



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

SÜLFÜRLÜ BAKIR KONSANTRESİNİN
ASİDİK ORTAMDA YÜKSELTGEN
ETKİSİNDE LİÇ KOŞULLARININ VE
SOLVENT EKSTRAKSİYONUNUN
ARAŞTIRILMASI

Mohamed Taha Osman Abdelraheem AHMED

DOKTORA TEZİ

Mayıs-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mohamed Taha Osman Abdelraheem AHMED tarafından hazırlanan “SÜLFÜRLÜ BAKIR KONSANTRESİNİN ASİDİK ORTAMDA YÜKSELTGEN ETKİSİNDE LİÇ KOŞULLARININ VE SOLVENT EKSTRAKSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması 09/05/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Fetullah ARIK

Danışman

Doç. Dr. Tevfik AĞAÇAYAK

Üye

Doç. Dr. Fatih DURMAZ

Üye

Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS

İmza

.....

.....

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan Kesen
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Mohamed Taha Osman Abdelraheem AHMED

Tarih: 31.05.2023

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SÜLFÜRLÜ BAKIR KONSANTRESİNİN ASİDİK ORTAMDA YÜKSELTGEN ETKİSİNDE LİÇ KOŞULLARININ VE SOLVENT EKSTRAKSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Mohamed Taha Osman Abdelraheem AHMED

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Tefvik AĞAÇAYAK

2023, 88 Sayfa

Jüri

**Prof. Dr. Fetullah ARIK
Doç. Dr. Tefvik AĞAÇAYAK
Doç. Dr. Fatih DURMAZ
Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS**

Bu tez çalışmasında kullanılan bakır konsantresi ETİ Bakır (Siirt, Türkiye) flotasyon tesisinden alınmıştır. Birinci sistemde yapılan çalışmalarda yükseltgen olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak hidroklorik asit (HCl) ortamında organik madde olarak 2-propanol ve inorganik bileşik olarak NaCl ilavesi incelenmiştir. Karıştırma hızı, H_2O_2 , sıcaklık, HCl derişimi ve katı/sıvı oranı gibi liç parametrelerinin bakır (Cu) çözünme verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. 600 dev/dak karıştırma hızı, 2 M H_2O_2 , 0,5 M HCl, 50°C, 240 dak süre ve -106+75 μm tane boyutu fraksiyonu ile %54,55'lik maksimum bakır ekstraksiyonu elde edilmiştir. NaCl ve 2-propanol konsantrasyonunun etkisini incelemek için katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, sıcaklık, HCl derişimi, H_2O_2 derişimi ve liç süresi sabit tutulup deneyler yapılmıştır. Sonuç olarak, NaCl ilavesiyle bakır ekstraksiyonu %58,11'e ulaşmıştır. Bakır ekstraksiyon verimi 2-propanol ilavesi durumunda %94,25'e ulaşmaktadır. Kinetik değerlendirme yapılarak Cu'nun H_2O_2 -HCl ortamında çözünmesinin karışık model ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 77,14 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 2-propanol ilavesi, reaksiyonun ürün tabakasından difüzyon kontrolü altında olduğunu göstermiş ve aktivasyon enerjisini 67,98 kJ/mol'e düşürmüştür.

İkinci sistemde, sülfürik asit (H_2SO_4) ortamında H_2O_2 kullanılarak polar çözücüler olarak asetik asit (CH_3COOH) ve etanolün Cu çözünme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu polar çözücülerin küçük bir miktarı, Cu çözünme verimini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Sıcaklık, karıştırma hızı, H_2O_2 konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, H_2SO_4 konsantrasyonu ve tane boyutu gibi liç parametreleri incelenmiştir. 2 M H_2O_2 , 600 dev/dak karıştırma hızı, 50°C, 1 M H_2SO_4 , 240 dak liç süresi ve -75+53 μm tane boyutu fraksiyonu ile en yüksek Cu çözünme verimi %76,33 olarak elde edilmiştir. Etanol ve asetik asit konsantrasyonunun etkisini araştırmak için karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, tane boyutu, H_2O_2 konsantrasyonu, sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonu sabit tutulup deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, 2 M asetik asit ilave ettikten sonra 180 dak süre içerisinde Cu çözünme verimini %99,03'e arttırırken, 2 M etanol eklendiğinde sadece 90 dak süre içerisinde ise %100'e kadar ulaştığını kanıtlamıştır. Çözünme reaksiyonunun karışık kinetik model ile tanımlandığı bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 54,37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Asetik asit ve etanol ilavesi, ürün tabakasından difüzyonla kontrol edilen reaksiyonu önermiştir.

Solvent ekstraksiyon çalışmalarında, 50 °C’de, 1 M H₂SO₄ kullanılarak yapılan liç deneylerinden elde edilen sülfatlı çözelti kullanılmıştır. Çözelti içerisinde bulunan Cu’nun solvent ekstraksiyonu ile çözüldüden ayrılması amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda, pH, O/A değeri, seyreltici tipi ve ekstraktant konsantrasyonu değıştirilerek solvent olarak LIX-984N kullanılarak Cu ekstraksiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her bir parametrenin etkisi incelenirken, diğler parametreler sabit tutulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalarda sonucunda denge pH’ı arttıkça Cu’nun organik faza alınma miktarı da artmaktadır. O/A değeri arttıkça organik faza alınan Cu⁺² miktarı artmaktadır. Ekstraktantların hacimsel yüzdeleri %3’ten %9’a arttıkça Cu’nun organik faza alınma miktarı da artmaktadır. H₂SO₄ derişimi arttıkça sıyırma verimleri artmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Bakır, hidrojen peroksit, sülfürik asit, hidroklorik asit, kalkopirit, liç kinetiğı, solvent ekstraksiyonu.



ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF THE LEACHING CONDITIONS OF SULFIDE COPPER CONCENTRATE IN ACIDIC MEDIUM UNDER THE EFFECT OF OXIDIZING AGENT AND SOLVENT EXTRACTION

Mohamed Taha Osman Abdelraheem AHMED

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Mining Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Tevfik AĞAÇAYAK

2023, 88 Pages

Jury

**Prof. Dr. Fetullah ARIK
Assoc. Prof. Dr. Tevfik AĞAÇAYAK
Assoc. Prof. Dr. Fatih DURMAZ
Assoc. Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
Assis. Prof. Dr. Ali ARAS**

The chalcopyrite concentrate used in this thesis was taken from ETI Bakir flotation plant (Siirt, Turkey). In the first system, the addition of 2-propanol as an organic compound and NaCl as an inorganic substance in hydrochloric acid with hydrogen peroxide as a strong leaching agent was investigated. The influence of the leaching parameters on copper extraction, such as stirring speed, temperature, H₂O₂ concentration, HCl concentration and solid/liquid ratio were studied. The maximum final copper extraction of 54.55% was gained with 600 rpm stirring speed, 0.5 M HCl, 2 M H₂O₂, 50°C, 240 min of the reaction and -106 +75 µm particle size fraction. Further experimental tests were carried out when the solid/liquid ratio (S/L), temperature, stirring speed, HCl concentration, H₂O₂ concentration and leaching time were kept constant to examine the effect of 2-Propanol and NaCl concentration in the range of 0-3 M and 0 – 0.5 M, respectively. The results showed that the copper extraction was increased up to 58.11% with addition of NaCl. While copper extraction recovery reached 94.25% in case of addition of 2-propanol. The chalcopyrite leaching in hydrochloric acid–hydrogen peroxide system was found to be described by the interface transfer and diffusion across the product layer with activation energy of 77.14 kJ/mol. Addition of 2-propanol suggested that the reaction was diffusion control by product layer and decreased the activation energy of chalcopyrite leaching to 67.98 kJ/mol.

In the second system, the effect of acetic acid and ethanol as polar aqueous solvents on sulfuric acid with hydrogen peroxide as an oxidant was studied. A small amount of this polar aqueous solvents significantly improved the copper leaching recovery. The leaching parameters such as temperature, stirring speed, H₂O₂ concentration, solid/liquid ratio, H₂SO₄ concentration and particle size were examined. 76.33% as highest Cu extraction was gained with 2 M H₂O₂, 600 rpm stirring speed, 50°C, 1 M H₂SO₄, 240 h of the reaction and -75+53 µm particle size fraction. Further experimental tests were carried out when the stirring speed, solid-to-liquid ratio (S/L), particle size, H₂O₂ concentration, temperature and H₂SO₄ concentration were kept constant to investigate the effect of ethanol and acetic acid concentration in the range of 0–2 M. The experimental results proved that the copper extraction recovery reached

to 99.03% in 180 min of the reaction with 2 M acetic acid. While 2 M of ethanol increased copper extraction recovery up to 100% in 90 min of the reaction. The dissolution reaction found to be described by mixed kinetic model and activation energy of 54.37 kJ/mol. Addition of acetic acid and ethanol suggested that reaction was controlled by diffusion across product layer.

In solvent extraction studies, a sulfate solution obtained from leaching experiments conducted with 1 M sulfuric acid at 50 °C was used. The purpose is to separate the copper from this solution by solvent extraction using LIX-984N. In the experimental studies, the effect of pH value, O/A ratio, diluent type and the extractant concentration on Cu extraction was investigated. While the effect of each parameter was examined, the other parameters were kept constant. The results obtained from the experimental studies showed that as the equilibrium pH increased, the amount of Cu in the organic phase increased. As the O/A ratio increases, the amount of Cu⁺² in the organic structure increases. As the volumetric percentages of the extractants increase from 3% to 9%, the amount of Cu in the organic phase also increases. As the H₂SO₄ concentration increases, the stripping efficiency increases.

Keywords: Copper, hydrogen peroxide, sulfuric acid, hydrochloric acid, chalcopyrite, leaching kinetics, solvent extraction.



ÖNSÖZ

Benim için 2016 yılında hedeflerim için başladığım bu yolculukta, öncelikle bana bir ağabey gibi yaklaşan, yol gösteren, düşüncelerimi ifade etmemde bana yardımcı olan, benim yetişmem için emeğini, yardımlarını esirgemeyen ve her konuda bana destek olan sayın danışmanım Doç. Dr. Tefvik AĞAÇAYAK'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırma süresince kendisine ne zaman danışsam, değerli zamanını ayıran, büyük bir sabır ve özveri ile bilgisini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Ali Aras'a içten minnettarlığımı bildiririm. Ders aşamasında büyük bir ilgiyle engin bilgilerini benimle paylaşan diğer Prof. Dr. Salih Aydoğan hocama çok teşekkür etmek isterim. Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan tekniker İbrahim Küçük ve her zaman desteğini hissettiğim Arş. Gör. Dr. Hasan Ali Taner'e sonsuz teşekkür etmek isterim. TİK üyesi Selçuk Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi, Prof. Dr. Fetullah Arık'a, bölümümüzün diğer öğretim elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca manevi desteğiyle beni hiç yalnız bırakmayan eşime ve meşguliyetlerime katlanan çocuklarıma da sonsuz teşekkür ederim. Sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bana öğreterek bu günlere gelmemi sağlayan ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan annem, babam ve kardeşlerime şükranlarımı sunmak isterim.

Ayrıca bana doktora öğrencisi olma fırsatını veren Türkiye Cumhuriyeti'ne, Selçuk Üniversitesi'ne ve Konya Teknik Üniversitesi'ne de sonsuz teşekkürler.

Mohamed Taha Osman Abdelraheem AHMED

KONYA- 2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vii
ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Bakır Mineralleri	4
2.1.1. Oksitli bakır mineralleri	4
2.1.1.1. Malahit	5
2.1.1.2. Krizokol	5
2.1.1.3. Kuprit	6
2.1.1.4. Azurit	6
2.1.2. Sülfürlü bakır mineralleri	7
2.1.2.1. Kalkopirit.....	7
2.1.2.2. Kovellit	8
2.2. Bakırın Fiziksel Özellikleri	9
2.3. Bakır Üretimi.....	9
2.3.1. Pirometalurjik yöntemler.....	9
2.3.2. Hidrometalurjik yöntemler	11
2.3.2.1. Liç	12
2.3.2.2. Solvent ekstraksiyonu	17
2.3.2.2.1. Solvent ekstraksiyonu hakkında genel bilgi.....	17
2.3.2.2.2. Solvent ekstraksiyonun işlem kademeleri.....	18
2.3.2.2.3. Ekstraktantlar.....	19
2.3.2.2.4. Seyrelticiler.....	20
2.3.2.2.5. McCabe-Thiele diyagramı.....	20
2.3.2.2.6. Ekstraksiyon mekanizmaları.....	22

2.3.2.2.7. Solvent ekstraksiyonunda önemli denklemler ve katsayılar.....	24
2.3.2.3. Elektro kazanım.....	25
2.4. Liç Kinetikleri	26
2.5. Daha Önceden Yapılan Çalışmalar	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal	35
3.2. Yöntem.....	35
3.2.1. Liç deneyleri.....	35
3.2.2. Solvent ekstraksiyonu deneyleri.....	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Liç Çalışmaları.....	38
4.1.1. HCl+H ₂ O ₂ çözeltisinde yapılan liç çalışmaları	38
4.1.1.1. HCl+H ₂ O ₂ sisteminde karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi	38
4.1.1.2. HCl+H ₂ O ₂ sisteminde hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünmesine etkisi	39
4.1.1.3. HCl+H ₂ O ₂ sisteminde sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.....	41
4.1.1.4. HCl+H ₂ O ₂ sisteminde hidroklorik asit derişiminin bakır çözünmesine etkisi	42
4.1.1.5. HCl+H ₂ O ₂ sisteminde katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi	43
4.1.1.6. HCl+H ₂ O ₂ sisteminde 2-propanol derişiminin bakır çözünmesine etkisi.....	45
4.1.1.7. HCl+H ₂ O ₂ sisteminde NaCl derişiminin bakır çözünmesine etkisi.....	46
4.1.2. H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ liç çalışmaları	48
4.1.2.1. H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ sisteminde karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi	48
4.1.2.2. H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ sisteminde hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünmesine etkisi	49
4.1.2.3. H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ sisteminde sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.....	50
4.1.2.4. H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ sisteminde sülfürik asit derişiminin bakır çözünmesine etkisi	52
4.1.2.5. H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ sisteminde tane boyutunun bakır çözünmesine etkisi	53
4.1.2.6. H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ sisteminde katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi	55
4.1.2.7. H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ sisteminde asetik asit derişiminin bakır çözünmesine etkisi	56
4.1.2.8. H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ sisteminde etanol derişiminin bakır çözünmesine etkisi	58
4.2. Solvent Ekstraksiyonu Deneyleri.....	59
4.2.1. Optimum çözelti pH değeri belirleme deneyleri	59

4.2.2. Optimum O/A değeri belirleme deneyleri	60
4.2.3. Ekstraktant konsantrasyonunun etkisi	62
4.2.4. Seyreltici tipinin etkisi.....	63
4.2.5. Kademe sayısı belirleme deneyleri.....	64
4.2.6. Sıyırma deneyleri ve sonuçları	65
4.3. Çözünme Kinetiği	66
4.3.1. Çözünme kinetiği: HCl+H ₂ O ₂ çalışmaları	67
4.3.1.1. Hidroklorik asit deneylerinde incelenen çözünme kinetiği: Sıcaklığın etkisi	67
4.3.1.2. Hidroklorik asit deneylerinde incelenen çözünme kinetiği: NaCl ve 2-propanol etkisi.....	70
4.3.2. Çözünme kinetiği: H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ çalışmaları	73
4.3.2.1. Sülfürik asit deneylerinde incelenen çözünme kinetiği: Sıcaklığın etkisi.....	74
4.3.2.2. Sülfürik asit deneylerinde incelenen çözünme kinetiği: Etanol ve asetik asit etkisi	76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	78
5.1. Sonuçlar.....	78
5.2. Öneriler.....	81
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ.....	87

Şekil 2.1. Malahit mineralinin görünümü	5
Şekil 2.2. Krizokol mineralinin görünümü	6
Şekil 2.3. Kuprit mineralinin görünümü	6
Şekil 2.4. Azurit mineralinin görünümü	7
Şekil 2.5. Kalkopirit mineralinin görünümü	8
Şekil 2.6. Kovellit mineralinin görünümü	8
Şekil 2.7. Pirometalurjik yöntem ile bakır üretimi akım şeması.....	10
Şekil 2.8. Hidrometalurjik yöntem ile bakır üretimi.....	12
Şekil 2.9. Yerinde liç uygulaması	13
Şekil 2.10. Süzme liçi uygulaması	14
Şekil 2.11. Yığın liçi uygulaması.....	14
Şekil 2.12. Karıştırma liçi uygulaması.....	15
Şekil 2.13. Perkolasyon liçi uygulaması.....	16
Şekil 2.14. Basınç liçi uygulaması.....	17
Şekil 2.15. Solvent ekstraksiyonu devresi	18
Şekil 2.16. McCabe-Thiele diyagramı	21
Şekil 2.17. LIX 84 kullanarak farklı iyonların ekstraksiyonunun pH'a bağımlılığı	22
Şekil 2.18. Alamin 336 ile klorür ortamında farklı elementlerin ekstraksiyonu	23
Şekil 2.19. Küçülen çekirdek ve küçülen partikül modelleri (Levenspiel, 1974).....	27
Şekil 3.1. Liç deney düzeneğinin şematik görünümü	36
Şekil 3.2. Solvent ekstraksiyonu deneyinin şematik görünümü	37
Şekil 4.1. Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi.....	38
Şekil 4.2. Hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	40
Şekil 4.3. Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi.....	41
Şekil 4.4. Hidroklorik asit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	43
Şekil 4.5. Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi.....	44
Şekil 4.6. 2-propanol derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	46
Şekil 4.7. NaCl derişiminin bakır çözünme verimine etkisi	47
Şekil 4.8. Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi.....	48

Şekil 4.9. Hidrojen peroksit derişiminin bakır çözüme verimine etkisi.	50
Şekil 4.10. Sıcaklığın bakır çözüme verimine etkisi.....	51
Şekil 4.11. Sülfürik asit derişiminin bakır çözüme verimine etkisi.	53
Şekil 4.12. Tane boyutunun bakır çözüme verimine etkisi.....	54
Şekil 4.13. Katı/sıvı oranının bakır çözüme verimine etkisi.....	56
Şekil 4.14. Asetik asit derişiminin bakır çözümesine etkisi	57
Şekil 4.15. Etanol derişiminin bakır çözümesine etkisi.....	58
Şekil 4.16. Denge pH'ına bağılı olarak organik faza alınan Cu miktarı (%).	60
Şekil 4.17. %3 LIX 984N solventi ve çözelti pH değeri 4,5'de farklı O/A değerlere göre bakır ve demir ekstraksiyonu	61
Şekil 4.18. O/A değeri 1 ve pH değeri 4,5'de farklı ekstraktant konsantrasyonlarına göre bakır ve demir ekstraksiyonu	62
Şekil 4.19. Cu ve Fe ekstraksiyonuna seyreltici tipinin etkisi	63
Şekil 4.20. Cu ⁺² iyonlarını yüklemek için farklı A/O değerlerinde %3 LIX 984N solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları.....	64
Şekil 4.21. Çözelti pH değeri 4,5'de Cu ⁺² ile yüklenmiş %3 LIX 984N solventinin H ₂ SO ₄ ile sıyırma verimleri.....	66
Şekil 4.22. Farklı sıcaklıklarda HCl-H ₂ O ₂ çözeltisinde Cu'nun çözümesi için karışık kinetik model grafiğı.....	69
Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklarda HCl-H ₂ O ₂ çözeltisinde bakır çözümesi için çizilen Arrhenius grafiğı.....	69
Şekil 4.24. Farklı NaCl konsantrasyonları için ürün tabakasından difüzyon modelinin liç süresine karşı grafiğı	71
Şekil 4.25. Farklı 2- propanol konsantrasyonları için ürün tabakasından difüzyon modelinin liç süresine karşı grafiğı.....	71
Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklarda 2-propanol varlığında HCl-H ₂ O ₂ çözeltisinde Cu'nun çözümesi için ürün tabakasından difüzyon kinetik model grafiğı	72
Şekil 4.27. Farklı sıcaklıklarda 2-propanol varlığında HCl-H ₂ O ₂ çözeltisinde bakır çözümesi için çizilen Arrhenius grafiğı	73
Şekil 4.28. Farklı sıcaklıklarda H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂ çözeltisinde Cu'nun çözümesi için karışık kinetik model grafiğı.....	75

Şekil 4.29. Farklı sıcaklıklarda H_2SO_4 - H_2O_2 çözeltisinde bakır çözünmesi için çizilen Arrhenius grafiği.....	75
Şekil 4.30. Farklı asetik asit konsantrasyonları ürün tabakasından difüzyon modelinin liç süresine karşı grafiği.....	77
Şekil 4.31. Farklı etanol konsantrasyonları için ürün tabakasından difüzyon modelinin liç süresine karşı grafiği.....	77



Çizelge 2.1. Yaygın bakır mineralleri, kimyasal formüller ve Cu içerikleri	4
Çizelge 2.2. Bakırın fiziksel özellikleri	9
Çizelge 2.3. Ana organik bileşik listesi	19
Çizelge 3.1. Bakır konsantresinin her bir fraksiyonu için Cu, Fe, Zn değerleri.	35
Çizelge 4.1. Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi.....	38
Çizelge 4.2. Hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	39
Çizelge 4.3. Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi.....	41
Çizelge 4.4. Hidroklorik asit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	42
Çizelge 4.5. Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi.....	44
Çizelge 4.6. 2-propanol derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	45
Çizelge 4.7. NaCl derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	47
Çizelge 4.8. Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi.....	48
Çizelge 4.9. Hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	49
Çizelge 4.10. Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi.....	51
Çizelge 4.11. Sülfürik asit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	52
Çizelge 4.12. Tane boyutunun bakır çözünme verimine etkisi.....	54
Çizelge 4.13. Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi.....	55
Çizelge 4.14. Asetik asit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.....	57
Çizelge 4.15. Etanol derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.	59
Çizelge 4.16. Çözelti pH değerlerine göre solvent ekstraksiyon deney sonuçları.	59
Çizelge 4.17. Farklı O/A değerlerine göre bakır ve demir ekstraksiyonu.	61
Çizelge 4.18. Farklı solvent konsantrasyonlarına göre bakır ve demir ekstraksiyonu.....	62
Çizelge 4.19. Farklı seyreltici tipine göre bakır ve demir ekstraksiyonu	63
Çizelge 4.20. H ₂ SO ₄ kullanılarak yapılan sıyırma deney sonuçları.....	65
Çizelge 4.21. Farklı sıcaklıklar için kinetik modeller ve her bir kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	68
Çizelge 4.22. Farklı 2-propanol derişimlerinde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları..	70
Çizelge 4.23. Farklı NaCl derişimlerinde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	70

Çizelge 4.24. 2-propanol varlığında farklı sıcaklıklar için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	72
Çizelge 4.25. Farklı sıcaklıklar için kinetik modeller ve her bir kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	74
Çizelge 4.26. Farklı etanol derişiminde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	76
Çizelge 4.27. Farklı asetik asit derişiminde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	76



SİMGELER VE KISALTMALAR

g	Gram
μm	Mikrometre
mL	Mililitre
kcal	Kilokalori
kJ	KiloJoul
mol	Maddenin molekül miktarı
M	Molar
dev/dak	Dakikada devir sayısı
H_2SO_4	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
H_2O_2	Hidrojen peroksit
T	Sıcaklık
A	Frekans faktörü
k	Hız sabiti
Ea	Aktivasyon enerjisi
t	Zaman
x	Reaksiyona giren katı miktarı
R^2	Korelasyon katsayısı
R	İdeal gaz sabiti
CH_3COOH	Asetik asit
APS	Amonyum persülfat
L	Litre
HCOOH	Formik asit
Cu	Bakır
Fe	Demir
Zn	Çinko
Pb	Kurşun
A/O	Sulu/organik faz oranı
MSA	Metansülfonik asit
HNO_3	Nitrik asit
NaCl	Sodyum klorür
SX	Solvent Ekstraksiyon
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
DEHPA	Di 2-ethylhexyl phosphoric acid
μm	Mikrometre

1. GİRİŞ

Bakır, demir dışında bilinen önemli temel metallere biridir. Yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonu 50 ppm civarındadır. Bir bakır yatağının işletilebilir ekonomik tenörünün en az %0,4 olması gerekmektedir. Bakır tüm canlı organizmaların sağlıklı olarak gelişimini sürdürebilmesi için gerekli olan önemli elementlerinden bir tanesidir.

Bakır, "Cu" sembolü ile gösterilen ve periyodik tabloda 4. periyot, 1B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. En önemli ana minerallerinden birisi kalkopirit (CuFeS_2) olup, çözünmesi halinde çözelti içerisinde bakır iyonları (Cu^+ veya Cu^{+2}) oluşturabilmektedir. 150'den fazla bakır minerali bulunmaktadır. Fakat bu minerallerin küçük bir kısmı ekonomik öneme sahiptir. Bakır mineralleri iki ana gruba ayrılabilir: Birinci grup, bornit, kalkopirit ve enarjit gibi hidrotermal işlemlerle oluşan sülfürlü bakır mineralleri, ikinci grup ise kuprit, malakit, krizokol ve kovellit gibi oksitli bakır mineralleridir.

Bakır yatakları dünya çapında çeşitli jeolojik ortamlarda bulunur. Porfiri, masif sülfür yatakları bir miktarda önemli olmasına rağmen, hidrotermal yataklar en önemli olanlardır. Ayrıca, farklı miktarlarda bakır içeren maden yatakları bulunmaktadır. Ancak bunlar sınırlı ekonomik öneme sahiptir.

Elektriği ve ısıyı iletme yeteneği, bakırın en önemli özellikleridir. Bu nedenle, üretilen tüm bakırın yaklaşık dörtte biri elektrik uygulamalarında kullanılmaktadır. Bakır oksidasyona karşı mükemmel direnç gösterir. Diğer metallerle alaşımlandığında, artan sertlik, gerilme mukavemeti ve geliştirilmiş korozyon direnci gibi ek özellikler kazanır. Bu ve diğer önemli özelliklerinin sonucu olarak bakır metal, tüketilen miktar bakımından demir ve alüminyumdan sonra üçüncü sırada yer almaktadır.

Bakır cevherinden saf bakır metal elde etmek için iki teknik kullanılır. Bunlar:

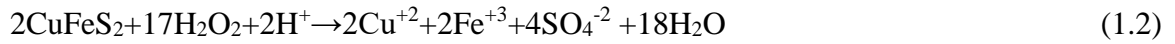
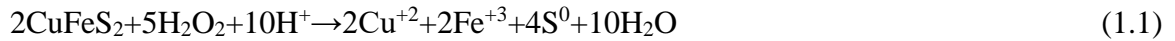
1. Ergitme ve elektrolitik arıtma dahil olmak üzere pirometalürjik işlemler.
2. Liç, solvent ekstraksiyonu ve elektro-kazanma (SX-EW) dahil olmak üzere hidrometalürjik prosesler.

Hidrometalürjik prosesler, pirometalürjik proseslere göre birçok avantaja sahiptir. Örneğin düşük tenörlü cevherlerin işlenebilir olması; daha düşük çevresel etkiye sahip olması; daha düşük sermaye ve işletme maliyetinin olması gibi avantajlar arasında sayılabilir.

Günümüzde, hidrometalürjik yöntemler genellikle oksitli bakır cevherleri için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sülfürlü bakır cevherleri hidrometalürjik yöntemlerle ticari olarak uygun şekilde üretilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir.

Kalkopiritten bakır ekstraksiyonu, asidik bir ortamda oksidanların varlığını gerektirir: Örneğin; dikromat iyonları (Antonijević ve ark., 1994; Aydoğan ve ark., 2006), bakır iyonları (Lundström ve ark., 2005; Skrobjan ve ark., 2005 ; Liddicoat ve Dreisinger, 2007), ferrik iyonlar (Dutrizac, 1981; Hackl ve ark., 1995; Maurice ve Hawk, 1999; Klauber, 2008; Cordoba ve ark., 2008; Nikoloski ve O'Malley, 2018), nitrat iyonları (Sokić ve ark., 2009; Sokić ve ark., 2010), bazı asidofilik bakteriler (Zhang ve ark., 2018; Martins ve ark., 2019), klorat iyonları (Kariuki ve ark., 2009), oksijen iyonları (Padilla ve ark., 2008), ozon (Carillo-Pedroza ve ark., 2010) ve hidrojen peroksit (Turan ve Altundogan, 2014) kalkopiritten bakırın çözündürülmesi için kullanılan oksidanlar olarak bilinmektedirler.

Tüm bu oksidasyon ajanlarından hidrojen peroksit, çevre açısından güvenli ve güçlü oksitleyici ajan olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kalkopiritin hidrojen peroksit ve asit ortamında gerçekleştirilen oksidatif liçinin reaksiyonları aşağıdaki gibi verilmiştir (Antonijević ve ark., 2004):



Bu kalkopirit çözünme mekanizmasına göre, kalkopiritteki kükürt, hidrojen peroksit ile elementel kükürt (S^0) (Eşitlik 1.1) ve/veya SO_4^{-2} iyonlarına oksitlenebilir (Eşitlik 1.2).

Kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu sırasında jarositler, metal sülfidler ve elementel kükürt gibi yan ürünlerin oluşması kalkopiritin yüzey pasivasyonuna neden olacağından, organik çözücüler bakır çözünme verimini arttırmada çok avantajlıdır (Hackl, 1995; Padilla ve ark., 2003; Klauber, 2008).

Literatürde, polar solventlerin kalkopirit çözünmesi üzerindeki etkisini araştırmak için bazı çalışmalar bulunmaktadır. Çalışmalarda, aseton (Solís-Marcial ve Lapidus, 2013), metanol (Marcial ve ark., 2019) ve etilen glikol (Mahajan ve ark., 2007) ilave edildikten sonra liç veriminde artışın olduğunu görölmektedir.

Bu tez çalışmasında, yükseltgen olarak hidrojen peroksit kullanılarak sülfürik asit ya da hidroklorik asit ortamında organik madde olarak 2-propanol, etanol ve asetik asit ve inorganik madde olarak NaCl ilavesinin kalkopiritin liçi ve kinetiği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Liç deneylerinden elde edilen çözeltilerinde bulunan bakır iyonlarının solvent ekstraksiyonu yöntemi ile çözeltilerden ayrılması amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bakır Mineralleri

Dünyada, bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık % 50'sini kalkosin (Cu_2S), % 25'ini kalkopirit (CuFeS_2), % 15'ini oksit, % 6'sını nabit bakır, %3'ünü enargit (Cu_3AsS_4), % 1'ini de diğer sülfür mineralleri (kovellit, famatinit, bornit, tenantit, tetrahedrit) oluşturmaktadır (Kızılcıca, 2009). Çizelge 2.1'de çeşitli bakır mineralleri ve içerisindeki Cu oranları gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Yaygın bakır mineralleri, kimyasal formüller ve Cu içerikleri (Kızılcıca, 2009).

Mineral adı	Kimyasal formülü	Saf kristalin Cu tenörü (%)
Saf bakır	Cu	100,0
Kuprit	Cu_2O	88,8
Kalkosit	Cu_2S	79,9
Tenorit	CuO	79,9
Kovellit	CuS	64,5
Bornit	Cu_5FeS_4	63,3
Malahit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	57,5
Azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55,3
Antlerite	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_3$	53,7
Enargite	Cu_3AsS_4	49,0
Tennantit	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	47,5
Tetrahedrit	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	34,8
Kalkopirit	CuFeS_2	34,6

2.1.1. Oksitli bakır mineralleri

Oksitli bakır, sülfür içermeyen ve porfiri bakır yataklarının oksitlenmiş zonlarda bulunan bakır minerallerini tanımlamak için kullanılan yaygın bir terimdir. Örnek olarak; malahit [$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$], krizokol [$(\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], kuprit [Cu_2O], azurit [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$], tenorit [CuO] ve atakamit [$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$] mineralleri verilebilir.

2.1.1.1. Malahit

Kimyasal bileşimi $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ olan malahit, bakır yataklarının oksidasyon bölgelerinde oluşan ikincil kökenli tipik bir mineral olup kuprit, azurit ve bakır ile birlikte bulunur. Malahitin çizgi rengi açık yeşil olup özgül ağırlığı $4,0-4,05 \text{ g/cm}^3$ ve Mohs sertliği $3,5-4,0$ olarak bilinmektedir. Şekil 2.1’de malahit mineralinin görünümü verilmiştir (<http://www.mta.gov.tr>).



Şekil 2.1. Malahit mineralinin görünümü.

2.1.1.2. Krizokol

Kimyasal bileşimi $(\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ olan krizokol, bakır yataklarının oksidasyon bölgelerinde yaygın olarak oluşur. Krizokol yarı şeffaf olup özgül ağırlığı $2,0 -2,4 \text{ g/cm}^3$ ve Mohs sertliği $2,0-4,0$ olarak verilmiştir. Rengi, mavi ve yeşilin birleşimidir. Şekil 2.2’de krizokol mineralinin görünümünü verilmiştir (<http://www.mta.gov.tr>).



Şekil 2.2. Kruzokol mineralinin görünümü.

2.1.1.3. Kuprit

Cu_2O bileşimine sahip olan kuprit, bakır yataklarında genellikle azurit, malahit ve kalkozin ile birlikte kupritin çizgi rengi kahverengimsi kırmızı olup özgül ağırlığı $6,14-6,15 \text{ g/cm}^3$ ve Mohs sertliği 3,5-4,0 olarak verilmiştir. Şeffaf-yarı şeffaf bir mineraldir. Şekil 2.3’de kuprit mineralinin görünümü verilmektedir (<http://www.mta.gov.tr>).



Şekil 2.3. Kuprit mineralinin görünümü.

2.1.1.4. Azurit

Kimyasal bileşimi $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ olan azurit, malahit gibi ikincil bir bakır mineralidir. Ama bu mineral malahit kadar yaygın değildir. Azuritin çizgi rengi mavi olup özgül ağırlığı $3,773$

g/cm^3 ve Mohs sertliği 3,5-4,0 olarak verilmiştir. Rengi, açık mavi, lacivert ve çivit mavisidir. Şekil 2.4’de azurit mineralinin görünümü verilmektedir (<http://www.mta.gov.tr>).



Şekil 2.4. Azurit mineralinin görünümü.

2.1.2. Sülfürlü bakır mineralleri

Kalkopirit (CuFeS_2), kalkosit (Cu_2S), bornit (Cu_5FeS_4), kovellit (CuS), enarjit (Cu_3AsS_4) ve kubanit (CuFe_2S_3) sülfürlü bakır mineralleri içerisinde yer almaktadır.

2.1.2.1. Kalkopirit

Kalkopirit (CuFeS_2) bakırın sülfürlü mineralleri içerisinde en fazla bulunanı olup birincil olarak hidrotermal damarlarda ve magmatik kayalarda pirotin, sfalerit, kassiterit, galenit, pirit gibi cevher mineralleri ve kuvars, dolomit, kalsit gibi gang mineralleri ile birlikte bulunur. Porfiri bakır yataklarında oluşan önemli mineraldir. Kalkopiritin izgi rengi yeşilimsi, siyah olup özgül ağırlığı $4,35\text{-}4,40 \text{ g/cm}^3$ ve Mohs sertliği 3,5-4,0 olarak verilmiştir. Şekil 2.5’de kalkopirit mineralinin görünümü verilmektedir (<http://www.mta.gov.tr>).



Şekil 2.5. Kalkopirit mineralinin görünümü.

2.1.2.2. Kovellit

Kimyasal bileşimi CuS olan kovellit, bakır yataklarında sülfür zenginleşmesi sonucu olarak oluşur. Kovellitin kristal sistemi hegzagonal olup özgül ağırlığı 4,68-4,76 g/cm³ ve Mohs sertliği 1,5-2,0 olarak verilmiştir. Şekil 2.6'da kovellit mineralinin görünümü verilmektedir (<http://www.mta.gov.tr>).



Şekil 2.6. Kovellit mineralinin görünümü.

2.2. Bakırın Fiziksel Özellikleri

Bakırın simgesi Cu olup çizgi rengi bakır kırmızısı ve atom numarası 29'dur. Kristal sistemi kübiktir. Bakırın Mohs sertliği 2,5-3 civarlarında olup nispeten yumuşak yapıya sahiptir. Diğer fiziksel özellikler Çizelge 2.2'de özetlenmiştir (Canpolat, 2016).

Çizelge 2.2. Bakırın fiziksel özellikleri

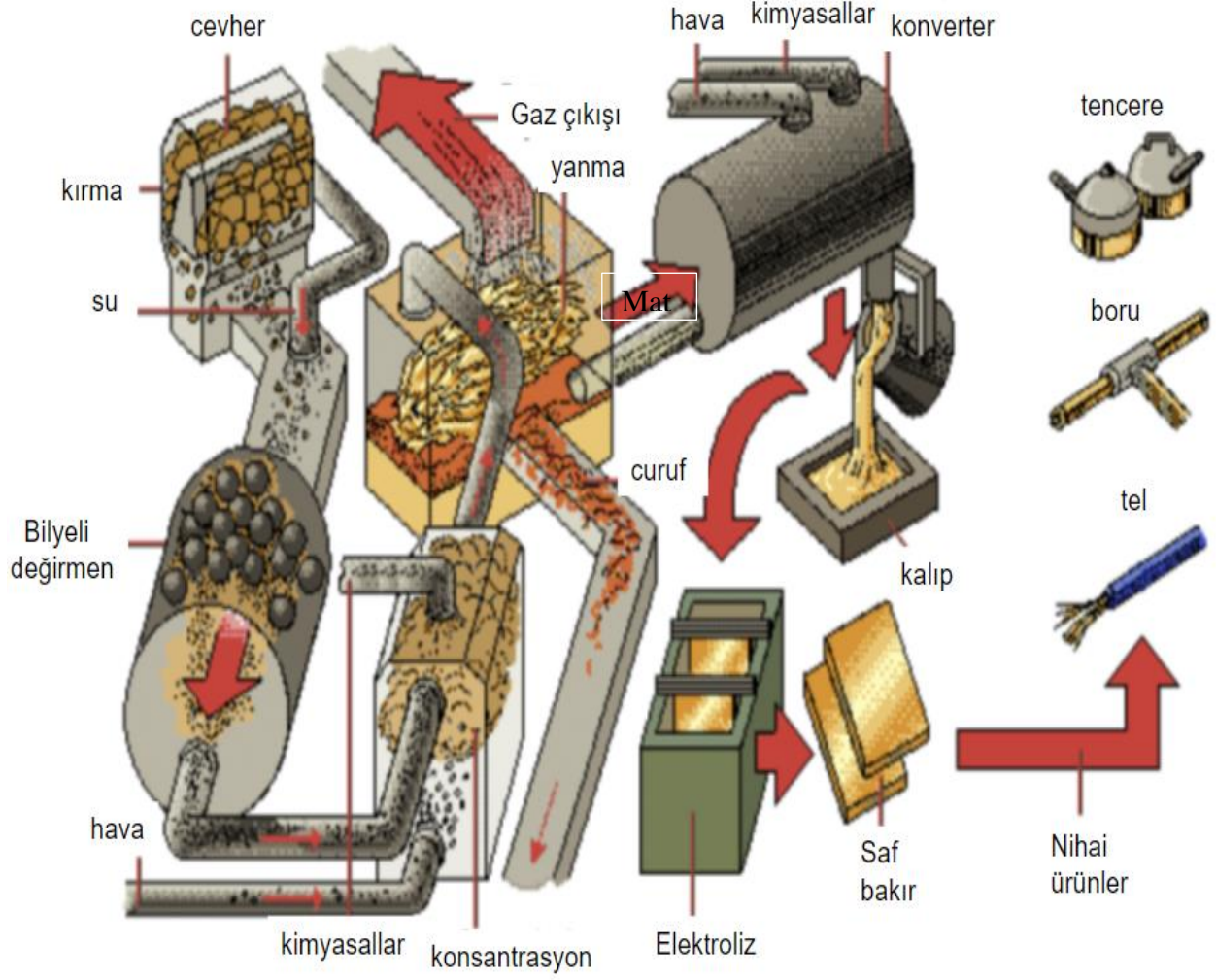
Sembol	Cu	Birim
Atom numarası	29	
Atom kütlesi	63,546	g
Özgül ağırlığı	8960	kg/m ³
Ergime sıcaklığı	1083	°C
Kaynama sıcaklığı	2595	°C
Özgül ısı	386	J/kg
Elektrik iletkenliği	5,89x10 ⁷	Ohm ⁻¹ m ⁻¹
Özdirenci	1,70 x 10 ⁻⁸	Ω.m

2.3. Bakır Üretimi

Cevher tenörleri, cevher bileşimindeki mineralizasyon tipine göre değişir. Maden ocağından çıkarılan cevherler genellikle %0,5–3 Cu içerir. Saf bakır elde edilmesi için yapılacak olan birincil işlemler, cevher hazırlama ve zenginleştirme teknikleriyle bakır tenörünü %25-35'e kadar yükseltmektir. Bakır konsantresi elde edildikten sonra pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler olmak üzere iki teknik kullanılarak saf bakır metaline dönüştürülür.

2.3.1. Pirometalurjik yöntemler

Günümüzde maden ocaklarından çıkarılan sülfürlü bakır cevherleri Cu tenörü bakımından düşük olduğu için genellikle flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmektedir. Zenginleştirme işlemleri sonucunda %25'e kadar Cu içeren konsantreler üretilir. Köpük flotasyonu işleminden elde edilen sülfürlü bakır konsantrelerinden pirometalurjik yöntemler ile bakır üretimi yapılmaktadır. Dünya bakır ihtiyacının yaklaşık %80'i pirometalurjik metodlarla yapılmaktadır. Pirometalurjik yöntemler ile asıl amaç sülfürlü bakır konsantresini yüksek sıcaklıkta ergitip bakır matı şeklinde bir faz elde etmek ve cürufu çıkarmak, daha sonra havanın oksijeni ile elde edilen mat fazdan bakırı oksitleyerek %97-99 saflıkta blister bakır üretmektir. Blister bakır katodik bakıra dönüştürülerek sanayinin farklı alanlarında kullanılmaktadır. Pirometalurjik yöntemle bakır üretiminin akım şeması Şekil 2.7'de gösterilmektedir (Canbazoğlu ve Girgin, 2001; Canbolat, 2006).



Şekil 2.7. Pirometalurjik yöntem ile bakır üretimi akım şeması

2.3.2. Hidrometalurjik yöntemler

Hidrometalurji, çözeltili ortamlarında gerçekleştirilen bir metalurjik süreçtir. Bakır üretiminin yaklaşık %10-15'i hidrometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Bu üretim yöntemi karbonatlı ve oksitlenmiş cevherler için uygulanmaktadır. Oksitlenmiş bakır mineralleri asidik ortamda oksitleyici olmayan bir ortamda dahi kolaylıkla çözeltilde çözünebilirken, sülfürlü bakırın çözeltiliye alınması için mutlaka oksitleyici bir ortam gerekir.

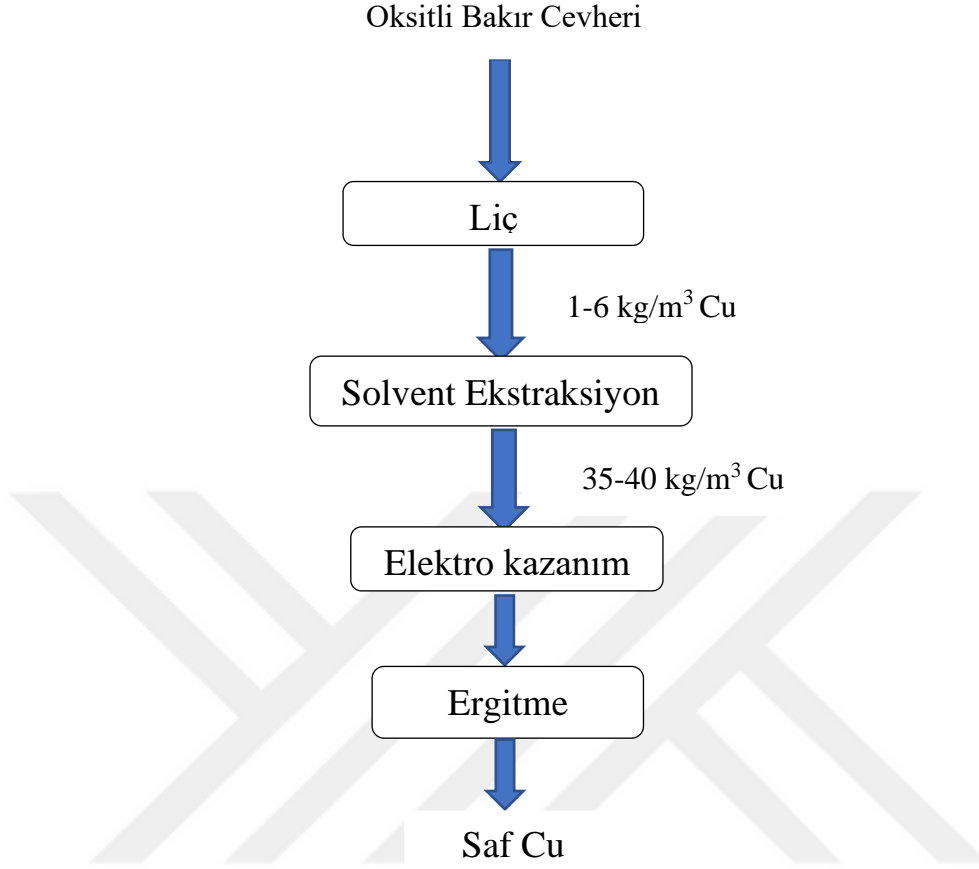
Pirometalurjik yöntemlerde karşılaşılan çevresel sorunlar ve yüksek maliyet gibi nedenlerden dolayı, bu sorunları azaltmak için hidrometalurji yöntemleri bir çözüm olarak önerilmektedir. Ayrıca hidrometalurjik çalışmalar çoğunlukla düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirken, pirometalurjik çalışmalar sadece yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir.

Hidrometalurjik yöntemler daha düşük tenörlü veya çok karmaşık cevherlere uygulandığı için zenginleştirmeye gerek yoktur. Ayrıca, cevherdeki metal kazanımının daha az işlem adımıyla elde edilmesi, daha düşük yatırım maliyetleri içermesi, daha az çevre kirliliğine sahip olması, ekipman ve kontrol kolaylığı olması ve büyük ve küçük ölçekte uygulanabilmesi hidrometalurjinin avantajları olarak sayılabilir.

Oksitli/karbonatlı bakır minerallerinin çözünmesi asidik ortamda kolayca gerçekleşir. Genellikle, bol bulunması ve ucuz olması sebebiyle asitli ortam olarak sülfürik asidin (H_2SO_4) kullanılması tercih edilmektedir. Eh-pH diyagramına göre, bakır iyonları düşük pH'ta çözeltili içinde bulunur. Bu nedenle, az miktarda sülfürik asit eklenmesi, bakır iyonlarını çözeltiliye alabilmek için yeterlidir.

Sülfürlü bakır mineralleri refrakter özelliklere sahip oldukları için asidik ortamdan pek etkilenmezler. Çözeltiliye alınabilmeleri için bir yükseltgeyici (oksitleyici) reaktif ilavesi gerekmektedir. Yükseltgen olarak çözülmüş oksijen veya Fe^{+3} iyonları yaygın olarak kullanılmaktadır.

Hidrometalurjik yöntem ile bakır üretimi (Şekil 2.8) genel olarak, üç kademeyle gerçekleşir. Bunlar; liç, solvent ekstraksiyonu ve elektrolitik kazanımdır (Akkaş, 2011).



Şekil 2.8. Hidrometalurjik yöntem ile bakır üretimi.

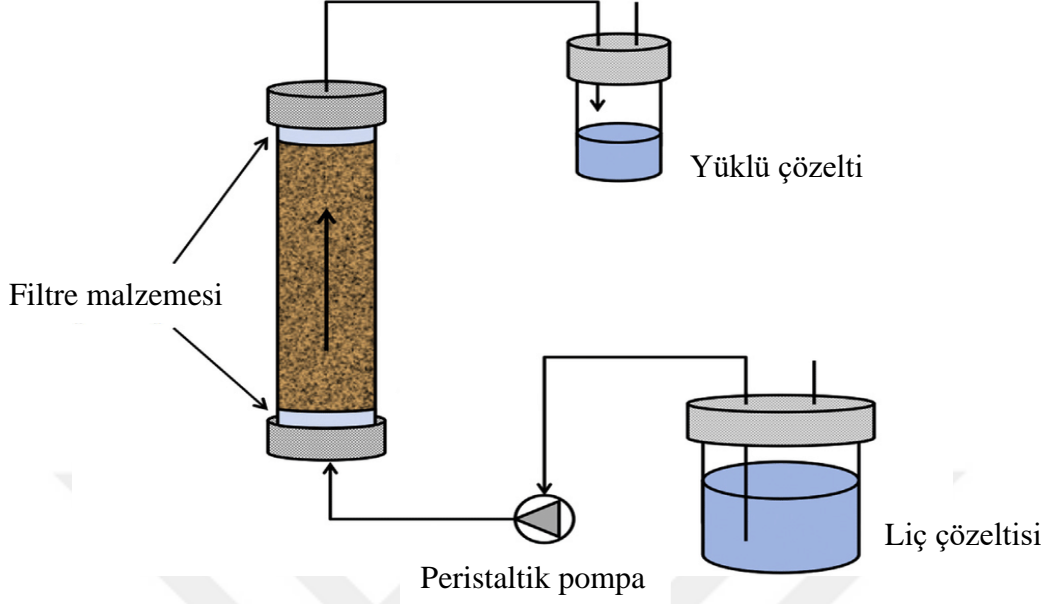
2.3.2.1. Liç

Liç, kimyasal çözündürme yoluyla metallerin cevherlerden kazanımıdır. Liçin temel amacı, minerallerin yapısında bulunan metalin çözeltiliye alınması ile maksimum miktarı elde etmektir.

Bakır liçi yöntemlerinde; yerinde liç, süzme liçi, karıştırma liçi, yığın liçi, basınç liçi ve perkolasyon liçi olmak üzere toplam 6 ana yöntem uygulanabilmektedir.

Yerinde liç:

Bu yöntemde çözücü reaktif ile cevher maden ocağında doğrudan temas ettirilmektedir. Yerinde liç, tenör bakımından düşük olan cevherler için tercih edilen bir yöntemdir (Uçar, 2005). Yerinde liç, sıkı çevresel kontroller altında çalışabilen ve genellikle maliyet avantajları olan, kontrol edilebilir, güvenli ve çevreye zarar vermeyen bir liç yöntemidir. Dünya uranyum üretiminin yaklaşık %16'sı yerinde liç ile üretilmektedir. Bu yöntem, bakır ve altın gibi diğer minerallere de uygulanabilir (Girgin ve Baser,1990). Yerinde liç uygulaması örneği Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Süzme liçi uygulaması.

Yığın liçi:

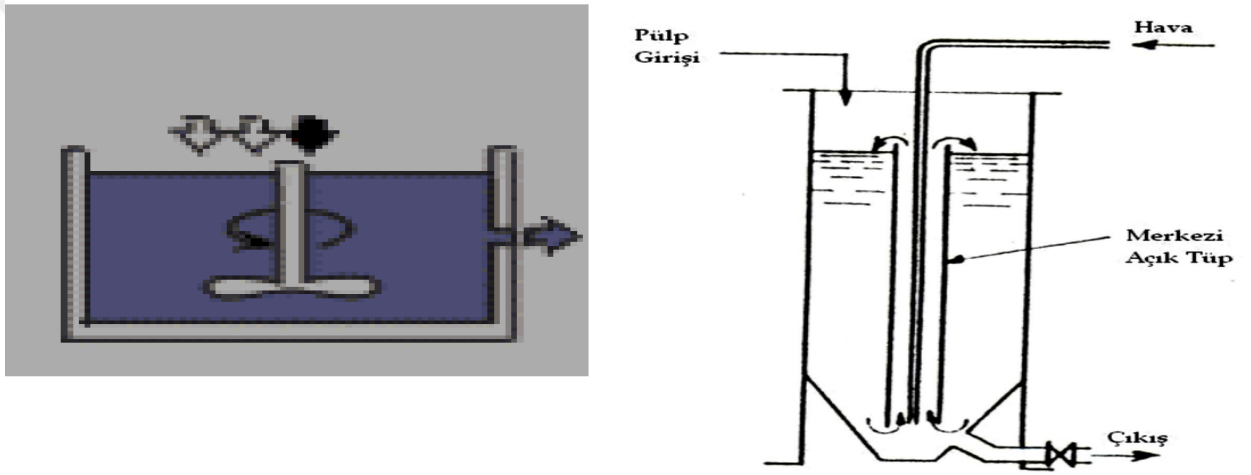
Düşük tenörlü cevherler geçirimsiz tabaka üzerinde yığın haline getirilip kolaylıkla liç edilebilir. Liç çözeltisi, yığının üzerine beslenir ve yığından akan yüklü çözelti havuzlarda toplanır. Havuza akan çözelti pompa vasıtasıyla yığın üzerine tekrar beslenerek işlem gerçekleştirilir. Yığın liçi Şekil 2.11’de gösterilmektedir (Boyrazlı, 2001).



Şekil 2.11. Yığın liçi uygulaması.

Karıştırma liçi:

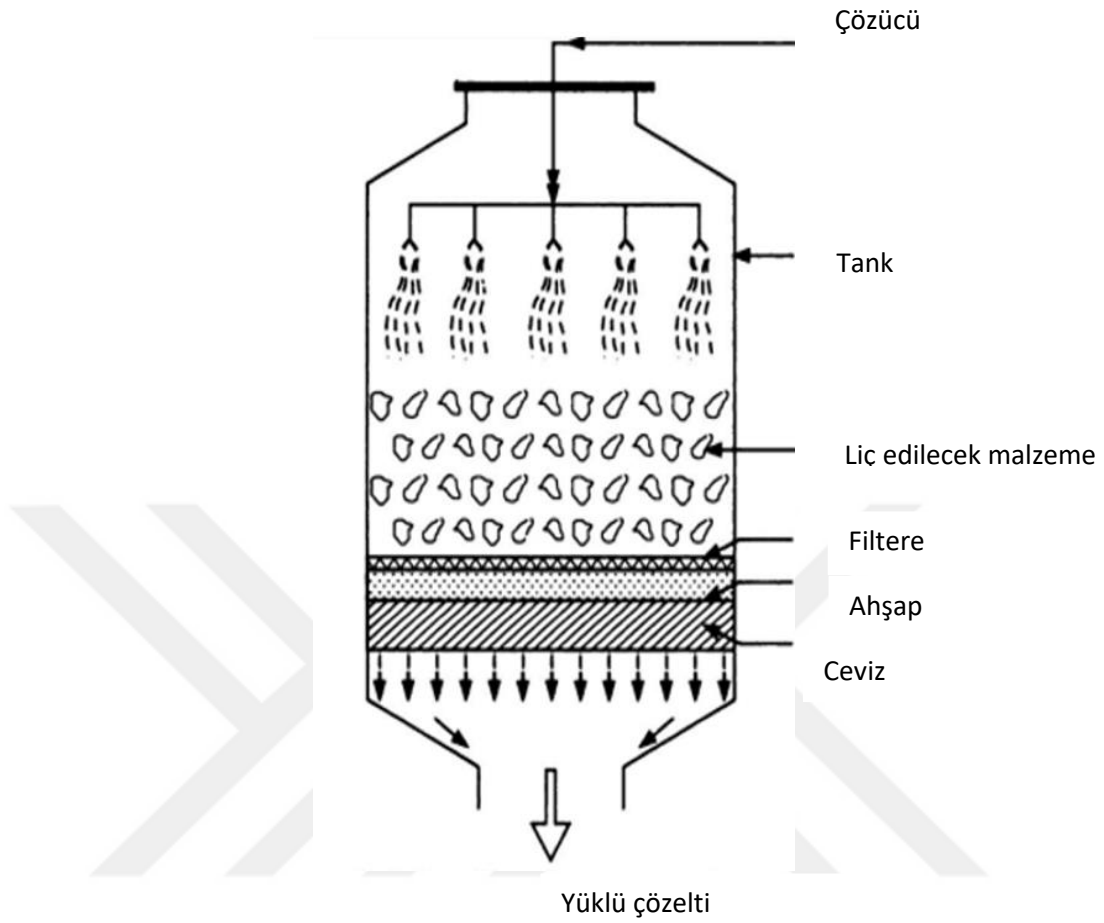
Cevherin yaş öğütme ile ince tane boyutuna (-0,5 mm) indirildikten sonra çözücü ile tank içerisinde karıştırılması işlemine karıştırma liçi adı verilmektedir. Bir şaft ile yapılan karıştırma işlemi, metalin liç çözeltisi ile temasını artırmak ve katı tanelerin çökmesini engellemek için yapılmaktadır. Özellikle, yüksek tenörlü cevher veya konsantreler için uygulanan bu yöntemde metalin tamamına yakını yaklaşık 1-10 saat arasında çözeltilmeye alınabilmektedir. Karıştırma liçi uygulaması Şekil 2.12’de gösterilmiştir (Uçar,2005).



Şekil 2.12. Karıştırma liçi uygulaması.

Perkolasyon liçi:

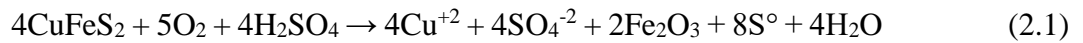
Liç işleminden önce, cevher yaklaşık olarak 5 cm’ye kırılır ve içerisindeki ince boyutlu taneler uzaklaştırılır. Kırılmış malzame önce tanka doldurulur ve daha sonra kimyasal çözücü ile temas ettirilir. Bu işlem tank içerisinde, çözücünün sürekli olarak girmesine ve ayrıca sürekli olarak boşaltılmasına da izin verebilecek özellikte olması gerekmektedir. Perkolasyon liçi uygulaması basit olarak Şekil 2.13’te gösterilmiştir (Emek, 2022).



Şekil 2.13. Perkolasyon liçi uygulaması.

Basınç liçi:

Aslında bu yöntem basınç altında karıştırma liçinin uygulaması olarak düşünülebilir. Hidrometalurjik yöntemler kullanılarak kalkopirit konsantresinin çözünme hızını artırılabilmesi için kalkopiritin oksijen basıncı altında asitli ortamda çözündürülmesi gereklidir. Bu durumda kimyasal reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Eşitlik 2.1’de verilen düşük sıcaklıkta gerçekleşen oksidatif basınç liçi elementel kükürt oluşumuna neden olur. Yüksek sıcaklık koşullarda oksidatif basınç liçinin reaksiyonu aşağıdaki şekilde ilerler;



Elementel kükürtün ergime sıcaklığı düşük olduğu için (119 °C) Eşitlik 2.1’de oluşan elementel kükürt sülfürik asite dönüşür. Basınç liçi (Şekil 2.14) işlemi için kullanılan cevherin tane boyutunun özellikle 10 mm'nin altında tutulması gereklidir (Emek, 2022).



Şekil 2.14. Basınç liçi uygulaması.

2.3.2.2. Solvent ekstraksiyonu

2.3.2.2.1. Solvent ekstraksiyonu hakkında genel bilgi

Solvent ekstraksiyonu yöntemi (SX), çözeltilerdeki metal iyonları için en önemli ayırma tekniklerinden biri olarak kabul edilmiştir. Bu teknoloji, hidrometalurjide nikel, kobalt, bakır, çinko, uranyum gibi metalleri ayırmak, saflaştırmak ve konsantre etmek için kullanılmaktadır.

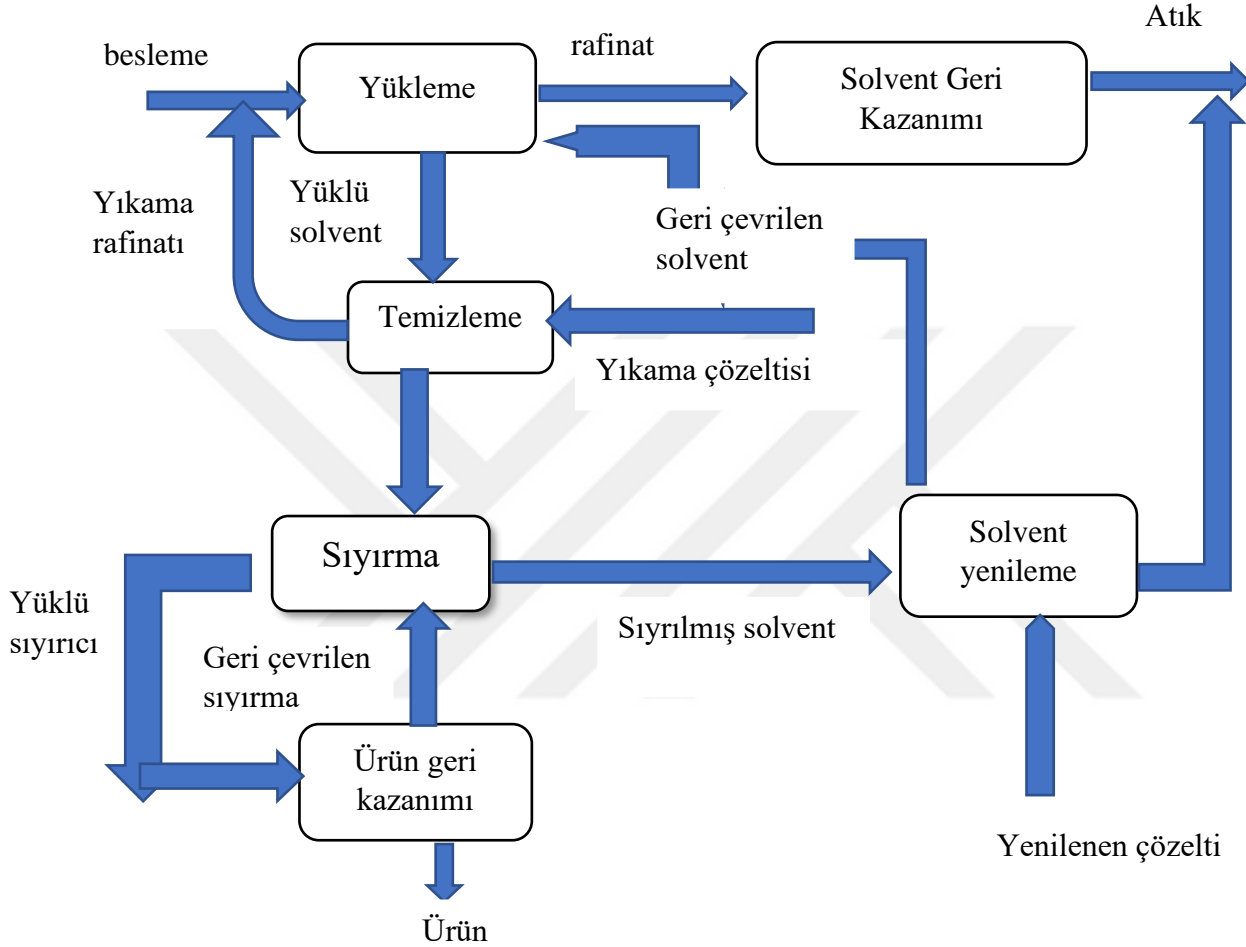
Solvent ekstraksiyonu işlemi sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da adlandırılır. Solvent ekstraksiyonu için birbiri içerisinde çözünmeyen sulu ve organik kimyasal madde kullanılır. Organik maddeler genellikle petrolden elde edilmiş maddelerdir.

Solvent ekstraksiyonu yöntemini basit bir şekilde özetleyen reaksiyon Eşitlik 2.3’te verilebilir;



Dünya bakır üretiminin %20'den fazlası şu anda oksitli bakır cevherlerinin yığın liçi-SX işlemlerinden üretilmektedir. Sülfürlü bakır flotasyonu konsantreleri genel olarak pirometalurjik yöntemler yoluyla işlenir. Solvent ekstraksiyonu pirometalurjik yöntemlere göre daha ucuzdur ve

çevre kirliliğini azaltması yönünden de avantajlı bir yöntemdir (Yılmaz, 2005). Basit bir şekilde solvent ekstraksiyon devresi Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15. Solvent ekstraksiyonu devresi.

2.3.2.2.2. Solvent ekstraksiyonunun işlem kademeleri

Solvent ekstraksiyon işlemi, esas olarak yükleme adımı ve sıyırma adımı olmak üzere 2 aşamada gerçekleştirilir. Yükleme adımı, solvent ekstraksiyonunun ilk adımıdır. İlk aşamada sulu faz ile organik faz karıştırıldıktan sonra sulu fazdaki metaller organik faza geçer. Sulu ve organik fazlar karıştırılıp dinlendirildikten sonra yoğunluk farkından yararlanılarak birbirinden ayrılır (Yılmaz, 2005). Yükleme aşamasından gelen yüklü organik faz, asit çözeltisi ile karıştırılır, böylece organik fazın asidik çözeltideki H^+ iyonuna olan ilgisi sebebiyle hidrojeni alır, dolayısıyla

metal iyonu sulu çözeltiye geçer. Sıyırma adımından sonra organik solvent temizlenir ve yeniden yükleme adımına geri döndürülür

2.3.2.2.3. Ekstraktantlar

İdeal bir ekstraktant aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır:

1. Selektif olması
2. Yüksek yükleme kapasitesi
3. Kolayca sıyırılmalı
4. Güvenli kullanılmalı (Yanıcı ve toksik özellikte olmamalı)
5. Uçucu olmamalı
6. Depolama sırasında asitler veya alkalilerle temas halinde kararlı olmalı
7. Ucuz olmalı

Ekstraksiyon reaktifleri nadiren saf formda kullanılabilen iken genellikle kerosen tipi hidrokarbonlar gibi uygun bir organik seyreltici ile de seyreltilebilir. Bununla birlikte, ekstraksiyon reaktiflerinin çözünürlüğü suda değişiklik gösterir. Bir dizi farklı organik bileşik, ekstraktant olarak işlev görebilir. Çizelge 2.3'te listelenen ana bileşikler arasında aminler, oksimler ve esterler özellikle önemli organik bileşikler olarak kabul edilir (Sundell, 2017).

Çizelge 2.3. Ana organik bileşik listesi

Organik bileşikler	Formülü
Alkol	R-OH
Aldehitler	R-CHO
Ketonlar	R ₂ -C=O
Oksimler	R=N-OH
Organik asitler	R-COOH
Fenoller	Ar-OH(Ar=Aromatik halka)
Esterler	R-COOR
Aminler	RNH ₂ (birincil amin) R ₂ NH(ikincil amin) R ₃ N(üçüncül amin)

Oksimler, alifatik ve aromatik bileşenler içeren nispeten büyük organik molekül komplekslerine katılan grupları ile karakterize edilirler. Özellikle bu gruplara ait bileşiklerin analitik kimyada bakırın ekstraksiyonu için uzun süredir kullanıldığı bilinmektedir. SX'in önde gelen şirketlerinden biri olan Amerikan şirketi General Mills Corporation, 1965 yılında piyasaya

hidroksioksimleri tanıtmıştır. Ticari olarak kullanılan ilk organik bileşik LIX-64 olarak adlandırılmıştır (Sundell, 2017).

Bir diğer önemli ve yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon reaktifi, esterler, özellikle esterlenmiş fosfor bileşikleridir. En önemli TBP, $((C_4H_9)_3PO_4)$, farklı metal iyonlarının ekstraksiyonu için çeşitli işlemlerde kullanılır.

Aminler nispeten basit olmalarına rağmen, uzun ve karmaşık moleküler zincirlerden oluşabilirler. En yaygın olarak kullanılan aminler, uranyum üretiminde ve genellikle klorür ortamlarında ekstraksiyon sırasında bulunan üçüncül aminlerdir. Moleküler ağırlıkları 250 ile 600 arasında olan aminler, sudaki çözünürlüklerinin farklı olması nedeniyle tercih edilir. Düşük moleküler ağırlıklı aminler suda çözünür ve daha yüksek ağırlıklara sahip olanlar organik çözücülerde çözünmezler (Sundell, 2017).

2.3.2.2.4. Seyrelticiler

Ekstraktantları çözmek veya seyreltmek için genellikle seyrelticiler gerekmektedir. Seyreltici, organik fazın büyük kısmını oluşturur. Seyrelticinin kullanılmasının ana nedeni ekstraktantın viskozitesi ve yoğunluğu gibi fiziksel özelliklerini geliştirmek, iki fazın karıştırılmasını ve sonuç olarak ayrılmasını kolaylaştırmaktır.

Seyrelticilerin toluen ve ksilen gibi aromatik tipleri olduğu gibi kloroform veya karbon tetraklorür gibi tam alifatik bileşikler de mevcuttur. Seyrelticilerden beklenen özellikler; sulu fazdaki kararlılığının, buhar basıncının, tutuşma özelliğinin, toksik özelliklerinin, buharlaşma oranının ve maliyetinin yüksek olmamasıdır (Yılmaz, 2005).

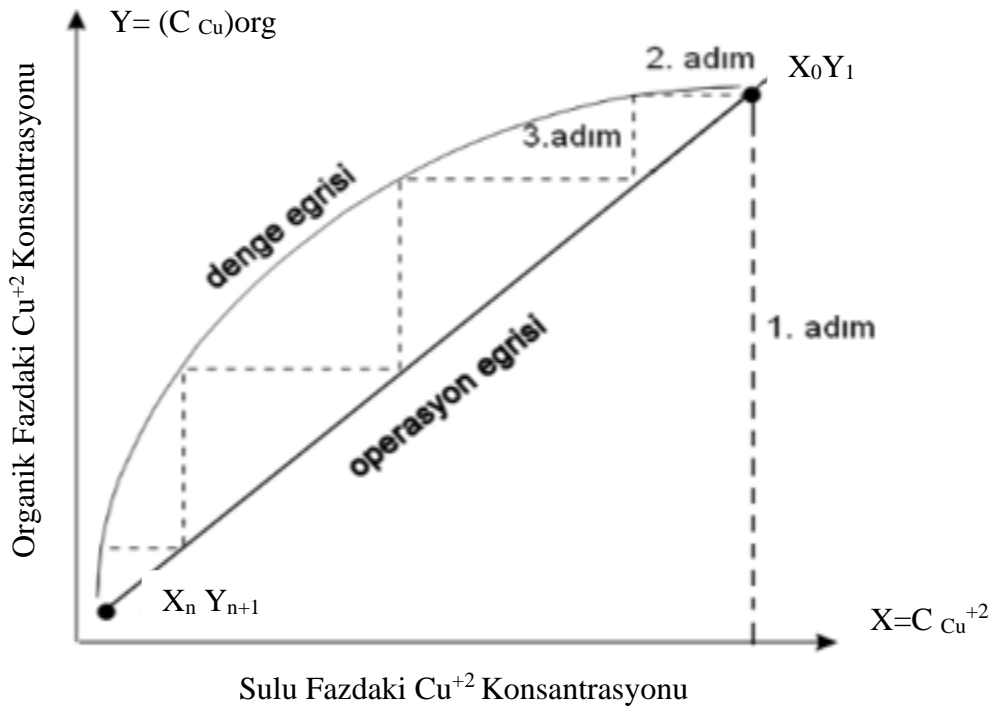
2.3.2.2.5. McCabe-Thiele diyagramı

Mccabe-Thiele diyagramı, solvent ekstraksiyonu sisteminde gereken teorik aşamaların sayısını tahmin etmek için kullanılan diyagramlardır. Yöntemi doğru bir şekilde yürütmek ve temsil edilebilir bir diyagram elde etmek için ilk adım, denge eğrisinin belirlenmesidir. Ekstraksiyon denge eğrisi, iki faz dengedeyken metal iyonunun sulu fazdaki konsantrasyonuna karşı organik fazdaki konsantrasyonunun grafiğidir. Böyle bir çizim yararlıdır, çünkü her noktada her iki fazdaki konsantrasyonları doğrudan gösterir ve sonuç olarak dağılım katsayıları değerlendirilebilir. Bilinen miktarda metal iyonu içeren belirli bir hacme sahip sulu bir faz, dengeye ulaşılan kadar

belirli bir hacme sahip bir organik faz ile temas ettirilir; daha sonra her iki fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonu belirlenir. Sulu ve organik faz arasında farklı oranlarda en az beş kez tekrarlanır. Denge eğrisi, x ekseninde sıvı fazdaki metal konsantrasyonunun Y ekseninde organik fazdaki metal konsantrasyonuna karşı çizilmesiyle elde edilir. Operasyon çizgisinin eğimi kütle dengesine dayanmaktadır.

Sulu çözeltilerdeki başlangıç metal konsantrasyonu değerinden x eksenini kullanarak bir dik çizilir. Operasyon çizgisinden denge eğrisine bir yatay çizgi çekilir. Bu yatay çizginin denge eğrisini kestiği noktadan operasyon eğrisine bir dik inilir ve aynı işlemler "n" kez tekrarlanır sulu fazda olması istenen son iyon konsantrasyonuna kadar devam ettirilir. Elde edilen kademelerin sayısından aşama sayısı hesaplanmış olur.

Sıyırma denge eğrisi ile ekstraksiyon denge eğrisi arasındaki tek fark, eksenlerin yer değiştirmesidir. Y eksenini, sıyırma çözeltilesindeki metal konsantrasyonunu temsil ederken, X eksenini ise organik fazdaki metal konsantrasyonunu temsil etmektedir (Sundell, 2017). Şekil 2.10'da McCabe-Thiele diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.16. McCabe-Thiele diyagramı.

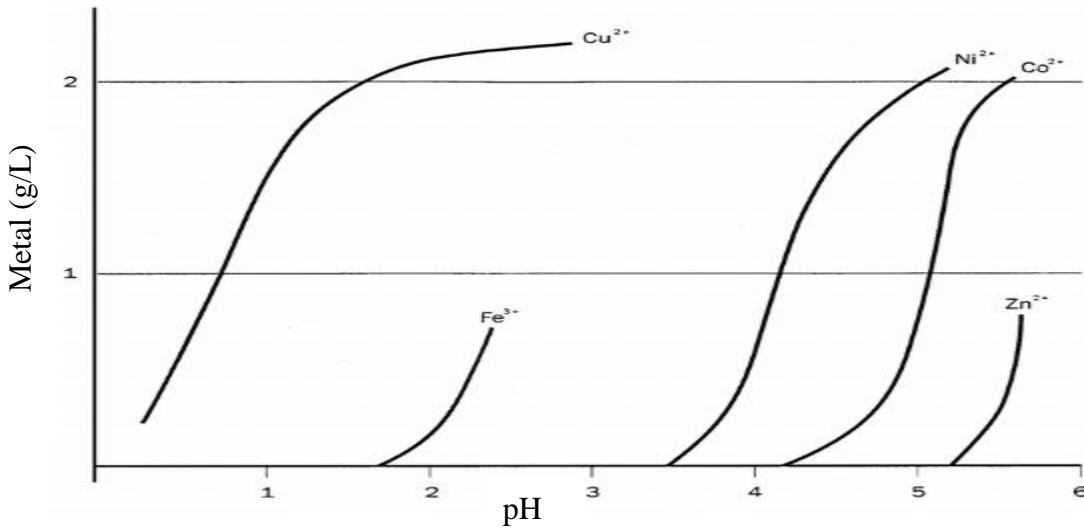
2.3.2.2.6. Ekstraksiyon mekanizmaları

İyon değişim süreçlerinde olduğu gibi, SX mekanizması bir denge sürecidir. Katyon, anyon ve solvasyon ekstraksiyonu olmak üzere üç farklı ekstraksiyon mekanizması vardır. Meydana gelebilecek mekanizma tipi, kullanılan ekstrakt tipine, çözeltideki kimyasal ortama ve ekstrakte edilen metal iyonunun özelliklerine bağlıdır.

Kasyon ekstraksiyonunda kasyonlar ekstrakte edilir ve mekanizma aşağıdaki reaksiyona göre pH'a bağlı bir dengedir.

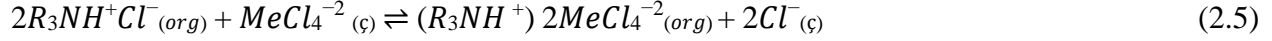


Reaksiyona göre, ekstraksiyon, yüksek pH değerleri tarafından tercih edilirken, sıyırma genellikle güçlü bir asitle gerçekleştirilir. Kasyon ekstraksiyonu için tercih edilen ekstraktantlar, di(2-etilhekzil) fosfonik asit (D2EHPA) ve dialkali fosfinik asit (Cyanex 272) gibi organofosforik bileşikler olarak bilinmektedir. Ayrıca ticari olarak bilinen ekstraktantlar ise LIX ve ACORGA gibi hidroksi oksimlerdir. Ekstraktant olarak kullanılan karboksilik asitler kasyon ekstraksiyonu için ekstraktant olarak kullanılır ama tercih edilmezler. Hidroksi oksimler, genellikle sülfatlı veya amonyaklı çözeltilerden bakır ekstraksiyonu için kullanılır. D2EHPA, kobaltı nikelinden ayırmak için çinko ekstraksiyonunda kullanılır. Şekil 2.17'de pH'ın bir fonksiyonu olarak LIX 84 ile yapılan bazı elementlerin ekstraksiyonu gösterilmektedir.

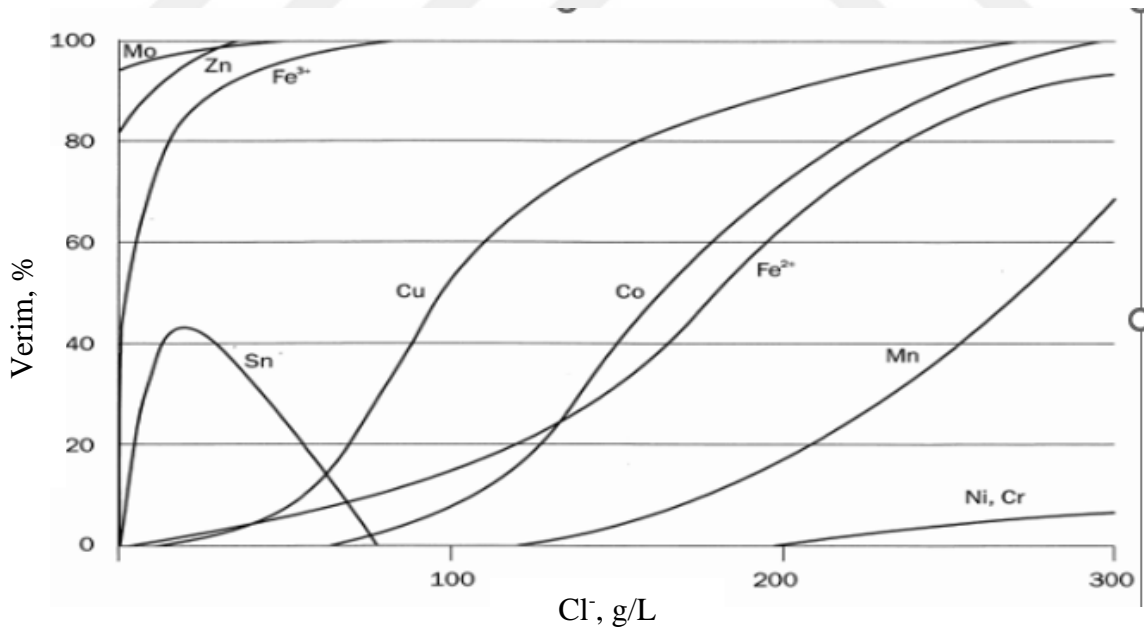


Şekil 2.17. LIX 84 kullanarak farklı iyonların ekstraksiyonunun pH'a bağımlılığı (Sundell, 2017).

Anyon ekstraksiyonu ile ekstraksiyon ve sıyırma, bir klorür ortamında bir metal iyonunu ekstrakte etmek için bir üçüncül amin ve hidroklorik asit kullanılarak elde edilebilir. Aşağıdaki reaksiyon ile açıklanabilir.



Kasyon mekanizmasıyla karşılaştırıldığında, reaksiyon pH'a bağlı değildir, ancak güçlü bir şekilde anyon konsantrasyonuna bağlıdır. Yüksek miktarda anyon içeriği olmadan, negatif yüklü metal kompleksi oluşamaz. Bu nedenle, genellikle 6 M bir klorür konsantrasyonu gereklidir. Birincilden dördüncüle kadar aminler yaygın ekstraktantlar olarak bilinirler. Ticari ürünlerin örnekleri şunlardır: Primene JMT (birincil amin), Amberlite LA-1 (ikincil), Alamine 336 (üçüncül) ve Aliquat 336 (dördüncül). Üçüncül aminler, bir klorür ortamında kobaltı nikelinden ayırmak için kullanılır. Anyon ekstraksiyonu, özellikle uranyum, vanadyum ve tungsten ekstraksiyonu için sülfatlı çözeltilerde de yapılabilir. Dördüncül aminler söz konusu olduğunda, bunlar analitik amaçlar için siyanür çözeltilerinden altın ekstraksiyonu için yaygındır. Şekil 2.18'de bir üçüncül amin kullanılarak birkaç metalin ekstraksiyonunu göstermektedir.



Şekil 2.18. Alamine 336 ile klorür ortamında farklı elementlerin ekstraksiyonu (Sundell, 2017).

Solvasyon ekstraksiyonunun mekanizması, yüksüz metal iyonu komplekslerinin ekstrakte edilmesi dışında anyon ekstraksiyonuna benzemektedir. Anyon mekanizması gibi, ekstraksiyon

yüksek bir anyon konsantrasyonu gerektirirken, sıyırma sulu bir çözelti veya bir alkali ile yapılabilir. Solvasyon ekstraksiyonuna bir örnek, aşağıdaki reaksiyonla gösterilmektedir; burada TBP, bir klorür ortamında demiri ekstrakte etmek için kullanılır.



Solvasyon ekstraksiyonunda kullanılan birkaç yaygın ekstraktant, TBP ((C₄H₉)₃PO₄) ve TOPO ((C₈H₁₇)₃P=O) gibi çeşitli esterlenmiş fosforik asit bileşikleri ve ayrıca MIBK ((CH₃)₂C=C(CH₃)-O) gibi ketonlardır. TBP, nitrat ortamında çıkarılan uranyum için yaygın olarak uygulanır. MIBK, niyobyum, zirkonyum ve hafniyum gibi metallerin ekstraksiyonu için sülfat ortamında kullanılır. Ancak MIBK'nın kullanımı, uçuculuğu nedeniyle sınırlıdır.

2.3.2.2.7. Solvent ekstraksiyonunda önemli denklemler ve katsayılar

Dağılım katsayısı, D, bir ekstraktant etkinliğinin bir ölçümüdür ve aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$D = \frac{Me(org)}{Me(ç)} \quad (2.7)$$

Dağılım katsayısının daha yüksek bir değeri, daha verimli bir ekstraktantı temsil eder. Metal iyonu konsantrasyonu, pH, anyon konsantrasyonu, faz oranı, sıcaklık vb. gibi parametreler dağılım katsayısını etkileyebilir. Bir diğer önemli parametre de ekstraktant ile metal iyonu arasındaki bağlanmadır. Sıyırma işlemi için dağılım katsayısı, D', benzer şekilde tanımlanır.

$$D' = \frac{Me(ç)}{Me(org)} \quad (2.8)$$

Bir diğer önemli nokta ise solventin sistemdeki işlevselliğidir. Eşitlik 2.9'da görülen P değeri yani yüzde ekstraksiyon değeri ile ifade edilir.

$$P = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \cdot 100 \quad (2.9)$$

Burada; D dağılım katsayısı, V_a sıvı fazın hacmi, V_o organik fazın hacmidir. Eğer iki farklı metalin ayrılması isteniyorsa, Eşitlik 2.10'da gösterilen ayırım faktörü olan S'nin 1'den daha büyük olması gerekir.

$$S = \frac{D_x}{D_y} \quad (2.10)$$

Denklem 2.10'da yer alan D_x ve D_y iki metalin dağılım katsayılarını göstermektedir. Önemli faktörlerden biri olan zenginleştirme faktörü, F , Eşitlik 2.11 ile şu şekilde ifade edilir:

$$F = \frac{P_x}{P_y} \quad (2.11)$$

P_x ve P_y , X ve Y metallerinin yüzde ekstraksiyonunu göstermektedir

2.3.2.3. Elektro kazanım

Genellikle liç işlemi ile çözeltiye alınan metal iyonlarının elektrolitik bakır kazanımına uygun hale getirilmesi için solvent ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmektedir. Amaç, solvent ekstraksiyonu işleminden sonra elde edilen metalce zengin çözeltilerden metallerin kazanılmasıdır. Genel olarak elektrolitik kazanım için gereklilikler şunlardır:

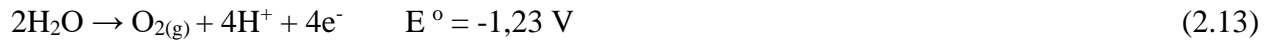
- İnert anot (çözünmez anot) ve daldırılmış metal katot
- Katot ile anot arasına uygulanacak bir elektrik potansiyeli,

Uygulamalarda genellikle katot olarak paslanmaz çelik, anot olarak kurşun kullanılır. Örneğin bakır cevherleri çözüldürülüp çözeltide elde edilen bakır sülfat, elektro-kazanım yöntemi uygulandığında paslanmaz çelik katot üzerine saf metalik bakır toplanır. Bu bakırın sıyırılmasıyla işlem tamamlanır.

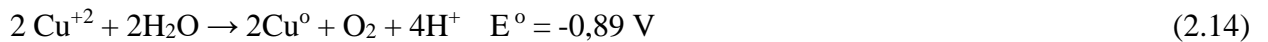
Katot reaksiyonu;



Anot reaksiyonu;



Bu iki reaksiyonun kombinasyonunda genel reaksiyon aşağıdaki gibidir (Kökeş, 2013):



2.4. Liç Kinetikleri

Genel olarak liç işlemleri homojen ve heterojen reaksiyonlar olmak üzere iki ana kısma ayrılabilir. Homojen reaksiyonlar, tek fazdan oluşan sistemlerde gerçekleşir. Heterojen reaksiyonlar ise iki veya daha fazla fazdan oluşan reaksiyonlardır. Liç işlemlerinde oluşan

heterojen reaksiyonların çoğu katı-sıvı sistemlerinde gerçekleşen reaksiyonlardır. Katı/sıvı arasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki arayüzlerde meydana gelmektedir (Emek, 2022).

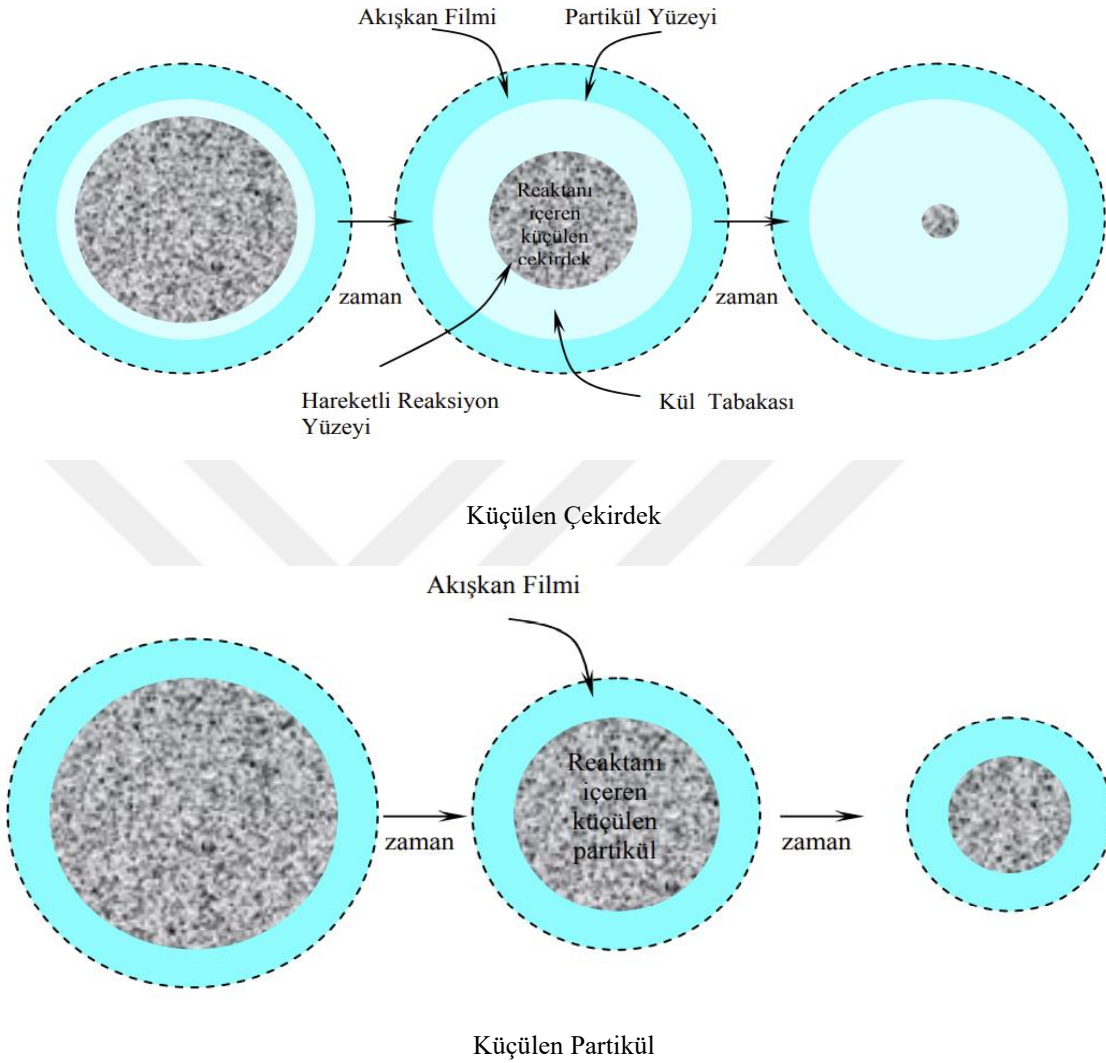
- Katı tanecik yüzeyi ve akışkan ortam arasında oluşan film tabakasından reaktifin difüzyonu,
- Gözenekli bir katı içinde akışkanın difüzyonu,
- Katı yüzey üzerine akışkanın difüzyonu,
- Akışkan ve katı yüzey arasındaki kimyasal reaksiyonu,
- Akışkan ürünlerin katı yüzey üzerinde desorpsiyonu,

İlk üç gruptaki olaylar, liç işlemlerinde çok yaygın olarak gözlenebilmektedir. Heterojen reaksiyonların hızını kontrol eden birçok faktör vardır. Bunlar;

- Basınç ve sıcaklık,
- Katı-sıvı faz arasındaki ara yüzey alanı,
- Katı-sıvı faz arasındaki temas şekilleri,
- Çözücü reaktiflerin ve çözünen ürünlerin konsantrasyonu,
- Çözünme olayından hesaplanan aktivasyon enerjisi,

Hidrometalurjik işlemlerde kullanılan minerallerin kırılması ve öğütülmesi sonucunda genellikle küresel ve kübik şekillerde taneler oluşmaktadır. Küresel parçacıkların çözünme hızının zamana bağlı olarak çizilmesi durumunda zamanla azalan bir çözünme hızını gösteren bir eğri meydana gelmektedir. En yaygın olarak liç proseslerinin reaksiyonlarını açıklamak için kullanılan Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül Modelleri (Şekil 2.19) aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$A(\text{Akışkan}) + bB(\text{Katı}) = \text{Ürünler}$



Şekil 2.19. Küçülen çekirdek ve küçülen partikül modelleri (Levenspiel, 1974).

Şekil 2.19’da görüldüğü gibi, küçülen çekirdek modelinde zamanla çekirdeğin reaktanla reaksiyona girmesi sonucunda, çekirdeğin küçülmesi söz konusudur. Küçülen Çekirdek Modelinde reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edildiğinde kullanılan eşitlik,

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (2.15)$$

Film difüzyonu ile kontrol edilen reaksiyon durumunda,

$$1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = k_d t \quad (2.16)$$

Bu modelde de reaksiyon sabit kalınlıktaki ürün tabakasından difüzyona kontrol ediliyorsa (Levenspiel, 1999);

$$1-3(1-X)^{\frac{2}{3}}+2(1-X)=k_{dif}t \quad (2.17)$$

Küçülen çekirdek modelindeki çözünme işleminin karışık modele kontrol ediliyorsa (Bingöl ve ark., 2005);

$$\left(\frac{1}{3}\right) \ln(1-X) - [1-(1-X)^{\frac{1}{3}}] = k_m t \quad (2.18)$$

Bu eşitlikte, t, liç süresi, X ise dönüşüm kesrini ($0 \leq X \leq 1$) veya reaksiyonun ilerleme derecesini gösterir. Genel olarak, sıcaklığın liç hızı üzerindeki etkisi Arrhenius denklemi ile sunulabilir.

$$K = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.19)$$

Burada k, görünür hız sabitini (dk^{-1}), A, Arrhenius sabitini, E_a , aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K) ve T ise sıcaklığı (K) göstermektedir.

Herhangi bir modelin görünen hız sabiti değerlerinin $1/T$ 'ye karşı doğal logaritması alınarak çizilmesinden elde edilen doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'ye eşit olacağından, liç işleminin aktivasyon enerjisi buradan hesaplanabilir. Aktivasyon enerjisinin değerine bağlı olarak, sıcaklık liç oranını güçlü veya zayıf bir şekilde etkileyebilir. Bir kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisi genellikle fiziksel bir olay olan difüzyondan daha yüksektir. Sonuç olarak, kimyasal reaksiyon sıcaklığa difüzyondan daha çok duyarlıdır (Emek, 2022). Görünür aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon kontrolünde genellikle 40 kJ/mol'den fazla iken difüzyon kontrolünde 20 kJ/mol'den azdır. Görünür aktivasyon enerjisinin bu değerler arasında olması durumunda hem kimyasal reaksiyon hem de difüzyon liç hızına dahil olmaktadır (Petrović ve ark., 2018).

2.5. Daha Önceden Yapılan Çalışmalar

Dutrizac (1981) tarafından yapılan çalışmada, kalkopiritin çözünme hızının ferrik klorür ortamında ferrik sülfat ortamına göre daha hızlı olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi, klorür çözeltilerinde yaklaşık 42 kJ/mol, sülfat çözeltilerinde yaklaşık 75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Her iki sistemde çözünme hızı, esas olarak asit konsantrasyonundan ve karıştırma hızından bağımsızdır. Hem sülfat hem de klorür ortamında çözünme hızının, kalkopiritin yüzey alanı ile

doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. FeSO_4 , Li_2SO_4 veya MgSO_4 'ün varlığı, çözünmeye hızını önemli ölçüde azaltmıştır. Bir sülfat sistemine klorür iyonunun eklenmesi, kalkopiritin çözünmeye hızlandırmıştır.

Aydoğan ve ark. (2006) kalkopiritin asidik potasyum dikromat çözeltisindeki çözünmeye hızını araştırmıştır. Farklı karıştırma hızlarında, liç sıcaklığında ve tane boyutlarında yapılan liç deneylerinde sülfürik asit ve potasyum dikromat konsantrasyonlarının etkilerini araştırılmıştır. Sülfürik asit konsantrasyonu, potasyum dikromat konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça çözünmeye hızının arttığı ifade edilmiştir. Çözünmeye reaksiyonu için aktivasyon enerjisi (E_a) 24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Antonijević ve ark. (2007) ise yükseltgen olarak çözünmüş oksijen ve demir (III) iyonları kullanarak sülfürik asit çözeltisinde kalkopirit cevherinin kolon liçi ile çözümlenebilirliğini araştırmıştır. Tane boyutunun bakırın çözünmeye hızı üzerindeki etkisi incelenmiş ve tane boyutunun bakırın çözünmeye hızı üzerinde önemli bir etkisi olmadığını ifade edilmiştir.

El Amari ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada bir kalkopirit konsantresi, nitrofluosilik asit ile çözümlenmiştir. Elde edilen yüklü liç çözeltisi, 19,3 g/dm³ Cu, 18,1 g/dm³ Fe, 4,5 g/dm³ Zn ve 0,03 g/dm³ Pb içermektedir. Bu liç çözeltisinden bakır kazanımı, Escaid 110'da seyreltilmiş Acorga M5397 kullanılarak solvent ekstraksiyon ile gerçekteştirilmiştir. McCabe Thiele dağılım izotermi, pH 1,7'de tam ve selektif bakır ekstraksiyonu, O/A=1,5 ile 3 aşamasında elde edilmiştir. Organik fazların bir sülfürik asit çözeltisi ile işlenmesiyle bakırın sıyrması kolaylıkla gerçekteştirilmiştir.

Turan ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, kalkopirit konsantresinin liçi, hidrojen peroksit ve sülfürik asit kullanılarak bir otoklav sisteminde incelenmiştir. Hidrojen peroksitin ayrışmasıyla oluşan aktif oksijenin oksitleyici olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Deneysel parametrelerin bakır ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkilerini yanıt olarak incelemek için merkezi bileşik tasarım (CCD) kullanılmıştır. CCD kullanan önerilen model denklemi, deneysel verilerle iyi bir uyum göstermiş, bakır ve demir için R^2 değerleri sırasıyla 0,84 ve 0,86 olarak belirlenmiştir. Kalkopiritten maksimum bakır ve minimum demir ekstraksiyonu elde etmek için optimum koşullar 2,5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 2,3 M H_2O_2 konsantrasyonu, 24 dak liç süresi, 3,17 g/50 mL katı/sıvı oranı, 630 dev/dak karıştırma hızı ve 78 °C liç sıcaklığı olarak

belirlenmiştir. Optimum koşullar altında, kalkopirit konsantrasyonundan %76 bakır ve %9 demir ekstrakte edilmiştir.

Turan (2014) yaptığı çalışmada amonyum karbonat varlığında kalkopirit konsantrasyonunun amonyum persülfat (APS) ile liçini incelemiştir. Amonyum karbonat konsantrasyonunun, APS konsantrasyonunun, liç süresinin, liç sıcaklığının, katı/sıvı oranının ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Optimum liç koşulları: 200 g/L APS konsantrasyonu; 200 g/L amonyum karbonat konsantrasyonu; 180 dak liç süresi; 60 °C liç sıcaklığı; 0,04 g/mL katı/sıvı oranı ve 400 dev/dak karıştırma hızı olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında, yaklaşık %72 oranında bakır çözünme verimi elde edilmiştir. Ayrıca, artan amonyum karbonat konsantrasyonu ile demir çözünme verimi düşmüştür.

Agacayak ve ark. (2014) ise H₂O₂ ortamında kalkopirit (CuFeS₂) konsantrasyonunun liç koşullarını araştırmıştır. Karıştırma hızı, sıcaklık, H₂O₂ konsantrasyonu ve tane boyutu gibi parametrelerin Cu ekstraksiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Karıştırma hızının liç üzerinde etkisi olmadığı bulunmuştur. Kalkopiritten bakır ekstraksiyonu hidrojen peroksit konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Ancak ekstraksiyon 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda azalmıştır. Maksimum bakır liçi, aşağıdaki şartlar altında elde edilmiştir: 240 dak liç süresi, 3 M H₂O₂ konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve -75+53 µm tane boyutu. Bu şartlar altında bakır çözünme veriminin %99 olabildiğini ifade etmişlerdir.

Tanda ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada bakırın, sulu glisinat komplekslerinden alkalik pH'ta solvent ekstraksiyonu yoluyla kazanılmasını incelemiştir. 2g/L Cu içeren sentetik glisinat çözeltiden bakırın ekstraksiyonu, Mextral 84H (2-hidroksi-5-nonilsetofenon oksim) ve Mextral 54-100 (1-benzoil-2-nonil keton) kullanılarak yapılmıştır. Seyreltici olarak kerosen kullanılmış, glisin, pH, ekstraktant konsantrasyonları, sıcaklık ve ekstraktant yükleme kapasitesinin yanı sıra sıyırma reaktif maddesi olarak sülfürik asit konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. %5 Mextral 84H ile oda sıcaklığında 2:1'lik bir sulu/organik (A/O) değerinde %99,9'dan fazla Cu ekstrakte edilmiştir. Benzer koşullar altında, %10 Mextral 54-100 ile %95,87 Cu ekstrakte edilmiştir. Sıyırma deneyleri, Mextral 54-100'e yüklenen bakırın, tek bir aşamada O/A'da 10:1 oranında tamamen sıyırabileceğini gösterirken, aynı koşullar uygulandığında Mextral 84H'den sadece %79,95 Cu sıyırabileceğini göstermiştir.

Han ve ark. (2017) H_2SO_4 çözeltisinde bakırın kalkopiritten oksidatif koşullar altında basınç liçi ve kinetiğini incelemiştir. Kalkopiritten bakır çözünme oranını etkileyen liç değişkenleri karıştırma hızı (300–900 dev/dak), toplam basınç (0,8-2 MPa), sıcaklık (160-180 °C) ve sülfürik asit konsantrasyonu (0,1-2M) olarak seçilmiştir. Sonuç olarak, karıştırma hızı, toplam basınç ve sıcaklık arttıkça bakırın çözünme verimini arttırdığını, oysa sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça bakırın çözünme verimini azaldığını göstermiştir. Optimum koşullar altında, 90 dakikalık liç işleminden sonra %94,5'lik bakır ekstraksiyonu elde edilirken, %4,2'de demirin çözünmesi sağlanmıştır. Kinetik çalışmada, kalkopiritin çözünmesinin, kimyasal reaksiyon ile gerçekleştiğini ve küçülen çekirdek modeli ile temsil edildiğini göstermiştir. Liç reaksiyonu için aktivasyon enerjisi (E_a), 42,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Turan ve ark. (2017) flaş fırın cürufunun liçini, hidrojen peroksit ve asetik asit kullanılarak bir mikrodalga fırında incelemiştir. Metal verimini de etkileyen önemli değişkenler, liç süresi, sıvı/katı oranı, H_2O_2 ve CH_3COOH konsantrasyonlarıdır. Tercih edilen liç koşulları: 4 M CH_3COOH derişimi; 4 M H_2O_2 konsantrasyonu; 900 W mikrodalga gücü; 30 dak liç süresi; 25 mL/g sıvı/katı oranı; 100 °C liç sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, %95 Cu, %1,6 Fe ve %30 Zn metal ekstraksiyonları elde edilmiştir. Sonuçlar, geleneksel liç sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve mikrodalga ısıtmanın liç süresinde bir azalmaya neden olduğunu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 16,64 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Turan ve ark. (2018) çalışmalarında ise amonyum persülfat-APS (yükseltgen olarak) liçinde NaCl ilavesi araştırmışlar. NaCl konsantrasyonu, APS konsantrasyonu, sıcaklık, katı/ sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin liç davranışı üzerinde etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, NaCl konsantrasyonunun, APS konsantrasyonunun, liç sıcaklığının (60 °C'a kadar) ve katı/ sıvı oranının arttıkça metal ekstraksiyonunun arttığını göstermiştir. Bakır ve demir verimleri, aşağıdaki liç koşulları altında sırasıyla %75 ve %80 olarak elde edilmiştir: 250 g/L APS konsantrasyonu; 150 g/L NaCl konsantrasyonu; 180 dak süre; 60 °C sıcaklık; 400 dev/dak karıştırma hızı ve 250 mL/g sıvı/katı oranı.

Bai ve ark. (2018) sülfürik asit çözeltisinde düşük tenörlü kuprit cevherlerinden bakır liçi ve kinetiğini araştırmışlardır. Sıcaklık, reaksiyon süresi, sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça ve cevherin tane boyutu azaldıkça bakırın çözünme hızının arttığını bulmuşlardır. 150 g/dm³ sülfürik asitle 180 dak reaksiyon süresi boyunca 80 °C reaksiyon sıcaklığında-0,125+0,074 µm cevher tane

boyutu kullanılarak yaklaşık % 92,5 Cu çözünme verimi elde edilmiştir. Araştırmada, bakırın çözünme hızını yüzey kimyasal reaksiyonu ile kontrol edildiği tespit edilmiştir. İşlemin aktivasyon enerjisinin 45,28 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Wang ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada Cu (II) 'nin klorür çözeltisinden ekstraksiyon davranışı, di (2-etilheksil) [N- (2-etilheksil) aminometil] fosfonat (Cextrant 230) kullanılarak incelenmiştir. Klorür iyonu konsantrasyonunun ve ekstraktantın, pH değerlerinin ve sıcaklığın Cu (II) ekstraksiyonu üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Termodinamik parametreler (ΔG , ΔH ve ΔS) hesaplanmış ve bakır ekstraksiyonunun ekzotermik bir işlem olduğunu belirlenmiştir. Ekstraktant olarak (Cextrant 230) kullanıldığında bakırın yükleme kapasitesi 16,9 g/L olmakta iken; yüklenen Cu (II), HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ ile verimli bir şekilde sıyırılma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Aksamitowski ve ark. (2018) tarafından bakır (II) 'nin sülfatlı ortamdan toluen ve heptan ile seyreltilmiş N,N-diheksil,N-hidroksipiridin-2-karboksimidamid (DH2PIA) kullanılarak solvent ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, pH, ekstraktant konsantrasyonu ve seyreltici türünün bakır (II) ekstraksiyonuna etkili olduğu belirlenmiştir. Ekstraksiyon izotermi ve McCabe-Thiele diyagramı O/A=2'de tek aşamada bakır (II) neredeyse tamamen liç çözeltisinden ekstrakte edilmiştir.

Hidalgo ve ark. (2018) tarafından yükseltgen olarak ferrik klorür ve metansülfonik asidin bir bakır çözücüsü olarak uygunluğunu belirlemek için araştırmalar yapılmıştır. Sıcaklığın, başlangıçtaki asitliğin, ferrik-iyon konsantrasyonunun ve tane boyutunun etkileri belirlenmiştir. Liç kinetiği sıcaklık ve tane boyutuna bağlıken, asit ve demir konsantrasyonlarının çözünmeye düşük oranda etkisinin olduğu görülmüştür. Aktivasyon enerjisi 101 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Petrović ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada HCl içerisinde kalkopirit konsantrasyonunun, güçlü bir oksitleyici madde olan H₂O₂ ile liçi araştırılmıştır. Karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve HCl ve H₂O₂ konsantrasyonları gibi liç değişkenlerinin cevher üzerindeki etkileri incelenmiştir. %33'lük maksimum bakır verimi, reaksiyonun 180 dakikalık süresinden sonra oda sıcaklığında 0,5 M HCl'de 3 M H₂O₂ ile elde edilmiş ve sonuçlar bakır ekstraksiyonunun reaksiyonun ilk 60 dakikasında arttığını göstermiştir. Ayrıca katı-sıvı oranı bakır ekstraksiyonunu önemli ölçüde etkilemiş ve en yüksek bakır ekstraksiyonu en seyreltik

süspansiyon olan 1/100 katı/sıvı oranında elde edilmiştir. Çözünme işlemi birinci dereceden kinetik denklemi ile tanımlanmıştır. Aktivasyon enerjisi 19,6 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Ghanbari ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada ise Sarcheshmeh bakır konsantresinin amonyaklı karbonat liçinden elde edilen bakır çözeltisinden bakırın solvent ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. CP-150, LIX984N ve Kelex100 gibi ekstraktantların performansı ve farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bakırın tamamen ekstrakte edilmesi için CP-150 ve Kelex100 ekstraktantlarından yüksek konsantrasyonlar gerekliyken, sadece %1 LIX984N ekstraktantının yeterli olduğu tespit edilmiştir. Seyreltici olarak heksan ilavesi, CP-150'nin bakırın ekstre kabiliyetini düşürürken, LIX984N ve Kelex100 üzerinde daha az etki göstermiştir. Bakırın yüklü organik fazdan sıyrılması, H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir.

Sokić ve ark. (2019) tarafından ise flotasyon tesisinden alınan kalkopirit numunesi, sülfürik asitli ortamda hidrojen peroksit ile muamele edilmiştir. Sıcaklığın, tane boyutunun, karıştırma hızının yanı sıra hidrojen peroksit ve sülfürik asit konsantrasyonlarının etkileri araştırılmıştır. Optimum sonuç elde etmek ve reaksiyon kinetiğini belirlemek için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve sülfürik asit konsantrasyonundaki artışın ve tane boyutundaki ve karıştırma hızındaki düşüşün kalkopiritin çözünmesine katkıda bulunduğu ifade edilmiştir. Çözünme kinetiğinin difüzyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir.

Wu ve ark. (2019) yaptıkları çalışmalarda iki farklı düşük tenörlü bakır cevherlerinden (A ve B numunesi) farklı liç koşulları altında sülfürik asit ve metansülfonik asit (MSA) kullanılarak bakır çözüldürülmesini gerçekleştirmiştir. Liç sistemlerinde bakır liç kinetiğini araştırmak için iki yükseltgen (ferrik iyon ve hidrojen peroksit) kullanılmıştır. Tüm liç testleri, 24 saat boyunca % 6,25 pülp yoğunluğuyla şişe testleri ile yapılmıştır. Sonuçlar, numune A için liç kinetiklerinin nispeten hızlı olduğunu göstermiştir. Genel olarak bakır çözünme verimi oksidanlar tarafından hafifçe etkilenmiş ve %60'ın üzerinde bakır ekstraksiyonu gözlemlenmiştir. Yükseltgen olarak ferrik iyonu içeren asitler kullanılarak numune B'den bakır ekstraksiyonu yaklaşık %35 olarak belirlenmiş, hidrojen peroksit kullanılması ile bakır ekstraksiyonu %80'nin üzerine çıkmıştır.

Arslanoğlu ve Yaraş (2020), çalışmalarında ise, bakırın kalkopirit konsantresinden hidrojen peroksit (H₂O₂) ve formik asit (HCOOH) ile liç işlemini yapmıştır. Liç işlemini etkileyen

parametreler olarak H_2O_2 konsantrasyonu, $HCOOH$ konsantrasyonu, sülfürik asit (H_2SO_4) konsantrasyonu, liç süresi, sıvı/katı oranı ve karıştırma hızı seçilmiştir. Optimum deney koşulları $40\text{ }^\circ\text{C}$ liç sıcaklığı, 120 dak liç süresi, 1,2 M H_2O_2 konsantrasyonu, 3 M $HCOOH$ konsantrasyonu ve 500 dev/dak karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Sülfürik asit (H_2SO_4) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna olumlu etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca sıvı/katı oranının 2'den 100'e çıkması sonucunda çözeltiliye geçen bakır yüzdesi sırasıyla %7,83'ten %62,37'ye yükselmiştir. Sonuç olarak formik asit, kalkopiritin liçinde alternatif ve organik bir liç ajanı olarak kullanılabilirliği tespit edilmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmalarda, Eti Bakır flotasyon tesisinden (Siirt) alınan flotasyon yoluyla zenginleştirilen kalkopirit konsantresi kullanılmıştır. Yaklaşık 5 kg temsili numune Konya Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü laboratuvarına getirilmiştir. Getirilen numune 212, 106, 75, 53, 38 µm'lik eleklerden yaş olarak elenerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Her bir fraksiyondan bir miktar numune çözeltiye alınarak kimyasal analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler Konya Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan AAS (Atomik absorpsiyon spektrofotometre)'de yapılmıştır. Her bir fraksiyona ait Cu-Fe-Zn değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kalkopirit konsantresinin her bir fraksiyonu için Cu, Fe, Zn değerleri.

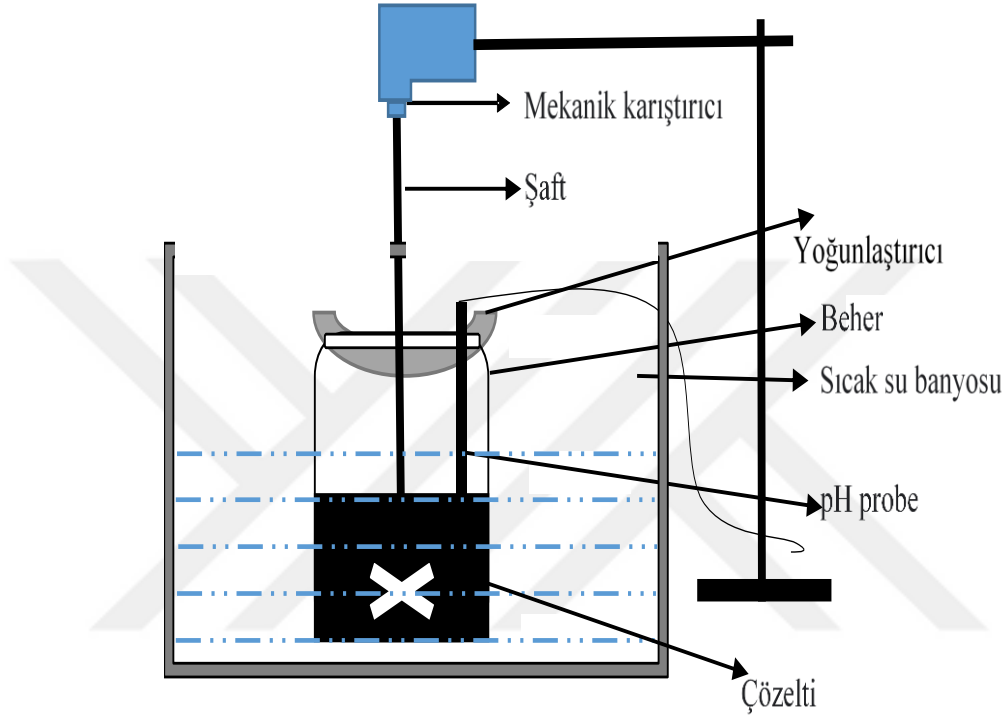
Tane Boyutu, µm	Element (%)		
	Cu	Fe	Zn
-212+106	14,45	28,03	0,87
-106+75	16,16	27,10	0,82
-75+53	16,41	27,08	0,77
-53+38	17,10	26,69	0,71
-38	20,42	23,77	0,45

3.2. Yöntem

3.2.1. Liç deneyleri

Deneyler, sıcaklık kontrollü su banyosuna yerleştirilen 1 L hacmindeki beherlerde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi, 0-600 dev/dak aralığında Heidolph RZR 2021 model mekanik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Karıştırma işleminde çözeltinin kontaminasyonunu engellemek amacıyla teflon kaplı bir shaft kullanılmıştır. HCl, H₂SO₄ ve H₂O₂ konsantrasyonları sırasıyla 0,1-1 M, 0,1-1 M ve 0,5-2 M olarak araştırılmıştır. Çözelti hacmi, deneylerde 500 mL olarak sabit tutulmuş ve katı miktarı 1-5 gram aralığında, asetik asit ve etanol konsantrasyonları 0-2 M aralığında, NaCl konsantrasyonu 0-0,5 M ve 2-propanol konsantrasyonu 0-3 M aralığında incelenmiştir.

Liç çözeltisindeki bakır içeriği, GBC Sens AA model alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Deney düzeneğinin şematik görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Liç deney düzeneğinin şematik görünümü.

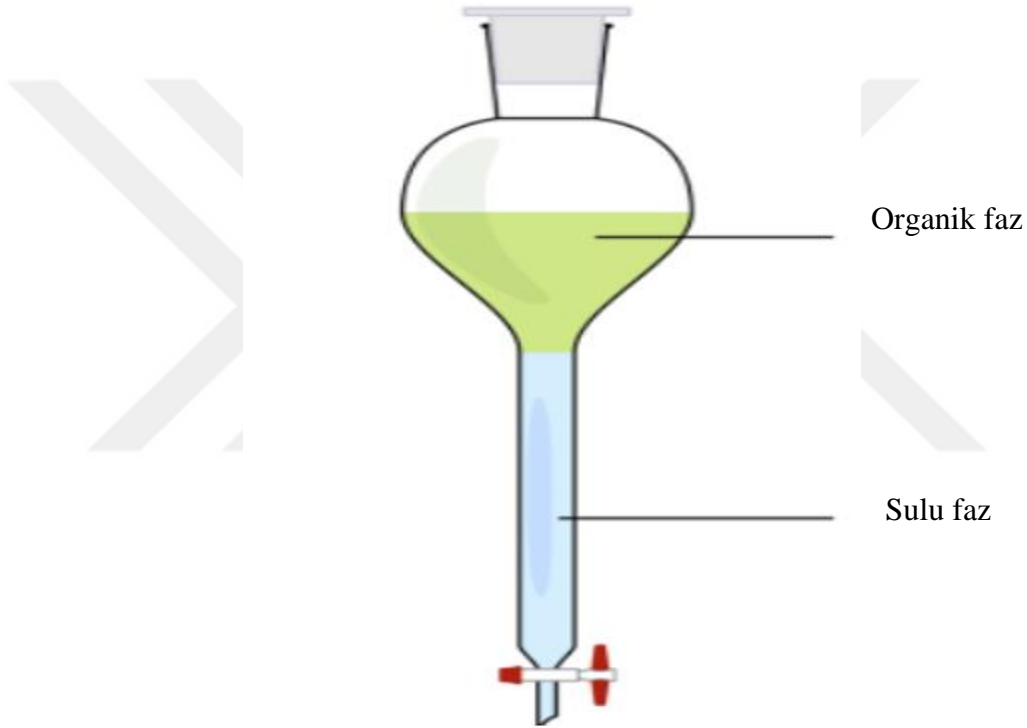
3.2.2. Solvent ekstraksiyonu deneyleri

Deneyisel çalışmalarda, 50 °C sıcaklıkta, 1 M sülfürik asit çözeltisi kullanılarak yapılan liç deneylerinden elde edilen sülfatlı çözelti kullanılmıştır. Çözelti içerisinde bulunan bakır iyonlarının solvent ekstraksiyonu ile çözeltilerden ayrılması hedeflenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda pH, O/A değeri, seyreltici tipi ve solvent konsantrasyonu gibi parametrelerin Cu ekstraksiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her bir parametrenin etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Bu solventlerin hazırlanmasında 1 L’lik balon jöjelere sıvı halde olan ekstraktantlar konulmuş daha sonra benzenle 1 L’ye tamamlanmıştır.

Ekstraktant olarak, benzen içerisinde seyreltilmiş %3(v/v) LIX-984N kullanılmıştır. Ayrıca 250 mL’lik ayırma hunisi, pH metre, 100 mL’lik beher ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Kimyasal analizler ise SensAAmodel AAS ile yapılmıştır. Çözelti içerisinde 18,28

g/L Fe ve 14,26 g/L Cu olduğu ölçülmüştür. Solvent ekstraksiyon deneyleri oda sıcaklığında, 15 dak karıştırma ve 5 dak dinlendirme süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 50 mL organik/50 mL çözelti kullanılmıştır. Her bir deney aşamasında, çözeltinin denge pH'ları belirlenmiştir. Organiğe alınan Cu miktarını hesaplamak için, ayırma hunisinden ayrılan çözelti içerisinde 1 mL çözelti alınarak 100 mL'lik balon jodelere konulmuştur. pH ayarlamak için ise %10'luk NaOH çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Solvent ekstraksiyonu deneyinin şematik görünümü.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Liç Çalışmaları

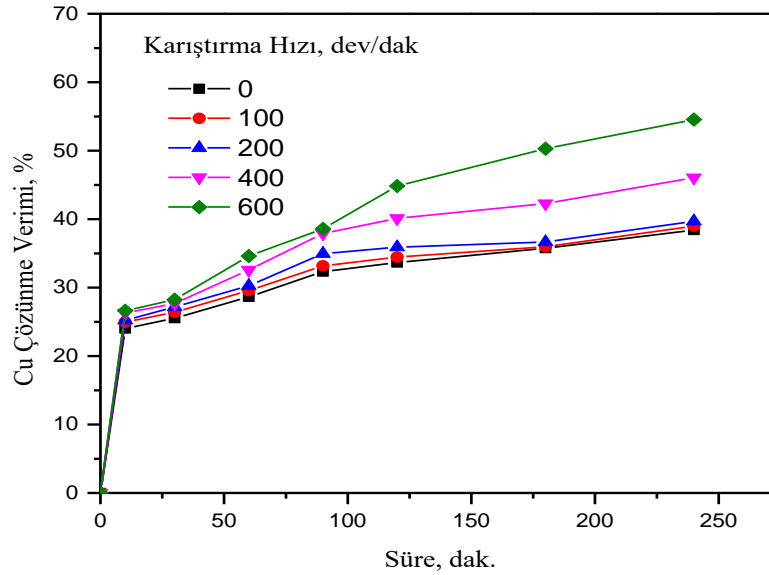
4.1.1. HCl+H₂O₂ çözeltisinde yapılan liç çalışmaları

4.1.1.1. HCl+H₂O₂ sisteminde karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi

Karıştırma hızının etkisini araştırmak amacıyla, 0,5 M HCl, 2 M H₂O₂, 50 °C sıcaklık, 1/500 g/mL katı/sıvı oranı ve -106+75 µm tane boyutunda bakır konsantresi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 0, 100, 200, 400 ve 600 dev/dak karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)				
	0 (dev/dak)	100 (dev/dak)	200 (dev/dak)	400 (dev/dak)	600 (dev/dak)
10	24,01	24,96	25,22	26,29	26,61
30	25,52	26,41	27,17	27,66	28,25
60	28,64	29,56	30,26	32,58	34,61
90	32,33	33,18	34,95	37,89	38,59
120	33,65	34,45	35,90	40,12	44,84
180	35,76	35,96	36,65	42,27	50,28
240	38,40	38,99	39,70	46,06	54,55



Şekil 4.1. Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'in incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabılır,

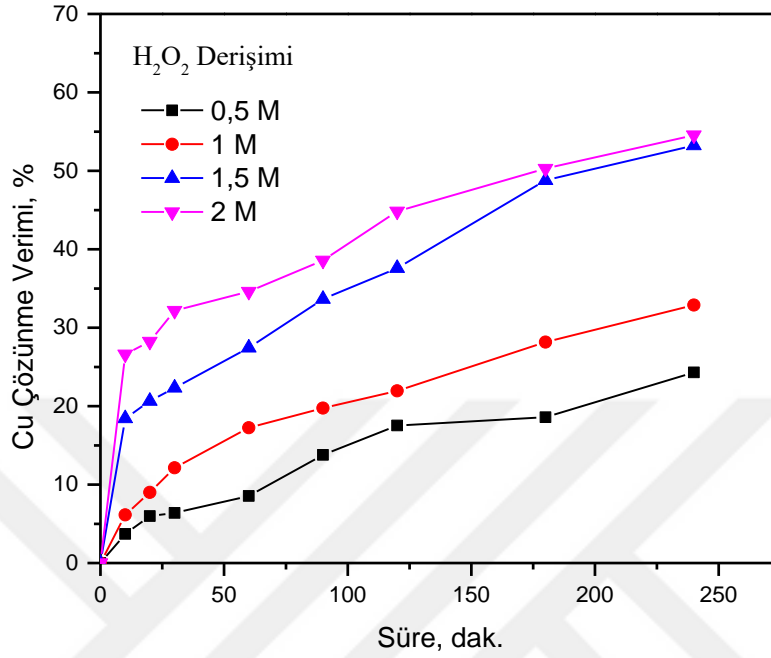
- i) 0-100-200 dev/dak karıştırma hızlarında, karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisinin çok fazla olmadığı görülmektedir. Örneğin 240 dak bir liç işlemi sonucunda elde edilen bakır çözünme değerleri sırası ile %38,40, %38,99 ve %39,70'dir. 400- 600 dev/dak aralığında karıştırma hızı arttıkça, bakır çözünme hızı da artmaktadır. Örneğin bakır çözünmesi, 400 devir/dak'da % 46,06'ya ulaşırken, 600 dev/dak'da % 54,55 değerine ulaşmaktadır. Petrović ve ark. (2018) yapmış oldukları bir çalışmada 400 dev/dak'ya kadar artan karıştırma hızı ile bakır çözünme veriminin biraz arttığını bildirmişlerdir. Bunun nedeni, sistemde karıştırma yapılırken kalkopirit parçacıkları ve liç çözeltisi arasında daha iyi temasın olmasıdır. En yüksek bakır çözünme verimine 600 devir/dak karıştırma hızında ulaşılmıştır.
- ii) Diğer parametrelerin etkisinin araştırıldığı deneylerde 600 devir/dak karıştırma hızı kullanılmıştır.

4.1.1.2. HCl+H₂O₂ sisteminde hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünmesine etkisi

Hidrojen peroksit derişiminin etkisini araştırmak amacı ile 0,5 M HCl, 50 °C sıcaklık, 1/500 g/mL katı/sıvı oranı , 600 dev/dak karıştırma hızı ve -106+75 µm tane boyutunda bakır konsantresi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 0,5, 1, 1,5 ve 2 M H₂O₂ derişimlerinde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	0,5 M	1 M	1,5 M	2 M
10	3,70	6,14	18,43	26,61
20	5,99	9,00	20,65	28,25
30	6,39	12,14	22,33	32,18
60	8,54	17,25	27,43	34,61
90	13,78	19,76	33,65	38,59
120	17,53	21,95	37,60	44,84
180	18,58	28,17	48,80	50,28
240	24,31	32,88	53,24	54,55



Şekil 4.2. Hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'nin incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir,

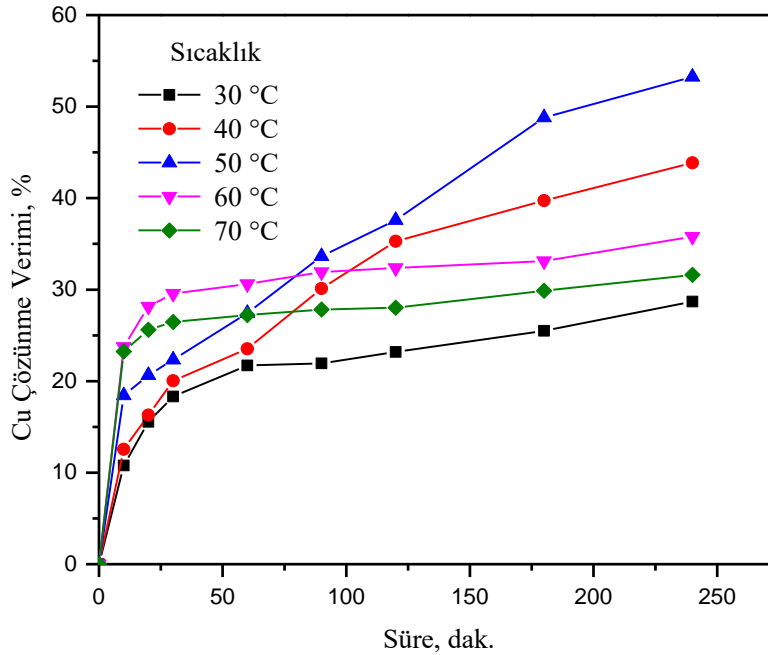
- i) Hidrojen peroksit konsantrasyonunun arttırılmasının, hidroklorik asit çözeltisinde bakırın çözünmesine olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Örneğin 240 dakikalık bir liç işlemi sonucunda 0,5 M Hidrojen peroksit derişimindeki bakır çözünmesi % 24,31 iken, 2 M H_2O_2 derişiminde ise bu değer % 54,55'e ulaşmaktadır. Bu da hidrojen peroksit konsantrasyonundaki artışın bakır liçi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.
- ii) Hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi, konsantrasyon 1 'den 1,5 M'ye yükseldikçe daha büyük olurken, hidrojen peroksit konsantrasyonunun 1,5'dan 2,0 M'ye ulaştığında daha az etkili olduğu fark edilmiştir. Petrović ve ark. (2018) yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında hidrojen peroksitin ayrışmasının daha hızlı olduğunu bildirmiştir. Bu nedenle, diğer parametrelerin etkisinin araştırıldığı deneylerde hidrojen peroksit derişimi 1,5 M olarak kullanılmıştır.

4.1.1.3. HCl+H₂O₂ sisteminde sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi

Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisini araştırmak amacı ile 600 dev/dak karıştırma hızında, -106+75 µm tane boyutunda, 0,5 M HCl, 1,5 M H₂O₂ ve 1/500 g/mL katı/sıvı oranında, 30, 40, 60 ve 70 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)				
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
10	10,79	12,55	18,43	23,75	23,24
20	15,55	16,29	20,65	28,16	25,62
30	18,32	20,05	22,33	29,57	26,46
60	21,71	23,53	27,43	30,62	27,23
90	21,95	30,12	33,65	31,92	27,83
120	23,19	35,29	37,60	32,37	28,02
180	25,50	39,73	48,80	33,12	29,87
240	28,70	43,85	53,24	35,79	31,62



Şekil 4.3. Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'ün incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabılır,

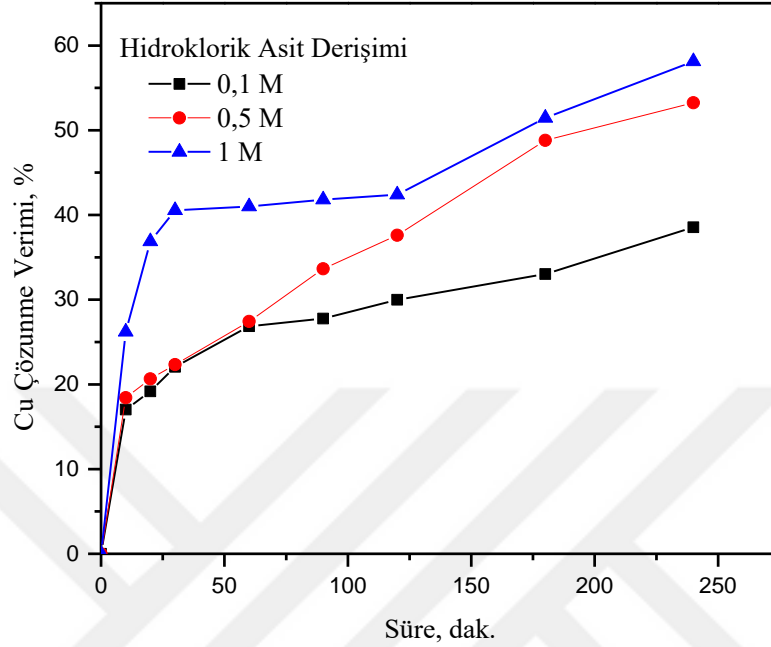
- i) 30, 40 ve 50 °C aralığında, sıcaklık arttıkça bakır çözünmesi azalan bir hızla artmaktadır. 240 dak bir liç işlemi sonucunda 30°C'de bakır çözünme verimi %28,70 iken 50 °C 'de 53,24'e ulaşmaktadır.
- ii) 60-70 °C aralığında, bakır çözünme veriminde bir azalma olmaktadır. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin ayrışmasının gerçekleşmesidir (Antonijević ve ark., 1997; Mahajan ve ark., 2007).
- iii) Diğer parametrelerin incelendiği deneyler 50 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

4.1.1.4. HCl+H₂O₂ sisteminde hidroklorik asit derişiminin bakır çözünmesine etkisi

Hidroklorik asit derişiminin etkisini araştırmak amacı ile 1,5 M H₂O₂, 50°C sıcaklık, 600 dev/dak karıştırma hızı, 1/500 g/mL katı/sıvı oranı, -106+75 µm tane boyutunda konsantre ve 0,1, 0,5 ve 1 M HCl derişimlerinde çözeltiler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Hidroklorik asit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Süre(dak)	Cu Çözünme Verimi (%)		
	0,1 M	0,5 M	1 M
10	17,02	18,43	26,21
20	19,18	20,65	36,88
30	22,07	22,33	40,55
60	26,86	27,43	41,00
90	27,77	33,65	41,82
120	29,98	37,60	42,39
180	33,02	48,80	51,46
240	38,54	53,24	58,13



Şekil 4.4. Hidroklorik asit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'ün incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir,

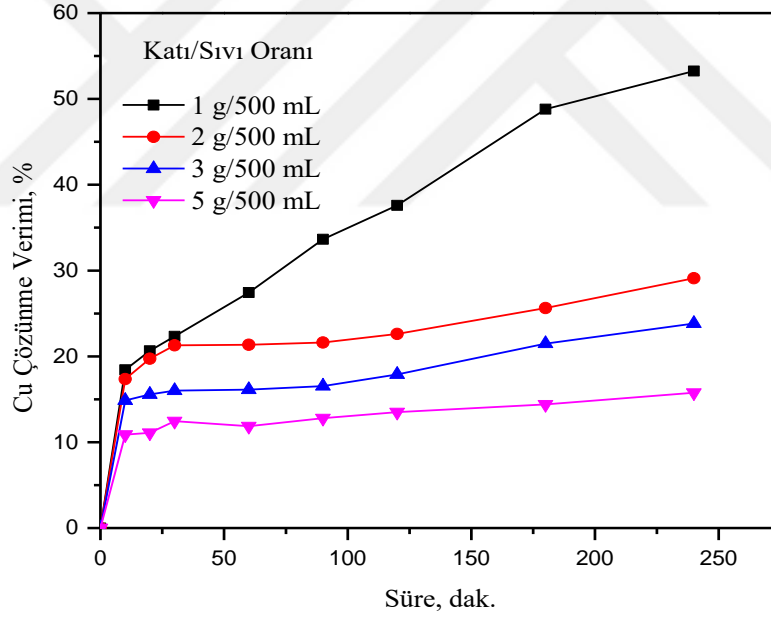
- i) Artan hidroklorik asit derişimi ile bakır ekstraksiyonunun arttığı görülmektedir. Örneğin 240 dakikalık bir liç işleminin sonucunda 0,1 M HCl derişiminde %38,54 bakır çözünme verimine ulaşırken, bu değer 1 M HCl derişiminde %58,13 değerine ulaşmaktadır.
- ii) Sunulan sonuçlardan, hidrojen peroksitin oksitleyici etkisinin güçlü asidik ortamda (0,5-1 mol/L HCl) daha güçlü olduğu gözlenmektedir. Bakır çözünme veriminin, belirtilen asit konsantrasyonları aralığındaki H^+ iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu söylenebilir (Petrović ve ark., 2018).
- iii) Diğer parametrelerin incelenmesinde HCl derişimi 0,5 M olarak seçilmiştir.

4.1.1.5. HCl+H₂O₂ sisteminde katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi

Katı/sıvı oranının etkisini araştırmak amacıyla ile 600 dev/dak karıştırma hızı, 50 °C sıcaklık, 0,5 M HCl, 1,5 M H₂O₂ ve -106+75 µm tane boyutunda konsantre kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 1/500, 2/500, 3/500 ve 5/500 g/mL katı/sıvı oranları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	1/500 g/mL	2/500 g/mL	3/500 g/mL	5/500 g/mL
10	18,43	17,36	14,87	10,89
20	20,65	19,73	15,57	11,10
30	22,33	21,29	16,02	12,45
60	27,43	21,35	16,13	11,87
90	33,65	21,61	16,53	12,80
120	37,60	22,62	17,90	13,50
180	48,80	25,64	21,49	14,41
240	53,24	29,10	23,83	15,76



Şekil 4.5. Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5'in incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabılır,

- Katı/sıvı oranı arttıkça bakır çözünme verimi azalan bir hızla artmaktadır. Örneğin 240 dak bir liç işlemi sonucunda 1/500 g/mL katı/sıvı oranında elde edilen bakır çözünme verimi %53,24 iken 5/500 g/mL katı/sıvı oranında bu değer %15,76 olarak belirlenmiştir.

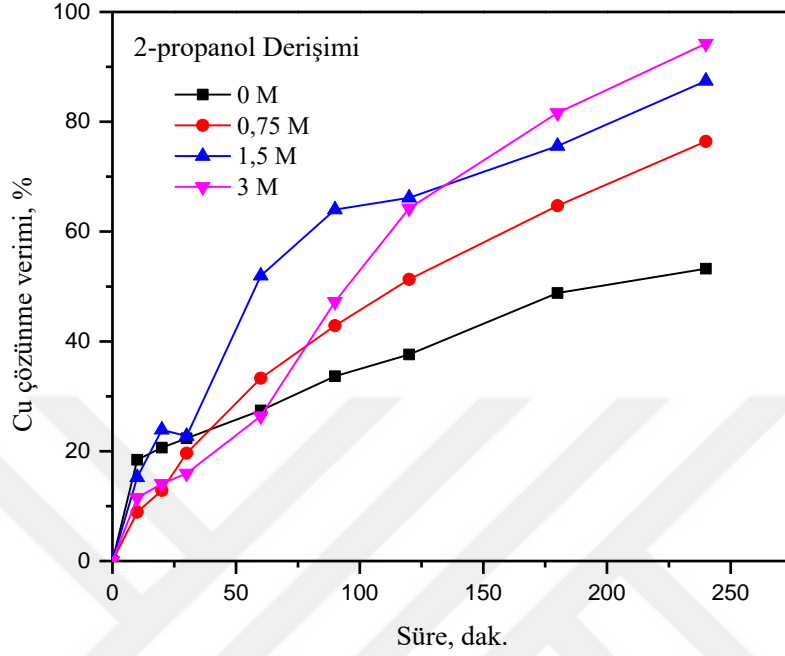
- ii) Daha yoğun süspansiyonlarda (Katı/sıvı oranı: 2/500 - 5/500 g/mL) elde edilen düşük bakır çözünme verimlerinin, liç çözeltilisinde gerekli reaktiflerin yetersiz miktarda olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.
- iii) Deneylerde en yoğun süspansiyonlarda (Katı/sıvı oranı: 5/500 g/mL) hidrojen peroksitin çok hızlı ayrışması, daha düşük bakır çözünme verimine (%15,76 Cu) neden olduğu belirlenmiştir.
- iv) Katı faz içeriğinin artırılması, süspansiyonun viskozitesini arttırmış, bu da liç işleminin verimini etkilemiş ve metalin çözünme hızını azaltmıştır (Petrović ve ark., 2018).
- v) Diğer parametrelerin incelenmesi için 1/500 g/mL katı/sıvı oranında deneyler yapılmıştır.

4.1.1.6. HCl+H₂O₂ sisteminde 2-propanol derişiminin bakır çözünmesine etkisi

2-propanol derişiminin etkisini araştırmak amacıyla deneylerde, 600 dev/dak karıştırma hızında, 0,5 M HCl, 1,5 M H₂O₂, 50 °C sıcaklığında, 1/500 g/mL katı/sıvı oranında ve -106+75 µm tane boyutunda konsantr kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deneyler, 0, 0,75, 1,5, ve 3 M derişiminde 2-propanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. 2-propanol derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	0 M	0,75 M	1,5 M	3 M
10	18,43	8,90	15,24	11,54
20	20,65	12,87	23,90	14,06
30	22,33	19,65	22,74	15,94
60	27,43	33,29	51,94	26,39
90	33,65	42,86	63,99	47,23
120	37,60	51,30	66,16	64,25
180	48,80	64,72	75,59	81,63
240	53,24	76,43	87,44	94,25



Şekil 4.6. 2-propanol derişiminin bakır çözüme verimine etkisi.

Çizelge 4.6 ve Şekil 4.6'nın incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir,

- i) 2-propanol derişimi arttıkça bakır çözüme verimi azalan bir hızla artmaktadır. Örneğin 240 dakikalık bir liç işlemi sonucunda 0,75 M 2-propanol derişiminde %76,43 bakır çözüme verimine ulaşılırken, bu değer 3 M 2-propanol derişiminde %94,25 değerine ulaşmaktadır.
- ii) 2-propanol varlığının bakır çözüme verimi üzerinde olumlu etkisi olduğu açıkça görülmektedir. Bunun nedeni, 2-propanol eklenmesinin kalkopirit yüzeyinin pasifliğini giderdiği ve çözümesi için olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Solis-Marcial ve Lapidus, 2014).

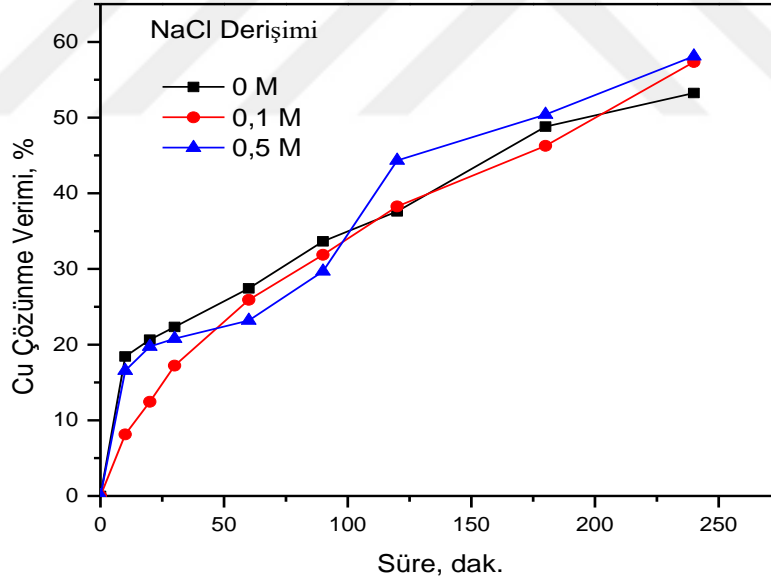
4.1.1.7. HCl+H₂O₂ sisteminde NaCl derişiminin bakır çözümesine etkisi

NaCl derişiminin etkisini araştırmak amacıyla, 600 dev/dak karıştırma hızında, 0,5 M HCl, 1,5 M H₂O₂, 50 °C sıcaklıkta, 1/500 g/mL katı/sıvı oranında ve -106+75 µm tane boyutunda

konsantre kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deneyler, 0, 0,1 ve 0,5 M NaCl derişiminde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar izelge 4.7 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. NaCl derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Süre(dak)	Cu özünme Verimi (%)		
	0 M	0,1 M	0,5 M
10	18,43	8,14	16,57
20	20,65	12,44	19,74
30	22,33	17,23	20,79
60	27,43	25,93	23,18
90	33,65	31,87	29,68
120	37,60	38,26	44,34
180	48,80	46,26	50,41
240	53,24	57,35	58,11



Şekil 4.7. NaCl derişiminin bakır çözünme verimine etkisi

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.7'nin incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir,

- NaCl derişimi arttıkça bakır çözünme verimi azalan bir hızla artmaktadır. Örneğinin 240 dakikalık bir liç işlemi sonucunda 0 M NaCl derişiminde %53,24 bakır çözünme verimine ulaşırken, bu değeri 0,5 M NaCl derişiminde %58,11 değeriine ulaşmıştır.

- ii) Sodyum klorür ilavesinin kalkopiritin çözünmesi üzerinde iyi bir etkisi vardır. Turan ve ark. (2018) bu eğilimi, klorür iyonlarının oksidasyon süreci üzerindeki katalitik etkisiyle yorumlamıştır.

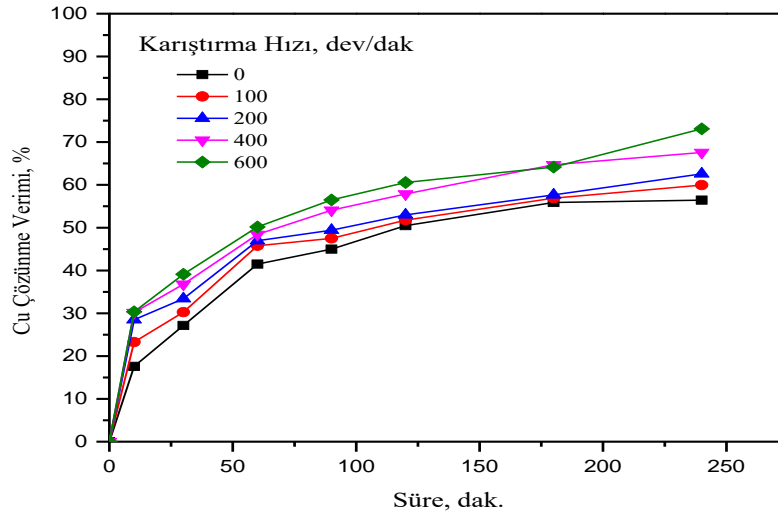
4.1.2. H₂SO₄+H₂O₂ çözeltisinde yapılan liç çalışmaları

4.1.2.1. H₂SO₄+H₂O₂ sisteminde karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi

Karıştırma hızının etkisini araştırmak amacıyla, 0,5 M H₂SO₄, 2 M H₂O₂, 50 °C sıcaklıkta, 1/500 g/mL katı/sıvı oranında ve -106+75 µm tane boyutunda konsantre kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deneyler; 0, 100, 200, 400 ve 600 dev/dak karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)				
	0 (dev/dak)	100 (dev/dak)	200 (dev/dak)	400 (dev/dak)	600 (dev/dak)
10	17,59	23,27	28,50	30,18	30,34
30	27,14	30,27	33,40	36,78	39,11
60	41,49	45,78	46,96	48,44	50,19
90	44,99	47,49	49,42	54,09	56,49
120	50,47	51,76	52,99	57,89	60,57
180	55,90	56,90	57,66	64,70	64,17
240	56,42	59,95	62,58	67,59	73,10



Şekil 4.8. Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8'in incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabılır,

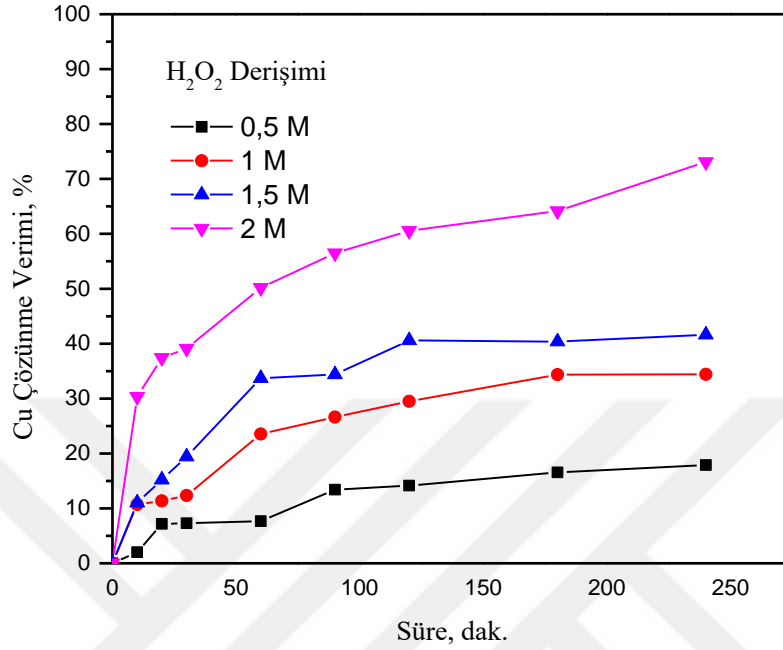
- i) 0, 100 ve 200 dev/dak karıştırma hızlarında, karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisinin az olduğu görülmektedir. Örneğin 240 dak bir liç işlemi sonucunda elde edilen bakır çözünme verimleri sırası ile %56,42, %59,95 ve %62,58'dir.
- ii) Karıştırma hızı 400 dev/dak'dan 600 dev/dak'ya arttığında, bakır çözünme verimi de artmaktadır. Örneğin bakır çözünme verimi, 400 dev/dak'da %67,59'e ulaşırken, 600 dev/dak'da % 73,10 değerine ulaşmaktadır.
- iii) Aydoğan ve ark. (2006) yapmış olduğu bir çalışmada 400 dev/dak'ya kadar artan karıştırma hızı ile bakır çözünme veriminin arttığını bildirmiştir.
- iv) Diğer parametrelerin etkisinin araştırıldığı deneyler en yüksek bakır çözünme verimine ulaşılan 600 dev/dak karıştırma hızında yapılmıştır.

4.1.2.2. H₂SO₄+H₂O₂ sisteminde hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünmesine etkisi

Hidrojen peroksit derişiminin etkisini araştırmak amacı ile 0,5 M H₂SO₄, 50 °C sıcaklıkta, 1/500 g/mL katı/sıvı oranında, 600 dev/dak karıştırma hızında ve -106+75 µm tane boyutunda konsantre kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deneyler, 0,5, 1, 1,5 ve 2 M H₂O₂ derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	0,5 M	1 M	1,5 M	2 M
10	2,03	10,71	11,03	30,34
20	7,18	11,37	15,22	37,41
30	7,29	12,35	19,43	39,11
60	7,67	23,55	33,70	50,19
90	13,41	26,63	34,39	56,49
120	14,14	29,49	40,58	60,57
180	16,55	34,35	40,38	64,17
240	17,88	34,41	41,62	73,10



Şekil 4.9. Hidrojen peroksit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.9 ve Şekil 4.9'un incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir,

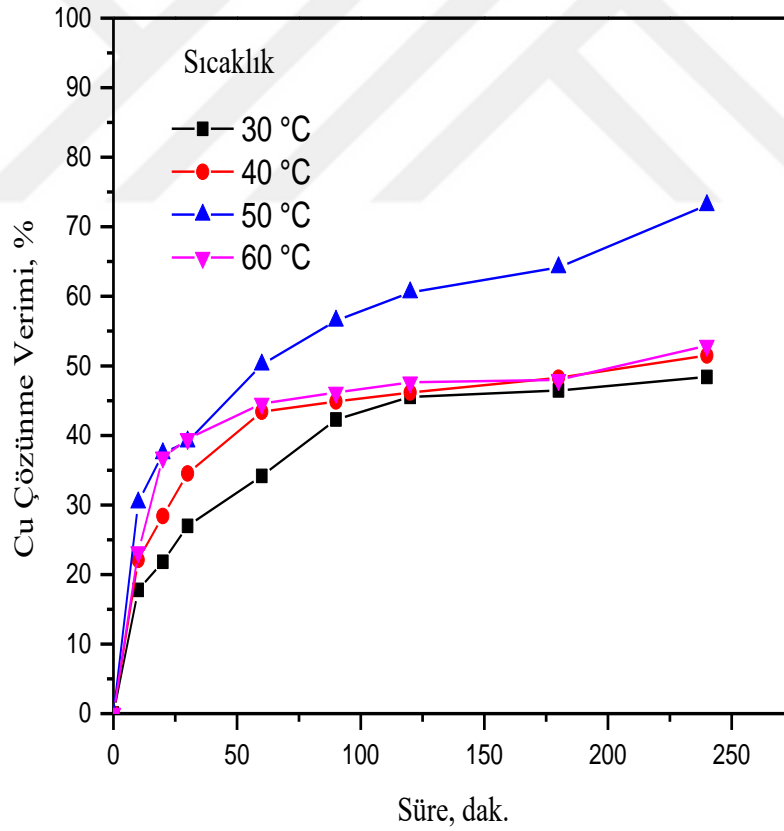
- i) Hidrojen peroksit derişimi arttıkça bakır çözünme verimi de artmaktadır, Örneğin 240 dakikalık bir liç işlemi sonucunda 0,5 M H₂O₂ derişiminde bakır çözünme verimi % 17,88 iken, 2 M H₂O₂ derişiminde ise bu değer %73,10'a ulaşmaktadır. Agacayak ve ark. (2014), artan H₂O₂ derişimi ile kalkopiritten Cu çözünme veriminin arttığını bildirmiştir.
- ii) Diğer parametrelerin etkisinin araştırıldığı deneyler 2 M H₂O₂ derişiminde yapılmıştır.

4.1.2.3. H₂SO₄+H₂O₂ sisteminde sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi

Sıcaklığın etkisini araştırmak amacı ile 600 dev/dak karıştırma hızında, -106+75 µm tane boyutunda, 0,5 M H₂SO₄, 2 M H₂O₂ ve 1/500 g/mL katı/sıvı oranında, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
10	17,79	22,09	30,34	23,21
20	21,83	28,41	37,41	36,84
30	27,00	34,53	39,11	39,50
60	34,16	43,41	50,19	44,59
90	42,27	44,88	56,49	46,15
120	45,53	46,15	60,57	47,65
180	46,46	48,30	64,17	47,98
240	48,39	51,49	73,10	52,90



Şekil 4.10. Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.10'un incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabılır,

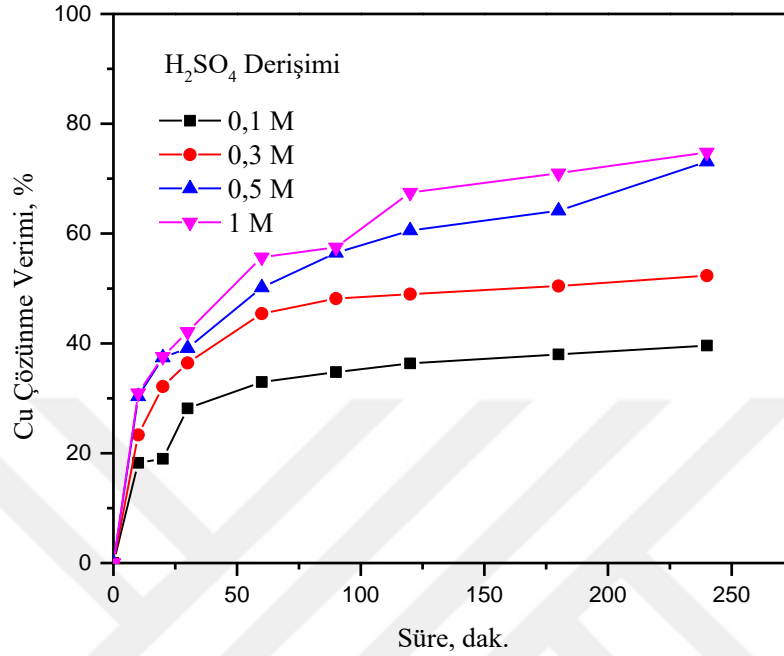
- i) 30-50 °C aralığında, sıcaklık arttıkça bakır çözünme verimi azalan bir hızla artmaktadır. Örneğin 240 dakikalık bir liç işlemi sonucunda 30 °C'de bakır çözünme verimi %48,39 iken 50 °C'de 73,10'a ulaşmaktadır.
- ii) 60 °C'de bakır çözünme veriminde bir azalma olmaktadır. Bu, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen hidrojen peroksitin ayrışmasına bağlanmaktadır (Antonijević ve ark., 1997; Gharabaghi ve ark., 2010).
- iii) Diğer parametrelerin etkisinin incelendiği deneyler 50 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

4.1.2.4. H₂SO₄+H₂O₂ sisteminde sülfürik asit derişiminin bakır çözünmesine etkisi

Sülfürik asit derişiminin etkisini araştırmak amacı ile 2 M H₂O₂, 50 °C sıcaklıkta, 1/500 g/mL katı/sıvı oranında, 600 dev/dak karıştırma hızında ve -106+75 µm tane boyutunda konsantre kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. 0,1, 0,3, 0,5 ve 1 M H₂SO₄ derişimlerinde deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11 ve Şekil 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Sülfürik asit derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	0,1 M	0,3 M	0,5 M	1 M
10	18,26	23,32	30,34	30,94
20	18,98	32,15	37,41	37,58
30	28,16	36,45	39,11	42,11
60	32,97	45,42	50,19	55,70
90	34,78	48,15	56,49	57,49
120	36,36	48,97	60,57	67,47
180	38,00	50,45	64,17	70,98
240	39,61	52,34	73,10	74,79



Şekil 4.11. Sülfürik asit derişiminin bakır çözüme verimine etkisi.

Çizelge 4.11 ve Şekil 4.11'in incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir,

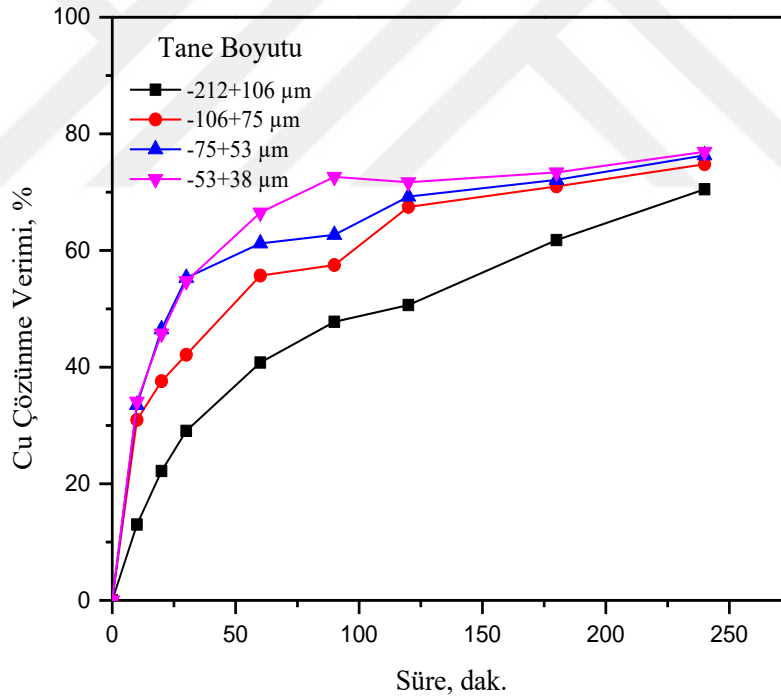
- i) Sülfürik asit derişimi arttıkça bakır çözümesi azalan bir hızla artmaktadır. Örneğin 240 dakikalık bir liç işlemi sonucunda 0,1 M H₂SO₄ derişiminde %39,61 bakır çözüme verimine ulaşırken, bu değer 1 M H₂SO₄ derişiminde %74,79'dür.
- ii) Diğer parametrelerin incelendiği deneyler 1 M H₂SO₄ derişiminde yapılmıştır.

4.1.2.5. H₂SO₄+H₂O₂ sisteminde tane boyutunun bakır çözümesine etkisi

Tane boyutunun bakır çözümesine etkisinin incelenmesi amacıyla, -212+106, -106+75, -75+53 ve -53+38 µm tane boyut fraksiyonlarında, 2 M H₂O₂, 1 M H₂SO₄, 50 °C sıcaklıkta, 1/500 g/mL katı/sıvı oranında ve 600 dev/dak karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Tane boyutunun bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	-212+106 μm	-106+75 μm	-75+53 μm	-53+38 μm
10	13,01	30,94	33,52	34,08
20	22,17	37,58	46,48	45,75
30	29,06	42,11	55,32	54,73
60	40,77	55,70	61,20	66,51
90	47,77	57,49	62,68	72,63
120	50,63	67,47	69,24	71,69
180	61,80	70,98	72,12	73,40
240	70,50	74,79	76,33	76,91



Şekil 4.12. Tane boyutunun bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.12 ve Şekil 4.12 incelendiğinde;

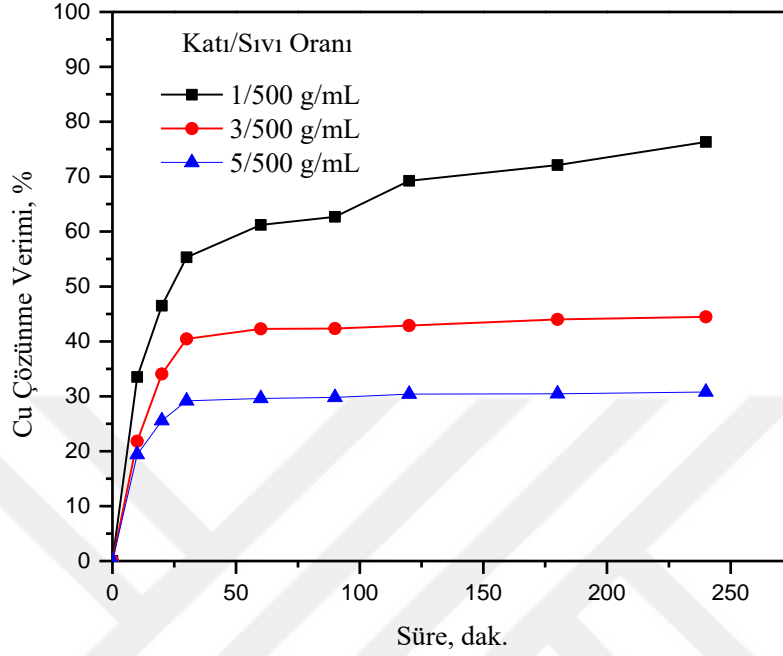
- i) Tane boyutu küçüldükçe aynı koşullar altında bakır çözünme verimi artmaktadır. Örneğin, -212+106 µm tane boyutunda 240 dakikanın sonunda bakır çözünme verimi %70,50 iken -53+38 µm tane boyutunda bakır çözünme verimi %76,91'e ulaşmaktadır.
- ii) Bakır çözünme verimindeki artışın nedeni tane boyutu küçüldükçe yükseltgen ve kalkopirit parçacıkları arasındaki temas yüzeyinin artışıdır (Sokić ve ark., 2019).
- iii) Diğer parametreler incelenirken -75+53 µm tane boyutu deneyler yapılmıştır.

4.1.2.6. H₂SO₄+H₂O₂ sisteminde katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi

Katı/sıvı oranının etkisini araştırmak amacı ile 600 dev/dak karıştırma hızında, -75+53 µm tane boyutunda konsantre kullanılarak, 1 M H₂SO₄, 2 M H₂O₂ ve 50 °C sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. 1/500, 3/500 ve 5/500 g/mL katı/sıvı oranlarında deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13 ve Şekil 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi.

Süre(dak)	Cu Çözünme Verimi (%)		
	1/500 (g/mL)	3/500 (g/mL)	5/500 (g/mL)
10	33,52	21,83	19,38
20	46,48	34,07	25,56
30	55,32	40,46	29,18
60	61,20	42,29	29,61
90	62,68	42,35	29,81
120	69,24	42,88	30,41
180	72,12	44,00	30,45
240	76,33	44,46	30,78



Şekil 4.13. Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.13'ün incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir,

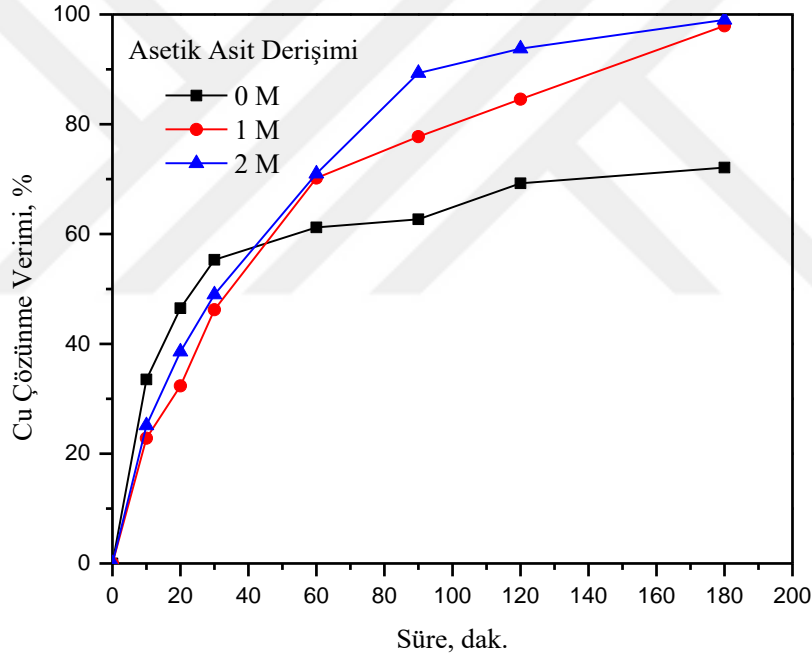
- Katı/sıvı oranı arttıkça bakır çözünme verimi de azalmaktadır. Örneğin 240 dakikalık bir liç işlemi sonucunda 1/500 g/mL katı/sıvı oranında elde edilen bakır çözünme verimi %76,33 iken 5/500 g/mL katı/sıvı oranında bu değer %30,78 olarak belirlenmiştir.
- Diğer parametreler incelenirken deneyler 1/500 g/mL katı/sıvı oranında yapılmıştır.

4.1.2.7. H₂SO₄+H₂O₂ sisteminde asetik asit derişiminin bakır çözünmesine etkisi

Asetik asit etkisini araştırmak amacıyla, 600 dev/dak karıştırma hızında, 1 M H₂SO₄, 2 M H₂O₂, 50 °C sıcaklıkta, 1/500 g/mL katı/sıvı oranında ve -75+53 µm tane boyutunda konsantre kullanılarak deneyler gerçekteştirilmiştir. Deneyler, 0, 1 ve 2 M asetik asit derişiminde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Asetik asit derişiminin bakır çözüme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözüme Verimi (%)		
	0 M	1 M	2 M
10	33,52	22,81	25,13
20	46,48	32,35	38,57
30	55,32	46,23	48,98
60	61,20	70,19	71,00
90	62,68	77,73	89,33
120	69,24	84,57	93,76
180	72,12	97,92	99,03



Şekil 4.14. Asetik asit derişiminin bakır çözüme verimine etkisi.

Çizelge 4.14 ve Şekil 4.14'ün incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir,

- Asetik asit derişimi arttıkça bakır çözüme verimi azalan bir hızla artmaktadır. Örneğin 180 dak bir liç işleminin sonucunda 0 M asetik asit derişiminde %72,12 bakır çözüme verimine ulaşılırken, bu değer 2 M asetik asit derişiminde % 99,03'tür.
- Organik asitlerin sülfürik asit ile birlikte kullanımının kalkopiritin oksidatif liçi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu, oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında

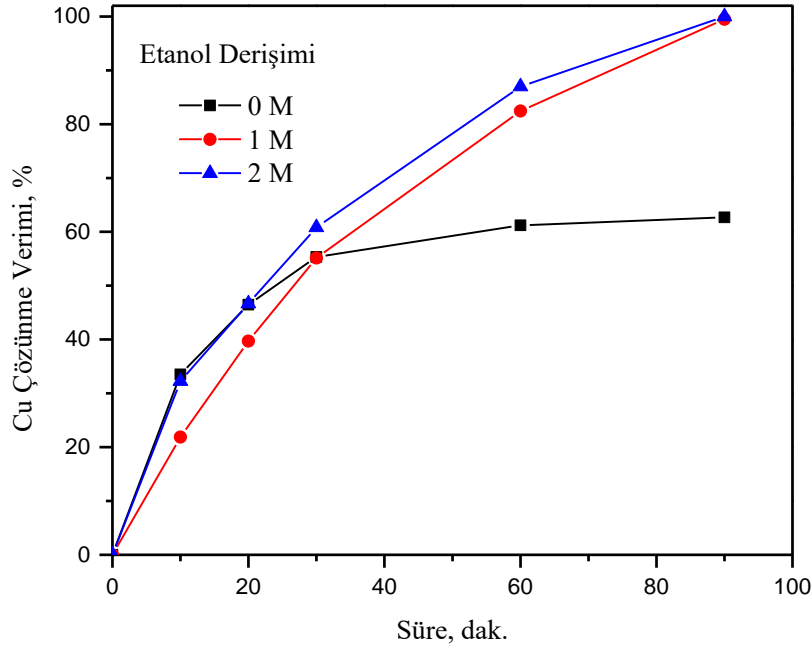
bakırın yüksek oranlarda çözünmesine yardımcı olduğu kanıtlanmıştır (Solis-Marcial ve Lapidus, 2014).

4.1.2.8. H₂SO₄+H₂O₂ sisteminde etanol derişiminin bakır çözünmesine etkisi

Etanol derişiminin etkisini araştırmak amacıyla, 600 dev/dak karıştırma hızında, 1 M H₂SO₄, 2 M H₂O₂, 50 °C sıcaklıkta, 1/500 g/mL katı/sıvı oranında ve -75+53 µm tane boyutunda konsantre kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 0, 1 ve 2 M derişiminde etanol ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar izelge 4.15 ve Şekil 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Etanol derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Süre (dak)	Cu Çözünme Verimi (%)		
	0 M	1 M	2 M
10	33,52	21,88	32,27
20	46,48	39,71	46,66
30	55,32	55,15	60,83
60	61,20	82,44	86,98
90	62,68	99,48	100,00



Şekil 4.15. Etanol derişiminin bakır çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.15 ve Şekil 4.15'in incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabılır,

- i) Etanol derişimi arttıkça bakır çözünme verimi de artmaktadır. Örneğin 90 dak bir liç işlemleri sonucunda 0 M etanol derişiminde %62,68 bakır çözünme verimine ulaşılrken, bu değer 2 M etanol derişiminde %100,00'dır.
- ii) Etanol derişiminin kalkopiritin çözünmesini arttırmadaki etkisi ile alakalı olarak hidrojen peroksitin ayrışmasını önlemedeki rolüne işaret edilmiştir (Solis-Marcial ve Lapidus, 2014).

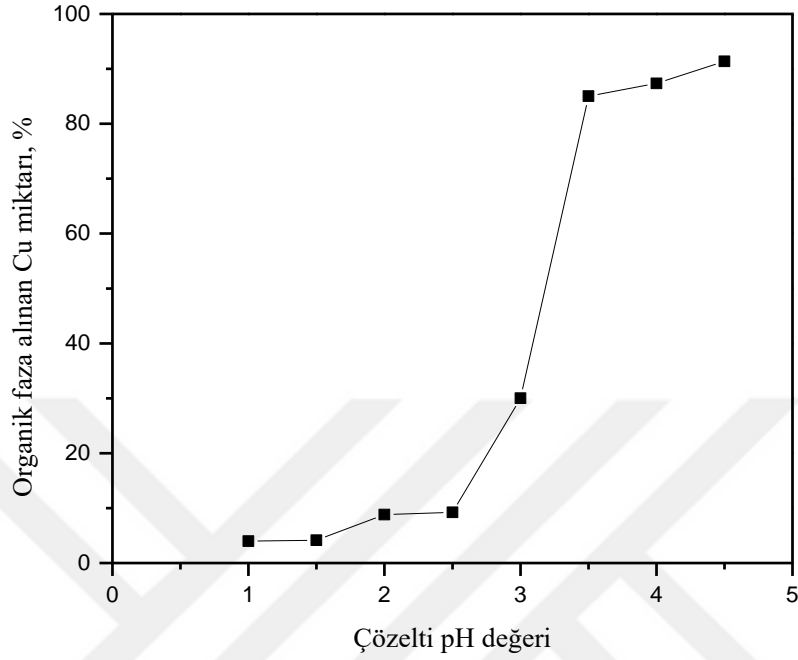
4.2. Solvent Ekstraksiyonu Deneyleri

4.2.1. Optimum çözelti pH değeri belirleme deneyleri

Optimum pH belirleme deneylerinde, uygun baz kullanılarak çözelti pH değeri değiştirilmiş ve solventin hangi aralıktta daha iyi yükleme yapabildiği gözlemlenmiştir. Deneylerde O/A değeri 1, karıştıırma hızı 500 dev/dak ve karıştıırma süresi 15 dakika olarak sabit tutulmuştur. LIX 984N benzen içinde çözündürölüp, solvent ekstraksiyonu sonucunda çözelti pH değerlerine bağlı olarak organik faza alınan Cu miktarları (%) belirlenmiştir. Çözelti pH değeri 1-4,5 aralığında çalışılmıştır. Deneylerden elde edilen denge pH değerleri ve organik faza alınan Cu miktarları (%) Çizelge 4.16 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Çözelti pH değerlerine göre solvent ekstraksiyon deney sonuçları.

Denge pH	Organik faza alınan Cu miktarı (%)
1	4,00
1,5	4,15
2	8,82
2,5	9,22
3	30,02
3,5	85,03
4	87,35
4,5	91,37



Şekil 4.16. Denge pH'ına bağlı olarak organik faza alınan Cu miktarı (%).

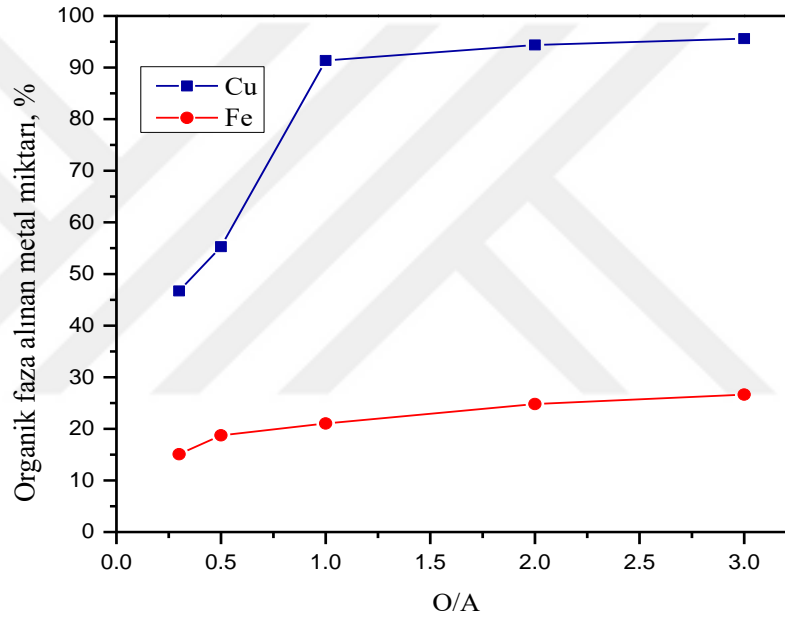
Çizelge 4.16 ve Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, denge pH'ı arttıkça bakırın organik faza alınma miktarı da artmaktadır. Örneğin, pH 1 iken Cu'nun %4'ü organik faza alınırken, pH 4,5 değerinde ise %91,37'si organik faza alınmaktadır.

4.2.2. Optimum O/A değeri belirleme deneyleri

Solvent ekstraksiyonu uygulamalarında endüstriyel uygulama açısından önemli parametrelerden bir tanesi de organik fazın sulu faza olan oranıdır. O/A deneylerinde "O" organik fazı içeren çözeltinin hacmini, "A" ise sulu çözeltinin hacmini temsil etmektedir. O/A deneyleri pH 4,5 değerinde, 500 dev/dak karıştırma hızında ve 15 dakika karıştırma süresinde uygulanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, O/A değerine karşılık organik faza alınan Cu miktarlarını (%) belirlemek amaçlanmıştır. Bu nedenle diğer parametreler sabit tutulurken, O/A değerleri 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3 olarak seçilmiştir. Farklı O/A değerlerine göre bakır ve demir ekstraksiyonu sonuçları Çizelge 4.17 ve Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. Farklı O/A değerlerine göre bakır ve demir ekstraksiyonu.

O/A değeri	Organik faza alınan Cu miktarı (%)	Organik faza alınan Fe miktarı (%)
3/1	95,6	26,63
2/1	94,38	24,79
1/1	91,37	21,03
1/2	55,28	18,73
1/3	46,72	15,08



Şekil 4.17. %3 LIX 984N solventi ve çözelti pH değeri 4,5'te farklı O/A değerlerine göre bakır ve demir ekstraksiyonu.

Çizelge 4.17 ve Şekil 4.17'de görüldüğü gibi, O/A değeri arttıkça organik faza geçen Cu^{+2} miktarı artmaktadır. Örneğin, O/A değeri 1 iken Cu'nun %91,37'si organik faza alınırken, O/A değeri 3 iken Cu'nun %95,6'sı organik faza alınmaktadır.

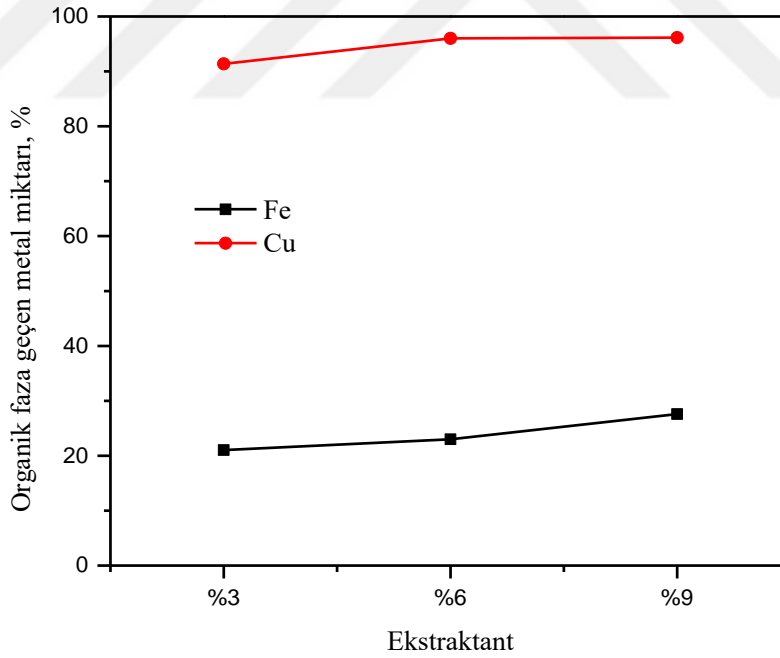
Ancak organik miktarının çok olması işletmelerde tank hacmini büyütme anlamına geleceği için bu oranın optimumda tutulması gerekir. Bu yüzden optimum O/A değeri 1 olarak seçilmiştir.

4.2.3. Ekstraktant konsantrasyonlarının etkisi

Ekstraktant (LIX 984N) konsantrasyonunun etkisi, %3-9 (v/v) aralığında incelenmiştir. Diğer deney koşulları pH 4,5, O/A değeri 1, karıştırma hızı 500 dev/dak ve karıştırma süresi 15 dakika olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen deney sonuçları Çizelge 4.18 ve Şekil 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Farklı ekstraktant konsantrasyonlarına göre bakır ve demir ekstraksiyon

LIX 984N konsantrasyonu (%) (v/v)	Organik faza alınan Cu miktarı (%)	Organik faza alınan Fe miktarı (%)
3	91,37	21,03
6	96,01	23,00
9	96,14	27,59



Şekil 4.18. O/A değeri 1 ve pH değeri 4,5’de farklı ekstraktant konsantrasyonlarına göre bakır ve demir ekstraksiyonu.

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.18’de görülebileceği gibi, ekstraktantın hacimsel konsantrasyonu %3’ten %9’a arttıkça Cu’nun organik faza alınma miktarı da artmaktadır. Ayrıca ekonomik olarak

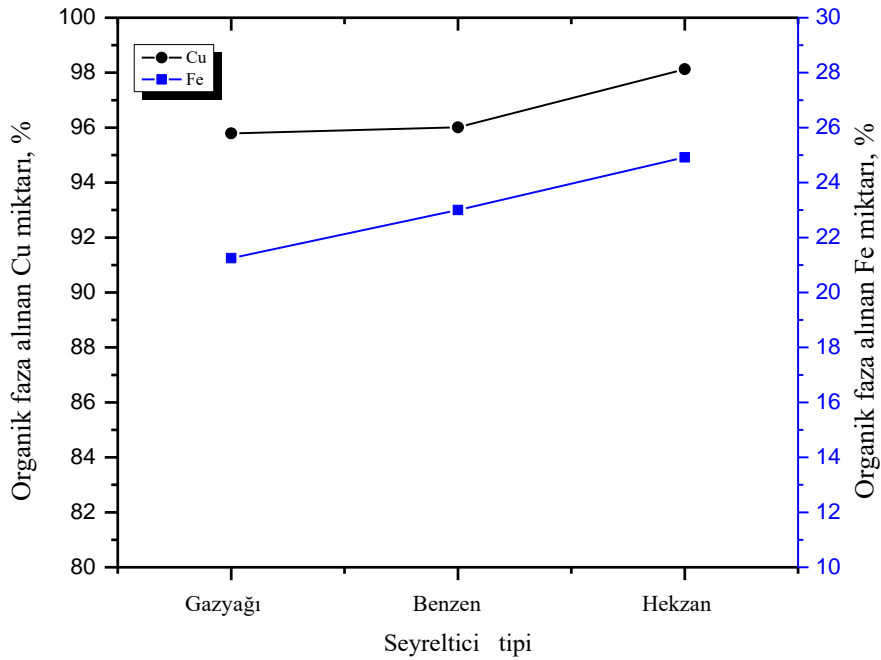
%6 (v/v) ekstraktant konsantrasyonunun uygun olduğu ve bu konsantrasyonda LIX 984N ile bakırın %96,01'inin ekstrakte edilebildiği görülmektedir. Ghanbari ve ark. (2018) %2,5 (v/v) konsantrasyonda LIX 984N kullanarak amonyum karbonat liç solüsyonundan %100 bakır ekstraksiyonu mümkün olduğunu belirtmişlerdir.

4.2.4. Seyreltici tipinin etkisi

Farklı dielektrik sabitlerine sahip çeşitli seyrelticilerin pH 4,5 değerinde %6 (v/v) konsantrasyonda LIX 984N ile Cu ekstraksiyonuna etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19 ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. Farklı seyreltici tipine göre bakır ve demir ekstraksiyonu.

Seyreltici tipi	Organik faza alınan Cu miktarı (%)	Organik faza alınan Fe miktarı (%)
Gaz yağı	95,79	21,25
Benzen	96,01	23,00
Hekzan	98,13	24,92



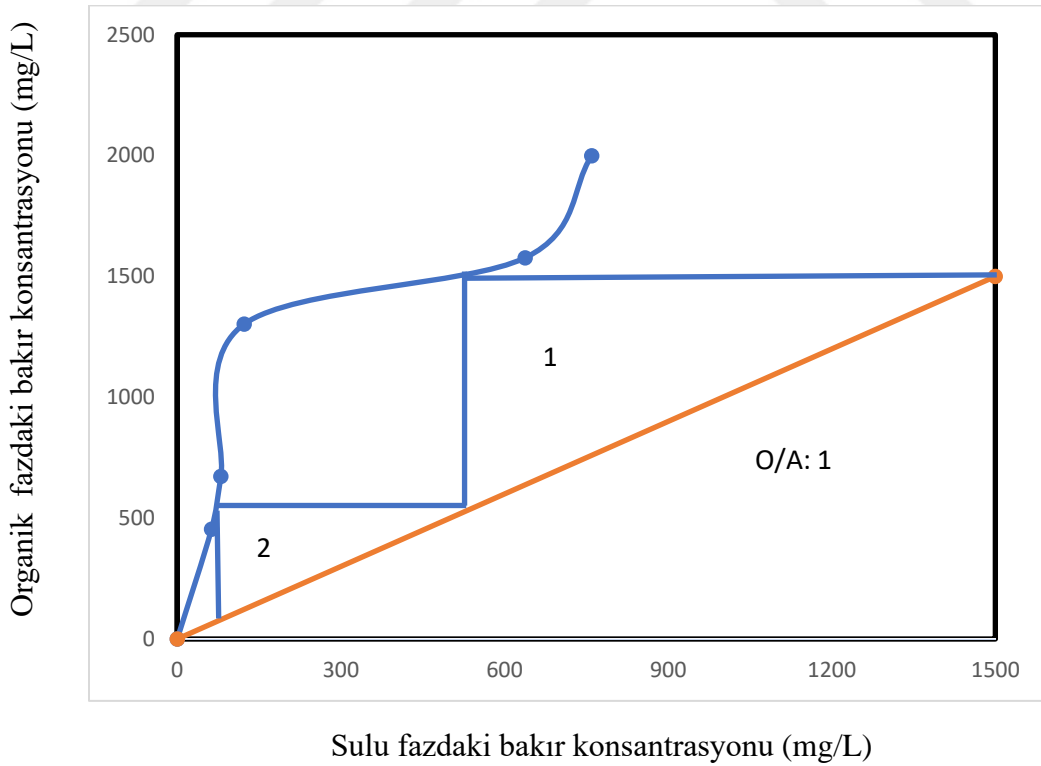
Şekil 4.19. Cu ve Fe ekstraksiyonuna seyreltici tipinin etkisi.

Çizelge 4.19 ve Şekil 4.19 incelendiğinde, organik faza alınan en yüksek Cu miktarı (%) seyreltici olarak hekzan kullanılarak elde edilmiştir. Sonuçlara göre, LIX 984N solventinin gazyağı ile seyreltilmesi sonucunda bakırın %95,79'u, benzen ile seyreltilmesi sonucunda %96,01'si ve hekzan ile seyreltilmesi sonucunda ise %98,13'ü organik faza alınmıştır.

Ghanbari ve ark., (2018), seyreltici tipinin amonyak liç çözeltisinden bakır ekstraksiyonu üzerindeki etkisini kerosen, hekzan ve bunların %50-50 karışımında LIX984N'nin organik fazı kullanarak incelemişler ve en iyi sonuçları kerosen kullanarak elde etmişlerdir.

4.2.5. Kademe sayısı belirleme deneyleri

Çözeltideki Cu^{+2} iyonlarının tek adımda organik faza alınamamasından dolayı kademeli yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kademelerin sayısının belirlenebilmesi için ard arda işlem tekrarlanmış ve her kademedeki bakır konsantrasyonları belirlenmiştir. Cu^{+2} iyonlarını yüklemek için farklı O/A değerlerinde %3 LIX 984N solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Cu^{+2} iyonlarını yüklemek için farklı O/A değerlerinde %3 LIX 984N solventi ile yapılan kademe sayısı belirleme deney sonuçları.

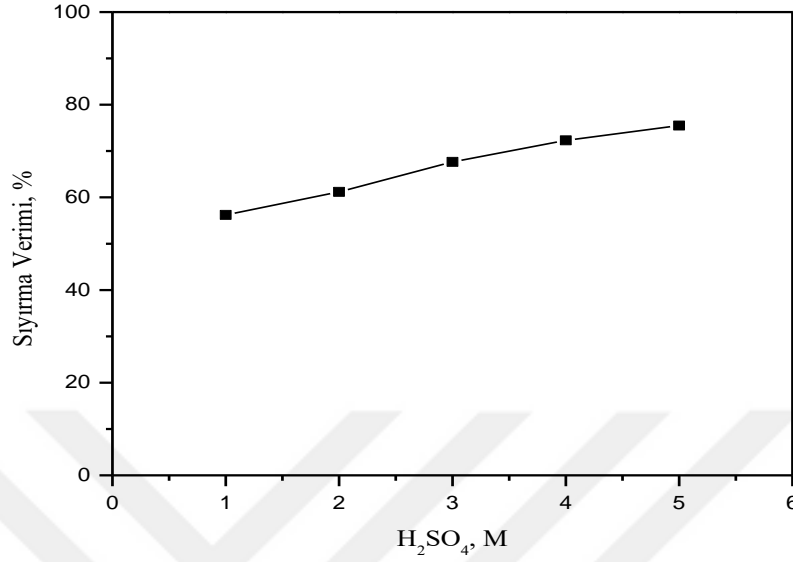
Şekil 4.20’de görüldüğü gibi, kılavuz çizgisi O/A: 1 değerine göre teorik kademe sayısı belirlenmiştir. Buna göre Cu^{+2} iyonlarının tamamı 2 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir. Ghanbari ve ark. (2018) LIX984N için McCabe-Thiele diyagramı üzerinde çalışmalar yapmış ve %100 bakır ekstraksiyonunun 1:1 O/A değerinde tek aşamada elde edilebileceğini ortaya koymuşlardır. Başka bir çalışmada ise Kul ve Çetinkaya (2009), organik faz olarak LIX 984N kullanarak McCabe-Thiele diyagramları üzerine araştırma yapmışlardır. Sonuç olarak, iki aşamada 2,75:1 O/A değerinde organik faza geçmeyen çok az miktarda bakır iyonlarının kaldığını bildirmişlerdir.

4.2.6. Sıyırma deneyleri ve sonuçları

Sıyırma deneylerinde farklı konsanrasyonlarda asidik çözelti kullanılmıştır. Çalışmalarda sıyırma çözeltisi olarak 1 M, 2 M, 3 M, 4 M, 5 M H_2SO_4 kullanılmıştır. Sıyırma deneylerinde organik fazın yüklediği metal iyonlarını en yüksek verimle sıyırma çözeltilisine aktarabilmek amaçlanmıştır. Bütün deneyler pH 4,5 değerinde yüklenen solventler ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20 ve Şekil 4.21’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. H_2SO_4 kullanılarak yapılan sıyırma deney sonuçları

H_2SO_4 (M)	Sıyırma verimleri (%)
1	56,21
2	61,19
3	67,67
4	72,30
5	75,51



Şekil 4.21. Çözelti pH değeri 4,5 'de Cu⁺² ile yüklenmiş %3 LIX 984N solventinin H₂SO₄ ile sıyırma verimleri.

Çizelge 4.20 ve Şekil 4.21'de görülebileceği gibi, H₂SO₄ derişimi arttıkça sıyırma verimleri artmaktadır. Örneğin 15 dak bir sıyırma işlemi sonucunda 1 M H₂SO₄ derişiminde %56,21 bakır sıyırma verimine ulaşılırken, bu değer 5 M H₂SO₄ derişiminde %75,51'e ulaşmaktadır.

Ghanbari ve ark. (2018), yüklenen organik fazlardaki bakır iyonlarının 10 dakika boyunca 1/1 O/A değerinde farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ çözeltisi ile sıyırma işlemlerini yapmışlardır. 1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak %85 oranında bakır sıyırma verimi elde etmişlerdir.

4.3. Çözünme Kinetiği

Kalkopiritin çözünme kinetiği, yüzey reaksiyonu, difüzyon ve karışık model olarak üç tip kinetik modeli içermektedir (Gharabaghi ve ark., 2010). Liç reaksiyonunun sıcaklığa bağımlılığının bir göstergesi olan aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için çözünme kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklığın Cu çözünmesine olan etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlara, Bölüm 2.4'te verilen çözünme modelleri uygulanmıştır. H₂O₂ etkisinde sülfürik veya hidroklorik asitli ortamda kalkopiritin çözünme işleminin hangi kinetik modele uyduğunun belirlenmesi amacıyla kinetik değerlendirme çalışmaları yapılmıştır. Buna göre;

Eğer çözünme yüzey reaksiyonu ile kontrol ediliyorsa (Levenspiel, 1999):

$$1-(1-X)^{\frac{1}{3}}=kt \quad (4.1)$$

difüzyonla kontrol ediliyorsa (Levenspiel, 1999):

$$1-(1-X)^{\frac{2}{3}}=k_d t \quad (4.2)$$

sabit kalınlıktaki ürün tabakasından difüzyonla kontrol ediliyorsa (Levenspiel, 1999):

$$1-3(1-X)^{\frac{2}{3}}+(1-X)=k_{dif} t \quad (4.3)$$

eşitlikleri kullanılarak çözünme kinetiği değerlendirilmiştir. Yukarıdaki eşitliklerde verilen “X”, reaksiyona giren fraksiyondur, “t” dakika olarak reaksiyon süresidir, “ k_{dif} , k_d ve k ” dakika⁻¹ olarak hız sabitleridir. Yukarıdaki eşitliklerin zamana göre grafiğın çizilmesi sonucunda doğrunun korelasyon katsayısının 1'e yakın olması istenir. 1'e ne kadar yakınsa çözünmeyi kontrol eden kinetik model olma olasılığı da o kadar yüksek olduğu kabul edilir.

4.3.1. Çözünme kinetiği: HCl+H₂O₂ çalışmaları

Hidroklorik asit deneylerinden elde edilen sonuçlara ilgili modeller uygulanmış ve çözünme hızının sıcaklığa bağımlılığı ortaya konulmaya çalışılmıştır.

4.3.1.1. Hidroklorik asit deneylerinde incelenen çözünme kinetiği: Sıcaklığın etkisi

Hidroklorik asit ortamında farklı sıcaklıklarda elde edilen çözünme verimlerine kimyasal, film difüzyonu ve ürün tabakasından difüzyon modelleri uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21'de gösterilmiştir.

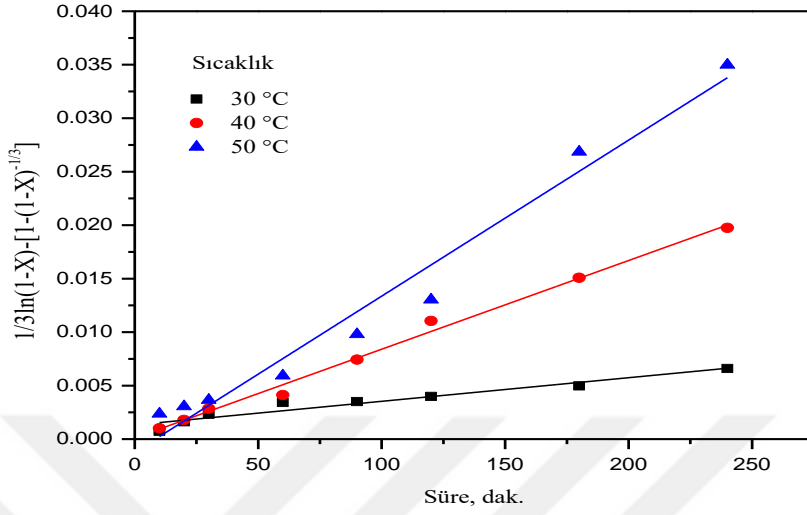
Çizelge 4.21. Farklı sıcaklıklar için kinetik modeller ve her bir kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Kimyasal model $1-(1-X)^{1/3}$		Film difüzyon modeli $1-(1-X)^{2/3}$		Ürün tabakasından difüzyon modeli $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$		Karışık kinetik model $(1/3)\ln(1-X)-[1-(1-X)^{1/3}]$	
	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹
30	0,844	0,24581	0,836	0,45427	0,924	0,10309	0,937	0,02207
40	0,954	0,56660	0,947	1,00585	0,989	0,33542	0,994	0,08292
50	0,992	0,71584	0,989	1,22529	0,985	0,52257	0,972	0,14586

Çözünme kinetiğinin değerlendirilmesi sonucunda, Cu çözünmesinin ne yüzey reaksiyon modeline ne de difüzyon modellerine uymadığı Çizelge 4.21’den görülmektedir. Bundan dolayı, Bingöl ve ark. (2005) ve Dickinson ve Heal (1999) tarafından çalışılan ara yüzey transferine ve ürün katmanı boyunca difüzyona dayalı yeni bir model, Cu’nun çözünmesini açıklamak için uygulanmıştır. Bu modelin denklemini aşağıdaki eşitlikte verilmiştir:

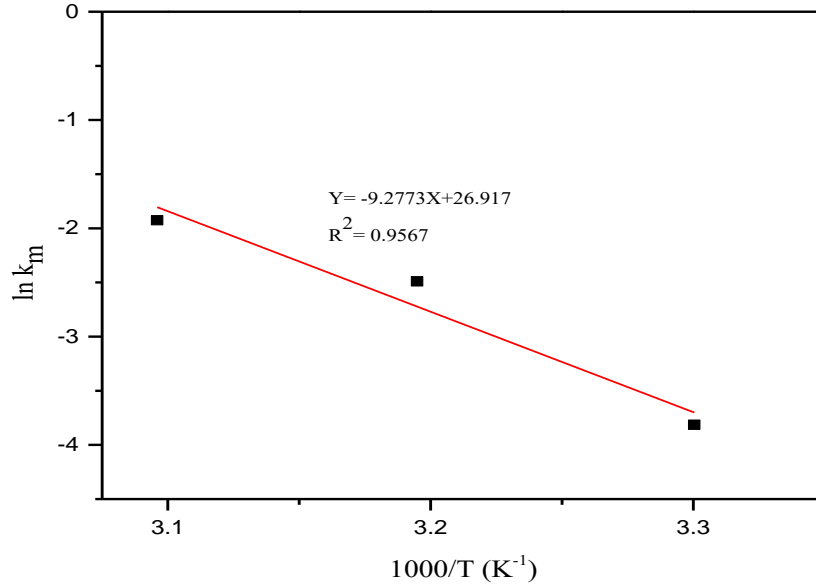
$$(1/3)\ln(1-X)-[1-(1-X)^{1/3}]=k_m t \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4’te verilen karışık kinetik model deney sonuçlarına uygulanmıştır. Çizelge 4.21 incelendiğinde, 30-50 °C sıcaklık aralığında konsantreden bakırın çözünmesinin karışık kinetik modele uyduğu görülmektedir. Farklı sıcaklıklar için bu model uygulanarak reaksiyon süresine karşı grafik çizilmiş, korelasyon katsayıları ve görünür hız sabitleri belirlenmiştir. Şekil 4.22’den elde edilen sonuçlar, bu modelin hidroklorik asit ortamında bakır çözünme kinetiğini tanımlamak için kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.22. Farklı sıcaklıklarda HCl-H₂O₂ çözeltisinde Cu'nun ekstraksiyonu için elde edilen karışık kinetik model grafiği.

Farklı sıcaklıklar için bakır çözünmesine ait Arrhenius eğrisi, Eşitlik 4.4'ün uygulanmasıyla elde edilen "k" değerleri kullanılarak çizilmiştir (Şekil 4.23). Çözünme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 77,14 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklarda HCl-H₂O₂ çözeltisinde bakır çözünmesi için çizilen Arrhenius grafiği.

4.3.1.2. Hidroklorik asit deneylerinde incelenen çözünme kinetiği: NaCl ve 2-propanol etkisi

NaCl ve 2-propanol ilavesiyle HCl ortamında bakır konsantrasyonunun liç kinetiğini belirlemek için, ürün tabakasından difüzyon modeli (Eşitlik 4.3) kullanılmıştır. Farklı 2-propanol derişiminde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Şekil 4.24'ten elde edilerek Çizelge 4.22'de verilmiştir. Ayrıca, farklı NaCl derişiminde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Şekil 4.25'ten elde edilerek Çizelge 4.23'te verilmiştir.

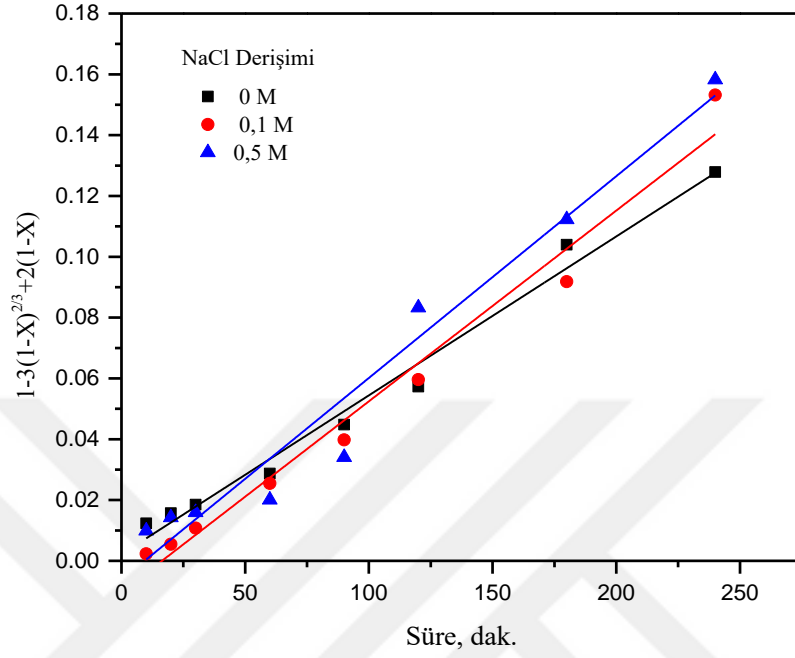
Çizelge 4.22. Farklı 2-propanol derişimlerinde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

2-propanol	Ürün tabakasından difüzyon modeli $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$		Karışık kinetik model $(1/3)\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$	
	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹
0	0,9852	0,52257	0,972	0,14586
0,75	0,979	1,38661	0,909	0,55200
1,5	0,981	2,07054	0,898	1,18224
3	0,945	2,85313	0,765	2,36054

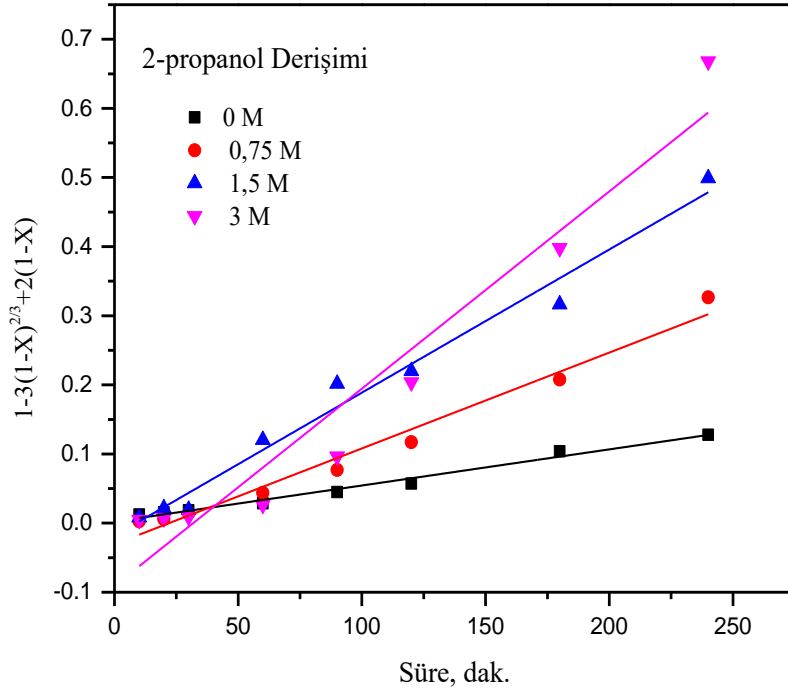
Çizelge 4.23. Farklı NaCl derişimlerinde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

NaCl	Ürün tabakasından difüzyon modeli $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$		Karışık kinetik model $(1/3)\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$	
	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹
0	0,985	0,52257	0,972	0,14586
0,1	0,978	1,38661	0,940	0,55200
0,5	0,961	0,66351	0,948	0,19415

Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23'de görüldüğü gibi, HCl-H₂O₂ sistemine 2-propanol ve NaCl eklenmesinden sonra çözünme kinetiğinin, Eşitlik 4.4'e uymadığını göstermektedir.



Şekil 4.24. Farklı NaCl konsantrasyonları için ürün tabakasından difüzyon modelinin liç süresine karşı grafiği.



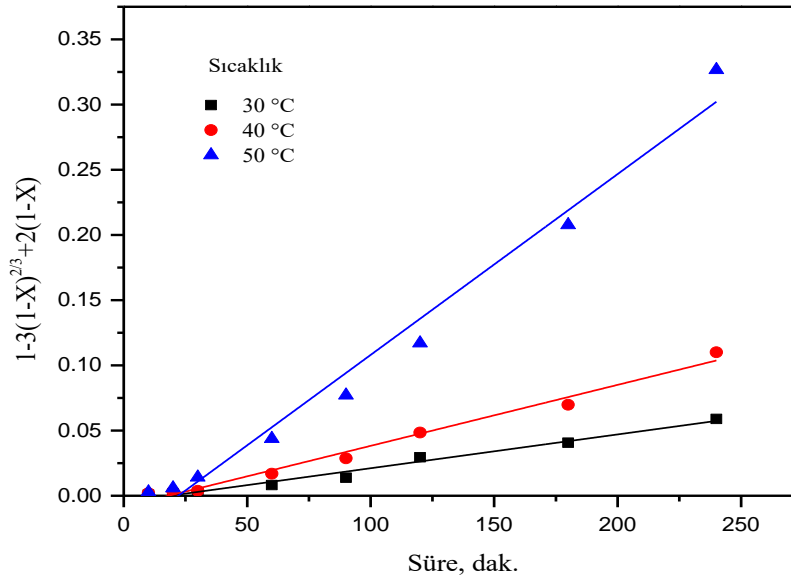
Şekil 4.25. Farklı 2- propanol konsantrasyonları için ürün tabakasından difüzyon modelinin liç süresine karşı grafiği.

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te görüldüğü gibi, HCl-H₂O₂ sistemine 2-propanol ve NaCl eklenmesinden sonra çözünme kinetiğinin Eşitlik 4.4'e uyum göstermediği görülmektedir.

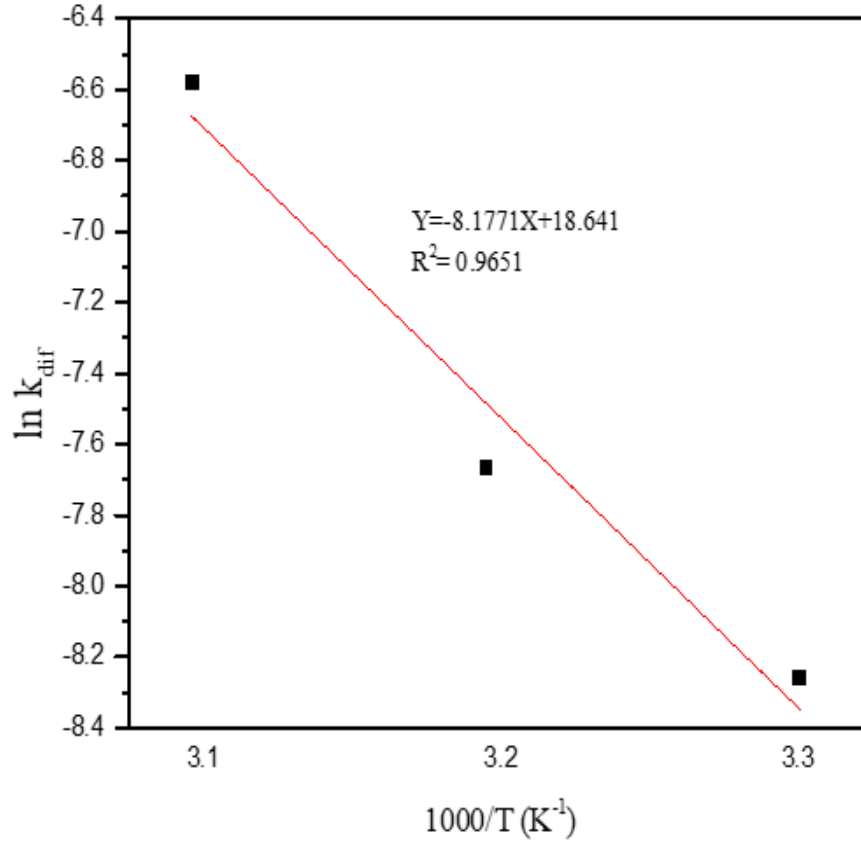
Farklı sıcaklıklar için Eşitlik 4.3 uygulanarak reaksiyon süresine karşı grafiği Şekil 4.26'da verilmiştir. Şekil 4.26'daki sonuçlar, bu modelin 2-propanol ile hidroklorik asit ortamında bakır çözünmesinin kinetiğini açıklamak için kullanılabileceğini göstermiştir. Çünkü bu modelin yüksek korelasyon katsayı değerleri (R²) ile tüm deneysel verilere uyduğunu göstermektedir. Her sıcaklık için korelasyon katsayıları ve görünür hız sabitleri Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.24. 2-propanol varlığında farklı sıcaklıklar için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

Sıcaklık (° C)	Ürün tabakasından Difüzyon Modeli $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	
	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹
30	0,983	0,25923
40	0,985	0,46761
50	0,979	1,38661



Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklarda 2-propanol varlığında HCl-H₂O₂ çözeltisinde Cu'nun ekstraksiyonu için ürün tabakasından difüzyon kinetik model grafiği.



Şekil 4.27. Farklı sıcaklıklarda 2-propanol varlığında HCl-H₂O₂ çözeltisinde bakır çözünmesi için Arrhenius grafiği

2-propanol varlığında bakır konsantresinden Cu çözünmesi için Arrhenius eğrisi, Eşitlik 4.3 uygulanarak elde edilen değerler kullanılarak çizilmiştir (Şekil 4.27). Liç için hesaplanan aktivasyon enerjisi ise 67,98 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri 40 kJ/mol'den düşük olan reaksiyonların difüzyonla, 40 kJ/mol'ün üzerindeki reaksiyonların ise yüzey kimyasal reaksiyonlarıyla kontrol edildiği öne sürülse de bazı araştırmacılar aktivasyon enerji değeri 40 kJ/mol'dan büyük olan liç reaksiyonlarının difüzyonla da kontrol edildiğini bildirmişlerdir (Baba ve ark., 2009 ve Vračar ve ark., 2000).

4.3.2. Çözünme kinetiği: H₂SO₄ + H₂O₂ çalışmaları

Sülfürik asit deneylerinden elde edilen sonuçlara ilgili modeller uygulanmış ve çözünme hızının sıcaklık, etanol ve asetik asit derişimine bağımlılığı ortaya konmaya çalışılmıştır.

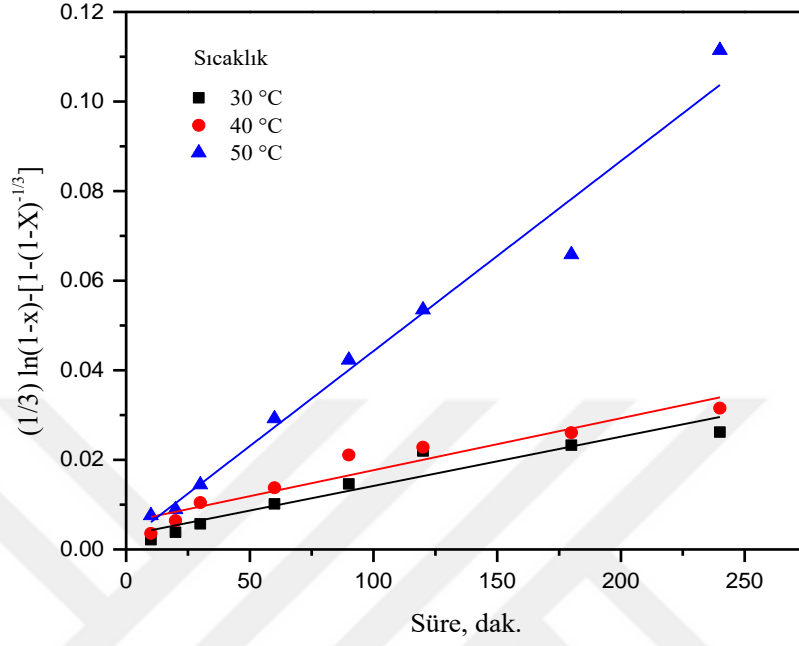
4.3.2.1. Sülfürik asit deneylerinde incelenen çözünme kinetiği: Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlara dört farklı kinetik model uygulanmıştır. Her reaksiyon sıcaklığı için korelasyon katsayıları ve görünür hız sabitleri Çizelge 4.25'te verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, sülfürik asit ortamında liç kinetiğinin değerlendirilmesi, seçilen kinetik modelin (Eşitlik 4.4) deney sonuçlarına en uygun model olduğunu göstermektedir.

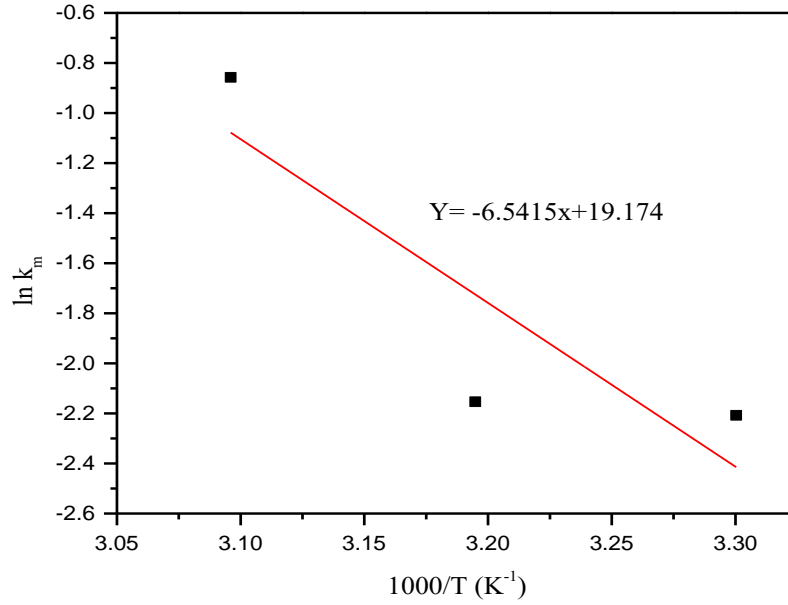
Çizelge 4.25. Farklı sıcaklıklar için kinetik modeller ve her bir kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Kimyasal model $1-(1-X)^{1/3}$		Film difüzyon modeli $1-(1-X)^{2/3}$		Ürün tabakasından difüzyon modeli $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$		Karışık kinetik model $(1/3)\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$	
	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹
30	0,849	0,57767	0,838	0,99583	0,896	0,40841	0,916	0,10996
40	0,828	0,52320	0,812	0,88417	0,890	0,40773	0,922	0,11608
50	0,941	1,01043	0,921	1,55144	0,973	1,05761	0,974	0,42436

Farklı sıcaklıklar için Eşitlik 4.4'te verilen kinetik modele ait sonuçlar Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Şekil 4.28'deki deney sonuçları, bu modelin yüksek korelasyon katsayı değerleri (R²) ile sıcaklık deneylerine uyduğunu göstermiştir. Bu kinetik model, konsantreden bakırın H₂SO₄ ortamında çözünmesinin kinetiğini açıklamaktadır.



Şekil 4.28. Farklı sıcaklıklarda H₂SO₄-H₂O₂ çözeltisinde Cu'nun ekstraksiyonu için karışık kinetik model grafiği.



Şekil 4.29. Farklı sıcaklıklarda H₂SO₄-H₂O₂ çözeltisinde bakır çözünmesi için Arrhenius grafiği.

Farklı sıcaklıklarda H₂SO₄-H₂O₂ sisteminde Cu çözünmesi için Arrhenius eğrisi, Eşitlik 4.4 uygulanarak elde edilen değerler kullanılarak çizilmiştir (Şekil 4.29). Liç için aktivasyon enerjisi 54,37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4.3.2.2. Sülfürik asit deneylerinde incelenen çözünme kinetiği: Etanol ve asetik asit etkisi

Etanol ve asetik asit ilavesiyle H₂SO₄ ortamında konsantreden Cu liçinin kinetiğini belirlemek için, iki farklı kinetik model uygulanmıştır. Farklı etanol derişiminde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Şekil 4.30'dan elde edilerek Çizelge 4.26'da verilmiştir. Ayrıca, farklı asetik asit derişiminde görünen hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Şekil 4.31'den elde edilerek Çizelge 4.27'de verilmiştir.

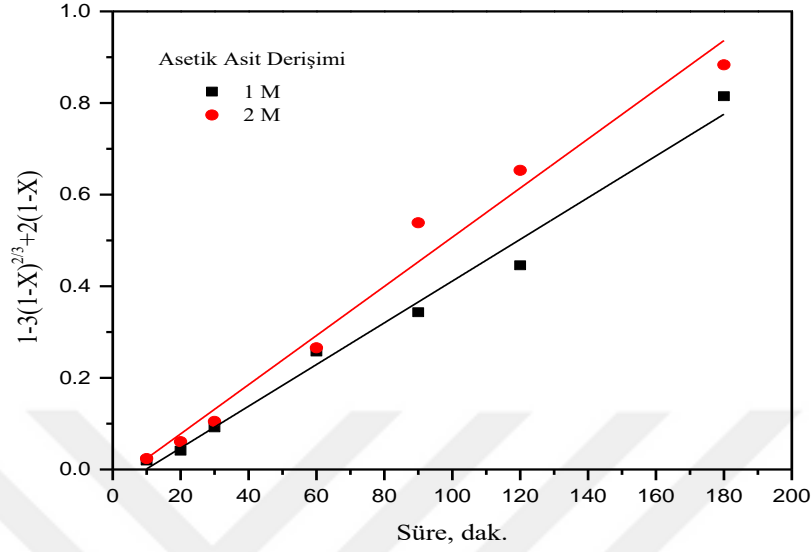
Çizelge 4.26. Farklı etanol derişiminde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

Etanol (M)	Ürün tabakasından difüzyon modeli $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$		Karışık kinetik model $(1/3)\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$	
	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹
1	0,962	11,18738	0,728	34,36807
2	0,974	11,91982	0,708	76,00608

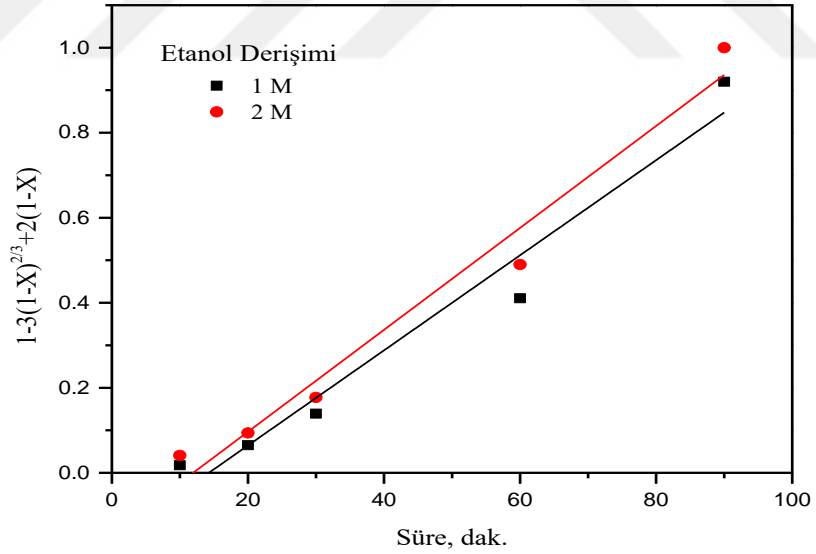
Çizelge 4.27. Farklı asetik asit derişiminde görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

Asetik asit (M)	Ürün tabakasından difüzyon modeli $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$		Karışık kinetik model $(1/3)\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$	
	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Görünür Hız Sabiti /10 ⁻³ h ⁻¹
1	0,987	4,55340	0,755	6,82626
2	0,980	5,36550	0,832	1,48004

Çizelge 4.26 ve 4.27'de gösterildiği gibi, polar çözücüler olarak asetik asit ve etanolün H₂SO₄-H₂O₂ sistemine eklenmesinden sonra reaksiyon kinetiğinin karışık kinetik modeline yani Eşitlik 4.4'e uymadığı görülmektedir.



Şekil 4.30. Farklı asetik asit konsantrasyonları için ürün tabakasından difüzyon modelinin liç süresine karşı grafiği.



Şekil 4.31. Farklı etanol konsantrasyonları için ürün tabakasından difüzyon modelinin liç süresine karşı grafiği.

Şekil 4.30 ve 4.31’de görüldüğü gibi, H₂SO₄-H₂O₂ sistemine polar çözücüler olarak asetik asit ve etanol eklendikten sonra, konsantreden Cu’nun çözüme kinetiği araştırılmıştır. Sonuç olarak, reaksiyonların ürün tabakasından difüzyonla gerçekteştiği belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez kapsamında, Siirt Madenköy Bakır İşletmesinden elde edilen bakır konsantresi kullanılarak H_2O_2 etkisinde H_2SO_4 ve HCl ortamında liç deneyleri ve sülfatlı ortamda solvent ekstraksiyonu deneyleri yapılmış ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- HCl ve H_2O_2 deneylerinde, karıştırma hızının, asit derişiminin, H_2O_2 derişiminin, sıcaklığın ve katı/sıvı oranının Cu çözünmesine etkisi araştırılmıştır.
 - i) Karıştırma hızının Cu çözünmesine etkisini incelemek için 0, 100, 200, 400 ve 600 dev/dak karıştırma hızlarında liç deneyleri yapılmıştır. Karıştırma hızı arttıkça Cu çözünme verimleri de artmaktadır. Maksimum Cu çözünme verimi 600 dev/dak karıştırma hızında 240 dakikalık liç süresinde %54,55 elde edilmiştir.
 - ii) H_2O_2 derişiminin etkisinin araştırıldığı liç deneyleri 0,5-2 M H_2O_2 içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Artan H_2O_2 konsantrasyonu ile Cu çözünme verimleri de artmıştır. 240 dakikalık liç süresinde 0,5 M H_2O_2 derişiminde Cu çözünme verimi %24,31 iken, 1,5 M H_2O_2 derişiminde ise Cu çözünme verimi %53,24 olarak belirlenmiştir. 1,5 M'dan daha yüksek H_2O_2 derişiminde ise Cu çözünme verimlerinde dikkate değer bir değişiklik olmamıştır.
 - iii) Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisini incelemek için 30-70 °C aralığında ve 240 dakikalık sürede liç deneyleri yapılmıştır. 30°C'den 50°C'ye artan sıcaklık ile Cu çözünme verimlerinin %28,70'den %53,24'e arttığı görülmüştür. Ancak 50-70 °C aralığında ise artan sıcaklıkla Cu çözünme verimleri azalmıştır.
 - iv) HCl konsantrasyonunun Cu çözünmesi üzerindeki etkisi, 0,1-1 M HCl derişimlerinde yapılan liç deneyleri ile araştırılmıştır. HCl derişimi arttıkça Cu çözünme verimleri de artış göstermektedir. 240 dakikalık liç süresinde 0,1 M HCl derişiminde Cu çözünme verimi %38,54 iken, 1 M HCl derişiminde ise Cu çözünme verimi %58,13 olarak belirlenmiştir.
 - v) Katı/sıvı oranının etkisinin araştırıldığı liç deneyleri 1/500-5/500 g/mL katı/sıvı oranında gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı oranı artarken Cu çözünme verimleri ise azalmaktadır. 240 dakikalık liç süresinde 1/500 g/mL katı/sıvı oranında Cu çözünme verimi %53,24 iken, 5/500 g/mL katı/sıvı oranında ise %15,76 değerine düşmektedir.

- vi) NaCl konsantrasyonunun Cu çözünmesi üzerindeki etkisinin araştırıldığı liç deneylerinde, NaCl eklendiğinde Cu çözünmesinde artış olduğu tespit edilmiştir. 240 dakikalık liç süresi sonunda NaCl eklenmeden Cu çözünme verimi %53,24 iken, 0,5 M NaCl derişiminde ise %58,11 olarak belirlemiştir.
- vii) 2-propanol konsantrasyonunun Cu çözünmesine etkisini belirlemek için 0-3 M aralığında liç deneyleri yapılmıştır. 2-propanol konsantrasyonu arttıkça Cu çözünme veriminde artış tespit edilmiştir. 240 dakikalık liç süresi sonunda, 2-propanol eklenmeden %53,24 verim ile Cu çözünürken, 3 M 2-propanol derişiminde ise %94.25 Cu çözünmesi elde edilmiştir.
- H₂SO₄ ve H₂O₂ deneylerinde, karıştırma hızının, asit derişiminin, sıcaklığın, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının Cu çözünmesine etkisi araştırılmıştır.
 - i) Karıştırma hızının Cu çözünmesine etkisini incelemek için 0, 100, 200, 400 ve 600 dev/dak karıştırma hızlarında liç deneyleri yapılmıştır. Karıştırma hızı arttıkça Cu çözünme verimleri zamana göre arttığını belirlenmiştir. Maksimum Cu çözünme verimi 600 dev/dak karıştırma hızında 240 dakikalık liç süresinde %73,10 elde edilmiştir.
 - ii) H₂O₂ derişiminin etkisinin araştırıldığı liç deneyleri 0,5-2 M H₂O₂ içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça Cu çözünme verimlerinde artış tespit edilmiştir. 240 dakikalık liç süresinde 0,5 M H₂O₂ derişiminde Cu çözünme verimi %17,88 iken, 2 M H₂O₂ derişiminde ise Cu çözünme verimi %73,10 olarak belirlenmiştir.
 - iii) Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisini incelemek için 30-60 °C aralığında ve 240 dakikalık sürede liç deneyleri yapılmıştır. 30°C'den 50°C'ye artan sıcaklık ile Cu çözünme verimlerinin %48,39'dan %73,10'e arttığı görülmüştür. Ancak 60 °C'de Cu çözünme verimi azalmıştır.
 - iv) H₂SO₄ konsantrasyonunun Cu çözünmesi üzerindeki etkisi, 0,1-1 M H₂SO₄ derişimlerinde yapılan liç deneyleri ile araştırılmıştır. H₂SO₄ derişimi arttıkça Cu çözünme verimleri de artış göstermektedir. 240 dakikalık liç süresinde 0,1 M H₂SO₄ derişiminde Cu çözünme verimi 39,61 iken, 1 M HCl derişiminde ise Cu çözünme verimi %74,79 olarak belirlenmiştir.

- v) Katı/sıvı oranının etkisinin araştırıldığı liç deneyleri 1/500-5/500 g/mL katı/sıvı oranında gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı oranı artarken Cu çözünme verimleri ise azalmaktadır. 240 dakikalık liç süresinde 1/500 g/mL katı/sıvı oranında Cu çözünme verimi %76,33 iken, 5/500 g/mL katı/sıvı oranında ise %30,78 değerine düşmektedir.
- vi) Tane boyutunun etkisinin araştırıldığı liç deneyleri -212+106 µm, -106+75 µm, -75+53 µm ve -53+38 µm Tane boyutunda gerçekleştirilmiştir. 240 dakikalık liç süresinde -106+75 µm tane boyutunda Cu çözünme verimi %70,50 iken, -53+38 µm tane boyutunda ise %76,91 değerine ulaşmaktadır. Test sonuçları, -75+53 µm'den daha ince tane boyutunda Cu kazanımında göreceli olarak bir değişiklik olmadığını görülmektedir.
- vii) Asetik asit konsantrasyonunun Cu çözünmesine etkisini belirlemek için 0-2 M aralığında liç deneyleri yapılmıştır. Asetik asit konsantrasyonu arttıkça Cu çözünme veriminde artış tespit edilmiştir. 180 dakikalık liç süresinde, asetik asit eklenmeden %72,12 verim ile Cu çözünürken, 2 M asetik asit derişiminde ise %99,03 Cu çözünmesi elde edilmiştir.
- viii) Etanol konsantrasyonunun Cu çözünmesine etkisini belirlemek için 0-2 M aralığında liç deneyleri yapılmıştır. Etanol konsantrasyonu arttıkça Cu çözünme veriminde artış tespit edilmiştir. Sadece 90 dakikalık liç süresinde, etanol eklenmeden %62,68 verim ile Cu çözünürken, 2 M etanol derişiminde ise %100 Cu çözünmesi elde edilmiştir.
- Solvent ekstraksiyon deneylerinde, H₂SO₄-H₂O₂ deneylerinden elde edilen sülfatlı çözeltiler kullanılmıştır. Çözelti içerisinde bulunan bakırın solvent ekstraksiyon ile çözeltilerden ayrılması hedeflenmiştir. Sonuç olarak,
 - i) Denge pH'ı arttıkça Cu'nun organik faza alınma miktarı da artmaktadır. Örneğin, pH 1 iken Cu'nun % 4'ü organik faza alınırken, pH 4,5 değerinde ise % 91,37'si organik faza alınmaktadır.
 - ii) O/A değeri arttıkça organik faza geçen Cu⁺² miktarı artmaktadır. Örneğin, O/A değeri 1 iken % 91,37 Cu organik faza alınırken, O/A 3 değerinde ise % 95,6'sı organik faza alınmaktadır.

- iii) Ekstraktantların hacimsel konsantrasyonu %3'ten %9'a arttıkça Cu'nun organik faza alınma miktarı da artmaktadır. Ayrıca ekonomik olarak %6'nın (v/v) uygun bir konsantrasyon olduğu ve bu konsantrasyonda LIX-984N ile %96,01 bakırın ekstrakte edilebildiği görülmektedir.
- iv) H₂SO₄ derişimi arttıkça sıyırma verimleri artmaktadır. Örneğin 15 dakikalık bir sıyırma işleminde sonucunda 1 M H₂SO₄ derişiminde %56,21 bakır sıyırma verimine ulaşılırken, 5 M H₂SO₄ derişiminde ise sıyırma verimi %75,51'e ulaşmaktadır.
- HCl ve H₂O₂ çözeltilisinde bakır konsantrasyonundan Cu'nun çözündürülmesi için karışık kinetik modelin uygun olduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi 77,14 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sisteme 2-propanol ilave edilmesi ile Cu çözünmesinin ürün tabakasından difüzyonla açıklandığı bulunmuş ve aktivasyon enerjisi 67,98 kJ/mol olarak bulunmuştur.
 - H₂SO₄-H₂O₂ çözeltilisinde bakır konsantrasyonundan Cu'nun çözündürülmesi için karışık kinetik modelin uygun olduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi 54,37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sisteme asetik asit ve etanol ilavesiyle Cu çözünmesinin ürün tabakasından difüzyonla açıklandığı bulunmuştur.

5.2. Öneriler

- i) Yükseltgen olarak hidrojen peroksit yerine Fe⁺³ iyonları kullanılarak alkol ve organik asidin liç ve kinetik davranışı çeşitli koşullarda araştırılabilir.
- ii) Asetik asit dışında sitrik asit, askorbik asit ve formik asit gibi diğer organik asitlerin liç ve kinetik üzerindeki etkisi araştırılabilir.
- iii) NaCl dışında BaCl₂, CaCl₂ gibi diğer klor iyonu içeren bileşiklerin liç ve kinetik üzerindeki etkisi araştırılabilir.
- iv) Solvent ekstraksiyon deneylerinde LIX-984N dışında DEHPA, D2EPHA, Dekanoik asit, Cyanex 304, Naftenik asit ve Versatik 10 gibi farklı organikler de aynı koşullar altında incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Agacayak, T., Aras, A., Aydoğan, S. and Erdemoglu, M., 2014, Leaching of chalcopyrite concentrate in hydrogen peroxide solution, *Physicochem. Probl. Miner.*, 50, 657-666.
- Akkaş, C., 2011, Oksitli bakır cevherlerinden bakır kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksamitowski, P., Wieszczycka, K. and Wojciechowska, I., 2018, Selective copper extraction from sulfate media with N, N-dihexyl-N'-hydroxypyridine-carboximidamides as extractants. *Separation and Purification Technology*, 201, 86-192.
- Antonijević, M. M., Bogdanović, G. D., Šerbula, S. M. and Milić, S. M., 2007, Influence of grain size on chalcopyrite or leaching in acidic medium, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(8-9), 911-919.
- Antonijević, M. M., Dimitrijević, M. and Janković, Z., 1997, Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 46(1-2), 71-83.
- Antonijević, M. M., Janković, Z. and Dimitrijević, M., 1994, Investigation of the kinetics of chalcopyrite oxidation by potassium dichromate, *Hydrometallurgy*, 35, 187-201.
- Antonijević, M. M., Janković, Z. D. and Dimitrijević, M. D., 2004, Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 71, 329-334.
- Arslanoğlu, H. and Yaraş, A., 2020, Chalcopyrite leaching with hydrogen peroxide in formic acid medium, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 73, 785-792.
- Aydoğan, S., 2006, Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium, *Chemical Engineering Journal*, 123(3), 65-70.
- Aydoğan, S., Ucar, G. and Canbazoglu, M., 2006, Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution, *Hydrometallurgy*, 81(1), 45-51.
- Baba, A. A., Adekola, F. A., Toyé, E. E. and Bale, R. B., 2009, Dissolution kinetics and leaching of rutile ore in hydrochloric acid, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 8(10), 787.
- Bai, S., Fu, X., Li, C. and Wen, S., 2018, Process improvement and kinetic study on copper leaching from low-grade cuprite ores. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol.50.
- Bingöl, D., Canbazoglu, M. E. and Aydoğan, S., 2005, Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching, *Hydrometallurgy*, 76(1-2), 55-62.
- Boyrızlı, M., 2001. Bakır converter cürufunun dikromatlı ortamda liçinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ
- Canbazoglu M, Girgin, İ, 2001, Cevher Hazırlama El Kitabı, İTÜ Yayınları İstanbul, 1-18.

Canbolat, T., 2006, Samsun converter cüruf flotasyonu artıklarından amonyak liçi ile bakır kazanımı araştırmaları, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.

Canpolat, G., 2016, Oksitli bakır cevherlerinden bakırın değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dicle Üniversitesi, Diyarbakir.

Carrillo-Pedroza, F. R., Sanchez-Castillo, M. A., Soria-Aguilar, M. J., Martínez-Luévanos, A. and Gutiérrez, E. C., 2010, Evaluation of acid leaching of low-grade chalcopyrite using ozone by statistical analysis, *Can. Metall.Q.*, 49(3), 219-226.

Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F. and Ballester, A., 2008, Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects, *Hydrometallurgy*, 93(3-4), 81–87.

Dickinson, C. F. and Heal, G. R., 1999, Solid–liquid diffusion-controlled rate equations, *Thermochimica Acta*, 340, 89-103.

Dutrizac, J. E., 1981, The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media, *Metall Mater Trans B*, 12 (2), 371-378.

El Amari, K., Jdid, E. A. and Blazy, P., 2013, Copper recovery from chalcopyrite concentrate acid leach solutions by Acorga M5397, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(1), 329-339.

Emek, A., 2022, Kalkopirit konsantresinin sitrik asit ve hidrojen peroksit ortamında çözünebilirliğinin araştırılması, Yüksek lisans tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya Teknik Üniversitesi, Konya.

Ghanbari, M., Naderi, H. and Torabi, M., 2018, Comparison of various extractants for recovery of Copper from Sarcheshmeh Chalcopyrite concentrate Ammonia/Ammonium Carbonate Leaching, *Journal of Mining and Environment*, 9 (2), 393-402.

Gharabaghi, M., Irannajad, M. and Noaparast, M., 2010, A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching, *Hydrometallurgy*, 103, 96–107.

Girgin, I. and Baser, F., 1990, Yerde liç uygulamaları ve tenör-tonaj ilişkisi. *Hacettepe Üniversitesi Maden Müh. Bölümü, Madencilik*, Cilt 3, Sayı 2.

Hackl, R. P., Dreisinger, D. B., Peters, E. and King, J. A., 1995, Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media, *Hydrometallurgy*, 39(1-3), 25-48.

Han, B., Altansukh, B., Haga, K., Takasaki, Y. and Shibayama, A., 2017, Leaching and kinetic study on pressure oxidation of chalcopyrite in H₂SO₄ solution and the effect of pyrite on chalcopyrite leaching, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(3), 528-542.

Hidalgo, T., Kuhar, L., Beinlich, A. and Putnis, A., 2018, Kinetic study of chalcopyrite dissolution with iron (III) chloride in methanesulfonic acid, *Minerals Engineering*, 125, 66-74.

<http://www.mta.gov.tr> [Ziyaret Tarihi: 30 Mart 2023].

- Jackson, E., 1986, *Hydrometallurgical extraction and reclamation*. Ellis Horwood.
- Kariuki, S., Moore, C. and McDonald, A. M., 2009, Chlorate-based oxidative hydrometallurgical extraction of copper and zinc from copper concentrate sulfide ores using mild acidic conditions. *Hydrometallurgy*, vol. 96(1-2), 72-76.
- Kızılcıca, M., 2009, Kalkopiritin Kavrulması ve Kavrulmuş Kalkopiritin SO₂'de Çözündürülmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Klauber, C., 2008, A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution, *Int. J. Miner. Process*, 86 (1-4), 1-17.
- Kökeş, H., 2013, Oksitli Bakır Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Sülfat Kristalleri Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Levenspiel, O., 1974. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons, New York.
- Levenspiel, O., 1999, *Chemical reaction engineering*. New York: John Wiley & Sons
- Liddicoat, J. and Dreisinger, D., 2007, Chloride leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 89(3-4), 323–331.
- Lundström, M., Aromaa, J., Forsén, O., Hyvärinen, O. and Barker, M. H., 2005, Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution, *Hydrometallurgy*, 77(1-2), 89-95.
- Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K. and Fuerstenau, M. C., 2007, Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide–glycol system, *Minerals Engineering*, 20(7), 670-674.
- Marcial, O. S., Bastida, A. N., Bañuelos, J. E., Martínez, O. V., Luevano, L. A. and Rosales, B. S., 2019, Chalcopyrite leaching kinetics in the presence of methanol, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 17(12).
- Martins, F. L., Patto, G. B. and Leão, V. A., 2019, Chalcopyrite bioleaching in the presence of high chloride concentrations, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(7), 2333-2344.
- Maurice, D. and Hawk, J. A., 1999, Simultaneous autogenous milling and ferric chloride leaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, 51(3), 371-377.
- Nikoloski, A. N. and O'Malley, G. P., 2018, The acidic ferric sulfate leaching of primary copper sulfides under recycle solution conditions observed in heap leaching. Part 1. Effect of standard conditions. *Hydrometallurgy*, 178, 231-239.
- Padilla, R., Pavez, P. and Ruiz, M. C., 2008, Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in H₂SO₄–O₂. *Hydrometallurgy*, 91(1-4), 113-120.
- Padilla, R., Rodriguez, M. and Ruiz, M. C., 2003, Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulfur. *Metall. Mater. Trans.*, 34 (1), 15 -23.

- Petrović, S. J., Bogdanović, G. D. and Antonijević, M. M., 2018, Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in hydrochloric acid solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 28 (7), 1444–1455.
- Skrobjan, M., Havlik, T. and Ukasik, M., 2005, Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution, *Hydrometallurgy*, 77, 109–114.
- Sokić, M. D., Marković, B. and Živković, D., 2009, Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 95(3-4), 273-279.
- Sokić, M. D., Matković, V. L., Marković, B. R., Štrbac, N. D. and Živković, D. T., 2010, Passivation of chalcopyrite during the leaching with sulphuric acid solution in presence of sodium nitrate, *Hemijska industrija*, 64(4), 343-350.
- Sokić, M., Marković, B., Stanković, S., Kamberović, Ž., Štrbac, N., Manojlović, V. and Petronijević, N., 2019, Kinetics of chalcopyrite leaching by hydrogen peroxide in sulfuric acid, *Metals*, 9(11), 1173.
- Solis-Marcial, O. J. and Lapidus, G. T., 2013, Improvement of chalcopyrite dissolution in acid media using polar organic solvents, *Hydrometallurgy*, 131-132, 120-126.
- Solis-Marcial, O. J. and Lapidus, G. T., 2014, Chalcopyrite leaching in alcoholic acid media, *Hydrometallurgy*, 147, 54-58.
- Sundell, O., 2017, Solvent extraction of antimony and tin from speiss leachate, PhD Thesis, Lulea university of technology, Sweden.
- Tanda, B. C., Oraby, E. A. and Eksteen, J. J., 2017, Recovery of copper from alkaline glycine leach solution using solvent extraction, *Separation and Purification Technology*, 187, 389-396.
- Tanda, B. C., Oraby, E. A. and Eksteen, J. J., 2021, Kinetics of malachite leaching in alkaline glycine solutions, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 130(1), 16-24.
- Turan, M. D. and Altundoğan, H. S., 2014, Leaching of a copper flotation concentrate with ammonium persulfate in an autoclave system, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 21 (9), 862-870.
- Turan, M. D., 2014, Direct selective leaching of chalcopyrite concentrate. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 53 (4), 444-449.
- Turan, M. D., Boyrazlı, M. and Altundoğan, H. S., 2018, Improving of copper extraction from chalcopyrite by using NaCl, *Journal of central south university*, 25(1), 21-28.
- Turan, M. D., Sari, Z. A. and Miller, J. D., 2017, Leaching of blended copper slag in microwave oven, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27 (6), 1404-1410.
- Uçar, G., 2005, Kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda potasyum dikromat etkisinde liç şartlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Vračar, R. Ž., Parezanović, I. S. and Cerović, K. P., 2000, Leaching of copper (I) sulfide in calcium chloride solution, *Hydrometallurgy*, 58(3), 261-267.

Wang, Y., Zhang, Z., Kuang, S., Wu, G., Li, Y. and Liao, W., 2018, Selective extraction and recovery of copper from chloride solution using Cextrant 230. *Hydrometallurgy*, 18, 16-20.

Wu, J., Ahn, J. and Lee, J., 2019, Comparative leaching study on conichalcite and chalcopyrite under different leaching systems, *Korean Journal of Metals and Materials*, 57 (4), 245-250.

Yılmaz, G.M., 2005, Solvent ekstraksiyon yöntemi ile soy metallerin geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zhang, R., Sun, C., Kou, J., Zhao, H., Wei, D. and Xing, Y., 2018, Enhancing the leaching of chalcopyrite using *Acidithiobacillus ferrooxidans* under the induction of surfactant triton X-100, *Minerals*, 9(1),11.

