

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

OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN BAKIR ÜRETİMİ

MEHMET TANAYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MALATYA
TEMMUZ- 2010**

Tezin Başlığı: Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi

Tezi Hazırlayan: Mehmet TANAYDIN

Sınav Tarihi: 20.07.2010

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet EKMEKYAPAR

Prof. Dr. Ahmet BAYSAR

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi” 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 TANAYDIN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OKSİTLİ BAKIR CEVHERLERİNDEN BAKIR ÜRETİMİ

Mehmet Tanaydın

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

69 + vii sayfa

2010

Danışman : Prof. Dr. Ahmet Ekmekyapar

Bu çalışmada oksitli bakır cevherlerinden malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) mineralinin asetik asit çözeltilerindeki liçing kinetiği incelenmiştir. Liçing deneyleri için asetik asit konsantrasyonu, katı partikül boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve sıcaklık değişken parametre olarak seçilmiştir. Asit konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla liçing hızının arttığı, buna karşılık katı tanecik boyutunun ve katı-sıvı oranının artmasıyla da azaldığı gözlenmiştir.

Prosesin kinetiği heterojen katı-akışkan modellerine göre analiz edilmiş ve prosesin hızının karışık kinetik modelle temsil edilebileceği gösterilmiştir. Liçing kinetiğini temsil eden denklemin aşağıdaki şekilde olabileceği tahmin edilmiştir.

$$[1-(1-x)^{1/3}]^2 = k[(C_A)^{0.92}(D)^{-1.1}(V)^{-0.53}(W_a)^{0.81}\exp(-E_a/RT)] t$$

Reaksiyonun yürüyüşü sıcaklığın değişmesiyle iki farklı mekanizmayı izlemiştir. Aktivasyon enerjileri 45°C den küçük sıcaklıklar için 20.6 kJ/mol ve 45°C den yüksek sıcaklıklar için 101.6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Liçing kinetiğini temsil eden denklemdeki k değerleri ise sırasıyla, düşük sıcaklıklar için $6.72 \cdot 10^{-10}$ ve yüksek sıcaklıklar için $1.33 \cdot 10^4$ olarak bulunmuştur.

Ayrıca bakır içeren liç çözeltisi, alüminyum disk kullanılarak bakırın sementasyonu ve sementasyon kinetiği incelenmiştir. Sementasyon deneyleri için, başlangıçtaki bakır konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve pH değişken parametre olarak seçilmiştir. Sementasyon hızının karıştırma hızı, sıcaklık ve başlangıçtaki bakır konsantrasyonunun artmasıyla arttığı ve pH'nın sementasyon hızı üzerine etkisinin düzgün bir şekilde seyretmediği ve yüksek pH değerlerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Sementasyon kinetiğini temsil eden denklem aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$\ln(1-x) = -[3.02(C_b)^{0.37}(W_b)^{1.29}\exp(-2995.1/T)] t$$

ANAHTAR KELİMELER: Malahit, liçing kinetiği, asetik asit, sementasyon, bakır liç çözeltisi, alüminyum disk

ABSTRACT

MSc. Thesis

PRODUCTION OF COPPER FROM OXIDIZED COPPER ORES

Mehmet Tanaydın
Inönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

69 + vii pages

2010

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet Ekmekyapar

In this work, leaching kinetics of malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) mineral in acetic acid solutions have been investigated. In the leaching experiments, the acetic acid concentration, the particle size, the stirring speed, the solid to liquid ratio and reaction temperature have been chosen as variable parameters. It was observed that the leaching rate increased with decrease in particle size, solid to liquid ratio, and with increase in the reaction temperature, the acetic acid concentration, and the stirring speed.

The reaction kinetics of malachite ore in acetic acid solutions according to the heterogeneous reaction models were examined. It was found that the dissolution mechanism is controlled by three dimensional diffusion process. Progressing of the reaction has been followed by consecutive two different mechanisms. The first mechanism has low activation energy (20.6 kJ/mol) for range from 20 to 45 °C, the later has a high activation energy (101.6 kJ/mol). A rise in the activation energy with temperature, indicates that the controlling mechanism has shifted to an alternate path.

The following mathematical model was proposed to represent the leaching kinetics.

$$[1-(1-x)^{1/3}]^2 = k[(C_A)^{0.92}(D)^{-1.1}(V)^{-0.53}(W_a)^{0.81}\exp(-E_a/RT)] t$$

In this equation $k = 6.72 \cdot 10^{-10}$ for $T = 20$ to 45 °C

and $k = 1.33 \cdot 10^4$ $T > 45$ °C

The effect of copper concentration, stirring speed, pH, and temperature on the cementation of copper was determined. Cementation rate increased with initial copper concentration, stirring speed and temperature. pH variation from 1 to 3.5 increased the cementation rate but at higher pH the rate was not significantly affected. The cementation reaction followed first order kinetics.

The following mathematical model was proposed to represent the cementation kinetics.

$$\ln(1-x) = -[3.02(C_b)^{0.37}(W_b)^{1.29}\exp(-2995.1/T)] t$$

KEYWORDS: Malachite, leaching kinetics, cementation, acetic acid, copper liquor, aluminum disc.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteklerini esirgemeyen beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Ahmet EKMEKYAPAR'a derin şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım için bana imkanlarını sağlayan İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanı başta olmak üzere Kimya Mühendisliği Bölüm elemanlarına, yardımlarını gördüğüm değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN'a ; Yrd. Doç. Dr. A. Mehmet YÜCEER'e, Arş. Grv. Emir TOSUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca her konuda bana yardım eden Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Yrd. Doç.Dr. Ragıp ADIGÜZEL'e ve Bölüm elemanlarına sonsuz şükranlarımı arz ederim. Tüm hayatım boyunca bana destek olan değerli Aileme'de saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	11
2.1. Hidrometalurjik Proseslerin Kinetiği.....	11
2.2. Kaynak Özetleri.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	22
3.1. Cevherin Kimyasal Analizi ve Reaksiyona Hazırlanması.....	22
3.2. Deneysel Yöntem.....	23
3.2.1. Liç İşleminin Yapılışı.....	23
3.2.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler.....	24
3.2.3. Liçing İşlemleri için Kullanılan Parametreler.....	25
3.2.4. Sementasyon İşleminin Yapılışı.....	25
3.2.5. Sementasyon İşlemleri için Kullanılan Parametreler.....	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	27
4.1. Liçing Deneyleri.....	27
4.1.1. Katı/Sıvı Oranının Dönüşüm Üzerine Etkisi.....	27
4.1.2. Asetik Asit Konsantrasyonunun Dönüşüm Üzerine Etkisi.....	28
4.1.3. Karıştırma Hızının Dönüşüm Üzerine Etkisi.....	30
4.1.4. Katı Tanecik Boyutunun Dönüşüm Üzerine Etkisi.....	31
4.1.5. Reaksiyon Sıcaklığının Dönüşüm Üzerine Etkisi.....	33
4.2. Sementasyon Deneyleri.....	34
4.2.1. Karıştırma Hızının Sementasyon Üzerine Etkisi.....	34
4.2.2. Cu ⁺² İyonu Konsantrasyonunun Sementasyon Üzerine Etkisi.....	36
4.2.3. Ortamın pH'ının Sementasyon Üzerine Etkisi.....	37
4.2.4. Reaksiyon Sıcaklığının Sementasyon Üzerine Etkisi.....	39
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	41
5.1. Liçing Deneyleri için İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	41
5.1.1. Liçing Sonuçlarının Kinetik Model denklemlerine Uygulanması.....	41
5.1.2. Reaksiyon Hızının Değişkenlere Bağlılığı ve Kinetik Parametrelerin Tespiti.....	47
5.2. Sementasyon Kinetiği.....	53
5.3. Sonuçlar.....	61
6. KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	69

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1.	Yaygın olan başlıca bakır mineralleri.....	2
Çizelge 2.1.	Küçülen küre modelinde farklı şekle sahip partiküller için dönüşüm- zaman ifadeleri.....	17
Çizelge 3.1.	Çalışmada kullanılan malahit cevherinin kimyasal analizi.....	22
Çizelge 3.2.	Liçing deneylerinde kullanılan değişken parametreler ve değerleri...	25
Çizelge 3.3.	Sementasyon deneylerinde kullanılan değişken parametreler ve değerleri.....	26
Çizelge 4.1.	Katı/Sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi.....	27
Çizelge 4.2.	Asetik asit konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	29
Çizelge 4.3.	Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi.....	30
Çizelge 4.4.	Katı tanecik boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	32
Çizelge 4.5.	Sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi.....	33
Çizelge 4.6.	Karıştırma hızının sementasyon üzerine etkisi.....	35
Çizelge 4.7.	Konsantrasyonun sementasyon üzerine etkisi.....	36
Çizelge 4.8.	pH'nın sementasyon üzerine etkisi.....	38
Çizelge 4.9.	Sıcaklığın sementasyon üzerine etkisi.....	39
Çizelge 5.1.	Katı/Sıvı oranı için zamanla değişen t/t^* değerleri.....	42
Çizelge 5.2.	Asetik asit konsantrasyonu için zamanla değişen t/t^* değerleri.....	43
Çizelge 5.3.	Karıştırma hızı için zamanla değişen t/t^* değerleri.....	44
Çizelge 5.4.	Katı tanecik boyutu için zamanla değişen t/t^* değerleri.....	45
Çizelge 5.5.	Sıcaklık için zamanla değişen t/t^* değerleri.....	46
Çizelge 5.6.	Katı/Sıvı oranının çeşitli değerleri için görünür hız sabitleri.....	48
Çizelge 5.7.	Farklı asit konsantrasyonları için görünür hız sabitleri.....	49
Çizelge 5.8.	Çeşitli karıştırma hızı için görünür hız sabitleri.....	50
Çizelge 5.9.	Çeşitli parçacık boyutları için görünür hız sabitleri.....	51
Çizelge 5.10.	Farklı sıcaklıklar için görünür hız sabitleri.....	52
Çizelge 5.11.	Çeşitli karıştırma hızları için zamanla değişen $\ln(1-x)$ değerleri.....	55
Çizelge 5.12.	Farklı liç çözeltisi konsantrasyonları için zamanla değişen $\ln(1-x)$ değerleri.....	56
Çizelge 5.13.	Değişik sıcaklıklar için zamanla değişen $\ln(1-x)$ değerleri.....	57
Çizelge 5.14.	Farklı Karıştırma hızları için görünür hız sabitleri.....	58
Çizelge 5.15.	Değişik liç çözeltileri için görünür hız sabitleri.....	59
Çizelge 5.16.	Çeşitli sıcaklıklar için görünür hız sabitleri.....	60
Çizelge 5.17.	Liç prosesi için yüksek Katı/Sıvı oranlarında katı dönüşüm oranları.	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi.....	14
Şekil 3.1.	Malahitcevhre XRD spektrumu.....	23
Şekil 3.2.	Liçing ve Sementasyon işleminin yapıldığı deney düzeneği.....	24
Şekil 4.1.	Katı/Sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi.....	28
Şekil 4.2.	Asetik asit konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	29
Şekil 4.3.	Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi.....	31
Şekil 4.4.	Katı tanecik boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	32
Şekil 4.5.	Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi.....	34
Şekil 4.6.	Karıştırma hızının sementasyon üzerine etkisi.....	35
Şekil 4.7.	Cu^{+2} konsantrasyonunun sementasyon üzerine etkisi.....	37
Şekil 4.8.	pH'nın sementasyon üzerine etkisi.....	38
Şekil 4.9.	Sıcaklığın sementasyon üzerine etkisi.....	40
Şekil 5.1.	Katı/Sıvı oranı için t ile t/t^* 'ın değişimi.....	43
Şekil 5.2.	Asetik asit konsantrasyonu için t ile t/t^* 'ın değişimi.....	44
Şekil 5.3.	Karıştırma hızı için t ile t/t^* 'ın değişimi.....	45
Şekil 5.4.	Katı tanecik boyutu için t ile t/t^* 'ın değişimi.....	46
Şekil 5.5.	Sıcaklık için zamanla t/t^* 'ın değişimi.....	47
Şekil 5.6.	Katı/Sıvı oranı için $\ln k_1$ ile $\ln V$ değişimi.....	48
Şekil 5.7.	Asetik asit konsantrasyonu için $\ln k_2$ ile $\ln C_A$ değişimi.....	49
Şekil 5.8.	Karıştırma hızı için $\ln k_3$ ile $\ln W_a$ değişimi.....	50
Şekil 5.9.	Katı parçacık boyutu için $\ln k_4$ ile $\ln D$ değişimi.....	51
Şekil 5.10.	Liç işlemi için Arrhenius grafiği.....	52
Şekil 5.11.	Farklı karıştırma hızları için $\ln(1-x)-t$ değişimi.....	55
Şekil 5.12.	Farklı Cu^{+2} konsantrasyonları için $\ln(1-x)-t$ grafiği.....	56
Şekil 5.13.	Çeşitli sıcaklıklar için $\ln(1-x)-t$ grafiği.....	57
Şekil 5.14.	Farklı karıştırma hızlarında $\ln k_7$ ile $\ln W_b$ değişimi	58
Şekil 5.15.	Cu^{+2} iyonu konsantrasyonu için $\ln k_6$ ile $\ln C_b$ değişimi	59
Şekil 5.16.	Arrhenius ifadesine göre $\ln k_8$ ile $(1/T)$ grafiği	60
Şekil 5.17.	Liç deneyleri için çeşitli deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle mukayesesi.....	61
Şekil 5.18.	Sementasyon deneyleri için farklı deneysel dönüşüm değerleri ile teorik dönüşüm değerlerinin mukayesesi.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

x	: Katı reaktanın dönüşüm kesri
D_e	: Etkin difüzyon katsayısı, m^2/s
r_B	: Katı reaktanın harcanma hızı, mol/m^2-s
ρ_B	: Katı reaktanın molar yoğunluğu, mol/m^3
C_{Ao}	: Ana akışkan fazdaki akışkan reaktan konsantrasyonu, mol/m^3
b	: Stokiyometrik katsayı
r_c	: Akışkan faz ile katı faz arasındaki reaksiyon bölgesinin pozisyonu, m
R,D	: Katı parçacığın başlangıç dış yarıçapı, m
k	: Görünür hız sabiti, $1/s$
C_A	: Katı parçacık içerisinde herhangi bir pozisyondaki akışkan konsantrasyonu, mol/m^3
t	: Zaman, dk
C_a	: Asetik asit konsantrasyonu, mol/L
C_b	: Cu^{+2} konsantrasyonu, mol/L
W	: Karıştırma hızı, rpm
V	: Katı/Sıvı oranı, g/mL
E_a	: Aktivasyon enerjisi, J/mol

1. GİRİŞ

Bakır, insanlık tarihinde kullanılan en eski metaldir. Bakır izabe prosesinin M.Ö. 3500 yıllarında Elam da başladığı tahmin edilmektedir. Ülkemizde Ergani yöresinde yer alan bakır yatakları M.Ö. 2000'lerden itibaren önce Asurlular, daha sonra Romalılar, Araplar ve Osmanlılar tarafından 1915 yılına kadar işletilmiştir. I. Dünya ve Kurtuluş savaşları arasındaki duruştan sonra 1924'te Almanlar tarafından yeniden işletilmeye başlanan Ergani Tesislerini 1936'da ETİBANK devralmıştır. Etibank burada 1990'a kadarki 54 yıllık dönem içinde toplam 530.000 ton ham bakır (blister) üretmiştir. Cevher tükendi gerekçesiyle terk edilen Ergani izabe Tesisleri hurdaya çıkarılmış ve % 1,2 Cu tenörlü bakiye yaklaşık 5 milyon tonluk maden rezervinin mevcut flotasyon tesisleri ile değerlendirilmesi görevi özel sektörden bir firmaya verilmiştir [1-4].

İnsanlar bakır günlük hayatlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında kullanmış olup; uygarlık ilerledikçe bakıra olan ihtiyaç, endüstrileşmedeki gelişmelerle orantılı olarak artmıştır. Ayrıca toplumların gelişmişlik göstergesi ülkelerdeki kişi başına tüketilen bakır miktarı ile de ifade edilmektedir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına tüketilen bakır miktarı 10 kg civarında iken, bu değer ülkemizde yaklaşık 2 kg'dır. Bakıra duyulan ihtiyaç ve talep devamlı olarak artma göstermiştir. Dünya bakır rezervlerinin % 68'ine Şili, ABD, Rusya, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada; %32 sine ise diğer ülkeler sahip bulunmaktadır. Görünür bakır rezervlerinin halen 337 milyon tonunun işletilebilir rezerv olduğu kabul edilmektedir. Ülkemizde bakır rezervleri ile ilgili çalışmalar M.T.A. Genel müdürlüğü, Etibank ve Karadeniz Bakır İşletmeleri tarafından yürütülmektedir. Türkiye bakır rezervleri açısından Doğu Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir [5-8].

Bakır tabiatta az miktarda nabit, genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks mineralleri halinde bulunur. Tabiatta bulunan bakırın bilinen 250'ye yakın mineralinden ancak 10-15 kadarı ekonomik önem taşımaktadır. Ekonomik öneme sahip olan başlıca bakır minerallerine örnekler Çizelge 1.1. de gösterilmiştir. Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, tel çekilebilme ve dövülebilme özelliği, paslanmaz

özelliğine sahip oluşu sayılabilir. Ayrıca bakır alaşımlarının sanayide çok değişik uygulamaları vardır. En geniş kullanım alanları; elektrik üretim ve iletimi ile ilgili tesislerde, inşaat, ulaşım makine ve teçhizatındadır [8,9].

Çizelge 1.1. Yaygın olan başlıca bakır mineralleri [9-11].

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	31,8
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
Diopas	6[CuSiO ₂ (OH) ₂]	41
Krizokol	CuSiO ₃ .2H ₂ O	36
Turkuvaz	CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ 4H ₂ O	-

Bakır yatakları oluşumlarına göre; magmatik, tortul, metamorfik bakır yatakları isimleri altında üç ana grupta sınıflandırılır.

Tenörlerine göre ise bakır yatakları şu şekilde sınıflandırılabilir;

1. Porfirik bakır yatakları : Dünya bakır rezervlerinin % 40-45'ini oluştururlar. Bakır tenörü % 0,3 ile 2 arasındadır.

2. Volkanojenik Masif sülfür yatakları: Dünya rezervinin % 30-35'ini oluştururlar. Bakır tenörü % 2-6 arasındadır.
3. Damar tipi bakır yatakları: Dünya rezervinin % 20-30'unu oluştururlar.

Bakır ürünleri iki grupta toplanabilir:

1. Yarı ürünler:
 - Konsantre, blister bakır, rafine bakır, katot bakır.
2. Ürünler:
 - a) Elektrolitik ürünler
 - Tel kütüğü, blok takoz, sürekli döküm filmanşini
 - b) Elektrolitik olmayan ürünler
 - Levha, lama, çubuk, boru, profil
 - c) Alaşımlar
 - Pirinç, bronz, diğer bakır alaşımları

Blister bakır % 97-98 saflıktadır ve Fe, S, Au, Ag, Se, Te, Ni gibi metaller içerir. Elektrolitik bakırın % 99,9 saflıkta olması istenir [12-16].

Cevherlerinden bakır üretimi, hammadde olarak kullanılan cevherin türüne bağlı olarak pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerle yapılır. Pirometalurjik yöntemler genellikle sülfürlü, hidrometalurjik yöntemler ise oksitli bakır cevherlerine uygulanır. Tabiatta bulunan bakır cevherleri esasen bakır minerallerinin yanı sıra gang minerallerini de içerirler. Bu cevherlerin pirometalurjik veya hidrometalurjik olarak üretilmelerini için yapılacak ilk iş cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleriyle gang minerallerini uzaklaştırıp cevherin tenörünü yükseltmektir. Bakır üretimi için pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin her ikisinde uygulanan ön zenginleştirme işlemleri birbirine benzerlik gösterir. Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin son kademesi olarak her ikisinde de saf olmayan bakır, elektrolitik arıtmaya tabi tutularak saf katot bakıra çevrilir [14-16].

Pirometalurjik yöntem genellikle sülfürlü cevherlere uygulanan ve yüksek sıcaklıklarda oluşan kimyasal reaksiyonlar yardımıyla cevherden veya cevher konsantrelerinden çeşitli işlemler sonucu metali elde etmeyi kapsar. Dünya bakır

kaynaklarının yaklaşık % 90'ını sülfürlü bakır cevherleri oluşturur. Pirometalurjik işlemlerde uygulanan ana prosesler kavurma, izabe ve konvertisaj işlemleridir. Bu işlemlerle elde edilen bakır uygun rafinasyon teknikleriyle saflaştırılır ve amaca uygun olarak işlenir [11].

Hidrometalurjik yöntem, ihtiva ettiği 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 yapılan nakliyat işlemleri fiyatlarının yüksek olmasına karşın aynı cevherleri hidrometalurjik yöntemle yerinde işlemek mümkün olabilmektedir. Hidrometalurjik işlemlerin yatırım masrafları düşük olup, küçük çaptaki tesisler ekonomik bir şekilde işletilebilmektedir [13-16].

Bakırın gittikçe artan miktarda sülfürlü olmayan cevherlerden elde edilmesi ve bu alanda normal flotasyon ile pirometalurji işleminin başarılı olmaması nedeniyle yerini hidrometalurjik yöntemlere terk etmiştir [14–16].

Hidrometalurji şu kademelerden oluşur,

- 1- Metal ihtiva eden cevherin hazırlanması.
- 2- Metal ihtiva eden cevherin liç edilmesi
- 3- Zengin liç çözeltisinin, çözünmüş safsızlıklardan ayrılması ve metalin kazanılması

1- Metal ihtiva eden cevherin hazırlanması

Hidrometalurjik olarak yapılan işlemlerin başında, cevherin hazırlık işlemleri gelir. Cevherin kırılması, öğütülüp sınıflandırmaya sokulması bu tip işlemler içinde kabul edilir. Ayrıca bu işlemlerle birlikte çözünebilen tuzları yıkamak suretiyle ham üründen uzaklaştırılması işlemi de bu safhada yapılır [11].

2- Metal ihtiva eden cevherin liç edilmesi

Hidrometalurjik bakır üretim yönteminin en önemli işlemi liçtir. Bu işlem bir cevher, konsantre veya cürufun değerli metal içeriğini çözeltiliye almak amacı ile uygun bir reaktifle reaksiyona sokulmasını gerektirir. Ham maddeler içerisindeki minerallerin yapısında bulunan ve ekonomik değer taşıyan metaller bir çözücü ile seçimli olarak çözeltiliye alınır ve katının çözünmesi sağlanır. Bu durumda sistem katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç ayrı fazdan oluşur. Liç işleminde kullanılan çözücüler su, asit, tuz ve baz çözeltileri vs. olabilir. Kullanılacak çözücülerin metali hızla çözebilme, kolaylıkla temin edilebilme, ucuz olma özellikleri aranır. Ayrıca liçte kullanılacak çözücü, işlem neticesinde rejenere edilebilme özelliğine sahipse maliyette büyük düşmeler olacağından, çözücüler bu noktadan da değerlendirilirler.

Metal ihtiva eden cevher, karbonatlar, oksitler, sülfatlar, silikatlar halinde olabilir. Liç yapabilmek için, cevherdeki metalin hazırlanan çözeltide çözünebilir duruma gelmesi veya cevherdeki istenen metal dışındaki gayri elemanların çözünmemesi gerekir. Kullanılacak liç yönteminin seçimi, önemli ölçüde kazanılmak istenen cevherin tenörü ve bu cevherin mineralojik bileşimine bağlı olup, seçilen liç yöntemine göre işlem süresinde büyük farklılıklar arz etmektedir. Eğer cevherin mineralojik bileşiminde asit tüketici unsurlar bulunuyorsa bazik özellikli bir çözücü kullanılması daha uygundur. Asidik özelliğe sahip bir reaktif kullanılırsa reaktif tüketimi, cevherin asit tüketici özelliği yüzünden, yüksek olacaktır.

Hidrometalurjide kullanılan başlıca liç yöntemleri şunlardır [11-13] :

- a) Yerinde liç: Tenörü işletilemeyecek kadar düşük olan yer altında bulunan cevherin bulunduğu yüzey belirli noktalardan kırılır ve bu kırık yerlerden asit, hava, su ile liç edilir ve liç çözeltisi başka bir bölgeye sevk edilerek toplanır.
- b) Yığın halinde liç: Açık sahalarda cevher yığınlar halinde toplanarak aralıklarla çözücü reaktif bu yığınlar üzerine püskürtülür ve liç çözeltisi yığınların altından pompalanarak alınır.

c) Perkolasyon liçi : Cevher, tabanı geçirimli malzeme ile dolu olan bir tanka konur ve çözücü tankın tepesinden cevher üzerine dökülür ve süzme sağlanır. Genellikle bu şekilde tanklar birden fazla olup ters akım uygulanacak şekilde sıralanırlar.

d) Karıştırma liçi: Çok küçük tanecikli cevher liç reaktifi ile karıştırılmalı tanklarda çok hızlı bir şekilde liç edilir.

e) Basınç altında liç: Bakır cevherlerinden sülfürlü cevherlere uygulanır. Oksijenli ve oksijensiz basınç liçi olarak ikiye ayrılır; Oksijensiz basınç liçinde, cevher kapalı bir kapta çözücünün kaynama noktasının üzerinde ısıtılarak yüksek reaksiyon hızı elde edilir. Oksijenli basınç liçinde, genellikle sülfürlü bakır cevheri kullanılır. Otoklav içerisindeki basınç, çözelti ile oksijenin toplam basıncıdır. Bazen oksijen yerine hava da kullanılmaktadır.

f) Bakterilerle liç: Sülfürlü bakır cevherlerini, Thiobacillus ferrooxidans ve thiobacillus thiooxidans türü, enerji ihtiyaçlarını havanın oksijen ve neminden ileri gelen oksidasyondan faydalanarak sağlayan bu bakterilerle liç işlemi yapılır. Bu bakteriler katalizör görevi görerek sülfürlü cevher ve konsantrelerden metalik bileşiklerin çözündürülmesini sağlarlar. Basit, ekonomik ve çevre için yararlı bir liç işlemidir.

3- Metal iyonları ile yüklü çözeltiden metalin kazanılması

a. Sementasyon

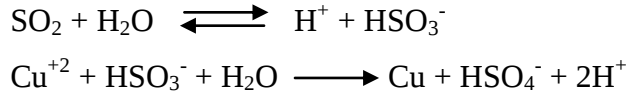
Bakır iyonları içeren çözeltilerden bakırın sementasyonu aşağıdaki reaksiyona göre yazılabilir.



Demirden başka Al, Zn gibi diğer metaller de bakır sementasyonu için kullanılabilir. Bakır yüklü çözelti hurda demir yığınının üzerinden geçirilerek bakır, demir üzerinde çöktürülür.

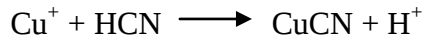
b. Gazlarla Çöktürme

Bakır sülfat çözeltisinden oda sıcaklığında SO₂ gazı geçirilirse; bakır, bakır sülfür olarak çöker. Bununla birlikte eğer çöktürme işlemi, 100 °C de ve 50 psi basınç altında yapılırsa metalik bakır çözeltisi elde edilir.

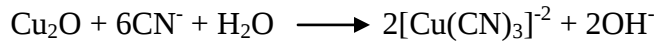


c. İyonik Çöktürme

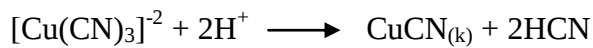
Asitli bir ortamda bakır(I) siyanür pratik olarak suda çözünmeyen tek siyanür bileşiğidir. Düşük tenörlü cevher sülfürik asit ile liç edilir ve çözeltiden SO₂ geçirilerek Cu⁺², bakır(I) sülfat'a dönüştürülür, daha sonra ortamdan HCN geçirilerek bakır(I) siyanür şeklinde çöktürülür.



Ayrıca düşük tenörlü cevher sodyum siyanür ile liç edilir,

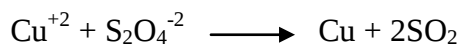


ve bu liç çözeltisi sülfürik asitle muamele edilerek CuCN halinde çöktürülür. Açığa çıkan HCN tekrar prosese döndürülür.



Bu basamaktan sonra CuCN, hidrojenle indirgenerek metalik bakır üretilir.

Diğer bir iyonik çöktürme işlemi ditiyonit ile yapılır.



Çöktürücünün seçimi şunlara bağlıdır;

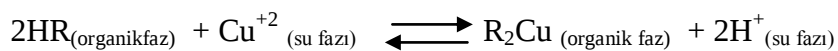
- Temiz bir çökelti eldesi için çökteltici temiz olmalıdır.
- Çökelti iri taneli olmalıdır ki, yıkama ve filtreleme kolay olsun.
- Çökelti çözünmez olmalıdır ki kantitatif miktarlar elde edilebilsin.

Prosesi kontrol eden etkenler şunlardır;

- Çökelti belli bir pH aralığında meydana gelir, bu aralık dışı değerlerde yeniden çözünme olabilir.
- Çökeltilerin çoğu sıcak suda daha fazla çözündüğünden yüksek sıcaklıklarda yeniden parçalanmalar meydana gelebilir.
- Ortamda çökelti ile kompleks yapacak bir iyonun bulunması halinde çökelme durabilir.
- Ortamda yükseltgeyici ve indirgeyici bir etken olması gerekebilir.

d. Solvent Ekstraksiyonu ile Selektif Metal Çözeltisi Kazanımı

Sulu çözeltide metal iyonlarından biri veya birkaçı ortama ilave edilen organik solvent reaktifiyle reaksiyona girerek kompleks oluşturur ve solvent çözeltisi ile beraber çözelti yüzeyine taşınır. Bu şekilde toplanan solvent çözeltisi sıyrılarak liç çözeltisinden uzaklaştırılır. Böylece metal iyonlarınca oldukça fakir bir çözelti ile metalce zengin çözelti elde edilir. Organik sıvı iyon değiştirici çözeltileri, içerdikleri hidrojen iyonunu tercihli olarak sülfat asitli veya amonyaklı metal çözeltilerinde metal iyonu ile değiştirebilmektedir. Çözeltideki metal iyonunun büyük bir kısmı organik sıvıya geçerek yüklenmektedir. Organik faz sulu fazdan ayrıldıktan sonra, yüksek konsantrasyonlu bir sülfürik asit çözeltisi ile karıştırıldığında, organik sıvı bakır iyonlarını sıvı faza vermekte ve hidrojen iyonlarını almakta ve rejenere olmaktadır. Birbirinden ayrılan organik faz tekrar kullanıma gönderilirken, yüksek oranda metal ihtiva eden sulu faz kolaylıkla elektroliz edilerek metal üretilebilmektedir.



e. Elektroliz

Elektroliz işleminin uygulanması ile metallerin eldesi oldukça geniş bir sahayı kapsamaktadır. Metallerin elektrolizle üretilmesi çözeltilerde ve eriyiklerde olmak üzere iki şekilde olur. Çözeltilerde elektroliz işleminin tatbiki bilhassa hidrometalurjik olarak metal eldesinde liç çözeltilerinin metalce zengin kısımlarındaki metalin kazanılması için kullanılır. Bu sebeptendir ki geniş bir uygulama alanına sahiptir. Örneğin bakır, çinko cevherlerinin liç çözeltilerinin tabi olduğu elektroliz işlemler ile katot da konu olan metallerin toplanması elektrolitik kazanımın önemli uygulamalarını teşkil eder. Yapılan elektroliz “bir çözünmeyen anod yöntemi” esasına dayanmaktadır. Zira çözeltilerde mevcut metalin katotda toplanması gayesiyle hareket edildiğinden, elektrotların aktif bir fonksiyonu yoktur. Elektrotların işlem sırasında oynadıkları rol akım nakletmektir. Esas fonksiyon çözeltideki metal iyonları tarafından yerine getirilir. ancak kullanılacak anotların elektrolit ve meydana gelecek iyonların etkisi altında kalmayacak materyallerden ibaret olması gerekmektedir. Genel olarak çözünmeyen anod vazifesini, karbon, platin, kurşun levhalar yerine getirirler. Bu tip yöntemle daha çok bakır, çinko, altın ve gümüş elde edilir [11-13].

Bakır üretim proseslerinde elektroliz iki maksatla yapılır. Birincisi; pirometalurjik metotlarla elde edilen ve genellikle % 95-98 saflıkta Cu ihtiva eden blister bakır, çözünen anot şeklinde kullanılarak, elektroliz işlemi yapılır. Bu tip elektroliz işlemine elektrolitik saflaştırma denir. Burada indirgenen de yükseltgenen de bakırın kendisidir. İkincisi; hidrometalurjik prosesler sonucunda elde edilen liç çözeltilisinden metalik bakır elde etmek üzere çözünmeyen anotlar kullanılarak elektroliz işlemidir. Bu tür işleme elektrolitik kazanma denir.

Bu tezin kapsamında yapılan çalışmanın amacı, ülkemizin çeşitli bölgelerine yayılmış bir şekilde rezervi bulunan oksitli bakır cevherlerinden, ülke ekonomisine kazandırmak düşüncesiyle, hidrometalurjik metotları kullanarak bakır üretmektir.

Ülkemizdeki zengin tenörlü bakır cevherlerinin miktarı gittikçe azalmaktadır. Bundan sonraki zamanlarda düşük tenörlü cevherlerden en verimli bir şekilde faydalanma yoluna gidileceği açıktır. Dünyada oksitli bakır yataklarından

hidrometalurjik yöntemler kullanılarak bakır üretimi gün geçtikçe artmaktadır. Bu araştırmada bir oksitli bakır cevheri olan malahitten yeni bir hidrometalurjik yöntem uygulanarak metalik bakır üretimine yönelik incelemeler yapılmıştır. Halihazırda endüstride kullanılan liç reaktiflerine bir alternatif olarak asetik asit çözeltisi bu proseste kullanılmıştır.

Klasik liç işlemlerinde genellikle, mineral asitler kullanılmaktadır. Ancak, cevher matriksinde bulunan bakır dışı unsurlardan ötürü, aşırı asit tüketimine neden olduğu için, son zamanlarda yapılan çalışmalarda organik asitlerin daha uygun olduğu belirtilmiştir. Gerek amonyum tuzları ve gerekse organik asitler liç reaktifi olarak kullanıldıklarında bakır için daha seçici bir durum ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, liç çözeltisi hem yabancı iyonlarla az kirlenmiş olmakta ve hem de aşırı reaktif tüketimi olmamaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hidrometalurjik Proseslerin Kinetiği

Hidrometalurjik yöntemlerle yapılan proseslerde fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal veya elektrolitik bir işlem söz konusu olabilir.

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 nötralleştirir. Böylece çözünen iyonların sınır yüzeyindeki konsantrasyonu 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 yada kimyasal kontrollü olabilir. Sınır yüzeyine difüzyonu arttırmak için iyi bir şekilde karıştırma yapılabilir. Her iki halde de çözeltideki reaktifin konsantrasyonunun arttırılmasıyla hız artar, fakat difüzyon kontrollü reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi ~8 kcal/mol'den küçük, kimyasal kontrollü olaylar için bu değerden büyük olabilir. Katı minerallerinden değerli metal iyonlarının liçingi, sıvı fazdan bir diğer sıvı faza transfer olan metal iyonlarının solvent ekstraksiyonu, bileşiklerde bulunan metal iyonların çökeltilmesi, katı metal yüzeyi üzerine metal iyonlarının çökmesi gibi çok sayıda örnek verilebilecek hidrometalurjik prosesler heterojen reaksiyon sistemleri sınıfında değerlendirilir [18-20].

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, gaz-katı, sıvı-katı, gaz-sıvı ve gaz-sıvı-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 [19].

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 aşağıdaki sonuçları doğurur.

- 1- Reaktif yüzey alanında bir değişme.
- 2- Kütle transferi şartlarında bir değişme olur,

Reaksiyon ilerledikçe, reaksiyon hızı ve reaktif konsantrasyonu aşağıdaki basamakların bir fonksiyonudur [20-21].

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

Akışkan–Katı Reaksiyonları 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. İyi bir mühendislik için uygun olan model; karmaşık matematiksel işlemler gerektirmeyen, uygulanması kolay ve gerçeğe yakın olan modeldir [22-24].

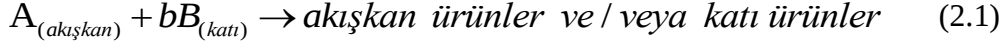
Heterojen reaksiyonlar için öngörülen modeller içerisinde gerçeğe en yakın modelin “Reaksiyona Girmemiş Çekirdek” modeli olduğu bir çok araştırmacılar tarafından doğrulanmıştır. Bundan dolayı, burada bu model temeline göre geliştirilen integre hız ifadeleri sunulacaktır.

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre reaksiyonun gerçekleşmesi beş adımda yürür;

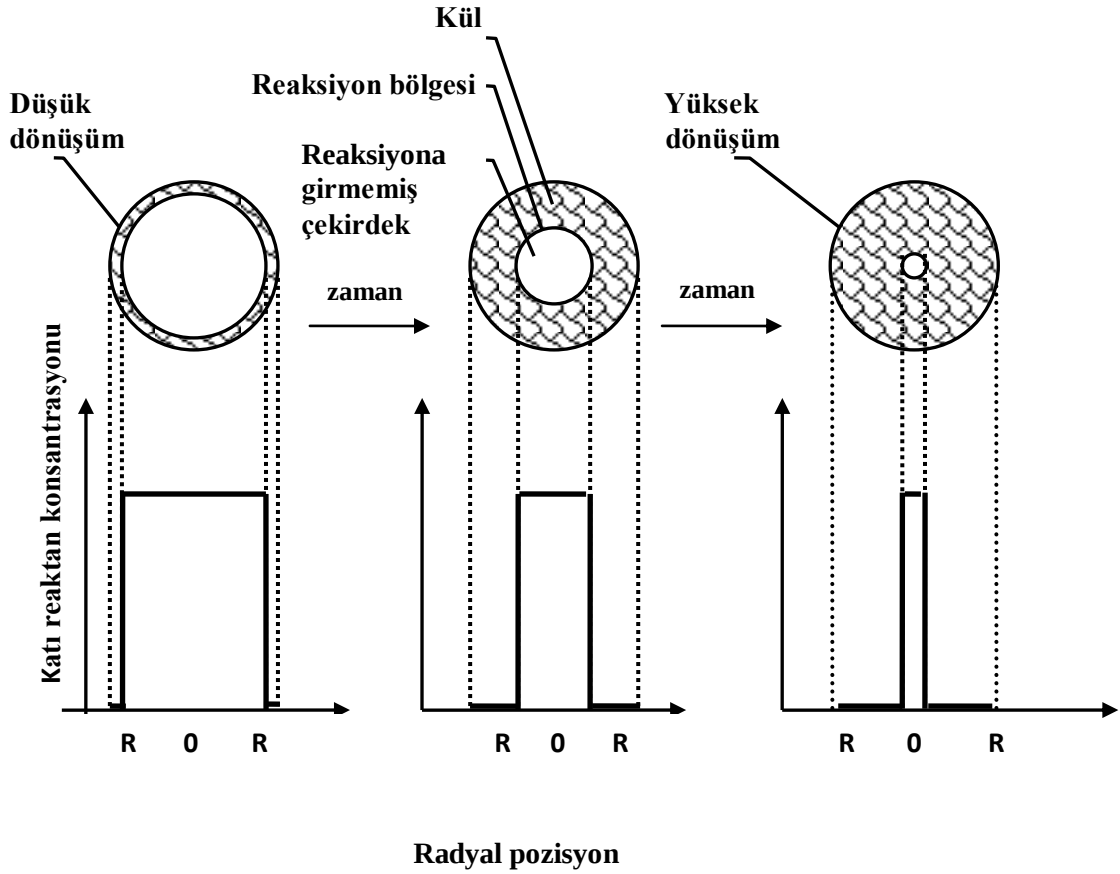
1. Akışkan reaktanın katı taneciği saran akışkan filminden katı yüzeyine difüzyonu
2. Reaksiyona girmemiş çekirdeğin etrafındaki kül filmine akışkan reaktanın nüfuz etmesi ve reaksiyon bölgesine difüzyonu
3. Katı ve akışkan reaktan arasındaki kimyasal reaksiyon
4. Oluşan akışkan ürünlerin kül filmini 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. Şekil 2.1. de gösterilen reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi incelendiğinde, başlangıçta, reaksiyonun katı taneciğin dış yüzeyinde meydana geldiği görülmektedir.

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 [18-21].



şeklinde genel bir reaksiyon tanımı yapılmış olsun. Eğer katı tanecikler çok miktarda safsızlık bulunduruyorsa veya katı bir ürün meydana geliyorsa, katının boyutunda değişme olmaz. Ancak reaksiyon sırasında katı partikül pul pul ayrılarak bir kül veya ürün oluşturuyorsa partikülün boyutu küçülür [22].



Şekil 2.1. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi [18].

Heterojen reaksiyonların kinetiği bir seri fiziksel ve kimyasal prosesler basamağı üzerinden yürürler. 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 [23,24].

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

Denklem (2.1)'e göre bir akışkan ürün ve poröz bir katı ürün veya kül tabakası oluşturmak üzere bir akışkan ile bir katının reaksiyona girdiği durumu dikkate alalım(Şekil 2.1.). Uygun olması için poröz inert katı ürün tabakası kül tabakası olarak isimlendirilecektir. Akışkan ile reaksiyona girebilen ve başlangıç yarıçapı R olan küresel bir parçacığı düşünelim. İlk olarak reaksiyon parçacığının dış yüzeyinde meydana gelir, ancak reaksiyon ilerledikçe, reaksiyon yüzeyi katının içerisine doğru hareket edecek ve geride inert küller bırakacaktır. Akışkan reaksiyona girmemiş çekirdeğin yüzeyine ulaşması için seri halde değişik direnç tabakaları içerisinden geçmelidir. Bu dirençler: parçacık yüzeyini saran akışkan filmi, poröz kül tabakası ve çekirdekteki reaksiyon yüzeyidir.

R, r_c ve r; sırasıyla parçacığının, reaksiyona girmemiş çekirdeğin ve parçacığın merkezinden herhangi bir mesafedeki yarıçaplar olsun.

Kül tabakası içinde bir diferensiyel eleman alınarak 'A' reaktanı için kararlı hal mol balansı yazılırsa, aşağıdaki diferensiyel denklem elde edilir.

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} (D_e r^2 \frac{dC_A}{dr}) = 0 \quad (2.2)$$

Küresel bir parçacık için sınır şartları aşağıdaki şekilde yazılır;

$$\begin{aligned} r = R \text{ de } C_A &= C_{A0} \quad (\text{Katı parçacık yüzeyinde}) \\ r = r_c \text{ de } C_A &= 0 \quad (\text{Katı-akışkan reaksiyon bölgesinde}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

(2.2) denkleminin çözümünden konsantrasyon profili elde edilir.

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \frac{R(r-r_c)}{r(R-r_c)} \quad (2.4)$$

Katı-akışkan arayüzeyindeki A'nın molar akısı B katısının reaksiyon hızına eşittir. Katı reaktan için mol balansı yazılırsa, aşağıdaki gibi olur.

$$r_B S = \frac{dn_B}{dt} \quad (2.5)$$

Burada $n_B = \rho_B \frac{4}{3} \pi r_c^3$ olup, katının molü olarak tanımlanır.

$$N_A|_{r=r_c} = \frac{1}{b} r_B = r_A \quad (2.6)$$

Akışkanın molar akısı I. Fick kanunu ile tanımlanır.

$$N_A|_{r=r_c} = D_e \frac{C_{Ao} R}{r_c (R-r_c)} \quad (2.7)$$

Hızlar eşitlenirse,

$$D_e \frac{b C_{Ao} R}{r_c (R-r_c)} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} \text{ olur.} \quad (2.8)$$

t= 0 da $r_c=R$ sınırlarıyla integre edilirse,

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ao}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (2.9)$$

elde edilir. Genel hızı küllü difüzyonu kontrol ettiği zaman (2.9) denklemi kullanılmalıdır.

$$t^* = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ao}} \text{ ve } \left[\frac{r_c}{R} \right]^3 = 1 - x_B \text{ tanımları yapılırsa}$$

Reaksiyonun mertebesi 'A' ya göre birinci mertebeden ve B katısına göre sıfırıncı mertebeden kabul edilmiştir. (2.9) denkleminin katı dönüşümüne göre ifade edilmiş şekli aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{t}{t^*} = 1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B) \quad (2.10)$$

Katının boyutunun değişip değişmediğine ve hangi basamağın direnç göstermesine bağlı olarak, integre hız denklemleri farklılık gösterecektir. Bu ifadelerin özeti Çizelge 2.1 de topluca verilmiştir.

Çizelge 2.1. Küçülen küre modelinde farklı şekle sahip partiküller için dönüşüm-zaman ifadeleri[18].

		Film difüzyon kontrollü	Kül filmi kontrollü	Reaksiyon kontrollü
Sabit boyutlu partiküller	Disk $x_B=1-1/L$ L: yarı kalınlık	$\frac{t}{\tau} = x_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bkC_A}$	$\frac{t}{\tau} = x_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_A}$	$\frac{t}{\tau} = x_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bkC_A}$
	Silindir $x_B=1-(r_c/R)^2$	$\frac{t}{\tau} = x_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bD_e C_A}$	$\frac{t}{\tau} = x_B + (1-x_B)\ln(1-x_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e C_A}$	$\frac{t}{\tau} = 1-(1-x_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_A}$
	Küre $x_B=1-(r_c/R)^3$	$\frac{t}{\tau} = x_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bkC_A}$	$\frac{t}{\tau} = 1-3(1-x_B)^{2/3}+2(1-x_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_A}$	$\frac{t}{\tau} = 1-(1-x_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bkC_A}$
Küçülen küre	Küçük Partikül	$\frac{t}{\tau} = 1-(1-x_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R_o^2}{2bD_e C_A}$	uygulanamaz	$\frac{t}{\tau} = 1-(1-x_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_o}{bkC_A}$
	Büyük partikül	$\frac{t}{\tau} = 1-(1-x_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{R_o^{3/2}}{C_A}$	uygulanamaz	$\frac{t}{\tau} = 1-(1-x_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_o}{bkC_A}$

Bu çalışmada kullanılan oksitli bakır cevherinin minerali malahit yapısında olup ana matriksini silis ve gang mineralleri oluşturmaktadır. Malahit cevheri ile asetik asit arasındaki reaksiyon $A_{(akışkan)} + bB_{(katı)} \rightarrow \text{ürünler}$ şeklinde tanımlanan tipte olup reaksiyon süresince katının boyutunda bir değişme olmadığı kabul edilir. Bu durum dikkate alınarak, reaksiyona girmemiş çekirdeğin yüzey alanı temeline göre kül tabakası içinde alınan bir diferansiyel eleman için A akışkan reaktantının kararlı hal difüzyon denklemi aşağıdaki gibi yazılır [22-25].

$$\frac{d}{dr} \left(r_c^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = 0 \quad (2.11)$$

$r=R$ de $C_A=C_{A0}$ ve $r=r_c$ de $C_A=0$ sınır şartları kullanılarak (2.11)

denkleminin çözümünden kül tabakası içinde A'nın konsantrasyon profili bulunur.

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{r/r_c - 1}{R/r_c - 1} \quad (2.12)$$

Reaksiyon bölgesinde katı reaktan için mol balansı yazılırsa;

$$-r_B (4\pi r_c^2) = \rho_B \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) \quad (2.13)$$

şeklinde olur. Reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyinde kararlı-halde A'nın difüzyon hızı B'nin harcanma hızına eşit olur. Bu durumda,

$$-\frac{1}{b} \rho_B \frac{dr_c}{dt} = D_e \frac{C_{A0}}{R - r_c} \quad (2.14)$$

eşitliği elde edilir. Bu denklemin R ile r_c ve 0 ile t arasındaki integrasyonu sonucunda aşağıdaki ifade bulunur.

$$1 - 2 \frac{r_c}{R} + \frac{r_c^2}{R^2} = \frac{2bD_e C_{A0}}{\rho_B R^2} t \quad (2.15)$$

Bu eşitlik katının dönüşüm kesrine göre ifade edilir ve yeniden düzenlenirse,

$$\frac{t}{t^*} = (1 - (1 - x)^{1/3})^2 \quad (2.16)$$

şeklinde olur. Burada t^* tam dönüşümün olduğu zamana karşılık gelir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$t^* = \frac{\rho_B R^2}{2bD_e C_{A0}} \quad (2.17)$$

2.2. Kaynak Özetleri

Konu ile ilgili daha önce yapılmış çalışmaların kısa bir özeti aşağıda verilmiştir.

Ekmekyapar ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada, oksitli bir bakır cevheri olan malahitden amonyum klorür çözeltisi kullanılarak bakır liçi yapılmıştır. Değişken parametre olarak amonyum klorür konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, tane boyutu ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Çözünme hızının, amonyum klorür konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla arttığı; katı/sıvı oranı, katı tanecik boyutunun artmasıyla da azaldığı tespit edilmiştir. Heterojen reaksiyon modellerine göre deney verileri incelenmiş olup, çözünme hızı karışık kinetik model ile kontrol edildiği bulunmuş ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi 71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [26].

Bingöl ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada malahit cevherinin sülfürik asitteki çözünme kinetiği araştırılmıştır. Liç zamanı, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve tane boyutu parametrelerinin malahit cevherinin çözünme hızına etkisi incelenmiş ve elde edilen verilerden malahitin liç kinetiğinin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir [27].

Ata ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, malahit cevherinin sülfürik asit çözeltileriyle liçi için optimum koşulların belirlenmesi başlıklı çalışmada; optimum koşulların belirlenmesi Taguchi metodu ile dizayn edilmiştir. Seçilen deneysel parametreler ve aralıklar şunlardır. Sıcaklık: 15-45°C; katı/sıvı oranı: 1/3-1/10 g/mL; asit konsantrasyonu: % 2-10; katı tanecik boyutu: -40-3.5 mesh; karıştırma hızı: 240-570 rpm; ve reaksiyon zamanı: 5-45 dakikadır. Bulunan optimum şartlar: sıcaklık: 40°C, katı/sıvı oranı: 1/3 g/mL, asit konsantrasyonu: % 10, katı tanecik boyutu: -30 mesh,

karıştırma hızı: 480 rpm ve reaksiyon zamanı 45 dakikadır. Bu optimum şartlar altında bakırın çözünmesi % 100 olarak bulunmuştur [28].

Yapılan diğer bir çalışmada, malahit cevherinin kükürtdioksit ile doyurulmuş sudaki çözünme kinetiği incelenmiştir. Gaz akış hızı, katı tanecik boyutu, katı/sıvı oranı ve sıcaklık değişken parametre, karıştırma hızı ise sabit parametre olarak seçilmiştir. Deneyler sonucunda çözünme hızı artan katı/sıvı oranı, katı tanecik boyutu ile azaldığı, artan sıcaklık ile arttığı ve gaz akış hızının çözünme hızını etkilemediği tespit edilmiştir. Çözünme kinetiğinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur ve aktivasyon enerjisi 32.12 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [29].

Bingöl ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada oksitli bakır cevherlerinden malahitin sulu amonyak çözeltisi ile liçinde; liç süresi, amonyum hidroksit ve amonyum karbonat konsantrasyonu, pH, $\text{NH}_3/[\text{NH}_4^+]$ oranı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, katı parçacık boyutu ve sıcaklık parametrelerinin malahitin çözünme hızı üzerine etkileri incelenmiş ve optimum liç şartları şöyle belirlenmiştir. 5M NH_4OH + 0.3 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; katı/sıvı oranı : 1/10 g/mL; liç süresi: 120 dk; karıştırma hızı: 300 rpm; Ortam sıcaklığı: 25 °C; katı tanecik boyutu: 450 µm den daha küçük boyutlarda ve bakır veriminin % 98'den fazla olduğu bulunmuştur. Malahitin çözünme hızının ürün tabakasından difüzyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 15 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir [30].

Künkül ve arkadaşlarının yapmış olduğu, amonyak çözeltileri ile malahit arasındaki reaksiyonda, amonyak konsantrasyonu, katı tanecik boyutu, sıcaklık, katı/sıvı oranı parametrelerinin liç kinetiğine etkisi incelenmiştir. Liç hızının amonyak konsantrasyonu, sıcaklık ile arttığı, katı/sıvı oranı, katı tanecik boyutunun artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 22.34 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [31].

Yartaşı ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Bakır(II) oksidin amonyum klorür çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiş. Reaksiyon hızının ürün tabakasından difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi 19,44 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [32].

Dönmez ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, sülfürik asitli bir ortamda bakır iyonları içeren çözeltiden, dönen bir alüminyum disk üzerine bakırın sementasyon kinetiği çalışmasında, sementasyon kinetiğine sıcaklık, Cu^{+2} iyonu konsantrasyonu, alüminyum diskin dönme hızı ve pH incelenmiştir. Reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Sementasyon reaksiyonu için bulunan aktivasyon enerjisi 14.1 kJ/mol olduğu belirlenmiştir [33].

Mackinnon ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, sülfürik asitli bir ortamda Cu^{+2} iyonları içeren çözeltide saf bir alüminyum disk ile bakırın sementasyon kinetiği çalışmasında başlangıç bakır iyonları konsantrasyonu, sıcaklık, başlangıç hidrojen iyonu konsantrasyonu ve alüminyum diskin dönme hızı değişken parametreler olarak seçilmiş ve sementasyon kinetiği üzerine etkileri incelenmiştir. Başlangıçta düşük bakır iyonu içeren çözeltilerin sementasyon kinetiği iki kontrol mekanizmasına göre kontrol edildiği; 40°C'nin üzerinde difüzyon kontrollü, ve 40°C'nin altında yüzey reaksiyon kontrollü olduğu; başlangıçta yüksek bakır iyonu konsantrasyonlarında sementasyon hızının kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur [34].

Demirkıran ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Cu^{+2} iyonu bulunduran bir çözeltide çinko ile bakırın sementasyon kinetiği adlı bir çalışmada, metalik çinko kullanılarak çinko içeren bakır çözeltilerinden bakırın sementasyonu incelenmiştir. Bakırın sementasyonu üzerine bakır, çinko, amonyum klorür konsantrasyonu, karıştırma hızı, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sementasyon hızı, sıcaklık, karıştırma hızı, başlangıç bakır iyonu konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. pH=1-4 aralığında pH'nın artmasıyla hızın arttığı, fakat yüksek pH'larda önemli derecede etkilenmediği gözlenmiştir. Bakırın sementasyon hızı Zn^{+2} iyonu konsantrasyonu ile artmıştır. Sementasyon hızının birinci mertebeden kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir [35].

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

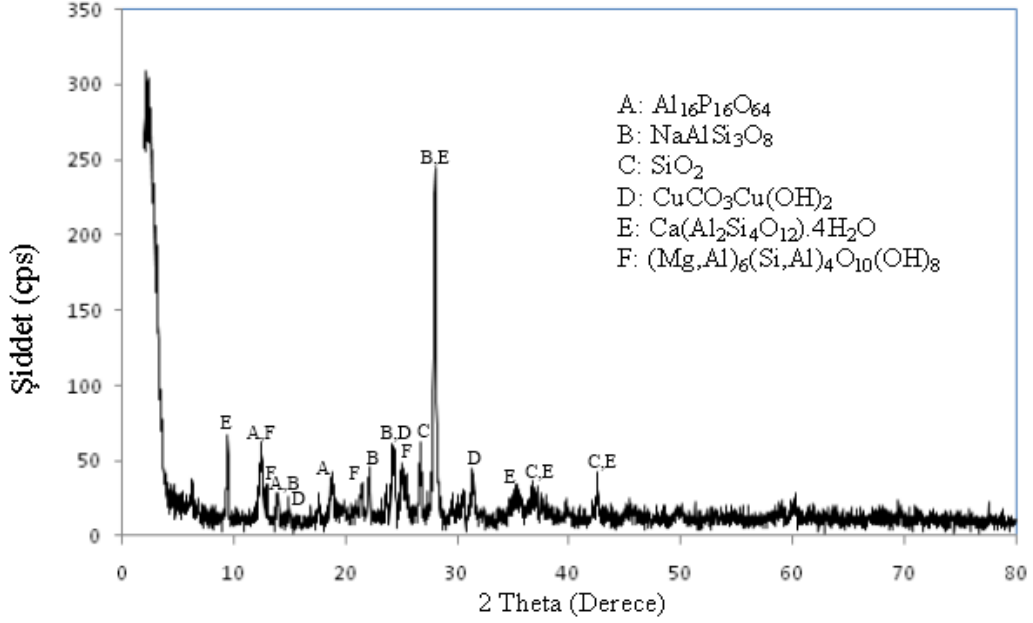
3.1. Cevherin Kimyasal Analizi ve Reaksiyona Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan malahit($\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$) cevheri Elazığ ili çevresinden temin edilmiş olup halihazırda MTA kayıtlarında yer almamaktadır. Cevher kırılarak, değirmende öğütülmüş ve daha sonra elenerek -50+70, -70+80, -80+100, -100+120, -120+140 mesh fraksiyonlarına ayrılmıştır. Malahit cevherinin XRF ile yapılan element analizi Çizelge 3.1. de gösterilmiş olup, cevherde ortalama % 4 Cu olduğu tespit edilmiştir. Malahit cevherinin XRD analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 3.1. de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan malahit cevherinin kimyasal analizi

Sembol	Element	%
Na_2O	Sodyum	2.3
MgO	Mağnezyum	8.2
Al_2O_3	Alüminyum	19
SiO_2	Silisyum	52
P_2O_5	Fosfor	0.18
K_2O	Potasyum	0.26
CaO	Kalsiyum	3.7
TiO_2	Titanyum	1.3
MnO	Mangan	0.15
Fe_2O_3	Demir	7.7
CuO	Bakır	6.8
Diğerleri	---	1.74

Analizlerde ve deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar Merck yapımı olup, hepsi analitik saflıktadır. Bakır ve demir tayinleri ayrıca kompleksometrik yöntemle yapılmış ve XRF sonuçlarıyla doğrulanmıştır.



Şekil 3.1. Malahit cevherinin XRD spektrumu

XRF ve XRD analizleri İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında yapılmıştır. X-Ray Difraktometre spektrumunda yapılan incelemede baskın olan piklerin malahit, albit, kuvars, laumanitite minerallerine ait olduğu tespit edilmiştir.

3.2. Deneysel Yöntem

3.2.1. Liç İşleminin Yapılışı

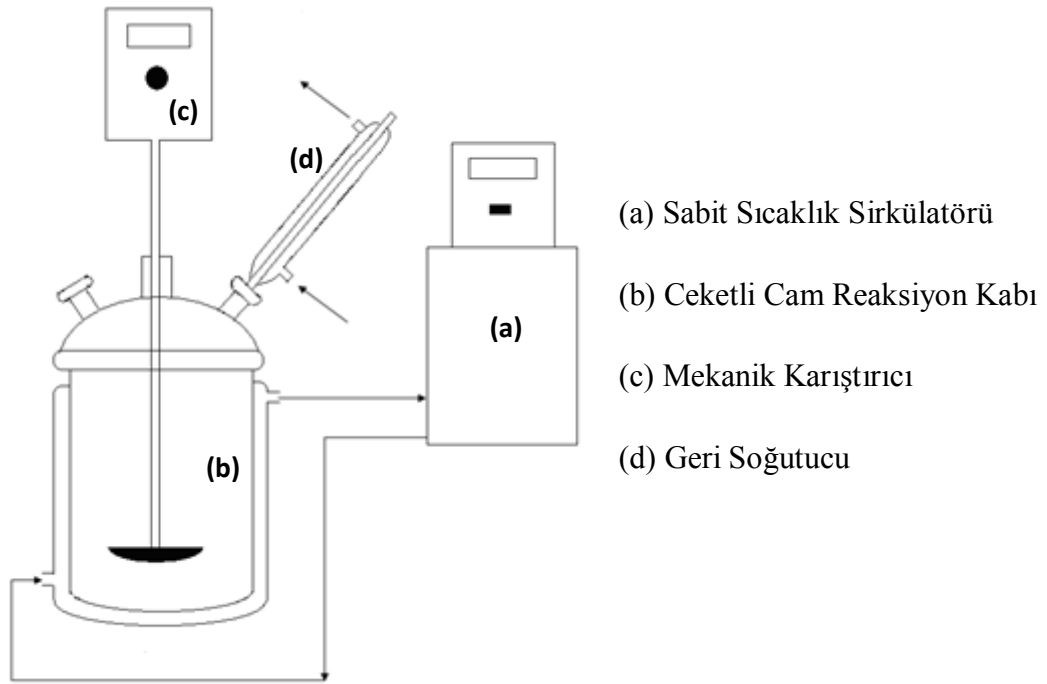
Liç işlemleri için 750 mL'lik ceketli bir cam reaktör kullanılmıştır. Reaksiyon kabına her defasında istenen molaritede 500 mL asetik asit çözeltisi ilave edilmiş ve asetik asit çözeltisi istenen sıcaklığa ulaşınca kadar karıştırılmıştır. Sıcaklık istenen değere ulaşınca, reaksiyon kabına belirli miktarda cevher numunesi ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyonun yürüyüşünü izlemek için belirli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından numuneler alınarak, kompleksometrik yöntemle bakır miktarı tespit edilmiştir. Seçilen komplekson etilen diamin tetra asetik asidin disodyum tuzu(Titriplex III)'dur. Cevherdeki malahitin reaksiyona girme derecesi bakırın çözeltiye geçen miktarına göre hesaplanmıştır.

Dönüşüm kesri aşağıdaki formülle ifade edilmiştir.

$$X_{Cu}=[\text{çözeltiye geçen bakır miktarı} / \text{Orijinal örnekteki bakır miktarı}]$$

3.2.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Deney düzeneği 750 mL’lik toplam hacme sahip, üç girişi olan ceketli camdan yapılmış bir reaktör, ve buna bağlı bir mekanik karıştırıcı ile bir geri soğutucu ve sabit sıcaklık sirk lat r nden ibarettir. Karıştırma aparatı, teflondan yapılmış türbin tipi düz kanatçıklı bir palet ve bu paletin bağlı bulunduğu teflon bantla sarılmış metal bir çubuktan oluşmaktadır. Liçing işleminde kullanılan deney düzeneği şekil 3.2. de görülmektedir.



şekil 3.2. Liçing ve Sementasyon işleminin yapıldığı deney düzeneği

3.2.3. Liçing İşlemleri için Kullanılan Parametreler

Deneylerde; reaksiyon sıcaklığı, tanecik boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve asetik asit konsantrasyonu değişken parametre olarak seçilmiş ve değerleri  izelge 3.2. de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Liçing deneylerinde kullanılan değişken parametreler ve değerleri

Parametreler	Seçilen Parametre Değerleri							
Tane boyutu, μm	252	195	164	137				
Katı/Sıvı oranı, g/mL	8/500	4/500	2/500	1/500	0,5/500			
Konsantrasyon, M	0.5	1	2	3				
Karıştırma hızı, rpm	200	400	600					
Reaksiyon sıcaklığı, $^{\circ}\text{C}$	20	30	35	40	45	50	55	60

3.2.4. Sementasyon İşleminin Yapılışı

Sementasyon işlemleri için Şekil 3.2. deki düzenek kullanılmıştır. Reaksiyon kabına her defasında istenen konsantrasyona ayarlanmış 500 mL’lik bakır iyonları ihtiva eden liç çözeltisi konulmuş ve çözelti istenen sıcaklığa ulaşınca kadar karıştırma yapılarak beklenmiştir. Daha sonra çözeltinin pH’ı istenen değere ayarlanarak, sementasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Bakır sementasyonu mekanik karıştırıcının paleti olarak kullanılan alüminyum disk vasıtasıyla yapılmıştır. Alüminyum disk 0.5 cm kalınlığında ve 5 cm çapında ebatlara sahiptir. Reaksiyon süresince belirli zamanlarda reaksiyon kabından numuneler alınarak süzölmüş ve süzölmüş kalan bakır miktarı belirlenerek reaksiyonun yürüyüşü izlenmiştir.

3.2.5. Sementasyon İşlemleri için Kullanılan Parametreler

Deneylerde; reaksiyon sıcaklığı, Cu^{+2} konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı değişken parametre olarak seçilmiş ve değerleri Çizelge 3.3. de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Sementasyon deneylerinde kullanılan değişken parametreler ve değerleri

Parametreler	Seçilen Parametre Değerleri				
pH	1	1.5	2	2.5	3.26 (serbest)
Cu ⁺² Konsantrasyonu, M	0.02	0.01	0.005	0.0025	
Karıştırma hızı, rpm	200	300	400	500	
Reaksiyon sıcaklığı, °C	20	30	40	50	60

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Liçing Deneyleri

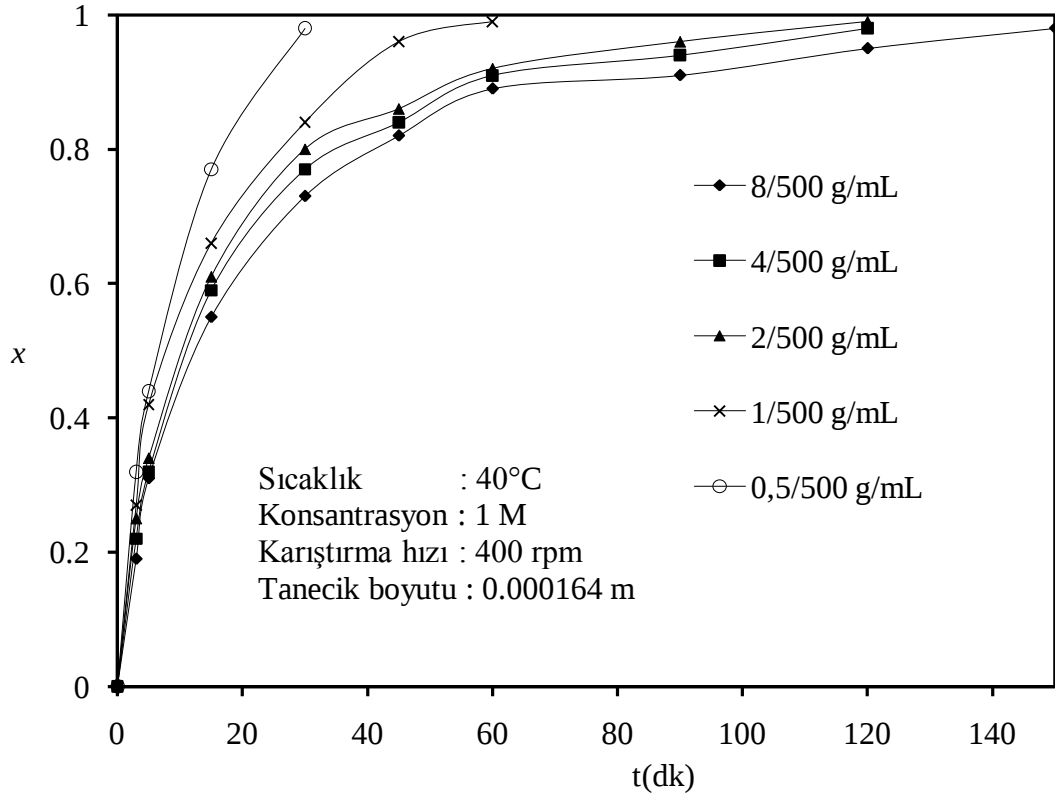
Malahit cevherinin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranı, asetik asit konsantrasyonu, katı tanecik boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı gibi değişken parametrelerin etkileri incelenmiştir.

4.1.1. Katı/Sıvı Oranının Dönüşüm Üzerine Etkisi

Katı/Sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi 0.5/500, 1/500, 2/500, 4/500, 8/500 g/mL değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde asetik asit konsantrasyonu 1M, karıştırma hızı 400 rpm, sıcaklık 40 °C, tanecik boyutu 164 µm olarak sabit tutuldu. Deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4.1. de verilmiş ve Şekil 4.1 de grafik edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi katı/sıvı oranının azalmasıyla dönüşüm artmıştır.

Çizelge 4.1. Katı/Sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi

t zaman (dk)	Katı/Sıvı oranı, g/mL				
	8/500	4/500	2/500	1/500	0,5/500
	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x
3	0.19	0.22	0.25	0.27	0.32
5	0.31	0.32	0.34	0.42	0.44
15	0.55	0.59	0.61	0.66	0.77
30	0.73	0.77	0.80	0.84	0.98
45	0.82	0.84	0.86	0.96	---
60	0.89	0.91	0.92	0.99	---
90	0.91	0.94	0.96	---	---
120	0.95	0.98	0.99	---	---
150	0.98	---	---	---	---



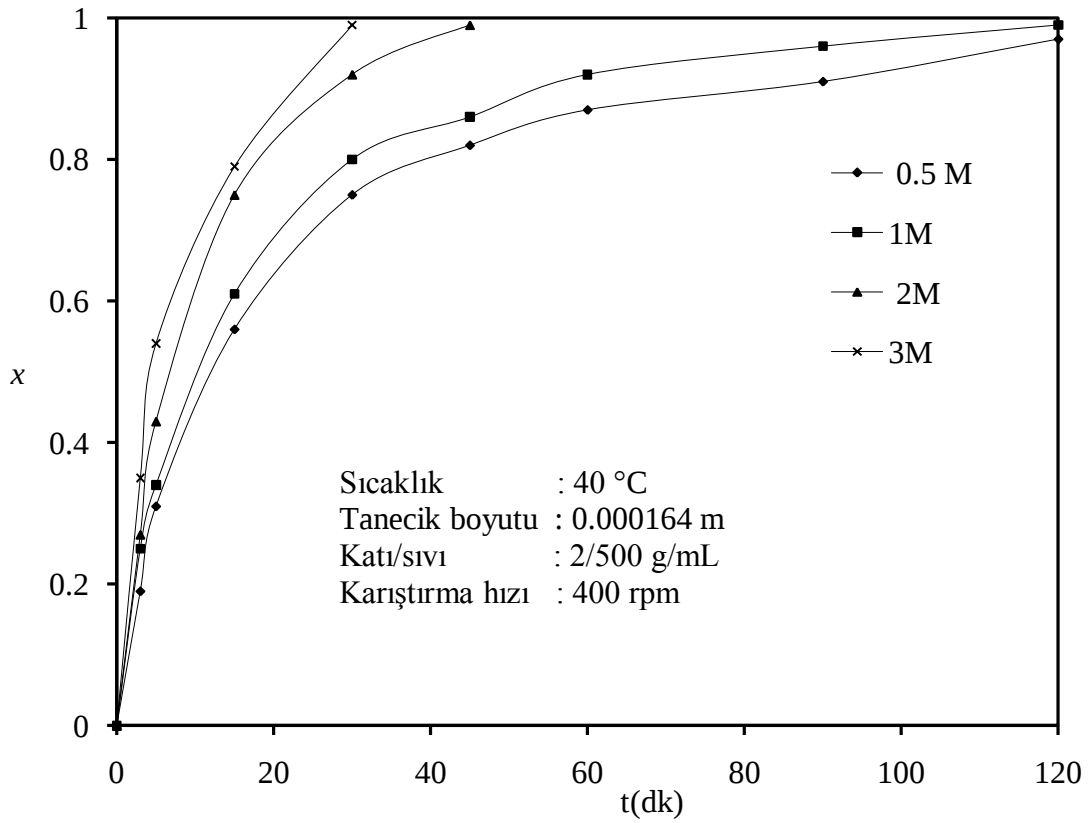
Şekil 4.1. Katı/Sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi

4.1.2. Asetik Asit Konsantrasyonunun Dönüşüm Üzerine Etkisi

Dönüşüm hızı üzerine asetik asit konsantrasyonunun etkisi 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 M konsantrasyonlarda incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 40 °C, karıştırma hızı 400 rpm, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL ve tane boyutu 164 µm olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4.2. de verilmiştir. Bu değerler Şekil 4.2. de görüldüğü gibi grafik edilmiştir. Asetik asit konsantrasyonunun artması ile zamanla çözeltiye geçen Cu^{+2} iyonlarının miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. Asetik asit konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi

t zaman (dk)	Asetik Asit Konsantrasyonu, M			
	0.5	1	2	3
	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x
3	0.19	0.25	0.27	0.35
5	0.31	0.34	0.43	0.54
15	0.56	0.61	0.75	0.79
30	0.75	0.80	0.92	0.99
45	0.82	0.86	0.99	---
60	0.87	0.92	---	---
90	0.91	0.96	---	---
120	0.97	0.99	---	---



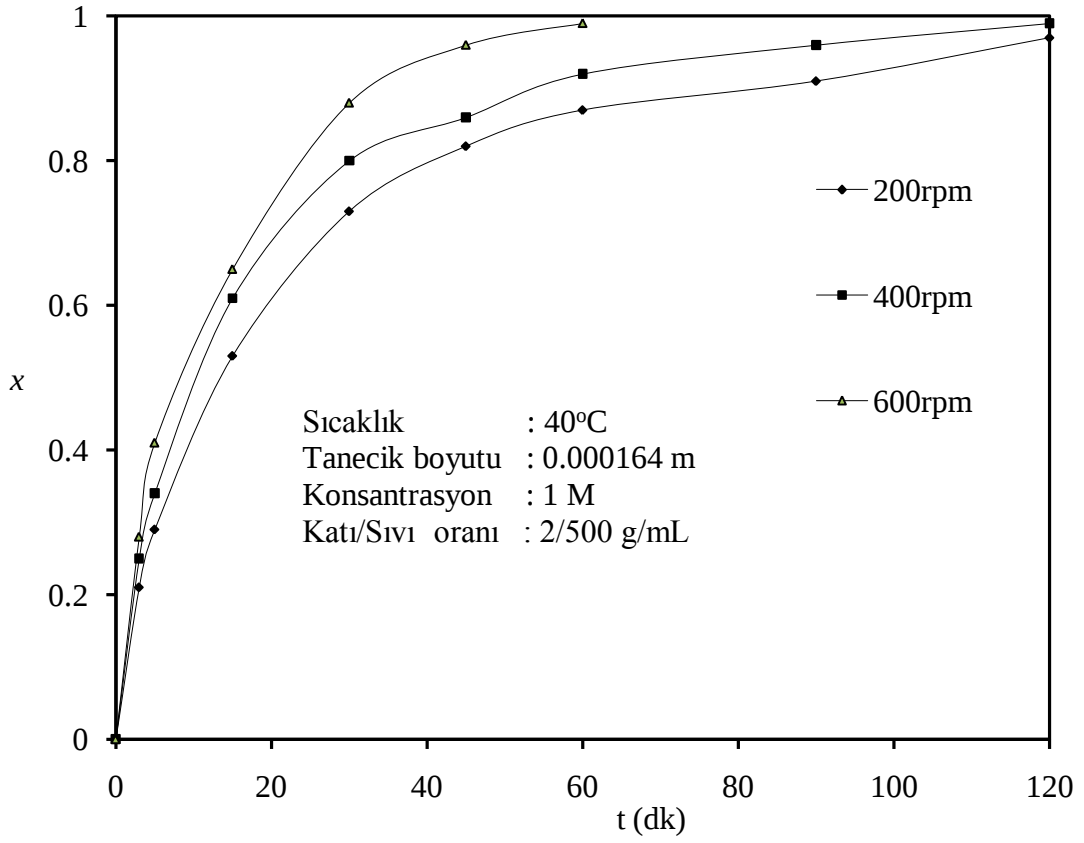
Şekil 4.2. Asetik asit konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi

4.1.3. Karıştırma Hızının Dönüşüm Üzerine Etkisi

Karıştırma hızının dönüşüm üzerine etkisi 200, 400, 600 rpm karıştırma hızlarında incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 40 °C, asetik asit konsantrasyonu 1M, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL, tanecik boyutu 164 µm olarak sabit tutuldu. Deneyler sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.3. de verilmiş ve Şekil 4.3 de grafiğe geçirilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi karıştırma hızının artmasıyla dönüşümün arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.3. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi

t zaman (dk)	Karıştırma hızı, rpm		
	200	400	600
	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x
3	0.21	0.25	0.28
5	0.29	0.34	0.41
15	0.53	0.61	0.65
30	0.73	0.80	0.88
45	0.82	0.86	0.96
60	0.87	0.92	0.99
90	0.91	0.96	---
120	0.97	0.99	---



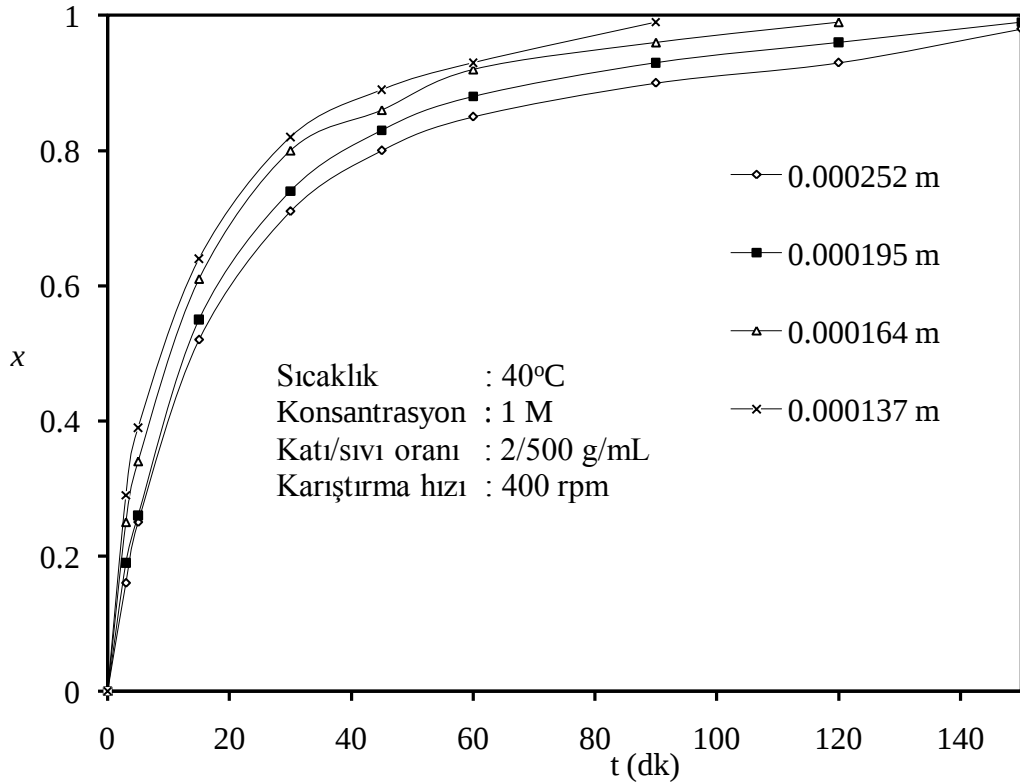
Şekil 4.3. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi

4.1.4. Katı Tanecik Boyutunun Dönüşüm Üzerine Etkisi

Bu çalışmada dönüşüm üzerine tanecik boyutunun etkisi 252, 195, 164, 137 μm ortalama katı tanecik boyutlarında incelendi. Bu değerler seçilen elek aralıklarının aritmetik ortalamalarıdır. Deneylerde asetik asitin konsantrasyonu 1M, karıştırma hızı 400 rpm, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL olarak sabit tutuldu. Deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4.4. de verilmiş ve Şekil 4.4 de grafik haline getirilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere katı tanecik boyutunun küçülmesi ile dönüşümün arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. Katı tanecik boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi

t zaman (dk)	Katı Tanecik Boyutu, μm			
	252	195	164	137
	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x
3	0.16	0.19	0.25	0.29
5	0.25	0.26	0.34	0.39
15	0.52	0.55	0.61	0.64
30	0.71	0.74	0.80	0.82
45	0.80	0.83	0.86	0.89
60	0.85	0.88	0.92	0.93
90	0.90	0.93	0.96	0.99
120	0.93	0.96	0.99	---
150	0.98	0.99	---	---



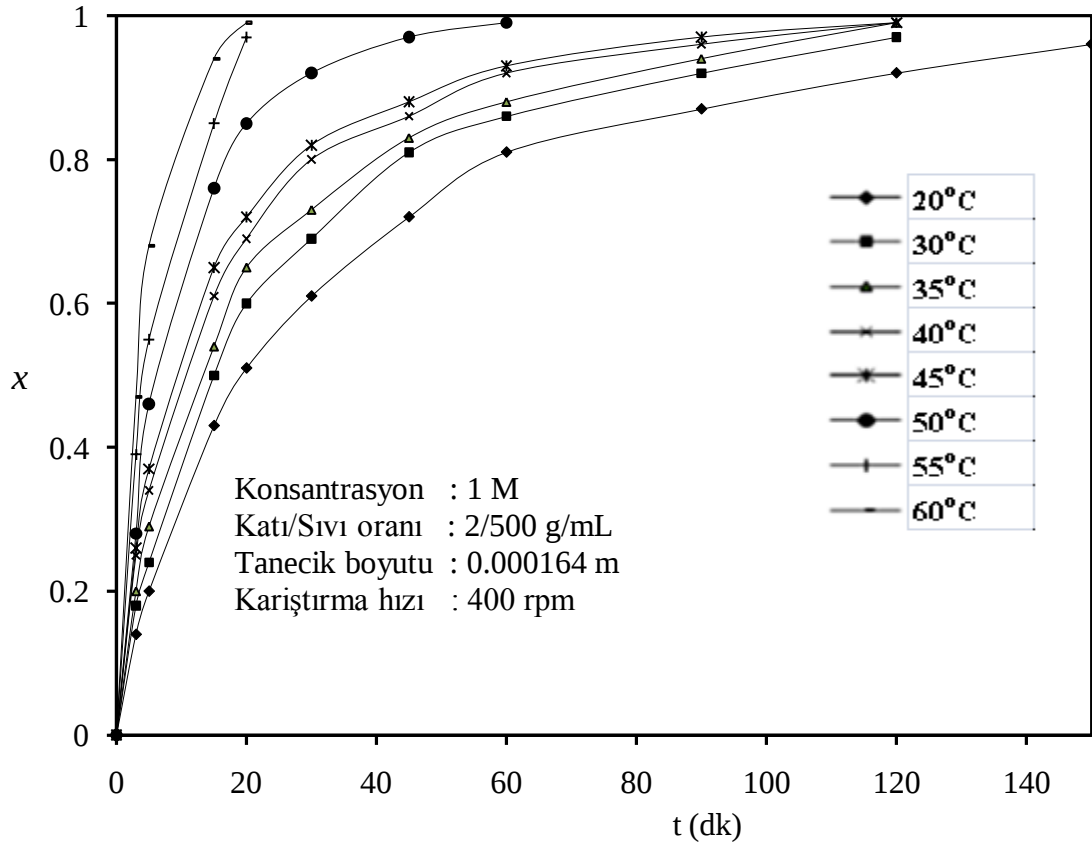
Şekil 4.4. Katı tanecik boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi

4.1.5. Reaksiyon Sıcaklığının Dönüşüm Üzerine Etkisi

Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığının dönüşüm üzerine etkisi 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 °C sıcaklıklarda izlenmiştir. Asetik asit konsantrasyonu 1M, karıştırma hızı 400 rpm, katı tanecik boyutu 164 µm, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL olarak sabit tutuldu. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.5. de verilmiş ve Şekil 4.5. de grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile dönüşüm artmaktadır.

Çizelge 4.5. Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi

t zaman (dk)	Reaksiyon Sıcaklığı, °C							
	20	30	35	40	45	50	55	60
	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x
3	0.14	0.18	0.20	0.25	0.26	0.28	0.39	0.47
5	0.20	0.24	0.29	0.34	0.37	0.46	0.55	0.68
15	0.43	0.50	0.54	0.61	0.65	0.76	0.85	0.94
30	0.51	0.60	0.65	0.69	0.72	0.85	0.97	0.99
45	0.61	0.69	0.73	0.80	0.82	0.92	---	---
60	0.72	0.81	0.83	0.86	0.88	0.97	---	---
90	0.81	0.86	0.88	0.92	0.93	0.99	---	---
120	0.87	0.92	0.94	0.96	0.97	---	---	---
150	0.92	0.97	0.99	0.99	0.99	---	---	---
180	0.96	---	---	---	---	---	---	---



Şekil 4.5. Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi

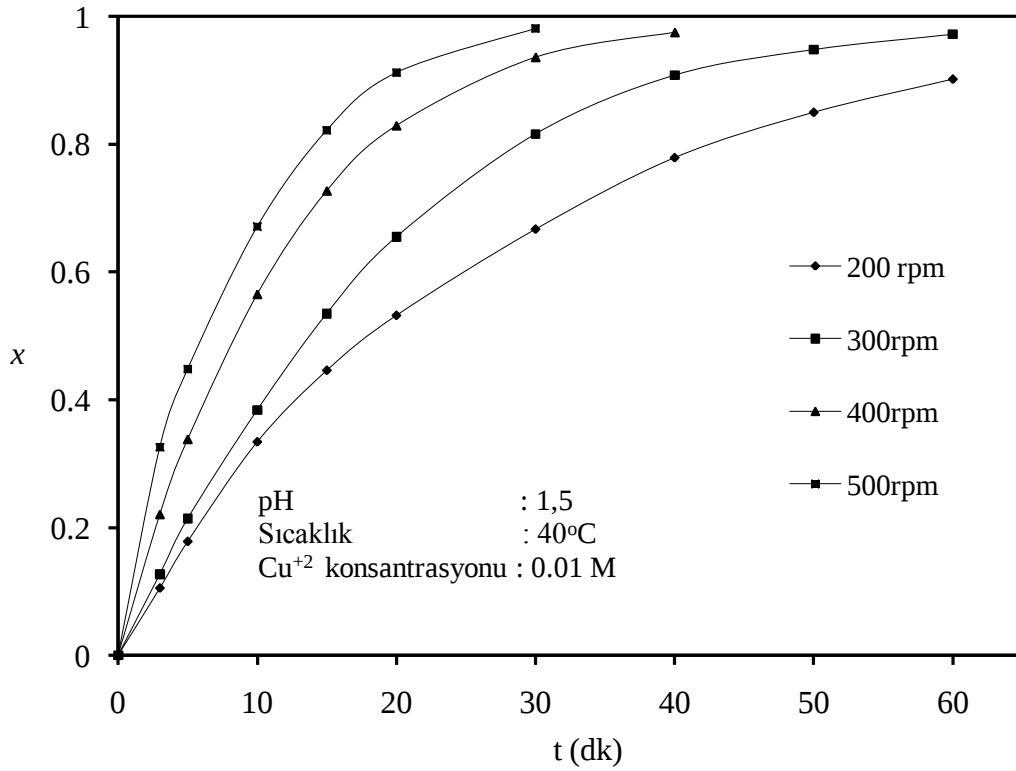
4.2. Sementasyon Deneyleri

4.2.1. Karıştırma Hızının Sementasyon Üzerine Etkisi

Karıştırma hızının sementasyon üzerine etkisi 200, 300, 400, 500 rpm karıştırma hızlarında incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 40°C, Cu^{+2} konsantrasyonu yaklaşık 0.01 M, pH=1,5 olarak sabit tutuldu. Deneyler sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.6. da tablo haline getirilmiş ve Şekil 4.6. daki grafik elde edilmiştir. Burada karıştırma hızının, sementasyon üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6. Karıştırma hızının sementasyon üzerine etkisi

t zaman (dk)	Karıştırma hızı, rpm			
	200	300	400	500
	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x
3	0.11	0.13	0.22	0.33
5	0.18	0.21	0.34	0.45
10	0.33	0.38	0.56	0.67
15	0.45	0.53	0.73	0.82
20	0.53	0.65	0.83	0.91
30	0.68	0.82	0.94	0.98
40	0.78	0.91	0.97	---
50	0.85	0.95	0.99	---
60	0.90	0.97	---	---



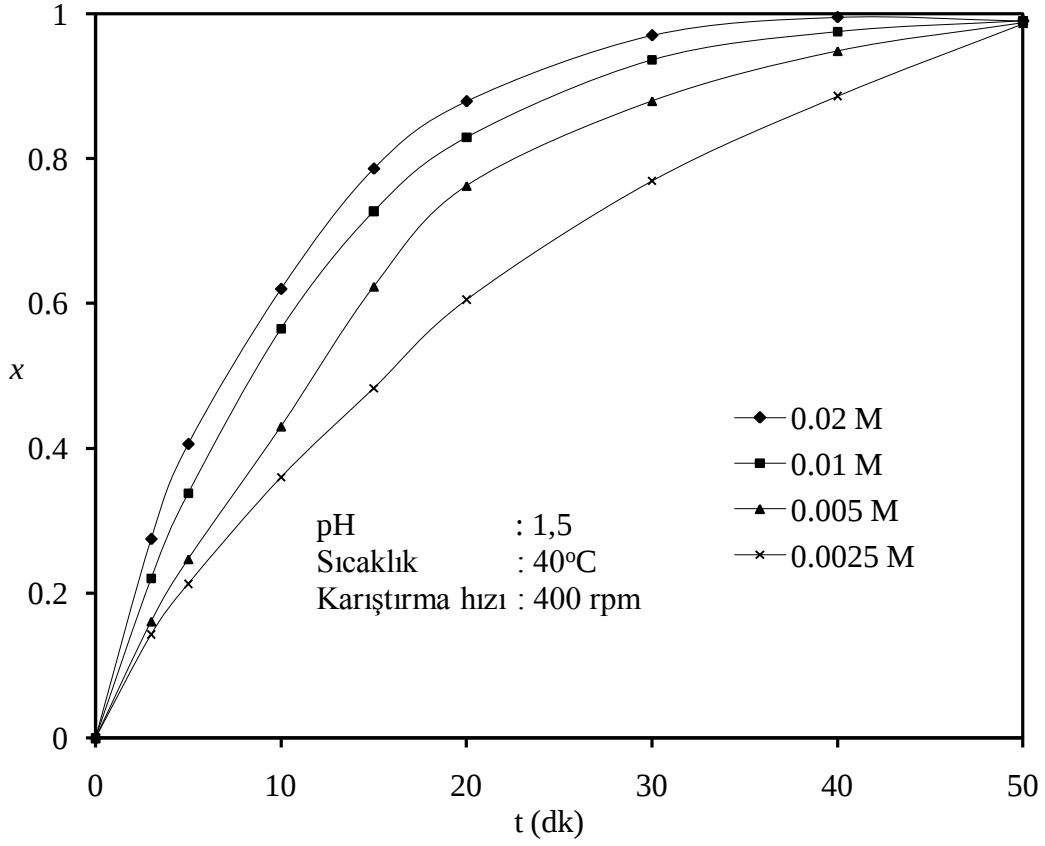
Şekil 4.6. Karıştırma hızının sementasyon üzerine etkisi

4.2.2. Cu⁺² İyonu Konsantrasyonunun Sementasyon Üzerine Etkisi

Sementasyon hızı üzerine Cu⁺² Konsantrasyonunun etkisi 0.02, 0.01, 0.005, 0.0025 M konsantrasyonlarda incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 40°C, karıştırma hızı 400 rpm, pH=1,5 olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen veriler Çizelge 4.7. de verilmiştir. Şekil 4.7. de görüldüğü gibi Cu⁺² konsantrasyonunun artması ile zamanla çöken Cu metali miktarının arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.7. Cu⁺² iyonu konsantrasyonunun sementasyon üzerine etkisi

t zaman (dk)	Konsantrasyon, M			
	0.02	0.01	0.005	0.0025
	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x
3	0.27	0.22	0.16	0.14
5	0.41	0.34	0.25	0.21
10	0.62	0.56	0.43	0.36
15	0.79	0.73	0.62	0.48
20	0.88	0.83	0.76	0.61
30	0.97	0.94	0.88	0.77
40	0.99	0.97	0.95	0.89
50	---	0.99	0.99	0.99



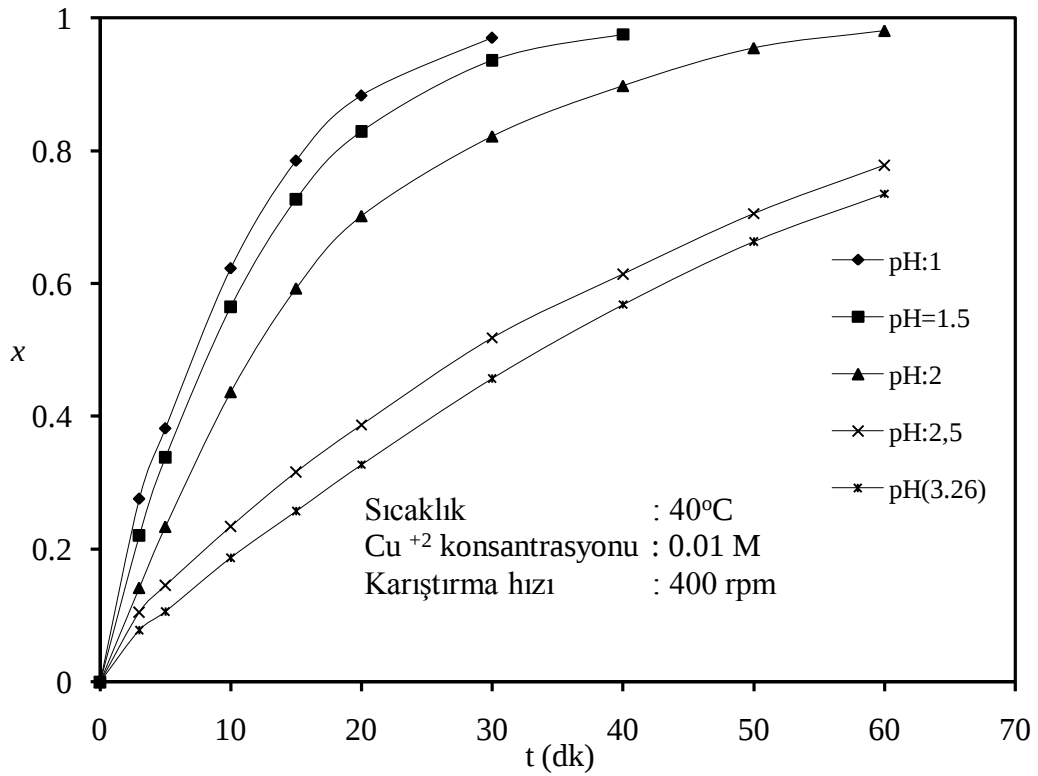
Şekil 4.7. Cu^{+2} iyonu konsantrasyonunun sementasyon üzerine etkisi

4.2.3. Ortamın pH'ının Sementasyon Üzerine Etkisi

Sementasyon hızı üzerine pH'nın etkisi 1, 1.5, 2, 2.5, 3.26 (serbest pH) değerlerinde incelendi. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 40 °C, karıştırma hızı 400 rpm, Cu^{+2} konsantrasyonu yaklaşık 0.01M olarak sabit tutulmuştur. Bu işlem elde edilen veriler Çizelge 4.8. de verilmiştir. Bu sonuçların grafiği Şekil 4.8. deki gibidir. Şekil incelendiğinde pH'ın sementasyon hızı üzerine etkisinin düzgün bir şekilde seyretmediği görülmektedir. Yapılan denemelerden en uygun pH'ın 1,5 değerinde olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8. pH'ın sementasyon üzerine etkisi

t zaman (dk)	pH				
	1	1,5	2	2,5	3,26 (Serbest)
	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x
3	0.28	0.22	0.14	0.11	0.08
5	0.38	0.34	0.23	0.14	0.11
10	0.62	0.56	0.44	0.23	0.19
15	0.78	0.73	0.59	0.32	0.26
20	0.88	0.83	0.70	0.39	0.33
30	0.97	0.94	0.82	0.52	0.46
40	---	0.97	0.90	0.61	0.57
50	---	0.99	0.95	0.71	0.66
60	---	---	0.98	0.78	0.74



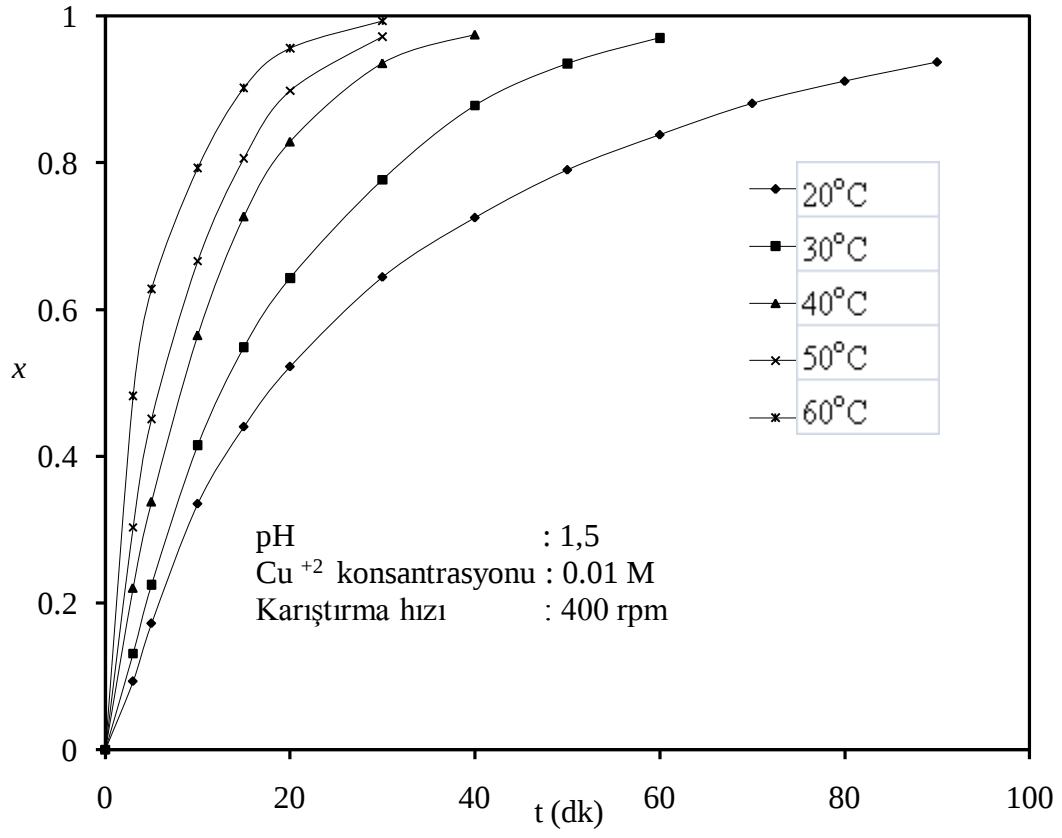
Şekil 4.8. pH'ın sementasyon üzerine etkisi

4.2.4. Reaksiyon Sıcaklığının Sementasyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığının bakır sementasyonu üzerine etkisi 20, 30, 40, 50, 60 °C sıcaklıklarda izlenmiştir. Bu çalışmada Cu^{+2} konsantrasyonu 0.01M, karıştırma hızı 400 rpm, pH=1.5 olarak sabit tutuldu. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.9. da verilmiş ve Şekil 4.9 da grafiğe geçirilmiştir. Sementasyon hızının sıcaklıkla oldukça arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.9. Sıcaklığın sementasyon üzerine etkisi

t zaman (dk)	Sıcaklık, °C				
	20	30	40	50	60
	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x	Dönüşüm x
3	0.09	0.13	0.22	0.30	0.48
5	0.17	0.22	0.34	0.45	0.63
10	0.33	0.41	0.56	0.67	0.79
15	0.44	0.55	0.73	0.81	0.90
20	0.52	0.64	0.83	0.90	0.96
30	0.64	0.78	0.94	0.97	0.99
40	0.72	0.89	0.97	---	---
50	0.79	0.93	0.99	---	---
60	0.84	0.97	---	---	---
70	0.88	---	---	---	---
80	0.91	---	---	---	---
90	0.94	---	---	---	---



Şekil 4.9. Sıcaklığın sementasyon üzerine etkisi

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1. Liçing Deneyleri için İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi

Katı/Sıvı oranının artmasıyla çözünme hızı azalmaktadır. Maksimum çözünme hızı 0.5/500 g/mL olan deneylerde daha kısa sürede gözlenmiştir. Katı taneciklerin hareket etme yeteneği çözelti miktarı arttıkça artmaktadır. Asetik asit konsantrasyonu arttıkça çözünme hızı artmaktadır. Reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerin bir fonksiyonu olduğundan asetik asit konsantrasyonunun artması ile çözünme hızı artar.

Karıştırma hızı arttıkça çözünme hızında artma olduğu görülmektedir. Karıştırma hızının 600 rpm değerine kadar arttırılmasıyla dış difüzyon arttırılmış ancak bu değerden sonra film difüzyon direnci elimine edildiğinden karıştırma hızı prosesin genel hızını etkilememektedir.

Katı parçacık boyutu küçüldükçe taneciklerin toplam yüzey alanı artar. Homojen reaksiyonlarda reaksiyon hızı sadece konsantrasyon ve sıcaklığın fonksiyonu olmasına karşın heterojen reaksiyonlarda katı parçacığın yüzey alanı reaksiyon hızını önemli derecede etkileyen bir parametredir.

Genellikle kimyasal reaksiyonların hızlarının sıcaklıkla arttığı bilinmektedir. Arrhenius teorisine göre reaksiyon hız sabiti sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Sıcaklığın artmasıyla moleküller daha hızlı hareket eder ve daha sık birbirleriyle çarpışırlar; dolayısıyla reaksiyon vermeleri daha mümkün hale gelir. Reaksiyonun sıcaklığa duyarlılığı aktivasyon enerjisinin büyük ve küçük olma durumuna göre çok veya az olabilir.

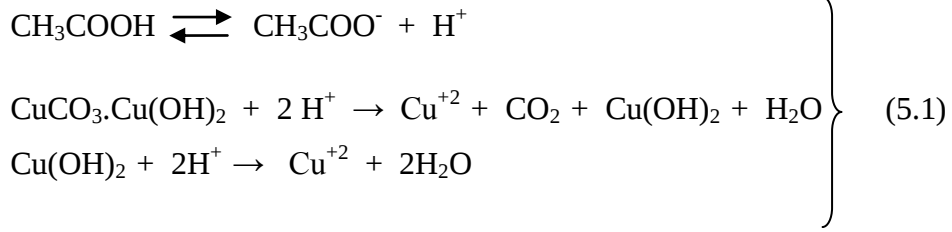
5.1.1. Liçing Sonuçlarının Kinetik Model denklemlerine Uygulanması

Malahit cevherinin asetik asit çözeltisinde çözünme kinetiğinin belirlenmesi için hidrometalurjik proseslerin kinetiği bölümünde anlatılan eşitliklerden faydalanılarak t/t^* değerlerine karşı t değerleri grafik edilmiş ve prosesin kinetiğinin en uygun şekilde,

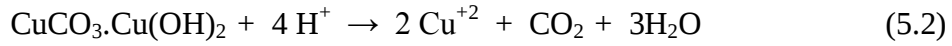
$$t/t^* = [1 - (1-x)^{1/3}]^2 \quad (2.16)$$

denkleminle temsil edilebileceği kanaatine varılmıştır.

Kinetik hesaplamalara esas teşkil edecek olan malahit minerali ile asetik asit arasındaki reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi olur.

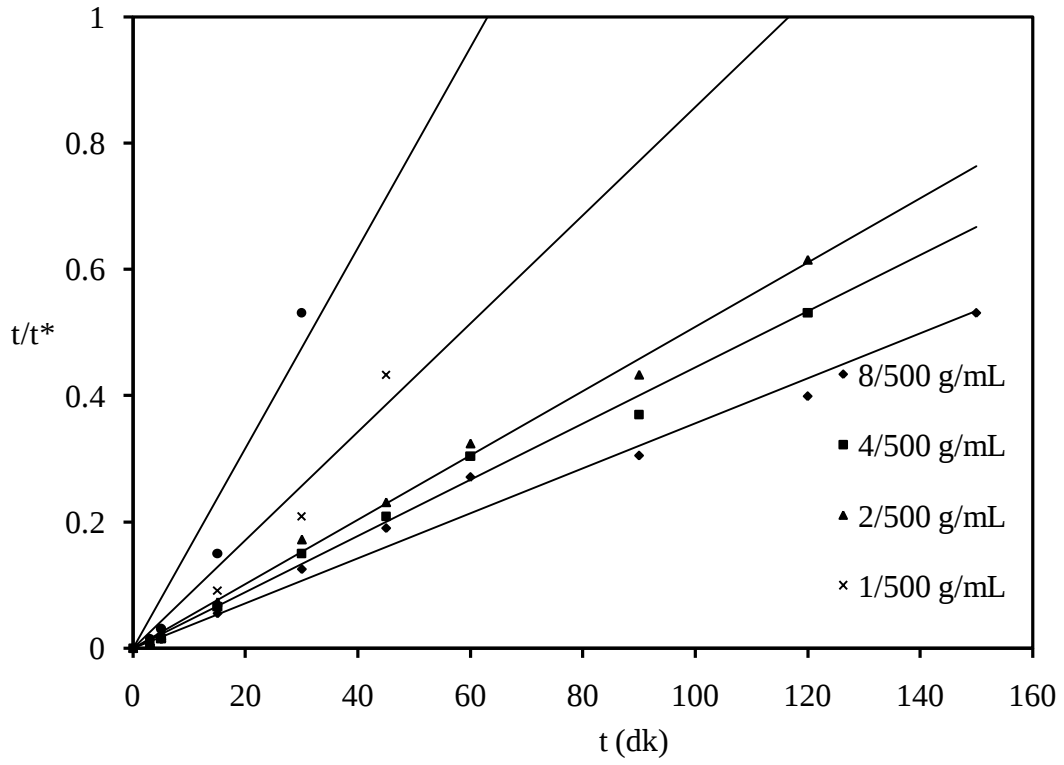


Cevherde bulunan demir minerali önce çözünmekte ancak ortamın pH'nın 3.0 civarında olması sebebiyle Fe(OH)_3 halinde çökmektedir.

İncelenen bütün değişken parametreler için $t/t^* \leftrightarrow t$ grafikleri ve çizelgeleri oluşturulmuş olup, Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5. de grafikler ve Çizelge 5.1, Çizelge 5.2, Çizelge 5.3, Çizelge 5.4, Çizelge 5.5 deki çizelgeler ile gösterilmiştir. Bütün bu şekillerden görüldüğü üzere, orijinden geçen düz doğrular elde edilmiştir. Dolayısıyla, önerilen bu kinetik denklemin bu prosesi iyi bir şekilde ifade edebileceği düşünülmüştür.

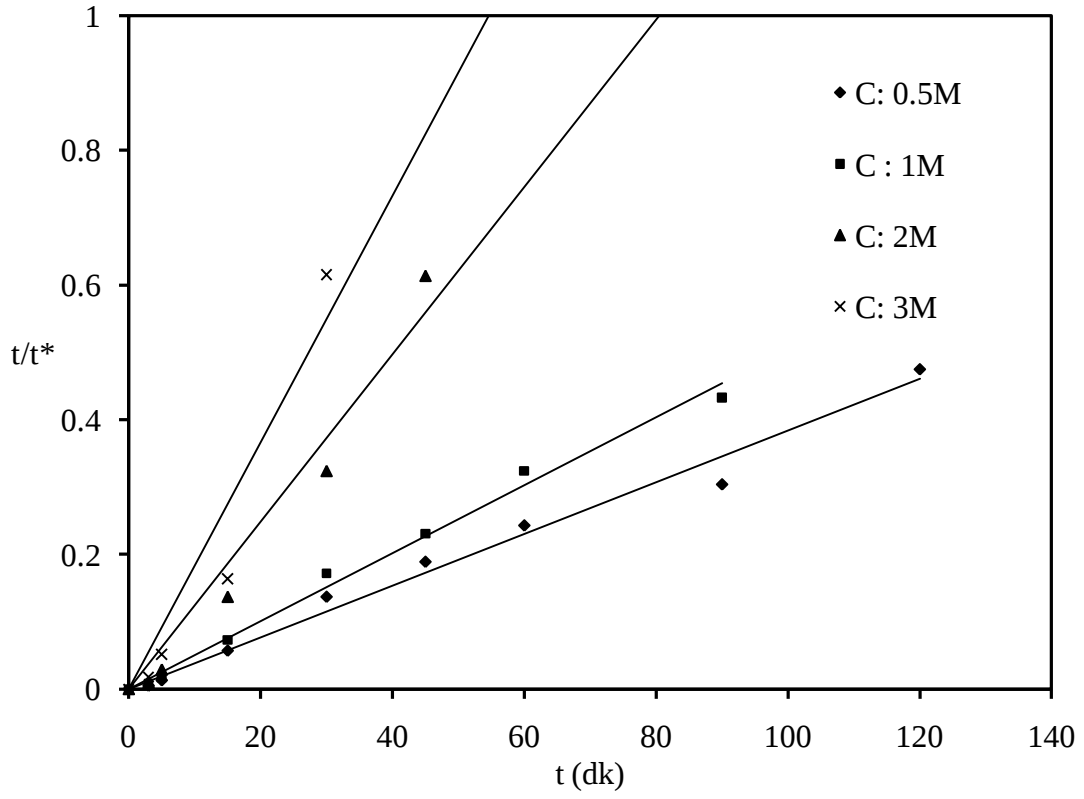
Çizelge 5.1. Katı/Sıvı oranı için zamanla değişen t/t^* değerleri

t zaman (dk)	Katı/Sıvı Oranı, g/mL				
	8/500	4/500	2/500	1/500	0,5/500
	t/t^*	t/t^*	t/t^*	t/t^*	t/t^*
3	0.005	0.006	0.008	0.010	0.015
5	0.014	0.015	0.017	0.028	0.031
15	0.055	0.066	0.073	0.091	0.150
30	0.125	0.15	0.172	0.209	0.531
45	0.190	0.209	0.231	0.433	---
60	0.271	0.304	0.433	---	---
90	0.305	0.37	0.615	---	---
120	0.399	0.531	---	---	---
150	0.531	---	---	---	---



Çizelge 5.2. Asetik asit konsantrasyonu için zamanla değişen t/t^* değerleri

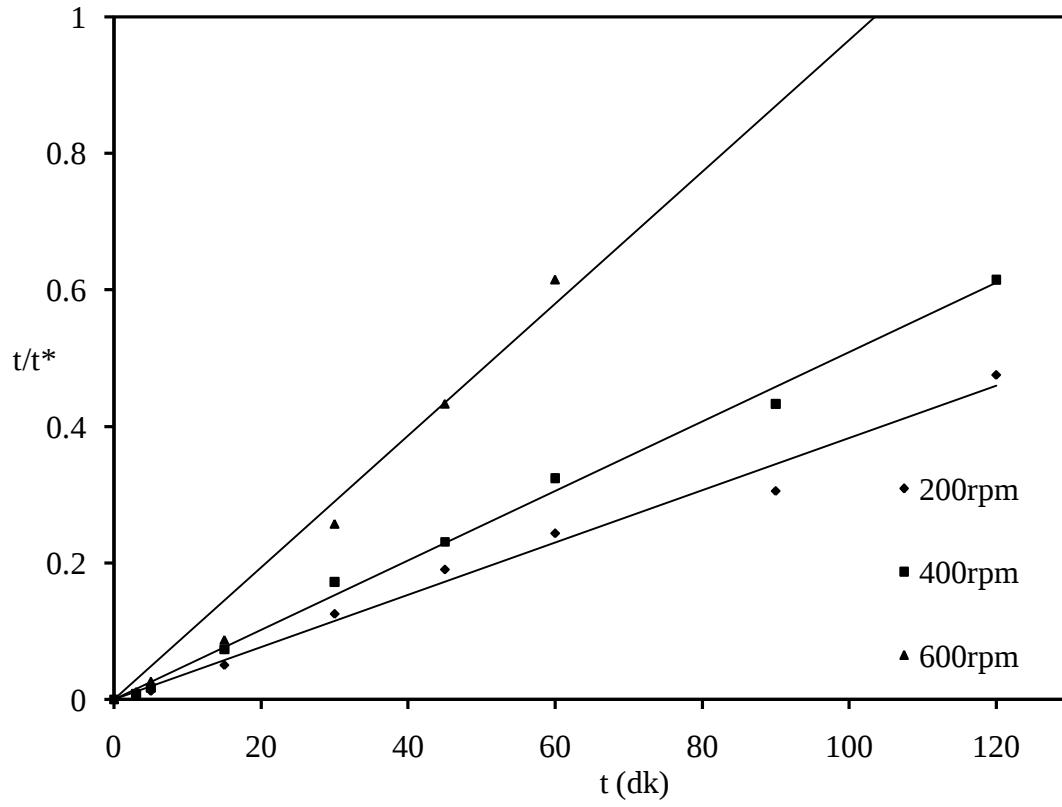
t zaman (dk)	Asetik asit Konsantrasyonu, M			
	0.5	1	2	3
	t/t^*	t/t^*	t/t^*	t/t^*
3	0.005	0.008	0.010	0.018
5	0.013	0.017	0.029	0.052
15	0.057	0.073	0.137	0.164
30	0.137	0.172	0.324	0.615
45	0.189	0.231	0.614	---
60	0.243	0.324	---	---
90	0.309	0.433	---	---
120	0.475	0.615	---	---



Şekil 5.2. Asetik asit konsantrasyonu için t ile t/t* 'ın değişimi

Çizelge 5.3. Karıştırma hızı için zamanla değişen t/t* değerleri

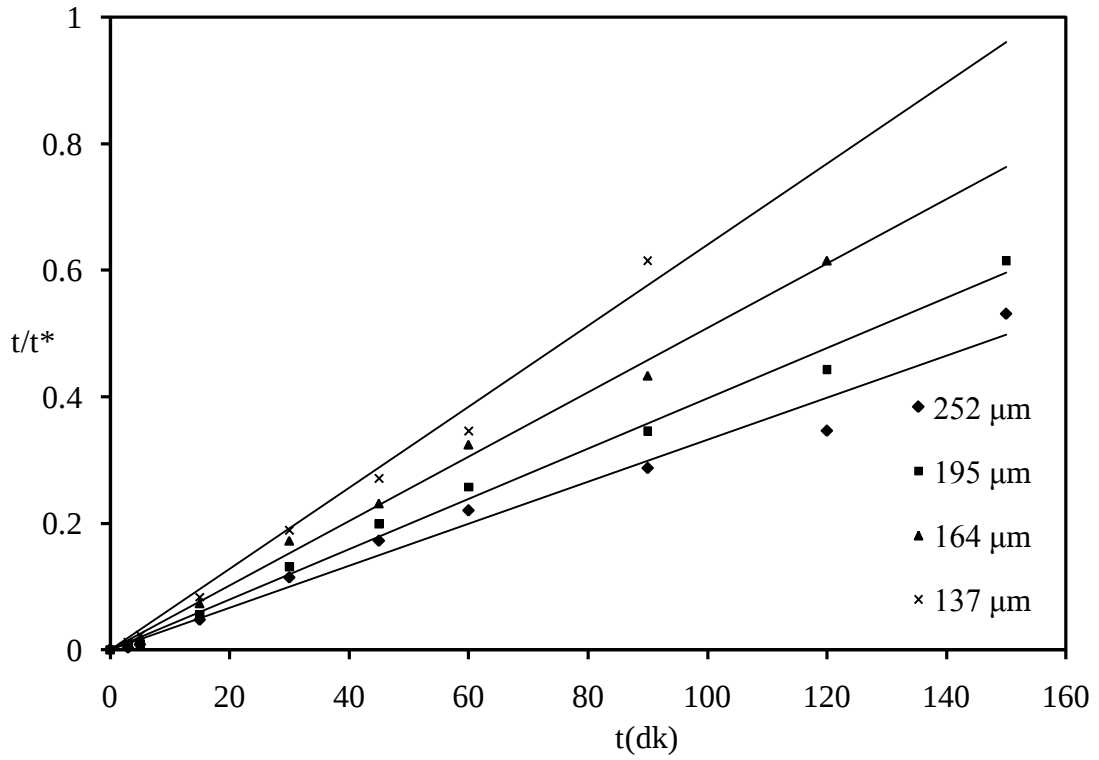
t zaman (dk)	Karıştırma hızı, rpm		
	200	400	600
	t/t*	t/t*	t/t*
3	0.006	0.008	0.011
5	0.012	0.017	0.026
15	0.051	0.073	0.087
30	0.125	0.172	0.257
45	0.193	0.231	0.433
60	0.243	0.324	0.615
90	0.305	0.433	---
120	0.475	0.615	---



Şekil 5.3. Karıştırma hızı için t ile t/t* 'ın değişimi

Çizelge 5.4. Katı tanecik boyutu için zamanla değişen t/t* değerleri

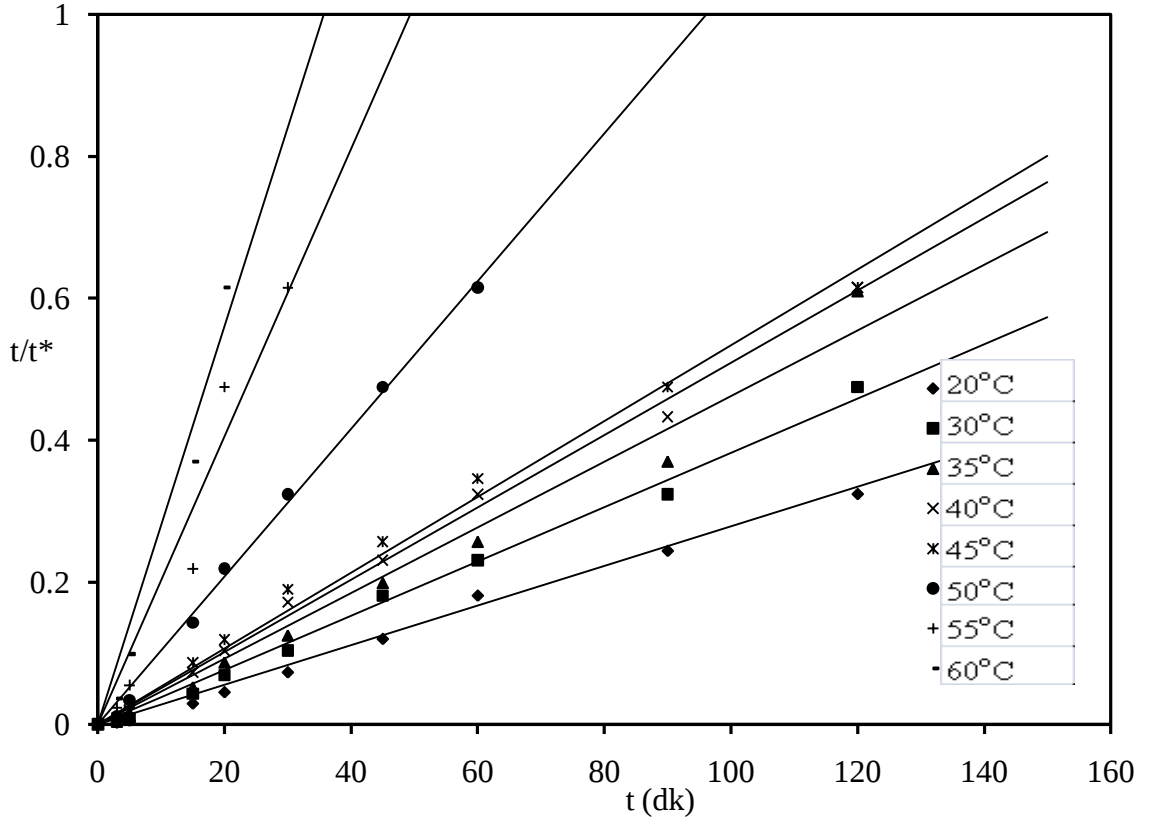
t zaman (dk)	Katı Tanecik Boyutu, μm			
	252	195	164	137
	t/t*	t/t*	t/t*	t/t*
3	0.003	0.005	0.008	0.012
5	0.008	0.009	0.017	0.023
15	0.047	0.055	0.073	0.083
30	0.114	0.131	0.172	0.189
45	0.172	0.199	0.231	0.271
60	0.220	0.257	0.324	0.346
90	0.287	0.346	0.433	0.615
120	0.346	0.443	0.615	---
150	0.531	0.615	---	---



Şekil 5.4. Katı tanecik boyutu için t ile t/t^* 'ın değişimi

Çizelge 5.5. Sıcaklık için zamanla değişen t/t^* değerleri

t zaman (dk)	Reaksiyon Sıcaklığı, °C							
	20	30	35	40	45	50	55	60
	t/t^*	t/t^*	t/t^*	t/t^*	t/t^*	t/t^*	t/t^*	t/t^*
3	0.002	0.004	0.005	0.008	0.009	0.011	0.023	0.036
5	0.005	0.008	0.012	0.017	0.020	0.034	0.055	0.099
15	0.029	0.043	0.052	0.073	0.087	0.143	0.219	0.370
30	0.045	0.069	0.087	0.104	0.119	0.219	0.475	0.615
45	0.073	0.104	0.125	0.172	0.190	0.324	0.615	---
60	0.120	0.181	0.199	0.231	0.257	0.475	---	---
90	0.181	0.231	0.257	0.324	0.346	0.615	---	---
120	0.244	0.324	0.37	0.433	0.475	---	---	---
150	0.324	0.475	0.610	0.615	0.615	---	---	---
180	0.433	---	---	---	---	---	---	---



Şekil 5.5. Sıcaklık için zamanla t/t^* 'ın değişimi

5.1.2. Reaksiyon Hızının Değişkenlere Bağlılığı ve Kinetik Parametrelerin Tespiti

Malahitin asetik asit çözeltisindeki liçing kinetiği için yazılan denklem (2.16) daki görünür hız sabitini, asetik asit konsantrasyonu (C_a), katı parçacık boyutu (D), karıştırma hızı (W_a), Katı/Sıvı oranı (V) ve reaksiyon sıcaklığı (T) gibi değişken parametrelere bağlı olarak etkilendiğini göz önüne alarak;

$$f(x) = k [(V)^a \cdot (C_a)^b (W_a)^c \cdot (D)^d \cdot \exp(-E_{a1}/RT)] t \quad (5.3)$$

şeklinde ve her bir değişken parametrenin fonksiyonu olduğunu varsayarak böyle bir denklem tanımlamış olalım. (5.3) denklemiyle verilen ifade (2.16) denkleminde eşitlenirse,

$$f(x) = [1 - (1 - x)^{1/3}]^2 = k [(V)^a (C_a)^b (W_a)^c (D)^d \exp(-E_{a1}/RT)] t \quad (5.4)$$

denklemini elde edilir. Malahitin asetik asit ile liçing kinetiğinin incelenmesinde bağlı olduğu değişken parametrelerin etkisi aşağıda aydınlatılmıştır.

a- Reaksiyon hızının Katı/Sıvı oranına bağlılığı

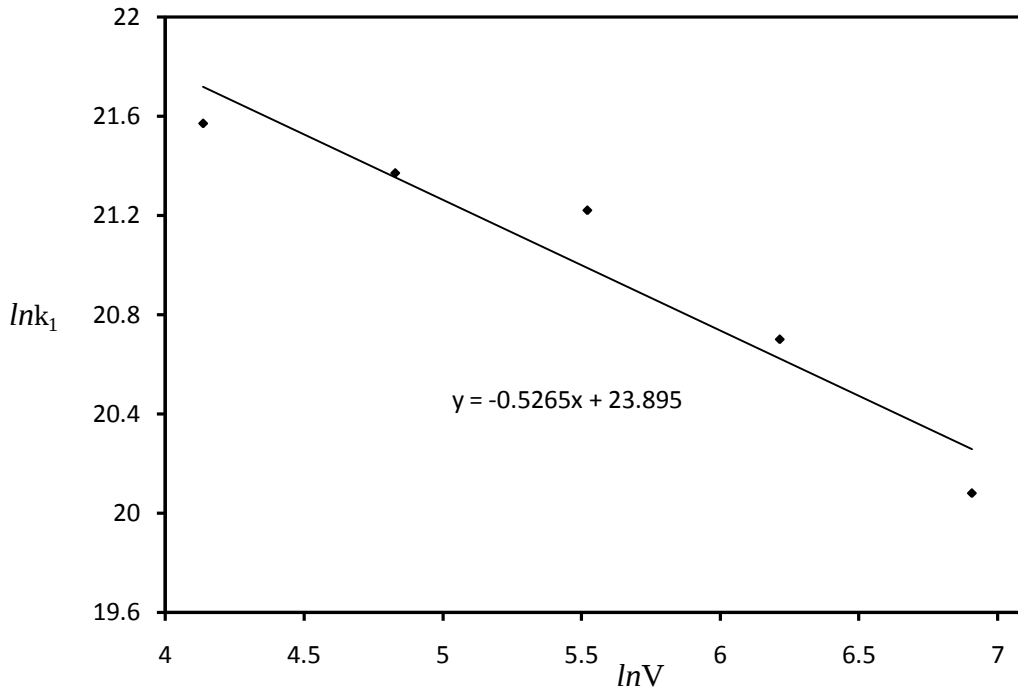
Şekil 5.1. deki doğruların eğimlerinden k_1 görünür hız sabitleri bulundu (Çizelge 5.6.). Bu hız sabitleri ile Katı/Sıvı oranı arasında $k_1=k^1.(V)^a$ şeklinde bir ilişkinin olduğunu varsayalım.

$\ln k_1$ değerlerine karşılık $\ln V$ değerleri grafik edildi ve Şekil 5.6. daki doğrunun eğiminden

$a = -0.53$ bulundu.

Çizelge 5.6. Katı/Sıvı oranının çeşitli değerleri için görünür hız sabitleri

V, g/mL	8/500	4/500	2/500	1/500	0.5/500
k_1 , dk ⁻¹	0.0036	0.0044	0.0051	0.0086	0.016



Şekil 5.6. Katı/Sıvı oranı için $\ln k_1$ ile $\ln V$ değişimi

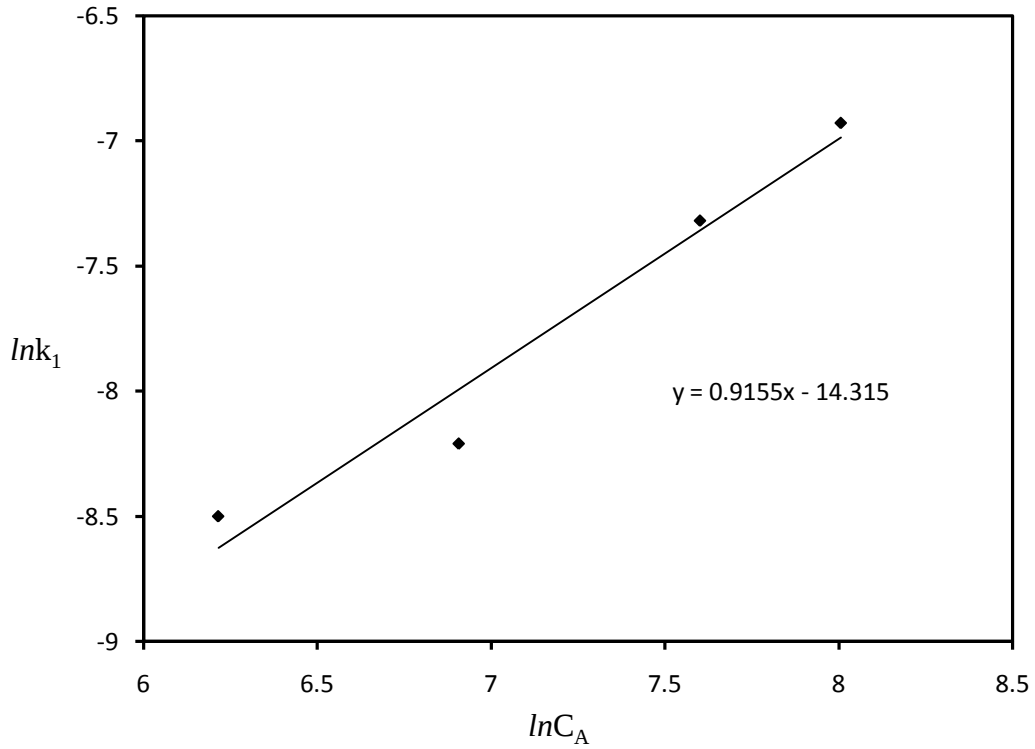
b- Reaksiyon hızının asit konsantrasyonuna bağıllığı

Şekil 5.2. deki doğruların eğimlerinden k_2 görünür hız sabitleri bulundu(Çizelge 5.7.). Bu hız sabitleri ile konsantrasyon arasında $k_2=k^2.(C_A)^b$ şeklinde bir ilişki olduğunu kabul edelim.

Çizelge 5.7. Farklı asit konsantrasyonları için görünür hız sabitleri

$C_A, (\text{mol/m}^3)$	$0.5 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^3$
k_2, dk^{-1}	0.0038	0.0051	0.0124	0.0183

$\ln k_2$ ile $\ln C_A$ değerleri Şekil 5.7. de görüldüğü gibi grafik edilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden konsantrasyonun üssü $b= 0.92$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.7. Asetik asit konsantrasyonu için $\ln k_2$ ile $\ln C_A$ değişimi

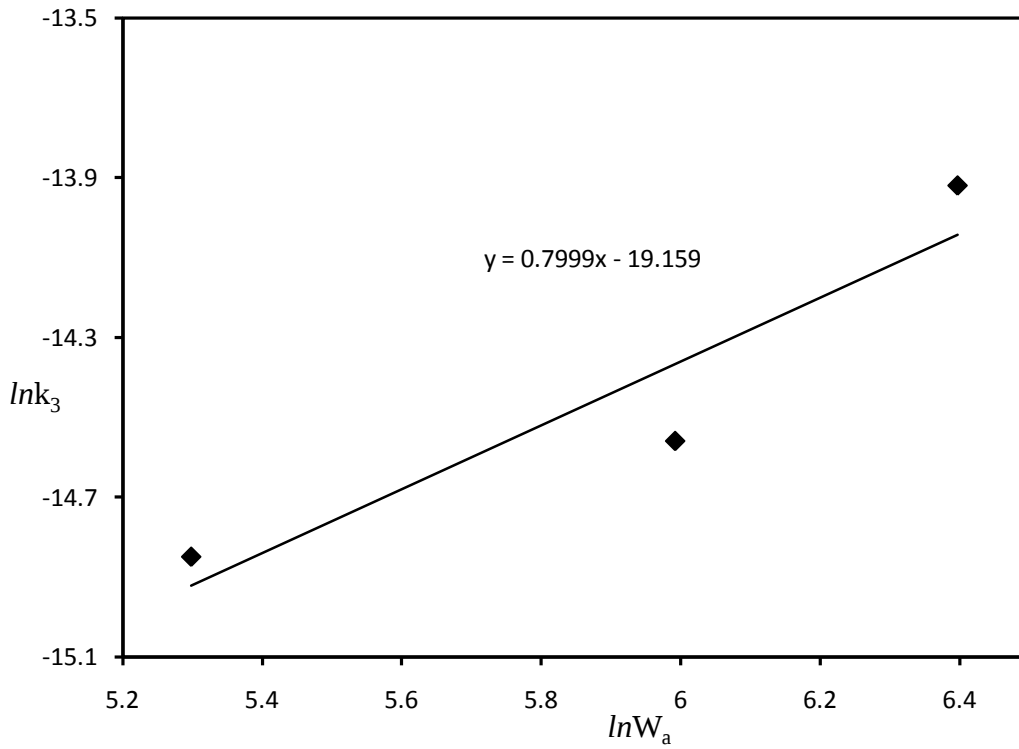
c- Reaksiyon hızının karıştırma hızına bağlılığı

Şekil 5.3. deki doğruların eğiminden k_3 görünür hız sabitleri bulundu(Çizelge5.8.). Bulunan bu hız sabitlerinin karıştırma hızına bağlılığı $k_3=k^3(W_a)^c$ şeklinde olsun.

$\ln k_3$ değerlerine karşılık $\ln W_a$ değerleri grafik edildi ve Şekil 5.8. grafiğinin eğiminden $c=0.81$ bulundu.

Çizelge 5.8. Çeşitli karıştırma hızı için görünür hız sabitleri

W_a , rpm	200	400	600
k_3 , dk ⁻¹	0.0038	0.0051	0.0097



Şekil 5.8. Karıştırma hızı için $\ln k_3$ ile $\ln W_a$ değişimi

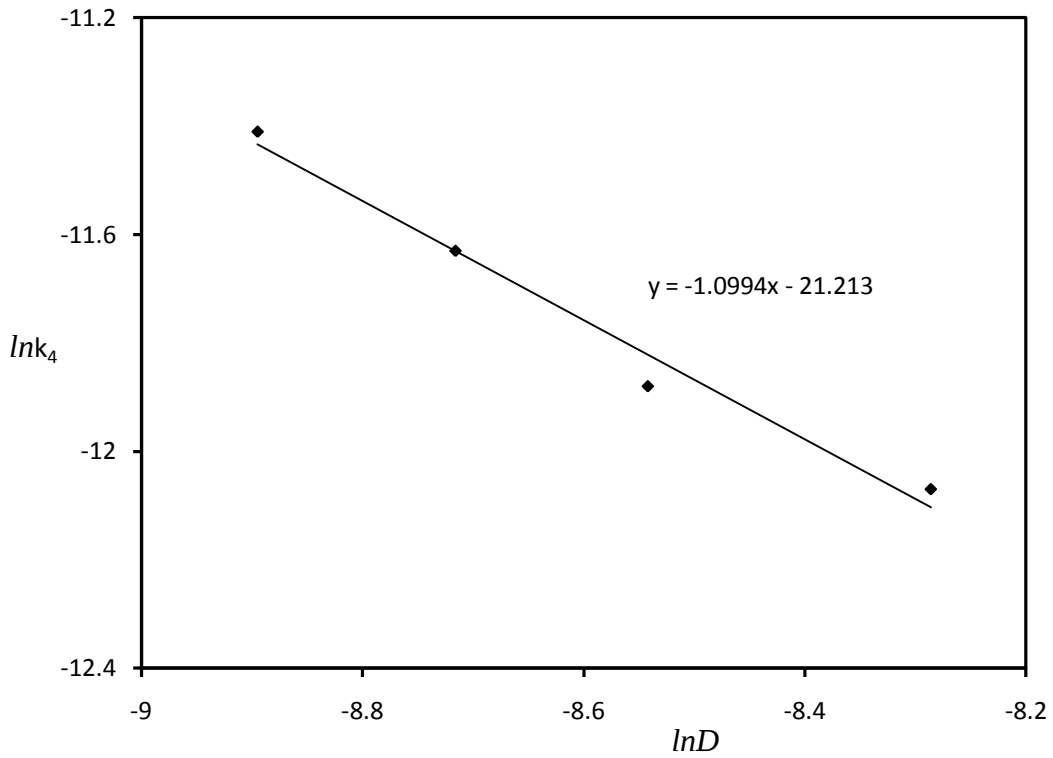
d- Reaksiyon hızının katı parçacık boyutuna bağlılığı

Şekil 5.4. deki doğruların eğiminden k_4 görünür hız sabitleri bulundu(Çizelge 5.9.) ve bu görünür hız sabitleri ile katı parçacık boyutu (D) arasında $k_4=k^4.(D)^d$ şeklinde bir ilişki olduğunu varsayalım.

$\ln k_4$ değerlerine karşılık $\ln D$ değerleri grafik edildi ve Şekil 5.9. daki grafiğin eğiminden katı parçacık boyutu üssü $d= -1.1$ olarak bulundu.

Çizelge 5.9. Çeşitli parçacık boyutları için görünür hız sabitleri

D, m	0.000252	0.000195	0.000164	0.000137
k_4, dk^{-1}	0.0033	0.004	0.005	0.0062



Şekil 5.9. Katı parçacık boyutu için $\ln k_4$ ile $\ln D$ değişimi.

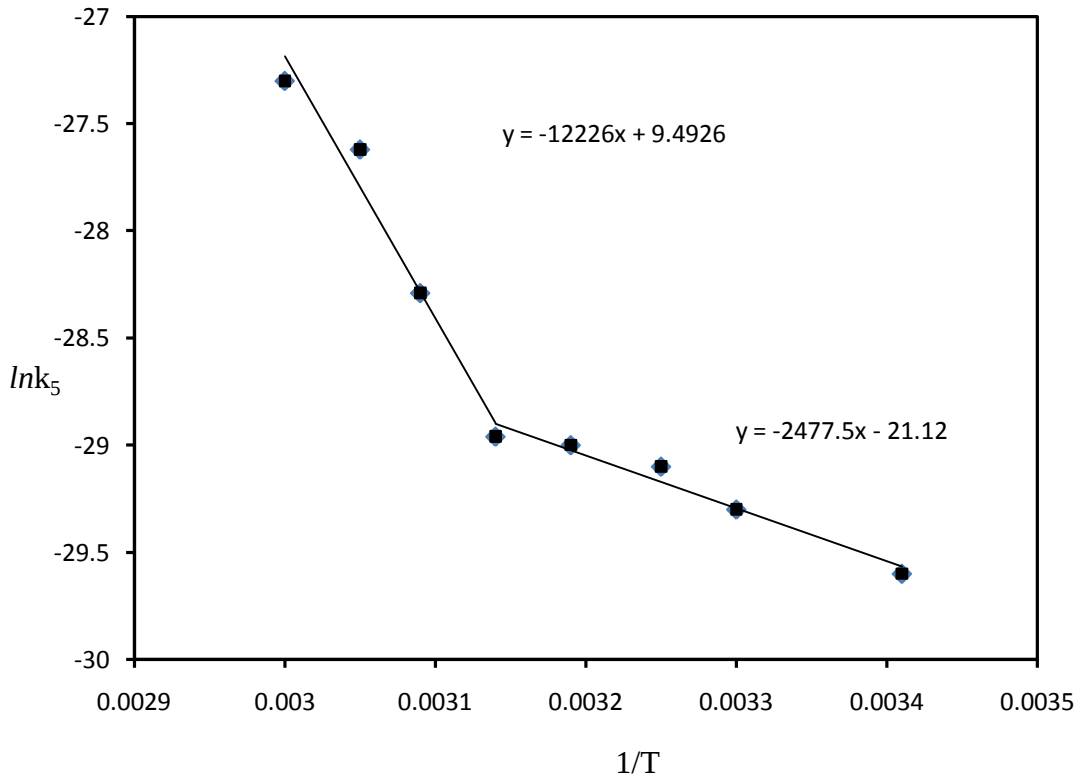
e- Reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığı

Şekil 5.5. deki doğruların eğiminden k_5 görünür hız sabitleri bulundu (Çizelge 5.10.). Bu görünür hız sabitleri ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği, $k_5 = A_0 \cdot \exp(-E_{a1}/RT)$ ile tanımlanacaktır.

$\ln k_5$ değerlerine karşı $1/T$ grafiği Şekil 5.10. da oluşturuldu ve bu doğruların eğiminden birbirini izleyen iki farklı eğimde doğrular elde edildi. Aktivasyon enerjileri sırasıyla 20.6 ve 101.7 kJ/mol olarak hesaplandı.

Çizelge 5.10. Farklı sıcaklıklar için görünür hız sabitleri

T, °C	20	30	35	40	45	50	55	60
k_5 , dk ⁻¹	0.0028	0.0038	0.0046	0.0051	0.0053	0.0104	0.0203	0.028

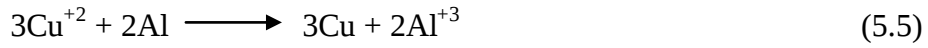


Şekil 5.10. Liç işlemi için Arrhenius grafiği

5.2. Sementasyon Kinetiği

Metal tuzu içeren bir çözeltiye, dışarıdan başka bir metal ilave edilerek çözeltideki metalin çöktürülmesi işlemine sementasyon denir. Olayda yükseltgenme potansiyeli yüksek olan metal çözeltiye geçerken, daha düşük olan metal çöker[36-40].

Sülfatlı çözeltilerden bakırın alüminyumla çöktürülmesi, genellikle pH=2’de yapılır. Sementasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir [41,46].



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

$$E = E_{(\text{Cu}^{+2})/\text{Cu}} - E_{(\text{Al}^{+3})/\text{Al}} \quad (5.6)$$

$$E_{(\text{Cu}^{+2})/\text{Cu}} = E^0_{(\text{Cu}^{+2})/\text{Cu}} - (RT/2F)\ln(1/a_{(\text{Cu}^{+2})}) \quad (5.7)$$

$$E_{(\text{Al}^{+3})/\text{Al}} = E^0_{(\text{Al}^{+3})/\text{Al}} - (RT/2F)\ln(1/a_{(\text{Al}^{+3})}) \quad (5.8)$$

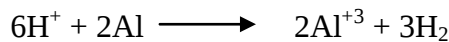
Burada, T: sıcaklık(K), F: Faraday sabiti (96500 coulomb/ekivalent gram), R: ideal gaz sabiti(8.314 J/molK).

$$E = (E^0_{(\text{Cu}^{+2})/\text{Cu}} - E^0_{(\text{Al}^{+3})/\text{Al}}) - (RT/2F)\ln(a_{(\text{Al}^{+3})}/a_{(\text{Cu}^{+2})}) \quad (5.9)$$

Bakır ve alüminyum için standart indirgenme potansiyelleri sırasıyla +0.34 volt ve -1.66 voltur. Bu değerler denklem (5.9) da yerine yazılırsa;

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

(5.5) nolu reaksiyon, E sıfıra yaklaşıncaya kadar devam eder. İyonik denge oranı (5.5) denklemindeki reaksiyonun tamamen sağa yöneleceğini göstermektedir. Daha yüksek pH değerlerinde asit tüketimi artacağından pH’nın 2’nin altına düşmesi istenmez. Çünkü Al metali aşağıdaki reaksiyon gereğince asitle harcanmış olur.



Alüminyumdan başka Fe, Zn gibi diğer metaller de bakırın sementasyonu için kullanılabilir. Bakırla yüklü çözelti hurda alüminyum yığınının üzerinden geçirilerek

bakır, alüminyum üzerinde çöktürülür. 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 çökelme durabilir.
4. Ortamda yükseltgeyici veya indirgeyici bir etkenin olması gerekir.

Sementasyon reaksiyonlarının çoğunluğunun birinci dereceden reaksiyonlar olduğu literatürde belirtilmiştir [35-37]. Birinci dereceden reaksiyonlar için integre hız denklemi,

$$\ln(1-x) = -k_0 t \text{ şeklinde tanımlanır [35].}$$

Burada k_0 hız sabiti : Cu^{+2} konsantrasyonu (C_b), karıştırma hızı (W_b), reaksiyon sıcaklığı (T), değişkenlerine bağlıdır. Bu bağıllık dereceleri aşağıdaki şekilde gösterilmiş olsun.

$$f(x) = \ln(1-x) = -[k_0(C_b)^g(W_b)^h \exp(-E_{a2}/RT)] t \quad (5.10)$$

Bu denklemde yer alan her bir değişken parametrenin;

$$k_6 = k^6 (C_b)^g \quad (5.11)$$

$$k_7 = k^7 (W_b)^h \quad (5.12)$$

$$k_8 = A_0 \exp(-E_{a2}/RT) \quad (5.13)$$

şeklinde ifade edilebilecekleri kabulüyle bu denklemlerin her iki tarafının doğal logaritmaları alınarak,

$$\ln k_6 = \ln k^6 + g \cdot \ln(C_b) \quad (5.14)$$

$$\ln k_7 = \ln k^7 + h \cdot \ln(W_b) \quad (5.15)$$

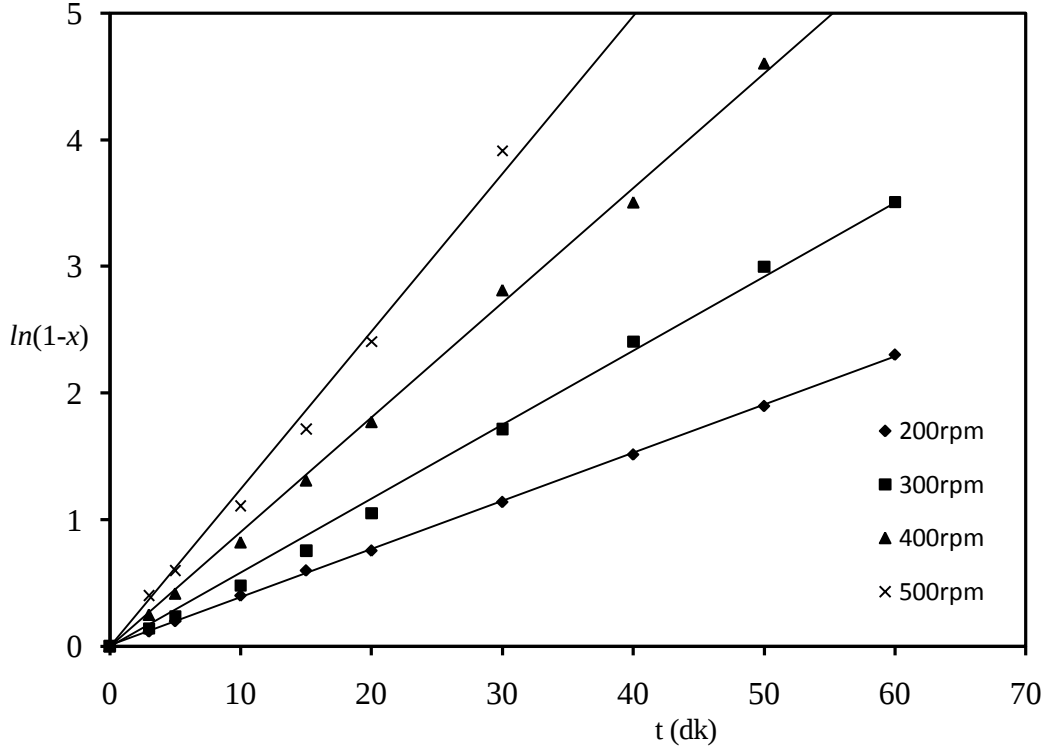
$$\ln k_8 = \ln A_0 - E_{a2}/RT \quad (5.16)$$

ifadeleri elde edilir.

Sementasyon reaksiyonları heterojen reaksiyonlardır ve reaksiyon hızına konsantrasyon, karıştırma hızı, sıcaklık etki eder. Bu değişken parametrelerin reaksiyon hızına etkileri incelendi. $\ln(1-x)$ 'e karşı t (zaman) değerleri Çizelge 5.11, Çizelge 5.12, Çizelge 5.13. de ve bu değerlere ait grafikler Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13. de gösterilmiştir. Bu grafiklerin hepsinde orjinde geçen düz doğrular elde edildi. Prosesin birinci mertebeden kinetiğe uyduğunu gösteren bu doğruların eğimlerinden hız sabitleri hesaplandı. Bu hız sabitleri Çizelge 5.14, Çizelge 5.15, Çizelge 5.16 ve bu çizelgelere ait grafikler Şekil 5.14, Şekil 4.15, Şekil 5.16 da verilmiştir.

Çizelge 5.11. Çeşitli karıştırma hızları için zamanla değişen $\ln(1-x)$ değerleri

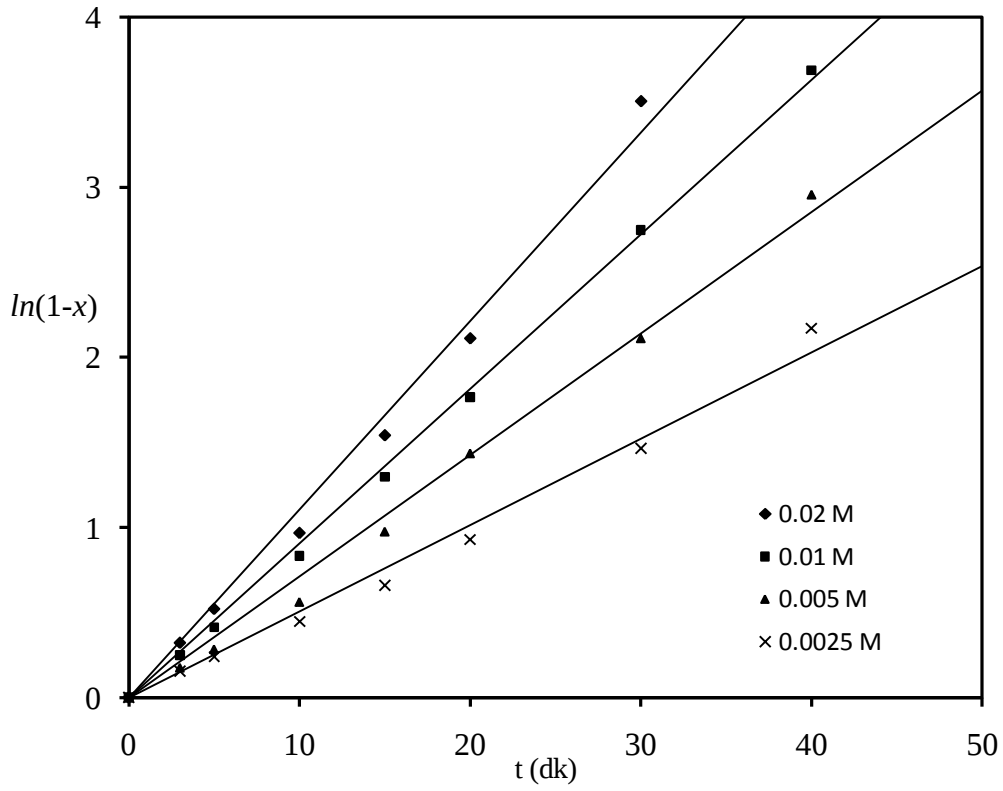
t zaman (dk)	Karıştırma hızı, rpm			
	200	300	400	500
	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$
0	0	0	0	0
3	0.112	0.134	0.249	0.394
5	0.196	0.241	0.413	0.594
10	0.406	0.485	0.832	1.112
15	0.591	0.766	1.298	1.726
20	0.759	1.064	1.766	2.431
30	1.099	1.693	2.749	3.963
40	1.509	2.386	3.689	---
50	1.897	2.956	---	---
60	2.323	3.575	---	---



Şekil 5.11. Farklı karıştırma hızları için $\ln(1-x)$ - t grafiği

Çizelge 5.12. Farklı liç çözeltisi konsantrasyonları için zamanla değişen $\ln(1-x)$ değerleri

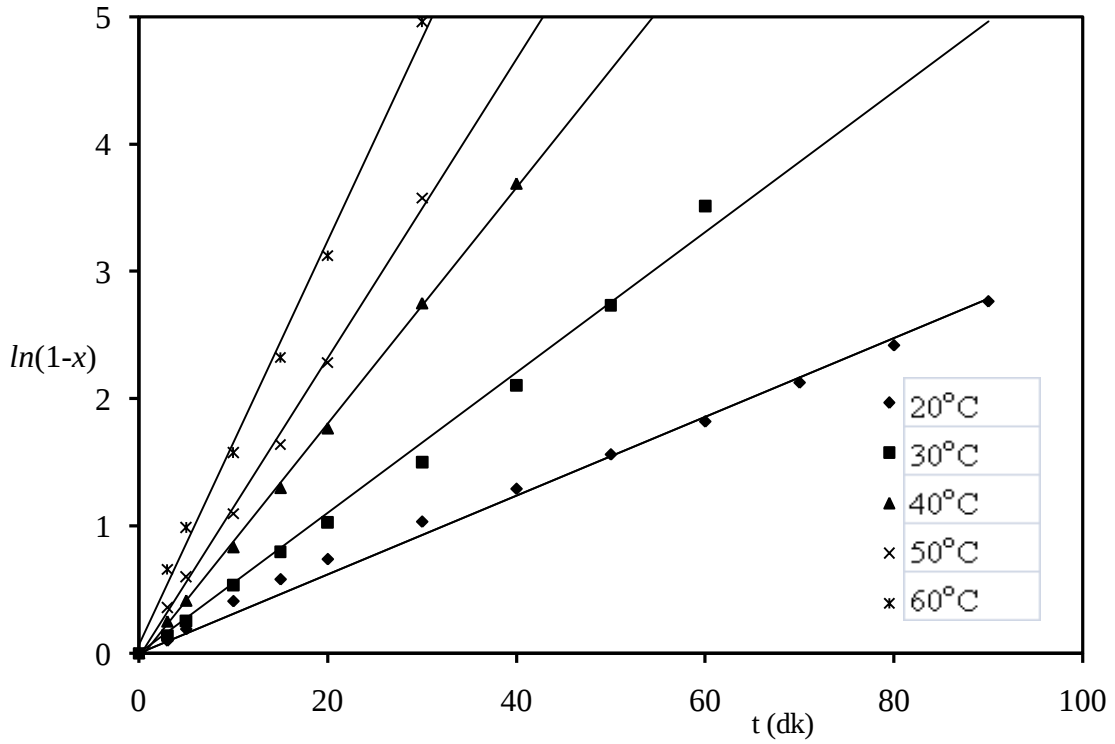
t zaman (dk)	Cu ⁺² konsantrasyonu, M			
	0.002	0.01	0.005	0.0025
	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$
0	0	0	0	0
3	0.322	0.249	0.176	0.154
5	0.521	0.413	0.284	0.239
10	0.968	0.832	0.562	0.446
15	1.542	1.298	0.976	0.659
20	2.112	1.766	1.436	0.929
30	3.507	2.749	2.112	1.465
40	---	3.689	2.956	2.172



Şekil 5.12. Farklı Cu^{+2} konsantrasyonları için $\ln(1-x)$ - t grafiği

Çizelge 5.13. Değişik sıcaklıklar için zamanla değişen $\ln(1-x)$ değerleri

t zaman (dk)	Sıcaklık, °C				
	20	30	40	50	60
	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$	$\ln(1-x)$
0	0	0	0	0	0
3	0.098	0.140	0.249	0.361	0.658
5	0.188	0.255	0.413	0.599	0.989
10	0.408	0.536	0.832	1.096	1.575
15	0.5798	0.796	1.298	1.639	2.323
20	0.738	1.031	1.766	2.283	3.124
30	1.033	1.501	2.748	3.575	4.962
40	1.291	2.104	3.688	---	---
50	1.561	2.733	---	---	---
60	1.821	3.513	---	---	---
70	2.126	---	---	---	---
80	2.419	---	---	---	---
90	2.765	---	---	---	---



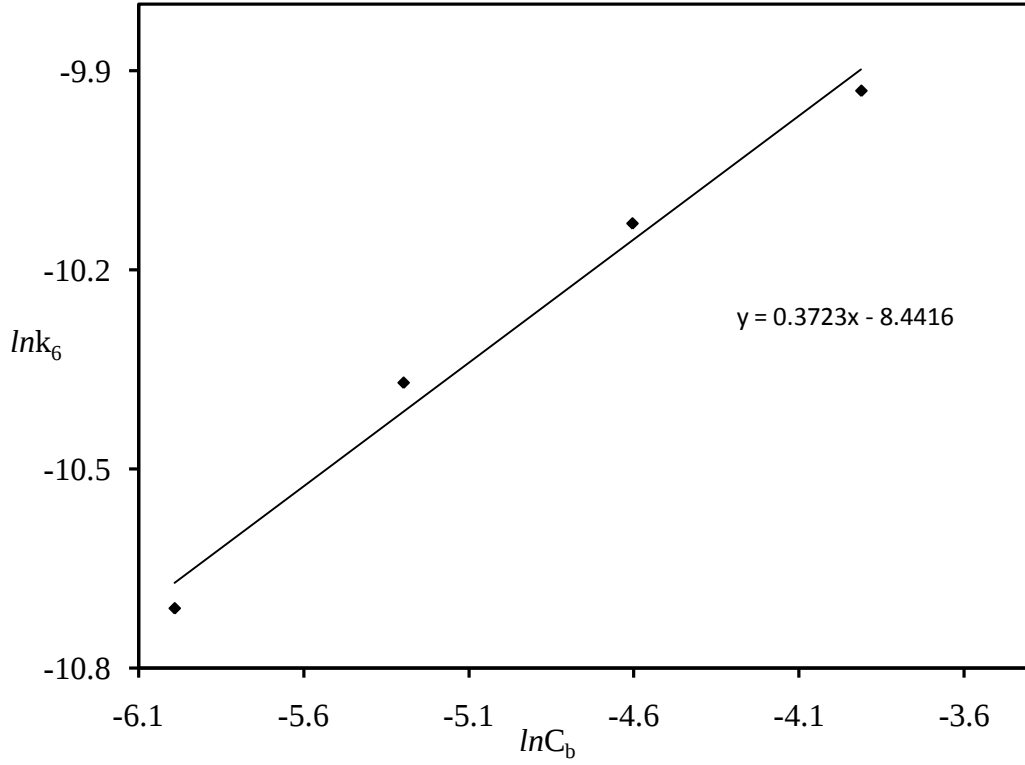
Şekil 5.13. Çeşitli sıcaklıklar için $\ln(1-x)$ - t grafiği

a) Sementasyon hızının bakır iyonu konsantrasyonuna bağlılığı

Şekil 5.12. deki doğruların eğiminden konsantrasyona bağımlı görünür hız sabitleri bulundu (Çizelge 5.15.). $\ln k_6$ değerlerine karşılık $\ln C_b$ değerleri grafik edildi ve grafiğin eğiminden Cu^{+2} iyonu konsantrasyonu üssü $g=0.37$ olarak elde edildi.

Çizelge 5.15. Değişik liç çözeltisi konsantrasyonları için görünür hız sabiti değerleri

C_b , mol/L	0.02	0.01	0.005	0.0025
k_6 , dk ⁻¹	0.1108	0.0908	0.0713	0.0508



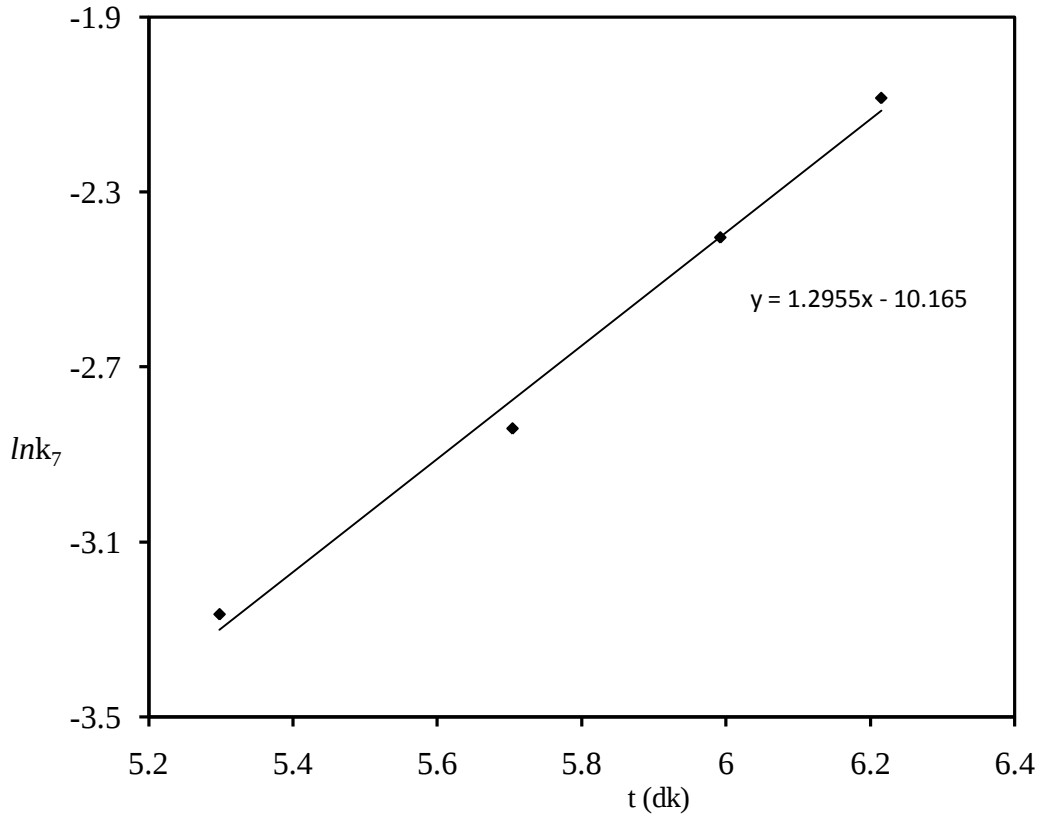
Şekil 5.15. Cu^{+2} iyonu konsantrasyonu için $\ln k_6$ ile $\ln C_b$ değişimi

b) Sementasyon hızının karıştırma hızına bağıllığı

Şekil 5.11. deki doğruların eğimlerinden görünür hız sabitleri bulundu(Çizelge 5.14.). $\ln k_7$ değerlerine karşılık $\ln W_b$ değerleri grafik edildi ve grafiğin eğiminden karıştırma hızı üssü $h=1.29$ olarak bulundu.

Çizelge 5.14. Farklı karıştırma hızları için görünür hız sabitleri

W_b, rpm	200	300	400	500
k_7, dk^{-1}	0.038	0.058	0.091	0.125



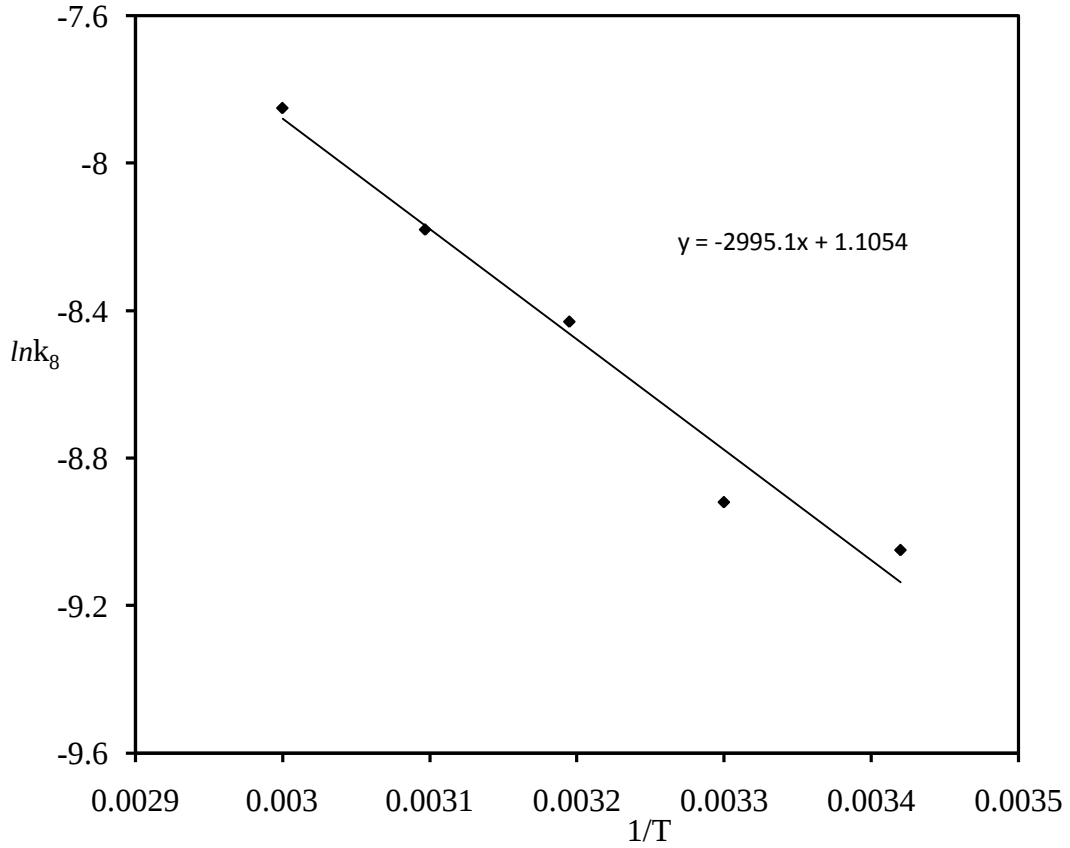
Şekil 5.14. Farklı karıştırma hızlarında $\ln k_7$ ile $\ln W_b$ değişimi

c) Sementasyon hızının sıcaklığa bağlılığı

Şekil 5.13. deki doğruların eğiminden sıcaklığa bağlı görünür hız sabitleri elde edildi. Bu değerler Çizelge 5.16. da görülmektedir. $\ln k_8$ değerlerine karşılık $1/T$ değerleri grafik edildi ve Şekil 5.16 daki grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi 24.9 kJ/mol olarak hesaplandı.

Çizelge 5.16. Çeşitli sıcaklıklar için görünür hız sabitleri

T, K	293	303	313	323	333
k_8, dk^{-1}	0.031	0.055	0.091	0.116	0.162

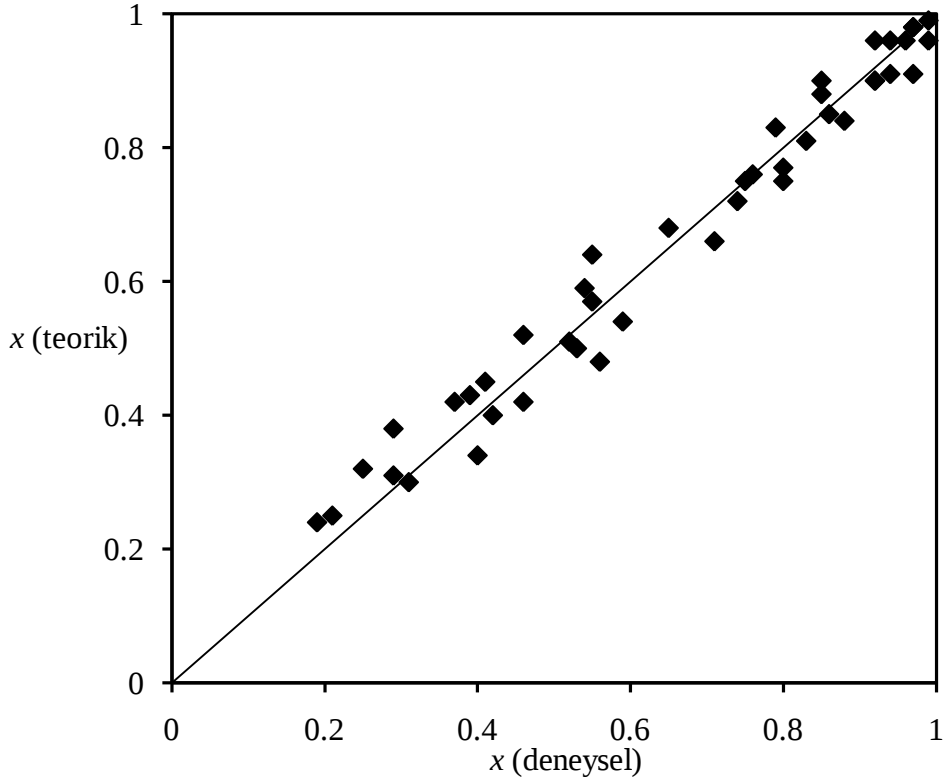


Şekil 5.16. Arrhenius ifadesine göre $\ln k_8$ ile $(1/T)$ grafiği

5.3. Sonuçlar

Malahit mineralinin asetik asit çözeltilerindeki liç kinetiği heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiştir. Reaksiyonun küçülen çekirdek modeline uyduğu ve 20-45°C sıcaklıklar arasında kül filminden difüzyon kontrollü olduğu, 45°C den yukarıdaki sıcaklıklarda mekanizmada kayma meydana gelerek reaksiyon kontrollü yol izlediği bulunmuştur. Yapılan deneyler sonunda karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve çözücü konsantrasyonunun artması ile çözünmenin arttığı, fakat Katı/Sıvı oranı ve tane boyutunun artması ile azaldığı bulunmuştur. Liçing hızına ait kinetik model aşağıdaki gibi gösterilebilir. Bu kinetik modelden elde edilen teorik dönüşüm değerleri ile deneysel dönüşüm değerleri Şekil 5.17. de grafik edilmiştir.

$$[1-(1-x)^{1/3}]^2 = k[(C_A)^{0.92}(D)^{-1.1}(V)^{-0.53}(W_a)^{0.81}\exp(-E_a/RT)] t$$



Şekil 5.17. Liç deneyleri için çeşitli deneysel dönüşüm değerlerinin teorik dönüşüm değerleriyle mukayesesi.

Arrhenius doğrularının eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri; düşük sıcaklıklarda 20.6 kJ/mol ve yüksek sıcaklıklarda ise, 101.6 kJ/mol dür. Aktivasyon enerjisinin düşük bir değerde ve hızın sıcaklığa az duyarlı olması, prosesin difüzyon kontrollü olduğunu, buna karşılık, aktivasyon enerjisinin yüksek olması ve genel hızın sıcaklığa aşırı duyarlı olması, akışkan katı ara yüzeyindeki kimyasal reaksiyonun direnç göstermesi sonucunu verir. Model denklemindeki 'k' sabiti, 45°C'den küçük sıcaklıklar için $6.72 \cdot 10^{-10}$ ve 45°C' den yüksek sıcaklıklar için k sabiti $1.33 \cdot 10^4$ değerinde hesaplanmıştır.

Bu çalışmada önerilen kinetik modelin reaksiyon hızını iyi bir şekilde temsil ettiği hem difüzyon katsayılarından hem de aktivasyon enerjilerinden belli olmaktadır

Liçing işlemleri sonunda ortamın pH'ının 2,5 ila 3,0 arasında değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, malahitin maksimum çözünmesi sonunda çözeltiye geçen bakır miktarı % 99 iken demir miktarı ancak % 0.25 değerinde olmuştur. Bu, demirin önce çözünüp daha sonra $\text{Fe}(\text{OH})_3$ halinde çöktüğünü göstermektedir. Liç

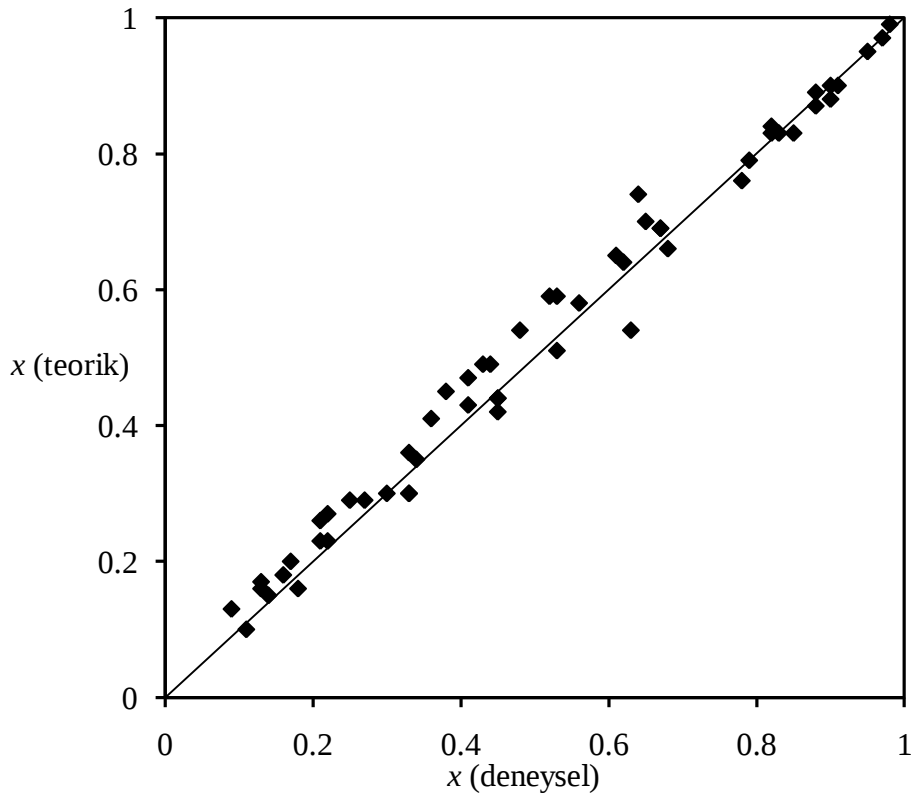
çözeltilerinden bakırın kazanılması işlemlerinde demir önemli bir kirlilik oluşturur ve elektroliz işlemlerinde aşırı enerji tüketimine yol açar.

Yapılan bu çalışmada, asetik asidin malahiti çözmede seçici, hızlı ve etkin olduğu görülmektedir.

Cu^{+2} iyonlarının alüminyum disk ile yapılan sementasyon işleminde reaksiyonun birinci dereceden olduğu ve kinetik modelin reaksiyon hızını iyi bir şekilde temsil ettiği gözlenmiştir. Yapılan deneyler sonunda karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve çözelti konsantrasyonunun artması ile çöktürmenin arttığı ve düşük pH'larda Cu'nun daha iyi çöktüğü görülmüştür. Sementasyon reaksiyonuna ait kinetik model aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$\ln(1-x) = -[3.02(C_b)^{0.37}(W_b)^{1.29}\exp(-2995.1/T)] t$$

Bu kinetik modelden elde edilen teorik dönüşüm değerleri ile deneysel dönüşüm değerleri Şekil 5.18. de grafik edilmiştir.



Şekil 5.18. Sementasyon deneyleri için farklı deneysel dönüşüm değerleri ile teorik dönüşüm değerlerinin mukayesesi.

Cu^{+2} iyonlarının çökelme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 24.9 kJ/mol değerinde bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada bakırı çöktürmede alüminyum diskin hızlı ve etkin olduğu görülmüştür.

Liçing prosesinin ticari çapta uygulanabilirliğini ölçmek açısından yüksek katı/sıvı oranlarında liç işlemleri yapılmıştır. Bunun için seçilen değerler ve elde edilen katı dönüşüm kesirleri aşağıdaki Çizelge 5.17. de verilmiştir.

Çizelge 5.17. Liç prosesi için yüksek Katı/Sıvı oranlarında katı dönüşüm oranları

Katı/Sıvı, g/mL	8/500	16/500	32/500
t, dk	150	180	210
x, %	99	99	89

Çizelge 5.17. den görüldüğü gibi 32/500 g/mL oldukça yüksek katı/sıvı oranında bile 210 dk. gibi bir zaman zarfında cevherdeki bakırın %89'u çözeltiye alınmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] R. Kont, Türkiye’de Bakır Rezervleri, Üretimi ve Tüketimi, Metal Maden Cilt 3, Sayı 13, Ocak-Şubat, 1993, 42-44.
- [2] H. Çaycı, Türkiye Bakır Sanayinin Dünyü, Bugünü ve 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Metal Dünyası, Sayı 15-16, Temmuz-Ağustos. 1994, 53-58.
- [3] Anonim, Metalurji Bakır Özel Sayısı, Sayı 89, Nisan, 1994.
- [4] Anonim, Madencilik, Bakır, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Cilt XIII, Sayı 2, Şubat, 1974, 3-135.
- [5] M. Karadeniz, Cevher Zenginleştirme Tesis Artıkları, Çevreye Etkileri-Önlemler, MTA, 1996
- [6] A.V. Beşe, “Konverter Cürufundan Hidrometalurjik Yöntemlerle Saf Bakır Üretimi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2000.
- [7] F. Habashi, *Hidrometalurji*, **Madencilik**, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Cilt XXV, Sayı 1, Mart, 1986.
- [8] F. Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II, John Wiley&Sons, New York, USA, 1997.
- [9] A. K. Biswas, W. G. Davenport, Extractive Metallurgy of Copper, Pergamon Press, London, 1980.
- [10] R. Oya, Oksitli Bakır Cevherlerinin Amonyum Tuzları Çözeltileriyle Çözünme Kinetiğinin incelenmesi, Fen Bilimleri Ens. Y. Lisans Tezi, İnönü Üniv. 1997.
- [11] S. Cankut, Ekstraktif Metalurji, İ.T.Ü.Maden Fakültesi, İ.T.Ü. Matbaası, Gümüşsuyu, 1972.
- [12] W.E. Greenwalt, The Hydrometallurgy of Copper, McGraw-Hill, London, 1912.
- [13] S. Karahan, Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu. TMMOB Maden Mühendisleri Odası - Metalurji Mühendisleri Odası, Ankara, 1978.
- [14] M. Akdağ, *Hidrometalurjinin Temel Esasları ve Uygulamaları*, **Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları** No:88, 1992, İzmir.
- [15] M. Canbazoğlu, Hidrometalurjide Yeni Gelişmeler, İngilizceden Çeviri, T.M.M.O.B. Maden Müh Odası, Madencilik, Aralık 1979, 21-38.
- [16] Hidrometalurjik Süreçlerin Kimyası. TMMOB Maden Mühendisleri Odası. Ankara, Şubat, 1988.

- [17] F. Habashi, Chemical Product and Process Modelling, Vol 2. John Wiley&Sons, New York, USA, 2007.
- [18] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1972.
- [19] A.K. Coker, Modelling of Chemical Kinetics and Reactor Design, Gulf Professional Publishing, Texas, USA, 2001.
- [20] R. W. Missen, C.A. Mims, B.A. Saville, Introduction Chemical Reaction Engineering and Kinetics., John Wiley & Sons, New York, USA, 1998.
- [21] C. G. Hill, An Introduction to Chemical Engineering Kinetics&Reactor Design, John Wiley & Sons, New York, USA, 1977.
- [22] C.Y. Wen, *Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models*, **Ind. and Eng. Chem.**, Vol 60, No. 9, 1968.
- [23] N. Mazet, B. Spinner, *Modeling of gas-solid reactions. 2. Porous solids*, **Int. Chem. Eng.**, Vol. 32, No. 3, July 1992, p 395-407.
- [24] N. Mazet, *Modeling of gas-solid reactions. 1. Nonporous solids*, **Int. Chem. Eng.**, Vol. 32, No. 2, April 1992, p 271-284.
- [25] G.F. Froment, K.B. Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [26] 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.
- [27] D. Bingöl, M. Canbazoğlu, *Dissolution Kinetics of Malachite in Sulphuric Acid*, 2003, **Hydrometallurgy**, 72, 159- 165.
- [28] O.N. Ata, S. Çolak, Z. Ekinici, M. Çopur, *Determination of the optimum conditions for leaching of malachite ore in H₂SO₄ solutions*, **Chem. Eng. Tech.**, 24 2001, 4.
- [29] S. Çolak, A. Çakıcı, Z. Ekinici, and H. Atakül, *Dissolution Kinetics of Malachite in Water, Saturated by sulphur dioxide*, **Int. J. of Chem. Kinetics**, Vol. 26, 1994, 737-742.
- [30] D. Bingöl, , M. Canbazoğlu, S. Aydoğan, *Dissolution Kinetics of Malachite in Ammonia/Ammonium Carbonate Leaching*, **Hydrometallurgy**, 76, 2005, 55- 62.
- [31] A. Künkül, Kocakerim, M. M. Yapıcı, S. and A. Demirbağ, *Leaching Kinetics of Malachite in Ammonia Solutions*, **Int. J. of Min. Processing** ,1994, 41, 167- 182.

- [32] A.Yartaşı, and M. Çopur, *Dissolution Kinetics of Copper (II) Oxide in Ammonium Chloride Solutions*, **Minerals Eng**, Vol. 9, No. 6 , 1996,693- 698.
- [33] B. Dönmez, F. Sevim,H. Saraç, *A kinetik study of the cementation of copper from sulphate solutions onto a rotating aluminum disc*, **Hydrometallurgy**, june 1999,145-154.
- [34] D.J. Mackinnon and T.R. Ingraham, *Kinetics of Cu(II) cementation on a pure aluminum disc in acidic sulphate solutions*, **Canadian metallurgical Quarterly**, Vol. 9, No. 3,1970, 443-448.
- [35] N. Demirkıran, A. Ekmekyapar, A. Künkül, A. Baysar, *A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions*, **Int. J. Miner. Process.** 82,2007,80-55.
- [36] P. G. Power and M. I. Ritchie, *A contribution to the Theory of Cementation (metal displacement) Reaction*, **Aust. J. Chem.**, 1976, 29, 699-709.
- [37] D. Jan, Miler, *An analysis of concentration and temperature effects in cementation reactions*, **Miner. Sci.Eng.**, Vol. 5. No.3, July, 2003.
- [38] K. Stole-Hansen, *Model based analysis and control of a cementation process*, **Comp.Chem. Eng.** Vol. 21, 1997, 1099-1103.
- [39] R. M. Nadkarni, C. E. Jelden,K.C. Bowles, H. E. Flanders, and M. E. Wadsworth, *Kinetik study of copper precipitaion on iron –part –I*, **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, Vol. 239, April, 1967, 585.
- [40] R. M. Nadkarni, and M. E. Wadsworth, *Kinetik study of copper precipitaion on iron –part –II*, **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, Vol. 239, July, 1967, 1067.
- [41] M. Karavasteva, *Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminum*, **Hydrometallurgy**, Vol. 76, 2005, 149-152.
- [42] N. Masse, D.L. Piron, *Effects of temperature and powder morphologies on the cementation rate of copper in alkaline zinc solution*, **J. Electrochem. Soc.**, Vol. 141, No. 3,Mart 1994, 664-669.
- [43] A. Dib, L. Makhoulfi, *Cementation treatment of copper in wastewater mass tarnsfer in a fixed bed of iron spheres*, **Chem. Eng. And Processing**, 2003, 1-9.
- [44] D.J. Mackinnon and T.R. Ingraham, *Copper cementation on aluminium canning heet*, **Canadian Metallurgical Quarterly**, Vol 10, No. 3, 1971,197-201.
- [45] T. Stefanowicz, M. Osinska, S. Napielarska-Zagozda, *Copper recovery by the cementation method*, **Hydrometallurgy**, 1997, 69-90.

- [46] D.J. Mackinnon, T.R. Ingraham, and R. Kerby, *Copper cementation on nickel discs*, **Canadian Metallurgical Quarterly**, Vol 10, No. 3, 1971,165-169

6. ÖZGEÇMİŞ

27/04/1978 yılında Malatya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya’da tamamladı. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü bitirdi. 2008 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı. 2009 yılından beri Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.