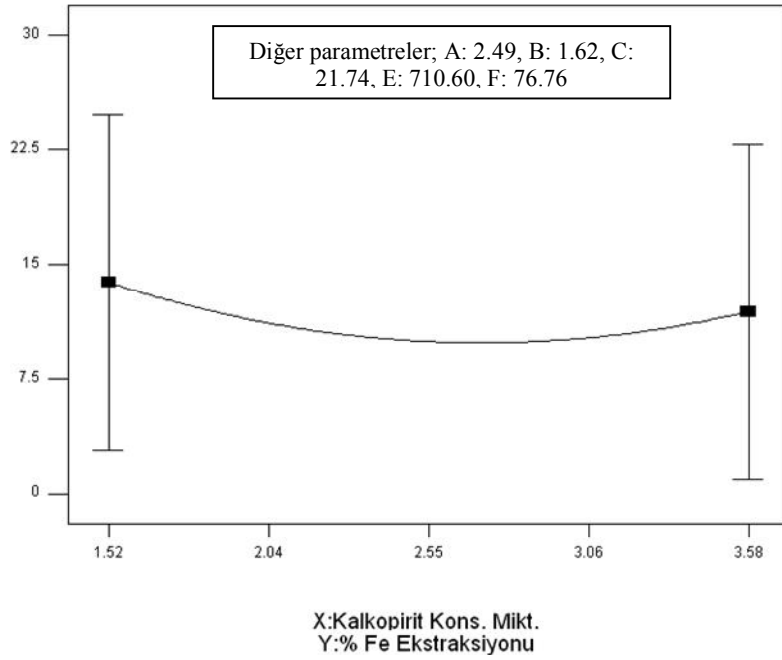
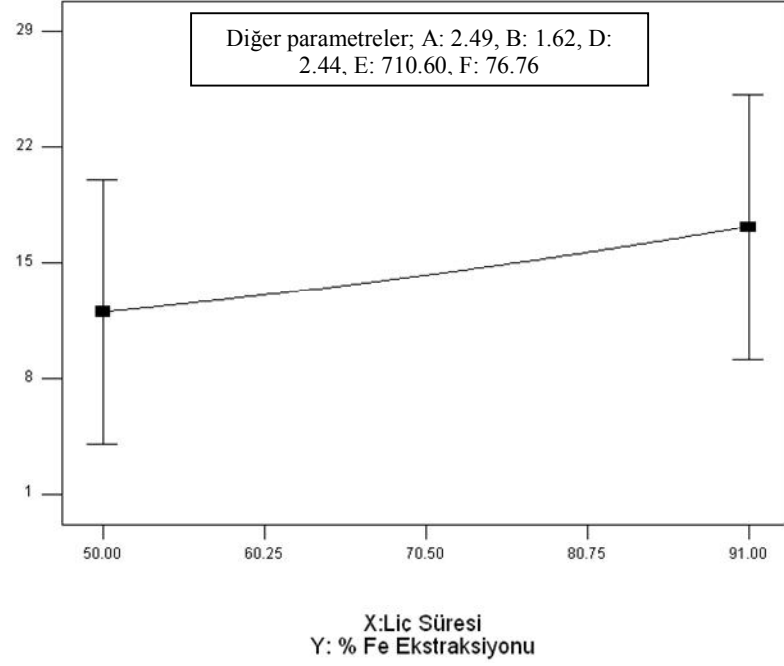
Kalkopirit konsantresi miktarı ile sülfürik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimi gösteren Şekil 4.59 (c)'de görülen üç boyutlu cevap yüzeyi grafiğinden bu iki terim arasındaki etkileşimin fazla olduğu söylenebilir. Burada söz konusu parametrelerin az veya çok kullanılması ile yapılacak deneylerde çözeltiliye geçecek demirin yaklaşık % 27 civarında olacağı, ancak 0.80–1.30 M H₂SO₄ sülfürik asit ve 2.50–2.60 g kalkopirit konsantresi gibi optimum bölgede yapılacak deneylerde çözeltiliye geçecek demirin % 1 civarında tutulacağı anlaşılmaktadır. Benzer bir grafik Şekil 4.59 (g)'de de görülmektedir. Burada da kalkopirit konsantresi miktarının 2.55–2.60 g ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun 1.50–1.75 molarında tutulduğu optimum bölgede, çözeltiliye geçecek demirin oldukça az olacağı öngörülmektedir.

Anova verilerine göre etkileşimin fazla olduğu bir diğer grafik ise Şekil 4.59 (j)'de görüldüğü gibi kalkopirit konsantresi miktarı ve liç süresi arasındaki etkileşimin oluşturduğu üç boyutlu grafik. İki terim arasındaki etkileşimin $prob > F$ değeri 0.0332 olup, bu iki terim için merkez noktada yapılacak deneylerde çözeltiliye geçen demirin oldukça az olduğu görülmektedir.

Şekil 4.59 (l)'de çözeltiliye geçen demirin liç süresi ile arttığı anlaşılmaktadır.

Önerilen modelde etkin olan etkileşimlerden karıştırma hızı- liç süresi ve liç sıcaklığı- karıştırma hızının üç boyutlu grafikleri Şekil 4.59 (k) ve (o)'da görülmektedir.

Altı faktörlü CCD modeli kullanarak yapılan RSM çalışmasında, çözeltiye geçen demir miktarını etkileyerek sonuç üzerinde doğrusal etkisi bulunan parametrelerin (C ve D) tek faktör grafikleri Şekil 4.60'da görülmektedir.



Şekil 4.60. Altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonuna doğrusal etkide bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri.

Grafiklerden de görüldüğü üzere liç süresinin artması ile çözeltiye geçen demirin arttığı, diğer taraftan kullanılan kalkopirit konsantresi miktarının merkezde tutulması halinde çözeltiye geçen demirin minimum olacağı anlaşılmaktadır.

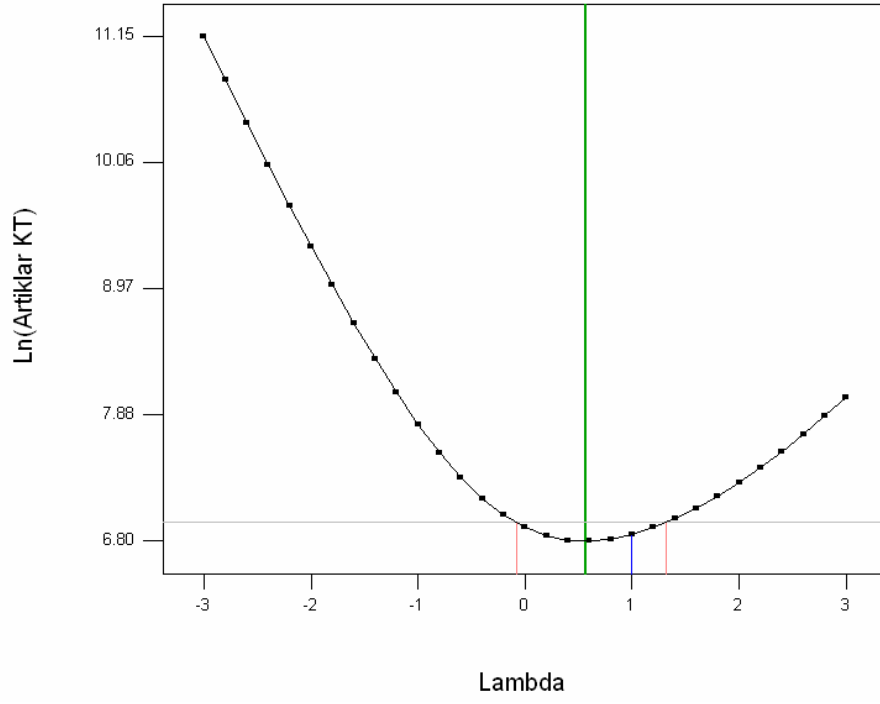
Hidrojen peroksit ve sülfürik asitin birlikte kullanıldığı ve Küre kalkopirit konsantresinden metallerin yükseltgen liçinin altı faktörlü CCD modeli ile incelendiği bu çalışmada elde edilen verilerin RSM bünyesinde optimize edilmesiyle 10 farklı çözüm önerisinin olduğu belirlendi. Optimum şartlarda elde edilen çözüm noktasında deneyler yapıldı ve tahmini olarak bulunması beklenen bakır ve demir ekstraksiyonları arasında karşılaştırma yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.22'de görülmektedir. Tabloda görüldüğü üzere deneysel olarak bulunan sonuçlar tahmini değerlerden çok farklı görünmemekte ve olasılık değerleri arasında olduğu anlaşılmaktadır.

Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunun H_2O_2 - H_2SO_4 varlığında altı faktörlü CCD modeli kullanılarak incelendiği bu çalışmada bakır ve demir ekstraksiyonu için oluşturulan Box-Cox grafikleri Şekil 4.61 ve şekil 4.62'de görülmektedir.

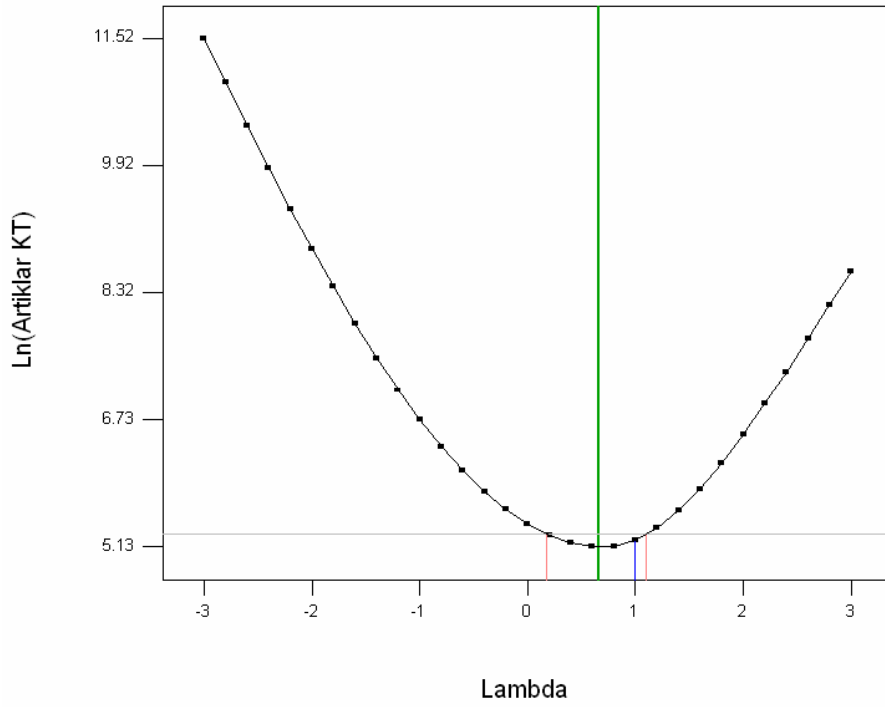
Bakır ve demir için oluşturulan Box-Cox grafiklerine bakarak model için transformasyona gerek olmadığı ve seçilen modelin sistemi temsil ettiği söylenebilir.

Tablo 4.22. Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu için yapılan H_2O_2 - H_2SO_4 liçi model çözümlenmesi ve deney sonuçları.

Çözüm No	A	B	C	D	E	F	Tahmini % Cu	Tahmini % Fe	Deneysel % Cu	Deneysel % Fe
1	2.49	1.34	21.83	1.96	709.15	87.15	76.5072	7.9449	71.55	11.42
2	2.49	1.68	21.74	2.61	710.45	90.15	69.7789	5.6384	76.25	7.00
3	2.49	1.71	25.64	2.69	710.60	82.01	75.6101	8.3278	72.17	8.47
4	2.49	1.58	21.74	1.45	710.59	92.83	75.1177	8.2748	56.69	7.48
5	2.49	1.13	25.35	1.76	705.84	89.99	75.1289	8.4594	62.86	3.91
6	2.48	2.33	24.29	3.17	630.20	77.98	77.1909	10.8710	75.93	8.83
7	0.12	1.64	119.26	2.42	49.41	108.13	66.6792	10.3355	61.85	5.86
8	0.41	1.41	119.26	2.59	334.35	133.80	72.4983	15.1159	60.20	12.10
9	0.12	2.97	119.26	3.56	242.73	102.20	57.6778	10.4622	48.81	3.19
10	0.82	1.68	119.26	2.86	614.44	150.18	69.0237	17.1730	76.35	11.12



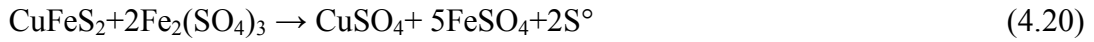
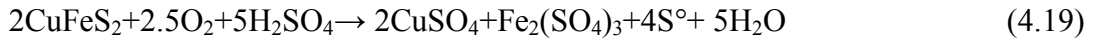
Şekil 4.61. H_2O_2 - H_2SO_4 liçinde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği



Şekil 4.62. H_2O_2 - H_2SO_4 liçinde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği.

4.3.3. Oksijen Liçi İçin Dizayn Deney Sonuçları

Yükseltgen liç yöntemlerinde kullanılan oksidantların başında oksijen gazı gelmektedir. Çalışmanın bu bölümünde oksijen gazı ile deneyler yapıldı ve elde edilen sonuçlar daha önce yapılan persülfat tuzları ve peroksit ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Kalkopiritin kompakt bir yapıya sahip olmasından dolayı liçi oldukça zordur. Bu sebepten dolayı, yapılan çalışmaların bazılarında kalkopiritin sülfürleştirici bir kavurma işleminden sonra oksijenle liç edildiği, buna karşın herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılan konsantrelerin liçinde ise yüksek liç sıcaklığında deneyler yapıldığı belirtilmektedir (Padilla vd., 2003c ; McDonald ve Muir, 2007). Oksijen gazı ile yapılan çalışmalarda üzerinde sıklıkla durulan metalik kükürt oluşumu, ortamdaki oksijen kısmi basıncına ve liç sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Meydana gelen reaksiyonlar



şeklinde olup oksijen ve sülfürik asit varlığında kükürdün metalik kükürde yükseltgeneceği görülmektedir.

Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu saf oksijen gazı ile RSM yöntemleri kullanarak incelendi. Merkez komposit dizaynı (CCD)'nin kullanıldığı bu çalışmada sıvı/katı oranı 10 (ml çözelti/g kalkopirit konsantresi), karıştırma hızı 500 dev/dk ve reaktör doluluk kesri 0.50 gibi parametreler sabit tutularak deneyler gerçekleştirildi. CCD modeli seçilerek oluşturulan deney şartlarında oksijen kısmi basıncı, liç sıcaklığı ve sülfürik asit konsantrasyonu bağımsız değişken olarak tanımlandı. Üç faktörlü CCD modeline göre small (küçük) tip model ile dizayn edilen deney şartlarında etkinliği araştırılan parametrelerin inceleme aralığı ve kodları Tablo 4.23'de görülmektedir.

Beş tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 15 adet deney ile yapılan bu çalışmada merkez noktadan $\alpha = \pm 1.414$ kadar uzaklıktaki uç noktalarda da deneyler yapıldı.

Tablo 4.23.Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunda oksijen gazı kullanmak suretiyle yapılan üç faktörlü CCD modeline göre kullanılan bağımsız değişkenlerin incelenen etkinlik aralığı.

Faktör	Kod	- α	-1	0	+1	+ α
Oksijen Kısmi Basıncı, (atm)	A	1.96	3.00	5.50	8.00	9.04
H ₂ SO ₄ Kons., (M)	B	0.59	1.00	2.00	3.00	3.41
Liç Sıcaklığı (°C)	C	29.29	50.00	100.00	150.00	170.71

Üç faktörlü CCD modeli ile tasarlanan oksijen gazı-sülfürik asit liçi deney şartları ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.24’de görülmektedir. Elde edilen sonuçlarda çözeltiliye geçen demirin oldukça az olduğu dikkat çekmektedir.

Diğer taraftan elde edilen bakır ekstraksiyon değerlerinin çok tatminkâr olmadığı anlaşılmaktadır. Tablo 4.25’de dizayn özeti görülmektedir. Tabloya göre yapılan deneylerde en yüksek bakır ekstraksiyonunun % 48.24 ve en düşük % 5.56 olduğu görülmektedir. Ayrıca tablodan görüleceği üzere bakır ekstraksiyonu için en uygun modelin 2FI (iki faktörlü etkileşim modeli) ve demir ekstraksiyonu için en uygun modelin ikinci derece model olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.24. Üç faktörlü CCD modeli kullanılarak yapılan oksijen gazı liçi deney sonuçları.

Deney No	A	B	C	% Cu	% Fe
				Ekstraksiyonu	Ekstraksiyonu
1	8.00	3.00	50.00	15.36	1.88
2	8.00	1.00	150.00	46.81	13.58
3	3.00	3.00	150.00	21.55	6.09
4	3.00	1.00	50.00	32.63	2.99
5	1.96	2.00	100.00	20.13	2.69
6	9.04	2.00	100.00	48.24	5.00
7	5.50	0.59	100.00	40.06	2.95
8	5.50	3.41	100.00	35.40	2.50
9	5.50	2.00	29.29	37.36	2.31
10	5.50	2.00	170.71	5.56	23.76
11	5.50	2.00	100.00	18.21	2.92
12	5.50	2.00	100.00	36.03	6.23
13	5.50	2.00	100.00	40.63	4.11
14	5.50	2.00	100.00	38.24	5.36
15	5.50	2.00	100.00	34.18	7.65

Model uyumunu gösteren *Anova* verileri Ek 6.1’de ve model özet istatistiksel değerler Ek 6.2’de verilmiştir.

Elde edilen sonuçların program bünyesinde işletilmesi sonucu her bir parametrenin birbiri ile etkileşimi belirlendi ve *Anova* (Analysis of variance-değişken analiz) tabloları ile ortaya konuldu. Üç faktörlü CCD modeli kullanılarak yapılan RSM çalışmasında bakır ekstraksiyonunun *ANOVA* verilerine göre iki faktörlü etkileşim (2FI) model uyumunu gösteren parametrelerden biri olan R^2 değerinin bakır için 0.6954 olduğu belirlendi.

Üç faktörlü CCD modelinde bakıra göre standart sapma 9.01, model ayrımını gösteren yeterli hassasiyet değerinin ise 5.461 olduğu belirlendi.

İncelenen parametrelerin birbiri içerisindeki etkinlik derecesini gösteren 2FI modelinin *Anova* verileri tablosu Tablo 4.26’ da görülmektedir. *Anova* verilerine göre oksijen gazı ile Küre kalkopirit konsantrasyonundan bakırın ekstraksiyonunda sonuç üzerinde etkin olan terimlerin C ve AB olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre çözeltiye geçen bakır, liç sıcaklığı ile doğrudan etkilenmektedir. Diğer taraftan oksijen kısmi basıncı ile sülfürik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimin fazla olduğu söylenebilir.

Yapılan deneylerde elde edilen deneysel bakır yüzdeleri ile tahmini bakır yüzdelerinin karşılaştırılmasının yapıldığı sonuçlar tablo halinde Ek 6.3’de verilmiştir.

Üç faktörlü CCD modelinde yapılan çalışmada bakır ekstraksiyonu için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{ Cu Ekstraksiyonu} = +34.69709 + 9.85580 * A + 18.40876 * B - 0.93783 * C - 6.53420 * A * B + 0.071880 * A * C + 0.15882 * B * C$$

Normal değerler ile gerçek değerler arasında oluşturulan olasılık grafiği Şekil 4.63’de görülmektedir. Şekilde bazı artık değerlerin aynı çıkması sonucu dağılımın normal olmadığı söylenebilir.

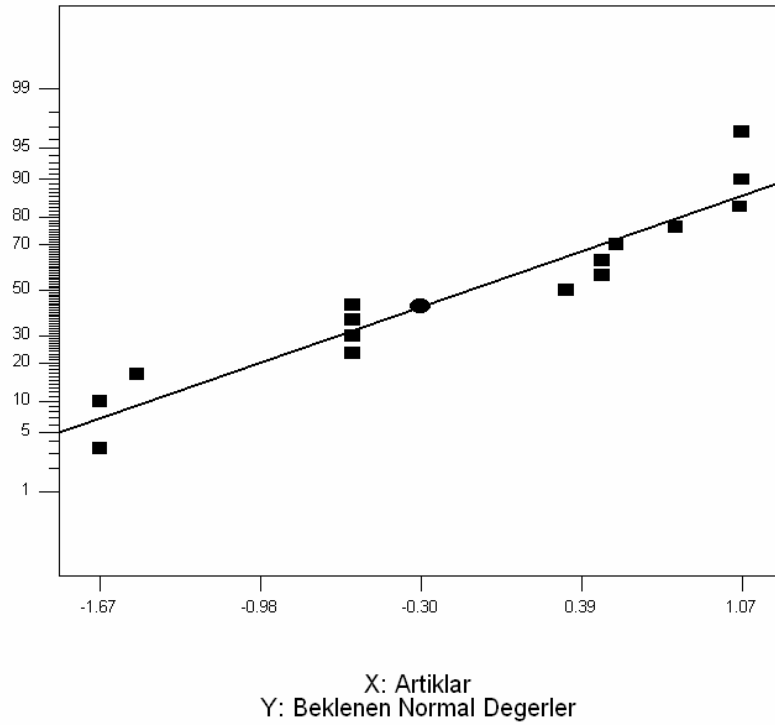
Tablo 4.25. Oksijen gazı ile yapılan üç faktörlü CCD modelinde dizayn özeti.

Çalışma Tipi: Cevap Yüzey			Deneysel Çalışma: 15		
Başlangıç Dizaynı: Merkez Kompozit					
Dizayn Model: İkinci derece					
Cevap	İsim	Deney	Minimum	Maksimum	Model
Y1	% Cu	15	5.56	48.24	2FI
Y2	% Fe	15	1.88	23.76	İkinci derece

Tablo 4.26. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD'de 2FI cevap yüzey modeline göre bakır ekstraksiyonu için anova verileri. ($R^2=0.6954$)

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	1483.46	6	247.24	3.04	0.0742
A	395.09	1	395.09	4.86	0.0585
B	10.86	1	10.86	0.13	0.7241
C	505.62	1	505.62	6.23	0.0372
AB	533.70	1	533.70	6.57	0.0335
AC	161.46	1	161.46	1.99	0.1962
BC	126.12	1	126.12	1.55	0.2480
Artan	649.74	8	81.22		
Uyum Eksikliği	335.80	4	83.95	1.07	0.4748
Saf hata	313.94	4	78.49		
G.Kareler Top.	2133.20	14			

Diğer taraftan oksijen gazı ve sülfürik asit varlığında kalkopirit konsantresinden bakır ekstraksiyonu için belirlenen TD-GD grafiği Şekil 4.64'de, uç değer T grafiği ise Şekil 4.65'de görülmektedir. TD-GD grafiğine göre deneysel veriler doğrudan sapma göstermesine karşın uç değer T grafiğine göre verilerin birbiriyle uyumunun oldukça iyi olduğu söylenebilir.

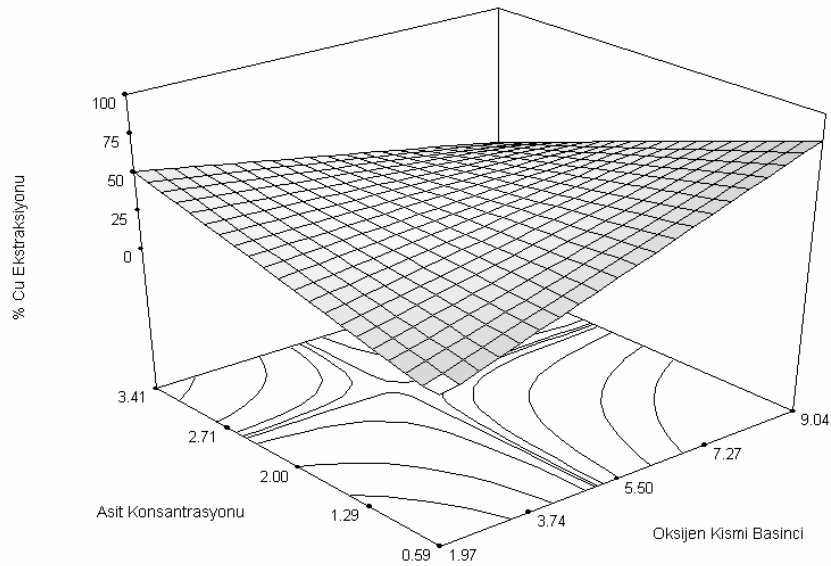


Şekil 4.63. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.

Elde edilen sonuçlar RSM’de analiz edildikten sonra optimum şartlar belirlendi. Optimum şartlar belirlenirken etkinliği incelenen parametreler kontrol aralığında (in range) tutuldu. Bu şartlarda çözeltiliye geçecek bakır miktarının maksimum, demirin ise minimumda olması istendi.

Parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi üç boyutlu grafikleri ile ortaya konuldu. Bu grafiklerden ilki Şekil 4.66’da görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere söz konusu parametrelerin etkileşimi fazladır. Özellikle düşük asit konsantrasyonu ve yüksek oksijen kısmi basıncında bakırın % 75 civarında ekstrakte edilebileceği anlaşılmaktadır. Oksijen kısmi basıncın yüksek olmasına rağmen sülfürik asit konsantrasyonunun artması ile ortamın viskozitesi artmaktadır. Deneyin yapıldığı liç sıcaklığına da bağlı olarak eriyen kükürt tabakasının da katkısıyla liç çözeltisi oldukça viskoz bir hale gelmektedir. Yüksek asit konsantrasyonunun da bakır ekstraksiyonunun düşük çıkması, kullanılan asit konsantrasyonuna bağlı olarak ortamın reolojik özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.67’de liç sıcaklığı ile oksijen kısmi basıncı arasındaki etkileşim görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere çözeltiliye geçen bakır, oksijen kısmi basıncı ile neredeyse lineer olarak değişmektedir. Diğer taraftan oksijen kısmi basıncının az ve liç sıcaklığının yüksek olduğu deney şartlarında bakırın ekstrakte edilemediği anlaşılmaktadır.

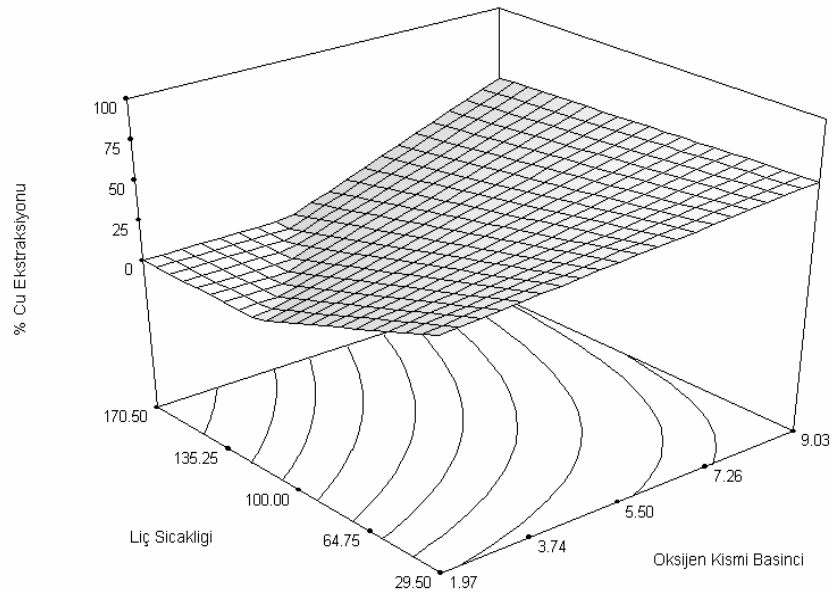


Şekil 4.66. Sülfürik asit konsantrasyonu ve oksijen kısmi basıncı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi (liç sic.:85.23°C, liç süresi:60 dk, sıvı/katı oranı:10, karıştırma hızı:500 dev/dk)

Daha önceki konularda üzerinde sıklıkla durulan metalik kükürt oluşumunun 120°C'nin üzerindeki liç sıcaklıklarında meydana gelerek pasifizasyon etkisi göstermesi hususu bu grafikte oldukça net görülebilmektedir. Zira oluşan metalik kükürdün sülfata kadar yükseltgenmesi ancak ortamın oksidatif potansiyelinin yüksek olması ile mümkündür. Şekilde görüldüğü üzere oksijen kısmi basıncının çok az olduğu şartlarda liç sıcaklığı düşük olmasına rağmen belirli bir miktarda bakırın çözeltiliye alınabileceği buna karşın düşük oksijen kısmi basıncı şartlarında liç sıcaklığının 120°C'nin üzerinde bakırın çözeltiliye geçmediği anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, oluşan metalik kükürdün oluşturduğu pasifizasyonun ortadan kalkması için oksijen kısmi basıncının en az 4 atm olması gerektiği yine grafikten anlaşılan diğer bir önemli husustur.

Şekil 4.68'de liç sıcaklığı ve asit konsantrasyonu arasındaki etkileşim görülmektedir. Grafığın daha iyi anlaşılabilmesi için düzlem eksenlerinin yerleri değiştirilerek grafik gövdesi döndürülmüştür. Grafikten de görüleceği üzere sülfürik asit konsantrasyonundaki değişim liç sıcaklığına da bağlı olarak çözeltiliye geçen bakır açısından oldukça önemlidir.

Söz konusu grafikte, sülfürik asit konsantrasyonu ile oksijen kısmi basıncı arasındaki etkileşim sonucu oluşturulan üç boyutlu grafiğe benzer eğilimlerin olduğu görülmektedir.



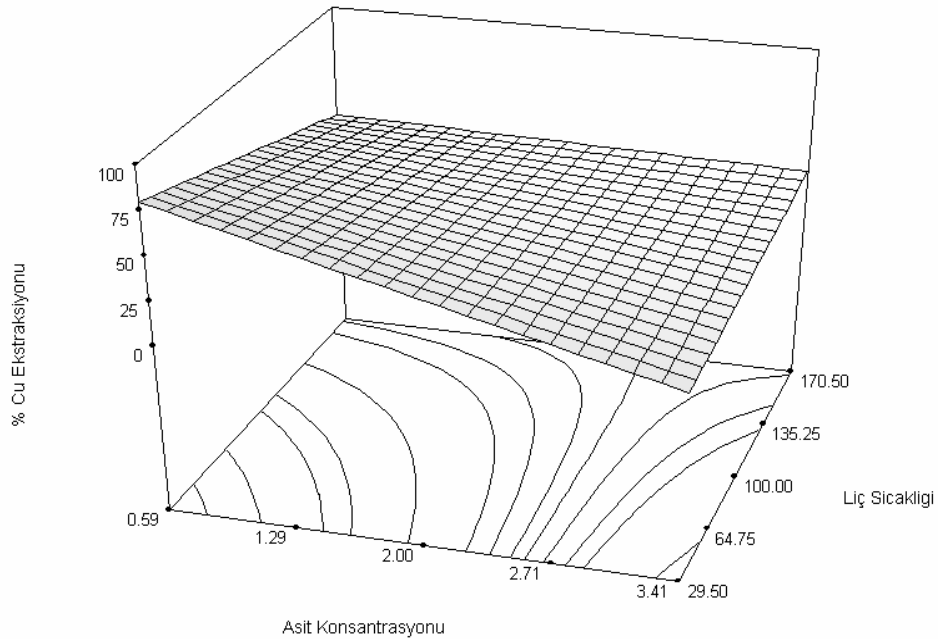
Şekil 4.67. Liç sıcaklığı ve oksijen kısmi basıncı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi (H₂SO₄ kons.: 1.46 M, liç süresi:60 dk, sıvı/katı oranı:10, karıştırma hızı:500 dev/dk)

Buna göre düşük asit konsantrasyonlarında yapılacak deneylerde, ekstrakte edilen bakırın % 75'den fazla olacağı anlaşılmaktadır. Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu amacıyla yapılacak liç işleminde, çözeltiliye ilave edilen asit konsantrasyonunun yüksek olması halinde herhangi bir liç sıcaklığında bakır ekstraksiyonunun tatminkâr ölçüde olmayacağını göstermektedir. Diğer taraftan ortamdaki sülfürik asit miktarındaki artışa bağlı olarak oksijen çözünürlüğünün düştüğü (Ruiz., vd, 2007) ve buna paralel olarak yüksek asit konsantrasyonlarında bakırın ekstrakte edilemediği düşünülmektedir.

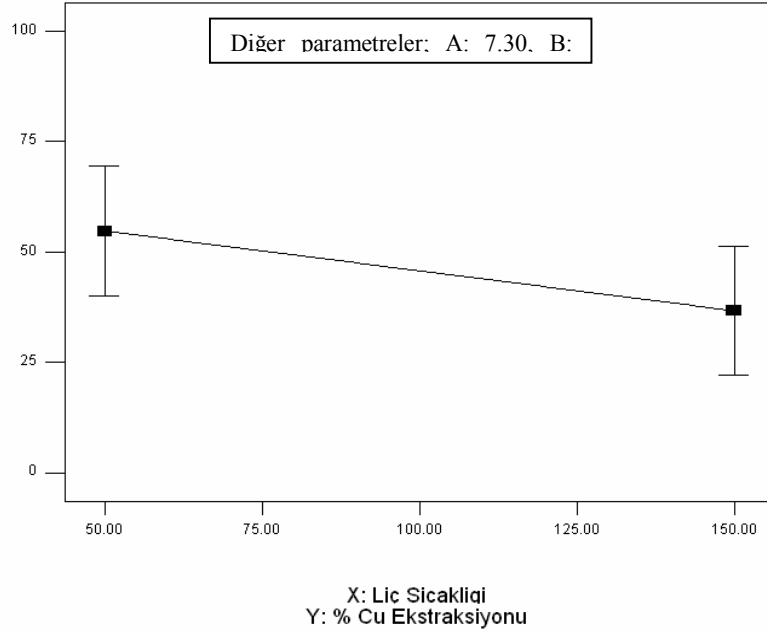
Üç faktörlü CCD modeline göre elde edilen bakır ekstraksiyonunda, sonuç üzerinde doğrusal etkisi bulunan liç sıcaklığının (C) tek faktör eğrileri Şekil 4.69'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere artan liç sıcaklığı ile ekstrakte edilen bakır miktarı düşmektedir.

Üç faktörlü merkez kompozit modeli (CCD) kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları demir açısından analiz edildi. Buna göre demir ekstraksiyonunun ikinci dereceden (Quadratic) modele uyduğu belirlendi.

Model uyumunu gösteren *Anova* değerleri Ek 6.4'de, model özet istatistiksel değerler Ek 6.5'de verilmiştir. Diğer taraftan çözeltiliye geçen demir bakımından R^2 değerinin 0.9674 olduğu belirlendi.



Şekil 4.68. Liç sıcaklığı ve sülfürik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi (Oksijen kısmi basıncı: 7.30 atm, liç süresi: 60 dk, sıvı/katı oranı: 10, karıştırma hızı: 500 dev/dk)



Şekil 4.69. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu üzerinde doğrusal etkide bulunan liç sıcaklığı parametresinin tek faktör grafiği. (A:7.30 atm, B: 1.46 M)

Ayrıca standart sapmanın 1.74 ve değeri 4'den büyük olması halinde model ayrımının iyi olduğunu gösteren yeterli hassasiyet değerinin 15.135 olduğu belirlendi.

İkinci dereceden (Quadratic) cevap yüzey modelinin *Anova* verilerine ait değerler Tablo 4.27'de görülmektedir. Tablodan da görüleceği üzere, Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu için yapılan üç faktörlü CCD modeli ile oksijen gazı ile yapılan liç işleminde çözeltiliye geçen demir miktarında etkin olan terimler C, C², AB'dir. Etkin olan bu terimlerden görüldüğü üzere, çözeltiliye geçen demir, liç sıcaklığı ile doğrudan ve ikinci dereceden etkilenmektedir. Liç sıcaklığındaki değişim sonuç üzerine karesi şeklinde yansımaktadır. Diğer taraftan çözeltiliye geçen demirin AB terimleri ile ifade edilen oksijen kısmi basıncı-sülfürik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimin fazla ve sonuç üzerinde etkin olduğu anlaşılmaktadır (AB için $prob > F = 0.0250$).

Elde edilen model denklemi aşağıda görüldüğü gibidir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Fe Ekstraksiyonu} = & +15.12783 - 2.65832 * A - 1.00966 * B - 0.19445 * C - 0.15588 * A^2 - \\ & 1.53426 * B^2 + 1.44830 \times 10^{-3} * C^2 + 1.55349 * A * B + 0.015927 * A * C - \\ & 0.015566 * B * C \end{aligned}$$

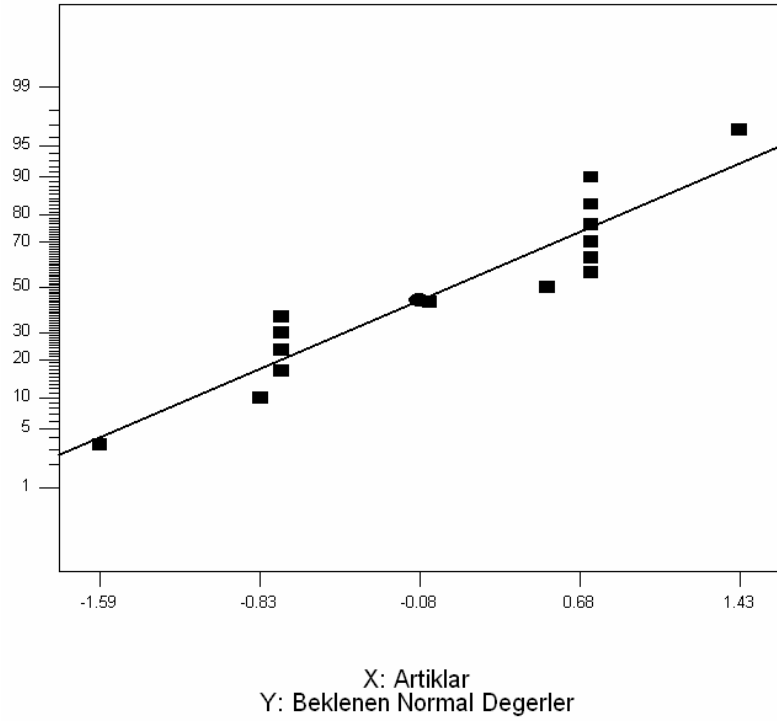
Tablo 4.27. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD’de ikinci derece cevap yüzey modeline göre demir ekstraksiyonu için anova verileri.(R² =0.9674)

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	447.22	9	49.69	16.490	0.0033
A	2.67	1	2.67	0.890	0.3899
B	0.10	1	0.10	0.034	0.8618
C	230.05	1	230.05	76.350	0.0003
A ²	7.32	1	7.32	2.430	0.1798
B ²	18.16	1	18.16	6.030	0.0576
C ²	101.13	1	101.13	33.570	0.0022
AB	30.17	1	30.17	10.010	0.0250
AC	7.93	1	7.93	2.630	0.1657
BC	1.21	1	1.21	0.400	0.5539
Artan	15.06	5	3.01		
Uyum Eksikliği	1.60	1	1.60	0.480	0.5279
Saf Hata	13.46	4	3.37		
G.Kareler Top.	462.28	14			

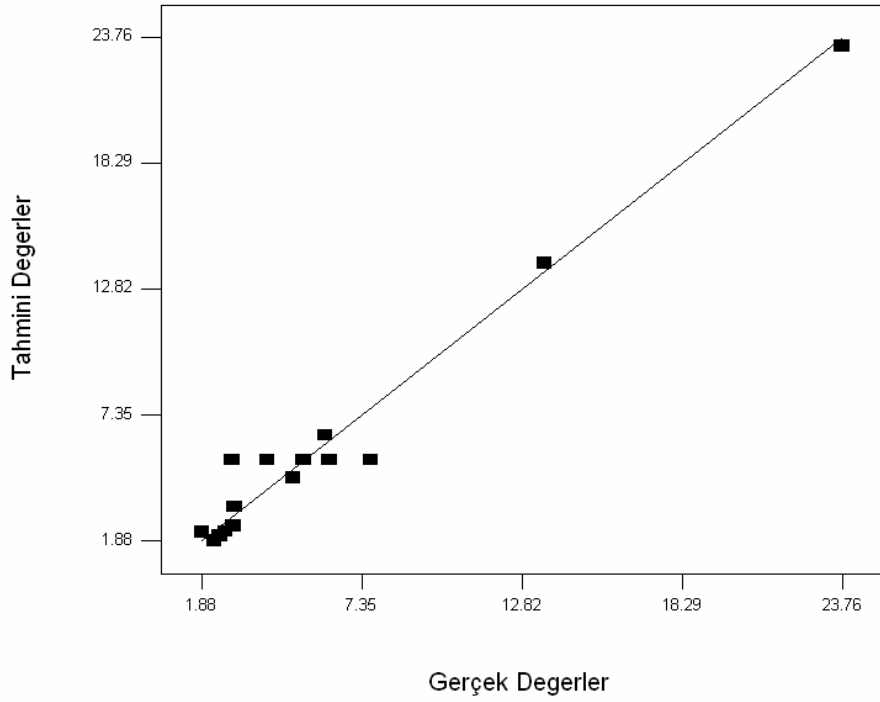
Oksijen gazı kullanılarak kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunun incelendiği 3 faktörlü CCD modeline göre normal olasılık grafiği Şekil 4.70’de, TD-GD grafiği ve uç değer T grafiği ise sırasıyla Şekil 4.71 ve Şekil 4.72’de görülmektedir. Normal olasılık grafiğine göre demir ekstraksiyonu için normal dağılım şartlarının oluşmadığı buna karşın TD-GD grafiğinde noktaların doğru etrafında toplandığı ve uç değer T grafiğine görede deney verilerinin uyumunun oldukça iyi olduğu söylenebilir. Ayrıca elde edilen gerçek değerler ile tahmini değerler arasındaki farkın belirlendiği veriler Ek 6.6’da verilmiştir. Tablodan demir için elde edilen deneysel demir sonuçlarının bakıra göre tahmini değerlere daha yakın olduğu anlaşılmaktadır.

Oksijen gazı varlığında kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunun incelendiği bu çalışmada üç faktörlü CCD modeline göre yapılan liç parametrelerinin birbiri ile etkileşimi Şekil 4.73’de görülmektedir.

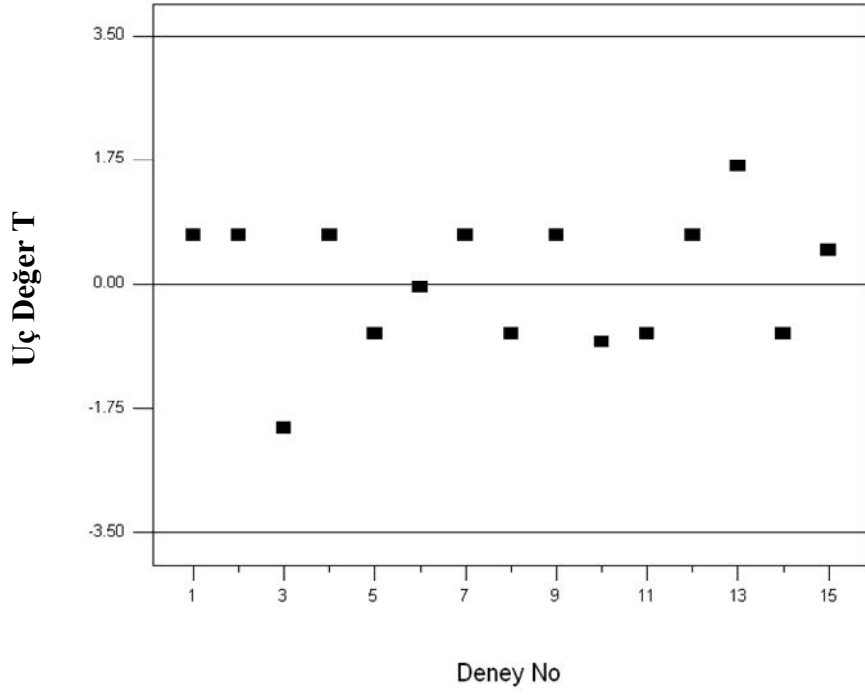
Grafikte iki terim arasındaki etkileşimin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere H₂SO₄’ün yüksek konsantrasyonlarında ve düşük-yüksek oksijen kısmi basıncının sağlandığı deney şartlarında demirin çözeltiliye geçmediği anlaşılmaktadır. Diğer taraftan yüksek oksijen kısmi basıncı altında yapılan liç deneylerinde, ortamdaki oksijenin fazla olmasından dolayı çözeltiliye geçen demirin hematit (Fe₂O₃) formunda katı üzerinde çökerek çözeltiliye geçmediği anlaşılmaktadır.



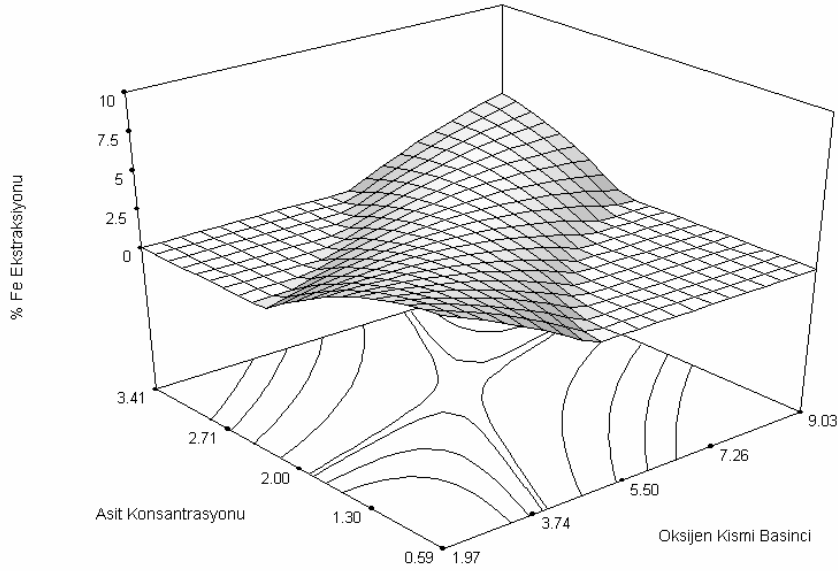
Şekil 4.70. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonunda artıklar için normal olasılık grafiği.



Şekil 4.71. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunun TD-GD grafiği.



Şekil 4.72. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonunun uç değer T grafiği.

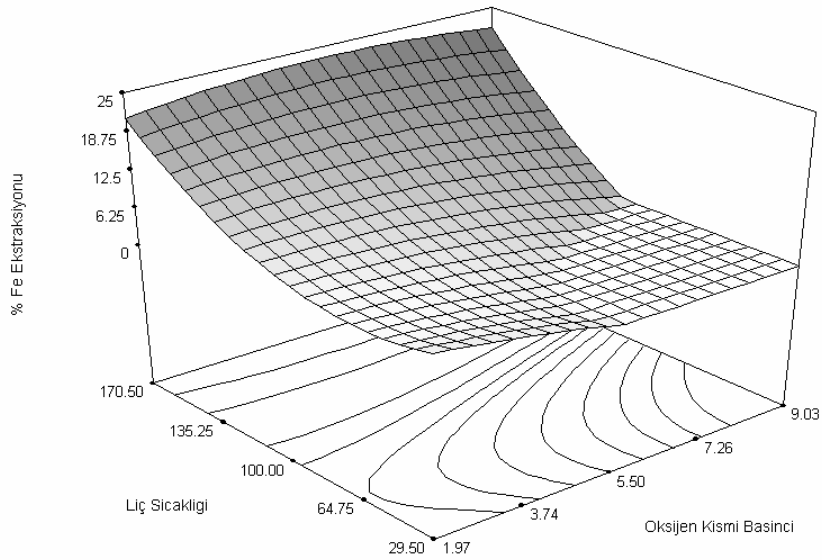


Şekil 4.73. Oksijen kısmi basıncı ve sülfürik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi (Liç sıcaklığı: 60.82°C, liç süresi: 60 dk, sıvı/katı oranı: 10, karıştırma hızı: 500 dev/dk)

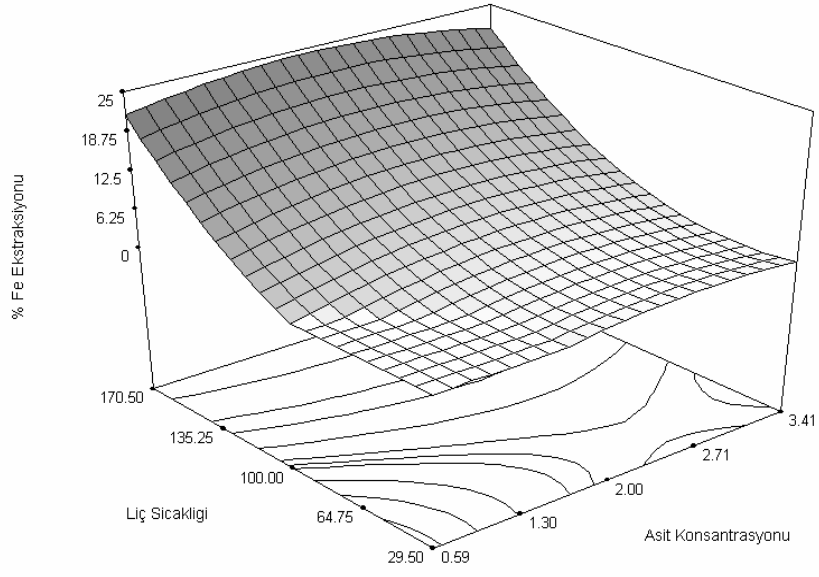
Liç sıcaklığı ve oksijen kısmi basıncının etkileşimi Şekil 4.74’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere etkin olan diğer parametrelerin optimum değerinde tutulduğu şartlarda çözeltiliye geçen demir miktarı liç sıcaklığının artışına paralel olarak artmaktadır. Şimdiye kadar farklı şartlarda yapılan liç deneylerinde de görülen ve benzer bir durumun gözlemlendiği üzere, artan sıcaklık ile çözeltiliye geçen demirin artması esasen beklenen bir durumdur. Diğer taraftan Şekil 4.75’de liç sıcaklığı ve sülfürik asit konsantrasyonu arasındaki etkileşimden oluşan üç boyutlu grafikte de benzer bir eğilimin olduğu görülmektedir. Özellikle 120°C liç sıcaklığının üzerinde yapılacak deneylerde çözeltiliye geçen demir miktarının yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Üç faktörlü CCD modeline göre çözeltiliye geçen demir üzerinde doğrusal etkiye bulunan liç sıcaklığının (C) tek faktör grafiği Şekil 4.76’da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere diğer parametrelerin optimumda tutulduğu deney şartlarında, artan liç sıcaklığı ile çözeltiliye geçen demirin de arttığı ve 150°C gibi bir liç sıcaklığında çözeltiliye geçen demirin yaklaşık % 10 civarında olduğu anlaşılmaktadır.

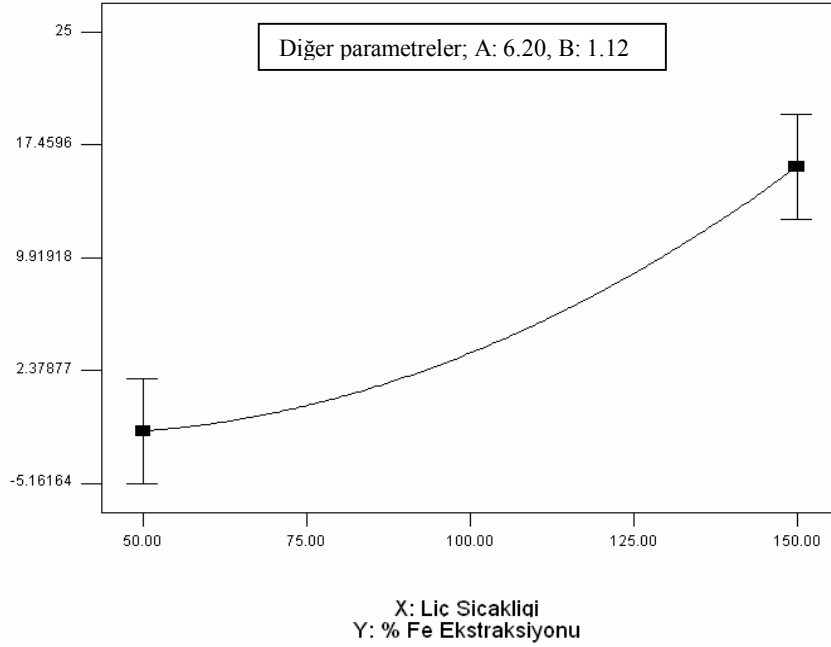
Üç faktörlü CCD modeli kullanarak kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonunun $O_2-H_2SO_4$ ile liçinin incelendiği çalışmada bakır ve demir ekstraksiyonu için elde edilen Box-Cox grafikleri Şekil 4.77 ve Şekil 4.78’de görüldüğü gibidir. Bakır ve demir için elde edilen Box-Cox grafiklerine göre modelin deneysel sistemi temsil ettiği ve transformasyon gerekmediği anlaşılmaktadır.



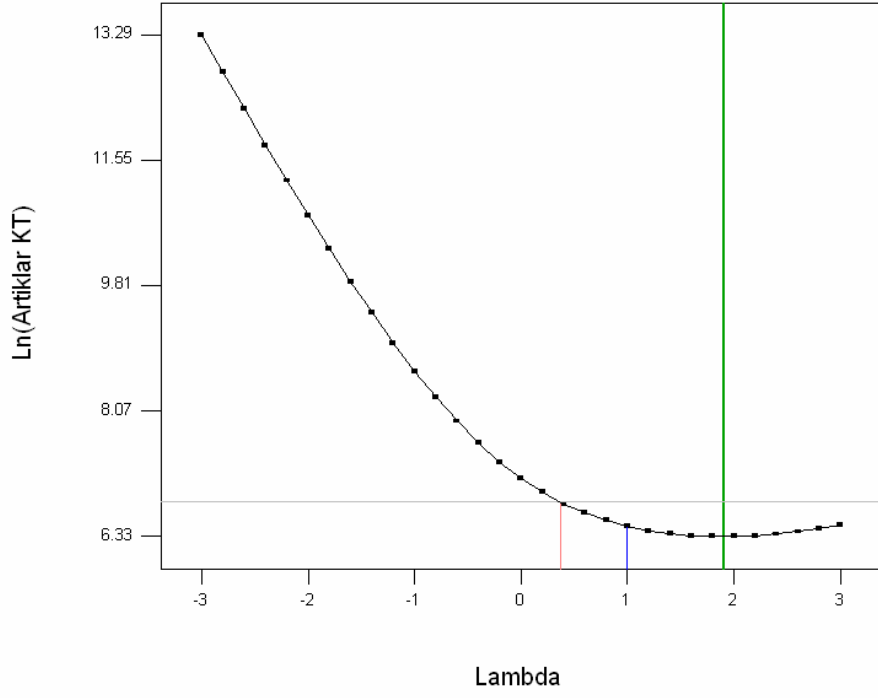
Şekil 4.74. Oksijen kısmi basıncı ve liç sıcaklığı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi (H_2SO_4 kons.: 1.12 M, liç süresi: 60 dk, sıvı/katı oranı: 10, karıştırma hızı: 500 dev/dk)



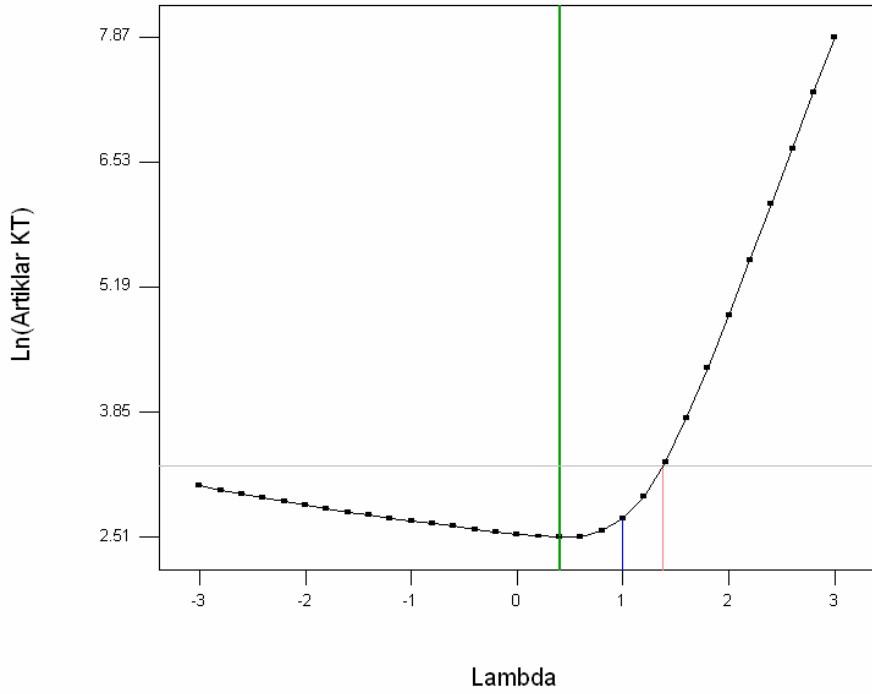
Şekil 4.75.Sülfürik asit konsantrasyonu ve liç sıcaklığı arasındaki etkileşimin sonuç üzerindeki etkisi (Oksijen kısmi basıncı: 6.22 atm, liç süresi: 60 dk, sıvı/katı oranı: 10, karıştırma hızı: 500 dev/dk)



Şekil 4.76.Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu üzerinde doğrusal etkide bulunan liç sıcaklığı parametresinin tek faktör grafiği.



Şekil 4.77. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği.



Şekil 4.78. Oksijen gazı ile yapılan deneylerde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için Box-Cox grafiği.

4.4. Bakır Ekstraksiyon Verimini Arttırmaya Yönelik Çalışmalar

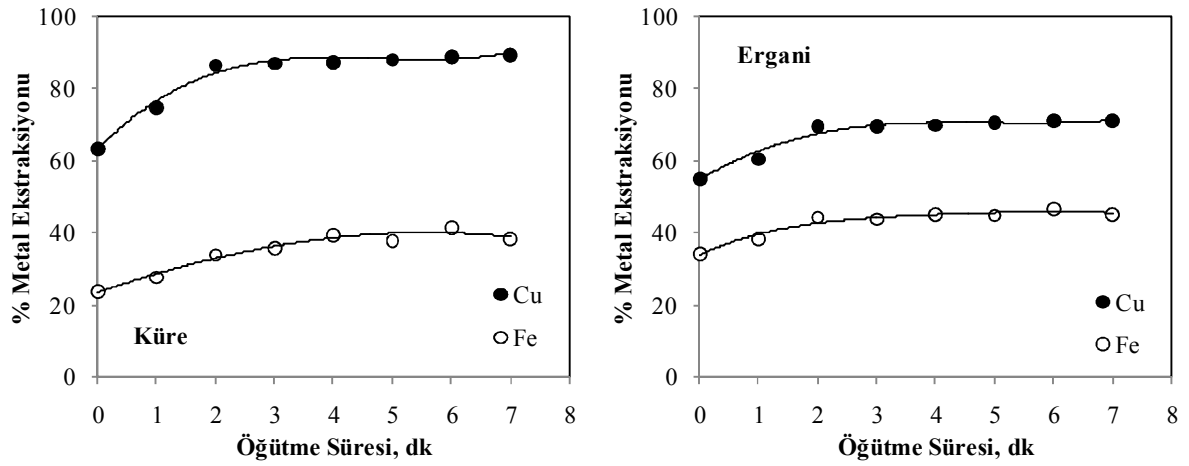
Buraya kadar yapılan çalışmalarda, çeşitli liç vasıtaları kullanılarak bakırın ekstraksiyonu incelendi. Elde edilen bakır ekstraksiyon verimlerini artırmak üzere yapılan bu çalışmada mekanik aktifleştirme, APS çözeltilisine amonyak ilave edilerek liç işleminin gerçekleştirildiği bazı yöntemler araştırılmıştır. Bu bölümde bu çalışmaların sonuçları verilecektir.

4.4.1. Mekanik Aktifleştirme Çalışmalarının Sonuçları

Çalışmanın bu bölümünde kalkopirit konsantrelerinden bakır ekstraksiyon verimini arttırmak üzere uygulanan ileri derecede bir öğütme işleminin metal ekstraksiyonu üzerine etkileri, APS için belirlenen en uygun liç şartlarında bazı deneyler yapılarak araştırıldı. Daha önceki konularda bahsedilen üç faktörlü merkez kompozit modeli kullanılarak yapılan cevap yüzey metodu çalışmasında bakırın yüksek oranlarda çözeltiliye alındığı liç şartlarında mekanik aktifleştirmeye tabi tutulmuş kalkopirit konsantreleri ile bir dizi deney yapıldı. Deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.79'da ve öğütme süresine bağlı olarak tane boyutunda meydana gelen değişimler Tablo 4.28'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere esasen ekstraksiyon verimini artırması beklenen mekanik aktifleştirilmiş Küre kalkopirit konsantresi ile yapılan çalışmada, bakır ekstraksiyonunda bir miktar artışın olduğu görülmektedir. Orijinal Küre kalkopirit konsantresi ile yapılan çalışmada bakırın yaklaşık % 64.48'i ve demirin ise % 24.18'nin çözeltiliye alındığı buna karşın 2 dakika mekanik aktifleştirilmiş konsantre ile yapılan deneylerde ekstrakte edilen bakır ve demirin sırasıyla % 86.65 ve % 34.12 olduğu belirlendi.

Daha ileri sürelerde öğütme ile ekstraksiyon veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Ergani konsantresi ile de elde edilen sonuçlar benzer olup, orijinal konsantreden ekstrakte edilen bakır kesri % 55.23 iken, 2 dk süreyle öğütülmüş konsantreden ekstrakte edilen bakır kesri % 70'lere kadar yükselmekle beraber, daha ileri sürelerde öğütmelerle önemli değişiklikler olmamaktadır. Yapılan partikül boyut dağılım ölçüm deneyleri, Küre ve Ergani konsantrelerinin orijinal örneklerinin ortalama partikül büyüklükleri sırasıyla 14.56 ve 15.65 μm iken 2 dk öğütme süresi sonunda bu değerlerin sırasıyla 4.28 ve 8.12 μm değerlerine kadar düştüğünü göstermektedir. Bu bilgiler ışığında tablo incelendiğinde, ortalama partikül büyüklüğünün genel olarak öğütme süresine bağlı

olarak azalmasına rağmen bazı düzensizliklerin olduğu görülmektedir. Zira öğütme süresine bağlı olarak çok ince partiküllerin miktar kesrinde artışların yanı sıra, kullanılan öğütme şekli nedeniyle öğütme sırasındaki sıcaklık yükselmesine bağlı olarak kalkopirit konsantrisinin bozunarak kükürt kusması neticesinde aglomerasyon nedeniyle öğütme süresine bağlı olarak değişimin düzenli olarak görünmemesine neden olmaktadır. Ayrıca yapılan BET yüzey alanı ölçümlerinde Küre ve Ergani kalkopirit konsantrilerinin 2 dakika öğütme ile mekanik aktivasyonu sonucu yüzey alanlarının sırasıyla 2.446 ve 3.232 m²/g olduğu belirlenmiştir. Mekanik olarak aktifleştirilmiş konsantre örneklerine ait partikül boyut dağılımları Ek 7’de verilmiştir.



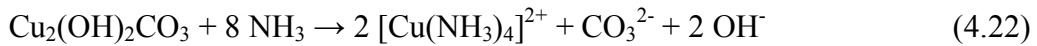
Şekil 4.79. Mekanik aktifleştirilmiş kalkopirit konsantrilerinden metallerin ekstraksiyonuna mekanik öğütmenin etkisi (APS kons.:308 g/l, liç süresi: 180 dk, sıvı/katı oranı: 11, liç sıcaklığı: 105°C, reaktör doluluk kesri: 0.78, karıştırma hızı: 500 dev/dk)

Tablo 4.28. Orijinal ve mekanik aktifleştirilen kalkopirit konsantrisi örneklerinin ortalama (d_{50}) partikül boyut dağılımında meydana gelen değişimin sonuçları

Kalkopirit Konsantrisi Örneği	Küre (d_{50}), μm	Ergani (d_{50}), μm
Orijinal	14.56	15.65
1 dk	10.38	12.43
2 dk	4.28	8.12
3 dk	3.64	6.28
4 dk	2.58	3.00
5 dk	3.39	3.76
6 dk	3.86	4.08
7 dk	4.33	5.03

4.4.2. Amonyum Persülfat-Amonyak Liçi Deneylerinin Sonuçları

Bilindiği üzere persülfatlar veya peroksidisülfatlar olarak bilinen bileşikler, kuvvetli yükseltgen etkiye sahiptirler. Bu önemli özelliklerinin yanında, sulu çözeltide yükseltgeme işlemini gerçekleştirdikten sonra sülfata indirgenmeleri nedeniyle, özellikle sülfürlü materyallerin liçi açısından önemli bir avantaja sahip oldukları düşünülmektedir. Diğer taraftan amonyak, özellikle bakır ile çok iyi kompleks oluşturma yeteneğine sahip olmakla birlikte bazik karaktere sahip bir maddedir. Amonyakın varlığı bakırla kompleks oluşturarak metal ekstraksiyonuna katkıda bulunmasının yanı sıra, çözelti pH'sını yükseltmesi ile çözeltiye geçen demirin hidroksit halinde çökmesine ve çözeltiye geçen demir miktarını sınırlı bir oranda tutması açısından önemli bir avantaja sahip olduğu düşünülmektedir. Bakır ve demirin birlikte bulunduğu kalkopirit konsantresi gibi kompleks yapıya sahip cevher veya konsantrelerden bakırın seçimli ekstraksiyonu için amonyum persülfat ile birlikte amonyak ilavesinin, çözeltiye geçen demiri bertaraf edeceği ve bunun yanında bakırla kompleks oluşturarak yüksek ekstraksiyon verimleri sağlayacağı düşünülmektedir. Diğer taraftan amonyakın kullanıldığı liç çalışmalarında genellikle cevherde gang minerali olarak karbonatlı ve asit tüketen bazik kayaçların olduğu durumlarda uygulama alanı bulduğu görülmektedir. NH₃-H₂O sisteminde oksijen varlığında metalik bakırın ve karbonatlı bakır mineralinin çözünme reaksiyonları,



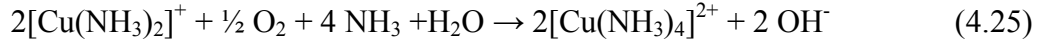
şeklinindedir. Bakır oksitler ise amonyak ve oksijen ilavesi ile bazik ortamda aşağıdaki reaksiyona göre çözünerek,



kompleks bakır tuzları oluştururlar. Benzer şekilde oksijen varlığında sülfürlü cevherlere uygulanacak amonyak liçinde meydana gelen reaksiyon ise;



olacaktır. Burada Me: Cu, Zn gibi sülfürlü bir mineralin metalini temsil etmektedir. Yukarıda bahsi geçen tetramin-Cu(II) kompleksinin ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) oluşması esasen bir ara kademe reaksiyonla oluşan diamin-Cu(I) kompleksinin ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$) oksijeni absorblayarak yükseltgenmesi neticesinde meydana gelmektedir (Ün, 1968).



Çalışmanın bu bölümünde Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunu incelemek üzere amonyum persülfat ve amonyağın birlikte kullanıldığı bir liç çözeltisi kullanıldı. Burada metallerin ekstraksiyon verimi üzerine amonyak miktarı ve liç sıcaklığının etkisi birlikte incelendi. Yapılan ön denemeler neticesinde 60 dk lık bir liç süresinin yeterli olduğu belirlendi. Daha önce üç faktörlü CCD modeli kullanarak yapılan APS liçinde belirlenen en yüksek bakır ekstraksiyonunun görüldüğü APS konsantrasyonu olan 308 g l^{-1} APS konsantrasyonu bu çalışmada sabit tutuldu. Diğer taraftan, liç işlemi sonunda elde edilen çözeltideki bakır konsantrasyonunu yüksek tutmak amacıyla deneylerin tamamında sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde hazırlanan karışımlarla liç işlemleri gerçekleştirildi.

Amonyum persülfat-amonyak karışımları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.80’de görülmektedir.

Aşağıdaki şekillerde görüldüğü üzere özellikle düşük liç sıcaklıklarında oldukça tatminkâr bakır ekstraksiyonları elde edilmektedir. Özellikle 40°C ’de yapılan deneylerde bakırın tamamına yakın miktarda çözeltiliye geçtiği buna karşın çözeltiliye alınan demirin analizinde, tayin aralığının oldukça altındaki değerlerde olduğu belirlendi. Bakırın yüksek verimle çözeltiliye alındığı ve demirin ise katı bakiyede tutulması şeklinde elde edilen sonuçların oldukça başarılı olduğu söylenebilir. Görüldüğü üzere düşük liç sıcaklıklarında amonyum persülfatlı çözeltiliye ilave edilen amonyak, bakırla kompleks oluşturmak suretiyle ekstraksiyona katkıda bulunurken çözeltilinin pH’sını yükselterek demirin de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde liç bakiyesinde kalmasını sağlamaktadır.

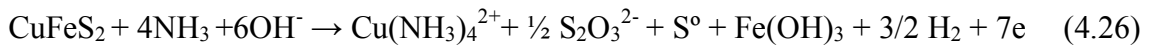
Grafiklerde görülen diğer bir önemli husus, 50°C ’nin üzerindeki liç sıcaklıklarında artan amonyak miktarına bağlı olarak bakır ekstraksiyonunda görülen düşüştür. Amonyak atmosfer basıncında -33.34°C (239.81 K) ‘de kaynamaktadır. Dolayısı ile oda şartlarında gaz halinde bulunan amonyağın ısıtılması, tamamının gaz fazda olmasını sağlamak ve reaktör içerisindeki basıncı oldukça yükseltmektedir. Dikkat edilirse çözeltilinin son

pH'sında herhangi bir değişme olmamakla birlikte bakır ekstraksiyonunda artan sıcaklık ve amonyak miktarı ile bariz bir düşmenin olduğu anlaşılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda amonyağın tamamının gaz faza geçtiği ve reaktör içerisinde oluşturduğu yüksek basıncın, amonyağın bakırla oluşturduğu kompleks yapısını bozduğu düşünölmektedir. Diğer taraftan yüksek liç sıcaklıklarında amonyağın tamamı gaz fazda olmasından dolayı, bakır ile kompleks oluşturamadığı için ekstraksiyon veriminde oldukça fazla miktarda düşmeye neden olduğu düşünölmektedir.

Feng ve Deventer (2002), amonyaklı tiyosülfat sisteminde sülfürlerin liç davranışını incelediği bir çalışmada, belirli bir liç süresinden sonra meydana gelen demir oksitlerin partiköl yüzeyinde pasifizasyona neden olduğunu belirtmektedir. Reaktör sisteminde yüksek sıcaklıklarda yapılan liç çalışmalarında görölen bakır ekstraksiyonundaki düşüşün, yukarıda bahsedilen çalışmada vurgulanan pasifizasyon etkisine benzer şekilde deney sonuçları üzerinde kısmen etkili olduğu düşünölmektedir.

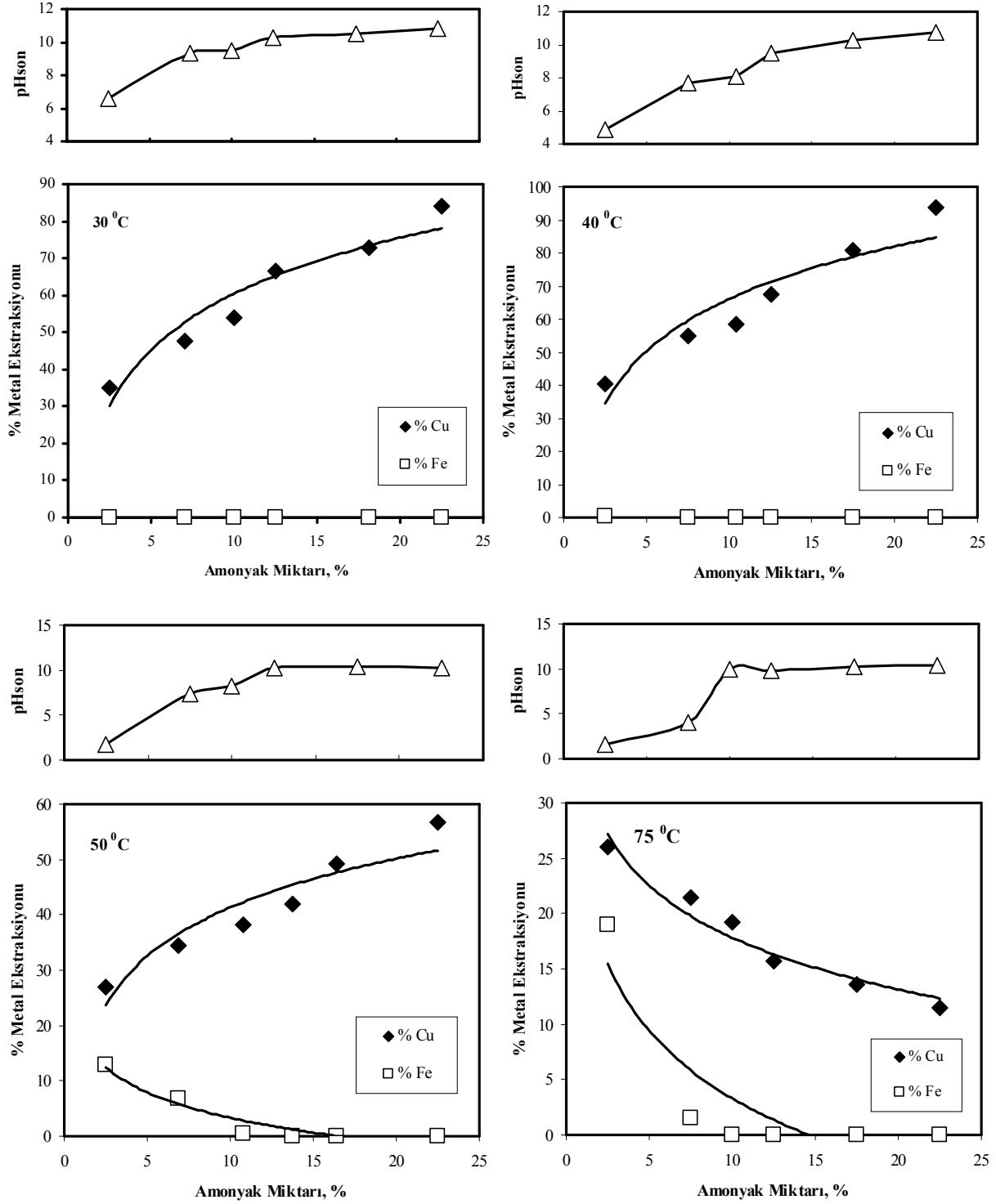
Nitekim ortamda bulunan APS nin yüksek sıcaklıklarda tamamının bozunarak çözeltinin oksidatif potansiyelini arttırdığı ve böylece meydana gelen demir oksitlerin partiköl yüzeyinde pasifizasyona neden olarak bakır ekstraksiyonunun düşmesine katkıda bulunduğu düşünölmektedir. Bingöl vd., (2005) amonyak/amonyum karbonat liçi ile malahitin çözünme kinetiğini incelediği çalışmada bakır amin kompleksleri oluşturmak suretiyle bakırın çözeltiye alınabileceği, demirin hidroliz olarak katı bakiyede hidrate demir oksit yapısında kalmasından dolayı amonyak liçinin bakır ekstraksiyonu için önemini vurgulamaktadır. Diğer taraftan amonyaklı sistemlerde yapılan liç işleminde meydana gelen tetraamin kompleksinin diğer komplekslere göre daha stabil olduğu belirtilmektedir.

Kalkopirit konsantresinin amonyak ile liç reaksiyonunda tiyosülfat ve metalik kükürdün yanı sıra tetraamin kompleksinin oluştuğu belirtilmektedir (Misra ve Fuerstenau, 2005).



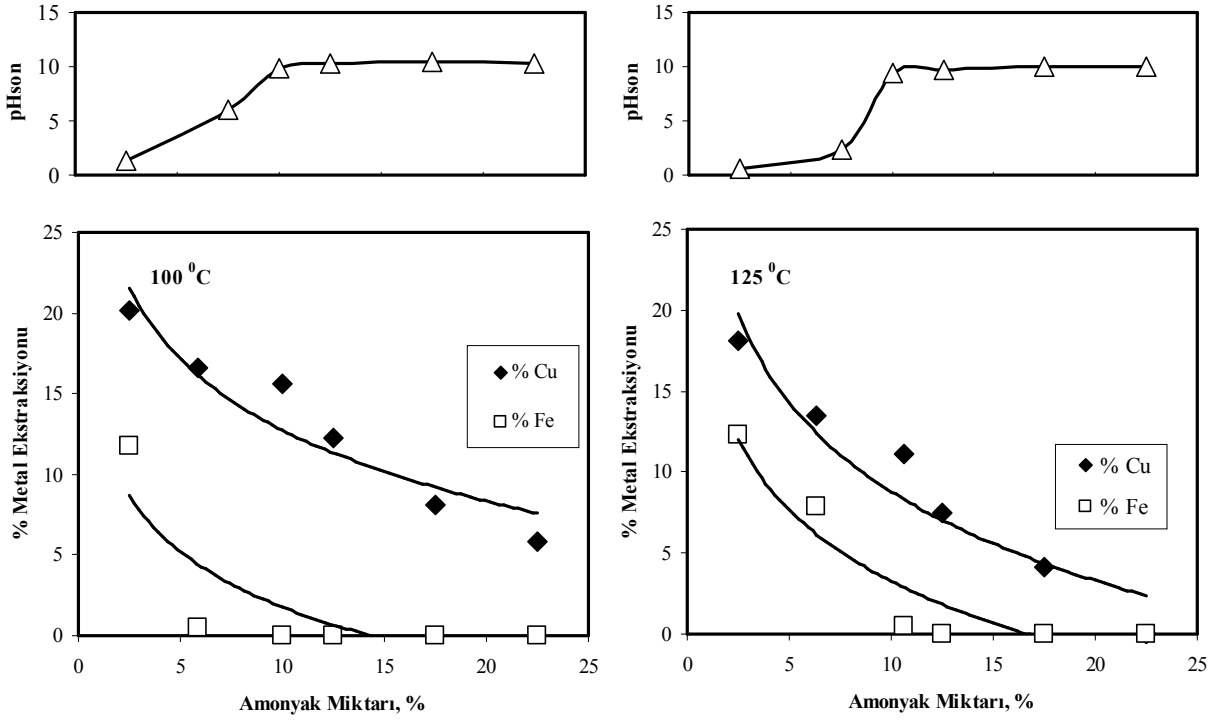
Amonyak ve APS nin birlikte kullanıldığı liç çalışmasında, amonyum persülfatın bozunması sonucu meydana gelen doğum halindeki oksijenin çözeltinin oksidatif potansiyelini artırması bakırın tetraamin kompleksi oluşturduğunu göstermektedir. Zira Şekil 4.81'de bakır-amonyak-su sistemine ait potansiyel/pH diyagramında tetraamin

kompleksinin olduğu bölgedeki şartlar, APS-amonyak karışım sistemini temsil ettiği düşünülmektedir (Jackson, 1986).



Şekil 4.80. Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonuna amonyak miktarının ve liç sıcaklığının birlikte etkisi (APS kons: 308 g/l, liç süresi: 60 dk, karıştırma hızı: 500 dev/dk, sıvı/katı oranı:10)

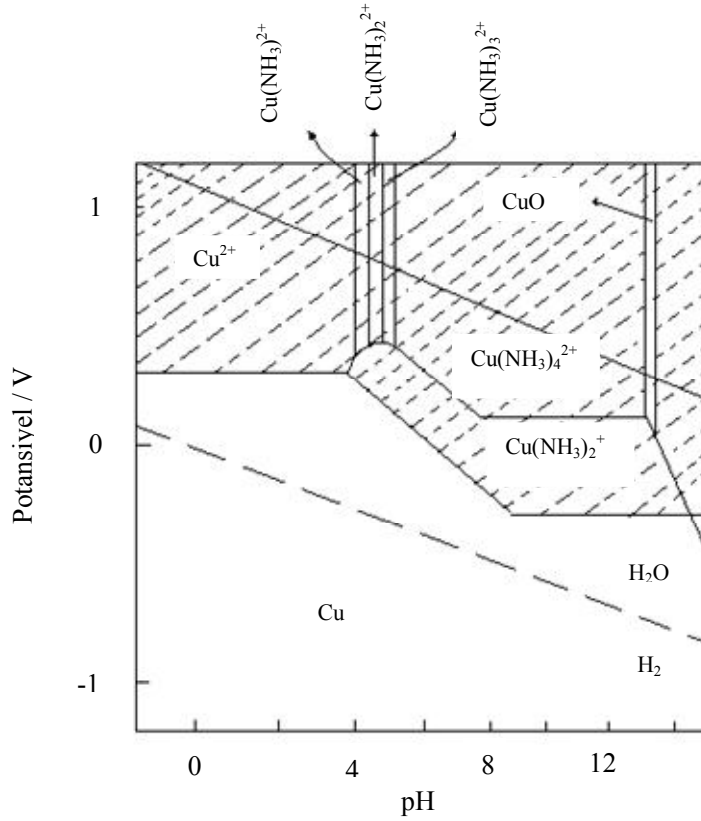
...şekil 4.80'nin devamı...



Sonuç olarak 40 °C'de yürütülen APS-NH₃ liçi ile kalkopirit konsantresinden bakır yüksek verimlerde ekstrakte edilirken, çözeltiliye geçen demirin tayin sınırlarının altında olduğu belirlendi. Diğer taraftan yüksek sıcaklık şartlarına gerek kalmadan gerçekleşen yüksek bir ekstraksiyonun söz konusu olması nedeniyle bir basınç liçi reaktöründe yürütülme ihtiyacının var olup olmadığı incelenmesi gereken bir husustur. Zira bu şartlardaki bir çalışmanın, persülfat bozunma ürünleri ve amonyak kaybını önlemek adına atmosfere açık şartlarda yürütülemeyeceği açıktır. Ancak en yüksek bakır ekstraksiyonunun elde edildiği şartlarda amonyağın yüksek oranlarda kullanıldığı görülmektedir. Bu koşullarda yapılacak bir liç işleminde kullanılan amonyağın liç çözeltilisinden geri kazanılarak tekrar kullanılması, prosesin maliyetini düşürmesi açısından oldukça önemli olup araştırılması gereken önemli bir husustur.

4.5. Liç Bakiyelerinin Mineralojik Analizleri

Yapılan deneysel çalışmalar sonrası, liç mekanizmalarının açıklanmasına katkıda bulunmak amacıyla liç bakiyeleri XRD teknikleriyle mineralojik analizlere tabi



Şekil 4.81. Bakır-amonyak-su sistemi için potansiyel/pH diyagramı (25°C’de 10^{-3} mol.kg⁻¹ metal iyon aktivitesi ve $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ kombine şartlarda (Jackson, 1986))

tutulmuştur. Küre ve Ergani kalkopirit konsantrelerinin farklı şartlarda APS ile liçi sonrası elde edilen liç bakiyelerinin yapılan mineralojik analizlerle belirlenen mineral fazları Tablo 4.28’de görülmektedir.

Tablodan görüldüğü üzere farklı sıcaklıklarda liç mekanizmasında meydana gelen değişiklikleri anlayabilmek üzere yapılan XRD analiz sonuçlarının çok faydalı bilgiler sağladığını söylemek mümkün değildir. Analiz sonuçları içerisinde bazı hatalı sonuçların bulunduğu da ayrıca dikkati çeken bir husustur. Konsantre örneklerinde başlangıçta bulunmayan kalsitin asidik APS liçi sonrasında oluşma ihtimali yoktur. Diğer taraftan yapılan orijinal kalkopirit örneklerinin analizlerinde tespit edilemeyen ferdisilisit ve talk minerallerinin liç bakiyelerinde var olduğu görülmektedir. Bu minerallerin de oluşumunun mümkün olmaması nedeniyle üzerinde yorum yapılmasına ihtiyaç yoktur.

Mekanik aktifleştirilmiş kalkopirit örneklerinin APS ile liçi sonrasında elde edilen liç bakiyelerinin de mineralojik yapısı XRD ile incelenmiştir. Bu örneklerde de kalkopirit,

pirit, kovellit ve α -kükürt minerallerinin varlığı belirlenmiştir. Dikkat çeken bir husus orijinal örneklere göre kalkopirit piklerinin küçüldüğü ve pirit piklerinin büyüdüğüdür.

Son olarak APS-NH₃ karışımlarıyla yapılan liç işlemlerinden elde edilen bakiyelerin mineralojik analizlerinde de aynı mineral fazları belirlenmiş olmakla beraber, bu örneklerin XRD difraktogramlarında kalkopirite ait pikler kaybolmaya yüz tutmuştur. Bu örneklerin XRD analizlerine ait difraktogramlar Ek 9'da verilmiştir.

Tablo 4.29. Küre ve Ergani Kalkopirit Konsantresinin farklı şartlarda APS ile liçi sonrası elde edilen örneklerin XRD analiz sonuçları (Deney şartları: Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk oranı % 50; APS konsantrasyonu: 300 g/l; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 300 rpm)

Konsantre Örneği	Liç Sıcaklığı, °C	Gözlenen Mineral Fazları
Küre	90	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂); Kovellit (CuS); Kuvars (SiO ₂)
Küre	110	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂); Kovellit (CuS); Kuvars (SiO ₂); Kalsit (CaCO ₃)
Küre	150	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂); Kovellit (CuS); Kuvars (SiO ₂); Kalsit (CaCO ₃)
Küre	175	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂); Kovellit (CuS); Kuvars (SiO ₂); Kalsit (CaCO ₃)
Küre	200	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂); Kovellit (CuS); Kuvars (SiO ₂)
Ergani	90	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂)
Ergani	110	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂); Kovellit (CuS); Kuvars (SiO ₂); Kalsit (CaCO ₃)
Ergani	150	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂); Kuvars (SiO ₂); Kalsit (CaCO ₃)
Ergani	175	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂); Ferdisilisit(FeSi ₂ ¹); Kuvars (SiO ₂); Talk (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂); α -Kükürt (α -S)
Ergani	200	Kalkopirit (CuFeS ₂); Pirit (FeS ₂); Kovellit (CuS); Ferdisilisit(FeSi ₂ ¹); Kuvars (SiO ₂); α -Kükürt (α -S)

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada bir basınç liçi sistemi kullanılarak kalkopirit konsantrelerinden bakırın ekstraksiyonu için çeşitli yükseltgenlerin kullanılabilme imkânları araştırılmıştır. Bu kapsamda kalkopirit konsantresi, persülfatlar, hidrojen peroksit ve oksijen gibi yüksek oksidasyon kabiliyetine sahip reaktanlarla liç deneylerine tabi tutulmuştur. Söz konusu bu liç vasıtaları ile yapılan ön denemeleri takiben, cevap yüzey yöntemi (Response Surface Method) kullanılarak yapılan deney dizaynlarıyla bu reaktifler için bakır ekstraksiyonunun en yüksek, bunun yanında demir ekstraksiyonunun en düşük olduğu optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca bakır ekstraksiyonunun en iyi olduğu şartlarda tatminkâr sonuçlar alınamaması nedeniyle, bakırın ekstraksiyon verimini arttırmak üzere kalkopiritin mekanik aktifleştirilmesi ve kalkopiritin amonyum persülfat-amonyak karışımlarıyla liçi gibi yöntemlerin kullanılabilme imkânları da araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen önemli sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1- Temin edilen iki farklı kalkopirit örneğinin yapılan kimyasal karakterizasyonu, Ergani kalkopirit konsantresinin, Küre kalkopirit konsantresine göre daha yüksek bakır içeriğine sahip olmakla birlikte demir içeriğinin aynı olduğunu göstermiştir. Bu analizlere göre Küre kalkopirit konsantresinin bakır ve demir içeriği sırasıyla % 22.02 ve % 28.85 iken Ergani kalkopirit konsantresinin % 28.31 ve % 28.52 olduğu tespit edilmiştir. Ancak Ergani konsantresinin üretildiği tesis faaliyetlerine son verdiğinden, Küre konsantresi daha fazla öneme sahiptir. Yapılan mineralojik analizler, her iki konsantre örneğinin de benzer mineralojiye sahip olduğu, ağırlıklı olarak kalkopirit ve bir miktarda piritten oluştuklarını göstermiştir.
- 2- Her iki konsantre örneğinin partikül boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri, Küre konsantresinin Ergani konsantresine göre daha ince taneli ve dolayısıyla nispeten daha büyük yüzey alanına sahip bir örnek olduğunu göstermiştir. Buna göre Küre kalkopirit konsantresi örneklerinin % 90'ı 32,27 μm 'den küçük iken, Ergani konsantresi için bu büyüklük 56,03 μm olarak tespit edilmiştir. Diğer taraftan konsantrelerin yüzey alanı ölçümlerine göre Küre kalkopirit konsantresinin BET yüzey alanı 0.637 m^2/g ve Ergani kalkopirit konsantresinin ise 0.532 m^2/g olduğu belirlenmiştir.
- 3- Yapılan ön denemelerde amonyum persülfatın yüksek basınç reaktöründe bozunma davranışı incelendi ve 100°C sıcaklıkta 200 g/l konsantrasyonunda hazırlanan

- çözeltilerde 60 dk sonunda APS'nin %90'dan daha fazlasının bozunduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan farklı APS konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin bozunması sonucu elde edilen basınç değerleri belirlendi ve 200°C'de elde edilen basınç değerinin yaklaşık 385 Psig olduğu belirlendi.
- 4- Sülfürik asit çözeltisi ile yapılan liç deneylerinde ekstrakte edilen bakırın oldukça sınırlı seviyelerde olduğu, ayrıca 4 M asit konsantrasyonu üzerinde elde edilen liç çözeltisinin koloidal bir yapı alarak süzmenin imkansız hale geldiği tespit edilmiştir.
 - 5- Persülfat tuzları kullanılarak basınç liçi reaktöründe gerçekleştirilen ön denemeler, amonyum persülfatın potasyum ve sodyum persülfata nazaran daha avantajlı olduğunu göstermiştir. Zira benzer şartlarda amonyum persülfatla elde edilen bakır ekstraksiyon verimlerinin yüksek olmasının yanı sıra, potasyum persülfatın çözünürlüğünün sınırlı oluşu ve sodyum persülfat ile yapılan liç çalışmalarında çözeltilere fazla oranlarda demir geçişi gibi mahsurları olduğu belirlenmiştir.
 - 6- Persülfat tuzlarıyla farklı sıcaklıklarda basınç liçi reaktöründe yürütülen liç çalışmalarında, belli bir değere kadar artan sıcaklık ile bakır ekstraksiyon veriminin arttığı, belli bir sıcaklıktan sonra ise bakır ekstraksiyon verimlerinin önemli oranlarda düştüğü belirlenmiştir. Bu durumun oksidasyon sırasında oluşan metalik kükürt tabakasının meydana getirdiği pasifleştirme etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
 - 7- Amonyum persülfatın basınç liçi reaktöründe kullanılabilme imkânlarının incelendiği ön denemelerde 125°C sıcaklıkta, 400 g/l APS konsantrasyonunda, 0.50 reaktör doluluk kesrinde, sıvı/katı oranı 10 için, 700 devir/dk karıştırma hızında 300 dk boyunca yürütülen bir liç işlemi sonunda ekstrakte edilen bakır ve demir miktarları sırasıyla % 56.93 ve % 26.95 olmuştur. Diğer taraftan amonyum persülfat ile sülfürik asidin birlikte kullanılması halinde bakır ekstraksiyonu üzerinde herhangi bir artışa neden olmadığı tespit edilmiştir.
 - 8- Amonyum persülfat ile yapılan liç işleminde Küre kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu yüksek basınç reaktöründe APS konsantrasyonuna göre difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uyduğu belirlendi.
 - 9- Hidrojen peroksidin kalkopiritten bakırın ekstraksiyonunda kullanılabilme imkânlarının araştırıldığı çalışmalarda, özellikle yüksek katı/sıvı oranlarında, kuvvetli ve kontrolsüz ekzotermik reaksiyonlar vermesi nedeniyle peroksit

- kullanımının, persülfatlar kadar kolay ve güvenli olmadığı belirlenmiştir. Diğer taraftan bakırın ekstraksiyonu için sülfürik asitin varlığı hidrojen peroksit ile yapılacak deneylerde meydana gelen reaksiyonların nispeten daha fazla kontrol altında tutulması açısından önemli olduğu belirlenmiştir.
- 10- Hidrojen peroksit kullanılarak kalkopiritten metal ekstraksiyonu için yapılan ön denemelerde 0.17 gibi düşük bir reaktör doluluk kesrinde, 100°C liç sıcaklığında, 2.0 M H₂O₂ ve 2.0 M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 300 dev/dk karıştırma hızında, sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde yürütülen 90 dk'lık bir liç işlemi sonunda bakır ve demirin sırasıyla % 39.79 ve % 10.56'sı ekstrakte edilebilmektedir. Görüldüğü üzere peroksit ile yürütülen liç işlemlerinde ekstrakte edilen demir miktarları, APS'ye göre daha düşüktür.
 - 11- Liç reaktifi olarak oksijenin kullanıldığı ön denemelerde, 5 atm oksijen kısmi basıncında, 150 °C liç sıcaklığında, 2.0 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak, reaktör doluluk kesrinin 0.50 ve sıvı/katı oranının 10 olduğu şartlarda 60 dk süreyle gerçekleştirilen bir liç işlemi sonunda bakır ve demirin sırasıyla % 41.98 ve % 4.16'sı ekstrakte edilmiştir.
 - 12- Kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu üzerine parametrelerin etkilerini incelemek ve optimize etmek üzere RSM deney dizayn yöntemlerinden faydalanılmıştır. Bu kapsamda yürütülen çalışmalarla APS'nin kullanımı amacıyla altı faktörlü ve üç faktörlü dizayn prosedürleri uygulanmıştır. İlk olarak altı faktörlü CCD dizaynı yapılmış olmakla birlikte, liç işleminde etkili olan parametrelerin tamamının bağımsız değişken olarak tanımlanması ve bu parametrelerin birbiri ile etkileşiminin fazla olmasından dolayı bazı parametreler sabit tutularak üç faktörlü yeni bir CCD dizayn çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda APS'nin liç vasıtası olarak kullanılması durumunda Küre kalkopirit konsantrasyonundan en yüksek bakır ekstraksiyonunun elde edildiği şartlar altında bakırın ve demirin ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 64 ve % 24 civarında olmaktadır.
 - 13- Altı ve üç faktörlü CCD dizaynı ile yapılan APS liçinde bakır ve demirin ikinci dereceden modele (Quadratic) uyduğu, üç faktörlü CCD ile yapılan çalışmaların model uyumunun daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Buna göre üç faktörlü CCD ile yapılan çalışmalarda model uyumunu gösteren parametrelerden R² ve R²_{adj}

değerinin bakır için sırasıyla 0.9238 ve 0.8551, demir için 0.9497 ve 0.9044 olduğu tespit edilmiştir.

- 14- Üç faktörlü CCD dizaynına göre bakır ekstraksiyonu üzerinde etkin olan parametrelerin kodları A, B, A², B² iken çözeltiliye geçen demir üzerinde etkin olan parametrelerin A, B, B², C², AC ve BC olduğu belirlenmiştir. Burada A: APS konsantrasyonu, B: Liç sıcaklığı ve C: Reaktör doluluk kesridir.
- 15- Hidrojen peroksit ve sülfürik asit liçinde etkin parametrelerin tamamı bağımsız değişken olarak tanımlanarak altı faktörlü CCD dizaynı yapıldı. *Anova* verilerine göre bakır ve demir ekstraksiyonu ikinci dereceden (Quadratic) modele uyduğu belirlendi. Model uyumunu gösteren parametrelerden R² ve R²_{adj} değerinin bakır için sırasıyla 0.8388 ve 0.6574, demir için ise 0.8610 ve 0.7047 olduğu belirlendi. Diğer taraftan optimum şartlarda elde edilen sonuçlara göre en iyi bakır ekstraksiyonu % 75 civarında iken çözeltiliye geçen demirin yaklaşık % 8 olduğu belirlendi.
- 16- Altı faktörlü CCD dizaynı kullanılarak yapılan H₂O₂-H₂SO₄ liçinde bakır ekstraksiyonu üzerinde etkin olan parametrelerin kodları C, D, D², AC, AE ve CF olduğu, çözeltiliye geçen demir miktarı üzerinde etkin olan parametreler ise C, D, D², CD, CE ve EF olduğu belirlenmiştir. Burada A: H₂SO₄ konsantrasyonu, B: H₂O₂ konsantrasyonu, C: Liç süresi, D: CuFeS₂ miktarı, E: Karıştırma hızı ve F: Liç sıcaklığıdır.
- 17- Oksijen gazı kullanılarak yapılan dizayn deneyleri üç faktörlü CCD modeli kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlara göre bakır ekstraksiyonu iki faktörlü etkileşim (2FI) modeline, demirin ise ikinci dereceden (Quadratic) modele uyduğu belirlendi. Üç faktörlü CCD dizaynı kullanılarak yapılan liç çalışmasında elde edilen en yüksek bakır ekstraksiyonu % 48.24, çözeltiliye geçen demirin ise %5 olduğu tespit edildi. Ayrıca bakır için belirlenen R² ve R²_{adj} değerinin sırasıyla 0.6954 ve 0.4670, demir için 0.9674 ve 0.9088 olduğu belirlendi.
- 18- Üç faktörlü CCD dizaynı kullanılarak yapılan oksijen liçinde bakır ekstraksiyonu üzerinde etkin olan parametrelerin kodları C ve AB olduğu, demir için C, C² ve AB olduğu belirlendi. Burada A: Oksijen kısmi basıncı, B: H₂SO₄ konsantrasyonu ve C: Liç sıcaklığıdır.
- 19- Hidrojen peroksit ve oksijenin liç reaktifi olarak kullanılması hususunda çeşitli problemlere sahip olmaları ve etkinliklerinin burada incelenen sistem için yüksek

olmaması gibi nedenler göz önünde bulundurulduğunda, APS'nin daha avantajlı bir liç reaktifi olduğu açıktır. Zira APS'nin etkinliğinin yanı sıra, kullanım kolaylığı ve güvenli kullanım imkânı sağlaması gibi özellikleri de mevcuttur.

- 20- APS ile kalkopiritten bakırın ekstraksiyon verimini arttırmak üzere yapılan çalışmalarda konsantrelerin mekanik aktifleştirmeye tabi tutulduktan sonra liçi araştırılmıştır. Farklı sürelerde öğütülerek partikül boyut dağılımı daha ince duruma getirilen konsantrelerle yapılan deneyler sonucunda, mekanik aktifleştirmenin metal ekstraksiyon etkinliği kayda değer oranlarda arttığı söylenebilir. Uygulanan mekanik aktifleştirme ile bakır ve demir ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 86.65 ve % 34.12'e kadar yükseltilebilmiştir.
- 21- Mekanik aktifleştirilmiş örneklerin yapılan partikül boyut dağılımı ölçümleri mekanik aktifleştirmeye partikül boyutunun önemli ölçüde azaldığı ve BET yüzey alanı ölçümleri ise konsantre örneklerinin yüzey alanlarında 4-5 katlık artışlar olduğunu göstermiştir.
- 22- Yapılan son bir grup çalışmada APS-NH₃ karışımlarıyla kalkopirit konsantrelerinin basınç liçi sisteminde liçi incelenmiştir. Bu çalışmalarda özellikle nispeten düşük sıcaklıklarda kalkopiritten bakırın tamamına yakınının ekstrakte edilebildiği ve bu durumda demirin hiç çözeltilmeye geçmediği belirlendi. Neticede asidik bir yükseltgen tuz ile amonyak gibi bir bazın bir arada kullanılması, liç reaktiflerinin geri kazanılarak tekrar kullanılması anlamında pek ekonomik görünmese de, kalkopirit bünyesindeki bakırın demirden de kurtarılmış olarak tamamen kazanılabildiği bir yöntem olarak ortaya konulmuştur.

Nihai sonuç olarak bir basınç liçi sisteminde kalkopirit konsantresinden bakır ekstraksiyonu için en uygun yöntemin amonyum persülfat kullanılarak gerçekleştirilen liç yöntemleri olduğu söylenebilir. Amonyum persülfatın kullanılması hususunda basınç liçi sisteminde yapılan çalışmalarda, çözeltilmeye geçen demirin kısmen sınırlı miktarlarda tutularak elde edilen liç çözeltisinin de asidik olması önemli bir avantaj olarak görülebilir. Diğer taraftan amonyum persülfatın yavaş ve kontrollü bir şekilde bozunması, peroksitlerle kıyaslandığında çok daha güvenli bir oksidant olduğunu göstermektedir.

Amonyum persülfat ile amonyağın birlikte kullanıldığı liç işleminde mekanik aktifleştirmeye gerek kalmadan çok yüksek verimlerde bakır ekstrakte edildiği ve

Çözeltiye geçen demirin tayin sınırları altında kaldığı belirlenmiştir. Ancak elde edilen liç çözeltisinin bazik karakterli olmasının yanı sıra yüksek miktarlarda amonyak kullanılmasının proses maliyetini olumsuz yönde etkilediği açıktır. Diğer taraftan böyle bir liç çalışmasında basınç liçi gibi kapalı bir sistemin kullanılması gaz faza geçen amonyağın kaybedilmemesi hususunda bir avantaj olarak görülebilir. Nitekim yüksek miktarlarda kullanılan amonyağın geri kazanılarak tekrar kullanılması hususunda yapılacak bir çalışma ile proses maliyetini önemli derecede azaltacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abalı, Y., Çolak, S., Yapıcı, S.,** 1997. The optimisation of the dissolution of phosphate rock with Cl₂-SO₂ gas mixtures in aqueous medium, *Hydrometallurgy*, **46**, 27-35.
- Agnew, C. J., Welham, N. J.,** 2005. Oxidation of chalcopyrite by extended milling, *International Journal of Mineral Processing*, **77**, 208-216.
- Akçıl, A.,** 2002. A Preliminary Research on Acid Pressure Leaching of Pyritic Copper Ore in Kure Copper Mine Turkey, *Minerals Engineering*, **15**, 1193-1197.
- Akçıl, A., Çiftci, H., Devenci, H.,** 2007. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate, *Minerals Engineering*, **20**, 310-318.
- Altundoğan, H. S.,** 1993. Bakır Üretim Artığı Cürüflardan Değerli Metallerin Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi Kimya Müh. Anabilim Dalı, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Altundoğan, H. S., Boyrazlı, M., Tumen, F.,** 2004. A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate, *Minerals Engineering*, **17**, 465-467.
- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N.,** 2009. Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study, *Chemosphere*, **75**, 1483-1491.
- Antonijevic, M. M., Dimitrijevic, M., Jankovic, Z.,** 1993, Investigation of Pyrite Oxidation by Potassium Dichromate, *Hydrometallurgy*, **32**, 61-72.
- Antonijevic, M.M., Dimitrijevic, M., Jankovic, Z.,** 1997. Leaching of Pyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid, *Hydrometallurgy*, **46**, 71-83.
- Antonijevic, M.M., Bogdanovic, G.D.,** 2004a. Investigation of the leaching of chalcopyrite ore in acidic solutions, *Hydrometallurgy*, **73**, 245-256.
- Antonijevic, M.M., Jankovic, Z.D.,** 2004b. Dimitrijevic, M.D., Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, **71**, 329-334.
- Arslan, C., Arslan, F.,** 2002. Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags, *Hydrometallurgy*, **67**, 1-7.
- Aydoğan, S.,** 2000. Hafik Madentepe Bakır Cürüflarının Sülfürik Asit , Asidik Ferrik Sülfat ve Amonyak Liçi Koşullarının Belirlenmesi, *Doktora Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Sivas.

- Aydoğan, S., Ucar, G., Canbazoglu, M.,** 2006. Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution, *Hydrometallurgy*, **81**, 45-51.
- Ayvaz, Z.,** 1987. Mekanik İşlemler, 1. Baskı, E. Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın No: 73, Bornova-İzmir.
- Babu, M.N., Sahu, K.K., Pandey, B.D.,** 2002. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates, *Hydrometallurgy*, **64**, 119-129.
- Baghalha, M., Papangelakis, V.G., Curlook, W.,** 2007, Factors affecting the leachability of Ni/Co/Cu slags at high temperature, *Hydrometallurgy*, **85**, 42-52.
- Bahar, N.,** 2004. Kalkopirit Konsantresinin Persülfatlı Ortamda Liçinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ.
- Balaz, P.,** 2003. Mechanical activation in hydrometallurgy, *International Journal of Mineral Processing*, **72**, 341-354.
- Bayrakçeken, S., Yaşar, Y., Çolak, S.,** 1990a, Kinetics of Chlorination of Pyrite in Aqueous Suspension, *Hydrometallurgy*, **25**, 27-36.
- Bayrakçeken, S., Yaşar, Y., Çolak, S.,** 1990b, Leaching of FeS in Aqueous Chlorine Solution, *Hydrometallurgy*, **25**, 357-365.
- Beckstead, J.W, Miller, J.D.,** 1977, Ammonia Oxidation Leaching of Chalcopyrite-Leaching Kinetics, *Metallurgical Transactions B*, **8B**, 19-29.
- Bevilaqua, D., Leite, A.L.L.C., Garcia, O., Tuovinen, O.H.,** 2002. Oxidation of Chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in Shake Flasks, *Process Biochemistry*, **38**, 587-592.
- Bidin, H., Basri, M., Radzi, S. M., Arif, A., Rahman, R. N. Z. R. A., Salleh, A. B.,** 2009. Optimization of lipase-catalyzed synthesis of palm amino acid surfactant using response surface methodology (RSM), *Industrial Crops and Products*, **30**, 206-211.
- Bingöl, D., Canbazoğlu, M.,** 2004. Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, **72**, 159-165.
- Bingöl, D., Canbazoğlu, M., Aydoğan, S.,** 2005. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching, *Hydrometallurgy*, **76**, 55-62.
- Biswas, A.K., Davenport W:G.,** 1980. "Extractive Metallurgy of Copper " 2nd. Edition, Pergamon Pres, London.

- Bjorling, G., Faldt, I., Lindgren, E., Toromanov, I.,** 1976. A Nitric Acid Route in Combination with Solvent Extraction for Hydrometallurgical Treatment of Chalcopyrite, In *Extractive Metallurgy of Copper*, AIME, Vol. 2: 725-737, New York.
- Bodas, M. G., Mathur, S. B.,** 1997, Studies in Reduction-Roast Leaching Ion Exchange of Copper Converter Slag from an Indian Copper Complex, Ghatshila, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5419-5424.
- Bolorunduro, S.A., Dreisinger, D. B., Weert, G. V.,** 2003. Zinc and silver recoveries from zinc-lead-iron complex sulphides by pressure oxidation, *Minerals Engineering*, **16**, 375-389.
- Bor, Y.,** 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İTÜ yayınları, No:1389.
- Canbazoğlu, M., Girgin,i.,** 2001. Cevher Hazırlama El Kitabı, 1-18 , İTÜ Yayınları İstanbul.
- Cankut ,S.,** 1972. Ekstraktif metalurji, Kısım II ,İTU Matbaası, İstanbul.
- Carranza, F., Iglesias, N., Mazuelos, A., Palencia, I., Romero, R.,** 2004. Treatment of copper concentrates containing chalcopyrite and non-ferrous sulphides by the BRISA process, *Hydrometallurgy*, **71**, 413-420.
- Chakravorty, M., Srikanth, S.,** 2000. Kinetics of Salt Roasting of Chalcopyrite Using KCl, *Thermochimica Acta*, **362**, 25-35.
- Cheng, C. Y., Lawson, F.,** 1991a, The kinetics of leaching Chalcosite in Acidic Oxygenated Sulphate-Chloride Solutions, *Hydrometallurgy*, **27**, 249-268.
- Cheng, C. Y., Lawson, F.,** 1991b, The kinetics of leaching Covellite in Acidic Oxygenated Sulphate-Chloride Solutions, *Hydrometallurgy*, **27**, 269-284.
- Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A.,** 2008a. Leaching of chalcopyrite with ferric ion.Part I: General aspects, *Hydrometallurgy*, **93**, 81-87,
- Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A.,** 2008b. Leaching of chalcopyrite with ferric ion.Part II: Effect of redox potential, *Hydrometallurgy*, **93**, 88-96.
- Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A.,** 2008c. Leaching of chalcopyrite with ferric ion.Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process, *Hydrometallurgy*, **93**, 97-105.

- Çalban, T., Çolak, S., Yeşilyurt, M.,** 2006. Statistical modeling of Chevreul's salt recovery from leach solutions containing copper, *Chemical Engineering and Processing*, **45**, 168-174.
- Çilek, E. C.,** 2009. The effect of hydrodynamic conditions on true flotation and entrainment in flotation of a complex sulphide ore, *Int. J. Mineral Processing*, **90**, 35-44.
- Davey, P. T., Scott, T. R.,** 1976. Removal of Iron from Leach Liquors by The "Goethite" Process, *Hydrometallurgy*, **2**, 25-35.
- Dee Snell, F., Ettore, L. S.,** 1970. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers, V:10.
- Demir, F., Dönmez, B.,** 2008. Optimization of the dissolution of magnesite in citric acid solutions, *International Journal of Mineral Processing*, **87**, 60-64.
- Design-Expert® Software, 2001. Version 6 User's Guide.
- Devi, N.B., Madhuchhanda, M., Rath, P.C., Srinivasa Rao, K., Paramguru, R.K.,** 2001. Simultaneous Leaching of A Deep-Sea Manganese Nodule and Chalcopyrite in Hydrochloric Acid, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **32B**, 777-784.
- Dong, T., Hua., Y., Zhang, Q., Zhou, D.,** 2009. Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid, *Hydrometallurgy*, **99**, 33-38.
- Dreisinger, D., Abed, N.,** 2002. A Fundamental Study of the Reductive Leaching of Chalcopyrite Using Metallic Iron Part: Kinetic Analysis, *Hydrometallurgy*, **66**, 37-57.
- Erdem, B., Baykut, F.,** 1968. Analitik Kimya, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 378-387.
- Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M. S., Rashchi, F.,** 2009. Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology, *Hydrometallurgy*, **95**, 316-324.
- Feng, D., Van Deverter, J.S.J.,** 2002. Leaching Behavior of Sulphides in Ammoniacal Thiosulphate Systems, *Hydrometallurgy*, **63**, 189-200.
- Georgiou, D., Papangelakis, V.G.,** 1998. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics, *Hydrometallurgy*, **49**, 23-46.

- Georgiou, D., Papangelakis, V.G.,** 2004. Characterization of limonitic laterite and solids during sulfuric acid pressure leaching using transmission electron microscopy, *Minerals Engineering*, **17**, 461-463.
- Georgiou, D., Papangelakis, V. G.,** 2009. Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite, *Hydrometallurgy*, **100**, 35-40.
- Gönen, F., Aksu, Z.,** 2008. Use of response surface methodology (RSM) in the evaluation of growth and copper (II) bioaccumulation properties of *Canadida utilis* in molasses medium, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 731-738.
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A.,** 1993. Chemistry of the Elements, Pergamon Press.
- Habashi, F.,** 1997. Chalcopyrite, Its Chemistry and Metallurgy, ISBN 3-527-28792-2.
- Hage, J.L.T., Reuter, M.A., Schuiling, R.D., Ramtahaling, I.S.,** 1999. Reduction of copper with cellulose in an autoclave; an alternative to electrolysis?, *Minerals Engineering*, **12**, 393-404.
- Han, K.N., Meng, X.,** 2003. Recovery of Copper from Its Sulphides and Other Sources Using Halogen Reagents and Oxidants, *Minerals & Metallurgical Processing*, **20**, 160-164.
- Harahsheh, M.A., Kingman, S., Hankins, N., Somerfield, C., Bradshaw, S., Louw., W.,** 2005. The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite, *Minerals Engineering*, **18**, 1259-1268.
- Harahsheh, M., Kingman, S., Bradshaw, S.,** 2006. Scale up possibilities for microwave leaching of chalcopyrite in ferric sulphate, *Mineral Processing*, **80**, 198-204.
- Harahsheh, M.A., Kingman, S., Harahsheh, A.A.,** 2008. Ferric chloride leaching of chalcopyrite: Synergetic effect of CuCl_2 , *Hydrometallurgy*, **91**, 89-97.
- Havlik, T., Miskufova, A., Tatarka, P.,** 2000. Modern Methods of Oxidative Chalcopyrite Leaching, *Acta Metallurgica Slovaca*, **4**, 62-68.
- Havlik, T., Laubertova, M., Miskufova, A., Kondas, J., Vranka, F.,** 2005. Extraction of copper, zinc, nickel and cobalt in acid oxidative leaching of chalcopyrite at the presence of deep-sea manganese nodules as oxidant, *Hydrometallurgy*, **77**, 51-59.
- Herreros, O., Vinals, J.,** 2007. Leaching of sulfide copper ore in a $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ media with acid pre-treatment, *Hydrometallurgy*, **89**, 260-268.

- Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M.,** 1997. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching, *Hydrometallurgy*, **47**, 37-45.
- Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M.,** 2001. Enhancement of Chalcopyrite Leaching by Ferrous Ions in Acidic Ferric Sulphate Solutions, *Hydrometallurgy*, **60**, 185-197.
- Hua, Y., Cai, C., Cui, Y.,** 2006. Microwave-enhanced roasting of copper sulfide concentrate in the presence of CaCO₃, *Separation and Purification Technology*, **50**, 22-29.
- Huang, K., Li, Q., Chen, J.,** 2007. Recovery of copper, nickel and cobalt from acidic pressure leaching solutions of low-grade sulfide flotation concentrates, *Minerals Engineering*, **20**, 722-728.
- Hyvarinen, O., Hamalainen, M.,** 2005. HydroCopper-A New Technology Producing Copper Directly from Concentrate, *Hydrometallurgy*, **77**, 61-65.
- Jackson, E.,** 1986. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, Ellis Harwood Ltd. p.56-61, New York.
- Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J., Denny, R. C.,** 1989. Vogel's textbook of quantitative chemical, 5th edition, ISBN: 0-582-44693-7, p: 374-375, New York.
- Jin, B., Yang, X., Shen, Q.,** 2009. Pressure oxidative leaching of lead-containing copper matte, *Hydrometallurgy*, **96**, 57-61.
- Kanari, N., Gaballah, I., Allain, E., Menad, N.,** 1999. Chlorination of Chalcopyrite Concentrates, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **30B**: 567-576.
- Karaca, S., Kadioğlu (Yaşar), Y., Bayrakçeken, S., Gülaboğlu, M. Ş.,** 1997. Chlorination Kinetics of Pyrite Mineral in Two Turkish lignites, *Fuel Processing Technology*, **50**, 225-234.
- Karahan, S.,** 1983. Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara.
- Kayadeniz, İ., Sağdıç U.** 1977. Recovery of Copper and Cobalt By Ammonia Leaching From Küre Converter Slag, *Chimica Acta Turcica*, **5**: 183-188.
- Keenan, J.H., Keyes, F.G.,** 1959. Thermodynamic Properties of Steam, John Wiley and Sons Inc., New York.

- Khajeh, M.**, 2009. Optimization of microwave-assisted extraction procedure for zinc and copper determination in food samples by Box-Behnken design, *Journal of Food Composition and Analysis*, **22**, 343-346.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.**, 1997. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, ISBN:975-556-041-6, Ankara.
- Kirk-Othmer**, 1974. Encyclopedia of Chemical Technology, 2. nd. Edition, Vol. 14: 748-757, Vol. 7: 193-195, Interscience Publisher, John Wiley, New York.
- Konishi, Y., Tokushige, M., Asai, S., Suzuki, T.**, 2001. Copper Recovery from Chalcopyrite Concentrate by Acidophilic Thermophile *Acidianus brierleyi* in Batch and Continuous-Flow Stirred Tank Reactors, *Hydrometallurgy*, **59**, 271-282.
- Körbahti, B. K., Rauf, M. A.**, 2008. Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue, *Chemical Engineering Journal*, **136**, 25-30.
- Kul, S.**, 2004. Cevap Yüzey Yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyoistatistik Anabilim Dalı, Mersin.
- Leahy, M. J., Schwarz, M. P.**, 2009. Modelling jarosite precipitation in isothermal chalcopyrite bioleaching columns, *Hydrometallurgy*, **98**, 181-191.
- Li, Y., Perederiy, I., Papangelakis, V.G.**, 2007. Cleaning of waste smelter slags and recovery of valuable metals by pressure oxidative leaching, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 607-615.
- Liang, D., Wang, J., Wang, Y.**, 2009. Difference in dissolution between germanium and zinc during the oxidative pressure leaching of sphalerite, *Hydrometallurgy*, **95**, 5-7.
- Liddicoat, J., Dreisinger, D.**, 2007. Chloride leaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, **89**, 323-331.
- Long, Hu., Dixon, D. G.**, 2004. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study, *Hydrometallurgy*, **73**, 335-349.
- Lotens, J.P., Wesker, E.**, 1987. The Behaviour of Sulphur in the Oxidative Leaching of Sulphidic Minerals, *Hydrometallurgy*, **18**, 39-54.
- Lovas, M., Murova, A., Mockovciakova, A., Rowson, N., Jakabsky, S.**, 2003. Intensification of Magnetic Separation and Leaching of Cu-Ores by Microwave Radiation, *Separation and Purification Technology*, **31**, 291-299.

- Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F.,** 2000. The Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions, *Hydrometallurgy*, **56**, 189-202.
- Lundstrom, M., Aromaa, J., Forsen, O., Hyvärinen, O., Barker, M.H.,** 2005. Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution, *Hydrometallurgy*, **77**, 89-95.
- Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K., Fuerstenau, M.C.,** 2007. Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide-glycol system, *Minerals Engineering*, **20**, 670-674.
- Maurice, D., Hawk, J.A.,** 1998. Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, **49**, 103-123.
- McDonald, R.G., Muir, D.M.,** 2007a. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products, *Hydrometallurgy*, **86**, 191:205.
- McDonald, R.G., Muir, D.M.,** 2007b. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part II: Comparison of medium temperature kinetics and products and effect of chloride ion, *Hydrometallurgy*, **86**, 206-220.
- McGraw-Hill.,** 1987. Encyclopedia of Science and Technology, McGraw-Hill Co., Vol . 7- 14 ve Vol. VI, pp.747-748, New York.
- Mellor, J. W.,** 1960. A Compherensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Lowe and Brydone Printers Ltd., Vol:10, London.
- Misra, M., Fuerstenau, M. C.,** 2005. Chalcopyrite leaching at moderate temperature and ambient pressure in the presence of nanosize silica, *Minerals Engineering*, **18**, 293-297.
- Mohapatra, S., Pradhan, N., Mohanty, S., Sukla, L. B.,** 2009. Recovery of nickel from lateritic nickel ore using *Aspergillus niger* and optimization of parameters, *Minerals Engineering*, **22**, 311-313.
- Montgomery, C. D.,** 2001. Design and Analysis of Experiments, 5th Edition, A.B.D.
- Nazari, G., Asselin, E.,** 2009. Morphology of chalcopyrite leaching in acidic ferric sulfate media, *Hydrometallurgy*, **96**, 183-188.
- Oliazadeh, M., Massinaie, M., Bagheri, A. S., Shahverdi, A. R.,** 2006. Recovery of copper from melting furnaces dust by microorganisms, *Minerals Engineering*, **19**, 209-210.

- Olszak-Humienik, M., Mozejko, J.,** 2000. Thermodynamic functions of activated complexes created in thermal decomposition process of sulphates. *Thermochim. Acta*, **344** (1-2), 73-79.
- Olubambi, P. A.,** 2009. Influence of microwave pretreatment on the bioleaching of low-grade complex sulphide ores, *Hydrometallurgy*, **95**, 159-165.
- Olubambi, P. A., Potgieter, J. H., Hwang, J. Y., Ndlovu, S.,** 2007. Influence of microwave heating on the processing and dissolution behaviour of low-grade complex sulphide ores, *Hydrometallurgy*, **89**, 127-135.
- Özbek, A., Kınayoğlu, N.,** 1988. Anorganik Sınai Kimya, Grafik Sanatlar Matbaacılık, İstanbul.
- Padilla, R., Olivares, E., Ruiz, M.C., Sohn, H.Y.,** 2003a. Kinetics of the Sulphidation of Chalcopyrite with Gaseous Sulphur, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **34B**, 61-68.
- Padilla, R., Rodriguez, M., Ruiz, M.C.,** 2003b. Sulphidation of Chalcopyrite with Elemental Sulphur, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **34B**, 15-23.
- Padilla, R. Zambrano, P., Ruiz, M. C.,** 2003c. Leaching of Sulfidized Chalcopyrite with, H_2SO_4 -NaCl- O_2 , *Metallurgical and Material Transactions B*, **34B**, 153-159.
- Padilla, R., Pavez, P., Ruiz.,** 2008. Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressure in H_2SO_4 - O_2 , *Hydrometallurgy*, **91**, 113-120.
- Papangelakis, V. G., Demopoulos, G. P.,** 1991, Acid Pressure Oxidation of Pyrite: Reaction Kinetics, *Hydrometallurgy*, **25**, 309-325.
- Papangelakis, V. G., Georgio, D., Rubisov, D. H.,** 1996. Control of Iron During The Sulphuric Acid Pressure Leaching of Limonitic Laterites, Iron Control In *Hydrometallurgy*, (Ed. By J. Dutrizac), CIM, Ottawa, Ontario, 263-274.
- Park, K., Mohapatra, D., Reddy, B. R., Nam, C.,** 2007. A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu-Ni-Co-Fe) matte, *Hydrometallurgy*, **86**, 164-171.
- Perek, K.T., Arslan, F.,** 2003. Basınçlı liç ile Küre masif zengin bakır cevherinden metalik değerlerin kazanımı, *İTÜ Mühendislik Dergisi*, Cilt: 2, Sayı: 3, 65-72.
- Petersen, J., Dixon, D.G.,** 2002. Thermophilic Heap Leaching of Chalcopyrite Concentrate, *Minerals Engineering*, **15**, 777-785.

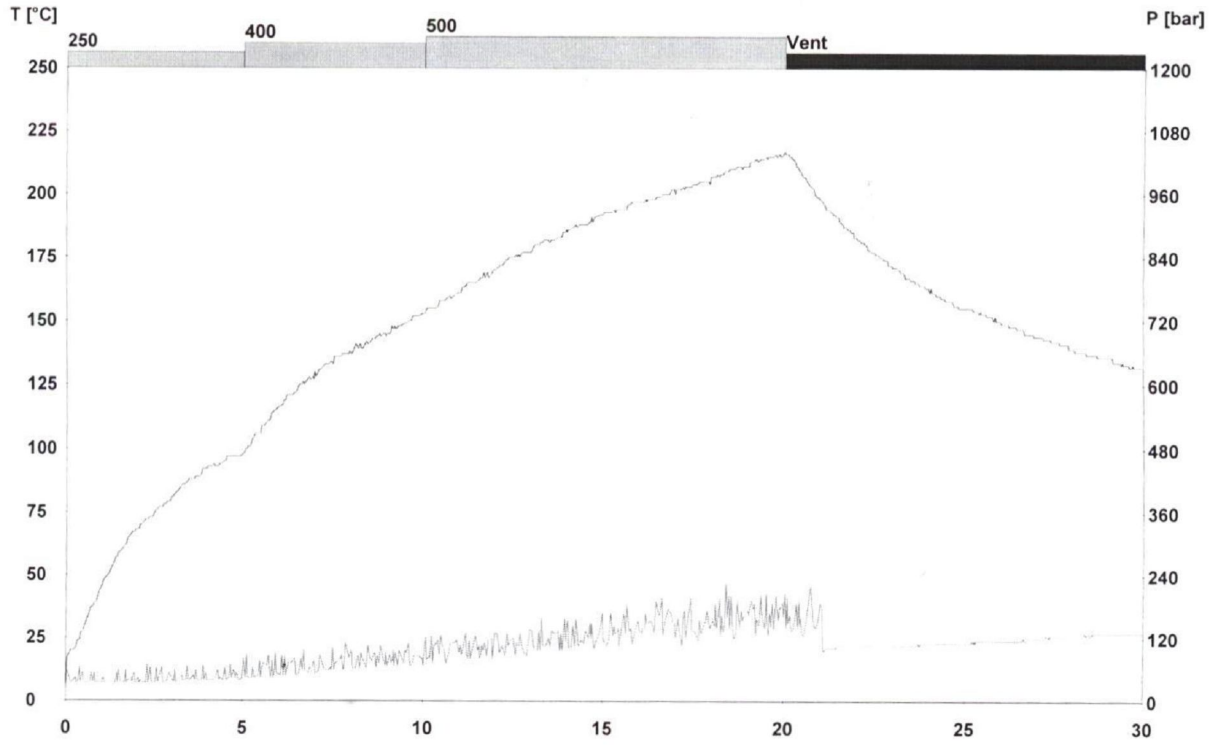
- Prasad, S., Pandey, B.D.**, 1998. Alternative Processes for Treatment of Chalcopyrite, *Minerals Engineering*, **11**, 763-781.
- Prasad, S., Pandey, B.D.**, 1999. Sulphation Roasting Studies on Synthetic Copper-Iron Sulphides with Steam and Oxygen, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **38**, 237-247.
- Romero, R., Mazuelos, A., Palencia, I., Carranza, F.**, 2003. Copper Recovery from Chalcopyrite Concentrates by the BRISA Process, *Hydrometallurgy*, **70**, 205-215.
- Rubio, A., Garcia Frutos, F.J.**, 2002. Bioleaching Capacity of Extremely Thermophilic Culture for Chalcopyritic Materials, *Minerals Engineering*, **15**, 689-694.
- Rubisov, D. H., Papangelakis, V. G.**, 1999. Sulphuric Acid Pressure Leaching of Laterites-Prediction of Metal Solubilities and Speciation Analysis "At Temperature", EPD Congress 1999 (Ed. By B. Mishra), TMS, Warrendale, PA, 535-546.
- Rubisov, D. H., Papangelakis, V. G.**, 2000a. Sulphuric acid pressure leaching of laterites-a comprehensive model of a continuous autoclave, *Hydrometallurgy*, **58**, 89-101.
- Rubisov, D. H., Krowinkel, J. M., Papangelakis, V.G.**, 2000b. Sulphuric acid pressure leaching of laterites-universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends, *Hydrometallurgy*, **58**, 1-11.
- Ruiz, M. C., Padilla, R.**, 1998, Copper Removal From Molybdenite Concentrate by Sodium Dichromate Leaching, *Hydrometallurgy*, **48**, 313-325.
- Ruiz, M.C., Abarzua, E., Padilla, R.**, 2007. Oxygen pressure leaching of white metal, *Hydrometallurgy*, **86**, 131-139.
- Ruiz, M.C., Gallardo, E., Padilla, R.**, 2009. Copper extraction from white metal by pressure leaching in H₂SO₄-FeSO₄-O₂, *Hydrometallurgy*, **100**, 50-55.
- Sarvesware Rao, K., Ray, H.S.**, 1998. A New Look at Characterisation and Oxidative Ammonia Leaching Behaviour of Multimetal Sulphides, *Minerals Engineering*, **11**: 1011-1024.
- Sharma, S., Malik, A., Satya, S.**, 2009. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of nutrient supplementation for Cr(VI) removal by *Aspergillus lentulus* AML05, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1198-1204.

- Shekarchizadeh, H., Kadivar, M., Ghaziaskar, H. S., Rezayat, M.,** 2009. Optimization of enzymatic synthesis of cocoa butter analog from camel hump fat in supercritical carbon dioxide by response surface method (RSM), *J. Of Supercritical Fluids*, **49**, 209-215.
- Siriwardane, R.V., Poston Jr., J.A., Fisher, E.P., Shen, M-S., Miltz, A.L.,** 1999. Decomposition of the sulphates of copper, iron(II), iron(III), nickel and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study. *Appl. Surf. Sci.* **152** (3-4), 219-236.
- Skrobian, M., Havlik, T., Ukasik, M.,** 2005. Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopryrite leaching in cupric chloride solution, *Hydrometallurgy*, **77**, 109-114.
- Sokic, M.D., Markovic, B., Zivkovic, D.,** 2009. Kinetics of chalcopryrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, **95**, 273-279.
- Stott, M.B., Watling, H.R., Franzmann, P.D., Sutton, D.,** 2000. The Role of Iron-Hydroxy Precipitates in the Passivation of Chalcopryrite During Bioleaching, *Minerals Engineering*, **13**, 1117-1127.
- Swinkels, G.M., Berezovsky, R.M.G.S.,** 1978. The sherrit-cominco Copper Process, part I: The Process, *CIMM Bulletin*, **71**: 105-121.
- Tamagawa, T., Tabaian, S.H., Fu, N.X., Kobayashi, M., Iwasaki, I.,** 2000a. Extraction of Copper from Chalcopryrite Concentrates without Sulphuric Acid Generation via Chlorination, Part 1: Gaseous Chlorination of Sulphide Concentrates, *Minerals and Metallurgical Processing*, **17**, 259-263.
- Tamagawa, T., Fu, N.X., Kobayashi, M., Iwasaki, I.,** 2000b. Extraction of Copper from Chalcopryrite Concentrates without Sulphuric Acid Generation via Chlorination, part 2: Selective Oxidation of Chlorinated Products, *Minerals and Metallurgical Processing*, **17**, 264-268.
- Tamagawa, T., Fu, N.X., Kobayashi, M., Iwasaki, I.,** 2001. Extraction of Copper from Chalcopryrite Concentrates without Sulphuric Acid Generation via Chlorination Part 3: Integration of Gaseous Chlorination and Selective Oxidation, *Minerals and Metallurgical Processing*, **18**, 209-214.
- Tanyildizi, M. S., Elibol, M., Özer, D.,** 2006. Optimization of growth medium for the production of α -amylase from *Bacillus amyloliquefaciens* using response surface methodology, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **81**, 618-622.

- Tanyildizi, M. S., Özer, D., Elibol, M.,** 2005. Optimization of α -amylase production by *Bacillus* sp. Using response surface methodology, *Process Biochemistry*, **40**, 2291-2296.
- Ting-Sheng, Q., Guang-hua, N., Jun-feng, W., Li-feng, C.,** 2007. Kinetic process of oxidative leaching of chalcopyrite under low oxygen pressure and low temperature, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, **17**, 418-422.
- Tümen, F.,** 1994. Metal recovery from secondary copper slag by roasting with ammonium sulphate, *TÜBİTAK Tr. J. Of Engineering and Environmental Sciences*, **18**, 337-341.
- Utine, T.,** 1988. Hidrometalurjik Süreçlerin Kimyası ,TMMBO Maden Mühendisleri Odası Yayınları.
- Ün, R.,** 1968. Metal Kimyası Dersleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Mürettebiye Basımevi,İstanbul.
- Vracar, R., Cerovic, K.,** 2000, The Study of kinetics and Mechanism of Chlorination of Copper(I) Sulphide by Chlorine in The Presence of Oxygen, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **39**, 163-174.
- Weast, R. C.** (Editor), 1978. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 58th Ed., Florida.
- Wei, W., Zheng, Z., Liu, Y., Zhu, X.,** 1998. Optimizing the Culture Conditions for Higher Inulinase Production by *Kluyveromyces* sp. Y-85 and Scaling-Up Fermentation, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **4**, 395-399.
- Witne, J.Y., Phillips, C.V.,** 2001. Bioleaching of Ok Tedi Copper Concentrate in Oxygen- and Carbon Dioxide-Enriched Air, *Minerals Engineering*, **14**, 25-48.
- Xie, Y., Xu, Y., Yan, L., Yang, R.,** 2005. Recovery of nickel, copper and cobalt from low-grade Ni-Cu sulfide tailings, *Hydrometallurgy*, **80**, 54-58.
- Zeng, W., Zhou, H., Wan, M., Chao, W., Xu, A., Liu, X., Qui, G.,** 2009. Preservation of *Acidithiobacillus caldus*: A moderately thermophilic bacterium and the effect on subsequent bioleaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, **96**, 333-336.

7. EKLER

Ek 1. Mikrodalgada uygulanan çözünürleştirme işlemi sırasında elde edilen sıcaklık ve basınç profili.



Ek 2. Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Method, RSM)

E 2.1. Tarihçesi

Cevap yüzeyi yöntemleri ilk olarak 1951 yılında Box ve Wilson tarafından tanımlanmış ve geliştirilmiştir. Box ve Wilson mümkün olan en az sayıda gözlem değeri ile cevap yüzeyi üzerinde cevap değişkeninin maksimum değerini aldığı noktaya ulaşılması amaçlanan deneme düzenlerini ortaya koymuşlardır. Bazı deneme düzenlerini karşılaştırmış ve kompozit denemeleri tanımlamışlardır. 1957 yılında ise Box ve Hunter central kompozit deneme düzenlerinde rotatability kavramını ifade etmişlerdir (Mead ve Pike, 1975).

Cevap yüzeyi yöntemleri model regresyon analizi yardımıyla oluşturulur. Bir faktörün ana etkisinin veya integrasyon etkisinin cevap değişkeninin değerlerinde ne derece önemli bir etkiye sahip olduğuna regresyon katsayıları yardımıyla karar verilir. Cevap yüzeyleri yönteminde ilk adım cevap değişkeni üzerinde etkisi olduğu düşünülen faktörleri ve sahip oldukları düzeyleri belirlemektir. Regresyon modelini oluşturmak için kurulacak olan deneme düzenlerini genellikle bu iki kıstas belirler.

Yanıt yüzey deseni 40 yıldan fazla bir zamandır birçok bilim dalında başarı ile kullanılmaktadır. Yanıt yüzeyi deseni kullanarak iki veya daha fazla faktörün; örneğin zaman, sıcaklık ve ikisinin birlikte kalite kriterleri üzerine etkilerini araştırıp optimum değerleri bulunabilir. Sonuçlar üç boyutlu grafik halinde veya kontur haritası olarak ifade edilebilir (Joglekar ve May, 1987). Oldukça az sayıda deneysel kombinasyon kullanılarak gerçekte test edilmeyen faktör değeri ve bunların kombinasyonları hakkında tahmin yapılabilir. Klasik metotlar buna cevap veremezken yanıt yüzeyi metodu başarılı bir şekilde cevap verebilmektedir (Walker ve Parkhurst, 1984).

Box ve Wilson, mümkün olan en az sayıda gözlemi kullanarak maksimum sonucun elde edileceği yanıt yüzeyi noktasını bulmayı amaçlayan desen şekillerini tartışmışlardır. Konuyla ilgili olarak farklı deneme desenlerinin etkinliğinin karşılaştırılması olarak karışık desen fikri Box ve Wilson tarafından ortaya konmuştur.

Box ve Draper, yanıt yüzeylerin araştırılmasında ilgili desen seçiminde etken olabilecek farklı nedenleri tartışmışlardır. Box ve Draper RSM yöntemine ilişkin yanlış model tanımlamış olmasına rağmen, RSM yönteminin ne kadar etkin olduğunu değerlendirmeye yönelik bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda yanlış model tanımlanması

durumunda sapmanın önemli olduğu ve kullanıcının ciddi şekilde model seçerken bunu dikkate alınması gerektiği ortaya konmuştur.

Şans örneklerini oluşturan bireyler üzerinde yapılan gözlemler genellikle çeşitli faktörlere bağlı olup, bunlarla gözlemler arasındaki bağıntıların incelenmesi için Yanıt Yüzeyi Metodu geliştirilmiştir.

Bir faktörün üç seviyesi denendiğinde bunlara ait verim değerleri düz hat şeklinde veya parabolik olarak değişir. Parabolik etki varyans analizinde kuadratik etki olarak ifade edilir.

RSM, ürün deseni ve geliştirilmesinde oldukça önemli bir araçtır. Örneğin 3 değişik parametrenin üç farklı faktörün (bağımsız değişkenin) muhtemel bütün kombinasyonları test edilecekse, $3^3=27$ deneme yapılmalıdır. Fakat RSM deseni kullanılarak bu çalışma 15 denemede test edilip sonuca varılabilir. (Walker ve Parkhurst., 1984).

RSM’ de araştırmacılar genellikle şunlarla ilgilenir:

1. Denemeye alınmayan faktör kombinasyonları için cevabı tahmin edilebilecek uygun bir fonksiyonun oluşturulması.
2. Bağımlı değişken fonksiyonunu optimum yaparak, bağımsız değişkenlerin değerlerinin bulunması. Problemin optimizasyon safhası, cevabı maksimum yapan X_1, X_2, \dots, X_n bağımsız değişkenlerinin bulunmasını içerir.

Yanıt yüzeyin oluşturma amacı, tüm faktör uzayında belirli özellikleri sağlayan bir bölgeyi ve bu bölgeye ait optimum noktayı tahmin etmektir. Eğer uyum sağlanan fonksiyon ilgilenilen bölgeyi yeterli bir şekilde temsil ediyorsa, uyumu sağlanan yüzeyin analizi sonucunda oluşturulan eşitlik gerçek değeri büyük bir doğruluk derecesiyle tahmin etmemizi sağlar.

Bu amaçlı çalışmalarda;

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) + \varepsilon$$

eşitliği esas alınır. Burada Y bağımlı yanıt değişkeni, f bağımsız değişkenler olarak bilinen kantitatif değişkenler olan X_1, X_2, \dots, X_n ‘in yanıt fonksiyonu ve ε de tesadüfi hata terimi olmaktadır.

E 2.2. Deneysel Dizayn

Deneysel dizayn olarak da bilinen istatistiksel deneysel dizayn en az sayıda deneyle maksimum bilgi elde etmek için deneylerin nasıl planlanacağı ve yapılacağına metodolojisedir. Deneysel dizayn, deneysel verilerin toplanması için bir seri araçtır.

Deneysel dizaynın avantajları şöyle sıralanabilir

- Deneysel hataların etkisini azaltır.
- Kontrol edilmesi gereken önemli parametreleri ve kontrol edilmesine ihtiyaç olmayan önemsiz parametrelerin belirlenmesine yardım eder.
- Çok önemli olan etkileşimlerin ölçümüne yardım eder.
- Deney parametrelerinin incelenen aralıkları içinde en iyi sonucun araştırılmasına ve verilerin ekstrapolasyonuna imkân sağlar.
- Değişkenlerin birbirleriyle ilişkilerinin nasıl olduğunu tanımlayan grafiklerin çizilmesine ve optimum ürün veren değişkenlerin değerlerini belirlemeye imkan sağlar.

Deneysel dizayn bir çok alanda uygulanmaktadır. Bunlardan biri değişkenler arasındaki birbirleriyle ilişkileri araştırmak ve çok sayıda değişkenden önemli olanları belirlemektir. Bir başka alan ise yeni ürün geliştirmek ve tekrar formülasyonu yoluyla ürün geliştirme amacıdır.

İstatistiğe dayanan tüm prensipler güvenilir metot tarafından kanıtlanmış ve deneme ve hatalarla desteklenmiştir. Kalite, nitelik ve tutarlığı etkileyen değişkenleri anlamak için denemelere mantıklı yaklaşım gerektirir. Çözüm deneylerin dizaynıdır. Bir çok proses boyunca uygulanan deneysel dizayn anahtar bir role sahiptir. Bu prosesler bir çok faktör tarafından etkilenen kompleks sistemlerdir. Deneysel dizayn bu sistemleri için optimum formülasyon ve işlem koşullarını belirler ve öncelikli ilişkilerin anlaşılmasını sağlar. Geleneksel zamanla tek faktör yaklaşımı, faktörler arasındaki etkileşimleri göz önüne almadığından dolayı etkili değildir.

İstatistiksel deneysel dizayn sahip olduğu sayısız avantajlarıyla optimum cevabın belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Bir veya birden fazla cevap üzerine birkaç bağımsız değişkenin potansiyel etkisinin olduğu deneysel durumlarda uygulanır. Cevap değişkeni deneysel çıktı olarak gözlenirken deneylerin dizaynında bağımsız değişkenler kontrol edilir. Eşzamanlı değişkenlerin değiştirilmesi, zamanla tek bir değişkenin değiştirildiği duruma göre daha etkin sonuçlar verir. Değişkenler arasında etkileşimler değişik deneyler yapılmadıkça görülemeyen problemlere neden olabilir. Deneysel dizaynının üstünlüğü birkaç faktörün eşzamanlı değiştirilmesi ve her bir faktörün bağımsızca değerlendirilmesidir.

İstatistiksel deneysel dizayn deney yaparak geliştirmede detaylı bir deneysel plan yapmak için etkin bir prosedürdür. İyi seçilmiş dizayn verileri deneysel çalışmalar için maksimum miktarda bilgi elde edilebilir. Çoğu deneysel dizayna göre birkaç yaygın basamak vardır. İlk olarak çözülecek problemin belirlenmesidir. Prosesi etkileyen faktörlerin belirlenmesi ikinci aşamadır. Üçüncü olarak farklı kombinasyonlarda faktörlerin deneysel çalışmada incelenmesidir. Son olarak da en iyi sonuç veren kombinasyonun seçilmesidir.

E 2.3. Dizayn Taramaları

Bir veya daha fazla cevap üzerine çok fazla sayıda potansiyel etkiye sahip faktörlerin en önemli olanının belirlenmesi gereken durumlarda, uygulanan dizayn tarama deneysel dizayn olarak isimlendirilir. Bu daha ileride araştırılacak faktörlerin sayısını azaltacaktır. Daha ayrıntılı deneylerde maddi kaynaklarının ve zamanın etkin şekilde değerlendirilmesi için önemli olmayan parametrelerin eliminasyonu önce yapılabilir. Dizayn tarama birçok avantaja sahiptir; belirli değişkenlerin alt ve üst limit kontrol değerlerini belirleyerek prosesin geliştirilmesine yardım eder. İşlemler daha ekonomik bir yol ile etkin faktörler belirlenerek tekrar düzenlenebilir. Başka bir özelliği ise sonuçlar anlaşılabilir ve değerlendirilebilir bilgileri elde eden yapısal bir yaklaşım yoluyla geliştirilebilir. Sonuçlar matematiksel ifadeler olarak anlaşılabilir bir tarzda etkin olarak değerlendirilebilir.

Tarama deneylerinin stratejisi aşağıdaki gibidir;

1. Tarama deneylerinde ihtiyaç duyulan belirlemeleri yapmak,
2. Deney maliyeti ile kazanılan bilgileri göz önüne alarak deney sayısının belirlenmesi,
3. Bütün değişkenlerin belirlenir ve fizibilite yapılması.

Plackett-Burman Tarama Dizaynı

Popüler bir sınıf tarama dizaynı 1946 da R.L. Plackett ve J.P. Burman tarafından geliştirilen Plackett-Burman Dizaynı (PBD) dır. Bu dizayn akıllıca kararlar alınsın diye sistem üzerine parametrelerin etkisini incelemek amacıyla oluşturulan, kalite kontrol prosesini geliştirmek için tasarlandı. Ortogonal dizileri tasarlayan Plackett-Burman dizaynı, tarama için kullanılmaktadır. Bu yöntem küçük dizaynlarda tüm ana etkilerin tarafsız bir tahminini verir. Değişik sayıda 'n' faktöriyel 'n+1' adet PB dizayn deneyinde taranabilir. Karakteristik

özelliği örnek sayısının 4'ün katları şeklinde olmasıdır. Bu dizaynın temel avantajı belli faktörlerin etkilerini hesaplamak için minimum sayıda gözleme ihtiyaç duymasıdır.

PBD'nin en önemli dezavantajı örtüşen numunelerin çok kompleks olmasıdır. Her bir temel etki, bu etkiyi içermeyen çift yönlü bir etkileşimle örtüşmüştür. PB dizaynı bağımsız parametrelerin etkileşimini açıklamaya imkân sağlamaz. Bu yöntem önemli etkileşim oluşturan temel parametreleri tanımlayabilir. Bu önemli temel faktörlerin daha ileri analiziyle bu parametreler arasındaki etkileşimlerin tanımlanması ve belirlenmesi gereklidir. Plackett-Burman dizaynının kullanımı, tarama için uygun bir tasarımıdır. Bu tarama işlemlerini aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

- Faktörlerin seçimi incelenen sistem hakkında literatür taranarak bilgi edinilmelidir.
- Faktörlerin seviyelerinin belirlenmesi, incelenecek bağımsız değişkenlerin hangi aralıklarda olması gerektiği literatür ve tecrübe ile saptanmalıdır.
- Takip edilecek cevabın seçilmesi,
- PBD matrisinin oluşturulması, Plackett-Burman tarafından önerilen modele uygun olarak faktör sayısı ve incelenecek aralıklar göz önüne alınarak yapılacak deneysel çalışma programı oluşturulacaktır.
- Deneysel plana uygun olarak tanımlanan deneylerin yapılması,
- Deneylerin tekrarlarının yapılması,
- Model geliştirmek,
- Etkilerin istatistiksel ya da pratiksel analizini yapmak,
- İstatistiksel analizleri yorumlamak ve sonuç çıkarmak,
- Eğer gerekirse daha ayrıntılı modeller uygulamak ve sonuçlara göre mümkün olabilecek gelişmeleri önermek,
- Sonucun doğrulamasını gerçekleştirmek.

Merkez Kompozit Dizayn (Central Composite Dizayn, CCD)

Box-Wilson merkez kompozit dizaynı, grafik oluşturmayı sağlayan, genişletilmiş merkez noktalarını içeren ve genellikle merkez kompozit dizaynı olarak isimlendirilen deneysel tasarım metodudur. Her bir faktör için merkez noktadan uzaklık faktöriyel noktalar için ± 1 birim, yıldız noktalar için $\pm\alpha > 1$ birimidir. α değeri incelenen faktör sayısı ve dizayn için arzulanan bazı özelliklere bağlıdır.

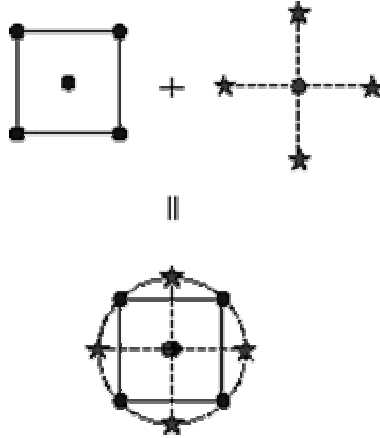
İki faktörlü bir CCD diyagramını aşağıdaki şekil 3.3 ile temsil edilebilir. k faktöre sahip bir CCD 2k yıldız noktaya sahiptir. Yıldız noktalar, dizayndaki her bir faktör için yeni uç değerleri (düşük veya yüksek) temsil eder.

Tablo E2.1’de CCD’nin üç farklı özelliği özetlenmiştir. Şekil E2.1 ve E2.3’de ise bu türler arasındaki ilişkiler görülmektedir.

Bu diyagramlar iki faktör için CCD’ in üç türünü temsil eder. Görüneceği gibi en büyük proses aralığı CCC de, en küçük işlem aralığı CCI da bulunur. Hem CCC hem de CCI çevrimsel dizaynlardır fakat CCF değildir. CCC dizaynında dizayn noktaları faktöriyel kare etrafında dairesel bir çevrim ile tanımlanır.

Tablo E2.1. Merkez Kompozit Diyagramlar.

Merkez Kompozit Dizayn Türü	Kısaltma	Yorum
Sınırlanmış	CCC	CCC Diyagramları CCD nin orijinal formudur. Yıldız noktalar, dizaynda bulunmuş bağımsız değişkenlerin sayısına ve arzulan dizaynın özelliklerine bağlı olarak merkez noktadan aynı uzaklıkta (α) dir. Yıldız noktalar bütün grafiklerin düşük ve yüksek noktaları için yeni uç noktalar oluşturur Bu dizayn dairesel küresel veya hiperküresel simetriye sahiptir ve her bir faktör için 5 seviye gereklidir. Mevcut faktöriyel veya 5 fraksiyonlu faktöriyel dizaynı yıldız noktalarıyla genişleterek bu dizayn oluşturulabilir.
Kaydedilmiş	CCI	Belirlenmiş sınırların bulunduğu bu durumlarda faktör ayarlamaları gerçek limitlerdir. CCI dizaynı yıldız noktalar olarak faktör ayarlarını kullanır ve bu limitler içerisinde faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel dizayn oluştururlar. Bir başka deyişle CCI dizaynı, CCI dizaynında bulunan her bir faktörün α ile bölünmesiyle oluşturulur. Bu dizaynda ayrıca her bir faktör için 5 nokta gereklidir.
Yüzey Merkezli	CCF	Bu dizaynda yıldız noktalar, faktöriyel boşluğun her bir yüzeyin merkezinde yani $\alpha = \pm 1$ dir. Bu değişimde her bir faktör için üç seviye gereklidir. Mevcut faktöriyel veya V dizayn çözümü uygun yıldız noktalarda genişleterek bu dizayn da oluşturulabilir.



Şekil E2.1. İki faktörlü deney için CCD'nin türetilmesi.



Şekil E 2.3. CCD nin üç türünün karşılaştırılması.

Üç faktör için CCC dizayn noktaları faktöriyel bir küp etrafında bir küre olarak tanımlanır. Çevrimselliği sürdürebilmek için α değeri CCD'nin faktöriyel kısmında deneysel çalışmaların sayısına bağlıdır.

$$\alpha = [Faktöriyel\ÇalismalarınSayısı]^{1/4}$$

Eğer full faktöriyel dizayn ise; $\alpha = [2^k]^{1/4}$

Tablo E2.2’de Faktör sayılarının bir fonksiyonu olarak α ’nın tipik değerleri gösterilmiştir.

Ayrıca α değeri, dizaynın ortogonal dizaynı olup olmadığına bağlıdır. Bu durum ikinci derece modelde katsayıların blok etkiler tarafından etkilenmemesi için dizaynın bloklara bölünüp bölünmediği ile ilgilidir. Bazı durular altında dönebilen ve ortogonal dizayn α değerine imkan sağlar.

Tablo E 2.2. Döndürülebilirlik için α ’nın belirlenmesi

Faktörlerin Sayısı	Faktöriyel kısım	± 1 ’e göre α için ölçekli değer
2	2^2	$2^{2/4}=1.414$
3	2^3	$2^{3/4}=1.682$
4	2^4	$2^{4/4}=2.00$
5	2^{5-1}	$2^{4/4}=2.00$
5	2^5	$2^{5/4}=2.378$
6	2^{6-1}	$2^{5/4}=2.378$
6	2^6	$2^{6/4}=2.828$

E2.4. Temel istatistiksel tanımlar ve hesaplama yöntemleri (Tural, 1997)

Kimyasal analizdeki yanlışlar

Kimyasal analizdeki yanlışları iki ana bölüme ayırırız.

1. Saptanabilir yada sistematik yanlışlar
2. Saptanamayan yada gelişigüzel yanlışlar

Saptanabilir yanlışlarda, yanlış kimi koşullarda saptanan bileşenin miktarından bağımsız, kimi zamanda bağımlı olmaktadır. Mutlak değeri değişmez olan yanlışlara toplanabilir, mutlak değeri maddenin miktarı ile değişen yanlışlara oransal yanlış denir. Toplanabilir yanlış, çözünürlük, titrasyon yanılığı, tartım yanılığı gibi yanlışlardır. Oransal yanlış standart maddelerin içerdiği safsızlıklar yada standart çözeltinin yanlışlı normalitesi nedeniyle oluşur.

1. Gelişigüzel Yanlışlar

Koşulları yeterince kontrol etmemizden, yada edememizden kaynaklanan yanlışlardır. Başka bir deyişle kontrol altına alınamayan değişkenlerle oluşurlar. Bu yanlışların yönü belli değildir. Bir dizi ölçüm yapıldığında elde edilen değerler belli bir değer etrafında pozitif ve negatif yönde çoğu kez salınımlar gösterir. Örneğin duyar bir teraziyle tartım alınırken, kontrolümüz dışında oluşan titreşimler, sıcaklık değişimi, basınç değişimi gibi değişkenler nedeniyle aynı ağırlığı küçük sapmalarla farklı saptarız. Sonuç olarak da ölçülen değerlerin aritmetik ortalamasını veririz. Bu değer yanlış içerir. Saptanabilir yanlış dışındaki saptanamayan bu yanlış istatistiksel yolla bulunur. Bu salınımların istatistiksel analizi ölçümün kesinliğini, güven sınırlarını verir.

1.1. Normal yanlış yasası (Error function-erf)

Sonsuz sayıdaki ölçmenin istatistiksel dağılımı (populasyon dağılımı) normal yanlış fonksiyonu ile verilir. Bu fonksiyon,

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right) dx \quad (\text{E2.1})$$

olarak yazılır. Bu eşitlikteki dN/N , x ile $x+dx$ aralığındaki olasılığı, μ sonsuz sayıdaki ölçmenin aritmetik ortalamasını yada gerçek değeri, x ölçülen değişken değerleri, σ populasyon dağılımının standart sapmasını göstermektedir. Bu fonksiyonun $-\infty$ ile $+\infty$ aralığındaki integrali 1 dir ve eğri $x = \mu$ noktasına göre simetriktir.

1.2. Normal yanılı yasasının sınırlı ölçmelere uygulanması, aritmetik ortalama, ortanca, dağılım aralığı.

Çoğu kez sınırlı sayıda ölçüm yaparız ve ölçülen nesnenin gerçek değeri bilinmediğinden gerçek değeri yerine ölçmelerin aritmetik ortalamasını kullanırız. Ölüştüğümüz değerler,

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n \quad (\text{E2.2})$$

olsun. Bu değerlerin aritmetik ortalaması

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} x_i \quad (\text{E2.3})$$

dir. Ölçülen her bir değer bu aritmetik ortalamadan olan farkına sapma denir.

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (\text{E2.4})$$

Çok sayıda yapılmış ölçmelerin sapmalarının toplamı sıfırdır. Sapmaların mutlak değerlerinin toplamı ölçü sayısına bölünürse ortalama sapma (\bar{d}) elde edilir.

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} |d_i| \quad (\text{E2.5})$$

Ölçülen değerler büyüklük sırasına dizilirse tam ortadaki değere ortanca “median” denir. En büyük değerle en küçük değer farkına da “range” (R) (dağılım aralığı) denir.

Standart sapma:

Normal yanılığ yasında verilen standart sapma,

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \mu)^2 / N} \quad (\text{E2.6})$$

eşitliği ile tanımlanmıştır. Standart sapmanın karesine “variance” denir. İstatiksel olarak aritmetik ortalama, ölçme sayısı çok büyük olduğu zaman gerçek değere ulaşır. Oysaki analitik kimyada ancak sınırlı sayıda ölçme yapmak durumundayız. Sınırlı sayıda yapılan ölçmelerden sağlanan sapmaya “örneğe ilişkin standart sapma” denir ve,

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (\text{E2.7})$$

eşitliği ile verilir. S, ölçme sayısı n büyüyünce sınır değeri olan σ ‘ya ulaşır. Ayrıca yukarıdaki eşitlik

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \left(\sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right) \quad (\text{E2.8})$$

biçiminde de yazılabilir.

Bağıl standart sapma:

Standart sapmanın ortalama değere oranına denir. Çoğunlukla yüzdesel olarak verilir. Buna göre

$$\% s_b = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \text{ olur. Bu sayıya değişim katsayısı da denir.}$$

Ortalamanın standart sapması:

Eğer bir dizi örnek analizlenmiş ve her diziden N sayıda veri elde edilmiş ise N arttıkça ortalama sapma azalır. Böyle bir dizideki ortalama değerin standart sapması

$S_0 = s \sqrt{n}$ olur. Bu değere standart yanılğı da denir.

Güven sınırları-Güven aralığı:

Normal yanılğı fonksiyonundaki $(x-\mu)/\sigma$ ya z dersek yani, $(x-\mu)/\sigma = z$ yazılırsa,

$$\mu = x \pm z \sigma \quad (E2.9)$$

elde edilir. z değeri normal yanılğı fonksiyonundan hesaplanır. Eğer birden fazla ölçme söz konusu ise yukarıdaki eşitlik

$\mu = \bar{x} \pm z\sigma / \sqrt{N}$ eşitliğine dönüşür. Bu eşitlik ölçmelerden elde edilen aritmetik ortalamanın sınırlarını verir. Eğer % 95 güven istiyorsak, bu olasılık için $z=1.96$ olduğundan

$$\mu = \bar{x} \pm 1.96\sigma / \sqrt{N} \quad (E2.10)$$

olur. Yani gerçek değer % 95 olasılıkla

$$\bar{x} - 1.96\sigma / \sqrt{N} < \mu < \bar{x} + 1.96\sigma / \sqrt{N} \quad (E2.11)$$

aralığındadır.

Güven sınırı için t kriteri:

Bu kez yanılğı fonksiyonunun eksponansiyel terimlerin $t = (x-\mu) / s$ olarak yazalım. Buradan n sayıdaki sınırlı ölçmeler için

$$\mu = \bar{x} \pm ts / \sqrt{n} \quad (E2.12)$$

güven sınırlarını veren eşitlik elde edilir. t değeri değişik olasılıklar için hesaplanabilir. Z den farklı olarak t serbestlik derecesine (n-1) bağlıdır. Ölçüm sayısı sonsuza gittiğinde t=z olur. Yani t kriterinde ölçüm sayısı önemlidir.

Güven sınırı için C_n kriteri:

Bu kriterle güven testi standart sapma değil de “range” ile yapılır. Belli olasılıklar ve ölçüm sayısı için saptanmış olan C_n ile R çarpılarak elde edilen değer ortalamaya katılarak yada çıkarılarak güven sınırı saptanır. Yani,

$$\mu = \bar{x} \pm C_n .R \quad (E2.13)$$

güven sınırlarını verir.

Standart sapmaların karşılaştırılması (F testi):

Farklı iki yöntemle elde edilen sonuçlar eğer farklı bulunuyorsa, ölçmelerin standart sapmaları karşılaştırılarak farklılığın önemli olup olmadığına karar verilebilir. Varyansların oranı F olarak tanımlanır.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (E2.14)$$

İstatiksel olarak F nin belli değerler alması beklenir. Farklı iki yöntemin varyansları oranı (büyüğün küçüğe oranı) bu F değerlerinden büyükse, yöntemlerden birinin sistematik yanılğı içerdiği, farklılığın gelişi güzel yanılğılardan kaynaklanmadığı anlaşılır.

2. Şüpheli değerlerin ayıklanması

Elde edilen sonuçların doğruluğunu ve kesinliğini belirlemek gereklidir. Kimi zaman ölçmelerden kimileri genel salınımın dışında görünürler. Şüpheli olan bu değerlerin aritmetik ortalamaya katılıp katılamayacağını istatistiksel bilgilerden edinilir. Şüpheli değerlerin ayıklanması için değişik testler vardır.

k Testi: Şüphelenilen değerle aritmetik ortalaması arasındaki fark olası (muhtemel) yanılığa oranlanırsa bir sayı bulunur. Bu sayı k çizelge tablosu ile karşılaştırılır. Eğer k dan büyükse, şüpheli değer ortalamaya katılmaz, atılır. Karşıt halde ortalamada yer alır.

Q Testi: Bu test küçük sayıdaki denemelerde uygulanır. Şüpheli değerle ona en yakın değer arasındaki fark R ye (range) oranlanırsa elde edilecek sayının belli değerlerden küçük olması gerekir.

Normal Olasılık Grafiğinin Oluşturulmasında Kullanılan Veriler İçin Örnek Hesaplama

Normal olasılık grafiğinde artıkların analizi modelin uygunluğunun test edilmesinde çok önemli bir yere sahiptir. Bir modeldeki artıkların analizinden elde edilen grafikte x koordinat eksenini çalışılmış artıkları ve y eksenini rast gele dağılmış değerlerle temsil edilmek üzere aşağıdaki şekilde hesaplanır.

X eksenini için;

$$r_i = \frac{e_i}{\sigma \sqrt{(1 - h_{ii})}} \text{ dir. Burada;}$$

r_i : Çalışılmış artıklar (Normal olasılık grafiğinde x eksenini değeridir)

e_i : Artıklar

σ : Standart sapma

h_{ii} : Leverage değeri. (Model uyumunu etkileyen bir dizayn noktasının olasılığını ifade eden ve 0 ile 1 arasında nümerik değerdir.

Söz konusu değerler şu şekilde hesaplanır.

$e_i = y_i - y'_i$ (y_i : gerçek cevap değeri ve y'_i : tahmini cevap değeri)

$h_{ii} = X_i^T (X^T X)^{-1} X_i$ (X: dizayn matrisi, X_i : dizayn matrisinin i nci satırdaki değeri) şeklinde hesaplanır.

Y eksenini için;

$$Y = \left[\frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \right] e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \text{ olarak hesaplanır.}$$

μ : cevap değerinin ortalaması

σ : standart sapma

x : herhangi bir cevap değeri

z : sabit bir sayı olup $z = (x-\mu)/\sigma$ formülü ile hesaplanır.

Yukarıdaki formül ile hesaplanan Y eksenini değerleri 0 ile 1 arasında olup yüzde olarak ifade edildiğinde % 0-100 arasında değerler olarak normal olasılık grafiğinde rast gele (random) dağılım gösterir.

Ek 2'nin Kaynakları

Joglekar, A.M., May, A.T. 1987. Product Excellence Through Design Of Experiments. *Cereal Foods World*, 32 (12), 857, 860.

Mead, R., Pike D.J., 1975. A Biometrics Invited Paper. A Review of Response Surface Methodology from a Biometric Viewpoint. *Biometrics*. Vol 31. No.4.

Tural, H., 1997. Analitik Kimya, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir.

Walker, C.E., Parkhurst, A.M. 1984. Response Surface Analysis Of Bake-Jab Data With A Personal Computer, *Cereal Foods World*, 29 (20):662.

EK 3. Ön denemelere ait deneysel veriler.

Ek 3.1. Amonyum Persülfatın basınç liçi reaktöründe bozunma davranışı (APS kons: 200 g/l; Sıcaklık: 100C; Reaktör doluluk kesri: 0.50)

t (dk)	%Bozunma
5	0.20
10	1.10
15	4.57
30	55.54
45	82.67
60	92.93
75	93.92
90	94.06
120	95.12

Ek 3.2 Basınç liçi reaktöründe farklı APS konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda gözlenen basınç değerleri (Reaktör doluluk kesri: 0.50; Süre: 90 dk)

APS Kons.	50°C	75°C	100°C	110°C	125°C	150°C	175°C	200°C
10	2.05	5.27	15.99	22.95	26.56	65.71	119.14	214.81
50	1.67	6.26	16.15	21.13	26.51	64.00	126.29	223.58
100	1.82	14.34	25.81	31.19	37.48	78.09	125.95	216.73
200	2.65	22.40	60.69	78.81	88.49	131.49	161.69	221.02
300	2.83	59.05	134.92	145.48	155.85	239.04	255.92	294.70
350	3.31	82.36	191.37	200.39	218.80	292.71	304.49	332.68
400	2.66	104.00	219.25	254.22	265.90	322.10	349.15	381.04

Ek 3.3 Basınç liçi reaktöründe sülfürik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen liç deneylerinin sonuçları (Sıvı/atı oranı: 10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; liç sıcaklığı: 120°C; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 300 devir/dk).

H ₂ SO ₄ Kons.	Cu	Fe
0.5	4.20	5.10
1.0	4.48	5.22
1.5	4.52	5.35
2.0	4.88	5.88
3.0	5.12	5.68
4.0	5.16	5.68
5.0	5.12	5.46
7.5	4.88	5.12

Ek 3.4. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve APS konsantrasyonunun etkisi (Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 300 devir/dk).

APS Kons.	50 °C		75 °C		100 °C		110 °C	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
10	6.12	0.46	5.00	1.34	2.98	2.40	1.27	3.63
25	6.30	1.01	7.21	2.78	9.45	4.24	10.46	4.81
50	8.27	1.50	12.55	4.16	14.43	5.10	13.03	5.74
75	8.75	1.90	14.78	5.12	15.12	5.56	15.82	6.16
100	8.73	2.38	17.49	6.63	16.57	6.71	16.24	7.44
150	9.44	2.74	18.01	7.16	19.04	7.24	22.54	8.53
200	12.07	3.88	18.59	8.00	22.62	8.76	29.51	10.81
250	11.89	4.76	20.94	9.89	25.02	9.31	31.46	11.89
300	11.89	4.42	23.17	11.99	28.32	10.37	35.60	13.52
350	12.33	8.20	23.10	12.45	28.32	10.81	33.57	13.63
400	14.26	6.65	24.89	12.82	31.46	11.56	36.50	13.86

APS Kons.	125 °C		150 °C		175 °C		200 °C	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
10	0.22	4.65	0.05	6.06	0.14	4.93	0.08	11.53
25	7.86	4.23	5.45	8.16	0.56	6.68	0.12	13.24
50	10.98	4.53	6.10	10.43	0.72	8.34	0.13	16.76
75	17.75	6.45	9.34	11.05	3.12	9.98	1.56	15.43
100	21.46	7.00	8.01	11.01	5.46	11.96	0.15	14.87
150	25.90	8.89	14.27	12.56	9.12	13.54	2.05	17.76
200	34.61	9.48	11.31	14.21	14.32	15.16	0.47	19.43
250	35.12	11.25	25.67	15.12	17.25	16.02	2.56	22.12
300	33.80	11.96	27.22	16.83	20.21	15.16	5.75	24.70
350	32.46	12.15	30.75	18.58	21.50	15.54	7.97	23.54
400	36.69	15.10	35.27	19.12	23.11	16.44	7.45	24.13

Ek 3.5 Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi (Liç sıcaklığı: 125°C; APS kon.; 300 g/l; Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 300 devir/dk).

H₂SO₄ Kons.	Cu	Fe
0.0	33.80	11.96
0.5	35.22	12.93
1.0	36.05	14.27
1.5	35.54	15.52
2.0	35.12	16.03
3.0	35.76	16.64
4.0	34.27	19.05
5.0	32.10	20.49
7.5	30.13	22.46

Ek 3.6 Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna karıştırma hızının etkisi (Liç sıcaklığı: 125°C; APS kon.; 300 g/l; Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk).

Kar. Hızı	Cu	Fe
100	19.46	8.84
200	27.05	10.44
300	33.80	11.96
400	37.56	12.92
500	39.75	13.07
600	42.14	14.14
700	45.23	15.31
800	45.11	15.12
900	45.23	15.44

Ek 3.7 Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi (Liç sıcaklığı: 125°C; Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Karıştırma hızı: 700 dev/dk).

Süre, dk.	100 g/l		200 g/l		300 g/l		400 g/l	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
15	11.15	3.62	15.21	5.54	17.05	6.01	19.15	7.65
30	19.29	6.70	25.67	9.38	30.41	10.72	32.44	11.89
60	26.54	8.69	36.45	11.98	42.16	14.13	44.69	17.15
90	29.19	9.52	40.79	12.89	45.23	15.31	49.19	21.52
180	31.54	10.02	42.86	14.21	48.05	16.44	53.66	24.13
240	33.25	10.39	45.75	14.94	51.02	17.02	56.05	26.29
300	33.31	10.45	46.63	15.19	51.89	17.26	56.93	26.95

Ek 3.8 Basınç liçi sisteminde kalkopiritten APS ile metallerin ekstraksiyonuna sıvı/katı oranının etkisi (APS/Kalkopirit oranı: 3 g/g ; Liç sıcaklığı: 125°C; Liç süresi: 90 dk; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Karıştırma hızı: 700 dev/dk).

S/K oranı	Cu	Fe
7.5	35.41	11.56
10.0	45.23	15.31
20.0	51.13	16.98
30.0	54.24	18.17
40.0	53.57	20.86

Ek 3.9 Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve PPS konsantrasyonunun etkisi (Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 700 devir/dk).

PPS kons	100 °C		125 °C		150 °C		175 °C	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
10	0.11	0.83	0.37	2.78	0.17	4.53	0.07	3.93
25	4.77	1.65	3.52	8.22	0.18	7.75	0.04	7.97
50	12.43	7.78	17.26	11.56	0.29	8.63	0.16	8.60
75	16.12	9.82	18.80	13.25	1.52	9.13	0.52	8.41
100	17.41	13.28	19.12	17.17	2.69	7.16	0.98	7.44

Ek 3.10 Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve SPS konsantrasyonunun etkisi (Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 700 devir/dk).

SPS kons	100 °C		125 °C		150 °C		175 °C	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
25	9.85	2.20	10.26	5.43	8.25	11.23	3.23	17.55
50	18.41	7.74	21.52	12.56	17.23	16.12	8.56	22.16
100	25.25	17.57	27.33	15.63	24.42	18.39	10.17	28.57
200	42.38	25.31	44.87	19.46	34.61	23.30	16.13	32.40
300	45.82	26.41	48.68	25.79	37.42	33.89	26.23	37.70
400	50.16	32.12	51.25	30.50	44.40	45.44	32.12	39.76
500	52.89	36.38	54.16	35.76	49.32	45.70	37.44	46.95

Ek 3.11 Hidrojen peroksit ile kalkopiritten metallerin ekstaksiyonuna sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi (H₂O₂ Kons.: 2.0 M; Reaktör Doluluk Kesri: 0.17; Sıvı/katı oranı: 10; Liç sıcaklığı: 100°C; Liç süresi:90 dk).

S/K oranı	Cu	Fe
0.10	14.56	2.88
0.25	22.76	2.99
0.50	26.79	3.67
0.75	31.01	4.67
1.00	33.12	5.19
1.25	36.15	6.18
1.50	37.45	8.02
1.75	38.13	9.15
2.00	39.79	10.56

Ek 3.12. Basınç liçi reaktöründe kalkopiritten metal ekstraksiyonuna sıcaklık ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi (Sıvı/katı oranı:10; Reaktör doluluk kesri: 0.50; Liç süresi: 90 dk; Karıştırma hızı: 300 devir/dk).

HPO kons.	100 °C		150 °C		175 °C		200 °C	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
0.1	0.78	0.77	0.92	1.15	0.21	0,55	0.12	0.72
0.5	4.41	3.01	3.41	4.45	1.05	1.16	0.15	1.54
1.0	6.59	3.63	3.70	10.43	1.82	1.42	0.13	3.22
1.5	10.50	3.56	7.56	13.22	0.79	3.15	0.14	7.46
2.0	11.54	3.70	15.10	14.24	0.36	7.76	0.15	15.13
3.0	12.87	3.94	17.43	15.13	0.83	10.54	0.19	21.24
4.0	13.36	6.49	19.61	14.24	1.14	13.26	0.88	24.82
5.0	14.64	6.32	20.14	13.60	0.26	14.46	0.59	29.13

Ek.3.13. Liç kinetiğini ortaya koymak için yapılan çalışmanın verileri

t, dk	$1-(1-x)^{1/3}$			
	100 g/l	200 g/l	300 g/l	400 g/l
0.00	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
15.00	0,038641	0,053513	0,060409	0,068406
30.00	0,068944	0,094153	0,113833	0,122535
60.00	0,097701	0,140251	0,166812	0,179142
90.00	0,108684	0,160285	0,181822	0,202036

t, dk	$1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$			
	100 g/l	200 g/l	300 g/l	400 g/l
0.00	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
15.00	0,004364	0,008284	0,010507	0,013398
30.00	0,013604	0,024925	0,035924	0,041365
60.00	0,026771	0,053493	0,074196	0,084778
90.00	0,032869	0,068838	0,087156	0,105962

Ek 4. Amonyum persülfat ile altı ve üç faktörlü CCD (Merkez kompozit dizaynı) modeline göre gerçekleştirilen deneylerin *Anova* verileri.

Ek 4.1. APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için en uygun modelin görüldüğü *Anova* değerleri

Model Kaynağı	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F	
Genel	1.466x10 ⁵	1	1.466x10 ⁵			
Doğrusal	162.35	6	177.06	2.43	0.0329	
2 faktörlü etkileşim	876.09	15	58.41	0.77	0.7082	
İkinci derece	<u>1606.03</u>	<u>6</u>	<u>267.67</u>	<u>4.75</u>	<u>0.0005</u>	Önerilen
Kübik	1602.00	26	61.62	1.18	0.3240	
Artık	1668.91	32	52.15			
Toplam	1.534x10⁵	86	1783.86			

S.D: Serbestleşme derecesi (Degrees of freedom); F değeri: Hata değişkeni ile model değişkeninin karşılaştırma testi değerleri.

Ek 4.2. APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	PRESS
Doğrusal	8.53	0.1559	0.0918	-0.0446	7119.19
2FI	8.73	0.2844	0.0496	-0.0583	7212.89
<u>İkinci derece</u>	<u>7.51</u>	<u>0.5201</u>	<u>0.2967</u>	<u>-0.7076</u>	<u>11637.66</u>
Kübik	7.22	0.7551	0.3496	-33.3039	2.338E+005

PRESS: (Predicted Residual Error Sum of Squares) Tahmini artık hataların kareleri toplamı.

R-Squared(R²): Regresyon katsayısı.

Adj R-Squared: Model tarafından açıklanmış cevapların tamamının ortalaması (mean) etrafındaki değişim miktarının bir ölçüsüdür. SS (Sum of squares-Kareler toplamı) ve DF serbestleşme derecesi olmak üzere şu şekilde hesaplanır.

$$1 - \left(\frac{SS_{artan}}{DF_{artan}} \right) / \left(\frac{SS_{model} + SS_{artan}}{DF_{model} + DF_{artan}} \right)$$

Pred R-Squared: Model tarafından yeni bir datanın açıklanmasında değişken miktarının bir ölçümüdür.

Ek 4.3. APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonu için elde edilen deney sonuçları ile beklenen sonuçların değerlendirildiği anova verileri

Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark	Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark
1	34.60	34.19	0.41	45	32.20	38.17	-5.97
2	47.56	44.95	2.61	46	43.54	40.00	3.54
3	35.79	31.36	4.43	47	51.59	45.66	5.93
4	41.95	40.80	1.15	48	41.27	46.16	-4.89
5	48.51	40.57	7.94	49	33.89	35.51	-1.62
6	43.52	41.98	1.54	50	52.60	50.16	2.44
7	43.76	41.77	1.99	51	40.55	35.90	4.65
8	46.73	41.86	4.87	52	50.51	49.22	1.29
9	36.54	39.36	-2.82	53	41.12	36.18	4.94
10	41.44	46.99	-5.55	54	45.71	41.48	4.23
11	35.35	36.83	-1.48	55	44.75	40.60	4.15
12	42.52	43.14	-0.62	56	48.01	44.58	3.43
13	49.66	43.04	6.62	57	38.29	38.91	-0.62
14	44.61	41.31	3.30	58	47.45	50.42	-2.97
15	52.21	44.54	7.67	59	36.11	39.59	-3.48
16	42.18	41.50	0.68	60	46.77	49.78	-3.01
17	42.30	33.35	8.95	61	43.45	36.88	6.57
18	44.11	44.45	-0.34	62	38.69	39.04	-0.35
19	29.39	27.76	1.63	63	50.33	41.59	8.74
20	34.95	37.53	-2.58	64	43.92	42.43	1.49
21	37.69	35.58	2.11	65	0.43	20.61	-20.18
22	41.15	37.33	3.82	66	41.55	37.02	4.53
23	40.85	34.02	6.83	67	40.33	48.70	-8.37
24	38.71	34.45	4.26	68	42.23	49.51	-7.28
25	50.07	40.46	9.61	69	37.76	30.81	6.95
26	41.29	48.43	-7.14	70	6.83	29.43	-22.60
27	34.86	35.17	-0.31	71	4.67	25.37	-20.70
28	44.40	41.81	2.59	72	34.70	29.65	5.05
29	37.88	39.99	-2.11	73	46.23	54.98	-8.75
30	41.86	38.61	3.25	74	41.63	48.53	-6.90
31	36.16	38.73	-2.57	75	38.26	46.17	-7.91
32	38.12	36.02	2.10	76	48.07	55.81	-7.74
33	33.41	34.60	-1.19	77	43.72	44.91	-1.19
34	49.79	48.91	0.88	78	43.76	44.91	-1.15
35	42.67	37.75	4.92	79	37.51	44.91	-7.40
36	51.72	50.74	0.98	80	35.28	44.91	-9.63
37	48.86	39.42	9.44	81	43.43	44.91	-1.48
38	48.48	44.37	4.11	82	38.42	44.91	-6.49
39	54.00	46.60	7.40	83	44.76	44.91	-0.15
40	49.58	50.24	-0.66	84	40.29	44.91	-4.62
41	43.36	36.06	7.30	85	46.28	44.91	1.37
42	48.46	47.23	1.23	86	44.38	44.91	-0.53
43	37.01	39.51	-2.50				
44	51.35	49.37	1.98				

Ek 4.4. APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modelinde oluşturulan üç boyutlu Cu ekstraksiyonu grafiklerinde etkileşimin incelendiği terimlerin dışında kalan parametrelerin optimum değerleri.

Etkileşim içerisindeki parametreler						
Şekil 4.16	A	B	C	D	E	F
(a)	Etkileşimde	Etkileşimde	146.69	11.15	0.17	10.10
(b)	Etkileşimde	299.21	Etkileşimde	11.15	0.17	10.10
(c)	Etkileşimde	299.21	146.69	Etkileşimde	0.17	10.10
(d)	Etkileşimde	299.21	146.69	11.15	Etkileşimde	10.10
(e)	Etkileşimde	299.21	146.69	11.15	0.17	Etkileşimde
(f)	235.35	Etkileşimde	Etkileşimde	11.15	0.17	10.10
(g)	235.35	Etkileşimde	146.69	Etkileşimde	0.17	10.10
(h)	235.35	Etkileşimde	146.69	11.15	Etkileşimde	10.10
(i)	235.35	Etkileşimde	146.69	11.15	0.17	Etkileşimde
(j)	235.35	299.21	Etkileşimde	Etkileşimde	0.17	10.10
(k)	235.35	299.21	Etkileşimde	11.15	Etkileşimde	10.10
(l)	235.35	299.21	Etkileşimde	11.15	0.17	Etkileşimde
(m)	235.35	299.21	146.69	Etkileşimde	Etkileşimde	10.10
(n)	232.50	309.61	148.59	Etkileşimde	0.17	Etkileşimde
(o)	232.50	309.61	148.59	11.15	Etkileşimde	Etkileşimde

Ek 4.5. APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için en uygun modelin görüldüğü Anova değerleri

Model Kaynağı	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F	
Genel	68958.63	1	68958.63			
Doğrusal	8379.76	6	1396.63	23.96	<0.0001	
2 faktörlü etkileşim	1706.57	15	113.77	2.51	0.0056	
İkinci derece	<u>1304.37</u>	<u>6</u>	<u>217.40</u>	<u>7.91</u>	<0.0001	Önerilen
Kübik	701.75	26	26.99	0.97	0.5302	
Artık	893.07	32	27.91			
Toplam	81944.15	86	952.84			

Ek 4.6. APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R²	Adj-R²	Pred-R²	PRESS
Doğrusal	7.64	0.6453	0.6184	0.5909	5312.51
2FI	6.73	0.7767	0.7035	0.6659	4338.11
<u>İkinci derece</u>	<u>5.24</u>	<u>0.8772</u>	<u>0.8200</u>	<u>0.6249</u>	<u>4870.35</u>
Kübik	5.28	0.9312	0.8173	-9.0258	1.302x10 ⁵

Ek 4.7.APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için elde edilen deney sonuçları ile beklenen sonuçların değerlendirildiği anova verileri

D deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark	D deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark
1	11.56	15.00	-3.440	52	32.47	29.23	3.24
2	25.28	18.79	6.490	53	22.67	16.23	6.44
3	14.02	11.17	2.850	54	35.30	32.61	2.69
4	22.46	18.46	4.000	55	21.18	19.15	2.03
5	18.92	13.12	5.800	56	39.21	39.03	0.18
6	28.31	25.92	2.390	57	20.59	19.67	0.92
7	18.14	14.78	3.360	58	34.99	33.95	1.04
8	33.15	31.07	2.080	59	19.00	21.26	-2.26
9	23.94	21.46	2.480	60	36.72	39.04	-2.32
10	28.60	32.15	-3.550	61	23.14	20.25	2.89
11	22.65	21.78	0.870	62	35.53	43.53	-8.00
12	35.86	35.99	-0.130	63	28.81	27.32	1.49
13	27.36	24.85	2.510	64	60.17	54.11	6.06
14	45.99	44.55	1.440	65	9.09	8.35	0.74
15	31.46	30.65	0.810	66	39.18	51.60	-12.42
16	53.36	53.86	-0.500	67	22.56	29.90	-7.34
17	21.66	26.75	-5.090	68	35.10	39.44	-4.34
18	29.27	27.10	2.170	69	23.58	28.08	-4.50
19	17.46	19.22	-1.760	70	39.55	46.73	-7.18
20	23.17	23.07	0.100	71	13.20	15.78	-2.58
21	17.27	20.51	-3.240	72	37.13	46.23	-9.10
22	31.28	29.85	1.430	73	27.11	37.31	-10.20
23	18.05	18.45	-0.400	74	33.97	35.45	-1.48
24	31.25	31.30	-0.053	75	14.72	19.11	-4.39
25	30.88	26.38	4.500	76	22.40	29.69	-7.29
26	35.26	33.63	1.630	77	19.56	19.11	0.45
27	25.41	23.00	2.410	78	18.59	19.11	-0.52
28	39.62	33.75	5.870	79	16.14	19.11	-2.97
29	27.33	25.39	1.940	80	13.56	19.11	-5.55
30	47.60	41.65	5.950	81	16.30	19.11	-2.81
31	25.89	27.49	-1.600	82	16.69	19.11	-2.42
32	48.53	47.25	1.280	83	15.97	19.11	-3.14
33	15.26	15.62	-0.360	84	15.18	19.11	-3.93
34	29.04	26.45	2.590	85	18.51	19.11	-0.60
35	18.67	16.77	1.900	86	17.26	19.11	-1.85
36	30.40	31.09	-0.690				
37	14.21	15.31	-1.100				
38	35.18	35.13	0.046				
39	24.75	21.93	2.820				
40	41.43	45.26	-3.830				
41	28.29	21.21	7.080				
42	42.02	38.94	3.080				
43	28.94	26.51	2.430				
44	49.77	47.74	2.030				
45	22.18	26.16	-3.980				
46	63.04	52.89	10.150				
47	33.12	36.94	-3.820				
48	80.41	67.18	13.230				
49	19.74	20.92	-1.180				
50	33.52	28.30	5.220				
51	19.16	18.35	0.810				

Ek 4.8. APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modelinde oluşturulan üç boyutlu Fe ekstraksiyonu grafiklerinde etkileşimin incelendiği terimlerin dışında kalan parametrelerin optimum değerleri.

Etkileşim içerisindeki parametreler						
Şekil 4.19	A	B	C	D	E	F
(a)	Etkileşimde	Etkileşimde	144.56	11.07	0.17	10.10
(b)	Etkileşimde	291.34	Etkileşimde	11.07	0.17	10.10
(c)	Etkileşimde	291.34	144.56	Etkileşimde	0.17	10.10
(d)	Etkileşimde	291.34	144.56	11.07	Etkileşimde	10.10
(e)	Etkileşimde	291.34	144.56	11.07	0.17	Etkileşimde
(f)	255.30	Etkileşimde	Etkileşimde	11.07	0.17	10.10
(g)	222.05	Etkileşimde	149.18	Etkileşimde	0.17	10.10
(h)	222.05	Etkileşimde	149.18	11.15	Etkileşimde	10.10
(i)	222.05	Etkileşimde	149.18	11.15	0.17	Etkileşimde
(j)	222.05	322.05	Etkileşimde	Etkileşimde	0.17	10.10
(k)	222.05	322.05	Etkileşimde	11.15	Etkileşimde	10.10
(l)	222.05	322.05	Etkileşimde	11.15	0.17	Etkileşimde
(m)	222.05	322.05	149.18	Etkileşimde	Etkileşimde	10.10
(n)	222.05	322.05	149.18	Etkileşimde	0.17	Etkileşimde
(o)	222.05	322.05	149.18	11.15	Etkileşimde	Etkileşimde

Ek 4.9. APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için transforme edilmiş modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	PRESS
Doğrusal	4620.11	0.1967	0.1357	0.0259	2.045x10 ⁹
<u>2FI</u>	<u>4151.50</u>	<u>0.4746</u>	<u>0.3021</u>	<u>0.1188</u>	<u>1.850x10⁹</u>
<u>İkinci derece</u>	<u>3857.59</u>	<u>0.5889</u>	<u>0.3975</u>	<u>-0.1666</u>	<u>2.449x10⁹</u>
Kübik	4190.60	0.7323	0.2889	-22.0773	4.844x10 ¹⁰

Ek 4.10. APS ile yapılan liç işleminde altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için transforme edilmiş modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	PRESS
Doğrusal	0.25	0.6686	0.6435	0.6249	5.39
<u>2FI</u>	0.24	0.7362	0.6497	0.6349	5.25
<u>İkinci derece</u>	<u>0.17</u>	<u>0.8844</u>	<u>0.8306</u>	<u>0.6413</u>	<u>5.16</u>
Kübik	0.20	0.9105	0.7623	-12.7082	197.10

Ek 4.11. APS ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için en uygun modelin görüldüğü Anova değerleri

Model Kaynağı	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F	
Genel	22672.70	1	22672.70			
Doğrusal	6075.39	3	2025.13	11.06	0.0004	
2 faktörlü etkileşim	461.91	3	153.97	0.81	0.5100	
İkinci derece	<u>1780.20</u>	<u>3</u>	<u>593.40</u>	<u>8.64</u>	0.0040	Önerilen
Kübik	582.06	4	145.52	8.36	0.0125	
Artık	104.47	6	17.41			
Toplam	31676.74	20	1583.84			

Ek 4.12. APS ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	PRESS
Doğrusal	13.53	0.6747	0.6138	0.4984	4515.99
<u>2FI</u>	13.77	0.7260	0.5996	0.2878	6412.65
<u>İkinci derece</u>	<u>8.29</u>	<u>0.9238</u>	<u>0.8551</u>	<u>0.4720</u>	<u>4754.22</u>
Kübik	4.17	0.9884	0.9633	0.3029	6276.42

Ek 4.13. APS ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonu için elde edilen deney sonuçları ile beklenen sonuçlarının değerlendirildiği anova verileri

Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark
1	30.18	25.11	5.07
2	63.50	62.70	0.80
3	0.64	6.53	-5.89
4	22.98	29.37	-6.39
5	45.47	36.71	8.76
6	64.58	56.33	8.25
7	0.13	-1.44	1.57
8	0.72	3.42	-2.70
9	0.070	4.58	-4.51
10	41.44	40.27	1.17
11	44.76	57.22	-12.46
12	6.23	-2.89	9.12
13	46.85	41.89	4.96
14	21.53	29.83	-8.30
15	44.26	47.29	-3.03
16	43.89	47.29	-3.40
17	48.65	47.29	1.36
18	46.13	47.29	-1.16
19	54.53	47.29	7.24
20	46.85	47.29	-0.44

Ek 4.14. APS ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için en uygun modelin görüldüğü Anova değerleri

Model Kaynağı	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F	
Genel	7564.49	1	7564.49			
Doğrusal	307.79	3	102.60	3.33	0.0462	
2 faktörlü etkileşim	206.80	3	68.93	3.13	0.0623	
İkinci derece	<u>245.83</u>	<u>3</u>	<u>81.94</u>	<u>20.33</u>	<u>0.0001</u>	Önerilen
Kübik	21.15	4	5.29	1.66	0.2762	
Artık	19.15	6	3.19			
Toplam	8365.23	20	418.26			

Ek 4.15. APS ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için elde edilen deney sonuçları ile beklenen sonuçlarının değerlendirildiği anova verileri

Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark
1	9.07	8.36	0.71
2	24.04	23.28	0.76
3	17.44	17.30	0.14
4	36.40	34.56	1.84
5	21.83	23.75	-1.92
6	24.18	24.40	-0.22
7	17.55	18.39	-0.84
8	20.59	21.38	-0.79
9	9.65	8.55	1.10
10	22.62	23.61	-0.99
11	23.36	23.00	0.36
12	27.74	27.98	-0.24
13	18.62	20.71	-2.09
14	24.78	22.57	2.21
15	15.87	15.18	0.69
16	18.87	15.18	3.69
17	13.91	15.18	-1.27
18	14.51	15.18	-0.67
19	13.88	15.18	-1.30
20	14.05	15.18	-1.13

Ek 4.16. APS ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	PRESS
Doğrusal	5.55	0.3844	0.2690	-0.0220	818.35
<u>2FI</u>	4.69	0.6427	0.4777	0.1628	670.35
<u>İkinci derece</u>	<u>2.01</u>	<u>0.9497</u>	<u>0.9044</u>	<u>0.7620</u>	<u>190.61</u>
Kübik	1.79	0.9761	0.9243	0.9566	34.77

Ek 5. Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunun H_2O_2 - H_2SO_4 liçi ile incelendiği altı faktörlü CCD (Merkez kompozit dizaynı) ile gerçekleştirilen deneylerin Anova verileri.

Ek 5.1. H_2O_2 - H_2SO_4 liçi altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için en uygun modelin görüldüğü Anova değerleri

Model Kaynağı	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F	
Genel	74867.76	1	74867.76			
Doğrusal	<u>2114.54</u>	<u>6</u>	<u>352.42</u>	<u>4.22</u>	<u>0.0019</u>	Önerilen
2 faktörlü etkileşim	1990.95	15	132.73	2.25	0.0287	
İkinci derece	<u>823.30</u>	<u>6</u>	<u>137.22</u>	<u>3.48</u>	<u>0.0129</u>	Önerilen
Kübik	887.89	16	55.49	7.45	0.0036	
Artık	59.58	8	7.45			
Toplam	80744.01	52	1552.77			

Ek 5.2. H_2O_2 - H_2SO_4 liçi altı faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	PRESS
Doğrusal	<u>9.14</u>	<u>0.3598</u>	<u>0.2745</u>	<u>0.1125</u>	<u>5214.99</u>
2FI	7.68	0.6987	0.4877	-0.0095	5932.18
İkinci derece	<u>6.28</u>	<u>0.8388</u>	<u>0.6574</u>	<u>-0.0237</u>	<u>6015.56</u>
Kübik	2.73	0.9899	0.9354	0.9101	528.54

Ek 5.3. H₂O₂-H₂SO₄ liçi altı faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonu için elde edilen deney sonuçları ile beklenen sonuçlarının değerlendirildiği anova verileri

Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark	Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark
1	50.61	47.31	3.30	27	49.93	51.74	-1.81
2	50.61	45.91	4.70	28	49.20	48.91	0.29
3	45.27	47.46	-2.19	29	32.38	31.42	0.96
4	44.46	45.47	-1.01	30	30.32	28.19	2.13
5	32.30	32.65	-0.35	31	34.54	39.29	-4.75
6	32.01	30.26	1.75	32	37.71	41.07	-3.36
7	35.37	26.78	8.59	33	30.19	34.30	-4.11
8	10.82	13.33	-2.51	34	41.89	37.62	4.27
9	62.31	57.72	4.59	35	30.10	34.86	-4.76
10	32.37	37.08	-4.71	36	36.90	31.98	4.92
11	46.40	51.14	-4.74	37	28.25	29.26	-1.01
12	53.25	48.75	4.50	38	42.60	41.42	1.18
13	34.84	28.58	6.26	39	74.10	69.16	4.94
14	40.98	45.00	-4.02	40	34.28	39.06	-4.78
15	31.58	31.07	0.51	41	26.76	28.41	-1.65
16	44.39	38.63	5.76	42	35.32	33.50	1.82
17	39.78	45.60	-5.82	43	33.30	42.00	-8.70
18	32.26	32.83	-0.57	44	48.41	39.55	8.86
19	63.36	59.40	3.96	45	30.24	34.28	-4.04
20	37.05	43.36	-6.31	46	32.25	34.28	-2.03
21	23.07	27.63	-4.56	47	37.03	34.28	2.75
22	35.08	30.39	4.69	48	35.02	34.28	0.74
23	33.62	28.97	4.65	49	34.41	34.28	0.13
24	39.75	44.40	-4.65	50	37.25	34.28	2.97
25	24.24	21.79	2.45	51	30.68	34.28	-3.60
26	26.96	35.61	-8.65	52	37.30	34.28	3.02

Ek 5.4. H₂O₂-H₂SO₄ liçi altı faktörlü CCD modelinde oluşturulan üç boyutlu Cu ekstraksiyonu grafiklerinde etkileşimin incelendiği terimlerin dışında kalan parametrelerin optimum değerleri.

Etkileşim içerisindeki parametreler						
Şekil 4.33	A	B	C	D	E	F
(a)	Etkileşimde	Etkileşimde	21.74	2.22	710.58	84.25
(b)	Etkileşimde	2.11	Etkileşimde	2.81	710.58	80.17
(c)	Etkileşimde	2.11	21.74	Etkileşimde	710.58	80.17
(d)	Etkileşimde	2.11	21.74	2.81	Etkileşimde	80.17
(e)	Etkileşimde	2.11	21.74	2.81	710.58	Etkileşimde
(f)	2.49	Etkileşimde	Etkileşimde	2.81	710.58	80.17
(g)	2.49	Etkileşimde	21.74	Etkileşimde	710.58	80.17
(h)	2.49	Etkileşimde	21.74	2.81	Etkileşimde	80.17
(i)	2.49	Etkileşimde	21.74	2.81	710.58	Etkileşimde
(j)	2.49	2.11	Etkileşimde	Etkileşimde	710.58	80.17
(k)	2.49	2.11	Etkileşimde	2.81	Etkileşimde	80.17
(l)	2.49	2.11	Etkileşimde	2.81	710.58	Etkileşimde
(m)	2.49	2.11	21.74	Etkileşimde	Etkileşimde	80.17
(n)	2.49	2.11	21.74	Etkileşimde	710.58	Etkileşimde
(o)	2.49	2.11	21.74	2.81	Etkileşimde	Etkileşimde

Ek 5.5. H₂O₂-H₂SO₄ liçi altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için en uygun modelin görüldüğü Anova değerleri

Model Kaynağı	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F	
Genel	5137.19	1	5137.19			
Doğrusal	415.08	6	69.18	3.41	0.0074	
2 faktörlü etkileşim	243.27	15	16.22	0.73	0.7396	
İkinci derece	<u>484.97</u>	<u>6</u>	<u>80.83</u>	<u>10.51</u>	<u><0.0001</u>	Önerilen
Kübik	173.55	16	10.85	7.90	0.0030	
Artık	10.99	8	1.37			
Toplam	6465.05	52	124.33			

Ek 5.6. H₂O₂-H₂SO₄ liçi altı faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	PRESS
Doğrusal	4.50	0.3126	0.2209	0.0784	1223.79
2FI	4.72	0.4958	0.1429	-0.2589	1671.68
<u>İkinci derece</u>	<u>2.77</u>	<u>0.8610</u>	<u>0.7047</u>	<u>0.1190</u>	<u>1169.84</u>
Kübik	1.17	0.9917	0.9472	-12.3207	17688.13

Ek 5.7. H₂O₂-H₂SO₄ liçi altı faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için elde edilen deney sonuçları ile beklenen sonuçlarının değerlendirildiği anova verileri

Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark	Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark
1	14.79	13.55	1.240	27	12.03	13.26	-1.23
2	14.75	14.68	0.072	28	14.97	15.35	-0.38
3	13.52	13.77	-0.250	29	6.00	4.77	1.23
4	11.91	12.78	-0.870	30	7.88	7.27	0.61
5	7.87	7.13	0.740	31	9.62	9.33	0.29
6	8.14	6.55	1.590	32	11.36	12.24	-0.88
7	7.96	3.66	4.300	33	3.95	7.72	-3.77
8	1.57	3.08	-1.510	34	11.99	9.23	2.76
9	13.35	11.70	1.650	35	4.37	6.77	-2.40
10	8.35	9.53	-1.180	36	11.44	10.05	1.39
11	13.85	15.56	-1.710	37	5.69	5.40	0.29
12	17.85	18.12	-0.270	38	8.77	10.07	-1.30
13	7.55	8.19	-0.640	39	31.66	28.39	3.27
14	6.58	7.82	-1.240	40	11.26	15.55	-4.29
15	7.32	7.22	0.096	41	6.31	8.61	-2.30
16	13.10	8.77	4.330	42	7.10	5.81	1.29
17	9.94	13.91	-3.970	43	5.64	7.61	-1.97
18	14.13	13.87	0.260	44	11.61	10.66	0.95
19	17.23	15.63	1.600	45	4.15	5.78	-1.63
20	21.02	20.02	1.000	46	4.90	5.78	-0.88
21	11.84	11.21	0.630	47	7.05	5.78	1.27
22	14.73	12.67	2.060	48	6.49	5.78	0.71
23	9.35	7.81	1.540	49	5.35	5.78	-0.43
24	10.18	11.47	-1.290	50	6.77	5.78	0.99
25	6.47	4.60	1.870	51	5.67	5.78	-0.11
26	5.28	9.22	-3.940	52	6.19	5.78	0.41

Ek 5.8. H₂O₂-H₂SO₄ liçi altı faktörlü CCD modelinde oluşturulan üç boyutlu Fe ekstraksiyonu grafiklerinde etkileşimin incelendiği terimlerin dışında kalan parametrelerin optimum değerleri.

Etkileşim içerisindeki parametreler						
Şekil 4.36	A	B	C	D	E	F
(a)	Etkileşimde	Etkileşimde	21.74	2.18	710.60	83.44
(b)	Etkileşimde	1.53	Etkileşimde	2.18	710.60	83.44
(c)	Etkileşimde	1.53	21.74	Etkileşimde	710.60	83.44
(d)	Etkileşimde	1.53	21.74	2.18	Etkileşimde	83.44
(e)	Etkileşimde	1.53	21.74	2.18	710.60	Etkileşimde
(f)	2.49	Etkileşimde	Etkileşimde	2.18	710.60	83.44
(g)	2.49	Etkileşimde	21.74	Etkileşimde	710.60	83.44
(h)	2.49	Etkileşimde	21.74	2.18	Etkileşimde	83.44
(i)	2.49	Etkileşimde	21.74	2.18	710.60	Etkileşimde
(j)	2.49	1.53	Etkileşimde	Etkileşimde	710.60	83.44
(k)	2.49	1.53	Etkileşimde	2.18	Etkileşimde	83.44
(l)	2.49	1.53	Etkileşimde	2.18	710.60	Etkileşimde
(m)	2.49	1.53	21.74	Etkileşimde	Etkileşimde	83.44
(n)	2.49	1.53	21.74	Etkileşimde	710.60	Etkileşimde
(o)	2.49	1.53	21.74	2.18	Etkileşimde	Etkileşimde

Ek 6. Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonunun oksijen gazı ile incelendiği üç faktörlü CCD modelinde elde edilen *Anova* verileri.

Ek 6.1. Oksijen gazı ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonu için en uygun modelin görüldüğü *Anova* değerleri

Model Kaynağı	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F	
Genel	14751.12	1	14751.12			
Doğrusal	662.19	3	220.73	1.65	0.2345	
2 faktörlü etkileşim	<u>821.27</u>	<u>3</u>	<u>273.76</u>	<u>3.37</u>	<u>0.0752</u>	Önerilen
İkinci derece	<u>334.68</u>	<u>3</u>	<u>111.56</u>	<u>1.77</u>	<u>0.2689</u>	Önerilen
Kübik	1.12	1	1.12	0.014	0.9105	
Artık	313.94	4	78.49			
Toplam	16884.32	15	1125.62			

Ek 6.2. O₂-H₂SO₄ liçi üç faktörlü CCD modelinde bakır ekstraksiyonu için modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	PRESS
Doğrusal	11.56	0.3104	0.1224	-0.5359	3276.33
<u>2FI</u>	<u>9.01</u>	<u>0.6954</u>	<u>0.4670</u>	<u>-0.2005</u>	<u>2560.97</u>
<u>İkinci derece</u>	<u>7.94</u>	<u>0.8523</u>	<u>0.5864</u>	<u>0.7214</u>	<u>594.37</u>
Kübik	8.86	0.8528	0.4849	-0.5359	+

Ek 6.3. Oksijen gazı ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modeline göre bakır ekstraksiyonu için elde edilen deney sonuçları ile beklenen sonuçlarının değerlendirildiği *anova* verileri.

Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark
1	15.36	17.63	-2.27
2	46.81	49.08	-2.27
3	21.55	23.82	-2.27
4	32.63	34.90	-2.27
5	20.13	17.30	2.83
6	48.24	45.41	2.83
7	40.06	33.69	6.37
8	35.40	29.03	6.37
9	37.36	47.26	-9.90
10	5.56	15.46	-9.90
11	18.21	31.36	-13.15
12	36.03	31.36	4.67
13	40.63	31.36	9.27
14	38.24	31.36	6.88
15	34.18	31.36	2.82

Ek 6.4. Oksijen gazı ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için en uygun modelin görüldüğü Anova değerleri

Model Kaynağı	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F	
Genel	540.24	1	540.24			
Doğrusal	276.94	3	92.31	5.48	0.0150	
2 faktörlü etkileşim	39.31	3	13.10	0.72	0.5687	
İkinci derece	<u>130.97</u>	<u>3</u>	<u>43.66</u>	<u>14.49</u>	<u>0.0067</u>	Önerilen
Kübik	1.60	1	1.60	0.48	0.5279	
Artık	13.46	4	3.37			
Toplam	1002.52	15	66.83			

Ek 6.5. O₂-H₂SO₄ liçi üç faktörlü CCD modelinde demir ekstraksiyonu için modelin istatistiksel özet tablosu.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	PRESS
Doğrusal	4.10	0.5991	0.4897	0.1308	401.81
<u>2FI</u>	4.27	0.6841	0.4472	-0.5392	711.56
<u>İkinci derece</u>	<u>1.74</u>	<u>0.9674</u>	<u>0.9088</u>	<u>0.5810</u>	<u>193.68</u>
Kübik	1.83	0.9709	0.8981	0.1308	+

Ek 6.6. Oksijen gazı ile yapılan liç işleminde üç faktörlü CCD modeline göre demir ekstraksiyonu için elde edilen deney sonuçları ile beklenen sonuçlarının değerlendirildiği anova verileri.

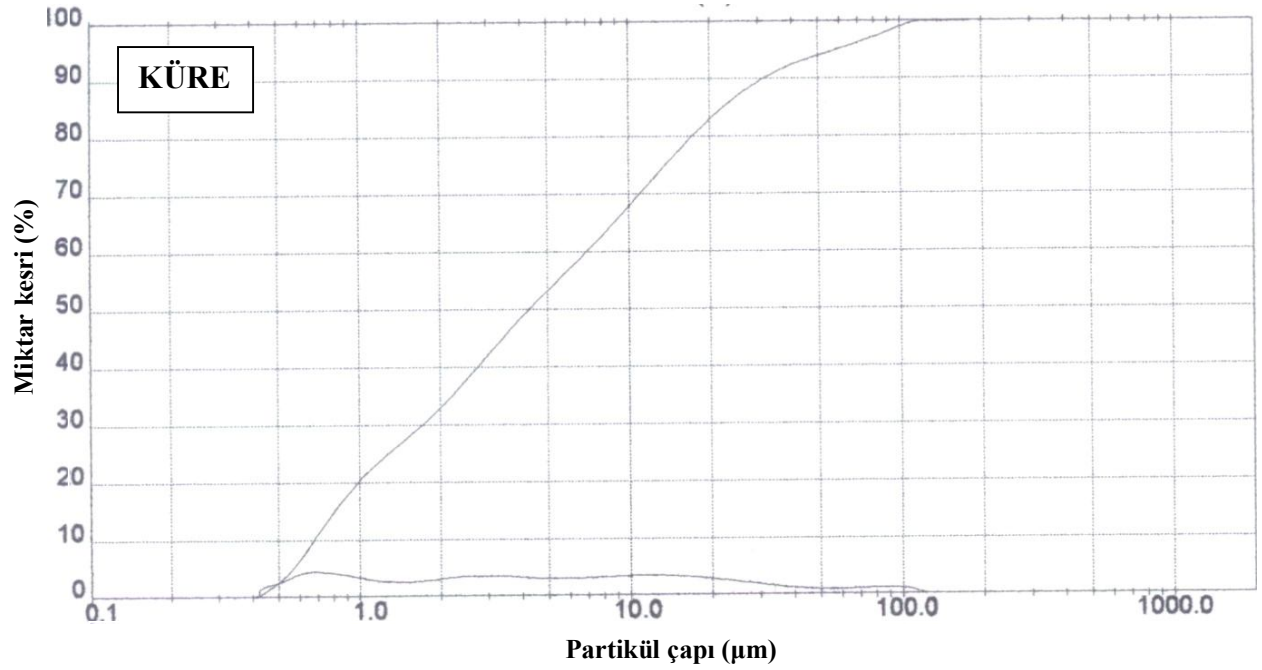
Deney No	Gerçek değer	Tahmini değer	Fark
1	1.88	2.27	-0.390
2	13.58	13.97	-0.390
3	6.09	6.48	-0.390
4	2.99	3.38	-0.390
5	2.69	2.30	0.390
6	5.00	4.61	0.390
7	2.95	2.56	0.390
8	2.50	2.11	0.390
9	2.31	1.92	0.390
10	23.76	23.37	0.390
11	2.92	5.41	-2.490
12	6.23	5.41	0.820
13	4.11	5.41	-1.300
14	5.36	5.41	-0.048
15	7.65	5.41	2.240

Ek 7. Mekanik olarak aktifleştirilmiş konsantre örneklerine ait partikül boyut dağılımları.

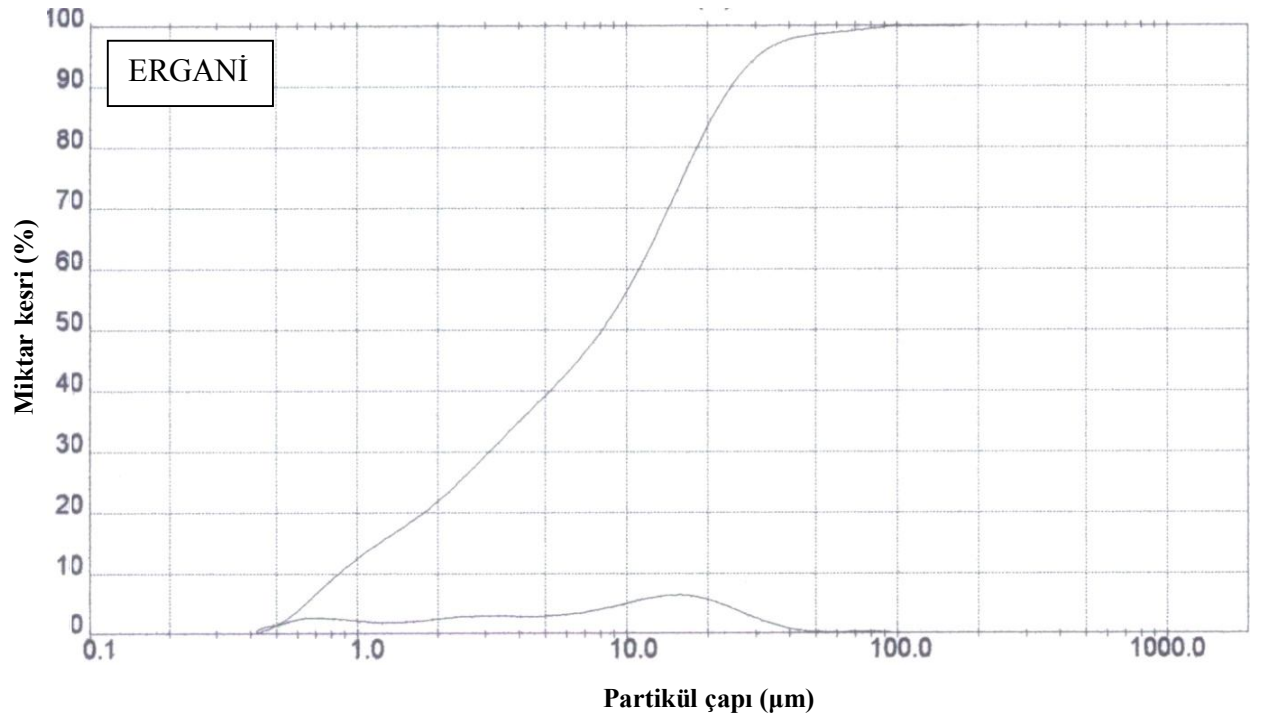
Ek 7.1. Orijinal ve mekanik aktifleştirilmiş Küre ve Ergani kalkopirit konsantresi örneklerinin partikül boyut dağılımı analizlerine ait ham veriler.

Partikül Boyutu, μm	Orijinal ve Öğütülmüş Konsantrelere Ait Kümülatif Miktar Kesirleri, %			
	Küre Orijinal Kalkopirit Konsantresi	Ergani Orijinal Kalkopirit Konsantresi	Küre 2dk Mek.Aktf.	Ergani 2 dk Mek. Aktf.
0.20	0.17	0.18	1.94	1.13
0.48	0.54	0.62	6.06	3.62
0.59	1.01	1.22	11.34	6.83
0.71	1.51	1.88	16.59	10.10
0.86	2.01	2.57	21.06	13.00
1.04	2.53	3.33	24.70	15.50
1.26	3.18	4.24	27.90	17.89
1.52	4.08	5.45	31.28	20.55
1.84	5.30	7.07	35.21	23.72
2.23	6.87	9.14	39.58	27.31
2.70	8.72	11.64	44.03	31.03
3.27	10.82	14.56	48.32	34.73
3.95	13.17	17.86	52.33	38.38
4.79	15.95	21.56	56.20	42.13
5.79	19.56	25.72	60.09	46.30
7.01	24.55	30.44	64.15	51.21
8.48	31.51	35.82	68.42	57.13
10.27	40.77	41.90	72.80	64.12
12.43	52.06	48.58	77.12	71.94
15.05	64.26	55.60	81.18	79.88
18.21	75.47	62.61	84.79	86.92
22.04	84.15	69.27	87.85	92.28
26.68	90.02	75.46	90.31	95.76
32.29	93.71	81.15	92.21	97.63
39.08	95.85	86.18	93.65	98.41
47.30	97.04	90.44	94.87	98.82
57.25	97.74	93.88	96.13	99.20
69.30	98.17	96.53	97.58	99.63
83.87	98.49	98.45	99.09	99.95
101.52	98.80	99.62	100.00	100.00
122.87	99.25	100.00	100.00	100.00
148.72	100.00	100.00	100.00	100.00

Ek 7.2. 2 dakika mekanik aktifleştirmeye tabi tutulmuş Küre kalkopirit konsantresinin partikül boyut dağılımı.



Ek 7.3. 2 dakika mekanik aktifleştirmeye tabi tutulmuş Ergani kalkopirit konsantresinin partikül boyut dağılımı.



Ek 7.4. Mekanik aktiveştirilmiş kalkopirit konsantrelerinden metallerin ekstraksiyonuna mekanik öğütmenin etkisi (APS kons.:308 g/l, liç süresi: 180 dk, sıvı/katı oranı: 11, liç sıcaklığı: 105°C, reaktör doluluk kesri: 0.78, karıştırma hızı: 500 rpm)

Aktf.süresi, dk	Küre		Ergani	
	Cu	Fe	Cu	Fe
0	63.50	24.04	55.23	34.26
1	74.89	27.98	60.69	38.42
2	86.75	34.12	69.94	44.49
3	87.22	36.03	69.70	44.05
4	87.46	39.61	70.15	45.22
5	88.29	37.92	70.75	45.12
6	89.02	41.75	71.23	46.97
7	89.65	38.51	71.45	45.44

Ek 7.5. Partikül Boyut Dağılımı Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

(Ayvaz, 1987; Rawle, 2004; Brittain, 2001)

Partikül boyut dağılımı analizi çeşitli tekniklerle yapılabileceği gibi, yapılan ölçümün türüne bağlı olarak elde edilen sonuçların değişik şekillerde ifade edilmesi mümkündür. Örneğin bir sayma işlemi ile partikül boyut dağılımı belirleniyorsa, dağılımın ayrıca miktar veya yüzey cinsinden ifade edilmesi mümkündür. Bunu için de sayı-yüzey-hacim veya kütle ilişkilerinden faydalanılır. Elde edilen sonuçların değişik dağılımlar cinsinden ifadesi en önemli konudur. Zira dağılımların birbirinden büyük farklılıklar göstermesi söz konusudur. Bu konunun daha iyi anlaşılabilmesi için tablodaki örneğin incelenmesinde fayda vardır. Tablodan görüldüğü üzere sayısal olarak 10-100 cm arasındaki partiküllerin miktar kesri çok küçüktür. Diğer taraftan kütleli olarak yığının tamamına yakınının bu fraksiyondan oluştuğu söylenebilir. İşte bu nedendendir ki, partikül boyut dağılımı analizi için özellikler sonuçların bir ortalama partikül büyüklüğü ile ifadesini kolaylaştırmak amacıyla, çeşitli ortalama partikül büyüklükleri tanımlarının yanı sıra moment kavramı geliştirilmiştir. Bu tanımlamaların en önemlileri Median değer ve modal değerdir.

Median Değer: Partikül büyüklüğüne karşı miktar kesrinin grafiğe alınması sonucu elde edilen dağılım yoğunluğu eğrisinin altında kalan alanı iki eşit parçaya bölen partikül büyüklüğüdür.

Genellikle $d_{0.5}$ veya $d(0.5)$ ile temsil edilir. Bazı kaynaklarda $d_{50,r}$ ile de temsil edilmekte olup, buradaki r miktar türünü göstermektedir ($r=0$ sayı, $r=2$ yüzey ve $r=3$ kütle veya hacim).

Modal Değer: Partikül büyüklüğüne karşı miktar kesrinin grafiğe alınması sonucu elde edilen dağılım yoğunluğu eğrisinin maksimumuna karşılık gelen değerdir.

Bu iki önemli ortalama boyut büyüklüğünün dışında yaygın olarak kullanılan moment tanımlaması ise genellikle $D[k,r]$ veya $M_{k,r}$ ile temsil edilir. Buradaki k momentin derecesini, r ise miktar türünü temsil etmektedir.

Tablo 7.5. Sayı Dağılımıyla Kütle Dağılımının Karşılaştırılması

Boyut, cm	Sayı	Sayıca %	Kütlece %
10-100	7000	0.2	99.96
1-10	17500	0.5	0.03
0.1-1.0	3500000	99.3	0.01
Toplam	3524500	100.0	100.0

Moment tanımlaması basitçe aşağıdaki şekilde yapılabilir.

$$D[k, r] = \frac{\sum_{i=1}^n d^k}{\sum_{i=1}^n d^r} \quad (E7.1)$$

Burada n , tespit edilen partikül boyutu sayısını göstermektedir. En yaygın olarak kullanılan momentler $D[1,0]$, $D[3,2]$ ve $D[4,3]$ momentleridir. Bunlar anlam olarak sırasıyla sayı ortalama, yüzeye dayalı ortalama ve kütle veya hacme dayalı ortalama partikül boyutunu temsil etmektedirler. Bu momentler aşağıdaki gibi hesaplanırlar.

$$D[1,0] = \frac{\sum_{i=1}^n d}{n} \quad D[3,2] = \frac{\sum_{i=1}^n d^3}{\sum_{i=1}^n d^2} \quad D[4,3] = \frac{\sum_{i=1}^n d^4}{\sum_{i=1}^n d^3} \quad (E7.2)$$

Bunların pratik faydasını bir örnekle izah etmek mümkün olacaktır. Örneğin bir ölçümde 1 ve 10 birim çaplarına sahip iki küre sayılmış olsun. Bu kürelerden altın üretildiğini hayal

edelim, Eğer basit sayı ortalama apı ($D[1,0]$) hesaplırsak 5.5 birim buluruz. Ancak burada altın üretimi yaptığımızı ve materyalin ağırlığıyla yakından ilgilendiğimizi unutmayalım. Kürelerin ağırlığının hacimleriyle doğru orantılı olduğunu düşünürsek, büyük kürenin toplam yığıının 1000/1001 kısmını oluşturduğu açıktır. Diğer bir deyişle kk küreyi atsak yığıının ağırlık kaybı % 0.1 olur. Dolayısıyla bu durumda $D[4,3]$ bizim için daha faydalı bilgi veren bir ortalama büyüklük tanımıdır. Bu sistem için,

$$D[4,3] = \frac{1^4 + 10^4}{1^3 + 10^3} = 9.991 \quad (E7.3)$$

olacaktır. Benzer şekilde partikül yüzeylerinin önemli olduğu heterojen faz tepkimeler veya katalitik olaylar söz konusu olduğunda $D[3,2]$, yüzeye dayalı ortalama partikül boyutu değeri sistem için daha anlamlı bilgi sağlayacaktır.

Ek 7'nin Kaynakları

Ayvaz, Z., 1987. Mekanik İşlemler, 1. Baskı, E. . Mühendislik Fakültesi oğaltma Yayın No: 73, Bornova-İzmir.

Brittain, H.G., 2001. Particle Size Distribution, Part-I, Representations of Particle Shape, Size and Distribution, Pharmaceutical Technology (online pdf file at www.malvern.co.uk).

Rawle, A., 2004. Basic Principles of Particle Size Analysis, (online pdf file at www.malvern.co.uk).

Ek 8. Amonyum persülfat-Amonyak liçi deneylerine ait veriler.

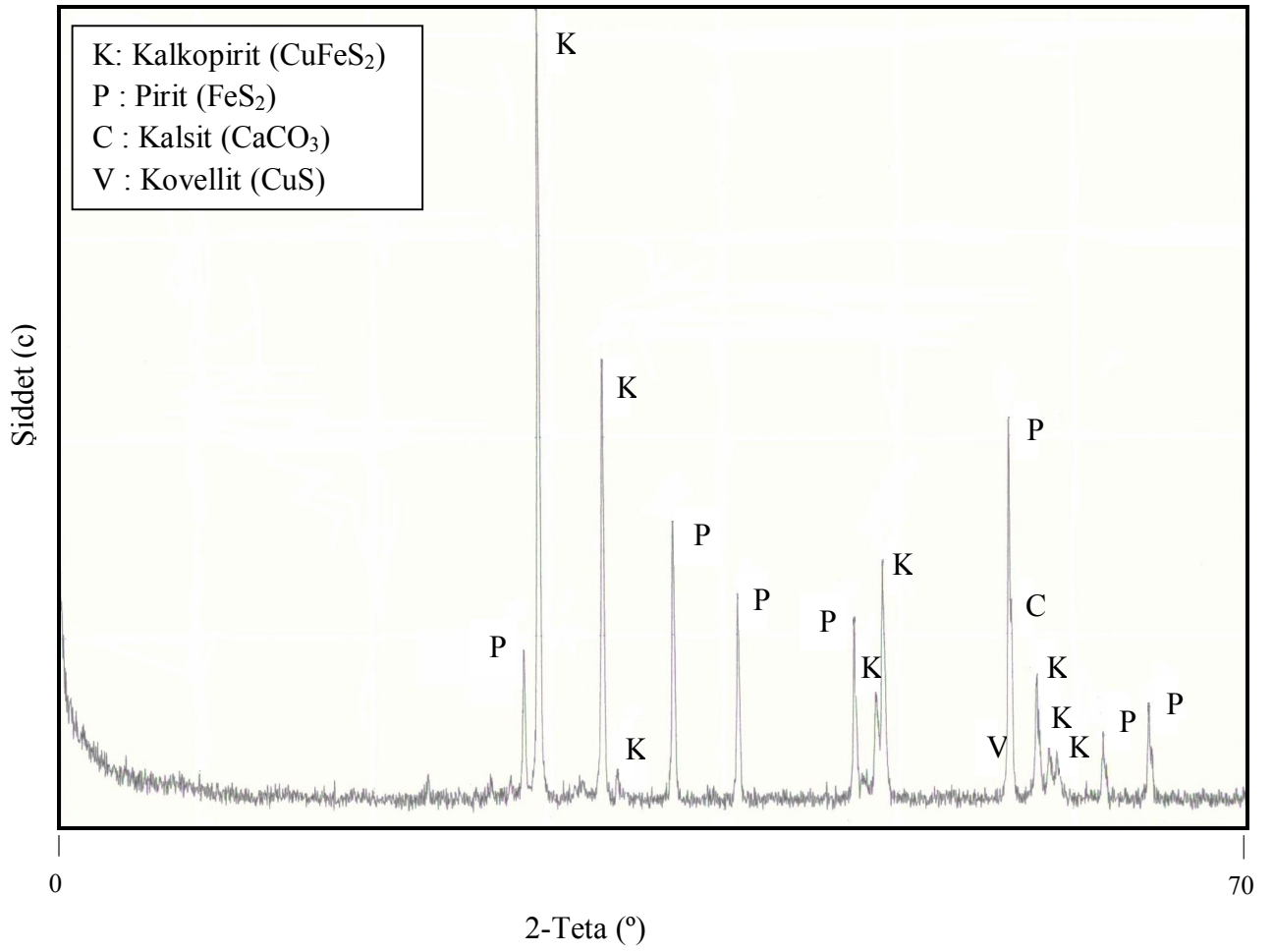
Ek 8.1. Küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonuna amonyak miktarı ve liç sıcaklığının birlikte etkisi (APS kons: 308 g/l, liç süresi: 60 dk, karıştırma hızı: 500 dev/dk, sıvı/katı oranı: 10)

		30°C			40°C			50°C		
NH ₃	Cu	Fe	pHs	Cu	Fe	pHs	Cu	Fe	pHs	
2.50	34,95	0,00	6,60	40,42	0,57	4,89	26,86	12,97	1,80	
7.00	47,62	0,00	9,37	55,04	0,00	7,71	34,35	6,83	7,38	
10.00	53,96	0,00	8,14	58,60	0,00	8,09	38,09	0,53	8,25	
12.50	66,60	0,00	10,25	67,30	0,00	9,47	41,84	0,00	10,20	
18.16	72,96	0,00	10,51	80,80	0,00	10,24	49,33	0,00	10,35	
22.50	84,00	0,00	10,81	93,60	0,00	10,76	56,82	0,00	10,23	

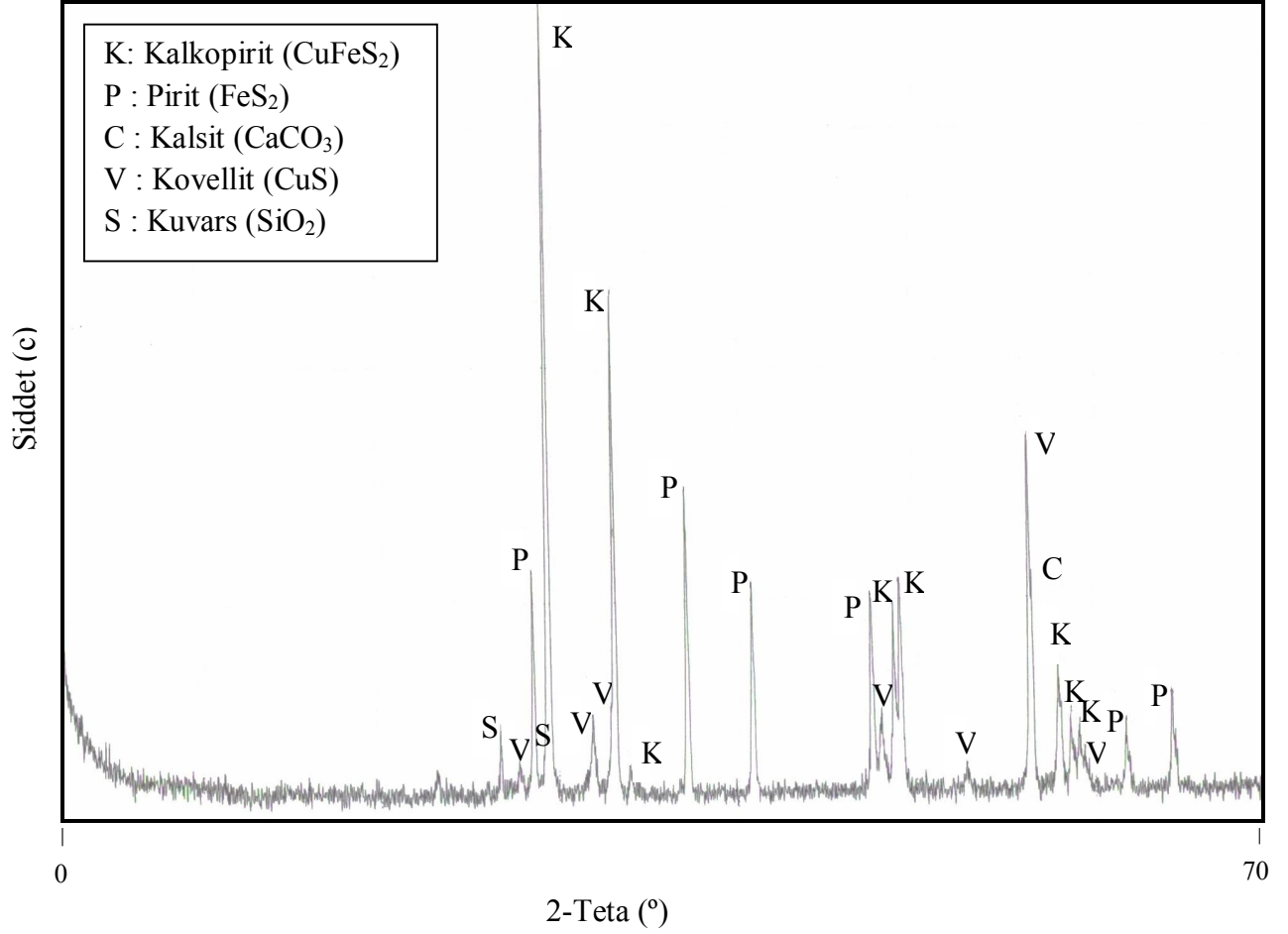
		75°C			100°C			125°C		
NH ₃	Cu	Fe	pHs	Cu	Fe	pHs	Cu	Fe	pHs	
2.50	26,02	19,01	1,57	20,14	11,78	1,31	18,11	12,30	0,52	
7.00	21,47	1,56	4,06	16,57	0,51	5,99	13,44	7,92	2,32	
10.00	19,20	0,00	9,88	15,59	0,00	9,79	11,11	0,49	9,36	
12.50	15,76	0,00	9,76	12,30	0,00	10,25	7,47	0,00	9,70	
18.16	13,60	0,00	10,30	8,12	0,00	10,48	4,11	0,00	10,01	
22.50	11,44	0,00	10,34	5,87	0,00	10,33	0,00	0,00	10,00	

Ek 9. Farklı liç sıcaklıklarında Ergani ve Küre kalkopirit konsantresi liç bakiyelerinin XRD sonuçları.

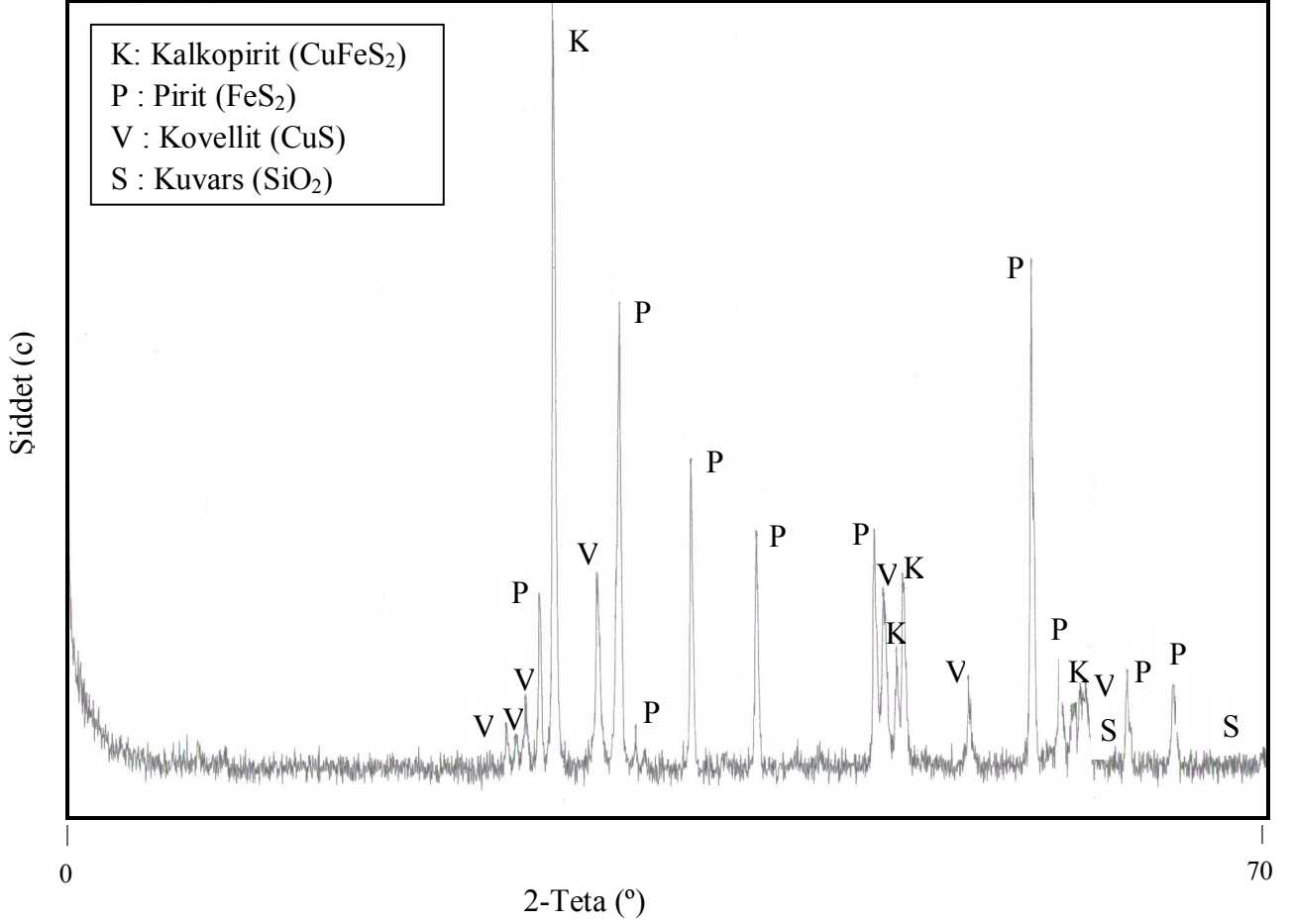
Ek 9.1. Yüksek basınç reaktöründe Küre kalkopirit konsantresi ile yapılan liç sonunda elde edilen liç bakiyesinin XRD difraktogram sonuçları.(Liç sıcaklığı: 150°C, liç süresi: 90 dk, APS kons.:300 g/l, s/k oranı:10, reaktör doluluk kesri: 0.50)



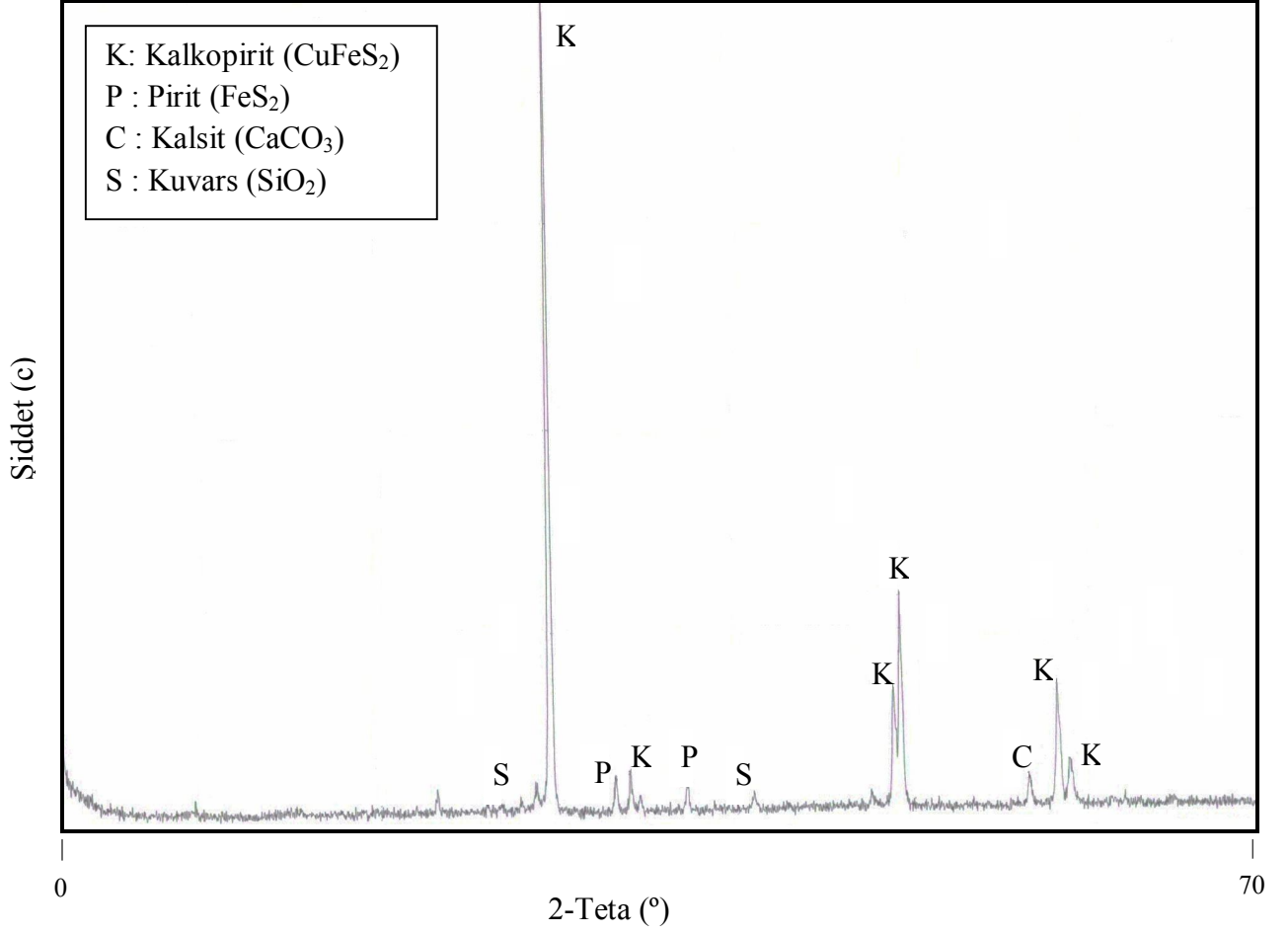
Ek 9.2. Yüksek basınç reaktöründe Küre kalkopirit konsantrisi ile yapılan liç sonunda elde edilen liç bakiyesinin XRD difraktogram sonuçları.(Liç sıcaklığı: 175°C, liç süresi: 90 dk, APS kons.:300 g/l, s/k oranı:10, reaktör doluluk kesri: 0.50)



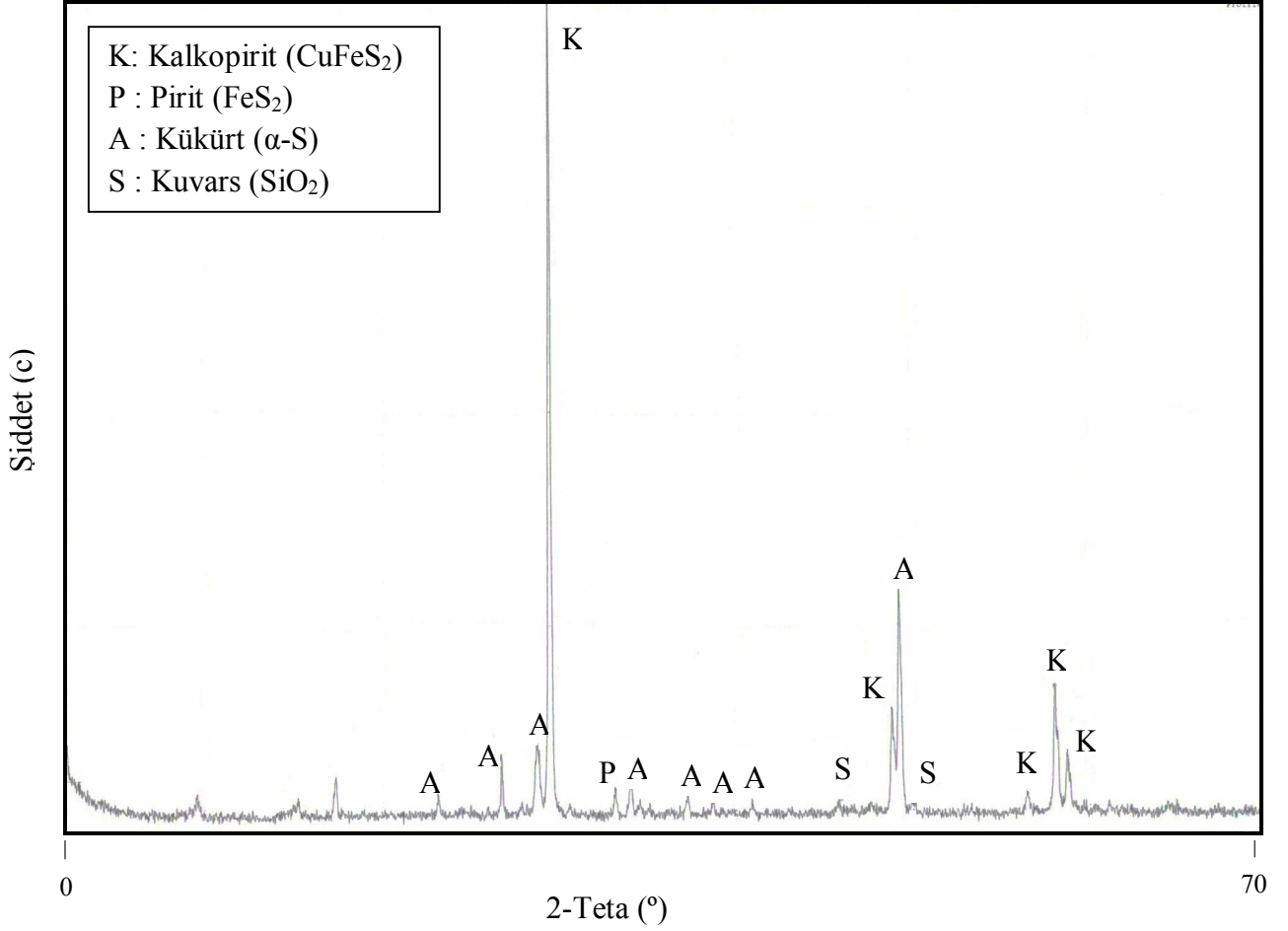
Ek 9.3. Yüksek basınç reaktöründe Küre kalkopirit konsantresi ile yapılan liç sonunda elde edilen liç bakiyesinin XRD difraktogram sonuçları.(Liç sıcaklığı: 200°C, liç süresi: 90 dk, APS kons.:300 g/l, s/k oranı:10, reaktör doluluk kesri: 0.50)



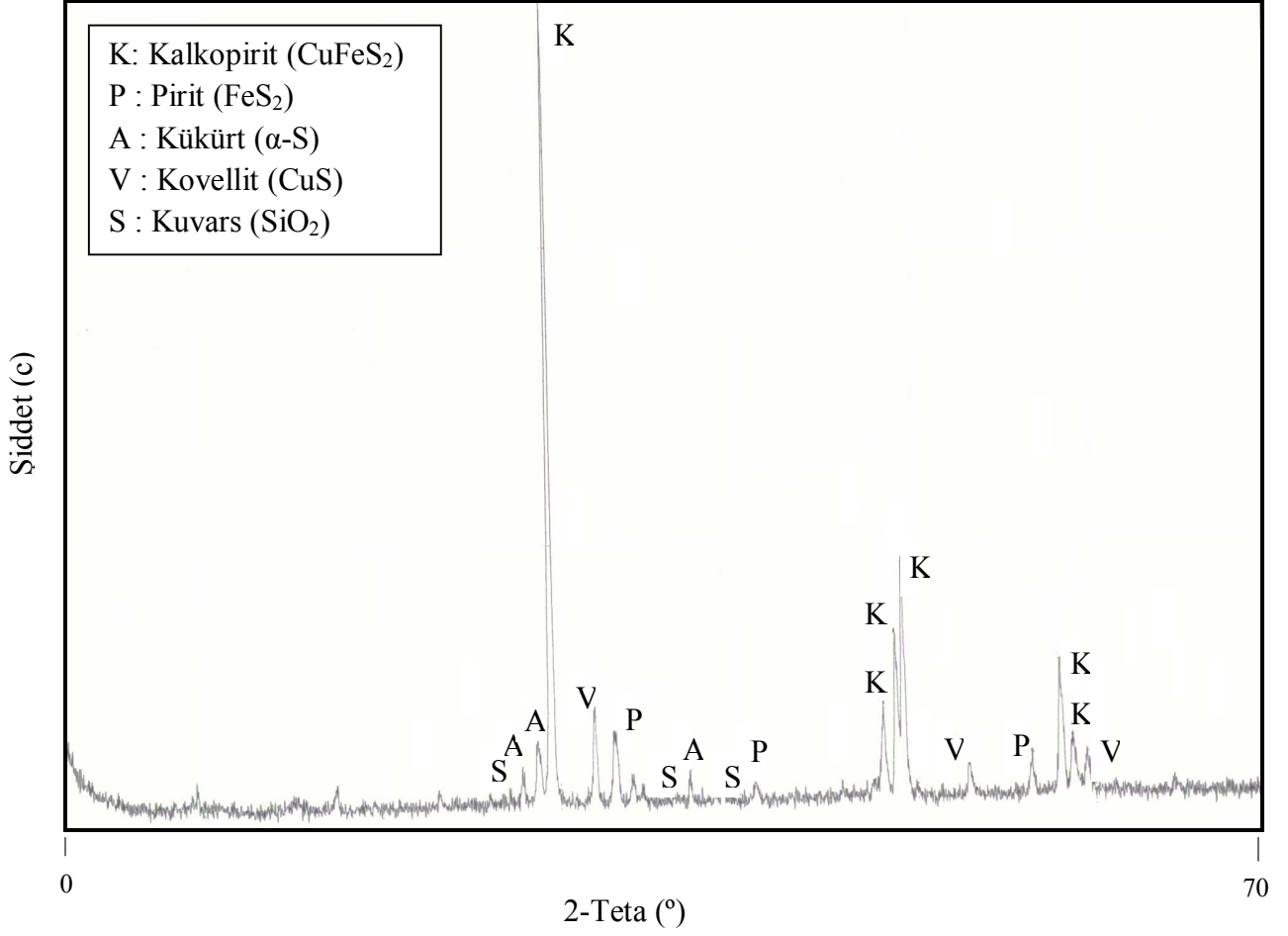
Ek 9.4. Yüksek basınç reaktöründe Ergani kalkopirit konsantresi ile yapılan liç sonunda elde edilen liç bakiyesinin XRD difraktogram sonuçları.(Liç sıcaklığı: 150°C, liç süresi: 90 dk, APS kons.:300 g/l, s/k oranı:10, reaktör doluluk kesri: 0.50)



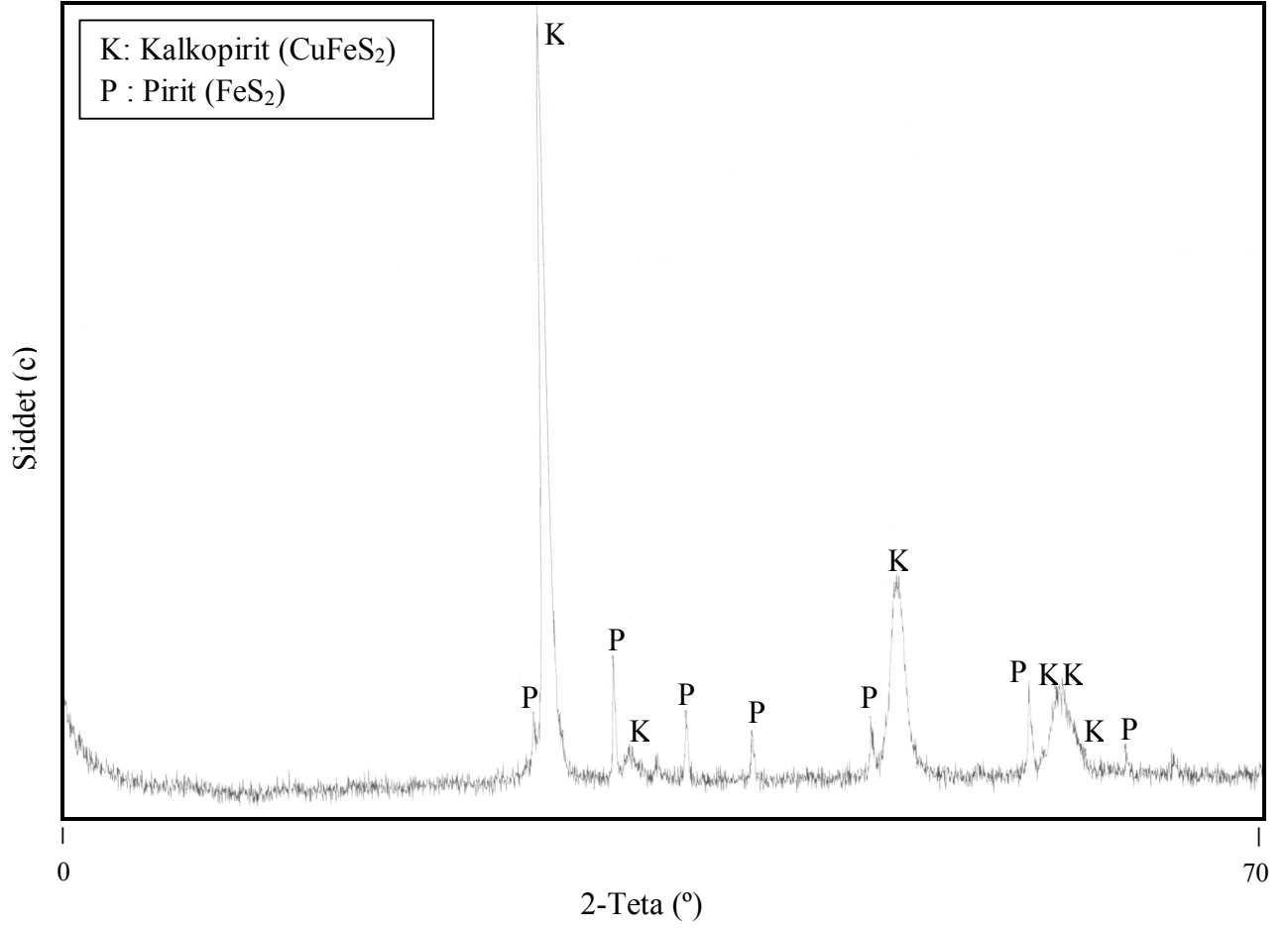
Ek 9.5. Yüksek basınç reaktöründe Ergani kalkopirit konsantresi ile yapılan liç sonunda elde edilen liç bakiyesinin XRD difraktogram sonuçları.(Liç sıcaklığı: 175°C, liç süresi: 90 dk, APS kons.:300 g/l, s/k oranı:10, reaktör doluluk kesri: 0.50)



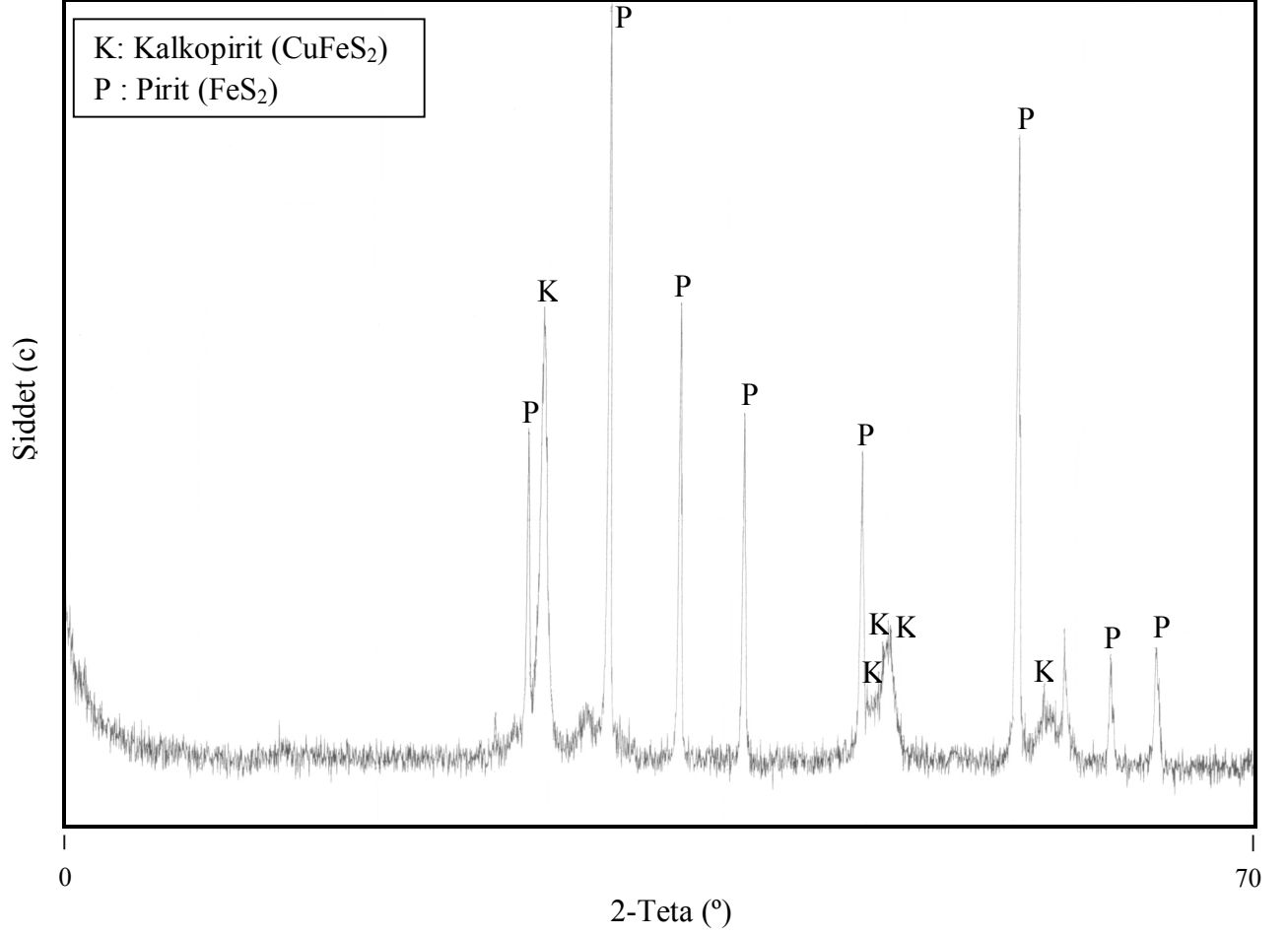
Ek 9.6. Yüksek basınç reaktöründe Ergani kalkopirit konsantresi ile yapılan liç sonunda elde edilen liç bakiyesinin XRD difraktogram sonuçları.(Liç sıcaklığı: 200°C, liç süresi: 90 dk, APS kons.:300 g/l, s/k oranı:10, reaktör doluluk kesri: 0.50)



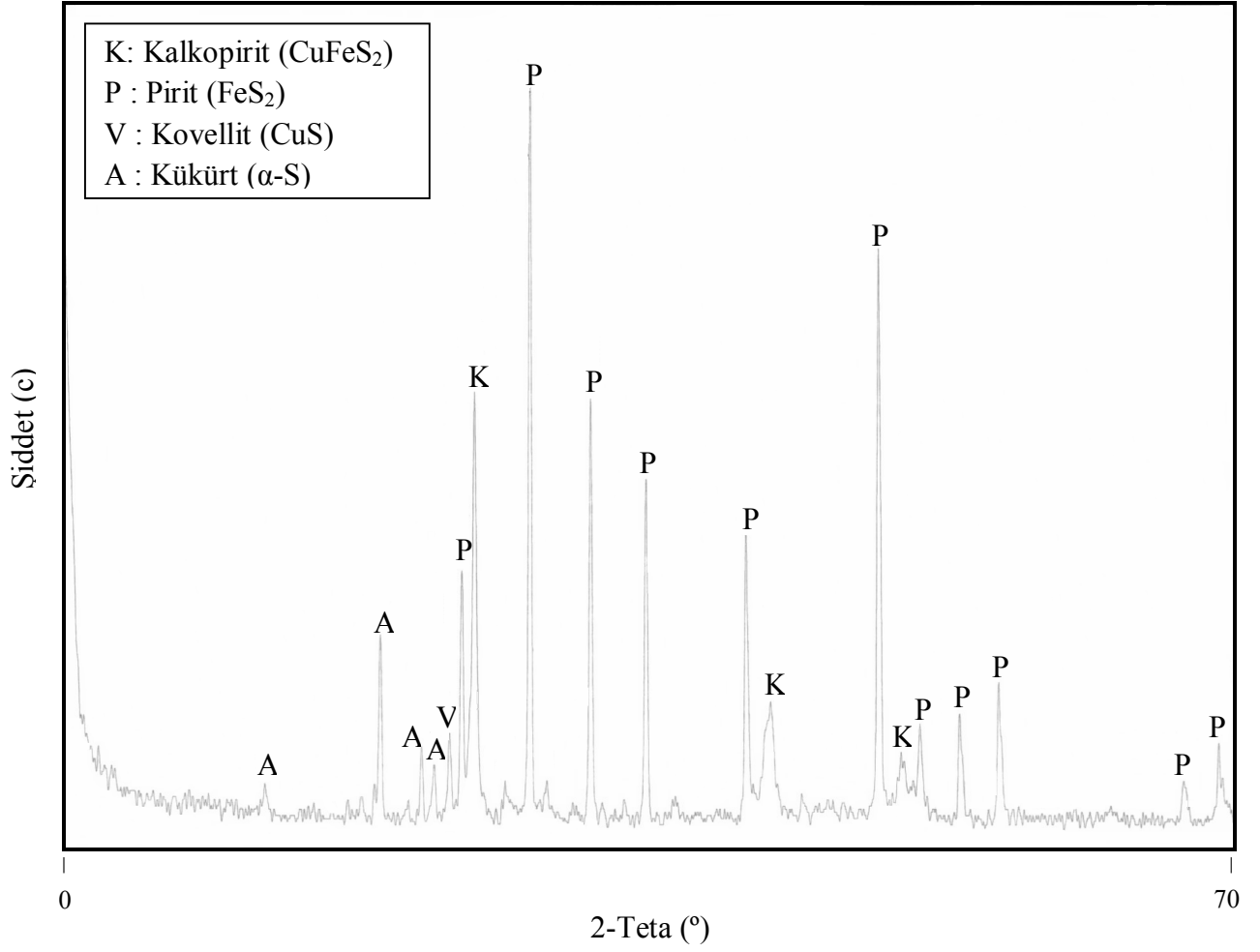
Ek 9.7. 2 dakika mekanik olarak aktiveştirilmiş Küre kalkopirit konsantresinin X-ışını difraksiyonu.



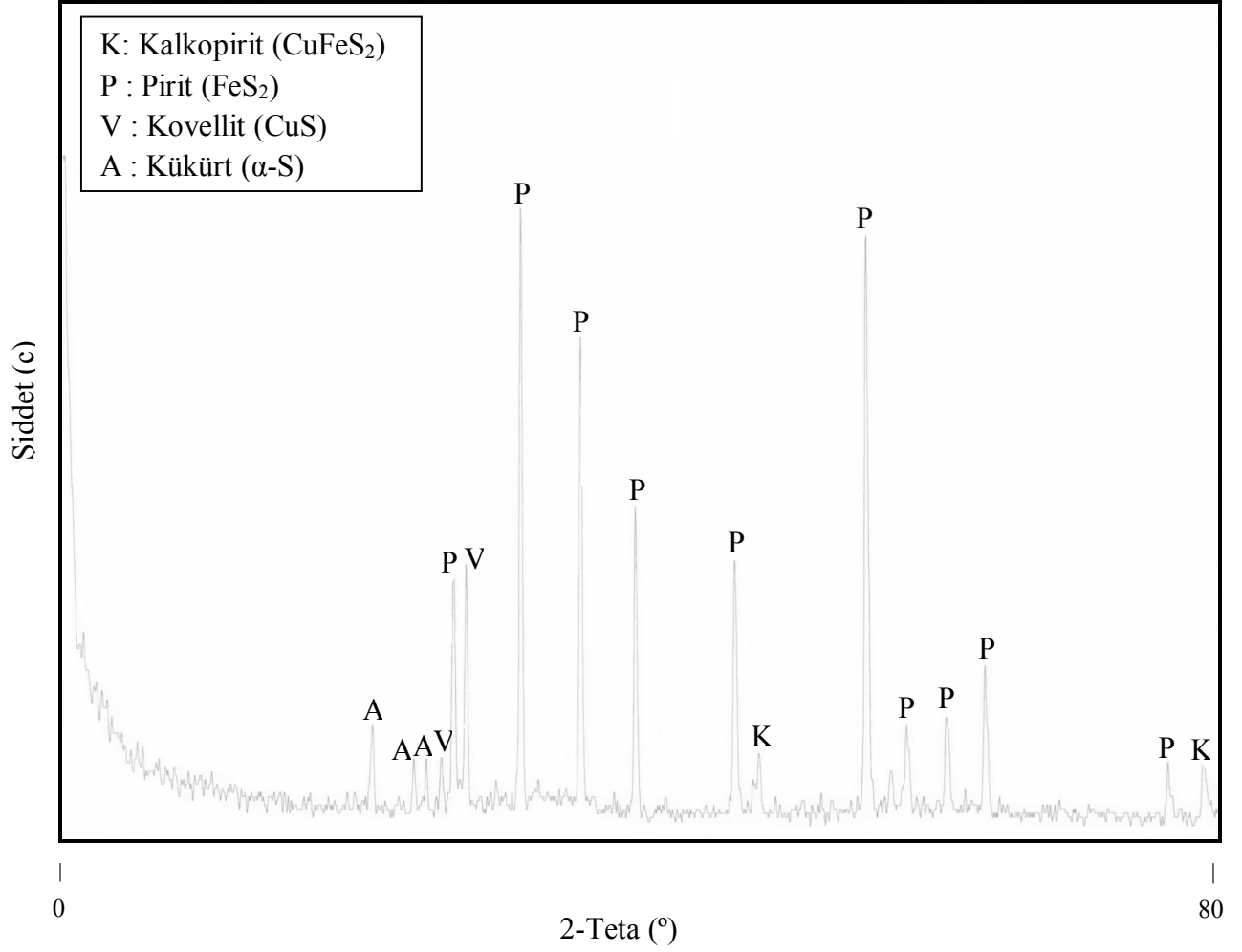
Ek 9.8. 2 dakika mekanik olarak aktifleştirilmiş Ergani kalkopirit konsantresinin X-ışını difraksiyonu.



Ek 9.9. Mekanik olarak aktifleştirilmiş Küre kalkopirit konsantresinin liç bakiyesi X-ışını difraksiyonu.

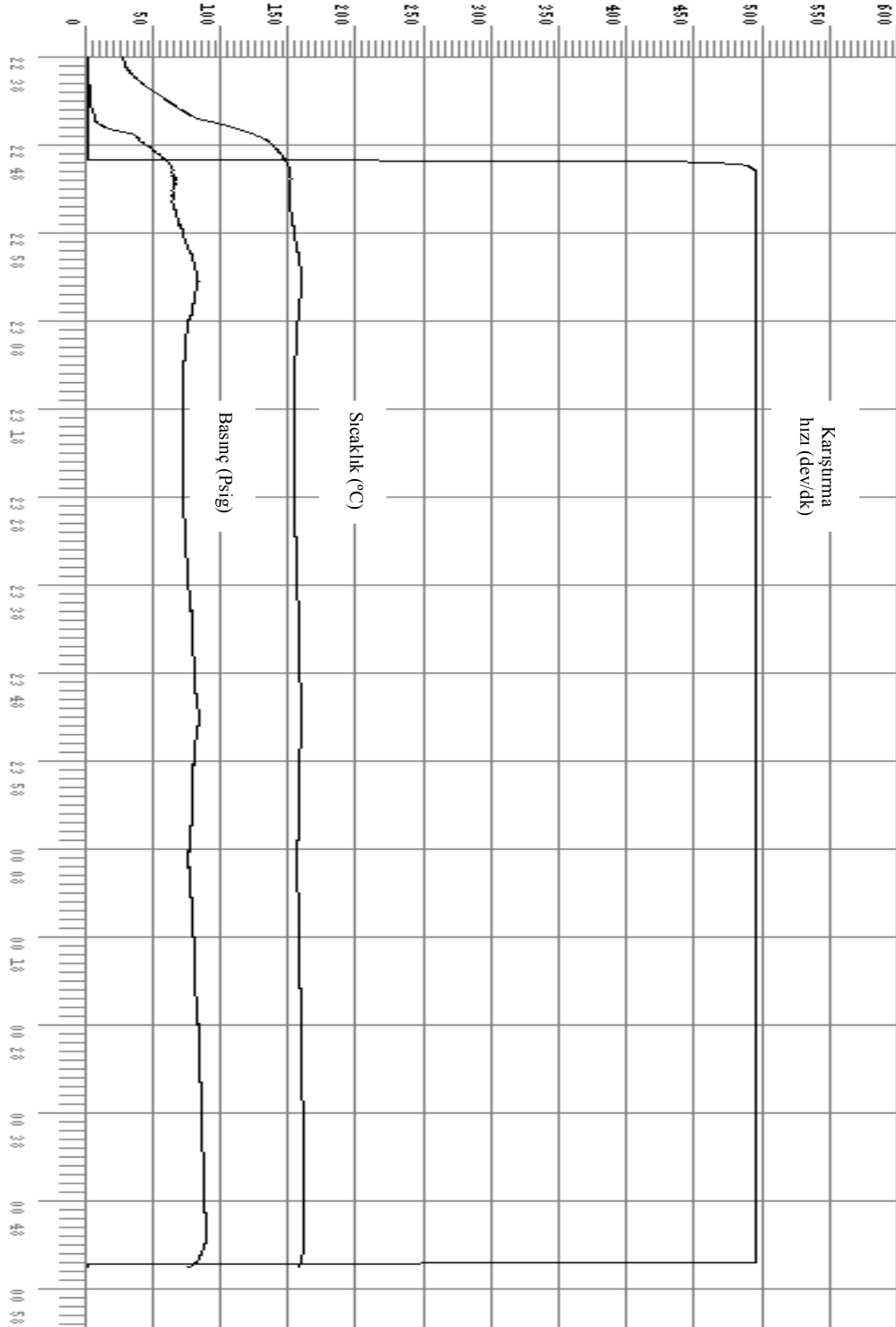


Ek 9.10. Amonyum persülfat-amonyak karışım liçinde elde edilen liç bakiyesinin X-ışını difraksiyonu.

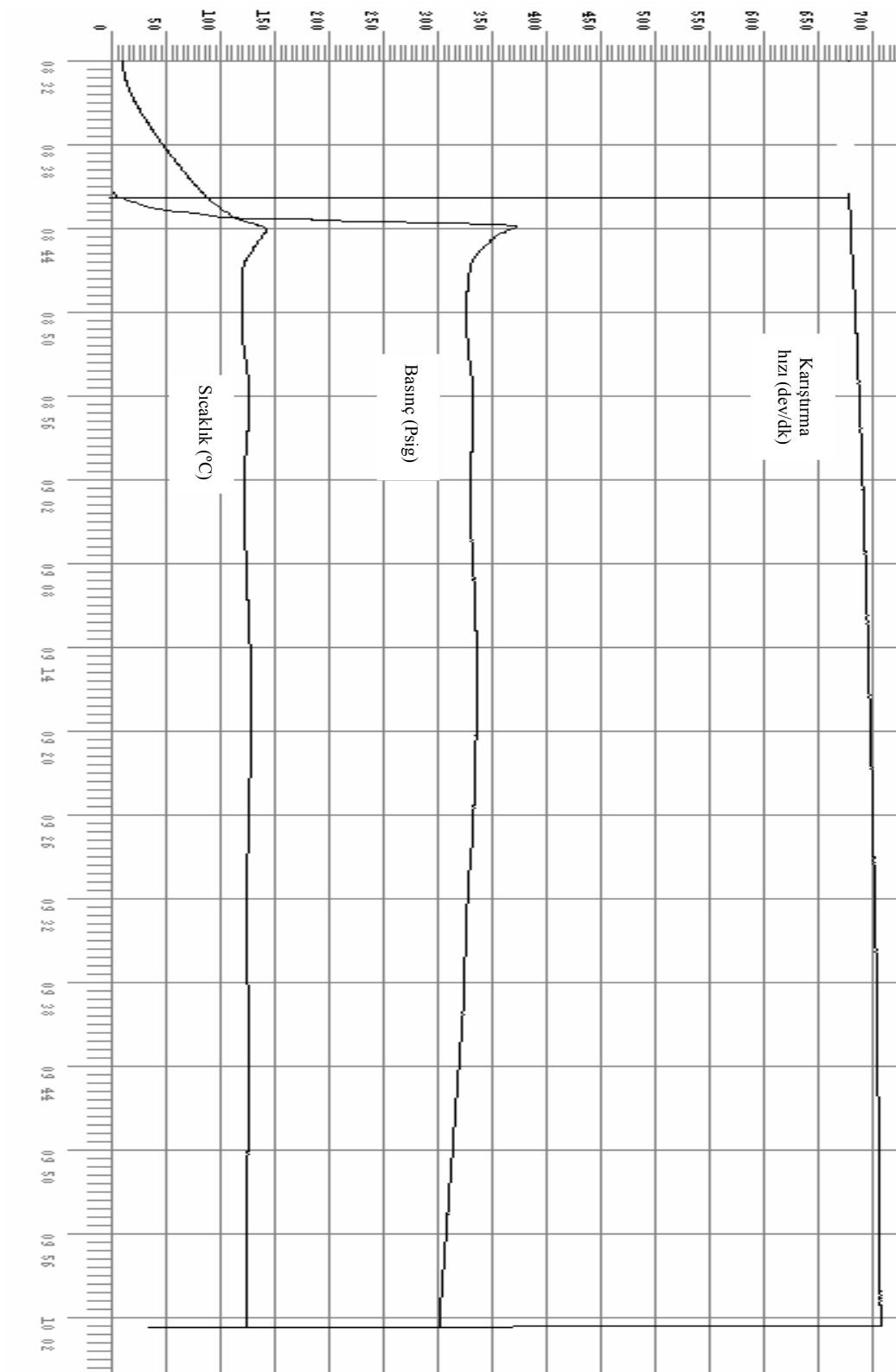


Ek 10. Çeşitli deneylerde gözlenen basınç-sıcaklık-karıştırma hızı ilişkilerini gösteren grafikler.

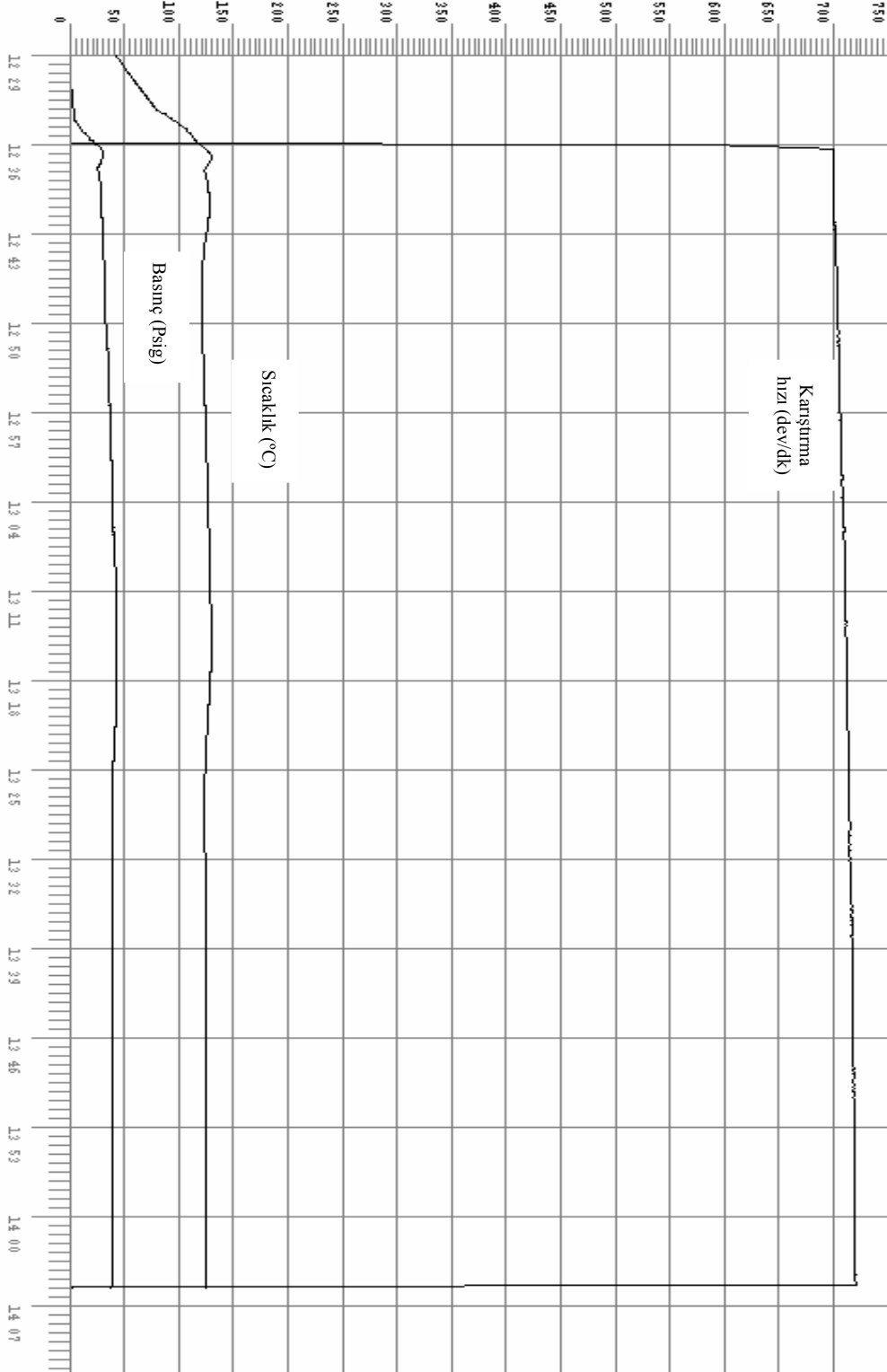
Ek 10.1. APS liçi deneyinde gözlenen basınç-sıcaklık-karıştırma hızı ilişkisi (APS konsantrasyonu: 185 g/l; liç sıcaklığı: 160°C; s/k oranı: 10; karıştırma hızı: 495 dev/dk; reaktör doluluk kesri: 0.38; süre: 125dk)



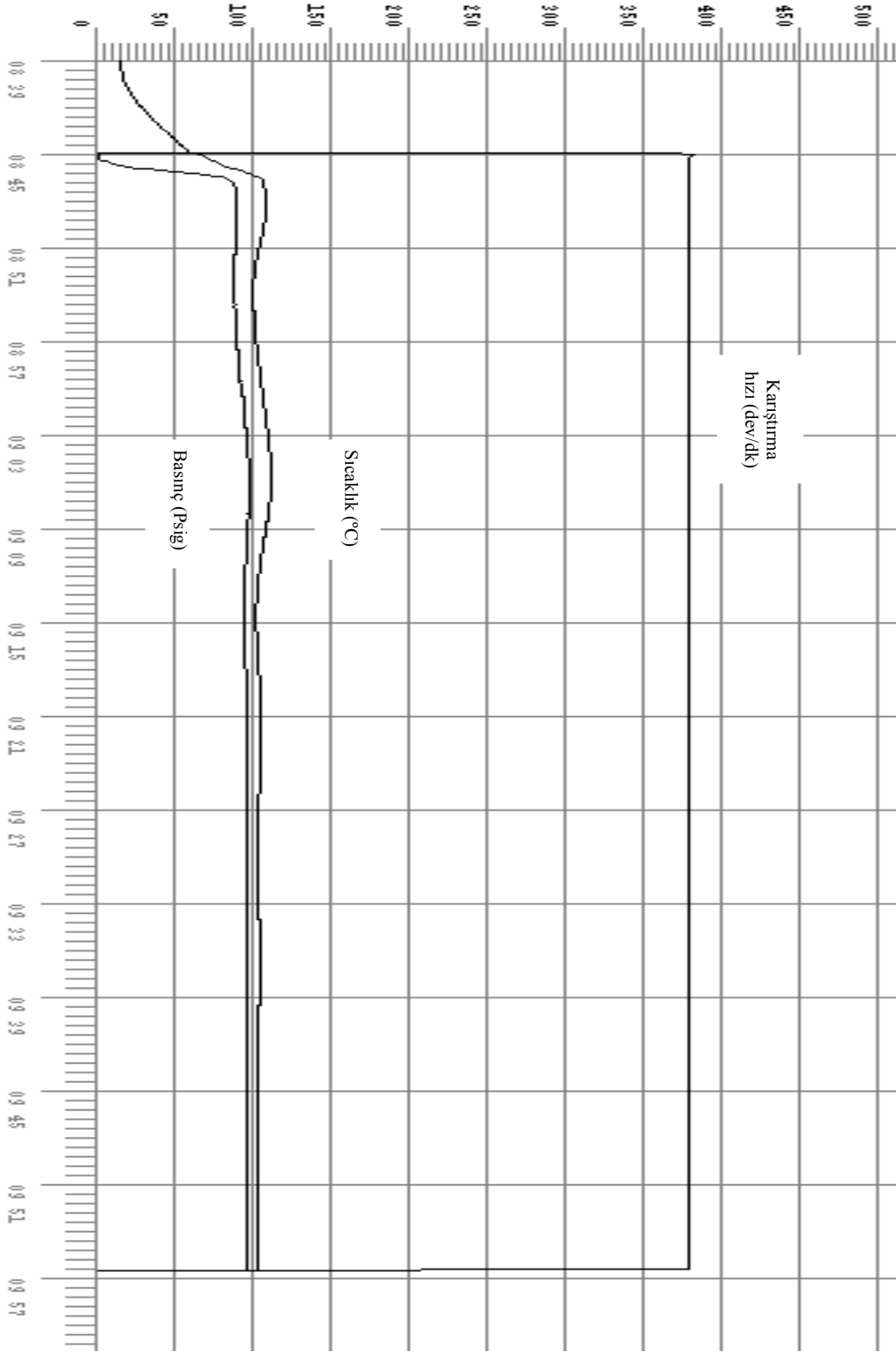
Ek 10.2. SPS liçi deneyinde gözlenen basınç-sıcaklık-karıştırma hızı ilişkisi (SPS konsantrasyonu: 500 g/l;liç sıcaklığı: 125°C; s/k oranı: 10; karıştırma hızı: 700 dev/dk; reaktör doluluk kesri: 0.50; süre: 90dk)



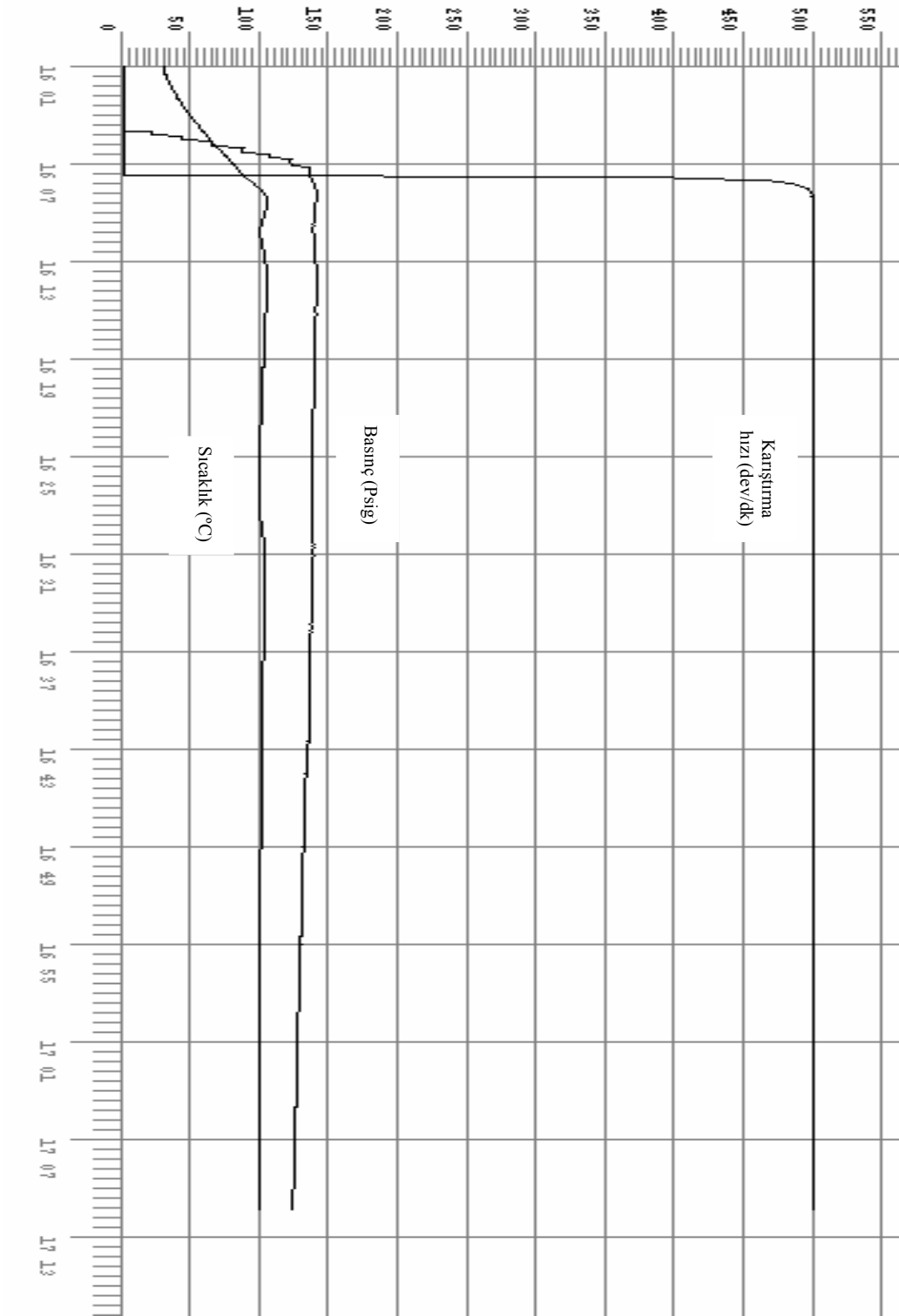
Ek 10.3. PPS liçi deneyinde gözlenen basınç-sıcaklık-karıştırma hızı ilişkisi (PPS konsantrasyonu: 100 g/l;liç sıcaklığı: 125°C; s/k oranı: 10; karıştırma hızı: 700 dev/dk; reaktör doluluk kesri: 0.50; süre: 90dk)



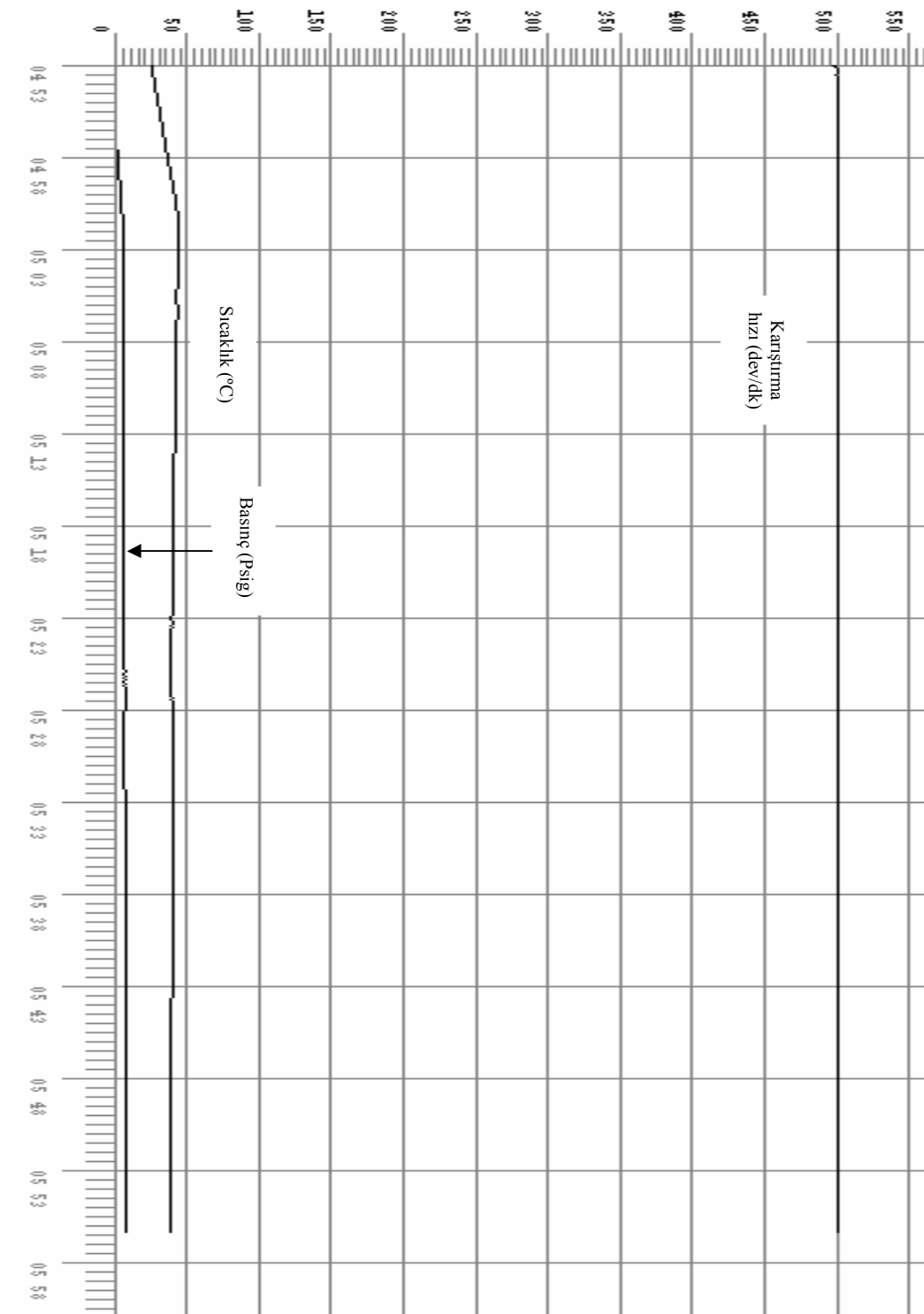
Ek 10.4. H₂O₂ liçi deneyinde gözlenen basınç-sıcaklık-karıştırma hızı ilişkisi (H₂SO₄ konsantrasyonu: 1.3 M H₂O₂ konsantrasyonu: 2 M; CuFeS₂ mikt: 0.1 g; liç sıcaklığı: 105°C; çözelti hacmi: 50 ml; karıştırma hızı: 380 dev/dk; süre: 70.5dk)



Ek 10.5. O₂ liçi deneyinde gözlenen basınç-sıcaklık-karıştırma hızı ilişkisi (O₂ kısmi basıncı: 9.4 atm; H₂SO₄ konsantrasyonu: 2 M; liç sıcaklığı: 100°C; s/k oranı: 10; karıştırma hızı: 500 dev/dk; reaktör doluluk kesri: 0.50; süre: 60dk)

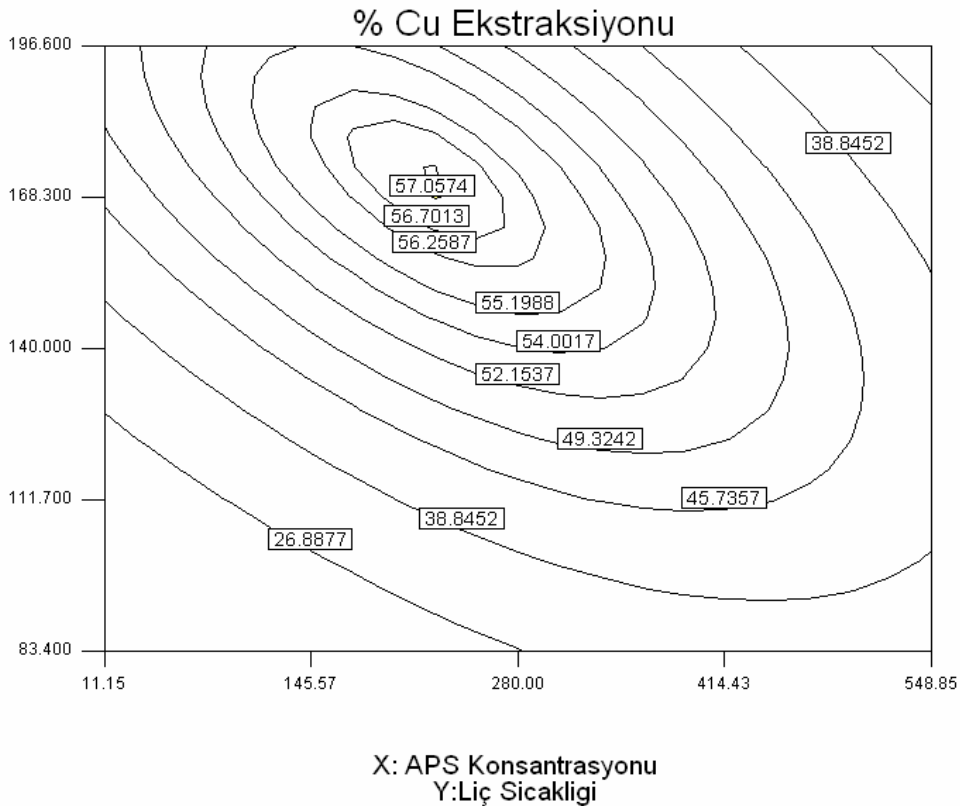
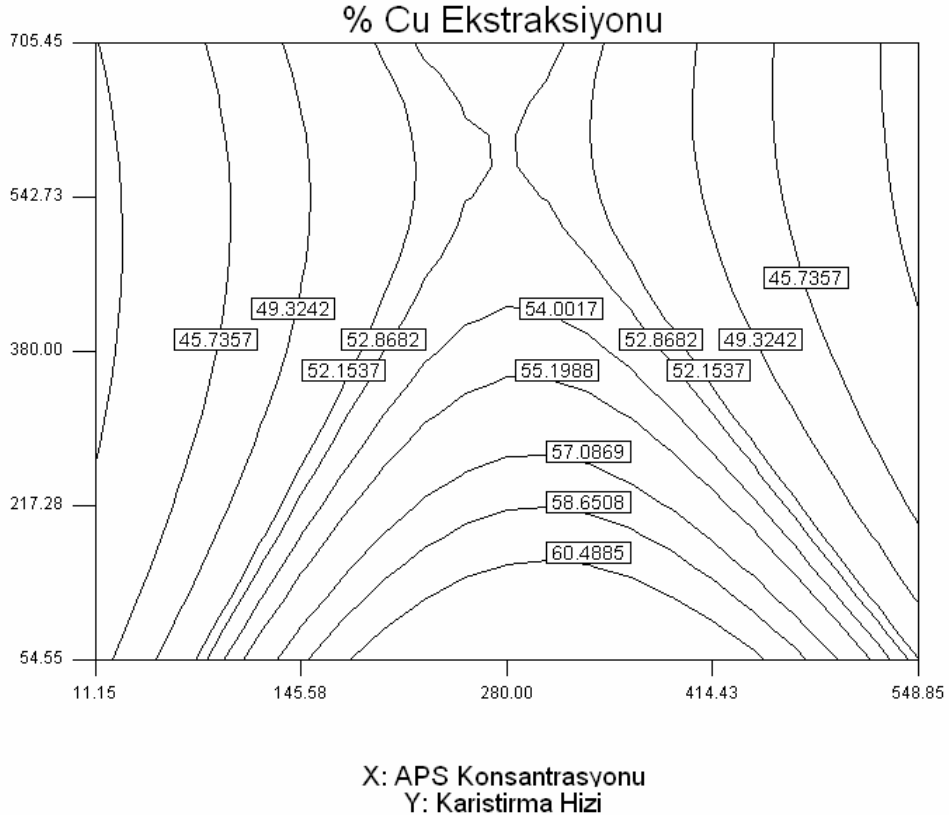


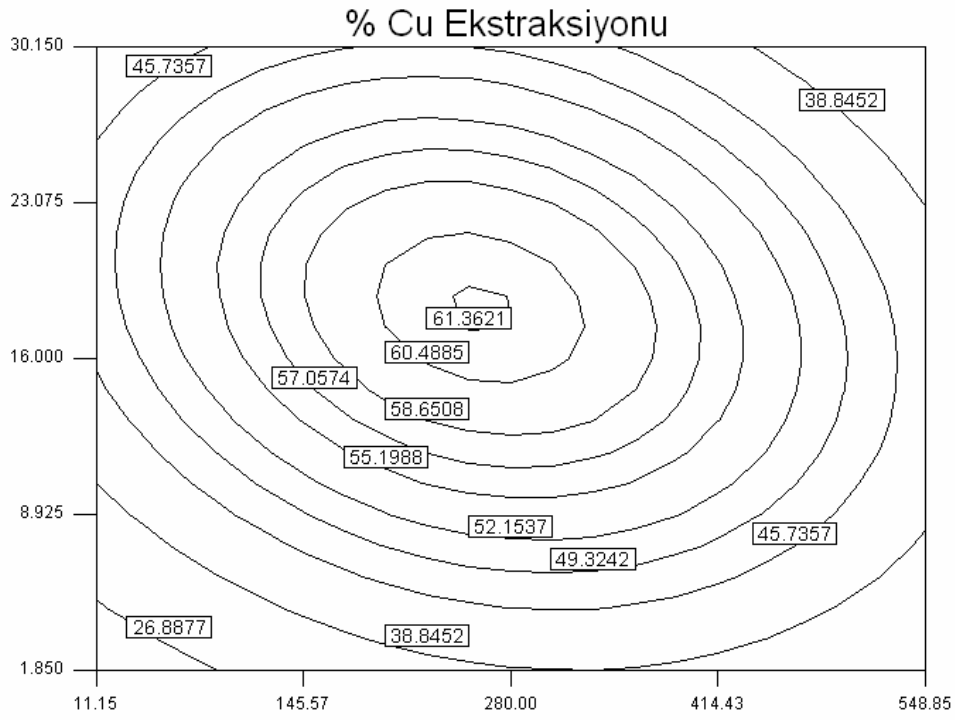
Ek 10.6. NH₃ liçi deneyinde gözlenen basınç-sıcaklık-karıştırma hızı ilişkisi (NH₃ ilavesi: % 22.5;APS konsantrasyonu: 308 g/l; liç sıcaklığı: 40°C; s/k oranı: 10; karıştırma hızı: 500 dev/dk; reaktör doluluk kesri: 0.50; süre: 60dk)



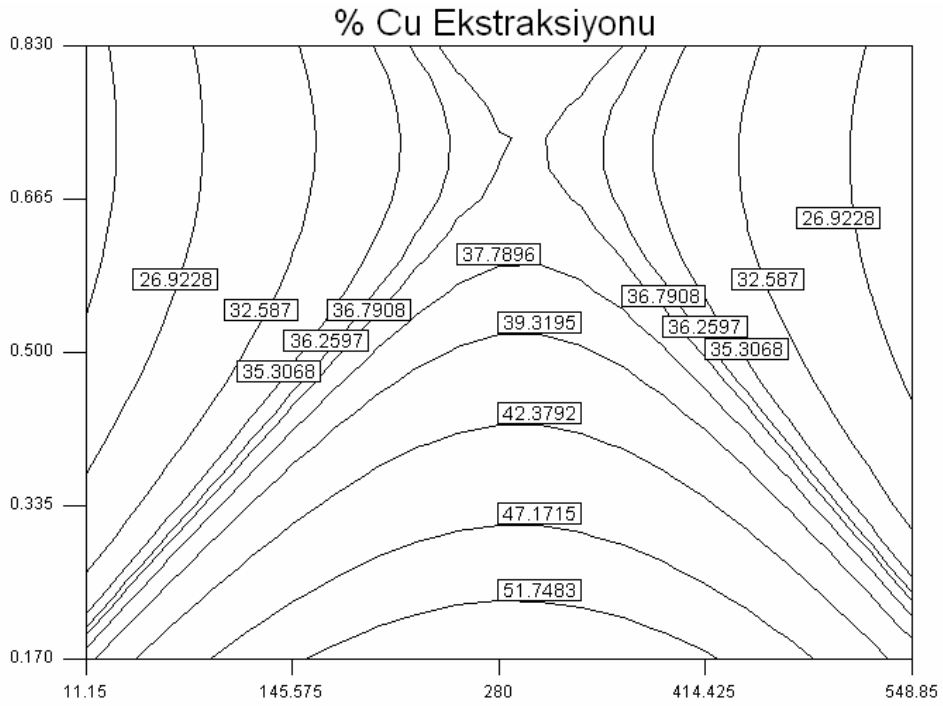
Ek 11. RSM yöntemi kullanılarak yapılan dizayn deneylerine ait eş yükselti (contour) grafikleri.

Ek 11.1. Altı faktörlü CCD modeline göre yapılan APS liçinin eş yükselti grafikleri.

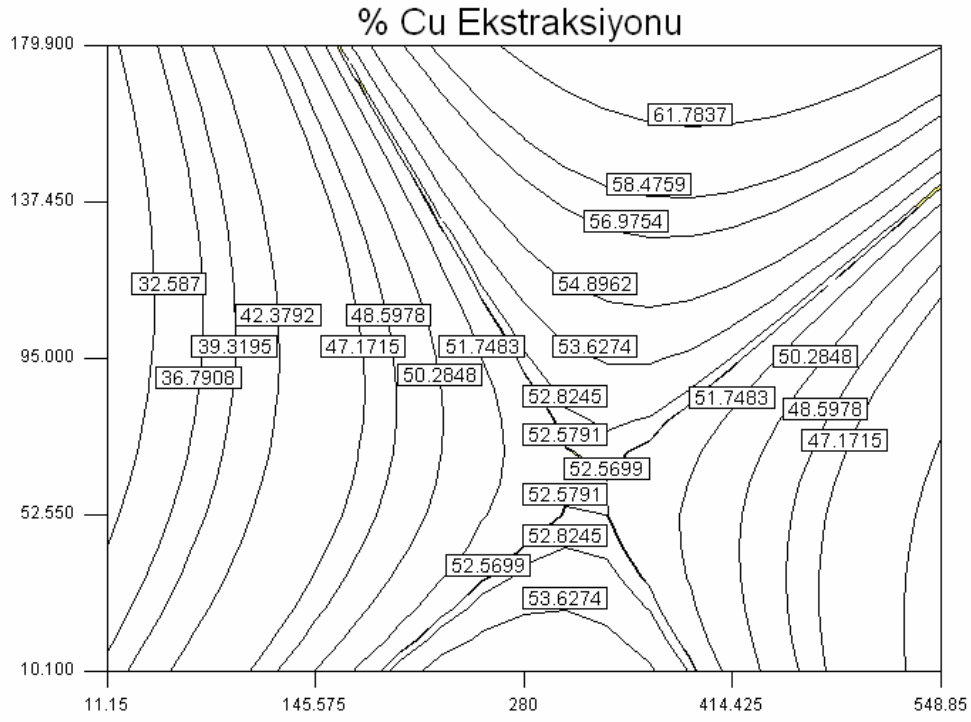




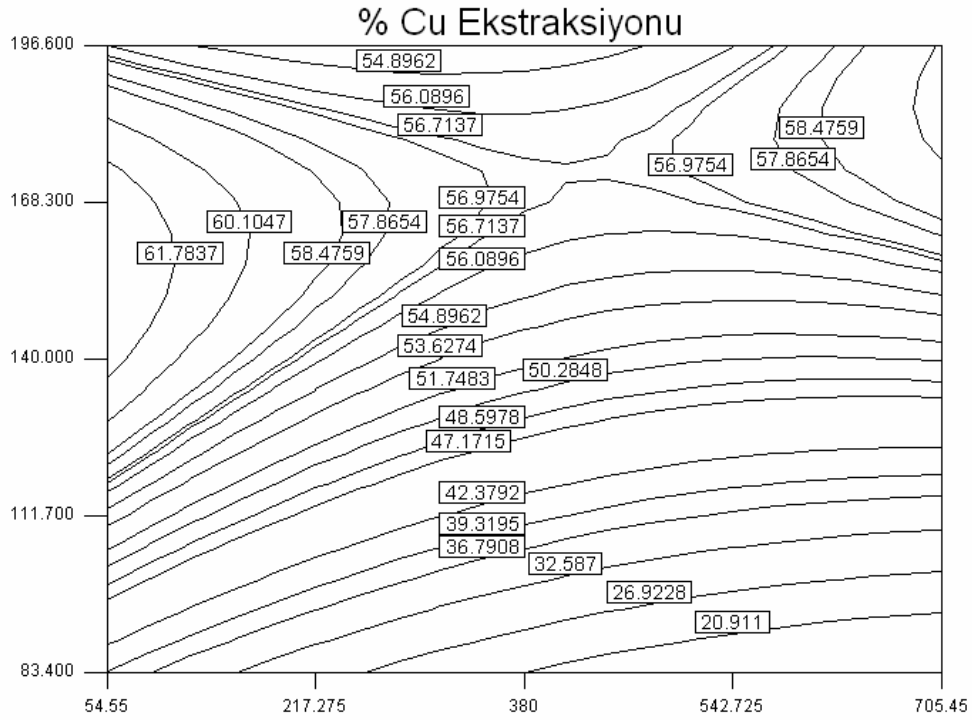
X: APS Konsantrasyonu
Y: Sivi/Kati Orani



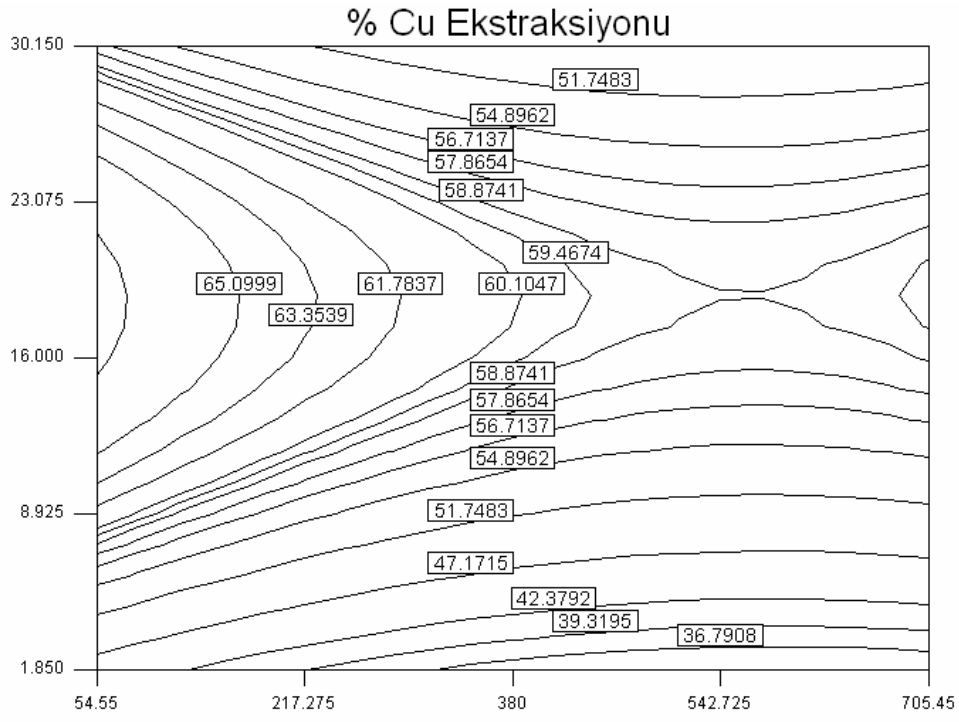
X: APS Konsantrasyonu
Y: Reaktör Doluluk Kesri



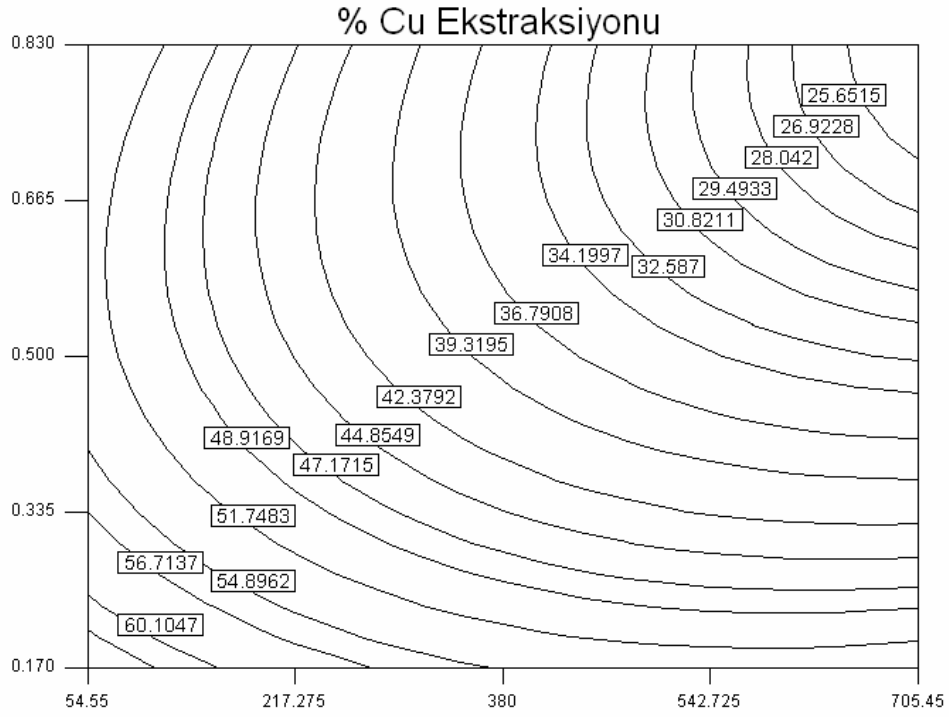
X: APS Konsantrasyonu
Y: Liç Süresi



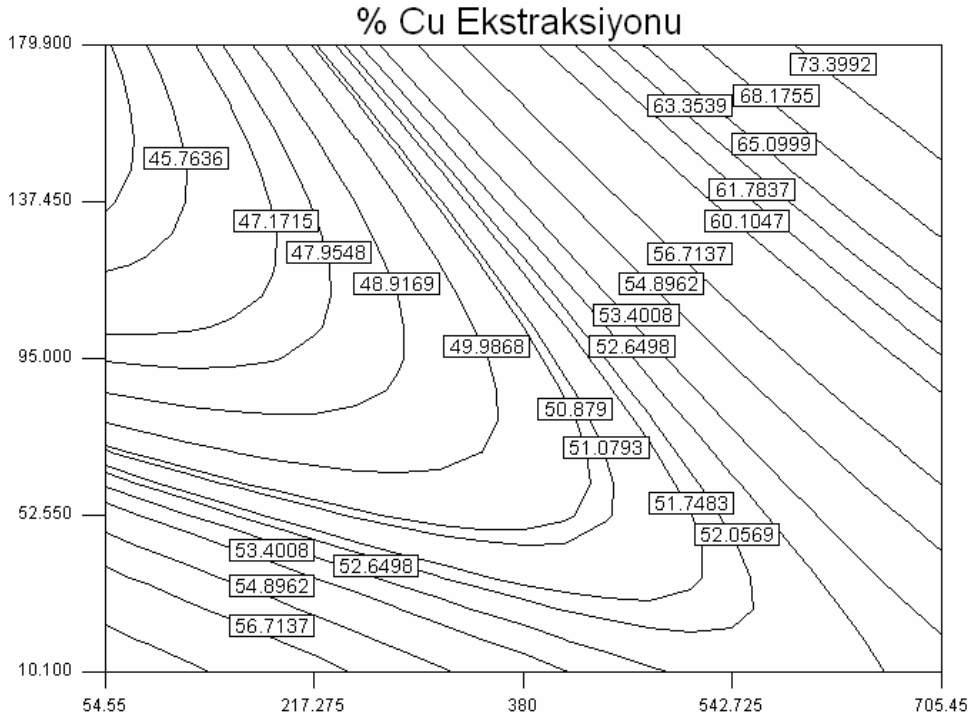
X: Karıştırma Hızı
Y: Liç Sıcaklığı



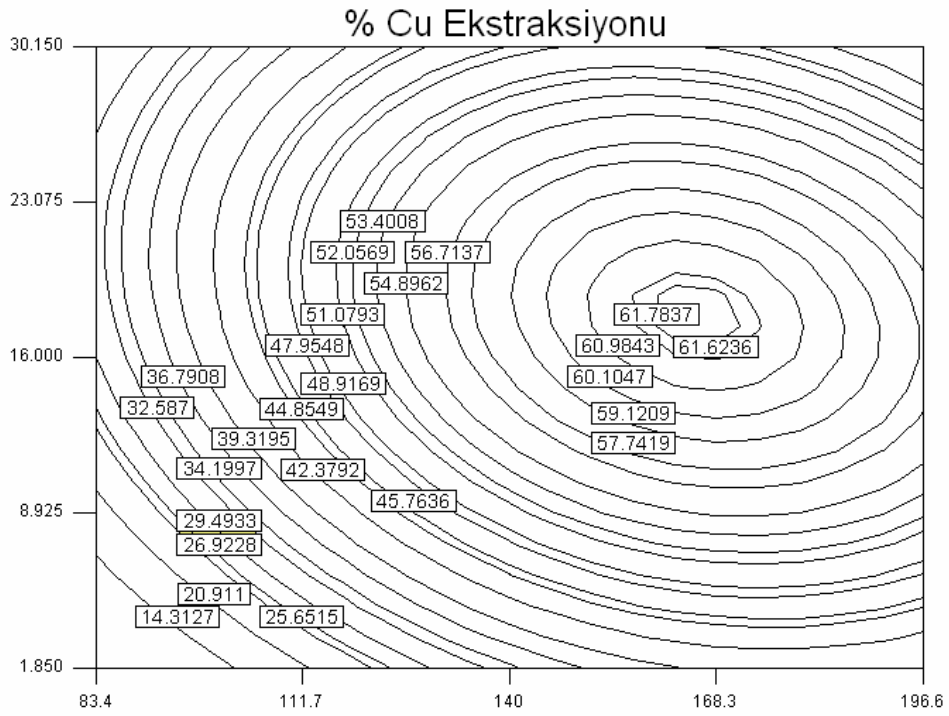
X: Karıştırma Hızı
Y: Sivi/Kati Oranı



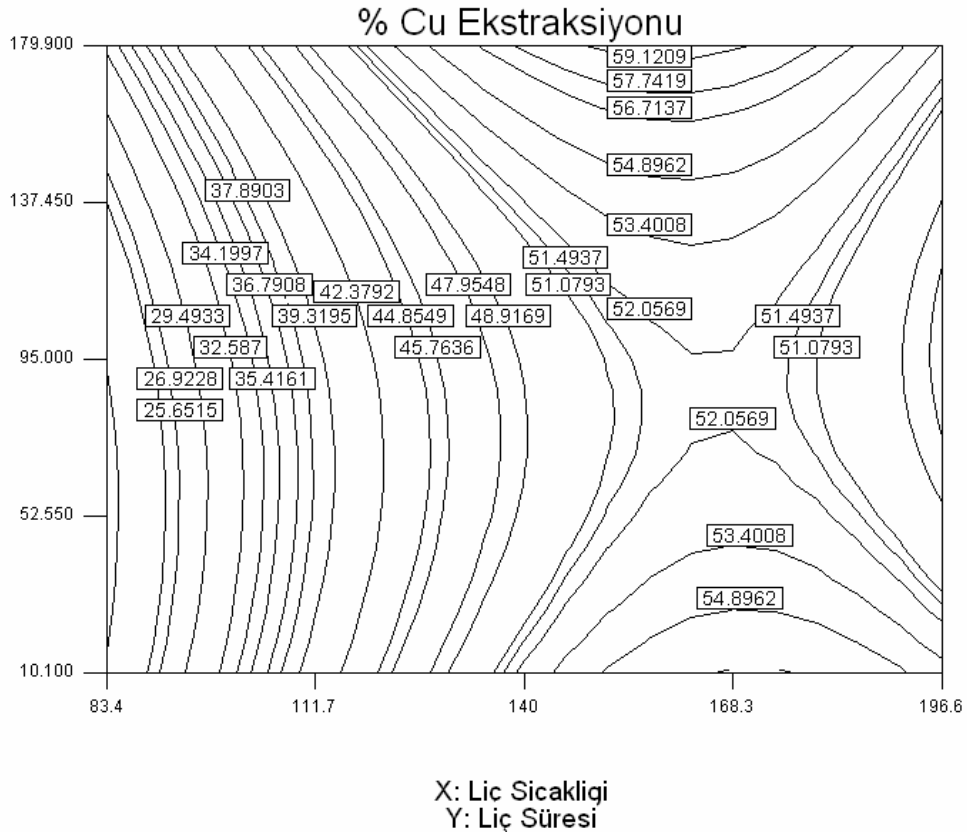
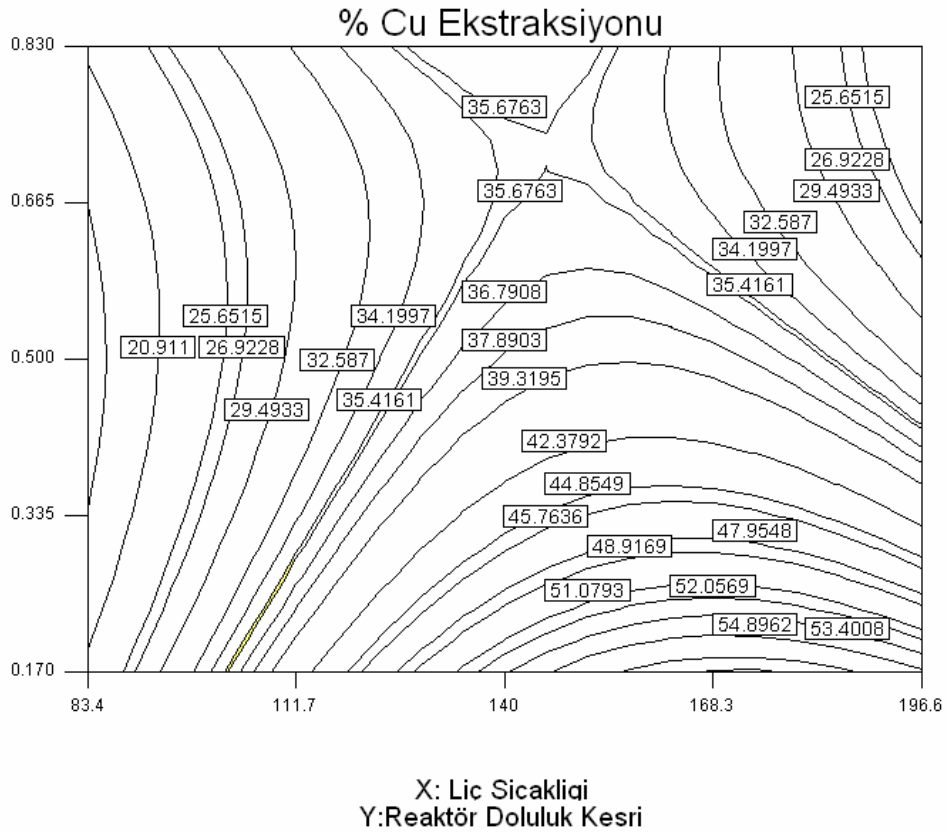
X: Karıştırma Hızı
Y: Reaktör Doluluk Kesri

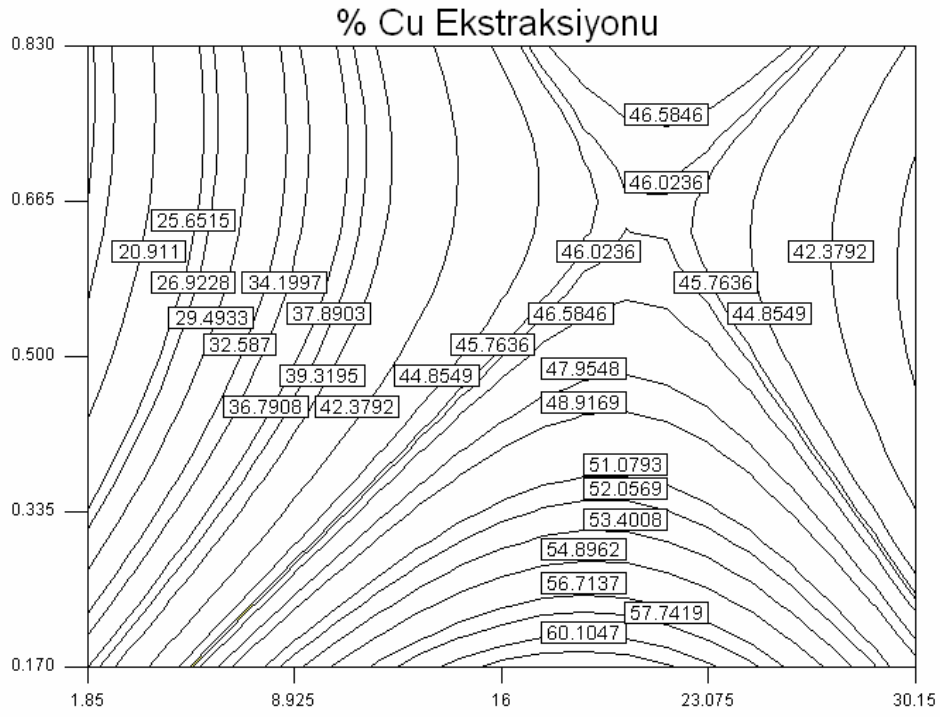


X: Karıştırma Hızı
Y: Liç Süresi

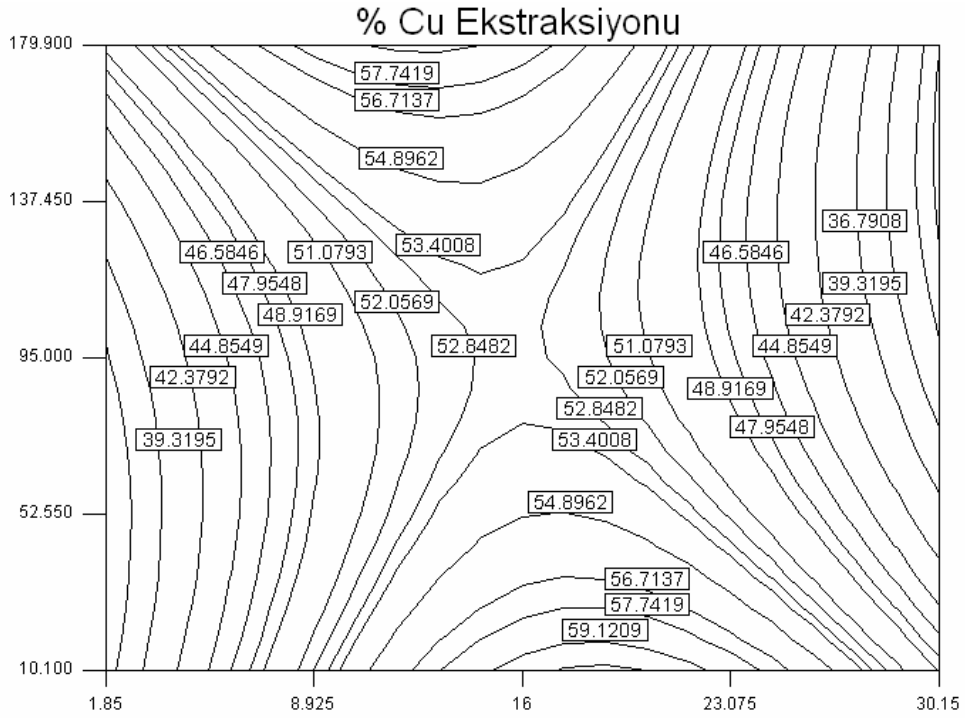


X: Liç Sıcaklığı
Y: Sivi/Kati Oranı

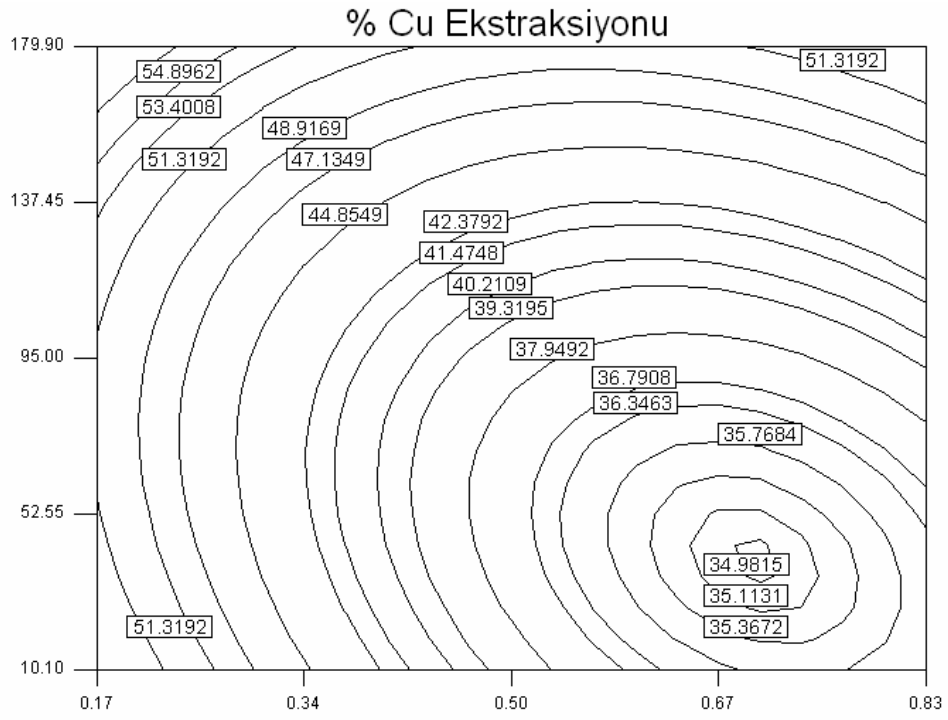




X: Sivi/Kati Orani
Y: Reaktor Doluluk Kesri

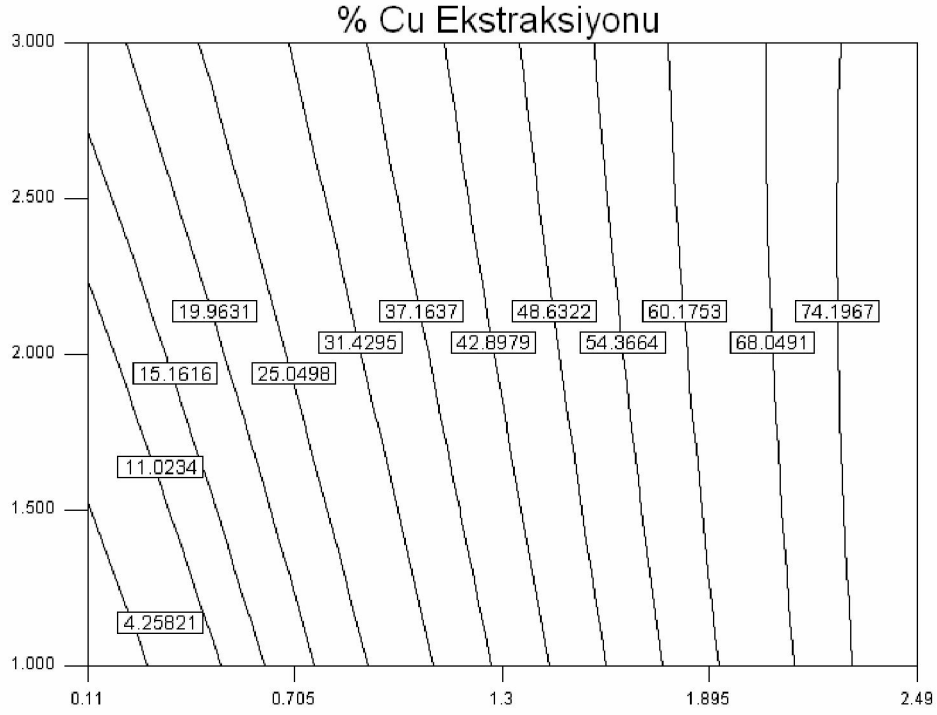


X: Sivi/Kati Orani
Y: Liç Süresi

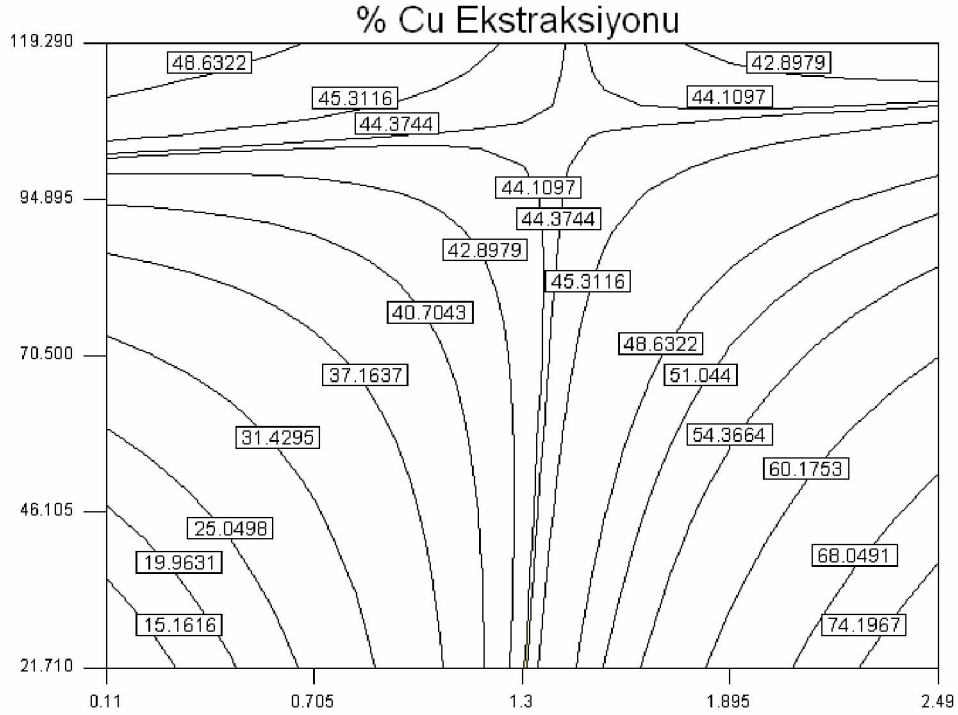


X:Reaktör Doluluk Kesri
Y: Liç Süresi

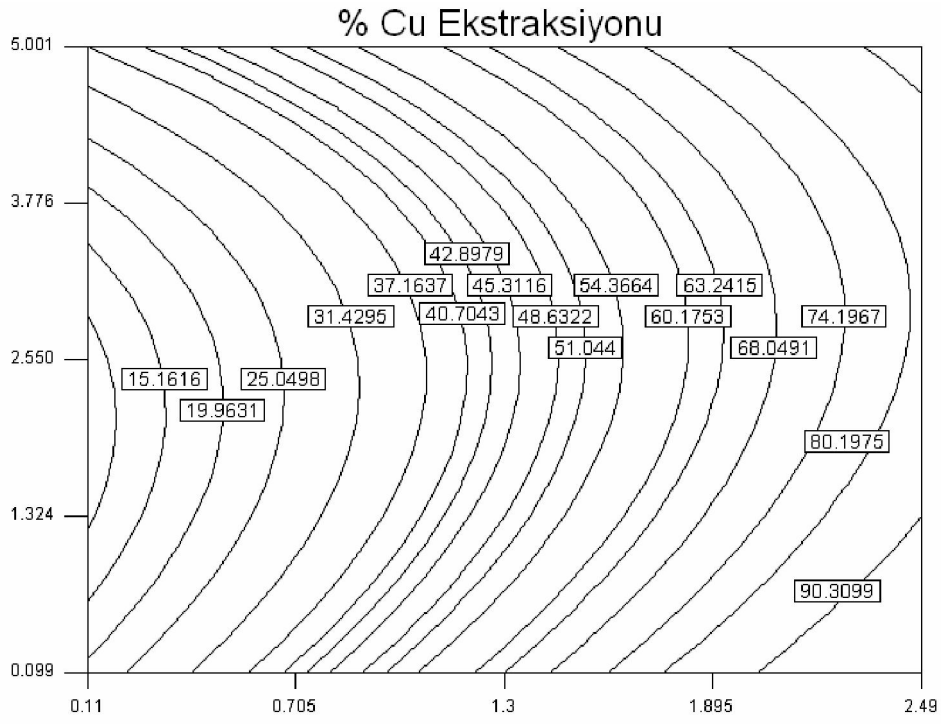
Ek 11.2. Altı faktörlü CCD modeline göre yapılan H₂O₂-H₂SO₄ liçinin eş yükselti grafikleri.



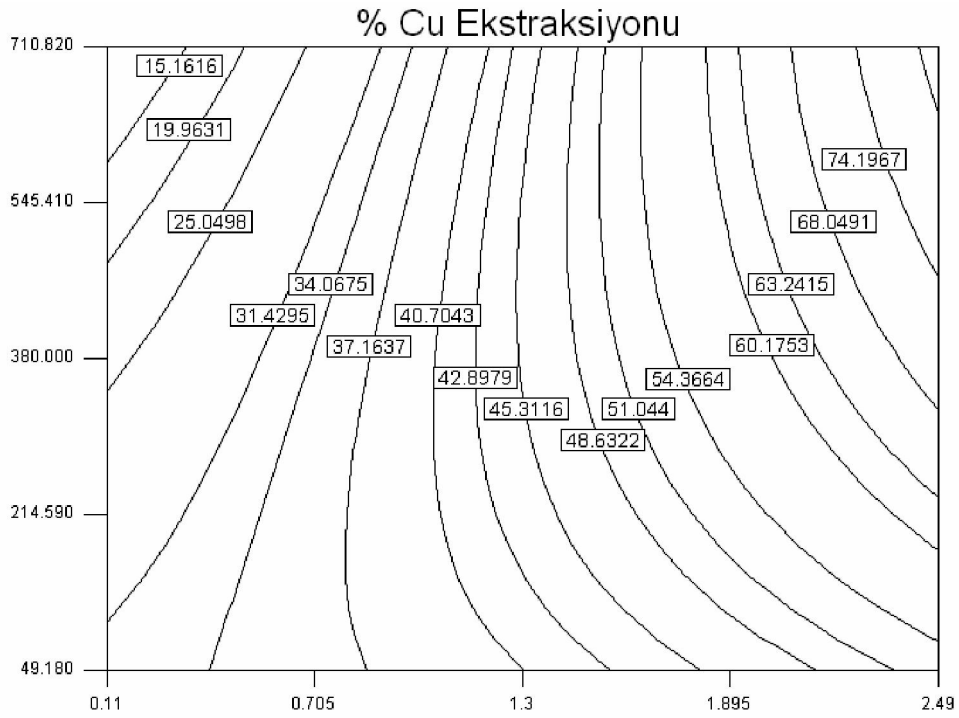
X: Sulfurik Asit Konsantrasyonu
Y: Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu



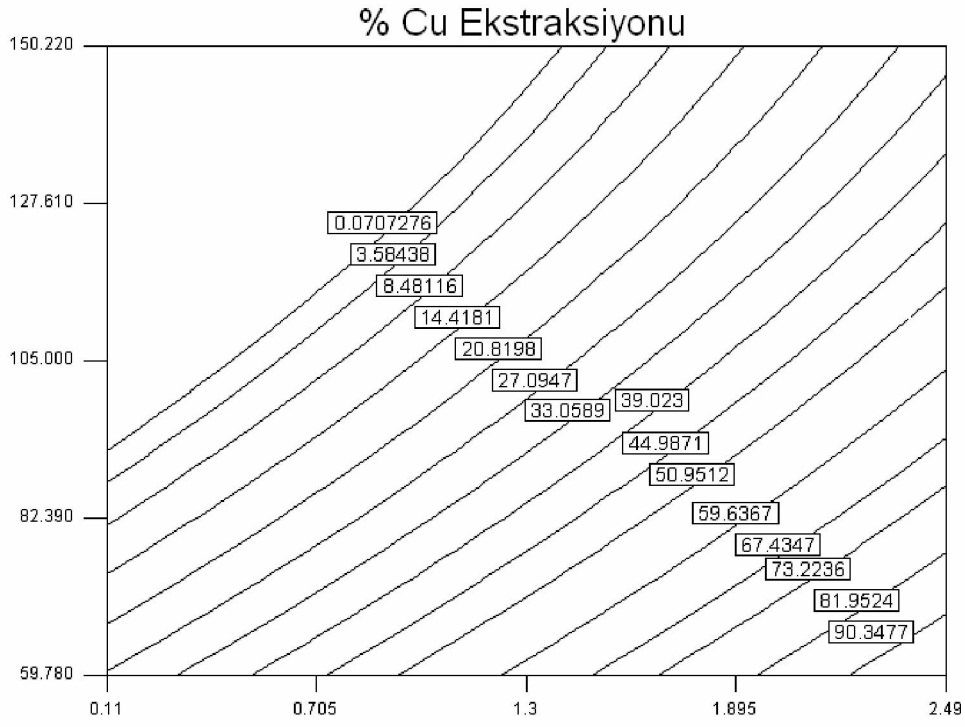
X: Sulfurik Asit Konsantrasyonu
Y: Liç Süresi



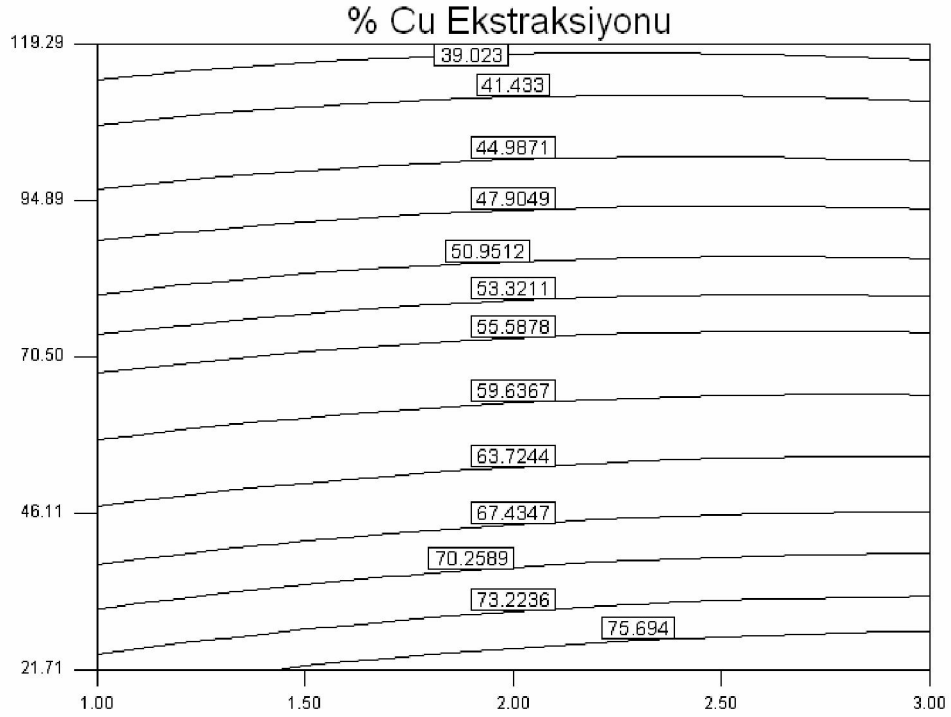
X: Sulfürük Asit Konsantrasyonu
Y: Kalkopirit Konsantresi Miktarı



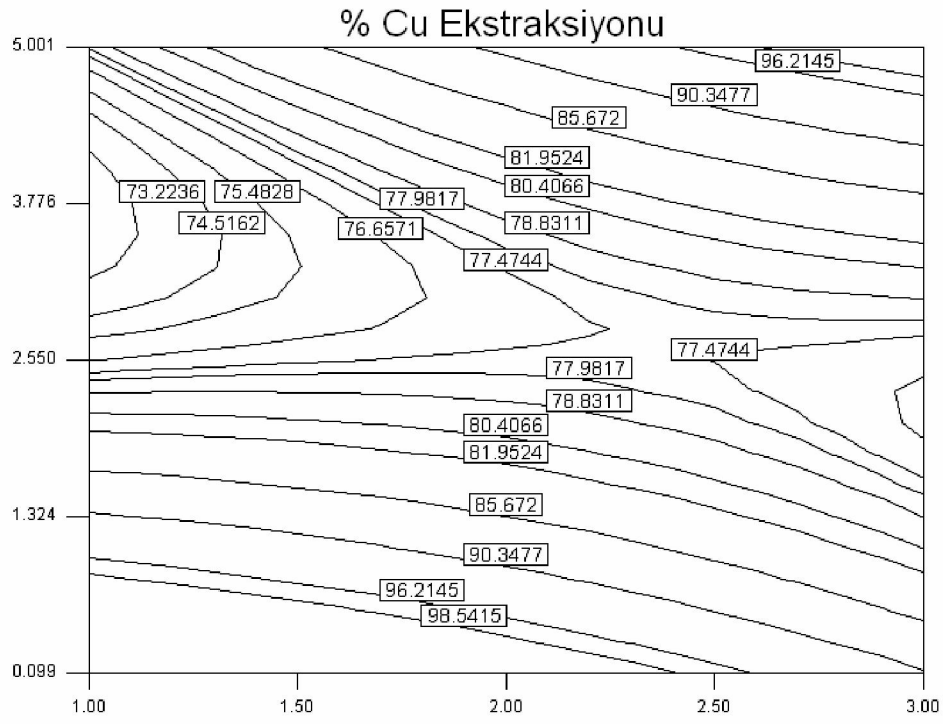
X: Sulfürük Asit Konsantrasyonu
Y: Karistirma Hizi



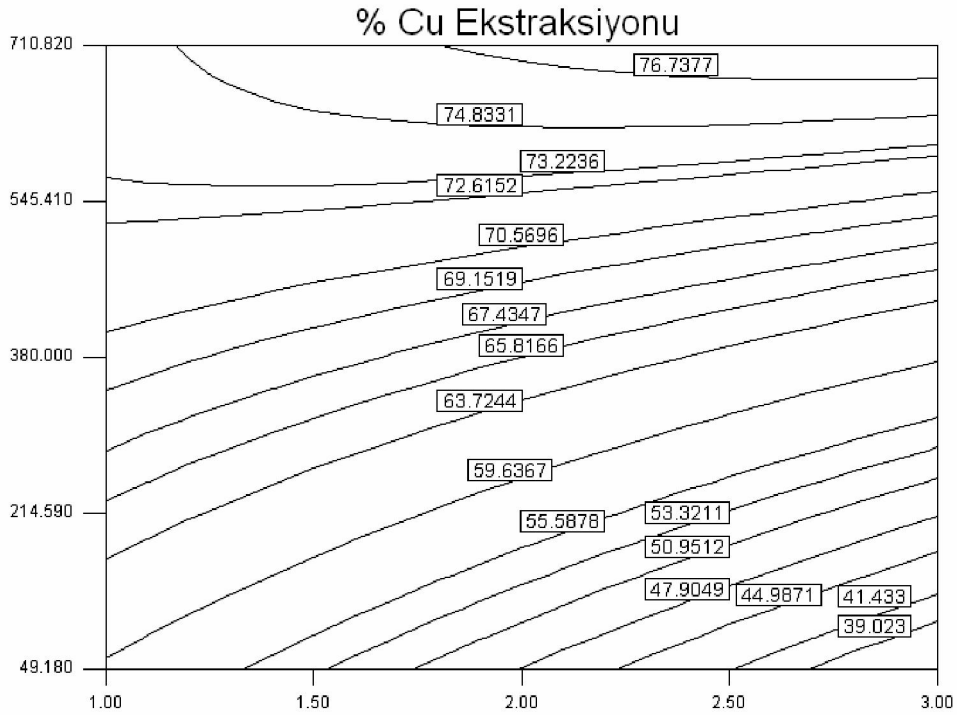
X:Sülfürik Asit Konsantrasyonu
Y:Liç Sicakligi



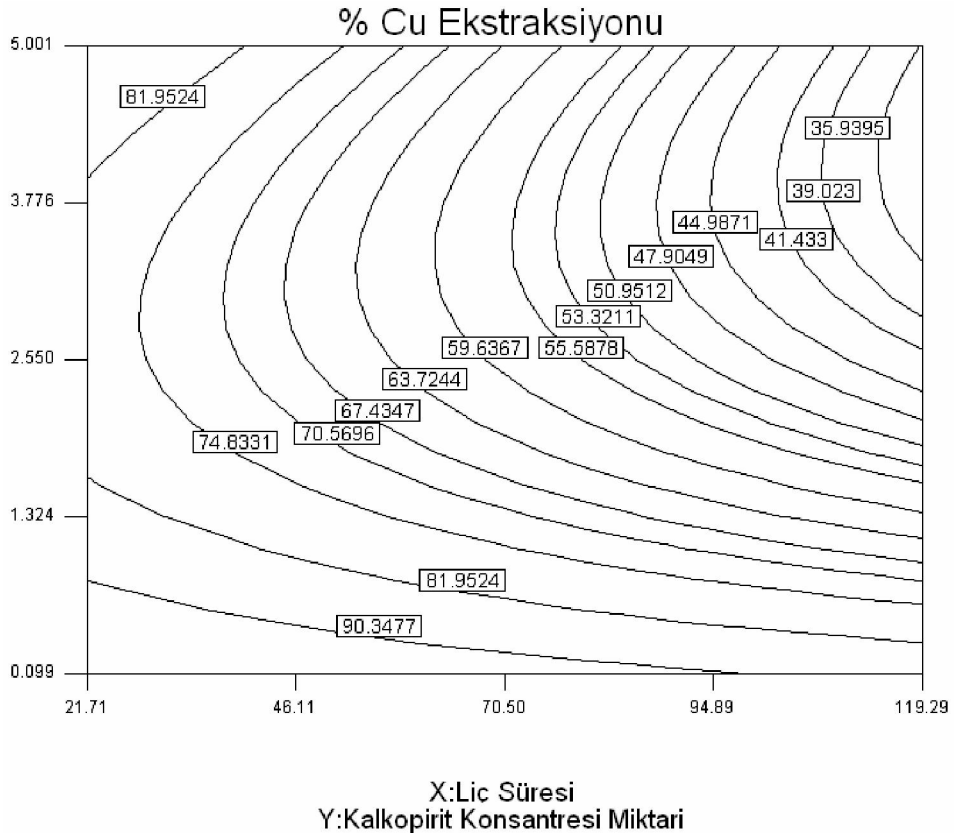
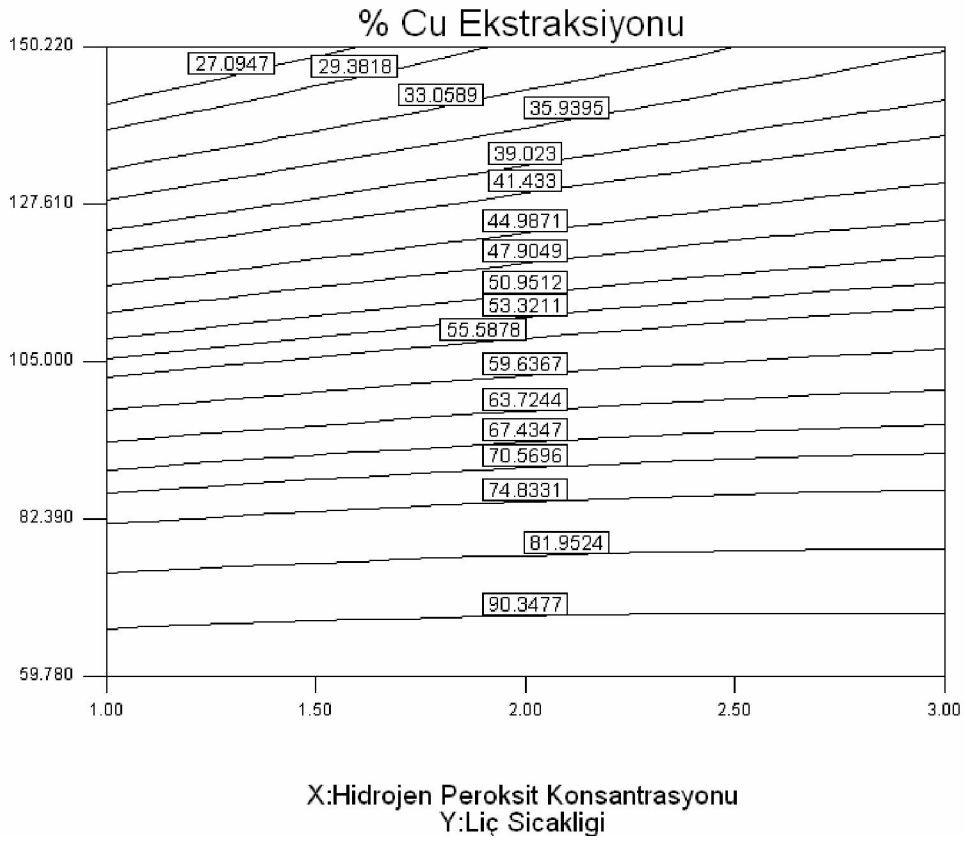
X: Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu
Y:Liç Süresi

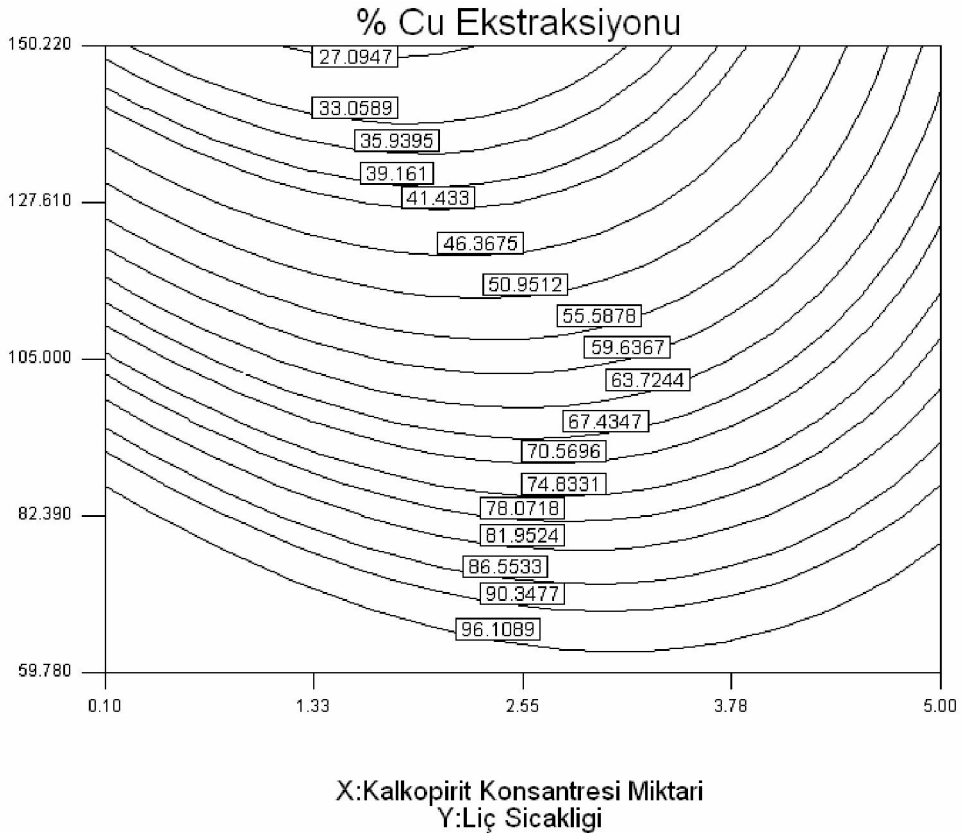
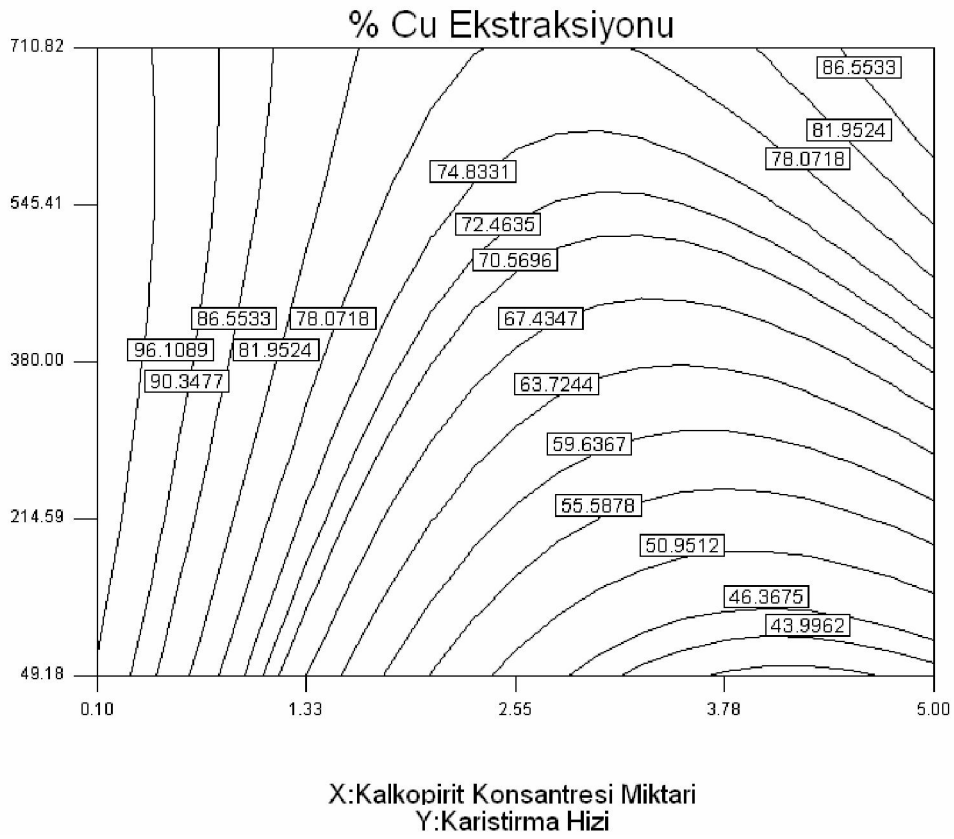


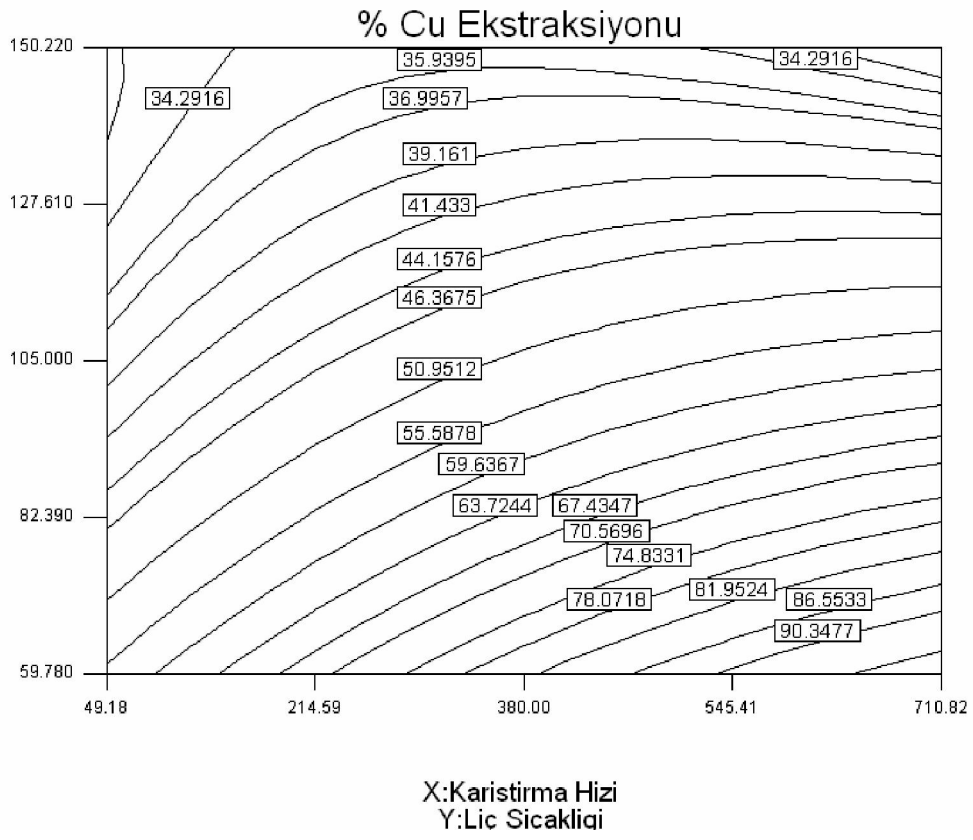
X: Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu
Y: Kalkopirit Konsantrasyonu Miktarı



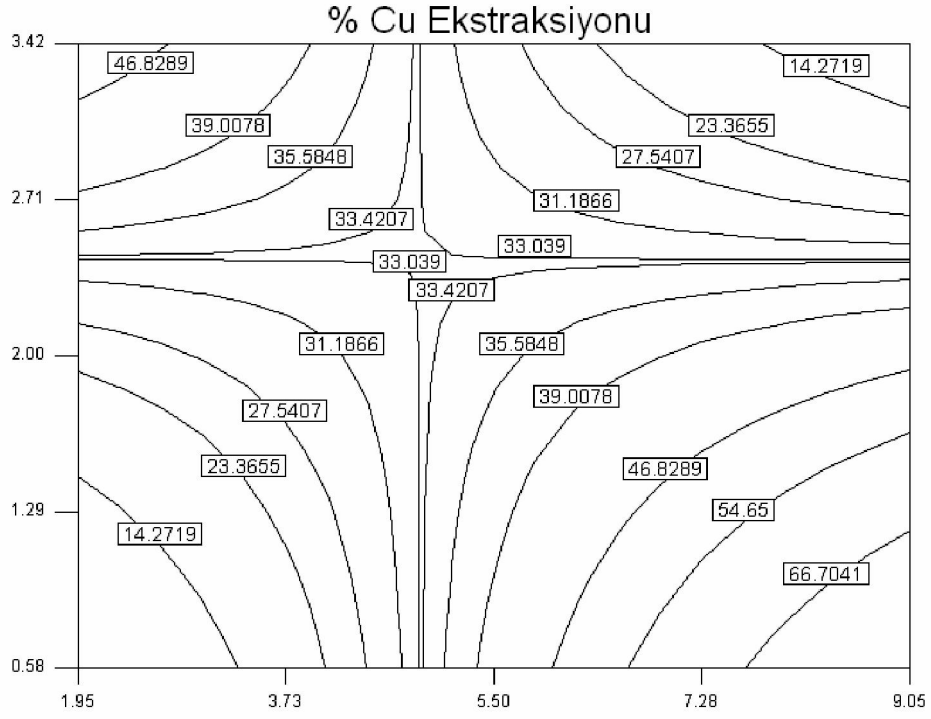
X: Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu
Y: Karıştırma Hızı



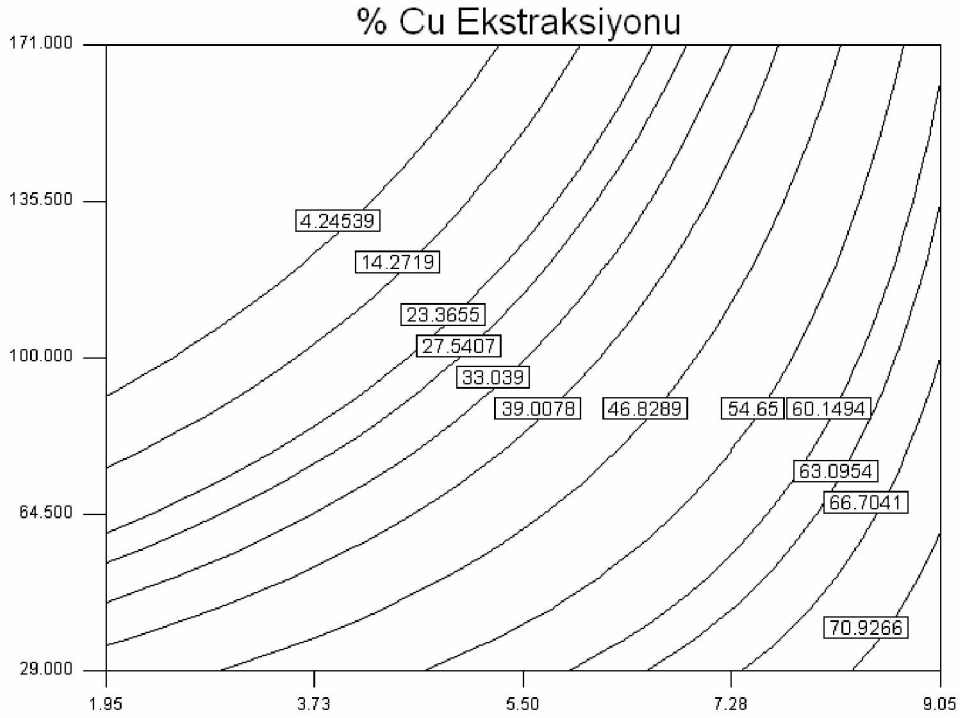




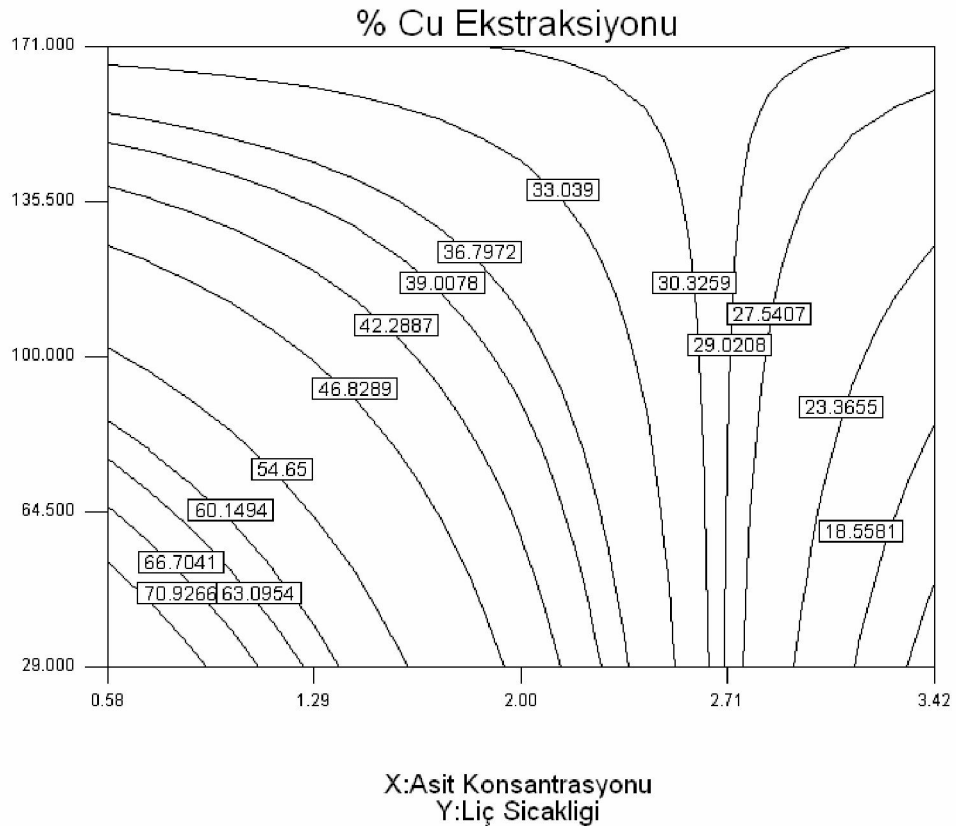
Ek 11.3. Üç faktörlü CCD modeline göre yapılan O₂-H₂SO₄ liçinin eş yükselti grafikleri.



X: Oksijen Kısmi Basıncı
Y: Asit Konsantrasyonu



X: Oksijen Kısmi Basıncı
Y: Liç Sıcaklığı



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet Deniz TURAN
Doğum Tarihi : 22.05.1977
Doğum Yeri : Malatya
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu:

1992-1995 : **Malatya Lisesi (Malatya)**
Lise Eğitimi

1996-2000 : **İnönü Üniversitesi (Malatya)**
Müh. Fak. Maden Mühendisliği Lisans Eğitimi

2000-2003 : **Fırat Üniversitesi (Elazığ)**
Müh. Fak. Metalurji ve Malzeme Müh. Yüksek Lisans Eğitimi

2003-2010 : **Fırat Üniversitesi (Elazığ)**
Müh. Fak. Kimya Müh. Doktora Eğitimi