

T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİLERİNDE CHEVREUL TUZUNUN
ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN KİNETİĞİ VE OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mustafa SERTÇELİK

DANIŞMANLAR

Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

Doç. Dr. Turan ÇALBAN

Ağustos 2014

KARS

T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

AMONYUM Klorür Çözeltilerinde Chevreul Tuzunun
Çözündürülmesinin Kinetiği ve Optimizasyonu

DOKTORA TEZİ

Mustafa SERTÇELİK

DANIŞMANLAR

Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU

Doç. Dr. Turan ÇALBAN

Ağustos 2014

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Öğrencisi Mustafa SERTÇELİK'in Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU ve Doç. Dr. Turan ÇALBAN danışmanlığında doktora tezi olarak hazırladığı "Amonyum Klorür Çözeltilerinde Chevrel Tuzunun Çözündürülmesinin Kinetiği ve Optimizasyonu " adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Doktora Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği.....ile kabul edilmiştir.

01/08/2016

	Adı-Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU	
Üye	: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK	
Üye	: Doç. Dr. Soner KUŞLU	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. F. Elif ÖZBEK	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Erbil KAVCI	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../200.. gün ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Muzaffer ALKAN

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu doktora tezi Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı doktora programında yapılmıştır.

Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans üstü eğitime başladığım günden bu güne kadar her daim yanımda olan araştırmalarımı yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan ve bana yol gösteren Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı ve tez danışmanım sayın Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'na

Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde laboratuvar çalışmalarımı yapmama imkan tanıyan ve tezimin tüm aşamalarında yanımda olan ikinci danışmanım sayın Doç. Dr. Turan ÇALBAN'a

Çalışmalarında bana ışık tutan tezimin her aşamasında bir danışman gibi bizlerle ilgilenen Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Sabri ÇOLAK'a

Tez çalışmamın çeşitli aşamalarında yardımlarını esirgemeyen Kafkas Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri sayın Yrd. Doç Erbil KAVCI'ya ve sayın Yrd. Doç. Dr. F. Elif ÖZBEK'e, Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Mine ŞENOL'a, Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü yüksek lisans öğrencisi Burak KAYNARCA'ya

Doktora çalışmalarımı yürüttüğüm sürede benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşım Bayram KİRAZ'a

Hayatım boyunca bana her konuda güvenen ve her konuda bana destek olup bu günlere gelmemi sağlayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos 2014

Mustafa SERTÇELİK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
ÖZET.....	VIII
ABSTRACT	X
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	XII
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	XIV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XVI
1. GİRİŞ	1
1.1. Bakır	1
1.1.1. Bakır'ın Tarihçesi	1
1.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
1.1.3. Bakırın Doğada Bulunuşu	3
1.1.4. Önemli Bakır Mineralleri.....	3
1.2. Dünya Bakır Rezervleri	11
1.3. Türkiye'deki Bakır Rezervleri	13
1.4. Bakır Üretim Metotları	14
1.4.1. Pirometalurjik Üretim Yöntemi.....	15
1.4.1.1. Kurutma	15
1.4.1.2. Kalsinasyon	15
1.4.1.3. Kavurma	16
1.4.1.4. Distilasyon.....	16
1.4.1.5. Sinterleme.....	16
1.4.1.6. Ergitme (İzabe).....	17

1.4.1.7. Konverter işlemi	18
1.4.1.8. Ateşle Rafinasyon (Tasfiye)	18
1.4.2. Hidrometalurjik Üretim Yöntemi	18
1.4.3. Pirometalurjik Yöntemlerle Hidrometalurjik Yöntemlerin Karşılaştırılması	21
1.4.4. Elektrometalurjik Üretim Yöntemleri	23
1.5. Chevreul Tuzu	25
1.6. Reaksiyon Kinetiği	30
1.6.1. Heterojen Reaksiyonlarda Akışkan-Katı Reaksiyonları	31
1.6.2. Literatürde Yer Bazı Kinetik Çalışmalar	37
1.7. İstatistiksel Deney Tasarımı	42
1.7.1. İstatistiksel Kavramlar	44
1.7.2. Varyans Analizi	50
1.7.3. Anova Tabloları	53
1.7.4. Faktöriyel Deney Tasarımı	56
1.7.5. Regresyon Denkleminin Oluşturulması	57
1.7.6. İkinci Mertebe Terimleri İçin Deney Tasarımı	59
1.7.7. Anova Tablosunun Oluşturulması	60
2. MATERYAL ve YÖNTEM	66
2.1. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi	66
2.1.1. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesine Ait Reaksiyon ve Düzenek	67
2.1.2. Chevreul Tuzundaki Bakır Analizi	67
2.2. Chevreul Tuzunun Çözündürülmesi	68

2.2.1. Chevreul Tuzunun Amonyum Klorür Çözeltisinde Çözünmesi ile Meydana Gelen Reaksiyonlar	69
3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR	71
3.1. Çözünürlüğe Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	71
3.2. Çözünürlüğe Amonyum Klorür Konsantrasyonunun Etkisi	73
3.3. Çözünürlüğe Katı/Sıvı Oranının Etkisi.....	75
3.4. Çözünürlüğe Karıştırma Hızının Etkisi	77
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	80
4.1. Chevreul Tuzunun Amonyum Klorür Çözeltisi İçerisinde Çözündürülmesinin Kinetiği.	80
4.2. Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	81
4.2.1. Sıcaklığa olan bağımlılık.....	81
4.2.2. Amonyum klorür konsantrasyonuna olan bağımlılık.....	82
4.2.3. Katı/Sıvı oranına olan bağımlılık.....	84
4.2.4. Karıştırma hızına olan bağımlılık	85
4.3. Kinetik Değerlendirme	86
4.3.1. NH ₄ Cl Konsantrasyonuna Olan Bağımlılık	87
4.3.2. Katı/Sıvı Oranına Olan Bağımlılık	88
4.3.3. Karıştırma Hızına Olan Bağımlılık.....	90
4.3.4. Sıcaklığa olan bağımlılık.....	92
4.4. Chevreul Tuzunun Çözündürülmesinin Optimizasyonu	93
4.4.1. Birinci Mertebe Model Tasarımı (Birinci Seri Deneyler)	93
4.4.2. İkinci Mertebe Model Tasarımı.....	96

5. KAYNAKLAR.....	105
ÖZGEÇMİŞ.....	111

ÖZET

Bu çalışmada amonyum klorür çözeltilerinde Chevreul tuzunun çözünürlüğü ile çözünme kinetiği incelenmiş ve çözünmenin optimum şartları belirlenmiştir.

Çalışmalarda kullandığımız Chevreul tuzu, T. Çalban ve arkadaşları tarafından belirlenmiş olan optimum şartlar (amonyum sülfat konsantrasyonu; 0,4 M, bakır sülfat konsantrasyonu; 0,25 M, sıcaklık; 60 °C, karıştırma hızı; 600 devir/dakika, pH; 4 ve reaksiyon süresi; 15 dakika) kullanılarak elde edilmiştir.

Bu çalışmanın ilk aşamasında amonyum klorür çözeltilerinde Chevreul tuzunun çözünürlüğü ve çözünmesinin kinetiği incelenmiştir. Çözünürlüğe etki eden ve seçilen parametreler; reaksiyon sıcaklığı, amonyum klorür konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranıdır. Deneysel sonuçların, lineer regresyon ile istatistik paket programı statistica kullanılarak başarılı bir şekilde korelasyonu sağlanmıştır. Chevreul tuzunun çözünürlüğüne etki eden parametrelerin etkisi incelenmiş daha sonra çözünme hızına ait integre hız ifadesi katı-sıvı heterojen reaksiyonlara ait kinetik modelleri kullanılarak bulunmuştur. Deneyler sonucunda Chevreul tuzunun çözünme hızının çalışılan şartlarda sıcaklığın, amonyum klorür konsantrasyonunun ve karıştırma hızının artması ile arttığı ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçların kinetik modellerle uygulanması sonucu Chevreul tuzunun çözünme hızının kül filminden (veya ürün tabakasından) difüzyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Çözünme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi 74,83 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Chevreul tuzunun çözünürlüğüne etki eden parametrelerin etkileride dikkate alınarak bulunan integre hız ifadesi aşağıdaki gibidir;

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)= [2,96.10^{13}.(C_A)^{3,08} .(K/S)^{-0,38} .(K.H.)^{1,23} e^{-9001,2/T}] .t$$

Çalışmanın ikinci aşamasında Chevreul tuzunun çözünürlüğüne etki eden parametrelerin optimum değerlerini belirlemek üzere deneyler yapılmıştır. Optimizasyon deneyleri için 2ⁿ faktöriyel deney tasarım metodu kullanılmıştır. Varyans analizi yapılarak %99 güven düzeyinde aşağıdaki etkin model elde edilmiştir.

$$Y_{e.model} = 91,47 + 4,04X_1 - 4,88X_2 + 3,88 X_3 + 3,51 X_4 - 2,31 X_1^2 - 6,61 X_2^2 - 0,85X_3^2 + 2,13X_1X_2 - 1,60 X_1X_3 + 1,22 X_1X_4$$

2014, 129 sayfa

Anahtar Kelimeler: Chevreul tuzu; Bakır; Faktöriyel deney tasarımı; Ortogonal merkezi bileşkeli deney tasarımı; Optimizasyon; Amonyum Klorür; Çözündürme kinetiği

ABSTRACT

In this study, Chevrel salt solubility and its dissolution kinetics in ammonium chloride solutions were investigated and also the optimal conditions of solution were determined.

Chevrel salt that we used in the studies was obtained by using the optimum conditions (ammonium sulphide concentration; 0,4 M, copper sulphate concentration; 0,25 M, temperature; 60°C, stirring speed; 600 rev/min, pH; 4 and reaction time; 15 mins) determined by T. Çalban et al.

In the first stage of this study, Chevrel salt solubility in ammonium chloride solutions and the kinetics of dissolution were investigated. The selected parameters that affect solubility were reaction temperature, concentration of ammonium chloride, stirring speed, and solid/liquid ratio. Correlation of experimental results had been achieved using linear regression implemented in the statistical package program statistica. The effect of parameters on Chevrel salt solubility was examined and integrated rate expression of dissolution rate was found using kinetic models in solid-liquid heterogeneous reactions. The results revealed that the dissolution rate of Chevrel salt was decreasing while temperature, concentration of ammonium chloride and stirring speed were increasing. On the other hand dissolution rate was found to be decreasing with the increase of solid/liquid ratio.

Based on result of the applications of the obtained experimental results to the kinetic models, we can deduce that Chevrel salt dissolution rate is controlled by diffusion through the ash (or product layer). Activation energy of the reaction of dissolution was found as 74.83 kJ / mol.

The integrated rate expression along with the effects of parameters on Chevrel's salt solubility was found to be as follows:

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=[2,96.10^{13}.(C_A)^{3,08} .(S/L)^{-038} .(W)^{1,23} e^{-9001,2/T}].t$$

In the second phase of the study, experiments were carried out to determine optimum values of parameters affecting Chevrel salt solubility. 2ⁿ factorial experimental design

method was used for optimization experiments. Following active model was obtained through analysis of variance (at the confidence level of % 99).

$$Y_{a.model} = 91,47 + 4,04X_1 - 4,88X_2 + 3,88 X_3 + 3,51 X_4 - 2,31 X_1^2 - 6,61 X_2^2 - 0,85X_3^2 + 2,13X_1X_2 - 1,60 X_1X_3 + 1,22 X_1X_4$$

2014, 129 page

Key Words: Chevreur's salt, Copper, Factorial design of experiments, Orthogonal central solutions of experimental design, Optimization, Ammonium Chloride, Solubilization kinetics.

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a,b, c,	Üssel katsayılar
C_A	Konsantrasyon
C_{Ag}	Akışkan konsantrasyonu
D	Tane boyutu
D_e	Difüzyon katsayısı
E	Aktivasyon enerjisi
e_i	Deneysel hata
F	Etkinlik değeri
i	Parametre seviyesi
j	i seviyesindeki deney no
K	Kelvin sıcaklığı
k	Spesifik hız sabiti
k_g	Kütle iletim katsayısı
k_o	Arrhenius sabiti
k_s	Reaksiyon hız sabiti
m	Her bir parametrenin hataları toplamı
M	Molarite
n	Bir deney için yapılan tekrar sayısı
n	Reaksiyon mertebesi

N	Yapılan toplam deney sayısı
R	Gaz sabiti
r	Regresyon belirlilik katsayısı
S	Varyans
S/N	Performans istatistiği
S ²	Varyans ortalaması (Kareler ortalaması)
SD	Serbestlik derecesi
SS	Standart sapma
SSi	Kareler toplamı
t	Süre
t*	Tam dönüşüm (çözünme) için gerekli süre
X	Çözünme kesri
X _B	Reaksiyon boyunca reaksiyona giren maddelerin dönüşüm kesri
X _i	i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu
X _{ij}	Bir parametrenin i. seviyesindeki çözünme kesri
y	Performans değeri
Y _i	i. deneyin tahmin edilen performans değeri
μ	Performans değerinin toplam ortalaması
ρ _B	Katı taneciğin ortalama yoğunluğu
τ	Tam dönüşüm için gerekli süre

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Bakırın Endüstriyel Kullanım Alanlarındaki Payı	2
Çizelge 1.2. Bakırın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
Çizelge 1.3. Bazı Önemli Bakır Mineralleri ve Yüzdeleri.....	4
Çizelge 1.4. Dünya Bakır Üretim ve Rezervlerin Dağılımı	12
Çizelge 1.5. Türkiye Ekonomik Bakır Rezervleri	14
Çizelge 1.6. Bakır Üretimi Akım Şeması.....	24
Çizelge 1.7. Akışkan-Katı Reaksiyonları İçin İntegre Hız Denklemleri	36
Çizelge 1.8. Varyans Analiz Tablosu	53
Çizelge 1.9. Anova Tablosu.....	53
Çizelge 1.10. Faktöriyel Deney Tasarım Metoduna Uygun Anova Tablosu	61
Çizelge 2.1. Çözme İşlemlerinde Seçilen Parametreler ve Değerleri	70
Çizelge 3.1. Chevrel Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi (% Cu)	72
Çizelge 3.2. Chevrel Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine NH ₄ Cl Konsantrasyonunun Etkisi (% Cu).....	74
Çizelge 3.3. Chevrel Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi	76
Çizelge 3.4. Chevrel Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	78
Çizelge 4.1. Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeline Göre İntegre Hız İfadeleri.....	80
Çizelge 4.2. Modellere Ait Elde Edilen Regresyon Değerleri	81
Çizelge 4.3 Farklı Sıcaklık Değerleri İçin Elde Edilen t* Değerleri	82
Çizelge 4.4. Farklı NH ₄ Cl Çözeltisi Konsantrasyonları İçin Elde Edilen t* Değerleri ..	83
Çizelge 4.5. Farklı Katı/Sıvı Oranları İçin Elde Edilen t* Değerleri.....	84
Çizelge 4.6. Farklı Karıştırma Hızları İçin Elde Edilen t* Değerleri	86
Çizelge 4.7. Farklı Konsantrasyonlardaki k, lnC _A ve lnk Değerleri	88
Çizelge 4.8. Farklı Konsantrasyonlardaki k, k ₁ ln(K/S) ve lnk ₁ Değerleri.....	89
Çizelge 4.9. Farklı Konsantrasyonlardaki k, k ₂ ln(K.H.) ve lnk ₂ Değerleri	91
Çizelge 4.10. Farklı Konsantrasyonlardaki k, k ₃ 1000/T ve lnk ₃ Değerleri.....	92
Çizelge 4.11. Çözündürme Reaksiyonlarına Ait Değişkenler ve Değerleri.....	94
Çizelge 4.12. 2 ⁴ Faktöriyel Deney Tasarımı	95
Çizelge 4.13. Anova Tablosu	96

Çizelge 4.14. İkinci Mertebe Deneyleri İçin Çözündürme Reaksiyonlarına Ait Değişkenler ve Değerleri.....	97
Çizelge 4.15. 2. Mertebe Deney Tasarımı ve Sonuçları	97
Çizelge 4.16. 2. Mertebe Model İçin Varyans Analiz Tablosu	98
Çizelge 4 17. 2. Mertebe Model Parametre Değerleri	98
Çizelge 4.18. Komple Deney Tasarımı ve Sonuçları.....	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bornit Minerali Görünümü	5
Şekil 1.2. Kalkopirit Minerali Görünümü	6
Şekil 1.3. Kovellin Minerali Görünümü	7
Şekil 1.4. Kuprit Minerali Görünümü	8
Şekil 1.5. Malahit Minerali Görünümü	9
Şekil 1.6. Azurit Minerali Görünümü	10
Şekil 1.7. Krizokol Minerali Görünümü	11
Şekil 1.8. Chevreul Tuzunun($Cu_2SO_3.CuSO_3.2H_2O$) Kristal Yapısı	26
Şekil 1.9. $Cu_2SO_3.MSO_3.2H_2O$ 'nun Kristal Yapısı	28
Şekil 1.10. Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli	34
Şekil 2.1. Çöktürme İşlemlerinde Kullanılan Deney Sistemi.....	67
Şekil 2.2. Chevreul Tuzunun Çözündürülmesi İşlemlerinde Kullanılan Deney Sistemi	69
Şekil 3.1. Chevreul Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	72
Şekil 3.2. Chevreul Tuzunun Çözündürülmesi Üzerine Amonyum Klorür Konsantrasyonunun Etkisi.....	75
Şekil 3.3. Chevreul Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi	77
Şekil 3.4. Chevreul Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	79
Şekil 4.1. Farklı Sıcaklıklar İçin t' 'nin $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile Olan Değişimi	82
Şekil 4.2. Farklı Asit Konsantrasyonları İçin t' 'nin $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile Olan Değişimi	83
Şekil 4.3. Farklı Katı/Sıvı Oranları İçin t' 'nin $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile Olan Değişimi.....	84
Şekil 4.4. Farklı karıştırma hızları için t' 'nin $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile olan değişimi	85
Şekil 4.5. Lnk 'nın LnC_A 'ya Karşı Değişim Grafiği	88
Şekil 4.6. lnk_1 'in $ln(K/S)$ 'ye Karşı Değişim Grafiği	90
Şekil 4.7. Lnk_2 'nin $ln(K.H.)$ 'na Karşı Değişim Grafiği	91
Şekil 4.8. Lnk_3 'ün $1000/T$ 'ye Karşı Değişim Grafiği	93
Şekil 4.9. Optimizasyon Uyum Tabloları.....	100
Şekil 4. 10. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi	101
Şekil 4. 11. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi Üzerine NH_4Cl Konsantrasyonunun Etkisi	102

Şekil 4. 12. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	103
Şekil 4. 13. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi	103

1. GİRİŞ

Bakır çok eski çağlardan beri insanlık tarihinde önemli yer tutmuştur. Günümüzde, bakırın yerini bazı alanlarda başka metaller almış olsa da, bakır kendisine has özellikleri sayesinde önemini her zaman korumuştur. Özellikle elektrik, elektronik inşaat ve ulaşım sanayilerindeki kullanım payı bakırı vazgeçilmez madenlerimizden biri haline getirmiştir. Bakırın yüksek elektrik ve ısı iletkenliğinin olması, korozyona karşı dayanıklılığı ve işlenebilirliğinin kolay olması önemli özelliklerinden yalnızca birkaçıdır.

Bakıra olan ihtiyaç her geçen gün arttıkça dünya bakır rezervlerinin gün geçtikçe azalıyor olması, bakır üzerine yapılan araştırmaların önemini arttırmaktadır. Artan taleple birlikte yüksek tenörlü bakır cevherleri de gün geçtikçe azalmaktadır. Yüksek tenörlü bakır madenlerinin azalması, bizleri klasik bakır eldesi yöntemleri dışında yeni arayışlara yönlendirmektedir.

Günümüzde, dünyadaki bakır üretiminin yaklaşık % 80'i pirometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilirken, % 20'si hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Genellikle oksitli ve tenörü düşük olan bakır cevherlerinde hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır.

Bizler bu çalışmada uygun bir çözücüyle bakırın bir çifte tuzu olan Chevreul tuzunu kullanarak, hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretiminin ilk kademesi olan liçing şartlarını belirlemek, çözünme kinetiğini inceleyerek reaksiyonun gerçekleşme mekanizmasını saptamak ve optimum çözünme değerlerini bulmayı amaçlamaktayız.

1.1. Bakır

1.1.1. Bakır'ın Tarihçesi

Bakır M.Ö. 8000 yılından beri bilinen bir metaldir. Taş devrinden günümüze kadar insanlığın ilerlemesine büyük katkılarda bulunmuştur. İlk insanlar doğada saf olarak buldukları bakırı dövme suretiyle sertleştirerek kaplar, ev aletleri, sivri uçlu silahlar yapmayı başarmışlardır[1]. Bakıra ilk olarak Kıbrıs adasında rastlanılmasından dolayı

isminin, “Kypros” isminden türediği tahmin edilmektedir[2]. Bakır ergitme işleminin M.Ö. 3500 yılında Mezopotamya’da gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Sina yarımadası ve Mısır’da M.Ö. 3800-2600 yıllarında, Kıbrıs adasında M.Ö. 2500 yıllarında bakır madenlerinin işletildiği belirlenmiştir[1]. Zaman içerisinde kalay ile birlikte ergitilip tunç yapılmıştır. Günümüzde tüketimi 13 milyon tonun üzerine çıkan bakır, demir ve alüminyumdan sonra en çok kullanılan metaldir. Bakıra olan devamlı talep artışı endüstrileşmedeki gelişmelerle orantılıdır. Bakırın endüstrileşme ve makinalaşmadaki yeri artık tartışmasız kabul edilmiş olup, geçen on yılda Tayland’ın ihtiyacı dört kat, Güney Kore’nin üç kat artmış, Çin’deki talep patlama noktasına gelmiştir. Gelecekte de Güney Amerika ve Doğu Avrupa ülkelerinin bakıra olan taleplerinde önemli artışlar olacağı tahmin edilmektedir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg’dır. Bu rakam az gelişmiş ülkelerde 1-2 kg arasında değişmektedir[3].

Özellikle Enerji ve iletişim sektörleri olmak üzere otomotiv sektörü ve beyaz eşya sektörü alanlarında kullanılmaktadır[3,4]. Bakırın endüstriyel kullanım alanlarındaki payı Çizelge 1.1’de verilmiştir[3].

Çizelge 1 1. Bakırın Endüstriyel Kullanım Alanlarındaki Payı[3]

Bakırın Endüstriyel Kullanım Alanları	Toplam Kullanımdaki Payı (%)
Elektrik ve elektronik sanayii	50
İnşaat sanayii	17
Ulaşım sanayii	11
Endüstriyel ekipmanlarda	14
Askeri ve diğer sanayii kolları	8

Sonuçta, ekonomik gelişmelere bağlı olarak hayat standardının sürekli yükseldiği günümüz dünyasında bakıra olan talebin devamlı olarak artacağı, bazı kullanım alanlarında ikame malzemesi bulunsa bile bakırın güncelliğini daima muhafaza edeceği gerçeği anlaşılmış bulunmaktadır[3].

1.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bakır elementi doğada saf halde bulunmaktadır ve yüksek iletkenliğe sahiptir. Korozyonu önleyici özelliğe sahiptir. Bakırın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.2’de verilmiştir[5].

Çizelge 1.2. Bakırın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri[5]

Sembölü	Cu
Atom numarası	29
Atom Kütlesi	63,54
Erime Noktası (°C)	1083
Kaynama Noktası (°C)	2595
Değerliği	+1, +2
Yoğunluğu	8,96 g/cm ³
Kararlı Kütle Numarası	63
(Doğada bulunma %)	(69,1)
İzotopu	65
(Doğada bulunma %)	(30,1)
Kristal yapısı	Kübik

1.1.3. Bakırın Doğada Bulunuşu

Bakır yer kabuğunda yaklaşık 100-400 ppm miktarında bulunur. Bakır minerali doğada dört ayrı şekilde gözlenir: Doğada nadir olarak metalik halde (nabit bakır) bulunmaktadır. Bunun yanı sıra oksitli, silikatlı, karbonatlı mineral halinde ve en çok da sülfürlü mineral halinde bulunmaktadır[5,6].

1.1.4. Önemli Bakır Mineralleri

Günümüzde bilinen bakır cevherlerinin yaklaşık % 85’i sülfürlü, % 15’i oksitli minerallerdir. 200 civarında mineralin bakır ihtiva ettiği, bunlardan 30-40 kadarının doğada daha yaygın bulunduğu bilinmektedir. En önemli ve yaygın olan bakır mineralleri kısaca Çizelge 1.3’te verilmiştir[2,5,7].

Çizelge 1.3. Bazı Önemli Bakır Mineralleri ve Yüzdeleri[5].

Mineral Adı	Formülü	Cu Miktarı, %
Bornit	Cu_5FeS_4	63,3
Kalkopirit	$CuFeS_2$	34,5
Tetrahedrit	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	45,8
Tenantit	$Cu_{12}As_4S_{13}$	51,6
Kalkosit	Cu_2S	79,8
Kovellin	CuS	66,4
Kuprit	Cu_2O	88,8
Tenorit	CuO	79,9
Malahit	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	57,3
Azurit	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	55,1
Brokantit	$CuSO_4.3Cu(OH)_2$	56,2
Atakamit	$CuCl_2.3Cu(OH)_2$	59,5
Krizokol	$CuSiO_3.2H_2O$	36,0
Nabit Bakır	Cu	100,0

Bazı bakır minerallerinin bulunuşu ve görünüşleri şu şekildedir;

1.1.1.1. Bornit:

Yaygın diğer sülfit cevherleri ile (kalkozin, kalkopirit, kovelin, pirotin ve pirit) birlikte bulunur. Ayrıca birincil mineral olarak bazı magmatik kayalarda ve pegmatit damarlarında oluşur. Kontakt metamorfik yataklarda da gözlenir. Formülü, Cu_5FeS_4 şeklindedir[8].



Şekil 1.1. Bornit Minerali Görünümü[8]

1.1.1.2. Kalkopirit:

Birincil olarak mağmatik kayalarda ve hidrotermal damarlarda pirit, pirotin, kassiterit, sfalerit, galenit gibi cevher mineralleri ve kuvars, kalsit, dolomit gibi gang mineralleri ile birlikte bulunur. "Porfiri bakır" yataklarında oluşan önemli mineraldir. Formülü $CuFeS_2$ şeklindedir ve tetragonal kristal sisteme sahiptir[8].



Şekil 1.2. Kalkopirit Minerali Görünümü[8]

1.1.1.3. Kovellin:

Bakır yataklarında sülfür zenginleşmesi sonucu olarak oluşur. Formülü CuS şeklindedir ve hegzagonal yapıdadır[8].



Şekil 1.3. Kovellin Minerali Görünümü[8]

1.1.1.4. Kuprit:

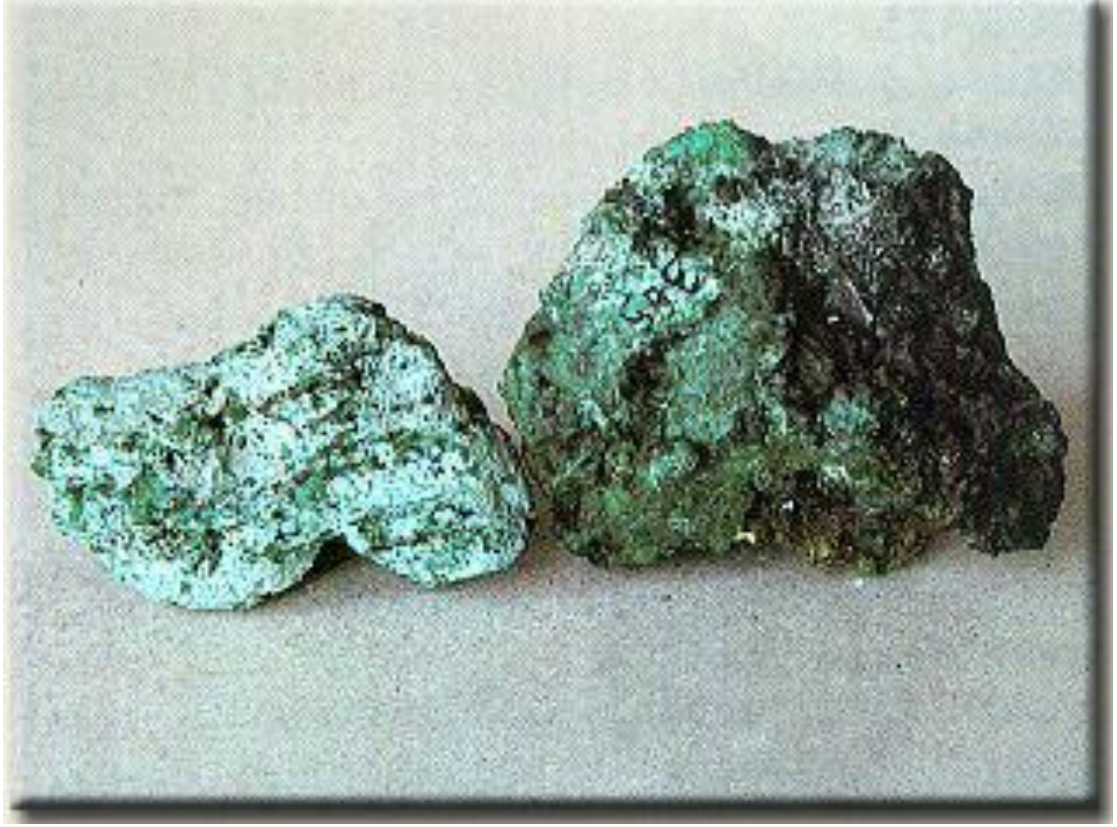
Bakır yataklarının oksidasyon zonlarında ikincil mineral olarak oluşur. Genellikle azurit, malahit ve kalkozin ile birlikte bulunur. Formülü Cu_2O şeklindedir[8].



Şekil 1.4. Kuprit Minerali Görünümü[8]

1.1.1.5. Malahit

Malahit, bakır yataklarının oksidasyon zonunda oluşan ikincil kökenli tipik bir mineraldir. Azurit, kuprit ve bakır ile birlikte bulunur. Topluluk oluşturduğu diğer mineraller kalsit, krizokol ve limonit'dir. Formülü $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ şeklindedir[8].



Şekil 1.5. Malahit Minerali Görünümü[8]

1.1.1.6. Azurit

Azurit, malahit gibi ikincil bir bakır mineralidir. Bakır yataklarının oksidasyon zonunda oluşur. Malahit'in aksine çok iyi kristal formları sergiler. Malahit kadar yaygın değildir. Formülü $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ şeklindedir[8].



Şekil 1.6. Azurit Minerali Görünümü[8]

1.1.1.7. Krizokol

Bakırın silikatlı minerallerindendir. Bakır yataklarının oksidasyon zonlarında yaygın olarak oluşan bir mineraldir[8].



Şekil 1.7. Krizokol Minerali Görünümü[8]

1.2. Dünya Bakır Rezervleri

Dünyadaki bakır rezervlerinin yoğun olduğu en büyük cevher kuşağı Amerika'nın batısı boyunca Şili'den geçerek Peru, Meksika'dan sonra, Arizona, New Mexico, Nevada, Utah (ABD) ve Kanada'yı içine alan jeolojik bir zondur. Söz konusu bu kuşak üzerindeki rezervler Batı dünyası bakır üretiminin % 50'sini temsil etmektedir. Porfiri tipi bakır rezervleri aynı zamanda Pasifik halkasının güney-batısı boyunca uzanan kuşak içinde bulunur ki bu kuşaktan geçtiği ülkeler Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinlerdir. Aynı tip cevherler içeren diğer bir kuşak Avrupa'nın güney-doğusundan İran ve Pakistan'a uzanır. Afrika'daki en önemli rezervler sedimanter bakır kuşağı olarak kıtanın ortasında yer alır[3].

Ayrıca oldukça büyük boyutlardaki masif sülfürlü rezervler Kanada'nın doğusunda, Amerikanın Kuzeyinde, İspanya'da Namibya'da, Güney Afrika'da ve Avustralya'da yer

alırlar. Magmatik tipi rezervler ise, Kanada'nın doğusunda Sudbury bölgesinde yoğunlaşmıştır[3].

Doğu Bloku ülkeleri arasında Eski Sovyetler Birliği ve Çin'de önemli derecede porfiri rezervler mevcut olup, Polonya'da sedimanter tipi rezervler mevcuttur[3].

US Geological Survey ve ABD İç İşleri Bakanlığı'nın 20014 yılının başında yaptığı çalışmalara göre dünyada görünür bakır cevheri rezervlerinin bakır içeriği 690 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervlerin yüzde olarak dağılımı Çizelge 1.4'te verilmiştir[8].

Çizelge 1.4. Dünya Bakır Üretim ve Rezervlerin Dağılımı[8,9]

Bakır Üretimi				
Ülke	2011	2012	2013	Rezervler
A.B.D	1110	1170	1220	39,000
Avustralya	958	958	990	87,000
Kanada	566	579	630	10,000
Şili	5260	5430	5700	190,000
Çin	1310	1630	1650	30,000
Kongo	520	600	900	20,000
Endonezya	543	360	380	28,000
Kazakistan	417	424	440	7,000
Meksika	443	440	480	38,000
Peru	1240	1300	1300	70,000
Polonya	427	427	430	26,000
Rusya	713	883	930	20,000
Zambiya	668	690	830	20,000
Diğer ülkeler	1970	2,000	2000	90,000
Dünya toplamı	16100	16900	17900	690,000

1.3. Türkiye'deki Bakır Rezervleri

Türkiye bakır madenciliğinde kamu sektörü etkindir. Bu sektörde faaliyet gösteren iki önemli kuruluş ETİ HOLDİNG A.Ş. ve KBİ (Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş.) dir. Bu kuruluşların bakır sektöründeki uğraşı alanları cevher arama, cevher istihsali, cevher zenginleştirme ve izabesidir. İzabede üretilen blister bakır, piyasanın ihtiyacının bir kısmını karşılamak için rafine edilmek üzere özel sektör kuruluşlarına pazarlanmaktadır.

Türkiye, ihtiyacı olan bakırı üretmek için yeterli bakır cevherini çıkarma ve zenginleştirme olanağına henüz sahip değildir. Mevcut bakır yataklarının işletilmeye hazır rezervi, maden işletmeleri ve zenginleştirme tesislerimizi etkileyen sorunlar ve yetersizlikler nedeni ile izabe tesislerimizin ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır. Bu nedenle KBİ bakır konsantresi ithal etmektedir[3].

Ülkemiz bakır rezervleri ile ilgili çalışmalar MTA Genel Müdürlüğü, Eti Holding A.Ş., KBİ ve özel sektör tarafından yürütülmektedir. Türkiye, bakır rezervleri açısından Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Türkiye görünür bakır rezervi, 01.01.2000 tarihi itibarıyla Cu içeriği olarak 1,697,204 tondur. Ülkemizde bulunan önemli bakır yatakları ve rezervleri Çizelge 1.5'te verilmiştir[3].

Çizelge 1.5. Türkiye Ekonomik Bakır Rezervleri[3]

İl	İlçe	Köy/Mevki	Rezerv (10³ ton)	Bakır (ton)	Kuruluş
Artvin	Murgul	Damar	2 503	31 137	KBİ
Artvin	Murgul	Çakmakkaya	5 714	47 997	KBİ
Artvin	Murgul	Akerşen	582	13 000	KBİ
Artvin	Merkez	Cerattepe	3 900	202 800	COMINCO
Artvin	Merkez	Seyitler	2 465	34 757	ÖZEL
Çanakkale		Arapuçuran	1 230	15 375	AKOL
Elazığ	Ergani	Anayatak	600	12 000	Eti-Ber-Oner
Giresun	Espiye	Lahanos+K.kaya	2 402	57 528	KBİ
Giresun	Tirebolu	Harköy	498	8 740	KBİ
Kastamonu	Küre	Bakibaba+Aşıköy	12 339	252 950	ETİ HOLD.
Rize	Çayeli	Madenköy	10 900	502 490	ÇAYELİ-BAKIR
Siirt	Şirvan	Madenköy	14 500	435 000	ETİ HOLD.
Sivas	K.hisar	Kan	964	16 683	MENKA
Trabzon	Of	Kotarakdere	963	12 600	KBİ
Trabzon	Yomra	Kanköy	3 310	36 747	BER-ONER
Toplam			62 870	1 697 204	

1.4. Bakır Üretim Metotları

Bakır üretim metotlarını:

1. Pirometalurjik metotlar
2. Hidrometalurjik metotlar
3. Elektrometalurjik metotlar olarak sıralayabiliriz.

Pirometalurjik metoda kuru metalürji de denir. Bu metotta metal sıcakta veya ısı etkisiyle sıvı hale getirilerek üretilir.

Hidrometlurji veya yaş metalürji metodu sulu çözeltilerden metali uygun ortamlarda elde etme metodudur. Uygun ortam asit, baz veya tuz olabilir. Metal bu ortamlarda çözüldükten sonra, metalin kendisi veya bileşimleri halinde çeşitli yollarla ayrılırlar.

Elektrometalurjik metot elektrotermik ve elektrokimyasal metot olarak ayrılır. Elektrotermik yolda elektrik enerjisi ısı enerjisine dönüşür; ve reaksiyon için lüzumlu sıcaklığı temin eder[10].

1.4.1. Pirometalurjik Üretim Yöntemi

Bakır üretiminin yaklaşık % 80'i flotasyon, ergitme, konvertisaj ve elektrorafinasyon gibi pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır[11].

Pirometalurjik üretim yönteminin temel işlemleri şu şekildedir[12]:

- | | |
|----------------|---------------------|
| 1) Kurutma | 5) Sinterleme |
| 2) Kalsinasyon | 6) Ergitme |
| 3) Kavurma | 7) Konverter İşlemi |
| 4) Distilasyon | 8) Rafinasyon |

1.4.1.1. Kurutma

Düşük sıcaklıklarda mekanik olarak karışmış rutubetin buharlaştırılması işlemidir. Kurutma işlemi ile mekanik olarak cevher veya konsantredeki nem uzaklaştırılır. Genellikle yatay fırınlar ve akışkan yataklı kurutucularla sağlanır. Suyun kaynama noktasının üstündeki bir sıcaklıkta atmosfer basıncında ısıtılarak yapılır[12].

1.4.1.2. Kalsinasyon

Kalsinasyon, bir bileşiğin sıcaklık tesiriyle parçalanmasıdır. Pirometalurjik proseslerde özellikle karbonat ve hidratların kalsinasyonu her an karşılaşmak mümkündür.

Bu işlemde 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kimyasal bileşimdeki kristalin suyu buharlaştırılır. Aynı zamanda karbonatlı bileşiklerde CO₂ bünyeden uzaklaştırılır.

Kireç taşı (CaCO₃), magnezit (MgCO₃) ve dolomit (xCaCO₃.yMgCO₃) gibi toprak alkali karbonatları özellikle üretim metalurjisinde temel curuf yapıcı ve refrakter hammaddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu bileşikler prosese katılmadan önce işlem sırasında mutlaka kalsinasyona tabi tutulmalıdır[12].

1.4.1.3. Kavurma

Cevherin tabii halde içerdiği sülfür minerallerinin sonraki işleme uygun hale getirilmesi amacı ile uygun sıcaklıklarda (cevher içindeki metal sülfürlerin erimemesi şartı ile) ısıtılması işlemidir[12].

1.4.1.4. Distilasyon

Homojen bir sıvı karışımının buharlaştırılması sonucu teşekkül eden ve buhar fazında birden fazla bileşene sahip olan karışımın, bir veya daha fazla bileşenin saf halde elde edilmesi istenen operasyonlar için kullanılır.

Distilasyon işlemi sıvı kaynatılarak yapılır. Daha uçucu özellikte olan, yani kaynama noktası düşük olan sıvı daha önce buhar fazına geçer. Sıvı karışımı ile dengede olan buhar fazının bileşimi sıvı fazdan farklıdır. Buhar fazı uçucu bileşen bakımından daha zengindir. Bu buhar yoğunlaştırılacak olursa, daha uçucu bileşen bakımından zengin sıvı elde edilir. Distilasyon işlemi bu temel ilkeye dayanır.

Distilasyon, metallerin buharlaşma noktalarının yüksek olması sebebi ile cevherden ayrılması işlemidir[12].

1.4.1.5. Sinterleme

Genellikle yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin üretiminde uygulanan bir ısıtma işlemidir. Toz metalurjisinde ve seramik üretim teknolojisinde, üretim yöntemi ne olursa olsun yer alan sinterleme işlemi, malzemenin ergime sıcaklığına çıkmadan daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılmasını, mekanik, fiziksel, ısı vb. özelliklerinin

geliştirilmesini veya yükseltilmesini sağlayan prosestir. Toz cevherlerin aglomerasyon yolu ile yüksek fırınlar için istenen parça iriliğine, mukavemete ve gaz geçirgenliğine sahip duruma getirilmesi için sinterleme işlemi kullanılır. Sinterleme, pudra kütlesi içindeki partiküllerin atomlarının, ısının etkisi sonucu oluşan çekimle birbirine bağlanması olarak da tanımlanabilir. Sinterleşme genellikle pudra kıvamındaki malzemelerin erime noktalarının altında meydana gelir. Sıcaklığın artması ile pudra kütlesinin sertliği artarken elektriksel direnci ve gözenekliliği azalır. Tane yapısında bazı değişiklikler olur ve yeniden kristallenme ile tane büyümesi meydana gelir. Sinterleme yüksek sıcaklıklarda küçük cevher parçacıkların birbirine bağlanarak yüzeylerinin büyütülmesi işlemidir[12].

1.4.1.6. Ergitme (İzabe)

Yüksek sıcaklıklarda yüksek tenörlü cevher veya konsantreden yarı rafine halde metal ve curuf elde edilir. Metal oksitlerin ergitme işleminde metal oksit kok ile redüklenir. Redükleyici ergitme çoğunlukla yüksek fırında ve bazen reverber veya elektrik ark fırınlarında iri cevher kok ve katkı maddeleri ile yapılır. Mat ergitmesi her zaman reverber fırınlarda toz cevher ve katkı maddesi ile yapılır. İzabe, Cevherin izabe fırınında yakıt ve yanma için gerekli hava yardımı ile ısıtılarak ergitilmesi, ilave edilen katkı malzemesinin etkisi ile cevher içerisindeki gang minerallerinin metalik fazdan ayrı bir cüruf denilen atık camsı silikat fazında toplanması işlemidir[12].

İzabe Reaksiyonları;

- Ergime (Sıvılaşma) Reaksiyonu
- Yakıtın Yanması ve Diğer Oksitlenme Reaksiyonları
- Kalsinasyon (Parçalanma) Reaksiyonu
- İndirgenme Reaksiyonu
- Cüruf Oluşumu Reaksiyonu
- Çözünme Reaksiyonu

1.4.1.7. Konverter işlemleri

İzabe ürünü ergimiş metalik fazın konverter adı verilen fırında oksijen veya hava üflenerek oksitlenmesi yolu ile ham metalin elde edilmesi işlemidir. Konverterler, herhangi bir yakıt yakılmaksızın işlem esnasında meydana gelen ekzotermik reaksiyonlar sebebiyle üretim gerçekleştiren fırınlardır. Kendi eksenleri etrafında hareket edebilirler. Pek çok çeşidi mevcuttur. Genellikle bakır üretiminde kullanılan konverterler, çelik üretiminde kullanılan Bessemer ve Thomas bazik oksijen konverterleri en önemli örneklerdir. Konverterdeki oksitlenme reaksiyonları ısı veren türden reaksiyonlar olduğundan konverterde yakıt kullanımına gerek olmadığı gibi, fazla ısıdan yararlanmak ve fırının sıcaklık yükselmelerine engel olmak için konverterlere soğuk hurda yüklenmelidir[12].

1.4.1.8. Ateşle Rafinasyon (Tasfiye)

Gerek redüksiyon gerekse mat oluşumu ile elde edilen bütün metaller daha ileri bir rafinasyon işleminden geçirilerek saflaştırılırlar.

Oksitleme Aşaması

Ham metal içerisinde oksijene kimyasal ilgisi ana metalden fazla olan safsızlık elemanlarını oksitleyerek cürufa almak için oksijen üfleyerek gerçekleştirilir.

İndirgeme Aşaması

Ana metal içerisinde oksitleme aşamasında kalan oksijeni gidermek için indirgeyici kok v.b. bir madde ile yapılan işlemdir.

Elde edilen rafine bakır % 99,5 Cu'lıdır[12].

1.4.2. Hidrometalurjik Üretim Yöntemi

Hidrometalurji, metal üretiminde eski bir sanat olan pirometalurjiye oranla yeni gelişmektedir. İnsanlar binlerce yıl önce fırın inşa etmeyi ve cevherleri eritmek için ateş yakmayı öğrenerek metalleri üretmişlerdir. Cevherlerin değerlendirilmesinde yüksek

sıcaklık gerektiren yöntemler yerine su ve çözücü kullanımı daha sonra gündeme gelmiştir.

Hidrometalurji, pirometalurji ile bazı önemli alanlarda başarı ile rekabet edebilmektedir. Birinci nokta rafinasyonu pirometalurjik süreçlerle pahalı olan düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde hidrometalurji kullanılabilir.

Hidrometalurji bazı durumlarda kırma, öğütme ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerine gerek duyulmaksızın metallerin eldesine olanak sağlayan tek yöntemdir. Bu durumda cevher sadece parçalanır, yerinde sulu çözeltilerle özütlenerek değerlendirilir ve böylece önemli giderlerden kaçınılmaktadır. Avantajı kesin olarak ortaya konulmamış olsa bile hidrometalurji, enerji tüketimini azaltmak için bir çözüm olarak önerilmektedir. Bu yöntemler düşük tenörlü cevherlere madende yerinde uygulandıklarında az enerji tüketmektedirler[13].

Hidrometalurji iki ayrı bölümde incebilir[12,13].

1-Cevher ya da diğer metalurjik ürünlerden arzu edilen minerali çözeltiye alma işlemi (Liç İşlemi)

2-Çözelti içinden arzu edilen metallerin kazanımı

Bu iki aşama arasında özütleme çözeltisi sık sık temizlenmek ve konsantre edilmek zorundadır. Konsantre edilme işlemi süzme ve yıkamayla yapılabilir[13].

1.4.2.1. Hidrometalurjik Yöntemlerin Üstünlükleri

- Düşük tenörlü ve kompleks cevherlerin değerlendirilebilmesi,
- Metallerin ayrı ayrı yüksek verimde kazanılabilmesi,
- Yüksek safiyette metal üretilebilmesi,
- Sulu ortamlardaki reaksiyonların homojen, hızlı ve otomatik kontrol edilebilir olması,
- Ekonomik bir teknik olması[12].

1.4.2.2. Hidrometalurjik Yöntemlerin Avantajları

- Metaller liç çözeltilerinden saf halde doğrudan elde edilebilirler (basınç altında hidrojenle çöktürme, sementasyon, elektroliz gibi).
- Amalgam metalurjisini içeren bir proses mevcutsa yüksek saflıkta metaller, saf olmayan liç çözeltilerinden kazanılabilirler
- Cevherdeki silis içeren gang kısmı, liç edici maddelerden etkilenmezler yani çözünmezler oysa pirometalurjik ergitme proseslerinde bu gang curufa çekilmelidir.
- Hidrometalurjik proseslerin çoğu oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir, pirometalurjideki gibi büyük miktarlarda yakıt tüketimine ihtiyaç yoktur.
- Liç ürünlerinin muhafazası ergimiş mat, curuf ve metallerin tutulmasından daha kolay ve ucuzdur.
- Hidrometalurjik prosesler özellikle düşük tenörlü cevherlerin işlenmesi için uygundur.
- Bir hidrometalurjik proses küçük ölçekte gerçekleştirilebilir, oysa bir pirometalurjik proses geniş ölçekte dizayna ihtiyaç gerektirir. Bunun nedeni ise aynı kapasitede birkaç küçük fırınla çalışmak yerine bir tane büyük fırınla çalışmanın daha ekonomik olmasıdır.
- Hidrometalurjik tesisler ergitme fırınları kadar çevreyi kirletmezler. Bu faktör de günümüzde önemli bir rol oynamaktadır[12].

1.4.2.3. Hidrometalurjik Yöntemlerin Dezavantajları

- Liç çözeltilerinde çözünmeyen gang kısmı ayırmada problem oluşturabilir.
- Ayrıca liç çözeltilerindeki çok küçük miktarlarda olan safsızlıklar bir metalin elektrodepozisyonuna (elektro çöktürme) kötü etki edebilir ve daha ileri saflaştırma prosesleri gerekebilir.
- Hidrometalurjik prosesler genelde oda sıcaklığında gerçekleştiğinden nispeten yavaştır, buna karşılık pirometalurjik prosesler yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden daha hızlıdır[12].

1.4.3. Pirometalurjik Yöntemlerle Hidrometalurjik Yöntemlerin Karşılaştırılması

Pirometalurjik yöntemler ile hidrometalurjik yöntemleri karşılaştırırken; enerji tüketimi, üretim sırasında çıkan toz, zehirli gazlar, katı atıklar, sülfürlü yatakların değerlendirilmesi, düşük tenörlü yatakların değerlendirilmesi ve ekonomi gibi parametreler dikkate alınmıştır[13].

Enerji tüketimi:

- Pirometalurjik yöntemler, yüksek sıcaklık gerektirmesi nedeniyle (1500°C) tepkime hızları yüksektir. Fakat çok enerji tüketirler. Bu yöntemi ekonomik kılmak için ısı tutma sistemlerine gereksinim vardır. Isı sıcak gazlardan kolaylıkla elde edilebilir. Fakat metal ya da ergimiş cüruftan eldesi seyrektir. Sonuç olarak kullanılan enerjinin çoğu kaybolmaktadır.
- Hidrometalurjik yöntemlerde ise çözme yöntemlerinin düşük sıcaklık gerektirmesi nedeniyle daha az enerji harcanmaktadır. Ancak tepkime hızları düşüktür. Buna karşın sakıncalı safsızlıkların yıkanma gereksinimi ve çözücülerin kazanılması sırasında harcanan enerji ile bu avantaj dengelenmiş olur.

Üretim sırasında çıkan toz:

- Pirometalurjik yöntemlerde genellikle yoğun şekilde toz oluşur. Bu tozlar kirlenmeyi azaltmak ya da içerdikleri metalleri kazanmak için tutulmalı ve değerlendirilmelidirler. Fakat toz tutucu sistemler pahalı ve hacim olarak oldukça büyüktürler.
- Hidrometalurjik yöntemlerde, hammadde genellikle yaş ortamda değerlendirildiği için böyle bir problem yoktur.

Zehirli gazlar:

- Pirometalurjik yöntemlerde zehirli gaz çıkmaktadır. Bu nedenle reaktörler gaz sızdırmaz olmalı ve gazlar diğer sistemlerle ya da tutucularla yakalanmalıdır. Fakat bu metod oldukça pahalıdır. Ayrıca gazlar sıcak ve aşındırıcıdır.
- Hidrometalurjik yöntemlerde genellikle herhangi bir gaz oluşumu gözlenmez. Gaz oluşturanlarda ise özütleme tankları ile gaz sızdırmasının önüne kolayca geçilebilir.

Katı atıklar:

- Pirometalurjik işlemler sonucu oluşan birçok artık, cüruflar gibi, işlenmemiş olup zararsızdır. Çözünme tehlikeleri olmadığı için yığın şeklinde toplanabilirler. Fakat bu da çevre estetiğini olumsuz etkiler.
- Hidrometalurjik yöntemlerden çıkan artıklar, ince dağılmış tanelerden oluştuğundan kurutulduğunda toz problemi yaratırlar. Su ile temaslarında ise çevre kirliliğine neden olan metal iyonları çözünmektedir.

Sülfürlü yatakların değerlendirilmesi:

- Oluşan kükürt dioksit gazları eğer sülfürik aside dönüştürülecek derişimde ise ve sülfürik asit pazarı bulunuyorsa pirometalurjide bu dönüştürme işlemi gerçekleştirilebilir. Ancak bu işlem pahalıya mal olur.
- Hidrometalurjide cevherler kükürt dioksit oluşturmadan değerlendirilebilirler. Sülfürik asit üretme ve pazar bulma sorunu yoktur. Sülfürler, elementer kükürt olarak elde edilir.

Düşük tenörlü yatakların değerlendirilmesi:

- Pirometalurjide gang minerallerini eritmek için yüksek bir enerji gereksinimi ihtiyaç olmasından ötürü tenör yataklarının değerlendirilmesi uygun değildir.
- Hidrometalurjide ise uygun bir seçmeli özütleyici kullanılırsa tenör yataklarının değerlendirilmesi uygundur.

Ekonomi:

- Pirometalurji, büyük sermaye yatırımları gerektiren büyük hacimli işlemler için uygundur.
- Hidrometalurji ise düşük sermaye gerektiren küçük boyutlu işlemler için uygundur.

1.4.4. Elektrometalurjik Üretim Yöntemleri

Elektrik akımı kullanılarak metallerin açığa çıkarılması veya işlem görmesi yöntemlerini ele alır. Elektrik akımını kullanma şekline bağlı olarak iki ana gruba ayrılır.

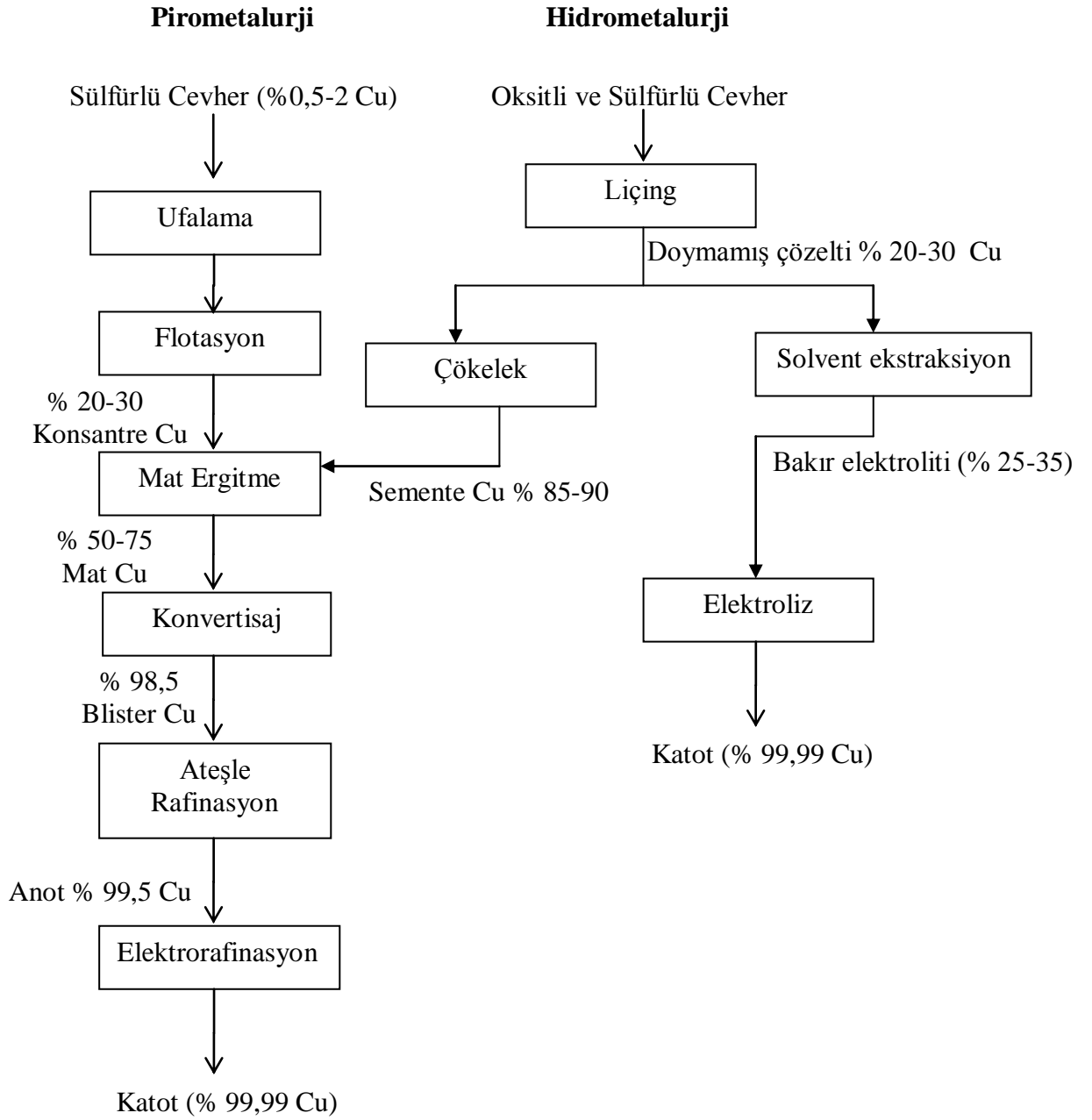
1. Elektroliz (Elektrik enerjisi, elektroliz yapmak için kullanılmaktadır.)

2. Elektrotermik (Elektrik enerjisi, tamamen ısı temin etmek amacıyla kullanılmaktadır)

Elektroliz : Elektrik enerjisinin kimyasal bir değişime yol açması ile metal üretimidir. Elektrik ceryanının sulu veya eriyik elektrolitlerden geçmesiyle meydana gelen kimyasal ayrışma neticesi katot da metal iyonlarının ve anot da metalik olmayan iyonların serbest hale gelmesi olayıdır.

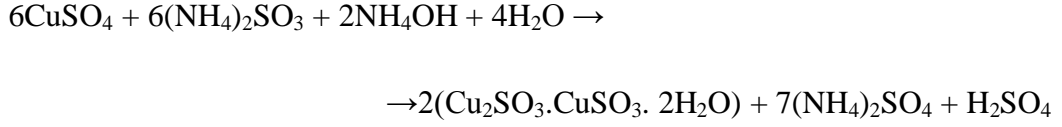
Elektrotermik; Elektrik enerjisinin ısı enerjisine dönüşmesi ile metal üretimidir[12].

Çizelge 1.6. Bakır Üretimi Akım Şeması[14]



1.5. Chevreul Tuzu

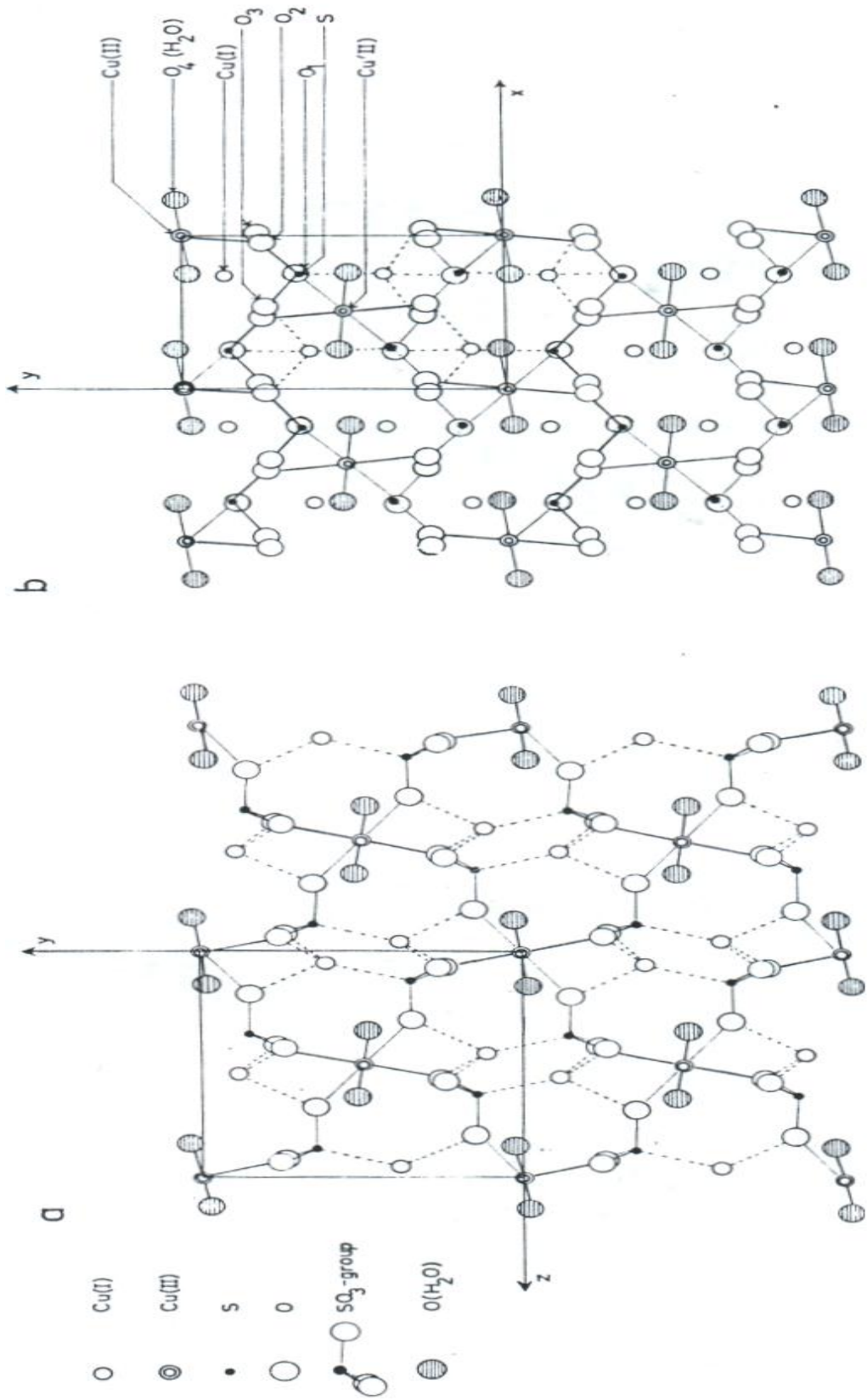
Bakır sülfürler giderek hidrometalurjistlerin ilgisini çekmektedirler. Çünkü bazı koşullarda temiz metalik bakırın sülfürlerden sağlamak mümkündür. Aşağıdaki tepkimeye göre özütleme çözeltilerinden Chevreul tuzu çökmektedir[13]:



Chevreul tuzu bakırı ayırmak amacıyla birçok patentte yer almaktadır. Bu tuz kükürt dioksit oluşturarak küpro ve kübrik oksit karışımına dönüşebilir[13].

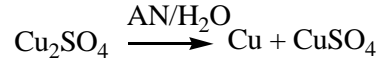
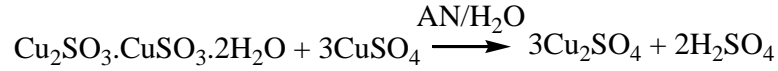
Bir çifte tuz olan Chevreul tuzu üzerine yapılmış olan çalışmaların özeti aşağıda verilmiştir:

Chevreul tuzunun kristal yapısı ilk olarak 1965 yılında P. Kierkegaard ve B. Nyberg tarafından aydınlatılmıştır. Cu(II) kasyonu SO_3 grubundan gelen dört oksijen atomu ve su molekülünden gelen iki O atomuyla oktahedral bir geometri oluştururken Cu(I) kasyonu ise üç farklı SO_3 grubu arasında bir köprü görevi görmekte ve üç O atomu ve bir kükürt atomuyla tetrahedral bir geometri oluşturmaktadır.[15]



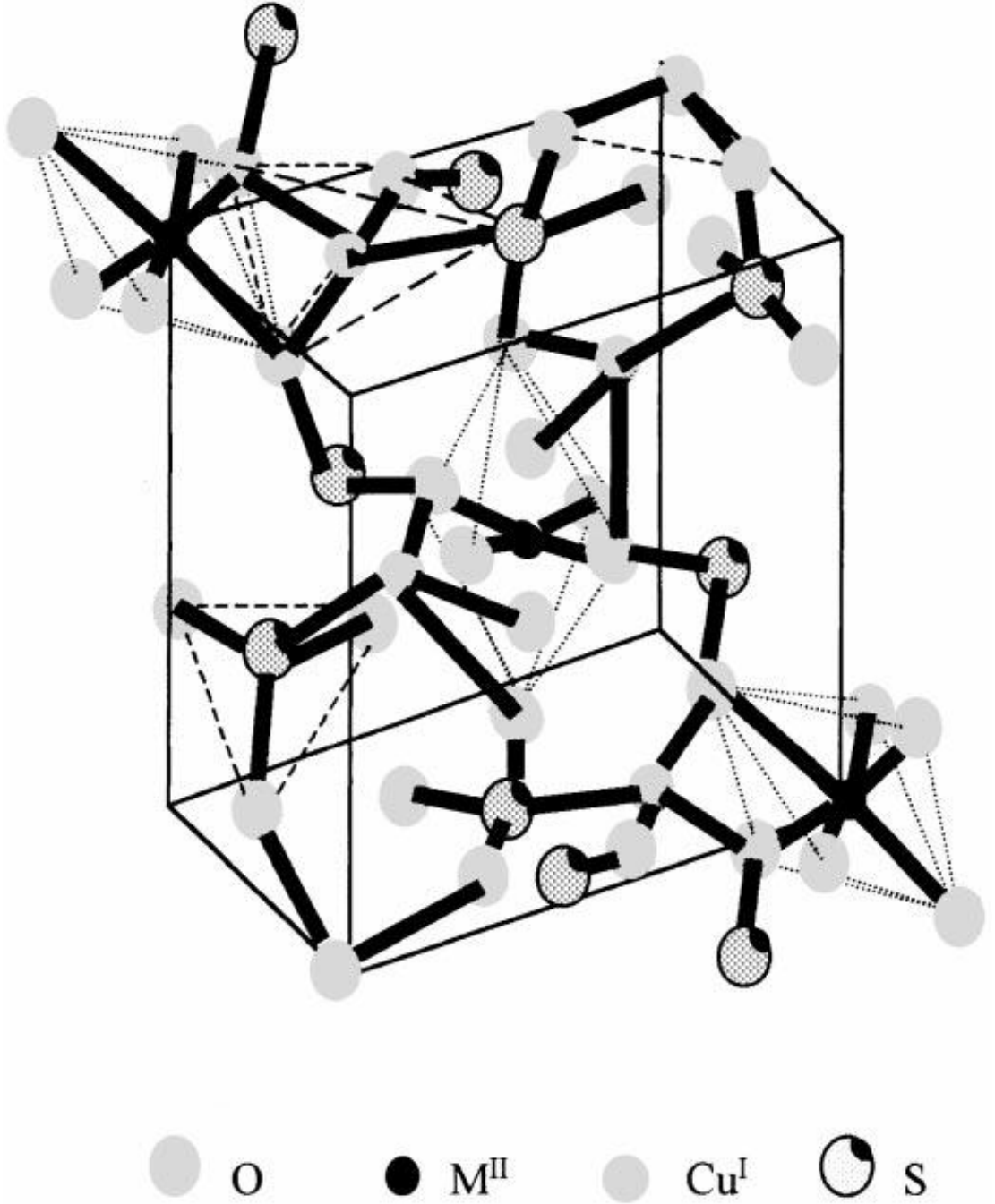
Şekil 1.8. Chevreul Tuzunun ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Kristal Yapısı[15]

Parker and Muir, tarafından yapılan çalışmada bakır sülfidler, sülfüroz asitlerinin çözünür tuzları ile bakır(II) sülfat çözeltilerinden çöktürülmüştür. Suda çözünmeyen bu bakır sülfidler, asetonitril-su ortamında bakır(I) sülfat vermek üzere çözeltideki bakır(II) iyonları indirgenmiştir. Daha sonra termal disproportinasyon yapılarak çözeltilerin her litresi başına 75 g saf bakır tozu üretilmiştir. Farklı sülfid bazlarının kullanılmasıyla çözeltilerden Chevreul tuzu ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)'nun kazanılması ve asetonitril-su sisteminde çözündürülmesi için şartlar belirtilmiştir. Hem sıcaklığın, hem de bakır sülfid ile bakır sülfat oranlarının çözünme stokiometrisine ve verimliliğine olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışma da nikel ve bakır(II) sülfat çözeltilerinden nikel ve bakırı ayırma metotları ve seyreltik bakır sülfat çözeltilerinden bakırı kazanma metotları teklif edilmiştir[16].



Motomichi ve arkadaşları, karışık değerlikli bakır sülfid olan Chevreul tuzunun spektroskopik ve manyetik özelliklerini araştırmışlardır. Chevreul tuzunu CuSO_4 ve NaHSO_3 arasındaki bir reaksiyon sonucu elde etmişler ve X-ray Foto elektron Spektroskopisi, Magnetik Özelliklerini, EPR ve Elektronik Spektroskopi yardımıyla bu tuzun yapısını karakterize etmişlerdir[17].

Silva ve arkadaşları, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Cu, Fe, Mn veya Cd) gibi çift tuzların sentezlenmesi, tanımlanması ve termal parçalanmaları üzerine yapmış oldukları çalışmada; Chevreul tuzunda, Cu(II) ile Mn(II), Fe(II) ve Cd(II)'un yer değiştirmesi sonucu elde edilen tuzların eş yapıya sahip oldukları ispatlanmıştır. Bu tuzların termal davranışı, Termogravimetrik Analizler ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) tarafından tayin edilmiştir. Bu analizler sonucunda bu tuzların 200°C'ye kadar kararlı olduğu bulunmuştur[18].



Şekil 1.9. $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun Kristal Yapısı[18]

Çolak ve arkadaşları bir çalışmada; saf olmayan bakır çözeltilerinden bakır tozlarını üretmek için sülfütlü halinde çöktürmüşlerdir. Bu sülfütlü kullanarak bakır(I) sülfat çözeltileri hazırlanmış ve bakır tozları termal disproporsiyonasyonla üretilmiştir. Araştırma dört basamakta gerçekleştirilmiş olup, ilk basamakta, cevher sülfürik asitte çözündürülmüş, ikinci adımda ise çözeltideki bakır amonyak ve SO_2 kullanarak

Chevreur tuzu ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) halinde çöktürülmüştür. Chevreur tuzunun uygun çöktürme şartları: pH: 4, karıştırma hızı: 600 devir/dk., sıcaklık: 60°C , SO_2 geçirme süresi: 1 dk., SO_2 geçirildikten sonra reaksiyon süresi: 6 dk. olarak elde edilmiştir. Üçüncü adımda, filtrasyondan sonra, Chevreur tuzu azot atmosferinde ve asetonitril-su ($\text{AN}/\text{H}_2\text{O}$) sisteminde çözündürülmüştür. Chevreur tuzunun uygun çözündürme şartları: sıcaklık: 65°C , pH: 2,5, karıştırma hızı: 600 devir/dk. ve $\text{AN}/\text{H}_2\text{O}$ oranı: % 41 (v/v) olarak belirlenmiştir. Son adımda, bakır tozları, azot atmosferinde 60°C ve 175 mm-Hg basıncında bakır(I)sülfatın termal disproporsiyona uğramasıyla üretilmiştir. Üretilen bakır tozları %99,85 saflıktadır[19].

Çalban ve arkadaşları daha önceki çalışmalarında belirlemiş oldukları optimum şartları kullanarak oksitli bakır cevherinin NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltilerinde çözündürülmesi sonucu elde edilen çözeltileri kullanmışlardır. Bu liç çözeltilerinden SO_2 gazı yardımı ile Chevreur tuzu çöktürülmüştür. Karışık değerlikli bir bakır sülfat olan Chevreur tuzu ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), XRD ve kimyasal analizler ile karakterize edilmiştir. Chevreur tuzunun çöktürülmesi üzerine, sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve çöktürme süresinin etkileri araştırılmıştır. Çöktürme deneylerinde, 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ve 2. mertebe model için merkezsel bileşkeli ortogonal deney tasarım metotları kullanılmıştır. Chevreur tuzunun çöktürülmesi üzerine etkili parametrelerin sıcaklık, karıştırma hızı ve çöktürme süresi olduğu gözlemlenmiştir. Maksimum bakır çöktürme üzerine bulunan optimum şartlar: sıcaklık 335 K, pH 3, karıştırma hızı 600 devir/dk., çöktürme süresi 12 dakika olarak bulunmuştur. Chevreur tuzunun çöktürülmesi esnasında SO_2 akış hızı ve liç çözeltisi konsantrasyonu sabit tutulmuş olup, değerleri sırasıyla 358 L/saat ve 7,383 gCu/L'dir. Bu şartlar altında çözeltideki bakırın %99,92'si çöktürülmüştür[20].

Yeşilyurt ve Çalban CuSO_4 çözeltilerinden Na_2SO_3 vasıtasıyla Chevreur tuzunu ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) elde etmenin optimum şartları belirlemişlerdir. Chevreur tuzu çöktürmenin optimum şartları; pH: 3, $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Cu}^{+2}$: 1,6, çöktürme sıcaklığı: 60°C , karıştırma hızı: 400 devir/dk. ve çöktürme süresi: 20 dakika olarak bulunmuştur. Chevreur tuzunun polihedral bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir[21].



Çalban ve arkadaşları bir çalışmada; sentetik sulu CuSO_4 çözeltisini çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında hazırlamış ve bu çözeltilerden SO_2 gazı geçirilerek Chevreul tuzunu çöktürmüşlerdir. Karışık değerli bir bakır sülfid olan Chevreul tuzu, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, XRD ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Chevreul tuzu çöktürme üzerine başlangıç çözelti konsantrasyonu, SO_2 besleme hızı, reaksiyon süresi ve başlangıç çözelti pH'sı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Çöktürme deneylerinde 2^n faktöriyel deney tasarımı ve ortogonal merkezi bileşkeli tasarım metotları kullanılmıştır. Chevreul tuzu çöktürme üzerine etkin parametrelerin başlangıç çözelti konsantrasyonu, SO_2 besleme hızı ve başlangıç çözelti pH'sı olduğu gözlemlenmiştir. En fazla bakır çöktürme için optimum şartlar: başlangıç çözelti konsantrasyonu 1,14M, SO_2 besleme hızı 329,35 L/saat, reaksiyon süresi 25 dk. ve başlangıç çözelti pH'sı 8,5 olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun başlangıç adımı seçilen sabit parametreler: sıcaklık 62°C , karıştırma hızı 600 devir/dk., reaksiyon pH'sı 3 olarak seçilmiştir. Bu en iyi şartlar altında sentetik sulu CuSO_4 çözeltilerinden çöktürülmüş bakır yüzdesi 99,95'tir[22].

1.6. Reaksiyon Kinetiği

Kimyasal kinetik; reaksiyona giren türler üzerine reaksiyon hızının nasıl bağlı olduğunu belirleyen bir kriterdir. Kimyasal kinetik, reaksiyonu etkileyen faktörleri araştırır, reaksiyonun hızını ölçer ve bulunan değerler için açıklamalar getirir. Teknolojik bir proses için reaktör tasarımında, öncelikle reaksiyonun kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Kimyasal kinetikte reaksiyonlar, reaktör içerisindeki fazın tipine ve sayısına göre iki sınıfa ayrılmaktadır[23];

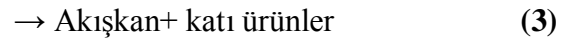
1. Homojen reaksiyonlar: Reaksiyona giren reaktantlar ve reaksiyon ürünleri tek bir faz içinde bulunurlar. Faz katı, sıvı veya gaz olabilir. Ancak katı reaktanın çok gözenekli olduğu ve akışkanın tanecik içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde de homojen reaksiyonların varlığından söz edilebilir. Bu durumda reaksiyon, katı faz içerisinde akışkan ile katı arasında homojen olarak meydana gelir[23].

2. Heterojen reaksiyonlar: Reaksiyonun meydana gelmesi için en az iki faz gereklidir. Heterojen reaksiyonlar sanayi için çok önemli bir yer tutmaktadır. Heterojen reaksiyonların hızını etkileyen faktörler aşağıdaki şekilde sıralanabilir[23]:

- Kütle transfer katsayıları ve akışkan fazın difüzyon karakteristikleri
- Fazların temas şekilleri
- Kütle hız, türbülans derecesi gibi akışkan dinamiği ile ilgili faktörler
- Fazlar arasında ara yüzey alanı
- Reaksiyon kabının geometrisi
- Aktivasyon enerjisi, reaktant konsantrasyonları gibi kimyasal kinetik faktörleri
- Sıcaklık ve basınç

1.6.1. Heterojen Reaksiyonlarda Akışkan-Katı Reaksiyonları

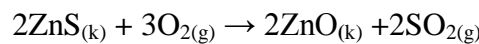
Akışkan bir gaz ya da sıvı; bir katı ile teması sonucu reaksiyon vererek ürünlere dönüşür. Oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibi açıklanabilir;



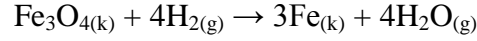
Katı parçacıkların büyüklüğü, 2. ve 3. reaksiyonlar tarafından katı bir ürün oluşturarak ya da kabuk teşkil etmeyen bir kül olarak kalan büyük miktarda safsızlık içerirlerse, katı tanecikler reaksiyonlar esnasında değişmeden kalır. Parçacıkların büyüklüğü 1. reaksiyonda saf B kullanıldığında ya da kabuk teşkil eden bir ürün oluştuğunda reaksiyon esnasında büzülür. Akışkan - katı reaksiyonlar çok çeşitli olup, endüstriyel alanda büyük bir öneme sahiptir[23].

Bunların içinden katının reaksiyon sırasında boyutunda herhangi bir değişimin olmadığı reaksiyonlar şöyle sıralanabilir:

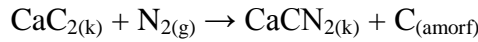
Metal sülfürlerin metal oksitler vermek üzere oksitlenmesine örnek olarak çinko oksidin eldesi verilebilir.



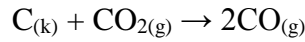
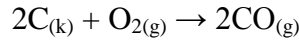
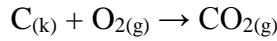
Atmosferde indirgenme ile metal oksitlerden metallerin eldesi reaksiyonlarına örnek olarak demirin eldesi verilebilir;



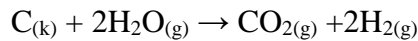
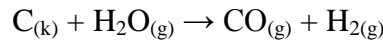
Kalsiyum karbürün kalsiyum siyanata nitrojenasyonuna örnek olarak aşağıdaki reaksiyon verilebilir;



Akışkan-katı reaksiyonlarının en yaygın örnekleri, katı büyüklüğünün farklılık gösterdiği kömür briketleri, tahta gibi maddelerin karbonlu reaksiyonlardır. Örneğin, bir miktar hava ile gaz üretilirken,

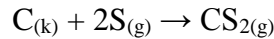


Su buharı ile su gazı eldesi gerçekleşir;

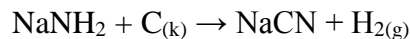


Katı büyüklüğünün değiştiği reaksiyonlara diğer örnekler;

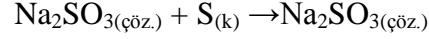
1. Elementlerden karbon disülfür üretimi (Reaksiyon 750-1000 °C'de gerçekleşmektedir)



2. Sodyum amidden sodyum siyanad üretimi (Reaksiyon sıcaklığı 800 °C)



3. Sodyum sülfid ve kükürtten sodyum tiyosülfat üretimi



Akışkan katı reaksiyonlarının hız ifadelerini türetebilmek için ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş çekirdek modelinden yararlanılır[23].

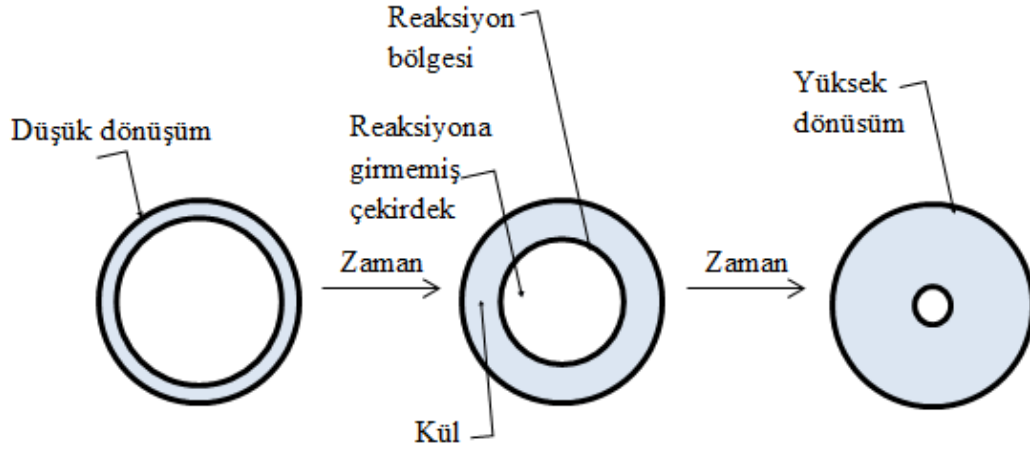
1.6.1.1. İlerleyen dönüşüm modeli

Bu modelde gaz reaktant'ın taneciğın içine girdiğı ve tanecikle tamamen reaksiyon verdiğı, çoğunluklada parçacığın farklı noktalarında ve farklı hızlarda olduğu düşünölebilir. Böylece reaksiyona giren katı partikölün içinde sürekli bir dönüşöme uğrar[23].

1.6.1.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modelde reaksiyon, önce parçacığın dış yüzeyinde meydana gelir. Sonra reaksiyon katının içine doğru yönelir ve partikölün içinde ilerledikçe reaksiyon esnasında büzülen parçacığın merkezinde reaksiyona girmemiş bir çekirdek olduğu düşünölür.

Kısmen reaksiyona giren taneciklerin ara kesiti incelenirken reaksiyona girmeyen kısmının bir kül tabakası ile çevrili olduğu gözlemlenir. Bu modelde tanecik boyutu değışmeden de kalabilir veya küçölebilir[23].



Şekil 1.10. Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli

1.6.1.2.1. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modelde reaksiyon beş adımda gerçekleşir.

1. Adım; Akışkan reaktant'ın, akışkan ana kütesinden kül filminin yüzeyine gelinceye kadar akışkan filminden difüzyonu
2. Adım; Kül filmi yüzeyine gelen akışkanın bu reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyona girmesi
3. Adım; Çekirdek yüzeyine gelen akışkanın bu reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyona girmesi
4. Adım; Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz ve sıvı ürünlerin kül filminden geçerek akışkan filmine difüzyonu
5. Adım; Akışkan filmine gelen bu ürünlerin akışkan kütesine geri dönebilmesi için akışkan filminden akışkan ana kütesine difüzyonu

Bütün bu kademeler bir sistemde gerçekleşmeyebilir. Gaz haldeki ürünlerin oluşmadığı ya da reaksiyonun tersinmez olduğu durumlarda bu adımlardan 4. ve 5. adımlar reaksiyon direncine direk katkı göstermezler. Bu kademelerin her birinin reaksiyonun

hızı üzerine dirençleri birbirinden farklı olup hızı kontrol eden adım en yüksek direnci gösteren adımlardır[23].

Bu model üç şekilde kontrol edilebilir;

- Kül filminden difüzyon kontrollü: Eğer kül filmi direnci kontrol ederse, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.
- Kimyasal reaksiyon kontrollü: Eğer akışkan doğrudan taneciğin reaksiyon yüzeyiyle temas ederse bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.
- Akışkan filminden difüzyon kontrollü: Eğer akışkan filmi direnci kontrol ederse, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder[23].

1.6.1.2.2. Büzülen tanecik modeli

Saf karbon oksijen ile yanma reaksiyonunu ($C_{(k)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$) verdikçe kül tabakası oluşmayacak reaksiyona giren partiküller büzülerek ve zamanla kaybolacaktır. Böylece bir katı direnci olmayacaktır. Bu tür sistemlerde reaksiyon üç aşamada gerçekleşir;

1. Adım; reaksiyona giren akışkanın, filmi vasıtasıyla katı partikülün yüzeyine difüzyonu
2. Adım; reaksiyona giren akışkan ve katının yüzeyinde reaksiyon
3. Adım; akışkan ürünün, katının yüzeyinden akışkan filmine geçerek ana kütlesine difüzyonu. Kül tabakası olmadığından herhangi bir direnç söz konusu değildir.

Üç adımın direnci reaksiyon hızını kontrol edebilir ve dolayısıyla bu reaksiyon ya akışkan filminden difüzyonla kontrol edilebilen bir sistem olacaktır ya da kimyasal reaksiyonla kontrol edilen bir sistem oluşacaktır.

Reaksiyon hızı kimyasal reaksiyon ile kontrol edilirse, bu durumda boyutu değişmeyen taneciklerde kullanılan hız ifadeleri kullanılır. Eğer reaksiyon hızı akışkan ürüne difüzyon ile kontrol ediliyorsa, tanecik yüzeyindeki filmin direnci, taneciğin boyutu ve akışkanın özelliklerine bağlı olduğu söylenebilir[23].

Gaz filminden difüzyon kontrollü: Bu reaksiyonlarda, partikül yüzeyindeki film direnci, akışkan ve partikül arasındaki bağıl hız, partikül büyüklüğü, akışkan özellikleri gibi faktörlere bağlıdır.

Kimyasal reaksiyon kontrollü: Bu reaksiyonlarda sabit boyutlu taneciklerde kullanılan hız ifadeleri geçerlidir.

Çizelge 1.7. Akışkan-Katı Reaksiyonları İçin İntegre Hız Denklemleri[23]

Durum	Hız Kontrol Basamağı	İntegre Hız Denklemi	$X_B=1$ İçin Gerekli Süre (t^*)	t/t^*
Sabit Boyutlu Tanecik Modeli	Akışkan Filminden Difüzyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R}{3bkgC_{Ag}} X_B$	$t^* = \frac{\rho_B R}{3bkgC_{Ag}}$	X_B
	Kül Filminden Difüzyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}}$	$[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$
	Kimyasal Reaksiyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R}{bksC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R}{bksC_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$
Büzülen Tanecik Modeli	Akışkan Filminden Difüzyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R^2}{2bDC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{2/3}]$ Küçük parçacıklar için	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{2bDC_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{2/3}]$
	Kontrol	$t(sabit) = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/2}]$ Büyük parçacıklar için	$t^*(sabit) = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/2}]$
	Kimyasal Reaksiyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bksC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bksC_{Ag} M_B}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$

1.6.2. Literatürde Yer Bazı Kinetik Çalışmalar

Çözünme kinetiği ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Oudenne ve arkadaşları tarafından, malahitin amonyum karbonat çözeltileri ile liç kinetiğini incelemişlerdir. Sıcaklık, konsantrasyon ve tane boyutu değişken parametreler olarak seçilmiştir. Reaksiyonun iki basamakta meydana geldiği tespit edilmiş ve aktivasyon enerjileri birinci basamak için 15,3 kkal/mol olarak hesaplanırken, ikinci basamak için 18 kkal/mol olarak hesaplanmıştır[24]

Ekmekyapar ve arkadaşları tarafından Cl_2 gazı ile doyurulmuş suda oksitli bakır cevherinin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Çözünme hızının, tane boyutu ve katı-sıvı oranındaki artma ile azaldığı, fakat gaz akış hızı ve sıcaklıktaki artış ile arttığı gözlenmiştir. Çözünmenin iki kademedeyken meydana geldiği ve her bir kademenin kül filminden difüzyon ile kontrol edildiği bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri birinci kademe için 27,15 kJ/mol ve ikinci kademe için 20,21 kJ/mol olarak hesaplanmıştır[25].

Künkül ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, amonyak çözeltilerinde malahitin liçi ve liç kinetiğinin incelendiği bir diğer çalışmada, manyetik karıştırıcılı bir reaktör içinde tane boyutu, amonyak konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı değişken parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Liç hızının amonyak konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ile arttığı; katı/sıvı oranı ve tane boyutunun azalışı ile arttığı gözlenmiştir. Çözünme hızının küçülen çekirdek modeline uyduğu ve kül tabakasından difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Gerekli aktivasyon enerjisi 22,338 kJ/mol olarak hesaplanmıştır[26].

Çolak ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, kükürt dioksit (SO_2) ile doyurulmuş sudaki malahit cevherinin çözünme ve çözünme kinetiği incelenmiştir. Deneysel karıştırma hızı sabit tutulurken, tane boyutu, gaz akış hızı, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı değişken parametreler olarak seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, çözünme hızının azalan katı/sıvı oranı, tane boyutu ile ve artan reaksiyon sıcaklığı ile arttığı ve ayrıca kükürt dioksitin (SO_2) akış hızının çözünme hızını etkilemediği bulunmuştur. Heterojen reaksiyon modellerine göre malahitin çözünme

kinetiğinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur ve aktivasyon enerjisi 32,12 kJ/mol olarak hesaplanmıştır[27].

Yartaşı ve Çopur tarafından yapılan bir çalışmada, amonyum klorür çözeltisinde bakır(II)oksitin çözünürlüğü incelenmiştir. Deneylede şu değişkenler seçilmiştir: çözelti konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı. Katı/sıvı oranındaki azalma, reaksiyon sıcaklığının artması ve çözücü konsantrasyonundaki artışın çözünme oranını artırdığı gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının çözünme oranı üzerine önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Bakır(II)oksit'in reaksiyon kinetiği heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre incelenmiştir. Sonuç olarak çözünme hızının kül filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 81,3 kJ/mol olarak bulunmuştur[28].

Çözünme kinetiği şu şekilde ifade edilmiştir[27]:

$$1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x) = [5,39.10^6(C)^{2,41}(S/L)^{-1,14}e^{-9785/T}].t$$

Yartaşı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; oksitli bakır cevherinin amonyum klorür ortamında reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir. Deneylede seçilen parametreler; amonyum klorür konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, partikül boyutu ve karıştırma hızıdır. Parametre dereceleri değiştirilerek elde edilen sonuçlar katı/sıvı oranı ve partikül boyutundaki azalma, çözünme hızını arttırmıştır. Buna rağmen, reaksiyon sıcaklığı ve çözelti konsantrasyonundaki artma ile çözünme hızı artmıştır. Kinetik incelemede heterojen ve homojen reaksiyon modellerini incelemişler ve reaksiyonun birinci adımda yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu, ikinci adımda ise, reaksiyonun kül tabakasından difüzyon kontrollü olduğunu bulmuşlardır. İki adımda hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla 40,7 ve 13,29 kJ/mol olarak bulunmuştur[29].

Ekmekyapar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, amonyum klorür çözeltisi içerisinde malahit cevherinin çözünme kinetiği incelenmiştir. Değişken parametreler için amonyum klorür konsantrasyonu, tane boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Çözünme hızının, artan amonyum klorür konsantrasyonu, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı ile arttığı tespit edilmiştir. Ancak artan parçacık boyutu ve katı/sıvı oranında çözünme azalmıştır. Gerekli aktivasyon

enerjisi 71 kJ/ mol olarak hesaplanırken, çözünme reaksiyonunu temsil eden kinetik model aşağıdaki gibidir:

$$1-2(1-x)^{1/3} + (1-x)^{2/3} = 1.10^{-5} \cdot (c)^{2.10} \cdot (dp)^{-1.96} \cdot (\rho S/L)^{-0.64} \cdot (n)^{1.78} \cdot e^{(-8500/T)} \cdot t$$

Burada x; malahitin dönüşüm kesri, c; amonyum klorür konsantrasyonu, dp; tanecik boyutu, $\rho S/L$; katı/sıvı oranı, n; karıştırma hızı, E; aktivasyon enerjisi, T; Reaksiyon sıcaklığı ve t; reaksiyon süresini temsil etmektedir[30].

Yeşilyurt ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, hidroklorik asit çözeltileri içerisinde sfalerit'in çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmalarda asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı; reaksiyon sıcaklığı ve tane boyutu değişken parametreler olarak kullanılmıştır. Çözünme oranının asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının artmasıyla arttığı, tane boyutu ve katı/ sıvı oranının ise azalmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Grafikselsel ve istatikselsel yöntemler kullanılarak yukarıda seçilen parametrelerin etkisiyle yarıempirik matematikselsel metot hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 68,795 kJ/mol olduğu bulunurken kinetik modelin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir[31].

Bingöl ve arkadaşları bu çalışmada bakır içeren malahit mineralinin sulu amonyak çözeltilisinde liç edilmesi ve liçing kinetiğini incelemişlerdir. Deneylerde çözüldürme süreleri üzerine amonyum hidroksit ve amonyum karbonat konsantrasyonları, pH, $[NH_3]/[NH_4^+]$ oranı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Malahit cevherinin liç edilmesinde liç süresi, amonyak/amonyum konsantrasyon oranı, pH, katı/sıvı oranının, liçing sıcaklığı ve tane boyutu gibi ana parametreler belirlenmiştir. Amonyum hidroksit/amonyum karbonat çözeltisi içinde malahit cevherinin optimum liç edilme koşulları amonyum hidroksit/amonyum karbonat konsantrasyonu: 5 M NH_4OH + 0.3 M $(NH_4)_2CO_3$; katı/sıvı oranı: 1/10 g/mL; liçing süresi: 120 dk; karıştırma hızı: 300 rpm; liçing sıcaklığı: 25 °C; tane boyutu 450 μm şeklinde bulunmuştur. Bakırın % 98'den fazlası dönüştürüldü. Liçing boyunca, bakır, $Cu(NH_3)_4^{+2}$ iyonu kompleksi biçiminde çözünürken gang mineralleri amonyakla tepkimeye girmez. Aktivasyon enerjisi 15 kJ/mol olarak hesaplanırken kinetik model $1/3 \ln(1-X) - [1 - (1-X)^{-1/3}] = kt$ şeklindedir.[32]

Düşük tonörlü bakır cevherlerinden metalik bakır cevheri genellikle hidrometalürjik yöntemlerle yapılmaktadır. Liçing herhangi bir hidrometalürjik prosesin ilk koşuludur. Amonyak içeren çözeltiler cevherden bakırın ayrışmasını sağlamaktadır. Ekmekyapar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) mineralinin amonyum nitrat çözeltilerinde liç edilmesi ve liçing kinetiğini incelemiştir. Deneysel amonyum nitrat konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı değişken parametreler olarak seçilmiştir. Deneysel sonuçta azalan tane boyutu, katı/sıvı oranı ve artan reaksiyon sıcaklığı, amonyum nitrat konsantrasyonu ve karıştırma hızı ile çözünme hızının arttığı gözlemlenmiştir. Malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltilerindeki çözünme kinetiği heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiştir. Reaksiyonun karma kinetik modele uyduğu ve çözünme hızının kimyasal reaksiyon kontrol ($303 \text{ K} - 323 \text{ K}$) ve kül filminden difüzyon kontrollü ($323-343 \text{ K}$) olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri sırasıyla $95,10 \text{ kJ/mol}$ ve $29,50 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur[33].

Guliyev ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, kolemanit'in potasyum hidrojen sülfat çözeltisinde çözünme kinetiğini incelemiş ve borik asit elde etmek için alternatif bir reaktant yayınlamak için araştırmışlar yapmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı, potasyum hidrojen sülfat konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, ve kolemanit'in tane boyutu çözünme oranı üzerine değişken parametreler olarak kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi $26,34 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanırken kinetik modelin kül filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Kinetik modele göre hesaplanan çözünme hızına ait denklem şu şekildedir[34]:

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 10,41 \cdot C^{1,01} \cdot W^{1,55} \cdot D^{-1,43} \cdot (S/L)^{-0,60} \cdot e^{(-26,34/RT)} \cdot t$$

Guliyev ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir başka çalışmada ise kolemanit'in amonyum hidrojen sülfat çözeltisinde çözünme kinetiği incelemiş değişken parametreler olarak reaksiyon sıcaklığı, amonyum hidrojen sülfat konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, ve tane boyutu kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi $32,66 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanırken kinetik modelin kül filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Kinetik modele göre hesaplanan çözünme hızına ait denklem şu şekildedir[35]:

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 8,99 \cdot C^{1,08} \cdot W^{1,39} \cdot D^{-1,27} \cdot (S/L)^{-0,54} \cdot e^{(-32,66/RT)} \cdot t$$

Gök ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Türkiye'nin Kastamonu bölgesinde toplu kalkopirit konsantrasyonunun geri kazanım liçingini flatasyon yöntemiyle elde etmişlerdir. Çeşitli parametrelerin etkileri ortalama 80-120°C sıcaklıklarda nitröz-sülfirik asit ($C_{NaNO_2}:0.05\text{ M}-0.15\text{ M}$, $C_{H_2SO_4}:1\text{ M}$) elektroliti kullanılarak aydınlatılmıştır. Toplu kalkopirit konsantrasyonundan bakır kazanımı 2 saat, 120°C'de ve 6 atm basınç altında elde edildi. Kinetik modelin büzülen tanecik modeline uygunluğu ve akışkan filminden difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 34,06 kJ/mol olarak hesaplanmıştır[36].

Huang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, bir bronsted asidi olan 1-butil-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat ($[bmim]HSO_4$) kullanarak ilk defa atık devre kartlarından bakırı liç etmişlerdir ve bakırın liçingi ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Tane boyutunun bakırın liçingi üzerine önemli bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Bakırın liçingi % 99'dan daha fazla bir verimle gerçekleşmiştir. Bu liçing işlemi için optimum parametreler: 0,1-0,25 mm parçacık boyutu, 25 ml hacimce % 80'lik ($[bmim]HSO_4$), 10 ml %30'luk hidrojen peroksit, 1/25 katı/sıvı oranı, 70°C sıcaklık ve 2 saat olarak tespit edilmiştir. ($[bmim]HSO_4$) kullanılarak bakır liçingi büzülen tanecik modelinde akışkan filminden difüzyon kontrolle oluşmaktadır ve aktivasyon enerjisi 25,36 kJ/mol olarak hesaplanmıştır[37].

Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, amonyak çözeltisi içerisinde bir oksidan olarak sodyum persülfat kullanarak kireçli bornit cevheri içerisinde bakırın liçing prosesini araştırmışlardır. Bornit cevherinden bakırın liç oranı için değişken parametreler olarak sıcaklık, amonyak konsantrasyonu ve amonyum sülfat ve sodyum persülfat miktarı belirlenmiştir. Sonuçlar liçing oranının, 400 rpm üzerindeki karıştırma hızında etkisiz olduğunu, artan sıcaklıkla birlikte, amonyak, amonyum sülfat ve sodyum persülfat oranının artırdığını göstermektedir. Liçing kinetiği, büzülen tanecik modeline göre analiz edilmiş ve akışkan filminden difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Gerekli aktivasyon enerjisi 15,6 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır[38].

Çalban ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Chevreul tuzunun hidroklorik asit çözeltilerinde çözünmesinin kinetiği incelenmiştir. Seçilen parametreler; reaksiyon sıcaklığı, hidroklorik asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranıdır. Deneysel

sonuçların, lineer regresyon ile istatistik paket programı kullanılarak başarılı bir şekilde korelasyonu sağlanmıştır. Çözünme kinetiği katı-sıvı reaksiyon sistemlerindeki büzülen tanecik modellerini kullanarak incelenmiştir. Chevreul tuzunun çözünme hızının, reaksiyon sıcaklığının artması ve katı/sıvı oranının azalması ile arttığı tespit edilmiştir. Çözünme hızı hidroklorik asit konsantrasyonunun artması ile ciddi derecede artmıştır. Aktivasyon enerjisi yaklaşık 57 kJ/mol olarak bulunmuştur. Chevreul tuzunun çözündürülmesi kül filminden (veya ürün tabakasından) difüzyon ile kontrol edilmektedir. Çözünme hızına ait denklemin eşitliği aşağıdaki gibidir[39]:

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 0,93.C^{5,86} . W^{0,49} . (S/L)^{-0,34} . e^{(-57/R T)} . t$$

Kavcı ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, sodyum hidrojen sülfat çözeltilerinde uleksitin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı, sodyum hidrojen sülfat konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve uleksitin tane boyutu çözünme oranı üzerine değişken parametreler olarak kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi 36,4 kJ/mol olarak bulunmuştur. Kinetik modelin kül filminden difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiş ve kinetik modele göre hesaplanan çözünme hızına ait denklem aşağıdaki gibi bulunmuştur[40]:

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 6,17. C^{0,97}.W^{1,17}. D^{-1,72} . (S/L)^{-0,66} . e^{(-36,4/RT)} . t$$

1.7.İstatistiksel Deney Tasarımı

Zaman ilerledikçe bilim ve teknoloji hızlı bir şekilde değişirken, istatistikte birtakım değişikliklere uğramıştır. Bilgisayar ve istatistiğin bir arada kullanılması da yeni sayılabilecek bir gelişmedir. Bilhassa 1970’li yılların sonlarında bilgisayarların yaygın bir şekilde kullanılması, bilgisayar istatistiğinin gelişmesine yardımcı olmuş ve gelişmeler endüstriyel alana olduğu gibi yansımıştır[41].

İstatistik genel olarak var olan herhangi bir gerçeğin, sayısal olarak ifadesidir. Bu meyanda gerek ekonomi alanında ve gerekse fen, sosyal, tıp, mühendislik, jeoloji ve astronomi alanlarında, herhangi bir konunun mahiyeti sayısal olarak anlatılabilir[41].

Bugün endüstriyel olarak yürütülen araştırma ve geliştirme projelerinin temelinde etkin ve ekonomik çalışma prensipleri yatmaktadır. Teknolojik değişimlerin çok hızlı gelişmesi endüstri alanında kendisini daha da göstermektedir. O halde, yapılacak araştırmalar minimum derecede enerji ve işletme maliyetine sahip olmalıdır. Bugün kimya endüstrisi, bu değişimleri yakından ele almakta ve uygulamaya yönelik çalışmalarını sürdürmektedir[41]. İstatistiksel tasarımların en çok kullanıldığı alan ise kimya mühendisliğidir[42].

Endüstriyel çapta yapılan araştırmalar genel olarak birkaç basamakta incelenebilir.

- 1) Üzerinde araştırma yapılacak konu belirlenir. Konu hakkında gerekli olan materyaller hazırlanır, deney sistemi kurulur ve test edilir (ön araştırma).
- 2) Düşünülen deneyler gerçekleştirilir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilir. Bu verilerle etkin olmayan parametreler belirlenir (eleme tasarımı).
- 3) Bütün bunlardan sonra en az enerji ve maliyete sahip en kaliteli ürünün elde edilebileceği şartlar belirlenir (optimizasyon).

Bu araştırmalar yapılmadan önce, sistemde etkin olan parametreler tespit edilir. Mümkün olduğunca en çok parametrenin kullanıldığı ve en az denemenin yapıldığı istatistiksel metot seçilir. Daha sonra parametrelerin tümünü veya etkin olanlarını içeren sistemi kolay bir şekilde temsil edebilecek bir model oluşturulur.

Deneyler tasarlanırken, bağımlı ve bağımsız değişkenler tespit edilir. Değişkenlere ait seviyeler oluşturulur ve yapılacak deney sayısı tayin edilir. Deneyler belli bir sistem dâhilinde düzenli bir sırayla yapılabileceği gibi, gelişigüzel seçilerek de yürütülebilir. Şayet deneyler sonucunda, matematiksel model geliştirilecekse o zaman, modelin tipine karar vermek lazımdır. Kullanım alanı fazla olan model türleri, mekanistik ve ampiriktir. Bilhassa optimum şartların tayininde, özellikle de ortogonal (faktöriyel) deney tasarımında ampirik, regresyon ve varyans analizlerinin kullanımı oldukça kolaylaştırıcı etkiye sahiptir[43].

İstatistiksel deney metodu olan 2^n faktöriyel deney tasarımı, birden fazla değişkenle yapılabilecek en az sayıda deneyle sonuca ulaşmak için yapılan bir tasarımdır. Bu yöntem geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Deney tasarımı aynı zamanda daha önce yapılan deneylerde elde edilen bilgilerin yeni deney serileri tasarımında kullanılmasını sağlar. 2^n faktöriyel deney tasarımının kullanılmasında diğer önemli bir neden de; kısa bir hesaplama tekniği olan Yates Tekniği'nin uygulanışdır. Her bir değişken yalnız iki farklı seviyede değerlendirildiğinden lineer veya parabolik olup olmadığı üzerinde bir sonuca gidilmesi imkansızdır. Bu zorluğun yenilmesi için deney şartlarının uygun aralıklarla seçilmesi gereklidir. Bundan dolayı 2^n faktöriyel deney tasarımının ilk adımı olarak her bir parametre için uygun aralıklar seçilmelidir. Onun için bazı ön denemelerin yapılması gerekmektedir. 2^n faktöriyel deney tasarımında, 2^n sayıda deney gerektiği için deney şartlarının özel bir notasyon ve sıralama ile verilmesi gerekir. Bu sıralama ve notasyona "standart düzenleme" denir[43,44].

Faktöriyel deney tasarım metotlarından elde edilen varyans analiz tabloları kullanılarak matematiksel modeller türetilir. Modelin sistemi temsil etmediği düşünülürse değiştirilip yeni deneyler tasarlanır. Bu sayede sistem için en uygun model elde edilir[41].

Denemeler veya matematiksel denklemlerle elde edilen sonuçlara "bağımlı değişken" veya cevap değişkeni denir. Cevap değişkenleri doğrudan rakamlar kullanılarak kantitatif olarak ifade edilebilirler[41].

Deneyler esnasında kontrol edilebilen ve ölçüleri ayarlanabilen değişkenlere "bağımsız değişkenler (parametreler)" denir. Sistemde sadece etkin olan parametrelerle çalışılır. Faktöriyel deney tasarımında tasarlanan deneyler rast gele seçilerek yapılırsa araştırmacıdan kaynaklanan hatalar minimize edilebilir[45].

1.7.1. İstatistiksel Kavramlar

İstatistik biliminde kullanılan bazı kavramlardan aşağıda söz edilmiştir.

Hata kavramı: Endüstriyel alanda, pilot tesislerde veya laboratuvar alanında yapılan çalışmalarda meydana gelebilecek yanlışlıkların tümüne hata denir. Bu hatalar şöyle açıklanabilir.

Sistemik hatalar: Kullanılan aletlerden, uygulanacak yöntemlerden veya birtakım fonksiyonların uygulanmasından kaynaklanan her ölçüm ve gözlem sonucunda ortaya çıkan aynı karakterli hatalardır. Bu hataların telafi edilmesi aletlerin ve yöntemin değiştirilmesi ile giderilebilir. Ölçümlerdeki farklılaşma da. Ölçüm aralığında meydana gelen hata miktarı kadar değiştirilmesiyle mümkün olabilmektedir[41,46,47]

Araştırmacıdan kaynaklanan kişisel hatalar: Deneyi yapan araştırmacı deneyde kullandığı araçlar ve aletler v.s. gibi malzemelerin kullanımına vakıf değilse sistemi ve sitemin çalışma prensiplerine hakim değilse kişisel hatalar ortaya çıkar. Bu tip hataları minimize etmek için araştırmacılar son derece dikkatli olması gereklidir.

Rastlantı Hataları (Deneysel Hata): İncelemeler esnasında birtakım etkenler sistem üzerinde önemli olabilmektedir. Bildiğimiz veya gözümüzden kaçan sonsuz sayıda iç ve dış değişkenler, etkin rol oynayabilmektedir. Bu değişkenler beklenmedik bir anda kendini göstererek, istenmeyen hatalara sebebiyet verebilmektedir. Değişken adı verilen bu etkenler; denetlenebilir, denetlenemez veya rastlantı değişkenleri şeklinde 3 grupta toplanabilir. Araştırmacı yalnızca denetlenebilir değişkenleri kontrol edebilir. Bunun dışında kalan hatalar tamamen araştırmacının dikkatinden kaçan türdendir. Önemli olduğu halde bilinmeyen veya denetlenemediği için serbest bırakılan değişkenlere "serbest değişkenler" adı verilir. Bu değişkenle denetlenmediği sürece sonuçların güvenilirlik düzeyi ve doğruluğu daima şüpheli olacaktır[42].

Popülasyon: Çeşitli özellikte olan cisimlerin (denenenler) meydana getirmiş olduğu sonlu veya sonsuz bir topluluktur.

Örnek: Bir popülasyonu temsil edecek olan bir miktar cismin meydana getirdiği topluluğa örnek denir.

Parametre: Popülasyon özelliklerinin sayısal olarak ifade edilmesidir. Yani popülasyonun herhangi bir özelliğini temsil edecek olan rakamlardır.

Denenen: Araştırmacı tarafından gerçekleştirilen analiz sonuçlarının her birine denenen denir. Populasyonu oluşturan cisimlerin her biri şeklinde de ifade edilebilir.

Rastlantı örneği: Bir populasyonu oluşturan cisimlerin seiliş durumuna rastlantı örneği denir. Örneğin bir grup deney gerçekleştirilirken, bu gurubu oluşturan deneyler ya rastgele seçilerek (bir torbadan çekilecek kura sonucu elde edilen sıra sonucu) veya önceden oluşturulmuş deney sırasını değiştirmeden yapılır[41,42].

Faktöriyel deney tasarımı yapılıırken faydalanılan birçok kavram vardır.

Aritmetik ortalama: Yapılan denemelerde elde edilen ölçüm değerlerini ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$) toplam deney sayısına oranıdır.

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (1)$$

Mod (tepe) değeri: Bir örnekte frekansı en yüksek olan, yani sıkça rastlanan ölçü değerlerine denir. Yalnızca bir maksimum oluşmuşsa tek bir mod değeri alınır, fakat U şeklinde oluşmuşsa o zaman, 2 mod değeri seçilir.

Medyan (ortanca): Bir örnekteki denenen değerler, küçükten büyüğe sıralandığı zaman, denenenlerin sayısı tek olması durumunda ortadaki değere "ortanca" denir.

Varyasyon genişliği: Bir Örnekte yapılan deneme sonuçlarından en büyük olan (X_{\max}) ile en düşük olan (X_{\min}) arasındaki farktır.

$$\text{Varyans genişliği} = X_{\max} - X_{\min} \quad (2)$$

Varyans: Örnek içinde denemeler sonucu elde edilen her bir sonucun, aritmetik ortalamadan çıkarılarak kareler toplamının alınmasıdır.

$$\begin{aligned} \text{Varyans}(S) &= (X_1 - \bar{X})^2 + (X_2 - \bar{X})^2 + \dots + (X_n - \bar{X})^2 \\ S &= \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Varyans ortalaması (kareler ortalaması): üstteki denklem sonucunda elde edilen varyans değerinin serbestlik derecesine bölümünden elde edilen değerdir.

$$S^2 = \frac{s}{n-1} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (4)$$

Standart sapma: Varyans ortalama değerinin kareköküdür.

$$SS = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X})^2} \quad (5)$$

Aritmetik Ortalamanın Standart Sapması:

$$S_{\bar{x}} = \frac{SS}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

Serbestlik Derecesi: Serbestlik derecesi bir parametrenin deney üzerindeki etkisinin bir ölçüsüdür.

Bir örnekte bir parametrenin veya diğer değişkenlerin serbestlik derecesi bulunurken dikkat edilmesi gereken hususlar şu şekilde açıklanabilir. Örneğin, bir örnekte yapılan denemelerin sayısı “n” ise serbestlik derecesi “n” dir. Ortalama varyans hesaplanırken “n” yerine “n-1” kullanılmaktadır. Bunun sebebi; ortalama varyans hesabında diğer bir istatistik değer olan, aritmetik ortalamanın kullanılmasıdır. Bu yüzden aritmetik ortalama değeri aynı zamanda ,elde veriler üzerinde bir sınırlama teşkil edeceğinden “n-1” alınmıştır. O halde, serbestlik derecesi ”n-1” alınmalıdır. n adet veri ile k tane grup oluşturulmuşsa serbestlik derecesi şu şekilde genişletilebilir[41]

Genel serbestlik derecesi ;n gruplardaki deney sayısını gösterdiği için, genel serbestlik “n-1”e eşit olacaktır.

$$G_n SD = GI SD + GASD \quad (7)$$

Burada G_nSD , genel serbestlik derecesi; GSD , guruplar için serbestlik derecesi ve $GASD$, guruplar arası serbestlik derecesidir. Yukarıdaki formülde her bir değer ayrı ayrı hesap edilebilir.

$$GSD = \sum_{j=1}^n (m_j - k) = \sum_{j=1}^n (m_j - k) = n - k$$

$$GASD = k - 1 \tag{8}$$

Burada; k , gurup sayısı m_j , guruptaki denemelerin sayısıdır.

Herhangi bir deneyin sonucu önceden biliniyorsa ve herhangi bir sonucun meydana gelmesinde tamamen şans faktörü varsa ,bu sonuçları matematiksel olarak “rastlantı değişkeni” ile ifade edilir. Bir rastlantı değişkeninin belirli bir değeri alma (süreksiz değişken) ihtimalinin olduğu matematiksel denkleme “istatistiksel dağılım” denir[41].

Sadece belirli bir değer alabilen süreksiz rastlantı değişkenleri için örnek olarakta, Binominal ,Poisson dağılımı verilebilir $+\infty$ ve $-\infty$ arasındaki tüm değerleri alabilen sürekli değişkenlere örnek olarak da Normal dağılım, Exponansiyel ve Gamma dağılımları verilebilir. Bu teorik dağılımlar, pratik uygulamalar esnasında çok az sapma göstermektedir. Bu dağılımların teknoloji alanında uygulama sahaları oldukça geniş durumdadır[41].

Normal dağılım: Rastlantı değişkenleri ile elde edilen sonuçların değişim değerlerinin göz önüne alınmasıyla meydana gelen ihtimal dereceleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir. $P(X \leq X_1)$ ifadesi: X rastlantı değişkeninin X_1 'e eşit veya küçük olma durumunu gösterdiğini düşünürsek.

$$P(X \leq X_1) = F(X_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{X_1} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \tag{9}$$

Rastlantı değişkeninin, herhangi iki değer arasına düşmesi durumunda dağılım aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$P(X_2 \leq X \leq X_1) = F(X_2) - F(X_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{x_2}^{x_1} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (10)$$

Pratik uygulamalarda standart Normal dağılım kullanılmaktadır. Standart Normal dağılım değeri aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (11)$$

Standart normal dağılımın kullanılmasıyla, rastlantı değişkeni aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$P(Z_2 \leq Z \leq Z_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{z_2}^{z_1} e^{-\frac{z^2}{2}} dz \quad (12)$$

F Dağılımı: Normal dağılım gösteren iki popülasyonda parametre değerleri μ_1, σ_1 ve μ_2, σ_2 olsun, iki popülasyondan birer örnek alındığını varsayalım, o zaman denemesi yapılan n_1 ve n_2 değerlerine tekabül eden varyanslar S_1 (serbestlik derecesi $\nu_1 = n_1 - 1$), S_2 (serbestlik derecesi $\nu_2 = n_2 - 1$) ve F değeri (rastlantı değişkeni)

$$F(\nu_1, \nu_2) = \frac{S_1^2 / \sigma_1^2}{S_2^2 / \sigma_2^2} \quad (13)$$

olarak tanımlanır.

Eğer $\sigma_1 = \sigma_2$ ise F değeri $F = S_1^2 / S_2^2$ olur. Denemeler sonucunda varyans analizi için F

dağılımı yukarıdaki formül kullanılarak hesaplanır.

Bu iki varyansın aynı popülasyon varyansı σ 'nın iki farklı tahmin değeri olup olmadığını görmek için aşağıdaki denklemlerden faydalanılır.

1. $\frac{S_1^2}{S_2^2} \geq F$, α değeri ise %100 α yanılma ihtimaline karşılık S_1 ve S_2 aynı

σ varyansının iki ayrı tahmini değerini gösterir.

2. $\frac{S_1^2}{S_2^2} \geq F$, α değeri ise %100 $(1 - \alpha)$ doğrulama ihtimaline karşılık S_1 ve S_2

aynı σ varyansının iki aynı tahmini değeridir[42,46].

α değeri güven sınırı demektir. Deneylerde belli bir hata değerini ifade eder. α değeri ne kadar küçük seçilirse deneyler o derecede hassas olacaktır. Kimya sanayisinde en çok kullanılan hata değerleri %1 ile %5 aralığındadır[41]

Güven aralığı: Denetlenebilen değişkenlerin etki derecelerini kontrol edebilmek için dikkate alınacak hata riski önceden belirlenmelidir. Güven sınırı %1 olan denemelerde parametrelerin etkisi gözlenemezken, %5 hata oranında değerlendirildiği zaman etkili olduğu görülebilir. Denemelerin hassasiyetle yapılması; aynı deneylerin tekrarlanması, değişkenleri kontrol altında tutulması ve ölçüm yapan aletlerin duyarlılığının artırılması hata riskini oldukça azaltabilir[41,42].

1.7.2. Varyans Analizi

Normal dağılım gösteren 2 ya da daha çok örnek (grup) arasındaki farkların önemli olup olmadığına karar vermek veya bu farklılıkların sebeplerini kontrol etmek için kullanılan analize varyans analizi denir. Varyans analizi şu şekilde hesaplanabilir[41].

$$X - \mu = (X - \bar{X}) + (\bar{X} - \mu) \quad (14)$$

$$\sum_1^k (X - \bar{X}) = 0 \quad (15)$$

$$\sum_{1}^N (X - \mu)^2 = \sum_{1}^k \sum_{1}^n (X - \bar{X})^2 + \sum_{1}^k n(X - \mu)^2 \quad (16)$$

(N) Normal dağılım gösteren bir popülasyondaki birey sayısı

(k) grup sayısı

(n) gruptaki birey sayısı,

(X) her bir bireyin ölçüsü

Popülasyon genel varyansı (G_nV);

$$G_nV = GIV + GAV \quad (17)$$

G_nV , Popülasyona ait toplam varyans

$$G_nV = V^2$$

GIV , Gruplar içi varyans

$$GIV = \sum_{1}^k v_i^2$$

GAV , Gruplar arası varyans

$$GAV = \sum_{1}^k m(\bar{X} - \mu)^2$$

Toplam varyans değeri; grupların kendi içindeki varyans değerleri (kalan varyans veya hata varyansı) ve gruplar arasındaki varyans değerlerinin toplamından meydana gelmektedir. Ortalama varyans ve serbestlik dereceleri ise. aşağıdaki şekilde hesaplanabilir[41].

Popülasyon için: Ortalama varyans (σ^2), serbestlik derecesi (N-1)

Gruplar içinde: Ortalama varyans ($S_{i\bar{q}}^2$), serbestlik derecesi (k(n-1))

Gruplar arasında: Ortalama varyans (S_{ara}^2). serbestlik derecesi (k-1)

Yukarıdaki açıklamalardan toplam varyans değeri elde edilebilir.

$$(N-1)G^2 = k(n-1)S_{iç}^2 + (k-1)S_{ara}^2 \quad (18)$$

Denklemden $F = \frac{S_{ara}^2}{S_{iç}^2}$ terimi yazıldığında elde edilecek olan türetilmiş F değeri ;

$$F = \frac{(N-1)\sigma^2 - k(n-1)S_{iç}^2}{(k-1)S_{iç}^2} \quad (19)$$

Normal bir popülasyonda σ^2 ve $S_{iç}^2$ terimleri birbirine eşit alınırsa denklem;

$$F = \frac{(N-1-N-k)}{(k-1)} \text{ şeklinde olacaktır.} \quad (20)$$

İstatistikte varsayımları test etmek için varyans analizi yapmak şarttır. Bunun için gruplardan alınan örneklerin aritmetik ortalamaları, genel ve ortalama varyans değerleri hesaplanmalı sonra gruplara ait örnekler birleştirilip popülasyonu temsil eden bu örnek üzerinden aynı şekilde aritmetik ortalama, genel ve ortalama varyans değerleri bulunmalıdır. Bütün sonuçlar kullanılarak varyans analiz tablosu oluşturulur. Her bir değişkenin serbestlik derecesi ve varyans hesaplamaları yapılır. Bu değerlerle ilişkili ortalama varyans değerleri bulunur ve gruplar arası, gruplar içi varyans değerleri kullanılarak karar üzerinde etkin olan F değerleri hesap edilir. Belli bir güven düzeyindeki F değerleri tablolardan bulunur. Hesaplanan F değerleri ile tablodan bulunan değerler karşılaştırılır. İki değer arasındaki büyüklük ve küçüklük değerleri parametrelerin etkinlik derecelerini ifade eder[41]. Örnek varyans analiz tablosu Çizelge 1.8'de verilmiştir

Çizelge 1.8. Varyans Analiz Tablosu

Parametreler	Serbestlik Derecesi	Ortalama Varyans	F
GAV	k-1	S_{ara}^2	$F = \frac{S_{ara}^2}{S_{ic}^2}$
GİV	k(n-1)	S_{ic}^2	
Toplam	N - 1	σ^2	

1.7.3. Anova Tabloları

Anova tabloları, regresyon modelinde yer alan her bir terimin etkinliklerinin test edilmesi için oluşturulan tablolardır. Model "ortogonal" ise parametrelerin hesaplanması ve değerlendirilmesi kolaydır. Bir Anova tablosu örneği Çizelge 1.9.'de verilmiştir[41].

Çizelge 1.9. Anova Tablosu

Kavnak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması
Regresyon			
X_1	1	$b_1 S_{1y}$	$b_1 S_{1y}/1$
X_2	1	$b_2 S_{2y}$	$b_2 S_{2y}/1$
.	.	.	.
.	.	.	.
X_n	1	$b_n S_{ny}$	$b_n S_{ny}/1$
Saf Hata	$m_0 - 1$	SS_{PE}	$SS_{PE}/m_0 - 1$
Model Uyuşmazlığı	$m - m_0 - n$	SS_{LOF}	$SS_{LOF}/m - m_0 - n$
Toplam	$m - 1$	Düzeltilmiş kareler toplamı	

Ortogonal polinomlar kullanılmasıyla model geliştirilmişse, $X^T X$ matrisi diagonal olur. $X^T X$ hesaplayabilmek için matris işlemlerine ihtiyaç duyulur.

Deneylerde kullanılan ve deney üzerinde etkisi olan parametreler (X_1, X_2, \dots, X_n) için varyans analizi yapılır. Parametrelerin tümü, saf hata, model uyuşmazlığı ve toplam değer için kareler toplamı hesap edilir. Serbestlik derecesinden faydalanarak da kareler

ortalaması tanımlanır[41].

Her bir parametre için bir (b) değeri tanımlanır, (b) değeri kullanılarak gerekli matris hesaplaması yapılırsa[41];

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y$$

(b) denkleminde yer alan değerler, matris tablosu halinde aşağıda gösterilmiştir.

$$X^T X = \begin{bmatrix} m & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 \\ 0 & S_{11} & S_{12} & \dots & \dots & \dots & S_{1n} \\ 0 & 0 & S_{22} & \dots & \dots & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & S_{ii} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & S_{nn} \end{bmatrix} \quad X^T y = \begin{bmatrix} \sum y_i \\ S_{1y} \\ S_{2y} \\ \vdots \\ S_{ny} \end{bmatrix} \quad (22)$$

(b) denklemini (23) eşitliğindeki matrisler kullanılarak hesaplanır. Denklemindeki mevcut S değerleri için aşağıdaki eşitlikler kullanılır.

$$S_{ii} = \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)^2$$

$$S_{ik} = \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)(X_{kj} - \bar{X}_k) \quad (23)$$

$$S_{iy} = \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)(y_i - \bar{y})$$

Saf hata: Denemeler yapılan herhangi bir hata deney sonuçlarının yanlış olmasına sebep olur. Bu nedenle, deneylerde hata oranını test etmek için saf hata teriminden faydalanılır. Saf hata değeri büyükse deneylerdeki hata oranı da yüksektir. Hata değerlerinin anormal olması değişkenlerin deney üzerindeki etkinliğini ortadan

kaldırabilir. Ayrıca, parametrelerin etkinliğinin azalması aynı zamanda daha yüksek hata riskleriyle çalışma gerektirir. Saf hataya ait kareler toplamını hesaplayabilmek için en küçük kareler metodu kullanılır[41]

$$SS_E = \sum \varepsilon^2 = \mathbf{y}^T \mathbf{Y} - \mathbf{b}^T - \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (24)$$

(24) denkleminde kullanılan $\mathbf{y}^T \mathbf{Y}$ terimi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\mathbf{y}^T \mathbf{Y} = \sum y^2 \quad (25)$$

(25) nolu denklem aynı zamanda kareler toplamını gösterir.

M_0 adet y değeri için saf hata varyansı, SS_{PE} hesaplanırsa SS_E değeri iki terime parçalanarak hesap edilebilir.

$$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF} \quad (26)$$

Uyum eksikliği (lack of fitting= $LOF_{eğim}$): Regresyon analizinde kullanılan terimi, $LOF_{eğim}$ elde edilen deney sonuçları üzerinde quadratik (ikinci merteye) terimlerin etkin olup olmadığını gösterir. Terimlerin etkin olup olmadığına karar vermek için merkez noktalı deneyler yapılır. Bu deneyler m_0 defa tekrar edilir. Eğer bir grup deneyde $LOF_{eğim}$ değeri etkinse. deney üzerinde ikinci merteye terimlerinin önemli olduğu, etkin değilse o zaman yalnızca birinci merteye terimlerinin dikkate alınması gerektiği sonucu ortaya çıkar. $LOF_{eğim}$ etkinse, 2. merteye model uygulanır[41]

$$LOF_{eğim} = \frac{m_0 m_1 (\bar{y}_1 - \bar{y}_0)^2}{m_0 + m_1} \quad (27)$$

m_0 , Merkez noktalı deney sayısı

m_1 , Faktöriyel tasarımdaki deney sayısı

\bar{y}_0 , Merkezi noktadaki deneylerin ortalaması

\bar{y}_1 , Faktöriyel deneylerinin ortalaması.

Düzeltilmiş Kareler Toplamı: Bir grup deneyde elde edilen sonuçların karelerinin toplamıdır. Kareler toplamını hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılır[41].

$$b^T X^T y = \frac{\sum_{j=1}^m y_j^2}{m} - \sum_{i=1}^n b_i S_{iy} \quad (28)$$

Yukarıdaki denklemde yer alan $\frac{\sum_{j=1}^m y_j^2}{m} - \sum_{i=1}^n b_i S_{iy}$ ifade düzeltilmiş kareler toplamı olarak adlandırılır.

Regresyon Analizleri: Bağımlı ve bağımsız değişkenler kullanılarak oluşturulan matematiksel denkleme "Regrasyon modeli" denir.

Genel Regrasyon denklemi aşağıdaki gibidir.

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (29)$$

Denklemin birinci kısmı değişkenlerin model üzerindeki etkilerini göstermektedir. İkinci kısım ise. hata değerlerine ifade etmektedir.

1.7.4. Faktöriyel Deney Tasarımı

Bir deney serisinde veya bir proste istatistiki metotlar uygulanarak, Matematiksel model (iç etkileşimler ile birlikte) kurulmasında, en yaygın deney tasarımı "Faktöriyel (Ortogonal) Deney Tasarımları" sınıfına giren 2^n deney tasarım metodudur[46].

Faktöriyel tasarımda, her parametreye ait alt ve üst düzeyler olmak üzere 2 değer verilir. Burada n rakamı, deneyde kullanılacak parametre sayısını göstermektedir. Deney sonuçlarının analizinde, değişkenlerin mutlak değerleri yerine kodlanmış değerler

kullanılır. İki düzeye ait kodlanmış değerlerin aritmetik ortalaması alındığı zaman elde edilecek değerlere "orta nokta" veya "merkez noktası" denir. Bu tasarım metodunda değişkenlerin sayısına göre tasarım matrisi ve her bir deneyden elde edilen sonuçlar için, sonuç matrisi oluşturulur. Tasarım matrisinde yer alan (-1) değerleri alt, (+1) değerleri üst düzey denemeleri göstermektedir. Tasarımı yapılan deneylerin tümü deney sırasına göre değil rastgele seçilerek yapılmalıdır[41].

$$D = \begin{bmatrix} -+ \dots\dots + \\ +- \dots\dots - \\ -+ \dots\dots - \\ +- \dots\dots + \\ \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} 1 \\ A \\ B \\ C \\ AB \\ AC \\ ABC \end{bmatrix} \quad (30)$$

Burada; D, Tasarım matrisi; y, sonuçlar vektörüdür.

D matrisine 1 kolonu eklenerek tasarım matrisi elde edilir.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & + & - & + \\ 1 & + & - & - \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & - & - & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & - & + \end{bmatrix} \quad (30)$$

Her bir satırı oluşturan değerlerin birbiri ile çarpımının toplamı daima sıfır olduğu için bu tasarım matrisi ortogonaldır.

1.7.5. Regresyon Denkleminin Oluşturulması

Parametre değerlerinin (b) hesabı: Regresyon denkleminin çıkarılması için, regresyon'a ait genel denklem ve (b) değerlerinin hesaplanabileceği matrislerden faydalanılır. Yukarıdaki X matrisini örnek olarak alalım. Bu şekilde, (b) formülünde yer alan matris işlemlerinin yapılmasıyla. (b₀) ve her bir parametreye karşılık gelen (b₁, b₂,....., b_n)

değerleri ayrı ayrı hesap edilerek Matematiksel modeller ortaya çıkarılabilir. Bu modeller üzerine bilgisayar programları yapılabildiği gibi, deneylerle ilgili gelecekte yapılacak araştırmalar için de kolaylıklar geliştirilmiştir[41].

$$s_{ij} = \sum_{j=1}^m (X_{ij})^2 = \sum_{j=1}^n (\pm 1)^2 = m = 2^n \quad (32)$$

$b = (X^T X)^{-1} X^T y$ denklemindeki matris işlemleri yapılarak oluşturulan çarpım matrisleri aşağıda verilmiştir

$$X^T X = \begin{bmatrix} m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad X^T X^{-1} = \begin{bmatrix} 1/m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/m \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (33)$$

$(X^T X^{-1})$ ve $(X^T y)$ matrislerinin çarpımından (b) değerleri elde edilir.

(b₀) değeri sonuç vektörünü oluşturan deneylerde elde edilen sonuçlar toplamının, deney sayısına bölünmesiyle elde edilir, (b₁, b₂, ..., b_n) değerleri ise, her bir parametrenin deney üzerindeki etkisinin dikkate alınmasıyla hesap edilebilir[41].

$$b_0 = \sum_{j=1}^m \frac{y_j}{m} \quad b_i = \frac{S_{iy}}{m} \quad (34)$$

$$S_{iy} = \sum_{j=1}^m \pm (y_i - \bar{y}) = \sum_{j=1}^m \pm y_j - \sum_{j=1}^m \pm \bar{y} = \sum_{j=1}^m \pm y_j \quad (35)$$

Faktöriyel deney tasarımında 2ⁿ değerinin 1/2, 1/4'lük fraksiyonları alınarak, Fraksiyonel Faktöriyel deney tasarımı yapılmaktadır.

Saf hata hesabı: Araştırmacının dikkatsizliği yüzünden veya deney üzerinde ön yargılı davranmasından, ölçü ve gözlem hatalarından dolayı birtakım hataların oluşması

mümkündür. Kişisel hatalar dışında, ölçü aletlerinin yıpranmasından veya yanlış ölçüm vermesinden ya da ortam şartlarından kaynaklanan birtakım hatalarda mevcuttur. Bu tip hataların deney üzerindeki etkisi saf hata hesabı yapılarak bulunabilir. Hata oranının yüksek olması, deneyin araştırmacıdan veya birtakım sistematik hatalardan kaynaklandığını gösterir[41].

1.7.6. İkinci Mertebe Terimleri İçin Deney Tasarımı

Ek deneyler için yapılacak hesaplamalar ve tasarım matrisinin oluşturulması: Araştırmacı ek deney tasarımı yapmadan önce α (yıldız noktası) değerleri tayin etmelidir. Bu değer uygun seçilerek tasarım ortogonal yapılabilir[41].

$$\alpha = \left(\frac{QF}{4}\right)^{1/4} \quad (36)$$

$$Q = [N^{1/2} - F^{1/2}]^2 \quad (37)$$

$$N = F + 2n + m_0 \quad (38)$$

n , değişken sayısı

F , birinci mertebe faktöriyel deney sayısı

m_0 , merkez noktalı deney sayısı

N , toplam deney sayısı.

Ek deneyler için tasarım matrisi aşağıda verilmiştir.

$$D = \begin{bmatrix} -\alpha & 0 & 0 & 0 & \dots \\ +\alpha & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -\alpha & 0 & 0 & \dots \\ 0 & +\alpha & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -\alpha & 0 & \dots \\ 0 & 0 & +\alpha & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (39)$$

1.7.7. Anova Tablosunun Oluşturulması

Faktöriyel deney tasarımı kullanılan kimya endüstrisinde, deneyler için belli bir tasarım yapılır. Elde edilen sonuçlar test edilir. Sistem üzerinde etkinliği olan parametreler tayin edilir ve etkinliği olmayan parametreler elenir. Parametreler arasında iç etkileşimler varsa veya 2. mertebe terimleri etkiliyse o zaman. Oluşturulacak tablolarla çeşitli kararlar alınabilir. Ayrıca, deney üzerinde belli hata oranları da test edilebilir. Faktöriyel deney tasarımında yukarıda anlatılanların tamamının kontrol edilebildiği ve üzerinde çeşitli kararların verilebileceği tablolar olan Anova tabloları genel olarak Çizelge 1.9'daki gibi oluşturulur[41].

Çizelge 1.10. Faktöriyel Deney Tasarım Metoduna Uygun Anova Tablosu[41]

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F
Parametreler				
X ₁	m ₁ b ₁ ²	1	m ₁ b ₁ ²	m ₁ b ₁ ² /S _E ²
X ₂	m ₁ b ₂ ²	1	m ₁ b ₂ ²	.
.
X _n	m ₁ b _n ²	1	m ₁ b _n ²	.
İkinci Mertebe Terimler				
X ₁ ²	b ₁₁ S _{(n+1)y}	1	b ₁₁ S _{(n+1)y}	.
.	.	.	b ₂₂ S _{(n+2)y}	.
.
X _n ²	b _{nn} S _{(2n)y}	1	b _{nn} S _{(2n)y}	.
İç Etkileşimler				
X ₁₁	b ₁ b ₂ S _{(2n+1)y}	1	b ₁ b ₂ S _{(2n+1)y}	.
.
X _{nn}	b _{n-1} b _n S _y	1	b _{n-1} b _n S _y	.
Saf Hata Model	SS _{PE}	m ₀ -1	SS _{PE} /m ₀ -1	.
Uyuşmazlığı	Fark 1	Fark 2	Fark 1/Fark 2	.
Toplam	$\sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^N y_i^2}{N}$	N-1		

Tablo hakkında verilmesi gereken kararlar aşağıdaki gibidir.

1. Hata riski dikkate alınarak F değeri bulunur.
2. Kaynak kısmında yer alan değerler için hesaplanmış olan F değerleri, (1)'de bulunan değerle karşılaştırılır.
3. Hesap edilen F değeri büyük çıkarsa parametre etkindir. Küçük olduğu durumda ise etkisizdir.
4. LOF_{eğim} değeri etkin ise quadratik (2. derece) terimler dikkate alınmalıdır.
5. Model uyuşmazlığı etkin değilse 1. mertebe model uygulanır. Aksine, etkin olduğu takdirde iç etkileşimler ve quadratik terimlerin yer aldığı ikinci mertebe bir modelin geliştirilmesi gereklidir.

6. Daha fazla parametrenin etkin olması isteniyorsa, güven aralığı değeri yüksek tutulabilir. Fakat yine de kimya sektöründe uygulanan hata risk oranı %5'i geçmemelidir.

7. Hata oranı yüksek çıkarsa, deneyler yeniden tekrar edilmelidir. Pratikte istenen hata oranının minimum olmasıdır.

8. Sistemde hata oranının olup olmaması, merkez noktalı deneyler sonucunda ortaya çıkabilir. Merkez noktalı deneyler, parametrelerin orta değerleri kullanılarak yapıldığı için, sonuçlar; orta değere tekabül edecek derece çıkmalıdır. Şayet bu değerlerden sapmalar varsa, sistemin çalışmasında hata riskinin yüksek olduğu söylenebilir.

Faktöriyel deney tasarımında Regresyon analizi yapılırken ve Anova tablosu oluşturulurken, birtakım varsayımlar yapılabilir. Varsayımlar aşağıda verilmiştir.

1. Deneylerde yapılan hatalar, sadece yapılan deneyin kendisine mahsustur. Diğer hatalar bundan bağımsızdır.

2. Deneysel hata, ortalaması sifıra eşit ve varyansı sabit bir normal dağılım göstermektedir.

Deneylerde yapılan varsayımların test edilmesi, ancak kalıntı değerlerinin hesaplanması ile mümkün olabilmektedir. Kalıntı değerleri (e_i); deneylerden elde edilen sonuçların, model denklemlerinden elde edilen sonuçlardan çıkarılması neticesinde elde edilir. Her bir deneye ait sonuçlar (y_i) ve modelden elde edilen sonuçlar (Y_i) değerleri koordinat eksenine üzerine yerleştirildiği zaman, anormal sapmalar meydana gelmiyorsa (yani bir bant oluşturuyorsa), sonuçlar doğrudur ve model uygundur. Sapmalar olduğu zaman model geçersizdir. Yeni bir model elde edilmelidir[41].

1.7.8. Literatürde Yer Alan Bazı Optimizasyon Çalışmaları

Çopur ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, stibnit cevherinin HCl çözeltilerinde çözüldürülmesi işleminde optimum şartları belirlemek için Taguchi yöntemini kullanmışlar ve optimum şartları, reaksiyon sıcaklığı 70 °C, katı/sıvı oranı 0,125, asit konsantrasyonu % 37, ortalama partikül boyutu 0,1061, karıştırma hızı 700 rpm ve reaksiyon süresi 60 dakika olarak elde etmişlerdir. Optimum şartlar için çözünürlük, yaklaşık olarak % 99 elde edilmiştir[48].

Dönmez ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Taguchi yöntemi ile sulu ortamda klor gazı ile bakırı giderilmiş anot çamurundaki, altının klorlanması optimizasyonu incelenmiştir. Seçilen parametrelerin ışığı altında optimum şartlar, reaksiyon sıcaklığı 60°C, reaksiyon süresi 4500 s, karıştırma hızı 600 rpm ve katı/sıvı oranı 0,1 g/ml olarak elde edilmiştir ve bu şartlar altında altının, % 99'luk ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır[49].

Ata ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, arsenik içeren kolemanitten sulu ortamdaki CO₂ gazı ile borik asidin ekstraksiyonu için optimum şartları incelemiştir. Çalışmanın sonucunda optimum çalışma şartları şu şekilde belirlenmiştir: reaksiyon sıcaklığı, 70 °C; katı/sıvı oranı, 0,1; gaz basıncı, 2.7 atm; reaksiyon zamanı, 120 dk[50].

Yeşilyurt ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, kolemanit cevheri ile yapılan diğer bir çalışmada, nitrik asit çözeltileri içerisinde kolemanit cevherinden borik asidin ekstraksiyonu için optimum şartlar incelenmiştir. Optimum çalışma şartlarının şu şekilde olduğu tespit edilmiştir: reaksiyon zamanı, 11 dk; tane boyutu, 2.4 mm; asit konsantrasyonu, 2.2 M; karıştırma hızı, 500 rpm; reaksiyon sıcaklığı; 94 °C ve katı/sıvı oranı, 0.25[51].

Beşe ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Taguchi yöntemini kullanarak konverter cürufundaki bakırın sulu ortamda klor gazı ile çözündürülmesinin optimum şartları incelenmiştir. Parametre olarak klor gazının akış hızı 180-220 mL/dakika, katı/sıvı oranı 0,1-0,166 g/mL, karıştırma hızı 350-750 rpm ve reaksiyon süresi 90-210 dakika olarak seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda optimum şartlar; klor gazı akış hızı 220 mL.dk-1, katı-sıvı oranı 0,1 g/mL, karıştırma hızı 550 rpm, reaksiyon süresi ise 90 dakika olarak bulunmuştur. Bu çalışmada bakır, demir, çinko için elde edilen optimum verimin sırasıyla % 98,35, % 8,97, % 25,17 olduğu gözlenmiştir[52].

Yeşilyurt ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, fosforik asit çözeltileri içerisinde kolemanitin çözünmesi için optimum şartları incelemiştir. Optimum çalışma şartlarının şu şekilde olduğu tespit edilmiştir: reaksiyon zamanı, 12 dk; tane boyutu, 2.4 mm; asit konsantrasyonu, 2.7 M; karıştırma hızı, 450 rpm; reaksiyon sıcaklığı; 94 °C; katı/ sıvı oranı, 0.25[53].

Çalban ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, oksitlenmiş bakır cevherinin $\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$ çözeltisi içerisinde çözündürülmesinin optimum şartlarını belirlemişlerdir. Amonyak konsantrasyonu, amonyum sülfat konsantrasyonu, liçing süresi ve katı/sıvı oranı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çözünme deneylerinde 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı yöntemi kullanılmıştır. Bakırın liçingi üzerine en etkili parametreler amonyak konsantrasyonu ve liçing süresi olduğu gözlenmiştir. Maksimum bakır kazanımı için kurulan optimum koşullar şunlardır: Amonyak konsantrasyonu; 2,824 mol/L, amonyum sülfat konsantrasyonu; 0,236 mol/L, katı/sıvı oranının; 0,167 g/ml ve liçing süresi; 2 saattir. Deneylerdeki sabit parametreler ise: oda sıcaklığı, ortalama tanecik boyutu(2,8 mm) ve karıştırma hızıdır(500 rpm). Maksimum bakır kazanımı için kurulan optimum şartlar altında çözünen bakırın %98,87 olduğu tespit edilmiştir[54].

Küçük tarafından yapılan bir çalışmada, Taguchi yöntemi ile uleksitin NH_4Cl çözeltisinde çözündürülmesinin optimizasyonu incelenmiştir. Seçilen parametrelerin ışığı altında optimum şartlar, reaksiyon sıcaklığı 87 °C, reaksiyon süresi 18 dakika, asit konsantrasyonu 4 M, tane boyutu -300+212 µm ve katı-sıvı oranı 0,05 g/mL olarak elde edilmiştir ve bu şartlar altında uleksitin çözünme yüzdesi % 98.37 olarak bulunmuştur[55].

Kuşlu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada klor gazı ile doyurulmuş su içerisinde piritin çözünmesi için optimum şartlar araştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, reaksiyon süresi ve tane boyutu çözünme parametreleri olarak seçilmiştir. 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ve ortogonal merkezi kompozit tasarım yöntemleri kullanılmıştır. Tüm deneylerde karıştırma hızı 500 rpm ve klor gazı akış hızı 1379 ml/dk olarak seçilmiştir. Optimum çözünme koşullarının reaksiyon sıcaklığı(30 °C), katı/sıvı oranı(0,167g/ml), reaksiyon süresi (360 dakika) ve tane boyutu(150-212 m) şeklinde olduğu bulunmuştur. Optimum koşullarda piritin çözünmesi % 98,4 olarak hesaplanmıştır[56].

Tokkan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada istatistiksel tasarım yöntemleri kullanarak mikrodalga etkisi ile trietanolamin çözeltisinde anot çamuru içerisinde kurşunun çıkarılmasının optimizasyonunu araştırmışlardır. Trietanolamin

konsantrasyonu, liç sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve liç süresi değişkenler olarak seçilmiştir. Matlab bilgisayar yazılım programı kullanılarak varyans analizi ile ilgili parametreler arasında bir model elde edilmiştir. Optimum dönüştürme koşulları şu şekilde bulunmuştur; 3,5 M trietanolamin konsantrasyonu, 313 K liç sıcaklığı, 1/10 katı/sıvı oranı ve 150 dakika liç süresidir. Uygun koşullar altında kurşun çıkarılması % 87,67 olarak elde edilmektedir[57].

Tokkan ve arkadaşlarının bir başka çalışmasında ise, istatistiksel tasarım yöntemleri kullanarak mikrodalga etkisi ile amonyum tiyosülfat çözeltisinde anot çamuru içerisinden gümüşün çıkarılmasının optimizasyonunu araştırmışlardır. Amonyum tiyosülfat konsantrasyonu, liç sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve liç süresi değişkenler olarak seçilmiştir. Matlab bilgisayar yazılım programı kullanılarak varyans analizi ile ilgili parametreler arasında bir model elde edilmiştir. Optimum dönüştürme koşulları şu şekilde bulunmuştur; 0,4 M amonyum tiyosülfat konsantrasyonu, 313 K liç sıcaklığı, 1/10 katı/sıvı oranı, 90 dakika liç süresi ve karıştırma hızı 500 rpm'dir. Uygun koşullar altında kurşun çıkarılması % 86,76 olarak elde edilmektedir[58].

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi

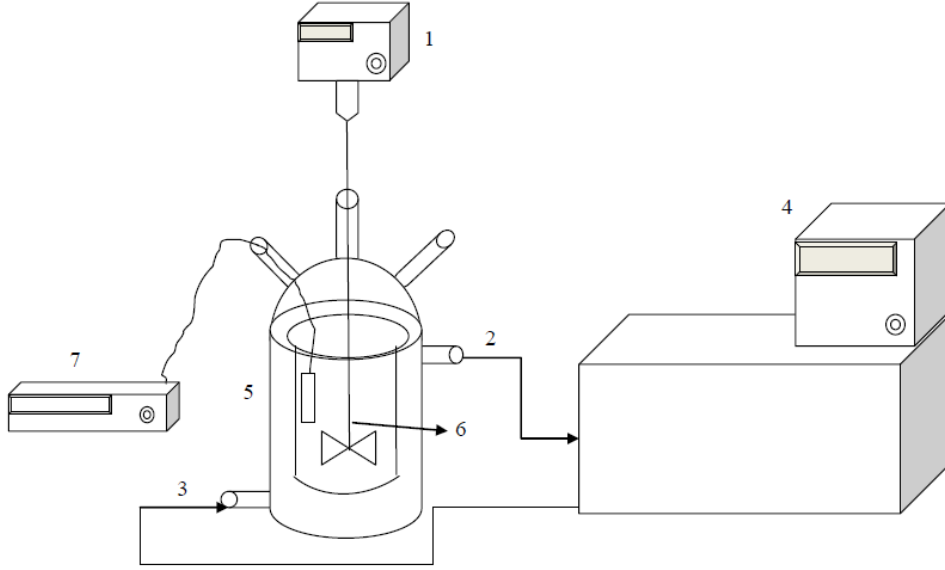
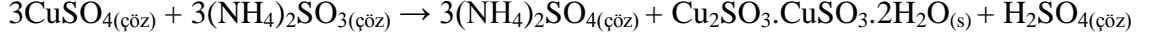
Bakır sülfat çözeltilerinden Chevreul tuzunun çöktürülmesinde etkili parametrelerin optimum değerleri aşağıdaki gibidir[59]:

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu: 0,25 M
- pH: 4
- Amonyum sülfid konsantrasyonu: 0,4 M
- Sıcaklık: 60°C
- Karıştırma hızı: 700 rpm
- Reaksiyon süresi: 15 dk

Tarafımızdan hazırlanmış olan 0,25 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 250 mL alınarak 500 mL hacimli su ceketli cam reaktör içerisine boşaltıldı. Reaktörün sıcaklığı dijital sıcaklık kontrollü Memmert marka bir su banyosu kullanılarak 60 °C'ye ayarlandı. Reaktör muhtevası Yellow Line marka mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Aynı anda pH ve sıcaklık ölçen bir WTW marka pH-metrenin probu çözelti içerisine daldırıldı. Reaktör muhtevası arzu edilen sıcaklığa ulaştığı anda, mekanik karıştırıcı istenilen hıza ayarlanarak karıştırma işlemi başlatıldı. Amonyum sülfid çözeltisi reaktöre, pH'ın reaksiyon süresince 4 değerinde kalması için istenilen süre içerisinde damla damla ilave edilmesine dikkat edildi. Karıştırma işlemi reaksiyon süresince devam etti. Reaksiyon sonunda reaktör muhtevası boşaltılarak süzgeç kağıdı kullanılarak süzüldü ve saf su ile yıkandı. Elde edilen çökelek 105 °C'ye ayarlanmış etüv içerisine konulup nemin tamamen uzaklaşması için 2 saat bekletildi. Etüvden çıkarılan çökelek desikatörde saklandı. Deneylerimizde elde edilen Chevreul tuzunun ortalama olarak tane çapı 0,05292 mm ve yoğunluğu 3,57 g/cm³ olarak bulunmuştur. Çöktürme reaksiyonunun gerçekleştiği deney düzeneği Şekil 2.1'de verilmiştir. Çökelekteki bakır miktarı kompleksometrik olarak analiz edildi[60].

2.1.1. Chevrel Tuzunun Çöktürülmesine Ait Reaksiyon ve Düzenek

Bakır sülfat ve amonyum sülfitin reaksiyona girip Chevrel tuzunu oluşturduğu tepkime aşağıda verilmiştir:



Şekil 2.1. Çöktürme İşlemlerinde Kullanılan Deney Sistemi

- | | |
|------------------------|-----------------------------------|
| 1. Mekanik karıştırıcı | 5. Ceketli cam reaktör |
| 2. Isıtma suyu çıkışı | 6. Karıştırma çubuğu ve pervanesi |
| 3. Isıtma suyu girişi | 7. Sıcaklık ölçebilen pH metre |
| 4. Su sirkülatörü | |

2.1.2. Chevrel Tuzundaki Bakır Analizi

Bütün şartlarda elde edilen çökeleklerin tamamı tuğla kırmızısı rengindedir (Chevrel tuzu). Çökeleklerin bakır analizleri kompleksometrik yöntem ile yapılmıştır.

Çöktürülen Chevrel tuzundan belli miktarda alınıp çözüldükten sonra üzerine koyu mavi oluncaya kadar piridin çözeltisi damlatılır. Çözeltiye 2-3 damla Pyrocatechol

violent indikatörü çözeltisi eklendikten sonra ayarlı EDTA (Titripleks-III- $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) çözeltisi ile titre edilir. Harcanan 0,01 M'lık 1 mL EDTA çözeltisi 0,6337 mg bakıra eşdeğerdir[60].

Çözeltideki bakır miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\% Cu = \frac{0,6337 \times \text{Harcanan Titripleks-III (mL)} \times \text{Çözelti hacmi (mL)}}{\text{Alınan hacim (mL)} \times \text{Cevher ağırlığı (mg)}} \times 100$$

2.2. Chevreul Tuzunun Çözündürülmesi

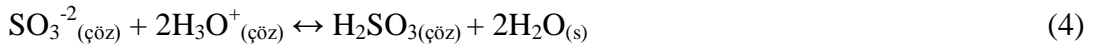
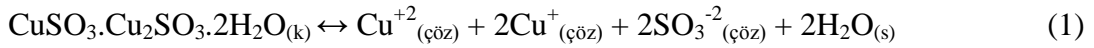
Bu çalışmada çözündürme işlemi için Polyscience marka bir sabit sıcaklık su sirkülatörü, sıcaklık ölçekli Lab companion marka bir manyetik karıştırıcı, WTW marka bir pH metre, bir tane cam su banyosu, 500 mL'lik cam reaktör ve 2 cm'lik manyetik bar kullanılmıştır. Chevreul tuzu çözündürme işlemlerinde ilk önce istenilen konsantrasyonda amonyum klorür çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan amonyum klorür çözeltisinden 250 mL alınarak cam reaktör içerisine boşaltıldı. Sabit sıcaklık su sirkülatörü istenilen sıcaklığa ayarlandı ve reaktör içerisindeki çözeltinin sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir. Balon içerisindeki amonyum klorür çözeltisi istenilen sıcaklığa geldiğinde katı/sıvı oranı dikkate alınarak gerekli miktarda Chevreul tuzu cam reaktör içerisine konuldu. Chevreul tuzunu cam reaktöre koyarken manyetik karıştırıcı istenilen karıştırma hızına ayarlandı ve reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon başlatıldıktan sonra belirlenen sürelerde cam reaktör içerisindeki çözeltiden 1'er mL'lik numuneler alındı. Alınan 1'er mL'lik numuneler süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzülen numunelerin kompleksometrik yöntem ile bakır analizleri yapıldı ve çözünen bakır miktarı % Cu olarak hesaplandı. Chevreul tuzunun çözündürülmesi işlemlerinde kullanılan deney sistemi Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Chevrel Tuzunun Çözündürülmesi İşlemlerinde Kullanılan Deney Sistemi

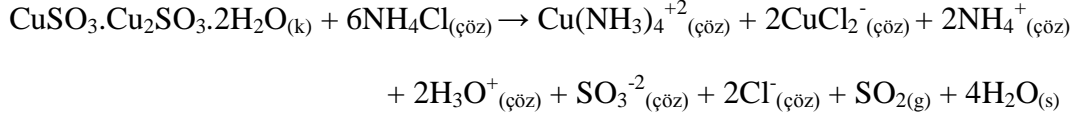
2.2.1. Chevrel Tuzunun Amonyum Klorür Çözeltisinde Çözünmesi ile Meydana Gelen Reaksiyonlar

Amonyum klorür çözeltilerinde Chevrel tuzunun çözünmesine ait reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir.





Yukarıdaki reaksiyolara tekabül eden toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Chevreur tuzunun amonyum klorür çözeltilerinde çözünmesine yönelik seçilen parametreler ve değerleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çözme İşlemlerinde Seçilen Parametreler ve Değerleri

Parametreler	Değerler							
	10	15	20	25	30			
Sıcaklık (°C)	10	15	20	25	30			
NH ₄ Cl konsantrasyonu (M)	0,80	1,0	1,5	1,75	2,0	2,25	2,5	
Katı/sıvı oranı (g/mL)	1/12,5	1/25	1/50	1/75	1/100			
Karıştırma hızı (devir/dk.)	100	200	300	400	500	600	700	800
Reaksiyon süresi (s.)	45	90	150	210	240	300		

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Amonyum klorür çözeltilerinde Chevreul tuzunun çözünmesine etki eden parametrelerin etkilerinin belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. Chevreul tuzunun çözünmesi üzerine etkili olan parametreler şunlardır: reaksiyon sıcaklığı, çözücü (amonyum klorür) konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızıdır. Ancak denemelerde kullandığımız Chevreul tuzu daha önce yapılmış çalışmalardan tespit edilmiş olan çöktürmeye etki eden parametrelerin optimum değerleri kullanılarak elde edildiği için taneciklerin tane boyutu sabit bir boyutta olduğundan yapılan deneylerde tane boyutu sabit tutulmuştur. Diğer parametrelerin ise farklı değerleri kullanılmıştır. Çözünme üzerine bu parametrelerin etkileri aşağıdaki gibidir.

3.1. Çözünürlüğe Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Chevreul tuzunun çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi; 10, 15, 20, 25 ve 30 °C'lik sıcaklık değerlerinde incelenmiş ve deneyde sabit tutulan parametreler aşağıdaki gibidir:

Amonyum klorür konsantrasyonu: 2 M

Karıştırma hızı: 500 devir/dk.

Katı/sıvı oranı: 1/50 g.mL⁻¹

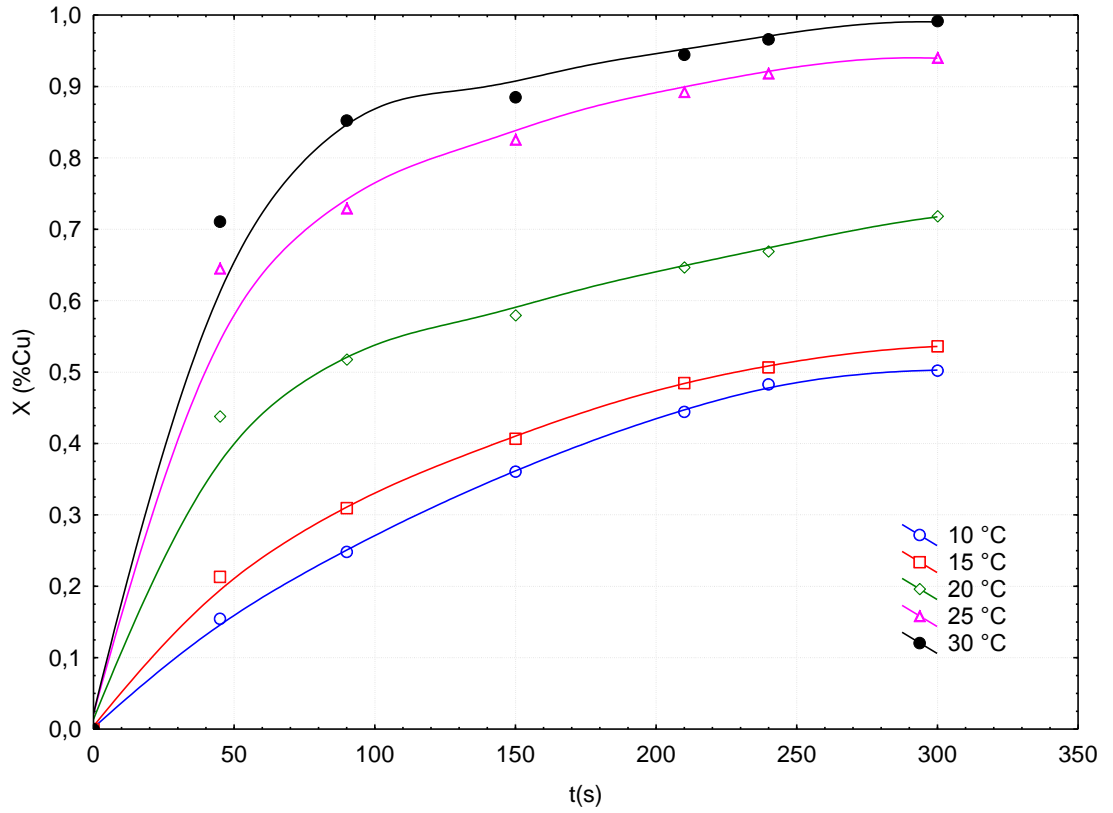
Tanecik boyutu: 0,05292 mm

Deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de ve Şekil 3.1'de verilmiştir. Bu veriler bize çözünme oranının sıcaklığın artışı ile arttığını göstermektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Sonuçları incelediğimiz zaman, 5 dakikalık reaksiyon süresi için 10 °C ve 30 °C'deki dönüşüm değerleri sırasıyla % 50,23 ve % 99,17 olduğu görülmektedir.

Reaksiyon ortamında sıcaklığın artması taneciklerin kinetik enerjisini ve dolayısıyla hızlarını arttırmaktadır. Bunun sonucu olarakta birim zamanda çarpışma sayısı artacak ve çözünmede artacaktır.

Çizelge 3.1. Chevrel Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi (% Cu)

T (°C)	10	15	20	25	30
t (s)					
45	15,49	21,32	43,79	64,52	71,06
90	24,82	30,98	51,77	72,96	85,22
150	36,06	40,65	57,96	82,59	88,51
210	44,43	48,46	64,68	89,24	94,44
240	48,30	50,68	66,90	91,84	96,60
300	50,23	53,62	71,84	94,05	99,17



Şekil 3.1. Chevrel Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

3.2. Çözünürlüğe Amonyum Klorür Konsantrasyonunun Etkisi

Chevreul tuzunun çözünme hızı üzerine amonyum klorür konsantrasyonunun etkisi; 0,80; 1,00; 1,5; 1,75; 2,0 2,25 ve 3,0 M'lık konsantrasyon değerlerinde incelenmiş ve deneyde sabit tutulan parametreler aşağıdaki gibidir:

Sıcaklık: 25 °C

Karıştırma hızı: 500 devir/dk.

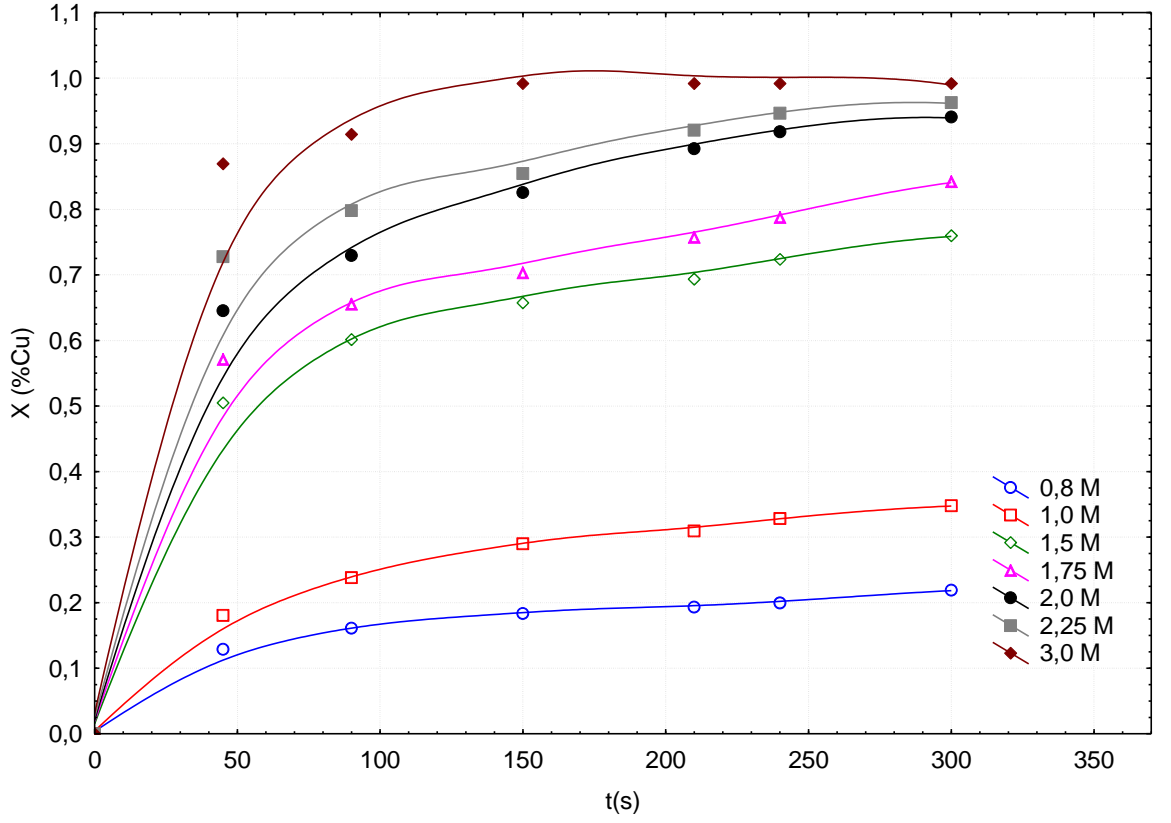
Katı/sıvı oranı: 1/50 g.mL⁻¹

Tanecik boyutu: 0,05292 mm

Deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2'de ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Deneyler sonucunda, amonyum klorür konsantrasyonundaki artışın Chevreul tuzunun çözünmesini arttırdığı görülmüştür. Chevreul tuzunun çözünmesinde 0,80 M ve 1,0 M'lık çözeltilerde yavaş bir artış gözlenirken, 2 M ve sonrası derişimlerde çok ciddi bir artış görünmektedir. Örneğin 5 dakikalık reaksiyon süresince 0,80 M amonyum klorür çözeltilisinde Chevreul tuzunun % 21,89 oranında çözünürken, 2,00 M'lık amonyum klorür çözeltilisinde Chevreul tuzunun % 94,05'i çözünmektedir. 3 M'lık amonyum klorür çözeltilisinde Chevreul tuzunun tamamı 2,5 dakika gibi kısa bir sürede çözünmektedir. Amonyum klorür konsantrasyonunun yükselmesi Chevreul tuzunun çözünmesi için ihtiyaç duyulan amonyum klorür miktarının birim hacim başına düşen miktarını artırdığından bu sonuç ortaya çıkmıştır. Ayrıca reaksiyon hızının artmasına en önemli sebep çözeltideki Cu iyonlarının ortamda bulunan amonyak ve klorür iyonlarıyla kompleks yapmalarıdır. Amonyum klorürün artması iyonları artırmaktadır.

Çizelge 3.2. Chevreul Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine NH_4Cl Konsantrasyonunun Etkisi (% Cu)

M (mol/L) \ t (s)	0,8	1,0	1,5	1,75	2,0	2,25	3,0
45	12,88	18,03	50,45	57,08	64,52	72,77	86,94
90	16,1	23,82	60,11	65,53	72,96	79,80	91,44
150	18,32	28,98	65,71	70,34	82,59	85,42	99,17
210	19,32	30,91	69,33	75,75	89,24	92,05	-
240	19,96	32,84	72,34	78,77	91,84	94,65	-
300	21,89	34,77	75,96	84,40	94,05	96,25	-



Şekil 3.2. Chevreul Tuzunun Çözündürülmesi Üzerine Amonyum Klorür Konsantrasyonunun Etkisi

3.3. Çözünürlüğe Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Chevreul tuzunun çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 1/100, 1/75, 1/50, 1/25 ve 1/12,5 g.mL⁻¹ değerlerinde incelenmiş ve deneyde sabit tutulan parametreler aşağıdaki gibidir:

Sıcaklık: 25 °C

Karıştırma hızı: 500 devir/dk.

Amonyum klorür konsantrasyonu: 2 M

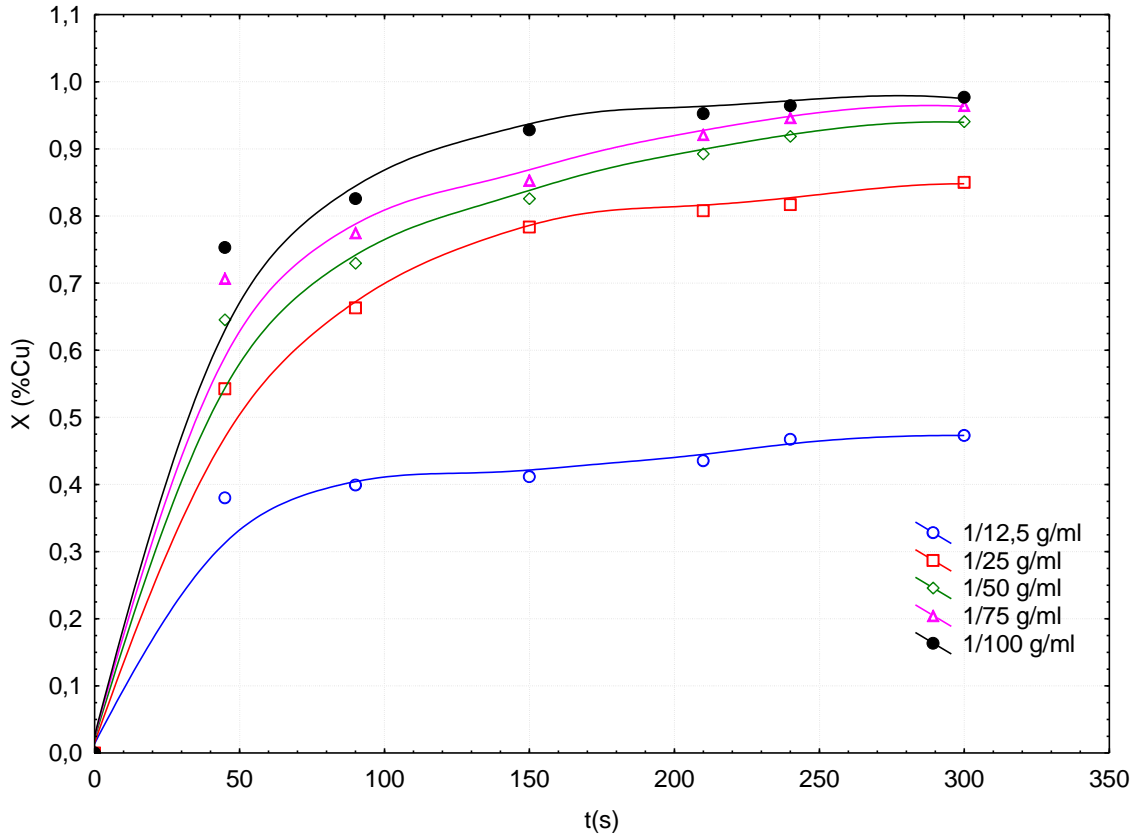
Tanecik boyutu: 0,05292 mm

Deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3'te ve Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Katı/sıvı oranının artması ile çözünmenin azaldığı gözlemlenmiştir. Katı/sıvı oranının artması,

birim çözücü başına düşen katı madde miktarının artmasına ve dolayısıyla çözünme miktarının azalmasına neden olmaktadır.

Çizelge 3.3. Chevreul Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi
(% Cu)

K/S (g/mL) t (s)	1/12,5	1/25	1/50	1/75	1/100
45	37,98	54,26	64,52	70,67	75,31
90	39,93	66,30	72,96	77,48	82,57
150	41,14	78,36	82,59	85,29	92,83
210	43,52	80,77	89,24	92,10	95,25
240	46,71	81,67	91,84	94,62	96,45
300	47,31	84,99	94,05	96,43	97,66



Şekil 3.3. Chevreul Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi

3.4. Çözünürlüğe Karıştırma Hızının Etkisi

Chevreul tuzunun çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi; 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 devir/dk.'lık hızlarda incelenmiş ve deneyde sabit tutulan parametreler aşağıdaki gibidir:

Sıcaklık: 25 °C

Katı/sıvı oranı: 1/50 g.mL⁻¹

Amonyum klorür konsantrasyonu: 2 M

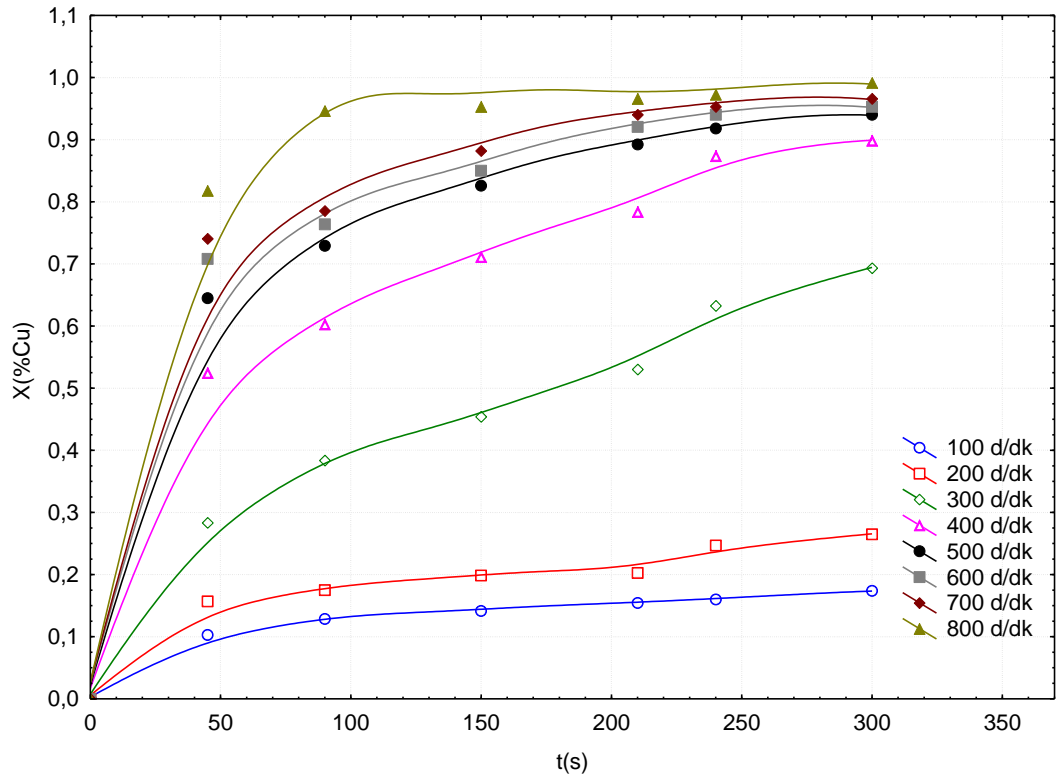
Tanecik boyutu: 0,05292 mm

Deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 1.4'te ve Şekil 1.4'te gösterilmiştir. Çalıştığımız karıştırma hızlarında deneylerin sonuçları doğrultusunda karıştırma hızının

artması ile bakır çözünmesinin arttığı tespit edilmiştir. 100 ve 200 devir/dk.'lık karıştırma hızında bakırın çözünmesi yavaş ilerlerken, 300 devir/dk'dan sonra hızlı bir artış görülmektedir. Chevreul tuzunun çözündürülmesi reaksiyonunda, karıştırma hızının artması ile katı taneciği çevreleyen akışkan film tabakasının incelerek, katı taneciğin çözelti ile temasını artması sonucu çözünme hızında artış olduğu söylenebilir.

Çizelge 3.4. Chevreul Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi
(% Cu)

K,H(d/dk) t (s)	100	200	300	400	500	600	700	800
45	10,30	15,67	28,33	52,45	64,52	70,84	74,06	81,78
90	12,88	17,48	38,36	60,26	72,96	76,41	78,56	94,66
150	14,16	19,89	45,43	71,14	82,59	85,00	88,22	95,31
210	15,45	22,90	53,05	78,37	89,24	92,09	94,02	96,60
240	16,10	24,70	63,30	87,42	91,84	94,02	95,31	97,24
300	17,38	26,52	69,33	89,83	94,05	95,31	96,6	99,17



Şekil 3.4. Chevreul Tuzunun Çözünme Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Chevreul Tuzunun Amonyum Klorür Çözeltisi İçerisinde Çözündürülmesinin Kinetiği

Katı sıvı reaksiyon hızı, heterojen reaksiyon modeli ile elde edilmektedir. Reaksiyon hızını kontrol eden basamağı bulmak için elde edilen deneysel veriler reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre analiz edildi. Chevreul tuzu herhangi bir kalsinasyon işlemine tabi tutulmadan orjinal hali ile kullanıldığı için taneciklerin yeterli gözeneklere sahip olmadığı ve kompakt kütleler halinde oldukları dikkate alınarak sadece heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak hız kontrol basamağı elde edilmeye çalışılmıştır[41].

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli için kullanılan integrale hız eşitlikleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Elde edilen deneysel veriler bu eşitliklerde kullanılarak hızı kontrol eden basamak tayin edilmiştir. Hızı kontrol eden basamakların en yüksek dirence sahip olanı reaksiyon hızını kontrol eden basamaktır[41].

Çizelge 4.1. Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeline Göre İntegre Hız İfadeleri[41]

Hız Kontrol Basamağı	Hız Eşitliği	
Akışkan Filminden Difüzyon Kontrol	$t/t^* = X_B$	$t^* = \frac{\rho_B R}{3bkgC_{Ag}}$
Kül Filminden Difüzyon Kontrol	$t/t^* = \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\right]$	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}}$
Kimyasal Reaksiyon Kontrol	$t/t^* = \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]$	$t^* = \frac{\rho_B R}{bksC_{Ag}}$

4.2. Parametrelerin Değerlendirilmesi

4.2.1. Sıcaklığa olan bağımlılık

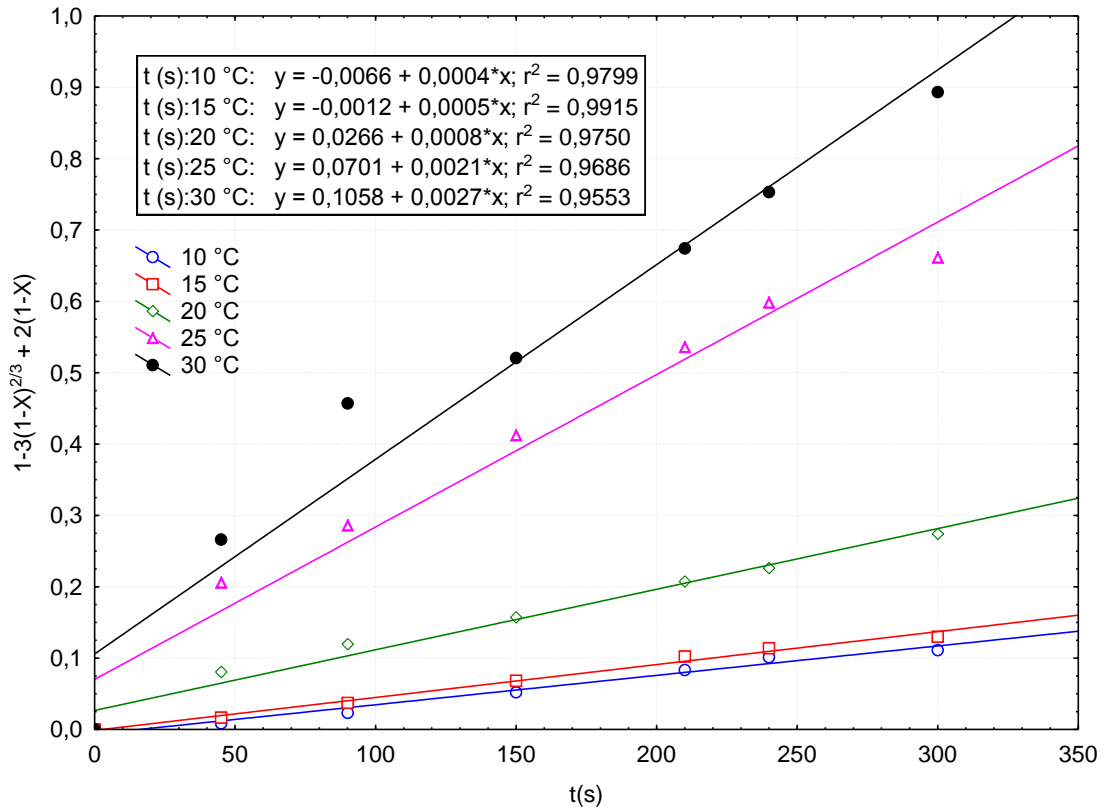
Chevreul tuzunun farklı sıcaklıklarda amonyum klorür ile çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi, 10, 15, 20, 25 ve 30 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. Sıcaklığın çözünme üzerine etkisini incelerken sabit parametreler Bölüm 3’te verilmiştir.

Chevreul tuzunun amonyum klorür çözeltisi içerisinde çözünmesinin hangi model tarafından kontrol edildiğini tespit edebilmek için deneyde çalışılan sıcaklık değerlerinde zamana karşılık elde edilen çözünme miktarları akışkan filminden difüzyon kontrollü, kimyasal reaksiyon kontrollü ve kül filminden difüzyon kontrollü modelleri için grafik edilmiştir. Her bir modelden elde edilen regresyon değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Modellere Ait Elde Edilen Regresyon Değerleri

Regresyon değeri (r^2) Sıcaklık (°C)	Akışkan Film. Dif. Kont.	Kimyasal Reaksiyon Kont.	Kül Film. Difüzyon Kont.
10	0,9398	0,9630	0,9799
15	0,8953	0,9345	0,9915
20	0,7403	0,8403	0,9750
25	0,6693	0,8748	0,9686
30	0,6059	0,8884	0,9553

Çizelge 3.1’de elde edilen sonuçlar doğrultusunda Kül Filminden Difüzyon Kontrollü model $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile zaman(t) arasında grafik çizilmiş ve Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı Sıcaklıklar İçin t 'nin $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile Olan Değişimi

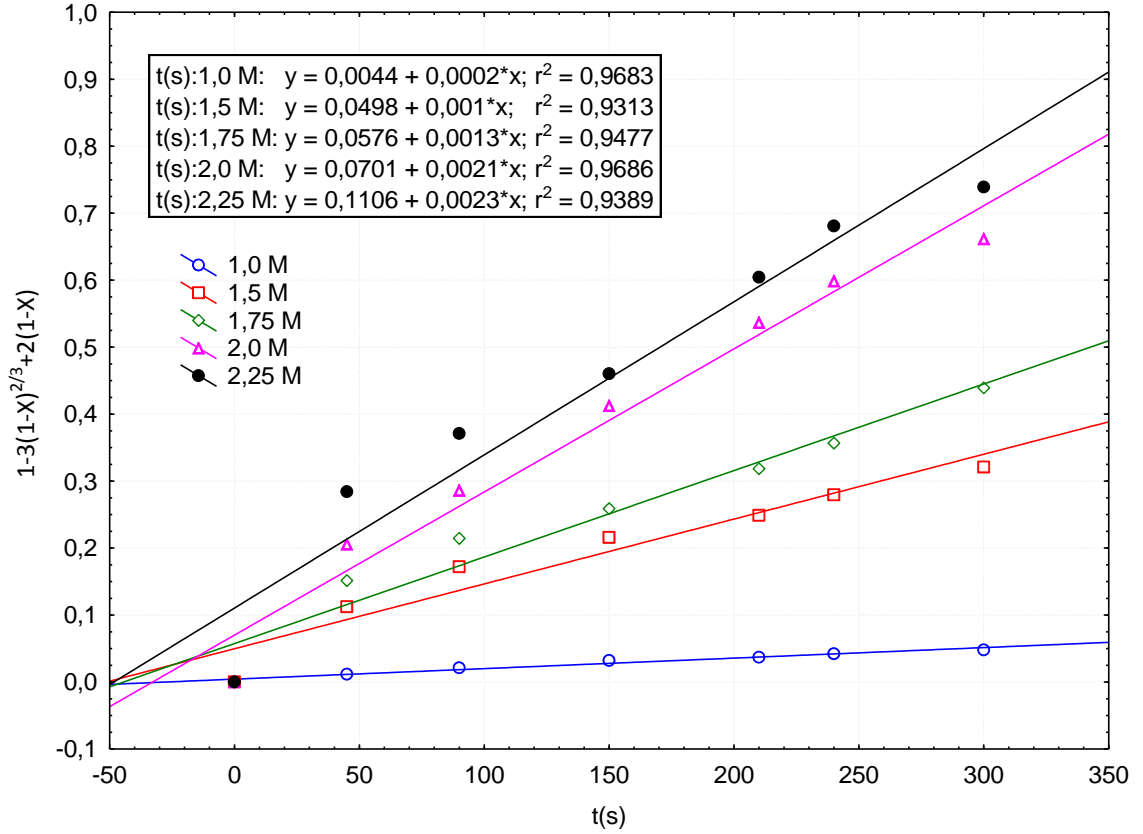
Çizelge 4.3 Farklı Sıcaklık Değerleri İçin Elde Edilen t^* Değerleri

Sıcaklık (°C)	$t^*(dk)$
10	41,94
15	33,37
20	20,27
25	7,38
30	5,51

4.2.2. Amonyum klorür konsantrasyonuna olan bağımlılık

Chevreul tuzunun amonyum klorürde çözünmesi, farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir. Amonyum klorür konsantrasyonunun çözünme üzerine etkisini incelerken sabit parametreler Bölüm 3'te verilmiştir ve asit konsantrasyonları; 0,80; 1,00; 1,5; 1,75; 2,0; 2,25 ve 3 M'dır. Çözünme 0,8 M'lık çözeltide çok yavaş ve 3 M'lık NH_4Cl çözeltisinde çok hızlı gerçekleştiğinden grafiğe alınmamıştır. Diğer bütün

konsantrasyon değerleri ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla, $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile t arasındaki grafik çizilmiştir ve Şekil 4.2’te verilmiştir. Şekil 4.2.’de görüldüğü gibi amonyum klorür konsantrasyonunun artması ile znen Chevreul tuzu miktarı artmaktadır.



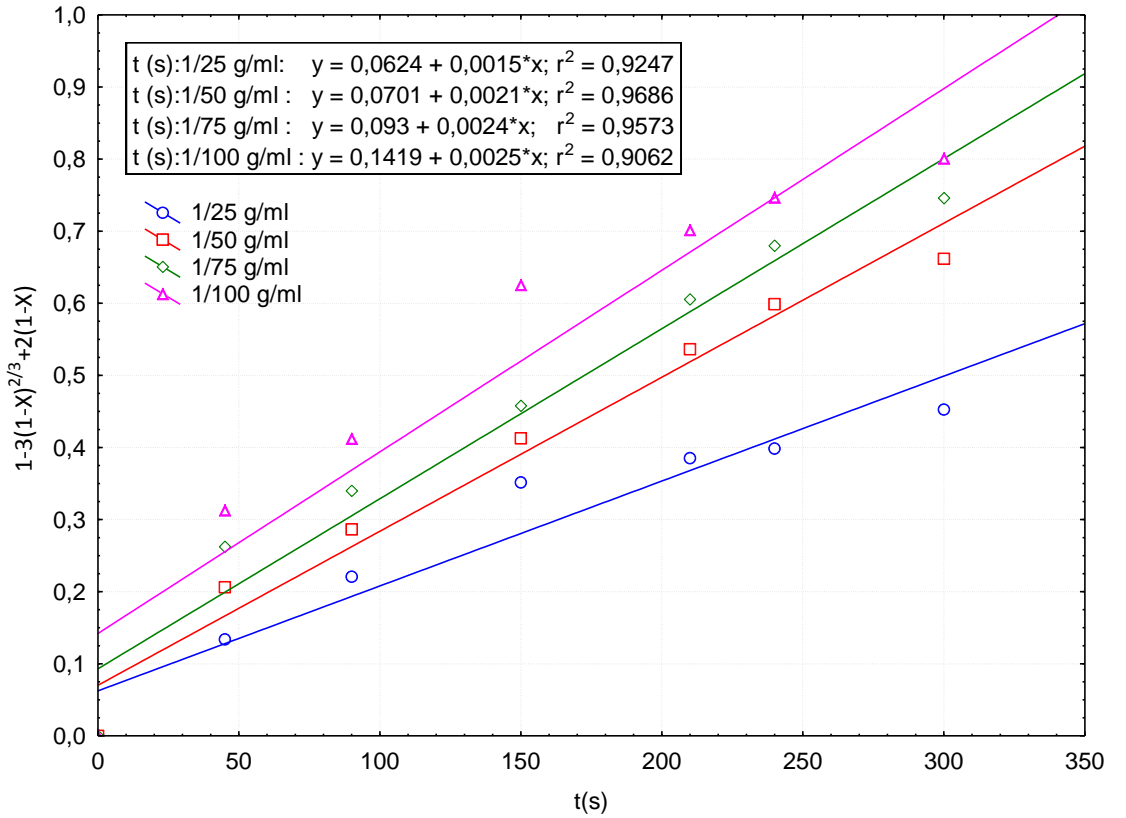
Şekil 4.2. Farklı Asit Konsantrasyonları İçin t 'nin $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile Olan Değişimi

Çizelge 4.4. Farklı NH_4Cl zeltisi Konsantrasyonları İçin Elde Edilen t^* Değerleri

NH_4Cl zeltisi konsantrasyonu (M)	$t^*(dk)$
1,0	82,9
1,5	15,83
1,75	12,08
2,0	7,38
2,25	6,44

4.2.3. Katı/Sıvı oranına olan bağımlılık

Chevreur tuzunun amonyum klorür çözeltisi içerisinde çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 1/100, 1/75, 1/50 ve 1/25 g.mL⁻¹ değerlerinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile t arasında grafik çizilmiş ve Şekil 4.3.'te verilmiştir. Şekil 4.3.'te görüldüğü gibi katı/sıvı oranının artması ile çözünen chevreur tuzu miktarı azalma göstermiştir.



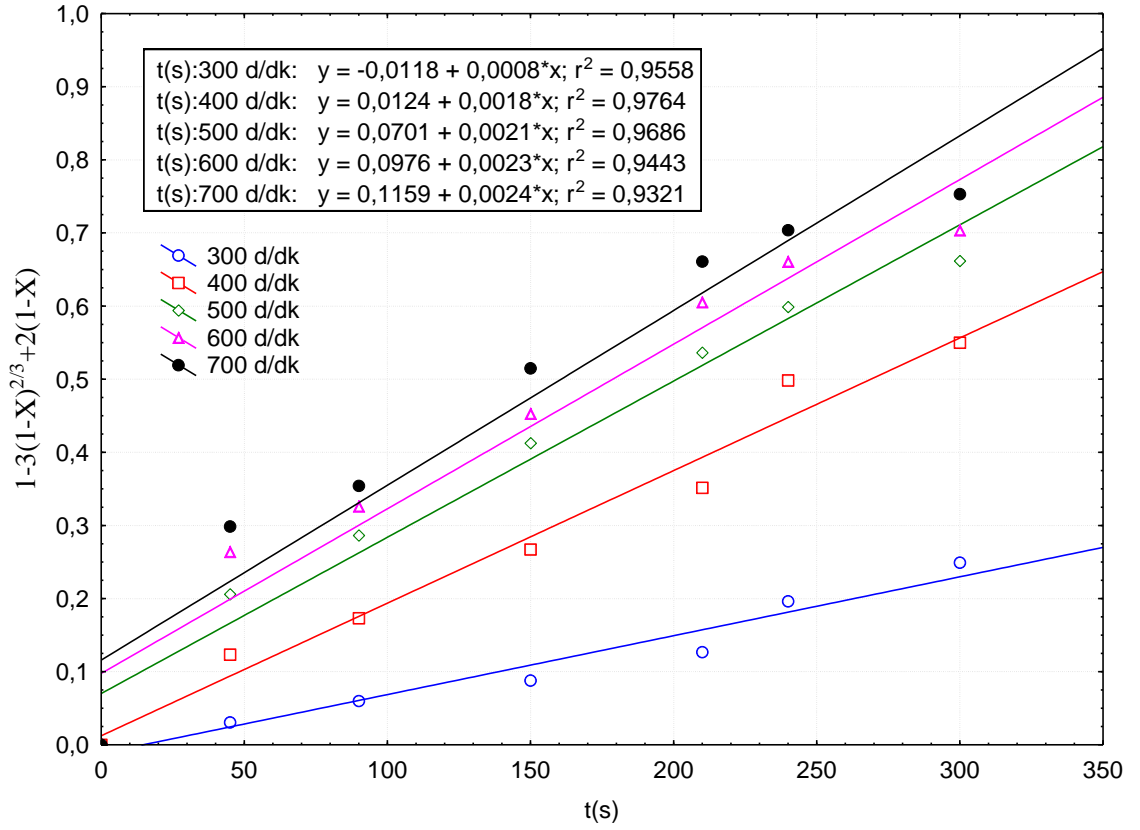
Şekil 4.3. Farklı Katı/Sıvı Oranları İçin t'nin $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile Olan Değişimi

Çizelge 4.5. Farklı Katı/Sıvı Oranları İçin Elde Edilen t* Değerleri

Katı/sıvı oranı(g/ml)	t*(dk)
1/25	10,41
1/50	7,38
1/75	6,29
1/100	5,72

4.2.4. Karıştırma hızına olan bağımlılık

Chevreur tuzunun amonyum klorür çözeltisi içerisinde çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi; 300, 400, 500, 600 ve 700 devir/dk.'lık hızlarda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile t arasında grafik çizilmiş ve Şekil 4.4.'te verilmiştir. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi karıştırma hızının artması ile çözünen Chevreur tuzu miktarı da artmıştır.



Şekil 4.4. Farklı karıştırma hızları için t'nin $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile olan değişimi

Çizelge 4.6. Farklı Karıştırma Hızları İçin Elde Edilen t* Değerleri

Karıştırma Hızı (Devir/dk)	t*(dk)
300	21,07
400	9,10
500	7,38
600	6,53
700	6,13

4.3. Kinetik Değerlendirme

Bu çalışmadaki amaç düşük tenörlü bakır cevherlerine uygulanan hidrometalurjik metot ile metalik bakır eldesinde amonyum klorür kullanımının getireceği sonuçları belirlemektir. Bu çalışma çözünme kinetiği hakkında bilgi sahibi olmak için gerçekleştirildiğinden çözümlenmiş bakır eldesi için ayrı bir çalışma yapılmamıştır. Kinetik model sadece cevher içindeki bakırın çözelti fazına geçişi ile ilgili olarak geliştirilmiştir.

Denemeler için elde edilen sonuçlar heterojen reaksiyon modellerine uygulanmış ve elde edilen değerler şimdiye kadar yapılmış uygulamalarda geliştirilen modellerde tek tek denemiştir. Denemeler neticesinde chevreul tuzunun amonyum klorür çözeltisindeki çözünme kinetiğinin kül filminden difüzyonla kontrollü reaksiyon modeline uyduğu belirtilmiştir.

Dönüşüm reaksiyon hızının genel ifadesi;

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = k_0 t \text{ şeklindedir.}$$

Bu durumda da cevherdeki bakırın çözümlenmeye geçen miktarını veren matematiksel ifadeyi şu şekilde verebiliriz.

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = k_0 [(C_A)^a (K/S)^b (K.H.)^c e^{-E/RT}] . t$$

Buradan yola çıkarak konsantrasyon, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığına bağımlı ifadeler deneysel verilerle aşağıdaki şekilde sıralı olarak hesaplanarak yerine konulmuş ve matematiksel ifade sayısal olarak elde edilmiştir.

Konsantrasyona bağılı olarak hız sabiti $k = k_1 \cdot (C_A)^a$

Katı/Sıvı oranına bağılı hız sabiti $k_1 = k_2 \cdot (K/S)^b$

Karıştırma hızına bağılı hız sabiti $k_2 = k_3 \cdot (K.H.)^c$

Sıcaklığa bağılı hız sabiti $k_3 = k_0 \cdot e^{-E/RT}$

Burada a, b, c, E ve k_0 değerleri bulunmuştur.

4.3.1 NH₄Cl Konsantrasyonuna Olan Bağımlılık

Çözelti konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisini incelemek için 1.0 M, 1.5 M, 1.75 M, 2.0 M ve 2.25 M'lık amonyum klorür çözeltileriyle yapılan deney sonuçlarından (Çizelge 3.1) yararlanılarak $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ değerleri t'ye karşı (Şekil 4.2) grafik edilmiştir. Şekil 4.2.'deki doğruların eğimlerinden her bir çözelti konsantrasyonu için hız sabitleri (k) hesaplanmıştır.

Konsantrasyona bağılı olarak hız sabiti;

$$k = k_1 \cdot (C_A)^a$$

şeklinde olduğu kabul edilerek bu ifadenin logaritması alınır;

$$\ln k = \ln k_1 + a \cdot \ln(C_A)$$

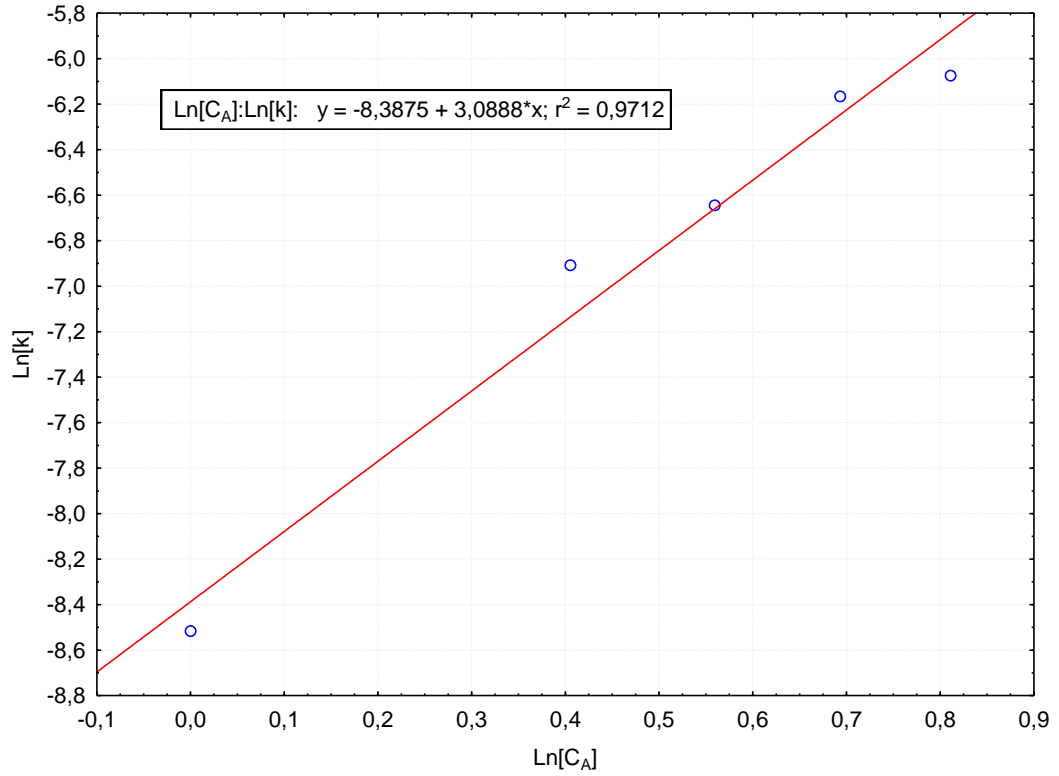
Çizelge 4.7.'da verilen $\ln k$ değerlerine karşılık $\ln C_A$ değerleri grafik edilmiş olup elde edilen doğrunun eğiminden (Şekil 4.5.) a değeri hesaplanmıştır. Buna göre;

$$k = k_1 \cdot (C_A)^{3,08}$$

ifadesi elde edilir. Bu değer kullanılarak sabit tutulan konsantrasyonun üstel değeri hesaplanır.

Çizelge 4.7. Farklı Konsantrasyonlardaki k, $\ln C_A$ ve $\ln k$ Değerleri

Asit Kons. (M)	k	$\ln[C_A]$	$\ln k$
1	0,0002	0	-8,51719
1,5	0,001	0,405465	-6,90776
1,75	0,0013	0,559616	-6,64539
2	0,0021	0,693147	-6,16582
2,25	0,0023	0,81093	-6,07485



Şekil 4.5. $\ln k$ 'nin $\ln C_A$ 'ya Karşı Değişim Grafiği

4.3.2. Katı/Sıvı Oranına Olan Bağımlılık

Çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi 1/25, 1/50, 1/75 ve 1/100 g/mL' lik değerlerle incelenmiştir. Yapılan deneylere ait sonuçlardan (Çizelge 3.3) yararlanarak

$[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ değerleri t' ye karşı grafik edilmiştir. Şekil 4.3'deki doğruların eğiminden her bir katı/sıvı oranı için hız sabitleri (k) hesaplanmıştır.

$$k_1 = k_2 \cdot (K/S)^b$$

ifadesinin logaritması alınarak

$$\ln k_1 = \ln k_2 + b \cdot \ln(K/S)$$

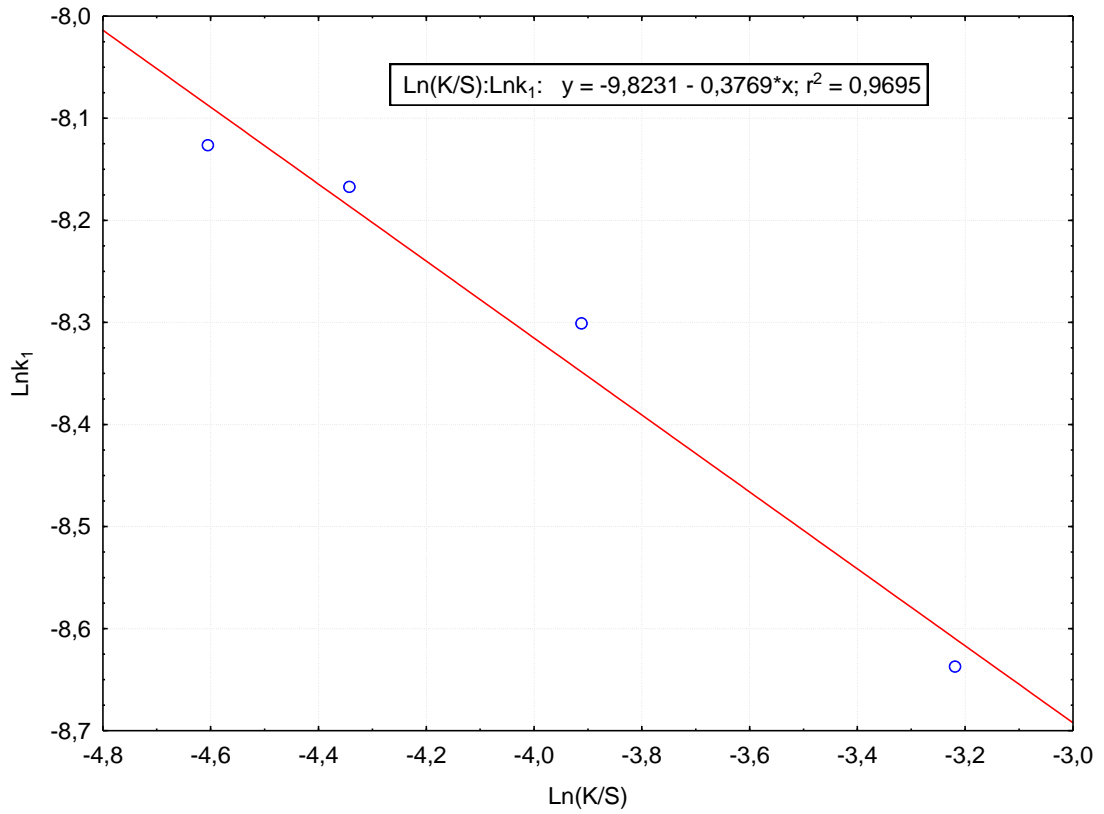
Çizelge 4.8.'de verilen $\ln k_1$ değerlerine karşılık $\ln(K/S)$ değerleri grafik edilmiş olup elde edilen doğrunun eğiminden (Şekil 4.6.) b değeri hesaplanmıştır. Buna göre;

$$k_1 = k_2 \cdot (K/S)^{-0,38}$$
 olarak hesaplanmıştır ve

$$k_1 = k_2 \cdot (C_A)^{3,08} \cdot (K/S)^{-0,38}$$
 eşitliği elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. Farklı Konsantrasyonlardaki k, k_1 $\ln(K/S)$ ve $\ln k_1$ Değerleri

Katı/sıvı oranı (g/ml)	$\ln(K/S)$	k	$k_1 = k/(CA)^a$	$\ln k_1$
0,04	-3,21888	0,0015	0,000177	-8,63718
0,02	-3,91202	0,0021	0,000248	-8,30071
0,013	-4,34281	0,0024	0,000284	-8,16718
0,01	-4,60517	0,0025	0,000296	-8,12636



Şekil 4.6. $\ln k_1$ 'in $\ln(K/S)$ 'ye Karşı Değişim Grafiği

4.3.3. Karıştırma Hızına Olan Bağımlılık

Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisini incelemek için 300, 400, 500, 600 ve 700 devir/dk'lık karıştırma hızlarıyla yapılan deney sonuçlarından (Çizelge 3.4) yararlanılarak $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ değerleri t 'ye karşı (Şekil 4.4) grafik edilmiştir. Şekil 4.4.'deki doğruların eğimlerinden her bir çözelti konsantrasyonu için hız sabitleri (k) hesaplanmıştır.

$$k_2 = k_3 \cdot (K.H.)^c$$

ifadesinin logaritması alınarak

$$\ln k_2 = \ln k_3 + c \cdot \ln(K.H.)$$

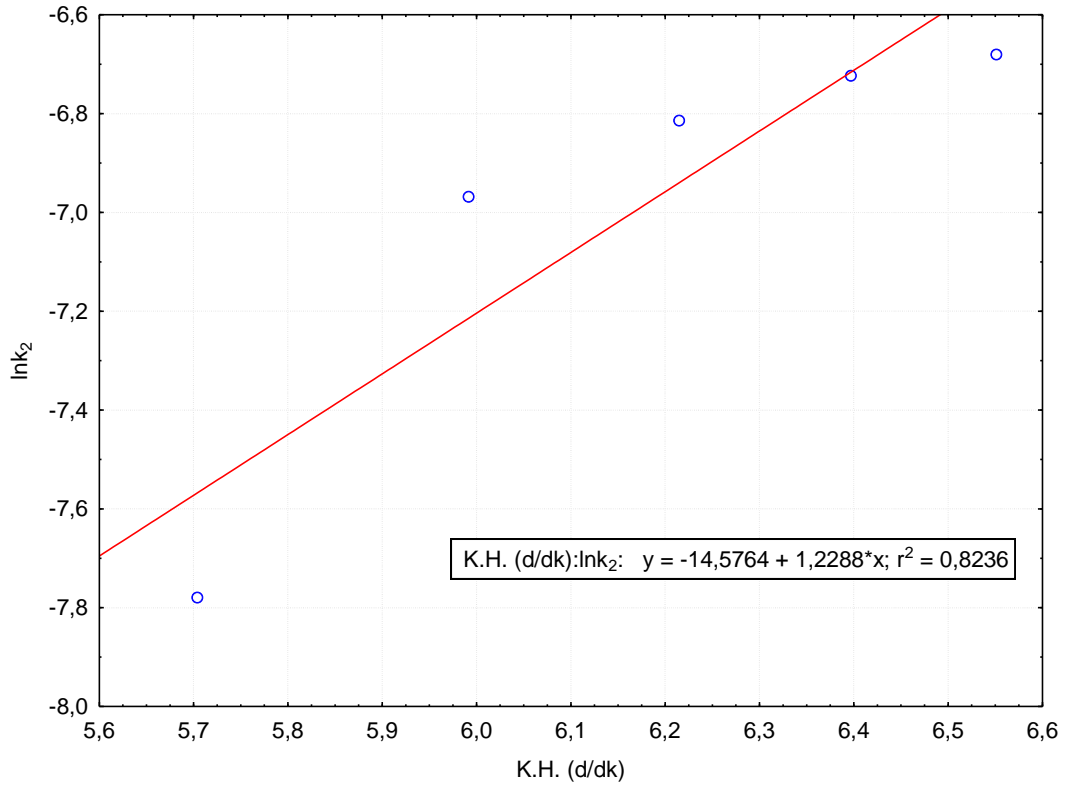
Çizelge 4.9'da verilen $\ln k_2$ değerlerine karşılık $\ln(K.H.)$ değerleri grafik edilmiş olup elde edilen doğrunun eğiminden (Şekil 4.7) c değeri hesaplanmıştır. Buna göre;

$k_2 = k_3 \cdot (K.H.)^{1,23}$ olarak bulunmuştur ve

$k_2 = k_3 \cdot (C_A)^{3,08} \cdot (K/S)^{-038} \cdot (K.H.)^{1,23}$ eşitliği elde edilir.

Çizelge 4.9. Farklı Konsantrasyonlardaki k, k_2 ln(K.H.) ve lnk₂ Değerleri

Karıştırma Hızı (Devir/dk)	ln(K.H.)	k	$k_2 = k / (C_A)^a \cdot (K/S)^b$	lnk ₂
300	5,703782	0,0008	0,000418337	-7,77922
400	5,991465	0,0018	0,000941258	-6,96829
500	6,214608	0,0021	0,001098134	-6,81414
600	6,39693	0,0023	0,001202719	-6,72317
700	6,55108	0,0024	0,001255011	-6,68061



Şekil 4.7. lnk₂'nin ln(K.H.)'na Karşı Değişim Grafığı

4.3.4. Sıcaklığa olan bağımlılık

Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisini incelemek için 10, 15, 20, 25, 30°C’de yapılan deney sonuçlarından (Çizelge 3.1) yararlanılarak $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ değerleri t’ye karşı(Şekil 4.1) grafik edilmiştir. Şekil 4.1.’deki doğruların eğimlerinden her bir çözelti konsantrasyonu için hız sabitleri (k) hesaplanmıştır.

$k_3=k_0 \cdot e^{-E/RT}$ ifadesinde;

Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi Çizelge 4.10’da verilen $\ln(k)$ ’ya karşılık $1000/T$ grafiği (Şekil 4.8) çizilerek hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 74,83 kJ/mol bulunmuştur.

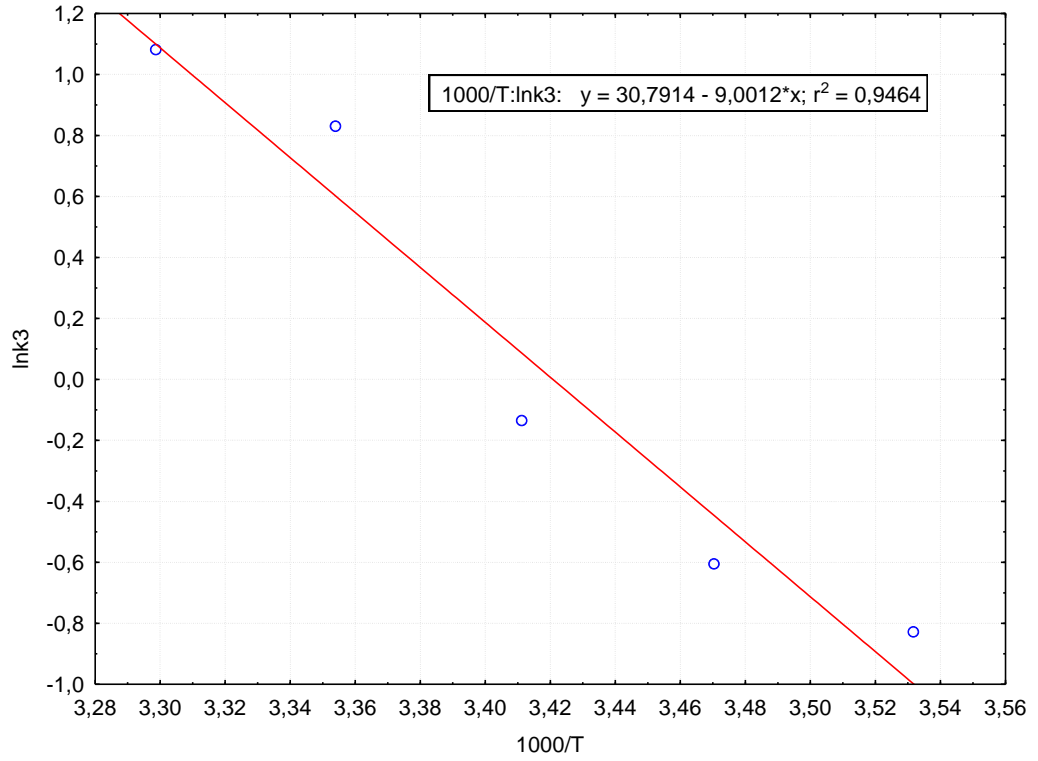
Bu parametrelerden elde edilen sonuçlardan;

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)= [2,96 \cdot 10^{13} \cdot (C_A)^{3,08} \cdot (K/S)^{-038} \cdot (K.H.)^{1,23} e^{-9001,2/T}] \cdot t$$

formülü elde edilmektedir.

Çizelge 4.10. Farklı Konsantrasyonlardaki k, k_3 1000/T ve $\ln k_3$ Değerleri

T(K)	k	1000/T	$k_3= k/(CA)^a \cdot (K/S)^b \cdot (K.H.)^c$	$\ln k_3$
283,15	0,0004	3,53169698	0,436746	-0,8284
288,15	0,0005	3,470414715	0,545933	-0,60526
293,15	0,0008	3,411222923	0,873493	-0,13526
298,15	0,0021	3,354016435	2,292918	0,829825
303,15	0,0027	3,298697015	2,948038	1,08114



Şekil 4.8. $\ln k_3$ 'ün $1000/T$ 'ye Karşı Değişim Grafiği

Kinetik formülü yukarıdaki gibi ifade ettikten sonra optimizasyon deneyleri tasarlanmıştır ve deneyler neticesinde oluşturulan Anova tabosundan görüleceği gibi çözücü konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve sıcaklık etkin parametreler olarak bulunmuştur.

4.4. Chevreul Tuzunun Çözündürülmesinin Optimizasyonu

4.4.1. Birinci Mertebe Model Tasarımı (Birinci Seri Deneyler)

Optimizasyon için, 2^n faktoriyel deney tasarım metodu kullanılarak, çöktürme işleminde chevreul tuzunun çözündürülmesine etki edeceği düşünülen ve ön denemeler sonucu çıkarılan dört parametre belirlenmiştir. Tane boyutu (0,05292 mm) ve karıştırma hızı (600 rpm) sabit parametrelerdir. Kullanılan parametreler Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Çözündürme Reaksiyonlarına Ait Değişkenler ve Değerleri

Parametreler	Alt Seviye(-)	Üst Seviye(+)	Orta seviye(0)
X1: NH₄Cl Konsantrasyonu (M)	4	5	4,5
X2: Katı/Sıvı Oranı	1/10	1/8	9/80
X3: Sıcaklık (°C)	20	30	25
X4: Reaksiyon Süresi (dk.)	8	12	10

Standart sapmayı tespit etmek için parametrelerin orta değerleri kullanılarak üç merkez noktalı tekrarlı deney yapılmıştır.

4 adet parametrenin dikkate alındığı denemelerin 2⁴ faktöriyel tasarım matrisi Çizelge 3.6'da gösterilmiştir.

$$e_i: Y_i - \hat{Y}_i$$

Burada: e_i , kalıntı (residual) değeri; Y_i , çöktürme yüzdesi; \hat{Y}_i , modelden bulunan çöktürme yüzdesidir.

Çizelge 4.12. 2⁴ Faktöriyel Deney Tasarımı

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _i	Ŷ _i	e _i : Y _i – Ŷ _i
1	+	+	-	-	75,98	76,12	-0,14
2	+	+	+	-	80,56	79,81	0,75
3	+	-	-	+	88,04	90,18	-2,14
4	+	-	+	+	99,79	95,67	4,12
5	-	+	-	-	60,64	63,03	-2,39
6	-	+	+	-	73,57	73,09	0,48
7	-	-	-	+	81,70	80,72	0,98
8	-	-	+	+	91,05	92,57	-1,52
9	-	-	-	-	77,79	77,07	0,72
10	+	+	+	+	87,81	90,19	-2,38
11	-	+	+	+	80,56	78,59	1,97
12	-	-	+	-	83,51	86,84	-3,33
13	+	-	-	-	81,40	81,64	-0,24
14	+	+	-	+	89,48	84,42	5,06
15	-	+	-	+	66,63	66,45	0,18
16	+	-	+	-	83,21	85,05	-1,84
1	0	0	0	0	91,13	91,34	-0,21
2	0	0	0	0	91,67	91,34	0,33
3	0	0	0	0	91,40	91,34	0,06

Birinci seri denemelerde; katı/sıvı oranı değişkeninin alt seviyesinde, çözücü konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi değişkenlerinin ise üst seviyelerinde en yüksek verim elde edilmiştir (4. Deney= % 99,79). En düşük çözünme verimi ise, 5. Deneyde % 60,64 olarak bulunmuştur.

Yapılan deneylerde parametrelerin etkinliklerine karar verebilmek için, varyans analiz tablosu olan “Anova Tablosu” hazırlanmıştır. Anova tablosu Çizelge 4.13’de verilmiştir. Parametrelerin etkinlik değerlerine karar verebilmek için % 99’luk güven düzeyi dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.13. Anova Tablosu

Parametreler	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Cebirsel Hesaplamaları	Karar ($\alpha=0,01$)
X ₁ :NH ₄ Cl konsantrasyonu	340	1	340	4689,6	Etkili
X ₂ : Katı/Sıvı oranı	490	1	490	6758,6	Etkili
X ₃ : Sıcaklık	310	1	310	4275,8	Etkili
X ₄ : Reaksiyon süresi	260	1	260	3586,2	Etkili
LOF _{eğim}	255,16	1	255,16	3519,45	Etkili
Model Uyuşmazlığı	593,69	11	53,97	744,44	Etkili
Saf Hata	0,145	2	0,0725		
Toplam	2249	18			

$$F_{0,99; 1, 2} = 98,5 \quad F_{0,99; 11, 2} = 99,40$$

Anova tablosundan görüleceği gibi % 99'luk güven düzeyinde dört parametre etkindir. % 99 güven düzeyinde quadrik (2. Mertebe) terimlerin etkinliğini ölçen LOF_{eğim} terimi etkili olduğu için oluşturulacak modelde ikinci mertebe terimleride yer almalıdır. Bu yüzden ikinci mertebe model tasarımı yapılmıştır.

4.4.2. İkinci Mertebe Model Tasarımı

Daha önce yapılan varyans analizinde ikinci derece terimlerin etkinliğini ifade eden LOF_{eğim} teriminin etkin olduğu görülmüştür. Bu nedenle oluşturulacak modelin ikinci derece terimleri de içermesi gerekmektedir. Bunun için tasarlanan matriste merkezsel bileşkeli tasarım matrisi tasarlanmış ve tasarımı ortogonal olması içinde α (yıldız noktalı deneyler) değerleri belirlenmiştir. Deney sayısı 16 olan dört parametrelili tasarımda yapılacak ek deney sayısı 8'dir. Bu deney grubunda, yıldız noktaları kullanılarak tespit edilen faktör düzeyleri aşağıda verilmiştir.

$$\alpha = \left(\frac{QF}{4} \right)$$

$$N = F + 2n + m_0$$

n, değişken sayısı

F, birinci merteye faktöriyel deney sayısı

m_0 , merkez noktalı deney sayısı

N, toplam deney sayısı

F= 16 N= 27 α = 1,607

Çizelge 4.14. İkinci Merteye Deneyleri İçin Çözündürme Reaksiyonlarına Ait Değişkenler ve Değerleri

Parametreler	Alt Seviye(-)	Üst Seviye(+)	Orta seviye(0)
X1: NH₄Cl Konsantrasyonu (M)	3,7	5,3	4,5
X2: Katı/Sıvı Oranı	0,092	0,133	9/80
X3: Sıcaklık (°C)	17	33	25
X4: Reaksiyon Süresi (dk.)	6,8	13,2	10

İkinci merteye model tasarımı için gerekli olan ek deneyler yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. 2. Merteye Deney Tasarımı ve Sonuçları

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Çözünen Cu Miktarı (%)
20	-1,607	0	0	0	81,48
21	+1,607	0	0	0	90,06
22	0	-1,607	0	0	85,23
23	0	+1,607	0	0	65,75
24	0	0	-1,607	0	82,02
25	0	0	+1,607	0	96,49
26	0	0	0	-1,607	89,26
27	0	0	0	+1,607	92,20

% 99 güven düzeyinde çalışıldığı zaman, komple modele yakın değerler elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. 2. Mertebe Model İçin Varyans Analiz Tablosu

Parametre	Kareler Toplamı	Serb. Der.	Kareler Ort.	F Ceb.Hes.	Karar ($\alpha=0,01$)
X ₁	340	1	340	4689,6	Etkili
X ₂	490	1	490	6758,6	Etkili
X ₃	310	1	310	4275,8	Etkili
X ₄	260	1	260	3586,2	Etkili
X ₁ ²	60	1	60	827,5	Etkili
X ₂ ²	500	1	500	6896,5	Etkili
X ₃ ²	10	1	10	137,9	Etkili
X ₁ X ₂	70	1	70	965,5	Etkili
X ₁ X ₃	40	1	40	551,7	Etkili
X ₁ X ₄	20	1	20	275,8	Etkili
Model Uyuşmazlığı	148,85	14	10,63	146,6	Etkili
Saf Hata	0,145	2	0,0725		
Toplam	2249	26			

F_{0,99; 1; 2}= 98,50

F_{0,99; 14; 2}= 99,43

%99 güven düzeyinde elde edilen (b) değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4 17. 2. Mertebe Model Parametre Değerleri

Parametreler	b₀	b₁	b₂	b₃	b₄	b₁₁	b₂₂	b₃₃
Değerleri	91,47	4,04	-4,88	3,88	3,51	-2,31	-6,61	-0,85
Parametreler	b₄₄	b₁₂	b₁₃	b₁₄	b₂₃	b₂₄	b₃₄	
Değerleri	-0,23	2,13	-1,60	1,22	0,07	-0,06	0,52	

Çizelge 4.17’de verilen (b) değerlerini kullanarak 2. mertebe model için elde edilen komple model aşağıda verilmiştir.

$$Y_{k,model} = 91,47 + 4,04X_1 - 4,88X_2 + 3,88 X_3 + 3,51 X_4 - 2,31 X_1^2 - 6,61 X_2^2 - 0,85 X_3^2 - 0,23 X_4^2 + 2,13X_1X_2 - 1,60 X_1X_3 + 1,22 X_1X_4 + 0,07 X_2X_3 - 0,06 X_2X_4 + 0,52 X_3X_4$$

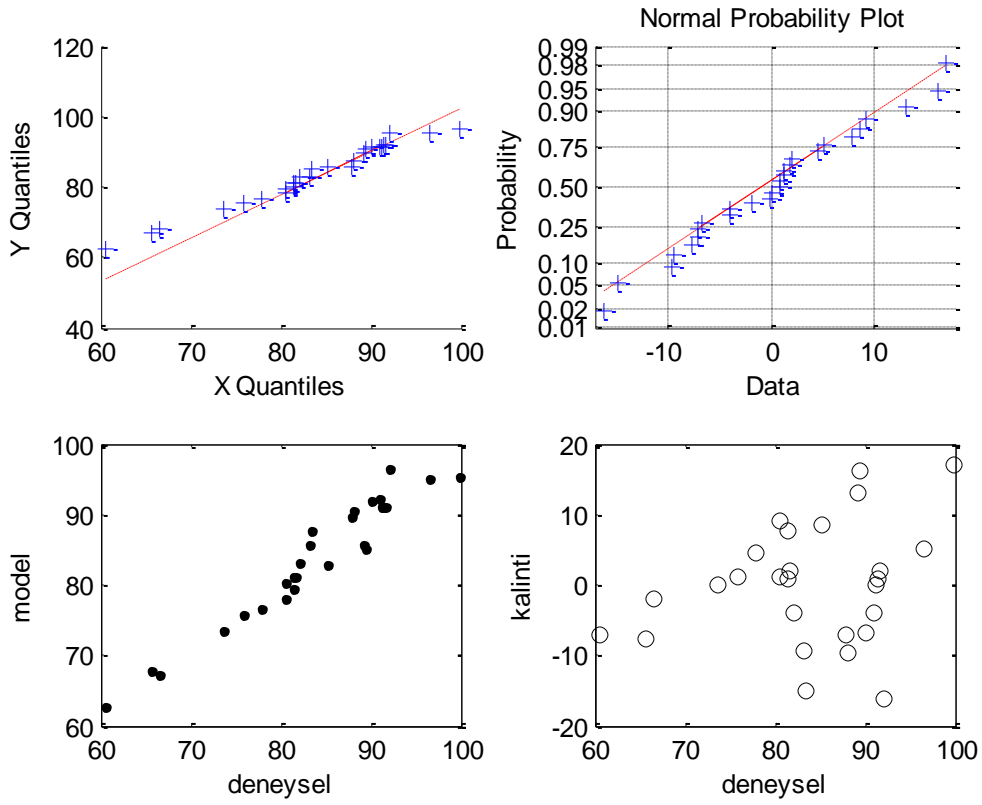
%99 güven düzeyinde etkili parametreler kullanılarak oluşturulan etkin model aşağıda verilmiştir.

$$Y_{e.model} = 91,47 + 4,04X_1 - 4,88X_2 + 3,88 X_3 + 3,51 X_4 - 2,31 X_1^2 - 6,61 X_2^2 - 0,85X_3^2 + 2,13X_1X_2 - 1,60 X_1X_3 + 1,22 X_1X_4$$

Deney sonucunda bulunan değerler, Komple model ile etkin modelden hesaplanan değerler ile karşılaştırılmış, aralarındaki fark normalize kalıntı değerleri şeklinde Çizelge 3.12’de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak, deney sonuçları ile model arasındaki farkları değerlendirmek için grafikler oluşturulmuştur. Bu grafikler Şekil.3.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.18. Komple Deney Tasarımı ve Sonuçları

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _i	Ŷ _i	e _i : Y _i – Ŷ _i
1	+	+	-	-	75,98	76,12	-0,14
2	+	+	+	-	80,56	79,81	0,75
3	+	-	-	+	88,04	90,18	-2,14
4	+	-	+	+	99,79	95,67	4,12
5	-	+	-	-	60,64	63,03	-2,39
6	-	+	+	-	73,57	73,09	0,48
7	-	-	-	+	81,70	80,72	0,98
8	-	-	+	+	91,05	92,57	-1,52
9	-	-	-	-	77,79	77,07	0,72
10	+	+	+	+	87,81	90,19	-2,38
11	-	+	+	+	80,56	78,59	1,97
12	-	-	+	-	83,51	86,84	-3,33
13	+	-	-	-	81,40	81,64	-0,24
14	+	+	-	+	89,48	84,42	5,06
15	-	+	-	+	66,63	66,45	0,18
16	+	-	+	-	83,21	85,05	-1,84
17	-	0	0	0	81,48	79,56	1,92
18	+	0	0	0	90,06	92,08	-2,02
19	0	-	0	0	85,23	83,08	2,15
20	0	+	0	0	65,75	67,99	-2,24
21	0	0	-	0	82,02	83,30	-1,28
22	0	0	+	0	96,49	95,31	1,18
23	0	0	0	-	89,26	85,35	3,91
24	0	0	0	+	92,20	96,20	-4
1	0	0	0	0	91,13	91,34	-0,21
2	0	0	0	0	91,67	91,34	0,33
3	0	0	0	0	91,40	91,34	0,06



Şekil 4.9. Optimizasyon Uyum Tabloları

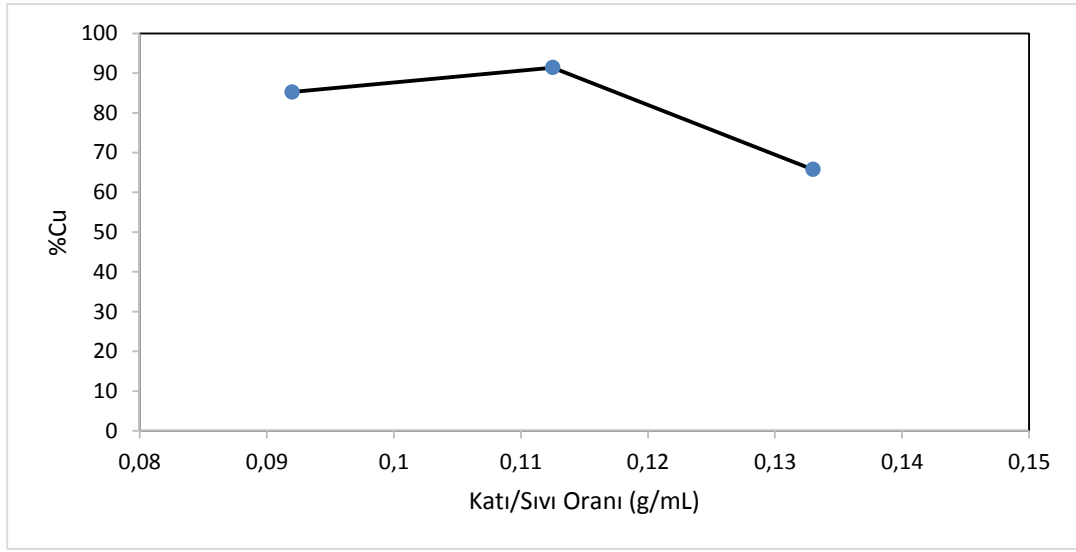
- 1) Deneysel sonuçları ile modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması
- 2) Deneysel sonuçları ile normalize edilmiş kalıntı değerlerinin uyum eğrisi
- 3) Model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum
- 4) Kalıntı değerlerinin deneysel sonuçları ile karşılaştırılması

Şekil 4.9’da verilen 1 nolu grafik ve 3 nolu grafikte deneysel sonuçların, regresyon modeli ile uyum içinde olup olmadığı araştırılır. Sonuçlar diagonal üzerinde toplanmışsa, deneysel verilerin model ile uyum içinde olduğunu gösterir. Fakat diagonal üzerinde sapmalar varsa bu deneylerin tekrar edilmesi gerekir.

Deneysel esnasında yapılabilecek bir takım hatalar, sistemden kaynaklanan sistematik hatalar veya rastlantı sonucu ortaya çıkan hataların olup olmadığı test etmek amacıyla uyum grafikleri çizilir. Şekil 4.9’da verilen 2 nolu grafik bir uyum grafiğidir. Fakat bu grafik üzerinde sapma yoksa, deneylerde yapılan hata oranının çok az olduğu

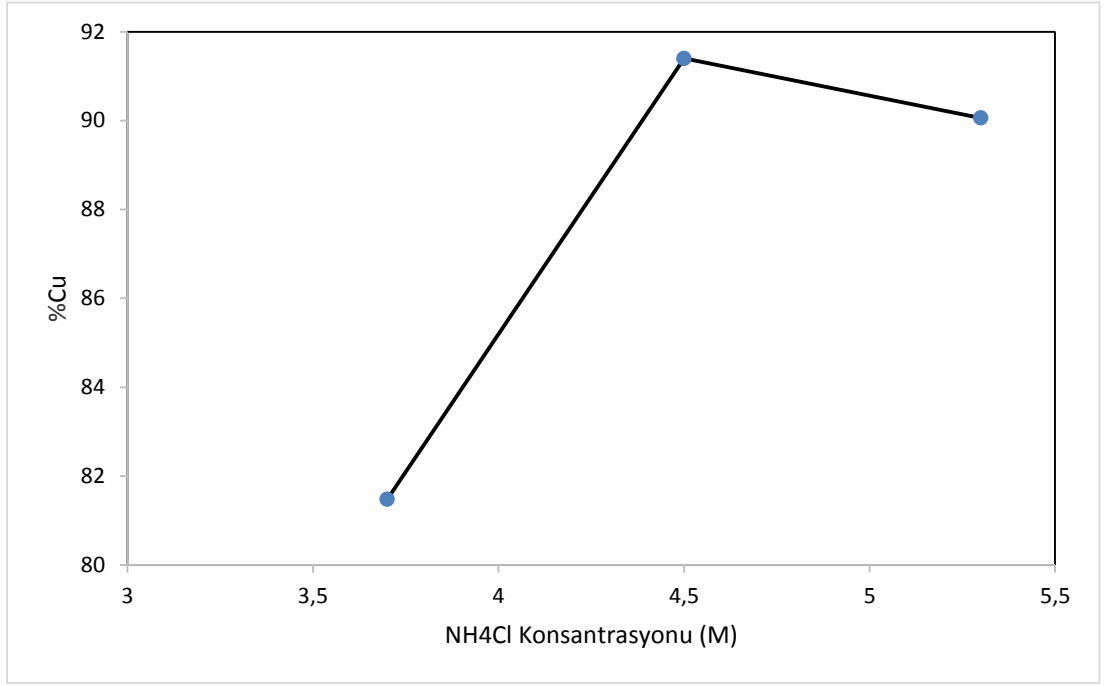
söylenbilir. Diagon üzerinde sapma miktarı fazla ise ortamda mevcut olabilecek hataların araştırılıp düzeltilmesi gerekir.

Şekil 4.9’da verilen 4 nolu grafik yardımı ile, sistemde meydana gelebilecek herhangi bir değişimin veya sistem hatasının ve model uyumsuzluğunun olup olmadığına karar verilir. Sistem verimli çalışıyor ve hata oranı az ise grafik üzerindeki sınırlarda o derece dar olacaktır. Kalıntı aralığının büyük olması, sistemin veya uygulanan modelin değiştirilmesini gerektirir.



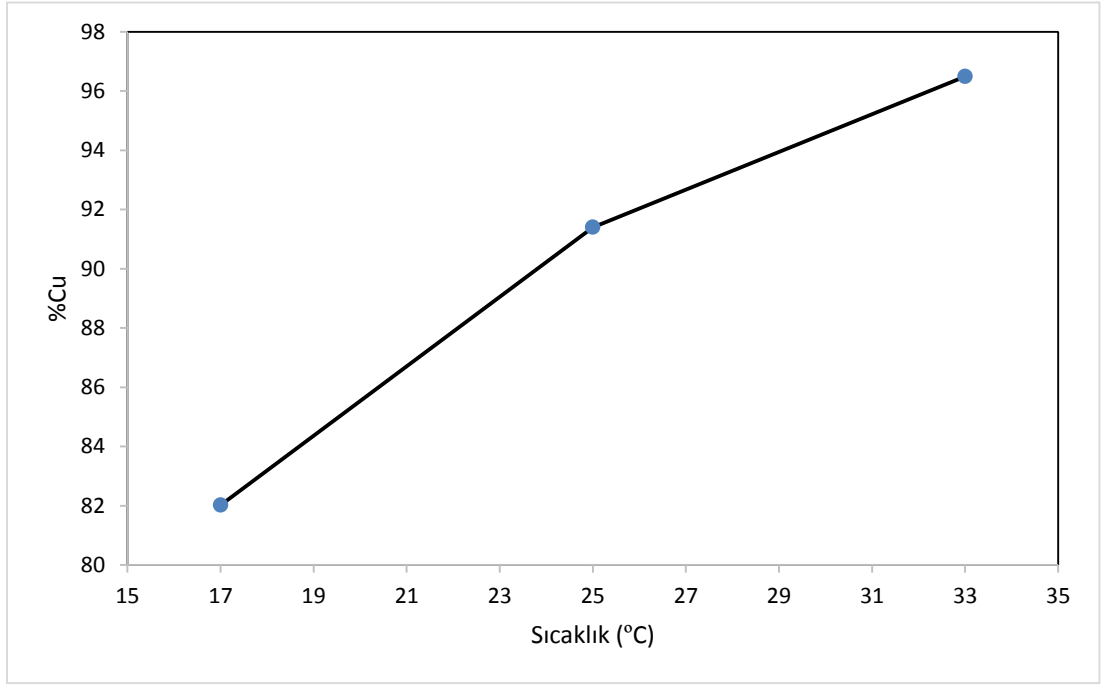
Şekil 4. 10. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranı 0,1125 g/ml değerine kadar katı/sıvı oranı arttıkça verim% 10’luk bir artış göstermiştir bunun nedeni reaksiyonlarda çözeltinin aşırı miktarı alındığı için çözünen Chevreul tuzuna karşılık gelen NH_4Cl konsantrasyonu yeterli miktarda olduğu için çözünme yüzdesi artmıştır. Buna karşılık katı/sıvı oranı bu değerden sonra artırıldığında katı miktarı artacağından çözünme miktarı azalmıştır.



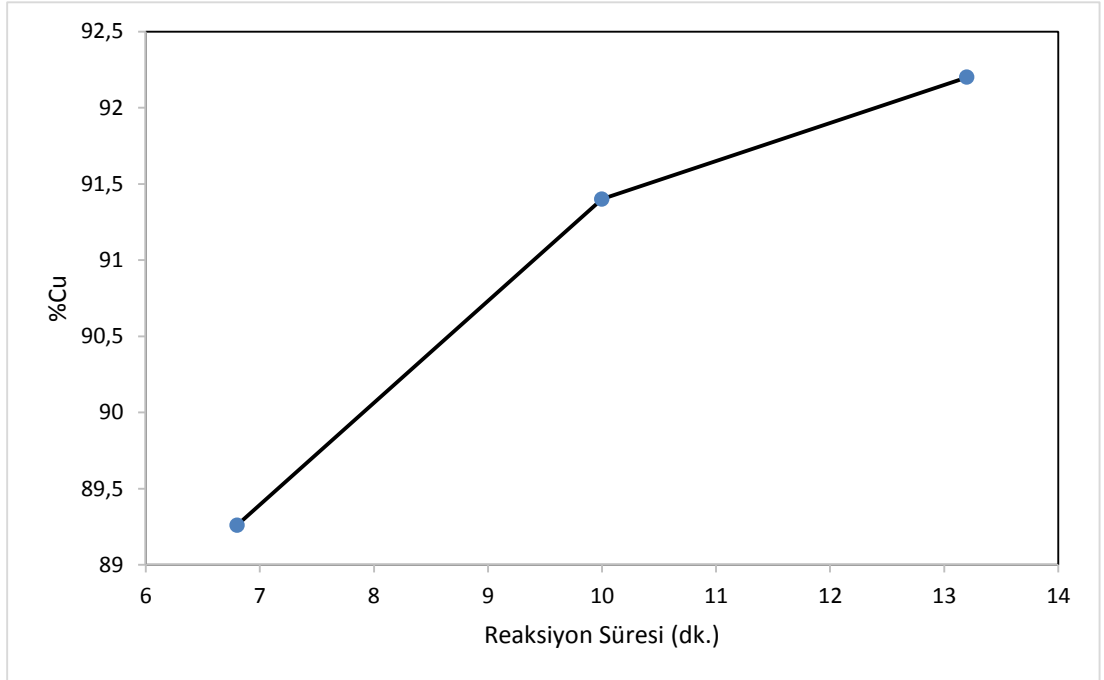
Şekil 4. 11. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi Üzerine NH₄Cl Konsantrasyonunun Etkisi

NH₄Cl konsantrasyonu 3,5 molardan 4,5 molara kadar artırıldığında çözünen bakır miktarı artmıştır bunun nedeni çözeltilerde amonyak konsantrasyonu arttığı için bakır amonyum kompleksinin oluşumu kolaylaşmıştır. Aynı zamanda çözeltinin pH'ı amonyum konsantrasyonu arttığı için azalma göstermiştir. 4,5 molardan sonra amonyum iyonları konsantrasyonu artacağı için çözeltilerde kompleks oluşturmayan serbest amonyak miktarı artacağından çözeltinin pH'sı yükselecek bunun sonucunda da bakır amonyum sülfidler çökecektir. Bu olayda çözülmüş bakır yüzdesini azaltmaktadır.



Şekil 4. 12. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Bizim çalıştığımız sıcaklık aralığında sıcaklık arttıkça çözünme artmıştır.



Şekil 4. 13. Chevreul Tuzunun Çöktürülmesi Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi

Bizim çalışmış olduğumuz reaksiyon sürelerinde süre arttıkça çözünme olumlu yönde artmıştır.

Chevreul tuzunun çöktürülmesine ait faktöriyel tasarım sonuçlarını gösteren grafikler ve %99 güven düzeyinde hazırlanan Anova tablosundan, uygulanan modelin çöktürme deneyleri için uyumlu olduğu görülmektedir.

En yüksek çöktürme veriminin ulaşıldığı parametreler şu şekildedir:

NH₄Cl Konsantrasyonu; 4,5 M

Katı/Sıvı Oranı; 9/80

Sıcaklık; 25°C

Reaksiyon Süresi; 13,2 dk

Çöktürme Yüzdesi: % 96,20

Varyans analizi ile %99 güven düzeyinde aşağıdaki model elde edilmiştir.

$$Y_{e,model} = 91,47 + 4,04X_1 - 4,88X_2 + 3,88 X_3 + 3,51 X_4 - 2,31 X_1^2 - 6,61 X_2^2 - 0,85X_3^2 + 2,13X_1X_2 - 1,60 X_1X_3 + 1,22 X_1X_4$$

Seçilen deneysel aralıklarda bütün parametreler etkin olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon modeline göre en etkili parametre katı/sıvı oranıdır. Elde edilen modelden amonyum klorürü konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin artırılmasıyla ve katı/sıvı oranının azalmasıyla bakır çözünme verimi artmıştır. Yapılan incelemelerde amonyum klorür konsantrasyonu ile katı/sıvı oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresinin iç etkileşim halinde olduğu gözlenmiştir. %99 güven düzeyinde bu iç etkileşimlerin reaksiyon üzerinde etkili olduğu “Anova” tablosundan gözlenmiştir.

Bu çalışmada Chevreul tuzu deneysel olarak %99,79 oranında amonyum klorür çözeltilerinde çözünebileceği ispatlanmıştır. Amonyum klorür çözeltileri kullanılarak kararlı bir ara kademe ürünü olan bakır amonyum sülfidler çöktürülerek bakır üretimi yapılabilir. Ayrıca elde edilen çözeltiden amonyak uzaklaştırılarak bakır elde edilebilir. İstatistiki olarak elde edilen optimum şartlar üzerine pilot çapta çalışmalar yapılarak bakır üretimi yapılabilir.

5. KAYNAKLAR

- [1], Ana Metal Sanayii, Özel İhtisas Komisyon Raporu, 9. Kalkınma Planı 2007-2013, DPT:2714, ÖİK 667, Ankara 2007
- [2] International Copper Study Group “The World Copper Factbook 2013”, www.icsg.org, 2013
- [3]. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır ve Pirit Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2627, ÖİK: 638 Ankara, 2001
- [4] Türkiye’de Demir- Çelik ve Demir Dışı Metaller Sektörü Strateji Belgesi Ve Eylem Planı 2012-2016, Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Sanayi Genel Müdürlüğü, 2012
- [5] Othmer, K., “Encyclopedia of Chemical Technology”, volume 7, 4. nd Ed. John Wiley&Sons, New York, USA, 1998.
- [6], O.Ç. Tuğ vd., “Cevherden Son Ürüne Bakır”, Madencilik Dergisi, Sayı 7, 2010
- [8] 2014, Mineral Commodity Summaries 2014, U.S. Geological Survey, Virginia, February 28, 2014.
- [9] Mineral Commodity Summaries 2013, U.S. Geological Survey, Virginia, January 24, 2013.
- [10] Yayın Kurulu, “Bakır Üretim Teknolojisi” Madencilik Dergisi, Sayı 13/2, Şubat 1974
- [11] M. E, Schlesinger “Extractive Metallurgy of Copper”, 5.nd Ed. 2011
- [12] Y.E., Benkli, “Üretim Metalurjisi”. Atatürk Üniversitesi, <http://www.yebenkli.com>.(Erişim tarihi Mayıs, 2014)
- [13] F. Habashi, “Hidrometalurji”, **Madencilik**, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Cilt XXV, Sayı 1, Mart, 1986.

- [14] "Copper: Technology and Competitiveness" Washington, DC: U.S. Government Printing Office September 1988
- [15] Kierkegaard, P. and Nyberg, B. "The Crystal Structure of $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " *Acta Chemica Scandinavica* 19 (9), 2189–2199, 1965.
- [16] Parker, A.J. and Muir, D.M., "Recovery of Copper Powder From Copper Concentrates and From Solutions of Copper(II) Sulphates Using Sulphur Dioxide and Aqueous Acetonitrile", *Hydrometallurgy*, 6, 239-260, 1981.
- [17]. I. Motomichi, et al., "Spectroscopic and Magnetic Properties of Chevrel's Salt, A Mixed Valence Copper Sulfite $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ". *Inorganica Chimica Acta*, 295, 125-127, 1999.
- [18]. L.A. Silva, et al., "Identification and Thermal Decomposition of Double Sulphites Like $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Cu, Fe, Mn, or Cd)" *Termochimica Acta*, 360, 17–27, 2000.
- [19]. S. Çolak, vd., "Recovery of Copper Powders From Leach Solutions Containing Copper by Means of Ammonia, Sulphur Dioxide and Acetonitrile", *Powder Technology*, 134, 65-71, 2003.
- [20]. T. Çalban, vd., "Statistical Modeling of Chevrel's Salt Recovery From Leach Solutions Containing Copper" *Chemical Engineering and Processing*, 45, 168-174, 2006.
- [21]. Yeşilyurt, M. ve Çalban, T., "Precipitation of Chevrel's Salt From CuSO_4 Solutions with Na_2SO_3 " *Chem. Process Eng.*, 28, 85–91, 2007.
- [22]. Çalban, T. vd., "Precipitation Conditions of Chevrel's Salt from Synthetic Aqueous CuSO_4 Solutions" *Chem. Eng. Comm.*, 196: 1018-1029, 2009.
- [23] Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, John Willey and Sons, New York, 566-586. 1999.
- [24] Oudenne, P.D. and Olson, F.A., "Leaching Kinetics of Malachite in Ammonium Carbonate Solutions", *Metall. Trans.*, 14 B, 33- 34,. 1983
- [25] A. Ekmekyapar, vd., "Dissolution Kinetics of Oxidized Copper Ore in Water Saturated by Chlorine", *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 43, 195- 204, 1988.

- [26] A. Künkül, vd. "Leaching Kinetics of Malachite in Ammonia Solutions", *Int. J. Miner. Process.* 41, 167- 182, 1994.
- [27] S. Çolak, vd, "Dissolution Kinetics of Malachite in Water Saturated by Sulphur Dioxide", *International Journal of Chemical Kinetics*, 26, 737-742 (1994).
- [28] Yartaşı, A. ve Çopur, M., "Dissolution Kinetics of Copper (II) Oxide in Ammonium Chloride Solutions", *Minerals Eng., Technical Note*, 9, No 6, 693- 698, 1996.
- [29] A.Yartaşı, vd., "A Kinetic Study of Oxidized Copper Ore in Ammonium Chloride Solutions", *Energy Edu. Sci. and Tech.*, 3 (2), 55-65, 1999.
- [30] A. Ekmekyapar vd., "Dissolution Kinetics of an Oxidized Copper ore in Ammonium Chloride Solution", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 17, 4, 261-266 December 2003
- [31] M. Yeşilyurt vd. "A Semiempirical Kinetic Model for Dissolution of Sphalerite in Hydrochloric Acid Solutions", 25, 363-373 2004.
- [32] D. Bingöl, vd., "Dissolution Kinetics of Malachite in Ammonia/Ammonium Carbonate Leaching", *Hydrometallurgy*, 76, 55- 62, 2005
- [33] A. Ekmekyapar, vd., "Investigation of Leaching Kinetics of Copper from Malachite Ore in Ammonium Nitrate Solutions", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43, 4, 764-772, 2012
- [34] R., Guliyev, vd. "Leaching Kinetics of Colemanite in Potassium Hydrogen Sulphate Solutions", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 38-44, 2012.
- [35] R., Guliyev, vd., "Leaching Kinetics of Colemanite in Ammonium Hydrogen Sulphate Solutions", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1202-1207, 2012.
- [36] Ö. Gök, vd. "Leaching Kinetics of Copper From Chalcopyrite Concentrate in Nitrous-Sulfuric Acid", *Physicochem. Probl. Mier. Process.* 50[1], 399-413, 2013

- [37] J. Huang, et al., “Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid”, *Waste Management* 34, 483–488, 2014
- [38] Z. X. Liu, et al. “Leaching and Kinetic Modeling of Calcareous Bornite in Ammonia/Ammonium Sulfate Solution with Sodium Persulfate”, *Hydrometallurgy* 144–145, 86–90, 2014
- [39] T. Çalban, vd., “Leaching Kinetics of Chevrel’s Salt in Hydrochloric Acid Solutions”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 1141–1147, 2014
- [40] E. Kavcı. vd., “Leaching Kinetics of Ulexite in Sodium Hydrogen Sulphate Solutions” 20, 2625-2631, 2014
- [41] T. Çalban, “Oksitli Bakır Cevherleri Kullanılarak Elde Edilen Liç Çözeltilerinden Bakır Tozu Üretimi”. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2002.
- [42] F.N. Özgür, “İstatiksel(Faktöriyel) Deney Tasarımı Metodlarının Kimyasal Araştırmalarda Kullanılması ve Uygulanması Üzerine Çalışmalar” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 1985
- [43] D. C. Montgomery, “Design and Analysis of Experiments”. John Wiley and Sons, 538, USA. 1976
- [44] Massacci, P., “Factorial Experiments For Selective Leaching Of Zinc Sulphide in Ferric Sulphate” *Media. Min. Proc.*, 53, 213-224. 1998
- [45] E. Kavcı, “CaCl₂ İçeren Atık Sulardan Kalsiyumun Giderilmesi” Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 2007.
- [46] E. Şayan, “Atık Kırmızı Çamurdan Sülfürik Asit Licingi ile TiO₂ Geri Kazanılmasının İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemleriyle İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998
- [47] H. Arıcı “İstatistik Yöntemler ve Uygulamalar” Metaksan A.Ş. Yayınevi, Ankara 1998.
- [48] M. Çopur, vd., “Determination of the Optimum Conditions for the Dissolution of Stibnite in HCl Solutions”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 682-687, 1997.

- [49] B. Dönmez, vd., "Optimization of the Chlorination of Gold in Decopperized Anode Slime in Aqueous Medium", *Hydrometallurgy*, 52, 81-90, 1999.
- [50] O. N. Ata, vd., "Determination of the Optimum Conditions for Boric Acid Extraction with Carbon Dioxide Gas in Aqueousmedia from Colemanite". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 488-493. 2000
- [51] Yeşilyurt, M., "Determination of the Optimum Conditions for the Boric Acid Extraction from Colemanite Ore in HNO₃ Solutions". *Chemical Engineering and Processing*. 43, 1189-1194, 2003
- [52] A. V. Beşe, vd., "Determination of the Optimum Conditions of Dissolution of Copper in Converter Slag with Chlorine Gas in Aqueous Media" *Chem. Eng. and Proc.*, 42, 291-298, 2003.
- [53] M. Yeşilyurt vd. Determination of the Optimum Conditions for the Dissolution of Colemanite in H₃PO₄ Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*. 44, 3761-3765, 2005.
- [54] T. Çalban vd., "Optimization of Leaching of Copper from Oxidized Copper Ore in NH₃-(NH₄)₂SO₄ Medium" *Chem. Eng. Comm.*, 192, 1515-1524, 2005.
- [55] Küçük, Ö., "Application of Taguchi Method in the Optimization of Dissolution of Ulexite in NH₄Cl Solutions", *Korean J. Chem. Eng.*, 23(1), 21-27, 2006.
- [56] S. Kuşlu vd., "Evaluation of Leaching Conditions for Dissolution of Pyrite in Chlorine-Saturated Water" *Chem. Eng. Comm.*, 198, 504-515, 2011.
- [57] D. Tokkan, vd., "Optimization of Microwave-Assisted Removal of Lead from Anode Slime in Triethanolamine Solutions" *Indust. & Eng. Chem. Res.*, 51, 3903-3909, 2012.
- [58] D. Tokkan, vd., "Optimization of Silver Removal from Anode Slime by Microwave Irradiation in Ammonium Thiosulfate Solutions", *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 52, 9719-9725, 2013.

[59] B. Kaynarca, "Çevrel Tuzunun Hidroklorik Asit Çözeltisinde Çözündürülmesinin Kinetiği", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 2013.

[60] T. Gündüz, "Kalitatif Analiz Ders Kitabı", Gazi Kitabevi, 8. Baskı, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa SERTÇELİK

Doğum Yeri : KIRŞEHİR

Doğum Tarihi :08.10.1982

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Fatih Sultan Mehmet Lisesi -2001

Lisans :Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-2007

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalı-2009

Doktora: Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik
Kimya Bilim Dalı-2014

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Kafkas Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı, Uzman, 2012-Halen