

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

**HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERİN UYGULANMASIYLA MALAHİT
CEVHERİNDEN METALİK BAKIR ÜRETİLMESİNİN İNCELENMESİ**



MEHMET KAYRA TANAYDIN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

OCAK - 2018



Hüseyin Efe'ye

Tezin Başlığı : **Hidrometalurjik Yöntemlerin Uygulanmasıyla Malahit Cevherinden
Metalik Bakır Üretilmesinin İncelenmesi**

Tezi Hazırlayan : Mehmet Kayra TANAYDIN

Sınav Tarihi : 15.01.2018

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değeriendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet BAYSAR
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. M. Deniz TURAN
Fırat Üniversitesi

Doç. Dr. Muharrem İNCE
Munzur Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Hidrometalurjik Yöntemlerin Uygulanmasıyla Malahit Cevherinden Metalik Bakır Üretilmesinin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Mehmet Kayra TANAYDIN

ÖZET

Doktora Tezi

HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERİN UYGULANMASIYLA MALAHİT CEVHERİNDEN METALİK BAKIR ÜRETİLMESİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Kayra TANAYDIN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

218 + XVI sayfa

2018

Danışman: Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

Bu çalışmada, hidrometalurjik yöntemlerin oksitli bakır cevherlerinden biri olan malahit mineraline uygulanmasıyla metalik bakır kazanımı incelenmiştir. Hidrometalurjik yöntemlerin ilk basamağı liç işlemidir. Malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) mineralinin perklorik asit çözeltilerinde liç edilmesi ve liç kinetiği incelenmiştir. Çalışmalarda, perklorik asit derişimi (C), parçacık boyutu (PB), katı/sıvı oranı (K/S), karıştırma hızı (KH) ve reaksiyon sıcaklığı (T) değişken parametreler olarak seçilmiştir. Liç işlemi üzerine perklorik asit konsantrasyonu, katı boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve sıcaklık değişken parametre olarak seçilmiştir. Katı boyutu ve katı/sıvı oranının azalması, reaksiyon sıcaklığı, perklorik asit konsantrasyonu ve karıştırma hızının artması ile liç hızının arttığı belirlenmiştir. Cevherdeki demirin çözünürlüğünün asit derişiminden oldukça etkilendiği gözlenmiştir. Reaksiyon koşullarının kontrol edilmesiyle çözelti ortamına geçen bakır miktarının yüksek, demir miktarının ise düşük seviyelerde tutulabileceği belirlenmiştir.

Liç proses hızının karışık kinetik modelle temsil edilebileceği görülmüştür. Aktivasyon enerji değeri 34.69 kJ/mol olarak bulunmuştur. Sonuç olarak liç işleminde kullanılan parametreleri içeren kinetik denklem aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\left[1 - (1 - X_{Cu})^{\frac{2}{3}}\right]^2 = 0.00014 \cdot (C)^{0.643} \cdot (PB)^{-1.554} \cdot (K/S)^{-0.842} \cdot (KH)^{2.155} \cdot \exp(-4172/T) t$$

İkinci işlem basamağı solvent ekstraksiyonudur. Liç çözeltisinden Acorga M5640 ekstraktantı kullanılarak bakırın solvent ekstraksiyonu ile kazanımı ve kinetiği incelenmiştir. Solvent ekstraksiyon deneyleri için, sulu çözelti başlangıç pH, Cu(II) derişimi (C), sıcaklık (T), karıştırma hızı (KH) ve organik faz oranı (RH) değişken parametreler olarak seçilmiştir. Solvent ekstraksiyon hızının karıştırma hızı, sıcaklık ve başlangıçtaki bakır konsantrasyonunun artmasıyla arttığı belirlenmiştir. pH 1 değerinde seçimli olarak bakırın kazanılmasında etkin olduğu gözlenmiştir. Solvent ekstraksiyon prosesinin kinetik modeli aşağıdaki gibi elde edilmiştir. Ekstraksiyon prosesi için aktivasyon enerjisi 50.04 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

$pH > 1$ için,

$$-ln(1 - Y_{Cu}) = 9.5.10^9 (RH)^{1.069} (C)^{-13.949} (pH)^{0.518} (KH)^{2.157} \exp(-6018.8/T)t$$

$pH < 1$ için,

$$-ln(1 - Y_{Cu}) = 9.5.10^9 (RH)^{1.069} (C)^{-13.949} (pH)^{1.295} (KH)^{2.157} \exp(-6018.8/T)t$$

Acorga M5640 ekstraktantı ile bakır iyonlarının maksimum ekstraksiyon verimi %99 olarak bulunmuştur. Birbiriyle karışmayan durgun fazlar arasındaki kütle transferine sulu çözelti pH, sıcaklık, organik faz oranı, organik faz/sulu faz oranı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Sulu çözelti pH, sıcaklık, organik faz oranı ve sulu faz oranı sabit iken organik faz oranının artmasıyla kütle transfer hızı artmaktadır.

Sıyırma deneylerinde sıcaklık, perklorik asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve karıştırma süresi değişken parametre olarak seçilmiştir. Sıcaklık (T), perklorik asit derişimi (C), karıştırma hızının (KH) artmasıyla sıyırma hızının arttığı gözlenmiştir. 5 dakikalık karıştırma süresi yeterli olabilir. Yüklenmiş organik fazdan (R_2Cu) bakırın perklorik asit ile sıyırma kinetiği aşağıda verilen kinetik model ile temsil edileceği sonucuna varılmıştır. Sıyırma prosesi aktivasyon enerjisi 27.75 kJ/mol olarak hesaplanmış ve prosesin difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır.

$$-ln(1 - Z_{Cu}) = 166.77((R_2Cu)^{-0.6889} (C)^{0.929} (KH)^{1.339} \exp(-3899.2/T))t$$

Elektroliz çalışmalarında gerilim (V_e), Cu(II) derişimi (C), sıcaklık (T), elektrotlar arası mesafe (d_e) ve karıştırma hızı (KH) gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Uygulanan gerilim, bakır derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızı arttıkça elektroliz hızı artmıştır. Reaksiyon parametreleri dahil edilerek yazılan elektroliz kinetiği aşağıda verilmiş olan birinci dereceden kinetik model ile temsil edilebileceği sonucuna varılmıştır.

$$-ln(1 - X_e) = 37.02. [(C)^{0.8583} . (V_e)^{4.8078} . (d_e)^n . (KH)^w . \exp(-3423.3/T)]t$$

elektrotlar arası mesafe < 5 cm için $n = 1.319$

elektrotlar arası mesafe > 5 cm için $n = -2.319$

metalik bakır birikim kesri yaklaşık $X_e < 0.6$ için $w = 1.295$

$X_e > 0.6$ için $w = 0.875$

Elektroliz prosesi için aktivasyon enerjisi 28.46 kJ/mol olarak hesaplanmış ve prosesin difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, ayırma ve saflaştırma tekniklerinden biri olan solvent ekstraksiyonu ile düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerinden liç, solvent ekstraksiyonu ve elektroliz yöntemleriyle bakır üretiminin mümkün olabileceğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Malahit, perklorik asit, bakır, liç çözeltisi, solvent ekstraksiyonu, sıyırma, elektroliz, liç kinetiği, solvent ekstraksiyon kinetiği, sıyırma kinetiği, elektroliz kinetiği.

ABSTRACT

Doctorate Thesis

Study of Production of Copper from Malachite Ore by Application on
Hydrometallurgical Methods

Mehmet Kayra Tanaydın

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

218 + XVI sayfa

2018

Supervisor : Associate Professor Nizamettin DEMİRKİRAN

In this study, the production of copper was examined by applying hydrometallurgical methods to malachite mineral which is one of the oxidized copper ores. The first step of the hydrometallurgical methods is leaching. The leaching and kinetics of malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) ore were investigated using perchloric acid solutions. In the runs, the perchloric acid concentration (C), the particle size (PB), the solid to liquid ratio (K/S), the stirring speed (KH) and the reaction temperature (T), have been chosen as variable parameters. Perchloric acid concentration, solid size, stirring speed, solid/liquid ratio and temperature were chosen as variable parameters on leaching process. It was determined that the leaching rate increased with increasing perchloric acid concentration, temperature and agitation speed, as well as decreasing particle size and solid-to-liquid ratio. It was observed that the dissolution of iron in the ore was substantially affected from acid concentration. By controlling of the reaction conditions, it was found that the amount of copper passing to the solution medium can be high and the amount of iron can kept at low levels. It was found that the leaching reaction followed the mixed kinetic control model.

The activation energy of this leaching process was calculated to be 34.69 kJ/mol. As a result, the kinetic expression including the reaction parameters used in this leaching process can be written as follows:

$$\left[1 - (1 - X_{Cu})^{\frac{2}{3}}\right]^2 = 0.00014 \cdot (C)^{0.643} \cdot (PB)^{-1.554} \cdot (K/S)^{-0.842} \cdot (KH)^{2.155} \cdot \exp(-4172/T) t$$

Second process step is the solvent extraction. The winning and kinetics of solvent extraction of copper from leach solution were examined by using Acorga M5640 extractant. Initial pH of aqueous solution, (C) concentration of Cu(II), temperature (T), stirring speed (KH) and the organic phase ratio (RH) were chosen as variable parameters for solvent extraction experiments.

It was determined that the solvent extraction rate increased with increasing stirring speed, organic phase ratio and temperature. It has been observed that the pH 1 value is effective in selectively recovering copper. Kinetic model of the solvent

extraction process were as follows. The activation energy of the extraction process was estimated to be 50.04 kJ/mol.

for $pH > 1$,

$$-\ln(1 - Y_{Cu}) = 9.5 \cdot 10^9 (RH)^{1.069} (C)^{-13.949} (pH)^{0.518} (KH)^{2.157} \exp(-6018.8/T) t$$

for $pH < 1$,

$$-\ln(1 - Y_{Cu}) = 9.5 \cdot 10^9 (RH)^{1.069} (C)^{-13.949} (pH)^{1.295} (KH)^{2.157} \exp(-6018.8/T) t$$

Maximum copper extraction yield was found to be 99%. The effects of parameters such as aqueous solution pH, temperature, the organic phase ratio organic phase/aqueous phase ratio of mass transfer of between immiscible stationary liquid phases were investigated.

In stripping experiments, temperature, perchloric acid concentration, stirring speed and stirring time were chosen as variable parameters. It was determined that the stripping rate increased with increasing temperature, perchloric acid concentration, stirring speed. Stripping time may be sufficient in 10 minutes. The activation energy of stripping process was calculated 32.42 kJ/mol. The process is concluded that the controlled diffusion. Stripping the loaded copper phase kinetics with perchloric acid it was concluded to be represented by the following models.

$$-\ln(1 - Z_{Cu}) = 166.77 ((R_2Cu)^{-0.6889} (C)^{0.929} (KH)^{1.339} \exp(-3899.2/T)) t$$

Temperature, applied voltage, distance between electrodes and stirring speed were chosen as variable parameters for electrolysis experiments. It was determined that the electrolysis rate increased with increasing stirring speed, temperature and applied voltage. the kinetic expression including the reaction parameters used in this electrolysis process can be written as follows:

$$-\ln(1 - X_e) = 37.02 \cdot [(C)^{0.8583} \cdot (V_e)^{4.8078} \cdot (d_e)^n \cdot (KH)^w \cdot \exp(-2846/T)] t$$

where,

$n = 1.319$ for distance between electrodes < 5 cm

$n = -2.319$ for distance between electrodes > 5 cm

metallic copper deposition fraction about $h = 1.295$ for $X_e < 0.6$

$h = 0.875$ for $X_e > 0.6$

The activation energy of electrolysis process was calculated 28.46 kJ/mol and the process was determined to be diffusion controlled. The obtained data is low-grade copper oxide ore leaching, solvent extraction and electrolysis process with the production of copper have shown that it is possible.

KEYWORDS: Malachite, perchloric acid, copper leach solutions, leaching kinetics, solvent extraction, stripping, solvent extraction kinetics, stripping kinetics, electrowinning, electrowinning kinetics.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteklerini esirgemeyen beni yönlendiren değerli hocam Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN'a derin şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım için bana imkânlarını sağlayan İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanı başta olmak üzere Kimya Mühendisliği Bölüm elemanlarına, teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca her konuda bana yardım eden Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Doç. Dr. Muharrem İNCE'ye, Yrd. Doç. Dr. Ragıp ADIGÜZEL'e ve Bölüm Öğretim Elemanlarına sonsuz şükranlarımı arz ederim. Ekstraktanın temin edilmesine yardımcı olan Hasan HARMAN bey'e teşekkürü bir borç bilirim. Tüm hayatım boyunca bana destek olan değerli Aileme'de saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Bakır hidrometalurjisi.....	13
2.1.1. Metal içeren cevherin liçi.....	14
2.1.2. Hidrometalurjide uygulanan başlıca liç yöntemleri.....	19
2.1.3. Hidrometalurjik proseslerin kinetiği.....	21
2.1.4. Akışkan katı reaksiyonlar için matematiksel modeller.....	23
2.1.5. Sulu liç çözeltisinden metalin saflaştırılması ve zenginleştirme işlemleri	30
2.1.6. Metal kazanma prosesleri.....	44
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	54
3.1. Cevherin kimyasal analizi.....	54
3.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	55
3.3. Yöntem.....	58
3.3.1. Liç işleminin yapılışı.....	58
3.3.2. Solvent ekstraksiyon işleminin yapılışı.....	60
3.3.3. Elektroliz işleminin yapılışı.....	65
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	67
4.1. Liç deneyleri.....	67
4.2. Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine deney parametrelerinin etkileri.....	76
4.2.1. Bakırın çözünmesi üzerine perklorik asit derişiminin etkisi.....	76
4.2.2. Bakırın çözünmesi üzerine katı parçacık boyutunun etkisi.....	77
4.2.3. Bakırın çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	78
4.2.4. Bakırın çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi.....	79
4.2.5. Bakırın çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığın etkisi.....	80
4.2.6. Malahit cevherinin perklorik asit çözeltilerindeki liç kinetiği.....	81
4.2.7. Reaksiyon hızının deney parametrelerine bağılılığının belirlenmesi.....	90
4.3. Solvent ekstraksiyon deneyleri.....	102
4.3.1. Sentetik çözelti ile yapılan solvent ekstraksiyon deneyleri.....	102
4.3.2. Sentetik liç çözelti ile yapılan solvent ekstraksiyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi.....	107
4.3.3. Gerçek liç çözelti kullanarak yapılan solvent ekstraksiyon deneyleri.....	113
4.3.4. Gerçek liç çözelti ile yapılan solvent ekstraksiyonu ile bakır kazanımında denge.....	117
4.3.5. Gerçek liç çözelti üzerine uygulanan solvent ekstraksiyon işlemi için kinetik deneyleri.....	121
4.3.6. Solvent ekstraksiyon kinetiği.....	125
4.4. Birbiriyle karışmayan durgun fazlar arasında kütle transfer olayının incelenmesi.....	143

4.4.1.	Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu çözelti pH'sının etkisi....	143
4.4.2.	Durgun fazlar arasında kütle transferine sıcaklığın etkisi.....	144
4.4.3.	Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz oranının etkisi.....	145
4.4.4.	Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz/sulu faz oranının etkisi.....	146
4.4.5.	Birbiriyle karışmayan durgun fazlar arasında kütle transfer prosesinin modellenmesi.....	148
4.5.	Sıyırma deneyleri.....	158
4.5.1.	Bakır yüklenmiş organik fazdan sıyırma deneyleri.....	158
4.5.2.	Sıyırma deney parametrelerinin değerlendirilmesi.....	163
4.5.3.	Deney parametreleri için zamana karşı $-ln(1-Z_{Cu})$ grafiklerinin oluşturulması.....	164
4.5.4.	Reaksiyon hızının deney parametrelerine bağlılığının belirlenmesi....	168
4.6.	Elektroliz deneyleri.....	179
4.6.1.	Elektrolitik bakır kazanılması üzerine parametrelerin etkisi.....	180
4.6.2.	Elektroliz kinetiği	185
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER	202
6.	KAYNAKLAR	206
	ÖZGEÇMİŞ.....	215
	EKLER.....	217

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1.	Bakırın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
Çizelge 2.2.	Yaygın olan başlıca bakır mineralleri.....	7
Çizelge 2.3.	Günümüzde dünya bakır rezervlerine ait verilerin ülkelere göre dağılımı.....	7
Çizelge 2.4.	Dünya geneli 2015 yılı bakır üretim ve tüketim verileri.....	8
Çizelge 2.5.	Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilen bakır rezervleri.....	9
Çizelge 2.6.	Pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerin mukayesesi.....	12
Çizelge 2.7.	Küçülen küre modeli için kararlı halde dönüşüm-zaman ifadeleri..	25
Çizelge 2.8.	Solvent ekstraksiyon reaktifleri.....	39
Çizelge 3.1.	Çalışmada kullanılan malahit cevherinin kimyasal ve mineralojik analizi	54
Çizelge 3.2.	Liç deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri.....	60
Çizelge 3.3.	Sentetik çözeltilerde gerçekleştirilen solvent ekstraksiyonu deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri.....	61
Çizelge 3.4.	Gerçek liç çözeltileri ile yapılan solvent ekstraksiyon deneylerinde incelenen parametreler ve değerleri	62
Çizelge 3.5.	Karıştırılmayan fazlar arasında kütle transferi için kullanılan parametreler ve değerleri.....	64
Çizelge 3.6.	Sıyırma deneylerinde incelenen parametreler ve değerleri.....	65
Çizelge 3.7.	Elektroliz deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri.....	66
Çizelge 4.1.	Liç çözeltileri ve liç kalıntılarında tespit edilen Cu, Zn ve Fe'in çözünme kesri değerleri.....	74
Çizelge 4.2.	Ortalama parçacık yarıçapları ve elek numaraları.....	78
Çizelge 4.3.	Kinetik modeller için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayı değerleri.....	83
Çizelge 4.4.	Farklı perklorik asit derişimleri için zamana karşı t/t^* değerleri...	84
Çizelge 4.5.	Farklı parçacık boyutları için zamana karşı t/t^* değerleri.....	85
Çizelge 4.6.	Farklı katı/sıvı oranları için zamana karşı t/t^* değerleri.....	86
Çizelge 4.7.	Farklı karıştırma hızları için zamana karşı t/t^* değerleri.....	87
Çizelge 4.8.	Farklı reaksiyon sıcaklıkları için zamana karşı t/t^* değerleri	88
Çizelge 4.9.	Kararsız hal ürün filminden difüzyon kontrollü karışık kinetik model için görünür hız sabiti ve korelasyon katsayı değerleri.....	90
Çizelge 4.10.	Farklı asit derişimleri için görünür hız sabitleri.....	91
Çizelge 4.11.	Farklı katı parçacık boyutları için görünür hız sabiti değerleri....	92
Çizelge 4.12.	Farklı katı/sıvı oranları için görünür hız sabitleri	93
Çizelge 4.13.	Çeşitli karıştırma hızları için görünür hız sabitleri.....	95
Çizelge 4.14.	Farklı sıcaklıklar için görünür hız sabiti değerleri.....	96
Çizelge 4.15.	Ekstraktant derişiminden elde edilen $\log(AC)$ 'ye karşı $\log D$ derişimi	108
Çizelge 4.16.	Farklı Cu(II) derişimleri için elde edilen $\log D$ 'ye karşı $\log K$ derişimi.....	109
Çizelge 4.17.	Karıştırma hızı verilerinden elde edilen $\log(KH)$ 'ya karşı $\log D$ derişimi	110
Çizelge 4.18.	pH derişimine karşı $\log D$ derişimi.....	111
Çizelge 4.19.	$\log K$ değerlerine karşı $1/T$ derişimi.....	112
Çizelge 4.20.	$\log RH^*$ 'ye karşı $\log D$ değerleri.....	118

Çizelge 4.21.	Farklı pH değerleri için pH'a karşı $\log D$ değerleri.....	119
Çizelge 4.22.	Farklı sıcaklıklar için $1/T$ değerlerine karşı $\log K$ değerleri.....	119
Çizelge 4.23.	Farklı ekstraktant derişimleri için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ değerleri.....	127
Çizelge 4.24.	Farklı Cu(II) derişimleri için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ değerleri....	127
Çizelge 4.25.	Farklı pH değerleri için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ değerleri.....	128
Çizelge 4.26.	Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ değerleri....	129
Çizelge 4.27.	Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ değerleri....	130
Çizelge 4.28.	Farklı ekstraktant derişimleri için görünür hız sabiti değerleri.....	132
Çizelge 4.29.	Cu(II) derişimi için çeşitli görünür hız sabiti değerleri.....	133
Çizelge 4.30.	Karıştırma hızları için görünür hız sabiti değerleri.....	135
Çizelge 4.31.	Farklı pH değerleri için görünür hız sabiti değerleri.....	136
Çizelge 4.32.	Farklı sıcaklıklar için görünür hız sabiti değerleri.....	137
Çizelge 4.33.	Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu çözelti başlangıç pH'sının etkisi.....	149
Çizelge 4.34.	Durgun fazlar arasında kütle transferi üzerine pH'ın etkisi için hesaplanan D_A ve k değerleri.....	150
Çizelge 4.35.	Durgun fazlar arasına kütle transferine sıcaklığın etkisi.....	151
Çizelge 4.36.	Farklı sıcaklıklarda durgun fazlar arasında kütle transferi için hesaplanan k ve D_A değerleri.....	151
Çizelge 4.37.	Durgun fazlar arasında kütle transferine farklı ekstraktant miktarlarının etkisi	152
Çizelge 4.38.	Durgun fazlar arasında kütle transferine ekstraktant miktarının etkisi üzerine hesaplanan D_A ve k değerleri.....	152
Çizelge 4.39.	Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.....	153
Çizelge 4.40.	Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz miktarının etkisi üzerine hesaplanan D_A ve k değerleri.....	154
Çizelge 4.41.	Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.....	155
Çizelge 4.42.	Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz miktarının etkisi üzerine hesaplanan D_A ve k değerleri.....	155
Çizelge 4.43.	Farklı perklorik asit derişimleri için $-In(1-Z_{Cu})$ 'nin zamanla değişimi.....	165
Çizelge 4.44.	Farklı (R_2Cu) derişimleri için zamanla değişen $-In(1-Z_{Cu})$ değerleri.....	166
Çizelge 4.45.	Farklı sıcaklıklar için $-In(1-Z_{Cu})$ 'nin zamanla değişimi.....	167
Çizelge 4.46.	Farklı sıcaklıklar için zamanla değişen $-In(1-Z_{Cu})$ değerleri.....	168
Çizelge 4.47.	Farklı perklorik asit derişimleri için görünür hız sabitleri.....	169
Çizelge 4.48.	Farklı ekstraktant miktarları için görünür hız sabitleri.....	170
Çizelge 4.49.	Farklı karıştırma hızları için görünür hız sabitleri.....	172
Çizelge 4.50.	Farklı sıcaklıklar için görünür hız sabitleri.....	173
Çizelge 4.51.	Toplam hücre potansiyeli.....	179
Çizelge 4.52.	Farklı başlangıç bakır derişimleri için zamana karşı $-In(1-X_e)$ değerleri.....	186
Çizelge 4.53.	Farklı potansiyel değerleri için zamana karşı $-In(1-X_e)$ değerleri..	187

Çizelge 4.54.	Elektrotlar arası farklı mesafe için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerleri.....	188
Çizelge 4.55.	Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ 'nin değerleri	189
Çizelge 4.56.	Farklı sıcaklıklar için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerleri.....	190
Çizelge 4.57.	Farklı bakır derişimleri için görünür hız sabitleri.....	191
Çizelge 4.58.	Uygulanan potansiyeller için görünür hız sabitleri.....	192
Çizelge 4.59.	Elektrotlar arası mesafe için için görünür hız sabiti değerleri...	194
Çizelge 4.60.	Karıştırma hızları için için görünür hız sabitleri.....	196
Çizelge 4.61.	Çeşitli sıcaklıklar için görünür hız sabitleri.....	197



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Türkiye’de mevcut bakır yataklarının olduğu bölgeler.....	8
Şekil 2.2.	Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi.....	24
Şekil 2.3.	Akışkan-katı tanecik arasındaki etkileşimin gösterimi.....	26
Şekil 2.4.	Birbiriyle karışmayan sıvı-sıvı ekstraksiyonun da kütle transferi...	43
Şekil 2.5.	Bakır-su sistemi için 298 K’de E_h -pH grafiği (10^{-3} mol.kg ⁻¹ ’lik bir metal iyon aktivitesi.....	48
Şekil 2.6.	Elektroliz için potansiyel’e karşı log(i) şeması.....	51
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan malahit cevherinin XRD spektrumu.....	54
Şekil 3.2.	Ekstraktant olarak kullanılan Acorga M5640’ın kimyasal yapısı....	57
Şekil 3.3.	Liç işleminin yapıldığı temsili deney düzeneği.....	58
Şekil 3.4.	Karıştırılmayan fazlar arasındaki kütle transferini belirlemek için kullanılan deney düzeneği.....	63
Şekil 3.5.	Elektroliz işleminin yapıldığı temsili deney düzeneği.....	66
Şekil 4.1.	Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe’in 25 °C sıcaklık ve 10 mol.m ⁻³ perklorik asit çözeltinde çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği.....	68
Şekil 4.2.	Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe’in 25 °C sıcaklık ve 20 mol.m ⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği.....	68
Şekil 4.3.	Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe’in 25 °C sıcaklık ve 40 mol.m ⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zaman karşı grafiği.....	69
Şekil 4.4.	Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe’in 25 °C sıcaklık ve 50 mol.m ⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği.....	69
Şekil 4.5.	Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe’in 60 °C sıcaklık ve 10 mol.m ⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zaman karşı grafiği.....	70
Şekil 4.6.	Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe’in 60 °C sıcaklık ve 20 mol.m ⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zaman karşı grafiği.....	71
Şekil 4.7.	Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe’in 60 °C sıcaklık ve 40 mol.m ⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zaman karşı grafiği.....	71
Şekil 4.8.	Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe’in 60 °C sıcaklık ve 50 mol.m ⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zaman karşı grafiği.....	72
Şekil 4.9.	Liç işlemi sonrası elde edilen katı atığın XRD spektrumu.....	75
Şekil 4.10.	Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine perklorik asit derişiminin etkisi.....	77
Şekil 4.11.	Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine katı parçacık boyutunun etkisi.....	78
Şekil 4.12.	Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	79

Şekil 4.13.	Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi.....	80
Şekil 4.14.	Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	81
Şekil 4.15.	Farklı perklorik asit derişimleri için zamanla değişen t/t^* 'ın değişimi.....	85
Şekil 4.16.	Farklı katı parçacık boyutları için zamanla t/t^* değerlerinin değişimi.....	86
Şekil 4.17.	Farklı katı/sıvı oranları için zamanla t/t^* değerlerinin değişimi....	87
Şekil 4.18.	Farklı karıştırma hızları için zamanla t/t^* 'ın değişimi.....	88
Şekil 4.19.	Farklı reaksiyon sıcaklıkları için zamanla t/t^* 'ın değişimi.....	89
Şekil 4.20.	Farklı perklorik asit derişimleri için lnC değerleri ile lnk_1 değerlerinin değişimi.....	91
Şekil 4.21.	Farklı katı parçacık boyutları için $ln(PB)$ değerlerinin lnk_1 değerleri ile değişimi.....	93
Şekil 4.22.	Farklı katı/sıvı oranları için $ln(K/S)$ değerlerinin lnk_2 ile değişimi.	94
Şekil 4.23.	Farklı karıştırma hızları için $ln(KH)$ değerlerinin lnk_3 ile değişimi.	95
Şekil 4.24.	Farklı sıcaklıklar için $1/T$ değerlerine karşı lnk_4 değerlerinin değişimi.....	96
Şekil 4.25.	Çeşitli perklorik asit derişimleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	98
Şekil 4.26.	Çeşitli parçacık boyutları için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	98
Şekil 4.27.	Çeşitli katı/sıvı oranları için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	99
Şekil 4.28.	Çeşitli karıştırma hızları için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	99
Şekil 4.29.	Çeşitli sıcaklık değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	100
Şekil 4.30.	Karıştırma hızının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	103
Şekil 4.31.	Başlangıç bakır derişiminin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi....	104
Şekil 4.32.	Farklı sıcaklıkların ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	105
Şekil 4.33.	Farklı ekstraktant derişiminin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi..	106
Şekil 4.34.	Farklı pH değerlerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	107
Şekil 4.35.	Ekstraktant derişiminden elde edilen $log(AC)$ 'ye karşı $logD$ değişimi.....	108
Şekil 4.36.	Farklı Cu(II) derişimleri için $LogK$ 'ya karşı $logD$ değişimi.....	109
Şekil 4.37.	Karıştırma hızı verilerinden elde edilen $log(KH)$ 'ya karşı $log(D)$ değişimi.....	110
Şekil 4.38.	pH değişimine karşı $logD$ 'nin değişimi.....	111
Şekil 4.39.	$logK$ değerlerine karşı $1/T$ değişimi	112
Şekil 4.40.	Sıcaklığın Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	114
Şekil 4.41.	Cu(II) derişimlerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	115
Şekil 4.42.	Ekstraktant derişiminin Cu(II) ve Zn(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi.....	116
Şekil 4.43.	Sulu çözelti başlangıç pH değerinin Cu(II) ve Zn(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi.....	117
Şekil 4.44.	$logRH$ 'ye karşı $logD$ değerlerinin değişimi.....	118

Şekil 4.45.	Farklı pH değerleri için pH'a karşı $\log D$ değerlerinin değişimi.....	119
Şekil 4.46.	Farklı sıcaklıklar için $1/T$ değerlerine karşı $\log K$ değerlerinin değişimi.....	120
Şekil 4.47.	Sulu çözelti başlangıç pH değerlerinin ekstraksiyon üzerine etkisi..	121
Şekil 4.48.	Ekstraktant derişiminin ekstraksiyon hızı üzerine etkisi.....	122
Şekil 4.49.	Cu(II) derişiminin ekstraksiyon hızı üzerine etkisi.....	123
Şekil 4.50.	Sıcaklığın ekstraksiyon hızı üzerine etkisi.....	124
Şekil 4.51.	Karıştırma hızının ekstraksiyon hızı üzerine etkisi.....	125
Şekil 4.52.	Farklı ekstraktant derişimleri için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ 'in değişimi.....	127
Şekil 4.53.	Farklı Cu(II) derişimleri için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ 'in değişimi..	128
Şekil 4.54.	Farklı pH değerleri için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ 'in değişimi.....	129
Şekil 4.55.	Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ 'in değişimi	130
Şekil 4.56.	Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı $-In(1-Y_{Cu})$ 'in değişimi	131
Şekil 4.57.	Farklı ekstraktant derişimleri için Ink_s değerlerinin $In(RH)$ ile değişimi.....	133
Şekil 4.58.	Farklı Cu(II) derişimleri için Ink_s^I değerlerinin $In(C)$ ile değişimi..	134
Şekil 4.59.	Farklı karıştırma hızları için Ink_s^{II} değerlerinin $In(KH)$ ile değişimi..	135
Şekil 4.60.	Farklı pH değerleri için Ink_s^{III} değerlerinin $InpH$ ile değişimi.....	136
Şekil 4.61.	Farklı sıcaklıklar için $1/T$ değerlerinin Ink_s^{IV} değerleri ile değişimi	138
Şekil 4.62.	Farklı Cu(II) derişimleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	139
Şekil 4.63.	Farklı ekstraktant değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.	139
Şekil 4.64.	Çeşitli pH değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.	140
Şekil 4.65.	Farklı sıcaklık değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.	140
Şekil 4.66.	Çeşitli karıştırma hızları için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.	141
Şekil 4.67.	Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu çözelti başlangıç pH'nın etkisi.....	144
Şekil 4.68.	Durgun fazlar arasında kütle transferine sıcaklığın etkisi.....	145
Şekil 4.69.	Durgun fazlar arasında kütle transferine ekstraktant oranının etkisi	146
Şekil 4.70.	Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz miktarı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.....	147
Şekil 4.71.	Durgun fazlarda kütle transferine sulu faz sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.....	148
Şekil 4.72.	Durgun fazlar arasında kütle transferine pH'ın etkisi.....	150
Şekil 4.73.	Durgun fazlar arasında kütle transferine sıcaklığın etkisi.....	151
Şekil 4.74.	Durgun fazlar arasında kütle transferine ekstraktant miktarının etkisi.	153
Şekil 4.75.	Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.....	154
Şekil 4.76.	Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.	156
Şekil 4.77.	Karıştırma süresinin sıyırma üzerine etkisi.....	159

Şekil 4.78.	Farklı perklorik asit derişimlerinde organik fazdan bakırın sıyrılma kesri değerleri.....	160
Şekil 4.79.	Farklı bakır yüklenmiş ekstraktant derişimlerinde organik fazdan bakırın sıyrılma kesri değerleri.	161
Şekil 4.80.	Sıcaklığın sıyrırma üzerine etkisi.....	162
Şekil 4.81.	Karıştırırma hızının sıyrırma üzerine etkisi.....	163
Şekil 4.82.	Farklı perklorik asit derişimleri için $-ln(1-Z_{Cu})$ 'nin değişimi.....	165
Şekil 4.83.	Farklı (R_2Cu) derişimleri için zamanla değişen $-ln(1-Z_{Cu})$ değerleri	166
Şekil 4.84.	Farklı karıştırırma hızı değerleri için $-ln(1-Z_{Cu})$ değerleri.....	167
Şekil 4.85.	Farklı sıcaklıklar için zamanla değişen $-ln(1-Z_{Cu})$ değerleri.....	168
Şekil 4.86.	Farklı perklorik asit derişim değerleri için lnk_{st} ile lnC değişimi...	169
Şekil 4.87.	R_2Cu derişimleri için lnk_{st}' ile $ln(R_2Cu)$ değişimi.....	171
Şekil 4.88.	Farklı karıştırırma hızı değerleri için lnk_{st}'' ile $ln(KH)$ değişimi....	172
Şekil 4.89.	Sıyrırma işleminin için Arrhenius grafiği.....	173
Şekil 4.90.	Çeşitli perklorik asit derişimleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	174
Şekil 4.91.	Çeşitli bakır yüklenmiş ekstraktant derişimleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	175
Şekil 4.92.	Çeşitli karıştırırma hızları için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	175
Şekil 4.93.	Çeşitli sıcaklık değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.....	176
Şekil 4.94.	Bakır kazanımı üzerine derişimin etkisi.....	180
Şekil 4.95.	Bakır kazanımı üzerine uygulanan potansiyel değerin etkisi.....	181
Şekil 4.96.	Bakır kazanımı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	182
Şekil 4.97.	Bakır kazanımı üzerine anot ve katot arasındaki mesafenin etkisi	183
Şekil 4.98.	Bakır kazanımı üzerine karıştırırma hızının etkisi.....	184
Şekil 4.99.	Farklı bakır derişimleri için $-ln(1-X_e)$ zamanla değişimi..	186
Şekil 4.100.	Farklı potansiyel değerleri için $-ln(1-X_e)$ 'nin zamanla değişimi....	187
Şekil 4.101.	Elektrotlar arası farklı mesafeler için $-ln(1-X_e)$ 'nin zamanla değişimi.....	188
Şekil 4.102.	Farklı karıştırırma hızları için $-ln(1-X_e)$ 'nin değişimi.....	189
Şekil 4.103.	Farklı sıcaklıklar için $-ln(1-X_e)$ 'nin zamanla değişimi.....	190
Şekil 4.104.	Bakır derişimi için lnC değerlerinin lnk_{1e} ile değişimi.....	191
Şekil 4.105.	Uygulanan potansiyeli için lnV_e ile lnk_e' değişimi.....	193
Şekil 4.106.	Elektrotlar arası mesafe için $ln d_e$ ile lnk_e'' değişimi.....	194
Şekil 4.107.	Karıştırırma hızı için $lnKH$ ile lnk_e''' değişimi.....	196
Şekil 4.108.	Elektroliz prosesi için Arrhenius grafiği.....	197
Şekil 4.109.	Farklı $Cu(II)$ iyonu derişimleri için deneysel bakır çökme kesri değerlerinin teorik bakır çökme kesri değerleriyle değişim grafiği	199
Şekil 4.110.	Farklı potansiyeller için deneysel bakır çökme kesri değerlerinin teorik bakır çökme kesri değerleriyle değişim grafiği.....	199
Şekil 4.111.	Farklı sıcaklık değerleri için deneysel bakır çökme kesri değerlerinin teorik bakır çökme kesri değerleriyle değişim grafiği	200
Şekil 4.112.	Elektroliz sonucu elde edilen metalik bakır'a ait XRD grafiği.....	201

Şekil 5.1.	Hidrometalurjik yöntemle bakır üretimine ait akım şeması.....	205
------------	---	-----



SİMGELER VE KISALTMALAR

D_e	: Etkin difüzyon katsayısı
r_B	: Katı reaktanın harcanma hızı
ρ_B	: Katı reaktanın molar yoğunluğu
C_{A0}	: Ana akışkan fazdaki akışkan reaktan derişimi
b	: Stokiometrik katsayı
r_c	: Akışkan faz ile katı faz arasındaki reaksiyon bölgesinin pozisyonu
D	: Katı parçacığın başlangıç dış yarıçapı
k	: Görünür hız sabiti
N_A	: A maddesi için molar akı
C_A	: Katı parçacık içerisinde herhangi bir pozisyondaki akışkan derişimi
t	: Zaman
KH	: Karıştırma hızı
r	: Katı taneciğin çapı
D	: Dağılım katsayısı
K	: Denge sabiti
π	: Pi sayısı
E_a	: Aktivasyon enerjisi
% v/v	: Hacimce yüzde oran
RH	: Ekstraktant madde
R_2Cu	: Bakır iyonu yüklenmiş ekstraktant
X	: Metal kazanım kesri
Y	: Metal kazanım kesri
Z	: Metal kazanım kesri
D_A	: Difüzyon katsayısı
T	: Sıcaklık
R^2	: Regresyon katsayısı
R	: İdeal gaz sabiti
C	: Derişim
K/S	: Katı/sıvı oranı
PB	: Parçacık boyutu
V	: Çözelti hacmi
S	: Kesit alanı
E^0	: Standart elektrot potansiyeli
V_e	: Uygulanan potansiyel
d_e	: Anot ve katot elektrotlar arası mesafe

1. GİRİŞ

Günlük yaşantımızın vazgeçilmez malzemeleri olan metaller doğada genellikle saf halde değil, cevher veya mineral olarak adlandırılan kompleks yapıda bileşikleri halinde bulunurlar. Fiziksel ve kimyasal metotların uygulanması suretiyle ekonomik değere sahip olan bu cevher veya minerallerden metaller ve metal bileşikleri üretilebilir. Bu amaç için, başlıca pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler uygulanmakla birlikte, özellikle düşük tenörlü oksitli ve karbonatlı cevherler için ekonomik ve çevresel sebeplerden dolayı hidrometalurjik yöntemler avantajlı olmaktadır.

Hidrometalurji, sulu çözeltiler yardımı ile cevherlerden metal ve bileşiklerinin üretimini kapsayan bir yöntemdir. Hidrometalurjide uygulanan işlemler katı yapıdaki cevherin bünyesinde bulunan metal değerinin, sulu çözelti ile reaksiyonu sonucu katı fazdan sıvı faza transfer olduğu liç işlemi, cevherin çözünmeyen kısmı ile çözeltinin ayrıldığı ayırma işlemi, metal değerleri içeren liç çözeltisinden istenmeyen metal iyonlarının uzaklaştırıldığı ayırma ve saflaştırma basamağı ve istenen metalin metalik halde veya bileşiği halinde elde edildiği kazanma basamaklarından oluşmaktadır.

Metalürji ve malzeme bilimi bakımından metaller, demir ve demir dışı metaller olarak sınıflandırılır. Demir dışı metaller içerisinde bakır, çok eski zamanlardan beri kullanılmakta olup, elektrik ve ısı iletkenliğinin yüksek oluşu, bazı kimyasal maddelerin üretiminde katalizör olarak kullanılabilmesi ve çeşitli metallerle oluşturduğu alaşımlarının üstün özelliklerinden dolayı birçok alanda yaygın olarak kullanılan değerli bir metaldir.

Bakır doğada az miktarda metalik (nabit) halde bulunmakla birlikte, genellikle oksitli-karbonatlı, silikatlı ve sülfürlü cevherler halinde bulunmaktadır. Bu cevherlerden bakır üretimi, hammadde olarak kullanılan cevherin türüne bağlı olarak pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerle yapılabilmektedir. Pirometalurjik yöntemler genellikle sülfürlü, hidrometalurjik yöntemler ise oksitli bakır cevherlerine uygulanmaktadır.

Oksitli bakır cevherlerinin hidrometalurjik olarak değerlendirilmesinde genellikle sülfürik asit kullanılmaktadır. Sülfürik asit kullanılarak yapılan liç işleminde, bakırın yanı sıra başta demir olmak üzere cevherin yapısındaki diğer metallerde çözeltiye geçmektedir. Bu durumda, metal kazanma basamağından önce

bakır haricindeki diğer metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla ayırma ve saflaştırma işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Liç çözeltisinde bakırdan başka metal iyonlarının da bulunması durumunda başta çöktürme olmak üzere adsorpsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyon, solvent ekstraksiyonu ve elektroliz gibi ayırma ve saflaştırma yöntemleri uygulanmakta ve çözeltideki yabancı iyonlar uzaklaştırılabilmektedir. Böylece daha temiz ve bakır iyonları bakımından daha zengin bir çözelti elde edilmektedir. Bu tip bir çözeltiden bakır iyonları elektroliz, çöktürme ve kristallendirme gibi yöntemlerle metalik halde veya bileşikleri halinde son ürün olarak elde edilebilmektedir. Bakırın dışındaki bazı metal iyonlarının çözelti ortamına geçmesini önlemek için amonyaklı liç reaktiflerinden de yararlanılmaktadır. Bu amaç için, amonyak, amonyum klorür, amonyum sülfat ve amonyum karbonatın sulu çözeltileri kullanılabilir. Böylece bakır iyonları amonyak ile kompleks oluşturarak çözünür halde çözelti ortamında kalırken ortamın pH değerinin yüksek olması sebebiyle demir iyonları hidroksit halinde çökmektedir.

Bazı durumlarda bakır iyonları sıvı-sıvı veya solvent ekstraksiyonu metoduyla doğrudan liç çözeltisinden seçici olarak kazanılabilmektedir. Solvent ekstraksiyonu prosesinde kullanılan ekstraktantlar bakıra karşı seçici olduğundan diğer iyonlar çözelti ortamında kalmaktadır. Daha sonra bakır yüklü organik faza sıyırma işleminin uygulanmasıyla sadece bakır iyonlarını içeren asidik konsantre sulu bir çözelti elde edilmektedir. Bu çözeltiden elektroliz yöntemiyle yüksek saflıkta metalik bakır üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerinden elde edilen ya da düşük derişimde bakır içeren liç çözeltilerinden bakırın kazanılmasında solvent ekstraksiyon yöntemi avantajlı olarak görülmektedir.

Teknolojik gelişme ile birlikte bakıra olan talebin artması yüksek tenörlü sülfürlü bakır cevherlerinin yanı sıra nispeten düşük miktarlarda bakır içeren oksitli cevherlerinde ham madde kaynağı olarak değerlendirilmesine yol açmıştır. Dolayısıyla farklı ülkelerdeki araştırmacılar düşük tenörlü bakır cevherlerinin de değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yürütmüşlerdir. Ancak bu çalışmalar incelendiği zaman büyük bir çoğunluğunun hidrometalurjik yöntemin ilk basamağı olan liç prosesinin uygulanmasıyla sınırlı kaldığı görülmektedir. Çözeltiden bakır kazanılması ve metalik bakır veya bakır bileşiklerinin üretilmesine yönelik çalışmalar ise çok az sayıdadır.

Böylece, bu çalışmada ülkemizin farklı bölgelerinde dağılmış halde bulunan oksitli bakır cevherlerinin değerlendirilerek ekonomiye kazandırılması için hidrometalurjik metotlar uygulanarak bakır üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, tez çalışması üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamanın konusunu liç prosesi oluşturmaktadır. Oksitli bir bakır cevheri olan malahit sulu perklorik asit çözeltileri kullanılarak liç işlemine tabi tutulmuş ve cevherin bünyesindeki bakırın çözeltiliye alınması sağlanmıştır. Liç verimini etkileyebilecek parametreler olan çözelti derişimi, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, katı parçacık boyutu ve katı/sıvı oranının malahit cevherinden bakır liçi üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak liç prosesi için bir kinetik model türetilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında solvent ekstraksiyonu ve sıyırma prosesleri incelenmiştir. Liç prosesinden sonra elde edilen çözeltiden bakır iyonları solvent ekstraksiyonu yöntemi vasıtasıyla seçici olarak kazanılarak sulu fazdan organik faza alınmıştır. Ekstraktant olarak Acorga M5640 ve taşıyıcı olarak kerosen kullanılmıştır. Bu aşamada, organik faz/sulu faz oranı, çözelti pH değeri, ekstraksiyon sıcaklığı, fazların karıştırılma hızı ve dinlendirme süresi parametrelerinin sulu fazdan bakır kazanımı üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu proses için sulu fazdan organik faza bakırın kütle transferini temsil eden bir matematiksel model ortaya konulmuştur. Ayrıca karıştırma işlemi uygulanmadan durgun fazlarda kütle transferini belirlemek için bazı deneylerde yapılmıştır. Bu deneylerde sulu çözeltilerin başlangıç pH'ı, organik fazların oranı, organik faz/sulu faz oranı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Bakır iyonları ile yüklenmiş olan organik faz derişik perklorik asit çözeltileri ile temas ettirmek suretiyle sıyırma işlemi yapılmış ve bakır iyonları organik fazdan sulu faza alınmıştır. Bu işlem neticesinde elektroliz aşamasında kullanılmak üzere sadece bakır iyonları içeren sulu bir çözelti elde edilmiştir. Sıyırma prosesinde asit derişimi, işlem sıcaklığı, karıştırma hızı ve karıştırma süresinin etkileri araştırılmıştır.

Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında elektrolitik bakır üretimi incelenmiştir. Solvent ekstraksiyonu ve sıyırma işlemlerinden sonra bakır iyonları bakımından zengin ve oldukça saf olan sulu çözeltiden metalik bakır elektroliz yoluyla üretilmiştir. Bu aşamadaki deneylerde uygulanan elektriksel potansiyel, elektrotlar arası mesafe,

karıştırma hızı ve sıcaklık gibi parametrelerin metalik bakır üretimi üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında elde edilen bulgular değerlendirildiği zaman çalışmada kullanılan oksitli bakır cevherinden liç, solvent ekstraksiyonu ve elektroliz yöntemlerinin uygulanmasıyla metalik bakır üretiminin mümkün olabileceği söylenebilir. Çalışma sonucunda hidrometalurjik yöntemle bakır üretimi için önerilen akış şemasının uygulanmasıyla farklı liç reaktifleri kullanılarak farklı bileşimlere sahip oksitli bakır cevherlerinin de değerlendirilebileceği ve ekonomiye kazandırılabilceği ifade edilebilir.



2. KURAMSAL TEMELLER

Metaller, doğada genellikle diğer elementlerle birlikte belirli kimyasal bileşimlere sahip mineral karışımları şeklinde bulunmaktadır. Metallerin temel kaynağını oluşturan cevherler istenen metalin yanı sıra başka metalleri de içeren, ekonomik değere sahip ve kompleks yapıdaki minerallerin karışımından oluşan kayaçlardır. Metaller genellikle sülfürlü, karbonatlı, silikatlı ve oksitli cevherleri halinde doğada bulunmaktadır. Bu cevher veya mineraller kullanılarak yapılarındaki metal değerler kazanılabilir ve farklı alanlarda kullanılan ürünlere dönüştürülebilir [1, 2].

Metal üretimi esas olarak metalürji biliminin konusunu oluşturmaktadır. Metalürji bilimi açısından metaller demir ve demir dışı metaller olarak sınıflandırılır. Demir dışı metaller grubuna alkali, toprak alkali, nadir toprak elementleri, radyoaktif ve geçiş elementleri girmektedir. Bu metaller arasında bakır, geçiş elementleri içinde yer almakta olup çok eski zamanlardan beri insanlar tarafından kullanılmaktadır. Teknolojik gelişmeyle birlikte bakır günlük hayatın adeta vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, korozyona ve aşınmaya karşı direnci, bazı kimyasal maddelerin üretiminde katalizör olarak kullanılabilmesi, tel çekilebilme ve dövülebilme gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle metalik bakır, başta elektrik ve elektronik sanayisi olmak üzere birçok endüstri alanının önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Bakırın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Metalik bakırın yanı sıra, çeşitli metallerle oluşturduğu alaşımlar ve bileşikler de inşaat sektöründen tarım sektörüne kadar değişen birçok endüstride çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Birçok alanda kullanım ve uygulama alanına sahip olan bakır ve bileşikler, başlıca bakır içeren cevherlerin işlenmesiyle üretilmektedir [3, 4].

Bakır yer kabuğunda az bulunan oldukça değerli bir element olup, doğada az miktarda metalik, genellikle oksitli, karbonatlı ve sülfürlü mineralleri halinde bulunur. Tabiatta bulunan bakırın bilinen 250’ye yakın mineralinden ancak 10-15 kadarı ekonomik önem taşımaktadır. Yaygın olan başlıca bakır mineralleri Çizelge 2.2’de verilmiştir. Bu minerallerden işletilebilen bakır yatakları damar tipi, porfiri tip ve volkanojenik masif sülfür tipi bakır yatakları olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılır. Damar tipi bakır yatakları dünya bakır rezervinin % 20-30’unu, porfiri tip bakır yatakları dünya rezervinin % 40-45’ini ve volkanojenik masif sülfür tipi bakır yatakları

ise dünya rezervinin % 30-35'ini oluşturlar. Dünya bakır rezervlerinin yaklaşık 550 milyon ton olduğu kabul edilmektedir. Yeryüzünde önemli bakır yataklarının bulunduğu bölgeler aşağıdaki gibi özetlenebilir [3-7].

- Güney Amerika'nın batı sahilleri, Peru, Şili,
- Kuzey Amerika, ABD'nin güney-batısı ve Kanada'nın doğusu,
- Afrika'da Kuzey Rodezya bölgesi, Zaire ve Kongo,
- Asya'da Afganistan, Rusya, Hindistan, Özbekistan ve Kazakistan,
- Avrupa'da Portekiz, Finlandiya ve Polonya
- Avustralya'da Papua Yeni Gine'de Bougainville ve Olympic Dam.
- Avustralya

Çizelge 2.1. Bakırın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
Simgesi	Cu
Atom numarası	29
Atom ağırlığı	63.54 g/mol
Değerliği	+1, +2
Elektron Konfigürasyonu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Kristal Yapısı	Kübik, yüzey merkezli
Erime Noktası	1357.6 K
Kaynama Noktası	2840 K
Yoğunluğu	8.96 g/cm ³
Buharlaşma Isısı	300.3 kJ/mol
Erime Isısı	13.05 kJ/mol
Sertlik Derecesi	2.5-3 mohs
Isıl İletkenliği	401 W/m.K
Elektrik İletkenliği	0.596.10 ⁶ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹
Özgül Isısı	0.381 J/g.K

Dünya bakır rezervlerine ait verilerin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.3'de gösterilmiştir. Dünyada var olan bakır rezervlerinin değerlendirilmesiyle genel anlamda üretilen bakır ürünleri iki ana grupta toplanabilir [8, 9].

1- Yarı bitmiş ürünler:

Blister bakır, konsantre, katot bakır, rafine anot bakır.

2- Ürünler:

- Elektrolitik olmayan ürünler: Lama, levha, boru, profil, çubuk ve şerit.
- Alaşımlar: Bronz, pirinç ve diğer bakır alaşımları
- Elektrolitik ürünler: Şerit, blok, takoz, çubuk, profil, tel kütüğü.

Çizelge 2.2. Yaygın olan başlıca bakır mineralleri

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Bakır İçeriği, %
Doğal (saf)bakır	Cu	100
Kalkopirit	CuFeS ₂	34
Kalkozin	Cu ₂ S	80
Kovelin	CuS	66
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	63
Bornonit	3(Pb ₂ Cu ₂)S.Sb ₂ S ₃	32
Brokantit	CuSO ₄ .3Cu(OH) ₂	56
Kalkantit	CuSO ₄ 5H ₂ O	32
Stannit	Cu ₂ FeSnS ₄	30
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	48
Kuprit	Cu ₂ O	89
Malahit	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	58
Azurit	2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	55
Olivenit	4[Cu ₂ (AsO ₄) ₂ (OH)]	26
Atakamit	CuCl ₂ .3Cu(OH) ₂	60
Dioplas	6[CuSiO ₂ (OH) ₂]	41
Krizokol	CuSiO ₃ .2H ₂ O	36

Çizelge 2.3. Günümüzde dünya bakır rezervlerine ait verilerin ülkelere göre dağılımı.

Ülke	Üretim, ton		Rezerv, ton
	2014 yılı	2015 yılı	
ABD	1.360	1250	33.000
Avustralya	970	960	88.000
Kanada	696	695	11.000
Şili	5.750	5.700	210.000
Çin	1.760	1.750	30.000
Kongo	1.030	990	20.000
Meksika	515	550	46.000
Peru	1.380	1.600	82.000
Rusya	742	740	30.000
Zambiya	708	600	20.000
Diğer Ülkeler	3.600	3.900	150.000
Dünya Toplamı	18.500	18.700	720.000

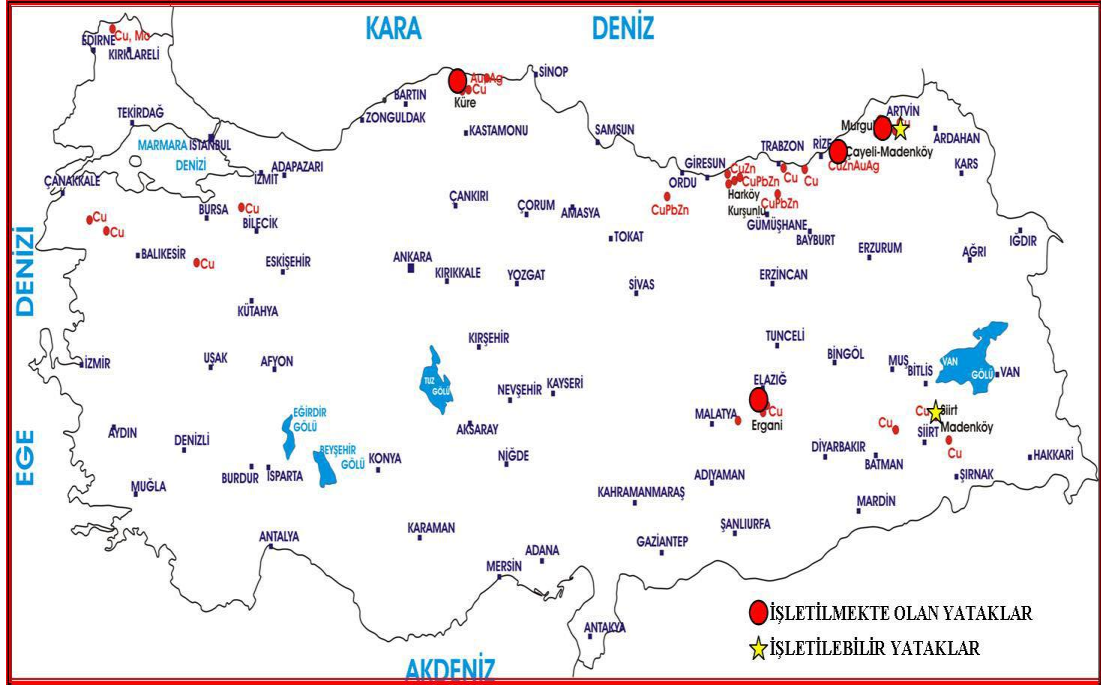
Dünya genelinde üretilen bakır ürünlerinin bölgelere göre üretim ve tüketim verileri Çizelge 2.4’de gösterilmiştir [10-12]. Bu çizelgedeki ASEAN-10 örgütü Filipinler, Tayland, Singapur, Malezya, Brunei, Myanmar, Endonezya, Vietnam ve Kamboçya gibi Asya ülkelerinden oluşmaktadır.

Türkiye’de görünür ve muhtemel bakır rezervlerinin yaklaşık 1.786 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye bakır rezervleri açısından Güneydoğu ve Karadeniz olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Artvin (Cerattepe, Murgul), Rize

(Çayeli-Madenköy), Trabzon (Güzelyayla), Giresun (Lahanos), Elazığ (Maden), Diyarbakır (Ergani), Siirt (Madenköy), Kastamonu (Küre) ve Kırklareli (Dereköy, İkiztepe) bilinen önemli bakır yataklarının bulunduğu yörelerdir [13]. Maden Tetkik Arama (MTA) verilerine göre ülkemizdeki mevcut bakır yatakları Şekil 2.1’de verilmiş olan haritada gösterilmiştir [14].

Çizelge 2.4. Dünya geneli 2015 yılı bakır üretim ve tüketim verileri

Ülkeler	Maden Üretimi, (1000 ton)	Rafine Üretim, (1000 ton)	Rafine Tüketim, (1000 ton)
Afrika	2.273	1.566	263
Kuzey Amerika	2.892	1.965	2.472
Latin Amerika	8.294	3.346	668
ASEAN-10	2.209	1.125	945
Asya(ASEAN ve CIS hariç)	2.443	10.964	14.038
Asya-CIS	606	368	103
AB Ülkeleri	850	2.799	3.285
Diğer Avrupa	937	1.091	920
Toplam	20.503	23.223	22.692



Şekil 2.1. Türkiye’de mevcut bakır yataklarının olduğu bölgeler.

Ülkemizdeki bakır rezervleri ile ilgili çalışmalar MTA Genel müdürlüğü, Eti Holding ve Karadeniz Bakır İşletmeleri ile bazı özel firmalar tarafından

yürütülmektedir. Türkiye’deki ekonomik olarak değerlendirilen bakır rezervleri Çizelge 2.5’de gösterilmiştir [15]. Türkiye'nin önde gelen bakır cevheri üreten şirketlerinden biri Eti Bakır’dır. Eti Bakır Samsun işletmesinde, mevcut durumda rafinasyon sonucu % 99.99 saflıkta 42000 mt/yıl elektrolitik katot bakır üretimi yapılmaktadır [16].

Çizelge 2.5. Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilen bakır rezervleri

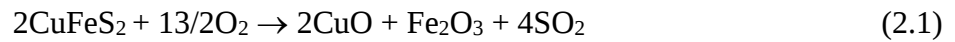
İL	İLÇE	MEVKİ	REZER V (Bin Ton)	TENÖR					KURULUŞ
				Cu (%)	Zn (%)	Au (g/t)	Ag (g/t)	BAKIR (Ton)	
Artvin	Murgul	Damar	2.503	1.24	-	-	-	31.137	KBİ
Artvin	Murgul	Çakmakçaya	5.714	0.84	-	-	-	47.997	KBİ
Artvin	Murgul	Akerşen	582	2.24	4.70	-	219	13.000	KBİ
Artvin	Merkez	Cerattepe	3.900	5.20	-	1.23	25.3	202.800	COMINCO
Artvin	Merkez	Seyitler	2.465	1.41	-	-	-	34.752	ÖZEL
Çanakkale		Arapuçuran	1.230	1.25	-	-	-	15.375	AKOL
Elazığ	Maden	Anayatak	600	1.71	-	-	-	12.000	Eti-Ber-Oner
Giresun	Espiye	Lahanos+Kızılkaya	2.402	2.40	2.42	-	-	57.528	KBİ
Giresun	Tirebolu	Harköy	498	1.90				8.740	KBİ
Kastamonu	Küre	Bakibaba+Aşıköy	12.339	2.05	-	-	-	252.950	ETİ HOLDİNG
Rize	Çayeli	Madenköy	10.900	4.61	7.50	-	-	502.490	ÇAYELİ- BAKIR
Siirt	Şirvan	Madenköy	14.500	3.00		-	-	435.000	ETİ HOLDİNG
Sivas	Koyuluhisar	Kan	964	1.73	-	-	-	16.683	MENKA
Trabzon	Of	Kotarakdere	963	1.31	2.73	-	-	12.600	KBİ
Trabzon	Yomra	Kanköy	3.310	1.11	-	-	-	36.741	BER-ONER
TOPLAM			62.870	2.69				1.697.204	

Türkiye’nin yıllık bakır tüketimi 200.000 ton civarında olup üretim tüketimin ancak % 20’ni karşılayabilmektedir [11, 12]. Toplumların gelişmişlik göstergelerinden birisi de ülkelerdeki kişi başına tüketilen bakır miktarı ile ifade edilmektedir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına tüketilen bakır miktarı 10 kg civarında iken, bu değer Türkiye’de yaklaşık 3 kg’dır. Son yıllarda, bakır ve diğer metallere duyulan ihtiyaç ve talep sürekli olarak bir artış göstermektedir. Bu talebin yeteri kadar karşılanamaması sebebiyle dünya genelinde metal fiyatlarında bir artış meydana gelmiştir. 2005-2016 yılları arasında bazı metallerin fiyatlarında ciddi artışlar görülmüştür. Bu yıllar arasında demir, alüminyum ve nikel fiyatlarında nispeten daha az bir artış olmuşken çinko ve bakırda bu artış iki kat altın, gümüş ve kalayda ise üç kat kadar olduğu gözlenmiştir [17-20].

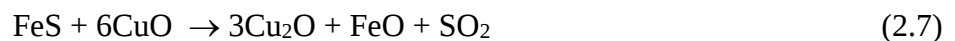
Metal üretimi birincil kaynaklar olarak ifade edilen cevherler ve ikincil kaynaklar olarak ifade edilen hurda metal veya metal içeren atıklar kullanılarak pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerin uygulanmasıyla gerçekleştirilebilir. Pirometalurjik yöntem daha ziyade yüksek tenörlü sülfürlü cevherlere uygulanmakta olup başlıca kırma, öğütme, flotasyon, eritme ve saflaştırma kademelerinden oluşmaktadır. Bu kademeler kısaca şu şekilde ifade edilebilir. İlk olarak yüksek sıcaklıkların uygulanmasıyla cevher kavrulur ve cevherin yapısındaki kükürdün uzaklaştırılması sağlanır. Daha sonra kavrulan malzeme fırınlarda cüruf yapıcılarla birlikte ergitilerek, önce metalce zengin bir mat fazı üretilir ve cüruf dışarı alınır. Elde edilen mat fazı havanın oksijeni ile yükseltgenerek ham metal üretimi gerçekleştirilir. Son olarak üretilen ham metale, uygun rafinasyon işlemleri uygulanarak yüksek saflıkta metal üretimi sağlanmış olur.

Pirometalurjik yöntemle metal üretimine örnek proses olarak sülfürlü bir bakır cevheri olan kalkopiritten bakır üretimi sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir. Kavurma işlemi sırasında kalkopiritten belirli bir kimyasal bileşime sahip olmayan ve önemli miktarda bakır sülfür (Cu_2S) ve demir sülfürden (FeS) ibaret bir mat oluşur. Cevherin yapısındaki kükürt ise kükürt dioksit ile yükseltgenir. Ergitme prosesinde katkı maddesi olarak kum ve kireçtaşı kullanılır. Demir (II) oksit katkı maddesindeki silis ile birleşerek silikat halinde FeSiO_3 ve FeO.SiO_2 'den ibaret olan cürufu oluşturur. Ergitme işlemi sırasında fırına yüklenen maddeler içinde bulunan birçok sülfat ve oksit bileşikler de değişik reaksiyonlar vererek mat ve cürufa geçerler [3, 21-22].

Kavurma reaksiyonları:

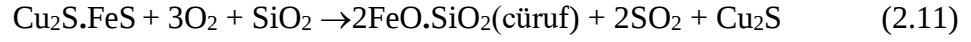


Ergitme reaksiyonları:

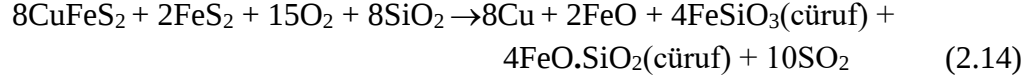


Dönüşüm reaksiyonları:





Yukarıda verilmiş olan reaksiyonlar dikkate alınarak toplam reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.



Dünya bakır kaynaklarının yaklaşık % 90'ını sülfürlü bakır cevherleri oluşturmaktadır. Yukarıdaki reaksiyonlarda görüleceği gibi sülfürlü bakır cevherinden pirometalurjik yöntemle bakır üretiminde çok miktarda kükürt dioksit (SO_2) açığa çıkabilir ve özellikle tesisin bulunduğu bölgede ciddi anlamda çevre kirliliği söz konusu olabilir. Bundan dolayı bakır izabe tesislerinin yanında sülfürik asit (H_2SO_4) tesisi kurularak açığa çıkan kükürt dioksitten sülfürik asit üretimi gerçekleştirilir.

Günümüzde bakır, bakır alaşımları ve bileşiklerine olan talebin artması, yüksek tenörlü sülfürlü bakır cevherlerinin azalması ve çevre kirliliğine karşı duyarlılığın oluşması gibi sebeplerden ötürü düşük tenörlü olsalar dahi oksitli/karbonatlı bakır cevherlerinin değerlendirilmesine ilişkin çalışmalar yapılmakta ve buna yönelik tesisler kurulmaktadır. Bu tip cevherlerden bakır üretiminde pirometalurjik yöntemden ziyade hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir. Hidrometalurjik metot başlıca cevher hazırlama, sulu çözeltilerle cevherin çözündürülmesi, elde edilen çözeltinin saflaştırılması ve değerli metalin saflaştırılmış çözeltilerden kazanılması basamaklarından oluşmaktadır. Hidrometalurjik yöntem, içerdiği metal yönünden düşük tenörlü veya cevher zenginleştirme işlemleri ile konsantre edilebilmeleri problem teşkil eden ve ekonomik açıdan değer taşımayan karbonatlı ve oksitli cevherlere uygulanır. Cevherleri zenginleştirmek ve ekstrakte etmek üzere çıkarıldıkları maden ocağından başka bir yere yapılan nakliye masraflarının yüksek olmasından dolayı cevherleri bu yöntemle yerinde işlemek mümkün olabilmektedir. Hidrometalurjik işlemlerin yatırım masrafları düşük olup, küçük çaptaki tesisler ekonomik bir şekilde işletilebilmektedir [3, 4, 7]. Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler kendilerine özgü bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Çizelge 2.6'da [6, 7] pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin avantaj ve dezavantajları topluca verilmiş olmakla birlikte bunlardan belli başlı olanları kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Çizelge 2.6. Pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerin mukayesesi

Uygulama	Hidrometalurji	Pirometalurji
Yüksek tenörlü cevherlere uygulanması	Ekonomik değil	Ekonomik
Düşük tenörlü cevherlere uygulanması	Ekonomiktir, uygun bir seçimli liç reaktifi kullanılması gerekir.	Ekonomik değil, gang minerallerinin ergitilmesine fazladan enerji harcanmış olacaktır.
Kompleks cevherlere uygulanması	Kompleks cevherlerin işlenmesi ile yan ürün elde edilebilir ve prosesi ekonomik olarak cazip hale getirir.	Cüruf ve mat'ın ayrılması zordur.
Proses ekonomisi	Küçük ölçekte ve düşük tenörlü cevherlerin işlenmesi için, işletmenin büyüklüğüne ve kapasitesine göre düşük miktarda sermaye yatırımı gerektirir. Proses kırma, öğütme ve flotasyon işlemlerine gerek kalmadan cevher sulu çözeltide işlenebilir ve ekonomik kazanç sağlayabilir.	Büyük ölçekte yüksek tenörlü cevherlerin işlenmesi için yüksek miktarda sermaye yatırımına ihtiyaç vardır.
Kimyasal olarak benzer özellikteki metallerin ayrılarak kazanılması için	Uygundur.	Çoğu durumlar için uygun değildir.
Sülfürlü cevherlere uygulanması	SO ₂ gazı üretilmeden cevher işlenebilir. Elementel yapıda kükürt elde edilebilir.	Yüksek derişimde SO ₂ gazı ortaya çıkması durumunda sülfürik asit üretilebilir. Fakat düşük derişimde gaz çıkması durumunda üretimi pahalıdır.
Reaksiyon hızı	Düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden yavaştır.	Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığından hızlıdır.
Malzemelerin taşınması	Hidrometalurjik işlem sonrası çözelti ve çamur borularla başka bir yere kolaylıkla nakledilebilir.	Pirometalurjik işlem sonrası ergimiş cüruf ve mat fırınlardan başka bir yere nakli zor ve pahalıdır
Çevre kirliliği	Atmosferik kirlenmeye neden olmaz. Ancak atık katı materyaller ve atık sular uygun şekilde bertaraf edilmelidir. Sulu ortamda çalışıldığından atık tozlar ortaya çıkmaz.	Büyük miktarda tozlar, gazlar açığa çıktığından çevreye zarar verirler ve gürültü kirliliği fazladır.
Katı atıklar	Çoğu katı atıklar zamanla kuruduktan sonra toz halinde çevreyi kirlitebilirler. Cevherin çözünmesi sonucu ortaya çıkan diğer metal iyonları çevre kirliliğine neden olabilirler.	Çoğu atıklar ve cüruf lar zararsızdır. Çözünme tehlikesi olmaksızın uygun şekilde depolanabilir.
Toksik gazlar	Çoğu proses toksik gazlar üretir. Bu toksik gazların atmosfere yayımını önlemek için pahalı sistemlere ihtiyaç vardır.	Çoğu proses toksik gazlar üretmez ancak üretse bile reaktörler gazlar için uygun bir şekilde tasarlanabilir.
İşletmenin özelliği	Proses uygun bir şekilde otomatik kontrol sistemleriyle işletilmelidir. Hidrometalurjik proses araç gereç ve makineler için çok iyi bir ölçeklendirme yapılması gerekmektedir.	Mühendislik açısından kontrol edilmesi kolaydır.
Isı kaybı bakımından	Hidrometalurjik prosesler düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için ısı kaybı azdır.	Yüksek sıcaklıklara çıkmak için harcanan enerji sonunda kaybedilen ısı geri kazanılamamaktadır. Bu nedenle enerji kaybı fazladır.
İşgücü maliyeti	İş gücü maliyeti düşüktür.	İşgücü maliyeti yüksektir.
Sermaye yatırımı	Anapara yatırımı düşüktür.	Anapara yatırımı yüksektir.
Nadir toprak elementlerine uygulanması	Proses düşük tenörlü nadir toprak elementlerinin kazanılması için uygulanabilir.	Yüksek tenörlü cevherlere uygulandığı için, nadir toprak elementlerinin kazanılmasında ekonomik olma özelliğini yitirebilir.
Uygulanan sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

Pirometalurjik yöntemlerin daha çok yüksek tenörlü sülfürlü cevherlere uygulanmasının hidrometalurjik yöntemlerin ise oksitli ve karbonatlı cevherlere uygulanmasının ekonomik olduğu düşünülmektedir. Zira düşük tenörlü cevherlere pirometalurjik yöntemlerin uygulanması durumunda gang minerallerinin ergitilmesine fazladan enerji harcanmış olacağından proses maliyeti bundan olumsuz yönde etkilenecektir. Pirometalurjik yöntemler oldukça yüksek sıcaklıklarda, hidrometalurjik yöntemler ise genellikle düşük sıcaklıklarda uygulanabilmektedir. Hidrometalurjik yöntemler düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için ısı kaybı çok az olacağından enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. Pirometalurjik yöntemde yüksek sıcaklıklara çıkmak için harcanan ısı, proses sonrası geri kazanılamamakta ve bu nedenle ısı kaybı fazla olmaktadır. Metal üretiminde cevherin yapısına göre bu yöntemlerden biri ya da bunların bir kombinasyonu uygulanabilir.

2.1. Bakır Hidrometalurjisi

Hidrometalurji, sulu çözeltilerde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla metal ve bileşiklerinin üretilmesi ile ilgili metotları kapsayan bir prosestir. Metal içeren hammaddeye kırma, öğütme ve eleme gibi fiziksel işlemler uygulanarak liç prosesinde kullanım için hazırlanır. Cevherin hazırlanmasından sonra hidrometalurjinin ilk basamağını bir çözücü vasıtasıyla metalik değerlerin katı fazdan sıvı faza alınması içeren liç prosesi oluşturur. Kullanılan çözücüye bağlı olarak, liç reaksiyonları sonucunda cevherdeki istenen metalin yanı sıra diğer metalik değerler de çözünerek çözelti ortamına geçebilmektedir. Dolayısıyla metal kazanma işleminden önce çoğu zaman liç çözeltisindeki istenmeyen ve kirlilik oluşturan metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla ayırma ve saflaştırma metotlarına başvurulur. Son basamak olarak saflaştırılmış ve zenginleştirilmiş çözeltiden metal değer/değerler metal kazanma yöntemleri vasıtasıyla metalik halde veya bileşikleri halinde kazanılabilirler. Gerek liç çözeltisinin saflaştırılması gerekse çözeltiden metal kazanılmasında çöktürme, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, sıvı membran, sementasyon ve elektroliz gibi metotlar uygulanmaktadır. Bu metotlar içerisinde solvent ekstraksiyonu yöntemi, liç çözeltisindeki belli bir iyonun seçici olarak kazanılmasında oldukça etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır [23-25].

2.1.1. Metal içeren cevherin liçi

Hammaddenin kırılıp öğürülmesinden sonra hidrometalurjik yöntemle bakır üretiminin ilk ve en önemli aşamasını liç prosesi oluşturur. Bu işlem metal kaynağı olarak kullanılacak olan cevher veya konsantrenin değerli metal içeriğini çözeltiliye almak amacıyla uygun bir sulu çözelti ile reaksiyona sokulmasını kapsamaktadır. Ham madde bünyesinde bulunan minerallerin içerdiği ve ekonomik değer taşıyan çözünebilir metal/metaller bir çözücü yardımı ile seçimli olarak katı fazdan çözelti fazına alınmak suretiyle katının çözünmesi sağlanır. Metal ihtiva eden ham madde karbonat, oksit, sülfat veya silikat formunda olabilir. Hidrometalurjik proseslerde cevher veya konsantrenin tamamını veya bir kısmını çözmek amacıyla kullanılan reaktifler metal değerleri içeren liç çözeltisinin elde edilmesinde önemli bir rol oynar. Liç işleminde farklı asit, baz ve tuzların sulu çözeltileri çözücü madde olarak kullanılmaktadır. Kullanılacak olan çözücü reaktifler ucuz ve kolaylıkla temin edilebilme, proses ekipmanlarını korozyona uğratmama, katıdaki metal değeri hızlı çözebilme, proseste tekrar kullanılabilme ve çevresel etkilerinin en az düzeyde olması gibi özelliklere sahip olmalıdır. Liç işlemine tabi tutulacak cevherin mineralojik yapısında asit tüketici bileşenler bulunması durumunda hafif asidik veya bazik karaktere sahip bir liç reaktifinin kullanılması işlemin ekonomik olması bakımından daha uygun olur. Uygulanacak olan liç yöntemi ise önemli ölçüde cevherin tenörüne ve cevherin mineralojik bileşimine bağlı olarak seçilir [3, 6, 7, 21, 26].

Bakır cevherlerinin liç işleminde genellikle sülfürik asit, hidroklorik asit ve amonyak gibi reaktiflerin sulu çözeltileri kullanılmaktadır [3, 6, 7]. Oksitli bakır cevherlerinden biri olan malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) kaynağına bağlı olarak bakırın yanı sıra çeşitli metalleri ve safsızlıkları değişen oranlarda içerir. Literatürde malahit cevherinin hidrometalurjik olarak işlenmesinde, genellikle sülfürik asit ve amonyaklı liç reaktifleri çözücü olarak kullanılmıştır.

Malahit cevherinin sülfürik asit ile yapılan liç işleminde liç süresi, sülfürik asit derişimi, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve parçacık boyutu gibi parametrelerin liç verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Parametrelere bağlı olarak % 90 bakır kazanımı için teorik olarak 0.80 mol/L sülfürik asit harcanması beklenirken, deneysel sonuçlar diğer karbonatlı yapıya sahip gang minerallerinin de asidi harcadığını ve fazladan % 10'luk bir asit tüketimine neden olduğu araştırmacılar

tarafından tespit edilmiştir. Cevher içerisinde bulunan dolomit, kalker gibi karbonatlı yapıya sahip kayaçların aşırı asit tüketimine neden olduğu ifade edilmiştir. Liç kalıntısının yapılan XRD analizinde malahitin tamamen çözünmüş iken götit, magnetit, piroksen ve kuvarsın uygulanan asidik liç şartlarında çözünmediği, sülfürik asitli ortamda demir minerallerinin oldukça düşük miktarda çözündüğü belirlenmiştir. [23].

Taguchi metodu kullanılarak Erzurum ili Narman çevresinden temin edilen malahit cevherinin sülfürik asit ile liç işlemine etki edebilecek sıcaklık, katı/sıvı oranı, asit derişimi, parçacık boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir. Optimum şartlarda yapılan liç işleminde malahitin % 100'nün ve cevher yapısında bulunan demirin % 58'nin çözündüğü tespit edilmiştir. Bakırın çözünürlüğünü etkileyen en önemli parametrelerin karıştırma hızı ve parçacık boyutu olduğu tespit edilmiştir. Karıştırma hızının artması ve parçacık boyutunun azalmasıyla cevherden çözeltiye geçen bakır miktarının arttığı gözlenmiştir. Cevherdeki demirin çözünürlüğünün ise asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranından daha çok etkilendiği belirlenmiştir. Asit derişimi ve sıcaklığın artmasıyla, katı/sıvı oranının ise azalmasıyla demirin çözünürlüğünün arttığı deneysel olarak tespit edilmiştir [24].

Mexico City'den temin edilen malahit, ramsbekit, kalkopirit ve gang mineralleri içeren cevher H_2SO_4 ile liç edildiğinde bakırın % 80.94'ü kazanılmış olduğu ancak reaksiyon sonucu çevreye kötü kokulu bir gaz olan H_2S gazının salıverildiği belirlenmiştir. Bu nedenle cevher flotasyon işlemine tabi tutularak kalkopirit cevherden uzaklaştırılmış ve ardından liç işleminde % 89.2 verimle bakır kazanıldığı gözlenmiştir. Sülfürlü ve oksitli bakır minerallerini içeren cevhere flotasyon-karıştırma, liç-solvent ekstraksiyonu-elektroliz proseslerinin uygulanmasıyla % 99.9 saflıkta metalik bakır elde edildiği belirtilmiştir [27].

Yapılan bir çalışmada saf malahit, kalsit ve kuvars içeren bir cevher örneği farklı sıcaklıklarda fosforik asit çözeltileriyle liç işlemine tabi tutulmuştur. Cevherin kimyasal yapısında % 67.3 CuO ve % 0.58 Fe_2O_3 olduğu tespit edilmiştir. 60 °C ve 60 dk'lık liç süresi sonunda cevherdeki bakırın % 86.27'si ekstrakte edilmiştir. Liç kinetiğinin yüzey reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi 30.65

kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın malahitten çözünürlüğünde çok önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [28].

% 10 bakır oksit içeren ömrünü tamamlamış CuO/ α -Al₂O₃ katalizörü HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltileri ile liç işlemine tabi tutulmuş ve 25 °C’de bakırın % 99’nun çözüldüğü belirlenmiştir. Liç prosesinde H⁺ iyonunun çözünme olayında önemli bir rol oynadığı, NO₃²⁻, SO₄²⁻ ve Cl⁻ iyonlarının ise bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte HCl ve HNO₃ gibi inorganik asitlerin suda tamamen çözünmüş olması çözeltide aynı mol H⁺ iyon miktarına sahip olacağından CuO’dan bakırın çözünme kesrinin aynı olacağı ifade edilmiştir [29].

İran’ın Tarem bölgesinden temin edilen malahit cevher örneğinin mineralojik analizi sonucunda malahit, kalsit, albit, kuvars ve klorit minerallerinin bulunduğu tespit edilmiş ve cevherin % 3.4 CuO ve % 5.9 Fe₂O₃ içerdiği belirlenmiştir. 2 mol/L H₂SO₄ + 1.5 mol/L HCl’den oluşan 100 mL’lik çözeltide 30 g cevher kullanılarak 25 °C’de liç işlemi yapılmış ve 60 dk işlem süresi sonunda liç çözeltisinde 4.2 g/L bakır ve 1 mg/L demir iyonları tespit edilmiştir. Bakır-klor komplekslerinin oluşmasıyla cevherdeki bakırın çözünürlüğünün arttığı ifade edilmiştir. HCl çözeltilisinin derişiminin artmasıyla demirin çözünürlüğü artmış ve demir ile klor iyonları arasında çeşitli komplekslerin oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan bu demir-klor komplekslerinin çeşitli ekstraktantlar kullanılarak sulu çözeltiden kazanılabileceği belirtilmiştir [30].

Sentetik magnetit, maghemit, hematit, götit, lepidokrosit ve akaganit’in HCl çözeltilerindeki çözünürlüğünün HClO₄ çözeltilerindekinden daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. H⁺ ve Cl⁻ iyonları varlığında çözünme hızının arttığı ancak ClO₄⁻ iyonunun herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Katı yüzeyinde Fe-Cl komplekslerinin oluşumunun çözünmeye yardımcı olacağı ifade edilmiştir. Ayrıca HCl çözeltilisinin derişiminin artmasıyla demir oksit yapısındaki bileşiklerde çözünmenin logaritmik olarak arttığı, HClO₄ derişiminin artmasıyla çok az bir lineer artış olduğu tespit edilmiştir [31].

İran’ın Anarak Meskani bölgesinde çıkarılan ve malahit ile azurit minerallerini içeren cevher örneği % 5, 10 ve 20’lik sülfürik asit çözeltileriyle liç edilmiştir. Optimum liç şartlarının parçacık boyutunun 600 μ m, sülfürik asit stokiyometrik oranının 4, katı oranının % 45 ve sıcaklığın 25 °C olduğu koşullar olarak belirlenmiş ve bu şartlarda bakır ve demir kazanımı sırasıyla % 83.84 ve 99.64 olarak

hesaplanmıştır. Bakırın çözünürlüğünün sülfürik asit derişiminin artmasıyla hızlı bir şekilde arttığı, sıcaklık artışının ise çok az bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklık ve sülfürik asit derişiminin demirin çözünürlüğünü etkileyen en önemli parametreler olduğu ve bir safsızlık olarak demir çözünürlüğünü minimize etmek için düşük sıcaklık ve derişimlerde çalışılması gerektiği ifade edilmiştir [32].

Liç amacıyla asidik bir çözücü kullanıldığında, çözelti ortamına bakırla birlikte cevherdeki diğer metalik değerlerde geçebilir. Asidik liç çözeltilerinden ilk olarak demir iyonlarının uzaklaştırılması gerekir. Çünkü demir iyonları elektroliz esnasında yüksek elektrik sarfiyatına ve bakırın saflığının bozulmasına neden olabilir. Bunun için uygulanan en genel yöntem demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Fakat bu sırada oluşan jelimsi çökelek özellikle filtrasyon basamağında bakırın yanı sıra ortamdaki diğer iyonları da adsorplayabilir. Bu da bakır kaybına sebep olabilir. Bir diğer yol olarak asidik çözeltiden sementasyon metodu ile metalik bakırın kazanılması düşünülebilir. Bu durumda elde edilecek metalik bakır birçok safsızlığı içerebilir ve ilave olarak saflaştırma işlemlerinin uygulanması gerekebilir. Üçüncü bir yol olarak ise liç çözeltisinden bakırın doğrudan elektroliz yoluyla kazanılması düşünülebilir. Ancak bu durumda da elde edilecek metalik bakır yüksek saflıkta olmayabilir. Bununla birlikte, ortamda bulunan diğer metal iyonlarından dolayı yeterli akım verimine ulaşmak için yüksek akım yoğunluklarında çalışma gerekliliği sebebiyle katotta gaz çıkışı gibi yan reaksiyonların meydana gelmesi elde edilecek ürünün kalitesini olumsuz yönde etkileyebilir.

İşlem basamaklarının sayısını azaltmak ve demir iyonlarının olumsuz etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, hafif asidik veya bazik çözeltilerin liç prosesinde çözücü olarak kullanılması daha uygun olabilir. Bunun için, daha çok amonyak ve amonyum tuzlarının çözeltileri liç ajanı olarak uygulanmaktadır. Bu tip sistemlerde ise temel problem çözücünün geri kazanılmasında ortaya çıkmaktadır. Ayrıca amonyağın çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin de dikkate alınması zorunluluğu söz konusudur. Amonyak, amonyum klorür, amonyak/amonyum karbonat, amonyakla doymuş sulu çözeltiler ve klorla doymuş sulu çözeltiler gibi hafif asidik veya bazik liç reaktifleri kullanıldığı zaman ise, cevherdeki bakırın daha seçici olarak çözünmesi sağlanabilir. Cevher içindeki demir ve kalsiyum gibi mineraller ortam pH'nın genellikle yüksek olmasından dolayı amonyak içeren çözeltilerde çözünmez. Buna ek olarak bu metallerin amonyak ile kompleks oluşturma kabiliyetlerinin zayıf olması da

liç işleminde bir avantaj sunabilir. Böylece hafif asidik veya bazik ortamlarda bakırın cevherden seçimli bir şekilde ekstraksiyonu sağlanabilir. Başta demir olmak üzere istenmeyen bileşenlerin de liç kalıntısında kalması sağlanmış olur [33, 34].

Zaire'nin Shaba şehrinden temin edilen malahit cevherinin amonyum karbonat reaktifiyle yapılan liç işleminde sıcaklık, asit derişimi ve parçacık boyutu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Reaksiyonun iki kademedede gerçekleştiği tespit edilmiş, ilk kademedede malahit cevherinin çok hızlı çözündüğü, reaksiyon hızı % 10'a düştüğünde ise ikinci kademenin gerçekleştiği ve cevher yüzeyinde oluştuğu kabul edilen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'in malahitin çözünmesine engel olduğu belirtilmiştir [35].

Tunceli ili Ovacık ilçesi çevresinden temin edilen malahit cevherinin amonyum sülfat ile liç işleminde reaksiyon sıcaklığı, parçacık boyutu ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Karıştırma hızı ve sıcaklığın artmasıyla ve parçacık boyutunun azalmasıyla liç hızının arttığı tespit edilmiştir. Liç prosesine ait aktivasyon enerjisi 25.4 kJ/mol olarak belirlenmiştir. % 98'lik maksimum bakır ekstraksiyonu için amonyum sülfat derişimi 4 mol/L, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL, karıştırma hızı 400 rpm, parçacık boyutu 62.4 μm , sıcaklık 70 °C ve liç süresi için 150 dakikalık deney şartlarının uygulanması gerektiği belirlenmiştir. 150 dakikalık liç süresi sonunda sıcaklığın 30 °C'den 70 °C'ye çıkarılmasıyla çözünmenin % 68'den % 98'e arttığı tespit edilmiştir [36].

Kimyasal analizinde % 10 Cu ve % 1 Fe içeren malahit cevherinin NH_3 çözeltisi ile liç işleminde karıştırma hızı, parçacık boyutu, amonyak derişimi, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığının malahitin liçi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Amonyak derişimi ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla, katı/sıvı oranı ve parçacık boyutunun ise azalmasıyla liç hızının arttığı belirlenmiştir. Katı/sıvı oranının artışıyla katının birim miktarı başına düşen reaktif miktarının azalmasından dolayı liç hızının azaldığı ifade edilmiştir. Liç prosesine ait aktivasyon enerjisi 22.34 kJ/mol olarak tespit edilmiştir [37].

Malahit, klorit, albit, kaolinit, laumontit, margarit ve kuvars minerallerini içeren cevher örneğinin amonyum asetat çözeltisi ile liç kinetiğinin incelendiği çalışmada bakırın liç hızının çözelti derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla arttığı, parçacık boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla azaldığı belirlenmiştir [38].

Demir mineralinin çözünmesi genellikle kompleks yapan bir anyon üzerinden yürüyebilir. Anyonların Fe(III) iyonu için kompleksleşme afinitesine göre $HCl > H_2SO_4 > HClO_4$ şeklinde sıralanmaktadır [44].

Mineralojik analizinde malahit, piroksen grup mineraller, kuvars götit ve magnetit içeren cevherin amonyak/amonyum karbonat çözeltisiyle liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Malahit cevherinin liç işlemine etki edebilecek liç süresi, amonyak/amonyum derişimi, pH, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve parçacık boyutu gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimum parametre değerleri belirlenmiştir. Optimum şartlarda yapılan deney sonrası elde edilen liç kalıntısının XRD analizinde malahit mineralinin tamamen çözündüğü buna karşın piroksen grubu mineraller, kuvars, götit ve magnetitin çözünmediği tespit edilmiştir. Cevherin liç öncesi % 49.9 malahit, % 22.6 götit ve magnetit, % 27.4 kuvars ve % 0.6 piroksen grubu mineraller içerdiği, liç kalıntısının ise % 49 götit ve % 51 magnetit içerdiği yapılan XRD analizleri ile belirlenmiştir [45].

2.1.2. Hidrometalurjide uygulanan başlıca liç yöntemleri

a) Yerinde Liç: Geleneksel madencilik teknikleri ile cevherlerinden metallerin kazanımı ekonomik olmayan maden yataklarına uygulanır. “Çözelti madenciliği” olarak da adlandırılan bu liç yönteminde yeraltında bulunan ve tenörü işletilemeyecek kadar düşük olan cevherin bulunduğu yüzeye belirli noktalardan sondaj delikleri açılır ve bu delik yerlerden asit, hava ve su ile liç işlemi gerçekleştirilir. Liç çözeltisi başka bir bölgeye sevk edilerek toplanır. Düşük sermaye ve işletme giderleri, kısa zamanda madenin işlenmesi, taşıma ve katı sıvı ayrımı gerektirmemesi ve daha az çevresel problemlere neden olduğundan dolayı bazı avantajlara sahiptir. Ancak bu yöntem birçok metalin çözünmesine ve çok miktarda reaktif harcanmasına neden olur. Genellikle oksitli bakır cevherlerine ve sülfürlü cevherlerden kalkozit gibi $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisinde çözünebilen minerallere uygulanmaktadır [7, 46].

b) Yığın Halinde Liç: Açık sahalarda oluşturulan hafif eğimli sağlam ve geçirimsiz düz zeminler üzerine, cevher yığınlar halinde toplanarak aralıklarla çözücü reaktif bu yığınlar üzerine püskürtülür ve liç çözeltisi yığınların altından pompalanarak alınır. Cevher boyutunun 50 mm altında kırılmış olması yeterlidir [7, 46].

c) Süzme Liçi: Cevher yaklaşık 5-10 mm'ye kadar öğütülür. Toprak üzerinde 20-30 m genişliğinde, 5-8 m derinliğinde açılmış ve tabanı geçirimli malzeme ile dolu olan geniş havuzlara cevher doldurulur ve çözücü tankın tepesinden cevher üzerine dökülür ve süzme sağlanır. Genellikle bu şekilde tanklar birden fazla olup ters akım uygulanacak şekilde tren vagonları gibi sıralanırlar [7, 46].

d) Basınç Altında Liç: Sülfürlü bakır cevherlerine uygulanır. Oksijenli ve oksijensiz basınç liçi olarak ikiye ayrılır. Oksijensiz basınç liçinde, sıcaklık önemli bir faktördür. Cevher kapalı bir kapta çözücünün kaynama noktasının üzerinde ısıtılarak yüksek reaksiyon hızı elde edilir. Oksijenli basınç liçinde, otoklav içerisindeki basınç, çözelti ile oksijenin toplam basıncıdır. Bazen oksijen yerine hava da kullanılmaktadır [7, 46].

e) Bakterilerle Liç: Bu yöntem genellikle sülfürlü cevherlere yığın liçi olarak uygulanmıştır. Kullanılan bakteriler autotrophs, mixotrophs, ve heterotrophs olarak üç sınıfta toplanmıştır. Bu bakteriler çoğunlukla mineral oksitleyici bakteriler olarak bilinir ve enerjilerini inorganik bileşiklerin oksidasyonundan sağlarlar. Karbon ihtiyaçlarını autotrophs bakteriler çözünmüş CO₂'den, mixotrophs bakteriler organik karbon kaynaklarından, heterotrophs bakteriler ise sükröz gibi organik kaynaklardan gerekli enerjiyi ve karbon ihtiyaçlarını sağlarlar. Sülfürlü bakır cevherlerini, autotrophic bakteri tipinden thiobacillus ferrooxidans, thiobacillus thiooxidans ve leptospirillum ferrooxidans türü bakteriler, enerji ihtiyaçlarını havanın oksijen ve neminden ileri gelen oksidasyondan faydalanarak sağlayan bu bakterilerle liç işlemi yapılır. Reaksiyon hızı bakterilerin uygun besi ortamı, sıcaklık ve pH gibi yaşam koşullarına bağlıdır. Bakteriler bulundukları çevreye yavaşça adapte oldukları için liç işlemi uzun zaman alabilir. Bu bakteriler katalizör görevi görerek sülfürlü cevher ve konsantrelerden metalik bileşiklerin çözündürülmesini sağlarlar. Bakteriler cevher içerisindeki sülfürleri yükseltgeyerek cevherin çözünmesine neden olur. Basit, ekonomik ve çevre için yararlı bir liç işlemidir [7, 46].

f) Karıştırma Liçi: Karıştırma liçi çok hızlı liç kinetiğine ve % 0.8 ila 5 arasındaki tenöre sahip oksitli bakır cevherlerine uygulanabilir. Cevher kırılıp öğütüldükten sonra çok küçük parçacıklı cevher liç reaktifi ile karıştırılmalı tanklarda çok hızlı bir şekilde liç edilir. Cevher tane boyutu 3-50 mm arasında değişir. Liç işlemi öncesi cevherin kırılıp öğütülmesi işletme maliyetini artırır. Ayrıca işletme için gerekli tankların temin edilmesi ve işletme giderleri diğer liç yöntemlerine göre yüksektir. Katı-sıvı ayrımı

için genellikle zıt akımlı dekantasyon yöntemi kullanılır. Karıştırma liğine etki edebilecek karıştırma hızı, zaman, sıcaklık, pH, çözülmüş oksijen ve karıştırıcı tipi gibi proses parametreleri kontrol edilebilir. İstenen metalik değerin kazanımı kolaydır. Sabit yatırım ve işletme giderleri yığın liçi ile karşılaştırıldığında yüksektir. Liç reaktifi geri kazanılabilir, böylece çevre kirlenmesi önlenir. Ayrıca liç işlemi sonrası çözünen ağır metallerin, siyanür gibi liç reaktiflerinin doğaya zarar vermeden kontrolleri sağlanabilir. Karıştırma ile parçacık yüzeyinde oluşan dış difüzyon etkileri ortadan kaldırılabilir. Metalik değerin kazanılması diğer liç yöntemlerine göre daha kısa sürelerde gerçekleştirilebilir [7, 46].

2.1.3. Hidrometalurjik proseslerin kinetiği

Hidrometalurjik yöntemlerle yapılan proseslerde fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal veya elektrolitik bir işlem söz konusu olabilir. Hidrometalurjik yöntemin ilk basamağı liç prosesidir. Liç kinetiğinin bilinmesi, prosese ait reaktör tasarımı konusunda önemli bilgiler sağlar.

Kimyasal çözünme olayı iki adımdan ibarettir;

- 1) Katı ve sulu faz arasında denge kuran fiziksel bir olay
- 2) Katı yakınında katıyı hemen terk etmiş iyonlarla sıvı fazdaki reaktif arasında bir kimyasal reaksiyon.

Su ile temasta bulunan katının yüzeyinde bir çözelti filmi oluşur. Suyu reaktif eklendiği zaman, sınır yüzeyinden difüze olur ve mevcut iyonu kompleksleştirir veya nötrleştirir. Böylece çözünen iyonların sınır yüzeyindeki derişimi azalır ve kristalden daha çok iyon ayrılır ve çözünme artar. Eğer sınır yüzeydeki iyonik reaksiyon çok hızlı ise olay reaktif türlerin difüzyon hızıyla denetlenecek yani difüzyon kontrollü proses olacak; bunun tersi olması halinde yani sınır yüzeyindeki reaksiyonun yavaş olması halinde, proses kimyasal kontrollü olacaktır. Görülüyor ki katıların iştirak ettiği kimyasal bir olay, ya reaktifin sınır yüzeyine difüzyonu olarak bilinen fiziksel bir olay ya da kimyasal kontrollü olabilir. Sınır yüzeyine difüzyonu arttırmak için iyi bir şekilde karıştırma yapılabilir. Her iki halde de çözeltideki reaktifin derişiminin artırılmasıyla hız artar, fakat difüzyon kontrollü reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi 5 kcal/mol'den küçük, kimyasal kontrollü olaylar için bu değerden büyük olabilir. Katı minerallerinden değerli metal iyonlarının liçi, sıvı fazdan bir diğer sıvı faza transfer olan metal iyonlarının solvent ekstraksiyonu, bileşiklerde bulunan metal iyonların

ökeltilmesi, katı metal yüzeyi üzerine metal iyonlarının çökeltmesi gibi çok sayıda örnek verilebilecek hidrometalurjik prosesler heterojen reaksiyon sistemleri sınıfında değerlendirilir.

Hidrometalurjide akışkan-katı katalitik olmayan reaksiyonların analizi ve modellenmesi büyük önem taşımaktadır. Reaktörlerin tasarımında faydalı bilgiler; reaktörde meydana gelen reaksiyonların kinetiği hakkındaki bilgilerdir.

Katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar, sıvı-katı, gaz-katı, gaz-sıvı ve sıvı-gaz-katı reaksiyon sistemlerini içermektedir. Heterojen katalitik olmayan iki fazlı sistemlerin iki genel tipi karşılaştırıldığında (akışkan-katı ve akışkan-akışkan sistemler) hız denklemlerinin karmaşık ve oldukça farklı olduğu görülür. Akışkan-katı reaksiyonlarının toplam hızı genelde hem kimyasal kinetik ve hem de sistemin kütle transfer karakteristiklerine dayanmaktadır. Genel reaksiyon hızını kontrol eden basamak kimyasal kinetik olduğu durumda, akışkan reaktanın katı içindeki difüzyonunun hızlı olması gerekmektedir. Sıcaklık arttıkça, kimyasal reaksiyon hızı da artacağı için kütle transfer karakteristikleri hızı kontrol eder. Toplam hız kontrolünde hem kimyasal kinetik hem de fiziksel difüzyon olayları belirli bir rol oynarsa reaksiyon ara durum kontrolündedir.

Bir akışkan-katı reaksiyon sisteminde kinetik analiz, katıların gözenekli olup olmaması durumuna göre şekil alır.

Gözeneksiz bir katı reaktif bir akışkan ile temasa getirildiğinde akışkan, katı ile reaksiyona girdikçe reaksiyon bölgesi katının içine doğru kayar ve ortam iki kısma ayrılır, katı ürünler ve reaktif katılar.

Dolayısıyla ortamın reaksiyon hızı, yüzey ile reaksiyon bölgesi arasındaki kütle transfer hızına bağlıdır. Bu hız, kütle transferi ile kontrol edilir ve modellenmesi için kütle transfer olayları hesaba katılmalıdır. Katının yüzeyinden merkezine doğru reaksiyon bölgesinin kayması aşığıdaki sonuçları doğurur.

- i) reaktif yüzey alanında bir değişme.
- ii) kütle transferi şatlarında bir değişme olur,

Reaksiyon ilerledikçe, reaksiyon hızı ve reaktif derişimi aşığıdaki basamakların bir fonksiyonudur.

- Zamanın ve sistemdeki pozisyonun
- Sistemi karakterize eden fiziksel parametrelerin (tanelerin şekli ve boyutu, transfer katsayısı).

2.1.4. Akışkan–katı reaksiyonlar için matematiksel modeller

Bir reaksiyonun ilerleyişini temsil eden ve bunun matematiksel gösterimi hız denklemiyle canlılık kazanır. Bu sebeple eğer bir model seçtiğimizde seçilen modele ait hız denklemi, gerçekte meydana gelen olaya karşılık geliyorsa; bunun hız ifadesi hemen hemen modele uygun olacak ve gerçek kinetiği tanımlayacaktır. Eğer seçilen model, gerçekten oldukça farklı olduğu durumda kinetik ifadeler işe yaramayacaktır. İyi bir mühendislik için uygun olan model; karmaşık matematiksel işlemler gerektirmeyen, uygulanması kolay ve gerçeğe yakın olan modeldir.

Heterojen reaksiyonlar için öngörülen modeller içerisinde gerçeğe en yakın modelin “Reaksiyona Girmemiş Çekirdek” modeli olduğu birçok araştırmacılar tarafından doğrulanmıştır. Bundan dolayı, burada bu model temeline göre geliştirilen integre hız ifadeleri sunulacaktır.

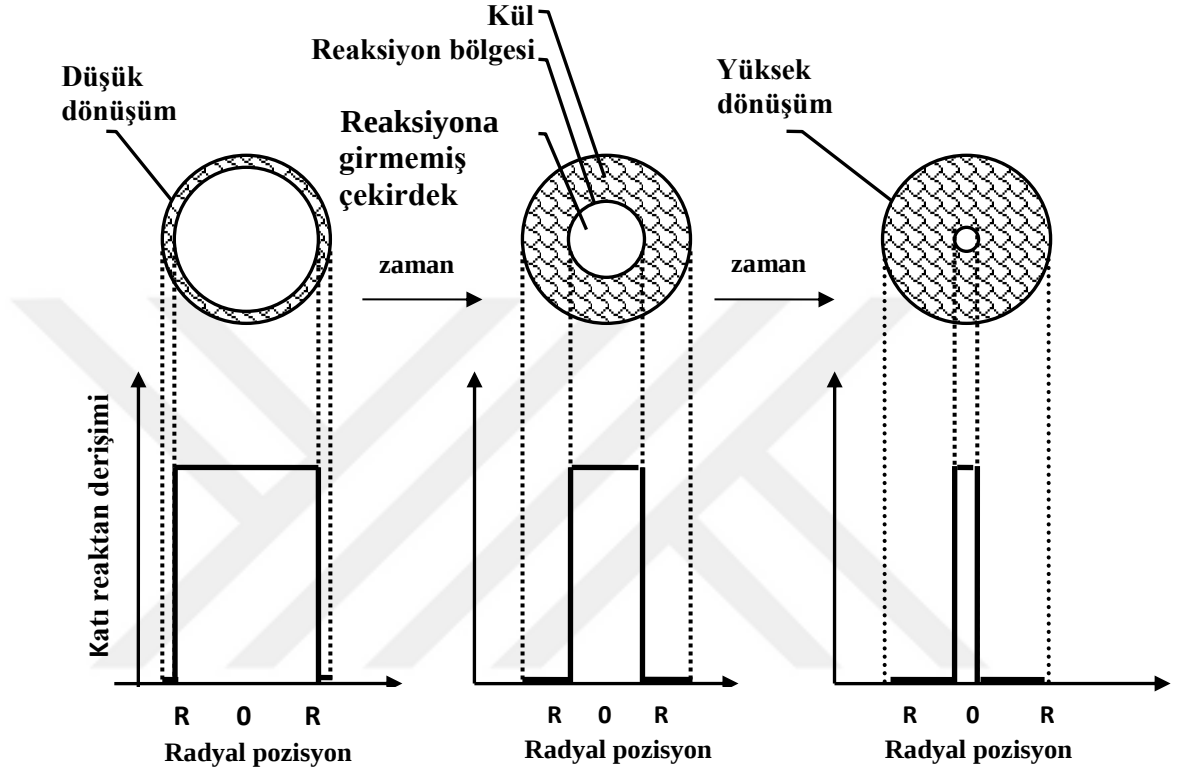
Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre reaksiyonun gerçekleşmesi beş adımda yürür;

- 1) Akışkan reaktanın katı parçacığı saran akışkan filminden katı yüzeyine difüzyonu
- 2) Reaksiyona girmemiş çekirdeğin etrafındaki kül filmine akışkan reaktanın nüfuz etmesi ve reaksiyon bölgesine difüzyonu
- 3) Katı ve akışkan reaktan arasındaki kimyasal reaksiyon
- 4) Oluşan akışkan ürünlerin kül filmini geçerek katı dış yüzeyine difüzyonu
- 5) Akışkan ürünlerin akışkan filminden geçerek tekrar akışkan ortamına difüzyonu.

Bu kademelerin tamamı her proseste gerçekleşmeyebilir. Örneğin akışkan ürün oluşmuyor veya reaksiyon tersinmez ise 4. ve 5. kademe gerçekleşmez. Reaksiyon boyunca gerçekleşen bu adımların farklı direnç gösterdikleri düşünülür. Bu nedenle adımlardan birinin gösterdiği direnç büyük ise, bu adımın reaksiyon hız kontrol basamağı olduğu kabul edilir. Reaksiyon şartları değiştirildiğinde hız kontrol basamağının değişeceği bilinmelidir. Örneğin, elementer tersinmez reaksiyonlar için 1. 2. ve 3. kademelerin gerçekleştiğini 4. ve 5. kademelerin gerçekleşmediğini kabul edeceğiz. Şekil 2.2’de gösterilen reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre katı parçacık etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi incelendiğinde başlangıçta, reaksiyonun katı parçacığın dış yüzeyinde meydana geldiği görülmektedir [47].

Heterojen reaksiyonların kinetiği bir seri fiziksel ve kimyasal prosesler basamağı üzerinden yürür. Bu basamaklardan en önemli etkiye sahip olanlar dış

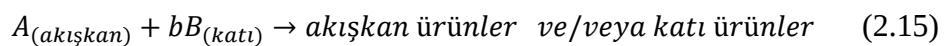
difüzyon, iç difüzyon ve yüzey reaksiyon adımlarıdır. Genel değerlendirmelere göre, hangi basamağın bireysel hızı yavaş ise, sistem kararlı hale ulaştığında, genel hız bu basamağın hızına eşit olmalıdır. Bu kontrol basamaklarının hızını ifade eden model denklemleri literatürde mevcuttur.



Şekil 2.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi.

Akışkan filmi ve poröz katı içerisinde difüzyon hızlarının her ikisi de çok hızlı olduğu zaman bir katı-akışkan reaksiyonunun genel(toplam) hızı sadece katı reaktanın kimyasal reaktivitesiyle kontrol edilir.

Reaksiyon bölgesi katı içine doğru hareket eder ve geriye kül adı verilen tamamen dönüşen madde ve/veya inert katı kalır. Böylece reaksiyonun herhangi bir anında reaksiyona girmemiş çekirdeğin boyutunda küçülme meydana gelmiş olur. Eşitlik 2.15 şeklinde genel bir reaksiyon tanımı yazılabilir.



Eğer katı parçacıklar çok miktarda safsızlık bulunduruyorsa veya katı bir ürün meydana geliyorsa, katının boyutunda değişme olmaz. Ancak reaksiyon sırasında katı

parçacık pul pul ayrılarak bir kül veya ürün oluşturuyorsa parçacığın boyutu küçülür. Küresel katı bir parçacık için, reaktanlardan birinin sürekli bir ortam olarak kabul edildiği akışkan-katı arasındaki etkileşime ait model şeması Şekil 2.3’de görülmektedir.

Reaksiyon süresince boyutunda bir değişme olmayan katı küresel bir tanecığın bir akışkan ile reaksiyon vermesine ait Eşitlik 2.15 genel reaksiyonu dikkate alınarak, parçacık üzerinden alınan bir diferansiyel eleman için A akışkan reaktantının kararlı hal mol balansı aşağıdaki Eşitlik 2.16 gibi yazılabilir.

$$4\pi r^2 N_A|_{r+\Delta r} - 4\pi r^2 N_A|_r = 0 \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16’nın her iki tarafı $(4\pi\Delta r)$ ile bölünür ve $\Delta r \rightarrow 0$ için limit alınır Eşitlik 2.17 elde edilir.

$$\frac{\partial}{\partial r}(r^2 N_A) = 0 \quad (2.17)$$

Şekil 2.2’de reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre küresel parçacıklar için kararlı-halde katalitik olmayan heterojen akışkan-katı reaksiyon model denklemleri Eşitlik 2.17 kullanılarak elde edilmiştir. A akışkanının katı ile reaksiyon verebilme prosesi genel olarak üç aşamalı hız ile ifade edilir. 1) A’nın film tabakasından difüzyonu 2) Ürün tabakası içinden difüzyonu 3) Ara yüzeydeki kimyasal reaksiyon. Bu üç hıza ait birim zamanda birim parçacık için reaksiyon ifadelerinin özeti Çizelge 2.7’de küçülen küre modelinde küresel parçacıklar için kararlı halde dönüşüm-zaman ifadeleri verilmiştir [47].

Çizelge 2.7. Küçülen küre modeli için kararlı halde dönüşüm-zaman ifadeleri

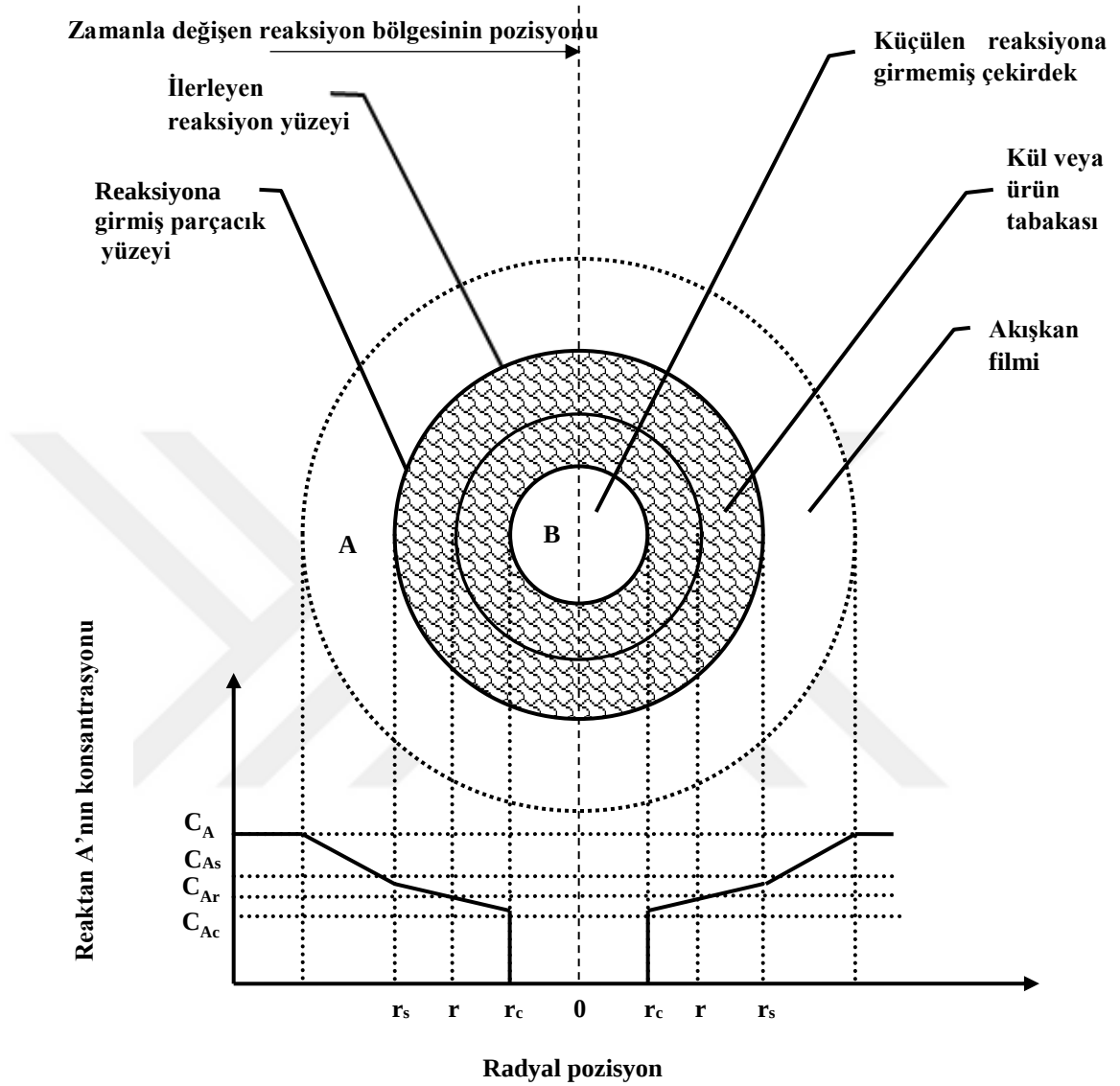
Proses tipi	Film difüzyon kontrolü	Kül filmi kontrollü	Reaksiyon kontrollü
Hız ifadesi	$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_s^2 k_m [C_{Ab} - C_{As}]$	$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr}\right)_{r=r_c}$	$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k C_{Ac}$
Sınır şartları	$r \rightarrow \infty$ 'da $C_A = C_{Ag}$ $r \rightarrow r_c$ 'de $C_A = 0$	$r = r_s$ $C_A = C_{Ao}$ $r = r_c$ $C_A = C_{Ac}$	$t = 0$ $r = r_s$ $t = t$ $r = r_c$
Model eşitliği	$\frac{t}{t^*} = x$	$\frac{t}{t^*} = 1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x)$	$\frac{t}{t^*} = 1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}$

k_m : kütle transfer katsayısı

D_e : Gözenekli tabaka içinden difüzyonla ilgili difüzyon katsayısı

Eşitlik 2.15’e göre bir akışkan ürün ve poröz bir katı ürün veya kül tabakası oluşturmak üzere bir akışkan ile bir katının reaksiyona girdiği durum kabul edilerek (Şekil 2.3), akışkan ile reaksiyona girebilen ve başlangıç yarıçapı R olan küresel bir parçacık üzerinden eşitlikler türetilir [47]. Poröz inert katı ürün tabakası kül tabakası olarak isimlendirilir. İlk olarak reaksiyon parçacığın dış yüzeyinde meydana gelir,

ancak reaksiyon ilerledikçe, reaksiyon yüzeyi katının içerisine doğru hareket edecek ve geride inert küller ve/veya ürünler bırakacaktır.



Şekil 2.3. Akışkan-katı tanecik arasındaki etkileşimin gösterimi.

C_{A0} , C_{As} , C_{Ac} : sırasıyla, akışkan akımı içindeki akışkan reaktanın derişimi, parçacık yüzeyindeki ve çekirdeğin yüzeyindeki derişimi, R , r_c ve r : sırasıyla parçacığın, reaksiyona girmemiş çekirdeğin ve parçacığın merkezinden herhangi bir mesafedeki yarıçaplar olsun.

Katının boyutunda değişme olmadığı ve kimyasal reaksiyonun çok hızlı olduğu bir durum kabul edilerek ortamdan katı içine olan bir A'nın difüzyonu için reaksiyona

girmiş katı bölgesinde bir diferansiyel hacim elemanında mol balansı yazılır. Sadece moleküler difüzyonun gerçekleştiği konveksiyonun olmadığı bu bölgede sınırlar;

$r=R'$ 'den $r=r_c'$ 'ye değişir.

Burada r_c : reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarıçapıdır.

Reaksiyon süresince boyutunda bir değişme olmayan katı küresel bir taneciğin bir akışkan ile reaksiyon vermesine ait Eşitlik 2.15 genel reaksiyonu dikkate alınarak, reaksiyona girmemiş çekirdeğin yüzey alanı temeline göre kül tabakası içinde alınan bir diferansiyel eleman için A akışkan reaktanının kararsız hal kütle balansı Eşitlik 2.18 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$4\pi r^2 N_A|_{r+\Delta r} - 4\pi r^2 N_A|_r = 4\pi r^2 \Delta r \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.18'nin her iki tarafı $(4\pi \Delta r)$ ile bölünür ve $\Delta r \rightarrow 0$ için limit alınırsa Eşitlik 2.19 elde edilir.

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) = r^2 \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.19)$$

A'nın difüzyonu B katısının reaksiyon hızından çok hızlı olduğu ve R ile r_c arasında difüzyon gerçekleştiği için bu aşamada r_c sabit alınabilir.

$$N_{Ar} = D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.20, Eşitlik 2.19'de yerine yazılırsa, Eşitlik 2.21 kısmi diferansiyel denklemi elde edilir.

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.21 düzenlenirse, Eşitlik 2.22 elde edilir.

$$D_e \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.22)$$

Böyle bir proste difüzyona direnç gösteren kısım kül yada katı üründür. Reaksiyon hızlı olduğundan r_c 'nin yüzeyinde $C_A=0$ alınır. Çünkü akışkan reaktan bu bölgeye gelir gelmez, hemen ürüne dönüşür ve derişim birikimi olmaz. Eşitlik 2.22'nin çözümü için aşağıda belirtilen sınır şartları ve dönüşümler kullanılır.

$r = R'$ 'de $C_A = C_{Ao}$ (Katı parçacığın dış yüzeyinde)

$r = r_c'$ 'de $C_A = 0$ (katı-akışkan reaksiyon bölgesinde)

$t=0$ da $C_A = 0$ (Bütün 'r' ler için)

Eşitlik 2.20'de $\Theta = C_A \cdot r$ dönüşümü uygulanır ve türev alınırsa Eşitlik 2.23 elde edilir.

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \theta \left(-\frac{1}{r^2} \right) \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.23, Eşitlik 2.21’de yerine yazılır ve yeniden düzenlenirse, Eşitlik 2.24 elde edilir.

$$D_e \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (2.24)$$

Eşitlik 2.24’ün çözümü değişkenlerin birleştirilmesi yöntemiyle yapılabilir. Değişkenlerin birleştirilmesi yöntemi için Eşitlik 2.25’deki dönüşüm faktörü tanımlanır.

$$\eta = \frac{r-R}{\sqrt{4D_e t}} \quad (2.25)$$

Eşitlik 2.25, Eşitlik 2.24’de yazılır ve aşağıdaki Eşitlik 2.26 elde edilir.

$$D_e \frac{d^2 \theta}{d\eta^2} = -2\eta \frac{d\theta}{d\eta} \quad (2.26)$$

Eşitlik 2.26 aşağıdaki sınır şartları kullanılarak çözülür ve Eşitlik 2.27 elde edilir.

$$\begin{aligned} \text{Sınır şartları} \quad & \begin{aligned} r = R' \text{ de} \quad & C_A = C_{Ao}, \quad \theta = C_{Ao} R \\ r = r_c' \text{ de} \quad & C_A = 0, \quad \theta = 0 \text{ olur.} \\ t = 0' \text{ da} \quad & C_A = 0 \text{ (Bütün 'r'lerde)} \end{aligned} \\ C_A = \frac{C_{Ao} R}{r} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{r-R}{\sqrt{4D_e t}} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Reaksiyon yüzeyinde molar akı ifadesi Eşitlik 2.28 ile gösterilebilir.

$$J_A = -\frac{D_e C_{Ao} R}{r_c^2} \left[-1 + \operatorname{erf}(\eta) \right]_{r=r_c} - \frac{r_c}{\sqrt{\pi D_e t}} e^{-\frac{(r_c-R)^2}{4D_e t}} \quad (2.28)$$

Eşitlik 2.28 yeniden düzenlenirse Eşitlik 2.29 elde edilir.

$$J_A = C_{Ao} \left(\frac{D_e R}{r_c^2} + \frac{R}{r_c} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} \right) \quad (2.29)$$

Eşitlik 2.29 için iki durum söz konusudur.

1.durum:

$$\frac{D_e R}{r_c^2} \gg \frac{R}{r_c} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}}$$

$$F_o = \frac{D_e t}{r_c^2}$$

$$F_o \gg \sqrt{F_o} \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

$$F_o \gg 0,3$$

$$J_A = \frac{C_{Ao} D_e R}{r_c^2} \quad (2.30)$$

2.durum:

$$\frac{D_e R}{r_c^2} \ll \frac{R}{r_c} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}}$$

$$F_o \ll 0,3$$

$$J_A = \frac{C_{Ao} R}{r_c} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} \quad (2.31)$$

1. durum için, molar transfer hızı:

$$I = S \cdot J_A = 4\pi r_c^2 \frac{C_{Ao} D_e R}{r_c^2} = 4\pi C_{Ao} D_e R \quad (2.32)$$

2. durum için, molar transfer hızı:

$$I = 4\pi r_c^2 \frac{C_{Ao} R}{r_c} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} = 4\pi r_c C_{Ao} R \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} \quad (2.33)$$

1. durumda: Reaksiyon bölgesinde molar transfer hızı reaksiyon hızına eşit olur. Reaksiyon hızı reaksiyon veren katının kütleindeki azalmaya eşit olur.

$$-r_A = -\frac{1}{b} r_B = -J_A|_{r=r_c} = -\frac{I}{S} \quad (2.34)$$

Katı reaktan için mol balansı Eşitlik 2.35 ile gösterilebilir.

$$-r_B 4\pi r_c^2 = \frac{dn_B}{dt}$$

$$n_B = \rho_B V_B$$

$$r_c^3 = R^3 - \frac{3b C_{Ao} R D_e}{\rho_B} t \quad (2.35)$$

Dönüşüm kesrine göre ifade edilirse Eşitlik 2.36 elde edilir.

$$x_B = \frac{3b C_{Ao} D_e}{\rho_B R^2} t \quad (2.36)$$

2. durum:

$$-\frac{dr_c}{dt} \rho_B = b \frac{C_{Ao} R}{r_c} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} \quad (2.37)$$

$$\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - x_B \quad (2.38)$$

$$1 - (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} = \frac{4b C_{Ao}}{R \rho_B} \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} t^{1/2} \quad (2.39)$$

$(1-(1-x_B)^{2/3})$ ile $t^{1/2}$ arasında çizilen grafik eğer bir doğru vermelidir. Doğrunun eğiminden (D_e) difüzyon katsayısı bulunur. Froude sayısı Eşitlik 2.40 ile verilir.

$$F_o = \frac{D_e}{R^2} \frac{1}{(1-x_B)^{2/3}} t \quad (2.40)$$

Herhangi bir zaman için dönüşüm kesri tespit edilir. Başlangıçta parçacık boyutu bellidir. Sıvıların katılar içindeki difüzyon katsayısı yaklaşık hesaplanır ve böylece F_o hesaplanır. Eşitlik 2.39, Eşitlik 2.40 kullanılarak yeniden düzenlenirse Eşitlik 2.41 elde edilir.

$$[1 - (1 - x_B)^{2/3}]^2 = \frac{16b^2 C_{Ao} D_e}{R^2 \rho_B^2 \pi} t \quad (2.41)$$

Katının boyutunun değişip değişmediğine ve direnç gösteren basamağa bağlı olarak, integre hız denklemleri farklılık gösterecektir.

2.1.5. Sulu liç çözeltisinden metalin saflaştırılması ve zenginleştirilme işlemleri

2.1.5.1. Sıvı membran prosesi

Sıvı membranlar, birbiri içinde karışabilen iki faz arasında üçüncü bir ayırıcı yarı geçirgen fazın (membran faz), bir kısım molekül veya iyonların karşı tarafa taşınmasına izin verir. Bu ayırıcı geçirgen faz, genellikle çok spesifik bir film tabakası şeklindedir. Membran prosesinde iyonların taşınımı bu membranlar yardımı ile olmaktadır. Dört çeşit sıvı membran tipi mevcuttur;

- a) Destekli (immobilize) sıvı membran
- b) Emülsiyon tipi sıvı membran
- c) Yığın tipi sıvı membran
- d) Polimer içerikli sıvı membran

Sıvı membranlar son derece seçimli, verimli olmaları ve spesifik moleküllerin ayrılması için taşıyıcıların kullanılması sebebiyle önem kazanmaktadır. Sıvı membran teknolojisi; çevre, kimya, biyoteknoloji, fizyoloji, organik ve analitik kimya, gıda ve kimya mühendisliği gibi birçok alanda kullanılabilmektedir. Sıvı membranlar, atık su arıtımı, biyokimya ve biyotıp uygulamaları, kandan toksinlerin giderilmesi, aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi, kronik üre tedavisinde, metal ekstraksiyonu ve geri kazanımı amacıyla sıvı membran sistemi kullanılmaktadır [54-60].

2.1.5.2. Sementasyon

Sementasyon liç, atık ve endüstriyel çözeltilerden metalik değerlerin etkin bir şekilde ve ekonomik olarak kazanılmasında veya arındırılmasında kullanılan önemli bir elektrokimyasal indirgenme prosesidir. Bir metali metal tuzu içeren çözeltilisine, dışarıdan daha elektropozitif bir metal ilavesi ile çözeltideki metalin çöktürülmesi işlemine sementasyon denir. Genellikle çöktürülen metal eklenen metalin üzerine çöker. Elektrik akım kaynağı olmaksızın yüksek elektrot-potansiyeli olan metal çözeltiliye geçerek daha düşük elektrot-potansiyeli olan metalin yerini alır. Bakır sementasyonunda genellikle Fe, Al, Zn ve Ni gibi indirgen metaller kullanım alanı bulmaktadır. Reaksiyon heterojen bir reaksiyondur. Çözeltideki metal iyonları elektropozitif metal yüzeyinde sıfır değerliğe indirgenir. Sementasyon reaksiyonu genel olarak Eşitlik 2.42 gibi gösterilebilir [61-63].



Sülfatlı çözeltilerden bakırın alüminyumla çöktürülmesi, genellikle pH 2’de yapılır. Sementasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



Metalik bakır çökmeye meylederken, alüminyum çözeltiliye geçme eğilimindedir. Bu reaksiyonun elektrokimyasal potansiyeli yürütücü kuvvettir.

$$E = E_{(Cu^{2+})/Cu} - E_{(Al^{3+})/Al} \quad (2.44)$$

$$E_{(Cu^{2+})/Cu} = E^o_{(Cu^{2+})/Cu} - (RT/2F)\ln(1/a_{(Cu^{2+})}) \quad (2.45)$$

$$E_{(Al^{3+})/Al} = E^o_{(Al^{3+})/Al} - (RT/2F)\ln(1/a_{(Al^{3+})}) \quad (2.46)$$

Burada, T : sıcaklık(K), F : Faraday sabiti (96500 kulomb/ekivalent gram), R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol.K).

$$E = (E^o_{(Cu^{2+})/Cu} - E^o_{(Al^{3+})/Al}) - (RT/2F)\ln(a_{(Al^{3+})}/a_{(Cu^{2+})}) \quad (2.47)$$

Bakır ve alüminyum için standart indirgenme potansiyelleri sırasıyla +0.34 volt ve -1.66 V’tur. Bu değerler Eşitlik 2.47’de yerine yazılırsa;

$$E = 2 - (RT/2F) \ln(a_{(Al^{3+})}/a_{(Cu^{2+})}) \text{ elde edilir.}$$

Eşitlik 2.47 numaralı reaksiyon, E sıfıra yaklaşıncaya kadar devam eder. İyonik denge oranı Eşitlik 2.43’deki reaksiyonun tamamen sağa yöneleceğini göstermektedir.

Daha yüksek pH değerlerinde asit tüketimi artacağından pH değerinin 2'nin altına düşmesi istenmez.



Alüminyumdan başka Fe, Zn gibi diğer metallerde bakırın sementasyonu için kullanılabilir. Bakırla yüklü çözelti hurda alüminyum yığınının üzerinden geçirilerek bakır, alüminyum üzerinde çöktürülür. Çöken bakır levha veya toz halinde olabilmektedir. Çöktürme işlemini kontrol eden bazı parametreler şunlardır:

- 1) Çökelek oluşumu belli bir pH aralığında meydana gelir, bu aralığın dışında çoğu yeniden çözünür.
- 2) Çökeleklerin çoğu sıcak suda daha fazla çözünür veya yüksek sıcaklıkta çökeltme yapıldığında çözünür.
- 3) Ortamda çökelek ile kompleks yapacak bir iyonun varlığında çökeltme durabilir.
- 4) Ortamda yükseltgeyici veya indirgeyici bir etkenin olması gerekir.

Sementasyon reaksiyonlarının çoğunluğunun birinci dereceden reaksiyonlar olduğu literatürde belirtilmiştir [83-89]. Birinci dereceden reaksiyonlar için integre hız denklemi, $\ln(1-x) = -kt$ şeklinde tanımlanır. Ayrıca sementasyon sonrası elde edilen çökelekten yüksek saflıkta bakır metali elde etmek için, çökelek ergitilir ve elektroliz işlemine tabi tutularak saf bakır elde edilebilir.

2.1.5.3. Solvent ekstraksiyon prosesi

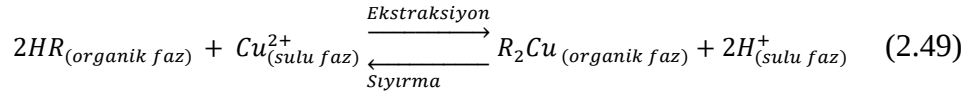
Liç çözeltileri genellikle birden fazla metal iyonu içerir. Solvent ekstraksiyon prosesi liç çözeltilerinden seçimli olarak metal iyonlarının kazanılmasında veya çözeltinin saflaştırılması için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem 1900'lü yılların başlarında uygulanmaya başlamış ve ilk endüstriyel kullanımı Manhattan project ile saf uranyum bileşiklerinin üretilmesiyle başlamıştır [66]. Uranyumu takiben, 1960'lı yıllarda bakır liçi ve yığın liçi ve yerinde liç gibi yöntemlerin düşük tenörlü bakır cevherlerine uygulanmasıyla birlikte solvent ekstraksiyon yöntemi yeniden gündeme gelmiş ve bakır için solvent ekstraksiyon üniteleri kurulmuştur [66-70]. Solvent ekstraksiyonu birden fazla değerli metal iyonu içeren çözeltilerden bu metallerin ayrı ayrı kazanılması için de uygulanmaktadır. Solvent ekstraksiyon prosesi ekstraksiyon ve sıyırma olarak iki prosesten oluşur. İlk proseste metal yüklenmesi,

ikinci proste yüklenen metalin sıyrma işlemlerinden oluşur. Burada gerçekleşen reaksiyon tersinirdir. Ekstraksiyon prosesi birbiriyle karışmayan sulu ve organik fazlardan oluşur. Sulu faz çeşitli metal iyonlarını içerir. Organik faz, liç çözeltisindeki istenen metal iyonu ile seçimli kompleks oluşturabilecek bir organik ekstraktant maddenin, gazyadı (kerosen) gibi suda çözünmeyen ve yoğunluğu sulu çözeltiden farklı olan inert bir taşıyıcı faz içerisinde çözündürülmesi ile oluşturulur. Organik ve sulu fazlar birbirleriyle temas ettirilerek sulu faz içerisindeki metal iyonları organik faza çekilir ve organik faz metal ile yüklenmiş olur. Fazların ayrılması için dinlendirmeye bırakılır ve böylece fazlar yoğunluk farkından dolayı birbirinden ayrılır. Sıyrma prosesinde metal ile yüklenmiş organik faz kuvvetli bir inorganik asit ile temas ettirilerek organik fazdaki metal iyonları sulu faza alınır. Sıyrılan organik faz geri beslemeye verilerek defalarca sulu çözeltideki metal iyonlarının kazanılması için kullanılabilir [67-70]. Bu şekilde rejenere edilebilmesi, düşük tenörlü bakır cevherlerinin değerlendirilmesinde hidrometalurjik proseslerin ekonomik olmasına katkı sağlamaktadır.

İkinci basamak olan filtre edilmiş liç çözeltisinden bakır kazanılması aşamasında ise uygun bir metodun kullanılması gerekir. Solvent ekstraksiyon metodu özellikle düşük tenörlü cevherlerin işlenmesinden ele geçen çözeltiden metal kazanılmasında istenen metalin yüksek seçicilik ve verimle elde edilmesi, kısa zamanda uygulanabilmesi, çevresel etkisinin neredeyse hiç olmaması, tesisin cevherin çıkarıldığı yerde kısa sürede kolay kurulabilir ve rezervin sona ermesi halinde başka bir yere nakledilebilmesi ve işletilmesi gibi avantajlarıyla ön plana çıkmaktadır. Solvent ekstraksiyonu her hidrometalurjik problem için çözüm olarak düşünülmemeli, ancak bazı proseslerde verimli bir şekilde kullanıldığından dünyada yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır. Diğer kazanma metotlarına göre nispeten pahalı bir işlem olmasına karşın kimyasalların defalarca rejenere edilerek kullanılabilmesi sebebiyle uzun vadede öteki metotlara göre daha ekonomik bir işlem olarak görülebilir.

Solvent ekstraksiyonu ile bakırın seçimli olarak kazanılabileceği, bakır metalinin elektrolizi esnasında metalin sağlığını bozabilecek ve elektroliz işlemi sırasında büyük miktarda elektrik sarfiyatına neden olan iyonların, sıyrma çözeltisine daha az veya hiç geçmemesi istenir. Böylece sıyrma işlemi sonrası çözeltiden bakırın elektroliz yoluyla kazanılması sonucunda iyi kalitede bakır metalinin elde

edilebileceği düşünülmektedir. Yöntemin esas Eşitlik 2.49'daki reaksiyona dayanmaktadır.



Sıyırma prosesiyle yüksek oranda metal ihtiva eden sulu faz kolaylıkla elektroliz edilerek metal üretilebilmektedir [69].

Organik fazdaki metal iyonlarının derişimi sıvı fazdaki metal iyonlarının derişimleri oranına dağılım katsayısı denir. Dağılma katsayısı Eşitlik 2.50 ile verilebilir.

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki metal iyonu derişimi}}{\text{Sulu fazdaki metal iyonu derişimi}} \quad (2.50)$$

"D" değeri ne kadar yüksekse sıvı fazdan organik faza metal iyonlarının yüklenmesi o kadar yüksek ve kolaydır.

Dağılım katsayısı, sıcaklığın, çözücünün yapısının, sulu ve organik fazların bileşenlerinin bir fonksiyonudur ancak sulu ve organik fazların miktarlarından bağımsızdır.

Sıvı fazdaki metal iyonları derişiminin organik fazdaki metal iyonları derişimi oranına ise sıyırma oranı denir. D^l ile gösterilir. Sıyırma oranı Eşitlik 2.51 ile verilebilir.

$$D^l = \frac{\text{Sulu fazdaki metal iyonu konsantrasyonu}}{\text{Organik fazdaki metal iyonu konsantrasyonu}} \quad (2.51)$$

D^l değeri ne kadar yüksekse organik fazdan sıvı faza metal iyonlarının sıyırılması da o kadar yüksek ve kolaydır. Sıyırma işlemi iki amaçla yapılmaktadır. Birincisi organik fazdaki metalleri sıvı faza, seçimli olarak almak, ikincisi ise metalden sıyırılmış organiği yeniden yükleme devresinde kullanılabilir hale getirilebilmesidir.

Solvent ekstraksiyonu basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş bir uygulama alanına sahip olmasından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile metal katyonlarının ayrılması tekniği, kimyasal analiz amacı ile kullanılabileceği gibi, endüstride Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} gibi katyonların hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde de kullanılabilmektedir.

Hidrometalurjik proseslerde kullanılan ekstraktantlar ketoksime ve salisil aldoksim ve bunları düzenleyici maddelerin karışımından oluşur. Ketoksimler;

kerosen ile kolaylıkla karışabilmeleri, ısıtmaya karşı dirençleri ve düzenleyicilere gerek duymadan kullanılabilimleri, daha düşük bir asit kuvveti ile sıyrılabilimleri gibi avantajlara sahiptir. Ancak, ketoksimler aldoksimler ile karşılaştırıldıklarında ekstrakte edebilme gücü, ekstraksiyon kinetiği ve sıyırma güçlüğü ve demire karşı seçimliliği gibi dezavantajlara sahiptir. Salisil aldoksimler iyi ekstraksiyon kinetikleri ve demire karşı seçimlilikleri güçlü olan ekstraksiyon kimyasallarıdır. Aldoksimler kerosen de az çözünürler ve büyük asidik değerlerde sıyırma için tridekanol ve nonilfenol gibi düzenleyicilere ihtiyaç duyarlar. Aldoksimler'in liç çözeltisi içerisinde muhtemelen bulunan kolloid silikatlar, flokülantlar'dan dolayı yapısının bozunmaması ve kararlı kalması için bu düzenleyicilerle karıştırılması gerekmektedir. Ketoksim ve aldoksime ile oluşturulan karışımlar, iyi ekstraksiyon kapasitesi, hızlı reaksiyon kinetiği, seçimliliği, kararlılığı ve daha iyi sıyrılabilme yeteneklerinden dolayı güçlü hidroksoksim kuvveti oluştururlar. Ticari ketoksimler LIX64N, LIX65N, LIX84 ve aldoksimler LIX860, LIX612N-LV, ACORGA P5100, ACORGA PT5050 ve LIX 984, Acorga M5640 içeren karışımlar bunlara örnek olarak verilebilir. Seçimi yapılacak ekstraktant, liç çözeltisi içerisindeki metal iyonları, proses şartları ve proses tasarımına göre seçilmelidir [71].

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzları seyreltik sülfürik asit çözeltisinde çözülerek elde edilen sulu faz, Acorga M5640/Escaid 110 organik faz karışımı ile karıştırılarak Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonu incelenmiştir. Liç çözeltisi 1.35 g/L Cu(II), 5 mg/L In(III), 41 g/L Fe(III) ve 34 g/L Zn(II) iyonlarını, organik faz hacimce % 25 oranında Acorga M5640 + % 12.5 izo-dekanol içermektedir. Sulu faz/organik faz oranı 5, karıştırma süresi 10 dk, ve liç çözeltisi başlangıç pH değeri 1.4 ve çalkalama hızı 150 rpm'de sabit tutulmuştur. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda 20 mg/L Cu(II), 5mg/L In(III), 41 g/L Fe(III) ve 34 g/L Zn(II) iyonlarını içerdiği tespit edilmiştir. Farklı iyonları içeren liç çözeltisinden Cu(II) iyonları seçimli olarak % 98.5 verimle sulu fazdan kazanıldığı belirlenmiştir [72].

Elektrolitik bakır metalinin nitrik asit çözeltisinde çözündürülmesiyle elde edilen nitrat/nitrik asit çözeltisinden Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etki edebilecek başlangıç nitrik asit derişimi, sıcaklık, pH, bakır derişimi ve iyonik şiddet gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sulu ve organik fazların karıştırılmasıyla 10 dakikada dengeye geldiğini ve temas süresinin 10 dakikanın ötesinde ekstraksiyonu hızını değiştirmedeği görülmüştür. Başlangıç nitrik asit derişimi 0.1, 0.5, 1 mol/L

değerlerinde alınmasıyla organik faza alınan bakır miktarı sırasıyla 0.99, 0.57 ve 0.24 g/L olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın, ekstraktant derişimi ve başlangıç pH değerinin artmasıyla ekstrakte edilen bakır miktarını arttırdığı, iyonik şiddeti arttırmak için kullanılan LiNO_3 tuzunun ise etkilemediği belirlenmiştir [73].

Cu(II) , Na(I) , Fe(II) ve Zn(II) iyonlarından oluşan seyreltik sülfürik asit içeren sentetik çözelti, organik fazı Acorga M5640 ve ShellSol D70 karışımından oluşan çözelti ile karıştırılarak Cu(II) iyonları sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu incelenmiştir. Bir bakır iyonun iki molekül monomerik ekstraktant ile ekstraksiyon reaksiyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir [74].

Cu(II) iyonlarının seçimli olarak kazanımına yardımcı olmak için izo-tri-dekanol Acorga M5640 ekstraktant ile Shell Sol D70 karışımına ilave edilerek ekstraksiyona katkısı incelenmiştir. Düzenleyici olarak kullanılan izo-tri-dekanol'ün Fe(III) iyonlarının ekstraktant tarafından organik faza alınmasına engel olduğu, Cu(II) iyonlarının organik faza transfer olmasına yardımcı olduğu, Zn(II) , In(III) ve diğer minör elementlerin ekstrakte edilmediği, 60 saniye gibi kısa bir zamanda Acorga M5640 ekstraktantının Cu(II) iyonlarının % 99'unu ekstrakte ettiği belirlenmiştir [75].

Bakır yüklenmiş organik faz farklı derişimler de sülfürik asit çözeltileri (% 5-25) ile sıyırma işlemi incelenmiştir. % 5'lik sıyrılan bakır kesri % 67.4 iken % 25'lik sülfürik asit kullanıldığında % 100'lük bakır sıyırma kesrine ulaştığı tespit edilmiştir. % 20'lik yüklenmiş bakır içeren organik faz % 15'lik sülfürik asit çözeltisiyle sıyırma işlemi için O/A oranı 1:5'den 5:1'e değiştirilerek McCabe-Thiele grafiği oluşturulmuş ve O/A oranın 3:1 iken 3 kademede bakırın organik fazdan sıyırılacağı tespit edilmiştir [76].

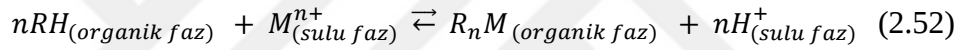
Yaklaşık 0.17 mol/L bakır iyonları içeren çözelti sulu/organik faz oranı 1:1 iken sırasıyla hacimce % 30, 40 ve 50 LIX 84 I (kerosen de çözülmüş) ekstraktantı kullanılarak bakır iyonları % 74.26, 80.45 ve 84.27 verimle sulu fazdan ekstrakte edilmiştir. 10.1 kg/m^3 bakır yüklenmiş organik fazdan bakır sülfürik asit kullanılarak sıyırılması incelenmiştir. 100, 150, 200 ve 250 kg/m^3 sülfürik asit derişimleri kullanıldığında bakır için sıyırma verimleri sırasıyla % 83.3, 89.6, 95.27 ve 99.5 olarak belirlenmiştir [77].

Bakır-Nikel-Demir konsantresi amonyum sülfat reaktifiyle liç edilerek stok liç çözeltisi elde edilmiştir. $13.8 \text{ kg.m}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$, $10.7 \text{ kg.m}^{-3} \text{ Ni}^{2+}$ iyonlarını içeren liç

çözültisi iki kademede zıt akımlı LIX 84 (hacimce % 40 kerosen de seyreltilmiş) ile iki iyon birlikte ekstrakte edilmiştir. Yüklenmiş organik fazdan bakır 180 kg.m⁻³ sülfürik asit ile sıyrılarak bakırın %98'i sıyrılarak kazanılmıştır [78].

LIX 860N-I, LIX 984, Acorga M5640, LIX 984N, LIX 84-I, LIX 54-100 gibi ekstraktantlar ile Cu(II) iyonlarının kazanımına Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) ve Mg(II) gibi diğer iyonların davranışı incelenmiştir. Acorga M5640 ekstraktantının pH>1-1.5 değerinde bakır kazanımının Fe(III) ve Fe(II) iyonlarına karşı oldukça seçimli olduğu, pH>1.3 değerinden sonra Zn(II) iyonunun da Cu(II) iyonları ile birlikte ekstrakte edildiği belirlenmiştir [79].

Bir metalin ekstraksiyon davranışı kullanılan özel şartlar altında dağılma oranı ile ifade edilebilir. Dağılım sabiti (*D*) veya katsayısı özel bir reaktif için belirli bir sıcaklıkta tek bir tür için sabittir. *RH* ile temsil edilen bir reaktif, bir metal iyonu M^{n+} ile R_nM şelatı oluşturur. R_nM ve *RH* sadece organik faz içerisinde çözünürler. Denge reaksiyonu Eşitlik 2.52'de gösterildiği gibi özetlenebilir.



Yukarıdaki denge reaksiyonu için ekstraksiyon denge sabiti aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$K = \frac{[R_nM].[H^+]^n}{[M^{n+}].[RH]^n} \quad (2.53)$$

$$D = \frac{[R_nM]}{[M^{n+}]} \quad (2.54)$$

Eşitlik 2.54, Eşitlik 2.53'de yerine yazılır ve düzenlenirse aşağıdaki Eşitlik 2.55 gibi yazılabilir.

$$K = D \cdot \frac{[H^+]^n}{[RH]^n} \quad (2.55)$$

Eşitlik 2.55'in logaritması alınır ve yeniden düzenlenirse, Eşitlik 2.56 elde edilir.

$$\log D = \log K + n \cdot \log(RH) + n \cdot pH \quad (2.56)$$

Bu denklemden görüldüğü gibi; dağılma oranı, yalnızca şelatın dağılım katsayısına değil, bunun yanı sıra, reaktifin ayrılma, dağılım sabiti ve şelatın kararlılık sabitine de bağlıdır. Eşitlik 2.56 kullanılarak $\log D$ 'ye karşı $\log K$, $\log(RH)$ ve pH grafikleri oluşturularak eğimleri bulunur, bu eğimlerden *n* değeri belirlenir.

Böylece belirli bir sistem için, D değerini etkileyen diğer faktörler, organik faz içindeki ekstraktantın derişimi ile önemli ölçüde ortamın pH değeridir.

2.1.5.4. Solvent ekstraksiyon reaktiflerinin türleri

Solvent ekstraksiyon işlemi istenen metale düşük içerikli bir çözeltiyi daha zengin ve saf bir çözelti haline getirmek amacıyla kullanılan ayırma proseslerinden biridir. Solvent ekstraksiyonu, sulu faz içerisinde bulunan metal iyonunun organik faz içerisine ekstrakte edilme işlemidir. Bu proseste organik fazda çözünen bir ekstraktant sulu faz içerisinde hidrate olmuş metal iyonu çevresindeki su molekülleri ile yer değiştirerek sulu fazdaki metal iyonu ile şelat oluşturur. Elde edilen şelatlanmış metal kompleksi daha sonra organik faza ekstrakte olur. Metal iyonları sulu fazın doğasına ve bileşenlerine bağlı olarak, serbest iyonlar, nötr, pozitif veya negatif yüklü hidrate olmuş kompleks türler olarak sulu fazda mevcut olabilir. Ekstraktantların tasarımında hem metal iyonuna bağlanmayı kolaylaştırıcı şelat yapıcı fonksiyonel grubun hem de organik fazdaki çözünürlüğünü artıran hidrofobik karakter dikkate alınmalıdır [80-87]. Şelatlayıcı ajanlar proton salma ve kabul etme yeteneklerine göre üç ana sınıfta toplanabilirler. Solvent ekstraksiyonunda kullanılan bazı reaktifler Çizelge 2.8’de gösterilmiştir [67, 85].

- a) Asidik ekstraktantlar
- b) Bazik ekstraktantlar
- c) Nötr ekstraktantlar

a) Asidik ekstraktantlar, -OH ve -SH gibi ayrışabilen türleri içerir. Dolayısıyla metal iyonunu fonksiyonel gruba çekerek bağ oluşturur. Hidroksil grubu bozunarak bir H^+ iyonu verir ve pozitif yüklü metal katyonu $-O^-$ yüklü gruba bağlanır. Buna ek olarak, ayrışan protonları içermeyen fakat şelat oluşturmaya katılan -CN, -P=O ve -C=O gibi başka donör gruplarına da sahiptirler. Eşleşmemiş elektronları bulunan fonksiyonel gruplar metal iyonu ile kompleks oluşturarak metalin sulu fazdan organik faza taşınmasına yardımcı olurlar.

Çizelge 2.8. Solvent ekstraksiyon reaktifleri

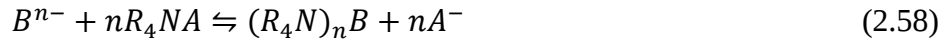
Ekstraktant sınıfı	Ekstraktant tipi	Ekstraktant adı	Üretici Firma	Ticari kullanımı
Asidik ekstraktantlar	Karboksilik asitler	Nafthenik asitler, Versatik asitler	Shell Chemical Co.	Cu/Ni ayırmasında, Co/Ni ayırmasında, Ni, U ve Zn ekstraksiyonunda kullanılabilir.
	Alkil fosforik asitler	Dialkil fosforik asitler	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (DP-8R, DP-10R, TR-83, MSP-8); Bayer AG (Baysolvex D2EHPA pure); Albright&Wilson Americas (DEHPA)	
	Alkil fosfonik asitler	2-etilheksil fosfonik asit, 2-etilheksil ester	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PC-88A); Albright&Wilson Americas (Ionquest 801) Tianjin Beichen, China (P507)	Co/Ni ayırmasında, nadir toprak elementlerinin ayırmasında kullanılabilir.
	Alkil fosfinik asitler	Dialkil fosfinik asitler	Cytec Inc. (CYANEX 272, 302 ve 301); Daichachi Chemical Industry Co, Ltd (PIA-8)	Co/Ni ayırmasında, Zn ve Fe ekstraksiyonunda, nadir toprak elementlerinin ayırmasında kullanılabilir.
	Aril sülfonik asitler	Dinonilnaftalen sülfonik asit	King Industries Inc. (Synex 1051)	Mg ayırmasında kullanılabilir.
Asidik şelatlayıcı ekstraktantlar	Hidroksioksimler	Alfa alkaril hidroksioksimler, beta alkaril hidroksioksimler	Cognis Inc. (LIX reaktifleri); Cytec Inc. (Acorga reaktifleri)	Cu ekstraksiyonu, Ni ekstraksiyonu yapılabilir.
	Beta diketonlar	LIX54	Cognis Inc.	Amonyaklı ortamda Cu ekstraksiyonu yapılabilir.
	Hidroksiamik asit	LIX 104	Cognis Inc.	Bakır içeren çözeltilerden Fe ekstraksiyonu; As, Sb ve Bi ekstraksiyonu
Bazik ekstraktantlar	Birincil Aminler	Primene JMT, Primene 81R	Rohm&Haas.	Ticari kullanımı bilinmiyor.
	İkincil Aminler	LA-1, LA-2	Rohm&Haas.	U ekstraksiyonu, Vanadyum ve tungsten ekstraksiyonu yapılabilir.
	Tersiyer aminler	Çeşitli alaminler, Alamine 336	Cognis Inc.	U ekstraksiyonu, kloritli ortamda Co ekstraksiyonu, Vanadyum ekstraksiyonu yapılabilir.
	Quaterner aminler	Aliquat 336	Cognis Inc.	Vanadyum, Cr, U, tungsten ekstraksiyonu vs. kullanılabilir.
	Trialkil guanidin	LIX 79	Cognis Inc.	Siyanürlü ortamda Au ekstraksiyonunda kullanılabilir.
Nötr ekstraktantlar	Fosforik, fosfonik ve fosfinik asit esterleri	TBP, DBBP, TOPO, Cyanex 921, Cyanex 923, Cyanex 471X	Union Carbide, Albright&Wilson, Daichachi Chemical Industry Co, Ltd	U ₃ O ₈ arıtılmasında, Zr/Hf ayırmasında, Nb/Ta ayırmasında, Au ekstraksiyonunda, Zr/Hf ayırmasında kullanılabilir.

1) Asidik ekstraktantlar: Organik molekülündeki asidik hidrojenin metal iyonu ile değiş-tokuşu ve sonuçta organik metal tuzunun organik fazda çözünmesi Eşitlik 2.57 ile verilebilir.

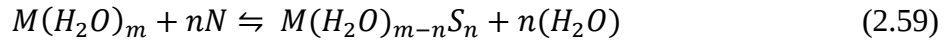


2) Şelatlayıcı ekstraktantlar: Bu tür ekstraktantlar yapılarında şelat yapıcı bir organik grup içerirler. Bu şelatlayıcı grup seçimli olarak bazı metallerle etkileşime girerek kararlı bileşikler oluştururlar.

b) Bazik ekstraktantlar genellikle uzun zincirli aminler içerirler. Ekstraksiyon işlemi sırasında iyon eşleştirmesine neden olur. Metaller nötr veya negatif yüklü iyonlar olarak ekstrakte edilebilirler. Anyon değiş-tokuşu yaparlar, Eşitlik 2.58 ile verilebilir. Tri-lauril amonyum klorit ((lauril)₃NHCl) ve di-tri-metilhekzil amonyum klorit bu ekstraktantlara örnek olarak verilebilir.



c) Nötr ekstraktantlar, çözünebilen hiçbir proton içermezler, bu tür organikler metali iyon çiftinin hidroliz tabakasıyla ekstraktant moleküllerinin değiş tokuşu yöntemiyle kazanırlar. Eşitlik 2.60 değiş tokuş yöntemine örnek olarak yazılabilir. -O-, -P=O gibi donör grupları metal iyonu ile etkileşime girebilir. Metal ile etkileşime girecek fonksiyonel grupta herhangi bir proton bozunması bu tip bir reaktifte olmaz. Reaktif molekülünde anyonik yada katyonik bir fonksiyonel grup bulunmaz. Sulu faz içerisindeki metal değer su molekülleri ile nötr kompleksler oluşturur. Metal değere bağlanmış su molekülleri ekstraktant reaktifin donör grubuyla yer değiştirerek metal değer ekstrakte edilir.



Eşitlik 2.59'da, *M* metali, *S* nötr türü organik reaktifi temsil etmektedir.

2.1.5.5. Solvent ekstraksiyon kinetiği

Bir metalin ekstraksiyon kinetiği genellikle iki faz arasındaki bir seri kimyasal ve/veya fiziksel prosesler basamağı üzerinden yürür. Bu basamaklardan en önemli etkiye sahip olanlar dış difüzyon, iç difüzyon ve reaksiyon adımlarıdır. Ekstraksiyon hızını hangi basamağın bireysel hızı yavaş ise, sistem kararlı hale ulaştığında genel hız bu basamağın hızına eşit olmalıdır. Kimyasal reaksiyon hızı belirliyorsa kinetik, difüzyon hızı belirliyorsa difüzyon, kinetik ve difüzyonal rejimin ikisi birlikte belirliyorsa karışık kontrol ekstraksiyon hızını belirler. Organik ve sulu fazlar arasındaki ara yüzeyde meydana gelen kütle transferinin gerçek mekanizması, muhtemelen solvent ekstraksiyon sisteminin her bir tipi için farklılık gösterir. Şelat yapan reaktiflerin varlığında, bazı görüşler reaksiyonun ara yüzeye komşu sulu faz

içerisinde meydana geldiğini ileri sürerken, bir grup ise reaksiyonun tamamen ara yüzeyde meydana geldiğini savunmaktadır. Tek bir teori ile ekstraksiyonun tüm transfer mekanizmaları yeterli ölçüde açıklanamayabilir. Sınırlamalarına rağmen iki-film teorisi, ekstraksiyon hızlarını yöneten faktörleri göstermekte faydalı olmuştur [88, 89].

İki-film teorisi; dengede olmayan ve birbiriyle karışmayan iki faz temas haline getirildiği zaman, bir metalin fazlardan birinden diğerine transfer hızı, iki fazdaki metal derişimlerinin denge değerlerinden olan farkının büyüklüğüne bağlıdır. Eğer bir çözünen B fazından S fazına transfer oluyorsa, B fazındaki kütle transfer hızı aşağıdaki Eşitlik 2.60 ile gösterilebilir.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_B = k_B A (C_B - C_{Bo}) \quad (2.60)$$

A ara yüzey alanını, k_B ise film kütle transfer katsayısı olarak tanımlanan orantı sabitini (B fazı için) göstermektedir.

Ara yüzeylerden geçen veya S fazında yeni bir tür oluşturmak için ara yüzeyde reaksiyona giren çözünenin S fazındaki hızı aşağıdaki Eşitlik 2.61 ile verilebilir.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_S = k_S A (C_{So} - C_S) \quad (2.61)$$

k_S , S fazının film kütle transfer katsayısıdır. Eğer bir kararlı hal durumu mevcut olduğunda Eşitlik 2.60 ve 2.61 birbirine eşitlenebilir ve ekstraksiyon hızı Eşitlik 2.62'deki gibi yazılabilir.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_B = \left(\frac{dn}{dt}\right)_S = k_S A (C_{So} - C_S) = k_B A (C_B - C_{Bo}) \quad (2.62)$$

Kütle transfer proses ekipmanlarının tasarımlarını geliştirmek için kütle transfer olayının ortaya konması gerekir. Kütle transfer olayının açıklanabilmesi için kütle transfer katsayıları belirlenmelidir. Her bir faz için film kütle transfer katsayısı hem çözünenin difüzivitesini hem de film kalınlığını içeren bir terimdir. Ekstraksiyon hızını etkileyen en önemli faktör karıştırma. Karıştırma, ara yüzeyin her iki tarafında ki film kalınlığını düşürecektir. Ayrıca, iki fazın birbirleri içerisinde daha iyi dağılmaları sağlanarak ara yüzey alanı artacaktır.

İki-film teorisinde moleküler difüzyon karıştırmadan dolayı ihmal edilir. Bu şartlar altında en önemli faktör Eddy difüzyonudur. Eddy yada akışkan elemanları bir pozisyondan diğerine hızlı bir şekilde hareket eder. Karıştırma ile oluşan taneciklerin boyutu, yoğunluk, faz oranları, ara yüzey enerjisi, karıştırma şekli ve derecesine

bağlıdır. Yüksek ekstraksiyon hızları büyük ara yüzey alanları için küçük tanecik boyutları gerektirir. Ancak, işlem sonrası iki fazın ayrılması yani küçük taneciklerin bir araya gelme hızı o kadar yavaşlar, aşırısında ise kararlı emülsiyonlar oluşabilir. Bu durumda tanecikler rijit küreler olarak hareket eder ve ekstraktant madde ile metal iyonu kazanım miktarı düşer. Bu bilgilerin ışığı altında, çok kademeli sürekli temaslarda, seçilen karıştırma hızı, etkili bir ekstraksiyon ve faz ayrımı arasında bir denge sağlamalıdır.

Birbiriyle karışmayan organik ve sulu fazlar arasındaki derişim yada kimyasal potansiyel gradyeni yürütücü kuvvettir. İyonlar organik ve sulu fazlar arasında oluşan ara yüzeyde bir fazdan diğer faza difüzyon ve/veya konveksiyonla transfer olur ve kütle transfer olayı fiziksel veya kimyasal olabilir. Heterojen proseslerde kütle taşınım olayları iki fazın oluşturduğu yüzey alanında olur. Metal ve ekstraktant reaktif fazlar arası ara yüzeye taşınır. Ara yüzey de fiziksel ve kimyasal olaylar gelişir. Ara yüzeyde metal ile ekstraktant reaktif arasında oluşan kompleks diğer faza taşınarak kütle transferi meydana gelir. Ara yüzeyde bakır iyonları ile ekstraktant arasında kompleks oluşumu Şekil 2.4’de gösterilmiştir.

Durgun organik ve sulu fazlar arasındaki kütle transfer olayı için sıvı-sıvı ara yüzeyinde homojen reaksiyonlu kararsız-hal kütle transferi proses sistemi Eşitlik 2.63 eşitliğindeki diferansiyel denklem ile verilebilir.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - k C_A \quad (2.63)$$

Eşitlik 2.64’ün çözümü için aşağıdaki sınır şartları yazılabilir.

$$y = 0 \text{ da} \quad C_A = C_{Ai} \text{ (arayüzey konsantrasyonu)}$$

$$y = \infty \text{ da} \quad C_A = 0 \text{ (sıvının derinliklerinde)}$$

$$t = 0 \text{ da} \quad C_A = 0 \text{ (} y > 0 \text{)}$$

Eşitlik 2.63 laplas ile çözülür ve yukarıdaki sınır şartları uygulandığı zaman denklemin çözümü Eşitlik 2.64 ile verilebilir.

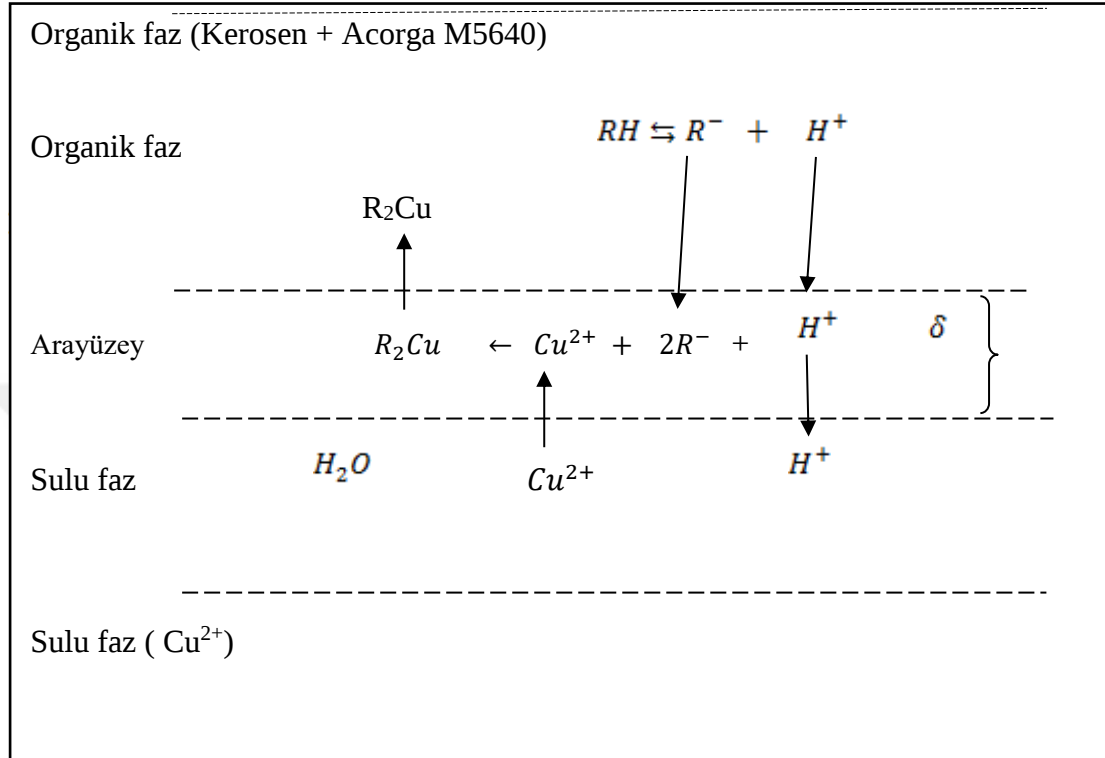
$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \frac{1}{2} e^{-\sqrt{\frac{k+s}{D_A}} y} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{\sqrt{4D_A t}} - \sqrt{kt} \right) \right) + \frac{1}{2} e^{\sqrt{\frac{k+s}{D_A}} y} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{\sqrt{4D_A t}} + \sqrt{kt} \right) \right) \quad (2.64)$$

Eşitlik 2.64’den, molar akı Eşitlik 2.65 elde edilir.

$$J_A|_{y=0} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} \Big|_{y=0} = D_A C_{Ai} \sqrt{\frac{k}{D_A}} \left[\operatorname{erf}(\sqrt{kt}) + \frac{e^{-kt}}{\sqrt{\pi kt}} \right] \quad (2.65)$$

Zamandan ve alandan bağımsız molar akı hesabı Eşitlik 2.66 elde edilir.

$$M = \pi r^2 \int_0^t J_A|_{y=0} dt \quad (2.66)$$



Şekil 2.4. Birbiriyle karışmayan sıvı-sıvı ekstraksiyonun da kütle transferi

zamandan bağımsız molar akı Eşitlik 2.67 verilebilir.

$$M = \pi r^2 C_{Ai} \sqrt{D_A k} \left[\underbrace{\int_0^t \text{erf}(\sqrt{kt})}_{I_1} + \underbrace{\int_0^t \frac{e^{-kt}}{\sqrt{\pi kt}}}_{I_2} \right] \quad (2.67)$$

Eşitlik 2.67 yeniden düzenlenmesiyle Eşitlik 2.68 elde edilir.

$$\frac{M}{S.C_{Ai}} = \left[\left(\sqrt{\frac{D_A}{k}} - \sqrt{\frac{k D_A}{\pi}} \right) + k \sqrt{D_A} \cdot t^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.68)$$

$$C_{Ai} = M_{Ai}/V \quad (2.69)$$

Eşitlik 2.68 ve 2.69 yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki Eşitlik 2.70 elde edilir.

$$\frac{M_A \cdot V}{S \cdot M_{Ai}} = \left[\left(\sqrt{\frac{D_A}{k}} - \sqrt{\frac{k D_A}{\pi}} \right) + k \sqrt{D_A} \cdot t^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.70)$$

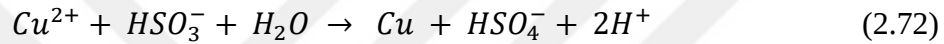
Eşitlik 2.70’de, M_A maddenin herhangi bir andaki mol miktarını, M_{Ai} başlangıçtaki mol miktarını, V hacmi, S kesit alanını temsil etmektedir.

2.1.6. Metal kazanma prosesleri

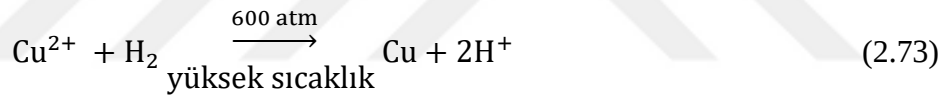
Metallerin kazanılması genellikle gazlarla çöktürme, iyonik çöktürme ve elektrolitik yöntemlerle yapılabilmektedir [3, 7, 46].

a) Gazlarla çöktürme

Bakır iyonları içeren çözeltiden 100°C de ve 50 psi basınç altında SO_2 gazı geçirilirse; bakır metalik halde elde edilir.



Ayrıca gazlarla çöktürmeye başka bir örnek, yüksek derişime sahip Cu^{2+} iyonları içeren çözeltiye basınç altında hidrojen gazı gönderildiğinde toz halde bakır üretilebilen ve ticari uygulaması olan proseslerden biridir.

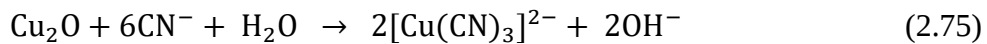


b) İyonik çöktürme

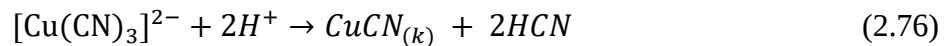
Asitli bir ortamda bakır(I) siyanür pratik olarak suda çözünmeyen tek siyanür bileşigidir. Düşük tenörlü cevher sülfürik asit ile liç edilir ve çözeltiden SO_2 geçirilerek Cu^{+2} , bakır(I) sülfat’a dönüştürölür, daha sonra ortamdan HCN geçirilerek bakır(I) siyanür şeklinde çöktürölür.



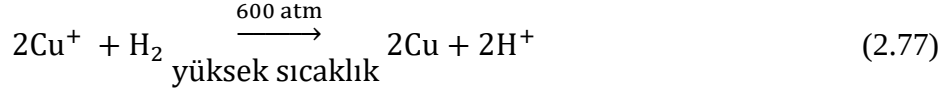
Ayrıca düşük tenörlü cevher sodyum siyanür ile liç edilir,



elde edilen bu liç çözeltisine sülfürik asit ilave edilerek $[Cu(CN)_3]^{2-}$ kompleksi CuCN katısı olarak çöktürölür ve açığa çıkan HCN tekrar sirküle edilir.



Bu basamaktan sonra CuCN, hidrojenle indirgenerek metalik bakır üretilir.



Ayrıca liç çözeltisindeki Cu^{2+} iyonları ditiyonit ile,



reaksiyonuna göre de çöktürülebilir. Çöktürme işlemlerinde kullanılacak çöktürücünün seçiminde çöktürücünün temiz olmasına, çöktürme iri taneli olmasına ve çöktürücünün çözünmez formda olmasına dikkat edilmelidir.

c) Elektroliz prosesi

Metal kazanımında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri elektroliz işlemidir. Elektroliz, elektrik akımının sulu veya eriyik elektrolitlerden geçmesiyle meydana gelen kimyasal ayrışma neticesi katot da metal iyonlarının ve anot da metalik olmayan iyonların serbest hale gelmesi olayıdır. Elektroliz hücresinde negatif ve pozitif kutupların her ikisine birden “elektrot” denir. Elektrik kaynağının pozitif kutbuna bağlanan ve elektrot yüzeyinde oksidasyonun olduğu “anot”, negatif kutbuna bağlanan ve yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının meydana geldiği elektrot ise” “katot” olarak adlandırılır. İki kutup arasında elektrik taşınmasını sağlayan iletken çözeltiye “elektrolit” denir. Elektroliz kabında birden fazla tür katyon varsa, ilk önce indirgenme potansiyeli en büyük olan indirgenir. Daha sonra sırası ile indirgenme devam eder. Elektroliz kabında birden fazla anyon varsa, anotta ilk önce yükseltgenme eğilimi en büyük olan anyon toplanır. Kullanılacak anotların, elektrolit ve meydana gelecek iyonların etkisi altında kalmayacak materyallerden ibaret olması gerekmektedir. Genel olarak çözünmeyen anot vazifesini, karbon, platin, kurşun, paslanmaz çelik gibi levhalar yerine getirir. Bu tip yöntemle daha çok bakır, çinko, altın ve gümüş elde edilir. Metal kazanımı için elektrolit çözeltisi içinde metalin çözülmüş tuzu bulunmalıdır. Reaksiyonun oluşması için bir elektrik kaynağına ihtiyaç vardır. 1800’lü yılların ortalarında Faraday tarafından öne sürülen teoriye göre elektroliz ürünlerinin miktarı, ürünlerin meydana gelme hızı ve elektroliz şartlarına bağlıdır. Elektroliz ile uygulanan akımla birlikte oluşan madde miktarı arasındaki ilişki Faraday yasasıyla açıklanır:

1) Elektrolitten elektrik akımı geçirildiği zaman serbest hale geçen veya çözünen madde miktarı elektrolitten geçen elektrik miktarı ile orantılıdır.

2) Çeşitli elektrolitlerden aynı miktar elektrik akımının geçirilmesiyle ayrılan veya çözünen madde miktarı bu cismin kimyasal eşdeğeri ile orantılıdır.

Bir kulomb'luk elektrik miktarının serbest hale geçirdiği veya çözdüğü maddenin gram miktarı, bu maddenin elektrokimyasal eşdeğeridir. Faraday'ın elektroliz kanunlarına göre verilen Eşitlik 2.79'da gösterilmiştir.

$$m = \frac{A * I * t}{z * F} \quad (2.79)$$

Eşitlik 2.79'da, m biriken veya çözünen madde miktarı (gram), A katotta toplanan metalin atom ağırlığı (g/mol), t zaman (saniye), I elektroliz sırasında devreden geçen akım miktarı (amper), F faraday sabiti (96500 kulomb), z üretilecek metalin (yük) elektron sayısını temsil etmektedir. Devreden geçen akım miktarını hassas olarak ölçmek için kulomb metrelerden yararlanılır. Ayrıca elektronik cihazlar yardımı ile akım miktarı tayin edilmektedir.

Elektrolizin başlayabilmesi, yani elektrotlarda yükseltgenme ve indirgenme olaylarının başlayabilmesi elektrot potansiyeline bağlıdır. Bazen madde toplanmasının başlayabilmesi için teorik olarak hesaplanan potansiyel değerinden daha büyük potansiyel değerine ihtiyaç duyulabilir. Bu durumda aşırı potansiyel söz konusudur. Uygulama potansiyeli, hücre akımı üretmek için elektrolitik hücreye uygulanmak zorunda olan potansiyeldir. Standart hidrojen elektrot referans elektrottur ve potansiyeli sıfır kabul edilir. Diğer elektrotların indirgenme potansiyel değerleri referans elektrota göre belirlenir. Standart elektrot potansiyel değerleri Ek 1'de verilmiştir. Bir elektroliz sisteminde toplam hücre potansiyeli Eşitlik 2.80 ile verilebilir.

$$E_T = E_A + E_K + \eta_A + \eta_K + (I * R) \quad (2.80)$$

Eşitlik 2.80'de, E_T uygulanması gereken potansiyel, E_A anot standart elektrot potansiyeli, E_K katot standart elektrot potansiyeli, η_A anodik fazla voltaj, η_K katodik fazla voltaj, $(I * R)$ ise direnç kayıplarını ifade etmektedir.

Bir elektrolit çözeltisindeki iyonik akımın birbirine bağlanmış olan iki elektrottan geçmesi sonucunda kimyasal ve elektrik enerjisi arasında bir dönüşüm meydana gelir. Elektrokimyanın konusunu oluşturan bu enerjiler arasındaki dönüşümden bataryalar, yakıt hücreleri, korozyon prosesleri, elektroliz, elektro kaplama, elektro analiz gibi birçok alanda faydalanılmaktadır. Elektrokimyasal olaylar, elektrokimyasal hücre denilen ve en az iki elektrot ile elektrolit içeren

düzeneklerde gerçekleştirilir. Elektroliz, metallerin kazanılmasında, saflaştırılmasında, metallerin kaplanmasında (örneğin, altın, kadmiyum, çinko, gümüş, krom, ya da nikel kaplama) başvuru olan bir yöntemdir. Diğer uygulamaları arasında, gaz üretimi (hidrojen ya da klor), metal üstünde koruyucu oksitli anot tabakalarının elde edilmesi, elektrolizle parlatma, metallerin katot ya da anot olarak yağlardan arındırılması sayılabilir. Sürekli akım yardımıyla, organik dokuların ayrıştırılmasına dayanan tedavi, cerrahide sinir uçlarının (nöronların), sertleşen urların, burun deliklerindeki poliplerin yok edilmesinde, üretra ya da yemek borusu daralmalarının tedavisinde vb. kullanılmaktadır.

Elektroliz ile metal kazanım reaksiyonları heterojen reaksiyonlardır. Bir güç kaynağı yardımıyla reaksiyon ortamına elektron verilir. Reaksiyon ortamındaki iyonlar elektronları alarak katot yüzeyinde metalik olarak çökerler. Heterojen kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi, heterojen elektrokimyasal reaksiyonlar da genel olarak üç basamaktan oluşur. Bu basamaklar aşağıdaki gibi ifade edilebilir [90].

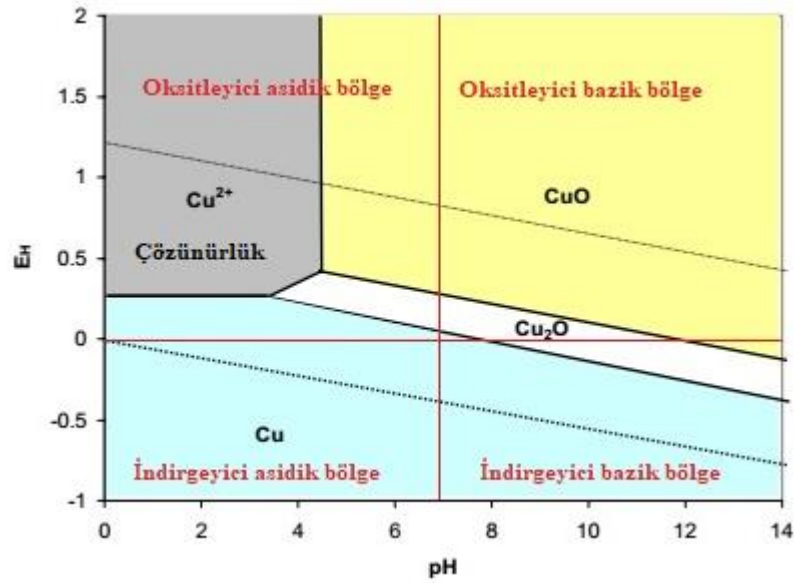
- a) Çözelti içerisindeki iyonların elektrot yüzeyine transferi,
- b) Molekül ve/veya iyonların elektrokimyasal reaksiyonu,
- c) Elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin elektrot yüzeyinde birikmesi ve/veya yüzeyden uzaklaşması.

Prosesin reaksiyon hızını bu basamaklardan yavaş olanı belirler. Bu tip proseslerde genellikle yavaş olan birinci basamak prosesin reaksiyon hız ifadesini belirler. İyonlar üç mekanizma ile transfer olur.

- 1) Migrasyon, elektroliz hücresine uygulanan elektriksel alan sonucu oluşur.
- 2) Difüzyon, yüksek derişime sahip bölgeden düşük derişime sahip bölgeye iyonların hareketi.
- 3) Konveksiyon, çözücüyle birlikte iyonların hareketi.

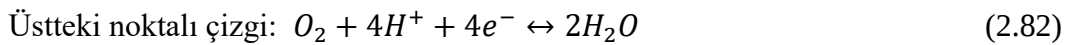
Katot elektrot yüzeyinde metal indirgenerek birikir ve yüzey kaplanarak difüzyon sınır tabakası oluşur.

Elektrokimyasal denge de *Eh*-pH grafikleri reaksiyonları ve ürünleri gösterir. Pourbaix olarak bilinen *Eh*-pH grafikleri incelenen maddenin farklı pH'larda kararlı türlerini göstermesi açısından oldukça yararlıdır [91]. Kompleks yapıcı iyonların olmadığı bakır içeren bir ortam için sistemin termodinamiği Şekil 2.5'de verilen *Eh*-pH grafiği ile özetlenebilir.



Şekil 2.5. Bakır-su sistemi için 298 K’de E_h -pH grafiği (10^{-3} mol.kg⁻¹’lik bir metal iyon aktivitesi)

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi alt sınırdan daha negatif (daha indirgen) potansiyellerde su, hidrojenin dönüşmesi şeklindeki (Eşitlik 2.81) ayrışmaya eğilimli iken üst sınırdan daha pozitif (daha oksitleyici) potansiyellerde su oksijenin dönüşümü ile Eşitlik 2.82 ayrışmaya daha meyillidir. Bir metalin çözünmesi/indirgenmesi elektrokimyasal bir olaydır. Eşitlik 2.83 bakır için yazılan denge reaksiyonu, hidrojenin değişim reaksiyonundan daha pozitif, buna karşılık oksijenin indirgenme reaksiyonundan daha negatif bir potansiyele sahiptir.



Çeşitli türlerin kararlı oldukları alan grafikte gösterilmiştir. Cu^{2+} iyonu grafiğin sol tarafındaki gri bölgede birim etkinliğe eşdeğer bir derişimde sadece karardır. Bakır iyonunun standart indirgenme potansiyeli hidrojenin indirgenme potansiyelinden daha pozitif olduğundan hidrojenin indirgenmesi yerine bakır iyonları indirgenir. Metalin oksidasyon durumu grafikte dikey olarak hareket ettikçe artar. Böylece pH 8’de dikey hareket Cu^0 ile başlar, Cu(I) üzerinden hareket ederek Cu(II) kararlı alanına ulaşır. Hidroliz olma durumu soldan sağa doğru artar. 0.5 V üzerindeki potansiyellerde soldan sağa doğru giderken hidroliz durumu Cu^{2+} ’dan $Cu(OH)_2$ ’ye (veya CuO’ya) yükselmektedir. Çözünebilen türler genellikle grafiğin solunda ve

bazen (amfoterik metaller için) sağında bulunur. Suyun kararlılık alanı iki noktalı çizgi arasında bulunur. Bunun sonucu olarak alt noktalı çizginin altında kalan alan da su hidrojen gazına indirgenir. Cu^{2+} 'yi $Cu_{(k)}$ ayıran alttaki noktalı çizginin üstünde olduğu zaman reaksiyon Eşitlik 2.84 gibi olur.



pH 4 değerinin altında termodinamik olarak uygun olmayan bu reaksiyon tersinirdir ve bakır iyonlarının hidrojen gazı ile indirgenmesi için kullanılabilir. Benzer şekilde üst noktalı çizginin üstünde kalan kararlı alanda suyun oksijene oksidasyonu için kullanılabilir.

Polietilen glikol, dibenzil ditiyokarbamat, quaterner amonyum tuzu ve Cl^- iyonu içeren bir tuz gibi ilave edilecek malzemelerin 0.8 mol/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ çözeltisi ve pH 3 değerinde bir elektrolit çözeltisi yardımıyla bakırın elektro birikimine etkisi incelenmiştir. Klorit iyonları kazanılan bakır iyonlarının yüzeye mikro düzeyde düzgün bir şekilde kaplanmasına yardımcı olmuş, dibenzil ditiyokarbamat yüzeyin parlak görünmesine, quaterner amonyum tuzu düzenleyici etki gösterdiği ve pH 3 elektrolit çözeltisinin standart asit banyosuna kıyasla değerli bir alternatif olduğu belirlenmiştir [92].

$CuCl_2$ -HCl çözeltisi içeren ortamdan bakırın kazanımı incelenmiştir. Kirliliği önlemek amacıyla herhangi bir ilave yapılmamış, akım yoğunluğu, elektrolit içeriği ve sıcaklığın bakır kazanımını etkilediği belirlenmiştir [93].

$Cu(II)$ ve $Fe(III)$ iyonlarını içeren sülfürik asitli ortamda akım yoğunluğunun, akış hızı, sülfürik asit derişimi, $Cu(II)$ derişimi ve $Fe(III)$ derişimi gibi parametrelerin bakır kazanımına etkileri araştırılmıştır. $Fe(III)$ iyon derişiminin artmasıyla güç tüketimi artmış ve akım verimliliğinin düşmesiyle bakır kazanımı azalmıştır. $Cu(II)$ derişiminin ve sıcaklığın azalmasıyla güç tüketiminin arttığı belirlenmiştir [94].

Yapılan bir çalışmada sülfürik asit varlığında elektroliz yoluyla bakır kazanımı incelenmiştir. Elektrolit çözeltisi içerisinde SO_2 derişiminin artmasıyla hücre voltajının, güç tüketiminin düştüğü ve bakır kazanımının arttığı belirlenmiştir. Pb/Sb , Pb/Ag ve $Ti-IrO_2$ anotlar kullanıldığında SO_2 'in oksidasyona uğramasının engellendiği ve akım veriminin % 98 olduğu tespit edilmiştir. Bakır derişimi, H_2SO_4 derişimi ve sıcaklığın biriken bakırın yapısını değiştirmedeği belirlenmiştir [95].

Yüksek kaliteli katot bakır elde etmek için açık kanallı bir hücreye uygulanan akım yoğunluğunun artırılmasına yönelik bir çalışma yapılmıştır. Bakır derişimi ve

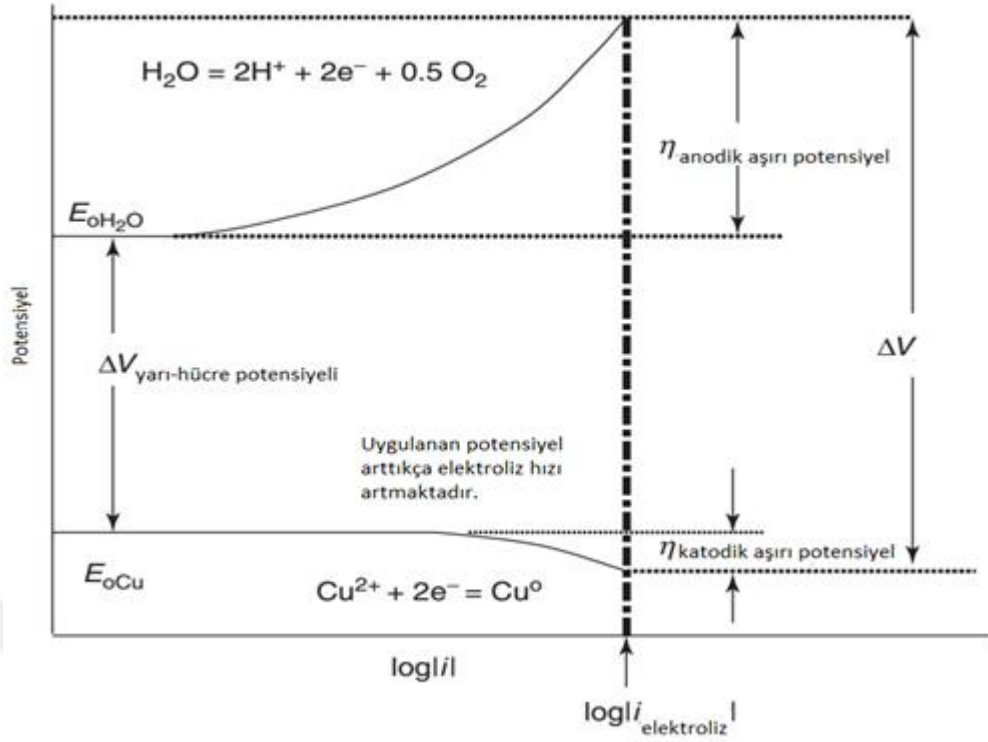
sirkülasyon hızının arttırılması katotta bakır birikimini arttırmadığı belirlenmiştir. Katot yüzeyine paralel olacak şekilde elektrolitin hücre içerisine sirkülasyonu değiştirildiğinde kaliteli bakır elde etmenin mümkün olduğu gözlenmiştir [96].

Pb-Ca-Sn alaşımları anot olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak ürün kalitesinin düşük olması, anot ve katot arasında kısa devrelerin meydana gelmesinden dolayı sürekli bakım gerektirmektedir. Paslanmaz çelik levhalar kullanılması durumunda daha yüksek saflıkta bir ürün sunması, daha az kısa devre vermesi ve daha az bakım gerektirmesi nedeniyle daha çok tercih edilirler [97].

Elektrolitik kazanım prosesi, iyonik türlerin atomik türlere değişimini içerdiğinden dolayı, belirli bir enerji ve bozunma voltajına ihtiyaç duyar. Teorik potansiyel gereksinimi, hücre reaksiyonunun standart potansiyeli ve çözeltideki iyonların aktivitesinden Eşitlik 2.85 ile hesaplanabilir [98-102].

$$E = E_{hücre}^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{(a_{Cu^{2+}})} \quad (2.85)$$

Kuvvetli asidik çözeltilerde a_{H^+} 'nin yaklaşık değeri 1 iken, $a_{Cu^{2+}}$ 'nin değeri ~1'dir, Buradan, $E = -0.92$ V (318K) olur. Elektroliz hücresi için potansiyel değerlerine karşı $\log_{\text{elektroliz}}$ grafiği Şekil 2.6'da gösterilmiştir [103]. Teorik bozunma potansiyeline ilave olarak, anotlarda oksijen gazının üretimi için 0.5 V değerinde bir aşırı potansiyele gereksinim duyulur. Katotta bakır iyonlarının indirgenmesi için de yaklaşık 0.5 V değerinde bir aşırı potansiyel uygulanması gerekir. Böylece gerçek bozunma potansiyeli ~1.5 V değerindedir [63].



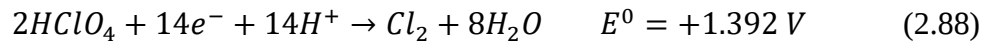
Şekil 2.6. Elektroliz için potansiyel'e karşı $\log(i)$ grafiği.

Liç işlemi için kullanılacak olan malahit cevheri bazik karaktere sahiptir. Liç işleminde metal değer in cevher içerisinde ekstraksiyonu için perklorik asit kullanılabilir. Perklorik asit çözünme için gerekli olan H_3O^+ iyonunu sağlamaktadır. Ayrıca solvent ekstraksiyonu işleminin sıyırma aşamasında yüklenmiş organik fazdan metal iyonu kuvvetli bir asit ile reaksiyonundan metal değer sıyrıldığından dolayı sıyırma işlemi için kuvvetli bir inorganik asit kullanılmalıdır. Literatürde mevcut olan çalışmalarda genellikle malahit cevherinin kullanılan çözücüdeki çözünürlüğü incelenmiş ve kinetik değerlendirmeler yapılmıştır. Elde edilen liç çözeltisinden bakırın kazanılmasına yönelik olarak sınırlı sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Liç çözeltisinden bakır kazanımına yönelik literatürde bulunan çalışmalarda sementasyon ve solvent ekstraksiyonu metotları uygulanmıştır. Ancak bu çalışmaların önemli bir kısmı sentetik olarak hazırlanan liç çözeltilerinden bakırın kazanılması ile ilgili olup, gerçek liç çözeltilerinden bakır kazanılmasına yönelik çalışmaların sayısı ise oldukça az olduğu görülmektedir. Perklorik asit, kolemanit [39], üleksit [40], kalkopirit, kalkozit, bornit ve kovelit [41], pirit [42], hematit [43], ve Olivin [44] gibi cevherlerin liç edilmesinde kullanılmıştır.

Liç çözeltilerinden bakır kazanılmasında son yıllarda etkili bir şekilde uygulanan yöntem, hidrometalurjik işlem basamaklarından biri olan solvent ekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntemde gerek asidik gerekse bazik çözeltilerden bakırın seçici olarak kazanılmasına imkân tanıyan farklı ekstraktantlar kullanılmaktadır. Böylece bakır kazanımı için temiz bir çözelti elde edilebilmektedir. Solvent ekstraksiyonu yönteminde, uygun bir solvent yardımıyla seyreltilerek hazırlanan ve ekstraktant+solvent içeren organik faz ile bakır iyonlarını içeren sulu fazla temas ettirilerek bakır organik faza alınabilir. Daha sonra genellikle kuvvetli bir asit çözeltisi kullanılarak organik fazdan bakır sıyrılarak tekrar sulu faza alınmaktadır. Böylece bakır kazanımı için daha temiz bir çözelti elde edilebilmektedir. Sıyırma basamağından sonra oluşan sulu çözeltiden ise bakır elektroliz yöntemiyle metalik olarak elde edilmeye çalışılacaktır.

Bazı anyonların anotta deşarj potansiyelleri $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{OH}^-$ sırasıyla verilmiştir [104]. Deşarj potansiyeli küçük olan anyon daha önce hızlı bir şekilde serbest kalacaktır. Perklorat katyonlarla kompleks oluşturmamayan zayıf bir nükleofil ve kinetik olarak indirgenme yükseltgenme reaksiyonlarında inert olarak davranan bir anyondur. Her ne kadar metal iyonlarının perklorat kompleksleri bilinse de kararlılık sabitleri oldukça düşüktür. Zayıf koordinasyon yeteneklerinden dolayı perklorat, metal iyonu çalışmalarında karşı iyon olarak ve kinetik çalışmalarda düşük reaktivitesi nedeniyle çözeltinin iyonik kuvvetini ayarlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İnorganik ve elektro-kimyasal tarafından uzun ömürlü ve inert elektrolit olduklarından dolayı perklorik asit ve tuzlarını çalışmalarında kullanılmaktadır. Perklorik asit oksitleyici özelliğe sahip olup tuzlarının sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir. ClO_4^- iyonu su ile oksijen atomlarının değişimi için kinetik olarak inert davranır. Ortam sıcaklığında perklorat iyonu klor gazına indirgenmesi ortam sıcaklığında kendiliğinden oluşmaz [105]. Perklorik asit % 100 iyonlaştığından dolayı elektroliz sırasında çözeltinin iletkenliğini sağlamada etkin bir rol oynar. Bazik çözeltilerin elektrolizinde anotta oksijen gazının çıkması hidroksil iyonlarının yükseltgenmesiyle gerçekleşir. Hidroksil iyonlarının yükseltgenme reaksiyonu Eşitlik 2.86'da verilmiştir. Asitli çözeltilerde ise hidroksil iyonu çok azdır. Dolayısıyla oksijen çıkışı ancak su moleküllerinin yükseltgenmesiyle gerçekleşebilir. Asitli çözeltilerde su moleküllerinin yükseltgenmesine ait reaksiyon Eşitlik 2.87'de verilmiştir. Perklorik asidin yükseltgenme reaksiyonu Eşitlik 2.88'de verilmiştir. Daha

yüksek anot potansiyelleri 2.5-3 V uygulanırsa anotta başka reaksiyonlarda meydana gelebilir. Örneğin, perklorik asidin sulu çözeltisinde yine anotta oksijen gazı oluşabilir. Ancak bu oksijen molekülünden değil HClO_4 molekülünden çıkar. Hidrojenden daha büyük indirgenme potansiyeline sahip metallerin tuzlarının sulu çözeltileri elektroliz edilirse katotta hidrojen değil metal açığa çıkabilir. Oksijen içermeyen asitlerin ve bunların tuzlarının sulu çözeltilerinin elektroliz edilmesi halinde genellikle elektrolitin anyonu yükseltgenir [106].



Bakıra olan talebin karşılanması, ülke ekonomisine katkıda bulunması, yeni istihdam ve yatırım imkânları oluşturulması amacıyla ülkemizde var olan bakır cevherlerinin değerlendirilmesi gerektiği düşüncesiyle, hidrometalurjik yöntemleri kullanarak bakır üretimi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Ülkemizdeki bakır ve bileşiklerine, alaşımlarına olan ihtiyacın karşılanması gerekmektedir. Ülkemizdeki zengin tenörlü sülfürlü bakır cevherlerinin miktarı giderek azalmaktadır. Bu nedenle son zamanlarda düşük tenörlü bakır cevherlerinden en verimli şekilde yararlanma yoluna gidilmesi gerektiği bilinen bir gerçektir. Dünya da düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerinden hidrometalurjik yöntemler kullanılarak bakır, bileşikleri ve alaşımlarının üretimi gün geçtikçe artmaktadır. Bu araştırmada oksitli bir bakır cevheri olan malahit cevherinden hidrometalurjik yöntem uygulanarak metalik bakır üretimine yönelik incelemeler yapılmıştır. Endüstride kullanılan liç reaktiflerine bir alternatif olarak perklorik asit çözeltisi ve solvent ekstraksiyon işlemleri için Acorga M5640 ticari adıyla bilinen bir ekstraktant kullanılmıştır.

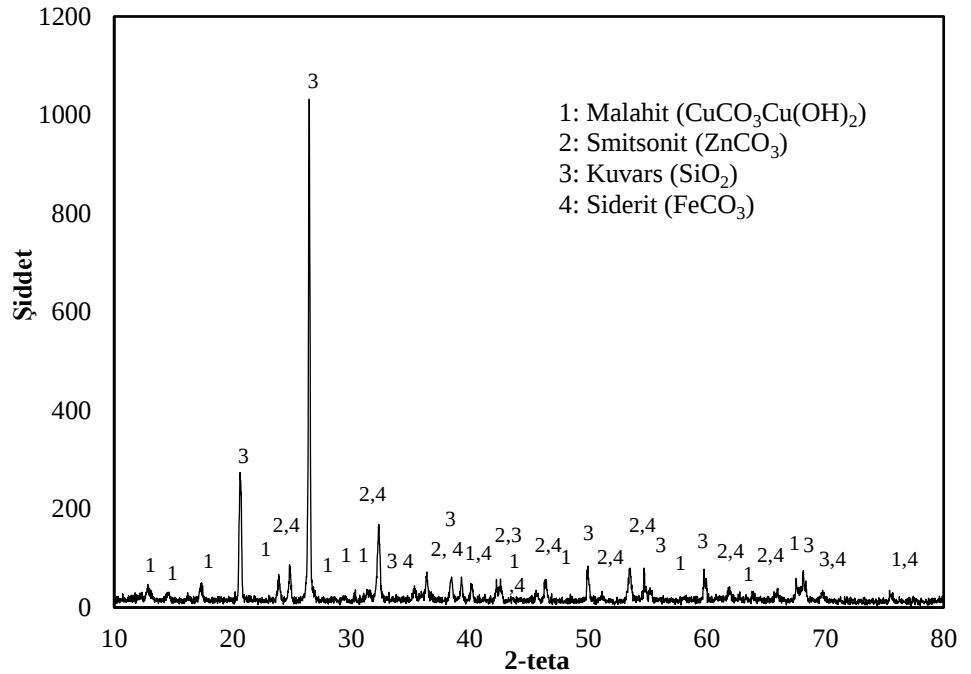
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Cevherin Kimyasal Analizi

Çalışmada kullanılan malahit cevher örneği ($\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$) Tunceli ili Ovacık ilçesi çevresinden temin edilmiştir. Cevher laboratuvarında kırılarak, değirmende öğütülmüş ve daha sonra farklı parçacık boyutları elde etmek için standart elekler kullanılarak ortalama -40+60, -60+80, -80+100, -100+120, -120+140 mesh boyutlarında fraksiyonlarına ayrılmıştır. Malahit cevher örneğinin element analizi X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) (Benchtop) ile, yapısal analizini ise X-Işınları Difraktometresi (XRD) (Rigaku RadB-DMAX II) ile yapılmış olup elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 3.1 ve Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Şekil 3.1’de verilen XRD spektrumunda görüldüğü gibi cevherin esas olarak kuvars (SiO_2), malahit ($\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$), smitsonit (ZnCO_3) ve siderit (FeCO_3) minerallerinden ibaret olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan malahit cevherinin kimyasal ve mineralojik analizi

Bileşenler	SiO_2	ZnO	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Kızdırma Kaybı	Diğer Oksitler (Na, Ca, K, Mg, oksit)
Değeri, %	50.41	15.23	10.55	8.43	1.81	12.40	1.17



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan malahit cevherinin XRD spektrumu.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Perklorik asit

Perklorik asit (HClO_4 , Merck, % 70) malahit cevherinin çözündürülmesinde liç reaktifi olarak kullanılmıştır. Kuvvetli bir asit olan perklorik asit renksiz olup, suda kolay çözünür ve % 100 iyonlaşmaktadır. Suda çözündüğünde hidronyum katyonu ve perklorat anyonu oluşur. Sulu çözeltileri bazik karakterli mineraller ile etkileşir ve çözünmelerini sağlar. Perklorik asit katyonlarla kompleks oluşturan bir özelliğe sahip olmayıp oksitleyici özelliğe sahiptir. Tuzlarının sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir [39, 40].

Etilen diamin tetraasetik asit sodyum tuzu (EDTA)

Etilen diamin tetraasetik asidin sodyum tuzu (EDTA-Titriplex III, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck, % 100) liç işlemi sonucunda cevherden çözeltiye geçen bakır, çinko ve demir iyonlarının miktarını belirlemek için kullanılmıştır. Yaklaşık 0.01 mol.L^{-1} EDTA çözeltisi hazırlamak için bir miktar tuz etüvde 80°C 'de 2 saat süre ile kurutulmuş ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra bundan 0.0037224 kg tartılarak saf suda çözölmüş ve hacim 1 litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan EDTA çözeltisini ayarlamak için primer standart bir madde olan kalsiyum karbonatın (CaCO_3 , Merck, %99) sulu hidroklorik asitte çözünmesiyle elde edilen çözelti kullanılmıştır [107]. Kalsiyum iyonları içeren bu çözeltiden belirli miktarda alınarak puffer tablet indikatör ilave edilmiş ve çözelti pH'ı amonyak/amonyum klorür tampon çözeltisi ile 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu çözelti, yaklaşık 10 mol.m^{-3} olarak hazırlanmış olan Titriplex III çözeltisi ile renk yeşile dönünceye kadar titre edilmiş ve Titriplex III çözeltisinin gerçek derişimi hesaplanmıştır. Bu analizde CaCO_3 çözeltisinin molaritesi aşağıda verilen Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır. Eşitlik 3.1'de T_{CaCO_3} CaCO_3 'ın tartılan miktarı (g), M_A CaCO_3 'ın formül ağırlığını (g/mol), V_{CaCO_3} CaCO_3 çözeltisinin hazırlandığı çözelti hacmini (mL) temsil etmektedir.

$$Molarite_{\text{CaCO}_3} = \frac{T_{\text{CaCO}_3} \cdot 1000}{M_A V_{\text{CaCO}_3}} \quad (3.1)$$

Daha sonra hazırlanmış olan Titriplex III çözeltisinin gerçek derişimi Eşitlik (3.2)'den faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$M_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} = M_{\text{CaCO}_3} V_{\text{CaCO}_3} \quad (3.2)$$

Müreksid indikatörü

Müreksid (Amonyum Purpurat, $C_8H_8N_6O_6$, Merck, % 100) kompleksometrik titrasyon metoduyla bakır tayininde dönüm noktasının tespit edilmesi amacıyla kullanılan bir indikatördür. Katı halde veya sulu çözeltileri halinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, katı halde 0.001 kg müreksidin 0.099 kg katı sodyum klorür ($NaCl$, Merck, % 100) ile karıştırılmasıyla elde edilen katı karışımı halinde kullanılmıştır [107]. Titrasyonda bu karışımdan 30-40 mg kadar indikatör bakır tayini yapılacak olan örnek çözeltisine ilave edilmiştir.

5-sülfosalisilik asit

5-sülfosalisilik asit ($C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$, Merck, % 100), liç çözeltisinde demir (III) iyonlarının tayin edilmesinde kullanılan bir indikatördür. Demir (III) iyonlarının tespit edilmesinde 5-sülfosalisilik asidin sudaki % 5'lik çözeltisi kullanılmıştır [107].

Puffer tablet indikatörü

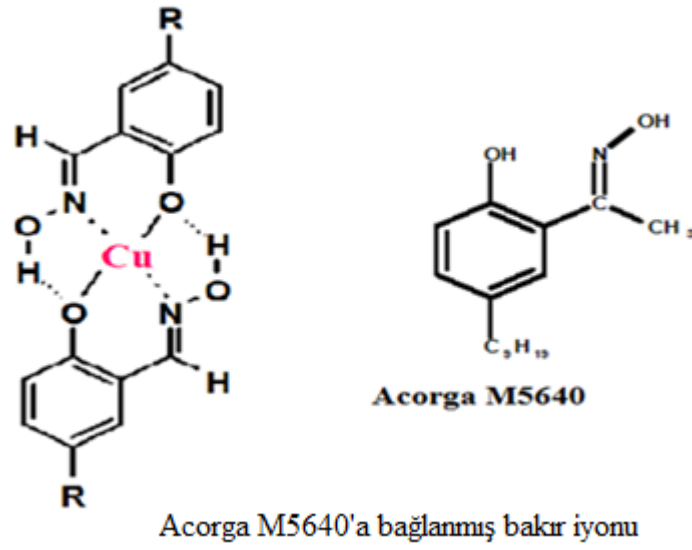
Puffer tablet indikatörü (Merck, % 100) liç çözeltisindeki çinko iyonlarının tespit edilmesinde kullanılmıştır [107].

Acorga M5640

Kimyasal adı 2-hydroxy-5-nonylsalicylaldoxime (Cyctec, % 97), molekül formülü $C_{16}H_{25}O_2N$, molekül ağırlığı 263 kg.kmol^{-1} , yoğunluğu 960 kg.m^{-3} olan ve Acorga M5640 ticari ismiyle bilinen organik kimyasal madde, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu çözeltilerden metal iyonlarının seçici olarak kazanılmasında kullanılan bir ekstraktanttır. Şekil 3.2'de Acorga M5640'ın yapısı ve bu madde tarafından bakır iyonunun nasıl tutulduğu gösterilmiştir [108]. Bu çalışmada, Acorga M5640 liç çözeltisinden bakır iyonlarının seçici olarak kazanılmasında kullanılmıştır. Sulu çözeltiden $0.55\text{-}0.59 \text{ kg.m}^{-3}$ arasında bakır kazanma kapasitesine sahiptir.

Kerosen

Kerosen, molekül formülü $C_{12}H_{26}$ 'dan $C_{15}H_{32}$ 'ye değişebilen alifatik yapıya sahip bir hidrokarbon karışımıdır. Yoğunluğu 800 kg.m^{-3} ve kinematik viskozitesi $2.76 \times 10^{-6} \text{ m}^2.s^{-1}$ ($20^\circ C$) olup solvent ekstraksiyon prosesinde ekstraktantın seyreltilmesinde taşıyıcı faz olarak kullanılır. Bu çalışmada, liç çözeltisinden çözücü ekstraksiyonu metoduyla bakır iyonlarının kazanılmasında Acorga M5640'ın seyreltilmesi amacıyla kullanılmıştır [109].



Şekil 3.2. Ekstraktant olarak kullanılan Acorga M5640'ın kimyasal yapısı.

Kral suyu

Hidroklorik asit (HCl, Merck, % 37) ve Nitrik asidin (HNO₃, Merck, % 65) hacimce 3/1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Cevher ve liç sonrası elde edilen kalıntının çözündürülmesi amacıyla kullanılmıştır [110].

Amonyak/amonyum klorür tampon çözeltisi

0.054 kg Amonyum klorür katısı (NH₄Cl, Merck, % 100) 1 litrelik balon joje içerisine bırakılarak üzerine 0.2 L distile su ilave edilerek çözünmesi sağlanır, bu çözeltiye 0.350 L amonyak (NH₃, Merck, % 25, yoğunluğu 910 kg.m⁻³) ilave edilerek karışımın hacmi litreye saf su ile tamamlanmasıyla pH 10 tamponu hazırlanmıştır. Çinko analizlerinde pH'ı sabit tutmak amacıyla kullanılmıştır [107].

Çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması WTW pMX 2000 model pH metre ile yapılmıştır.

Amonyak çözeltisi

5 mL Amonyak (NH₃, Merck, % 25, yoğunluğu 910 kg.m⁻³) çözeltisi saf su ile 0.1 L olacak şekilde hazırlanmıştır.

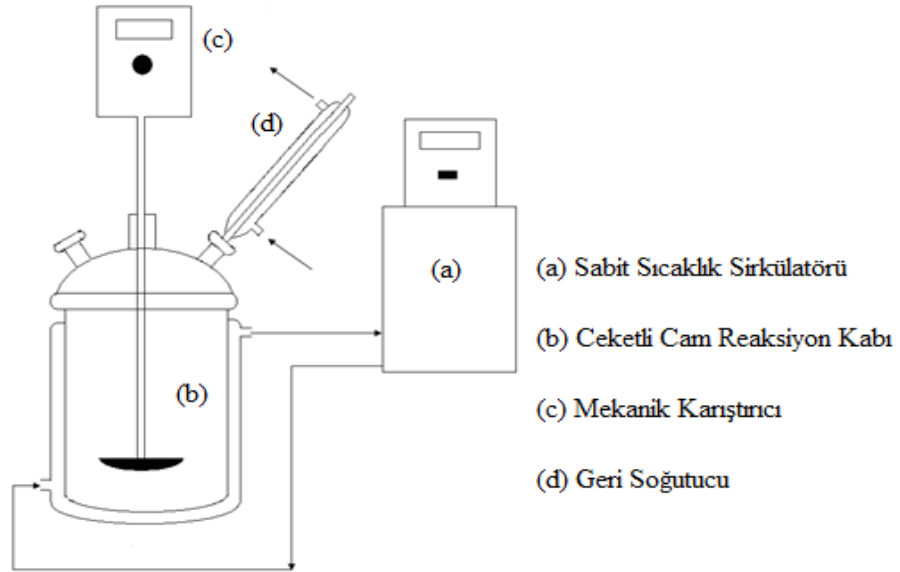
3.3. Yöntem

Çalışmanın aşamalarını oluşturan cevherin çözündürülmesi (liç), çözeltilen bakırın kazanılması (solvent ekstraksiyonu) ve metalik bakır üretimi (elektroliz) işlemlerinin yapılışı aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

3.3.1. Liç işleminin yapılışı

Liç işlemleri Şekil 3.3’de temsili olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Liç reaksiyonları 1 L hacimli ceketli bir cam reaksiyon kabında yapılmıştır. Reaktör içeriğini karıştırmak için bir mekanik karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021) kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında sıcaklığı sabit tutmak için bir sabit sıcaklık sirkülatörü (Polyscience) kullanılmış ve özellikle yüksek sıcaklıklarda buharlaşmadan dolayı çözelti hacminin azalmasını engellemek için bir geri soğutucu kullanılmıştır.

Her bir deneyde reaksiyon kabına derişimi bilinen 0.5 L hacminde perklorik asit çözeltisi konulduktan sonra sabit sıcaklık sirkülatörü vasıtasıyla çözelti sıcaklığı çalışma sıcaklığına getirilmiştir. Çözelti sabit sıcaklığa ulaştıktan sonra belirli katı/sıvı oranına göre cevher örneği çözeltiye ilave edilmiş ve reaktör içeriği belirlenen karıştırma hızında deney süresince karıştırılmıştır. Reaksiyon başladıktan sonra çeşitli zamanlarda reaktörden belirli hacimlerde örnekler alınarak cevherden çözeltiye geçmiş olan metal miktarı kompleksometrik yöntemle tespit edilmiştir [107].



Şekil 3.3. Liç işleminin yapıldığı temsili deney düzeneği.

Liç işlemi sonucunda cevherden çözeltiliye geçmiş olan bakır, çinko ve demir miktarlarının tespiti aşağıdaki yöntemler ile belirlenmiştir.

Bakır tayini

Liç çözeltisinden belirli bir hacim alınarak üzerine bir miktar saf su ilave edilmiş ve çözeltinin pH değeri amonyak çözeltisi ile 6.5'e ayarlanmıştır. Bu çözeltiliye müreksid indikatörü ilave edildikten sonra renk portakal renginden menekşe rengine dönünceye kadar ayarlanmış Titriplex III çözeltisiyle titre edilmiştir. Derişimi tam olarak 0.01 mol/L olan Titriplex III çözeltisinin 1 mL'sinin 0.6354 mg Cu(II) iyonuna karşılık gelmesinden faydalananak, ayarlanmış titrasyon çözeltisinin 1 mL'sine karşılık olan bakır miktarı belirlenmiş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır.

Demir tayini

Demir (III) tayini de bakır tayinine benzer olarak yapılmıştır. Belirli hacimde liç çözelti alınarak üzerine bir miktar saf su ilave edilmiş ve çözeltinin pH değeri amonyak çözeltisi yardımıyla 2.5'e ayarlanmıştır. Bu çözeltiliye 5-sülfosalisik asit indikatörü ilave edildikten sonra renk kırmızıdan sarıya dönünceye kadar ayarlanmış Titriplex III çözeltisiyle titre edilmiştir. Derişimi tam olarak 0.01 mol/L olan Titriplex III çözeltisinin 1 mL'sinin 0.5584 mg Fe(III) iyonuna karşılık gelmesinden faydalananak, ayarlanmış titrasyon çözeltisinin 1 mL'sine karşılık olan demir miktarı belirlenmiş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır.

Çinko tayini

Liç çözeltisinin bilinen bir hacmi alındıktan ve üzerine bir miktar saf su ilave edildikten sonra bu çözeltinin pH değeri amonyak/amonyum klorür tampon çözeltisi vasıtasıyla 10'a ayarlanmıştır. Bu çözeltiliye puffer tablet indikatörü ilave edildikten sonra çözelti rengi yeşile dönünceye kadar ayarlanmış Titriplex III çözeltisiyle titre edilmiştir. Derişimi tam olarak 0.01 mol/L olan Titriplex III çözeltisinin 1 mL'sinin 0.654 mg Zn(II) iyonuna karşılık gelmesinden faydalananak, ayarlanmış titrasyon çözeltisinin 1 mL'sine karşılık olan çinko miktarı belirlenmiş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır.

Çözeltiliye geçmiş olan bakır, çinko ve demir miktarları sırasıyla Eşitlik 3.3, 3.4 ve 3.5'e göre hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde V_{EDTA} titrasyon işlemi için harcanan Titriplex III çözeltisinin hacmini (mL), $m_{Cu^{2+}}$, $m_{Zn^{2+}}$, $m_{Fe^{3+}}$ ise sırasıyla tespit edilen bakır, çinko ve demir miktarını (mg) göstermektedir.

$$m_{Cu^{2+}} = \left(\frac{\text{Liç çözeltisinin toplam hacmi (mL)}}{\text{Alınan numune hacmi (mL)}} \right) * 0.6354 * V_{EDTA} \quad (3.3)$$

$$m_{Zn^{2+}} = \left(\frac{\text{Liç çözeltisinin toplam hacmi (mL)}}{\text{Alınan numune hacmi (mL)}} \right) * 0.654 * V_{EDTA} \quad (3.4)$$

$$m_{Fe^{3+}} = \left(\frac{\text{Liç çözeltisinin toplam hacmi (mL)}}{\text{Alınan numune hacmi (mL)}} \right) * 0.5584 * V_{EDTA} \quad (3.5)$$

Katı fazdan çözeltiye geçmiş olan bakır, çinko ve demir miktarları çözünme kesri (X_{Me}) cinsinden Eşitlik 3.6'daki gibi ifade edilmiş ve şekillerde bu değerler gösterilmiştir.

$$X_{Me} = \frac{\text{Çözeltiye geçmiş olan metal miktarı}}{\text{Başlangıçta cevherdeki metal miktarı}} \quad (3.6)$$

Liç deneylerinde çözelti derişimi, reaksiyon sıcaklığı, katı parçacık boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının malahit cevherinin çözünmesi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu deney parametrelerinin değerleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Liç deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri.

Parametre	Değer				
Parçacık boyutu(*10 ⁶), m	115	137	163	214*	335
Katı/sıvı oranı, kg.m ⁻³	2	4*	6	8	10
Çözelti derişim, mol.m ⁻³	10	20	30	40*	50
Karıştırma hızı, devir.s ⁻¹	3.33	5	6.66*	8.33	10
Reaksiyon sıcaklığı, °C	25*	30	40	50	60

*Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değerler.

3.3.2. Solvent ekstraksiyon işleminin yapılışı

Solvent ekstraksiyonu veya sıvı sıvı ekstraksiyon prosesi, ekstraksiyon ve sıyırma olmak üzere iki aşamadan oluşur. Bu çalışmada, solvent ekstraksiyonu deneyleri sentetik çözeltilerde, gerçek liç çözeltilerinde ve durgun fazlarda olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Böylece bu bölüm aşağıda anlatıldığı gibi toplamda dört kısımda oluşmaktadır.

Birinci kısımda, Acorga M5640 ekstraktantının özellikle demir(III) iyonları varlığında bakıra karşı seçiciliğini görmek amacıyla hazırlanmış olan sentetik çözeltiler kullanılarak sıvı sıvı ekstraksiyonu deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla, CuNO₃.3H₂O (Merck, % 100) ve Fe(NO₃)₃.9H₂O (Merck, % 99) kullanılarak Cu(II) ve Fe(III) iyonlarını içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden hacimce 5/1 oranında alınarak Cu(II) ve Fe(III) iyonlarını birlikte ihtiva eden ve deneylerde sulu

faz olarak kullanılacak olan çözeltiler elde edilmiştir. Organik faz, Acorga M5640 ekstraktantı ve seyreltici olarak kullanılan kerosenin hacimce 0.5/39.5 mL/mL oranında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır (toplam hacim 40 mL olacak şekilde). Sıcaklık kontrollü bir banyoya daldırılmış 100 mL'lik balon içerisine metal iyonlarını içeren sulu ve organik fazlar eklenmiş ve manyetik karıştırıcı (Heidolph) vasıtasıyla fazların iyi bir şekilde karışması sağlanarak ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. 10 dakikalık karıştırma süresi sonunda organik ve sulu fazların ayrılması için oluşan karışım bir cam ayırma hunisine boşaltılmış fazların ayrılması için dinlendirmeye bırakılmıştır. 10 dakika dinlendirmeden sonra organik faz ayırma hunisinin üst kısmında sulu faz ise alt kısmında olacak şekilde ayrılmıştır. Sulu faz alınarak içerisinde kalmış olan Cu(II) ve Fe(III) iyonları miktarı yukarıda anlatıldığı gibi kompleksometrik yöntemle tespit edilmiştir. Sulu fazdan organik faza transfer olan metal iyonu kesri (Y_{Me}) Eşitlik 3.7'ye göre hesaplanmıştır.

$$Y_{Me} = \frac{\text{Başlangıçta sulu fazdaki metal miktarı} - \text{Ekstraksiyondan sonra sulu fazdaki metal miktarı}}{\text{Başlangıçta sulu fazdaki metal miktarı}} \quad (3.7)$$

Sentetik çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde reaksiyon sıcaklığı, Cu(II) iyonları başlangıç derişimi, sulu çözelti başlangıç pH değeri ve karıştırma hızının ekstraksiyon verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Söz konusu parametrelerin değerleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Sentetik çözeltilerle gerçekleştirilen solvent ekstraksiyonu deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri.

Parametre	Değer					
pH	0.5	1	1.5	2*		
Cu(II) derişimi, mol.m ⁻³	2.5	3.75	5	7.5*	10	
Karıştırma hızı, devir.s ⁻¹	0	4.17	8.33	12.5	16.67*	20
Reaksiyon sıcaklığı, °C	25*	30	40	50		
Ekstraktant derişimi, mol.m ⁻³	200	350	500*	750		
Fe(III) derişimi, mol.m ⁻³	2.5*					

*Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değerler.

İkinci kısım, gerçek liç çözeltileri kullanılarak yapılan ekstraksiyon deneylerini kapsamaktadır. Malahit cevherinin perklorik asit çözeltilerinde liç işlemine tabi tutulmasından sonra, çözünmeyen katı kısım çözeltilerden ayrılmış ve elde edilen süzüntüler biriktirilerek solvent ekstraksiyonu deneylerinde kullanılmak üzere stok liç çözelti hazırlanmıştır. Bu stok çözeltinin analizinde 0.152 kg.m⁻³ Cu(II), 0.190 kg.m⁻³ Zn(II) ve 0.014 kg.m⁻³ Fe(III) iyonları içerdiği tespit edilmiştir. Gerçek liç çözeltileri

ile yapılan solvent ekstraksiyonu deneyleri Şekil 3.3’de gösterilen liç işlemlerinin yapıldığı deney düzeneğine benzer bir deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Karıştırıcı olarak manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Ekstraksiyon deneyleri 150 mL toplam hacme sahip bir reaksiyon kabında yapılmıştır. Belirli miktarlarda Acorga M5640 ekstraktantı ve kerosenin karıştırılmasıyla organik faz hazırlanmıştır. Her bir deneyde belirli hacimde Cu(II), Zn(II) ve Fe(III) iyonları içeren liç çözeltisi reaksiyon kabına konulmuş ve çözelti istenen sıcaklığa ulaşınca kadar karıştırma yapılarak beklenmiştir. Çözelti pH’ı çalışılacak olan değere ayarlandıktan sonra sulu faz üzerine organik faz eklenerek ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Ekstraksiyon işleminden önce liç çözeltilerinin başlangıç pH değerlerinin ayarlanmasında perklorik asidin seyreltik sulu çözeltisi kullanılmıştır. Sulu ve organik fazların karıştırılarak temas ettirilmesinden sonra fazların ayrılmasını sağlamak için karışım ayırma hunisinde dinlendirmeye bırakılmıştır. Bu işlemten sonra sulu faz ayırma hunisinin alt kısmından alınmış ve sulu fazda kalan Cu(II), Zn(II) ve Fe(III) iyonları miktarı kompleksometrik yöntemle tespit edilmiştir. Sulu fazdan organik faza transfer olan metal iyon kesri Eşitlik 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Her deneme için yeni sulu çözelti ve organik faz kullanılarak benzer şekilde işlemler yapılmıştır. Gerçek liç çözeltileri kullanılarak yapılan sıvı sıvı ekstraksiyonu deneylerinde reaksiyon sıcaklığı, organik fazda ekstraktant/kerosen oranı, sulu çözelti başlangıç pH değeri, ekstraktant derişimi, Cu(II) derişimi ve karıştırma hızının ekstraksiyon verimine olan etkileri belirlenmiştir. Bu deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 3.4’te gösterilmiştir.

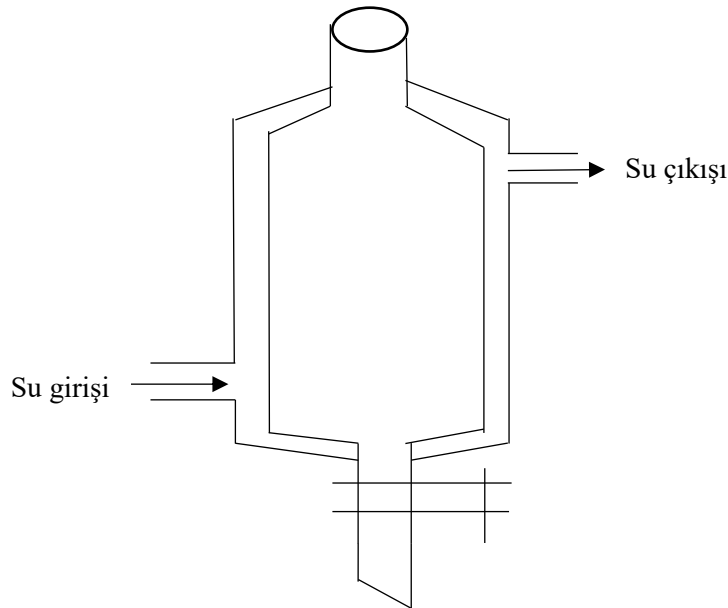
Çizelge 3.4. Gerçek liç çözeltileri ile yapılan solvent ekstraksiyon deneylerinde incelenen parametreler ve değerleri.

Parametre	Değer
Sulu çözelti başlangıç pH’ı	0.09, 0.2, 0.5, 0.75, 1*, 1.22, 1.39, 1.63, 1.75, 2, 2.2, 2.5
Sıcaklık, °C	25*, 30, 40, 50, 60
Ekstraktant derişimi, mol.m ³	35.4, 70.8, 106.2, 141.6*, 177
Bakır derişimi, mol.m ⁻³	2.29, 2.32, 2.35, 2.38, 2.40*
Karıştırma hızı, devir.s ⁻¹	5, 6.67*, 8.33, 10, 11.67
Ekstraktant/kerosen miktarı, %v/v	0.04, 0.06, 0.1, 0.14, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0*

* Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değerler.

Solvent ekstraksiyonu ile ilgili üçüncü kısım deneylerde karıştırılmayan fazlarda kütle transferi incelenmiş ve farklı deneysel koşullarda sulu faz ile organik faz arasında Cu(II) iyonlarının difüzyon katsayısını tayin etmek amacıyla bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneyler Şekil 3.4’de gösterilen silindirik ceketli borosilikat cam malzemeden yapılmış bir düzenekte gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde çözünme işleminden sonra elde edilen stok liç çözeltileri kullanılmıştır. Ekstraksiyon kabına her bir deneyde belirli hacimde Cu(II) iyonları içeren sulu liç çözeltisi konulmuş ve çözeltinin çalışılacak sıcaklığa ulaşması için beklenmiştir. Sulu çözelti pH’ı çalışılacak değere ayarlandıktan sonra bunun üzerine Acorga M5640 ve kerosenden ibaret olan organik faz eklenerek ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Bu deneylerde karıştırma işlemi uygulanmamıştır. Ekstraksiyon süresi sonunda fazlar ayrılmış ve sulu fazda Cu(II) iyonları miktarı kompleksometrik metotla belirlenmiştir. Sulu fazdan organik faza transfer olan Cu(II) kesri Eşitlik 3.6’dan hesaplanmıştır. Her deneme için yeni stok liç çözeltisi ve organik faz alınarak ekstraksiyon işleminde anlatıldığı gibi yapılmıştır. Durgun fazlar arasında kütle transferinin incelendiği deneylerde reaksiyon sıcaklığı, sulu çözeltinin başlangıç pH değeri, organik faz oranı, organik faz/sulu faz oranı ve temas süresinin etkileri araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 3.5’te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Karıştırılmayan fazlar arasındaki kütle transferini belirlemek için kullanılan deney düzeneği.

Çizelge 3.5. Karıştırılmayan fazlar arasında kütle transferi için kullanılan parametreler ve değerleri.

Parametre	Değer
Sıcaklık, °C	25, 30, 40, 50*, 60
Sulu çözelti başlangıç pH'ı	0.25, 0.5, 1*, 1.5, 2, 2.5
Organik faz (ekstraktant/kerosen) oranı, %v/v	2, 3, 4*, 5, 6
Organik faz /sulu faz hacim oranı, ($\cdot 10^6 \cdot 10^{-6}$) m ³ .m ⁻³	25/10, 25/25*, 25/35, 25/50, 25/75
Organik faz /sulu faz hacim oranı, ($\cdot 10^6 \cdot 10^{-6}$) m ³ .m ⁻³	75/25, 50/25, 35/25, 25/25*, 10/25
Temas süresi, dk	60, 120, 180, 240, 300, 360

* Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değerler.

Dördüncü kısım deneylerde, bakır iyonları ile yüklü organik fazdan sıyırma işlemi ile bakırın tekrar sulu faza alınması incelenmiştir. Bu deneyler, elektroliz basamağında kullanılacak olan sulu çözeltinin elde edilmesi amacıyla yapılmıştır.

Sıyırma deneyleri de Şekil 3.3'deki düzeneğe benzer bir deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler 150 mL hacimli bir reaksiyon kabında yapılmış, karıştırıcı olarak manyetik bir karıştırıcı kullanılmıştır. İlk olarak sıyırma deneylerinde kullanılacak olan bakırla yüklü organik faz hazırlanmıştır. Stok liç çözeltisinden 50 mL alınarak pH değeri 1'e ayarlandıktan sonra hacimce % 4 ekstraktant içeren 50 mL organik fazla karıştırılmış ve 25 °C sıcaklık ile 6.67 devir.s⁻¹ karıştırma hızında ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonunda Cu(II) iyonları ile yüklenmiş organik faz elde edilmiştir. Organik faza aynı zamanda bir miktar Zn(II) iyonu geçtiği de tespit edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden önce ve sonra sulu fazdaki Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının miktarları kompleksometrik olarak tayin edilmiş ve bu değerler arasındaki farktan organik faza geçmiş olan Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının miktarları belirlenmiştir. Böylece iyonla yüklü organik fazın 0.140 kg.m⁻³ Cu(II) ve 0.018 kg.m⁻³ Zn(II) iyonu içerdiği bulunmuştur. Ekstraksiyon işleminden sonra yüklenmiş organik fazdan belirli hacimde örnekler alınarak reaksiyon kabına konulmuş ve derişik perklorik asit çözeltisinin 25 mL'si ile muamele ettirilerek sıyırma prosesi farklı süreler için uygulanmıştır. Her bir zaman için yeni bir yüklenmiş organik faz kullanılarak benzer şekilde deneyler yapılmıştır. Sıyırma deneylerinde reaksiyon sıcaklığı, ekstraktant derişimi, perklorik asit derişimi, karıştırma hızı ve karıştırma süresinin organik fazdan sulu faza bakır iyonlarının transferi üzerine olan etkileri tespit edilmiştir. Sıyırma prosesi uygulanırken kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 3.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.6. Sıyırma deneylerinde incelenen parametreler ve değerleri.

Parametre	Değer
Perklorik asit derişimi, mol.m ⁻³	500, 1000, 2000, 3000, 4000*
Ekstraktant derişimi, mol.m ⁻³	35, 71, 106, 142*, 177
Sıcaklık, °C	25*, 30, 40, 50, 60
Karıştırma hızı, devir.s ⁻¹	5, 6.67*, 8.33, 10, 11.67
Karıştırma süresi, dk	1, 2, 3, 4, 5, 7, 10*, 20, 25, 30

*Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değerler.

3.3.3. Elektroliz işleminin yapılışı

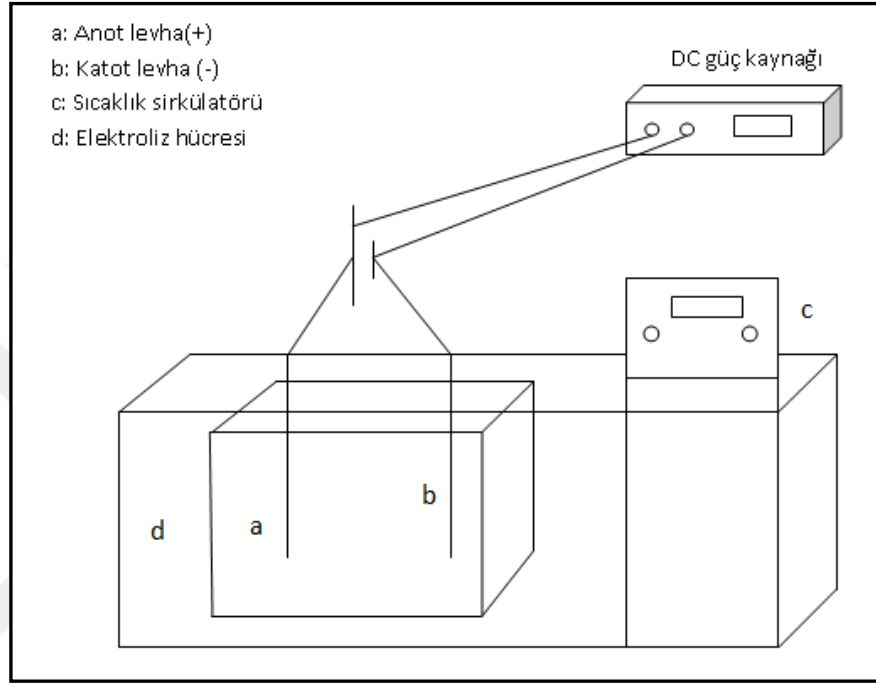
Liç çözeltilerinden sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile bakır iyonlarının kazanılması ve sıyırma işleminin uygulanmasıyla tekrar sulu faza alınan bakır iyonlarının metalik halde kazanılması için elektroliz işlemi yapılmıştır. Elektroliz deneyleri yapılmadan önce ilk olarak bu proste kullanılacak olan ve Cu(II) iyonları içeren stok çözelti hazırlanmıştır.

Liç çözeltisinden solvent ekstraksiyonu ile bakır kazanılarak organik faza alınmış ve sıyırma işlemi ile tekrar sulu faza transfer edilmiştir. Ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri yukarıda verilmiş olan sıyırma kısmında anlatıldığı gibi yapılmıştır. Ancak sıyırma işlemlerinde 4000 mol.m⁻³ perklorik asit çözeltisi kullanılmıştır. Sıyırma işlemi sonucunda elde edilen sulu çözeltiler bir kapta biriktirilerek elektroliz çalışmasında kullanılacak olan konsantre bakır çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözeltinin analizi yapılmış ve 14.1 mol.m⁻³ Cu(II) ve 1.1 mol.m⁻³ Zn(II) iyonlarını içerdiği belirlenmiştir.

Elektroliz deneyleri eni 0.087 m, boyu 0.087 m ve yüksekliği 0.09 m ebatlarında olan plastik bir deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde eni 0.03 m, boyu 0.012 m ve et kalınlığı 0.001 m ebatlarında olan paslanmaz çelik 316 elektrotlar kullanılmıştır. Elektroliz için gerekli potansiyel SANTECH 33010 marka ayarlanabilir çift çıkışlı DC güç kaynağı vasıtasıyla sağlanmış ve karıştırma için manyetik bir karıştırıcı kullanılmıştır. Elektroliz deneylerinin gerçekleştirildiği temsili düzenek Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Elektroliz kabı içerisine sıyırma işleminden elde edilen ve bakır iyonları içeren sulu çözeltiden 0.250 L konulduktan sonra anot ve katot olarak kullanılan paslanmaz çelik 316 elektrotlar aralarında belirli bir mesafe olacak şekilde çözeltiye daldırılmıştır. Belirlenmiş olan potansiyel değeri uygulanarak elektroliz işlemi başlatılmış ve farklı zamanlarda çözeltiden örnekler alınarak çözeltide kalmış olan Cu(II) iyonları miktarı kompleksometrik yöntemle tespit edilmiştir.

Elektrolizle katot üzerinde çöktürülmüş olan bakır kesri (X_e) Eşitlik 3.8 ile hesaplanmıştır. Elektroliz sonrası katot üzerinde biriken metalik bakır saf su ile yıkanmış ve teknik saflıktaki alkol ile durulanmıştır.

$$X_e = \frac{\text{Başlangıçta çözeltideki Cu miktarı} - \text{Elektrolizden sonra çözeltideki Cu miktarı}}{\text{Başlangıçta çözeltideki Cu miktarı}} \quad (3.8)$$



Şekil 3.5. Elektroliz işleminin yapıldığı temsili deney düzeneği.

Elektrolitik bakır kazanma deneylerinde reaksiyon sıcaklığı, Cu(II) derişimi, uygulanan potansiyel, karıştırma hızı, elektroliz süresi ve elektrotlar arası mesafenin bakır çöktürülmesi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 3.7’de verilmiştir. 14.1 mol.m⁻³’den daha küçük derişimdeki çözeltiler stok çözeltinin su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Çizelge 3.7. Elektroliz deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri.

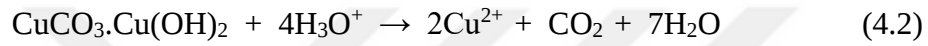
Parametre	Değer
Bakır derişimi, mol.m ⁻³	3.53 7.05 10.6 14.1*
Uygulanan potansiyel, V	2.1, 2.2, 2.3*, 2.4, 2.5, 2.6
Sıcaklık, °C	25*, 30, 40, 50
Karıştırma hızı, devir.s ⁻¹	0, 3.33, 5, 6.67, 8.33
Elektroliz süresi, dk	60, 120, 180, 240, 300, 420, 480
Elektrotlar arası mesafe, (*10 ²) m	3, 4*, 5, 6, 7

* Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değerler.

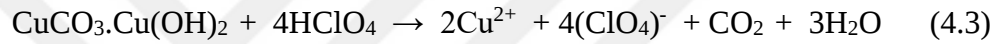
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Liç Deneyleri

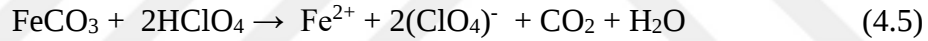
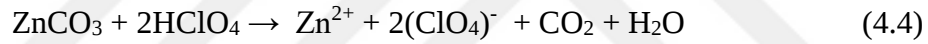
Deneyler de kullanılan cevher bünyesinde $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (malahit), SiO_2 (kuvars), ZnCO_3 (smitsonit) ve FeCO_3 (siderit) bulunmaktadır. Liç reaktifi olarak kullanılan ve kuvvetli bir asit olan perklorik asit (HClO_4) suda çözündüğünde tamamen iyonlaşır. Bazik karaktere sahip olan malahit cevheri sulu çözeltideki H_3O^+ iyonu ile reaksiyon vererek çözünür ve cevherdeki bakır, çinko ve demir katı fazdan çözelti ortamına geçer. Kinetik hesaplamalara esas teşkil edecek olan cevherdeki malahit minerali ile perklorik asit arasındaki reaksiyon basitçe aşağıdaki gibi yazılabilir.



Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi olur.

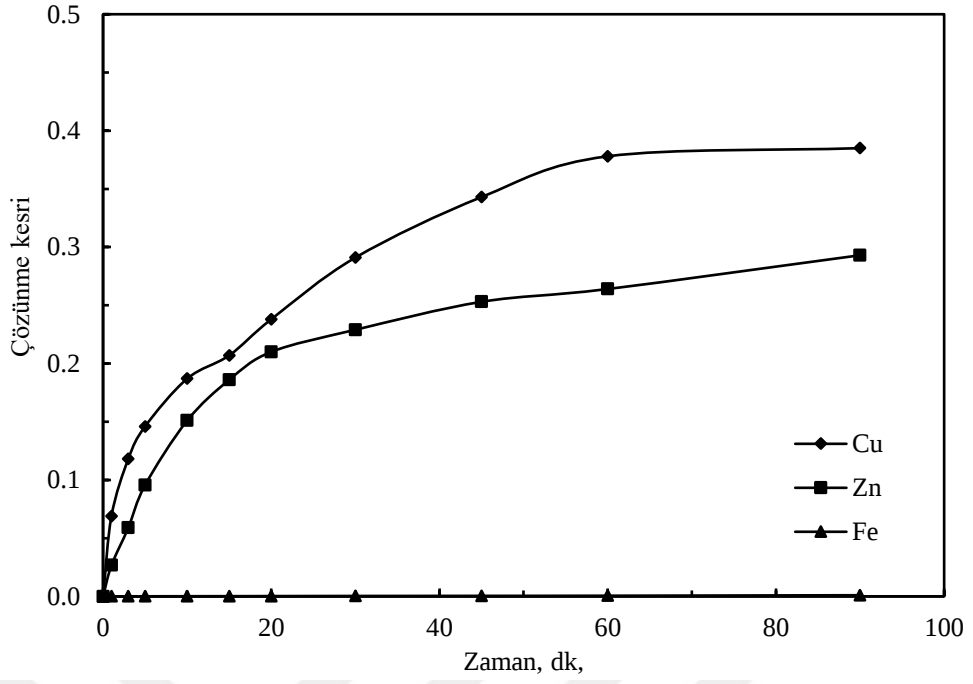


Cevher bünyesinde bulunan smitsonit ve siderit mineralleri ile perklorik asit arasındaki toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir.

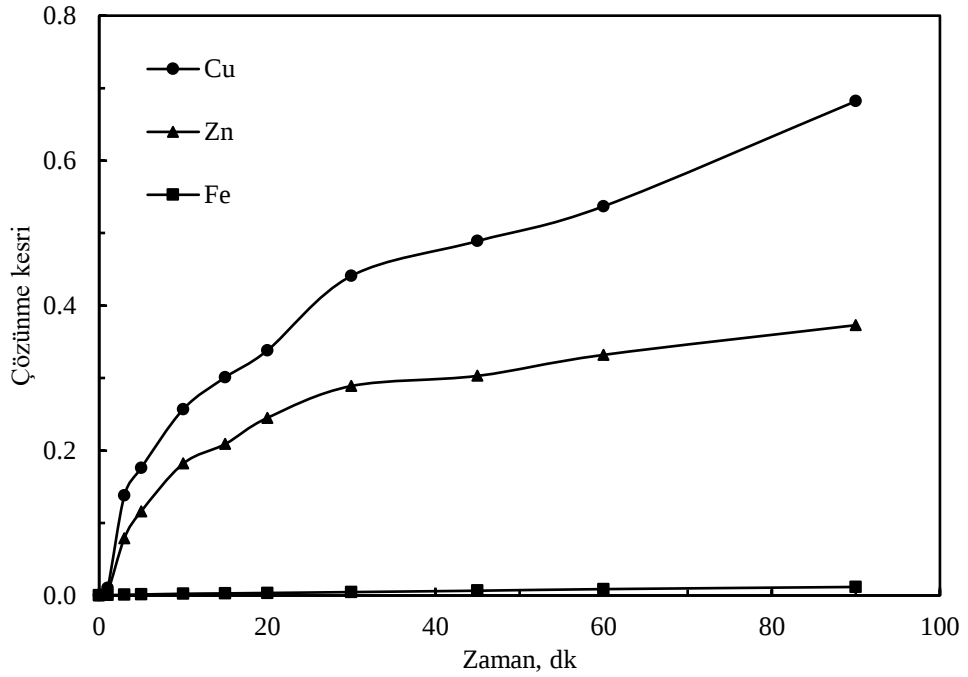


Esas liç deneylerine başlamadan önce cevherin yapısında bulunan Cu, Fe ve Zn'nun perklorik asit çözeltilerinde çözünme davranışının nasıl olduğunu görmek için bazı ön denemeler yapılmıştır. Bu deneylerde karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve parçacık boyutu sırasıyla 6.66 devir/s, 4 kg.m⁻³, -60+80 mesh değerlerinde sabit tutulmuş, perklorik asit derişimi ve reaksiyon sıcaklığı ise farklı değerlerde alınmıştır. Elde edilen deneysel veriler çözünme kesri cinsinden Şekil 4.1-4.8'de gösterilmiştir.

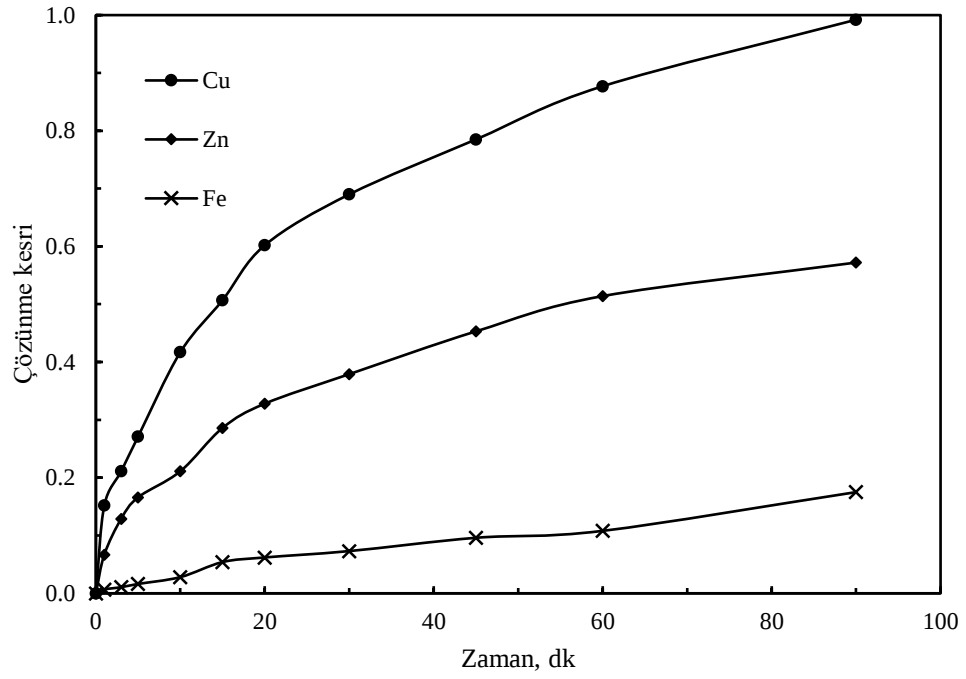
1. grup deneylerde, sıcaklık 25 °C'de sabit iken asit derişimi 10 mol.m⁻³'den 20 mol.m⁻³, 40 mol.m⁻³, 50 mol.m⁻³'e arttırıldığında Şekil 4.1-4.4'den görüldüğü gibi bakır ve çinkonun çözünürlüğünde artış olmuştur. 90 dakikada bakır çözünürlüğü % 38.5'den % 99'a, çinko çözünürlüğü ise % 29.3'den % 65.7'ye artmıştır. Ancak aynı deney süresi için demir çözünürlüğü 10 mol.m⁻³ asit derişiminde % 0.1, 20 mol.m⁻³ asit derişiminde % 0.12, 40 mol.m⁻³ asit derişiminde % 18, 50 mol.m⁻³ asit derişiminde % 30.3 olarak gerçekleşmiştir.



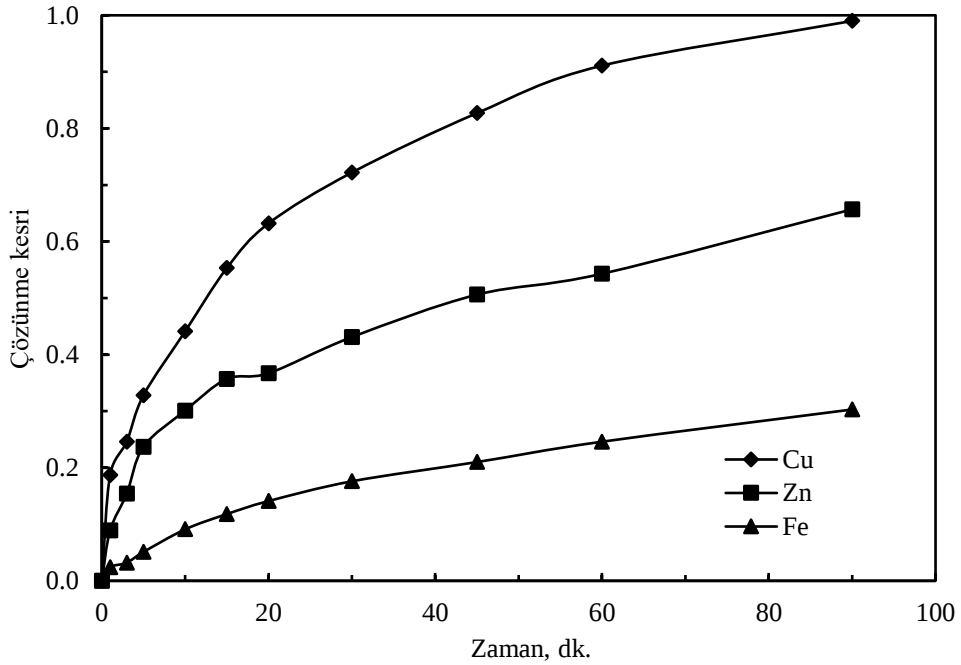
Şekil 4.1. Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe'in 25 °C sıcaklık ve 10 mol.m⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği.



Şekil 4.2. Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe'in 25 °C sıcaklık ve 20 mol.m⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği.

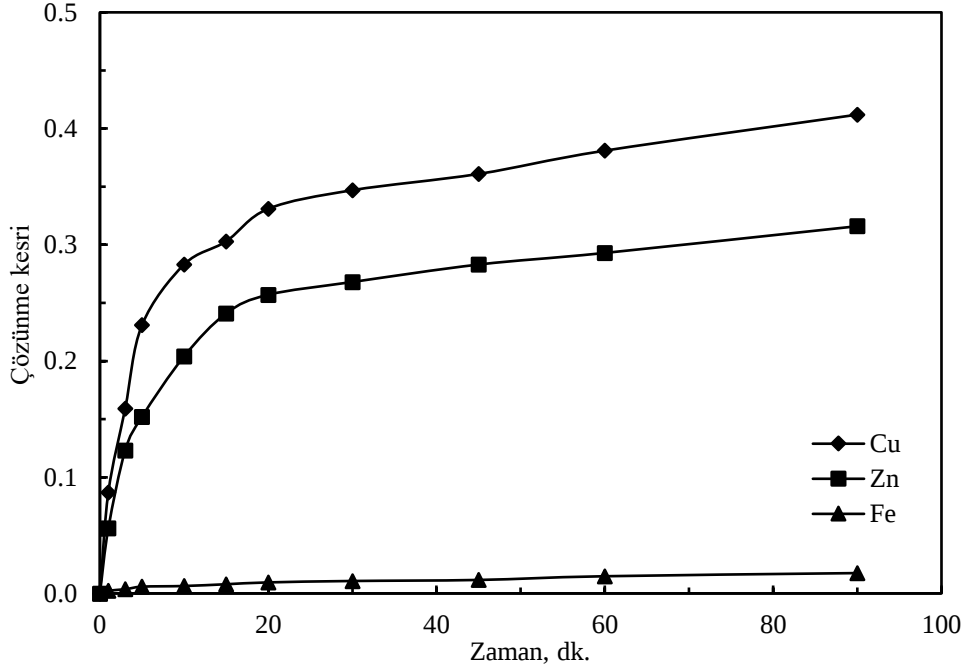


Şekil 4.3. Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe'in 25 °C sıcaklık ve 40 mol.m⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği.

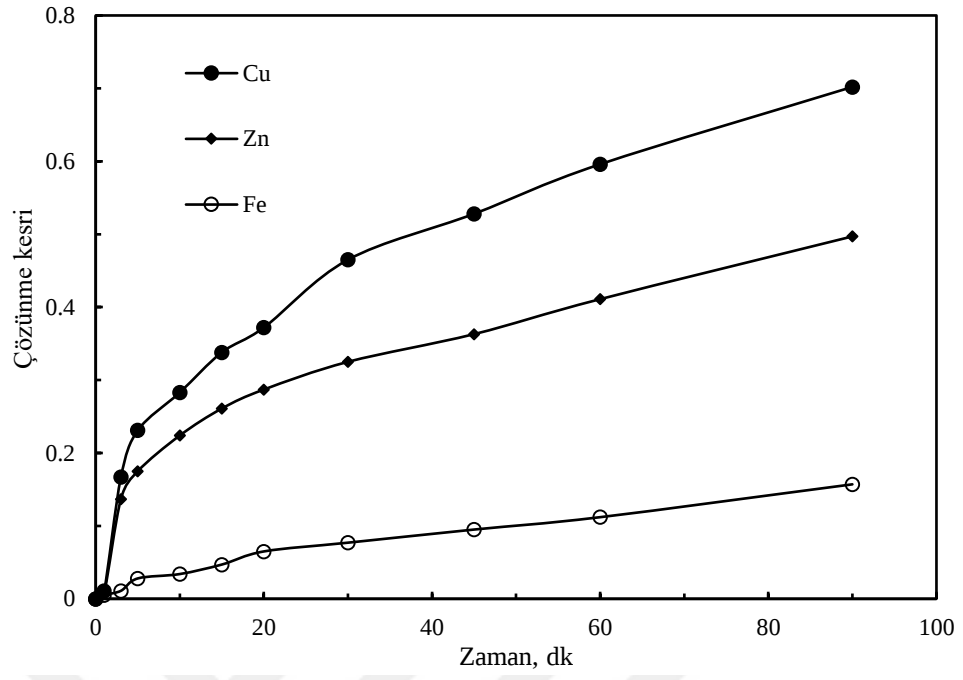


Şekil 4.4. Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe'in 25 °C sıcaklık ve 50 mol.m⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği.

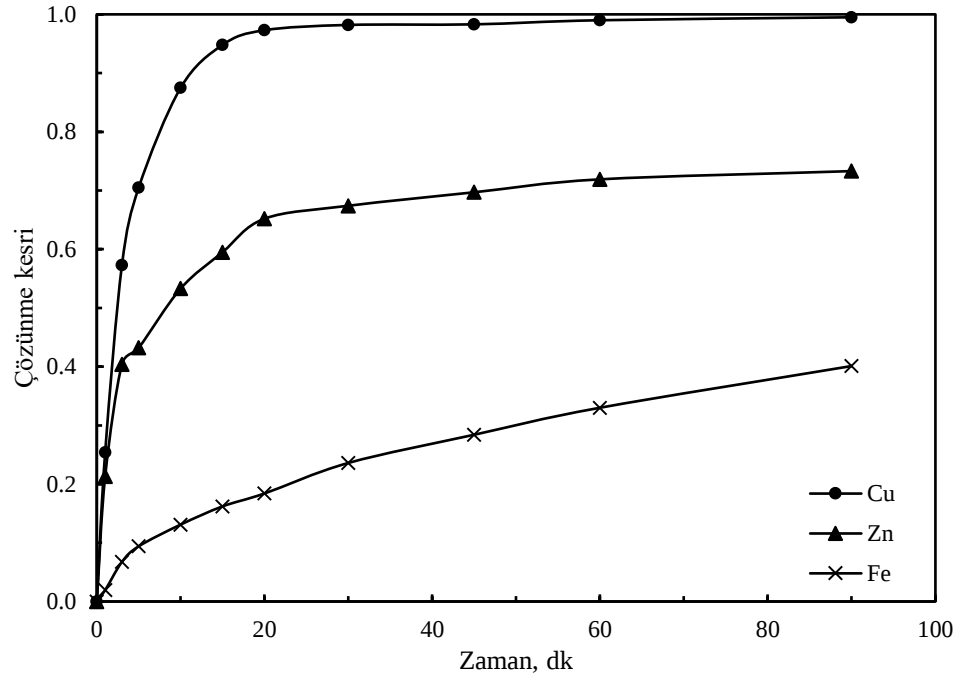
2. grup deneylerde, sıcaklık 60 °C’de sabit tutularak asit derişimi 10 mol.m⁻³’den 50 mol.m⁻³’e arttırılmıştır. Şekil 4.5-4.6-4.7 ve 4.8’den görüldüğü gibi, sıcaklık 60 °C’de sabit iken asit derişimin arttırılması bakır ve çinkonun çözünürlüğünü arttırdığı, aynı zamanda demir çözünürlüğünün daha yüksek oranda çözünmesine neden olmuştur. Asit derişimi 10 mol.m⁻³, 20 mol.m⁻³ ve 40 mol.m⁻³ iken 90 dakikalık liç sonunda sırasıyla bakır % 41.2, % 70.2 ve % 99.5, çinko % 31.6, % 49.7 ve % 73.3, demir % 1.8, % 15.7 ve % 40.1 düzeyinde çözünmüştür. Derişim 50 mol.m⁻³’ye arttırıldığında aynı liç süresi için bakır, çinko ve demir çözünürlüğü sırasıyla % 99.7, % 74.2 ve % 41.5 olarak gerçekleşmiştir.



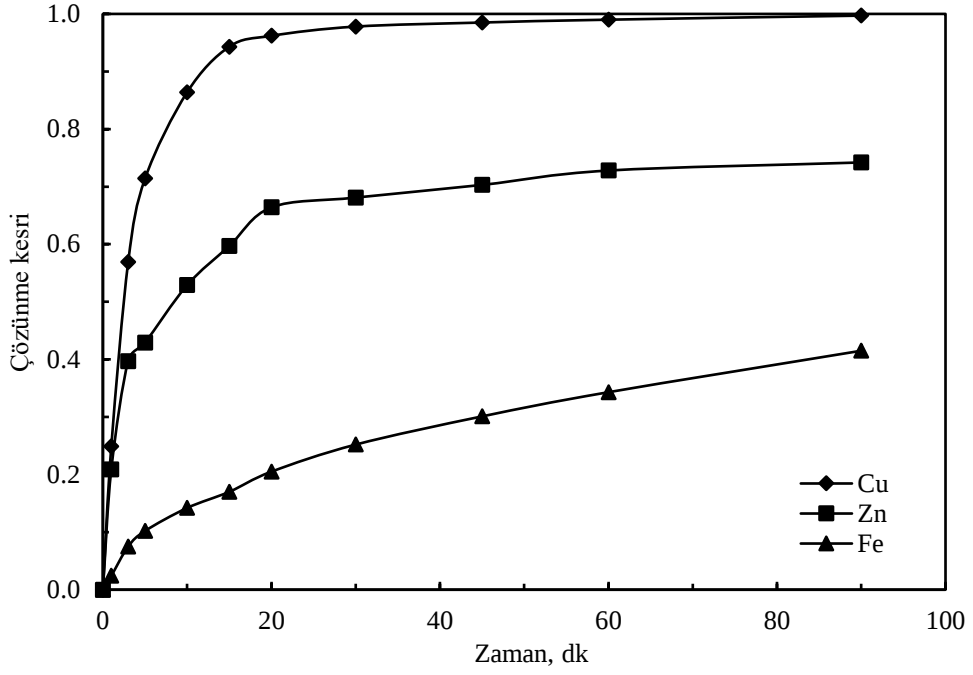
Şekil 4.5. Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe’in 60 °C sıcaklık ve 10 mol.m⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zaman karşı grafiğı.



Şekil 4.6. Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe'in 60 °C sıcaklık ve 20 mol.m⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zaman karşı grafiği.



Şekil 4.7. Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe'in 60 °C sıcaklık ve 40 mol.m⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği.



Şekil 4.8. Malahit cevherindeki Cu, Zn ve Fe'nin 60 °C sıcaklık ve 50 mol.m⁻³ perklorik asit çözeltisinde çözünme kesri değerlerinin zamana karşı grafiği.

Bu sonuçlardan görüleceği gibi sabit reaksiyon sıcaklığında çözücü derişiminin arttırılması malahit cevherindeki bakır, çinko ve demir çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Asit derişiminin arttırılması bakır ve çinkoya kıyasla özellikle demir çözünürlüğü üzerinde çok daha fazla bir etki göstermektedir. Esasen bu durum liç işlemleri için olumlu olabilir. Çünkü asit derişiminin düşük tutulmasıyla 90 dakikadan biraz daha uzun reaksiyon sürelerinde cevherdeki bakır ve çinkonun tamamen çözünmesi temin edilebileceği gibi demirin ise ihmal edilebilecek düzeyde çözünmesi sağlanabilir. Bu ise liç çözeltilerinden bakır ve çinko kazanılmasında önemli bir avantaj sağlayabilir. Bu bulgu ile çalışmada kullanılan malahit cevherinden seçici liç gerçekleştirilerek bakır ve çinko kazanılabileceği söylenebilir.

Yukarıda verilen iki grup deney derişim sabit iken sıcaklığın arttırılması durumu için değerlendirilecek olursa aşağıdaki yorumlar yapılabilir. Derişim 10 mol.m⁻³ değerinde sabit iken sıcaklık 25 °C'den 60 °C'ye arttırıldığında bakır çözünürlüğünün % 38.5'den % 41.2'ye bir miktar arttığı, çinko çözünürlüğünün % 29.3'den % 31.6'ya çok az bir artış gösterdiği ve demir çözünürlüğünün ise % 0.1'den % 1.8'e arttığı tespit edilmiştir. Benzer değerlendirme 50 mol.m⁻³ sabit derişimde sıcaklığın 25 °C'den 60 °C'ye arttırıldığı deneyler içinde yapılabilir. Bu deneylerde 90 dakikalık deney süresi sonunda bakır çözünürlüğünde % 99'dan % 99.7'ye çok az bir

artış gözlenmiş olmakla birlikte hemen hemen aynı olduğu söylenebilir. Çinko çözünürlüğü ise % 65.7'den % 74.2'ye yükselmiştir. Burada demir çözünürlüğü % 30.3'den % 41.5 değerine artış göstermiştir.

Derişim sabit iken sıcaklığın arttırılması ile ilgili deneylerin sonuçlarından görüleceği gibi, sıcaklığın arttırılmasının liç verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı söylenebilir. Her ne kadar reaksiyon sıcaklığının artmasıyla bakır, çinko ve demir çözünürlüğü artmış olsa bile, bu artış asit derişiminin etkisinin yanında daha düşük seviyede kalmaktadır. Bu durum liç çalışmasında önemli bir avantaj sağlayabilir. Çözünmenin sıcaklıktan fazla etkilenmemesi ile liç işlemleri düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir ve proseste daha az enerji harcanması sağlanabilir.

Yukarıda verilen bütün şekillerde bakır çözünürlüğünün çinko ve demirden daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Liç işlemi sonunda ortaya çıkan kalıntının kimyasal analizi yapılarak kalıntıda kalan metal miktarları belirlenmiştir. Bunun için yukarıda belirtilen her bir deney sonunda ele geçen katı kalıntı hidroklorik asit ve nitrik asitten ibaret çözeltide (kral suyu) çözündürülerek bakır, çinko ve demir tayinleri yapılmıştır. Çizelge 4.1'de hem deneylerden elde edilen sonuçlar hem de kalıntının çözünmesiyle elde edilen çözeltide belirlenen bakır, çinko ve demir miktarları verilmiştir. Çizelge 4.1'deki değerlerden de sıcaklık ve konsantrasyonun malahitin çözünmesi üzerine olan etkisi açık bir şekilde görülmektedir.

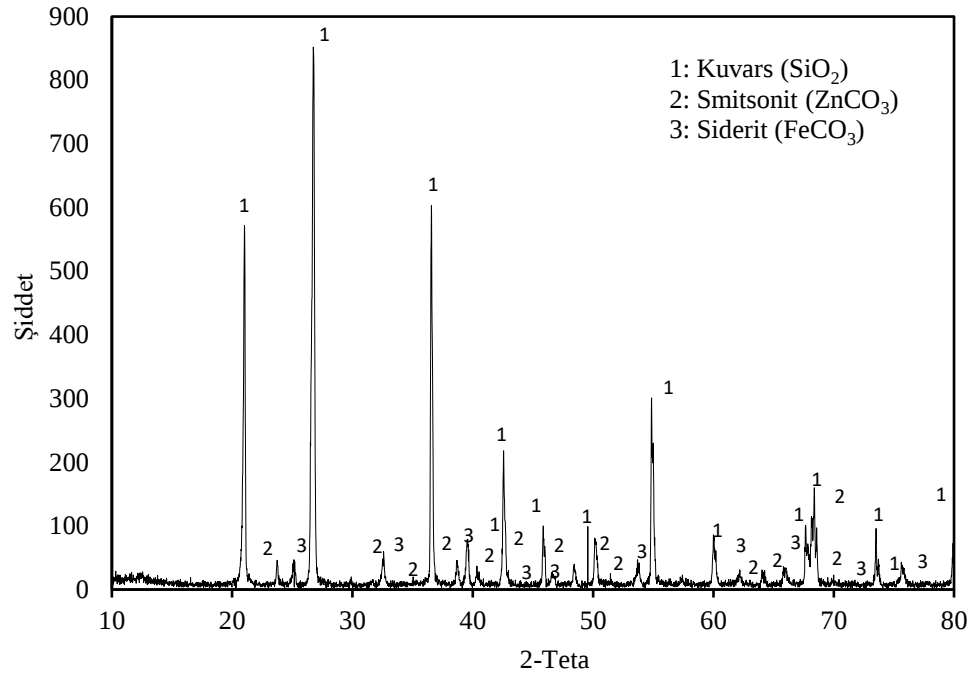
Düşük asit derişimlerinde cevherin yapısındaki demirin çok büyük bir kısmının kalıntıda kaldığı, hemen hemen hiç çözünmediği söylenebilir. Derişimin artmasıyla kalıntıda demir miktarının azaldığı liç çözeltisine geçen demir miktarının ise arttığı açıkça gözlenmektedir. Yine Çizelge 4.1'den sabit asit derişiminde sıcaklığın arttırılmasının bakır ve çinko çözünürlüğü üzerinde etkili olduğu fakat demirin çözünürlüğünün ise çok az arttığı gözlenmektedir. Böylece liç kalıntılarının analiz sonuçları da perklorik asit çözeltisinde malahitin çözünürlüğü üzerine sıcaklıktan ziyade asit derişiminin daha etkili olduğunu desteklemektedir.

Şekil 4.9'da 50 mol.m^{-3} ve 25°C şartlarında yapılan liç deneyinden elde edilen katı kalıntının XRD grafiği verilmiştir. XRD analiz sonucunda katı kalıntıda malahit pikine rastlanmadığı görülmektedir. Kalıntının büyük oranda kuvars içerdiği geri kalan kısmının ise başlıca çözünmemiş olan smitsonit ve siderit minerallerinden oluştuğu anlaşılmaktadır. Böylece deney koşullarının kontrol edilmesiyle malahit cevherindeki bakırın tamamen çinkonun kısmen çözündürülebileceği ve demirin ise hemen hemen hiç çözünmeden cevher matriksinde kalmasının sağlanabileceği

söylenbilir. Sulu perklorik asit çözeltilerinde malahitin liç işleminde cevherdeki demir mineralinin az miktarda çözüldüğünün tespit edilmiş olması literatürdeki çalışmalar ile uyum içerisindedir [111,112]. Malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltilerinde çözüldürülmesinin incelendiği bir çalışmada 140 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen liç kalıntısının XRD analizi sonucunda bakır pikine rastlanmadığı ve Fe mineralinin çözünmediği belirtilmiştir [113]. Sulu sülfürik asit çözeltilerinde malahitin çözünürlüğünün incelendiği başka bir çalışmada liç kalıntısında bakır pikine rastlanmadığı; götit, manyetit, piroksen ve kuvars minerallerinin uygulanan deney şartlarında çözünmeden liç kalıntısında kaldığı ifade edilmiştir [23].

Çizelge 4.1. Liç çözeltileri ve liç kalıntılarında tespit edilen Cu, Zn ve Fe'in çözünme kesri değerleri.

Derişim ve Sıcaklık	Analizi yapılan kısım	Cu çözünme kesri	Zn çözünme kesri	Fe çözünme kesri
10 mol.m ⁻³ 25 °C	Liç süzöntüsü	0.378	0.286	0.0010
10 mol.m ⁻³ 25 °C	Liç kalıntısı	0.605	0.694	0.9850
10 mol.m ⁻³ 60 °C	Liç süzöntüsü	0.406	0.307	0.0180
10 mol.m ⁻³ 60 °C	Liç kalıntısı	0.577	0.673	0.9740
20 mol.m ⁻³ 25 °C	Liç süzöntüsü	0.682	0.373	0.0012
20 mol.m ⁻³ 25 °C	Liç kalıntısı	0.307	0.610	0.9965
20 mol.m ⁻³ 60 °C	Liç süzöntüsü	0.702	0.316	0.1570
20 mol.m ⁻³ 60 °C	Liç kalıntısı	0.281	0.672	0.8330
40 mol.m ⁻³ 25 °C	Liç süzöntüsü	0.992	0.572	0.1750
40 mol.m ⁻³ 25 °C	Liç kalıntısı	0.006	0.420	0.8170
40 mol.m ⁻³ 60 °C	Liç süzöntüsü	0.995	0.733	0.4010
40 mol.m ⁻³ 60 °C	Liç kalıntısı	0.005	0.258	0.5820
50 mol.m ⁻³ 25 °C	Liç süzöntüsü	0.982	0.643	0.2950
50 mol.m ⁻³ 25 °C	Liç kalıntısı	0.010	0.335	0.6860
50 mol.m ⁻³ 60 °C	Liç süzöntüsü	0.981	0.734	0.4040
50 mol.m ⁻³ 60 °C	Liç kalıntısı	0.003	0.245	0.5750



Şekil 4.9. Liç işlemi sonrası elde edilen katı kalıntının XRD spektrumu.

Cevherdeki demirin düşük seviyelerde çözünmesi, liç işleminden sonra elde edilen çözeltilisinin saflaştırılması için uygulanacak işlem basamaklarının sayısının azalmasını sağlayabilir. Ayrıca demir içermeyen bir çözeltiden bakır ve/veya çinko bileşiklerinin yüksek saflıkta kazanılması sağlanabileceği gibi, elektrolitik bir işlem uygulanacağı zaman akım veriminin de bundan olumlu etkilenmesi söz konusu olabilir. Her ne kadar düşük asit derişimlerinde çalışıldığında demirin çözünürlüğü çok düşük seviyelerde tutulabilse de malahit cevheri bazik bir cevher olduğundan liç işlemi esnasında aşırı asit tüketimine sebep olabileceğinden yeterli bakır çözünme değerlerine ulaşamayabilir. Ayrıca düşük asit derişimlerinde liç hızı asit harcanmasından dolayı yavaşlayabilir ve yüksek bakır dönüşüm değerlerine ulaşmak için liç işlemini daha uzun sürelerde yapmak gerekebilir. Bu gibi sakıncaların önüne geçmek için çalışmanın sonraki kısımlarında 10 mol.m^{-3} asit derişiminden daha yüksek değerlerde çalışılmışken, sıcaklığın çözünme üzerinde çok fazla bir etkisinin olmaması sebebiyle düşük sıcaklık değerlerinde liç işlemleri gerçekleştirilmiştir.

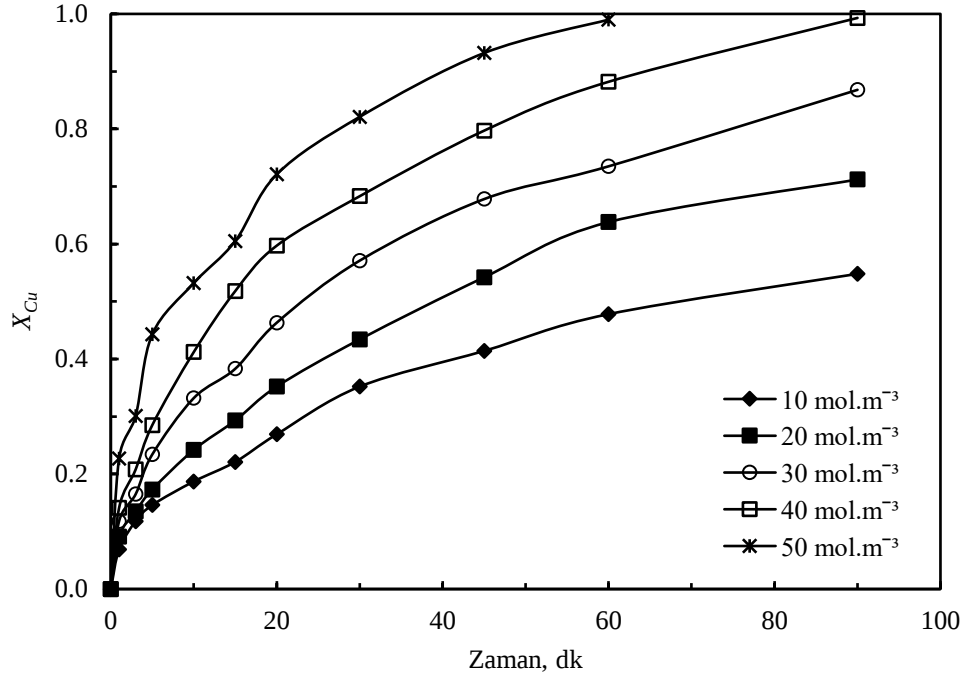
Malahit cevherinin perklorik asit çözeltilerinde liç edilmesinde deney parametrelerinin çözünme verimi üzerine olan etkileri incelenirken sadece bakırın çözünürlüğü izlenmiş ve kinetik değerlendirmeler bakır için elde edilen verilere göre yapılmıştır.

4.2. Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine deney parametrelerinin etkileri

Genel olarak bir kimyasal reaksiyonun hızı üzerinde reaktan derişimi ve reaksiyon sıcaklığının etkili olduğu bilinmektedir. Heterojen katı-akışkan reaksiyonlarda sözü edilen parametrelerin yanı sıra katı parçacık boyutu ve reaksiyon karışımının karıştırılma hızı gibi diğer parametreler de reaksiyon hızını önemli derecede etkileyebilmektedir. Böylece, malahit cevherinin perklorik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine çözelti derişimi, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, katı tanecik boyutu ve reaksiyon karışımının karıştırılma hızının etkilerinin belirlenmesi için deneyler yapılmıştır.

4.2.1. Bakırın çözünmesi üzerine perklorik asit derişiminin etkisi

Malahit cevherinden bakır liçi üzerine perklorik asit derişiminin etkisi 10, 20, 30, 40 ve 50 mol.m⁻³ değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde diğer parametreler olan reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve katı parçacık boyutu ise sırasıyla 25 °C, 6.66 devir/s, 4 kg.m⁻³ ve -60+80 mesh değerlerinde sabit tutulmuştur. Derişim etkisinin araştırıldığı deneylerden elde edilen veriler Şekil 4.10'da grafiğe geçirilmiştir. Söz konusu şekilden görüleceği gibi, perklorik asit derişiminin artması ile katı fazdan sıvı faza geçen bakır miktarı artmaktadır. Reaksiyon hızı reaktanların derişiminin bir fonksiyonu olduğundan perklorik asit derişiminin artması ile malahitin çözünme hızı artmaktadır. Malahit cevheri bazik karaktere sahip olduğundan çözücü olarak kullanılan asidin harcanmasına sebep olur. Bu sebeple düşük asit derişimlerinde uzun sürelerde dahi yeterli çözünme değerlerine ulaşamayabilir. Bununla birlikte asit derişiminin artmasıyla daha önce verilen Şekil 4.1-4.4'den görüleceği gibi liç esnasında çözeltiye geçen demir miktarı artmaktadır. Bu durum liç çözeltilisinin daha fazla kirlenmesine sebep olur ve çözeltilinin saflaştırılması için ilave işlemlerin yapılmasını gerektireceğinden proses ekonomisini olumsuz yönde etkileyebilir. Ayrıca çözeltiliden elektroliz yoluyla bakır kazanılmasında aşırı enerji tüketimine sebep olabilir. Çözünen demir miktarını düşük, buna karşılık bakır miktarını ise yüksek tutmak ve liç esnasında asit harcanmasının liç hızı üzerine etkisini en aza indirmek düşüncesiyle diğer parametrelerin etkileri incelenirken asit derişimi 40 mol.m⁻³ olarak alınmıştır.

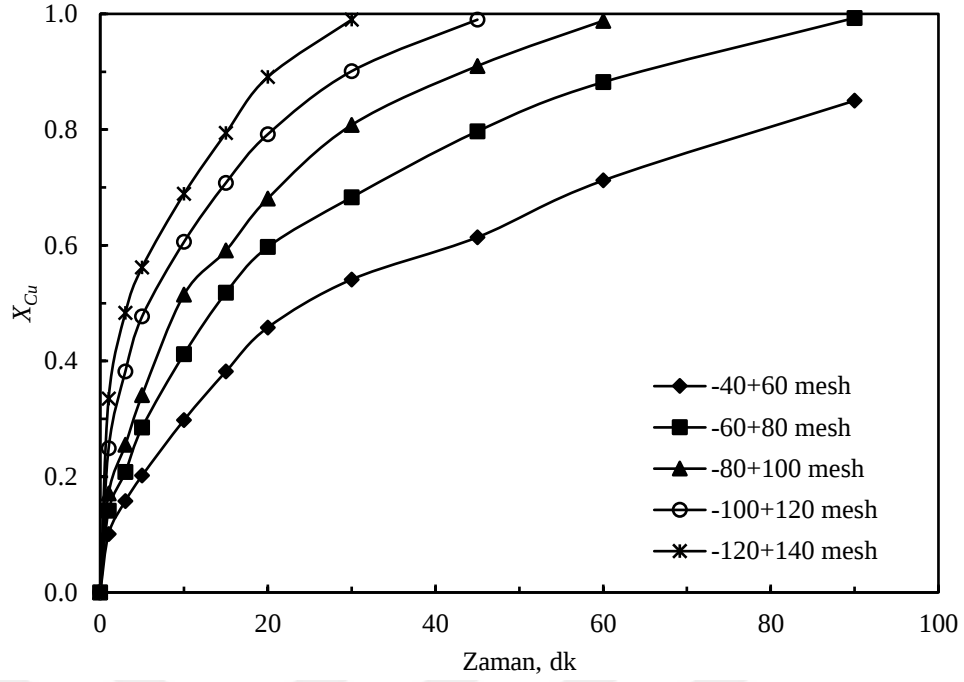


Şekil 4.10. Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine perklorik asit derişiminin etkisi.

4.2.2. Bakırın çözünmesi üzerine katı parçacık boyutunun etkisi

Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine ortalama katı parçacık boyutunun etkisi -40+60, -60+80, -80+100, -100+120 ve -120+140 mesh değerlerine sahip cevher örnekleri kullanılarak incelenmiştir. Bu parametrenin çözünme üzerine olan etkisi çalışılırken asit çözeltisi derişimi 40 mol.m⁻³, karıştırma hızı 6.66 devir/s reaksiyon sıcaklığı 25 °C ve katı/sıvı oranı ise 4 kg.m⁻³ değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen çözünme kesri değerleri Şekil 4.11'de zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.11'den görüleceği üzere ortalama katı parçacık boyutunun küçülmesi ile bakırın çözünme kesri değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Katı parçacıkların ortalama boyutu küçüldükçe taneciklerin toplam yüzey alanı ve dolayısıyla katı ile sıvı reaktanlar arasında temas yüzeyi büyüyeceğinden çözünme hızı artmış olur. Çalışmada diğer parametreler incelenirken parçacık boyutu -60+80 mesh olarak alınmıştır.

Parçacık boyutunun -40+60, -60+80, -80+100- -100+120, -120+140 mesh fraksiyonları için elek numaralarına karşılık gelen elek açıklıkları arasındaki aritmetik ortalama değer alınarak ortalama parçacık yarıçapları hesaplanmış olup, bu değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Parçacık boyutunun kullanıldığı hesaplamalarda Çizelge 4.2'deki ortalama parçacık yarıçapları kullanılmıştır.



Şekil 4.11. Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine katı parçacık boyutunun etkisi.

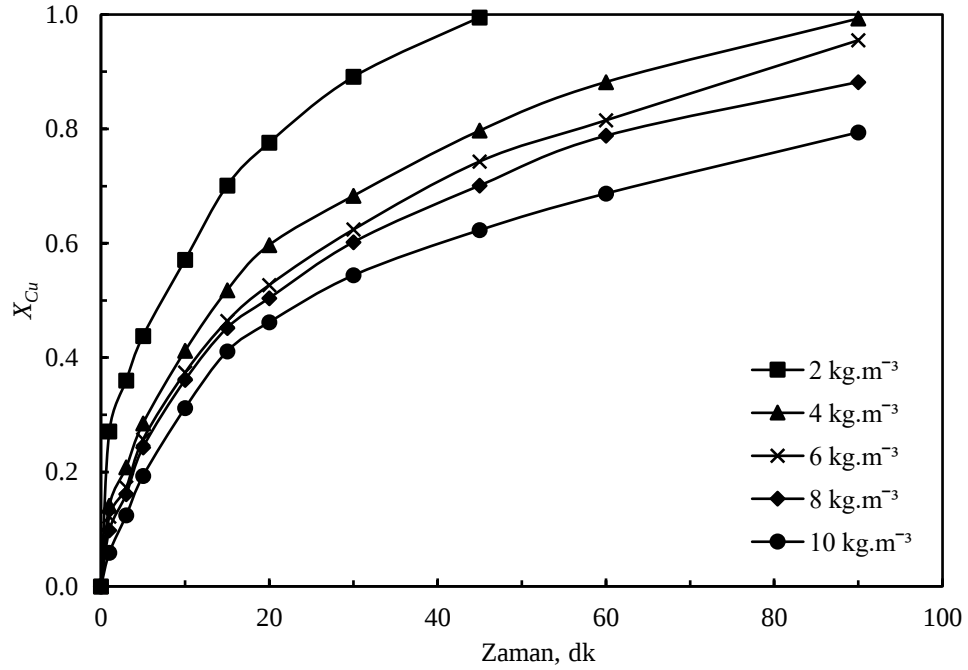
Çizelge 4.2. Ortalama parçacık yarıçapları ve elek numaraları

Parçacık boyutu, mesh	Ortalama parçacık yarıçapı*10 ⁶ (m)
-40+60	335
-60+80	214
-80+100	163
-100+120	137
-120+140	115

4.2.3. Bakırın çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Malahitten bakırın çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi Çizelge 3.2’de verilmiş olan 2-10 kg.m⁻³ aralığında incelenmiştir. Bu deneylerde çözelti derişimi, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve parçacık boyutu sırasıyla 40 mol.m⁻³, 25 °C, 6.66 devir/s ve -60+80 mesh değerlerinde sabit tutulmuştur. Elde edilen deneysel bulgular Şekil 4.12’de grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.12’den görüldüğü üzere katı/sıvı oranının azalmasıyla bakırın çözünme kesri artmaktadır. Katı/sıvı oranının azalmasıyla çözücünün birim hacmi başına düşen parçacık miktarı azalacağından ve katı ile akışkanın teması iyileşeceğinden dolayı çözünme hızı artmaktadır. Ancak endüstriyel uygulamalarda mümkün olduğu kadar yüksek katı/sıvı oranlarında

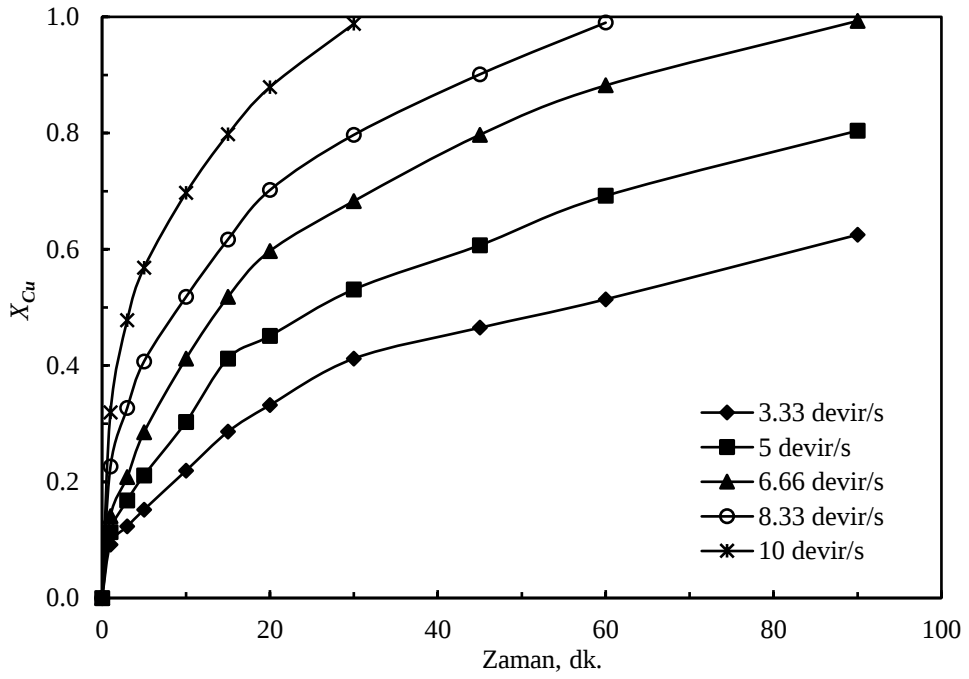
çalışılması istenir. Şekil 4.12'den görüleceği gibi, katı/sıvı oranının incelendiği deneysel şartlarda 90 dakikalık liç süresi sonunda 4 kg.m^{-3} için % 99.3 çözünme değerine ulaşılmışken 10 kg.m^{-3} için bu değer % 79.4 olarak gerçekleşmiştir. Çalışmada diğer parametreler incelenirken katı/sıvı oranı 4 kg.m^{-3} olarak alınmıştır.



Şekil 4.12. Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi.

4.2.4. Bakırın çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi

Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi 3.33-10 devir/s aralığında farklı karıştırma hızları uygulanarak incelenmiştir. Deneylerde perklorik asit derişimi 40 mol.m^{-3} , katı/sıvı oranı 4 kg.m^{-3} , reaksiyon sıcaklığı 25°C ve tanecik boyutu ise -60+80 mesh değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen bulgular Şekil 4.13'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.13'den gözlendiği gibi, reaktör içeriğinin karıştırılma hızı arttıkça malahitin liç edilmesiyle çözelti ortamına geçen bakır miktarında da önemli oranda artış olmuştur. 3.33 devir/s karıştırma hızında 90 dakikalık liç süresinde cevherdeki bakırın ancak % 62.5'i çözünerek çözeltiye geçmişken, 10 devir/s karıştırma hızında sadece 30 dakikalık liç süresinde % 98.8 çözünme değerine ulaşılmıştır.



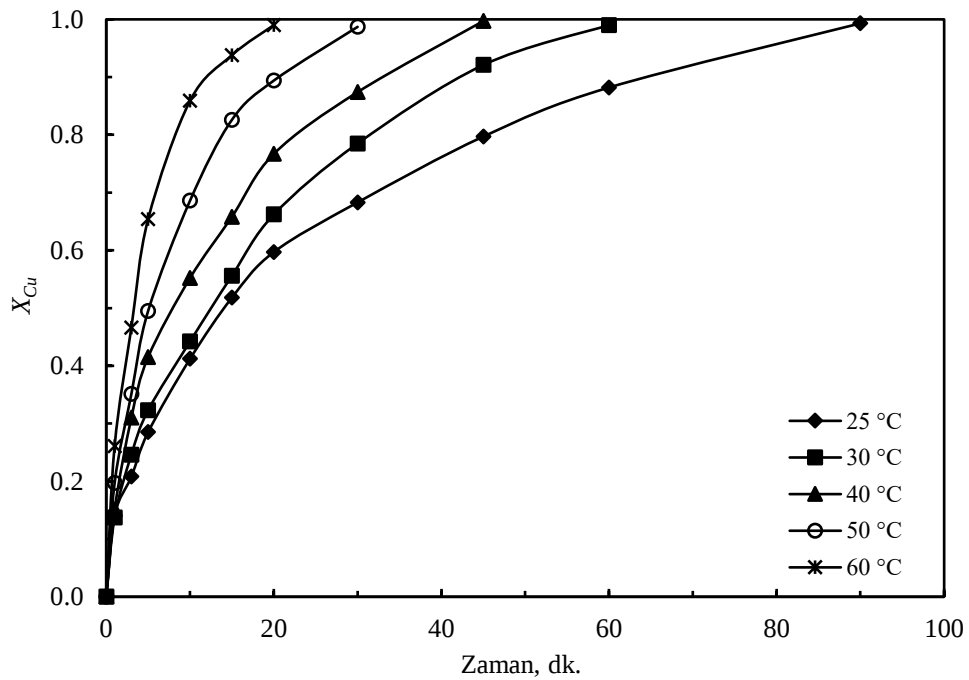
Şekil 4.13. Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi.

Bu sonuçlardan da görüleceği gibi mevcut deneysel koşullarda karıştırma hızının malahitin çözünmesi üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Reaktör içeriğinin karıştırılmasıyla, katı reaktan etrafındaki durgun akışkan filminin kalınlığı azaltılmak suretiyle katı yüzeyine doğru dış difüzyon direnci azaltılmış olacağından çözünme hızında bir artış söz konusu olacaktır. Ayrıca karıştırma hızının artırılması katı parçacıkların reaktör dibinde toplanmasını engellemiş olacak ve çözeltide asılı halde olmalarını sağlayacaktır. Bu durumda çözücü ile katı arasındaki temas iyileşeceğinden çözünme hızının artması söz konusu olacaktır. Mevcut çalışmada 6.66 devir/s karıştırma hızında katı parçacıkların çözelti ortamında asılı halde oldukları gözlenmiştir. Böylece diğer deneysel parametreler incelenirken karıştırma hızı 6.66 devir/s olarak alınmıştır.

4.2.5. Bakırın çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Malahitten bakırın çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 25-60 °C aralığında farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir. Sıcaklık etkisi incelenirken perklorik asit çözeltisi derişimi 40 mol.m⁻³, karıştırma hızı 6.66 devir/s, katı parçacık boyutu -60+80 mesh ve katı/sıvı oranı 4 kg.m⁻³ değerlerinde sabit tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığının etkisine ilişkin deney sonuçları Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Zamana karşı bakırın

çözünme kesri değerlerinin verildiği Şekil 4.14'den görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığının artmasıyla cevherden çözünerek çözeltiliye geçen bakır miktarında artış olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla reaktan molekülleri daha hızlı hareket ederek birbirleriyle daha sık çarpışmalar ve bunun sonucunda moleküllerin reaksiyona girme olasılıkları artmış olur. Bir kimyasal reaksiyonun hızının sıcaklığa bağlılığı reaksiyonun hız sabiti ile belirtilir. Arrhenius teorisine göre reaksiyon hız sabiti sıcaklığa üstel olarak bağlıdır ve bu bağlılıktan dolayı sıcaklıktaki küçük artışlar bile reaksiyon hızında önemli bir yükselmeye sebep olabilir. Çalışmada diğer parametreler incelenirken sıcaklık 25 °C olarak alınmıştır.



Şekil 4.14. Malahit cevherinden bakırın çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.

Derişim ve karıştırma hızı için 90 dakikalık deneyler sonunda kompleksometrik yöntemle elde edilen veriler, Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi ile elde edilen sonuçların validasyonu Ek 2'de verilmiştir.

4.2.6. Malahit cevherinin perklorik asit çözeltilerindeki liç kinetiği

Liç reaksiyonları katalitik olmayan katı-akışkan heterojen reaksiyonlara bir örnek oluşturur. Kimyasal reaksiyonlar reaktörlerde gerçekleştirilir. Dolayısıyla belli bir reaksiyonun gerçekleştirileceği bir reaktörün tasarımında reaksiyon hız ifadesine ihtiyaç duyulur. Böylece karıştırmalı bir liç prosesinin uygulanacağı reaktörün

tasarımı için hız ifadesinin oluşturulması gerekir. Katalitik olmayan katı-akışkan heterojen reaksiyonlar için hız ifadesinin oluşturulması her bir deneysel parametrenin liç reaksiyonunun hızını nasıl etkilediğinin belirlenmesi suretiyle yapılır.

Malahit cevherinin perklorik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin aydınlatılması amacıyla cevherden çözünerek çözelti ortamına geçen bakır için elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır. Elde edilen veriler küçülen çekirdek modeli temel alınarak oluşturulan ve Çizelge 2.7’de verilen integre hız eşitlikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Model eşitliklerindeki görünür hız sabitlerini belirlemek için her bir deney parametresinin zamana karşı grafiği çizilmiştir. Akışkan filminden difüzyon ve kimyasal reaksiyon modelleri deneysel verilere uygulandığında, her iki model içinde parabolik eğrilerin elde edildiği görülmüştür. Ürün veya kül filminden difüzyon modeli için düz doğrular elde edilmesine rağmen R^2 değerlerinin düşük olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda ürün filminden difüzyon modeli geçerli olduğu zaman reaksiyon sıcaklığının çözünme hızı üzerinde etkisi genellikle fazla olmaz. Ancak Şekil 4.14’de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı çözünme hızı üzerinde oldukça etkilidir. Parçacık boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklığın etkilerinin incelendiği deney sonuçları birlikte değerlendirildiği zaman karışık kinetik modellerin liç hızına uygulanabileceği sonucuna varılabilir. Böylece literatürde mevcut olan karışık kinetik modeller hız kontrol basamağını belirlemek için deneysel verilere uygulanmıştır [23, 48, 52, 113]. Uygulanan karışık kinetik modeller içerisinde Eşitlik 4.6’da verilen ve kararlı hal durumu dikkate alınarak türetilen hız modelinin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

$$(1 - (1 - X_{Cu})^{1/3})^2 = k_m t \quad (4.6)$$

Ancak bu model içinde düşük R^2 değerleri elde edilmiştir. Akışkan filminden difüzyon, kimyasal reaksiyon, ürün veya kül tabakasından difüzyon ve kararlı hal karışık kinetik modeller kullanılarak deneysel verilerin analiz edilmesi sonucunda elde edilen hız sabiti ve korelasyon katsayılarının değerleri Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7 ve Çizelge 4.3’de verilmiş olan modeller kararlı halde küçülen çekirdek modelinin belli sınır şartlarında integre edilmesiyle elde edilmişlerdir. Ancak liç reaksiyonları zamana bağlıdır ve kararsız haldedir. Böylece malahit cevherinden bakırın perklorik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini belirlemek amacıyla kısım 2.1.4’de türetilen ve Eşitlik 2.45 ile gösterilen model denklemi deneysel verilere uygulanmıştır. Kararsız hal göz önüne alınarak türetilen bu model hem kimyasal

kinetik hem de kütle transfer etkilerini dikkate alan karışık kinetik model olarak ifade edilebilir. Eşitlik 2.45 aşağıdaki gibi tekrar yazılabilir. Burada k görünür hız sabitini temsil etmektedir ve Eşitlik 4.7'deki gibi yazılabilir.

Çizelge 4.3. Kinetik modeller için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayı değerleri.

Parametreler	Akışkan filminden difüzyon kontrollü model		Kimyasal reaksiyon kontrollü model		Ürün tabakasından difüzyon kontrollü model		Kararlı hal ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik model	
	X_{Cu}		$1-(1-X_{Cu})^{1/3}$		$1-3(1-X_{Cu})^{2/3} + 2(1-X_{Cu})$		$(1-(1-X_{Cu})^{1/3})^2$	
	k_f [min ⁻¹]	R^2	k_r [min ⁻¹]	R^2	k_d [min ⁻¹]	R^2	k_m [min ⁻¹]	R^2
Derişim [mol.m ⁻³]								
10	0.0077	0.6697	0.0046	0.8080	0.0031	0.9981	0.0013	0.9963
20	0.0101	0.7017	0.0072	0.8551	0.0066	0.9986	0.0032	0.9886
30	0.0123	0.6077	0.0104	0.9324	0.0106	0.9690	0.0070	0.9255
40	0.0146	0.4656	0.0188	0.9705	0.0188	0.9690	0.0123	0.8375
50	0.0217	0.3541	0.0238	0.9770	0.0235	0.9649	0.0131	0.8885
Karıştırma hızı [devir.s ⁻¹]								
3.33	0.0088	0.6159	0.0090	0.8928	0.0091	0.9970	0.0051	0.9774
5	0.0115	0.5561	0.0153	0.9679	0.0157	0.9957	0.0105	0.9217
6.66	0.0146	0.4956	0.0214	0.9469	0.0222	0.9920	0.0150	0.9499
8.33	0.0214	0.3549	0.0337	0.9589	0.0333	0.9768	0.0180	0.9123
10	0.0426	0.3044	0.0474	0.9534	0.0480	0.9869	0.0270	0.9313
Sıcaklık, [°C]								
25	0.0146	0.4956	0.0077	0.9339	0.0079	0.9984	0.0052	0.9284
30	0.0210	0.6406	0.0142	0.9861	0.0145	0.9771	0.0093	0.8800
40	0.0285	0.5703	0.0188	0.9705	0.0188	0.9690	0.0123	0.8281
50	0.0424	0.6083	0.0255	0.9346	0.0259	0.9945	0.0143	0.9703
60	0.0624	0.5707	0.0568	0.9905	0.0584	0.9665	0.0409	0.8372
Parçacık boyutu, (*10 ⁶) [m]								
335	0.0119	0.6503	0.0102	0.9609	0.0104	0.9951	0.0069	0.9097
214	0.0146	0.4956	0.0186	0.9700	0.0186	0.9713	0.0120	0.8469
163	0.0212	0.5314	0.0299	0.9502	0.0308	0.9987	0.0202	0.9134
137	0.0293	0.3173	0.0520	0.9772	0.0537	0.9803	0.3310	0.8981
115	0.0427	0.2973	0.0612	0.9610	0.0634	0.9954	0.0454	0.9040
Katı/sıvı oranı [kg.m ⁻³]								
2	0.0290	0.3838	0.0367	0.9615	0.0374	0.9749	0.0216	0.8916
4	0.0146	0.4956	0.0214	0.9469	0.0222	0.9921	0.0150	0.9499
6	0.0137	0.5845	0.0103	0.9266	0.0106	0.9993	0.0069	0.9364
8	0.0129	0.5591	0.0071	0.8627	0.0064	0.9968	0.0031	0.9903
10	0.0115	0.5968	0.0057	0.8482	0.0045	0.9964	0.0020	0.9932

$$[1 - (1 - X_{Cu})^{\frac{2}{3}}]^2 = \frac{16b^2 C_{Ao} D_e}{R^2 \rho_B^2 \pi} t = k \cdot t \quad (2.45)$$

$$k = \frac{16b^2 C_{Ao} D_e}{R^2 \rho_B^2 \pi} \quad (4.7)$$

Tam dönüşüm için gerekli olan süre Eşitlik 4.8'deki gibi ifade edilebilir.

$$t^* = \frac{R^2 \rho_B^2 \pi}{16b^2 C_{A0} D_e} \quad (4.8)$$

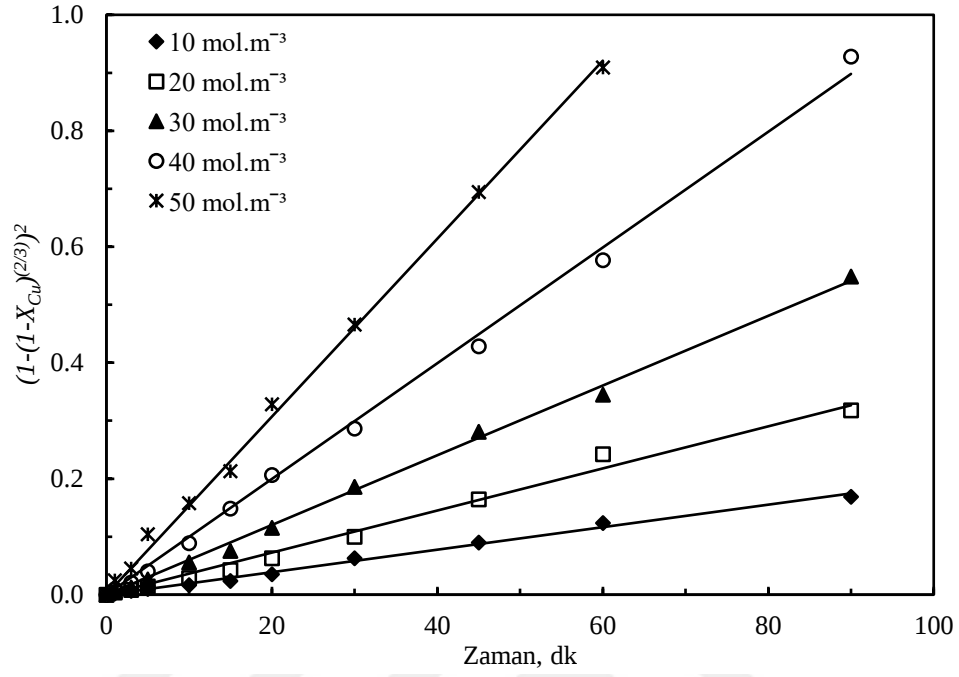
Eşitlik 2.45 ve 4.8 birlikte yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki Eşitlik 4.9 elde edilir.

$$t/t^* = [1 - (1 - X_{Cu})^{\frac{2}{3}}]^2 \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.9'daki t/t^* değerleri deneylerden elde edilen deneysel dönüşüm değerleri kullanılarak hesaplanır. Derişim, katı/sıvı oranı, parçacık boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklık için Eşitlik 2.45'in geçerliliğini görmek amacıyla zamana karşı Eşitlik 4.9'daki t/t^* değerleri grafiğe geçirildiği zaman düz doğruların elde edilmesi gerekir. Deneysel verilerden faydalanılarak hesaplanan t/t^* değerleri Çizelge 4.4-4.8'de verilmiş ve Şekil 4.15-4.19'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.15-4.19'dan görüleceği gibi orijinden geçen düz doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğimleri ilgili parametreler için görünür hız sabitinin sayısal değerlerini vermektedir.

Çizelge 4.4. Farklı perklorik asit derişimleri için zamana karşı t/t^* değerleri

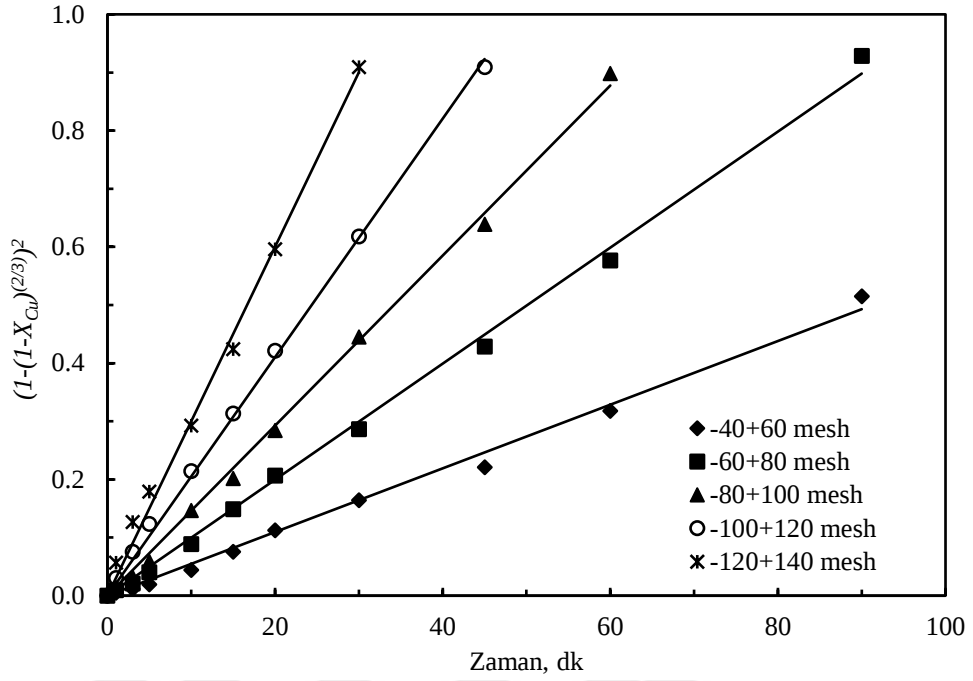
Zaman, dk	Perklorik asit derişimi, mol.m ⁻³				
	10	20	30	40	50
	t/t^*				
1	0.0022	0.0038	0.0065	0.0093	0.0249
3	0.0064	0.0085	0.0128	0.0207	0.0451
5	0.0099	0.0142	0.0265	0.0402	0.1043
10	0.0166	0.0285	0.0556	0.0889	0.1578
15	0.0235	0.0426	0.0757	0.1484	0.2131
20	0.0355	0.0631	0.1152	0.2065	0.3284
30	0.0630	0.0997	0.1859	0.2863	0.4657
45	0.0898	0.1647	0.2811	0.4285	0.6946
60	0.1237	0.2421	0.3451	0.5767	0.9093
90	0.1689	0.3179	0.5487	0.9282	---



Şekil 4.15. Farklı perklorik asit derişimleri için zamanla değişen t/t^* in değişimi.

Çizelge 4.5. Farklı parçacık boyutları için zamana karşı t/t^* değerleri

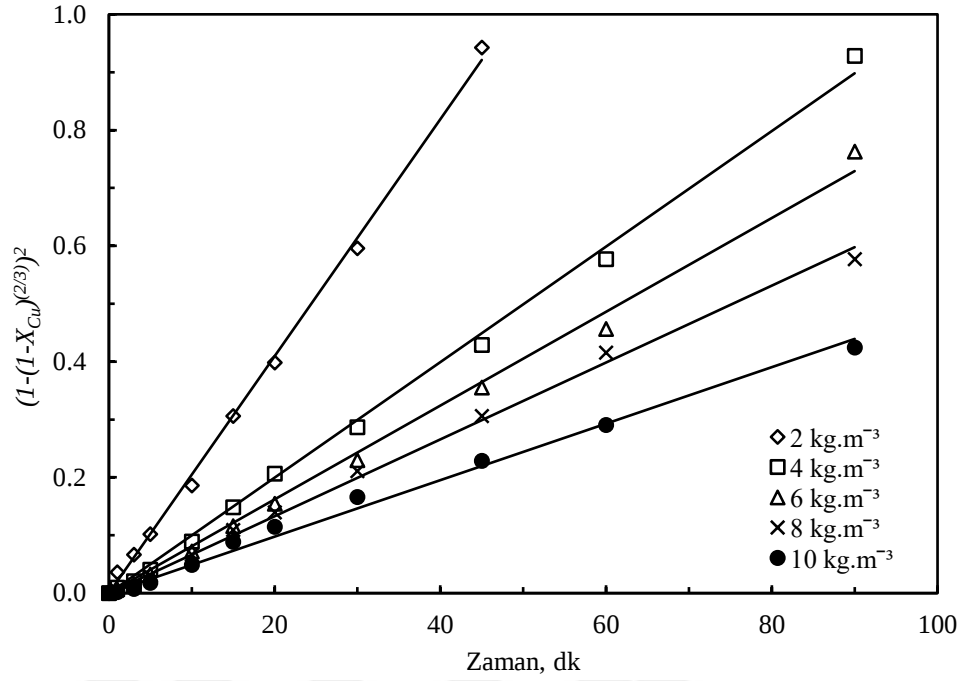
Zaman, dk	Ortalama parçacık boyutu, mesh				
	-120+140	-100+120	-80+100	-60+80	-40+60
	t/t^*				
1	0.0567	0.0302	0.0138	0.0093	0.0047
3	0.1266	0.0753	0.0318	0.0207	0.0117
5	0.1792	0.1231	0.0589	0.0402	0.0195
10	0.2927	0.2139	0.1465	0.0889	0.0442
15	0.4241	0.3134	0.2016	0.1484	0.0753
20	0.5957	0.4211	0.2842	0.2065	0.1124
30	0.9093	0.6178	0.4451	0.2863	0.1640
45	---	0.9093	0.6387	0.4285	0.2208
60	---	---	0.8979	0.5767	0.3179
90	---	---	---	0.9282	0.5151



Şekil 4.16. Farklı katı parçacık boyutları için zamanla t/t^* değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.6. Farklı katı/sıvı oranları için zamana karşı t/t^* değerleri.

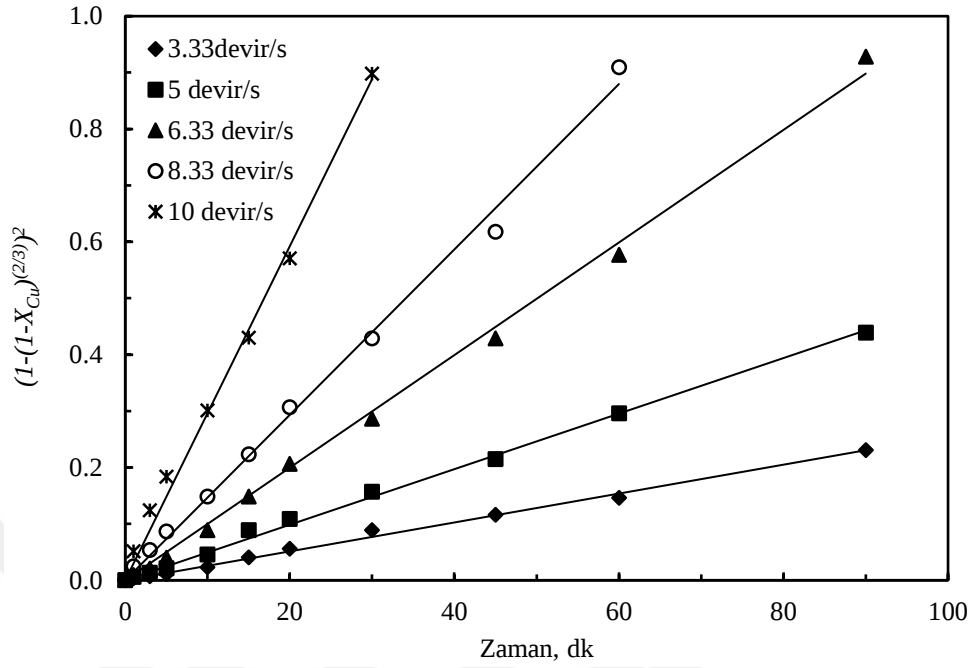
Zaman, dk	Katı/sıvı oranı, kg.m^{-3}				
	2	4	6	8	10
	t/t^*				
1	0.0361	0.0093	0.0069	0.0044	0.0016
3	0.0662	0.0207	0.0142	0.0122	0.0071
5	0.1018	0.0402	0.0323	0.0287	0.0177
10	0.1859	0.0889	0.0719	0.0666	0.0487
15	0.3057	0.1484	0.1157	0.1091	0.0884
20	0.3984	0.2065	0.1544	0.1394	0.1146
30	0.5957	0.2863	0.2295	0.2106	0.1661
45	0.9424	0.4285	0.3549	0.3056	0.2286
60	---	0.5767	0.4561	0.4153	0.2905
90	---	0.9282	0.7629	0.5767	0.4241



Şekil 4.17. Farklı katı/sıvı oranları için zamanla t/t^* değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.7. Farklı karıştırma hızları için zamana karşı t/t^* değerleri

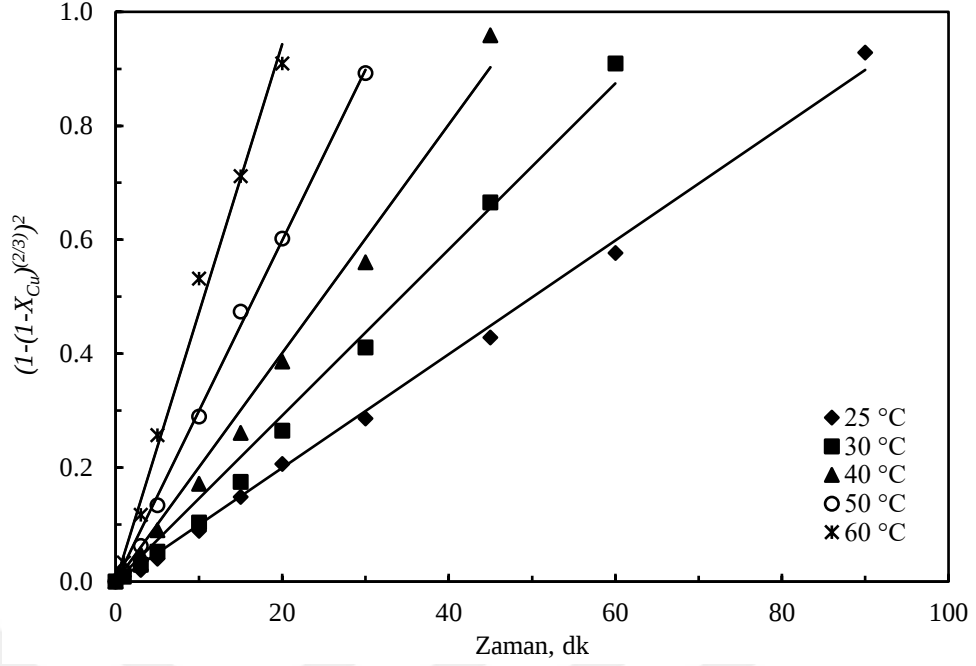
Zaman, dk	Karıştırma hızı, devir/s				
	3.33	5	6.66	8.33	10
	t/t^*				
1	0.0039	0.0059	0.0093	0.0247	0.0511
3	0.0070	0.0133	0.0207	0.0538	0.1237
5	0.0108	0.0214	0.0402	0.0865	0.1836
10	0.0231	0.0457	0.0889	0.1484	0.3013
15	0.0405	0.0889	0.1484	0.2065	0.4299
20	0.0556	0.1086	0.2065	0.2863	0.5707
30	0.0888	0.1571	0.2863	0.4285	0.8979
45	0.1163	0.2148	0.4285	0.6178	---
60	0.1458	0.2959	0.5767	0.9093	---
90	0.2304	0.4390	0.9282	---	---



Şekil 4.18. Farklı karıştırma hızları için zamanla t/t^* 'in değişimi.

Çizelge 4.8. Farklı reaksiyon sıcaklıkları için zamana karşı t/t^* değerleri

Zaman, dk	Sıcaklık, °C				
	25	30	40	50	60
	t/t^*				
1	0.0093	0.0087	0.0107	0.0185	0.0334
3	0.0207	0.0294	0.048	0.0627	0.1168
5	0.0402	0.0525	0.0904	0.1339	0.2572
10	0.0889	0.1038	0.1718	0.2895	0.5316
15	0.1484	0.1747	0.2611	0.4738	0.7112
20	0.2065	0.2649	0.3861	0.6022	0.9093
30	0.2863	0.4110	0.5605	0.8925	---
45	0.4285	0.6657	0.9588	---	---
60	0.5767	0.9093	---	---	---
90	0.9282	---	---	---	---



Şekil 4.19. Farklı reaksiyon sıcaklıkları için zamanla t/t^* ’ın değişimi.

Şekil 4.15-4.19’da görülen düz doğruların eğimlerinden hesaplanan hız sabiti ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.9’da gösterilmiştir. Gerek Şekil 4.15-4.19 gerekse Çizelge 4.9’daki verilerden liç prosesinin hız kontrol basamağının kararsız hal karışık kinetik model olduğu anlaşılmaktadır.

Eşitlik 4.7’deki görünür hız sabiti, k , üzerine reaksiyon parametrelerinin etkileri Eşitlik 4.10’daki gibi yazılabilir.

$$k = k_0 \cdot (C)^a \cdot (PB)^b \cdot (K/S)^c \cdot (KH)^d \cdot \exp\left(-E_a/RT\right) \quad (4.10)$$

Bu eşitlikte, k_0 liç prosesi için Arrhenius sabitini, C perklorik asit derişimini, PB ortalama katı parçacık boyutunu, K/S katı/sıvı oranını, KH karıştırma hızını, E_a aktivasyon enerjisini, R ideal gaz sabitini ve T reaksiyon sıcaklığını temsil etmektedir. a , b , c ve d üsleri ise reaksiyon hızının ilgili deney parametresine olan bağıllığını göstermektedir. Eşitlik 2.45 ile Eşitlik 4.10 birleştirildiği zaman liç prosesini temsil edecek matematiksel ifade Eşitlik 4.11’de yazılmıştır.

$$[1 - (1 - X_{Cu})^{2/3}]^2 = k_0 \cdot (C)^a \cdot (PB)^b \cdot (K/S)^c \cdot (KH)^d \cdot \exp\left(-E_a/RT\right) t \quad (4.11)$$

Reaksiyon hızının deney parametrelerine bağıllığı aşağıda anlatıldığı gibi belirlenmiştir.

Çizelge 4.9. Kararsız hal ürün filminden difüzyon kontrollü karışık kinetik model için görünür hız sabiti ve korelasyon katsayı değerleri.

Parametreler		Kararsız hal ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik model	
		$[1 - (1 - X_{Cu})^{\frac{2}{3}}]^2$	
		k	R^2
Derişim, mol.m ⁻³	10	0.0012	0.9901
	20	0.0036	0.9907
	30	0.0060	0.9976
	40	0.0100	0.9973
	50	0.0153	0.9979
Sıcaklık, °C	25	0.0100	0.9973
	30	0.0146	0.9919
	40	0.0201	0.9902
	50	0.0299	0.9974
	60	0.0472	0.9921
Katı/sıvı oranı, kg.m ⁻³	2	0.0205	0.9980
	4	0.0100	0.9973
	6	0.0081	0.9953
	8	0.0066	0.9969
	10	0.0049	0.9931
Parçacık boyut, m (10 ⁶)	335	0.0055	0.9942
	214	0.0100	0.9973
	163	0.0146	0.9981
	137	0.0205	0.9985
	115	0.0300	0.9944
Karıştırma hızı, devir/s	3.33	0.0026	0.9955
	5	0.0049	0.9974
	6.66	0.0100	0.9973
	8.33	0.0147	0.9957
	10	0.0296	0.9942

4.2.7. Reaksiyon hızının deney parametrelerine bağlılığının belirlenmesi

a , b , c ve d üslerini ve aktivasyon enerjisini (E_a) belirlemek amacıyla Çizelge 4.9'da her bir parametre değeri için topluca gösterilmiş olan görünür hız sabiti değerlerinden faydalanılmıştır.

Reaksiyon hız sabitinin asit derişimine bağlılığını belirlemek için her bir derişime karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k'_1) değerleri Çizelge 4.10'da

gösterilmiştir. Başlangıç hızı ile perklorik asit derişimi arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.12’de gösterildiği gibi olduğu kabul edilerek hesaplanan $\ln k_1'$ değerlerine karşılık $\ln C$ değerleri de Çizelge 4.10’da verilmiş ve Şekil 4.20’de grafiğe geçirilmiştir.

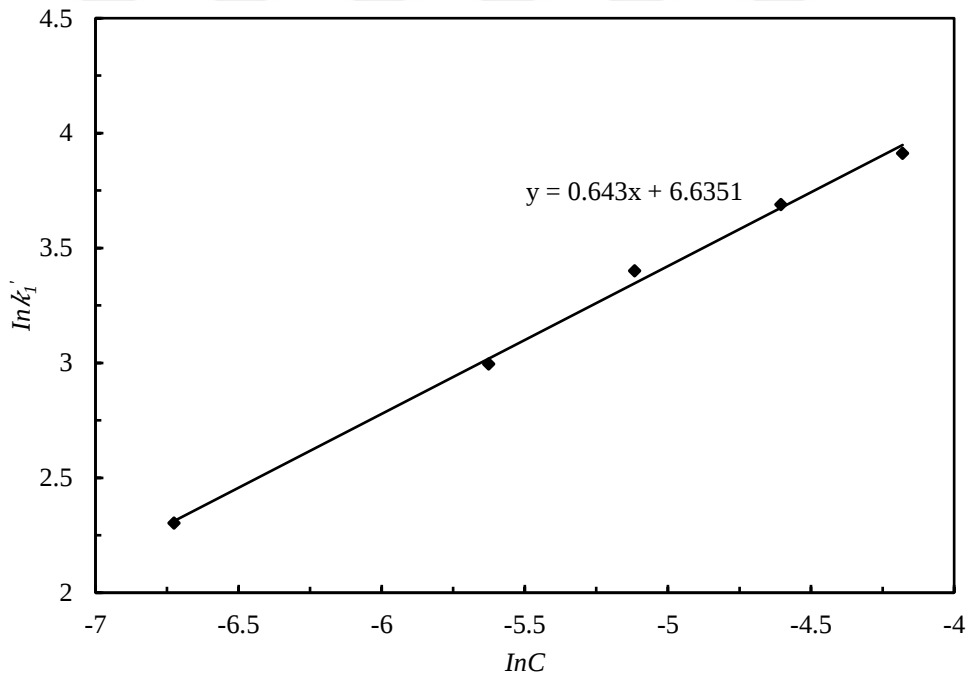
$$k_1' = k_1(C)^a \quad (4.12)$$

Şekil 4.20’de gözlenen doğrunun eğiminden asit derişimi için üstel faktör $a=0.643$ olarak belirlenmiştir. Böylece perklorik asit derişimi ile reaksiyon hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.13’deki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_1' = k_1(C)^{0.643} \quad (4.13)$$

Çizelge 4.10. Farklı asit derişimleri için görünür hız sabitleri

$C, \text{mol.m}^{-3}$	10	20	30	40	50
k_1'	0.0012	0.0036	0.0060	0.0100	0.0153
$\ln C$	2.303	2.996	3.401	3.689	3.912
$\ln k_1'$	-6.725	-5.627	-5.116	-4.605	-4.180



Şekil 4.20. Farklı perklorik asit derişimleri için $\ln C$ değerleri ile $\ln k_1$ değerlerinin değişimi.

Reaksiyon hız sabitinin parçacık boyutuna bağıllığını belirlemek için her bir parçacık boyutuna karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k_2') değerleri Çizelge

4.11’de gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin parçacık boyutuna bağlılığının Eşitlik 4.14’deki gibi olduğu kabul edilebilir.

$$k_1 = k_2(PB)^b \quad (4.14)$$

Liç reaksiyonunun hız sabitinin parçacık boyutuna bağlılığını belirlemek için öncelikle çözelti derişiminden bağımsız hız sabiti değerleri belirlenmelidir. Böylece derişimden bağımsız hız sabiti değerleri Eşitlik 4.15’deki gibi yazılabilir.

$$k_1 = \frac{k'_2}{(C)^{0.643}} \quad (4.15)$$

Eşitlik 4.15’deki derişim değeri deneylerde sabit alınan değeri olan 40 mol.m⁻³’dür. Eşitlik 4.15’den hesaplanan k_1 değerleri de Çizelge 4.11’de gösterilmiştir. Bu k_1 değerleri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 4.11’de gösterilen $\ln k_1$ ve $\ln(PB)$ değerleri Şekil 4.21’de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.21’deki doğrunun eğiminden b üssünün değeri -1.554 olarak bulunmuştur. Böylece parçacık boyutu ile reaksiyon hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.16’daki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_1 = k_2(PB)^{-1.554} \quad (4.16)$$

Reaksiyon hız sabitinin katı/sıvı oranına bağlılığını belirlemek için her bir katı/sıvı oranına karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k'_3) değerleri Çizelge 4.12’de gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin parçacık boyutuna bağlılığının Eşitlik 4.17’deki gibi olduğu kabul edilebilir.

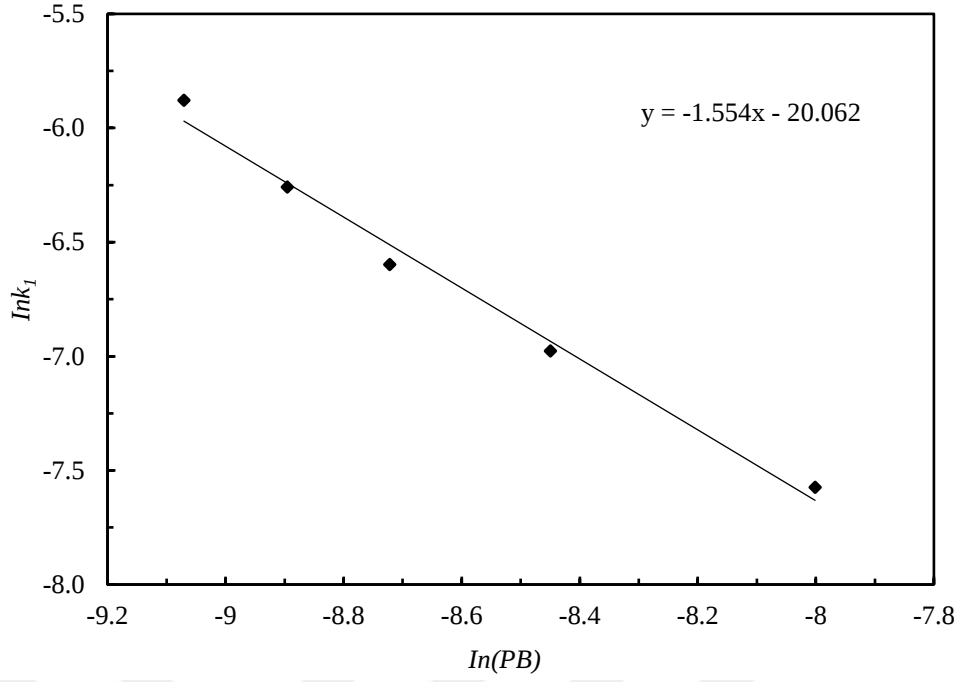
$$k_2 = k_3 \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^c \quad (4.17)$$

Derişim ve ortalama parçacık boyutundan bağımsız hız sabiti değerleri (k_2) Eşitlik 4.18’deki gibi yazılabilir.

$$k_2 = \frac{k'_3}{(C_I)^{0.643} \cdot (PB)^{-1.554}} \quad (4.18)$$

Çizelge 4.11. Farklı katı parçacık boyutları için görünür hız sabiti değerleri.

PB, m	0.000115	0.000137	0.000163	0.000214	0.000335
k'_2	0.03	0.0205	0.0146	0.01	0.0055
$k_1 \cdot 10^4$	27.989	19.126	13.621	9.329	5.131
$\ln(PB)$	-9.0705	-8.8955	-8.7217	-8.8449	-8.0014
$\ln k_1$	-7.5749	-6.9777	-6.5987	-6.2593	-5.8785



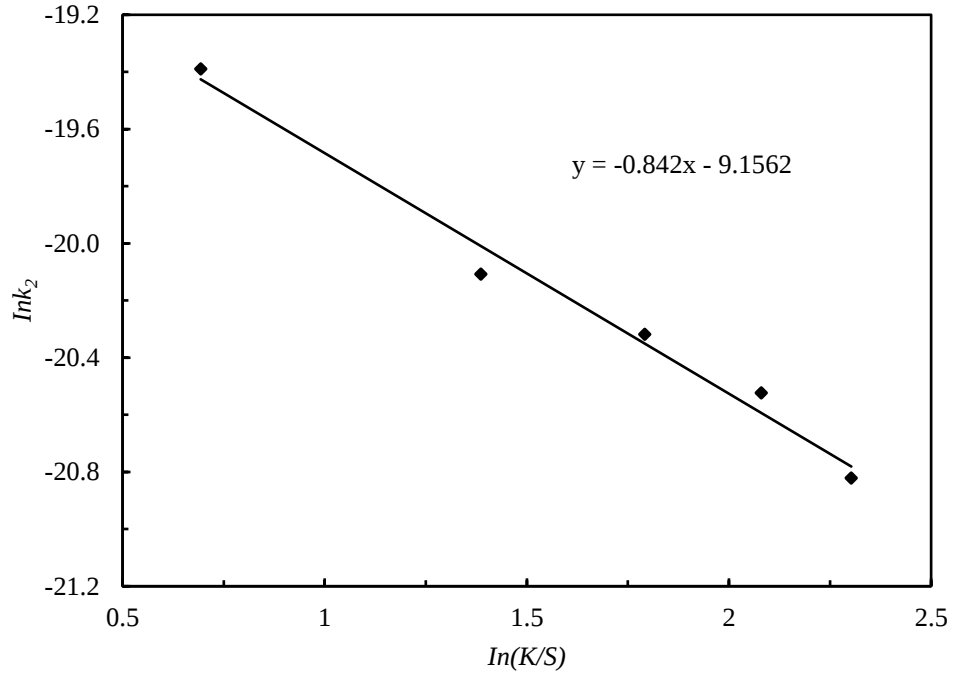
Şekil 4.21. Farklı katı parçacık boyutları için $\ln(PB)$ değerlerinin $\ln k_1$ değerleri ile değişimi.

Eşitlik 4.18'deki derişim ve ortalama parçacık boyutu değerleri deneylerde sabit alınan değerler olan 40 mol.m^{-3} ve 0.000214 m 'dir. Eşitlik 4.18'den hesaplanan k_2 değerleri de Çizelge 4.12'de gösterilmiştir. Bu k_2 değerleri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 4.12'de gösterilen $\ln k_2$ ve $\ln(K/S)$ değerleri Şekil 4.22'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.22'deki doğrunun eğiminden c üssünün değeri -0.842 olarak bulunmuştur. Böylece parçacık boyutu ile reaksiyon hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.19'daki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_2 = k_3 \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^{-0.842} \quad (4.19)$$

Çizelge 4.12. Farklı katı/sıvı oranları için görünür hız sabiti değerleri.

K/S, kg.m^{-3}	2	4	6	8	10
k'_3	0.0205	0.0100	0.0081	0.0066	0.0049
$k_2 \cdot 10^9$	3.806	1.856	1.504	1.225	0.909
$\ln(K/S)$	-6.2146	-5.5215	-5.116	-4.8283	-4.605
$\ln k_2$	-19.3899	-20.1077	-20.3184	-20.5232	-20.821



Şekil 4.22. Farklı katı/sıvı oranları için $\ln(K/S)$ değerlerinin $\ln k_2$ ile değişimi.

Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızına bağlılığını belirlemek için her bir karıştırma hızına karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k'_4) değerleri Çizelge 4.13'de gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızına bağlılığının Eşitlik 4.20'deki gibi olduğu kabul edilebilir.

$$k_3 = k_4(KH)^d \quad (4.20)$$

Liç reaksiyonunun hız sabitinin karıştırma hızına bağlılığını belirlemek için öncelikle çözelti derişimi, katı parçacık boyutu ve katı/sıvı oranından bağımsız hız sabiti değerleri belirlenmelidir. Böylece çözelti derişimi, katı parçacık boyutu ve katı/sıvı oranından bağımsız hız sabiti değerleri Eşitlik 4.21'deki gibi yazılabilir.

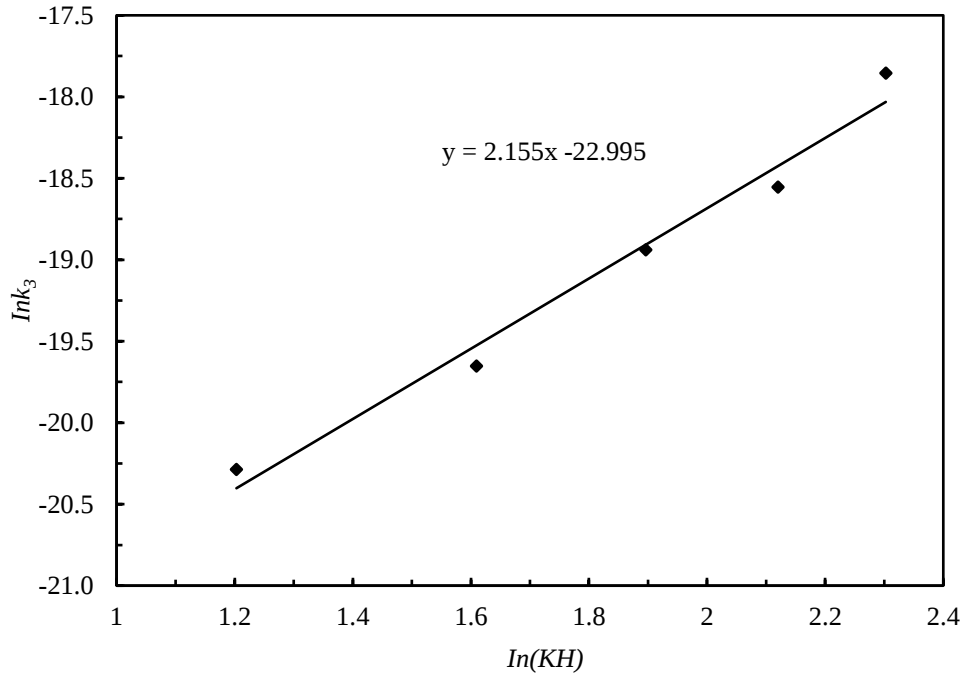
$$k_3 = \frac{k_4^l}{k_3(C)^{0.643}(PB)^{-1.554}(K/S)^{-0.842}} \quad (4.21)$$

Eşitlik 4.21'deki derişim, ortalama parçacık boyutu ve katı/sıvı oranı değerleri deneylerde sabit alınan değerler olan 40 mol.m^{-3} , 0.000214 m ve 4 kg.m^{-3} değerleridir. Eşitlik 4.21'den hesaplanan k_3 değerleri de Çizelge 4.13'de gösterilmiştir. Bu k_3 değerleri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 4.13'de gösterilen $\ln k_3$ ve $\ln(KH)$ değerleri Şekil 4.23'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.23'deki doğrunun eğiminden d üssünün değeri 2.155 olarak bulunmuştur. Böylece parçacık boyutu ile reaksiyon hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.22'deki gibi yazılabilir.

$$k_3 = k_4 \cdot (KH)^{2.155} \quad (4.22)$$

Çizelge 4.13. Çeşitli karıştırma hızları için görünür hız sabitleri

$KH, \text{devir.s}^{-1}$	3.33	5	6.66	8.33	10
k'_4	0.0026	0.0049	0.01	0.0147	0.0296
$k_3 \cdot 10^9$	1.5501	2.9213	5.9620	8.7638	17.647
$\ln KH$	1.2029	1.6094	1.8961	2.1198	2.3026
$\ln k_3$	-20.285	-19.651	-18.938	-18.553	-17.853



Şekil 4.23. Farklı karıştırma hızları için $\ln(KH)$ değerlerinin $\ln k_3$ ile değişimi.

Son olarak hız sabitinin reaksiyon sıcaklığına olan bağıllığı belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağıllığını belirlemek için her bir sıcaklık değerine karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k'_5) değerleri Çizelge 4.14'de gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağıllığı Eşitlik 4.23'de gösterilen Arrhenius denklemi ile verilir.

$$k_4 = k_o \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (4.23)$$

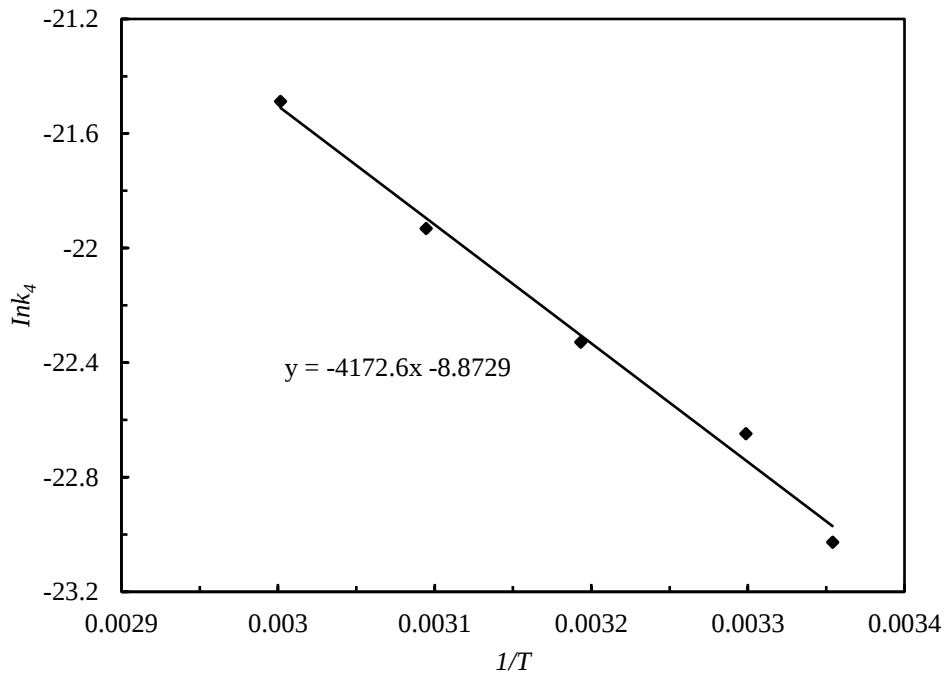
Derişim, ortalama parçacık boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsız hız sabiti değerleri (k_4) Eşitlik 4.24'deki gibi yazılabilir.

$$k_4 = \frac{k_5^l}{(C)^{0.643}(PB)^{-1.554}(K/S)^{-0.842}(KH)^{2.155}} \quad (4.24)$$

Eşitlik 4.24'deki derişim, ortalama parçacık boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı değerleri deneylerde sabit alınan değerler olan 40 mol.m⁻³, 0.000214 m, 4 kg.m⁻³ ve 6.66 devir/s'dir. Eşitlik 4.24'den hesaplanan k₄ değerleri de Çizelge 4.14'de verilmiştir. Hesaplanmış olan $\ln k_4$ ve $1/T$ değerleri Çizelge 4.14'de verilmiş ve Şekil 4.24'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.24'deki doğrunun eğiminden E_a/R değeri 4172.6 K olarak bulunmuştur. Bu değerden faydalanarak liç prosesi için aktivasyon enerjisi (E_a) değeri 34.69 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Doğrunun kayma değeri -8.8729 olarak bulunmuş ve bu değerden faydalanarak üstel önü faktörün değeri 0.00014 s⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklar için görünür hız sabiti değerleri.

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	40	50	60
T, K	298	303	313	323	333
k_5^l	0.01	0.0146	0.0201	0.0299	0.0472
$k_4 * 10^{10}$	5.2373	3.318	2.230	1.620	1.109
$1/T * 10^3$	3.3350	3.2990	3.1930	3.0950	3.0016
$\ln k_4$	-21.47	-21.93	-22.32	-22.64	-23.02



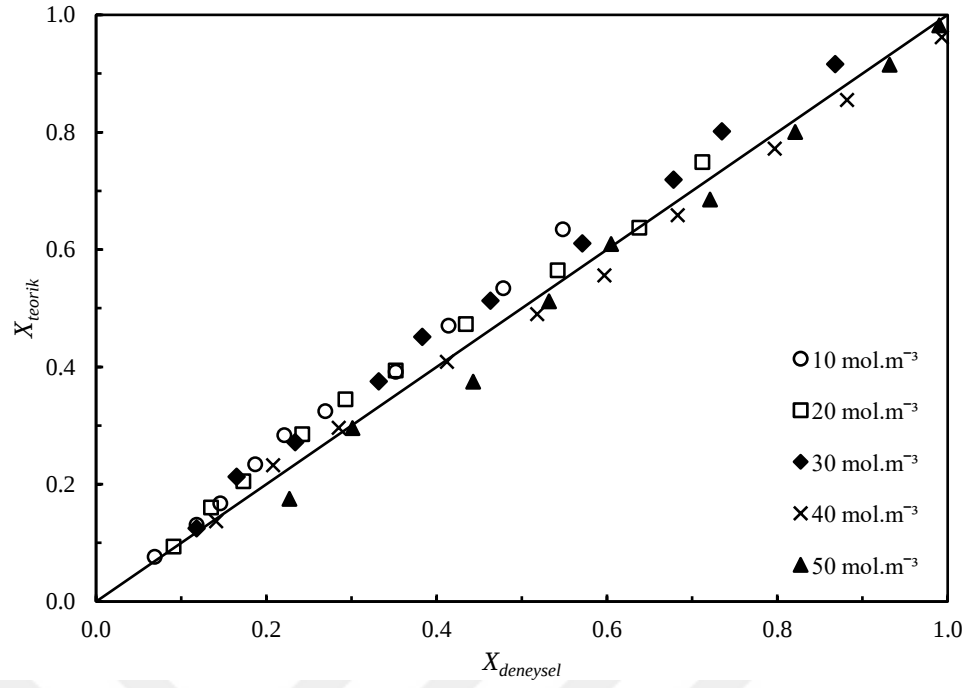
Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklar için $1/T$ değerlerine karşı $\ln k_4$ değerlerinin değişimi.

k_o, a, b, c, d ve E_a değerlerinin Eşitlik 4.11’de yazılmasıyla sulu perklorik asit çözeltilerinde malahitten bakırın çözünme kinetiğini temsil eden model denklemi Eşitlik 4.25’de verilen matematiksel ifade ile gösterilebilir.

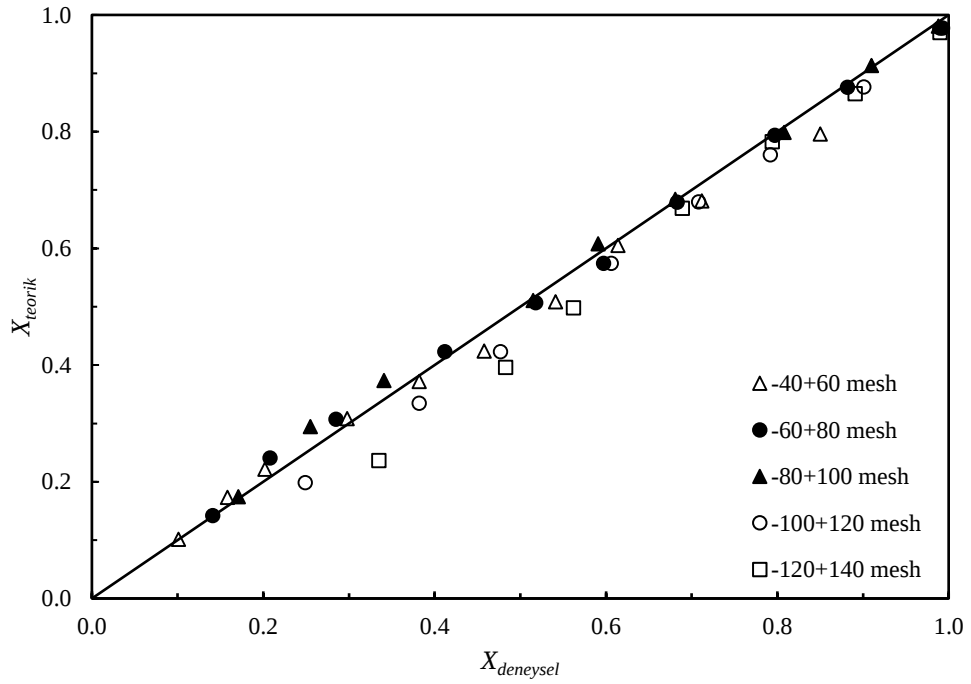
$$[1 - (1 - X_{Cu})^{\frac{2}{3}}]^2 = 0.00014 \cdot (C)^{0.643} \cdot (PB)^{-1.554} \cdot (K/S)^{-0.842} \cdot (KH)^{2.155} \cdot \exp(-4172.6/T)t \quad (4.25)$$

Eşitlik 4.25’de asit derişimi, karıştırma hızı ve sıcaklıktaki bir artışın çözünme hızında bir artmaya, parçacık boyutu ve katı/sıvı oranındaki artışın ise çözünme hızında azalmaya sebep olduğu anlaşılmaktadır.

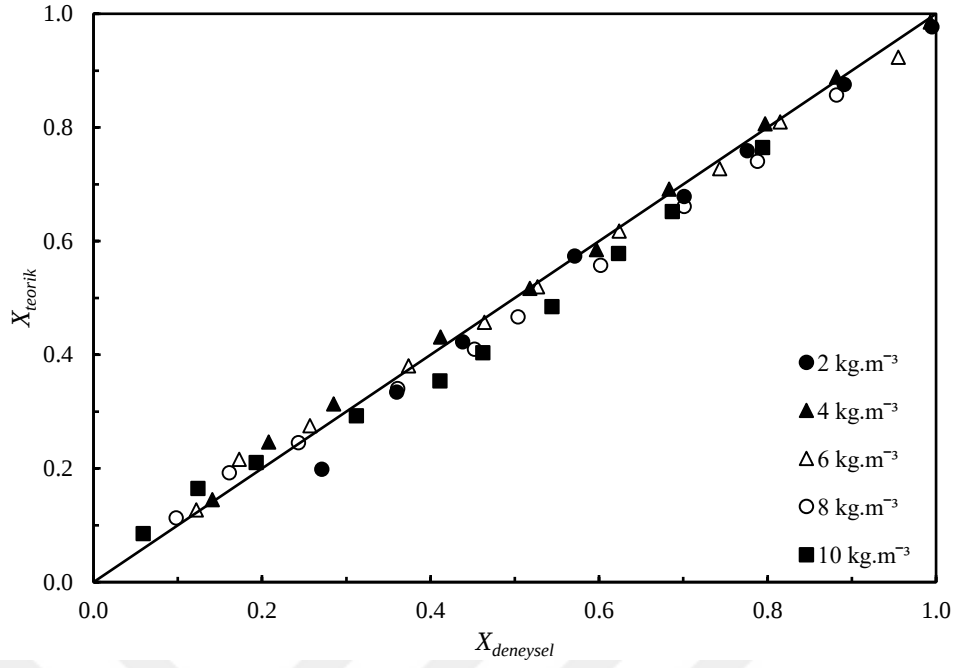
Eşitlik 4.25 verilen modelin deneysel değerlerle ne derece uyumlu olduğunu saptamak için deneysel olarak bulunan dönüşüm değerleri ($X_{deneysel}$) modelle bulunan dönüşüm değerlerine (X_{teorik}) karşı grafiğe geçirilmiştir. Her bir deneysel parametre için çizilen $X_{deneysel}$ - X_{teorik} grafikleri Şekil 4.25-4.29’da gösterilmiştir. Çözelti derişimi, parçacık boyut, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık için sırasıyla Şekil 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29’da verilmiş olan grafiklerden görüleceği gibi tespit edilen matematiksel modelden hesaplanan teorik dönüşüm değerleri ile deneysel olarak belirlenmiş olan dönüşüm değerleri uyum içerisindedir. Böylece elde edilen bütün deneysel bulgular ışığında malahit cevherinin perklorik asit çözeltilerinde çözünmesi için hız kontrol basamağının kararsız hal ürün filminden difüzyon kontrollü karışık kinetik model ile temsil edilebileceği söylenebilir.



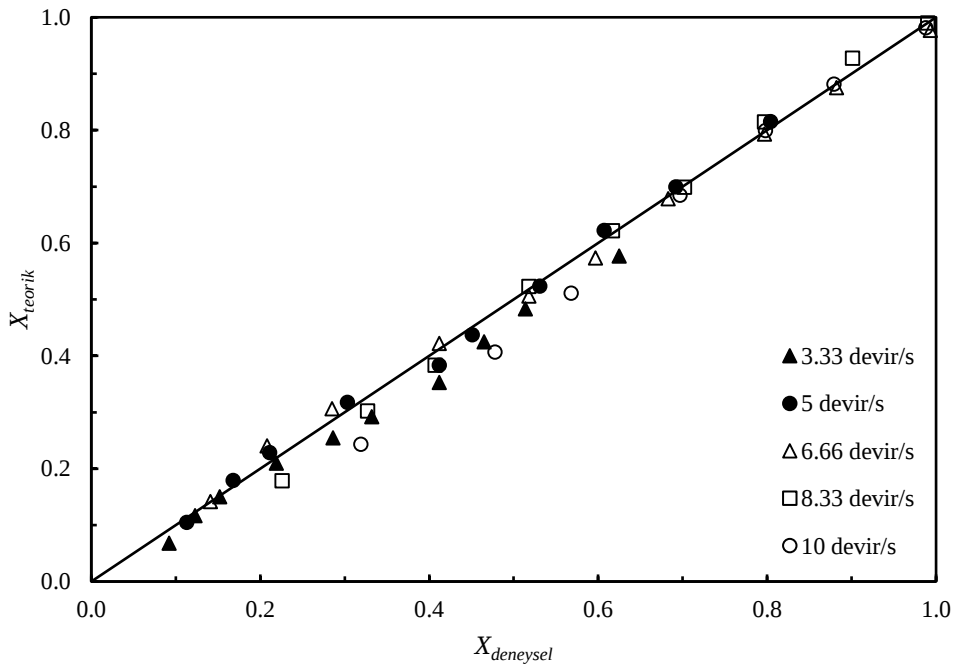
Şekil 4.25. Çeşitli perklorik asit derişimleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiğı.



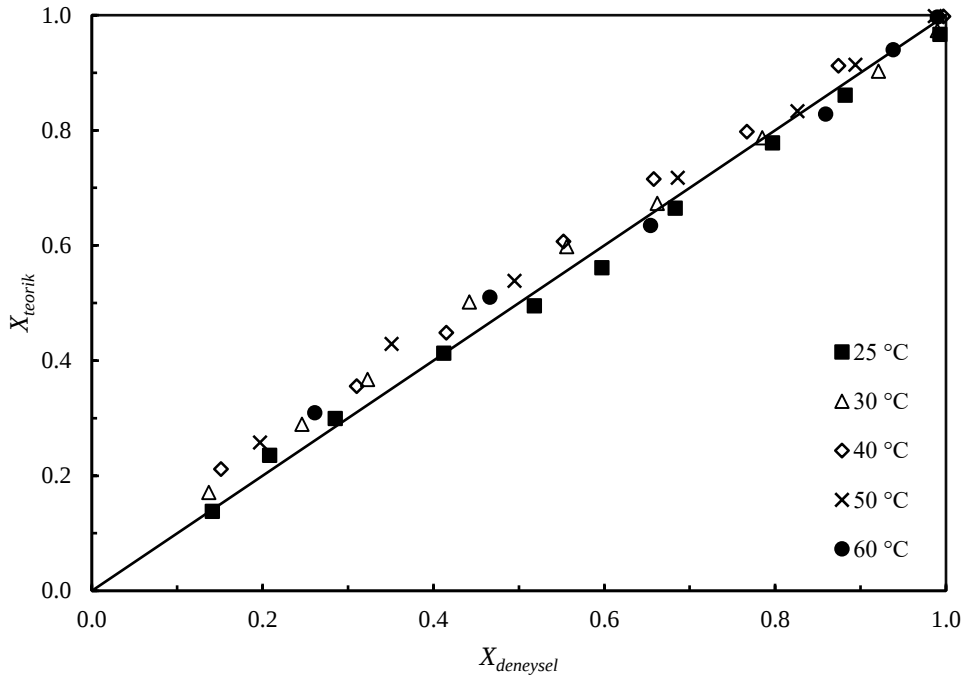
Şekil 4.26. Çeşitli parçacık boyutları için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiğı.



Şekil 4.27. Çeşitli katı/sıvı oranları için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.



Şekil 4.28. Çeşitli karıştırma hızları için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.



Şekil 4.29. Çeşitli sıcaklık değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.

Literatürde difüzyon kontrollü heterojen reaksiyonların hızlarının sıcaklığa fazla bağlı olmadığı buna karşın kimyasal kontrollü olanların ise sıcaklıktan oldukça etkilendikleri belirtilmektedir. Difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi genellikle 40 kJ/mol'den küçük iken, kimyasal kontrollü proseslerde bu değer çoğunlukla 40 kJ/mol'den daha büyüktür [113]. Mevcut çalışmada aktivasyon enerjisinin değeri 34.69 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer malahitin perklorik asit çözeltilerinde liç reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu desteklemektedir.

Malahit cevherinin farklı çözücülerde liç kinetiğinin incelendiği çalışmalarının çoğunda çözünmenin difüzyon kontrollü olduğu ifade edilmiştir. Malahitin çözünme kinetiğinin sülfürik asit çözeltilerinde [23] difüzyon, amonyak [25] ve amonyum sülfat [36] çözeltilerinde ürün filminden difüzyon, fosforik asit [23] ve amonyum karbonat [35] çözeltilerinde kimyasal reaksiyon, amonyum asetat [38], amonyum nitrat [113] ve amonyum klorür [114] çözeltilerinde karışık kinetik modelle kontrol edildiği belirlenmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünü oluşturan liç işleminde cevherin çözünmesi üzerine asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı, parçacık boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının etkileri tespit edilmiştir. İncelenen bütün deneysel parametrelerin bakırın çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Cevherdeki demirin

çözünürlüğünün asit derişiminden oldukça etkilendiğı sıcaklıktan ise fazla etkililenmediğı gözlenmiştir. Reaksiyon koşullarının kontrol edilmesiyle çözelti ortamına geçen bakır miktarının yüksek, demir miktarının ise düşük seviyelerde tutulabileceğı belirlenmiştir. Böylece uygun şartlarda çözünme işleminin gerçekleştirilmesiyle cevherdeki bakırın tamamının seçici olarak katı fazda çözelti fazına alınabileceğı sonucuna varılmıştır.

Liç çözeltisinde özellikle demir miktarının düşük seviyelerde olması elektrolitik bakır kazanımında önemli bir avantaj sunar. Dolayısıyla perklorik asit çözeltilerinin kuvvetli asidik özelliğı liç için bir dezavantaj görünse de demir iyonlarının çok düşük miktarlarda çözeltide bulunması bu dezavantajı ortadan kaldırmaktadır. Az miktarda demir iyonları ise çöktürme yoluyla bertaraf edilebilir.

Reaksiyon kinetiğinin küçülen çekirdek modeline uyduğı ve kararsız hal ürün filminden difüzyon kontrollü karışık kinetik model ile temsil edilebileceğı belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonunda karıştırma hızı, sıcaklık ve çözücü derişiminin artması ile çözünmenin arttığı fakat katı/sıvı oranı ve parçacık boyutunun artması ile azaldığı bulunmuştur. Çözünmeyi temsi eden kinetik modelin Eşitlik 4.25’de verilen denklem ile ifade edilebileceğı bulunmuştur.

Malahitin perklorik asit çözeltisinde çözünme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 34.69 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin düşük olması prosesin difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgulara göre perklorik asit çözeltilerinin malahit cevherinden bakır seçici bir şekilde çözmek amacıyla kullanılabileceğı söylenebilir. Aynı zamanda liç çözeltisindeki bakır iyonları solvent ekstraksiyonuyla seçici olarak kazanılabilir. Sıyırma ve elektroliz işleminin uygulanmasıyla yüksek saflıkta metal üretimi gerçekleştirilebilir.

4.3. Solvent Ekstraksiyon Deneyleri

Kimyasal işlemlerde hammaddeyi veya ürünü mümkün oldukça saf bir şekilde elde edebilmek için ayırma proseslerinin uygulanması gerekir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, liç çözeltisindeki istenen metal değeri safsızlıklardan ayırmak için uygulanan ayırma işlemlerinden birisidir. Bu yöntemin esası, bir veya birden çok maddenin değişik fazlar arasında kütle transferine dayanır. İstenen metalin sulu fazdan organik faza transferi işleminde kullanılacak düzeneklerin tasarımı için ekstraksiyon hız ifadesinin belirlenmesi gerekir. Dolayısıyla hız ifadesinde yer alacak parametrelerin etkilerinin belirlenmesi için deneyler yapılmıştır.

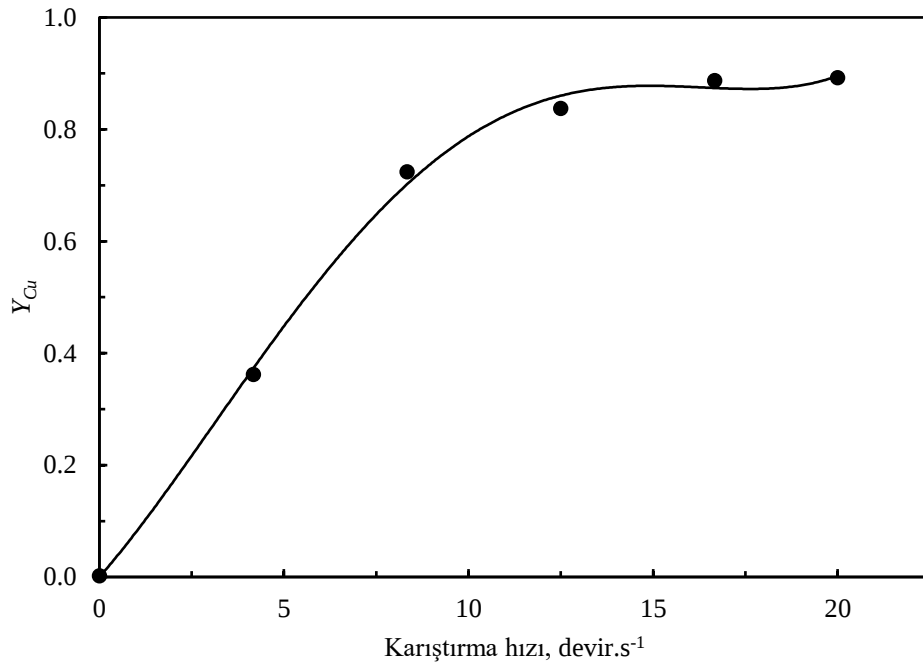
Gerçek liç çözeltilerinden bakır kazanma deneyleri yapılmadan önce Acorga M5640 ekstraktantının bakıra karşı seçiciliğini görmek için bakır ve demir iyonları içeren sentetik çözelti hazırlanarak bazı ön denemeler yapılmıştır. Bu deneylerin yapılmasındaki amaç parametrelerin ekstraksiyon üzerine olan etkisi hakkında bir fikir sahibi olunacağından, gerçek liç çözeltileri ile yapılacak deneylerde parametre seçimi daha kolay olacaktır.

4.3.1. Sentetik çözelti ile yapılan solvent ekstraksiyon deneyleri

4.3.1.1. Karıştırma hızının ekstraksiyon üzerine etkisi

Karıştırma hızının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi 0, 4.17, 8.33, 12.5, 16.67 ve 20 devir.s⁻¹ karıştırma hızlarında incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 25°C, ekstraktant derişimi 500 mol.m⁻³, organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵ m³/m³, Cu(II) derişimi yaklaşık 7.5 mol.m⁻³, Fe(III) derişimi 2.5 mol.m⁻³, ekstraksiyon süresi 10 dk, dinlendirme süresi 10 dk, Cu(II)/Fe(III) hacim oranı 5/1 ve başlangıçtaki sulu çözelti pH değeri 2 olarak alınmıştır. Deneyler sonucu elde edilen veriler Şekil 4.30'da grafiğe geçirilmiştir. Söz konusu grafik ve çizelgeden görüldüğü gibi karıştırma hızının 16.67 devir.s⁻¹'e kadar arttırılması ile bakır iyonlarının sulu fazdan organik faza transfer olan miktarı artmıştır. Yapılan analizler sonucunda demir iyonlarının organik faza geçmediği tespit edilmiştir. Solvent ekstraksiyon prosesinde karıştırma genellikle birbiriyle karışmayan sıvıların daha iyi temas etmelerini ve kütle transferini hızlandırmak için uygulanır. Karıştırma ile birbiri ile karışmayan fazlar arasında mekanik bir etki ile fiziksel bir değişim oluşturulabilir. Fazlardan biri diğerinde karışarak damlacıklar halinde yüzey alanlarını arttırarak ekstraktantın bakır

iyonu ile kompleks oluşturmasını kolaylaştırır. Yüzey alanının artmasıyla taneciklerin çarpışma ihtimali artacağından reaksiyon hızı da artar. Karıştırma hızı uygulanmadığında iki faz arasında Cu(II) ktl transferi moleküler difüzyonla olur ki bu ktl transfer mekanizmasının sulu ortamlarda yavaş olduğu bilinmektedir. Karıştırma uygulanarak konveksiyonla ktl transferi arttırılabilir. Karıştırma hızının artmasıyla organik ve sulu fazlar arasında oluşan akışkan film tabakası kalınlığı azaldığı için ktl transfer hızının arttığı söylenebilir.

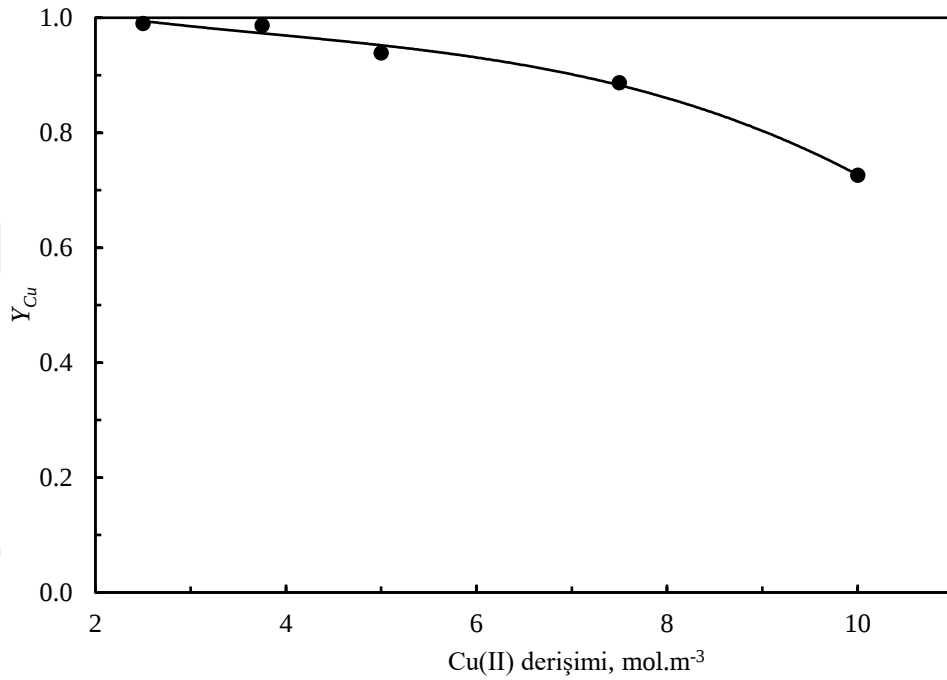


şekil 4.30. Karıştırma hızının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

4.3.1.2. Cu(II) derişiminin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi

Ekstraksiyon verimi zerine Cu(II) derişiminin etkisi 2.5, 3.75, 5, 7.5 ve 10 mol.m⁻³ derişimlerinde incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 25 C, ekstraktant derişimi 500 mol.m⁻³, organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵m³/m³, Fe(III) derişimi 2.5 mol.m⁻³, pH değeri 2, Cu(II)/Fe(III) hacim oranı 5/1, ekstraksiyon süresi 10 dk dinlendirme süresi 10 dk ve karıştırma hızı 16.67 devir.s⁻¹ olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler şekil 4.31'de grafiğe geçirilmiştir. şekil 4.31'den görüldüğü gibi Cu(II) derişiminin artması ile zamanla kazanılan bakır kesrinin azaldığı gözlenmektedir. Yapılan analizler sonucunda demir iyonlarının organik faza geçmediği tespit edilmiştir. Solvent ekstraksiyonu yönteminde birbiriyle

karışmayan sıvılarda istenen metal değerin çözünürlük dağılımı farkından yararlanarak sulu fazdan organik faza transfer edilmesiyle ayırma işlemi gerçekleşir. Dağılım katsayısı ekstraktant ve bakır derişimlerinin bir fonksiyonudur. Sabit ekstraktant derişimi kullanıldığında bakır derişiminin artmasıyla, ekstraktantın bakır iyonları ile kompleks yapan ekstraktant miktarı sınırlı olduğundan ekstraksiyon hızında azalma meydana gelir.

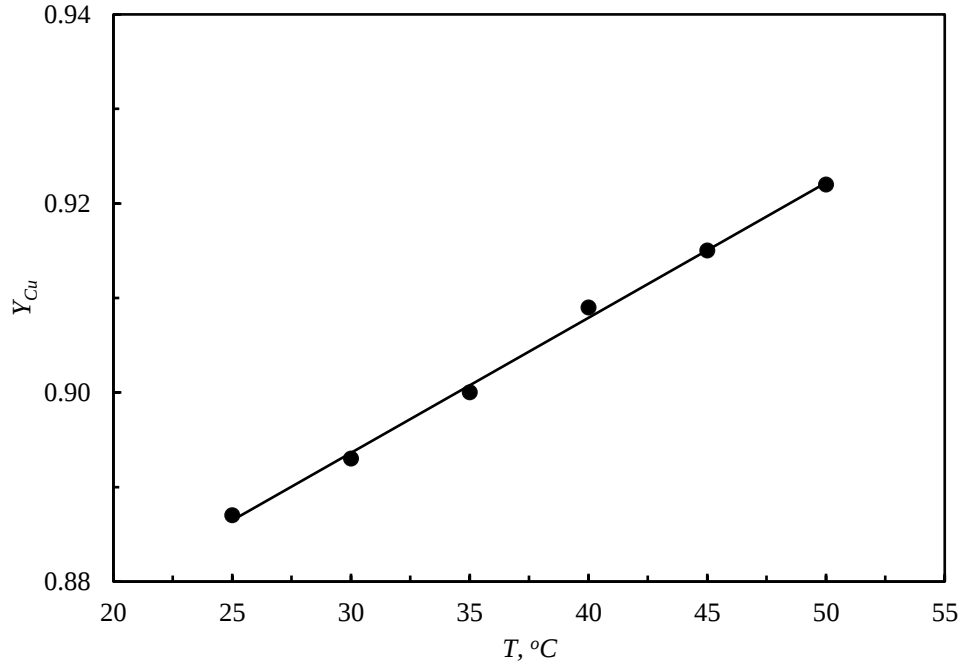


Şekil 4.31. Başlangıç bakır derişiminin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

4.3.1.3. Sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerine etkisi

Reaksiyon sıcaklığının Acorga M5640 ile bakır iyonlarının ekstraksiyonu üzerine etkisi 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda izlenmiştir. Bu deneylerde Cu(II) derişimi 7.5 mol.m⁻³, Fe(III) derişimi 2.5 mol.m⁻³, ekstraktant derişimi 500 mol.m⁻³, organik faz/sulu faz hacim oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵m³/m³, karıştırma hızı 16.67 devir.s⁻¹, Cu(II)/Fe(III) hacim oranı 5/1, ekstraksiyon süresi 10 dk dinlendirme süresi 10 dk ve pH değeri 2 olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.32'deki grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.32'den ekstraksiyon verimi işlem sıcaklığının artmasıyla arttığı gözlenmektedir. Yapılan analizler sonucunda demir iyonlarının organik faza geçmediği tespit edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla dağılım katsayısı değişeceğinden sulu fazdan organik faza transfer olan bakır iyonu derişimi

değişir. Artan sıcaklık ile sıvıların viskoziteleri azalır. Sıcaklığın artması ile moleküler arası çekim kuvveti azalacağından sıvının yüzey gerilimi düşer. Böylece organik faz ve sulu faz arasındaki yüzey geriliminin düşmesi ile fazlar daha iyi karışır ve organik faza transfer olan Cu(II) miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla kerosen ve ekstraktantın buharlaşması söz konusu olabileceğinden düşük sıcaklıklarda çalışılmıştır.

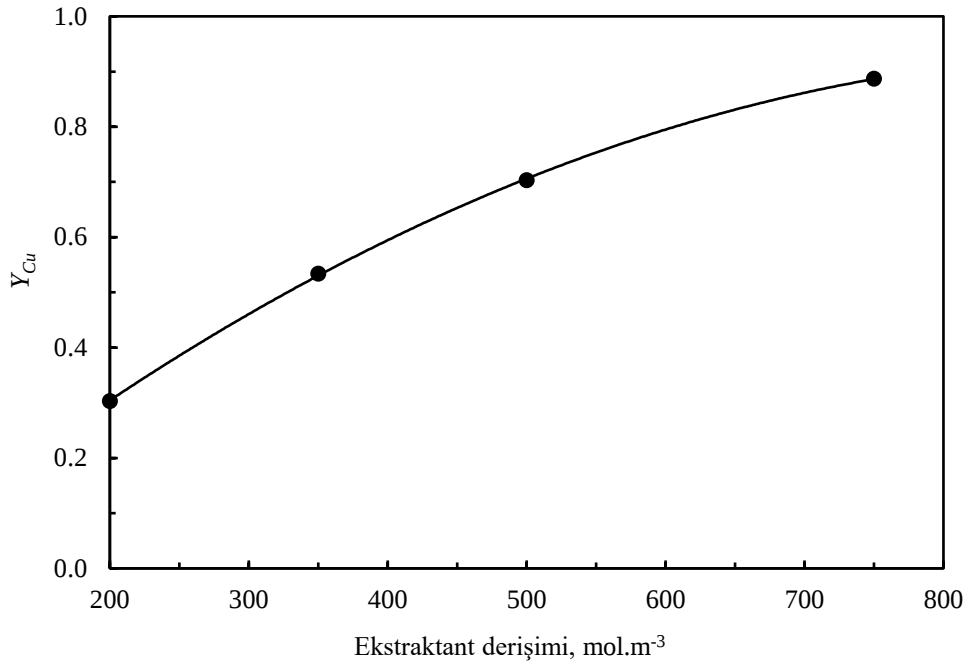


Şekil 4.32. Farklı sıcaklıkların ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

4.3.1.4. Ekstraktant derişiminin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi

Ekstraktant derişiminin ekstraksiyon üzerine etkisi 200, 350, 500 ve 750 mol.m⁻³ değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde sıcaklık 25 °C, karıştırma hızı 16.67 devir.s⁻¹, organik faz/sulu faz hacim oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵m³/m³, Cu(II) derişimi 7.5 mol.m⁻³, Fe(III) derişimi 2.5 mol.m⁻³, ekstraksiyon süresi 10 dk dinlendirme süresi 10 dk Cu(II)/Fe(III) hacim oranı 5/1 ve başlangıçtaki sulu çözelti pH değeri 2 olarak alınmıştır. Deneyler sonucu elde edilen veriler Şekil 4.33'deki grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.33'den görüldüğü üzere ekstraktant derişiminin 750 mol.m⁻³'e kadar artırılmasıyla sulu fazdan ekstrakte edilen Cu(II) kesri artmıştır. Yapılan analizler sonucunda demir iyonlarının organik faza geçmediği tespit edilmiştir. Sulu ortamda

ekstraktant derişimi yüksek olduğunda reaksiyon sağa doğru gerçekleşir ve sulu fazdan Cu(II) kazanımı artar.

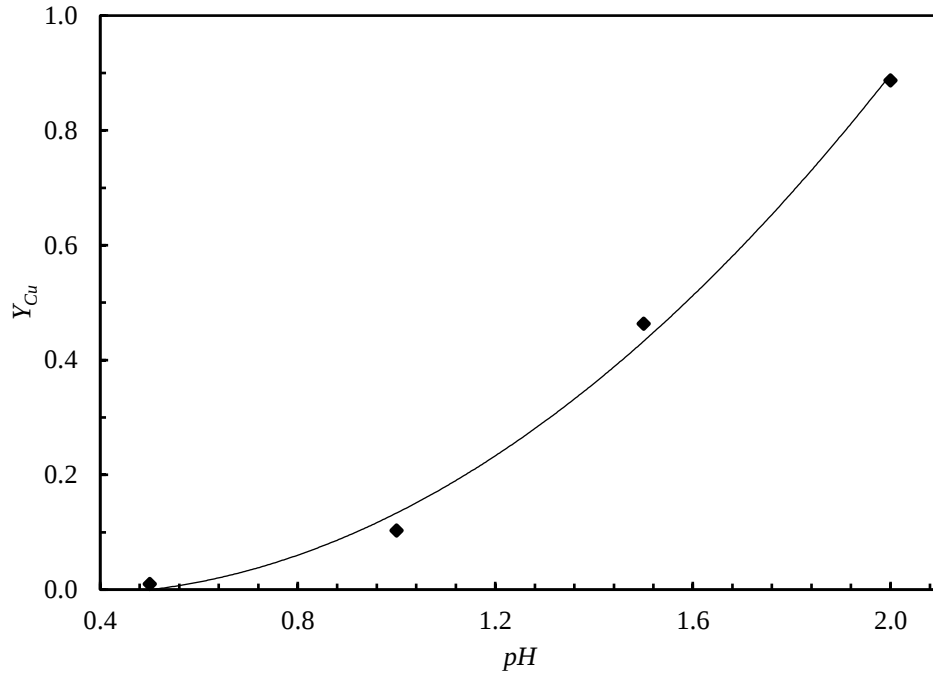


Şekil 4.33. Farklı ekstraktant derişiminin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

4.3.1.5. Ortam pH'nın ekstraksiyon verimine etkisi

Ekstraksiyon verimi üzerine sulu çözelti başlangıç pH'sının etkisi 0.5, 1.0, 1.5, 2 değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde sıcaklık 25 °C, ekstraktant derişimi 500 mol.m⁻³, organik faz/sulu faz hacim oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵ m³/m³, karıştırma hızı 16.67 devir.s⁻¹, karıştırma süresi 10 dk dinlendirme süresi 10 dk Cu(II)/Fe(III) hacim oranı 5/1, Fe(III) derişimi 2.5 mol.m⁻³ ve Cu(II) derişimi 7.5 mol.m⁻³ olarak sabit alınmıştır. Bu deneylerden elde edilen veriler Şekil 4.34'de grafiğe geçirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda demir iyonlarının organik faza geçmediği tespit edilmiştir. Dağılım katsayısı, ekstraktant derişimi ve pH'nın üstel kuvvetinin değişimine bağlı olarak artar veya azalır. Ekstraksiyon davranışını etkileyen önemli faktörlerden biri kullanılan asidin asitlik sabiti değeridir. Fazla miktarda serbest halde ligand derişimi elde etmek ve seçimli olarak istenen metal ile ligand arasında kompleks yapının oluşması için uygun bir pH değerinde ekstraksiyon işleminin uygulanması gerekir. Hidroksim grubu ekstraktantların bakır iyonları ile kompleks yapabilme yeteneği sulu çözeltinin asitliği arttıkça daha etkin olur. Orta veya bir miktar yüksek pH değerleri bazı metal iyonlarının çökmesine neden olabilir. Ayrıca organik ve sulu fazların ayrılmasını ve seçimli olarak metal değerin kazanılmasını etkileyebilir.

Solvent ekstraksiyonunda Cu(II) iyonunun sulu fazdan organik faza alınması ve organik fazdan sıyrılması tersinir reaksiyonlardır. Elde edilen verilerden en yüksek ekstraksiyon veriminin pH 2 değerinde olduğu tespit edilmiştir. pH değerinin artmasıyla seçimli olarak ekstrakte edilen Cu(II) miktarı artmış ve Fe(III) iyonları ekstrakte edilmemiştir.



Şekil 4.34. Farklı pH değerlerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

4.3.2. Sentetik çözeltilerle yapılan solvent ekstraksiyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi

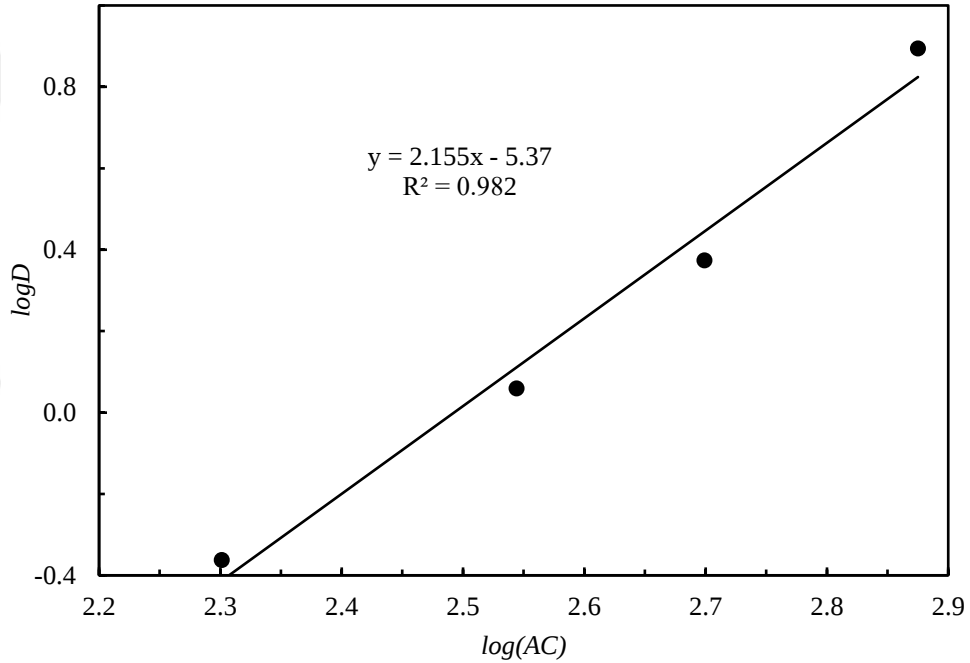
Solvent ekstraksiyonuyla sulu çözeltilerden bakır iyonlarının ekstraksiyonuna ait izotermi belirlemek amacıyla Eşitlik 2.54 ve 2.55'den yararlanılmıştır.

Başlangıç ekstraktant derişiminin ekstraksiyon verimine olan etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen verilerden yararlanarak Eşitlik 2.54 ile dağılım katsayıları (D) hesaplanmıştır. Deneylerdeki pH değeri 2 olup sabittir. $\log(AC)$ ve $\log D$ değerleri hesaplanarak Çizelge 4.15'de verilmiş ve Şekil 4.35'de grafiğe geçirilmiştir. Çizelge 4.15'deki AC ekstraktant derişimini, $Y_{(org.)}$ organik faza geçen bakır kesrini ve $Y_{(sulu)}$ sulu fazdaki bakır kesrini temsil etmektedir. Şekil 4.35'deki grafikten elde edilen doğrunun eğiminin 2.1 (≈ 2) olduğu görülmektedir. Eğimin 2 olması, 1 mol bakır iyonu ile 2 mol ekstraktant molekülünün kompleks oluşturduğunu

belirtmektedir. Belirlenmiş olan 2 değeri aynı zamanda Eşitlik 2.57'deki n değerine karşılık gelmektedir. $n=2$ değeri denge sabiti (K) değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Çizelge 4.15. Ekstraktant derişiminden elde edilen $\log(AC)$ 'ye karşı $\log D$ değışimi

$AC, \text{mol.m}^{-3}$	200	350	500	750
$Y_{(org)}, \text{Cu(II)}$	0.283	0.492	0.683	0.887
$Y_{(sulu)}, \text{Cu(II)}$	0.717	0.508	0.317	0.113
$D, (Y_{(org.)}/Y_{(sulu)})$	0.395	0.969	2.155	6.519
$\log(AC)$	2.3	2.54	2.70	2.87
$\log D$	-0.404	-0.014	0.333	0.814

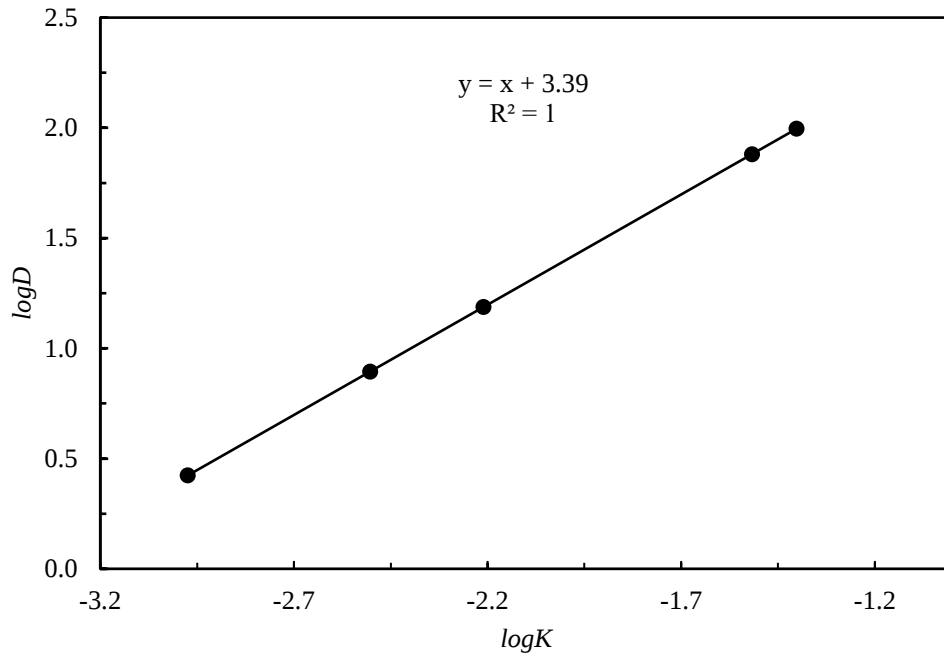


Şekil 4.35. Ekstraktant derişiminden elde edilen $\log(AC)$ 'ye karşı $\log D$ değışimi.

Başlangıç Cu(II) derişiminin ekstraksiyon verimine olan etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen verilerden yararlanarak Eşitlik 2.54 ile dağılım katsayıları (D) hesaplanmıştır. Deneylerdeki pH değeri 2, ekstraktant derişimi 500 mol.m^{-3} ve $n=2$ değeri kullanılarak Eşitlik 2.55'den denge sabiti (K) değeri bulunmuştur. $\log K$ 'ya karşı $\log D$ değeri hesaplanarak Çizelge 4.16'da verilmiş ve Şekil 4.36'da grafiğe geçirilmiştir. Çizelge 4.16'daki D dağılım katsayısını, K denge sabitini, $Y_{(org.)}$ organik faza geçen bakır kesrini ve $Y_{(sulu)}$ sulu fazdaki bakır kesrini temsil etmektedir.

Çizelge 4.16. Farklı Cu(II) derişimleri için elde edilen $\log D$ 'ye karşı $\log K$ değişimi

Cu(II), mol.m ⁻³	2.5	3.75	5	7.5	10
$Y_{(org)}$, Cu(II)	0.990	0.987	0.939	0.887	0.726
$Y_{(sulu)}$, Cu(II)	0.01	0.013	0.061	0.113	0.274
$D, (Y_{(org)}/Y_{(sulu)})$	99.00	75.92	15.39	7.85	2.65
$K = D \cdot \frac{[H^+]^n}{[RH]^n}$	0.04	0.03	0.006	0.003	0.001
$\log K$	-1.40	-1.52	-2.21	-2.50	-2.97
$\log D$	1.99	1.88	1.19	0.89	0.43

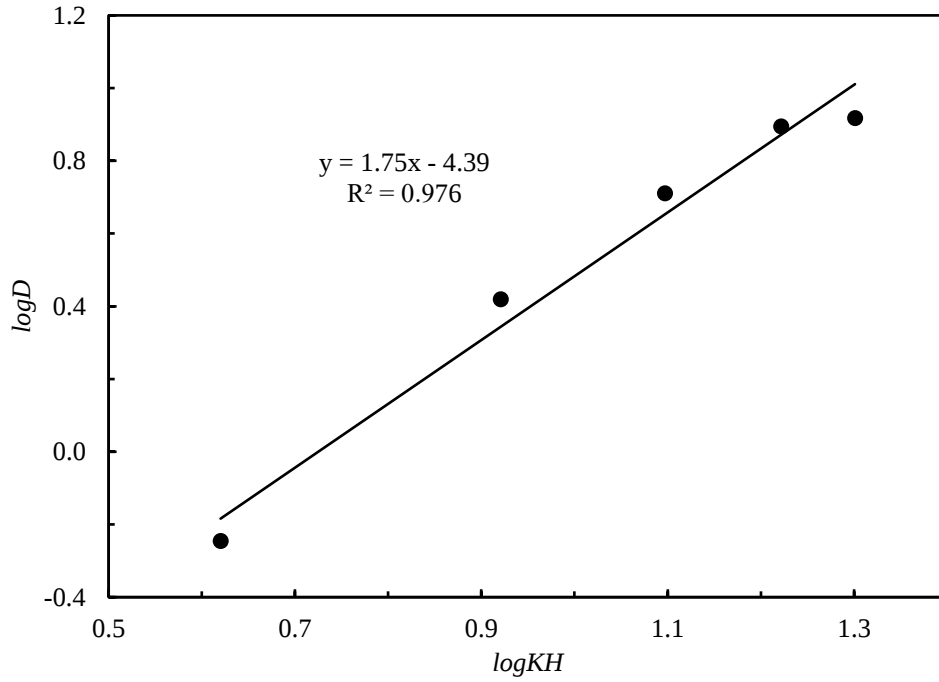


Şekil 4.36. Farklı Cu(II) derişimleri için $\log K$ 'ya karşı $\log D$ değişimi.

Karıştırma hızının ekstraksiyon verimine olan etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen veriler kullanılarak Eşitlik 2.54 ile dağılım katsayıları (D) hesaplanmıştır. $\log(KH)$ 'ya karşı $\log D$ değerleri hesaplanarak Çizelge 4.17'de verilmiş ve Şekil 4.37'de grafiğe geçirilmiştir. Çizelge 4.17'deki KH karıştırma hızını, $Y_{(org)}$ organik faza geçen bakır kesrini ve $Y_{(sulu)}$ sulu fazdaki bakır kesrini temsil etmektedir. Şekil 4.37'den elde edilen doğrunun eğimi 1.75 olarak bulunmuştur. Karıştırmanın olmadığı değere Şekil 4.37'de yer verilmemiştir.

Çizelge 4.17. Karıştırma hızı verilerinden elde edilen $\log(KH)$ 'ya karşı $\log D$ değişimi.

$KH, \text{devir.s}^{-1}$	0	4.17	8.33	12.5	16.67	20
$Y_{(org)}, \text{Cu(II)}$	0.0006	0.362	0.724	0.837	0.887	0.892
$Y_{(sulu)}, \text{Cu(II)}$	0.999	0.638	0.276	0.163	0.113	0.108
$D, (Y_{(org.)}/Y_{(sulu)})$	0.0006	0.567	2.623	5.135	7.849	8.259
$\text{Log}(KH)$	-	0.620	0.921	1.097	1.222	1.301
$\log D$	-3.214	-0.246	0.276	0.163	0.113	0.108

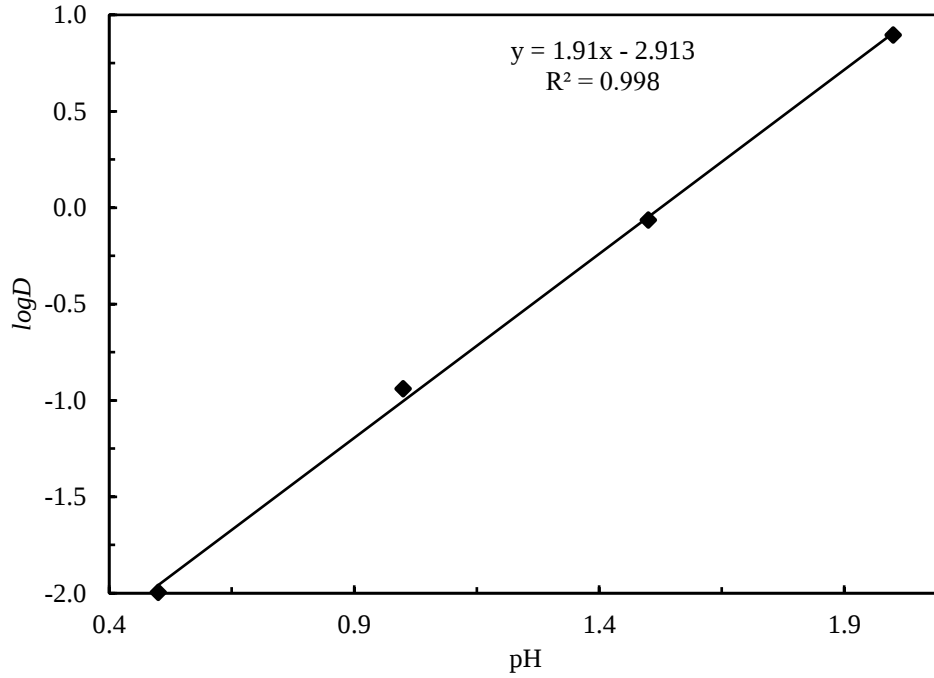


Şekil 4.37. Karıştırma hızı verilerinden elde edilen $\log(KH)$ 'ya karşı $\log D$ değişimi.

pH değişiminin ekstraksiyon verimine olan etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen veriler kullanılarak Eşitlik 2.54 ile dağılım katsayıları (D) hesaplanmıştır. pH'a karşı $\log D$ değerleri hesaplanarak Çizelge 4.18'de gösterilmiş ve Şekil 4.38'de grafiğe geçirilmiştir. Çizelge 4.18'deki D dağılım katsayısını, $Y_{(org.)}$ organik faza geçen bakır kesrini ve $Y_{(sulu)}$ sulu fazdaki bakır kesrini göstermektedir. Şekil 4.38'den elde edilen doğrunun eğimi $1.91(\approx 2)$ olduğu gözlenmektedir. Eğimin 2 olması, 1 mol bakır iyonu ile 2 mol ekstraktant molekülünün kompleks oluşturduğunu ve 2 mol ekstraktant molekülünden 2 mol hidrojen iyonu açığa çıktığını göstermektedir.

Çizelge 4.18. pH değişimine karşı $\log D$ değişimi.

pH	0.5	1	1.5	2
$Y_{(org)}, Cu(II)$	0.01	0.103	0.463	0.887
$Y_{(sulu)}, Cu(II)$	0.99	0.897	0.567	0.113
$D, (Y_{(org)}/Y_{(sulu)})$	0.010	0.115	0.862	7.850
$\log D$	-1.996	-0.940	-0.064	0.895

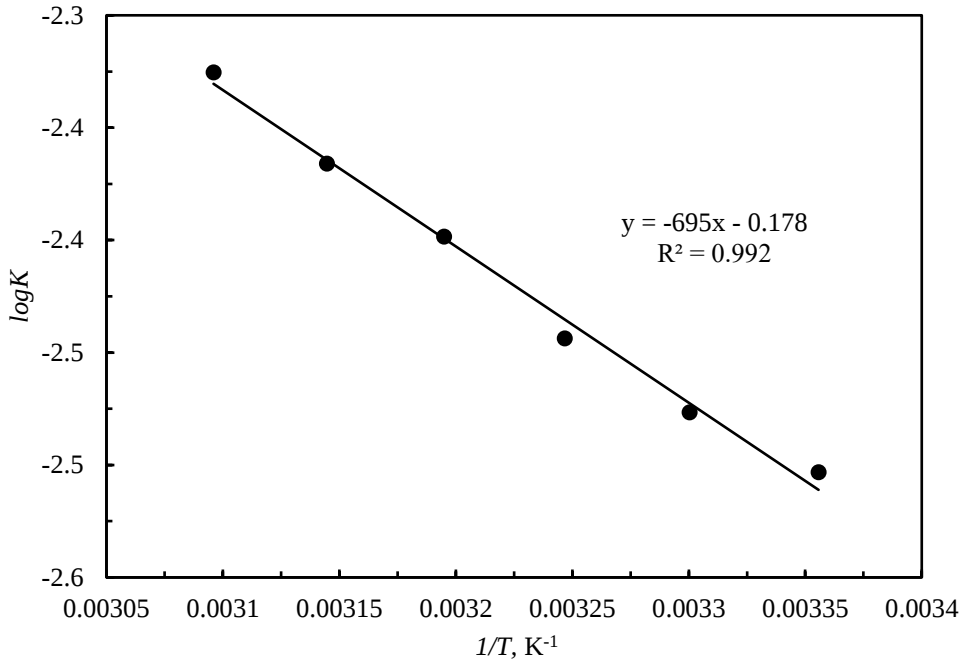


Şekil 4.38. pH değişimine karşı $\log D$ 'nin değişimi.

Solvent ekstraksiyonunda sıcaklık izotermi için farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler kullanılarak Eşitlik 2.54 yardımıyla dağılım katsayısı değerleri belirlenmiştir. Ekstraksiyon denge sabiti (K) değerleri de Eşitlik 2.55 kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.19'da bu değerler gösterilmiştir. İzotermi oluşturmak için $\log K$ ve $1/T$ değerleri de belirlenerek Çizelge 4.19'da verilmiştir. Çizelge 4.19'daki D dağılım katsayısını, K denge sabitini, T sıcaklığı, $Y_{(org.)}$ organik faza geçen bakır kesrini ve $Y_{(sulu)}$ sulu fazdaki bakır kesrini temsil etmektedir. Şekil 4.39 $1/T$ 'ye karşı $\log K$ grafiğini göstermektedir. Şekil 4.39'dan görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla denge sabiti değeri artmaktadır. Bu durum sulu fazdan organik faza $Cu(II)$ iyonlarının kütle transferinin arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.19. $\log K$ değerlerine karşı $1/T$ değişimi

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	35	40	45	50
$Y_{(org)}, \text{Cu(II)}$	0.887	0.893	0.900	0.909	0.915	0.922
$Y_{(sulu)}, \text{Cu(II)}$	0.113	0.107	0.100	0.091	0.085	0.078
$D, (Y_{(org.)}/Y_{(sulu)})$	7.85	8.35	9.00	9.99	10.76	11.82
$K = D \cdot \frac{[H^+]^n}{[RH]^n} (*10^3)$	3.14	3.34	3.60	4.00	4.31	4.73
$1/T, (*1000) K^{-1}$	3.36	3.3	3.25	3.2	3.14	3.09
$\log K$	-2.503	-2.476	-2.444	-2.398	-2.366	-2.325



Şekil 4.39. $\log K$ değerlerine karşı $1/T$ değişimi.

Bakır ve demir iyonları içeren sentetik sulu çözeltiden bakırın solvent ekstraksiyonu ile seçimli olarak kazanılmasının incelendiği bu kısımda deneysel parametrelerin bakır kazanımı üzerinde önemli etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Karıştırma hızı, sıcaklık, ekstraktant derişimi ve ortam pH değerinin artmasıyla, Cu(II) derişiminin azalmasıyla ekstrakte edilen Cu(II) kesri artmıştır.

Yapılan ön denemelerde 10 dakikalık bir ekstraksiyon süresinin yüksek bakır kazanımı için yeterli olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla solvent ekstraksiyonu deneylerinde süre 10 dakika olarak alınmıştır. Karıştırma işleminin uygulanmadığı ekstraksiyon da aynı süre için % 0.06 civarında bakır organik faza transfer edilmişken 20 devir.s⁻¹ karıştırma hızında aynı süre için sulu fazdaki bakırın % 89.2'si organik faza transfer edilmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı 25 °C iken 10 dk'da % 88.7 kazanım sağlanmışken, sıcaklık 50 °C olduğunda ise % 92.2'lik bir ekstraksiyon değerine 10

dakikalık ekstraksiyon süresinde ulaşılmıştır. Cu(II) derişiminin artmasıyla her ne kadar ekstraksiyon değeri azalmışsa da 10 mol.m⁻³ Cu(II) derişiminde 10 dakika sonunda % 72.6 gibi bir kazanma yüzdesi belirlenmiştir. Ekstraktant derişimi 200 mol.m⁻³ % 28.3 Cu(II) kazanımı sağlanmışken 750 mol.m⁻³ ekstraktant derişiminde % 88.7 bakır kazanımı sağlanmıştır. Karıştırma hızı ve sıcaklığın artması ile ekstraksiyonun arttığı, pH 2 değerinde bakır ekstraksiyon veriminin maksimum olduğu gözlenmiştir. Cu(II) ve Fe(III) iyonlarını içeren sulu bir çözeltide Cu(II) iyonları seçimli bir şekilde kazanılabileceği belirlenmiştir. Ekstraksiyon işleminin karıştırma hızı ve sıcaklıktan fazla etkilenmemesi ile ekstraksiyon işlemleri düşük sıcaklık ve karıştırma hızlarında gerçekleştirilebilir, Böylece proseste daha az enerji ve sabit yatırım harcanması sağlanabilir.

4.3.3. Gerçek liç çözeltileri kullanılarak yapılan solvent ekstraksiyon deneyleri

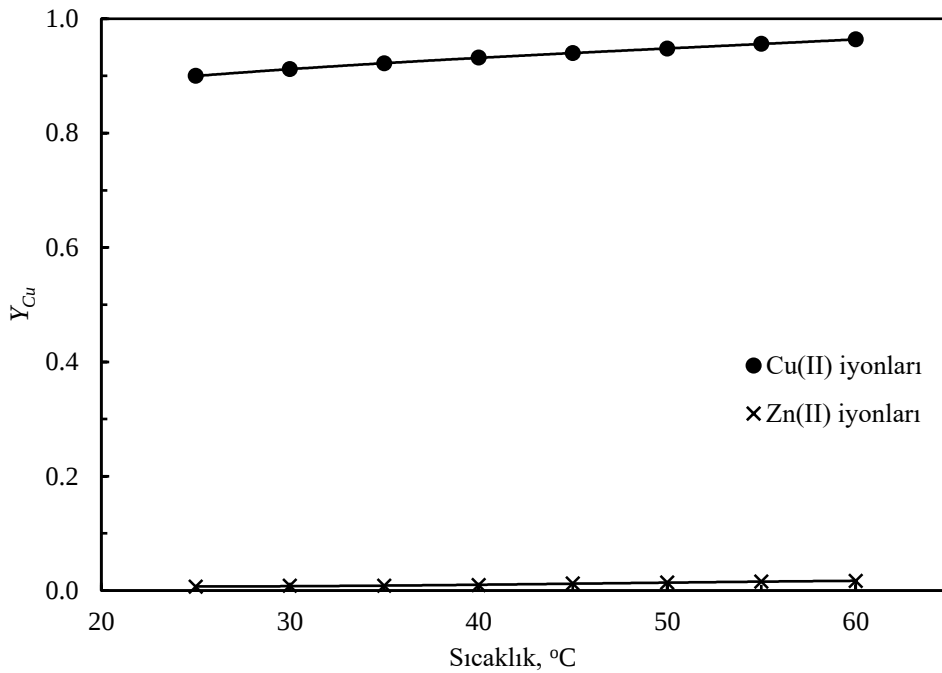
Sentetik çözeltilerle yapılan deneylere benzer olarak Acorga M5640'ın gerçek liç çözeltilerinde bakır ekstraksiyon verimini görmek için bazı deneyler yapılmıştır. Gerçek liç çözeltilerinde Cu(II) ve Fe(III) iyonlarının yanısıra Zn(II) iyonları da bulunmaktadır. Sentetik çözeltilerle bakır ekstraksiyon deneylerinde Fe(III) iyonlarının Acorga M5640 tarafından tutulmadığı görülmüştür. Ayrıca Cu(II) iyonlarının yüksek oranda ekstrakte edildiği belirlenmişti. Böylece gerçek liç çözeltilerinde Cu(II)'nin yanısıra Zn(II) iyonlarının da ekstrakte edilip edilmediğini görmek için bu deneyler yapılmıştır. Yapılan ön denemelerde 10 dk'lık karıştırma süresinin yeterli olduğu belirlendiği için deneylerde karıştırma süresi olarak 10 dk seçilmiştir.

Deneyler de kullanılan stok liç çözeltisinin 2.5*10⁻⁵ m³ hacminde 3.8*10⁻⁶ kg Cu(II), 4.75*10⁻⁶ kg Zn(II), 0.347*10⁻⁶ kg Fe(III) iyonları bulunmaktadır ve hesaplamalar bu değerler dikkate alınarak yapılmıştır.

4.3.3.1. Sıcaklığın bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi

Liç çözeltisinden bakır ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ve 60 °C sıcaklık değerlerinde araştırılmıştır. Organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵ m³/m³, karıştırma süresi 10 dk, dinlendirme süresi 10 dk, başlangıç sulu çözelti pH değeri 1, karıştırma hızı 6.66 devir.s⁻¹ ve ekstraktant miktarı hacimce % 3 değerlerinde sabit alınmıştır.

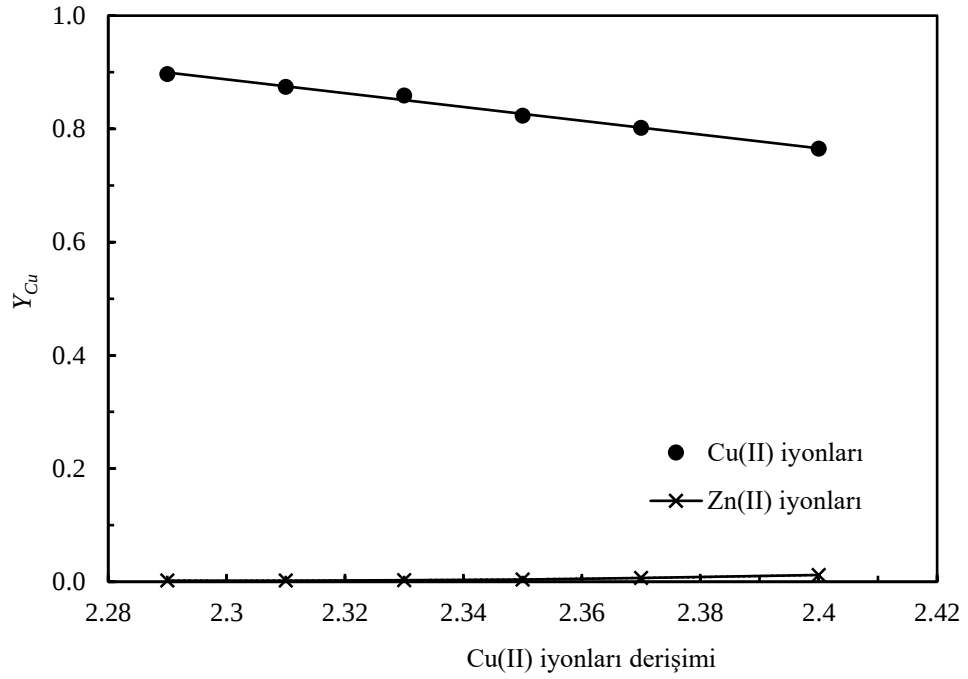
Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.40'da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.40'dan görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla kazanılan bakır miktarında bir artış olmaktadır. Yine bu şekilden liç çözeltisindeki çinko iyonlarının düşük sıcaklıklarda çok az miktarının organik faza geçtiği, sıcaklık artışı ile organik faza geçen çinko miktarında da bir miktar artış olduğu anlaşılmaktadır. Organik faza geçen çinko miktarının en az düzeyde olması için diğer deneylerde ekstraksiyon işlemi 25 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Bu sıcaklıkta sulu fazdaki bakır iyonlarının % 90'ı organik faza transfer olmaktadır. Çinko iyonlarının ise ancak % 0.7'si organik faza geçmektedir.



Şekil 4.40. Sıcaklığın Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

4.3.3.2. Bakır derişiminin ekstraksiyon üzerine etkisi

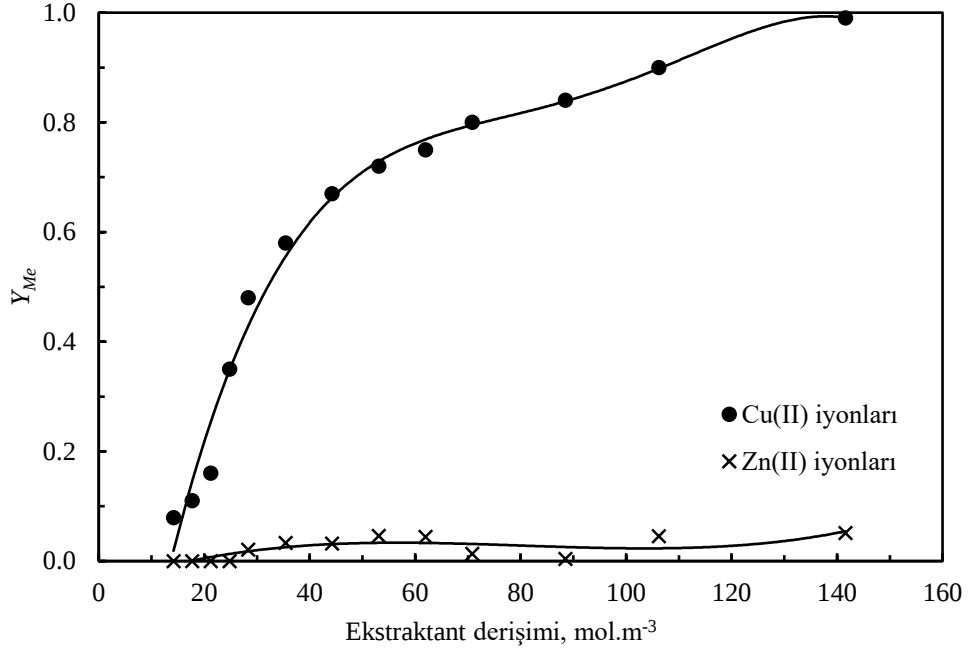
Bakır derişiminin ekstraksiyon verimi üzerine olan etkisi 2.29, 2.31, 2.33, 2.35, 2.37 ve 2.4 mol.m⁻³ bakır iyonları derişiminde araştırılmıştır. Organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵ m³/m³, karıştırma süresi 10 dk, dinlendirme süresi 10 dk, başlangıç sulu çözelti pH değeri 1, karıştırma hızı 6.66 devir.s⁻¹ ve ekstraktant miktarı hacimce % 3 değerlerinde sabit alınmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.41'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.41'den görüldüğü üzere Cu(II) derişiminin artmasıyla kazanılan bakır kesrinin azaldığı belirlenmiştir. Organik faza geçen çinko miktarında ise önemli bir değişiklik olmamaktadır.



Şekil 4.41. Cu(II) derişiminin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

4.3.3.3. Ekstraktant derişiminin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi

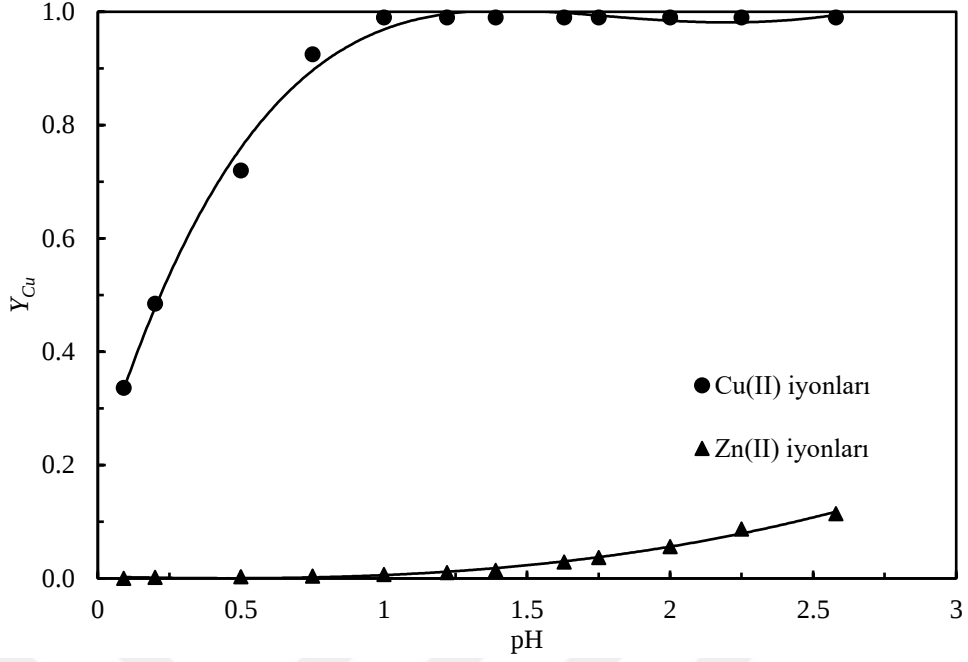
Bakır ekstraksiyonu üzerine ekstraktant miktarının etkisi 1.416, 2.124, 3.540, 14.16, 28.32, 35, 44.25, 53.10, 61.95, 71, 88.50, 106 ve 142 mol.m⁻³ değerlerinde araştırılmıştır. Organik faz/sulu faz oranı $2.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$, karıştırma süresi 10 dk, dinlendirme süresi 10 dk, sulu çözelti pH değeri 1, ekstraksiyon sıcaklığı 25 °C ve karıştırma hızı 6.66 devir.s⁻¹ değerlerinde sabit alınmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.42'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.42'den görüldüğü üzere ekstraktant miktarının artmasıyla kazanılan bakır miktarında da artış olmaktadır. Buna karşılık çinko kazanımı ise çok fazla değişmemektedir.



Şekil 4.42. Ekstraktant derişiminin Cu(II) ve Zn(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi.

4.3.3.4. Sulu çözelti başlangıç pH'nın bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi

Bakır ekstraksiyonu üzerine sulu çözeltinin başlangıç pH değerinin etkisi 0.09, 0.2, 0.5, 0.75, 1, 1.22, 1.39, 1.63, 1.75, 2, 2.25, 2.58 değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde sıcaklık 25 °C, karıştırma hızı 6.66 devir.s⁻¹, ekstraktant derişimi 142 mol.m⁻³, organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵ m³/m³, karıştırma süresi 10 dk, dinlendirme süresi 10 dk değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonucu elde edilen veriler Şekil 4.43'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.43'den görüleceği gibi pH değerinin 1'e kadar artmasıyla ekstraksiyonla kazanılan Cu(II) miktarının arttığı, Zn(II) miktarının ise çok az arttığı görülmektedir. Ancak pH>1 değerlerinde ekstrakte edilen Zn(II) miktarında artış olmakta, Cu(II) iyonunun ekstraksiyonunun ise değişmediği görülmektedir. Dolayısıyla sulu fazdan organik faza transfer olan Zn(II) iyonlarının düşük tutmak buna karşılık Cu(II) bakımından zengin bir çözelti elde edebilmek için solvent ekstraksiyon deneyleri pH 1 değerinde yapılmıştır.



Şekil 4.43. Sulu çözelti başlangıç pH değerinin Cu(II) ve Zn(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi.

4.3.4. Gerçek liç çözeltilerinden solvent ekstraksiyonu ile bakır kazanımında denge

Solvent ekstraksiyonu ile gerçek liç çözeltilerinden solvent ekstraksiyonuna ait izotermi belirlemek amacıyla Eşitlik 2.54 ile dağılım katsayıları (D), Eşitlik 2.55 ile denge sabiti (K) değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklık, Cu(II) derişimi, ekstraktant derişimi ve pH parametrelerinin her bir değeri için elde edilen Şekil 4.40, 4.42 ve 4.43'te görülmekte olan ekstrakte edilen bakır kesri değerleri kullanılarak, ekstraksiyon prosesi için $\log(RH)$ 'ya karşı $\log D$, pH'a karşı $\log D$, $1/T$ 'ye karşı $\log K$ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.20-4.22'de verilmiştir. Çizelge 4.20-22'deki D dağılım katsayısını, K denge sabitini, T sıcaklığı, $Y(org.)$ organik faza geçen bakır kesrini ve $Y(sulu)$ sulu fazdaki bakır kesrini temsil etmektedir. Çizelge 4.20-4.22'de verilmiş olan değerler aynı zamanda Şekil 4.44-4.46'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu şekillerden görüleceği gibi yüksek R^2 değerlerine sahip doğrular elde edilmiştir.

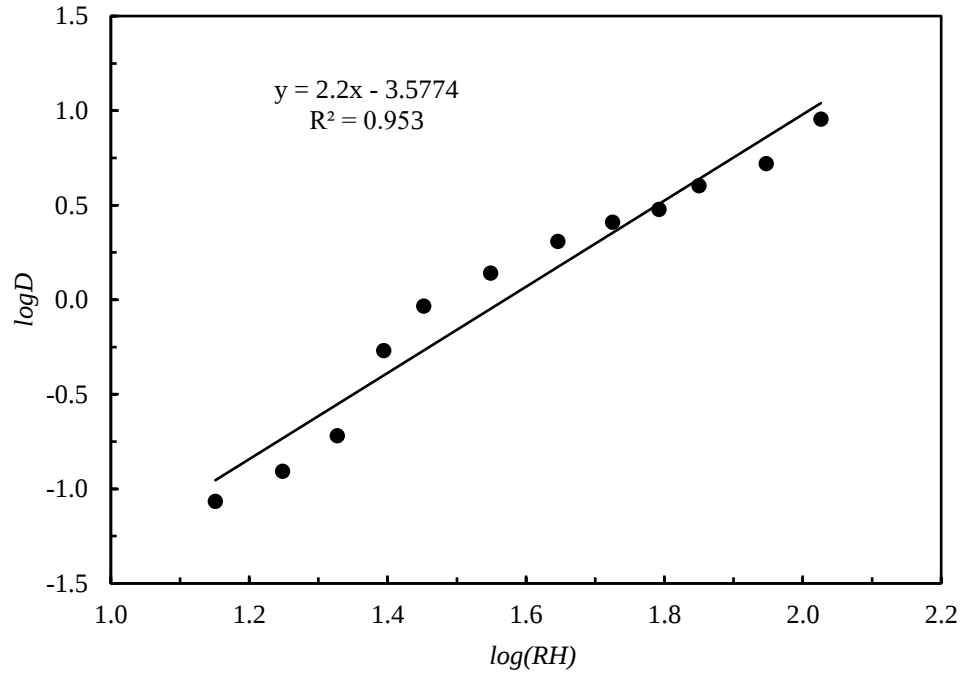
$$\log D = \log K + n \log(RH) + npH \quad (2.61)$$

Solvent ekstraksiyon yöntemiyle bakır kazanımında reaksiyon stokiometrisini belirlemek için eğim analiz yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.44'deki grafikten görüldüğü üzere $\log RH$ ile $\log D$ arasında çizilen grafikten elde edilen eğim $2.278 \approx 2$ 'dir. Şekil 4.45'den görüldüğü üzere pH ile $\log D$ arasında elde edilen eğim $2.4 \approx 2$ 'dir.

Eğimin 2 olması, 1 mol bakır iyonu ile 2 mol ekstraktant molekülünün kompleks oluşturduğunu belirtmektedir. 2 mol ekstraktant molekülünün kompleks 1 mol bakır iyonu ile kompleks yapması sonucu 2 mol hidrojen iyonunun açığa çıktığını göstermektedir. Belirlenmiş olan 2 değeri aynı zamanda Eşitlik 2.57'deki n değerine karşılık gelmektedir. $n=2$ değeri denge sabiti (K) değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Çizelge 4.20. $\log RH$ 'ye karşı $\log D$ değerleri.

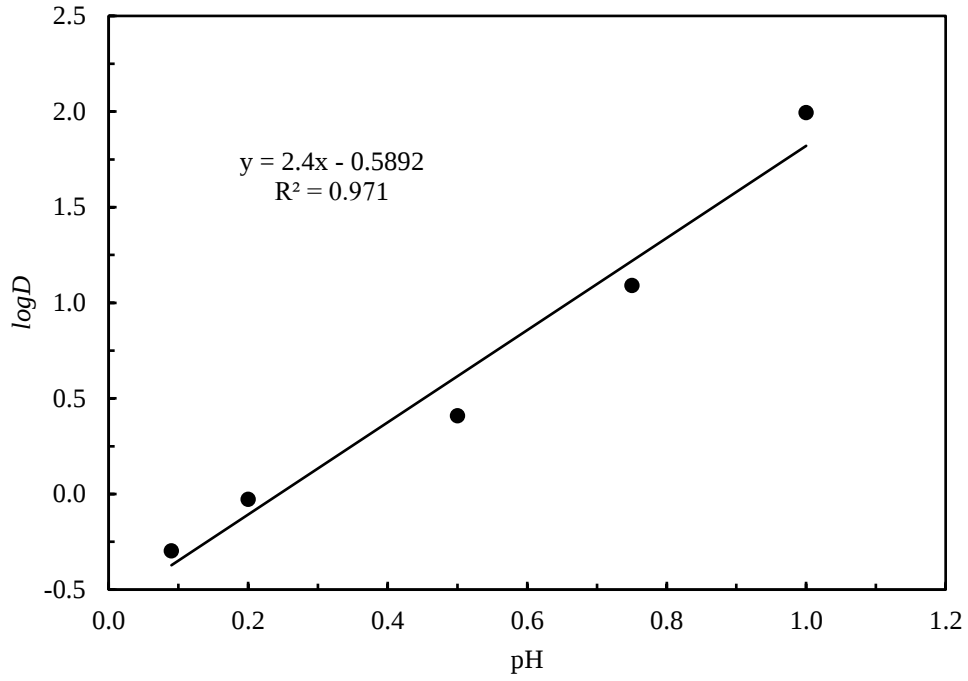
$RH, \text{mol.m}^{-3}$	14.6	17.7	21.4	24.78	28.32	35.4	44.25	53.1	61.95	70.8	88.5	106	142
$Y_{(org)}, \text{Cu(II)}$	0.08	0.11	0.16	0.35	0.48	0.58	0.67	0.72	0.75	0.80	0.84	0.90	0.99
$Y_{(sulu)}, \text{Cu(II)}$	0.92	0.89	0.84	0.65	0.52	0.42	0.33	0.28	0.25	0.20	0.16	0.10	0.01
$D, (Y_{(org)}/Y_{(sulu)})$	0.09	0.12	0.19	0.53	0.92	1.38	2.03	2.57	3.00	4.00	5.25	9.00	99.0
$\log(RH)$	1.15	1.25	1.32	1.39	1.45	1.55	1.65	1.73	1.79	1.85	1.95	2.03	2.15
$\log D$	-1.07	-0.91	-0.72	-0.26	-0.03	0.14	0.31	0.41	0.48	0.60	0.72	0.95	1.99



Şekil 4.44. $\log RH$ 'ye karşı $\log D$ değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.21. Farklı pH değerleri için pH'a karşı $\log D$ değerleri.

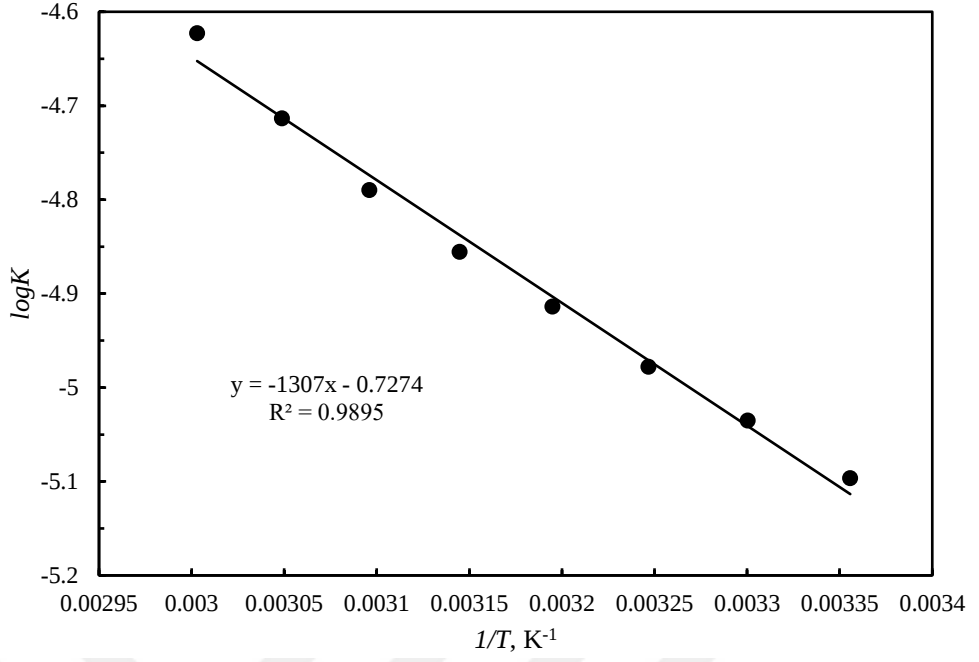
pH	0.09	0.20	0.50	0.75	1.00
$Y_{(org)}, \text{Cu(II)}$	0.34	0.48	0.72	0.93	0.99
$Y_{(sulu)}, \text{Cu(II)}$	0.66	0.52	0.28	0.07	0.01
$D, (Y_{(org)}/Y_{(sulu)})$	0.51	0.94	2.57	12.33	99
$\log D$	-0.29	-0.03	0.41	1.09	1.99



Şekil 4.45. Farklı pH değerleri için pH'a karşı $\log D$ değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.22. Farklı sıcaklıklar için $1/T$ değerlerine karşı $\log K$ değerleri.

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	35	40	45	50	55	60
T, K	298	303	308	313	318	323	328	333
$Y_{(org)}, \text{Cu(II)}$	0.900	0.912	0.922	0.932	0.940	0.948	0.956	0.964
$Y_{(sulu)}, \text{Cu(II)}$	0.100	0.088	0.078	0.068	0.060	0.052	0.044	0.036
$D, (Y_{(org)}/Y_{(sulu)})$	9.00	10.36	11.82	13.71	15.67	18.23	21.73	26.78
$K = D \cdot \frac{[H^+]^n}{[RH]^n}, (*10^6)$	8.00	9.22	10.5	12.2	13.9	16.2	19.3	23.8
$1/T, \text{K}^{-1}$	0.00330	0.00330	0.00320	0.00320	0.00310	0.00300	0.00305	0.00301
$\log K$	-5.09	-5.03	-4.97	-4.91	-4.86	-4.79	-4.71	-4.62



Şekil 4.46. Farklı sıcaklıklar için $1/T$ değerlerine karşı $\log K$ değerlerinin değişimi.

Solvent ekstraksiyonun da farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler kullanılarak Eşitlik 2.54 yardımıyla dağılım katsayısı (D) değerleri belirlenmiştir. Ekstraksiyon denge sabiti (K) Eşitlik 2.55 kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.46'da görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla denge sabiti değeri artmaktadır. Denge sabitinin artması sulu fazdan organik faza Cu(II) iyonlarının kütle transferinin arttığını göstermektedir.

Bakır, çinko ve demir iyonları içeren gerçek liç çözeltilisinden bakırın solvent ekstraksiyonu ile seçimli olarak kazanılmasının incelendiği bu kısımda deneysel parametrelerin bakır kazanımı üzerinde önemli etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık, ekstraktant derişimi ve ortam pH değerinin artmasıyla, Cu(II) derişiminin azalmasıyla ekstrakte edilen Cu(II) kesri artmıştır. Ekstraksiyon işleminin sıcaklıktan fazla etkilenmemesinden dolayı ekstraksiyon işlemleri düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilir,

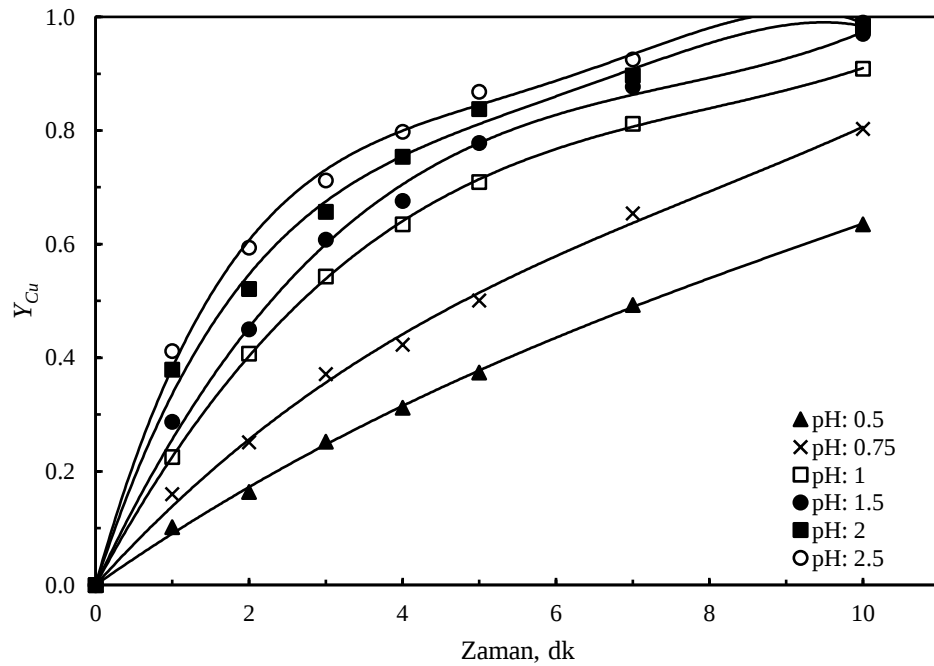
Yapılan bir çalışmada % 25 Acorga M5640 ekstraktantı kullanılarak Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), Mg(II), Fe(III) ve Fe(II) katyonları içeren sentetik çözeltilerden belirli pH değerlerinde ekstraksiyon yapılmış ve deney sonuçlarına göre diğer iyonların yanında bakırın pH 0.5-1 aralığında seçimli olarak Acorga M5640 ekstraktantı ile kazanılabileceği ifade edilmiştir [79].

4.3.5. Gerçek liç çözeltilerine uygulanan solvent ekstraksiyonu işlemi için kinetik deneyleri

Gerçek liç çözeltileri ile yapılan ilk denemelerde derişim ve karıştırma hızı sabit tutularak sıcaklık, ekstraktant miktarı ve pH değerinin ekstraksiyon verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu deneyler belli bir süre için yapılmıştır. Dolayısıyla yukarıda verilen deney sonuçları kullanılarak ekstraksiyon prosesinin kinetiği hakkında bilgi elde edilemez. Böylece Acorga M5640 kullanılarak liç çözeltilerinden solvent ekstraksiyon metodu ile bakır kazanım kinetiğini incelemek için aşağıda verilmiş olan deneyler yapılmıştır.

4.3.5.1. Sulu çözelti başlangıç pH değerinin ekstraksiyon hızı üzerine etkisi

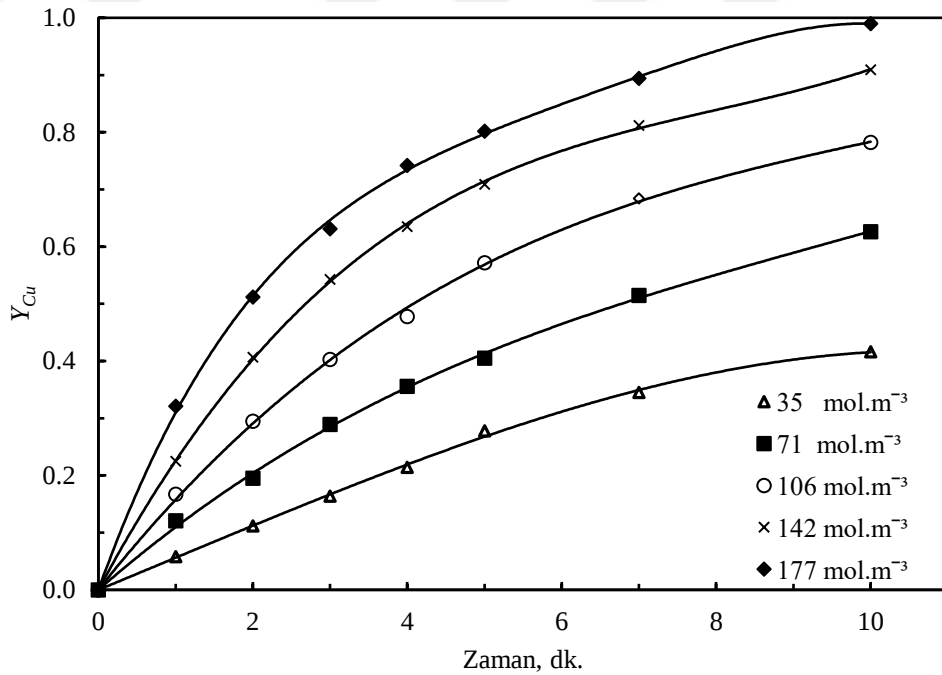
Sulu çözelti başlangıç pH değerinin ekstraksiyon üzerine etkisi 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5 değerlerinde izlenmiştir. Deneylerde karıştırma hızı $6.66 \text{ devir.s}^{-1}$, sulu faz hacmi $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, başlangıç Cu(II) derişimi 2.4 mol.m^{-3} , sıcaklık $25 \text{ }^\circ\text{C}$, organik faz hacmi $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ ve ekstraktant derişimi 142 mol.m^{-3} olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.47’de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.47’de görüldüğü gibi, ekstraksiyon hızı artan pH değeri ile artmaktadır. Kısım 4.3.3’de belirtildiği gibi Cu(II) bakımından zengin bir çözelti elde edebilmek için solvent ekstraksiyon deneyleri pH 1 değerinde yapılmıştır.



Şekil 4.47. Sulu çözelti başlangıç pH değerlerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

4.3.5.2. Ekstraktant derişiminin ekstraksiyon hızı üzerine etkisi

Ekstraktant derişiminin ekstraksiyon hızı üzerine olan etkisi 35, 71, 106, 142, 177 mol.m⁻³ ekstraktant derişimlerinde izlenmiştir. Karıştırma hızı 6.66 devir.s⁻¹, sulu faz 2.5*10⁻⁵ m³, başlangıç sulu çözelti pH değeri 1, Cu(II) derişimi 2.4 mol.m⁻³, sıcaklık 25 °C, organik faz 2.5*10⁻⁵ m³ ve dinlendirme süresi 10 dk olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.48’de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.48’de görüldüğü üzere, ekstraksiyon hızı ekstraktant derişiminin artması ile artmaktadır. Stok liç çözeltisinden Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonla kazanımı için ekstraktant derişimi 142 mol.m⁻³ değeri diğer parametreler incelenirken sabit alınmıştır.

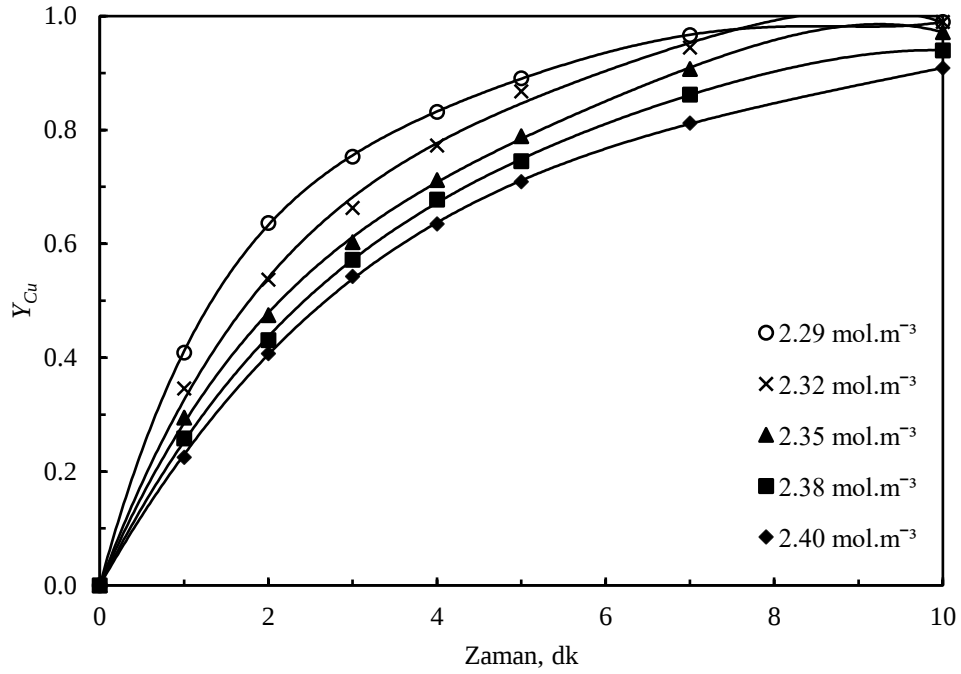


Şekil 4.48. Ekstraktant derişiminin ekstraksiyon hızı üzerine etkisi.

4.3.5.3. Bakır derişiminin ekstraksiyon hızı üzerine etkisi

Sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının Acorga M5640 ile ekstraksiyonu üzerine Cu(II) derişiminin etkisi 2.29, 2.32, 2.35, 2.38, 2.4 mol.m⁻³ değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde karıştırma hızı 6.66 devir.s⁻¹, sulu faz hacmi 2.5*10⁻⁵ m³, başlangıç sulu çözelti pH değeri 1, sıcaklık 25 °C, organik faz hacmi 2.5*10⁻⁵ m³, ekstraktant derişimi 142 mol.m⁻³ olarak sabit tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen veriler Şekil 4.49’da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.49’dan görüleceği gibi, ekstraksiyon hızı Cu(II)

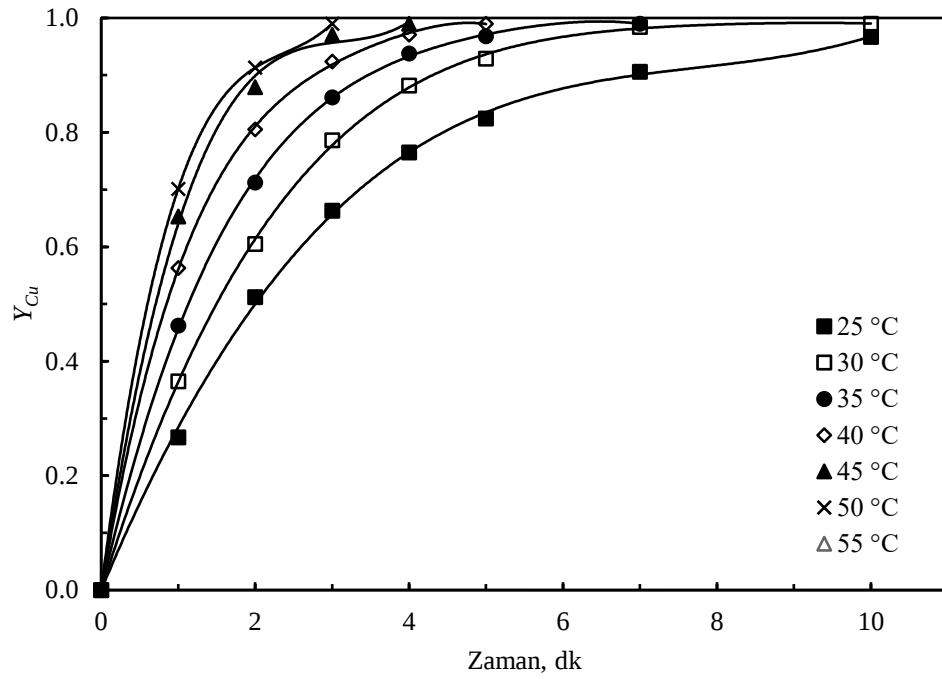
derişiminin artmasıyla azalmaktadır. Stok liç çözeltilisinden fazla miktarda Cu(II) kazanımı sağlamak için diğer parametreler incelenirken Cu(II) derişimi 2.4 mol.m^{-3} olarak alınmıştır.



Şekil 4.49. Cu(II) derişiminin ekstraksiyon hızı üzerine etkisi.

4.3.5.4. Sıcaklığın ekstraksiyon hızı üzerine etkisi

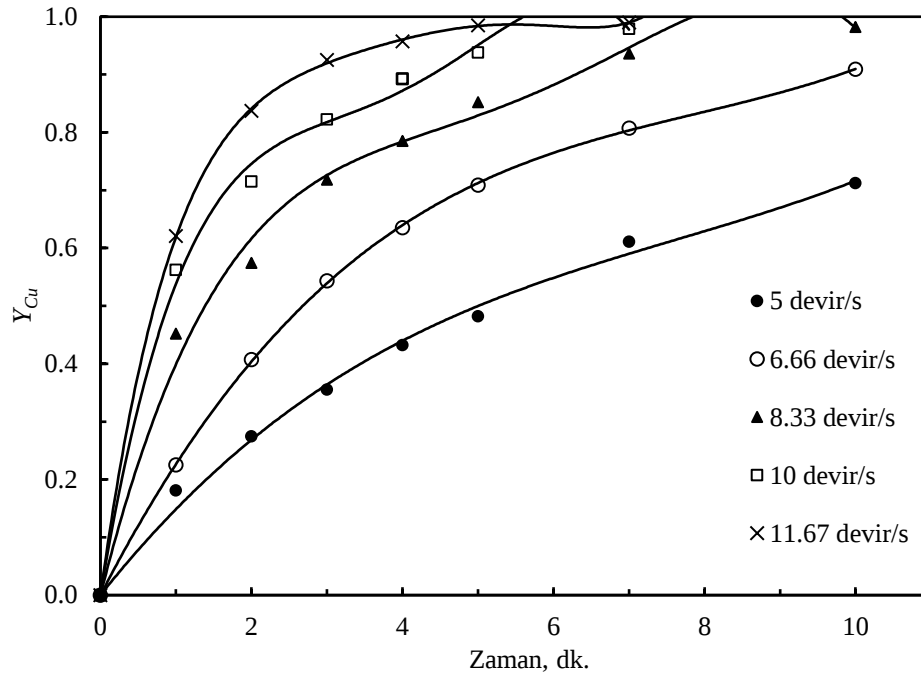
Sulu çözeltilerden organik faza bakır Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon hızı üzerine sıcaklığın etkisi Farklı sürelerde ekstraksiyon sıcaklığının bakır kazanımı üzerine etkisi 25-55 °C arasında farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Bu deneylerde sulu çözelti başlangıç pH değeri 1, Cu(II) derişimi 2.4 mol.m^{-3} , organik fazdaki ekstraktant derişimi 142 mol.m^{-3} , organik faz/sulu faz hacim oranı $2.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$, dinlendirme süresi 10 dk ve karıştırma hızı $6.66 \text{ devir.s}^{-1}$ değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen veriler Şekil 4.50'de grafik edilmiştir. Şekil 4.50'den görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla Cu(II) ekstraksiyon hızı artmaktadır. 10 dk'lık karıştırma süresi sonunda sulu çözeltilerden bakırın % 99'u kazanılabildiğinden diğer parametreler incelenirken sıcaklık 25 °C olarak alınmıştır.



Şekil 4.50. Sıcaklığın ekstraksiyon hızı üzerine etkisi.

4.3.5.5. Karıştırma hızının ekstraksiyon üzerine etkisi

Cu(II) iyonlarının organik faz ekstraksiyon hızı üzerine, fazların karıştırılma hızının etkisi 5, 6.66, 8.33, 10 ve 11.67 devir.s⁻¹ değerlerinde araştırılmıştır. Bu deneylerde sulu çözelti başlangıç pH değeri 1, ekstraktant derişimi 142 mol.m⁻³, Cu(II) derişimi 2.4 mol.m⁻³, organik faz/sulu faz hacim oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵ m³/m³, dinlendirme süresi 10 dk ve sıcaklık 25 °C değerlerinde sabit alınmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.51'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.51'den görüleceği gibi her bir karıştırma hızı için ekstraksiyon süresinin artmasıyla sulu fazdan organik faza geçen bakır miktarında artış olmuştur. 11.67 devir.s⁻¹'de 5 dakikada % 98.5 bakır ekstrakte edilmiştir. 8.33, 10 ve 11.67 devir.s⁻¹ karıştırma hızları için 10 dk'lık karıştırma süre sonunda kazanılan Cu(II) kesri yaklaşık aynı değerde bulunmuştur. Karıştırma hızının artması ile daha fazla güç gerektiren karıştırıcı kullanılması gerekeceğinden ve daha fazla enerji harcanması söz konusu olabileceğinden karıştırma hızı 6.66 devir.s⁻¹ seçilmiştir. Düşük karıştırma hızlarında ve sürelerinde iki fazın karışması iyi olmayacağından kütle transferi yavaş olacak ve ekstrakte edilen bakır miktarı düşük olacaktır.



Şekil 4.51. Karıştırma hızının ekstraksiyon hızı üzerine etkisi.

4.3.6. Solvent ekstraksiyon kinetiği

4.3.6.1. Solvent ekstraksiyon sonuçlarının kinetik model denkleminde uygulanması

Birbiriyle karışmayan sıvı-sıvı ekstraksiyon cihazlarının tasarımı için ekstraksiyon kinetiği ve denge eşitliklerine ihtiyaç duyulur. Dolayısıyla bir karıştırmalı ekstraksiyon prosesinin gerçekleştirileceği uygun bir ekstraktörün tasarımı için hız ifadesinin oluşturulması gerekir. Sıvı-sıvı heterojen reaksiyonlar için hız ifadesinin oluşturulması her bir deneysel parametrenin ekstraksiyon hızını nasıl etkilediğinin belirlenmesi suretiyle yapılır. Ekstraksiyon kinetiğinin aydınlatılması amacıyla sulu liç çözeltisinden organik faza geçen Cu(II) iyonları için elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır. Sabit sıcaklıkta Acorga M5640 ekstraktantı ile Cu(II) iyonunun kazanımı gibi birbiriyle karışmayan heterojen sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemi için, Cu(II) derişimi, ekstraktant derişimi, pH, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi değişken parametrelere bağlı olarak ekstraksiyon hız ifadesi Eşitlik 4.26'daki gibi yazılabilir.

$$-\frac{d[Cu(II)]_{aq}}{dt} = \frac{d[Cu(II)]_{org.}}{dt} = k_{os}(RH)^e(C)^f(pH)^g(KH)^h\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.26)$$

Eşitlik 4.26 integre edilerek yeniden düzenlenirse, aşağıdaki Eşitlik 4.27 elde edilir.

$$\ln \left(\frac{C_{Cu(II)(org)}}{C_{Cu(II)(aq)}} \right) = kt \quad (4.27)$$

$[Cu^{2+}]_{org}/[Cu^{2+}]_o$ ifadesi düzenlenirse Eşitlik 4.28 elde edilir.

$$Y_{Cu} = \frac{Cu(II)_{org}}{Cu(II)_{aq}} \quad (4.28)$$

Eşitlik 4.26 ve 4.27 yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki Eşitlik 4.29 elde edilir.

$$-\ln(1 - Y_{Cu}) = k_{os}(RH)^e(C)^f(pH)^g(KH)^h(E_s/RT)t \quad (4.29)$$

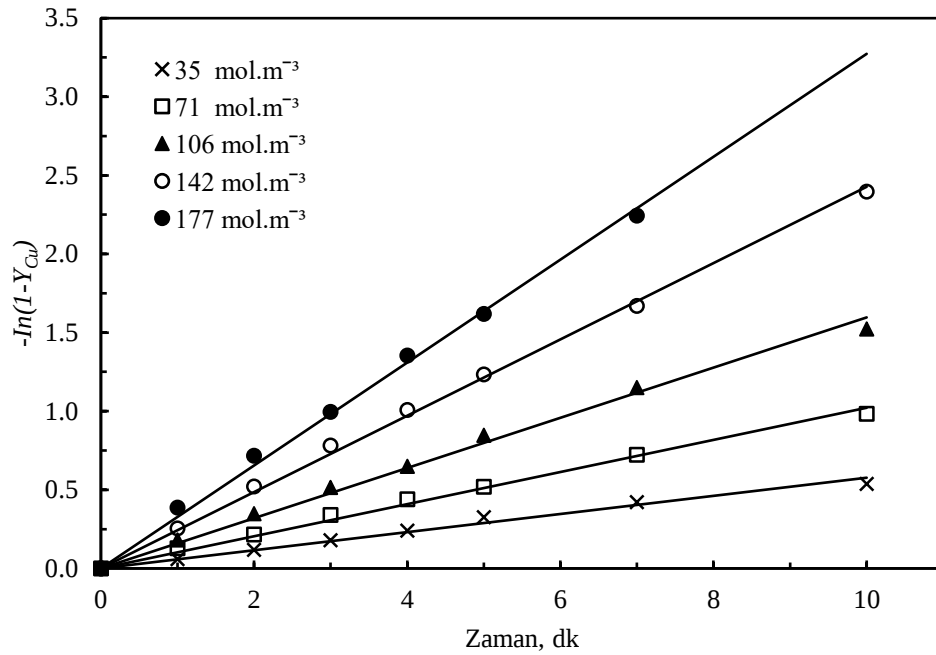
Burada Y_{Cu} ekstrakte edilen metal kesrini, k_{os} ekstraksiyon prosesi için Arrhenius sabitini, RH ekstraktant derişimini, C Cu(II) derişimini, pH ortamın asitliğini, KH karıştırma hızını, E_a ekstraksiyon prosesi için aktivasyon enerjisini, R ideal gaz sabitini, T sıcaklığı temsil etmektedir. e , f , g ve h üsleri ise reaksiyon hızının ilgili deney parametresine olan bağıllığını göstermektedir. Böylece ekstrakte edilen metal kesri değerlerinden hesaplanan $-\ln(1-Y_{Cu})$ değerleri, ekstrakte edilen metal kesri değerlerinin belirlendiği t zamanlarına karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen düz doğruların elde edilmesi gerekir. Çalışmada incelenen bütün değişken parametreler için söz konusu grafikler oluşturulmuş ve bu model için orijinden geçen düz doğruların elde edildiği görülmüştür. Sonuç olarak Acorga M5640 ekstraktantını içeren organik faz ile liç çözeltilerinden bakırın ekstraksiyonu ekstraktant derişimi, bakır derişimi, pH ve karıştırma hızı gibi parametrelerden etkilendiği dikkate alınarak ekstraksiyon kinetiği Eşitlik 4.29'de verilen matematiksel ifade ile temsil edilebileceği söylenebilir. t 'ye karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ grafikleri kısım 4.3.6.2'de oluşturulmuş ve bu grafiklerdeki düz doğruların eğimlerinden ilgili her bir parametrenin için görünür hız sabitleri hesaplanmıştır. Bu hız sabitleri kullanılarak e , f , g ve h üsleri belirlenmiştir.

4.3.6.2. Deney parametreleri için zamana karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ grafiklerinin oluşturulması

Ekstraktant derişimi, bakır derişimi, pH, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinden elde edilen deneysel veriler kullanılarak $-\ln(1-Y_{Cu})$ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.23-4.27'de verilmiştir. Çizelge 4.24-4.27'de verilmiş olan değerler aynı zamanda Şekil 4.52-4.56'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu şekillerden görüleceği gibi orijinden geçen yüksek R^2 değerlerine sahip doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğimleri ilgili parametre değeri için görünür hız sabitinin sayısal değerini vermektedir.

Çizelge 4.23. Farklı ekstraktant derişimleri için zamana karşı $-ln(1-Y_{Cu})$ değerleri

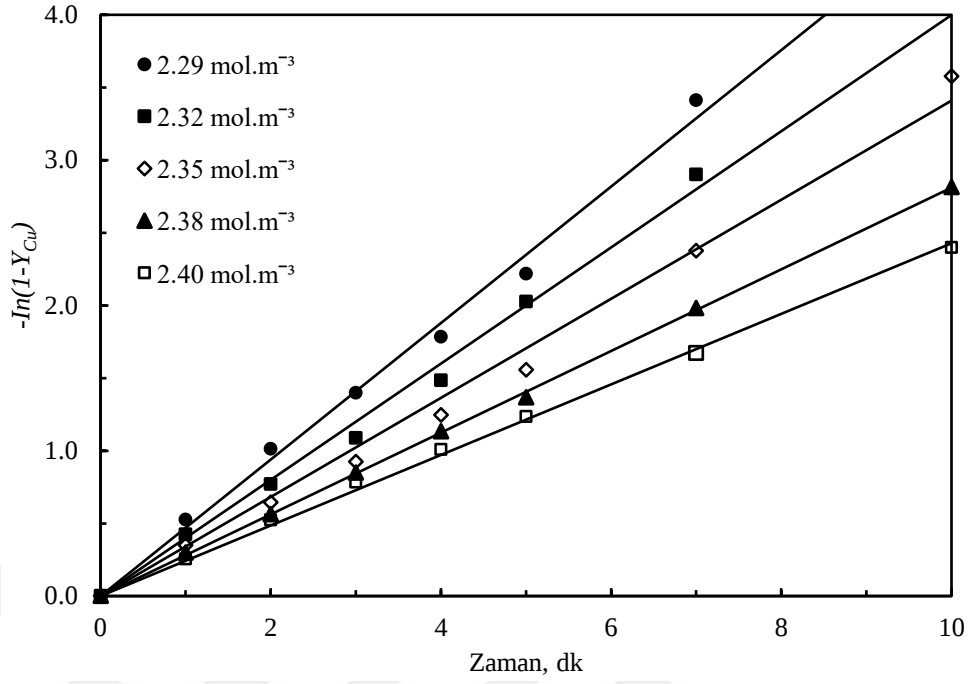
t, dk.	Ekstraktant derişimi, mol.m ⁻³				
	35	71	106	142	177
	$-ln(1-Y_{Cu})$				
1	0.0598	0.1289	0.1827	0.2548	0.3871
2	0.1188	0.2169	0.3496	0.5226	0.7174
3	0.1791	0.3411	0.5158	0.7831	0.9969
4	0.2408	0.4401	0.6501	1.0079	1.3548
5	0.3257	0.5192	0.8486	1.2344	1.6195
7	0.4231	0.7236	1.1520	1.6713	2.2443
10	0.5379	0.9835	1.5233	2.3969	---



Şekil 4.52. Farklı ekstraktant derişimleri için zamana karşı $-ln(1-Y_{Cu})$ 'in değişimi.

Çizelge 4.24. Farklı Cu(II) derişimleri için zamana karşı $-ln(1-Y_{Cu})$ değerleri

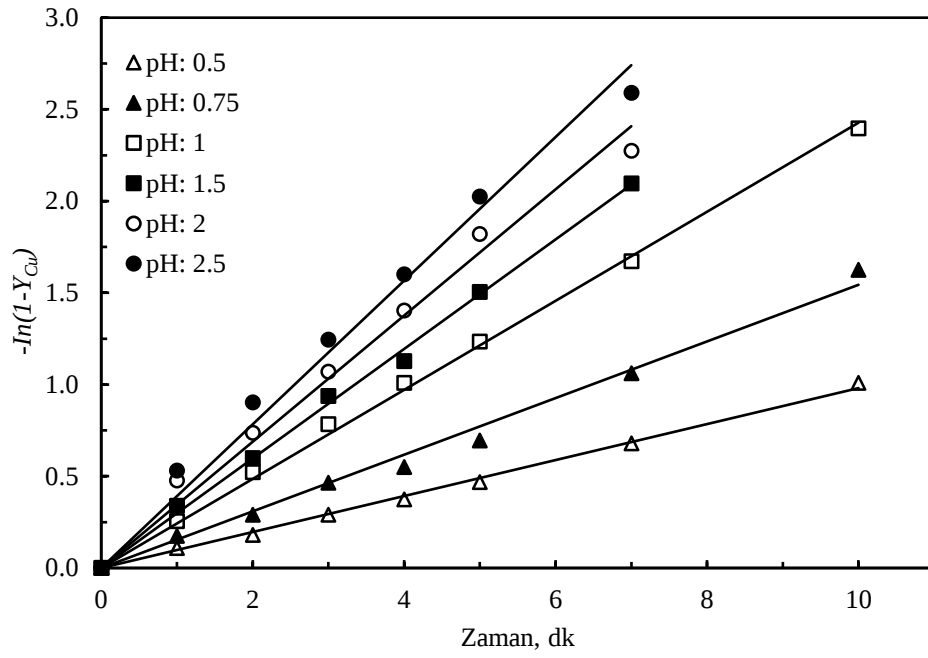
t, dk.	Cu(II), mol.m ⁻³				
	2.29	2.32	2.35	2.38	2.40
	$-ln(1-Y_{Cu})$				
1	0.5259	0.4246	0.3496	0.2984	0.2548
2	1.0133	0.7700	0.6443	0.5639	0.5226
3	1.3984	1.0877	0.9238	0.8486	0.7831
4	1.7838	1.4828	1.2448	1.1332	1.0079
5	2.2164	2.0249	1.5559	1.3645	1.2344
7	3.4112	2.9000	2.3752	1.9805	1.6713
10	---	---	3.5755	2.8134	2.3969



Şekil 4.53. Farklı Cu(II) derişimleri için zamana karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ 'in değışimi.

Çizelge 4.25. Farklı pH değerleri için zamana karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ değerleri

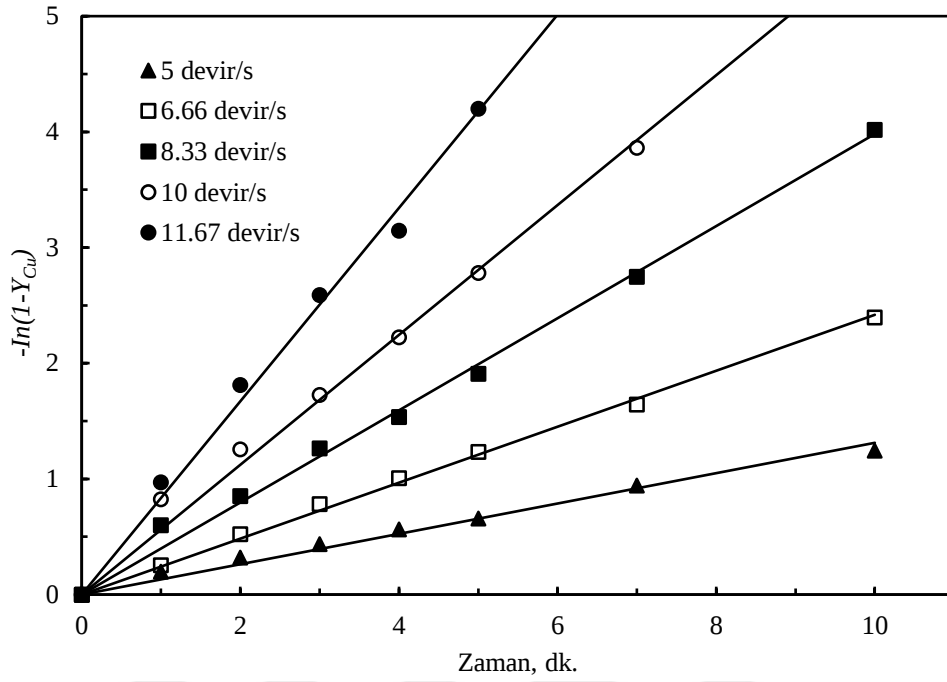
t, dk.	pH					
	0.5	0.75	1	1.5	2	2.5
	$-\ln(1-Y_{Cu})$					
1	0.1076	0.1744	0.2549	0.3383	0.4764	0.5310
2	0.1791	0.2890	0.5226	0.5978	0.7361	0.9014
3	0.2904	0.4636	0.7831	0.9365	1.0700	1.2450
4	0.3740	0.5499	1.0079	1.1270	1.4020	1.5995
5	0.4680	0.6952	1.2344	1.5051	1.8202	2.0250
7	0.6790	1.0613	1.6713	2.0956	2.2730	2.5903
10	1.0080	1.6246	2.3969	---	---	---



Şekil 4.54. Farklı pH değerleri için zamana karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ 'in değişimi.

Çizelge 4.26. Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ değerleri

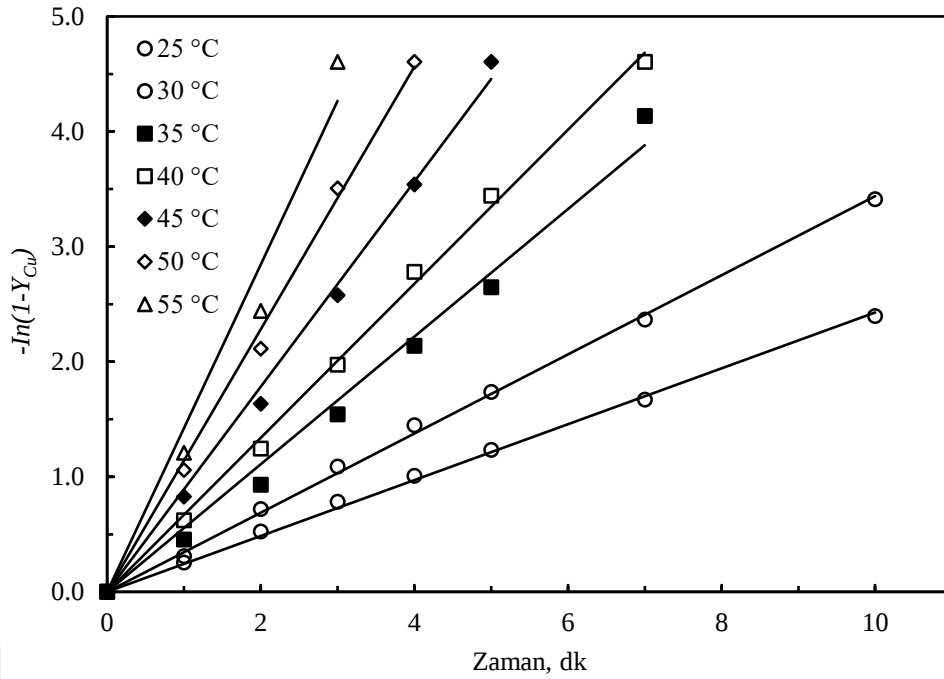
t. dk	Karıştırma hızı, devir.s ⁻¹				
	5	6.66	8.33	10	11.67
	$-\ln(1-Y_{Cu})$				
1	0.1997	0.2548	0.6015	0.8255	0.9703
2	0.2202	0.5226	0.8533	1.2553	1.8140
3	0.4385	0.7831	1.2658	1.7259	2.5903
4	0.5656	1.0079	1.5371	2.2256	3.1466
5	0.6578	1.2344	1.9105	2.7806	4.1997
7	0.9442	1.6713	2.7489	3.8632	---
10	1.2448	2.3969	4.0174	---	---



Şekil 4.55. Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ değişimi.

Çizelge 4.27. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ değerleri

t, dk.	Sıcaklık, °C						
	25	30	35	40	45	50	55
	$-\ln(1-Y_{Cu})$						
1	0.2549	0.3106	0.4541	0.6199	0.8278	1.0584	1.2073
2	0.5226	0.7175	0.9289	1.2448	1.6348	2.1112	2.4418
3	0.7831	1.0877	1.5418	1.9733	2.5770	3.5405	4.6052
4	1.0079	1.4482	2.1371	2.7806	3.5405	4.6052	---
5	1.2344	1.7373	2.6451	3.4420	4.6052	---	---
7	1.6713	2.3645	4.1352	4.6052	---	---	---
10	2.3969	3.4112	4.6052	---	---	---	---



Şekil 4.56. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ 'in değişimi.

4.3.6.3. Reaksiyon hızının deney parametrelerine bağlılığının belirlenmesi

Eşitlik 4.29'da verilen kinetik ifadedeki e , f , g , ve h üslerinin reaksiyon hızının ilgili deney parametresine bağlılığını gösterdiği daha önce ifade edilmiştir. Bu üslerin değerlerini ve aktivasyon enerjisini belirlemek amacıyla Çizelge 4.23-4.27'de gösterilen zamana karşı $-\ln(1-Y_{Cu})$ verileri kullanılarak oluşturulan Şekil 4.52-4.56'daki doğruların eğimlerinden elde edilen hız sabiti değerlerinden yararlanılmıştır. Reaksiyon hızının deney parametrelerine bağlılığı aşağıda anlatıldığı gibi belirlenmiştir.

Reaksiyon hız sabitinin ekstraktant derişimine bağlılığını tespit etmek için Şekil 4.52'de verilmiş olan grafikteki doğruların eğimlerinden her bir derişim için görünür hız sabiti (k_s) değerleri belirlenmiş ve Çizelge 4.28'de gösterilmiştir. Başlangıç hızı ile ekstraktant derişimi arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.30'da gösterildiği gibi olduğu kabul edilerek $\ln k_s$ değerlerine karşılık $\ln(RH)$ değerleri Şekil 4.57'de grafiğe geçirilmiştir.

$$k_s = k_s^l (RH)^e \quad (4.30)$$

Şekil 4.57'de gözlenen doğrunun eğiminden ekstraktant derişimi için ekstraksiyon e üstel faktörü 1.069 olarak belirlenmiştir. Böylece ekstraktant derişimi ile ekstraksiyon hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.31'deki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_s = k_s^l (RH)^{1.069} \quad (4.31)$$

Çizelge 4.28. Farklı ekstraktant derişimleri için görünür hız sabiti değerleri

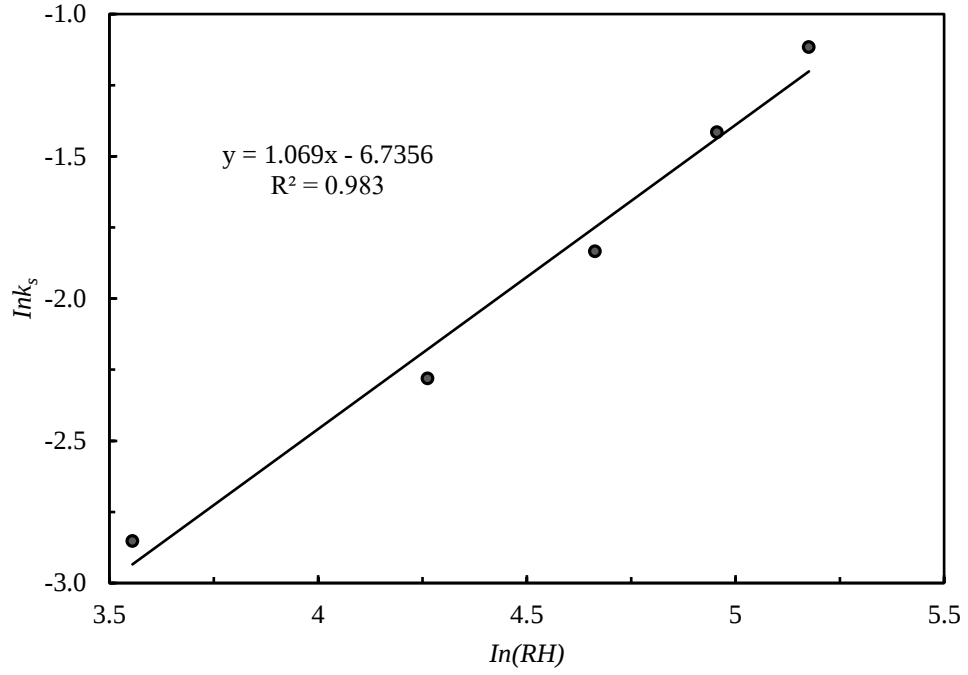
$RH, \text{mol.m}^{-3}$	35	71	106	142	177
k_s	0.0577	0.1022	0.1597	0.2427	0.3273
$\ln(RH)$	3.555	4.263	4.663	4.956	5.176
$\ln k_s$	-2.8525	-2.2808	-1.8345	-1.4159	-1.1169
R^2	0.9855	0.9936	0.9933	0.9981	0.9965

Reaksiyon hız sabitinin bakır derişimine bağıllığını belirlemek için her bir bakır derişimine karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k_{1s}) değerleri Çizelge 4.29’da gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin bakır derişimine bağıllığının Eşitlik 4.32’deki gibi olduğu kabul edilebilir. Şekil 4.53’de farklı bakır derişimleri için *oluşturulan* - $\ln(1-Y_{Cu})$ grafiğindeki her bir doğrunun eğimi ilgili bakır derişimi için görünür hız sabiti(k_{1s}) değeri olup Çizelge 4.29’da verilmiştir. Ekstraksiyon hız sabitinin bakır derişimine bağıllığını tespit etmek için öncelikle ekstraktant derişiminden bağımsız hız sabiti değerleri belirlenmelidir. Böylece ekstraktant derişimden bağımsız hız sabiti değerleri Eşitlik 4.32’deki gibi yazılabilir.

$$k_s^l = k_s^u (C)^f \quad (4.32)$$

Hız sabitinin bakır derişimine belirlemek için öncelikle ekstraktant derişiminden bağımsız hız sabiti değerleri belirlenmelidir. Böylece derişimden bağımsız hız sabiti değerleri Eşitlik 4.33’deki gibi yazılabilir.

$$k_s^l = \frac{k_{1s}}{(RH)^{1.069}} \quad (4.33)$$



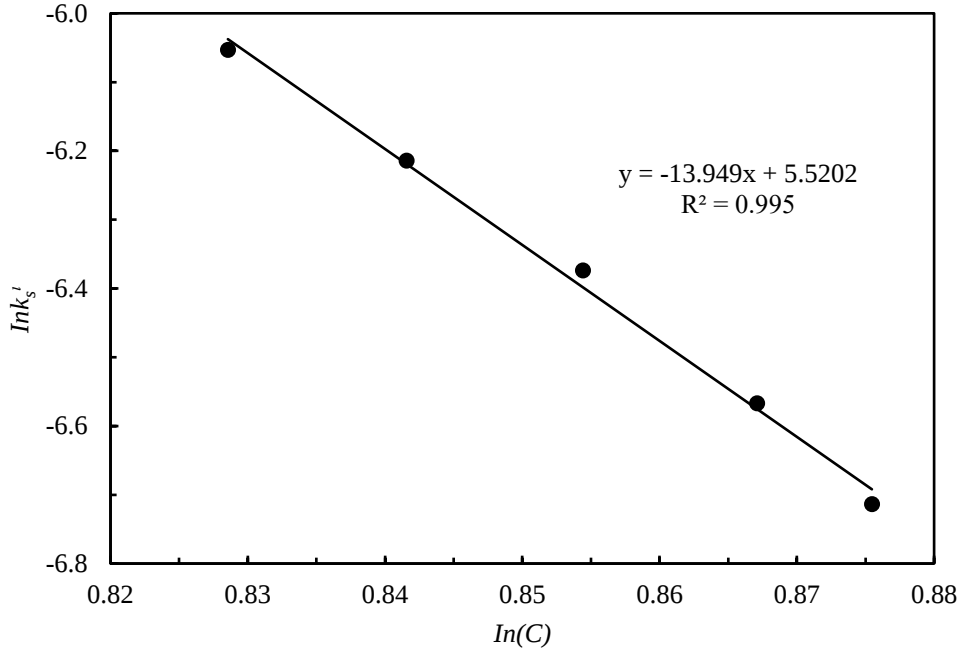
Şekil 4.57. Farklı ekstraktant derişimleri için $\ln k_s$ değerlerinin $\ln(RH)$ ile değişimi.

Eşitlik 4.33'deki ekstraktant derişim değeri 142 mol.m^{-3} olarak sabit alınmıştır. Eşitlik 4.33'den hesaplanan k_s^l değeri de Çizelge 4.29'da gösterilmiştir. Bu k_s^l değeri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 4.29'da gösterilen $\ln k_s^l$ ve $\ln C$ değeri Şekil 4.58'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.58'de görülen doğrunun eğiminden f üssünün değeri -13.949 olarak bulunmuştur. Böylece bakır derişimi ile ekstraksiyon reaksiyonunun hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.34'deki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_s^l = k_s^u(C)^{-13.494} \quad (4.34)$$

Çizelge 4.29. Cu(II) derişimi için çeşitli görünür hız sabiti değeri

$Cu(II), \text{mol.m}^{-3}$	2.29	2.32	2.35	2.38	2.40
k_{ls}	0.4697	0.3999	0.3409	0.2811	0.2477
k_s^l	0.00235	0.00200	0.00171	0.00141	0.00121
$\ln C$	-6.0783	-6.0683	-6.0533	-6.0415	-6.0355
$\ln(k_s^l)$	-6.053	-6.214	-6.374	-6.567	-6.714
R^2	0.9934	0.9934	0.9921	0.9996	0.9981



Şekil 4.58. Farklı Cu(II) derişimleri için $\ln k_s'$ değerlerinin $\ln(C)$ ile değışimi.

Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızına bağıllığını belirlemek için her bir karıştırma hızına karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k_{2s}) değerleri Çizelge 4.30'da gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızına bağıllığının Eşitlik 4.35'de olduğu gibi kabul edilebilir.

$$k_s^u = k_s^{uu}(KH)^h \quad (4.35)$$

Ekstraktant ve bakır derişiminden bağımsız hız sabiti değerleri (k_s^u) Eşitlik 4.36'daki gibi yazılabilir.

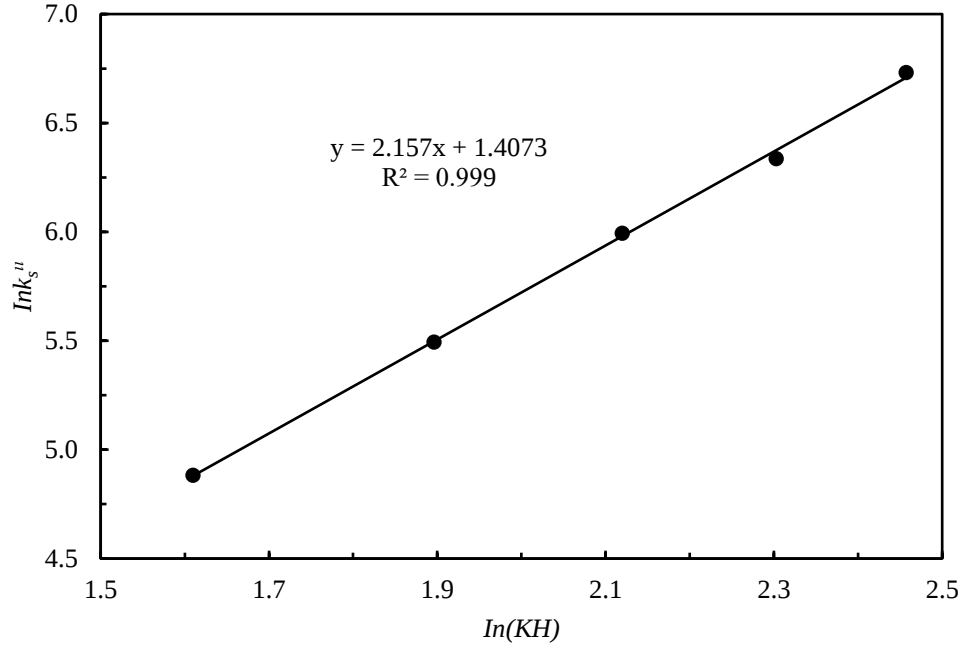
$$k_s^u = \frac{k_{2s}}{((RH)^{1.069}(C)^{-13.949})} \quad (4.36)$$

Eşitlik 4.35'deki ekstraktant derişimi ve Cu(II) derişimi değerleri deneylerde sabit alınan değerler olan 142 mol.m^{-3} ve 2.4 mol.m^{-3} değerleridir. Eşitlik 4.36'dan hesaplanan k_s^u değerleri Çizelge 4.30'da verilmiştir. Bu k_s^u değerleri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 4.30'da gösterilen $\ln k_s^u$ ve $\ln(KH)$ değerleri Şekil 4.59'da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.59'daki doğrunun eğiminden karıştırma hızı üssü h değeri 2.157 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızına bağıllığı Eşitlik 4.37'deki gibi olduğu kabul edilebilir.

$$k_s^u = k_s^{uu}(KH)^{2.157} \quad (4.37)$$

Çizelge 4.30. Karıştırma hızları için görünür hız sabiti değerleri

$KH, \text{devir.s}^{-1}$	5	6.66	8.33	10	11.67
k_{2s}	0.1312	0.2418	0.3982	0.5612	0.8335
k_s^u	132.04	243.35	400.75	564.79	838.83
$\ln(KH)$	1.609	1.896	2.119	2.302	2.457
$\ln(k_s^u)$	4.883	5.495	5.993	6.336	6.732
R^2	0.9852	0.9976	0.9946	0.9904	0.9927



Şekil 4.59. Farklı karıştırma hızları için $\ln k_s^u$ değerinin $\ln(KH)$ ile değişimi.

Ekstraksiyon hız sabitinin pH'a bağlılığını belirlemek için her bir pH değerine karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k_{3s}) değerleri Çizelge 4.31'de gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin pH'a bağlılığının Eşitlik 4.38'de olduğu gibi kabul edilebilir.

$$k_s^{uu} = k_s^{lv}(pH)^g \quad (4.38)$$

Ekstraktant derişimi ve bakır derişiminden bağımsız hız sabiti değerleri (k_s^{uu}) Eşitlik 4.39'daki gibi yazılabilir.

$$k_s^{uu} = \frac{k_{3s}}{(RH)^{1.069}(C)^{-13.949}(KH)^{2.157}} \quad (4.39)$$

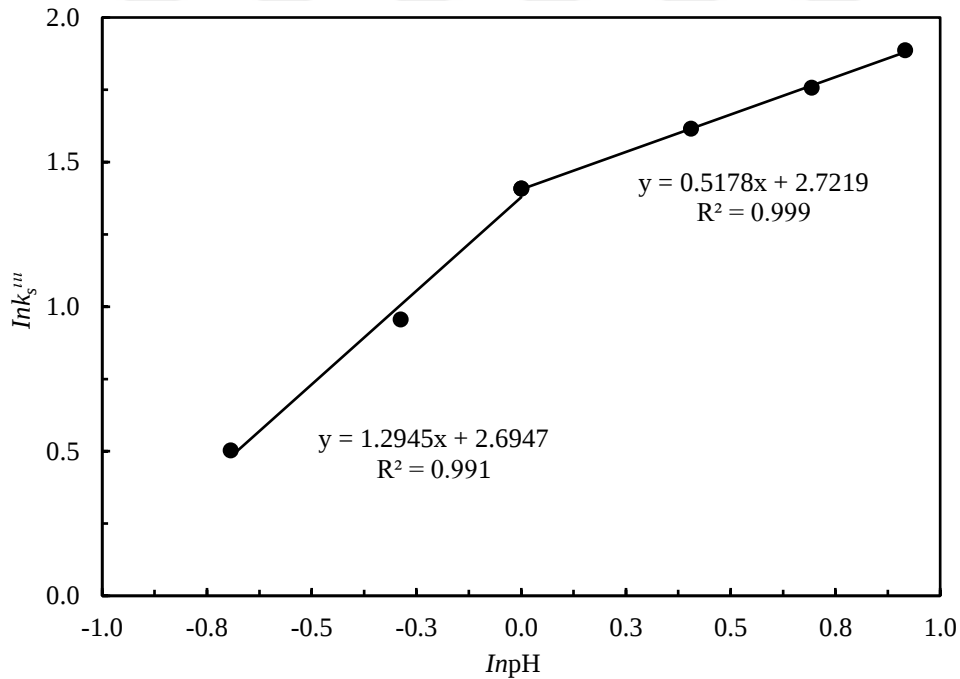
Eşitlik 4.39'daki ekstraktant, bakır derişimi ve karıştırma hızı değerleri 142 mol.m⁻³, 2.4 mol.m⁻³ ve 6.66 devir.s⁻¹ olarak sabit alınmıştır. Eşitlik 4.39'dan hesaplanan k_s^{uu} değerleri de Çizelge 4.31'de verilmiştir. Bu k_s^{uu} değerleri kullanılarak

hesaplanan ve Çizelge 4.31’de gösterilen $\ln k_s^{III}$ ve $\ln pH$ değerleri Şekil 4.60’da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.60’da iki doğrunun elde edildiği görülmektedir. Bu doğruların eğimlerinden pH üssü için iki farklı değer bulunmuştur. pH değerinin 1’den küçük olduğu durum için $g=1.2945$ ve pH değerinin 1’den büyük olduğu durum için ise $g=0.5178$ olarak belirlenmiştir. pH değeri 1’e kadar seçimli olarak bakır kazanıldığı için $g=1.2945$ alınarak reaksiyon hızının pH değeri ile arasındaki ilişki Eşitlik 4.40’daki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_s^{III} = k_s^{IV} (pH)^{1.2945} \quad (4.40)$$

Çizelge 4.31. Farklı pH değerleri için görünür hız sabiti değerleri

pH	0.5	0.75	1	1.5	2	2.5
k_{3s}	0.0981	0.1544	0.2427	0.2985	0.3440	0.3916
k_s^{III}	1.652	2.601	4.087	5.027	5.793	6.595
$\ln pH$	-0.6931	-0.2877	0	0.4055	0.6932	0.9163
$\ln k_s^{III}$	0.5021	0.9556	1.4079	1.6148	1.7567	1.8863
R^2	0.9974	0.9906	0.9981	0.9974	0.9868	0.9859



Şekil 4.60. Farklı pH değerleri için $\ln k_s^{III}$ değerlerinin $\ln pH$ ile değişimi.

Ekstraksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlılığını belirlemek için her bir sıcaklık değerine karşılık tespit edilmiş olan görünür hız sabiti (k_{4s}) değerleri Çizelge 4.32’de

gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağıllığı Eşitlik 4.41’de gösterilen Arrhenius denklemi ile verilir.

$$k_s^{lv} = k_{os} \exp(-E_a/RT) \quad (4.41)$$

Bu deneylerde karıştırma hızı olmadığı için derişim, potansiyel ve elektrotlar arası mesafeden bağımsız hız sabiti değerleri (k_s^{lv}) Eşitlik 4.42’deki gibi yazılabilir.

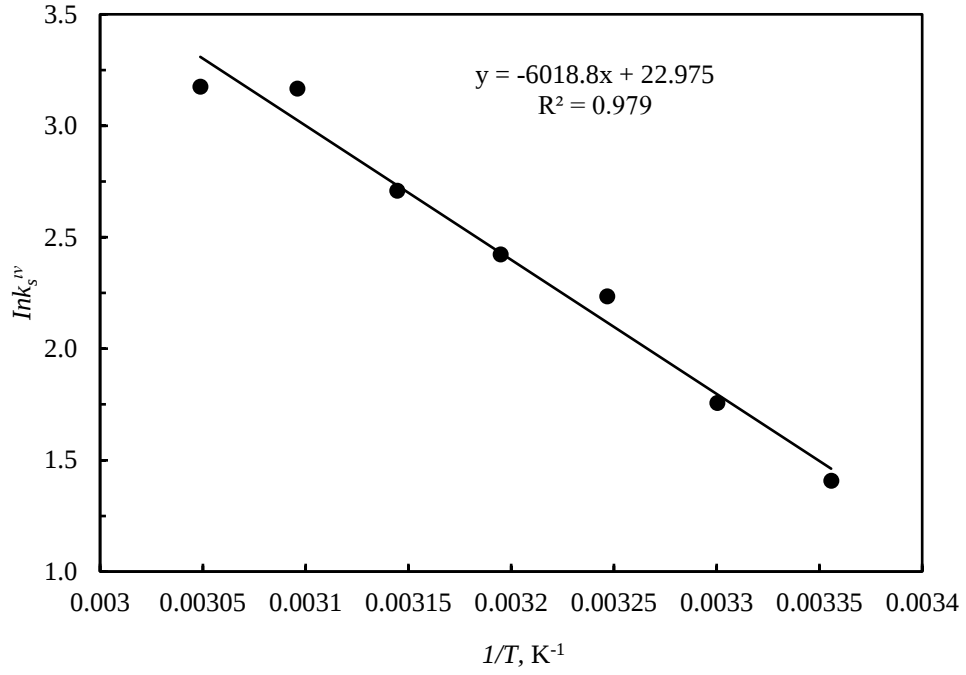
$$k_s^{lv} = \frac{k_{4s}}{((RH)^{1.069}(C)^{-13.949})(pH)^{1.295}(KH)^{2.157}} \quad (4.42)$$

Eşitlik 4.42’deki ekstraktant derişimi, Cu(II) derişimi karıştırma hızı ve pH değerleri deneylerde sabit alınan değerler olan 142 mol.m⁻³, 2.4 mol.m³, 6.66 devir.s⁻¹ ve 1 değerleridir. Hesaplanmış olan $\ln k_s^{lv}$ ve $1/T$ değerleri Çizelge 4.32’de verilmiş ve Şekil 4.61’de grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 4.61’deki doğrunun eğiminden faydalanarak ekstraksiyon prosesi için aktivasyon enerjisi (E_a) 50.04 kJ/mol ve kayma değerinden üstel önü faktör (k_{os}) 9.5*10⁹ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.32. Farklı sıcaklıklar için görünür hız sabiti değerleri

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	35	40	45	50	55
T, K	298	303	308	313	318	323	328
k_{4s}	0.2427	0.3439	0.5544	0.6692	0.8912	1.408	1.4219
k_s^{lv}	4.087	5.791	9.337	11.270	15.009	23.712	23.946
$1/T, \text{K}^{-1}$	0.00336	0.0033	0.00325	0.00319	0.00314	0.00310	0.00305
$\ln(k_s^{lv})$	2.724	3.073	3.550	3.738	4.025	4.482	4.492
R^2	0.9981	0.9985	0.988	0.9976	0.9961	0.9967	0.9722



Şekil 4.61. Farklı sıcaklıklar için $1/T$ değerlerinin $\ln k_s^{iv}$ değerleri ile değişimi.

Böylece liç çözeltilerinden bakırın ekstraksiyon kinetiğini temsil ettiği düşünülen ve Eşitlik 4.31’de verilen matematiksel ifade aşağıdaki Eşitlik 4.43 ve 4.44’deki gibi yazılabilir.

pH > 1 için,

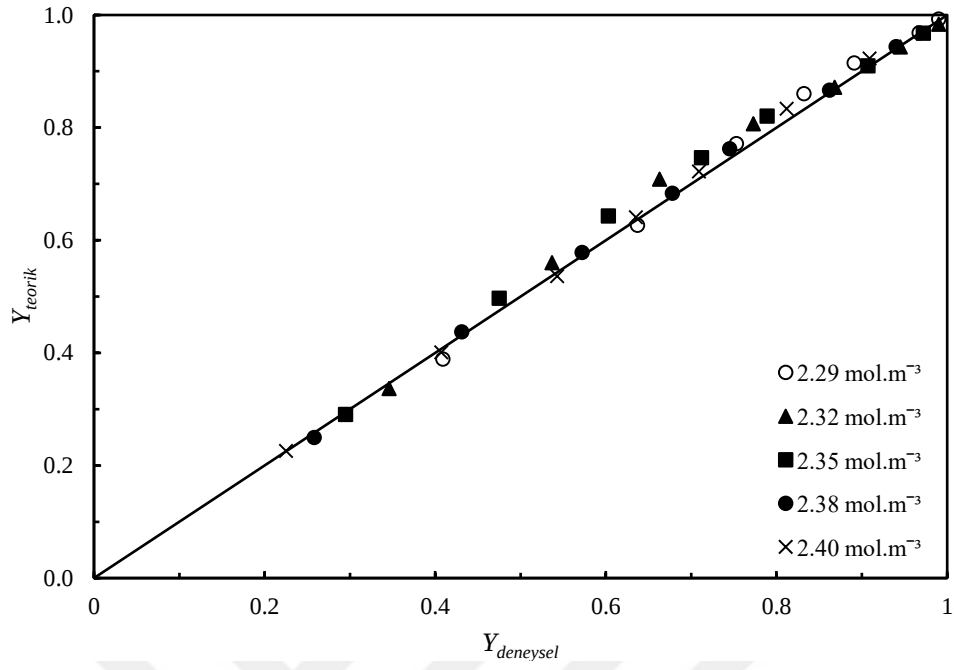
$$-\ln(1 - Y_{Cu}) = 9.5 \cdot 10^9 (RH)^{1.069} (C)^{-13.949} (pH)^{0.518} (KH)^{2.157} \exp(-6018.8/T) t \quad (4.43)$$

pH < 1 için,

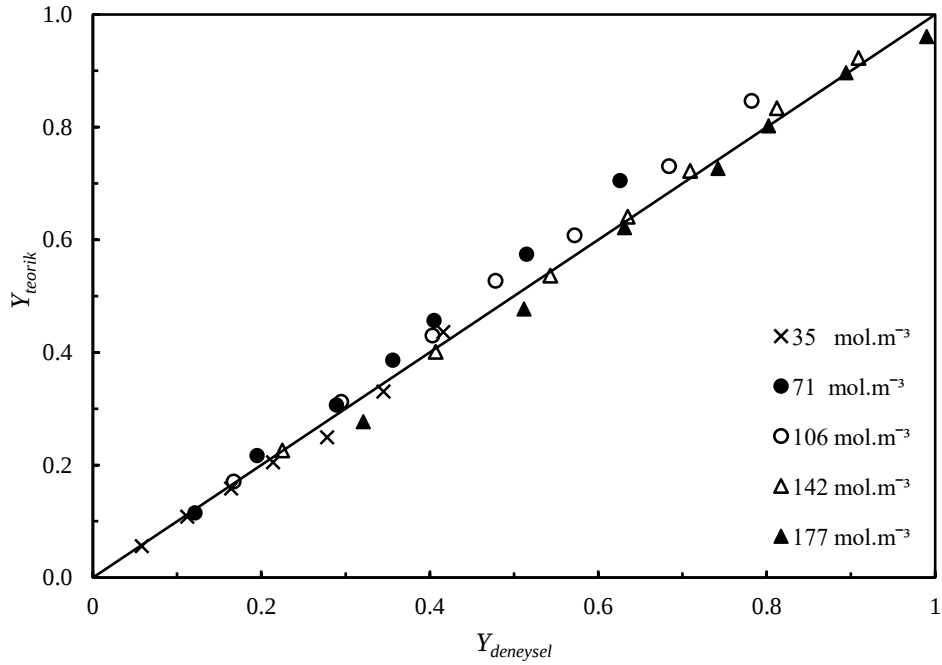
$$-\ln(1 - Y_{Cu}) = 9.5 \cdot 10^9 (RH)^{1.069} (C)^{-13.949} (pH)^{1.295} (KH)^{2.157} \exp(-6018.8/T) t \quad (4.44)$$

Eşitlik 4.45-4.46’da ekstraktant derişimi, karıştırma hızı, pH ve sıcaklıktaki bir artışın ekstraksiyon hızında bir artmaya, Cu(II) derişimindeki artışın ise ekstraksiyon hızında azalmaya sebep olduğu anlaşılmaktadır.

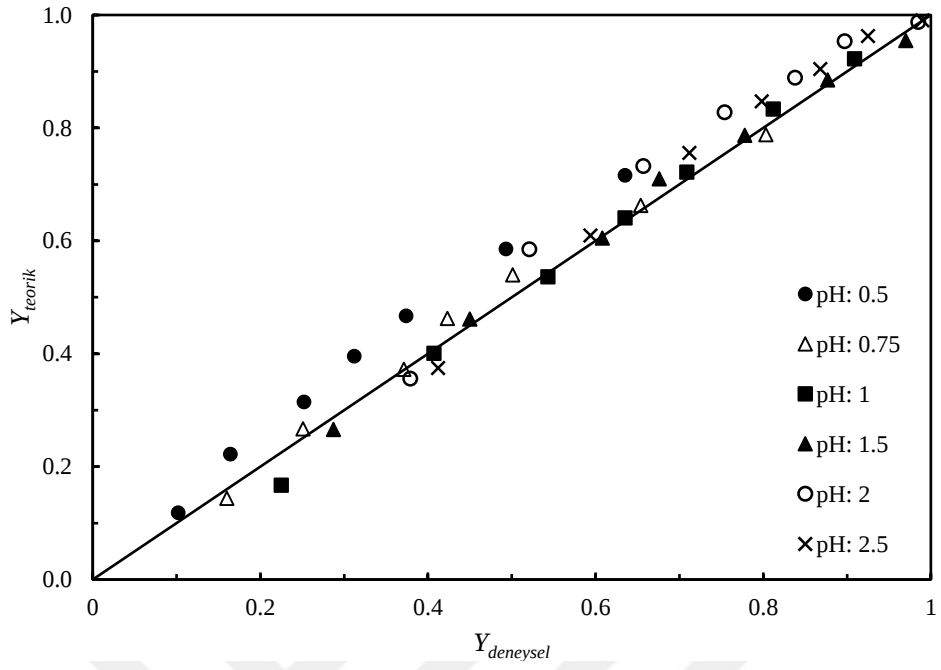
Eşitlik 4.45 ve 4.46’da verilen modelin deneysel verilerle ne derece uyumlu olduğunu saptamak için deneysel olarak bulunan dönüşüm değerleri modelle bulunan dönüşüm değerlerine karşı (Cu(II) derişimi için (Şekil 4.62), Ekstraktant derişimi için (Şekil 4.63), pH için (Şekil 4.64), sıcaklık için (Şekil 4.65), karıştırma hızı için (Şekil 4.66)) grafik edilmiştir. Şekil 4.62, 4.63, 4.64, 4.65 ve 4.66 grafiklerden görüleceği gibi önerilen matematiksel modelin deneysel sonuçlarla uyduğu anlaşılmaktadır.



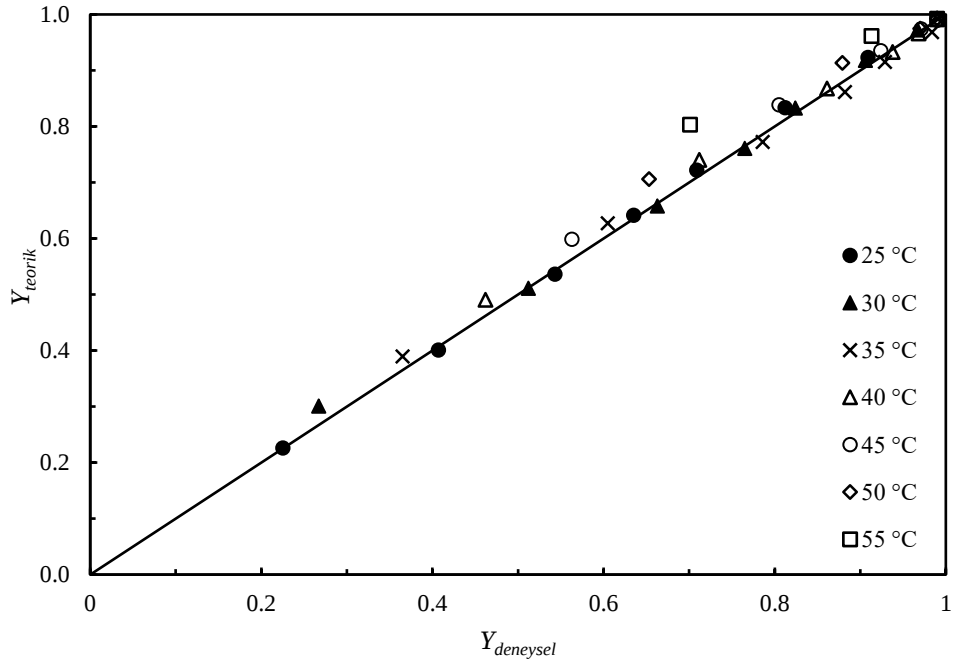
Şekil 4.62. Farklı Cu(II) derişimleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiğı.



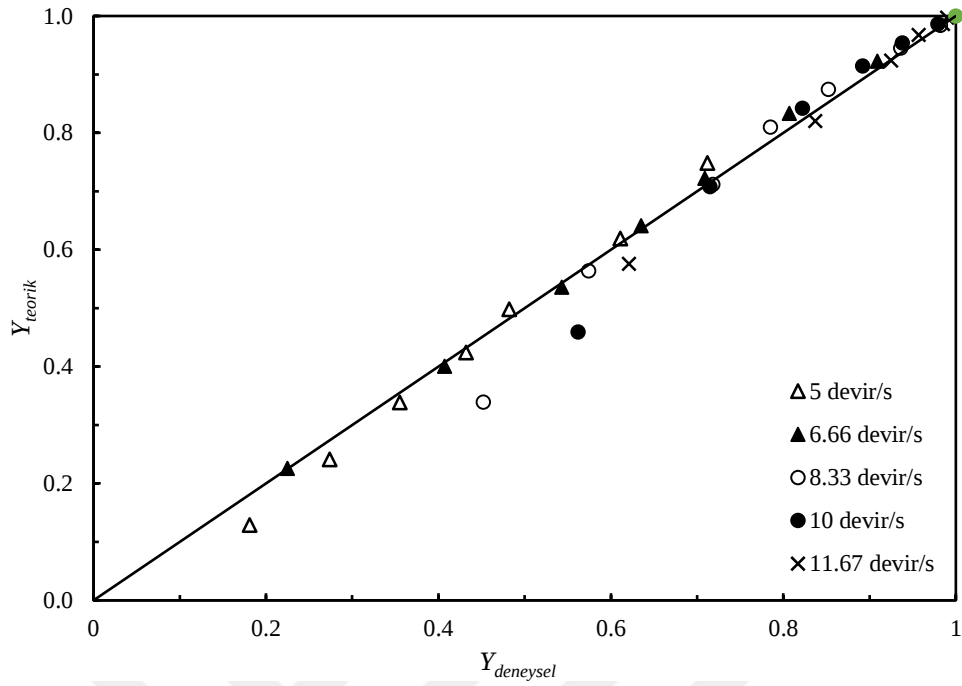
Şekil 4.63. Farklı ekstraktant değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiğı.



Şekil 4.64. Çeşitli pH değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.



Şekil 4.65. Farklı sıcaklık değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.



Şekil 4.66. Çeşitli karıştırma hızları için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.

Cu(II), Na(I), Fe(III), ve Zn(II) iyonlarını içeren sülfürik asitli çözeltiden Acorga M5640 ekstraktantı ile yapılan ekstraksiyon işleminde eğim analizi yapılmış $\log D$ 'ye karşı pH grafiğinden elde edilen doğruların eğimi 2.28, $\log D$ 'ye karşı $\log(RH)$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi 2 olarak tespit edilmiştir. pH değeri 0.54 ve 0.88 aralığında Zn(II) ve Fe(III) iyonlarının ekstrakte edilmediği belirlenmiştir [74].

% 10 Acorga M5640 ve % 2.5 izo-tri-dekanol içeren organik faz, pH 1.35-1.5 aralığına ayarlanmış Cu(II), Fe(III) ve Zn(II) iyonları içeren sulu çözelti ile ekstraksiyon işlemi uygulanmış ve sonuç olarak Fe(III) ve Zn(II) iyonlarının organik faza geçmediği ve seçimli bir ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir [123].

1.45 g/L Cu(II), 35 g/L Zn(II), 42 g/L Fe(III) ve 6 mg/L In(III) iyonlarını içeren ve pH değeri 1.4'e ayarlanmış olan liç çözeltisi, % 25 Acorga M5640 içeren organik faz ile ekstraksiyon işlemi uygulanmış ve Cu(II) iyonları kazanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası kalan sulu çözeltinin 34 g/L Zn(II), 41 g/L Fe(III) ve 5 mg/L In iyonlarını içerdiği tespit edilmiştir. Çeşitli hidrometalurjik çözeltilerden veya atık sulardan Cu(II) iyonlarının seçimli olarak kazanılabileceği ve böylece uygulanan bakır sementasyon proseslerinden daha temiz bir teknoloji sunacağı belirtilmiştir [72].

Deneysel olarak belirlenen dağılım katsayısı, denge sabiti ile doğru orantılıdır. Ekstraktant derişimi ile doğru, sulu fazdaki hidrojen iyonu derişimi ile ters orantılıdır.

Ekstraktant derişimi arttığında ve sulu fazdaki hidrojen iyonu derişimi azaldığında ekstrakte edilen metal değer miktarı artacaktır. Karıştırma hızı 5 devir.s⁻¹'den 11.67 devir.s⁻¹ arttırıldığında ekstrakte edilen Cu(II) kesrinin arttığı görölmüştür. Karıştırma hızının yüksek değerlerinde, karıştırma sırasında organik ve sulu fazın birleşmesiyle mikro emülsiyonlar oluştuğu gözlenmiştir. Bu mikro emülsiyon damlacıkları küresel çekirdek görünümindedir. Ekstraksiyon sonrası elde edilen organik faz içerisindeki mikro emülsiyonlardan bakırın tamamının organik fazdan sıyrılmadığı gözlenmiştir. Ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri bütünüyle düşünöldüğünde yüksek karıştırma hızlarının kullanılmasının uygun olmadığı söylenebilir. Cu(II), Fe(III) ve Zn(II) iyonları içeren gerçek liç çözeltisi içeren Acorga M5640 ekstraksiyon işleminde artan pH değerleri ile bakır ekstraksiyonu artmakla birlikte pH 1 değerinden itibaren bakır için seçiciliği azalmış ve bir miktar çinko iyonlarını da ekstrakte etmeye başlamış ancak Fe(III) iyonları ekstrakte edilmemiştir. Bu nedenle en uygun pH 1 değerinde ekstraksiyon işleminin yapılması Cu(II) içeren yüksek saflıkta derişik sıyırma çözeltisi elde edilmesi için uygun görölmektedir. Bu ekstraktant ile çalışıldığında, 10 dakikalık bir karıştırma süresi ve dinlendirme süresinin ekstraksiyon için yeterli olduğu belirlenmiştir. Ekstraksiyon prosesi için aktivasyon enerjisi 50.04 kJ/mol ve üstel önü faktör $9.5 \cdot 10^9$ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin büyük olması prosesin kimyasal reaksiyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.

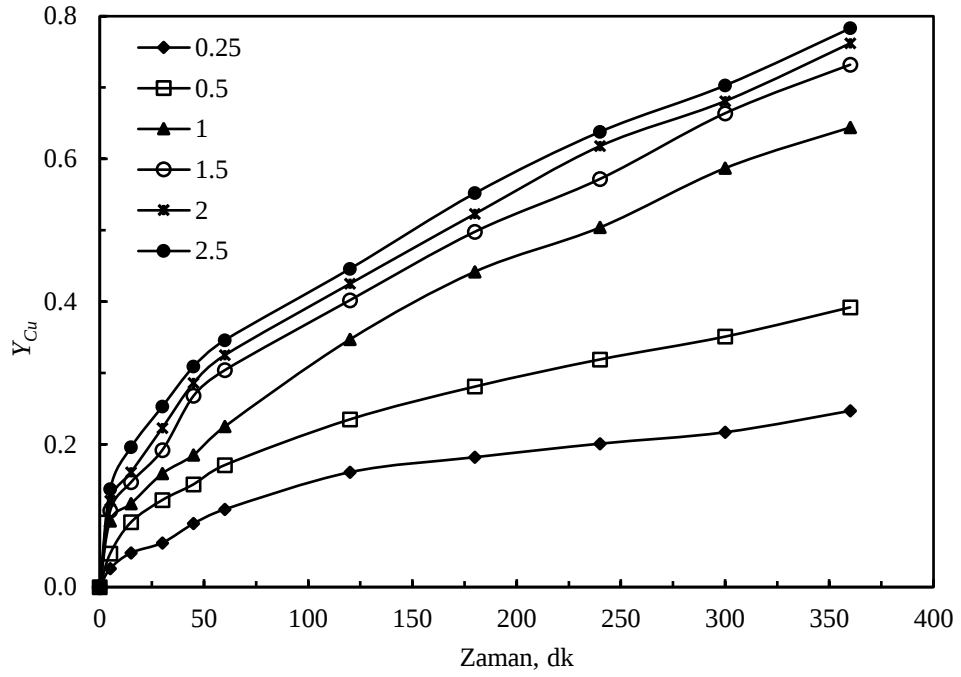
Organik faza geçen diğer istenmeyen metal iyonlarının sıyrılarak, saf bakır çözeltisi elde etmek amacıyla, uygun deneysel şartlarda bakır yüklenmiş organik faz, saf sulu bakır çözeltisiyle ikinci bir ekstraksiyon işlemi yapılarak bakır iyonları organik faza yüklenebilir. Böylece istenmeyen bakır dışı safsızlıkların sulu çözeltiye geçmesi sağlanabilir ve yüksek saflıkta yüklenmiş organik faz elde edilmesi avantaj sağlayacaktır. Ekstraksiyon hız eşitliğinin birinci dereceden yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Modelin deneysel verilerle uyumlu olduğu teorik ekstraksiyon kesri ile deneysel ekstraksiyon kesri arasında çizilen grafiklerle belirlenmiştir. Liç çözeltisinden seçimli olarak bakır kazanılabilir ve sıyırma işlemi sonrası yüksek saflıkta Cu(II) iyonları içeren bir çözelti üretimi gerçekteştirilebilir.

4.4. Birbiriyle Karışmayan Durgun Fazlar Arasında Kütle Transfer Olayının İncelenmesi

Kütle transfer proses ekipmanlarının tasarımını geliştirmek amacıyla sıvı-sıvı kütle transfer mekanizmasının belirlenmesi gerekir. Birbiriyle karışmayan fazlar arasında kütle transfer olayı meydana gelebilir. Bu deneylerin yapılmasındaki amaç karıştırma olmayan basit bir deneysel sistem ile birbiriyle karışmayan sıvı-sıvı fazlar arasındaki kütle transfer hızı, görünür hız sabiti ve difüzyon katsayılarının belirlenmesidir. Bu amaçla kısım 2.1.5’de anlatılan, çift film teorisi hesaba katılarak ara yüzeyde maddenin bir fazdan diğer faza kütle transferini ifade eden basit bir matematiksel modelden yararlanılmıştır. Kütle transfer hızı üzerine reaktan derişimi ve reaksiyon sıcaklığının etkili olduğu bilinmektedir. Fazlar arası kütle transferine sıcaklık, organik faz oranı, organik faz/sulu faz oranı ve sulu çözelti pH’ı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Deneylerin hepsinde organik faz/sulu faz hacim miktarları $2.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$ olarak alınmıştır. Her bir deneyde $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ liç çözeltisinde $3.8 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ Cu(II), $4.75 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ Zn(II), $0.347 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$ Fe(III) iyonları bulunmaktadır ve hesaplamalar bu değerler dikkate alınarak yapılmıştır.

4.4.1. Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu çözelti pH'sının etkisi

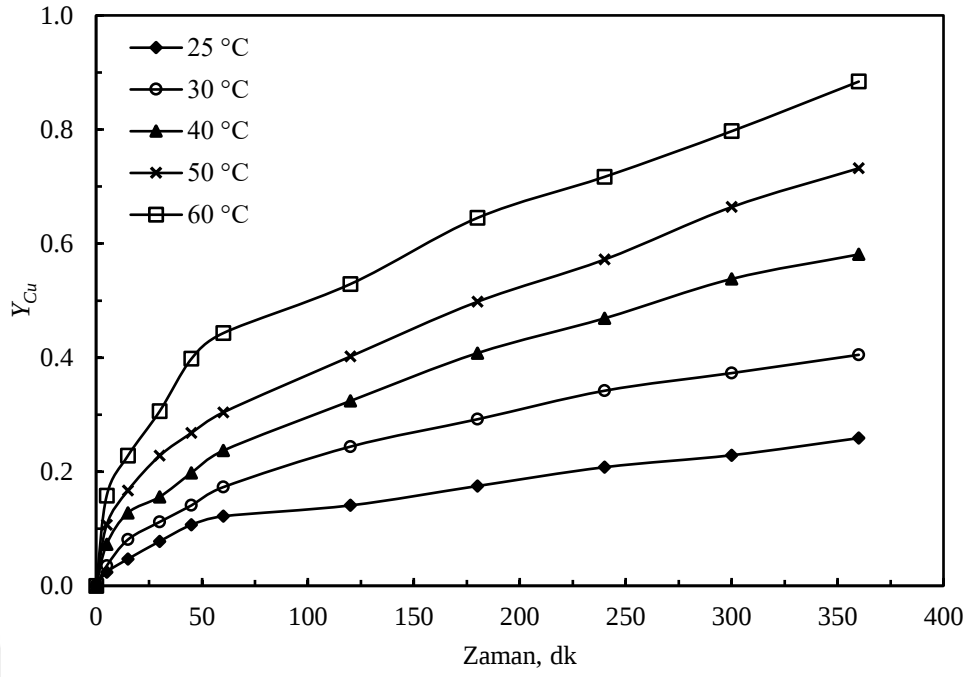
Karıştırılmayan sulu ve organik fazlar arasında Cu(II) iyonlarının kütle transferine sulu çözeltinin başlangıç pH'nın etkisi 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 değerlerinde farklı zamanlar için incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 50 °C, organik faz/sulu faz oranı $2.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$, ekstraktant/kerosen oranı hacimce % 4 olarak sabit alınmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.67’de grafiğe geçirilmiştir. Sulu çözeltinin pH değeri arttıkça kazanılan bakır miktarında da artış olduğu gözlenmektedir. pH 0.25’den 2.5 değerine arttıkça, ligand yapısındaki hidrojen iyonunu serbest bırakarak Cu(II) iyonları ile kompleks yapacak ligand sayısında artma olduğu ve ekstrakte edilen Cu(II) miktarında artışın bu nedenle olduğu düşünülmektedir. Çalışmada diğer parametreler incelenirken sulu fazdan organik faza geçen Zn(II) iyonlarının miktarını düşük tutmak buna karşılık Cu(II) iyonları bakımından zengin bir çözelti elde etmek için pH 1 olarak alınmıştır.



Şekil 4.67. Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu çözelti başlangıç pH'nın etkisi.

4.4.2. Durgun fazlar arasında kütle transferine sıcaklığın etkisi

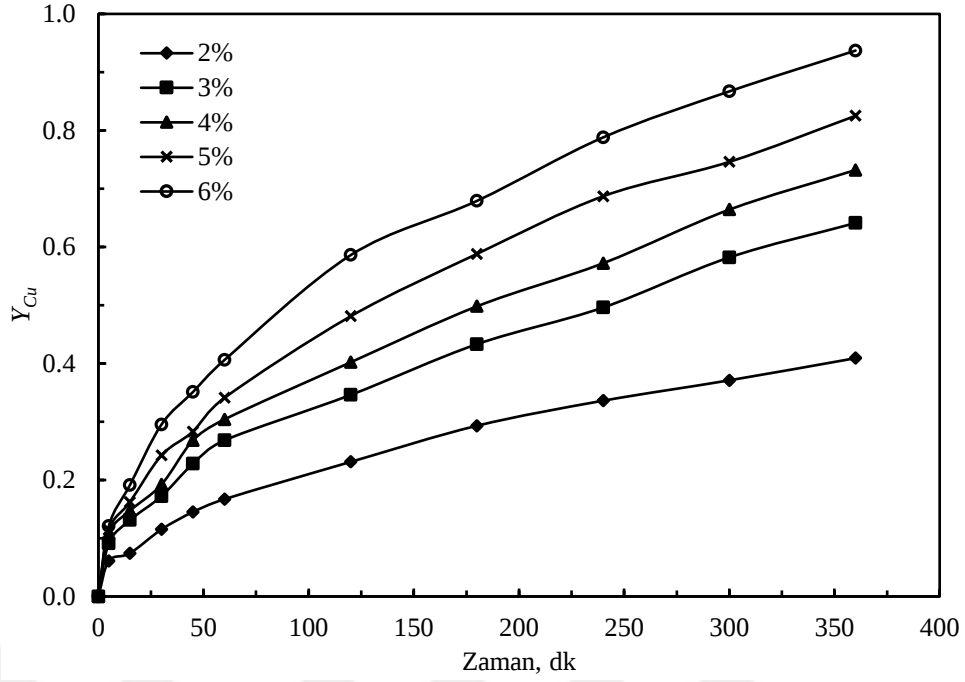
Cu(II) iyonlarının sulu ortamdan organik faza kütle transferi üzerine sıcaklığın etkisi 25, 30, 40, 50 ve 60 °C değerlerinde farklı zamanlar için incelenmiştir. Sulu çözelti başlangıç pH değeri 1, organik faz/sulu faz oranı $2.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$, ekstraktant/kerosen oranı hacimce % 4 olarak sabit alınmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.68'de grafiğe geçirilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla metal iyonları ve reaktan molekülleri daha hızlı hareket ederek birbirleriyle ara yüzeyde daha sık çarpışırlar ve bunun sonucunda moleküllerin ve iyonların reaksiyona girme olasılıkları artmış olur. Sıcaklık arttıkça kazanılan bakır miktarında artış olduğu gözlenmiştir. Moleküler difüzyon hızını arttırabilmek amacıyla diğer parametreler incelenirken sıcaklık 50 °C olarak alınmıştır.



Şekil 4.68. Durgun fazlar arasında kütle transferine sıcaklığın etkisi.

4.4.3. Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz oranının etkisi

Cu(II) iyonlarının solvent ekstraksiyonu ile kazanılması üzerine organik faz oranının etkisi ekstraktant/kerosen oranının hacimce % 2, 3, 4, 5, 6 değerleri için incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 50 °C, sulu çözelti başlangıç pH değeri 1, organik faz/sulu faz oranı $2.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{m}^3$ değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.69'da grafiğe geçirilmiştir. Reaksiyon hızı reaktanların derişiminin bir fonksiyonu olduğundan ekstraktant maddenin derişiminin artmasıyla ile sulu fazdan organik faza geçen bakır iyonları kütle transfer hızı artmaktadır.



Şekil 4.69. Durgun fazlar arasında kütle transferine ekstraktant oranının etkisi.

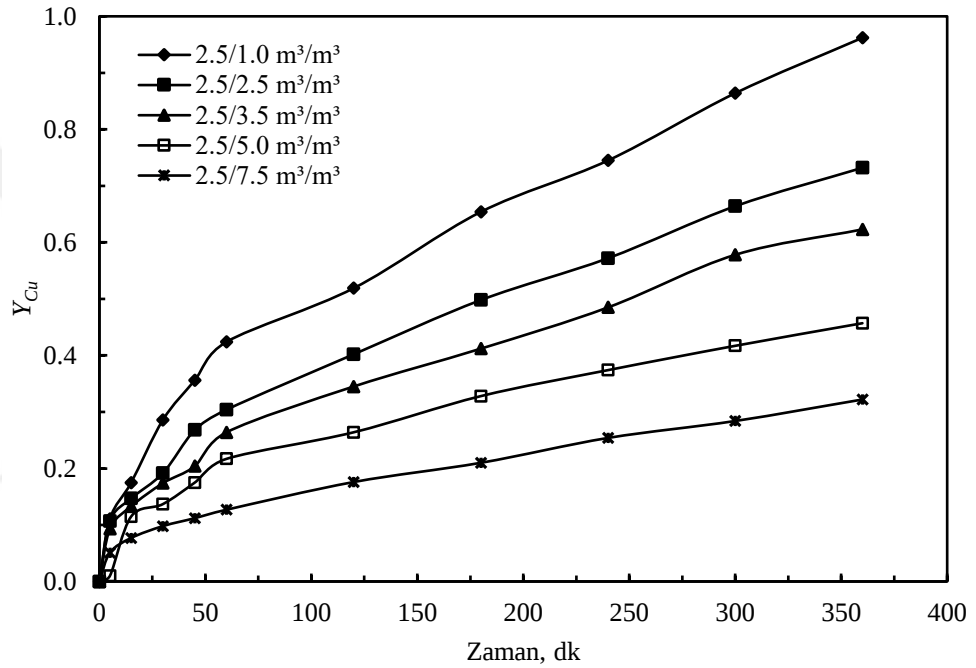
4.4.4. Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz/sulu faz oranının etkisi

Bu deneyler iki kısımda incelenmiştir. Birinci kısım deneylerde organik faz oranı sabit tutularak sulu faz oran değiştirilmiştir. İkinci kısım deneylerde ise sulu faz oranı sabit tutularak organik faz oranı değiştirilmek suretiyle kütle transferine olan etkileri belirlenmiştir. Organik faz oranı sabit tutularak sulu faz oranının değiştirildiği deneylerde organik faz/sulu faz oranının kütle transferine etkisi $2.5 \cdot 10^{-5} / 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$, $2.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$, $2.5 \cdot 10^{-5} / 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$, $2.5 \cdot 10^{-5} / 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$ değerlerinde farklı zamanlar için incelenmiştir. Sıcaklık 50°C , başlangıç sulu çözelti pH değeri 1, ekstraktant/kerosen hacim oranı % 4 olarak sabit alınmıştır.

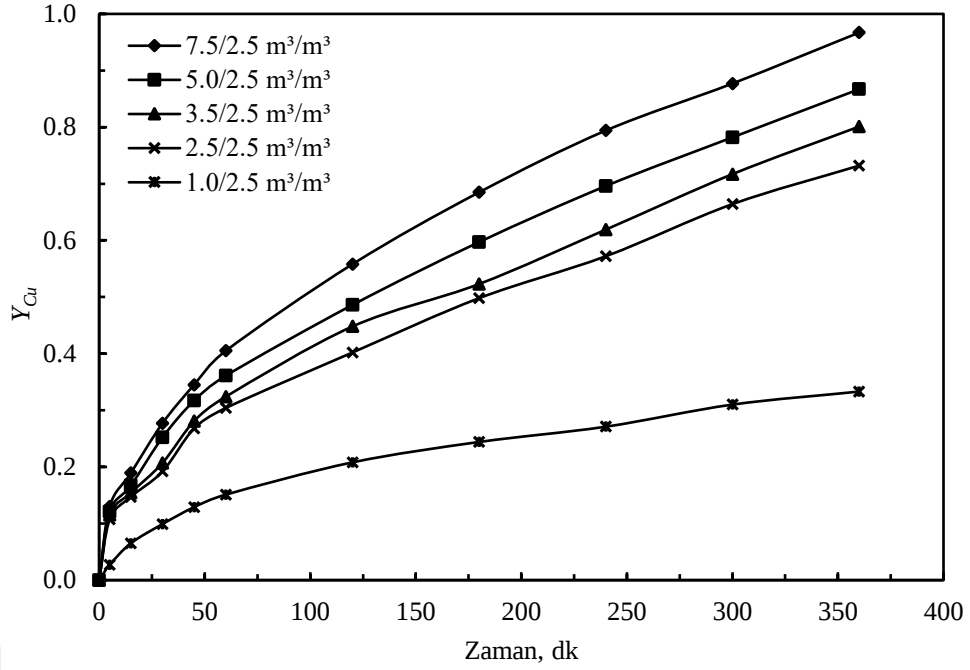
Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.70'de grafiğe geçirilmiştir. Sulu faz oranı arttıkça Cu(II) miktarı artmış olur. Organik faz sabit olduğunda Cu(II)'yi bağlayacak merkez sayısı değişmez. Daha fazla Cu(II) olunca ekstraksiyon hızı azalır.

Sulu faz oranı sabit tutularak organik faz oranının değiştirildiği deneylerde organik faz/sulu faz oranının kütle transferi üzerine olan etkisi organik faz/sulu faz oranı $7.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5}$, $5.0 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5}$, $3.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5}$, $2.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5}$, $1.0 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$ değerlerinde farklı zamanlar için incelenmiştir. Başlangıç sulu

çözelti pH değeri 1, organik faz/sulu faz oranı $2.5 \cdot 10^{-5} / 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$, sıcaklık 50°C , ekstraktant/kerosen oranı hacimce % 4 olarak sabit alınmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.71'de grafiğe geçirilmiştir. Sulu faz oranı sabit iken organik faz oranı arttıkça organik fazın içerdiği ekstraktant miktarı artacağından ekstrakte edilen bakır miktarında artma görülmüştür.



Şekil 4.70. Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz miktarı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.



Şekil 4.71. Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu faz miktarı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.

4.4.5. Birbiriyle karışmayan durgun fazlar arasında kütle transfer prosesinin modellenmesi

Birbiriyle karışmayan durgun fazlar arasındaki kütle transfer olayının açıklanabilmesi için yazılan Eşitlik 2.75 aşağıda gösterilmiştir. Eşitlik 2.75’den faydalanarak q değerlerine karşı $t^{0.5}$ değerleriyle çizilen grafik bir doğru vermelidir.

$$\frac{M_A \cdot V}{S \cdot M_{Ai}} = \left[\left(\sqrt{\frac{D_A}{k}} - \sqrt{\frac{k D_A}{\pi}} \right) + k \sqrt{D_A} \cdot t^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.75)$$

$q = \frac{M_A \cdot V}{S \cdot M_{Ai}}$ olarak kabul edilerek Eşitlik 2.75 basitleştirilebilir. Çizilen

grafiklerden elde edilen denklem birinci dereceden denklem $y = mx + n$ şeklinde olduğu kabul edilmektedir. Heterojen proseslerde kütle taşınım olayları esasen iki fazın oluşturduğu yüzey alanında olur. Metal iyonu fazlar arası sınır tabakasına taşınır. Sınır tabakası hacminde fiziksel ve kimyasal olaylar gerçekleşir ve metal iyonu fazlar arası yüzeyden diğer faza taşınır. M_A maddenin herhangi bir andaki mol miktarını, M_{Ai} başlangıçtaki maddenin mol miktarını, V çözelti hacmini ve S kesit alanını, t zamanı temsil etmektedir. Eğim $= k \sqrt{D_A}$ ve kayma $= \left(\sqrt{\frac{D_A}{k}} - \sqrt{\frac{k D_A}{\pi}} \right)$ değerlerini verir. Bu denklemlerden yararlanarak kütle transfer katsayısı (k) ve difüzyon katsayısı (D_A)

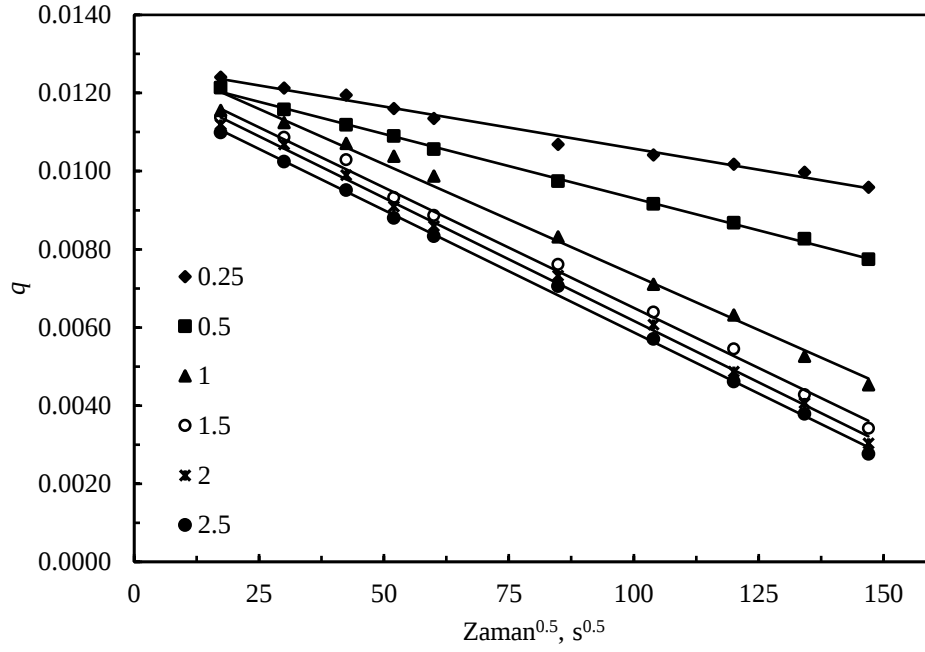
değerleri hesaplanabilir. Eşitlik 2.75’de S kesit alanı silindirik reaktörün içi bir daire olarak alınmış ve 0.05 m’lik çapa sahip daire alanından (πr^2) $1.963 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ olarak hesaplanmıştır.

4.4.5.1. Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu çözelti pH'ın etkisi

Farklı başlangıç pH değerlerinde yapılan deneylerden elde edilen veriler kullanılarak q değerlerine karşı $t^{0.5}$ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.33’de gösterilmiş ve Şekil 4.72’de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.72’den görüleceği gibi farklı başlangıç pH değerleri için çizilen q değerlerine karşı $t^{0.5}$ grafiğinde düz doğrular elde edilmektedir. Bu doğruların kayma ve eğim değerleri Çizelge 4.34’de verilmiştir. Bu kayma ve eğim değerleri kullanılarak her bir pH değeri için k ve D_A değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.34’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.33. Durgun fazlar arasında kütle transferi üzerine sulu çözelti başlangıç pH'nın etkisi

pH	Zaman ^{0.5} , s ^{0.5}									
	17	30	42	51	60	84	103	120	134	146
	$q \cdot 10^3$									
0.25	12.4	12.1	11.9	11.6	11.3	10.6	10.4	10.1	9.9	9.5
0.50	12.1	11.5	11.1	10.9	10.5	9.7	9.1	8.6	8.2	7.7
1.00	11.8	11.3	10.7	10.2	9.9	8.7	8.1	7.1	6.5	6.1
1.50	11.5	11.1	10.5	9.8	9.3	8.3	7.2	6.4	5.3	4.5
2.00	11.4	10.8	10.2	9.5	8.9	7.8	6.7	5.9	4.8	4.0
2.50	11.2	10.6	9.8	9.39	8.8	7.4	6.1	4.8	4.2	3.4



Şekil 4.72. Durgun fazlar arasında kütle transferine pH'ın etkisi.

Çizelge 4.34. Durgun fazlar arasında kütle transferi üzerine pH'ın etkisi için hesaplanan D_A ve k değerleri.

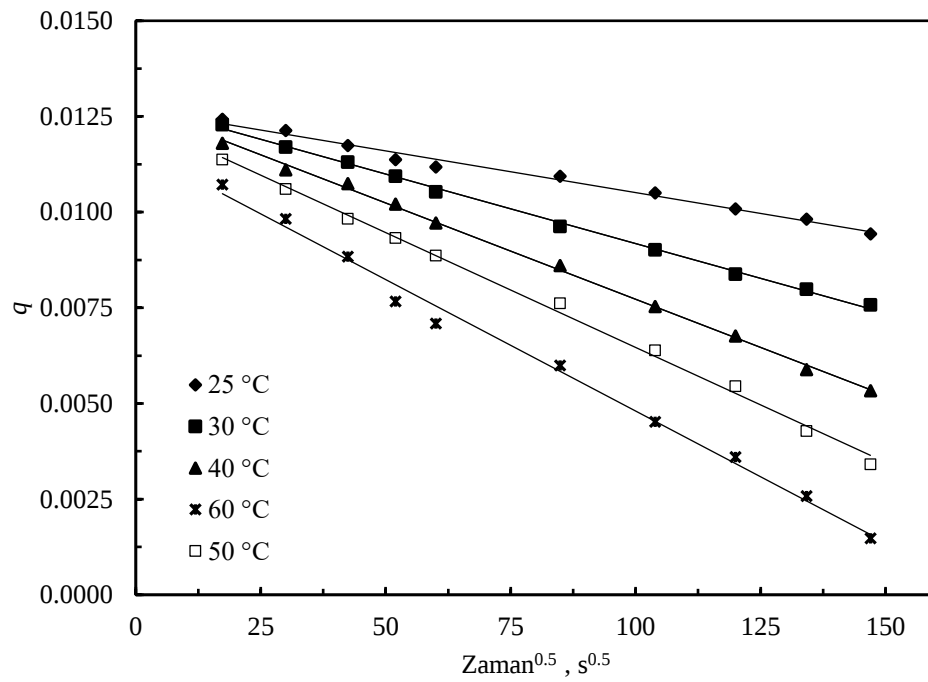
pH	$D_A, \text{m}^2/\text{s} \cdot 10^6$	k	R^2	Eğim $\cdot 10^5$	Kayma $\cdot 10^3$
0.25	2.3229	0.0142	0.9885	-2.16	12.733
0.50	3.0857	0.0187	0.9985	-3.29	12.598
1.00	3.8147	0.0231	0.9984	-4.50	12.636
1.50	4.3065	0.0259	0.9957	-5.38	12.678
2.00	4.4523	0.0268	0.9977	-5.65	12.510
2.50	4.7481	0.0285	0.9983	6.21	12.516

4.4.5.2. Durgun fazlar arasında kütle transferine sıcaklığın etkisi

Çeşitli sıcaklık değerlerinde yapılan deneylerden elde edilen veriler kullanılarak q değerlerine karşı $t^{0.5}$ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.35'de gösterilmiş ve Şekil 4.73'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.73'den görüleceği gibi çeşitli sıcaklık değerleri için çizilen q değerlerine karşı $t^{0.5}$ grafiğinde düz doğrular elde edilmektedir. Bu doğruların kayma ve eğim değerleri Çizelge 4.36'da verilmiştir. Her bir doğru için elde edilen eğim ve kaymadan hız sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.36'da verilmiştir.

Çizelge 4.35. Durgun fazlar arasında kütle transferine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık, °C	Zaman ^{0.5} , s ^{0.5}									
	17	30	42	51	60	84	103	120	134	146
	$q \cdot 10^3$									
25	12.4	12.1	11.7	11.3	11.1	10.9	10.5	10.1	9.8	9.4
30	12.2	11.7	11.3	10.9	10.5	9.6	9.1	8.4	7.9	7.5
40	11.8	11.3	11.1	10.5	10.3	9.1	8.1	7.5	6.6	6.3
50	11.5	11.1	10.5	9.8	9.3	8.3	7.2	6.4	5.3	4.5
60	11.3	10.7	9.9	8.6	8.1	7.1	5.5	4.6	3.6	2.7



Şekil 4.73. Durgun fazlar arasında kütle transferine sıcaklığın etkisi.

Çizelge 4.36. Farklı sıcaklıklarda durgun fazlar arasında kütle transferi için hesaplanan k ve D_A değerleri

Sıcaklık, °C	$D_A, (m^2/s) \cdot 10^6$	k	R^2	Eğim*10 ⁵	Kayma*10 ³
25	2.3370	0.0143	0.9865	-2.18	12.69
30	3.2970	0.0199	0.9979	-3.63	12.80
40	3.7859	0.0229	0.9936	-4.45	12.82
50	4.3065	0.0259	0.9957	-5.38	12.68
60	4.9697	0.0297	0.9943	-6.64	12.49

4.4.5.3. Durgun fazlar arasında kütle transferine ekstraktant miktarının etkisi

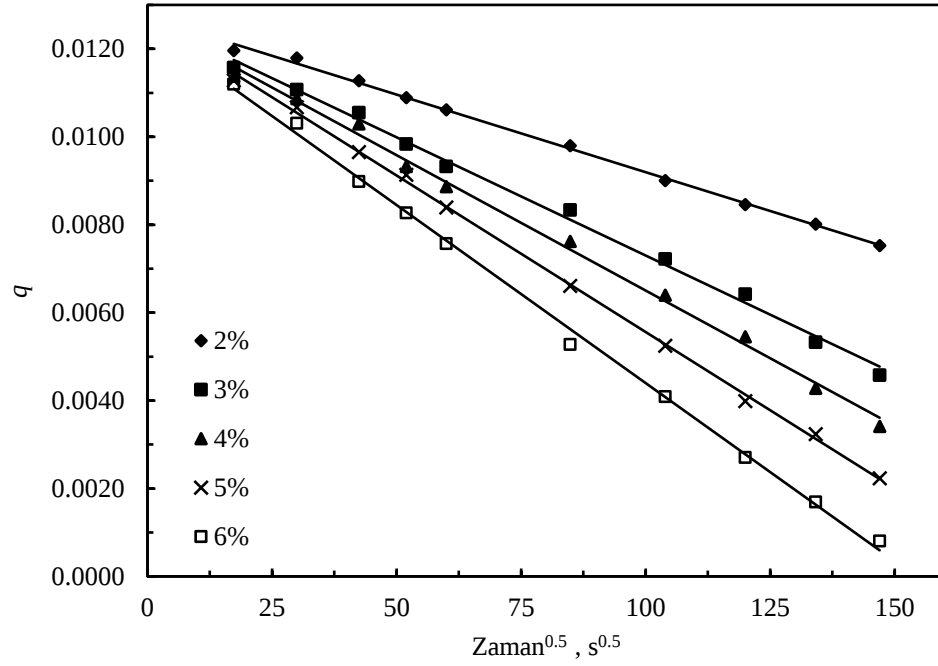
Farklı ekstraktant miktarlarında yapılan deneylerden elde edilen veriler kullanılarak q değerlerine karşı $t^{0.5}$ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.37'de gösterilmiş ve Şekil 4.74'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.74'den görüleceği gibi farklı ekstraktant miktarları için çizilen q değerlerine karşı $t^{0.5}$ grafiğinde düz doğrular elde edilmektedir. Bu doğruların kayma ve eğim değerleri Çizelge 4.38'de verilmiştir. Bu kayma ve eğim değerleri kullanılarak her bir ekstraktant miktarı için k ve D_A değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.38'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.37. Durgun fazlar arasında kütle transferine farklı ekstraktant miktarlarının etkisi

Ekstraktant miktarı, %	Zaman ^{0.5} , s ^{0.5}									
	17	30	42	51	60	84	103	120	134	146
	$q \cdot 10^3$									
2	11.9	11.7	112.7	10.8	10.6	9.7	9	8.4	8	7.5
3	11.5	11.1	10.5	9.8	9.3	8.3	7.2	6.4	5.3	4.5
4	11.3	10.8	10.29	9.3	8.8	7.6	6.3	5.4	4.2	3.4
5	11.2	10.6	9.6	9.1	8.3	6.6	5.2	3.9	3.2	2.2
6	11.2	10.3	8.9	8.2	7.5	5.2	4.1	2.7	1.6	0.8

Çizelge 4.38. Durgun fazlar arasında kütle transferine ekstraktant miktarının etkisi üzerine hesaplanan D_A ve k değerleri.

Organik faz oranı, %	D_A , (m ² /s).10 ⁶	k	R^2	Eğim*10 ⁵	Kayma*10 ³
2	3.2362	0.0196	0.9978	-3.53	12.725
3	4.3065	0.0259	0.9957	-5.38	12.678
4	4.7220	0.0284	0.9961	-7.12	12.681
5	5.2120	0.0312	0.9989	-6.16	12.662
6	5.6919	0.0339	0.9979	-8.10	12.498



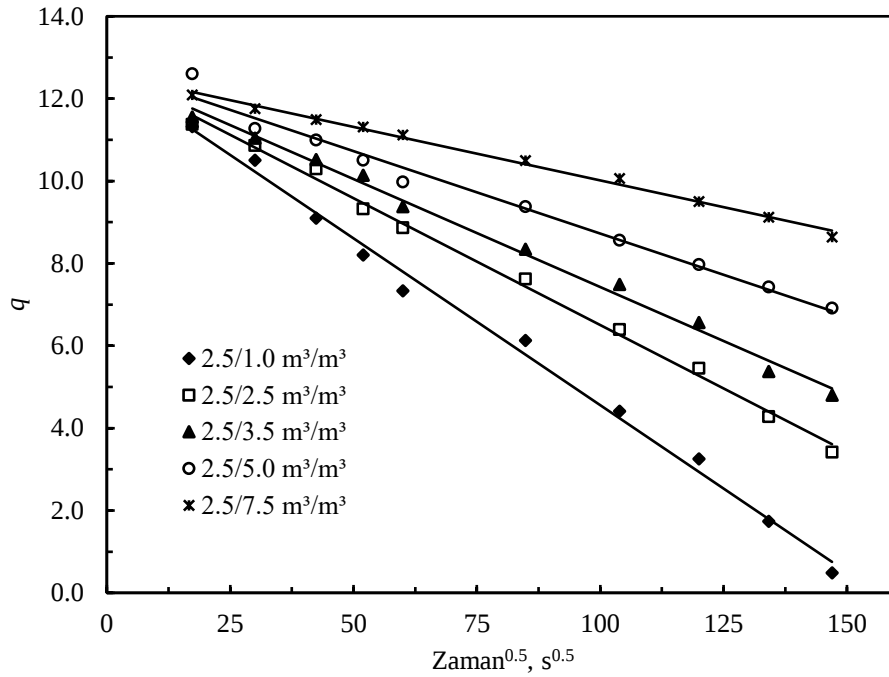
Şekil 4.74. Durgun fazlar arasında kütle transferine ekstraktant miktarının etkisi.

4.4.5.4. Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi

Organik faz oranı sabit iken farklı organik faz/sulu faz oranı değerlerinde yapılan deneylerden elde edilen veriler kullanılarak q değerlerine karşı $t^{0.5}$ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.39'da gösterilmiş ve Şekil 4.75'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.75'den görüleceği gibi farklı başlangıç pH değerleri için çizilen q değerlerine karşı $t^{0.5}$ grafiğinde düz doğrular elde edilmektedir. Bu doğruların kayma ve eğim değerleri Çizelge 4.40'da verilmiştir. Bu kayma ve eğim değerleri kullanılarak her bir organik faz/sulu faz oranı değeri için k ve D_A değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.40'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.39. Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi

Organik faz/sulu faz oranı, ($\cdot 10^5$) m^3/m^3	Zaman ^{0.5} , s ^{0.5}									
	17	30	42	51	60	84	103	120	134	146
	$q \cdot 10^3$									
2.5/1.0	11.3	10.5	9.1	8.2	7.3	6.1	4.4	3.2	1.7	0.4
2.5/2.5	11.3	10.8	10.2	9.3	8.8	7.6	6.3	5.4	4.2	3.4
2.5/3.5	11.5	11.0	10.5	10.1	9.3	8.3	7.4	6.5	5.3	4.8
2.5/5.0	12.6	11.3	10.9	10.5	9.9	9.3	8.5	7.9	7.4	6.9
2.5/7.5	12.1	11.7	11.4	11.3	11.1	10.4	10.1	9.5	9.2	8.6



Şekil 4.75. Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.

Çizelge 4.40. Durgun fazlar arasında kütle transferine organik faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz miktarının etkisi üzerine hesaplanan D_A ve k değerleri.

Organik faz/sulu faz oranı, (*10 ⁵) m ³ /m ³	D_A (m ² /s)*10 ⁶	k	R^2	Eğim*10 ⁵	Kayma*10 ³
2.5/1.0	5.692	0.0339	0.9961	-2.60	12.612
2.5/2.5	4.722	0.0283	0.9944	-4.00	12.728
2.5/3.5	4.230	0.0255	0.9937	-5.24	12.669
2.5/5.0	3.522	0.0213	0.9819	-6.16	12.662
2.5/7.5	2.632	0.0160	0.9942	-8.10	12.659

4.4.5.5. Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi

Sulu faz oranı sabit iken farklı organik faz/sulu faz oranı değerlerinde yapılan deneylerden elde edilen veriler kullanılarak q değerlerine karşı $t^{0.5}$ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.41'de gösterilmiş ve Şekil 4.76'da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.76'dan görüleceği gibi farklı başlangıç pH değerleri için çizilen q değerlerine karşı $t^{0.5}$ grafiğinde düz doğrular elde edilmektedir. Bu doğruların kayma ve eğim değerleri Çizelge 4.42'de verilmiştir. Bu kayma ve eğim değerleri kullanılarak her bir organik

faz/sulu faz oranı değeri için k ve D_A değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.42’de gösterilmiştir.

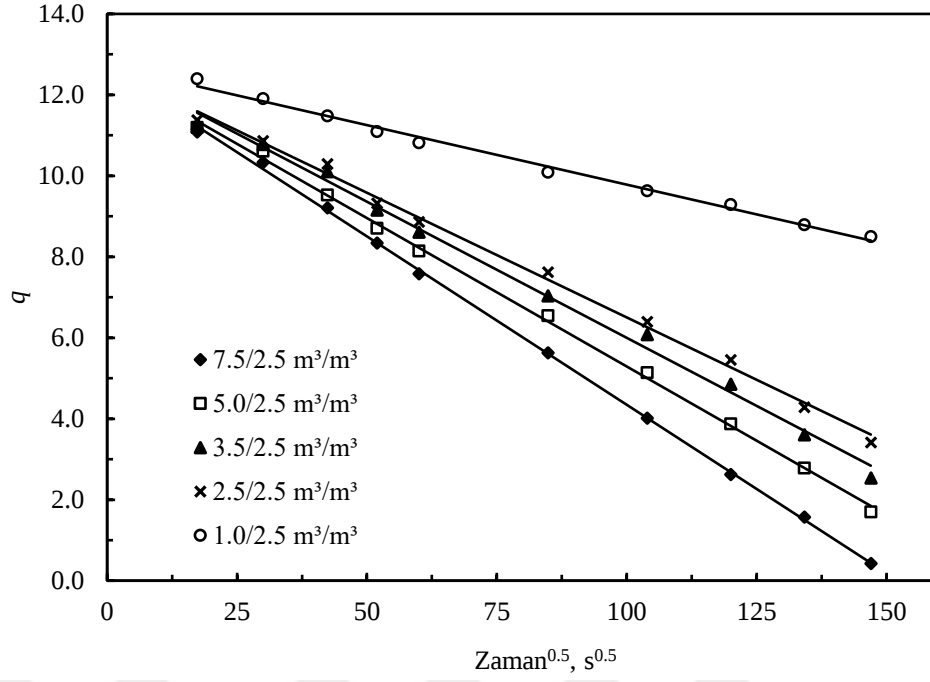
Çizelge 4.41. Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.

Organik faz/sulu faz oranı, (*10 ⁵) m ³ /m ³	Zaman ^{0.5} , s ^{0.5}									
	17	30	42	51	60	84	103	120	134	146
	$q.10^3$									
7.5/2.5	11.1	10.3	9.2	8.3	7.5	5.6	4.1	2.6	1.5	0.4
5.0/2.5	11.2	10.6	9.5	8.6	8.1	6.5	5.1	3.8	2.7	1.6
3.5/2.5	11.2	10.7	10.1	9.1	8.6	7.0	6.1	4.8	3.6	2.5
2.5/2.5	11.3	10.8	10.3	9.3	8.8	7.6	6.3	5.4	4.2	3.4
1.0/2.5	12.3	11.9	11.4	11.1	10.8	10.1	9.6	9.3	8.8	8.5

Kütle transfer katsayısının fiziksel manası şu şekilde açıklanabilir. İki faz arasındaki sınırdan ara faz içerisine hareket eden bir iyon için hız sabitidir. Hız sabitinin büyük değerleri hızlı kütle transferinin olduğunu gösterir. Kütle transfer katsayısı bir kimyasal reaksiyonun hız sabitine benzer, ancak kütle transfer hızı hacim başına değil alan başına ifade edilir. pH 0.25’den 2.5 değerine (Çizelge 4.34), sıcaklık 25’den 60 °C’ye (Çizelge 4.36), ekstraktant miktarı % 2’den % 6’ya (Çizelge 4.38) doğru incelendiğinde durgun fazlar arasında hesaplanan kütle transfer katsayıları ve difüzyon katsayıları artmaktadır.

Çizelge 4.42. Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz miktarının etkisi üzerine hesaplanan D_A ve k değerleri.

Organik faz/sulu faz oranı, (*10 ⁵) m ³ /m ³	D_A (m ² /s)*10 ⁶	k	R^2	Eğim*10 ⁵	Kayma*10 ³
7.5/2.5	5.7972	0.0346	0.9934	-2.94	12.723
5.0/2.5	5.3164	0.0318	0.9961	-6.16	12.662
3.5/2.5	5.0104	0.0301	0.9986	-6.72	12.723
2.5/2.5	4.7220	0.0284	0.9952	-7.33	12.622
1.0/2.5	2.8599	0.0174	0.9995	-8.32	12.664



Şekil 4.76. Durgun fazlar arasında kütle transferine sulu faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranının etkisi.

Buradan artan difüzyon ve kütle transfer katsayılarına bağlı olarak kütle transfer hızının arttığını söyleyebiliriz. Bununla birlikte organik faz oranı sabit iken organik faz/sulu faz oranı 2.5/1.0'dan 2.5/7.5'e (Çizelge 4.40) ve sulu faz oranı sabit iken organik faz oranının 7.5/2.5'dan 1.0/2.5'a (Çizelge 4.42) doğru gidildikçe kütle transfer katsayısı ve difüzyon katsayısı değerleri azaldığından kütle transfer hızının azaldığını söyleyebiliriz.

Açık uçlu kılcal kapiler hücre tekniği uygulanarak yapılan bir çalışmada LIX 64N, LIX 63 ve SME529 ekstraktantlarının toluen, n-heptan, Escaid 100 gibi taşıyıcılar da karıştırılmasıyla oluşan organik faz ile sulu fazdan organik faza transfer olan Cu(II) iyonlarının difüzyon katsayıları belirlenmiştir. LIX 64N/toluen, LIX 64N/n-heptan, LIX 64N/Escaid 100, SME 529/Escaid 100, LIX 63/Escaid 100 için hesaplanan difüzyon katsayıları sırasıyla $7.9 \cdot 10^{-6}$, $10.2 \cdot 10^{-6}$, $3.3 \cdot 10^{-6}$, $5.2 \cdot 10^{-6}$, $6.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak belirlenmiştir [116].

Organik fazdaki difüzyon katsayısının tahmini hesaplanması için Eşitlik 4.45 ile verilen Wilke ve Chang korelasyonu kullanılabilir [117].

$$D_{AB} = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}} \quad (4.45)$$

Burada D_{AB} : Difüzyon katsayısı(cm^2/s), μ : çözelti viskozitesini (cP), T : mutlak sıcaklık (K), V_A : çözünenin molar hacmi(cm^3/mol), M_B : çözücünün molekül ağırlığı(g/mol), ϕ : solvent için dağılım parametresi ve polar olmayan hidrokarbonlar için değeri $\phi:1$ alınır. Bu değerler μ : 2 cP, T : 323 K, V_A : 293.6 cm^3/mol , M_B : 212 g/mol, $\phi:1$ alınır. Bu veriler yukarıdaki eşitlikte yerine bırakılırsa tahmini D_{AB} : $5.99 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{saniye}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç deneysel olarak hesaplanan difüzyon katsayıları ile yaklaşık aynı değerler çevresinde değerlendirilebilir ve literatürde bulunan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir [118].

Kütle taşınım katsayısı bilindiği takdirde akı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Elde edilen bulgulara göre kütle transfer katsayısı hesaplanabilir. Ancak gerçekten ihtiyacımız olan şey çeşitli koşullardaki kütle taşınım katsayısını hesaplamaya izin veren deney sonuçlarının korelasyonudur. Daha az veya daha karmaşık olan teorik hususlar, akılcı bir şekilde bu korelasyonları oluşturmak için faydalı bir şekilde kullanılabilir. En eski yaklaşımlardan biri film modeli üzerine kurulur. Bu modelde sıvının hacmi ile yüzeyi arasındaki derişim farkının viskoz bir ince tabaka (film) içinde lokalize olduğu kabul edilir. Yüzeye komşu olan film içerisinde çözünme taşınımı moleküler difüzyon ile gerçekleşir. Film modelinde kütle aktarım katsayısı, film kalınlığı (δ) değerlendirilemediğinden tespit edilememektedir [115]. Önerdiğimiz model ile kütle transfer katsayısı hesaplanabilmektedir. Hesaplanarak bulunan kütle transfer katsayısı boyutsuz gruplar olan sherwood, schmidt gibi boyutsuz grupların hesaplanmasında kullanılabilir.

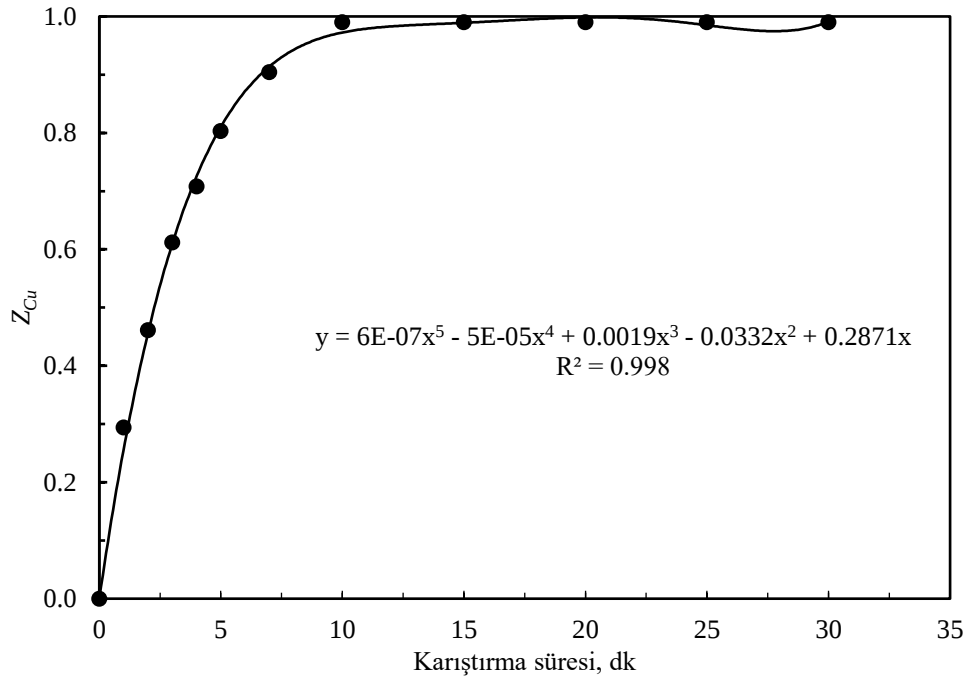
4.5. Sıyırma Deneyleri

4.5.1. Bakır yüklenmiş organik fazdan sıyırma deneyleri

Sıyırma deneylerinde, yüklenmiş organik faz elde etmek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneylerinden elde edilen bazı deney şartları seçilmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon deneylerinden, organik faz oranı hacimce % 4, karıştırma hızı 6.66 devir.s⁻¹, sıcaklık 25 °C, karıştırma süresi 10 dk, dinlendirme süresi 10 dk ve organik/sulu faz oranı 0.00005/0.00005 m³/m³ parametreleri sabit olarak alınmıştır. Liç çözeltisinin pH değeri 1 olarak alınmıştır. Ekstrakte edilen organik faz bir stok kabında biriktirilmiştir. Biriktirilen bu stok çözelti sıyırma deneylerinde kullanılmıştır. Yüklenmiş organik faz 0.14 kg.m⁻³ Cu(II) ve 0.018 kg.m⁻³ Zn(II) iyonlarını içerdiği, demir iyonlarını ise içermediği tespit edilmiştir.

4.5.1.1. Karıştırma süresinin sıyırma işlemi üzerine etkisi

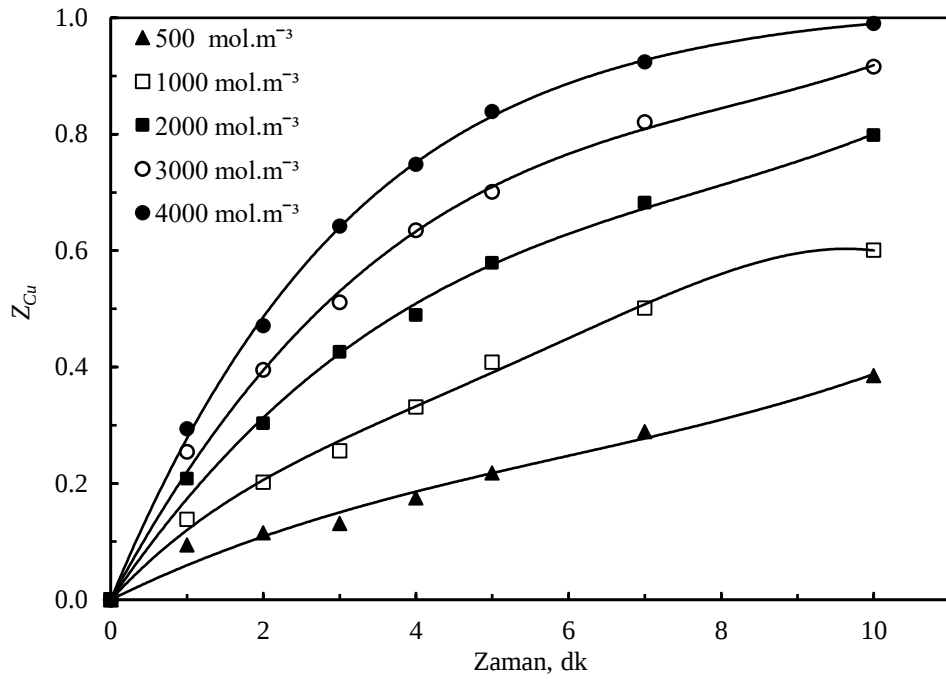
Karıştırma süresinin sıyırma üzerine etkisi 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 25 ve 30 dakikaları için incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 25 °C, karıştırma hızı 5 devir.s⁻¹, başlangıçta organik fazdaki bakır miktarı 0.0035 kg/0.000025 m³, perklorik asit derişimi 4000 mol.m⁻³, organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵m³/m³, dinlendirme süresi 10 dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.77'de grafiğe geçirilmiştir. Söz konusu çizelge ve şekilden görüleceği üzere 30 dakikalık karıştırma süresinde % 99 sıyırılma değerine geçmişken, 10 dakikalık daha kısa bir süre sonunda % 99 sıyırma değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlardan görüleceği gibi mevcut deneysel şartlarda 10 dakikalık karıştırma süresinin yeterli olacağı söylenebilir. Çalışmada diğer deneysel parametreler incelenirken karıştırma süresi 10 dakika olarak alınmıştır.



Şekil 4.77. Karıştırma süresinin sıyırma üzerine etkisi.

4.5.1.2. Sıyırma üzerine perklorik asit derişiminin etkisi

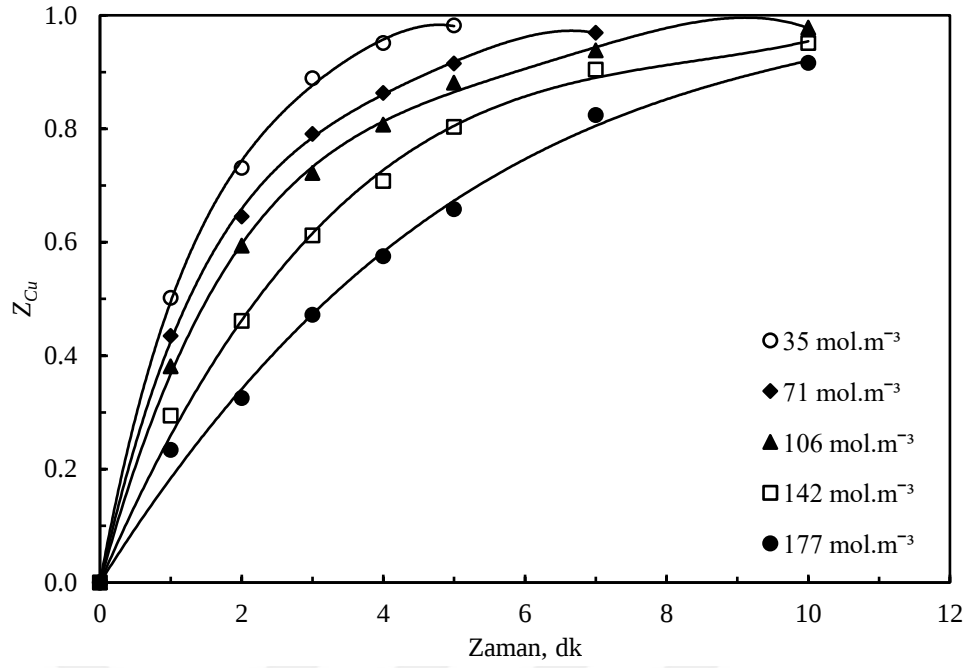
Perklorik asit derişiminin sıyırma üzerine etkisi 500, 1000, 2000, 3000 ve 4000 mol.m⁻³ değerleri için incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 25 °C, karıştırma hızı 5 devir.s⁻¹, başlangıçta organik fazdaki Cu(II) miktarı 0.0035 kg/0.000025 m³, organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵m³/m³, dinlendirme süresi 10 dk değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.78'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.78'den görüleceği gibi perklorik asit derişiminin artması sıvı fazdan diğer sıvı faza geçen bakır miktarı artmaktadır. Reaksiyon hızı reaktanların derişiminin bir fonksiyonu olduğundan perklorik asit derişiminin artması ile organik fazdan bakırın sıyırılma hızı artmaktadır. Sıyrılan bakır miktarını yüksek tutmak düşüncesiyle diğer parametrelerin etkileri incelenirken perklorik asit derişimi 4000 mol.m⁻³ olarak alınmıştır. Solvent ekstraksiyonu ile Cu(II) iyonlarının kazanılması ve yüklenmiş organik fazdan uzaklaştırılması tersinir bir reaksiyon üzerinden yürür. Sıyırma reaksiyonu göz önüne alındığında perklorik asit derişimi arttığında reaksiyon sağa doğru gerçekleşir ve yüklenmiş organik fazdan sıyrılarak uzaklaşan Cu(II) iyonları miktarı artar. Uzaklaşan Cu(II) iyonları ile serbest hale geçen ekstraktant proton alarak yeniden kullanılabilir ligand yapı meydana gelir. Prosesin ters çevrilmesi veya reaktifin yenilenmesi ve metalin organik fazından sıyırılması, sulu fazın asitliğinin arttırılması ile kolaylıkla yapılabilir.



Şekil 4.78. Farklı perklorik asit derişimlerinde organik fazdan bakırın sıyrılma kesri değerleri.

4.5.1.3. Sıyrma üzerine bakır yüklenmiş ekstraktant derişiminin etkisi

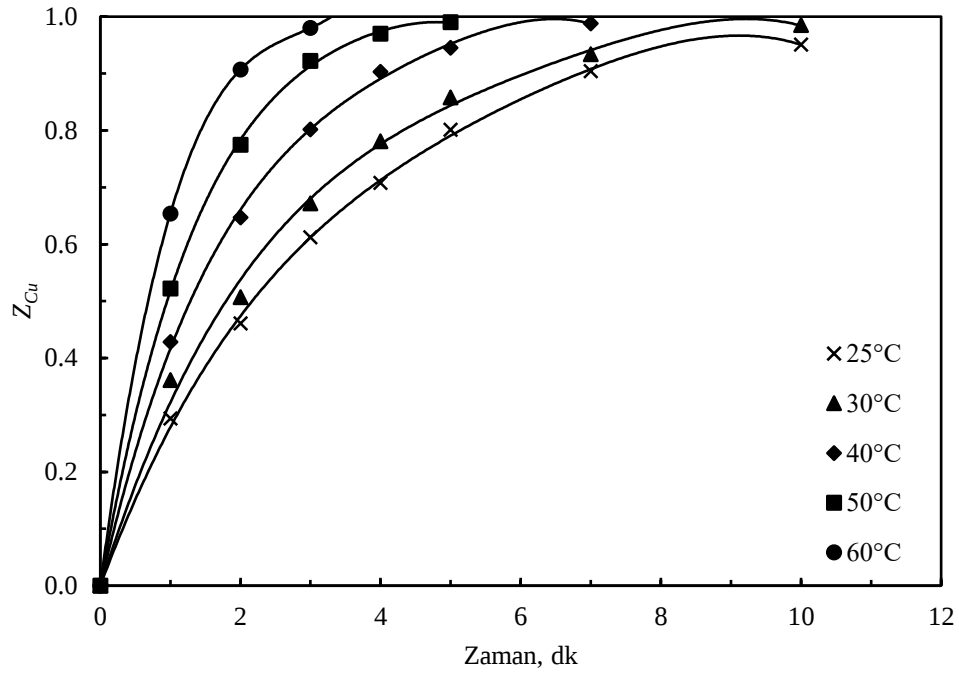
Ekstraktant derişiminin sıyrma üzerine etkisi 35, 71, 106, 142, 177 mol.m⁻³ değerleri için incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 25 °C, karıştırma hızı 5 devir.s⁻¹, perklorik asit derişimi 4000 mol.m⁻³, organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵ m³/m³, dinlendirme süresi 10 dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.79'da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.79'dan görüldüğü üzere ekstraktant derişiminin azalmasıyla perklorik asidin birim hacim başına düşen bakır miktarı azalacağından sıyrılma hızı artmaktadır. Ekstraktant derişiminin incelendiği deneysel şartlarda 5 dakikalık sıyrma süresi sonunda 35 mol.m⁻³ ekstraktant derişimi için % 98.2 sıyrma değerine ulaşılmışken 177 mol.m⁻³ için bu değer % 65.8 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.79. Farklı bakır yüklenmiş ekstraktant derişimlerinde organik fazdan bakırın sıyrılma kesri değerleri.

4.5.1.4. Sıyırma üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın sıyırma üzerine etkisi 25, 30, 40, 50 ve 60°C değerleri için incelendi. Karıştırma hızı 5 devir.s⁻¹, perklorik asit derişimi 4000 mol.m⁻³, başlangıçta organik fazdaki Cu(II) miktarı 0.0035kg/0.000025m³, organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵ m³/m³, dinlendirme süresi 10 dk değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.80'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.80'den görüleceği üzere zamana karşı bakırın sıyrılma kesri değerleri sıcaklığın artmasıyla organik fazdan sıyrılarak sulu çözeltiliye geçen bakır miktarında artış olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla reaktan molekülleri daha hızlı hareket ederek birbirleriyle daha sık çarpışır ve bunun sonucunda moleküllerin reaksiyona girme olasılıkları artmış olur. Bir kimyasal reaksiyonun hızının sıcaklığa bağlılığı reaksiyonunun hız sabiti ile belirtilir. Arrhenius teorisine göre reaksiyon hız sabiti sıcaklığa üstel olarak bağlıdır ve bu bağlılıktan dolayı sıcaklıktaki küçük artışlar bile reaksiyon hızında önemli bir yükselmeye sebep olabilir.



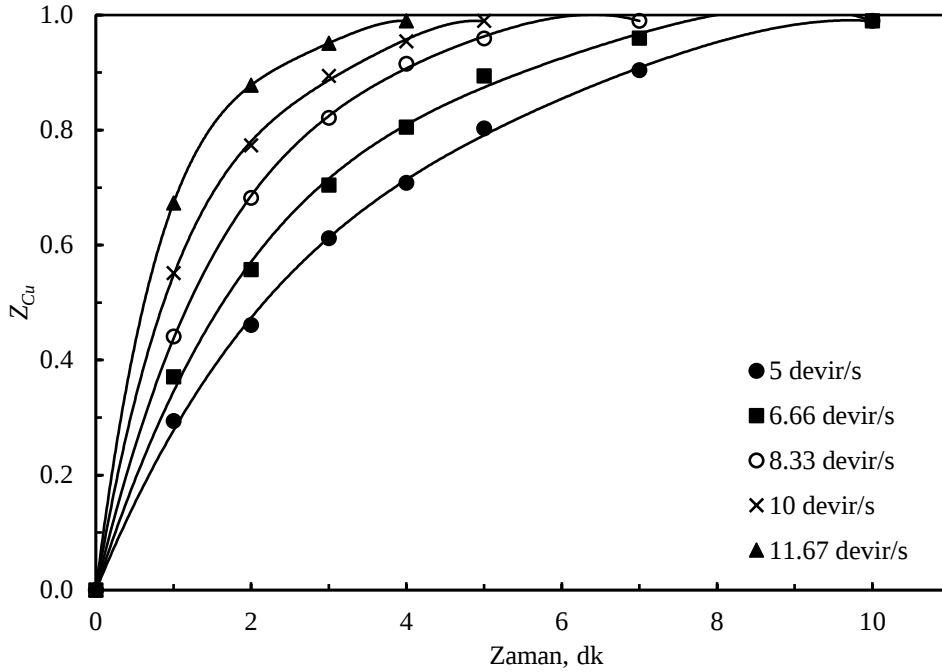
Şekil 4.80. Sıcaklığın sıyırma üzerine etkisi.

4.5.1.5. Sıyırma üzerine karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının sıyırma üzerine etkisi 5, 6.66, 8.33, 10, 11.67 devir.s⁻¹ karıştırma hızlarında incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 25 °C, perklorik asit derişimi 4000 mol.m⁻³, başlangıçta organik fazdaki Cu(II) miktarı 0.0035kg/0.000025m³, organik faz/sulu faz oranı 2.5*10⁻⁵/2.5*10⁻⁵ m³/m³, dinlendirme süresi 10 dk değerlerinde sabit tutulmuştur.

Deneyler sonunda elde edilen bulgular Şekil 4.81'de grafiğe geçirilmiştir. Burada karıştırma hızının artmasıyla kazanılan bakır miktarı artmıştır. Şekil 4.81'den görüldüğü üzere reaktör içeriğinin karıştırılma hızı arttıkça organik fazdan sıyrılan bakır miktarında artış olmuştur. 5 devir.s⁻¹ karıştırma hızında 4 k'lık sıyırma süresinde % 70.8 sulu çözeltiye geçmişken, 11.67 devir.s⁻¹ karıştırma hızında 4 dk'lık sıyırma süresinde % 99 sıyırma değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere mevcut deneysel şartlarda karıştırma hızının sıyırma üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Reaktör içeriğinin karıştırılmasıyla organik ve sulu fazlar etrafındaki durgun akışkan filminin kalınlığı azaltılmak suretiyle sıvı yüzeyine doğru dış difüzyon direnci azaltılmış olacağından sıyırma hızında bir artış söz konusu olacaktır. Karıştırma hızının arttırılması ile birim hacimdeki sıvı faz yüzeyinin boyutu küçüleceğinden ve sıvı-sıvı arasındaki temas iyileşeceğinden sıyırma hızı artmaktadır.

Karıştırma hızının artmasıyla kütle transfer hızı artacağından, sıyırma çok kısa sürede meydana gelir. Sıyırma kinetiğinin belirlenmesi amacıyla karıştırma hızı 5 devir.s⁻¹ olarak alınmıştır.



Şekil 4.81. Karıştırma hızının sıyırma üzerine etkisi.

4.5.2. Sıyırma deney parametrelerinin değerlendirilmesi

Solvent ekstraksiyon proseslerinin sıyırma bölümünde amaç organik faza aktarılan metali daha saf bir çözeltiye almaktır. Sıyırma prosesinin tasarımı için sıyırma eşitliklerine ihtiyaç duyulur. Sıvı-sıvı heterojen reaksiyonlar için hız ifadesinin oluşturulması her bir deneysel parametrenin sıyırma reaksiyon modelini nasıl etkilediğinin belirlenmesiyle ortaya çıkarılır. Yüklü organik fazdan bakırın kazanımı gibi heterojen sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemi için, yüklü bakır derişimi (R_2Cu), perklorik asit derişimi, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi değişken parametrelere bağlı olarak sıyırma hız ifadesi Eşitlik 4.46'daki gibi yazılabilir.

$$\frac{d(Cu(II))}{dt} = -\frac{d(R_2Cu)}{dt} = k_{ost}(R_2Cu)^v(C)^z(KH)^p \exp(-E_a/RT) \quad (4.46)$$

Eşitlik 4.46'nın logaritması alınır ve yeniden düzenlenirse aşağıdaki Eşitlik 4.47 elde edilir.

$$-ln(1 - Z_{Cu}) = kt \quad (4.47)$$

Eşitlik 4.47'deki $(Cu(II))_{aq}/(Cu(II))_{org}$ ifadesi düzenlenirse Eşitlik 4.48 elde edilir.

$$Z_{Cu} = \frac{(Cu(II))_{aq}}{(R_2Cu)_{org}} \quad (4.48)$$

Eşitlik 4.47 ve 4.48 yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki Eşitlik 4.49 elde edilir.

$$-ln(1 - Z_{Cu}) = k_{ost}(R_2Cu)^v(C)^z(KH)^p \exp(-E_a/RT) t \quad (4.49)$$

Deneysel dönüşüm değerlerinden hesaplanan $-ln(1-Z_{Cu})$ değerleri, dönüşüm değerlerinin belirlendiği t zamanlarına karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen düz doğruların elde edilmesi gerekir. Çalışmada incelenen bütün değişken parametreler için söz konusu grafikler oluşturulmuş ve bu model için orijinden geçen düz doğruların elde edildiği görülmüştür. Sonuç olarak bakır içeren organik fazdan ile perklorik asit ile bakırın sıyırılması yüklenmiş ekstraktant miktarı, perklorik asit derişimi, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi parametrelerden etkilendiği dikkate alınarak sıyırma kinetiği Eşitlik 4.49'da verilen matematiksel ifade ile temsil edilebileceği söylenebilir. Bu eşitlikte, k_{ost} sıyırma prosesi için görünür hız sabitini, alt indis olarak verilen st sıyırma prosesini, R_2Cu bakır yüklenmiş organik faz derişimini, C perklorik asit derişimini, KH karıştırma hızını, E_a sıyırma prosesi için aktivasyon enerjisini temsil etmektedir. v , z ve p üsleri ise ilgili deney parametresi için reaksiyon mertebelerini göstermektedir. t 'ye karşı $-ln(1-Z_{Cu})$ grafikleri kısım 4.5.3'de oluşturulmuş ve bu grafiklerdeki düz doğruların eğimlerinden ilgili parametrenin her bir değeri için görünür hız sabitleri hesaplanmıştır. Bu hız sabitleri kullanılarak v , z ve p üslerinin hesaplanması ise kısım 4.5.4'de anlatılmış ve her bir parametrenin ekstraksiyon reaksiyonunun hızını nasıl etkilediği belirlenmiştir.

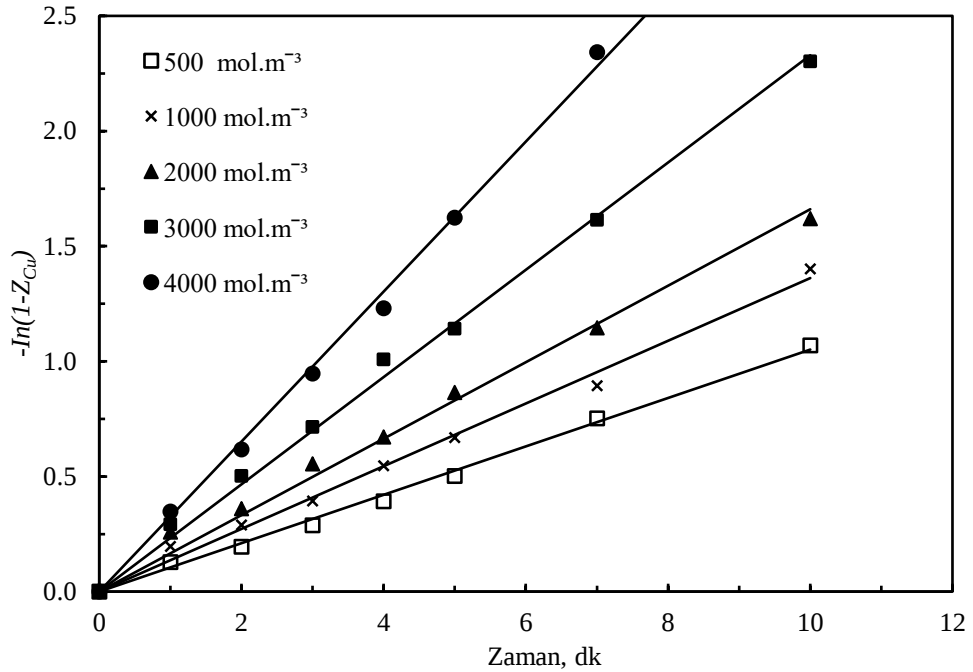
4.5.3. Deney parametreleri için zamana karşı $-ln(1-Z_{Cu})$ grafiklerinin oluşturulması

R_2Cu bakır yüklenmiş organik faz derişimi, C perklorik asit derişimi, KH karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin her bir değeri için elde edilen dönüşüm değerleri kullanılarak, ekstraksiyon prosesi için t 'ye karşı $-ln(1-Z_{Cu})$ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.43-4.46'da verilmiştir. Çizelge 4.43-4.46'da verilmiş olan

değerler aynı zamanda Şekil 4.82-4.85’de grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu şekillerden görüleceği gibi orijinden geçen yüksek R^2 değerlerine sahip doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğimleri ilgili parametre değeri için görünür hız sabitinin sayısal değerini vermektedir.

Çizelge 4.43. Farklı perklorik asit derişimleri için $-\ln(1-Z_{Cu})$ ’nin zamanla değişimi

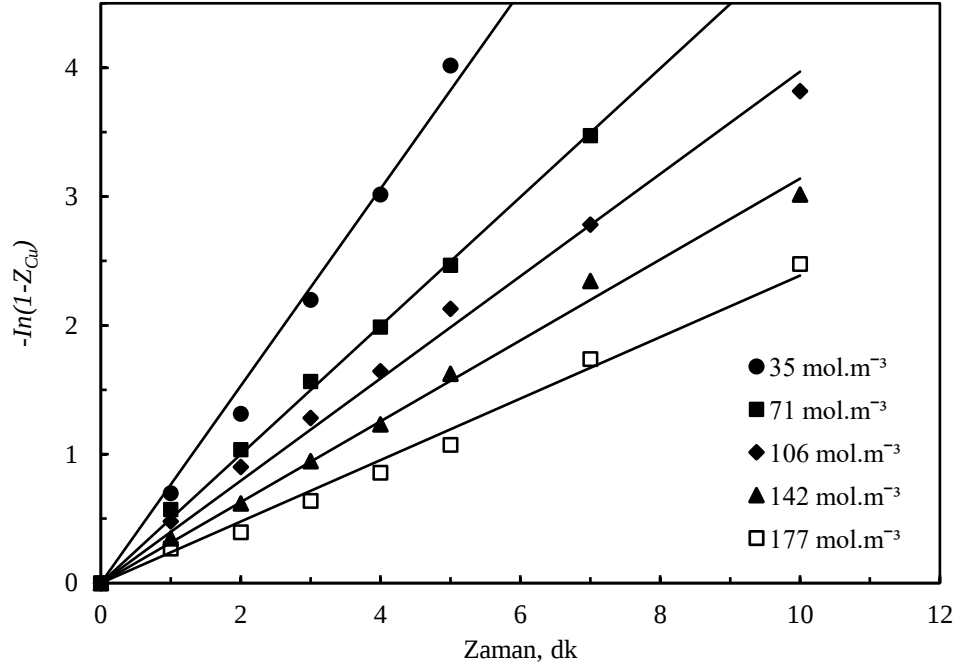
t, dk.	Perklorik asi derişimi, mol.m ⁻³				
	500	1000	2000	3000	4000
	$-\ln(1-Z_{Cu})$				
1	0.0966	0.1485	0.2331	0.2930	0.3481
2	0.1165	0.2257	0.3610	0.5025	0.6180
3	0.1289	0.2957	0.5551	0.7154	0.9468
4	0.1803	0.4019	0.6714	1.0079	1.2310
5	0.2169	0.5243	0.8651	1.1426	1.6246
7	0.3133	0.6952	1.1457	1.6145	2.3434
10	0.4510	0.9188	1.5995	2.4769	---



Şekil 4.82. Farklı perklorik asit derişimleri için $-\ln(1-Z_{Cu})$ ’nin değişimi.

Çizelge 4.44. Farklı (R_2Cu) derişimleri için zamanla değışen $-ln(1-Z_{Cu})$ değeri

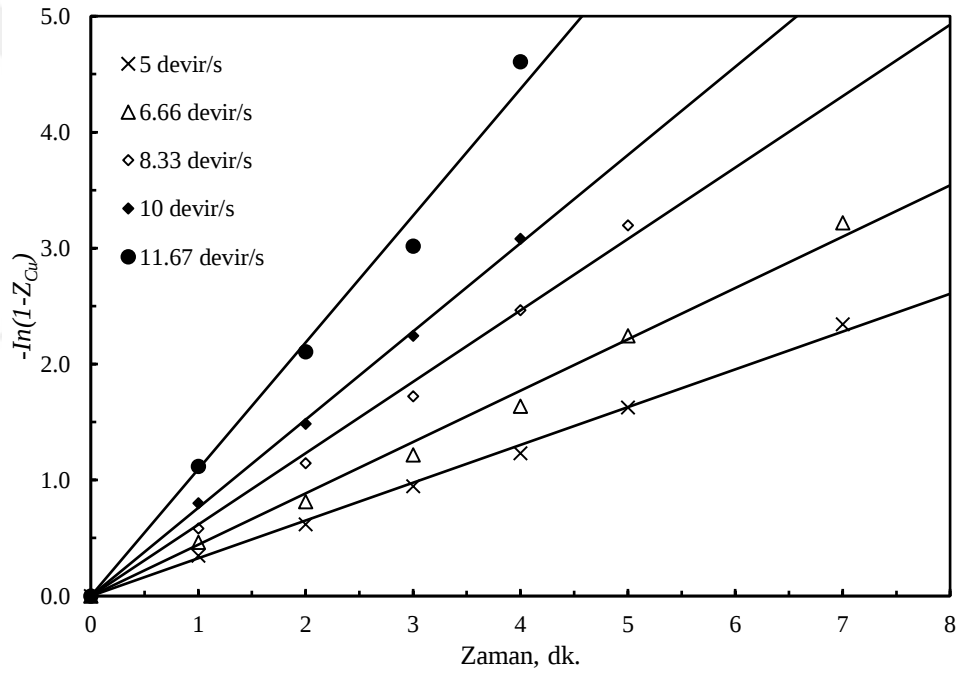
t, dk.	Bakır yüklenmiş ekstraktant derişimi, mol.m ⁻³				
	35	71	106	142	177
	$-ln(1-Z_{Cu})$				
1	0.6972	0.5709	0.4796	0.3481	0.2666
2	1.3130	1.0356	0.8771	0.6180	0.3930
3	2.1982	1.5654	1.2448	0.9468	0.6387
4	3.0159	1.9877	1.6451	1.2310	0.8557
5	4.0174	2.4651	2.0479	1.6246	1.0729
7	---	3.4738	2.7806	2.3434	1.7373
10	---	---	---	3.0159	2.4769



Şekil 4.83. Farklı (R_2Cu) derişimleri için zamanla değışen $-ln(1-Z_{Cu})$ değeri.

Çizelge 4.45. Farklı sıcaklıklar için $-\ln(1-Z_{Cu})$ 'nin zamanla değişimi

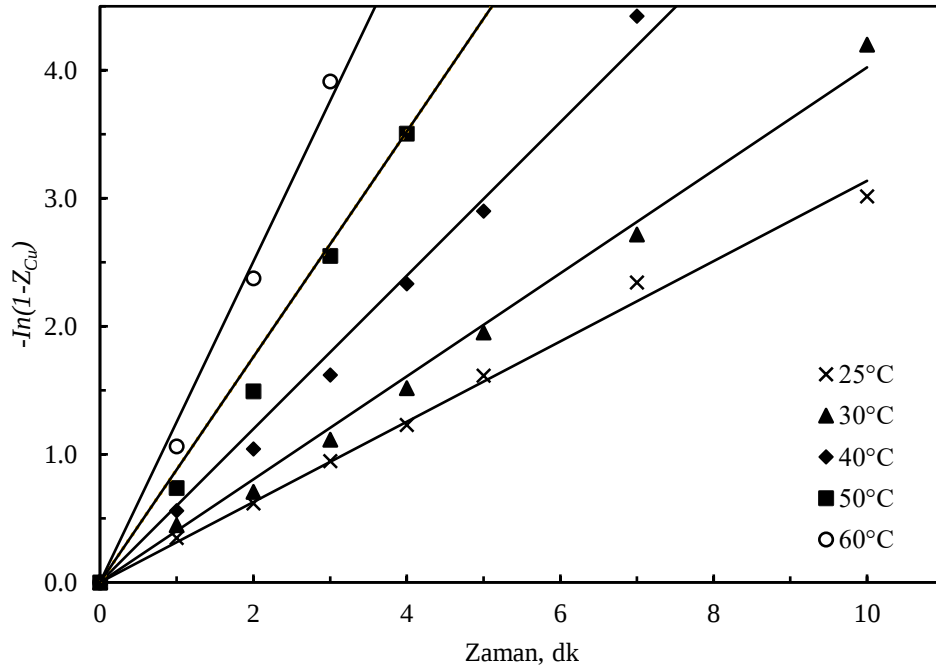
t, dk.	Karıştırma hızı, rpm				
	300	400	500	600	700
	$-\ln(1-Z_{Cu})$				
1	0.3481	0.4636	0.5816	0.8007	1.1178
2	0.6180	0.8142	1.1457	1.4828	2.1037
3	0.9468	1.2174	1.7204	2.2443	3.0159
4	1.2310	1.6348	2.4651	3.0791	4.6052
5	1.6246	2.2443	3.1942	4.6052	---
7	2.3434	3.2189	---	---	---
10	3.0159	---	---	---	---



Şekil 4.84. Farklı karıştırma hızı değerleri için zamanla değişen $-\ln(1-Z_{Cu})$ değerleri.

Çizelge 4.46. Farklı sıcaklıklar için zamanla değişen $-\ln(1-Z_{Cu})$ değerleri.

t, dk.	Sıcaklık, °C				
	25	30	40	50	60
	$-\ln(1-Z_{Cu})$				
1	0.3481	0.4479	0.5586	0.7382	1.0613
2	0.6180	0.7073	1.0413	1.4917	2.3752
3	0.9468	1.1147	1.6195	2.5511	3.5066
4	1.2310	1.5187	2.3330	3.5066	4.6052
5	1.6246	1.9519	2.9004	4.6052	---
7	2.3434	2.7181	4.4229	---	---
10	3.0159	4.6052	---	---	---



Şekil 4.85. Farklı sıcaklıklar için zamanla değişen $-\ln(1-Z_{Cu})$ değerleri.

4.5.4. Reaksiyon hızının deney parametrelerine bağlılığının belirlenmesi

Eşitlik 4.50’de verilen kinetik ifadedeki deney parametrelerinin üsleri ilgili parametre için üs kuvvetini göstermektedir. v , z ve p üslerini belirlemek için Çizelge 4.43-4.46’da gösterilen zamana karşı $-\ln(1-Z_{Cu})$ verileri kullanılarak oluşturulan Şekil 4.82-4.85’deki doğruların eğimlerinden elde edilen hız sabiti değerlerinden yararlanılmıştır. Ekstraksiyon hızının deney parametrelerine bağlılığı aşağıda anlatıldığı gibi belirlenmiştir.

Sıyırma hız sabitinin perklorik asit derişimine bağıllığını belirlemek için Şekil 4.82’de verilmiş olan grafikteki doğruların eğimlerinden her bir perklorik asit derişimi için görünür hız sabiti (k_{st}) değerleri belirlenmiş ve Çizelge 4.47’de gösterilmiştir. Başlangıç hızı ile perklorik asit derişimi arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.50’de gösterildiği gibi olduğu kabul edilerek $\ln k_{st}$ değerlerine karşılık $\ln C$ değerleri Şekil 4.86’da grafiğe geçirilmiştir.

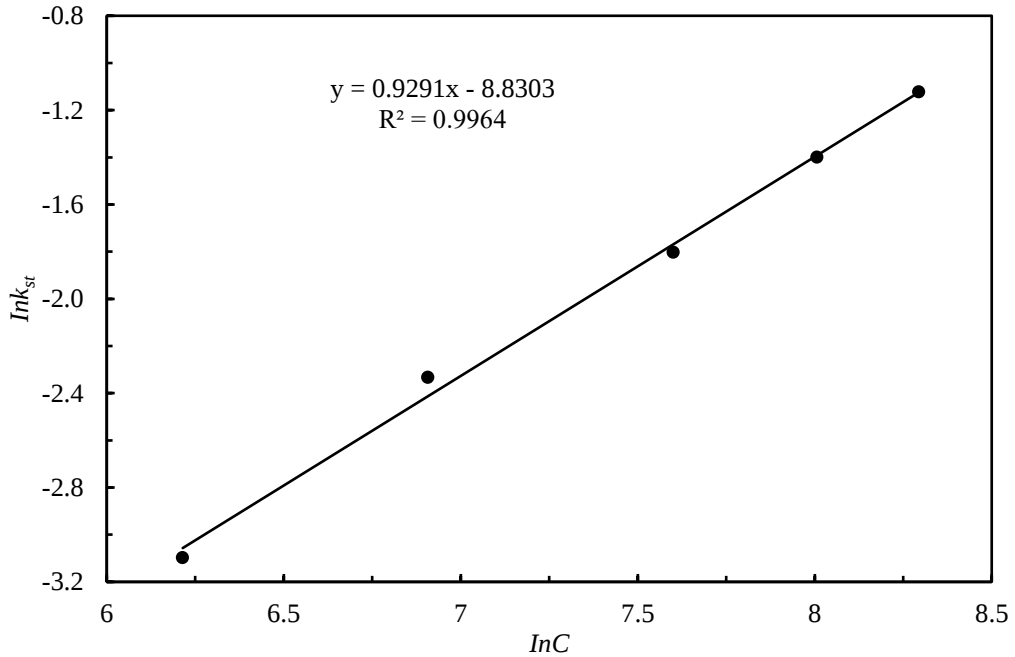
$$k_{st} = k_{st}^l(C)^z \quad (4.50)$$

Şekil 4.86’da gözlenen doğrunun eğiminden perklorik asit derişimi için z üssünün değeri 0.929 olarak belirlenmiştir. Böylece perklorik asit derişimi ile sıyırma hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.51’deki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_{st} = k_{st}^l(C)^{0.929} \quad (4.51)$$

Çizelge 4.47. Farklı perklorik asit derişimleri için görünür hız sabitleri

$C, \text{mol.m}^{-3}$	500	1000	2000	3000	4000
k_{st}	0.0452	0.0969	0.1649	0.2467	0.3257
$\ln C$	6.215	6.908	7.601	8.006	8.294
$\ln k_{st}$	-2.2701	-2.0234	-1.7719	-1.4461	-1.1218
R^2	0.9929	0.9888	0.9959	0.9938	0.9969



Şekil 4.86. Farklı perklorik asit derişim değerleri için $\ln k_{st}$ ile $\ln C$ değışimi.

Sıyırma hız sabitinin bakır yüklenmiş ekstraktant derişimine bağıllığını belirlemek için her bir yüklenmiş ekstraktant derişimine karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k_{stl}) değerleri Çizelge 4.48’de gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin bakır yüklenmiş ekstraktant derişimine bağıllığının Eşitlik 4.52’deki gibi olduğu kabul edilebilir.

$$k_{st}^l = k_{st}^u (R_2Cu)^v \quad (4.52)$$

Hız sabitinin bakır yüklenmiş ekstraktant derişimine bağıllığını belirlemek için öncelikle perklorik asit derişiminden bağımsız hız sabiti değerleri belirlenmelidir. Böylece perklorik asit derişiminden bağımsız hız sabiti k_{st}^l değerleri Eşitlik 4.53’deki gibi yazılabilir.

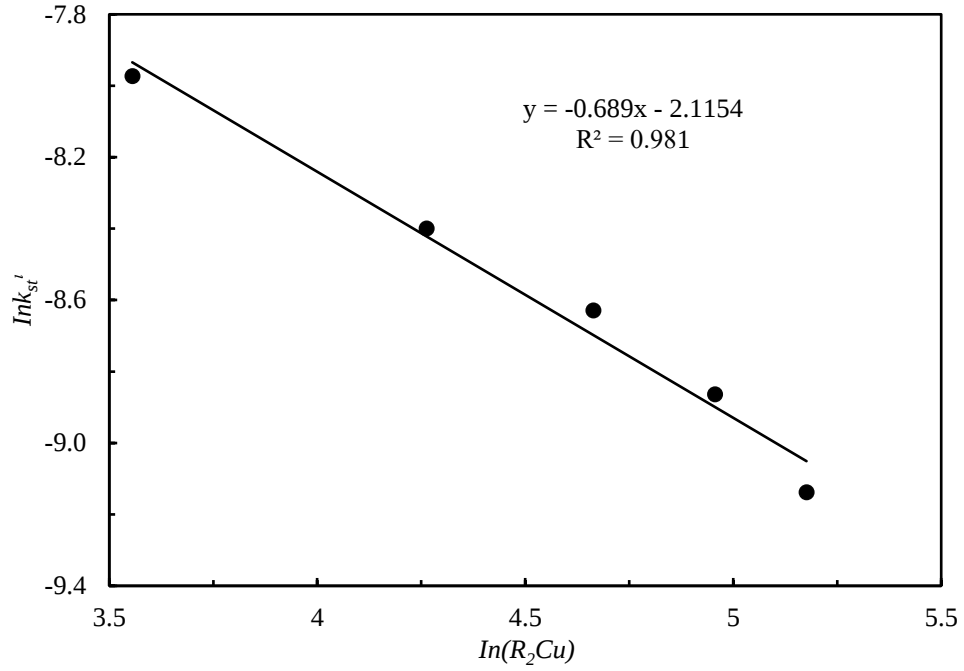
$$k_{st}^l = \frac{k_{stl}}{(C)^{0.929}} \quad (4.53)$$

Eşitlik 4.53’deki perklorik asit derişim değeri sabit alınan değeri olan 4000 mol.m⁻³’dir. Eşitlik 4.54’den hesaplanan k_{st}^l değerleri Çizelge 4.48’de gösterilmiştir. Bu k_{st}^l değerleri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 4.48’de gösterilen $\ln k_{st}^l$ ve $\ln(R_2Cu)$ değerleri Şekil 4.87’de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.87’deki doğrunun eğiminden v üssünün değeri -0.689 olarak bulunmuştur. Böylece bakır yüklenmiş ekstraktant derişimi ile sıyırma reaksiyonun hızı arasındaki ilişkinini Eşitlik 4.54’deki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_{st}^l = k_{st}^u (R_2Cu)^{-0.689} \quad (4.54)$$

Çizelge 4.48. Farklı ekstraktant miktarları için görünür hız sabitleri

(R_2Cu) , mol.m ⁻³	35	71	106	142	177
k_{stl}	0.7649	0.4993	0.3969	0.3139	0.2387
k_{st}^l	0.00034	0.00022	0.00018	0.00014	0.00011
$\ln(R_2Cu)$	-3.3411	-2.6479	-2.2424	-1.9548	-1.7316
$\ln k_{st}^l$	-4.603	-5.0298	-5.2594	-5.4940	-5.7679
R^2	0.9911	0.9985	0.9933	0.9943	0.9893



Şekil 4.87. R_2Cu derişimleri için $\ln k_{st}'$ ile $\ln(R_2Cu)$ değişimi.

Sıyırma hız sabitinin karıştırma hızına bağlılığını belirlemek için her bir karıştırma hızına karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k_{st2}) değerleri Çizelge 4.49'da gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızına bağlılığının Eşitlik 4.55'deki gibi olduğu kabul edilebilir.

$$k_{st}^u = k_{st}^{uu}(KH)^z \quad (4.55)$$

Hız sabitinin karıştırma hızına bağlılığını belirlemek için öncelikle perklorik asit derişimi ve bakır yüklenmiş ekstraktant derişiminden bağımsız hız sabiti değerleri belirlenmelidir. Böylece karıştırma hızından bağımsız hız sabiti değerleri Eşitlik 4.56'daki gibi yazılabilir.

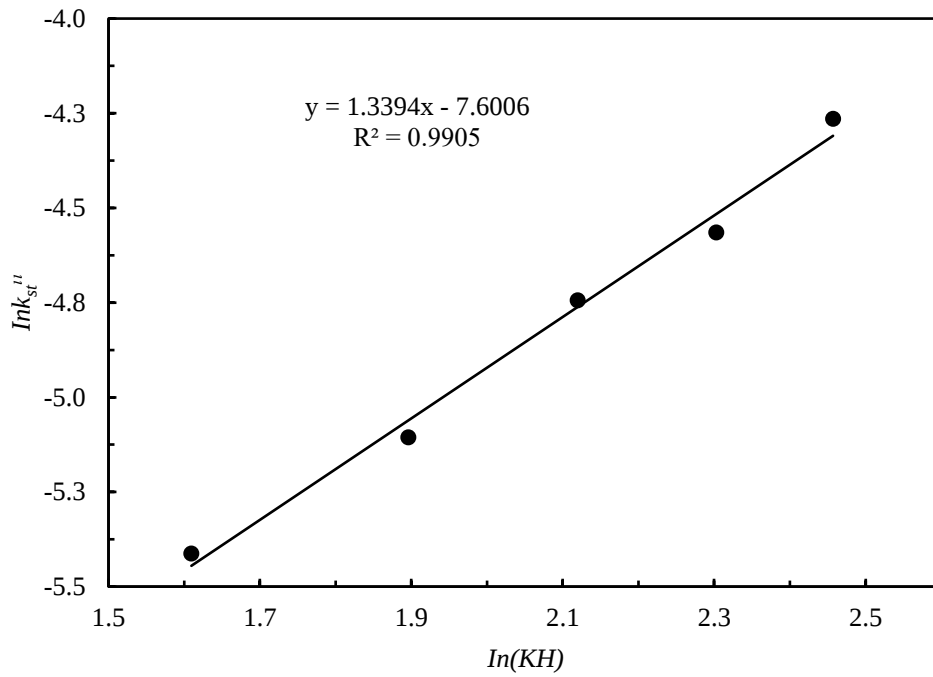
$$k_{st}^u = \frac{k_{st2}}{(C)^{0.929}(R_2Cu)^{-0.689}} \quad (4.56)$$

Eşitlik 4.56'daki perklorik asit derişimi ve bakır yüklenmiş ekstraktant derişimi deneylerde sabit alınan değerler olan 4000 mol.m^{-3} ve 142 mol.m^{-3} 'dir. Eşitlik 4.56'dan hesaplanan k_{st}^{uu} değerleri de Çizelge 4.49'da verilmiştir. Bu k_{st}^{uu} değerleri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 49'da gösterilen $\ln k_{st}^{uu}$ ve $\ln(KH)$ değerleri Şekil 4.88'de grafiğe geğirilmiştir. Şekil 4.88'deki doğrunun eğiminden z üssünün değeri 1.339 olarak bulunmuştur. Böylece karıştırma hızı ile sıyırma hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.57'deki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_{st}^u = k_{st}^{uu} (KH)^{1.339} \quad (4.57)$$

Çizelge 4.49. Farklı karıştırma hızları için görünür hız sabitleri

$KH, \text{devir.s}^{-1}$	5	6.66	8.33	10	11.67
k_{st2}	0.3257	0.4427	0.6356	0.7605	1.0266
k_{st}^u	0.0045	0.0061	0.0087	0.0104	0.0141
$\ln(KH)$	1.6094	1.8961	2.1199	2.3026	2.4570
$\ln k_{st}^u$	-5.4128	-5.1059	-4.7443	-4.5649	-4.2648
R^2	0.9969	0.9929	0.9945	0.9990	0.9970



Şekil 4.88. Farklı karıştırma hızı değerleri için $\ln k_{st}^u$ ile $\ln(KH)$ değişimi.

Sıyırma reaksiyon hız sabitinin reaksiyon sıcaklığına olan bağıllığını belirlemek için her bir sıcaklık değerine karşılık tespit edilmiş olan görünür hız sabiti (k_{st3}) değerleri Çizelge 4.50’de gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağıllığı Eşitlik 4.58’de gösterilen Arrhenius denklemi ile verilir.

$$k_{st}^{uu} = k_{ost} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.58)$$

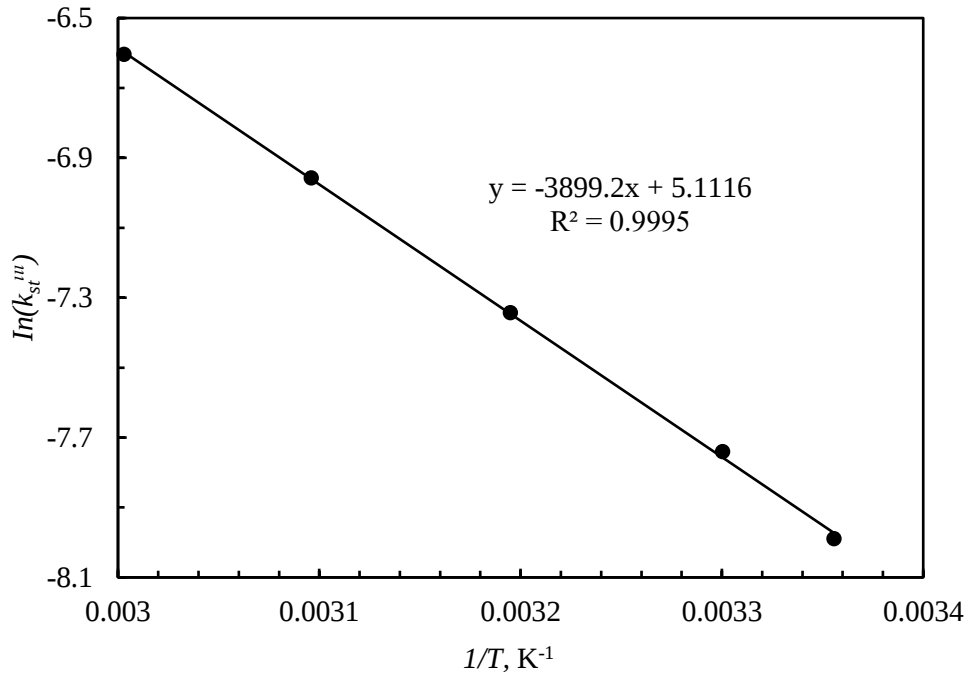
Perklorik asit derişimi, bakır yüklenmiş ekstraktant derişimi ve karıştırma hızından bağımsız hız sabiti (k_{st}^{uu}) değerleri Eşitlik 4.59’daki gibi yazılabilir.

$$k_{st}^{III} = \frac{k_{st3}}{(C)^{0.929}(R_2Cu)^{-0.6889}(KH)^{1.339}} \quad (4.59)$$

Eşitlik 4.59'daki perklorik asit derişim, bakır yüklenmiş ekstraktant derişimi ve karıştırma hızı değerleri deneylerde sabit alınan değerler olan 4000 mol.m⁻³, 142 mol.m⁻³ ve 5 devir.s⁻¹'dir. Hesaplanmış olan $\ln k_{st}^{III}$ ve $1/T$ değerleri Çizelge 4.50'de verilmiş ve Şekil 4.89'da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.89'daki doğrunun eğiminden E_a/R değeri -3899.2 K olarak bulunmuştur. Bu değerden faydalanarak sıyırma prosesi için aktivasyon enerjisi (E_a) 32.42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Doğrunun kayma değeri 5.1166 olarak bulunmuş ve bu değerden faydalanarak üstel önü faktör (k_{ost}) 165.94 s⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.50. Farklı sıcaklıklar için görünür hız sabitleri

T, °C	25	30	40	50	60
k_{st3}	0.3136	0.4023	0.599	0.8805	1.2534
k_{st}^{III}	0.000339	0.00043	0.00065	0.00095	0.00135
$1/T, K^{-1}$	0.0034	0.0033	0.0032	0.0031	0.0030
$\ln k_{st}^{III}$	-10.11	-9.86	-9.46	-9.08	-8.73
R^2	0.9969	0.9804	0.991	0.9906	0.9894



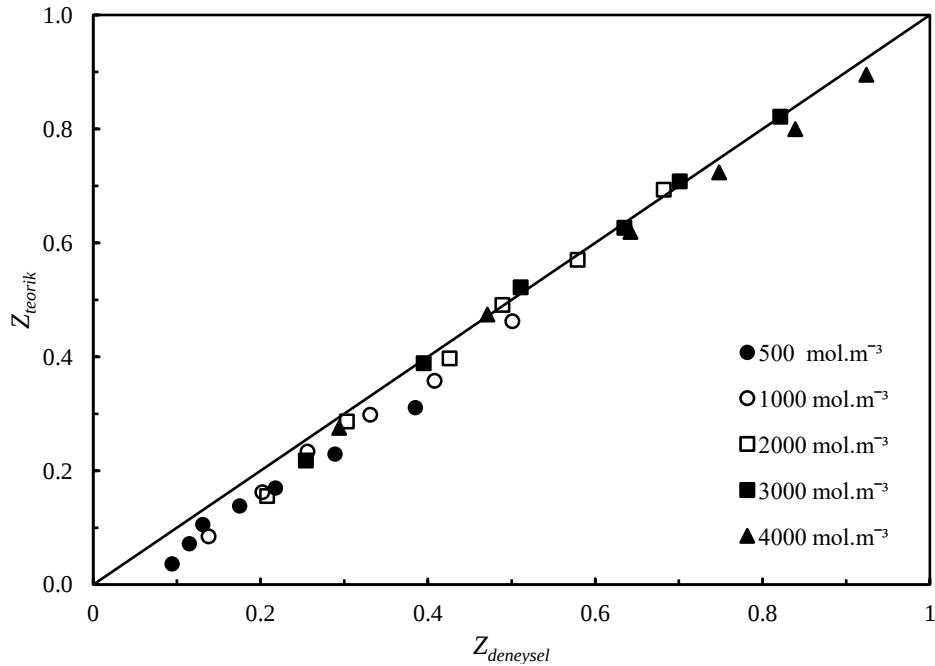
Şekil 4.89. Sıyırma işlemi için Arrhenius grafiği.

k_{ost} v , z , p ve E_a/R değerlerinin Eşitlik 4.49’da yazılmasıyla bakır yüklenmiş ekstraktant çözeltilerinden bakırın sıyırılma kinetiğini temsil eden model denklemi Eşitlik 4.60’da verilen matematiksel ifade ile gösterilebilir.

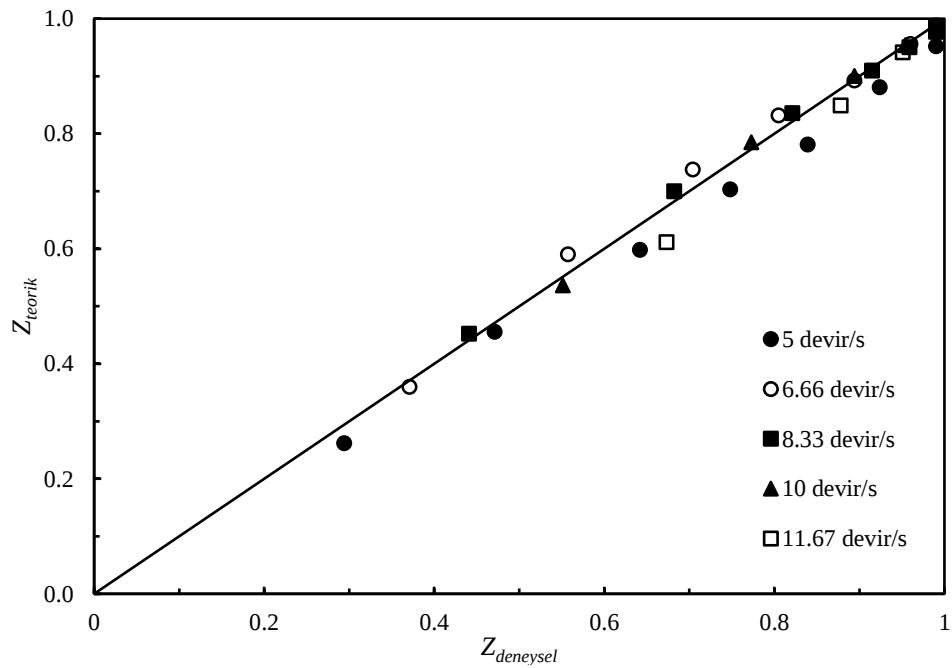
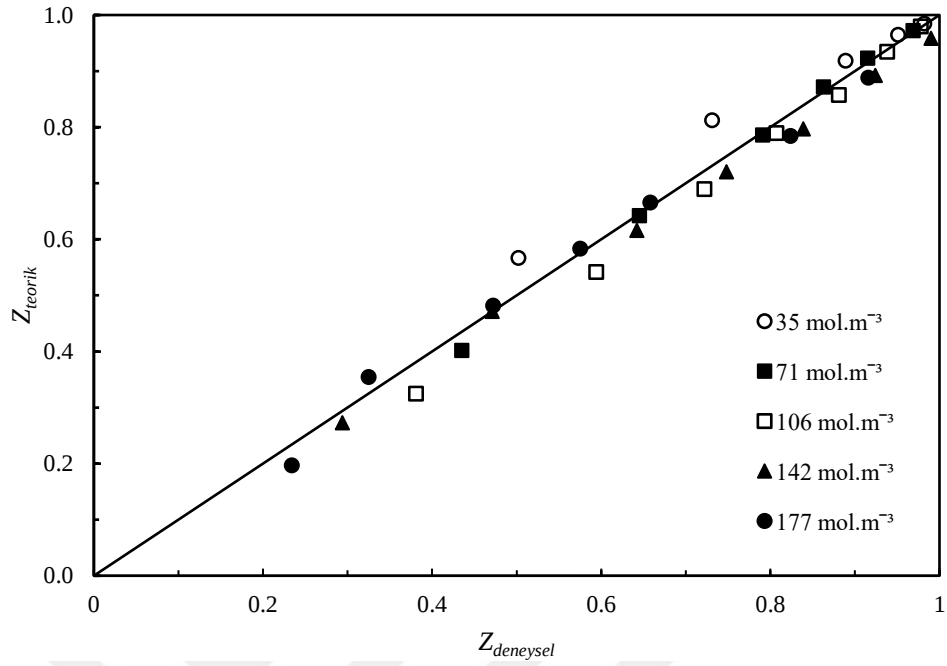
$$-\ln(1 - Z_{Cu}) = 166.77((R_2Cu)^{-0.6889}(C)^{0.929}(KH)^{1.339}\exp(-3899.2/T))t \quad (4.60)$$

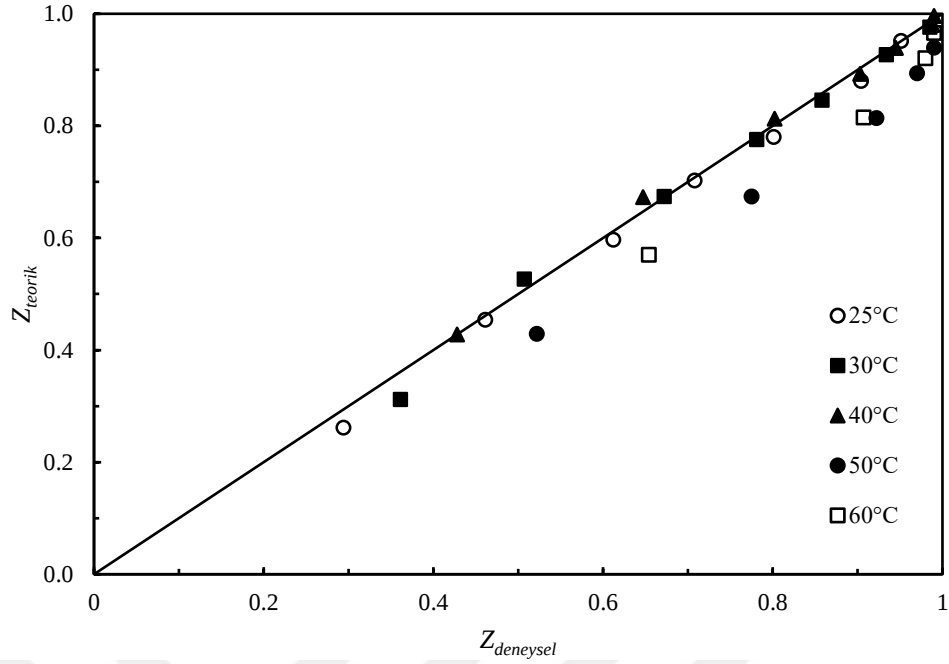
Eşitlik 4.62’de verilen modelin deneysel verilerle ne derece uyumlu olduğunu saptamak için deneysel olarak bulunan sıyırma kesri değerleri modelle bulunan sıyırma kesri değerlerine karşı perklorik asit derişimi için (Şekil 4.90), (R_2Cu) derişimi için (Şekil 4.91), karıştırma hızı için (Şekil 4.92),ve sıcaklık için(Şekil 4.93), grafik edilmiştir. Şekil 4.90, 4.91, 4.92 ve 4.93’deki grafiklerden görüleceği gibi önerilen matematiksel modelin deneysel sonuçlarla uyduğu anlaşılmaktadır.

Bakır yüklenmiş organik fazdan bakır iyonları perklorik asit çözeltisi kullanılarak sıyırılmıştır. Bakır yüklenmiş organik fazdan bakırın perklorik asit çözeltilerindeki sıyırılması incelenmiş ve bakırın sıyırılma davranışı belirlenmiştir. Bakırın sıyırılması üzerine yüklenmiş bakır derişimi, perklorik asit derişimi, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri, yüklenmiş organik fazdaki bakırın sıyırılması izlenerek tespit edilmiştir.



Şekil 4.90. Çeşitli perklorik asit derişimleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.





Şekil 4.93. Çeşitli sıcaklık değerleri için deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle değişim grafiği.

İncelenen bütün deneysel parametrelerin bakırın sıyırılması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Perklorik asit derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla ve bakır yüklenmiş fazın azalmasıyla yüklenmiş organik fazdan bakırın sıyırılma kesrinin arttığı tespit edilmiştir. Sıyırma işleminin yalancı birinci dereceden homojen reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Sıyırma prosesi için aktivasyon enerjisi 32.42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin düşük olması sıyırma prosesinin difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Sıyırılan derişik Cu(II) çözeltisi elektroliz işlemine tabi tutularak metalik bakır eldesinde veya çöktürme işlemi uygulanarak bakır bileşiği elde edilebilir.

Bakır yüklenmiş organik faz 180 g/L H₂SO₄ ve 25g/L Cu(II) iyonlarını içeren çözelti ile 298 K'de 15 dk. süre ile sıyırma işlemi uygulanarak 31 g/L Cu(II) iyonları içeren saf çözelti elde edilmiştir. 298, 303, 313 ve 323 K sıcaklıklarında % 98 verimle bakır kazanmak için sırasıyla 15, 12, 7, ve 5 dakikadan az bir süresinin yeterli olacağı tespit edilmiştir [72]. Bu sonuçlardan görüleceği üzere artan sıcaklık ile sıyırma hızı artmaktadır.

Liç çözeltilerinden bakırın kazanımı için uygulanan proseslerden biri solvent ekstraksiyonudur. Liç reaktifi olarak kullanılan reaktan türüne göre, sülfürik asit için

LIX ekstraktantları, klorürlü çözeltilerde Cuprex prosesi ve amonyaklı çözeltilerden bakır kazanımı için bazı LIX 54, LIX 26, LIX 34 gibi ekstraktantlar kullanılarak liç çözeltilerinden bakır kazanılmaya çalışılmıştır [80, 124-130]. Solvent ekstraksiyon prosesi, hammadde kaynağının işlendiği yere kurulabilmesi, işletilmesi ve tekrar başka yere nakledilebilmesi, kullanılan organik fazın sıyırma prosesi sonrası yeniden sisteme geri beslenmesi ve kullanılabilmesi gibi bazı avantajlara sahiptir. Bu avantajlar prosesin ekonomik olarak işletilebilmesini sağlayabilir. Solvent ekstraksiyon prosesinin uranyum kazanılmaya başlanmasıyla birçok metal için uygun ekstraktantlar geliştirilmiş alkali, toprak alkali, geçiş ve soy metallere, aktinit ve lantanitlerden birçok element sulu çözeltilerinden solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanılmaya başlanmıştır [80, 131-142].

Metal iyonları genellikle SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ ve NO_3^- iyonlarını içeren liç çözeltilerinden çeşitli ekstraktantlar kullanılarak kazanılabilir [143-154]. Perklorat anyonlarını içeren liç çözeltisinden bakırın ekstraksiyon ile kazanımına ilişkin herhangi bir çalışmaya yazar tarafından rastlanmamıştır. Ekstraktant seçiminde öncelikli olarak pH, istenen metal dışında çözeltide bulunabilecek diğer metal iyonları, iyonik şiddet, kompleks yapıcı anyonların varlığı ve istenen metalin derişimi gibi parametreler metalin sulu çözeltiden kazanılmasını etkileyebilir [147]. Perklorat (ClO_4^-) kompleks yapıcı bir anyon değildir. Perklorat anyonunun bu özelliğe sahip olması Acorga M5640 ile bakır arasında bağ oluşması kolay bir şekilde meydana gelir. Reaksiyon ve kütle transfer mekanizmalarının bilinmesi ayırma prosesi için kullanılacak aparatların tasarımında kolaylık sağlayacaktır. Solvent ekstraksiyon proseslerinin en önemli teknolojik problemi kullanılan ekstraktantın yapısının bozunması, ekstraktant kaybı ve ekstraktantın işlevini yerine getirememesi olabilir. Afrika da (Chambishi Metals PLC Zambia firması), Ni/Co cevher kaynaklarında Mangan içermesi liç işlemiyle elektrolit ortama geçen manganın oksidasyona uğramasından dolayı organik fazın yapısının bozunmasına neden olduğu ileri sürülmüştür. Başka bir çalışmada metal katalizörlüğünde ekstraktant maddenin yapısının hava ile bozunduğu ileri sürülmüş ve bunun önlenmesi amacıyla geleneksel olarak uygulanan mikser-setler prosesinin yerine inert atmosfer ortamında Goro prosesi (pulsed column) ile Cyanex 301 ekstraktantının yapısının bozunmasının önüne geçtiği varsayılmıştır. Bu çalışmada ekstraktant maddenin yapısının bozunması incelenmemiştir. Acorga M5640'ın Cu(II) için seçimliliği sulu çözeltinin düşük pH

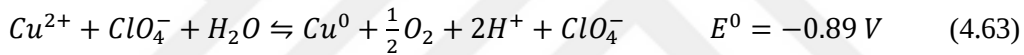
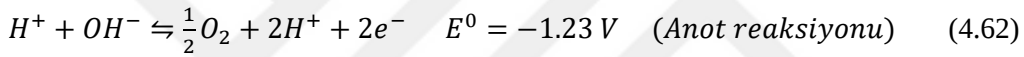
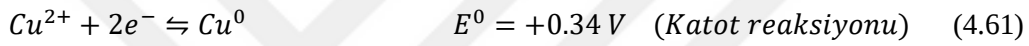
değerlerinde bakır iyonlarının seçimli olarak kazanımının arttığı yapılan diğer çalışmalar ile uyum sağladığı görülmektedir [147].



4.6. Elektroliz Deneyleri

Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile liç çözeltisinden kazanılan ve sıyırma işleminden sonra tekrar sulu faza alınan bakır iyonlarının elektrolitik olarak kazanılması ile ilgili deney sonuçları verilmiştir. Elektroliz deneylerinde sıyırma işleminden elde edilen ve 14.1 mol.m^{-3} Cu(II) ve 1.1 mol.m^{-3} Zn(II) iyonlarını içeren stok çözelti kullanılmıştır. Bu deneylerde kullanılan parametreler Çizelge 3.7’de gösterilmiştir.

Yüklü organik fazın perklorik asit çözeltisiyle sıyırılmasından sonra elde edilen sıyırma çözeltisinden elektrolitik bakır kazanım prosesinde meydana gelen yarı hücre reaksiyonları ve toplam reaksiyon Eşitlik 4.61-4.63’deki gibi yazılabilir. Sulu çözeltideki bakır iyonları katotta indirgenerek metalik bakır oluşurken anotta oksijen gazı açığa çıkmaktadır.



Elektrolitik kazanım prosesinin ürünleri katotta metalik bakır, anotta oksijen gazı ve hücre içerisinde oluşan perklorik asittir. Cu^{2+} iyonları katotta metalik bakıra indirgenir. Anotta su oksidasyona uğrayarak harcanır. Anotta oksijen gazı ve H^+ iyonu üretilir. Cu^{2+} iyonu H^+ iyonundan daha güçlü bir oksidanttır. Böylece Cu^{2+} iyonu H^+ iyonundan daha kolay indirgenir. Elektronlar anottan katoda doğru doğru hareket eder. Kısım 2.1.6’da anlatıldığı gibi uygulanması gereken minimum potansiyel değeri Çizelge 4.51’de verilmiştir. Çizelge 4.51’den görüldüğü gibi elektroliz yoluyla metalik bakır kazanımı için gereken minimum potansiyel 2.1 V değerindedir. Elektrolitik bakır kazanımda toplam hücre voltajı 2.1-2.6 V arasında uygulanabilir.

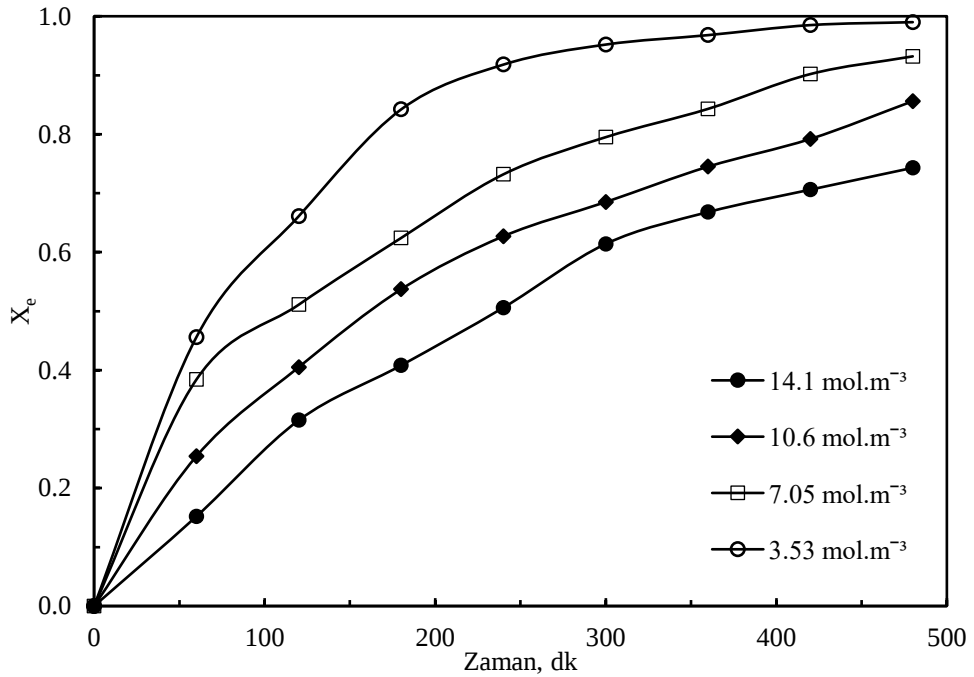
Çizelge 4.51. Toplam hücre potansiyeli

Cu ⁰ ’ın bozunma potansiyeli	0.9 V
Anot aşırı gerilim potansiyeli	0.6V
Elektrolitteki potansiyel düşmesi (V=I*R)	0.5 V
Organik ve polarizasyon nedeniyle katot potansiyeli	0.05 V
Anot ve katot bağlantı kayıpları	0.05 V
Toplam hücre potansiyeli	2.1 V

4.6.1. Elektrolitik bakır kazanılması üzerine parametrelerin etkisi

4.6.1.1. Elektroliz işlemi üzerine bakır derişiminin etkisi

Sulu çözeltiden bakırın elektroliz yoluyla kazanılması üzerine bakır derişiminin etkisi 14.1, 10.6, 7.05, 3.53 mol.m⁻³ değerlerinde farklı zamanlar için incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 25 °C, sulu faz hacmi 2.5*10⁻⁴ m³, uygulanan potansiyel 2.3 V, elektrotlar arası mesafe 0.04 m olarak sabit alınmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.94'de grafik edilmiştir. Bu çizelge ve grafikten bakır derişimi azaldıkça elektroliz ile bakır kazanım kesrinin arttığı ve elektroliz süresinin kısaldığı görülmektedir. Bakır derişiminin azalmasıyla elektroliz reaksiyonu hızlanmakta ve çöken bakır verimi artmaktadır. Diğer deneylerde bakır derişimi 14.1 mol.m⁻³ olarak sabit alınmıştır.



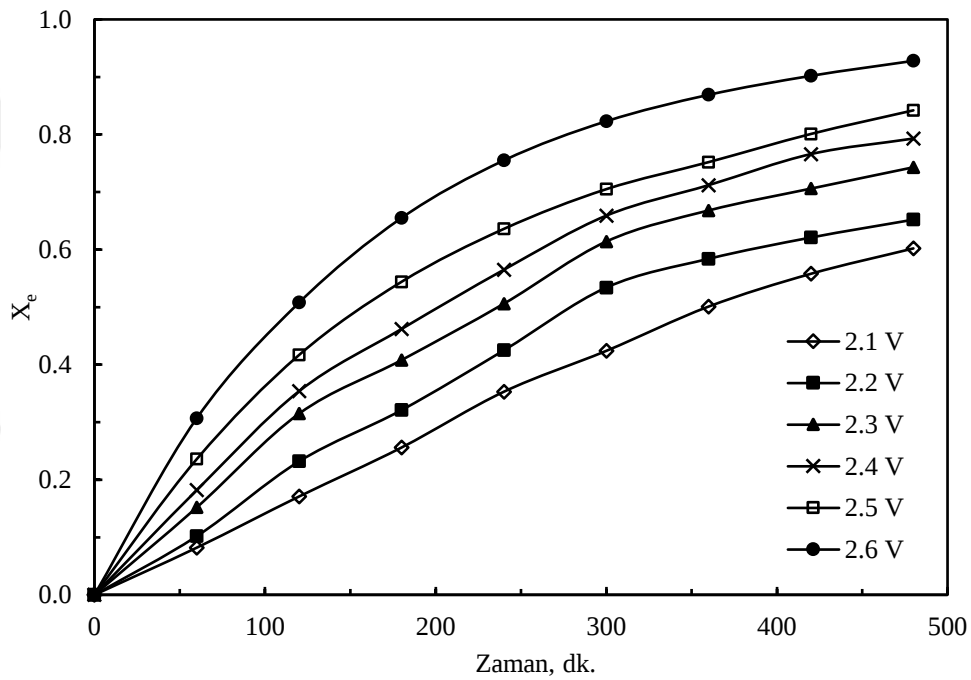
Şekil 4.94. Bakır kazanımı üzerine derişimin etkisi.

4.6.1.2. Elektroliz işlemi üzerine uygulanan potansiyelin etkisi

Elektrolitik bakır kazanımı üzerine potansiyelin etkisi 2.1-2.6 V aralığında farklı potansiyel değerleri uygulanarak farklı zamanlar için incelenmiştir. Bu deneylerde sıcaklığı 25 °C, sulu faz hacmi 2.5*10⁻⁴ m³, başlangıç bakır derişimi 14.1 mol.m⁻³, elektrotlar arası mesafe 0.04 m olarak sabit alınmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler Şekil 4.95'de grafik edilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi elektroliz

hücresine uygulanan potansiyel değerinin artması ile sulu çözeltiden elektroliz yoluyla kazanılan bakır miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Uygulanan potansiyel 2.1 V iken 480 dakikalık elektroliz süresi sonunda çözeltideki bakırın % 60.2'si katotta metalik bakır olarak çöktürülmüşken potansiyel 2.6 V değerine artırıldığında aynı sürede çözeltideki bakırın % 92.8'i kazanılmıştır. Potansiyelin artmasıyla reaksiyonun hızlanması sonucunda bakır kazanma verimi artmış olmakla birlikte oksitlenmeye bağlı olarak elde edilen ürün kalitesinin kötüleştiği gözlenmiştir. Bu sebeple diğer parametrelerin etkisi incelenirken elektroliz hücresine 2.3 V değerinde bir potansiyel uygulanmıştır.

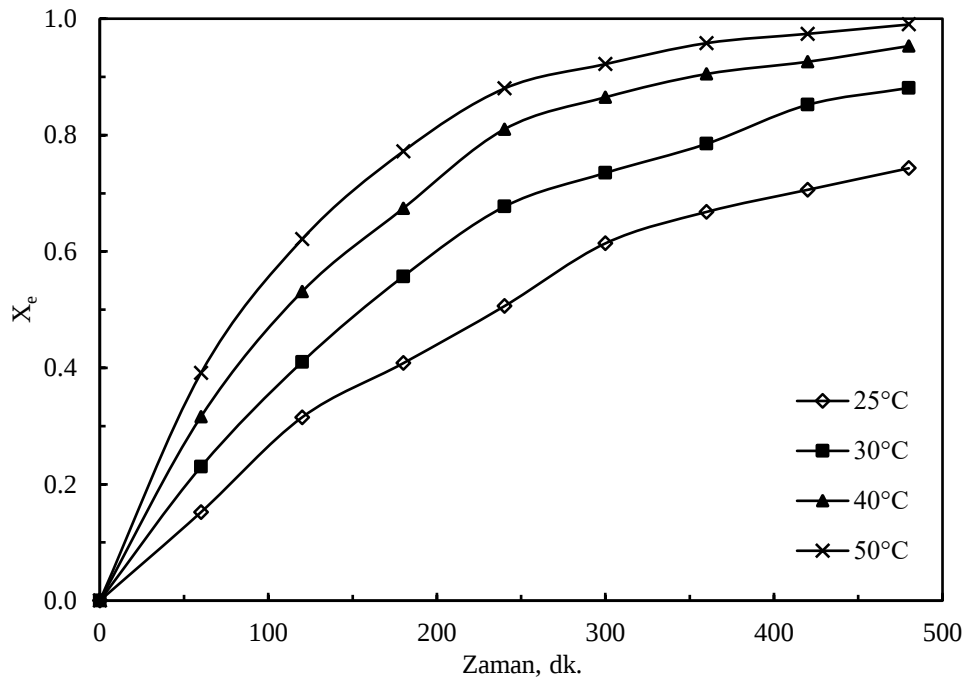


Şekil 4.95. Bakır kazanımı üzerine uygulanan potansiyel değerinin etkisi.

4.6.1.3. Elektroliz işlemi üzerine sıcaklığın etkisi

Elektroliz yoluyla sulu çözeltiden metalik bakır kazanımı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 25, 30, 40 ve 50 °C sıcaklık değerlerinde farklı zamanlar için incelenmiştir. Sıcaklığın bakır kazanımı üzerine olan etkisi belirlenirken bakır iyonları başlangıç derişimi, bakır iyonları içeren çözelti hacmi, uygulanan potansiyel ve elektrotlar arası mesafe sırasıyla 14.1 mol.m⁻³, 2.5*10⁻⁴ m³, 2.3 V ve 0.04 m değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.96'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Sıcaklığın artması ile bakır iyonlarının çözeltide daha hızlı hareket etmesi sonucunda katoda doğru göç yoluyla kütle transfer hızı artmış

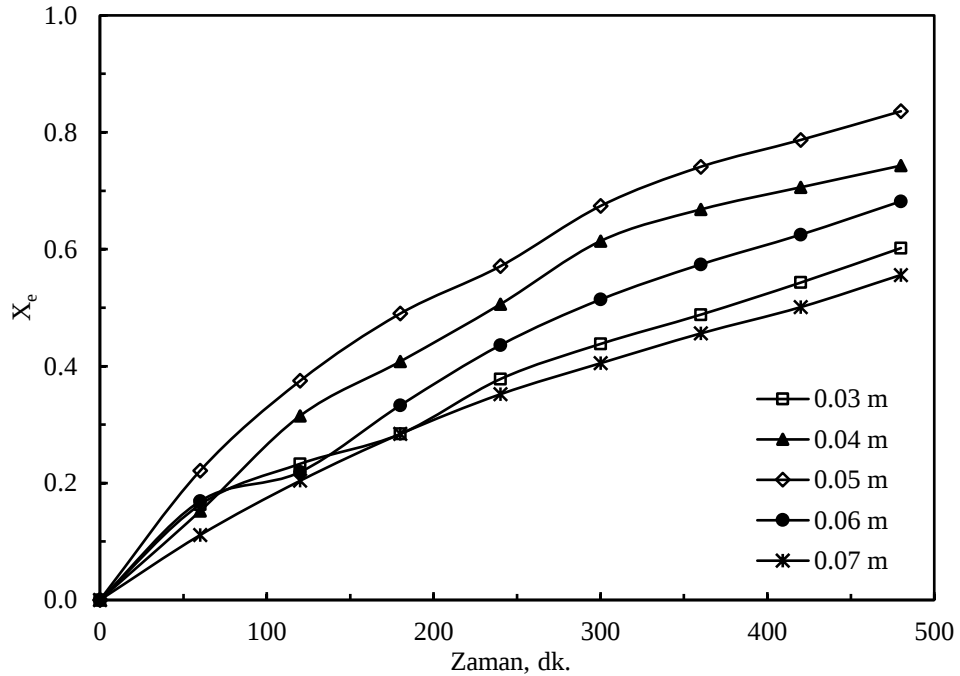
olacağından bakır kazanma veriminde de bir artış olmuştur. Elektroliz işlemi 25°C sıcaklıkta 480 dakika süreyle yapıldığında çözeltideki bakır iyonlarının % 74.3'ü katotta çöktürülmüştür. Aynı elektroliz süresi için 50 °C sıcaklıkta elektroliz işlemi gerçekleştirildiğinde ise bakır iyonlarının % 99'u kazanılmıştır. Ancak yüksek sıcaklıklarda elde edilen metalik bakırın oksitlendiği gözlenmiştir. Bu sebeple diğer parametrelerin etkisinin incelendiği deneylerde sıcaklık 25 °C olarak alınmıştır. Metal iyonlarının elektroliz yoluyla çöktürülmesinde sıcaklık elektrolit çözeltisinin fizikokimyasal ve kütle transfer parametrelerini önemli ölçüde etkilediğinden dolayı elektrokimyasal proseslerin verimliliği de sıcaklığa bağlı olarak değişecektir. Sıcaklık ortamın pH değerini değiştirdiği gibi, artan sıcaklık ile elektrolit çözeltisinin viskozitesini de düşüreceğinden çöken metal miktarı artan sıcaklık ile artabilir. [156]. Sıcaklık, akım yoğunluğu ve uygulama potansiyeli gibi parametrelerin bakırın elektroliz yoluyla kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir. Sıcaklık, potansiyel ve akım yoğunluğu sırasıyla 50 °C, 2V ve 300 A.m⁻² değerlerine elektroliz yoluyla % 99.99 saflıkta katot bakır elde edilmiştir. Yapılan çalışmada akım yoğunluğu, bakır derişimi ve sıcaklığın akım verimliliği üzerine pozitif bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla Cu(II) ve diğer elektro-aktif türlerin kütle difüzyon hızlarının artmasına ve katotta biriken bakır üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir [157].



Şekil 4.96. Bakır kazanımı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.

4.6.1.4. Elektroliz işlemi üzerine elektrotlar arası mesafenin etkisi

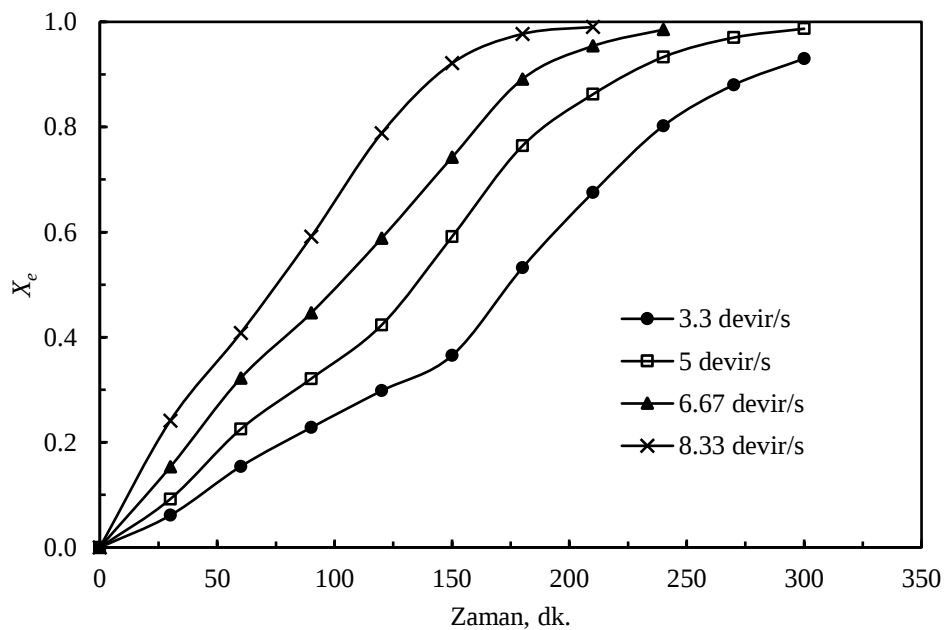
Anot ve katot olarak kullanılan elektrotlar arasındaki uzaklığın elektroliz işlemi ile bakır kazanılması üzerine olan etkisinin tespit edilmesi amacıyla bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde elektrotlar arası mesafe 0.03-0.07 m aralığında değiştirilerek çeşitli zamanlarda katot üzerinde biriken bakır miktarı belirlenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 25 °C, bakır iyonları başlangıç derişimi 14.1 mol.m^{-3} , bakır iyonları içeren çözelti hacmi $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ ve uygulanan potansiyel 2.3 V değerlerinde sabit tutulmuştur. Elde edilen deneysel değerler Şekil 4.97'de görüldüğü gibi grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.97'den elektrotlar arası mesafenin 0.05 m'ye kadar artırılmasıyla çöktürülen bakır miktarının arttığı, 0.05 m mesafeden sonra ise azalmaya başladığı gözlenmektedir. Bu durum elektrotlar arası uzaklık 0.05 m'den daha düşük ve daha yüksek olduğunda bakır iyonlarının katoda doğru göç etme sürelerinin artmasına bağlanabilir. Elektrotlar arası mesafe 0.05 m iken elektroliz kabı içerisindeki iyonların katoda doğru göç etme süreleri daha kısa olacağından daha fazla bakır iyonu çöktürülmüştür. Elektrotlar arası mesafe 0.07 m olduğunda en düşük bakır kazanım verileri elde edilmiştir.



Şekil 4.97. Bakır kazanımı üzerine anot ve katot arasındaki mesafenin etkisi.

4.6.1.5. Elektroliz işlemi üzerine karıştırma hızının etkisi

Elektroliz yöntemiyle sulu çözeltiden bakır kazanılması üzerine çözeltinin karıştırılma hızının etkisi 3.33, 5, 6.67, 8.33 devir.s⁻¹ değerlerinde farklı zamanlar için incelenmiştir. Bu deneylerde bakır iyonları başlangıç derişimi, sıcaklık, bakır iyonları içeren çözelti hacmi, uygulanan potansiyel ve elektrotlar arası mesafe sırasıyla 14.1 mol.m⁻³, 25 °C, 2.5*10⁻⁴ m³, 2.3 V ve 0.04 m değerlerinde sabit alınmıştır. Elde edilen deneysel değerler Şekil 4.98'de grafiğe geçirilmiştir Şekil 4.98'den karıştırma hızının katotta bakır birikimi üzerine oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. 3.33 devir.s⁻¹ karıştırma hızında 300 dakika süreyle elektroliz yapıldığında çözeltideki bakırın % 93'ü kazanılmışken, karıştırma hızı 8.33 devir.s⁻¹ olduğunda sadece 210 dakikada bakırın % 99'u çöktürülmüştür. Karıştırma hızı haricindeki diğer deney parametrelerinin elektroliz prosesi üzerine olan etkileri incelenirken herhangi bir karıştırma işlemi uygulanmamıştır. Bakır iyonları başlangıç derişiminin 14.1 mol.m⁻³, sıcaklığın 25 °C, bakır iyonları içeren çözelti hacminin 2.5*10⁻⁴ m³, uygulanan potansiyel değerinin 2.3 V ve elektrotlar arası mesafenin 0.04 m olduğu şartlarda karıştırma yapılmadan elektroliz işlemi gerçekleştirildiğinde çözeltideki bakırın % 74.3'ü 480 dakikalık bir sürede çöktürülebilmştir. Karıştırma işlemi uygulanmadığında bakır iyonlarının katoda doğru kütle transferi göç mekanizmasıyla olurken, karıştırma uygulandığı zaman buna ilave olarak konveksiyonla kütle transferi de olacaktır ve daha kısa sürelerde yüksek miktarda elektrolitik bakır elde edilecektir.



Şekil 4.98. Bakır kazanımı üzerine karıştırma hızının etkisi.

4.6.2. Elektroliz kinetiği

Elektroliz reaksiyonları genellikle çöktürülen metal iyonuna göre birinci mertebededir. Solvent ekstraksiyonu sonucunda yüklü organik fazda bakır iyonlarının sıyrılması ile elde edilen asidik çözeltiden elektroliz metodu ile bakır kazanma kinetiği Eşitlik 4.64'deki gibi ifade edilebilir.

$$\ln(1 - X_e) = -k_e t \quad (4.64)$$

Deneyssel metal birikim kesri değerlerinden hesaplanan $-\ln(1-X_e)$ değerleri, metal birikim kesri değerlerinin belirlendiği t zamanlarına karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen düz doğruların elde edilmesi gerekir. Çalışmada incelenen bütün değişken parametreler için söz konusu grafikler oluşturulmuş ve orijinden geçen düz doğrular elde edilmiştir. Elektroliz reaksiyonları heterojen yüzey reaksiyonlarıdır. Böylece elektroliz prosesinin bakır derişimi, potansiyel, sıcaklık, elektrotlar arası mesafe ve karıştırma hızından etkilendiği dikkate alınarak elektroliz kinetiğinin Eşitlik 4.65'de verilen matematiksel denklemlerle ifade edilebileceği söylenebilir.

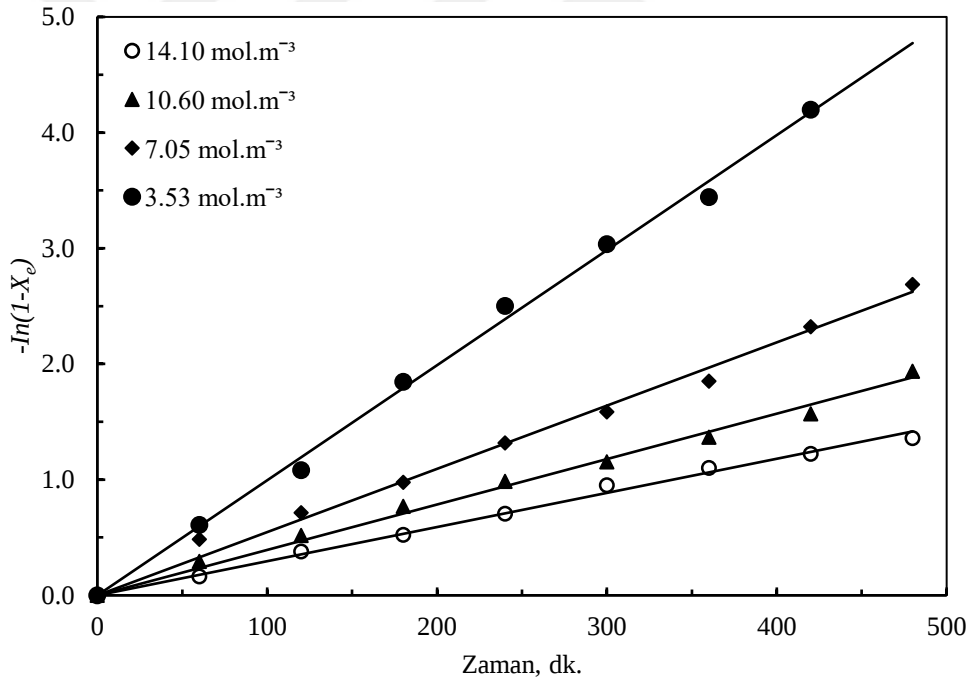
$$\ln(1 - X_e) = -k_{oe} [(C)^y (V_e)^m (d_e)^n (KH)^w \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)] t \quad (4.65)$$

Burada X_e çöktürülen metal kesrini, k_{oe} elektroliz prosesi için Arrhenius sabitini, C bakır derişimini, d_e elektrotlar arası mesafeyi, V_e uygulanan potansiyeli, KH karıştırma hızını ve E_a elektroliz prosesi için aktivasyon enerjisini, R ideal gaz sabitini ve T reaksiyon sıcaklığını, t elektroliz süresini temsil etmektedir. y , m , n ve w üsleri ise reaksiyon hızının ilgili deney parametresine olan bağıllığını göstermektedir. t 'ye karşı $-\ln(1-X_e)$ grafikleri oluşturularak elde edilen düz doğruların eğimlerinden ilgili her bir parametre için görünür hız sabitleri hesaplanmıştır. Bu hız sabitleri kullanılarak y , m , n ve w üsleri belirlenmiştir.

Bakır derişimi, uygulanan potansiyel, elektrotlar arası mesafe, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin her bir değeri için elde edilen ve Şekil 4.94-4.98'de görülmekte olan bakır birikim kesri değerleri kullanılarak, elektroliz prosesi için t 'ye karşı $-\ln(1-X_e)$ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.52-4.56'da verilmiştir. Çizelge 4.52-4.56'da verilmiş olan değerler aynı zamanda Şekil 4.99-4.103'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu şekillerden görüleceği gibi orijinden geçen yüksek R^2 değerlerine sahip doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğimleri ilgili parametre değeri için görünür hız sabitinin sayısal değerini vermektedir.

Çizelge 4.52. Farklı başlangıç bakır derişimleri için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerleri

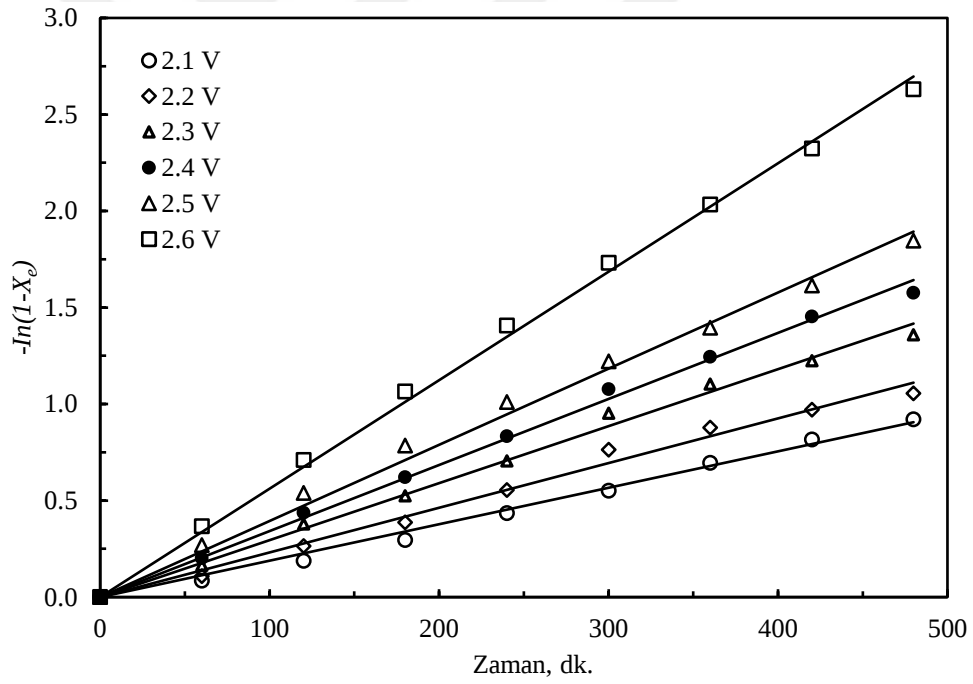
t, dk.	Bakır derişimi, mol.m ⁻³			
	14.1	10.6	7.05	3.53
	$-\ln(1-X_e)$			
60	0.16487	0.29303	0.48451	0.60881
120	0.37834	0.51919	0.71539	1.08176
180	0.52425	0.77003	0.97817	1.84516
240	0.70522	0.98618	1.31677	2.50104
300	0.95192	1.15518	1.58475	3.03655
360	1.10262	1.36649	1.85151	3.44202
420	1.22418	1.57022	2.32279	4.19971
480	1.35868	1.93794	2.26883	---



Şekil 4.99. Farklı bakır derişimleri için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerlerinin değışimi.

Çizelge 4.53. Farklı potansiyel değerleri için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerleri

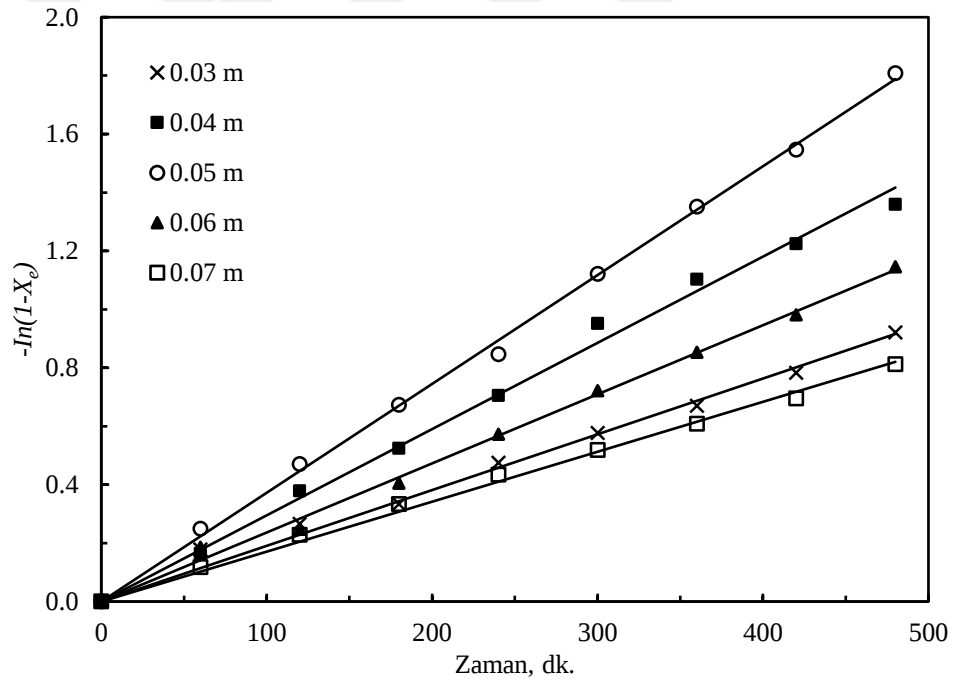
t, dk.	Uygulanan gerilim, V					
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
	$-\ln(1-X_e)$					
60	0.08556	0.10759	0.16487	0.20089	0.26919	0.36673
120	0.18754	0.26397	0.37834	0.43696	0.53957	0.70928
180	0.29571	0.38713	0.52425	0.6199	0.78526	1.06421
240	0.43541	0.55339	0.70522	0.83241	1.01060	1.40650
300	0.55165	0.76357	0.92634	1.07587	1.22078	1.73161
360	0.69515	0.87707	1.07294	1.24479	1.39433	2.03256
420	0.81645	0.97022	1.22418	1.45243	1.61445	2.32279
480	0.92130	1.05555	1.28374	1.57504	1.84516	2.63109



Şekil 4.100. Farklı potansiyel değerleri için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.54. Elektrotlar arası mesafe için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerleri

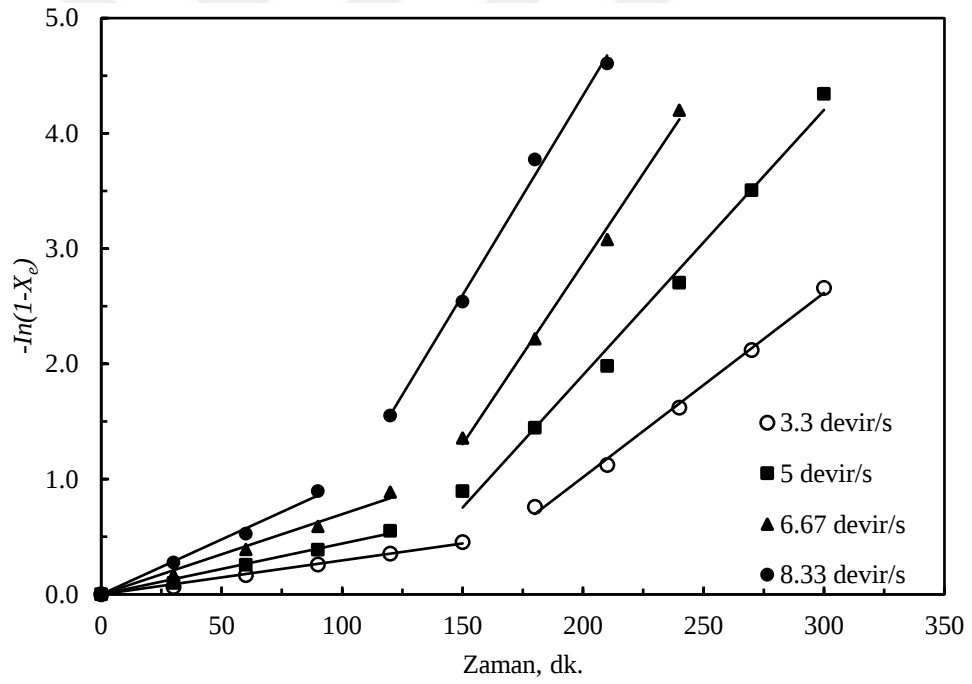
t, dk.	Elektrotlar arası mesafe, m				
	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
	$-\ln(1-X_e)$				
60	0.17793	0.16487	0.24974	0.18513	0.11766
120	0.26527	0.37834	0.47000	0.24718	0.22816
180	0.33408	0.52425	0.67334	0.40497	0.33408
240	0.47482	0.70522	0.84630	0.57270	0.43386
300	0.57625	0.95192	1.12086	0.72155	0.51919
360	0.66443	1.10262	1.35093	0.85332	0.60881
420	0.78307	1.22418	1.54646	0.98083	0.69515
480	0.92130	1.35868	1.80789	1.14570	0.81193



Şekil 4.101. Elektrotlar arası mesafe için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.55. Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ 'nin değerleri

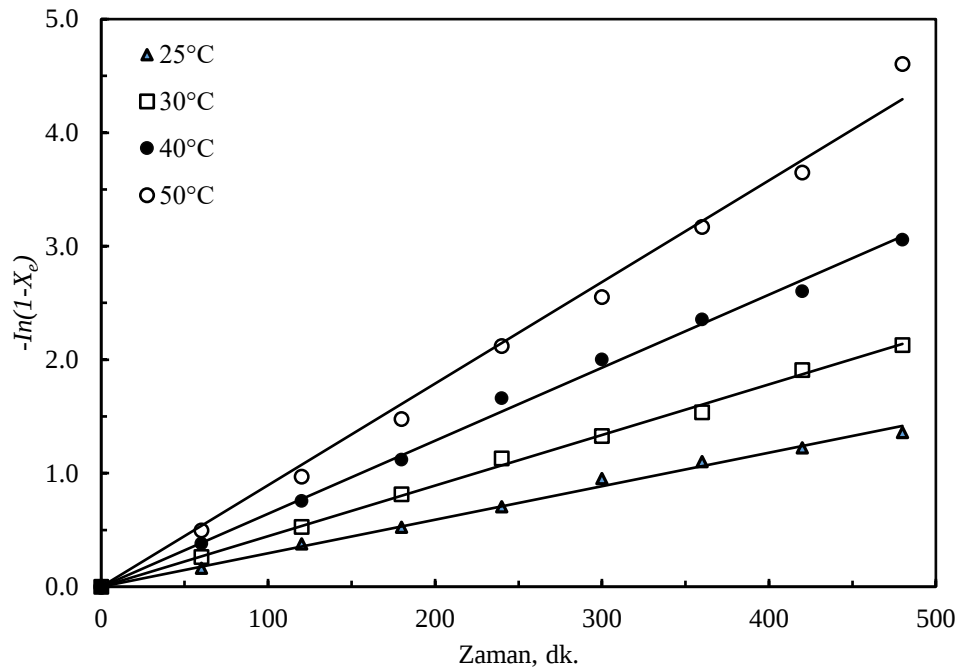
t, dk.	Karıştırma hızı, devir.s ⁻¹			
	3.33	5	6.67	8.33
	$-\ln(1-X_e)$			
30	0.06294	0.09651	0.16605	0.27575
60	0.16724	0.25489	0.38861	0.52425
90	0.25877	0.38713	0.59059	0.89404
120	0.35382	0.54991	0.88673	1.55117
150	0.45413	0.89404	1.35480	2.53831
180	0.75929	1.44392	2.21641	3.77226
210	1.12393	1.98050	3.07911	4.60517
240	1.61949	2.70306	4.19971	---
270	2.12026	3.50656	---	---
300	2.65926	4.34281	---	---



Şekil 4.102. Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.56. Farklı sıcaklıklar için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerleri

t, dk.	Sıcaklık, °C			
	25	30	40	50
	$-\ln(1-X_e)$			
60	0.16487	0.26136	0.37980	0.49594
120	0.37834	0.52763	0.75715	0.97022
180	0.52425	0.81419	1.12086	1.47841
240	0.70522	1.13010	1.66073	2.12026
300	0.95192	1.32803	2.00248	2.55105
360	1.10262	1.53712	2.35388	3.17009
420	1.22418	1.91054	2.60369	3.64966
480	1.35868	2.12863	3.05761	4.60517



Şekil 4.103. Farklı sıcaklıklar için zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ değerlerinin değişimi.

Eşitlik 4.66'daki y , m , n ve w üslerinin reaksiyon hızının ilgili deney parametresine olan bağlılığını gösterdiği daha önce ifade edilmiştir. Bu üslerin değerlerini ve aktivasyon enerjisini belirlemek amacıyla Çizelge 4.52-4.56'da gösterilen zamana karşı $-\ln(1-X_e)$ verileri kullanılarak oluşturulan Şekil 4.99-4.103'deki doğruların eğimlerinden elde edilen hız sabiti değerlerinden

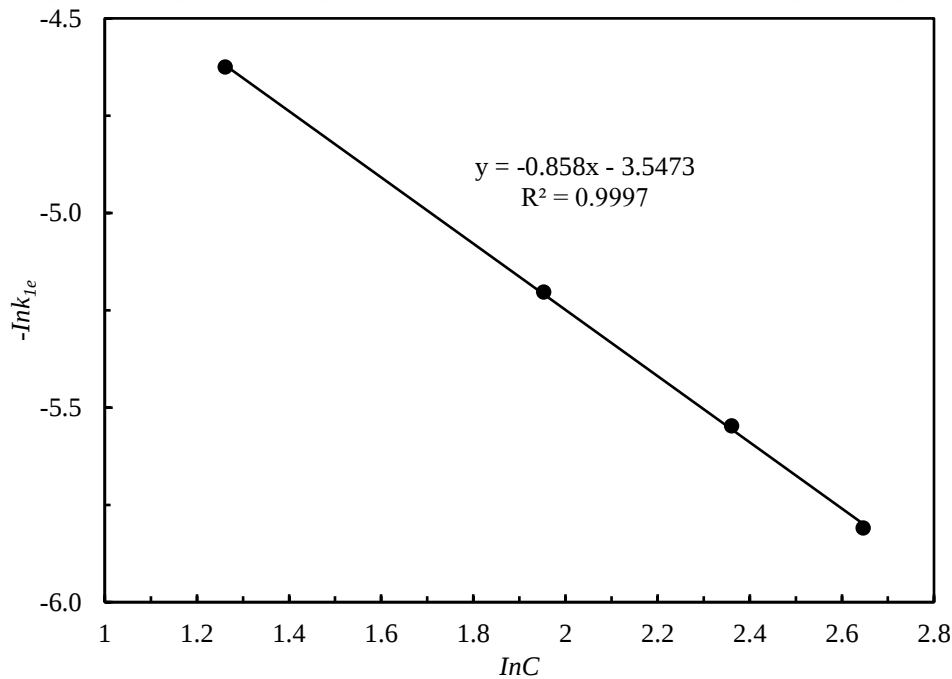
yararlanılmıştır. Reaksiyon hızının deney parametrelerine bağıllığı aşağıda anlatıldığı gibi belirlenmiştir.

Reaksiyon hız sabitinin bakır derişimine bağıllığını belirlemek için Şekil 4.99'da verilmiş olan grafikteki doğruların eğimlerinden her bir bakır derişimi için görünür hız sabiti (k_{1e}) değerleri belirlenmiş ve Çizelge 4.57'de gösterilmiştir. Başlangıç hızı ile bakır derişimi arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.66'da gösterildiği gibi olduğu kabul edilerek $\ln k_{1e}$ değerlerine karşılık $\ln C$ değerleri Şekil 4.104'de grafiğe geçirilmiştir.

$$k_{1e} = k_e^t \cdot (C)^y \quad (4.66)$$

Çizelge 4.57. Farklı bakır derişimleri için görünür hız sabitleri

$C, \text{mol.m}^{-3}$	14.1	10.6	7.05	3.55
k_{1e}	0.003	0.0039	0.0055	0.0099
$\ln C$	-2.6462	-2.3609	-1.9531	-1.2613
$\ln k_{1e}$	-5.8092	-5.5468	-5.2031	-4.6152
R^2	0.9943	0.9925	0.9919	0.9966



Şekil 4.104. Bakır derişimi için $\ln C$ ile $\ln k_{1e}$ değışimi.

Şekil 4.104’de gözlenen doğrunun eğiminden bakır derişimi için y üssünün değeri -0.858 olarak belirlenmiştir. Böylece bakır derişimi ile reaksiyon hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.67’deki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_{1e} = k_e^l (C)^{-0.858} \quad (4.67)$$

Reaksiyon hız sabitinin potansiyele bağıllığını belirlemek için her bir potansiyele karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti (k_{2e}) değerleri Çizelge 4.58’de gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin potansiyele bağıllığının Eşitlik 4.68’deki gibi olduğu kabul edilebilir.

$$k_e^l = k_e^u (V_e)^m \quad (4.68)$$

Hız sabitinin potansiyele bağıllığını belirlemek için öncelikle çözelti derişiminden bağımsız hız sabiti değerleri belirlenmelidir. Böylece derişimden bağımsız hız sabiti değerleri Eşitlik 4.69’daki gibi yazılabilir.

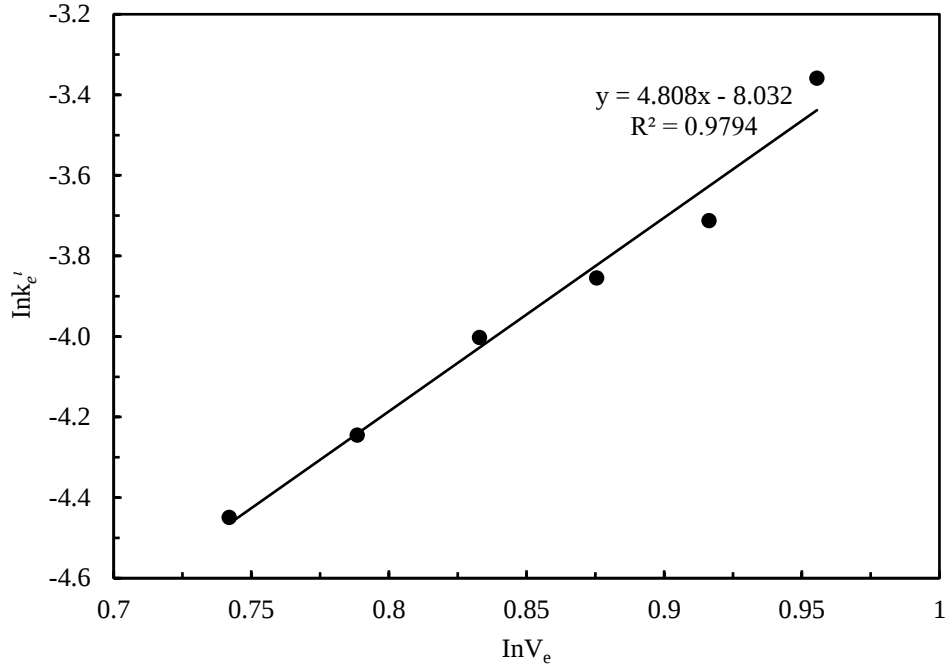
$$k_e^l = \frac{k_{2e}}{(C)^{-0.858}} \quad (4.69)$$

Eşitlik 4.69’daki derişim değeri deneylerde sabit alınan değer olan 14.1 mol.m^{-3} ’dür. Eşitlik 4.69’dan hesaplanan k_e^l değerleri de Çizelge 4.58’de gösterilmiştir. Bu k_e^l değerleri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 4.58’de gösterilen $\ln k_e^l$ ve $\ln(V_e)$ değerleri Şekil 4.105’de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.105’deki doğrunun eğiminden m üssünün değeri 4.808 olarak bulunmuştur. Böylece potansiyel ile elektroliz reaksiyonun hızı arasındaki ilişkinin Eşitlik 4.70’deki gibi olduğu söylenebilir.

$$k_e^l = k_e^u (V_e)^{4.808} \quad (4.70)$$

Çizelge 4.58. Uygulanan potansiyeller için görünür hız sabiti değerleri

V_e, V	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
k_{2e}	0.1133	0.1389	0.1771	0.2053	0.2367	0.3371
k_e^l	0.0117	0.0143	0.0183	0.0212	0.0244	0.0348
$\ln V_e$	0.7419	0.7885	0.8329	0.8755	0.9163	0.9556
$\ln k_e^l$	-4.4489	-4.2452	-4.0023	-3.8545	-3.7122	-3.3586
R^2	0.9975	0.9931	0.9966	0.9945	0.9901	0.9932



Şekil 4.105. Uygulanan potansiyel için $\ln V_e$ ile $\ln k_e'$ değişimi.

Reaksiyon hız sabitinin elektrotlar arası mesafeye bağlılığını belirlemek için her bir elektrotlar arası mesafeye karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti k_{3e} değerleri Çizelge 4.59’da gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin elektrotlar arası mesafeye bağlılığının Eşitlik 4.71’deki gibi olduğu kabul edilebilir.

$$k_e^u = k_e^{uu}(d_e)^n \quad (4.71)$$

Bakır derişimi ve uygulanan potansiyelden bağımsız hız sabiti değerleri (k_e^u) Eşitlik 4.72’deki gibi yazılabilir.

$$k_e^u = \frac{k_{3e}}{(C)^{-0.858}(V_e)^{4.808}} \quad (4.72)$$

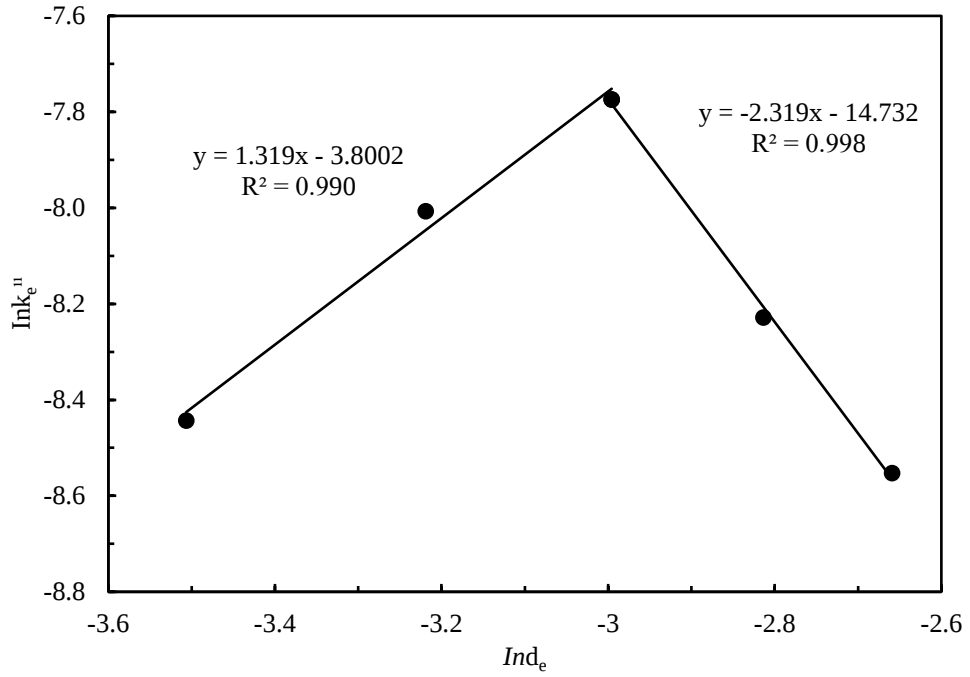
Eşitlik 4.72’deki bakır derişimi ve uygulama potansiyeli deneylerde sabit alınan değerler olan 14.1 mol.m^{-3} ve 2.3 V ’dur. Eşitlik 4.72’den hesaplanan k_e^u değerleri de Çizelge 4.58’de verilmiştir. Bu k_e^u değerleri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 4.59’da gösterilen $\ln k_e^u$ ve $\ln(d_e)$ değerleri Şekil 4.106’da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.106’da iki doğrunun elde edildiği görülmektedir. Bu doğruların eğimlerinden elektrotlar arasındaki mesafe üssü için iki farklı değer bulunmuştur. Elektrotlar arası mesafe 0.05 m ’den küçük olduğu durum için $n=1.319$ ve elektrotlar arası mesafe 0.05 m ’den büyük olduğu durum için ise $n=-2.319$ olarak belirlenmiştir. Elektrotlar arası mesafe 0.05 m değerine kadar elektroliz edilen bakır miktarı artmış olduğundan

$n=1.319$ alınarak reaksiyon hızının elektrotlar arası mesafeyle ilişkisi Eşitlik 4.73'deki gibi yazılabilir.

$$k_e^u = k_e^{uu}(d_e)^{1.319} \quad (4.73)$$

Çizelge 4.59. Elektrotlar arası mesafe için görünür hız sabiti değerleri

d_e, m	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
k_{3e}	0.1145	0.1771	0.2235	0.1419	0.1026
k_e^u	0.000215	0.000333	0.000421	0.000267	0.000193
Ind_e	-3.506	-3.219	-2.996	-2.813	-2.659
lnk_e^u	-8.443	-8.007	-7.774	-8.228	-8.553
R^2	0.9911	0.9943	0.9985	0.9966	0.9954



Şekil 4.106. Elektrotlar arası mesafe için Ind_e ile lnk_e^u değerlerinin değişimi.

Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızına bağlılığını belirlemek için her bir karıştırma hızına karşılık belirlenmiş olan görünür hız sabiti k_{4e} değerleri Çizelge 4.60'da gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızına bağlılığının Eşitlik 4.74'deki gibi olduğu kabul edilebilir.

$$k_e^{uu} = k_e^{uu}(KH)^w \quad (4.74)$$

Elektroliz reaksiyonunun hız sabitinin karıştırma hızına bağlılığını belirlemek için öncelikle bakır derişimi, uygulanan potansiyel ve elektrotlar arası mesafeden bağımsız hız sabiti değerleri belirlenmelidir. Böylece derişim, potansiyel ve mesafeden bağımsız hız sabiti değerleri Eşitlik 4.75'deki gibi yazılabilir.

$$k_e^{III} = \frac{k_{4e}}{(C)^{0.858}(V_e)^{4.808}(d_e)^{1.319}} \quad (4.75)$$

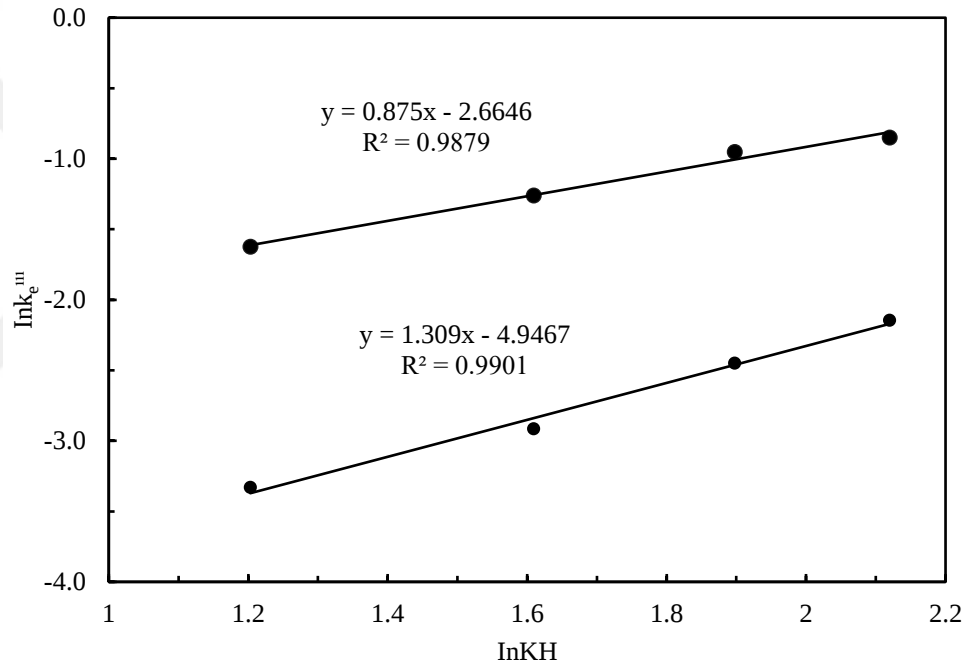
Eşitlik 4.75'deki derişim, potansiyel ve elektrotlar arası mesafe değerleri deneylerde sabit alınan 14.1 mol.m⁻³, 2.3 V ve 0.04 m değerleridir. Eşitlik 4.75'den hesaplanan k_e^{III} değerleri de Çizelge 4.60'da gösterilmiştir. Bu k_e^{III} değerleri kullanılarak hesaplanan ve Çizelge 4.60'da gösterilen $\ln(k_e^{III})$ ve $\ln(KH)$ değerleri Şekil 4.107'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.107'den görüldüğü gibi iki doğru elde edilmektedir. Şekil 4.98'den görüleceği üzere bütün karıştırma hızları için bakır çökme kesri (X_e) yaklaşık olarak 0.6 olduğu zaman eğrilerde bir değişiklik gözlenmektedir. Katot yüzeyinde metalik bakırın birikebilmesi için bakır iyonlarının elektrot yüzeyinde elektron alarak indirgenmesi gerekir. Katot üzerinde çöken bakır miktarının artmasıyla daha kalın bir bakır tabakası oluşacağından bakır iyonlarının elektrot yüzeyine difüzyon yolu artabilir. Karıştırma işleminin uygulanmasıyla hem dış hem de iç difüzyon bir miktar kolaylaştırılabilir. Deneyler esnasında X_e değeri yaklaşık 0.6 olduktan sonra yüzeyde çökmüş olan bir miktar bakırın elektrot yüzeyinden çözelti ortamına döküldüğü gözlenmiştir. Bu durum çöken bakır tabakasının incelmesine ve difüzyon yolunun kısalmasına sebep olabilir. Bunun sonucunda da çöken bakır miktarı artabilir. Dolayısıyla Şekil 4.107'deki iki doğrudan eğimi 1.309 olan doğru bakırın yaklaşık %60'nın çöktüğü bölgeyi, eğimi 0.875 olan doğru ise kalan bakırın çöktüğü bölgeyi temsil etmektedir. Böylece karıştırma hızının üs değeri (w) $X_e < 0.6$ için 1.309 ve $X_e > 0.6$ için 0.875 olarak alınabilir ve karıştırma hızının reaksiyon hızı üzerindeki etkisi iki bölgeli olacak şekilde sırasıyla Eşitlik 4.76 ve 4.77'deki gibi yazılabilir.

$$k_e^{III} = k_e^{III} (KH)^{1.295} \quad (4.76)$$

$$k_e^{III} = k_e^{III} (KH)^{0.875} \quad (4.77)$$

Çizelge 4.60. Karıştırma hızları için görünür hız sabiti değerleri

$KH, \text{devir.s}^{-1}$	3.33	5	6.66	8.33
k_{4e}	0.0029	0.0044	0.0070	0.0095
k_{4e}	0.0160	0.0230	0.0313	0.0347
k_{1e}^{III}	0.0357	0.0542	0.0863	0.1171
k_{2e}^{III}	0.1972	0.2834	0.3857	0.4276
$\ln KH$	1.2030	1.6090	1.8976	2.1199
$\ln k_e^{III}$	-3.3316	-2.9147	-2.4504	-2.1450
$\ln k_e^{III}$	-1.6237	-1.2608	-0.9527	-0.8495
R_1^2	0.9938	0.9902	0.9865	0.9915
R_1^2	0.9956	0.9908	0.9955	0.9950



Şekil 4.107. Karıştırma hızı için $\ln KH$ ile $\ln k_e^{III}$ değişimi.

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlılığını belirlemek için her bir sıcaklık değerine karşılık tespit edilmiş olan görünür hız sabiti k_{5e} değerleri Çizelge 4.61’de gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlılığı Eşitlik 4.78’de gösterilen Arrhenius denklemi ile verilir.

$$k_e^{III} = k_{oe} \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (4.78)$$

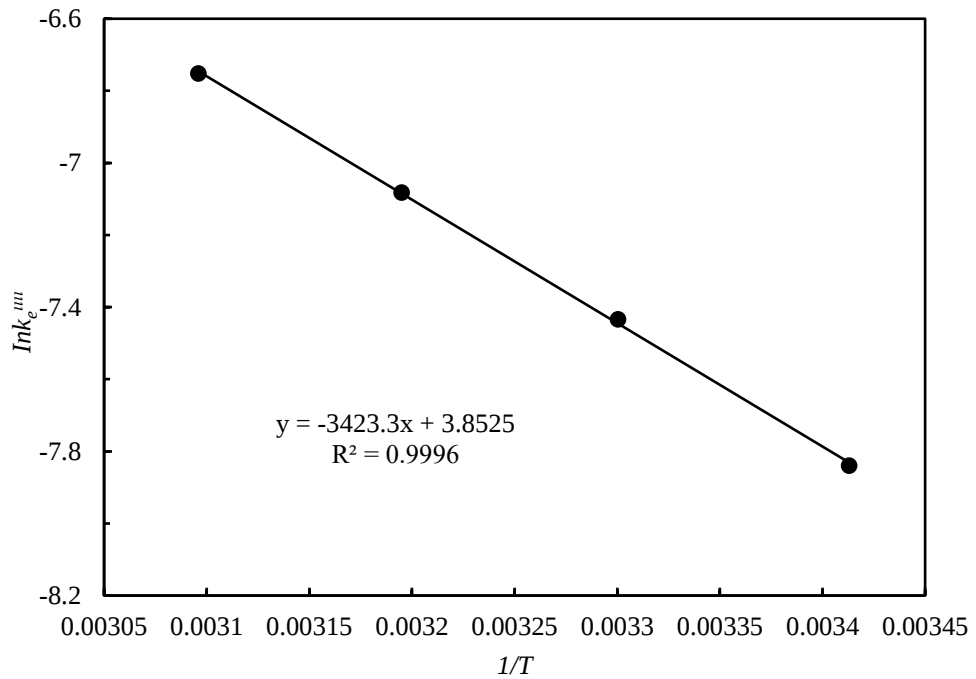
Bu deneylerde karıştırma hızı olmadığı için derişim, potansiyel ve elektrotlar arası mesafeden bağımsız hız sabiti değerleri (k_e^{III}) Eşitlik 4.80’deki gibi yazılabilir.

$$k_e^{III} = \frac{k_{5e}}{(C)^{-0.858}(V_e)^{4.808}(d_e)^{1.319}} \quad (4.79)$$

Eşitlik 4.79'daki derişim, potansiyel ve elektrotlar arası mesafe değerleri deneylerde sabit alınan değerler olan 14.1 mol.m⁻³, 2.3 V ve 0.04 m'dir. Eşitlik 4.79'dan hesaplanan k_e^{III} değerleri de Çizelge 4.61'de verilmiştir. Hesaplanmış olan $\ln(k_e^{III})$ ve 1/T değerleri Çizelge 4.61'de verilmiş ve Şekil 4.108'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.108'deki doğrunun eğiminden E_a/R değeri 3423 K olarak bulunmuştur. Bu değerden faydalananarak elektroliz prosesi için aktivasyon enerjisi (E_a) değeri 28.46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Doğrunun kayma değeri 3.5225 olarak bulunmuş ve bu değerden faydalananarak üstel önu faktör 47.11 s⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.61. Çeşitli sıcaklıklar için görünür hız sabitleri

T, °C	25	30	40	50
T, K	298	303	313	323
k_{5e}	0.5368	0.3859	0.2674	0.1771
k_e^{III}	0.00039	0.00059	0.00084	0.00117
$\ln k_e^{III}$	-7.739	-7.434	-7.082	-6.752
1/T, K ⁻¹	0.00341	0.00330	0.00319	0.00310
R ²	0.9915	0.9963	0.9976	0.9943



Şekil 4.108. Elektroliz prosesi için Arrhenius grafiği.

Böylece elektroliz kinetiğini temsil ettiği düşünülen ve Eşitlik 4.66'da verilmiş olan matematiksel ifade Eşitlik 4.80 ve 4.81'de gibi yazılabilir. Derişim, potansiyel, elektrotlar arası mesafe ve sıcaklığın bakır elektrolizi üzerine olan etkileri incelenirken karıştırma hızı uygulanmadığından dolayı Eşitlik 4.80 ve 4.81'de karıştırma hızına yer verilmemiştir.

Elektrotlar arası mesafe 0.05 m'den düşük olduğunda:

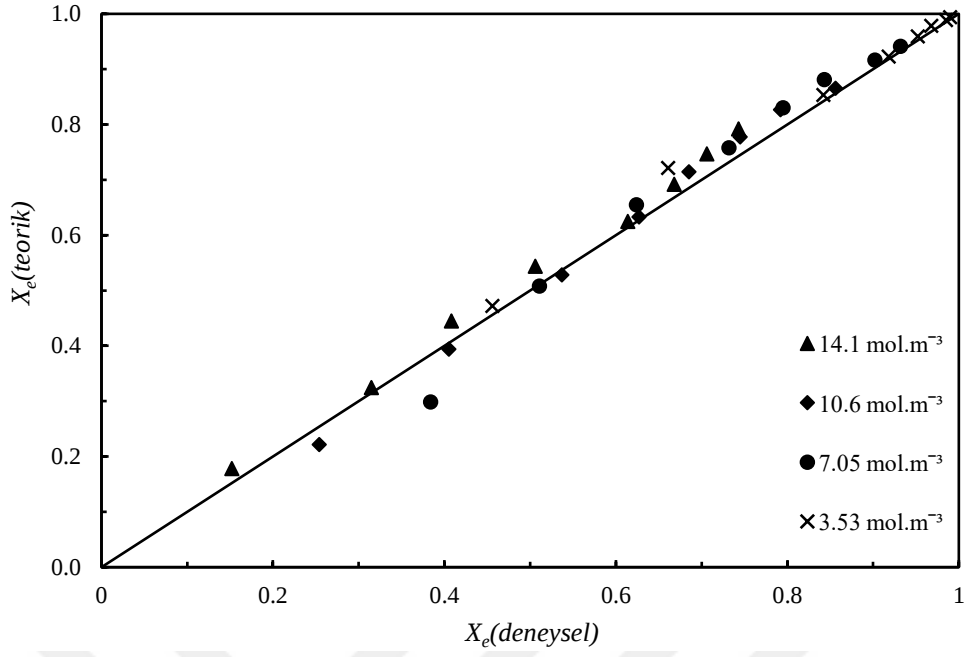
$$-\ln(1 - X_e) = 37.02 \cdot [(C)^{-0.858} \cdot (V_e)^{4.808} \cdot (d_e)^{1.319} \cdot \exp(-3423.3/T)] \cdot t \quad (4.80)$$

Elektrotlar arası mesafe 0.05 m'den büyük olduğunda:

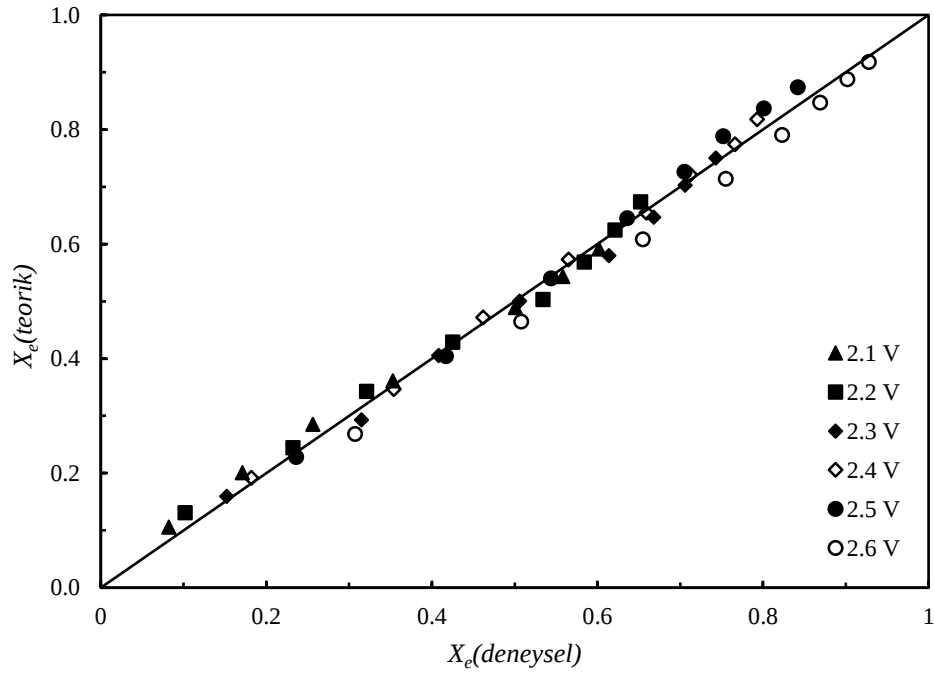
$$-\ln(1 - X_e) = 37.02 \cdot [(C)^{-0.858} \cdot (V_e)^{4.808} \cdot (d_e)^{-2.319} \cdot \exp(-3423.3/T)] \cdot t \quad (4.81)$$

Elde edilen deneysel veriler sonucunda elektroliz hızının uygulanan potansiyel, sıcaklık ve elektrotlar arası mesafenin 0.05 m'ye kadar artması ile arttığı, bakır derişiminin artması ve elektrotlar arası mesafenin 0.05 m'den fazla olması durumunda ise azaldığı belirlenmiştir. Karıştırma işleminin elektroliz üzerine etkisini görmek için yapılan deneylerde ise karıştırma hızının artmasıyla katot yüzeyinde çöken bakır miktarının arttığı ve daha kısa sürelerde elektroliz işleminin gerçekleştiği gözlenmiştir.

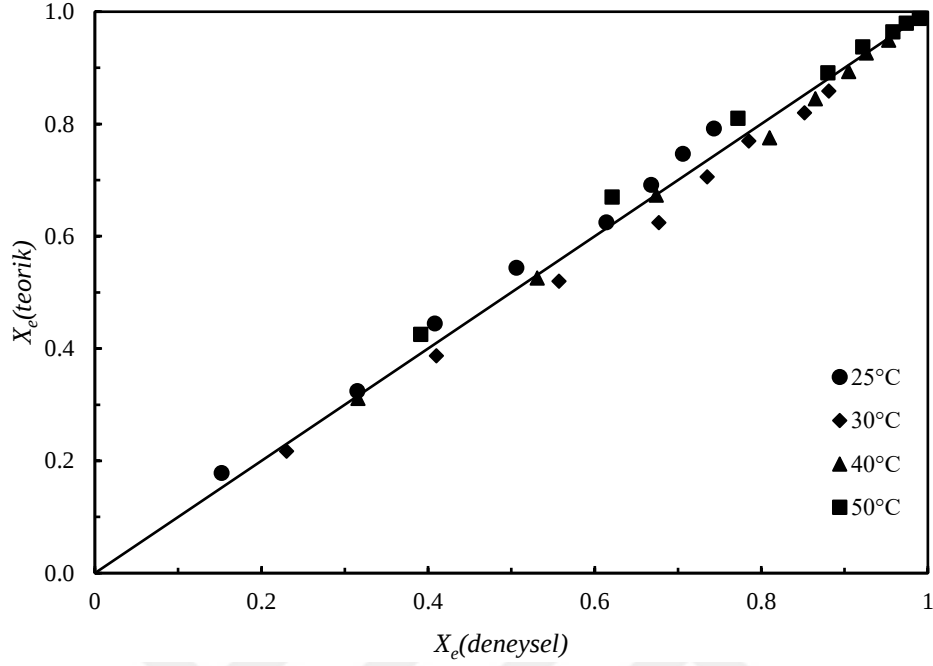
Eşitlik 4.80'de verilen modelin deneysel değerlerle ne derece uyumlu olduğunu saptamak için deneysel olarak bulunan çöken bakır kesri değerleri ($X_{deneysel}$) modelle bulunan değerlere (X_{teorik}) karşı grafiğe geçirilmiştir. Bakır derişimi, potansiyel ve sıcaklık için sırasıyla Şekil 4.109, 4.110 ve 4.111'de verilmiş olan $X_{deneysel}-X_{teorik}$ grafiklerinden görüleceği gibi tespit edilen matematiksel modelden hesaplanan teorik değerler ile deneysel olarak belirlenmiş olan değerler uyum içerisinde.



Şekil 4.109. Farklı Cu(II) iyonu derişimleri için deneysel bakır çökme kesri değerlerinin teorik bakır çökme kesri değerleriyle değişim grafiğı.

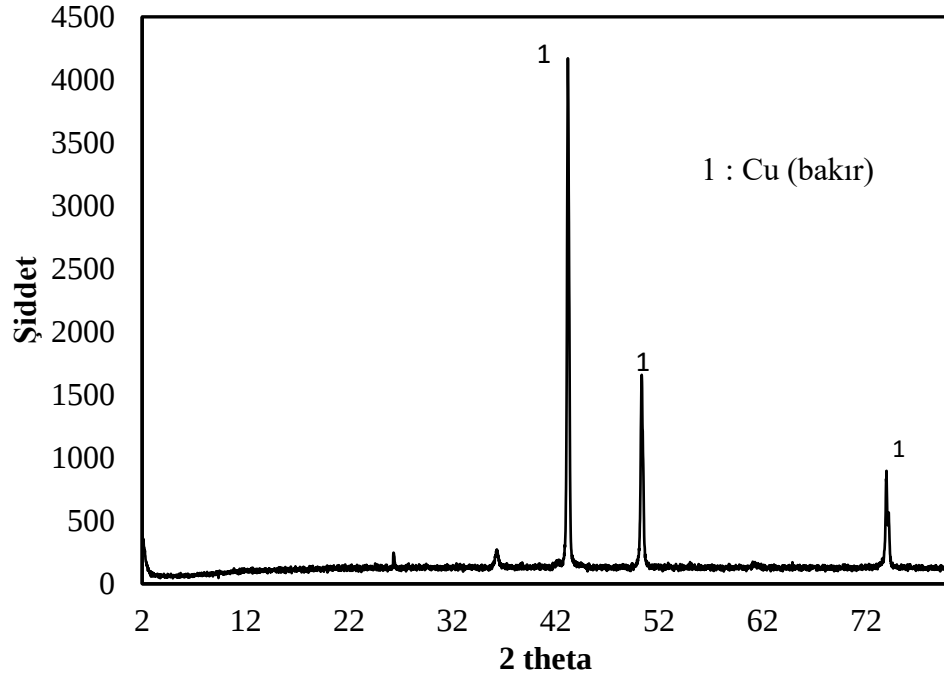


Şekil 4.110. Farklı potansiyeller için deneysel bakır çökme kesri değerlerinin teorik bakır çökme kesri değerleriyle değişim grafiğı.



Şekil 4.111. Farklı sıcaklık değerleri için deneysel bakır çökme kesri değerlerinin teorik bakır çökme kesri değerleriyle değişim grafiği.

Uygulama potansiyeli 2.1 V, elektrotlar arası mesafe 0.04 m, sıcaklık 25 °C, Cu(II) derişimi 14.1 mol.m⁻³, Zn(II) derişimi 1.1 mol.m⁻³ ve paslanmaz çelik 316 elektrotları kullanılarak, 360 dakikalık elektroliz işlemi yapılmış ve çok ince bir bakır plaka elde edilmiştir. Bu plakaya ait XRD analizi Şekil 4.112’de gösterilmiştir. Elde edilen katot bakırlarından bir miktar alınarak derişik HNO₃ asitte çözülmüş ve analiz edilmiştir. Analiz sonucunda demir ve çinko iyonları tespit edilmemiş ve bakır metalinin saflığının % 99 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.112. Elektroliz sonucu elde edilen metalik bakır'a ait XRD grafiği.

Her bir metal iyonu farklı indirgenme potansiyeline sahiptir. Metaller bu indirgenme potansiyeli farkından yararlanarak seçimli olarak kazanılabilir. Elektroliz yöntemiyle çinko iyonlarının metalik olarak indirgenmesi için, bakır iyonlarının metalik olarak indirgenmesinden daha yüksek bir potansiyele ihtiyaç duyulmaktadır. Çinkonun $E^0 = -0.76$ Volt gibi çok düşük reaksiyon potansiyeli nedeniyle çinko metalinin elektroliz ile kazanımı için uygulama potansiyeli genellikle 3-3.7 volt arasında değişmektedir. Bu nedenle bu çalışmada uygulama potansiyeli 2-2.6 volt aralığında düşük tutulduğundan çinko iyonlarının metalik olarak katot da indirgenmediği belirlenmiştir. Elektroliz ile kazanılan bakır metalinin saflığı uygulama potansiyeline bağlı olduğu söylenebilir. Elde edilen bulgular perklorik asitli ortamda bakır ve çinko iyonları içeren bir çözeltiden seçimli olarak metalik bakır kazanımı düşük uygulama potansiyel değerleri kullanılarak belirli bir elektroliz süresi sonunda elde edilebileceği söylenebilir. Perklorik asitli ortamda bakır iyonlarının elektroliz prosesi ile metalik bakır kazanım reaksiyonu için aktivasyon enerjisi değeri 28.46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin düşük olması prosesin difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, ekonomik değere sahip malahit cevherinden hidrometalurjik yöntemle bakır eldesi incelenmiştir. Bu amaç için liç, solvent ekstraksiyonu ve elektroliz yöntemleri uygulanmıştır. Liç çalışmalarında, malahit cevherinin perklorik asit çözeltilerindeki bakır, çinko ve demirin çözünme davranışı belirlenmiştir. Cevherin liç işlemi üzerine asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı, ortalama parçacık boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının etkileri, cevherdeki bakırın çözünürlüğü izlenerek tespit edilmiştir. İncelenen bütün deneysel parametrelerin bakırın çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip oldukları gözlenmiştir. Karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve çözücü derişimi artması, katı/sıvı oranı ve parçacık boyutunun azalmasıyla cevherdeki bakırın çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir. Cevherdeki demirin çözünürlüğünün asit derişiminden etkilendiği gözlenmiştir. Reaksiyon koşullarının kontrol edilmesiyle çözelti ortamına geçen bakır miktarının yüksek, demir miktarının ise düşük seviyelerde tutulabileceği belirlenmiştir. Proses için aktivasyon enerjisi 34.69 kJ/mol olarak hesaplanmış ve prosesin kararsız-hal kül filminden difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Perklorik asit derişiminin arttırılması bakır ve çinkoya nazaran özellikle demir çözünmesi üzerinde çok fazla bir etkiye sahiptir. Bu durum asit derişiminin düşük tutulması ve 90 dakikadan biraz daha uzun sürelerde bakır ve çinkonun tamamen çözünmesi temin edilebilir ve demirin ihmal edilebilecek bir seviyede çözünmesi sağlanabilir. Sıcaklığın arttırılması ile her ne kadar bakır çinko ve demir çözünürlüğü artmış olsa bile bu artış derişimin etkisi yanında düşük düzeylerde kalmaktadır. Liç işlemleri düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. Fe'in düşük miktarlarda bulunması daha temiz bir liç çözeltisi elde edilmesini sağlayacağından gerek solvent ekstraksiyonu yoluyla çözeltilen bakır kazanılmasında gerekse sıyırma çözeltilisinden elektrolizle metalik bakır kazanılmasında önemli bir avantaj sağlayabilir. Elde edilen bulgulara göre perklorik asit çözeltilerinin malahit cevherinden bakır seçici bir şekilde çözmek amacıyla kullanılabileceği söylenebilir. Bu çalışma farklı asitler ve parametreler kullanılarak geliştirilebilir.

Solvent ekstraksiyon çalışmalarında sulu çözeltilerden bakır iyonlarının seçimli olarak ekstraksiyonla kazanılması amacıyla bir ekstraktant olan Acorga M5640'ın kullanılabilirliği incelenmiştir. Ekstraksiyon prosesi üzerine organik faz/sulu faz oranı, karıştırma süresi, karıştırma hızı, pH, sıcaklık ve ekstraktant miktarı

gibi parametrelerin bakır ekstraksiyonu üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Sıcaklık, karıştırma hızı, ekstraktant miktarı ve sulu faz oranı sabit iken organik faz miktarının artması, pH değerinin arttığı ile ekstrakte edilen bakır miktarının arttığı tespit edilmiştir. pH değeri 0.5-1 aralığında çinko ve demir iyonları varlığında seçimli olarak bakır iyonlarının kazanılabileceği görülmüştür. Acorga M5640 ekstraktantı ile Cu(II) ekstraksiyonunun eğim analizi sonuçları, ekstrakte edilen her bakır iyonu ile yaklaşık iki molekül Acorga M5640 kullanıldığını ve iki hidrojen iyonunun serbest kaldığını göstermektedir. Solvent ekstraksiyon prosesi için aktivasyon enerjisi 50.04 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Deney şartlarına bağlı olarak, kullanılan Acorga M5640 ekstraktantı ile çözeltilerden bakır iyonlarının seçimli olarak kazanılabileceği tespit edilmiştir.

Bu sonuçtan anlaşılabileceği gibi konveksiyonla kütle transferi solvent ekstraksiyon işlemlerinde oldukça önemlidir. Sıcaklık ve ekstraktant derişiminin artması bakır kazanımını olumlu yönde etkilemektedir. Ancak yüksek sıcaklıklar gerek seyreltmede kullanılan çözücünün gerekse ekstraktantın buharlaşmasına veya bozunmasına sebep olabilir. Ekstraksiyon için kullanılacak olan ekstraktantın fazla miktarlarda kullanılması proses ekonomisini olumsuz yönde etkileyebilir. Dolayısıyla bu iki parametrenin değerleri gerçek uygulamalarda dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Çözeltideki Cu(II) derişiminin artmasıyla ekstraksiyon verimi azalmıştır. Ekstraktantların iyon ile kompleks oluşturma kapasiteleri genellikle sınırlı olduğu için yüksek iyon derişimlerinde fazla miktarda ekstraktant kullanmak gerekebilir. Bu proses ekonomisi bakımından bir dezavantaj gibi görülse de Ekstraktantların genellikle belli bir türe karşı oldukça seçici olmaları yüksek saflıkta bir sıyırma çözeltisi elde etmeye imkân tanır. Dolayısıyla bu dezavantaj uzun vadede bir avantaja dönüşebilir.

Birbiriyle karışmayan fazlar arasında sıcaklık, ekstraktant miktarı, organik faz/sulu faz oranı ve pH gibi parametrelerin kütle transferine etkileri araştırılmıştır. pH, sıcaklık, organik faz oranı sabit iken ekstraktant miktarının ve sulu faz oranı sabit iken organik faz miktarının artması ile ekstrakte edilen bakır miktarı artmıştır.

Sıyırma deneylerinde perklorik asit kullanılmıştır. Yüklenmiş organik fazdan perklorik asit çözeltileriyle bakır iyonlarının sıyrılarak sulu faza geçmesi sağlanmıştır. Bu deneylerde perklorik asit derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve karıştırma süresi gibi parametrelerin bakırın sıyrılması üzerine olan etkileri incelenmiştir. Perklorik asit

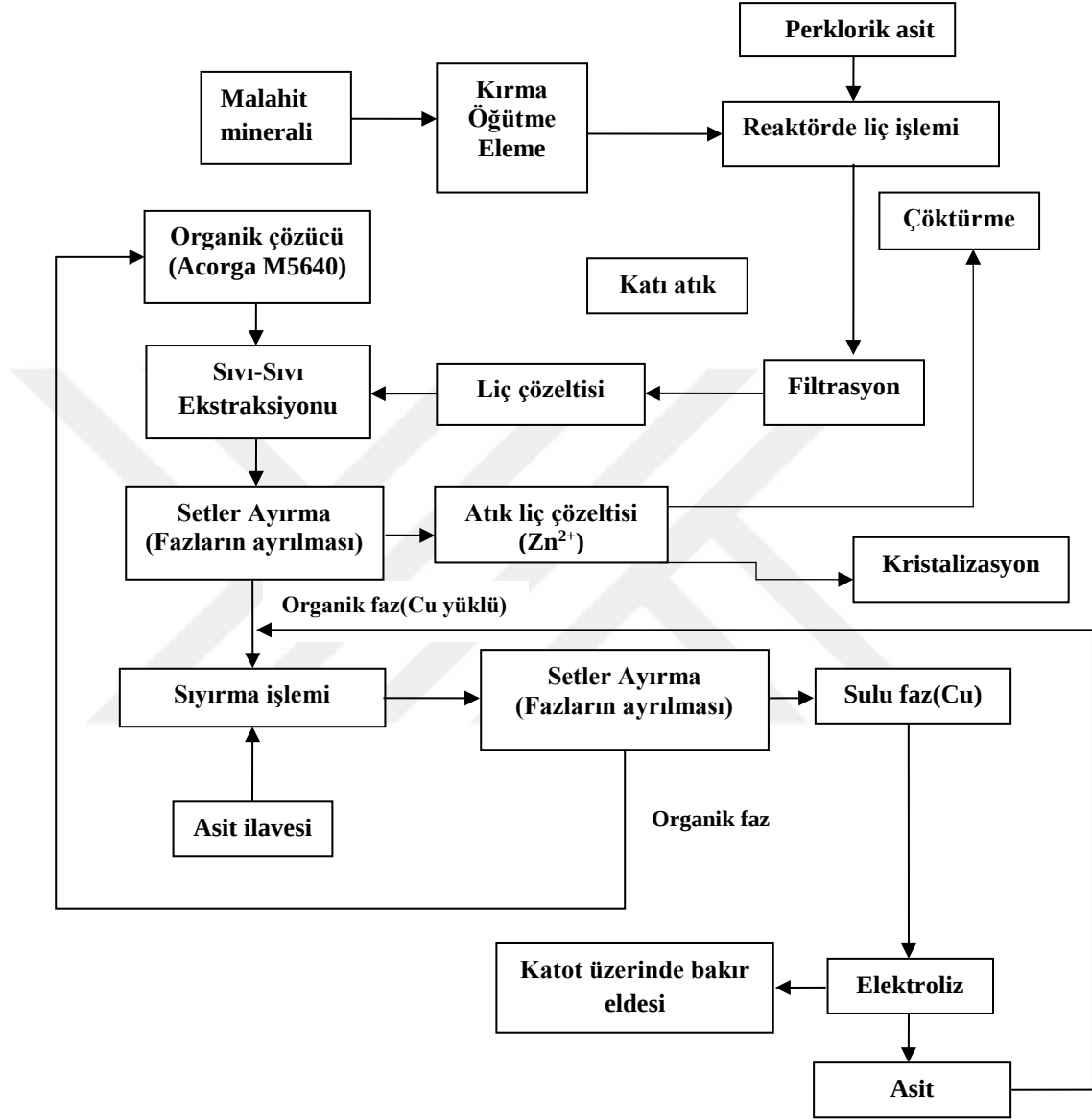
derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızının artırılmasıyla sıyrılan bakır miktarının arttığı gözlenmiştir. Sıyırma prosesi için aktivasyon enerjisi 32.42 kJ/mol olarak hesaplanmış ve prosesin difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Sıyırma prosesinin kinetik analizi sonucunda reaksiyon hızının yalancı birinci mertebeden homojen reaksiyon modeliyle ifade edilebileceği belirlenmiştir.

Elektroliz deneylerinde DC güç kaynağı kullanılmıştır. Elektroliz çalışmalarında gerilim, sıcaklık, elektrotlar arası mesafe ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Bu deneylerde uygulanan gerilim, sıcaklık ve karıştırma hızı arttıkça kazanılan bakır miktarı artmıştır. Elektroliz prosesi için aktivasyon enerjisi 28.46 kJ/mol olarak hesaplanmış ve prosesin difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Elektroliz prosesinin kinetik analizi sonucunda reaksiyon hızının yalancı birinci mertebeye reaksiyon modeliyle temsil edileceği belirlenmiştir. Düşük uygulama potansiyel değerlerinde yüksek kalitede metalik bakır elde edilebileceği yapılan analizlerde görülmüştür. Elektrolitik bakır kazanımına en uygun akım şeması oluşturulmaya çalışılmıştır. Elektrolitik bakır kazanımına uygun akım şeması Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Farklı çöktürücü reaktifler kullanılarak bakır bileşikleri elde edilebilir.

Düşük tenörlü bakır cevherlerinden metalik bakır veya bakır bileşikleri eldesinde hidrometalurjik prosesler tüm dünyada yaygınlaşırken ülkemizde de bu yöne doğru bir yönelim söz konusudur. Bu çalışmada hidrometalurjik yöntemler kullanılarak bakır kazanımı mikro boyutta belirlenmeye çalışılmıştır. Ekonomik değerlendirmelere girilmemiştir. Kesikli olarak yürütülen çalışmaların pilot ölçekli(liç+solvent ekstraksiyonu+elektroliz) bir prosesle çalışmaların yürütülmesi gerekmektedir. Böylece prosesin ekonomisiyle ilgili yorumlar ortaya konabilir. Cevher bünyesinde bulunan ve liç işlemi sonucu açığa çıkan çinko iyonlarının solvent ekstraksiyon yöntemiyle çinko kazanımı yoluna gidilerek bakır ve bakır bileşiklerinin yanında metalik çinko veya çinko bileşiklerinin elde edilmesi sağlanabilir. Solvent ekstraksiyon prosesinde kullanılan ekstraktant maddenin yapısının bozunmaya hangi şartlarda başladığı ve ne kadarlık bir ekstraktant madde kaybına neden olduğu araştırılarak sonuçlar ortaya konabilir. Farklı ekstraktant tipleri kullanılarak liç çözeltisinden seçimli olarak bakır, çinko kazanımı sağlanabilir.

Literatürde hidrometalurjik yöntemleri hammaddeden yola çıkarak en son ürün elde etmeye yönelik çalışmalar neredeyse yok denecek kadar azdır. Bu yönüyle

değerlendirildiği zaman bu çalışma, bundan sonra yapılacak olan çalışmalara ışık tutabilir.



Şekil 5.1. Hidrometalurjik yöntemle bakır üretimine ait akım şeması

6. KAYNAKLAR

- [1] S. Cankut, *Ekstraktif Metalürji, İ.T.Ü.Maden Fakültesi, İ.T.Ü. Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul, 1972.*
- [2] F. Y. Bor, *Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım I. İTÜ Yayını, İstanbul, 1977.*
- [3] A. K. Biswas, W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon Press, London, 1980.
- [4] F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II*, John Wiley&Sons, New York, USA, 1997.
- [5] G., V. Jergensen, ed. *Copper leaching, solvent extraction, and electrowinning technology*. SME, 1999.
- [6] T. Havlık, *Hydrometallurgy: Principles and applications*, Elsevier, 2014.
- [7] S. Venkatachalam, *Hydrometallurgy*, Narosa Publishing House, Delhi, India, 1998.
- [8] Anonim.(2016).www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/Turkiye-ve-Dunyada-Bakir.pdf (online 15 Ocak 2016).
- [9] R. Kont, *Türkiye’de Bakır Rezervleri, Üretimi ve Tüketimi*, Metal Maden Cilt 3, Sayı 13, Ocak-Şubat, 1993, 42-44.
- [10] M. Sezer, T.C. Başbakanlık DPT Müsteşarlığı Metal madenler özel ihtisas komisyonu Bakır Madenciliği Raporu. 2003.
- [11] O. Arslan, *Bakır Sektör Profili*, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul, 2006.
- [12] International Copper Study Group, *The World Copper Factbook 2015*. Lisbon: ICSG, 2015.
- [13] M. G. Türkmen, “*Arakatlı göçertme yönteminin Siirt Madenköy bakır yatağına uygulanması*” Y. Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2009.
- [14] Anonim (2016) http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_yataklari, Türkiye Maden Yatakları Haritaları, 2016.
- [15] www.jmo.org.tr/resimler/ekler/78fb9f589cf7930_ek.doc, (Anonim 2016).
- [16] Eti Bakır A.Ş.(2016). <http://www.etibakir.com.tr/>
- [17] S. Karahan, *Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyon*, TMMOB Maden Mühendisleri Odası - Metalürji Mühendisleri Odası, Ankara.
- [18] Anonim, Emtia Raporu, *Metaller ve Mineraller/Kıymetli Metaller*, T.C. Ekonomi Bakanlığı, Hammadde ve Temel Girdiler Analiz Dairesi, 2015/1, 1-21.
- [19] Anonim.(2016). <http://www.turkborsa.net/belgeler/raporlar/bakir-degerlendirmemiz2015.pdf>
- [20] Anonim(2016) www.turkborsa.net *Bakır Değerlendirmemiz 2015*, Turkish Yatırım, Aralık, 2014.
- [21] C. K. Gupta, and T. K. Mukherjee, *Hydrometallurgy in extraction processes*. Vol. 2. CRC Press, 1990.
- [22] (Anonim 2016) http://www.chem.mtu.edu/chem_eng/faculty/kawatra/CM2200Primary_Metals.pdf
- [23] D. Bingöl, M. Canbazoğlu, *Dissolution Kinetics of Malachite in Sulphuric Acid*, 2004, *Hydrometallurgy*, 72, 159- 165.

- [24] O.N. Ata, S. Çolak, Z. Ekinçi, M. Çopur, *Determination of the optimum conditions for leaching of malachite ore in H₂SO₄ solutions*, **Chem. Eng. Tech.**, 24 2001, 4.
- [25] A. Künkül, M. M. Kocakerim, S. Yapıcı, and A. Demirbağ, *Leaching Kinetics of Malachite in Ammonia Solutions*, **Int. J. of Mineral Proc.**, 1994, 41, 167- 182.
- [26] M. Canbazoglu, İ. Girgin. *Cevher hazırlama el kitabı*. İTÜ Yayınları, İstanbul, 2001.
- [27] Zhan-Fang, Cao, et al., *Techniques of copper recovery from Mexican copper oxide ore*. **Min. Sci. and Tech.** 2009, 19.1: 45-48.
- [28] C. C., Ji, D. D., Wu, S. M., Wen, & J. S., Deng, *The effect of temperature on the leaching of malachite in phosphoric acid solution*. **Int Adv. Mat. Res.**, 2014, (Vol. 962, pp. 818-821).
- [29] N., Habbache, S., Alane, S., Djerad, L., Tifouti, *Leaching of copper oxide with different acid solutions*. **Chem. Eng. J.**, 2009, 152(2), 503-508.
- [30] M., Gharabaghi, *Acid leaching of malachite ore and separation of Cu (II) by di-(2-Ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate in acetate buffer solution*. **Trans. of the Indian Institute of Metals**, 2017,70 (1), 7-15.
- [31] P. S., Sidhu, R. J., Gilkes, R. M., Cornell, & A. M., Posner, *Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids*, **Clays Clay Miner.**, 1981, 29, pp. 269-276.
- [32] S., Aghazadeh, Y., Olyaei, & M., Noaparast, *Leaching optimisation of oxide copper ore from Meskani mine*. **Int. J. of Mining and Mineral Eng.**, 2015, 6(4), 295-308.
- [33] X., Meng, & K. N., Han, *The principles and applications of ammonia leaching of metals—a review*. **Mineral Proc. and Extractive Metall. Review**, 1996, 16(1), 23-61.
- [34] V., Radmehr, S. M. J., Koleini, M. R., Khalesi, & M. R. T., Mohammadi, *Ammonia Leaching: A New Approach of Copper Industry in Hydrometallurgical Processes*. **J. of The Inst. of Eng.**, Series D, 2013, 94(2), 95-104.
- [35] P. D., Oudenne, F. A., Olson, *Leaching kinetics of malachite in ammonium carbonate solutions*. **Metall. Trans. B**, 1983, 14(1), 33-40.
- [36] A., Ekmekyapar, N., Demirkıran, A., Künkül, & E., Aktaş, *Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide*. **Brazilian J. of Chem. Eng**, 2015, 32(1), 155-165.
- [37] A., Künkül, M. M., Kocakerim, S.,Yapıcı, & A., Demirbağ, *Leaching kinetic of malachite in ammonia solution*, **Int. J. of Mineral Proc.**, 1994, 41(3/4), 167-182.
- [38] A., Künkül, A., Gülezgin, N., Demirkıran, *Investigation Of The Use Of Ammonium Acetate As An Alternative Lixiviant In The Leaching Of Malachite Ore*, **Chem. Ind. & Chem. Eng. Q.**, 2013, 19 (1) 25–35.
- [39] A., Gür, & M. E., Alkan, *Leaching kinetics of colemanite in perchloric acid solutions*. **J. of Chem. Eng. of Japan**, 2008, 41(5), 354-360.
- [40] N., Demirkıran, & A., Künkül, *Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions*. **Int. J. of Mineral Proc**, 2007, 83(1), 76-80.

- [41] E., Peters, & F., Loewen, *Pressure leaching of copper minerals in perchloric acid solutions*. **Metall. and Materials Trans. B**, 1973, 4(1), 5-14.
- [42] E., Peters, & H., Majima, *Electrochemical reactions of pyrite in acid perchlorate solutions*. **Canadian Metall. Q.**, 1968, 7(3), 111-117.
- [43] H., Majima, Y., Awakura, & T., Mishima, *The leaching of hematite in acid solutions*. **Metall. and Materials Trans. B.**, 1985, 16(1), 23-30.
- [44] I., Sanemasa, M., Yoshida, T., Ozawa, *The dissolution of olivine in aqueous solutions of inorganic acids*. **Bull. of the Chem. S. of Japan**, 1972, 45(6), 1741-1746.
- [45] D., Bingöl, M., Canbazoglu, & S., Aydoğan, *Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching* **Hydrometallurgy**, 2005, 76(1), 55-62.
- [46] M. L., Free, *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [47] O., Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [48] C.Y., Wen, *Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models*, **Ind. and Eng. Chem.**, Vol 60, No. 9, 1968.
- [49] N. Mazet, B. Spinner, *Modeling of gas-solid reactions. 2. Porous solids*, **Int. Chem. Eng.**, Vol. 32, No. 3, July 1992, p 395-407.
- [50] N., Mazet, *Modeling of gas-solid reactions. 1. Nonporous solids*, **Int. Chem. Eng.**, Vol. 32, No. 2, April 1992, p 271-284.
- [51] J. Szekely, *Gas-solid reactions*. Elsevier, 2012.
- [52] C. F., Dickinsona, G.R. Heal, *Solid-liquid diffusion controlled rate equations*. **Thermochimica Acta**, 340-341, 1999, 89-103.
- [53] Hong Yong, Sohn, and Milton E. Wadsworth. *Rate processes of extractive metallurgy*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [54] B. Pośpiech, and W. Walkowiak, *Separation of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes*, **Separation and Purification Tech.**, 57.3 (2007): 461-465.
- [55] A. Gherrou, et al. *Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport*, **Materials Sci. and Eng., C** 25.4 (2005): 436-443.
- [56] N. M., Kocherginsky, Q. Yang, and L. Seelam, *Recent advances in supported liquid membrane technology*, **Separation and Purification Tech.**, 53.2 (2007): 171-177.
- [57] P. K., Parhi, and K. Sarangi, *Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and Cyanex 272*, **Separation and Purification Tech.**, 59.2 (2008): 169-174.
- [58] M. Lurdes F., Gameiro, et al. *Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54*, **J. of Membrane Sci.**, 293.1 (2007): 151-160.
- [59] G. León, and Maria Amelia Guzman. *Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study*, **Desalination** 223.1 (2008): 330-336.

- [60] L. Wang, et al., *The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane*, **J. of Membrane Sci.** 176.1 (2000): 105-111.
- [61] R. W. Missen, C. A. Mims, B. A. Saville, *Introduction Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1998.
- [62] F. Habashi, *Kinetics of metallurgical processes*. Métallurgie Extractive Québec, 1999.
- [63] S. Seetharaman, *Treatise on process metallurgy, volume 3: industrial processes*. Vol. 3. Newnes, 2013.
- [64] F. K. Crundwell, *Progress in the mathematical modelling of leaching reactors*, **Hydrometallurgy**, 39.1 (1995): 321-335.
- [65] F. Habashi, *A textbook of hydrometallurgy*. Métallurgie Extractive Québec, 1999.
- [66] Yemel'Yanov, V. S., and A. I. Yevstyukhin. *The Metallurgy of Nuclear Fuel: Properties and Principles of the Technology of Uranium, Thorium and Plutonium*. Elsevier, 2013.
- [67] J. Sary, *The solvent extraction of metal chelates*. Pergamon Press, The MacMillan Company, New York, 1964.
- [68] G. M., Ritcey, *Solvent extraction in hydrometallurgy: present and future*, **Tsinghua Sci. & Tech.**, 11.2 (2006): 137-152.
- [69] J., Rydberg, ed. *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded*. CRC Press, 2004.
- [70] M., Yitzhak, and Arup K. SenGupta, eds. *Ion exchange and solvent extraction: a series of advances*, Vol. 15. CRC Press, 2001.
- [71] T. M., Komulainen, T. M., *Novel modeling and control approach for performance improvement of an industrial copper solvent extraction process*. Helsinki University of Technology. 2007.
- [72] A., Deep, P., Kumar & J. M., Carvalho, *Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640*. **Sep. and Pur. Tech.**, 2010, 76(1), 21-25.
- [73] F. J., Alguacil, A., Cobo, & M., Alonso, M., *Copper separation from nitrate/nitric acid media using Acorga M5640 extractant: Part I: solvent extraction study*. **Chem. Eng. J.** 2002, 85(2), 259-263.
- [74] S., Agarwal, M. T. A., Reis, M. R. C., Ismael, M. J. N., Correia, & J. M., Carvalho, *Modeling of the extraction equilibrium of copper from sulfate solutions with Acorga M5640*. **Solvent Ext. and Ion Exch.**, 2012, 30(5), 536-551.
- [75] S., Agarwal, A. E., Ferreira, S. M., Santos, M. T. A., Reis, M. R. C., Ismael, M. J. N., Correia, & H. M., Carvalho, J. M., *Separation and recovery of copper from zinc leach liquor by solvent extraction using Acorga M5640*. **Int. J. of Mineral Proc.**, 2010, 97(1), 85-91.
- [76] N. B., Devi & B., Nayak, B., *Liquid-liquid extraction and separation of copper (II) and nickel (II) using LIX® 984N*. **J. of the Southern African Inst. of Mining and Metall.**, 2014, 114(11), 937-943.
- [77] K. N., Jena, P. V. R. B., Sarma, S. C., Das & V.N., Misra, *Extraction Of Copper From Sulphate Solutions Using LIX-84 I*. **Proceed. of the Int. Symp. on Solvent Extr. (ISSE)** Allied Publishers. 2002, p. 27.

- [78] C., Parija & P. B., Sarma, *Separation of nickel and copper from ammoniacal solutions through co-extraction and selective stripping using LIX84 as the extractant*. **Hydrometallurgy**, 2000, 54(2), 195-204.
- [79] L., Gotfryd & G., Pietek, *Contaminants of post-leaching copper solutions and their behavior during extraction with industrial extractants*. **Physicochem. Probl. of Mineral Proc.**, 2013, 49.
- [80] J. Szymanowski, *Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy*. CRC press, 1993.
- [81] J. Stary, *The solvent extraction of metal chelates*. Pergamon Press, The MacMillan Company, New York, 1964.
- [82] J. Rydberg, ed. *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded*. CRC Press, 2004.
- [83] M. Yitzhak, and Arup K. SenGupta, eds. *Ion exchange and solvent extraction: a series of advances*, Vol. 15. CRC Press, 2001.
- [84] D. S., Flett, D. N. Okuhara, and D. R. Spink. *Solvent extraction of copper by hydroxy oximes*, **J. of In. and Nuc. Chem.**, 35.7 (1973): 2471-2487.
- [85] D. S., Flett, *Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants*, **J. of Organometallic Chem.**, 690.10 (2005): 2426-2438.
- [86] R. Danesi, Pier, R., Chiarizia, and C. F. Coleman. *The kinetics of metal solvent extraction*, **CRC Critical Reviews in Analytical Chem.**, 10:1, 1-126 (1980): 1-126.
- [87] M., Aguilar, and J. L., Cortina, eds. *Solvent extraction and liquid membranes: Fundamentals and applications in new materials*. CRC Press, 2008.
- [88] M. B. Bogacki, *Physicochemical modification of copper extractants. A review*, **Solvent extraction and ion exchange**, 15.5 (1997): 731-755.
- [89] R. G., Compton, G., Hancock. *Research in Chemical Kinetics*, Volume 2, Elsevier Science Ltd., 1993.
- [90] Veniamin Grigorevich Levich, *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice Hall, 1962.
- [91] İ. Gökçel, E. Dikman, *1. Ulusal Elektrokimya Uygulamalı Yaz Okulu*, 14-17 Eylül 2010, İzmir.
- [92] A., Vincenzo, P. L., Cavallotti, *Copper electrodeposition from a pH 3 sulfate electrolyte*. **J. of Applied Electrochem.**, 32(7), 743-753, 2002.
- [93] T., Kekesi, M., Isshiki, *Electrodeposition of copper from pure cupric chloride hydrochloric acid solutions*. **J. of applied electrochem.**, 27(8), 982-990, 1997.
- [94] S. C., Das, P. G., Krishna, *Effect of Fe (III) during copper electrowinning at higher current density*. **Int. J. of Mineral Proc.** 46(1-2), 91-105, 1996.
- [95] B., Panda, S. C., Das, *Electrowinning of copper from sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid*. **Hydrometallurgy**, 59(1), 55-67, 2001.
- [96] P. G., Krishna, S. C., Das, *Enhancement of operating current density in a copper electrowinning cell*. **Hydrometallurgy**, 31(3), 243-255. 1992.
- [97] J. R., Addison, B. J., Savage, J. M., Robertson, E. P., Kramer, J. C., Stauffer, *Implementing technology: Conversion of Phelps Dodge Morenci, Inc. Central EW tankhouse from copper starter sheets to stainless steel technology*. **Copper 99-Cobre 99**, 609-618. 1999.

- [98] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, *Electrochemistry for chemists*, Wiley, New York, 1995.
- [99] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2001.
- [100] E. Gileadi, *Electrode kinetics for chemists, chemical engineers and material scientists*, Wiley, New York, 1993.
- [101] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry principles, methods, and applications*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [102] A. K. Pahari, and B. S. Chauhan, *Engineering chemistry*. Laxmi Publications, 2006.
- [103] J. O. M. Bockris, Brian E. Conway, and E. Yeager. *Comprehensive treatise of electrochemistry*. Plenum Press, 1991.
- [104] A., Singhal, *The Pearson Guide to Physical Chemistry for the IIT JEE 2012*. Pearson Education India, 2011.
- [105] B., Gu, J. D., Coates, *Perchlorate: environmental occurrence, interactions and treatment*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [106] M. A., Zeren, *Elektrokimya*. Birsen yayınevi. İstanbul, 1999.
- [107] H. Gülensoy, *Kompleksometrenin Esasları ve kompleksometrik titrasyonlar*, Türkiye Kimya Derneği Yayınları No:16, İstanbul, 2003, 74-80.
- [108] <http://www.cyttec.com/products/acorga-m5640> (on-line, 2016)
- [109] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Kerosen> (on-line, 2016).
- [110] https://tr.wikipedia.org/wiki/Kral_suyu (on-line, 2016).
- [111] P. S. Sidhu, et al, *Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids*, **Clays Clay Miner**, 1981.
- [112] U. Schwertmann, *Solubility and dissolution of iron oxides*, **Plant and soil**, 130.1-2 (1991): 1-25.
- [113] A., Ekmekyapar, E., Aktaş, A., Künkül and N., Demirkıran, *Investigation of Leaching Kinetics of Copper from Malachite Ore in Ammonium Nitrate Solutions*, **Metallurgical And Materials Transactions B**, Volume 43B, August, 2012, 764-772.
- [114] A. Ekmekyapar, R. Oya, A. Künkül, *Dissolution Kinetics of an Oxidized Copper Ore in Ammonium Chloride Solutions*, **Chem. Biochem. Eng. Quart.**, 2003, 17, 261-266.
- [115] M. C., Annesini, L., Marrelli, V., Piemonte, L., Turchetti, *Artificial Organ Engineering*. Springer, 2017.
- [116] M. A., Hughes, P. D., Middlebrook, R. J., Whewell, *Aspects of the diffusion of copper in solutions encountered during solvent extraction with hydroxyoximes*. **J. of In. and Nuc. Chem.**, 39(9), 1679-1682, 1977.
- [117] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York 59 (1960): 67.
- [118] A. E., Ferreira, et al., *Extraction of copper from acidic leach solution with Acorga M5640 using a pulsed sieve plate column*, **Hydrometallurgy**, 104.1 (2010): 66-75.
- [119] F., Xie, and D. B., Dreisinger. *Copper solvent extraction from alkaline cyanide solution with guanidine extractant LIX 7950*, **Trans. of Nonferrous Metals Soc. of China**, 20.6 (2010): 1136-1140.
- [120] N. M., Rice, M., Nedved, G. M., Ritcey, *The extraction of nickel from ammoniacal media and its separation from copper, cobalt and zinc using*

- hydroxyoxime extractants I. SME-529. Hydrometallurgy*, 3(1), 35-54, 1978.
- [121] I. L., Dukov, A. F., Al-Nimri, G. I., Kassabov, *Temperature effect on the solvent extraction of some lanthanides with thenoyltrifluoroacetone. Monatshefte für Chemie/Chem. Monthly*, 116(6), 737-743, 1985.
- [122] A. E., Ferreira, et al., *Extraction of copper from acidic leach solution with Acorga M5640 using a pulsed sieve plate column, Hydrometallurgy*, 104.1 (2010): 66-75.
- [123] A. E., Ferreira, et al., *Extraction of copper from acidic leach solution with Acorga M5640 using a pulsed sieve plate column, Hydrometallurgy*, 104.1 (2010): 66-75.
- [124] G. Kyuchoukov, M. B. Bogacki, and J. Szymanowski. *Copper extraction from ammoniacal solutions with LIX 84 and LIX 54, Ind. & Eng. Chem. Res.*, 37.10 (1998): 4084-4089.
- [125] F., Xie, and D. B., Dreisinger. *Copper solvent extraction from alkaline cyanide solution with guanidine extractant LIX 7950, Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20.6 (2010): 1136-1140.
- [126] T. Oishi, et al, *Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, Hydrometallurgy*, 89.1 (2007): 82-88.
- [127] M. J. Citores, R. M. Alonso, and L. A. Fernandez, *A Study of the Purification and Acid-Base Behavior of the Commercial Extractants KELEX 100 and LIX 26, Separation science and technology*, 29.11 (1994): 1441-1459.
- [128] I. L. Dukov, and S. Guy, *Solvent extraction of zinc (II) and copper (II) with mixtures of LIX 34 and Versatic 911 in kerosene, Hydrometallurgy*, 8.1 (1982): 77-82.
- [129] D. S. Flett, and J. Melling, *Extraction of ammonia by commercial copper chelating extractants. Hydrometallurgy*, 4.2 (1979): 135-146.
- [130] Parija, Chinmay, and PVR Bhaskara Sarma, *Separation of nickel and copper from ammoniacal solutions through co-extraction and selective stripping using LIX84 as the extractant, Hydrometallurgy*, 54.2 (2000): 195-204.
- [131] A. M. Sastre, and F. J. Alguacil, *Co-extraction and selective stripping of copper (II) and molybdenum (VI) using LIX 622, Chemical Engineering Journal*, 81.1 (2001): 109-112.
- [132] B. Reddy Ramachandra, and D. Neela Priya, *Process development for the separation of copper (II), nickel (II) and zinc (II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I, Separation and Purification Tech.*, 45.2 (2005): 163-167.
- [133] Zhu, Yongjun, and Rongzhou Jiao, *Chinese experience in the removal of actinides from highly active waste by trialkylphosphine-oxide extraction, Nuc. Tech.*, 108.3 (1994): 361-369.
- [134] N. L. Gerhardt, et al. *Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from leach liquors, Hydrometallurgy*, 60.1 (2001): 1-5.

- [135] Lou, Zhen-Ning, et al., *Kinetics and mechanism of Re (VII) extraction and separation from Mo (VI) with trialkyl amine*, **Trans. of nonferrous metals Soc. of China**, 20 (2010): s10-s14.
- [136] Y. Hoh, B. Lee, and T. Ma, *The separation of lead from copper by co-extraction and selective stripping by LIX 64N*, **Hydrometallurgy**, 8.1 (1982): 83-94.
- [137] B. Ramachandra, Reddy, et al., *Solvent extraction and separation of Cd (II), Ni (II) and Co (II) from chloride leach liquors of spent Ni–Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants*, **Hydrometallurgy**, 77.3 (2005): 253-261.
- [138] W. Weiwei, et al., *Extraction and stripping of ytterbium (III) from H₂SO₄ medium by Cyanex 923*, **J. of Rare Earths** 24.6 (2006): 685-689.
- [139] W. A. N. G., Xianglan, L. I. Wei, and L. I. Deqian, *Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents*, **J. of Rare Earths**, 29.5 (2011): 413-415.
- [140] Y. Hoh, and W. Wang, *Fundamental aspects of lead extraction and stripping by a liquid ion exchange reagent*, **J. of Chem. Tech. and Biotech.**, 31.1 (1981): 345-350.
- [141] N. B. Devi, K. C. Nathsarma, and V. Chakravorty, *Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272*, **Hydrometallurgy**, 49.1 (1998): 47-61.
- [142] M. B. Bogacki, and J. Szymanowski, *Modeling of extraction equilibrium and computer simulation of extraction-stripping systems for copper extraction by 2-hydroxy-5-nonylbenzaldehyde oxime*, **Ind. & Eng. Chem. Res.**, 29.4 (1990): 601-606.
- [143] M. S. Prasad, V. P. Kenyen, and D. N. Assar. *Development of SX-EW process for copper recovery—an overview*, **Mineral Proces. and Extractive Metallurgy Review** 8.1-4 (1992): 95-118.
- [144] J. Szymanowski, *Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy*. CRC press, 1993.
- [145] A. Deep, P. Kumar, J. M. R. Carvalho, *Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640*, **Separation and Purification Tech.**, 76, 2010, 21–25.
- [146] F. J. Alguacil, M. Alonso, A. M. Sastre, *Copper separation from nitrate/nitric acid media using Acorga M5640 extractant Part II. Supported liquid membrane study*, **Chem. Eng. J.**, 85, 2002, 265-272.
- [147] M. Regel-Rosocka, and F. J. Alguacil, *Recent trends in metals extraction*. **Rev.-metal**, 49-(4),-JULIO-AGOSTO, 292-316,-2013.
- [148] J. S., Preston, and B. L. Zofia, *Solvent extraction of copper (II) with ortho-hydroxyoximes—I kinetics and mechanism of extraction*, **J. of In. and Nuc. Chem.**, 42.3 (1980), 431-439.
- [149] V., Sridhar, J. K. Verma, N. S. Shenoy, *Separation of nickel from copper in ammoniacal/ammonium carbonate solution using ACORGA M5640 by selective stripping*, **Minerals Eng.**, 23, (2010), 454-456.
- [150] G. M., Ritcey, B. H. Lucas, and K. T. Price, *Evaluation and selection of extractants for the separation of copper and zinc from chloride leach liquor*, **Hydrometallurgy**, 8.3 (1982): 197-222.

- [151] J. V., Linden, R.F. De Ketelaere, *Selective recuperation of copper by supported liquid membrane (SLM) extraction*, **J. of Membrane Sci.**, 139, (1998), 125-135.
- [152] J. S. Preston, *Solvent extraction of copper (II) with ortho-hydroxyoximes—II. Effect of aliphatic oximes on extraction kinetics*, **J. of In. and Nuclear Chem.**, 42.3 (1980): 441-447.
- [153] D. S. Flett, D. N. Okuhara, and D. R. Spink, *Solvent extraction of copper by hydroxy oximes*, **J. of In. and Nuclear Chem.**, 35.7 (1973): 2471-2487.
- [154] A. M. Wilson, et al., *Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy*. **Chem. Soc. Reviews**, 43.1 (2014): 123-134.
- [155] M., Tchoumou, M., RoynetteEhics, *Copper electrodeposition from cuprous chloride solutions containing lead, zinc or iron ions*. **中国有色金属学会会刊: 英文版**, 15(3), 706-710, 2010.
- [156] A., Ehsani, E., Yazıcı, H., Deveci, *The effect of temperature on the electrowining of copper*, **18th Int. Metallurgy & Materials Cong.**, İstanbul, 2016.
- [157] A. M., Alfantazi, D., Valic, *A study of copper electrowinning parameters using a statistically designed methodology*. **J. of applied electrochem.**, 33(2), 217-225, 2003.
- [158] E., Akbarzadeh, S. E., Shakib, *Comparison of effective parameters for copper powder production via electrefining and electrowinning cells and improvement using DOE methods*. **Int. J. of Minerals, Metallurgy, and Materials**, 18(6), 731-740, 2011.

6. ÖZGEÇMİŞ

Ad : Mehmet Kayra

Soyad: TANAYDIN

Doğum Yeri ve Tarihi: Akçadağ-1978

Adres: Munzur Üniv. Müh. Fak. Kimya Müh. Böl. Aktuluk Yerleşkesi, TUNCELİ

E-Posta: tanaydinmehmet@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi, Müh. Fak., Kimya Müh. Bölümü

Yüksek Lisans : İnönü Üniversitesi, Fen Bil. Enst. Kimya Müh. Anabilim dalı

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Çeşitli firmalarda Kimya Mühendisi, Sorumlu Müdür, Üretim Müdürü olarak çalıştı.

Yayın Listesi:

1. Yüksek Lisans Tezi:

Tanaydın, Mehmet. (2010). *Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi*. İnönü Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü. Malatya.

2. TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

1. M. K., Tanaydın, A., Ekmekyapar, N., Demirkıran, Sulu Çözeltilerden Bakır (II) İyonlarının ACORGA-M5640 Kullanılarak Solvent Ekstraksiyonu Metoduyla Kazanılması. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.
2. M. K., Tanaydın, A., Ekmekyapar, N., Demirkıran, Perklorik Asit Çözeltilerinde Malahit Cevherinin Liç Kinetiği, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.
3. M. K. Tanaydın, N. Demirkıran, Recovery of Copper by Solvent Extraction from Leach Liquor after the Leaching of Malachite Ore in Aqueous Perchloric Acid Solutions, International Conference on Advances and Innovations in Engineering. 10-12 Mayıs 2017, Elazığ.
4. M. K.. Tanaydın, N. Demirkıran, Effect of Concentration and Temperature on Dissolution of Copper, Zinc, and Iron from Malachite Ore in Aqueous Perchloric Acid Solutions, International Conference on Advances and Innovations in Engineering. 10-12 Mayıs 2017, Elazığ.
5. M. K. Tanaydın, N. Demirkıran, Stripping of Copper from ACORGA M5640 Loaded with Copper Ions, 8th International Advanced Technologies Symposium, 19-21 Ekim 2017, Elazığ.
6. M. K. Tanaydın, N. Demirkıran, Effect of Parameters on Copper Recovery from Acidic Leach Solution by ACORGA M5640, 8th International Advanced Technologies Symposium, 19-21 Ekim 2017, Elazığ.

7. M. K. Tanaydın, N., Demirkıran, "Malahit Cevherinin Perklorik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlüğünün İncelenmesi", Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 32(3), ss. 175-185, Eylül 2017.



EKLER

EK 1.

Reaksiyon	Elektrot potansiyeli
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	$E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,358 \text{ V}$
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{O}_2/\text{O}^-} = +1,229 \text{ V}$
$\text{Br}_2 (\text{sulu}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	$E^0_{\text{Br}_2(\text{sulu})/\text{Br}^-} = +1,087 \text{ V}$
$\text{Br}_2 (\text{sıvı}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	$E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1,065 \text{ V}$
$\text{Hg}^{+2} (\text{sulu}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Hg} (\text{s})$	$E^0_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}} = +0,853 \text{ V}$
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{k})$	$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799 \text{ V}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ V}$
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{I}^-$	$E^0_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = +0,536 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,340 \text{ V}$
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{k}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} (\text{sıvı}) + 2\text{Cl}^-$	$E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = +0,241 \text{ V}$
$\text{AgCl} (\text{k}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{k}) + \text{Cl}^-$	$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,222 \text{ V}$
$\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{k}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,010 \text{ V}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,000 \text{ V}$
$\text{AgI} (\text{k}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{k}) + \text{I}^-$	$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = -0,151 \text{ V}$
$\text{PbSO}_4 (\text{k}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb} (\text{k}) + \text{SO}_4^{-2}$	$E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,350 \text{ V}$
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd} (\text{k})$	$E^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 \text{ V}$
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe} (\text{k})$	$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ V}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn} (\text{k})$	$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al} (\text{k})$	$E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,676 \text{ V}$

EK 2.

Titrasyon değerlerinin AAS değerleri ile validasyonu.

Parametre değerleri	Titrasyon Sonuçları		AAS Sonuçları	
	Cu(II)	Zn(II)	Cu(II)	Zn(II)
10 mol.m ⁻³	0.548	0.293	0.562	0.316
20 mol.m ⁻³	0.715	0.371	0.701	0.384
30 mol.m ⁻³	0.874	0.494	0.862	0.513
40 mol.m ⁻³	1.011	0.572	0.986	0.605
50 mol.m ⁻³	1.065	0.657	0.992	0.667
3.33 rpm	0.623	0.386	0.636	0.395
5 rpm	0.798	0.483	0.782	0.501
6.66 rpm	1.004	0.576	0.992	0.561
8.33 rpm	1.039	0.668	0.988	0.681
10 rpm	1.065	0.751	0.996	0.765