

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

**SEYRELTİK SULU ÇÖZELTİLERDEN DESTEKLİ  
SIVI MEMBRAN PROSESİ İLE BAKIRIN  
EKSTRAKSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mustafa BAL**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA  
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Osman TUTKUN**

**Mayıs 2006**

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

**SEYRELTİK BAKIR ÇÖZELTİLERİNDEN  
DESTEKLİ SIVI MEMBRAN PROSESİ İLE  
BAKIRIN EKSTRAKSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mustafa BAL**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 22/06/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr. Osman TUTKUN  
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL  
Üye**

**Doç. Dr. Mehmet KANDAZ  
Üye**

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamda ufuk açıcı fikirleriyle bana yol gösteren kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Osman TUTKUN'a, Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a, sıcak dostluğunu ve akademik bilgilerini benden esirgemeyen hocam ve arkadaŐım Doç. Dr. Mehmet KANDAZ'a, laboratuvar çalıŐmalarında vakit ayırıp bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK'a ve Yrd. Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR'a, Araştırma Görevlileri Meryem Nilüfer YARAŐIR ve özellikle çalıŐmalarımın her safhasında yanımda olan Volkan EYüBOęLU'na, Yüksek Lisans süresince bana anlayıŐ gösteren kurumuma, çalıŐmalarım boyunca bana cesaret veren, destekleyen ve sabreden kıymetli eŐim ve çocuklarıma teşekkür ederim.

Mustafa BAL

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Bakırın Genel Özellikleri .....	3
2.1.1 Bakır elementinin temel özellikleri .....	3
2.1.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri.....	3
2.1.3. Bakır atomunun temel özellikleri .....	4
2.1.4 Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri .....	4
2.2. Bakır Maden Yatakları .....	4
2.2.1 Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri .....	5
2.2.2.1. Kalkopirit .....	6
2.2.2.2. Malahit: .....	6
2.2.2.3. Azurit: .....	7
2.3.Dünyada Mevcut Durum.....	7
2.3.1. Dünya bakır rezervleri .....	8
2.3.2. Bakırın mali değeri .....	9

2.4. Bakır Standartları .....	10
2.4.1. Ürün standartları .....	11
2.5. Bakır Cevherlerinde Liç Yöntemi .....	12
2.5.1. Liç için en uygun mineraller.....	13
2.5.2. Liç işlemini etkileyen diğer mineralojik faktörler.....	13
2.5.3. Yerinde liç.....	13
2.5.4. Bakır çözeltilerinin solvent ekstraksiyonu .....	13
2.5.5. Elektro kazanma.....	14
2.5.6. Maden optimizasyonu.....	14
2.6. Bakır Üretimi.....	14
2.6.1. Bakırın redüksiyon ve rafinasyon elektrolizi.....	15
2.7. Tüketim.....	19
2.7.1. Bakırın tüketim alanları.....	19
2.8. Bakırın Biyolojik Önemi.....	19

### BÖLÜM 3.

SIVI MEMBRAN PROSESLERİ.....	21
3.1. Sıvı Membran Teknikleri.....	23
3.1.1. Bulk tipi sıvı membranlar.....	23
3.1.2. Emülsiyon tipi sıvı membranlar.....	24
3.1.3. Destekli sıvı membranlar.....	26
3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi	29
3.3. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi.....	29
3.4. Sıvı Membranlarda Taşınım Mekanizması .....	30
3.5. Sıvı Membran Uygulamaları.....	32
3.5.1. Endüstriyel uygulamalar.....	32
3.5.2. Metal ekstraksiyonu.....	33
3.6 Sıvı Membran Destek Tipleri ve Özellikleri.....	35
3.6.1 Poreflon tipi destek özellikleri.....	35
3.6.2. Celgard membran filmlerinin özellikleri.....	36

BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT.....	37
4.1 Kimyasal Maddeler.....	37
4.2. Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Ölçülmesi.....	37
4.3.Düz Levha Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Ölçülmesi..	37
4.4. Membran Desteği.....	38
4.5. Test Hücresi.....	39
4.6. Sistemin Çalışması.....	40
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR.....	41
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	44
6.1. Giriş.....	44
6.2. Çözücü Cinsinin Etkisi.....	44
6.3. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Etkisi.....	45
6.4. Sıyırma Çözeltisi Karıştırma Hızının Etkisi.....	45
6.5. Besleme Çözeltisi pH'nın Etkisi.....	46
6.6. Ekstraktant (LIX 84) Konsantrasyonunun Etkisi.....	46
6.7. Sıyırma Çözeltisi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Konsantrasyonunun Etkisi.....	46
6.8. Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Etkisi	47
6.9. İkili Karışımlar.....	47
6.10. Üçlü karışımlar .....	48
6.8. Öneriler.....	48
KAYNAKLAR.....	84
EKLER.....	
EK A Permeasyon Katsayısı (P) Ve Başlangıç Kütle Akısına (J <sub>0</sub> ) Ait Örnek Hesaplamalar.....	88
ÖZGEÇMİŞ.....	91

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$V_E$	: Emülsiyon fazı hacmi
$V_F/V_E$	: Muamele oranı (Besleme fazı hacmi/ emülsiyon hacmi)
$V_F$	: Besleme fazı hacmi
$V_m$	: Membran fazı hacmi
$V_m/V_s$	: Faz oram (Sıyırma fazı hacmi/membran fazı hacmi)
$V_s$	: Sıyırma fazı hacmi
%	:Yüzde
$\mu\text{m}$	: mikrometre, mikron, $10^{-6}\text{m}$
A	: Membran kesit alanı
cm	: santimetre
$\text{cm}^2$	: santimetre kare
$\text{cm}^3$	: santimetre küp
dev/dak	: devir /dakika
Eks	: Ekstraksiyon
g	: gram
Hz	: Hertz ( $\text{s}^{-1}$ )
k	: kilo
kg	: kilogram
L	: Litre
m	: metre
$\text{m}^2$	: metre kare
$\text{m}^3$	: metre küp
mg	: miligram
mL	: mililitre
mm	: milimetre
$X_i$	: Seçicilik
E	: gözeneklilik
$\tau$	: dolambaçlık faktörü
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

C	: Herhangi bir andaki konsantrasyon
C/C <sub>0</sub>	:Metal iyonlarının herhangi bir andaki konsantrasyonu / Başlangıç konsantrasyonu (boyutsuz konsantrasyon)
C <sub>F</sub>	: Besleme fazı konsantrasyonu
CMC	: Kiritik misel konsantrasyonu (critical micelle concentration)
C <sub>s</sub>	: Sıyırma fazı konsantrasyonu
DSM	: Destekli sıvı membran
J <sub>0</sub>	: Başlangıç kütle akısı (kg/m <sup>2</sup> s)
Kerosen	: Petrol fraksiyonu
LIX 84	: 2-hidroksi-5- nonilasetofenon
LIX 860	: 5-dodesilsalisilaldoksim
O/W	: Organik/Su ( organik fazın sulu faz içerisinde dağılması)
O/W/O	: Organik/Su/Organik
org	: Organik
P	: Permeasyon katsayısı (m/s)
pH	: Çözeltideki hidronyum iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması (-log [H <sup>+</sup> ])
ppm	: Parts per million, mg/L veya µg/mL
rpm	: Parts per million, mg/L veya µg/mL
SLM	: Destekli sıvı membran
SM	: Sıvı membran
SMP	: Sıvı membran prosesi
LM	: Sıvı membran



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kalkopritin kristal yapısı.....	6
Şekil: 2.10 Bakırın 1998-2006 Yılları Arasında Ortalama Fiyatları.....	10
Şekil 3.1 Bulk tipi sıvı membran.....	23
Şekil 3.2 Emülsiyon tipi sıvı membran .....	24
Şekil 3.3 Destekli sıvı membran .....	27
Şekil 3.4. Şekil 3.4. Emülsiyon ve destekli sıvı membran tipleri.....	28
Şekil 3.5. İçerikli sıvı membran .....	28
Şekil 3.6 Destekli sıvı membran içerisindeki taşınım prosesinin şematik gösterimi	30
Şekil 3.7. Poreflon FP' nin SEM Fotoğrafi (X3000).....	35
Şekil 3.8. Celgard 2500 (PP)' nin SEM Fotoğrafi (X20000).....	36
Şekil 4.1. Destekli sıvı membrana ait test hücresinin şematik olarak gösterilmesi.....	39
Şekil 6.1. Çözücü cinsinin bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç) .....	51
Şekil 6.2. Çözücü cinsinin bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç) .....	53
Şekil 6.3. Besleme çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç)...	55
Şekil 6.4. Besleme çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç)....	57
Şekil 6.5 Bakırın permeasyon katsayısının besleme çözeltisi karıştırma hızı ile değişmesi .....	58
Şekil 6.6. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç)...	60
Şekil 6.7. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç)....	62
Şekil 6.8. Besleme çözeltisi pH'ının bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç) .....	64
Şekil 6.9. . Besleme çözeltisi pH'ının bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç).....	66

Şekil 6.10. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç)	68
Şekil 6.11. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç)	70
Şekil 6.12. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonu (w/w), permeasyon katsayısı.....	71
Şekil 6.13. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç)...	73
Şekil 6.14. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç)...	75
Şekil 6.15. Besleme çözeltisi konsantrasyonunun bakır ekstraksiyon hızına etkisi (B.Ç)	77
Şekil 6.16. Besleme çözeltisi konsantrasyonunun bakır ekstraksiyon hızına etkisi (S.Ç)	79
Şekil 6.17. İkili bir karışımdan (Cu+Zn) optimum şartlarda bakırın LIX 84 ile selektif olarak ayrılması.....	81
Şekil 6.18. Üçlü bir karışımdan (Cu+Zn+Ni) optimum şartlarda bakırın LIX 84 ile selektif olarak ayrılması.....	83

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bakır elementinin temel özellikleri .....	3
Tablo 2.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri .....	3
Tablo 2.3. Bakır atomunun temel özellikleri .....	4
Tablo 2.4. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri .....	4
Tablo 2.5. Önemli bakır minerallerinin molekül formülü ve içeriğinin elementel yüzdeleri.....	5
Tablo 2.6. Bakır minerallerine ait resimler .....	7
Tablo 2.7. Dünyada bakır rezervlerinin dağılımı.....	8
Tablo 2.8. Dünya bakır rezervleri (Cu içeriği) (Milyon ton) .....	9
Tablo 2.9. Bakırın 1993–1998 Yılları Arasında Ortalama Fiyatları.....	10
Tablo 2.10. Murgul Bakır İşletmesinde üretilen bakır ve pirit konsantrelerinin standart analizleri.....	11
Tablo 2.11. Bakır tüketiminin sektörel dağılımı.....	19
Tablo 3.1. Destekli sıvı membran çalışmaları.....	33
Tablo 3.2. Poreflon FP' nin özellikleri.....	35
Tablo 3.3. Poreflon – tube standart tip membran filminin özellikleri.....	35
Tablo 3.5. Celgard 2500 (PP)' nin özellikleri.....	36
Tablo 4. 1. Bakır ayrılmasında kullanılan polimer desteklerin bazı karakteristikleri .....	39
Tablo 6.1. Çözücü cinsinin bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç).....	50
Tablo 6.2. Çözücü cinsinin bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç).....	52
Tablo 6.3. Besleme çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç).....	54

Tablo 6.4. Besleme çözeltilisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç).....	56
Tablo 6.5. Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç).....	59
Tablo 6.6. Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç).....	61
Tablo 6.7. Besleme çözeltilisi pH'ının bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç).....	63
Tablo 6.8. Besleme çözeltilisi pH'ının bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç).....	65
Tablo 6.9. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç)..	67
Tablo 6.10. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç)	69
Tablo 6.11. LIX 84 konsantrasyonu (w/w), permeasyon katsayısı	71
Tablo 6.12. Sıyırma çözeltilisi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (B.Ç)	72
Tablo 6.13. Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (S.Ç).....	74
Tablo.6.14. Besleme çözeltilisi konsantrasyonunun bakır ekstraksiyon hızına etkisi (B.Ç)	76
Tablo.6.15. Besleme çözeltilisi konsantrasyonunun bakır ekstraksiyon hızına etkisi (S.Ç)	78
Tablo 6.16. İkili bir karışımdan (Cu+Zn) optimum şartlarda bakırın LIX 84 ile selektif olarak ayrılması.....	80
Tablo 6.17. Üçlü bir karışımdan (Cu+Zn+Ni) optimum şartlarda bakırın LIX 84 ile selektif olarak ayrılması.....	82
Tablo A. Besleme çözeltilisi karıştırma hızı 800 dev/dak.....	89

## ÖZET

Anahtar Kelimeler : LIX 84; destekli sıvı membran; bakır ekstraksiyonu; permeasyon katsayısı; asidik çözeltiler.

Bakırın endüstride fazla miktarlarda kullanımından dolayı, bakırın ikincil kaynaklardan geri kazanılması için prosesler geliştirilmiştir. Bakırın geri kazanılması çoğunlukla solvent ekstraksiyonu ile yapılmıştır. Son zamanlarda sıvı membran prosesi, solvent ekstraksiyonu ve iyon değiştirme gibi ayırma işlemlerine alternatif bir proses olarak ilgi çekmiştir. Bu çalışmada, bakır içeren asitli çözeltilerden bakırın düz levha destekli sıvı membranlarla LIX 84 kullanılarak ayrılması deneysel olarak incelenmiştir. Polimer destek olarak kullanılan teflon (Sartorius), çözücü (toluen, n-heptan ve kerosen) ve ekstraktanttan (LIX 84) ibaret bir membran karışımına daldırılmıştır. Membran karışımını absorplamış olan polimer destek, bir test hücresinin iki bölmesi arasına yerleştirilmiştir. Besleme ve sıyırma çözeltileri iki bölmeden ibaret bir test hücresinin ilgili bölmelerine konulmuştur. Organik çözücü tipi, besleme ve sıyırma çözeltileri karıştırma hızları, besleme çözeltisi pH, ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonu ve sıyırma çözeltisi asit ( $H_2SO_4$ ) konsantrasyonu gibi deneysel parametreler incelenerek optimum şartlar elde edilmiştir. Buna ilaveten optimum şartlarda besleme çözeltisindeki bakır konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi incelenerek 200 mg/L Cu içeren bir çözeltiden bakırın 4 saatte % 100'ü, 500 mg/L Cu içeren besleme çözeltisindeki bakırında 8 saatte % 95.3'ü ekstrakte edilmiştir.

# **EXTRACTION OF COPPER FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS BY SUPPORTED LIQUID MEMBRANES USING LIX 84 AS CARRIER**

## **SUMMARY**

Keywords: LIX 84; supported liquid membrane; copper extraction; Permeation coefficient; acidic solution.

Since copper is utilized in large amount in industry, new processes have been developed to recover copper from secondary sources. The recovery of copper has been mainly by solvent extraction. Recently, liquid membranes have received great attention as alternative separation process to ion exchange and solvent extraction. In this study, the extraction of copper has been carried out from acidic solutions by a flat-sheet supported liquid membrane using LIX 84 as carrier. A polymer support (Sartorius, teflon) has been immersed in a membrane solution, which is consisted of diluent (toluene, n-heptane and kerosene), and a carrier (LIX 84). The polymer support has been placed in between a two-compartment test cell. Feed and stripping solutions have been filled into the corresponding compartments. Experimental parameters such as solvent type, feed and stripping mixing speeds, feed solution pH, LIX 84 concentration and strip phase acid ( $H_2SO_4$ ) concentration, have been examined and the optimum conditions have been determined. Under these conditions, it was possible to extract 100 % of copper in 4 hours, (200 mg/L Cu), and 95.3 % of copper in 8 hours (500 mg/L Cu) .

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bakır 1B geçiş grubu elementidir. Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Metal olarak önem bakımından demir ve alüminyumdan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Elektriği, ısıyı çok iyi iletmesi ve aşınma, korozyona karşı dayanıklılığı, soğuk ve sıcak olarak işlenebilme kolaylığı günümüzde bakırın kullanım alanlarının çok geniş olmasını sağlamaktadır [1,2]

Yer kabuğunda % 0.0055 oranında bulunan bakır metalik halde, sülfürlü ve oksitli mineralleri halinde bulunabilir [1]. Metalik halde bulunma oranı çok nadirken sülfürlü minerallerine daha çok rastlanmaktadır. Üretimin sürdüğü çoğu maden yataklarında ağırlıklı olarak kullanılan mineral kalkopirittir [3]. Bu nedenle bakır üretimine yönelik araştırmalar daha çok kalkopirit üzerine yoğunlaşmıştır.

Bakır insanların eski çağlardan beri çeşitli amaçlarla kullandığı ve günümüzde de sanayinin temel girdileri arasında yer alan önemli metallere biridir. Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni, çok çeşitli özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci haddeden çekilebilme ve dövülebilme özelliği antikorozyon özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride değişik amaçlı kullanılmaktadır [6].

Sıvı membranların 1968'de N.N Li tarafından bulunmasından bu yana sıvı membran prosesleri solvent ekstraksiyon prosesine kıyasla metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde ileri bir ayırma tekniği olarak önem kazanmıştır [9]. Ağır metal iyonlarının özellikle Cu(II) iyonunun sıvı membran prosesleri ile taşınmasının birçok biyolojik sistem için hayati önem arz etmektedir. Bu metotlar Cu(II) iyonunun

sıvı membranlar ile spesifik olarak taşınmasında yüksek seçicilik ve verim sağlamaktadır [10].



## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Bakırın Genel Özellikleri

Bakır M.Ö. 8000 yılından beri bilinen bir metal olup, günümüze kadar insanlığın ilerlemesinde büyük katkısı olmuştur. Tabiatta saf olarak bulunabildiği gibi çoğunlukla bileşikleri halinde bulunabilmektedir. Eski çağlarda insanlar tabiatta saf olarak buldukları bakırı dövmek suretiyle sertleştirerek kaplar, ev aletleri, sivri uçlu silahlar yapmışlardır. Bir bakır kalay alaşımı olan bronz (tunç) belli bir çağa adını vermiştir [6].

#### 2.1.1 Bakır elementinin temel özellikleri

Tablo 2.1. Bakır elementinin temel özellikleri

Atom numarası	29
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	11, 4, d
Görünüş	Metalik kahverengi
Atom ağırlığı	63,546(3) g/mol
Elektron dizilimi	Ar 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>

#### 2.1.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri

Tablo 2.2 Bakır elementinin fiziksel özellikleri

Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	8,96 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,02 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	1084,62 °C
Kaynama noktası	2562 °C
Ergime ısısı	13,26 kJ/mol
Isı kapasitesi	24,440 J/(mol·K)

### 2.1.3. Bakır atomunun temel özellikleri

Tablo 2.3. Bakır atomunun temel özellikleri

Kristal yapısı	Kübik
Yükseltgenme Basamakları	(2+), (1+)
Elektronegatifliği	1,90 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	745,5 kJ/mol
Atom yarıçapı	135 pm
Atom yarıçapı (hes.)	145 pm
Kovalent yarıçapı	138 pm
Van der Waals yarıçapı	140 pm

### 2.1.4 Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri

Tablo 2.4 Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri

Elektrik direnci	16,78 nΩ·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	401 W/(m·K)
Isıl genleşme	16,5 μm/(m·K) (25°C'de)
Ses hızı	3810 m/s (20°C'de)
Mohs sertliği	3,0
Vickers sertliği	369 MPa
Brinell sertliği	874 MPa

## 2.2. Bakır Maden Yatakları

Bakır maden yatakları aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

- Hidrotermal orijine sahip, emprenye olmuş bakır yatakları. Bunlara porfir yatakları da denmektedir. 1970 yılı itibarıyla Dünya üretiminin yaklaşık % 50 si bu çeşit yataklardan elde edilmiştir. Bu tip yataklara ABD, Şili, Peru ve Kanada'da rastlanmaktadır [6].
- Sedimenter yapıdaki maden yatakları. Kalker veya dolomit mineralleri içinde bulunurlar. Daha ziyade orta Afrika'da rastlanır. Dünya bakır üretiminin % 17 si bu yataklardan sağlanır [6].

- c) Sıvı magma asıllı maden yatakları. Bakır ile birlikte çoğu zaman nikel de taşırılır. Bunlara volkanik-sedimenter yataklar da denir. Dünya'nın bir çok ülkesinde, özellikle Kanada, Avustralya ve pek çok Avrupa ülkesinde rastlanılır [6].

### 2.2.1 Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri

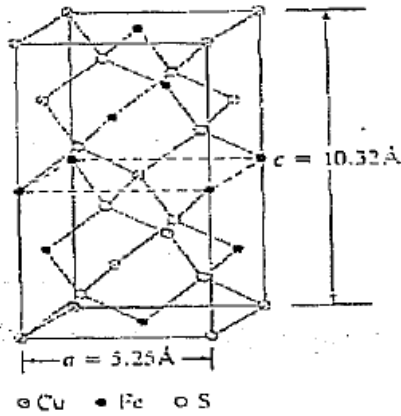
Tabiatta %0.0055 oranında yer kabuğunda bulunan bakır, bu özelliğine rağmen çok iyi maden yatağı oluşturabilmektedir Bakır mineralleri içerdikleri elementlere göre birkaç sınıfta incelenirler. Bunlar nabit bakır mineralleri, kükürt içeren sülfürler, oksijen içeren oksitler, arsenik ve antimon içeren diğer bakır mineralleri olarak dört grupta incelenirler [2,4].

Tablo 2.5. Önemli bakır minerallerinin molekül formülü ve içeriğinin elementel yüzdeleri

Mineral	Formül	% Cu	% Fe	% S	% As	% Sb
<b>Nabit Bakır</b>						
Bakır	Cu	99,9				
<b>Sülfürler</b>						
Kalkozit	Cu <sub>2</sub> S	79,9		20,1		
Kovellin	CuS	66,5		33,5		
Kalkopirit	CuFeS <sub>2</sub>	34,6	30,5	34,9		
Bornit	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	63,3	11,1	25,6		
<b>Oksitler</b>						
Kuprit	Cu <sub>2</sub> O	88,8				
Tenorit	CuO	79,9				
Malahit	CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	57,5				
Azurit	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	55,3				
Krisokol	CuSiO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	36,2				
Kalkantit	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	25,5				
Brokantit	CuSO <sub>4</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub>	56,2				
Atakamit	CuCl <sub>2</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub>	59,5				
Kronkit	CuSO <sub>4</sub> ·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub>	42,8				
<b>Diğerleri</b>						
Enargit	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	48,4		32,6	19,0	
Famatinit	Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	43,3		29,1		27,6
Tetrahedrit	Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	46,7		23,5		29,8
Tenantit	CuAs <sub>3</sub>	52,7		26,6	20,7	

### 2.2.2.1 Kalkopirit

Kimyasal formülü  $\text{CuFeS}_2$  dir. (Açık yazılımı:  $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$ ). Coğrafi bakımdan en yaygın mineral olup hemen hemen her bakır cevher yatağında bulunur. Pirinç sarısı renkte, metalik görünüşte ve yeşilimsi siyah çizgiler halinde kitle şeklinde bulunur. Kalkopiritin, bornit, demirli kuprit ve pirit ile birlikte diğer sekonder bakır minerallerinin orijinal yapısını oluşturduğu kabul edilmektedir [4].



Şekil 2.1. Kalkopiritin kristal yapısı

Mineralin teorik yapısında % 34.6 Cu olmakla birlikte cevherdeki Cu miktarı % 0.5 ve daha aşağıya düşebilmektedir. Halen Kanada'da % 0.06 tenörlü  $3 \times 10^9$  ton rezervli bir bakır madeninin ekonomik olarak çalıştırılması için çalışmalar yapılmaktadır. Doğal olarak, cevherde bulunan diğer metaller de kıymetlendirilmek suretiyle bu çalışma ekonomik olabilmektedir [6].

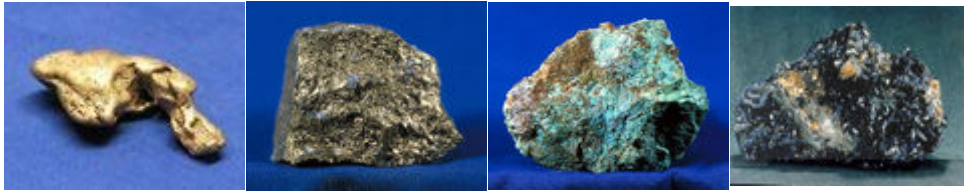
### 2.2.2.2. Malahit:

Kimyasal formülü  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . En çok rastlanılan bakır oksit mineralidir. Büyük kitleler halinde bulunduğu sadece cevher olarak değil, aynı zamanda yarı mücevher olarak kuyumculukta, süs eşyası imalinde de kullanılmaktadır. Güzel yeşil bir rengi vardır [6].

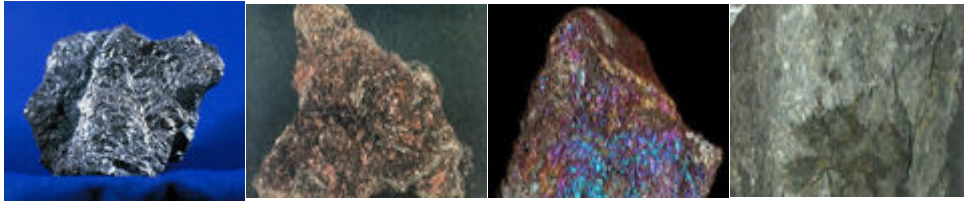
### 2.2.2.3. Azurit:

Kimyasal formülü  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Bazik bir bakır karbonat olup malahit kadar fazla bulunmaz. Kendine has lacivert renginden dolayı bu anlama gelen azurit adı verilmiştir [6].

Tablo 2.6. Bakır minerallerine ait resimler



Bir bakır külçesi. Kalkopirit minerali. Malahit minerali. Azurit minerali.



Kalkozit minerali. Kuprit minerali. Bornit minerali. Enargit minerali.

### 2.3. Dünyada Mevcut Durum

Dünyadaki bakır rezervlerinin yoğun olduğu en büyük cevher kuşağı Amerika'nın batısı boyunca Şili'den geçerek Peru, Meksika'dan sonra, Arizona, New Mexico, Nevada, Utah (ABD) ve Kanada'yı içine alan jeolojik bir zondur. Söz konusu bu kuşak üzerindeki rezervler Batı dünyası bakır üretiminin % 50'sini temsil etmektedir. Porfiri tipi bakır rezervleri aynı zamanda Pasifik halkasının güney-batısı boyunca uzanan kuşak içinde bulunur ki bu kuşaktan geçtiği ülkeler Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinlerdir. Aynı tip cevherler içeren diğer bir kuşak Avrupa'nın güney-doğusundan İran ve Pakistan'a uzanır. Afrika'daki en önemli rezervler sedimenter bakır kuşağı olarak kıtanın ortasında yer alır [6,5].

Ayrıca oldukça büyük boyutlardaki masif sülfürlü rezervler Kanada'nın doğusunda, Amerika'nın Kuzeyinde, İspanya'da Namibya'da, Güney Afrika'da ve Avustralya'da yer alırlar. Magmatik tipi rezervler ise, Kanada'nın doğusunda Sudbury bölgesinde yoğunlaşmıştır [6].

Doğu Bloku ülkeleri arasında Eski Sovyetler Birliği ve Çin'de önemli derecede porfiri rezervler mevcut olup, Polonya'da sedimanter tipi rezervler mevcuttur [1,6].

### 2.3.1. Dünya bakır rezervleri

Dünya görünür bakır cevheri rezervlerinin, Cu içeriği olarak 650 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir.

Dünya görünür bakır rezervlerinin halen 340 milyon tonunun işletilebilir rezerv olduğu kabul edilmektedir. U.S. Geological Survey, dünya (görünür + muhtemel + mümkün) rezervlerini 1,6 milyar ton olarak tahmin etmektedir. Ayrıca okyanus diplerindeki manganez yumrularında da 690 milyon ton bakır potansiyeli bulunmaktadır. Dünya bakır rezervlerini porfiri, volkanogenik masif sülfid ve sedimanter bakır yatakları oluşturur [6,1].

Yeni büyük bir bakır cevheri yatağının, aramalar sonucunda rezerv ve tenörünün tespiti için 5-7 yıl gibi bir süreye ihtiyaç bulunmaktadır. Buna ilaveten fizibilite etüdü, mevzuata ilişkin formalitelerin yerine getirilmesi, ayrıntılı mühendislik projeleri ile gerekli hazırlık ve tesis yatırımlarının tamamlanması da 2-4 yıl sürmektedir. Bu nedenlerle, halen bilinen yatakların dışında yeni maden yataklarının bulunup işletmeye alınması 10 yıl gibi bir zaman alacaktır. Tablo 4'de büyük rezervli güncel bakır projeleri görülmektedir. Bu projeler tamamlandığında 3.6 milyon ton bakır cevheri işletmeye hazır hale getirilecektir [3,6].

Tablo 2.7. Dünyada bakır rezervlerinin dağılımı

	% Pay
Sanayileşmiş Ülkeler	24
OECD	26

Tablo 2.7. (.../....)Dünyada bakır rezervlerinin dağılımı

BDT ve Doğu Avrupa	16
Gelişmekte Olan Ülkeler	34
TOPLAM	100

Tablo 2.8. Dünya bakır rezervleri (Cu içeriği) (Milyon Ton)

ÜLKELER	REZERV	BAZ REZERV
ABD	45	90
Avustralya	7	23
Kanada	10	23
Şili	88	160
Çin	18	37
Endonezya	19	25
Kazakistan	14	20
Meksika	15	27
Peru	19	40
Macaristan	20	36
Rusya	20	30
Zambiya	7	13
Diğer Ülkeler	50	105
DÜNYA TOPLAMI	340	650

### 2.3.2. Bakırın mali değeri

Bakır cevher ve konsantre fiyat tespitinde, bakır satış fiyatları baz alınmaktadır. Bakır satış fiyatları Londra Metal Borsasında (LME) £/ton olarak ve New York Metal Borsasında (COMEX) U.S. cent/lb olarak her gün belirlenmektedir.

Bakır satış fiyatları, LME'de 1982 yılına kadar, Grade A Copper Wirebars, 1982 yılından sonra ise yüksek saflıkta bakır (Higher Grade Copper), yani katot bakır baz alınarak belirlenmiştir. Comex'te ise, fiyatlarda 1973 yılına kadar Wirebars daha sonra ise katot bakır temel alınmıştır. Bakırda zaman fiyat ilişkisi, LME ve COMEX gerçek fiyatları ve 1993–1998 rayiçlerine göre fiyatlar Tablo 2.9'da verilmiştir [6].

Bakır fiyatları, arz talep durumuna göre iniş ve çıkışlar göstermiştir. 1993–1998 yılları arasında en yüksek bakır değeri 1995 yılında 2,937 US \$/ton'a ulaşmıştır. En düşük değeri ise 1993 yılında, 1,578 US \$/ton olmuştur. Fakat 2006 yılının Haziran ayına gelindiğinde ciddi bir yükseliş yaşanmış ve 7000 £/ton'a yükselmiştir. 1998–2006 yılları arasındaki fiyat değişiklikleri Şekil 2.1 de grafik olarak verilmiştir.

Tablo 2.9. Bakırın 1993–1998 yılları arasında ortalama fiyatları

YIL	LME (1,2) US\$/Ton
1993	1,578
1994	2,314
1995	2,937
1996	2,291
1997	2,277
1998	1,820



Şekil: 2.10. Bakırın 1998–2006 yılları arasında ortalama fiyatları

#### 2.4. Bakır Standartları

- Blişter bakır: % 97–98 saflıktadır. Fe, S, Au, Ag, Se, Te ve Ni içerir.
- Elektrolitik bakır: % 99.9 saflıkta olması istenir.
- Ateşte rafine edilmiş bakır: % 99.9 saflıkta olması istenir.
- OFHC (Oxygen-Free High Conductivity, oksijensiz yüksek iletkenlikte) bakır: % 99.99 saflıkta olması istenir [6].



### 2.4.1. Ürün standartları

Yurdumuzdaki bakır cevherleri konsantratörlerde zenginleştirilip, yaklaşık % 15 ile % 25 Cu içeren konsantreler elde edilmekte ve izabe tesislerimizin kullanımına sunulmaktadır. Dünya piyasalarında % 20 Cu değerinin üzerinde bakır içeren konsantreler tercih edilmektedir. Halen, ülkemizde üretilen bakır konsantreleri (Küre hariç) uluslararası spesifikasyonlara uygundur. Murgul İşletmesinde elde edilen bakır konsantresi ile pirit konsantresinin standart analizleri aşağıdaki gibidir [6,5].

Tablo 2.10. Murgul Bakır İşletmesinde üretilen bakır ve pirit konsantrelerinin standart analizleri

Element	Bakır Konsantre, %	Pirit Konsantre (%)	Element	Bakır Konsantre (%)	Pirit Konsantre (%)
<b>Cu</b>	21-25	0.66	<b>Fe</b>	31.64	43.36
<b>S</b>	39.68	42-46	<b>Zn</b>	0.80	-
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1.52	3.10	<b>Au</b>	1.18 g/t	0.9
<b>Ag</b>	33.8 g/t	-	<b>As</b>	0.32	0.22
<b>Se(DL:0,01)</b>	-	-	<b>Te(DL:0.015)</b>	-	-
<b>Hg</b>	1.75 ppm	1.50 ppm	<b>Pb</b>	0.04	-
<b>Co</b>	0.015	0.015	<b>Bi</b>	0.007	-
<b>Ti</b>	-	0.007	<b>Mn</b>	-	-
<b>Mo</b>	-	-	<b>Ba</b>	0.03	-
<b>Ni</b>	-	-	<b>Mg</b>	0.07	0.07
<b>Ca</b>	0.04	0.01	<b>Cr</b>	-	-
<b>Al</b>	0.1	0.17			

Ülkemizde pirit üretimi genelde bakır flotasyon tesislerinden yan ürün olarak elde edilmektedir. Piritin esas kullanım alanı sülfürik asit üretimi olup, kullanılan piritin özellikleri tesiste kullanılan teknolojiye göre değişiklik gösterebilmektedir.

Ülkemizde bakır madenciliğinin satılabilir ilk ürünü olan bakır konsantresini ülkemizin tek izabe tesisine sahip olan KBİ tesislerinde izabe etmektedir. Eti Holding A.Ş., Çayeli Madenleri A.Ş., Ber-Oner A.Ş. ve Demir Export A.Ş. ürettikleri bakır konsantrelerini serbest piyasa şartlarında oluşan (LME) fiyatlara göre pazarlamaktadırlar [6].

## 2.5. Bakır Cevherlerinde Liç Yöntemi

Bakır cevherlerinde liç yöntemi, pasada, planlanmış cevher yığınlarında ve yerinde olmak üzere üç şekilde uygulanır. Pasa ve yığınlarda uygulanan liç işlemi birbirlerine benzer. Zayıf asidik çözeltiler yığına yavaşça beslenerek bakır çözeltiliye geçirilir. Ortamda sülfürlü mineraller varsa, zayıf asit, havanın yığın içinden yukarı doğru hareketi sırasında doğal olarak elde edilir; aksi takdirde çözeltiliye sülfürik asit ilave edilir [5,6].

Planlı yığınların optimum yüksekliği malzeme özellikleri, topografya ve hava akışı ihtiyaçlarına bağlı olarak değişir. Genelde 40–60 m.lik yükseklik uygulanır. Yığının kapladığı alan, topografyaya ve çözeltili akısına bağlıdır. Ortamda kil varsa veya liç edilecek malzeme kırılmışsa, asr sıkışmayı ve dolayısıyla geçirgenlik azalmasını önlemek için daha az yükseklikte yığılma (5–15 m.) yapılır. Liç çözeltilerinin yığın ve pasa üzerinde dağıtılmasında muhtelif yöntemler kullanılırsa da en yaygın yöntem dağıtıcı fiskiye kullanımudur [6].

Liç çözeltilerinin akış hızları, 1.0–3.0 g/L bakır konsantrasyonu elde edilinceye kadar değiştirilir. Killi ortamda çok yüksek akış oranları, yığın içinde kanalların gelişmesine yani kısa devreye yol açarak, istenmeyen çözeltili dağılımına sebep olabilir. Liç sisteminde bakır kazanımını belirleyen en önemli faktör cevherin minerolojik özellikleridir. Mevcut pasa yığınları genelde düşük tenörlü sülfürlü cevherlerdir. Böyle bir çevrede, eğer ortama hava verilirse, doğal bakteri büyümesi meydana gelecek ve oluşan bakteriler liç işlemine yardımcı olacaktır [6].

Sülfürlü liç için asit ilavesine ihtiyaç çok az veya hiç olmayabilir. Ancak kazanım, oksit mineralleri içeren pasalara oranla çok uzun sürede gerçekleşir. % 50'den fazla kazanım oranına ulaşmak için 3–5 yıl gerekebilir.

Pasa boyutu, liç işleminde bakır kazanımını belirleyen bir sonraki en önemli faktördür. % 0.25'den fazla tenörlü bakır cevherleri için 1.3 cm altına kırılmış olan cevherlerde kazanım bir yıldan daha az bir sürede % 70'den daha fazla olabilir.

### 2.5.1. Liç için en uygun mineraller

Kuprit hariç bakır oksit mineralleri, sülfürlü minerallerden kalkosin ve kovellin liç için en uygun minerallerdir. Bakır oksit minerallerinden malahit, azurit ve atakamitte % 70–90 arası bakır kazanımı birkaç ay içinde mümkün olabilir [6,1].

### 2.5.2. Liç işlemini etkileyen diğer mineralojik faktörler

Ortamda piritin bulunması, asit üretimi için yardımcı olabilir. Karbonlu killer, kalsiyumlu mineraller, dolomit, ve biotit (asit absorpsiyonu yüzünden) işlemi zorlaştırırlar. Klorlu mineraller solvent ekstraksiyonu sırasında sorun yaratırlar.

Demirli minerallerin ortamda olmasının etkisi çok fazla değildir. Ancak, okside demir ( $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ) ise çok önemlidir. Çünkü işlemde demir iyonları değiştirme işlemini yapar. Saçılmış yapıdaki cevherlerde liç daha uzun sürede olur [6].

### 2.5.3. Yerinde liç

Geçirgenlik ve mineral çözünebilirliği yerinde liç için gerekli şartlar oluştururlar. Büyük faylar işlemin uygulandığı yatakta çözelti kaybına neden olabilir. Yataktaki dolomit, kalsit, biotit ve kil minerallerinin varlığı, yerinde liçi zorlaştırır [6].

### 2.5.4. Bakır çözeltilerinin solvent ekstraksiyonu

Bu proste bakır, demir ve diğer katyonlar içeren zayıf asitli liç çözeltisi bakır seçimli olarak çözeltiden alan bir organik "solvent" ile karıştırılır. Bu organik madde bakır bünyesine alır. Daha sonra kuvvetli asitle yıkandığında bakır çözeltiye konsantre biçiminde geçer. Liç çözeltisindeki bakır konsantrasyon genelde 1–3 g/L. arasındadır.

Herhangi bir solvent ekstraksiyon işleminde karşılaşılan büyük güçlükler genelde çözelti içindeki düzensizliklerden meydana gelir. Yüksek seviyede klor içeren liç

çözeltilerinde, organik çözeltilinin ilave olarak yıkanması gerekir. Organiklerin, asit almayı müteakip çözeltiye verilmesi ise diğer bir sorundur [4,6].

### 2.5.5. Elektro kazanma

Bakır yüklü elektrolit, katılan organikleri ayırma işlemine sokulur. Organik maddeden arınmış elektrolit ısı değiştiricisinden geçirilerek çözelti ısı arttırılıp su, harcanmış elektrolit ve reaktiflerin ilave edildiği dolaşım tanklarına gelerek buradan elektroliz hücrelerine pompalanır. Elektroliz esnasında kurşun anodun aşınmasını engellemek için bu safhada genelde kobalt sülfat ilave edilir. Bakır, bakırdan yapılmış katot üzerinde veya paslanmaz çelik katot üzerinde toplanır [6].

### 2.5.6. Maden optimizasyonu

Konsantratör-liç cut-off (başabaş) tenörü % 0,5 Cu civarındadır. Yatırım miktar 1 ton/yıl için 1,000- 2,500 \$'dır. On yıldan daha uzun tesis ömürlerinde amortisman miktar, 90–250 \$ arasında değişir. Minimum yıllık kapasite, kabaca, 5 bin ton olup, tesis standardizasyonu açısından artışlar 15 bin ton olarak düşünülmelidir. Yatırım maliyetlerini etkileyen faktörler;

- a) Su,
  - b) Liç çözeltisi konsantrasyonu,
  - c) Liç çözeltisindeki diğer partiküllerin seviye ve cinsi,
  - d) Tesiste kullanılan teknolojinin seviyesi,
  - e) İklim,
- olarak sıralanabilir.

## 2.6. Bakır Üretimi

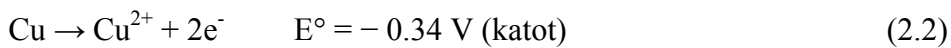
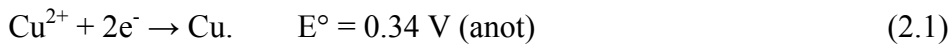
Bakır, çeşitli piro, hidro ve elektrometalurjik metotların kullanılmasıyla cevherlerinden saf olarak üretilmektedir. Pirometalurjik metotlar, sülfürlü, oksitli ve nabit bakır cevherlerine, hidrometalurjik metotlar ise düşük tenörlü oksitli bakır cevherlerine uygulanır. Elektrometalurji metotları da yukarıdaki yöntemlerin son

kademesi olarak her ikisine de uygulanır. Böylece, pirometalurji metotlarıyla elde edilen saf olmayan bakır, elektrolitik arıtmaya tabi tutularak saf katot bakıra çevrilir. Benzer şekilde hidrometalurjik yollarla sulu çözeltiye alınan bakır, elektro kazanım yoluyla katotta saf olarak toplanabilmektedir. Dünya bakır üretiminin % 80'i sülfürlü cevherlerden yapılır [4,6].

### 2.6.1. Bakırın redüksiyon ve rafinasyon elektrolizi

Bir elektrolit ile temas halinde bulunan elektrotlara dışardan bir elektromotor kuvvet uygulayarak kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştirilmesi şeklinde tanımlanan elektroliz elektrokimyasal olayın tersidir. Burada elektrik enerjisi yardımıyla kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilir. Elektroliz hücreleri bir elektrolit ile temas halinde bulunan iki veya daha fazla elektrottan oluşur ve elektrotlar bir doğru akım kaynağına bağlıdır. Bağlantı anodun pozitif katodun negatif yükleneceği şekildedir. Yani elektrot dışında elektronlar anottan katoda elektrolit içinde ise katottan anoda doğru akarlar. Devreye akım verildiğinde çözeltideki negatif yükler pozitif kutup olan anoda, pozitif yükler ise pozitif kutup olan anoda yönelirler [6,8].

Elektroliz işlemi meydana gelen olaylar anodik ve katodik reaksiyonlar olup bunlar anotta yükseltgenme (oksidasyon), katotta ise indirgenme (redüksiyon) şeklindedir. Genel olarak üç çeşit elektroliz vardır. Bunlar rafinasyon, redüksiyon ve ergimiş tuz elektrolizidir. Rafinasyon elektrolizi çözünebilir anotlarla yapılan elektroliz işlemine en güzel örnektir. Rafinasyon elektrolizinde anot ve katot aynı metalden oluştukları için parçalanma voltajı teorik olarak sıfırdır. Uygulanan hücre voltajı bu nedenle sadece elektrolitin direncinin biraz üstünde olmalıdır. Rafinasyon elektrolizini tarif edecek toplam bir reaksiyon anlamsızdır.



Anotta oluşan bir kısım bakır iyonları disproporsiyonlaşır. Burada oluşan bakır toz halinde anot yüzeyinde ve yüzeyden ayrılarak banyonun dibinde anot çamurunda

birikir. Pb, Sn, Sb ve Bi anodik olarak çözünürler fakat elektrolit içinde oluşturdukları bileşikler nedeniyle şlam şeklinde yüzerler ve mekanik olarak katot kirliliği yaratabilirlerse de genelde çökerler ve anot çamuru içinde birikirler. Anodik olarak çözümlendirilemeyen Au, Ag, ve Pt gibi elementler anodun yenilmesine paralel olarak anottan ayrılıp banyo dibine inerler ve burada anot çamuru içinde birikirler. Ortalama olarak Au, Ag, Se, Te ve Pb % 98 oranında, Sb % 60 civarında anot çamuruna geçer. Anot bileşimindeki nikelin % 5'i çözünmez ve bakır-nikel karışık kristali halinde anot çamuruna geçer. Aynı şekilde  $3\text{Cu}_2\text{O}\cdot 4\text{NiO}\cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ ' de büyük oranda çözünmeden anot çamuruna gider. Üçüncü grup metaller de bakırla karışık kristal halinde bulunurlar ve anodik çözünme potansiyeli bakıra yakındır. Ancak bu metaller çözünseler bile daha sonra sementasyon sonucu anot çamuruna giderler[6]. Örneğin, gümüş:



Dördüncü grupta yer alan metallere Se ve Te'nin  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{Cu}_2\text{Te}$  halinde anot bakırında bulunduğu ve çözünmeden direkt anot çamuruna geçtiği kabul edilir. Kalay ise bakırla intermetalik bileşik olmasına rağmen tamamen çözünür, ancak  $\text{CuSO}_4$ 'lı çözeltilerde çözünürlüğü çok az olduğundan aşağıdaki reaksiyon uyarınca hidrolize olarak anot çamuruna geçer:



Kurşun direkt olarak çözünmeyen  $\text{PbSO}_4$  oluşturarak anot yüzeyinde kalır. Anot bakırını fazla miktarda kurşun içerirse oluşan  $\text{PbSO}_4$  yüzeyi tamamen kaplayarak anodun pasifleşmesine neden olur.

Rafinasyon ve redüksiyon elektrolizleri arasındaki temel fark anot reaksiyonlarıdır. Rafinasyon elektrolizinde anot olarak kullanılan malzeme oksitlenip çözeltilmeye geçerken, redüksiyon elektrolizinde çözünmeyen anotlar kullanılır. Çözünmeyen anotların redüksiyon elektrolizindeki görevi iletkenliği sağlamaktır ve yüzeyinde oksijen deşarjı meydana gelir.

Oksitli bakır cevherlerin doğrudan, diğerlerinin bir ön işleminden sonra veya bakteriler yardımıyla çözümlendirilmesi sonucu değişen konsantrasyonlarda elde edilen sülfatlı çözeltilerden bakırın kazanılmasında uygulanan yöntemlerden bir tanesi de redüksiyon elektrolizidir. Redüksiyon elektrolizinde katot ve anot reaksiyonu ise aşağıda verilmektedir:



Redüksiyon elektrolizinde satılabilir kalitede katodik bakır üretimi elektrolitteki bakır konsantrasyonu yaklaşık 15 g/L'ye ininceye kadar mümkündür. 15 g/L'den 8 g/L'ye kadar olan konsantrasyonlarda yine satılabilir, fakat toz veya sünger halde bakır üretilebilmektedir. Bu satılabilirlik sünger bakırın anot fırınında işleneceği açısından geçerlidir.

Bir elektroliz olayında elektrolizin hangi şartlarda nasıl gerçekleşeceği, hangi tip anot ve katotlara nasıl tepki vereceği, uygun sıcaklık, akım şiddeti ve gerilim değerlerinin neler olacağı bazı parametrelere bağlıdır. Bu parametrelerden bir tanesi polarizasyondur. Elektrolizi gerçekleştirmek için gerekli olan potansiyel teorik olandan daha yüksek olmak zorundadır. Teorik değer ile pratikte uygulanan değer arasındaki fark fazla voltaj adını alır. Elektrolizde katotta redüksiyonu gerçekleştirmek için bu fazla voltaj değerlerini aşmak gerekir ve sisteme verilmesi gereken fazla voltajların tümü polarizasyon adını alır. Anot ve katot polarizasyon toplamına parçalanma voltajı da denir. Diğer bir deyişle elektrolizin gerçekleşmesi için sisteme verilmesi gereken en düşük potansiyel değeridir. Bu değer en az redüklenecek iyonun EMK değerine eşittir. Termodinamik hücre potansiyelinin uygulanması ile bir elektroliz işleminin gerçekleşmeyeceği sisteme bazı fazla voltajların da verilmesi gerektiği yukarıdaki açıklamalarda belirtilmiştir. Bu fazla voltajlara ilaveten devredeki dirençleri aşabilecek ilave voltaja da ihtiyaç vardır. Bu dirençlerin başında anot-katot arasındaki elektrolitin direnci gelir. Elektrolitin direnci  $R$ , akım  $I$  olarak alınırsa Ohm kanunu gereğince uygulanacak potansiyel  $I.R$  büyüklüğündedir. Elektroliz esnasında ulaşılmaması gereken hücre voltajı, tüm fazla

voltajlar, parçalanma voltajı ve dirençten kaynaklanan potansiyel düşüşlerin toplamına eşittir [8,5].

Parçalanma Voltajı, elektrolizin gerçekleşebilmesi için, yani örneğin bakır iyonlarının katotta toplanabilmesi için gereken en düşük potansiyeldir ve anotla katot polarizasyonlarının toplamına eşittir.

Ohm kanunu gereğince kablo bağlantılarında ve elektrot-kablo temas noktalarında, sistemden geçen akım miktarı ile doğru orantılı olarak direnç ortaya çıkar, bu direnç potansiyel düşüşlerine yol açar. Elektroliz sırasında ulaşılmaması gereken hücre potansiyeli bunların toplamına eşittir.

$$U_H = U_Z + h_T + I.R$$

$U_H$  : hücre potansiyeli (V)

$U_Z$  : parçalanma potansiyeli (V)

$h_T$  : tüm fazla voltajlar (V) (konsantrasyon, aktivasyon, difüzyon, kristalizasyon vb.)

$I$  : akım (A)

$R$  : elektrolit direnci (ohm)

Voltaj arttıkça akım yoğunluğu da artmakta fakat belli bir noktadan sonra voltajın artması akım yoğunluğunda hiçbir değişikliğe sebep olmamaktadır ve bu akım değerine limit akım denmektedir. Limit akım uygulanabilecek maksimum akımdır. Genellikle limit akımın üçte biri değerinde çalışılmaktadır. Rafinasyon elektrolizinde aynı bir çözeltiliye temas halinde olan aynı bir metal hem anotta hem katotta bulunduğundan, hücrenin elektromotor kuvveti pratik olarak sıfırdır, yani potansiyel farkı oluşmaz. Elektroliz sırasında redüklenerek metal iyonlarının çözeltinin iç taraflarından katot yüzeyine gelmeleri difüzyon, konveksiyon ve migrasyon yolu ile gerçekleşir. Katodun hemen yakınında metal iyonlarınca fakirleşmiş bir bölge oluşur. Buna "difüzyon tabakası" (Nernst diffusion layer) denmektedir. Bu tabaka kalınlığı elektrolizdeki akım şiddetine bağlı olmayıp, hücre potansiyelini arttırmak suretiyle akım yükseltildiğinde faz sınırındaki konsantrasyon düşmektedir.



## 2.7. Tüketim

### 2.7.1. Bakırın tüketim alanları

Bakır, üstün fiziksel ve kimyasal özelliğinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Sektörlere göre bakır tüketiminin dağılımı Tablo 2.11'de verilmiştir [6].

Tablo 2.11. Bakır tüketiminin sektörel dağılımı

	DÜNYA (%)	ABD (%)	JAPONYA (%)	ALMANYA (%)
Elektrik ve Elektronik Sanayi	50	25	52	54
İnşaat Sanayi	17	39	15	14
Ulaşım Sanayi	11	11	11	11
Endüstriyel Ekipman	16	15	15	14
Diğerleri(Kimya, Kuyumculuk, Boya San. ve Turistik Eşya gibi)	6	10	7	7

Bakırın ikame eden ürünler:

- Fiber -Optik: Haberleşme malzemesinde bakır tel yerine.
- Plastik borular: İnşaat sektöründe bakır borular yerine.
- Alüminyum: Otomobil radyatörleri ve elektrik aletleri yapımında bakır yerine.
- Ayrıca titanyum, karbon içeriği, paslanmaz çelik, çinko ve cam bakır yerine kullanılabilir.

## 2.8. Bakırın Biyolojik Önemi

Askorbit asit, oksidaz, tirozinaz, laktöz ve monoamin oksidaz gibi yükseltgeyici enzimlerin bir parçası olarak birçok bitki ve hayvanda çok az miktarda bulunan bakır, bunların sağlıklı yaşamı için gereklidir. Bakır, bu proteinlerde, oksijen, kükürt ya da azot atomları içeren bağlanma bölgelerinde sıkıca bağlanır [6].

İnsanların normal beslenme rejimi her gün 2–5 mg arasında bakır gerektirir. Kalımsal protein seruloplasmin eksikliği aşığı yukarı bütün dokularda, özellikle beyin ve karaciğerde bakır miktarının artmasıyla birlikte gelişir [6].

### **BÖLÜM 3. SIVI MEMBRAN PROSESLERİ**

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nernst ve Riesenfeld tarafından yapılmıştır. 1968'de N.N.Li sıvı membran prosesini hidrokarbonların ayrılmasında kullanmıştır [9].

Sıvı membranlar son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla, önemle üzerinde çalışılan konular arasında bulunmaktadır. Sıvı membran proseslerinin esası şöyle açıklanabilir; iki homojen ve birbirini içinde tamamen karışabilen sıvıların (alıcı: (A) ve verici: (V) çözeltileri), üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı, diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir sıvı olup, membran fazı (M) oluşturur [12,14].

Birkaç farklı durum dışında alıcı ve verici fazlar sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik koşullarda verici fazla organik faz arasında bir ara yüzey (V/M) oluşur. Bu ara yüzeyden bazı bileşenler verici fazdan membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğer tarafında ikinci bir organik faz ve alıcı faz ara yüzeyi (M/A) oluşur. Bu ara yüzeyde ise ilk taşınımının tersi olmaktadır. Yani V/M ara yüzeyinde verici fazdan organik faza geçen bileşenin, M/A ara yüzeyinde organik fazdan alıcı faza geçerek burada birikmesi sağlanmaktadır.

Sıvı membran prosesinde, sistemin bütün bileşenlerinin optimal duruma getirilmesi (alıcı ve verici faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve derişimi, pH gibi) madde taşınımında yüksek seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar [12]. Membran olarak kullanılan organik sıvı, çözünmeyen, bozunmayan ve zararsız olmalıdır. Bu amaçla özel taşıyıcılar sentezlenmesi uygun olacaktır.

Sıvı membran sistemleri özellikle; hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin

tutulmasında, değerli metallerin kazanılmasında, toksik maddelerin giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir [14].

Membran, yarı geçirgen bir engel olarak düşünülebilir. İki sulu faz arasına yerleştirildiğinde bir bileşen, membran içerisinden yüksek konsantrasyonlu bir ortamdan düşük konsantrasyonlu diğer ortama difüzyon prosesiyle taşınabilir. Bununla beraber bir bileşenin, sistemdeki ikinci bir bileşenin mevcut konsantrasyon gradiyentinin bir sonucu olarak kendi konsantrasyon gradiyentine karşı bir membran içerisinden geçebileceği bilinmektedir (çifte taşınım) [20].

Karışımındaki bileşenler birbirlerinden gayet farklı olmadıkça polimer membran sistemlerinde genellikle seçicilik (selektivite) düşük olmaktadır. Bu sebeple yüksek performansa sahip membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden membran malzemesi olarak sıvıların kullanılması ve bir bileşenin membran boyunca transferini kolaylaştırmak veya reaksiyon kabiliyetini arttırmak için membran sıvısına ilave maddelerin katılmasıyla selektivite önemli oranda arttırılabilir [23].

Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir[23]:

- a) Yüksek ayırma faktörleri.
- b) Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları.
- c) Çok yüksek selektivite.
- d) Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme.
- e) Pahalı ekstraktanların kullanılması.
- f) Yüksek besleme/çözücü hacim oranları.
- g) Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi.
- h) Ölçeklendirme kolaylığı.
- i) Düşük sermaye ve işletme maliyeti

Genel olarak sıvı membranlar, gözeneksiz, çözünebilir sıvı membranlardan hazırlanabilir. Gözeneksiz membrandan geçecek olan bir madde bu membranda

çözünür, çözünen madde difüzlenererek diğler ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir proses ile ayırma işleml tamamlanır. [21].

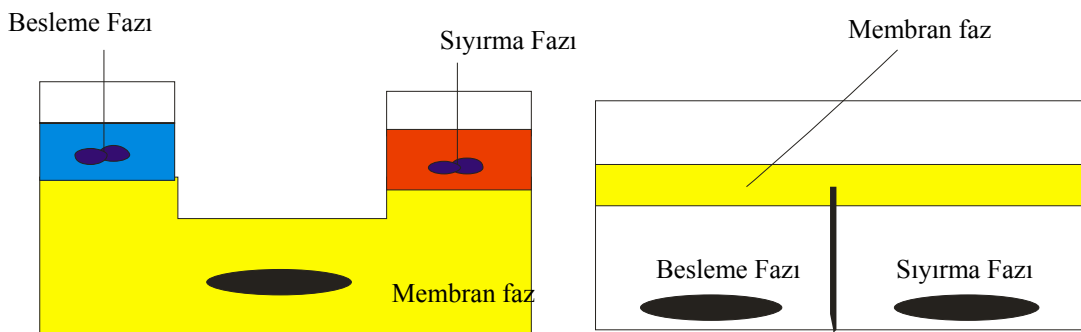
### 3.1. Sıvı Membran Teknikleri

Yapılış şekillerine göre sıvı membranlar 3 kısma ayrılabilirler.

- 1) Bulk tipi sıvı membran
- 2) Emülsiyon tipi sıvı membran
- 3) Destekli sıvı membran
- 4) İçerikli sıvı membran (contained liquid membrane)

#### 3.1.1. Bulk tipi sıvı membranlar

Sıyırma ve besleme çözeltilisinin hem altında hem de üstünde tabakalar halinde olan bulk tipi sıvı membranlar difüzyon direncini azaltmak için karıştırılırlar [21]. Bulk tipi sıvı membranlar değişik şekilde olabilir [24]. İlk bulk tipi sıvı membran, “Schulman köprüsü ” olarak adlandırılan membran şeklidir [25,26]. Bir diğler bulk tipi membran U-tüpü hücresidir [27].Diğler bir bulk tipi membranda “eş merkezli halka” olarak adlandırılır.[28–29]. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir [24]. Bulk sıvı membran tipleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

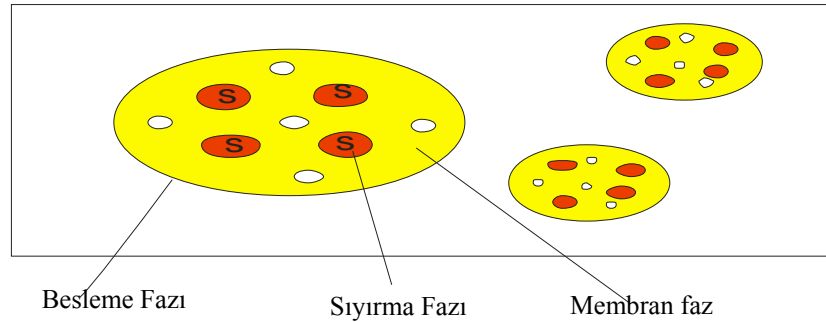


Şekil 3.1 Bulk tipi sıvı membran

#### 3.1.2. Emülsiyon tipi sıvı membranlar

Karışmayan iki sıvı arasında ki yüzey geriliminin indirgenmesi olan prosese dayanmaktadır. Yüzey aktif madde eklenmesi bu arzulanan indirgenmeyi sağlar [21]. Emülsiyon tipi sıvı membranlar, karışmayan iki emülsiyon fazının teşkili ile hazırlanır ve daha sonra bu emülsiyon üçüncü faz (sürekli faz veya besleme fazı) içerisinde dağıtılır. Genellikle içteki faz ile sürekli faz birbiri ile karışır. Emülsiyonun stabil kalabilmesi için membran fazı her iki faz ile karışmamalıdır. Bu sebepten sürekli faz organik ise, emülsiyon O/W tipidir. Buna mukabil sürekli faz su ise, emülsiyon W/O tipidir [30].

Emülsiyon, besleme fazı içerisinde dağıtıldığında bir çok sayıda küçük emülsiyon globülleri oluşur. Bunların büyüklüğü, emülsiyondaki reaktif maddelerin cinsine, derişimine, emülsiyon viskozitesi ve karıştırma şiddeti ile moduna bağlıdır. Globül büyüklüğü 0,1–2 mm çap arasında kontrol edilir. Bu suretle besleme fazdan iç faza veya iç fazdan besleme faza hızlı bir kütle transferi sağlanmış olur ve büyük bir membran alanı sağlamak için çok fazla sayıda emülsiyon globülü kolaylıkla teşkil edilebilir. Şekil 3.2’de emülsiyon tipi sıvı membran gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Emülsiyon tipi sıvı membran

Karışımların ayrılması sıvı membran içerisinde daha düşük konsantrasyondaki sıvıya bir komponentin selektif difüzyonu gerçekleştirilir. Tek bir kimyasal komponent daha sonra giderilme veya geriye kazanmak için iç faz içerisinde tutuklanarak konsantre hale getirilebilir [21].

Emülsiyon tipi sıvı membranlar için membran fazın bileşimi denklem (3.1) ile genel olarak ifade edilebilir.

$$\text{Membran faz} = \text{Çözücü} + \text{Yüzey aktif madde} + (X) + (Y) \quad (3.1)$$

X= taşıyıcı veya eksraktant

Y= katkı maddeleri olup, genelde membran viskozitesini ayarlamak, selektiviteyi arttırmak v.s. gayesiyle ilave edilirler.

Selektivite ve kütle akısı bir membran işleminde en önemli iki parametredir. Selektif bir ayırma için bir bileşenin membran içerisinden diğerlerinden daha hızlı hareket etmesi gerekir. Bileşenin kütle akısı bu suretle onun geçirgenliğine bağlıdır. Geçirgenlik (permeabilite)  $P_i$ , denklemin (3.2) ile verilir.

$$P_i = D_i \cdot C_i \quad (3.2)$$

Burada  $D_i$  ve  $C_i$  sırasıyla  $i$  bileşenin difüzyon katsayısı ve membran içerisindeki çözünürlüğüdür. Selektif ayırma işleminin seçiminde  $C_i$ ' lerin farklı olması önemli rol oynar.  $i$  bileşenin  $j$  bileşenine göre selektivitesi  $\alpha_{ij}$  denklemin (3.3) ile verilir [23]:

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j \quad (3.3)$$

Metal ayırmasını gerçekleştiren emülsiyon tipi bir sıvı membran prosesi üç adımdan ibarettir. İlk adımda, ekstraktant ve yüzey aktif madde ve çözücünden ibaret organik çözelti (membran faz) içerisine, sulu sıyırma çözeltisinin ilavesi ile karıştırıcı veya homojenizatör yardımı ile W/O emülsiyonu elde edilir. İkinci adımda hazırlanan emülsiyon bir karıştırma - durultma tankına veya gene sürekli akımda çalışan bir ekstraksiyon kolonuna verilir. Metal iyonunun W/O emülsiyonundaki sulu çözeltiye (iç faz veya sıyırma çözeltisi) ekstrakte olmasından veya zenginleşmesinden sonra, besleme fazı (rafinat faz ve dış faz) durultma bölgesinde ayrılır ve emülsiyon fazı bir elektriksel koalesöre (emülsiyon parçalama kabı) emülsiyonu parçalamak üzere beslenir. Burada içteki sulu faz ile organik faz (membran fazı) ayrılır. Organik membran fazı geriye döndürülür [23].

### 3.1.3. Destekli sıvı membranlar

Destekli sıvı membran sistemlerinde sıvı film, boşluklu bir membranın boşlukları içinde sabitlenmiştir. Boşluklu membran; sıvı film için bir destek veya çerçeve olarak görev yapar. Bu tip sıvı membranlar hareketsizleştirilmiş destekli membranlar (Immobilised Liquid Membrane, ILM) veya destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membrane, SLM) olarak adlandırılırlar. Sözü edilen membranlar hidrofobik, mikro gözenekli bir membranın uygun organik çözücü ile doyurulması ile kolaylıkla hazırlanabilir. Sıvı membran faz aynı zamanda taşıyıcı (kompleksleştirici) türleri de içermelidir. Yöntemde mikro gözenekli desteğin kalınlığı, taşıyıcı-madde kompleksinin geçişinin kolaylığını büyük ölçüde etkiler.

Sıvı membran destekleri seçilirken birkaç unsur göz önünde tutulmalıdır. Destek maddesinin yüzey kimyası, boşluk boyutu, boşluğun geçirgenliği ve kalınlığı oldukça önemlidir. Bu yüzden destek maddesi, uygulanan periyot boyunca şişmeyen ve bozunmayan bir madde olmalıdır. Membran hazırlanırken, destek maddesinin boşlukları çözücü (solvent) ve taşıyıcı içeren sıvı membran ile tamamen doldurulur. Kullanılan çözücünün (solventin) yüzey geriliminin, destek materyalinin kritik yüzey geriliminin altında olması daha iyi bir ıslanmayı sağlar [16]. Destek malzemesi olarak genellikle polietilen, propilen, polisülfon ve mikro gözenekli teflon kullanılır [22].

Çeşitli konfigürasyonlarda membran destekleri bulunmaktadır: levha ve çerçeve, spiral sarımlı, borusal ve hollow fiberler. Hollow fiber destekli sıvı membranlar çok yüksek kapasitelerdeki membran modüllerinin çalıştırılabilmesine çok cazip bir çözüm sunarlar. Bu tip modüllerle  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  kadar yüksek yığılma yoğunluklarına erişebilir [20].

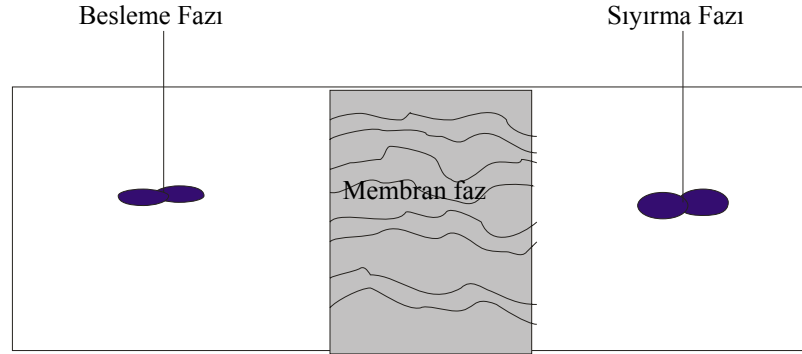
Düz levha destekli sıvı membranlarda taşınım mekanizması genel olarak aşağıdaki basamaklar dizisinden ibarettir:

- a) Metal iyonu ve herhangi bir çözünen madde sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel (bulk) fazdan membran ara yüzeyine difüzyonlanır.
- b) Taşıyıcı, besleme ara yüzeyindeki çözünen madde ile reaksiyona girer.



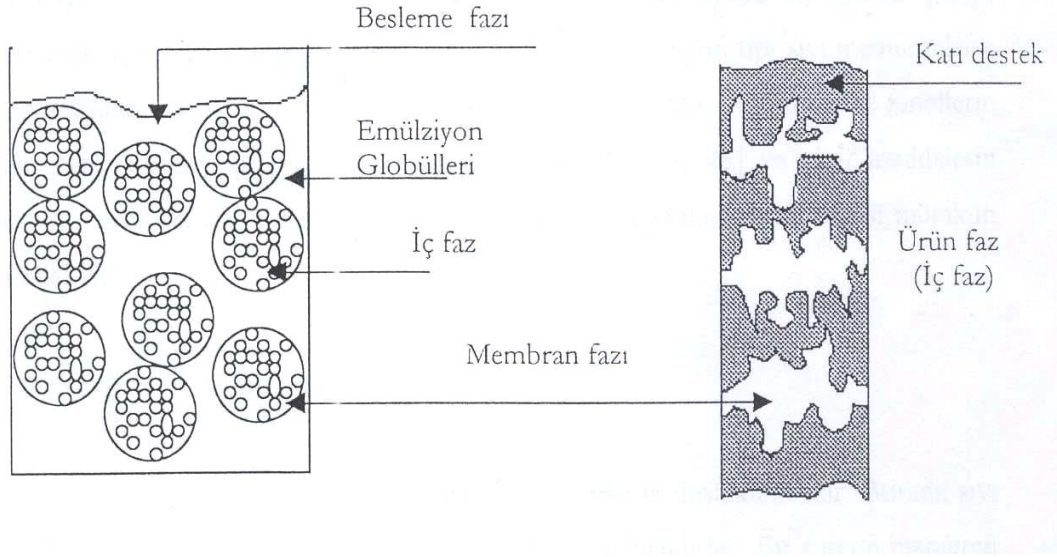
- c) Çözünen madde ile kompleks yapan taşıyıcı, membran boyunca difüzenir.
- d) Çözünen madde ve taşıyıcı sıyırma ara yüzeyinde serbest hale geçer.
- e) Serbest hale geçen çözünen madde (metal iyonu gibi) sıyırma ara yüzeyinden sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel faza difüzenir.
- f) Taşıyıcı, ara yüzeyden membran boyunca geriye difüzenir.

Destekli sıvı membranlarda emülsiyon hazırlanması ve parçalanması olayları olmadığından, destekli sıvı membranlar emülziyon tipi sıvı membranlara göre üstünlük sağlar. Destekli sıvı membranların avantajları; düşük işletme maliyeti, tek adımda gerçekleşmesi, sistemin seçiciliği ve esnekliği sayılabilir [12]. Buna karşılık birim hacimdeki membran yüzey alanının daha az olmasıyla birlikte, gözenekler içerisindeki taşıyıcı ile çözücünün belirli zaman içerisinde boşalarak membranın etkinliğini kaybetmesi en önemli problemi oluşturur [22]. Dezavantajları arasında çözücü (solvent) kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan geçebilmesi, taşıyıcının kaybı olarak sayılabilir [13,14]. Son yıllarda tüm dezavantajların giderilebilmesi ve tekniğin geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar hızla artmaktadır [17,18]. Destekli sıvı membran örneği Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Destekli sıvı membran

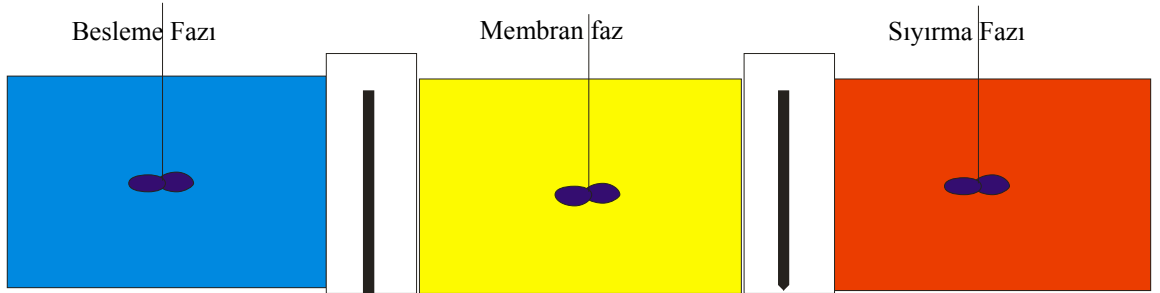
Emülsiyon tipi sıvı membran şematik olarak Şekil 3.4(a)’da ve destekli sıvı membran şematik olarak Şekil 3.4(b)’de gösterilmektedir.



(a) Emülziyon tipi sıvı membran

(b) Destekli sıvı membran

Şekil 3.4. Emülziyon ve destekli sıvı membran tipleri



Şekil 3.5. İçerikli sıvı membran

Babcock ve diğerleri uranyumun geriye kazanılması için bir test ünitesi olarak hollow fiber bir modüle geliştirmiştir. Bununla beraber bir ayırma işlemi membran içerisindeki ekstraktantın besleme fazında çözünerek membran kaybı sonucu pratik bir uygulamaya yol açmamıştır. Bundan sonra, destekli sıvı membranların stabilizasyonuna yardımcı olmak amacı ile birçok çalışma yapılmıştır. Membran esaslı solvent ekstraksiyona dayanan hollow fiberlerin biri ekstraksiyon, diğeri ise sıyırma işlemini gerçekleştirmek üzere alternatif bir yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu metot da pratik uygulama alanı bulamamıştır [30].

### 3.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi

Organik çözücünün (membran sıvısı) seçimi sistemin çalışması ve verimi açısından oldukça önemlidir. Organik sıvı hem taşıyıcı, hem de taşıyıcı kompleksi için yeterli çözücülükte olmalıdır. Ayrıca çalışma sıcaklığında buharlaşması da istenmeyen bir özelliktir [14,15]. Diğer önemli faktör organik sıvının viskozitesidir [12,19]. Taşıyıcı derişiminin artması durumunda ters bir etki oluşur, artan taşıyıcı derişimi viskoziteyi arttıracığından, difüzyon sabitini düşürür. Bir başka sorun ise, sıvı filmin zamanla kararlılığını (stabilitesini) kaybetmesidir [16].

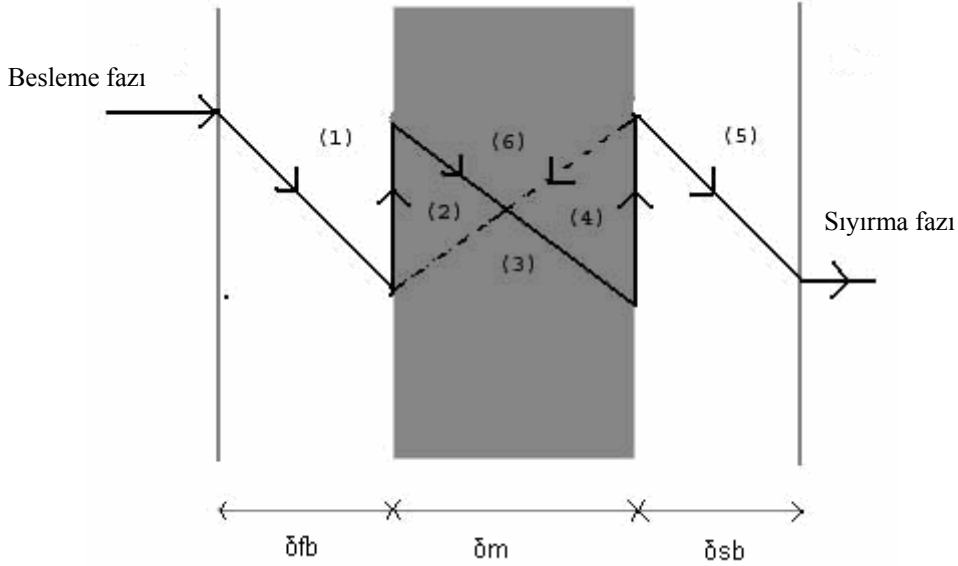
Organik fazın kararlılığı, membran fazın jel hale getirilmesiyle artırılabilir. Böylece sıvı film daha az genişleme özelliğine sahip olur. Bir sıvı ile karıştırıldığında difüzyon sabiti, bir jel yapısında daha az olmasına rağmen tabakanın kararlılığını artırır. Ayrıca seçilen membran solventinin dielektrik sabiti, yoğunluğu, polarlığı, yapısal farklılıklar veya karbon zincirinin uzunluğu taşınım verimliliğini ve taşınım kararlılığını etkileyen önemli unsurlardandır. Membran meteryalinin sulu faza geçerek hem membranın verimini azaltması hem de arıtımı yapılan sulu faza zarar vermesi mümkündür. Bu yüzden membran solventinin suda çözünürlüğü çok düşük olmalıdır. Aynı zamanda kullanılan taşıyıcı için iyi bir çözücü olmalı, ancak taşıyıcı ile kimyasal bir tepkimeye girmemelidir [15].

### 3.3. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi

Sıvı membranlarda taşınımı sağlamak için membran faz içerisine uygun bir kompleksleştirici madde eklenmelidir. Taşıyıcının seçimi uygun yapılırsa, bir madde için çok yüksek seçicilikler elde edilebilir. İstenilen bir ayırma için uygun bir taşıyıcının seçilmesi ayırma proseslerine özgü bir çok faktöre bağlıdır. Bu faktörler, yapılmış olan bazı modelleme çalışmalarının yardımıyla tahmin edilebilir [16].

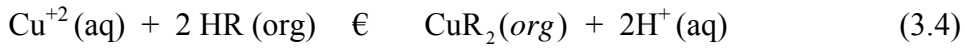
Ayrıca sistemdeki fizikokimyasal şartlar ve taşıyıcının yapısıyla (bağlı fonksiyonel grupların tipi, bağlanma durumu, zincir yapısı ve kompleks oluştururken yaptığı bağ türleri gibi) ilgili bazı özellikler belirleyici olabilir. Seçiciliği arttırmak için yeni taşıyıcıların geliştirilmesi de mümkündür [12,13].

### 3.4. Sıvı Membranlarda Taşınım Mekanizması



Şekil 3.6 Destekli sıvı membran içerisindeki taşınım prosesinin şematik gösterimi

LIX 84 ekstraktantı ile bakırın solvent ekstraksiyon kimyası çok iyi bilindiğinden sıvı membranlarla permeabilite çalışmaları için bakırın taşınım prosesi seçilmiştir. Bu proses sıvı membranlarda solvent ekstraksiyonundakinin aynısıdır.



$$K_{ex} = \frac{[\text{CuR}_2]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{Cu}^{+2}]_{\text{aq}} [\text{HR}]_{\text{org}}^2} \quad (3.5)$$

$$K_d = \frac{[\text{CuR}_2]_{\text{org}}}{[\text{Cu}^{+2}]_{\text{aq}}} \quad (3.6)$$

Denklem (3.4)-(3.6)'daki (org) ve (aq) indisleri sırasıyla organik ve sulu fazları göstermektedir. HR ekstraktantı LIX 84,  $K_{ex}$  ekstraksiyon denge sabiti ve  $K_d$  ise dağılım katsayısını ifade etmektedir. Bununla birlikte ekstraksiyon ile (denklem (3.4)'ün tersi) membranın diğer tarafındaki sıyırma prosesi ile birlikte aynı anda meydana gelmektedir. Bu sebepten denklem (3.5) ile ifade edilen ekstraksiyon dengesi geleneksel solvent ekstraksiyonunda olduğu gibi artık geçerli değildir [38].

Şekil 3.3 sıvı membran prosesindeki bakırın (Cu) taşınım proseslerini şematik olarak göstermektedir ve taşınım katsayıları aşağıdaki denklemlerde verilmiştir:

- (i) Sulu faza ait besleme-membran sınır tabakasındaki  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin difüzyonu:

$$k_{fb} = D_a / \delta_{fb} \quad (3.7)$$

- (ii) Ekstraksiyon: Denklem (3.4) ile verilen ileri kimyasal reaksiyon için

$$K_e = K_{ex} \left( \frac{[\overline{\text{HR}}]^2}{[\text{H}^+]_f^2} - 1 \right) \quad (3.8)$$

veya

$$k_e = D_a K_d / \delta_{fb} \quad (3.9)$$

- (iii) Cu-LIX 84 kompleksinin sıvı membran fazındaki difüzyonuyla ilgili kütle transfer katsayısı

$$k_m = D_m / \delta_m \quad (3.10)$$

Destekli sıvı membran halinde denklem (3.10) aşağıdaki gibi yazılır :

$$k_m = \frac{D_m \varepsilon}{\delta_m \tau} \quad (3.11)$$

- (iv) Sıyırma: denklem (3.4)'teki kimyasal reaksiyonun tersi

- (v) Sulu faza ait sıyırma/membran sınır tabakasındaki difüzyon prosesi

- (vi) Rejenere olan LIX 84'ün membran fazda geri difüzyonu

Bakırın kütle akısı denklem (3.12) ile verilmektedir :

$$J = - \frac{V_f}{A \varepsilon} \frac{dC_f}{dt} \quad (3.12)$$

Denklem (3.12)'in integrasyonundan tüm kütle transfer katsayısı ( $k_{tüm}$ ) olan permeasyon katsayısının (P) deneysel olarak ölçümünü sağlar [38].

$$\ln \frac{C_f}{C_0} = - \frac{k_{tüm} A \varepsilon \cdot t}{V} \quad (3.13)$$

Farklı sıvı membran proseslerinin performanslarının karşılaştırılabilmesi için yeni bir parametre olan membran-kullanılabilirlik verim katsayısı (MUE), birim zamanda birim membran faz hacminde taşınan miktar olarak tanımlanır [38]:

$$MUE = \frac{V_s}{V_0} \frac{dC_s}{dt} \quad (3.14)$$

Bir bileşenin belirli bir karışımda sıvı membranların seçiciliğini incelemek için ayırma faktörü ( $\alpha$ ) tanımlanmıştır. İki metal iyonuna ait ayırma faktörü denklem (3.15) ile verilmektedir [38]:

$$\alpha = \frac{(C_{Cu} / C_{Zn})_{sıyırma}}{(C_{Cu} / C_{Zn})_{besleme,0}} \quad (3.15)$$

Burada  $C_{Cu}$  ve  $C_{Zn}$  başlangıçtaki besleme çözeltisindeki veya sıyırma çözeltisindeki Cu ve Zn konsantrasyonlarını göstermektedir.

### 3.5. Sıvı Membran Uygulamaları

Sıvı emülsiyon membranları, yeni bir ayırma tekniği olup, başlıca hidrokarbonların taşınmasında, metallerin geri kazanılmasında ve atık sulardaki fenolün taşınmasında kullanılır [31].

#### 3.5.1. Endüstriyel uygulamalar

Sıvı membranlar endüstriyel ayırmalarda önemli bazı avantajlara sahiptir. Basitlik, denge durumuna bağlı olmaması ve düşük işletme maliyeti bunlara örnek olarak verilebilir. Genellikle atık sulardan metallerin geriye kazanılmasında emülsiyon şişmesi görülebilir. Örnek olarak aromatikler yerine suda çok daha az çözünen parafinlerin çözücü olarak kullanılması emülsiyon şişmesini ortadan kaldırır [32].

Emülsiyonun parçalanması ayırma işleminde önemli bir adımdır. Sulu faz ayırmalarında organik membran elektrostatik yöntemle kolaylıkla parçalanabilir

[33,34]. Hidrokarbonların ayrılmasında ise sudan ibaret membran solvent çözündürme metodu kullanılır [35].

### 3.5.2. Metal ekstraksiyonu

Metallerin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu için çok fazla sayıda araştırma bulunmaktadır. Çeşitli atık sulardan çeşitli metal iyonlarının giderilmesi ve çeşitli maden liç çözeltilerinden metallerin geriye kazanılması konusunda elde edilen sonuçlar oldukça ümit vermektedir. Bugüne kadar çeşitli metal serileri (alkali, toprak alkali, transisyon ve ağır metaller), bu yeni prosesle incelenmiştir. Bu metaller arasında en fazla bakır incelenmiştir [36]. Destekli sıvı membran çalışmaları Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Destekli sıvı membran çalışmaları

No	Ayrılan Madde	Membran Desteği				Membran Karışımı	Ref.
		Malzeme	Göz Çapı, (µm)	Gözeneklilik (%)	Kalınlık (µm)		
1	Sitrik asitin sulu çözeltilerinden geri kazanılması	Celgard 2400, (PP Celanese Co)	0,02	38	25	Tri-n-dodesilamin + n-oktanol + Shellsol71	50
2	Metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi (Cu-Zn; Cr(VI) ve Cr(III))	Accurel (Enka AG) Polipropilen	0,4	70	150	LIX64N ve D2EHPA, Aliquat 336; DNNSA	26
3	Sülfirik asit çözeltilerinden indiyumun geri kazanılması	Accurel (Enka AG) Polipropilen	0,1-0,2		Hollow fiber 300		51
4	Yer altı sularından nitrat, teknesyum (VII) ve kromun (VI) giderilmesi	Celgard 2500, Polipropilen	0,04	45	25	Trilaurylamine + n-dodekan	52
5	Sıvı membranların endüstriyel uygulamaları (In,Ga,Al ve Zn'nun ayrılması)	Celgard 2500	0,4 . 5,0		25		53
		Göre- Tex (PTFE)	0,02 . 5,0		50-100		
		Göre- Tex PP-laminat film	0,2		150 Teflon-PP)		

Tablo 3.1. (...../.....) Destekli sıvı membran çalışmaları

6	İndiyumun(III) ve galyumun ayrılması	Gözenekli teflon filmi		77	47	Diisostearyl-phosphoric acid + n-heptane	54
7	Kromun ayrılması Cr(VI) ve Cr(III)	Durapore	0,22	75	125	Cyanex 923 + Xylene	55
		Fluoropore	0,20	70	175		
8	Doğal sularda krom türlenmesi (Cr(VI), Cr(III) )	PTFE FG Milipore, Bedford, ABD	0,2	70	175	Aliquat; D2EHPA + Kerosen	56
9	Galyum ve indiyumun ayrılması	Fluorope FB-010 (PTFE)	0,1	50	60	2-BDA + Dodekan	3
10	Kobalt ve nikelin ayrılması	Fluorope	0,1	57	60		57
11	Kadmiyumun permeasyonu	Selüloz nitrat diskleri	0,45	70			58
12	Cr (III), Cr (II) ve Cd(II)'nin geri kazanılması	Mikroporöz polipropilen	0,2	70	150	DNNSA; Aliquat 336; Alamine 336 + o-ksilen, kerosen ve N-heptan	59
13	Lantanidlerin (La,Nd,Sm,Eu, Tb,Tm ve Lu)	Fluorope FP-045 (Sumitomo Electric Ind.) (PTFE)	0,45	74	80	Versatic 10 + Kerosen	60
14	Yer altı sulardan uranyum giderilmesi	Polipropilen hollow fiberleri Enka, USA	0,1	75	200	Bis (2,4,4-trimetilpentil) – fosforik asit; Cynex 272 + n-dodelan	27
15	Cd <sup>2+</sup> iyonlarının transferi	Polipropilen düz levha ve hollow fiber, Accurel, (Enka AG)	0,2	70	150	Alamine 336 + o-Ksilen	61
16	Fenolün taşınım pros. destekli sıvı membranların kararsızlık mek.	Celgard 2500 Polipropilen	0,075 . 0,25	45	25 ± 2,5	n-Dekanol	62



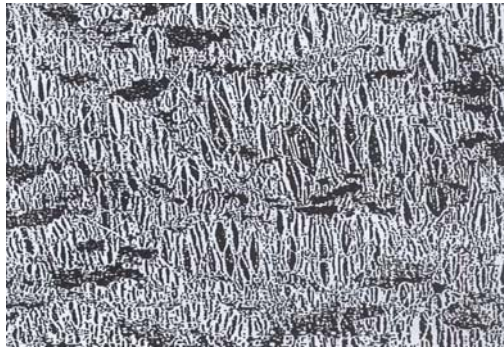
### 3.6. Sıvı Membran Destek Tipleri ve Özellikleri

#### 3.6.1. Poreflon tipi destek özellikleri

Tablo 3.2. Poreflon FP' nin özellikleri

Tipi	Gözenek Çapı ( $\mu\text{m}$ )	Kalınlık ( $\mu\text{m}$ )	BP Basıncı (IPA)*	Debi (IPA)** (mL/dak. $\text{cm}^2$ )
FP-010	0,1	60	140	5
FP-022	0,22	60	100	10
FP-045	0,45	60	70	20
FP-100	1	100	30	60
FP-500	5	100	10	200

\*93,1 kPa basınç farkında



Şekil 3.7. Poreflon FP' nin SEM Fotoğrafi (X20000)

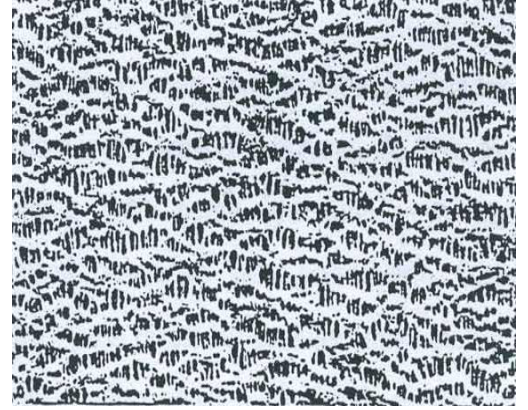
Tablo 3.3. Poreflon – tube standart tip membran filminin özellikleri

Tipi	Dış çapı (mm)	İç çapı (mm)	Cidar kalınlığı (mm)	Gözeneklilik (%)
TB- 02 01	2	1	0,5	60
TB- 04 03	4	3	0,5	60
TB- 06 05	6	5	0,5	80
TB- 08 07	8	7	0,5	80
TB- 10 08	10	8	1	80
TB- 14 12	14	12	1	80

### 3.6.2. Celgard membran filmlerinin özellikleri

Tablo 3.4. Celgard 2500 (PP)' nin özellikleri

Özellikleri	Birimi	Tipik değeri
Gözeneklilik	%	55
Gözenek çapı	$\mu\text{m}$	$0,209 \mu\text{m} \times 0,054 \mu\text{m}$
Kalınlık	$\mu$	25
Daralma (çekme)	%	3
Çekme gerilmesi (MD)	$\text{k/cm}^2$	1200
Çekme gerilmesi (TD)	$\text{k/cm}^2$	115



Şekil 3.8. Celgard 2500 (PP)' nin SEM Fotoğrafı (X20000)

## **BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT**

### **4.1. Kimyasal Maddeler**

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflık derecesindedir.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (sodyum asetat, Merck),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (asetik asit, Merck), tolüen, n-heptan, kerosen, sülfürik asit analitik saflıkta olup, Merck firmasından satın alınmıştır. Ekstraktant olarak LIX84 kullanılmış ve bakır için gerekli stok çözelti  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  den hazırlanmıştır.

### **4.2. Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Ölçülmesi**

Destekli sıvı membranlarla yapılan deneysel ölçümler iki bölmeli test hücresinde yapılmıştır. Besleme çözeltisi 250 mL sıyırma çözeltisi 200 mL olup, her iki bölme birbirinden membran kesit alanı  $19.63 \text{ cm}^2$  olan bir membran desteği ile ayrılmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltileri, kitlesel çözeltilerde ve membran ara yüzeylerindeki konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacıyla bir mekanik karıştırıcı yardımıyla  $20^\circ\text{C}$  de karıştırılmıştır.

Her bir saatte besleme ve sıyırma çözeltilerinden yaklaşık 1–2 mL kadar örnek eşzamanlı olarak alınarak, istenen Cu analizleri gerekli seyreltmeler yapılarak Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle (Shimadzu AA-6701GF model) ölçülmüştür.

### **4.3. Düz Levha Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Ölçülmesi**

Kesikli düz levha destekli sıvı membranlarla yapılan deneysel ölçümler iki bölmeli test hücresinde yapılmıştır. Besleme çözeltisi 250 mL, sıyırma çözeltisi 200 mL olup, her iki bölme birbirinden membran kesit alanı (A)  $19.63 \text{ cm}^2$  olan bir membran desteği ile ayrılmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltileri, kitlesel çözeltilerde ve

membran ara yüzelerindeki konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacıyla teflon karıştırma uçlarıyla istenen karıştırma hızlarında 20 °C’de mekanik olarak karıştırılmıştır. Her bir saatte besleme ve sıyırma çözeltilerinden yaklaşık 1 mL kadar örnek eş zamanlı olarak alınarak, istenen, Cu ve analizleri AAS ile belirlenmiştir. Permeasyon katsayısı (P), denklem (4.1)’den hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{C}{C_o} = -P.t.A.\varepsilon / V_f \quad (4.1)$$

Bu denklemde A:membran kesit alanı (cm<sup>2</sup>); e: membranın gözenekliliği (-); V<sub>f</sub> : besleme çözeltisi hacmi, C ve C<sub>o</sub>: sırasıyla besleme çözeltisinin herhangi bir t anındaki ve başlangıçtaki metal konsantrasyonları ve t geçen süredir.

Başlangıç kütle akısı (J<sub>o</sub>), konsantrasyon-zaman (C-t) eğrilerinden denklem (4.2)’den hesaplanmıştır.

$$J_o = -\left(\frac{dC}{dt}\right)_o \left(\frac{V_f}{A.\varepsilon}\right) \quad (4.2)$$

Bu denklemde (dC/dt)<sub>o</sub>, t = 0’daki eğrinin eğimidir, V<sub>f</sub>: besleme çözeltisinin hacmi ve Ae : membran permeasyonuna ait yüzey alanıdır.

#### 4.4. Membran Desteği

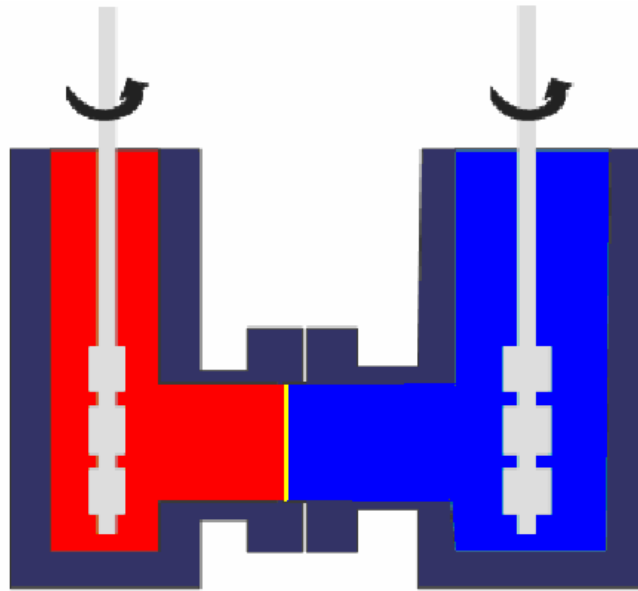
Membran karışımı; çözücü ve ekstraktanttan ibaret olup, LI 84 karışımı ağırlıkça % 50 LIX 84 ve % 50 çözücü içermektedir. Polimer destek olarak teflondan yapılmış Sartorius marka ve polipropilen Celgard 2500 (Celgard Inc., ABD) polimer filmleri kullanılmıştır. Polimer filmleri, hazırlanan membran karışımında 10–12 saat süreyle muhafaza edilmiştir. Bu süre sonunda membran karışımının absorplandığı polimer destek, test ünitesine yerleştirilmeden önce, birkaç saniye süreyle üzerindeki sıvının akmasına müsaade edilerek bir kâğıt mendille hafifçe ıslaklığı giderilir. Kullanılan polimer filmlerin bazı özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4. 1. Bakır ayrılmasında kullanılan polimer desteklerin bazı karakteristikleri

Polimer Destek	Membran malzemesi	Kalınlık ( $\mu\text{m}$ )	Gözeneklilik (%)	Dolambaçlık faktörü	Etkin gözenek çapı ( $\mu\text{m}$ )
Poreflon FP-010	PTFE	60	60	2,33	0,10
Celgard 2500	PP	25	55	2,63	0,209 $\mu\text{m}$ - 0,054 $\mu\text{m}$
CElgar 2730	PE	21	43	3,65	0,110 $\mu\text{m}$ - 0,054 $\mu\text{m}$

#### 4.5. Test Hücresi

Teflon kütükten imal edilen test hücresi şematik olarak Şekil 3'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Destekli sıvı membrana ait test hücresinin şematik olarak gösterilmesi

#### 4.6. Sistemin Çalışması

Membran karışımı içerisinde emdirilen (empreyne edilen) polimer destek, besleme ve sıyırma bölmeleri arasında itinalı bir şekilde yerleştirildi. Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan besleme ve sıyırma çözeltileri, ilgili bölmelere konularak mekanik karıştırıcılar istenen devir sayısına ayarlanarak çalıştırıldı. Her saat sonunda iki bölmeden 1–2 mL kadar örnekler alındı. İşleme, 8 saat veya daha fazla süre devam edilebilir. Çalışma sonunda karıştırıcı durdurularak, çözeltiler boşaltıldı ve alet suyla iyice çalkalanarak, daha sonra nitrik asit banyosunda bir gece bekletildi. Test hücresi, bir sonraki işlemde kullanılmak üzere tekrar musluk suyu ve ardından saf suyla iyice yıkanmalıdır.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Bakırın seyreltik sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla ekstraksiyonuna etki eden çözücü cinsi, besleme çözeltisi karıştırma hızı, sıyırma çözeltisi karıştırma hızı, besleme çözeltisi pH'ı, ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonu ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonu ( $H_2SO_4$ ) gibi parametreler deneysel olarak incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Toluen, kerosen ve n-heptan gibi çözücülerin kullanılmasından, en yüksek verim kerosen ile elde edilmiş olup, 8 saatte bakırın ancak % 34.6'sı, 15 saatte ise % 72.9 ekstrakte olmaktadır.
2. Besleme çözeltisi karıştırma hızı 600 devir/dakika ile 1200 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, en yüksek ekstraksiyon verimi 1200 devir/dakika'da elde edilmiştir. Daha yüksek devirlerde taşıyıcı membrandan dışarı atılmakta ve verim düşmektedir.
3. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı 800 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, en yüksek ekstraksiyon verimi 1200 devir/dakika'da elde edilmiştir.
4. Besleme çözeltisi pH'ı 2.0 ile 6.0 arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim pH=5.5 değerinde 6 saatte % 83.8 ve 10 saatte ise % 97.1 olarak elde edilmiştir.
5. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonu % 15 ile % 25 arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim % 25 LIX 84 ile elde edilmiştir. 6 saatte bakırın % 60.5'u ekstrakte edilmiştir. Ekstraktant konsantrasyonunun artırılması ekstraksiyon verimini artırmıştır.

6. Sıyırma çözeltilisi ( $H_2SO_4$ ) konsantrasyonu 100 g/L ile 250 g/L arasında değiştirilmiş olup, en yüksek ekstraksiyon verimi 250 g/L  $H_2SO_4$  ile elde edilmiştir. Deneysel sonuçta 250 g/L  $H_2SO_4$  ile polimer destek (Celgard 2500) üzerinde mavi renkli bir çökeltinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu çökeltinin sebebi tam olarak anlaşılamamıştır. Bu mavi renkli çökeltinin Cu-LIX 84 kompleksi olduğuna inanılmakta ise de, UV-VIS spektrofotometre veya başka yöntemlerle tespiti yapılmalıdır.

7. Bakırın başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ) ve permeasyon katsayısı (P) optimum şartlarda, 500 mg/L  $Cu^{+2}$  çözeltilisi için sırasıyla  $1,06 \cdot 10^{-6}$  kg/m<sup>2</sup>.s ve  $1,88 \cdot 10^{-5}$  m/s olarak bulunmuştur.

8. Mevcut deneysel parametrelerin incelenmesinden optimum şartlar aşağıdaki gibi elde edilmiştir:

- Çözücü: Kerosen
- Besleme çözeltilisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak
- Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak
- Besleme çözeltilisi pH'ı: 5.5
- Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonu: % 25 w/w
- Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu: 200 g/L  $H_2SO_4$

9. İkili (Cu+Zn) bakır karışımları optimum şartlarda incelenmiştir. 300 mg/L Cu ve 500 mg/L Zn'dan ibaret bir ikili karışımın, optimum şartlardaki ekstraksiyonu deneysel olarak incelenerek 6 saatte bakırın % 95.9 ve çinkonun % 6.6'sı, buna karşılık 10 saatte bakırın % 99,4 ve çinkonun ise % 10,8'i ekstrakte olmaktadır. Denklem (3.15) den ayırma faktörü ( $\alpha$ ), 6 saatte 12.1; 10 saatte ise 7.7 olarak hesaplanmıştır.

10. Üçlü (Cu+Zn+Ni) bakır karışımları optimum şartlarda incelenmiştir. 310.7 mg/L Cu, 476.8 mg/L Zn ve 402.9 mg/L Ni'den ibaret üçlü karışımdan optimum şartlarda bakırın selektif olarak ekstraksiyonu ve ayrılması deneysel olarak incelenerek, 5 saatte bakırın % 96.7, çinkonun % 16.2 ve nikelin ise % 0.7'si akstrakte olmaktadır. Bakırın üçlü karışımdan LIX 84 ile optimum şartlarda çinko ve nikel



göre ayırma faktörleri ( $\alpha$ ) denklem (3.15) hesaplanarak 5 saatte sırasıyla 6.0 ve 134.4 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan optimum şartlarda, bakırın üçlü karışımlardan LIX 84 ile ekstraksiyonundan, bakırın çinkodan ziyade nikelere göre daha seçici olarak ayrıldığı anlaşılmaktadır.

## **BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER**

### **6.1. Giriş**

Sıvı membran sistemleri sıyırma çözeltisi olduğu kadar, membranın da (çözücü, taşıyıcı veya ekstraktant, katkı maddelerinden ibaret) uygun bir şekilde seçilmesi sonucu, bir veya daha fazla komponentin (metal iyonları, organikler vs. gibi) giderilmesi, ekstraksiyonu veya konsantre hale getirilmesi mümkündür.

Sulu çözeltilerden bakırın giderilmesi, konsantre hale getirilmesi veya ayrılması için ekstraksiyon verimine etki eden çözücü cinsi, besleme çözeltisi karıştırma hızı, sıyırma çözeltisi karıştırma hızı, besleme çözeltisi pH'ı, ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonu ve sıyırma çözeltisi ( $H_2SO_4$ ) konsantrasyonu gibi parametreler deneysel olarak incelendi. Bu parametrelerden yararlanılarak optimum şartlar elde edildi. Buna ilaveten bakırın ikili ( Cu+Zn ) ve üçlü ( Cu+Zn+ Ni ) karışımları optimum şartlarda incelendi. Her iki durum içinde, bakırın, çinko ve nikelere göre ayırma faktörleri belirlendi.

### **6.2. Çözücü Cinsinin Etkisi**

Toluen, kerosen ve n-heptan gibi çözücülerin ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazında Tablo 6.1 ve Şekil 6.1 ve sıyırma fazında ise Tablo 6.2 ile Şekil 6.2'de gösterilmektedir. Gerek besleme fazı ve gerekse sıyırma fazında çözücü olarak kerosenin iyi bir performans gösterdiği görülmektedir. 15 saat sonunda bakırın % 72,9'u ekstrakte olmaktadır. 8 saat sonunda ise bakırın ancak % 34,6'u ekstrakte olmaktadır. Bununla beraber ekstraksiyon süresi arttıkça ekstraksiyon verimi de artmaya devam etmektedir (Tablo 6.1 ve Şekil 6.1). Sıyırma çözeltisindeki bakırın konsantrasyonu ise ekstraksiyon süresiyle sürekli olarak artmakta ve 15 saatte kerosen ile 572.5 mg/L'ye yükselmektedir.

### 6.3. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Etkisi

Besleme çözeltisi karıştırma hızının bakırın ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.3 ile Şekil 6.3'de, sıyırma fazında ise Tablo 6.4 ile Şekil 6.4'de gösterilmektedir. Besleme çözeltisi karıştırma hızı 600 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiştir. Tablo 6.3 ve Şekil 6.3'den en yüksek ekstraksiyon veriminin 1200 devir/dakika karıştırma hızı ile elde edilmekte, sıyırma çözeltisindeki bakırın konsantrasyonu karıştırma hızının artmasıyla artmakta ve bu suretle de bakırın ekstraksiyon verimi de artmaktadır. Bu durum besleme-membran ara yüzeyine bitişik sulu faza ait sınır tabaka kalınlığının, besleme çözeltisi karıştırma hızının artmasına karşılık azalması sonucu, bakırın ekstraksiyon hızının artmasına yol açmıştır (Tablo 6.4 ve Şekil 6.4). Permeasyon katsayısının (P) besleme çözeltisi karıştırma hızıyla değişmesi Şekil 6.5'da gösterilmektedir. Karıştırma hızı arttıkça permeasyon katsayısı artma eğilimindedir. Aynı şekilde en yüksek ekstraksiyon hızı 1200 dev/dak'da elde edilmiştir. Ancak 1000 dev/dak karıştırma hızında ekstraksiyon verimi en düşük olarak elde edilmiştir. Bunun sebebi ise anlaşılamamıştır.

### 6.4. Sıyırma Çözeltisi Karıştırma Hızının Etkisi

Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının bakırın ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.5 ile Şekil 6.6'de, sıyırma fazında ise Tablo 6.6 ile Şekil 6.7'de gösterilmektedir. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı 800 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiştir. Besleme fazındaki bakır konsantrasyonunun zamanla değişmesinden, en yüksek ekstraksiyon veriminin 1200 devir/dakika'lık karıştırma hızıyla elde edildiği Tablo 6.5 ve Şekil 6.6'da görülmektedir. Bu karıştırma hızında ekstraksiyon veriminin 8 saatte % 95.3 olduğu bulunmuştur. Sıyırma çözeltisindeki ölçümlerden, en yüksek ekstraksiyon veriminin 1200 devir/dakika karıştırma hızında meydana geldiği Tablo 6.6 ve Şekil 6.7'den görülmektedir. Bu durum ise, besleme çözeltisi karıştırma hızında olduğu gibi, besleme-membran ara yüzeyine bitişik sulu fazdaki sınır tabaka kalınlığının yüksek karıştırma hızının bir sonucu olarak azalması ve böylece bakırın ekstraksiyon hızının artmasına yol açmasıdır.

### 6.5. Besleme Çözeltisi pH'ının Etkisi

Besleme çözeltisi pH'ının bakırın ekstraksiyon verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.7 ile Şekil 6.8'de, sıyırma fazı için ise Tablo 6.8 ile Şekil 6.9'de gösterilmektedir. Besleme çözeltisi pH'ı 2 ile 6.0 arasında değiştirilmiş olup, en yüksek ekstraksiyon hızı veya verimi pH 5.5 değerinde elde edilmiştir.

### 6.6. Ekstraktant (LIX 84) Konsantrasyonunun Etkisi

Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızı veya ekstraksiyon verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.9 ile Şekil 6.10'da, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.10 ile Şekil 6.11'de gösterilmektedir. LIX 84 konsantrasyonu % 15 ile % 25 arasında değiştirildiğinde, en yüksek ekstraksiyon verimi % 25 LIX 84 ile elde edildiği Tablo 6.9 ile Şekil 6.10'dan görülmektedir. Sıyırma fazındaki deneysel sonuçlardan en yüksek bakır konsantrasyonunun % 25 LIX 84 ile, en düşük bakır konsantrasyonunun ise % 15 ile elde edildiği Tablo 6.10 ile Şekil 6.11'de gösterilmektedir. % 25 LIX 84 ile 6 saatte bakırın % 60.5'u ekstrakte olmaktadır. Buna karşılık 6 saatte % 20 LIX 84 ile bakırın % 35.6'sı ve % 15 LIX 84 ile ise, % 23.2'sinin ekstrakte edildiği Tablo 6.9 ile Şekil 6.10'dan görülmektedir.

Benzer olarak, bakırın permeasyon katsayısının LIX 84 konsantrasyonu ile değişmesi tablo 6.11 ile Şekil 6.12'de gösterilmektedir. LIX 84 konsantrasyonu % 15'den % 25'e artırıldığında permeasyon katsayısı % 75.9 kadar artmaktadır. Bu durum bakırın permeasyon hızının membran fazdaki difüzyon tarafından kontrol edildiğine atfedilebilir.

### 6.7. Sıyırma Çözeltisi (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Konsantrasyonunun Etkisi

Sıyırma çözeltisinin (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) konsantrasyonu 100 g/L ile 250 g/L arasında değiştirilmiş olup, bakırın ekstraksiyon hızı veya ekstraksiyon verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.12 ile Şekil 6.13'de, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.13 ile Şekil 6.14'de gösterilmektedir. Tablo 6.12 ile Şekil 6.13'den, bakırın en yüksek

ekstraksiyon verimi 250 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisiyle elde edilmiştir. 250 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile bakırın ekstraksiyon verimi 9 saatte % 94.5, 12 saatte ise % 98.8 olduğu görülmektedir. En düşük ekstraksiyon verimi ise 100 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile elde edilmiştir. Ancak 250 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisiyle polimer membran desteğin sıyırma çözeltisi tarafında bakırın bir bileşenin çöktüğü gözlenmiştir. Mavi renkli olan bu çökeltinin Cu-LIX 84 kompleksi olması ihtimal dahilinde olmakla beraber, bunun uygun bir yöntemle tespiti gerekmektedir.

### 6.8 Optimum Şartlarda Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Etkisi

Çözücü cinsi (kerosen, toluen ve n-heptan) besleme çözeltisi karıştırma hızı (600, 800, 1000, 1200, 1500 dev/dak), sıyırma çözeltisinin karıştırma hızı (800, 100, 1200, 1500 dev/dak ), besleme çözeltisinin pH'ı, (2, 3.5, 4.5, 5.5, 6.0), ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonu (%15, %20 ve %25) ve sıyırma çözeltisi (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) konsantrasyonu (100, 150, 200 ve 250) gibi parametreler deneysel olarak incelenerek optimum şartlar elde edilmiştir:

Çözücü: Kerosen

Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak

Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak

Besleme çözeltisi pH'ı : 5.5

Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonu: % 25 w/w

Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Optimum şartlarda besleme çözeltisindeki bakır konsantrasyonu 200 mg/L ile 1000 mg/L arasında değiştirilerek ekstraksiyon hızına etkisi besleme çözeltisi için Tablo 6.14 ile Şekil 6.15'de, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmektedir. Beklendiği gibi düşük besleme konsantrasyonlarında bakır daha kısa sürelerde ekstrakte olmaktadır.

### 6.9 İkili Karışımlar

300 mg/L Cu ve 500 mg/L Zn'dan ibaret bir ikili karışımın, optimum şartlardaki ekstraksiyonu deneysel olarak incelenerek Tablo 6.16 ve Şekil 6.17'de gösterilmektedir. 6 saatte bakırın % 95.9 ve çinkonun % 6.6'sı buna karşılık 10 saatte

bakırın % 99.4 ve çinkonun ise % 10.8'i ekstrakte olmaktadır. Denklem (3.15)'den ayırma faktörü 6 saatte 12.1, 10 saatte ise 7.7 olarak hesaplanmıştır.

### 6.10 Üçlü Karışımlar

310.7 mg/L Cu, 476.8 mg/L Zn ve 402.9 mg/L Ni'den ibaret üçlü karışımdan optimum şartlarda bakırın selektif olarak ekstraksiyonu ve ayrılması deneysel olarak incelenerek Tablo 6.17 ile Şekil 6.18'de gösterilmektedir. 5 saatte bakırın % 96.7, çinkonun % 16.2 ve nikelin ise % 0.7'si akstrakte olmaktadır. Bakırın üçlü karışımdan LIX 84 ile optimum şartlarda çinko ve nikelere göre ayırma faktörleri denklem (3.15) hesaplanarak 5 saatte sırasıyla 6.0 ve 134.4 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan optimum şartlarda bakırın üçlü karışımlardan LIX 84 ile ekstraksiyonundan bakırın çinkodan ziyade nikelere göre daha seçici olarak ayrıldığını göstermektedir.

### 6.11 Öneriler

Bakırın LIX 84 ile destekli sıvı membranlarla ekstraksiyonunda verimi daha fazla arttırmak için mevcut parametrelerdeki değişik ekstraktant, modifiyer, çözücü, sıyırma çözeltileri ve membran desteklerini (Poreflon (Sumitomo); Celgard 2500 çeşitli kalınlık ve porözitelere sahip); Accurel; Sartorius; Gore-Tex vs. gibi) kullanmak faydalı olabilir.

İçerisindeki bakırın bulunduğu pratik öneme sahip bazı atık çözeltilerden (veya atık sular) bakırın seçici olarak ayrılması, geriye kazanılması, hatta atık çözeltilerde mevcut tüm metallerin geriye kazanılması veya giderilmesi sanayide halen kullanılan "çöktürme" prosesine alternatif olarak ele alınmalıdır.

Besleme çözeltisi karıştırma hızı ile permeasyon katsayısı incelenmesinde karıştırma hızı 1200 ile 1500 dev/dak arasında 50 dev/dak aralıklarla denenmelidir.

LIX 84 konsantrasyonunu % 15 ile % 25 arasında değiştirilmiştir. % 25'den daha yüksek konsantrasyonlar alınarak, permeasyon katsayıları sabit olana kadar etkisi incelenmelidir.

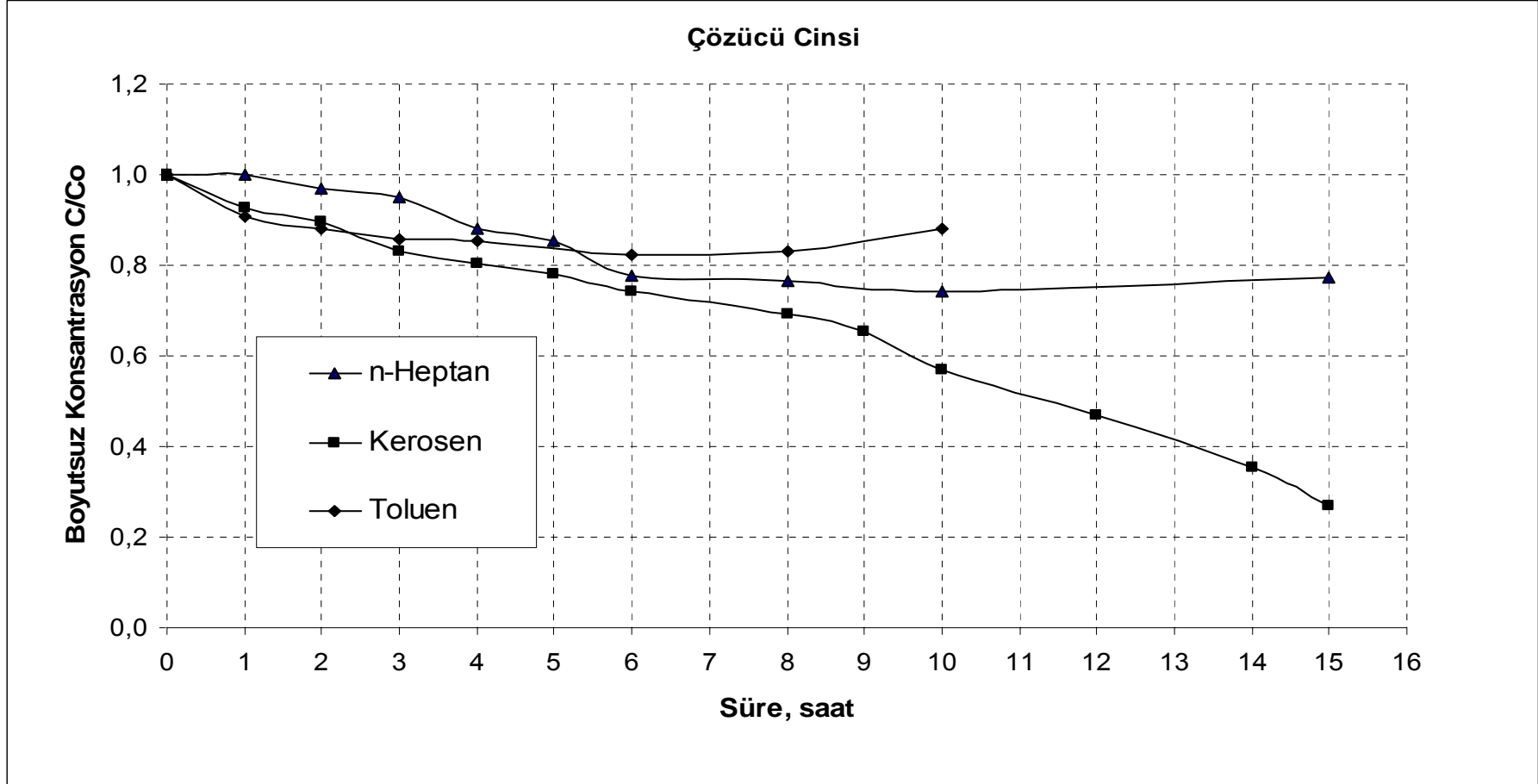
Optimum şartlarda bakır konsantrasyonunun kütle akısı ile değişmesi incelenmelidir.

Destekli sıvı membran prosesinin matematiksel modellenmesi yapılarak, teorik ve deneysel sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılabilir.

Tablo 6.1. Çözücü cinsinin bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü: % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

SÜRE (saat)	ÇÖZÜCÜ CİNSİ					
	n-Heptan		Kerosen		Toluen	
	C mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)
0	553,4	1	451,5	1	549,9	1
1	494,5	0,894	418,4	0,927	499,8	0,909
2	535,9	0,968	405	0,897	484,7	0,881
3	526,2	0,951	375	0,83	470,7	0,856
4	557,6	1,008	363,6	0,805	470,2	0,855
5	472,7	0,854	352,1	0,78	452,6	0,823
6	446,3	0,778	336,1	0,744		
7			312,8	0,693		
8	430,4	0,871	295,5	0,654	456,9	0,831
10	410,1	0,741	256,7	0,569	484,3	0,881
12			212,1	0,47		
14			159,8	0,354		
15	427,2	0,772	122,4	0,271		

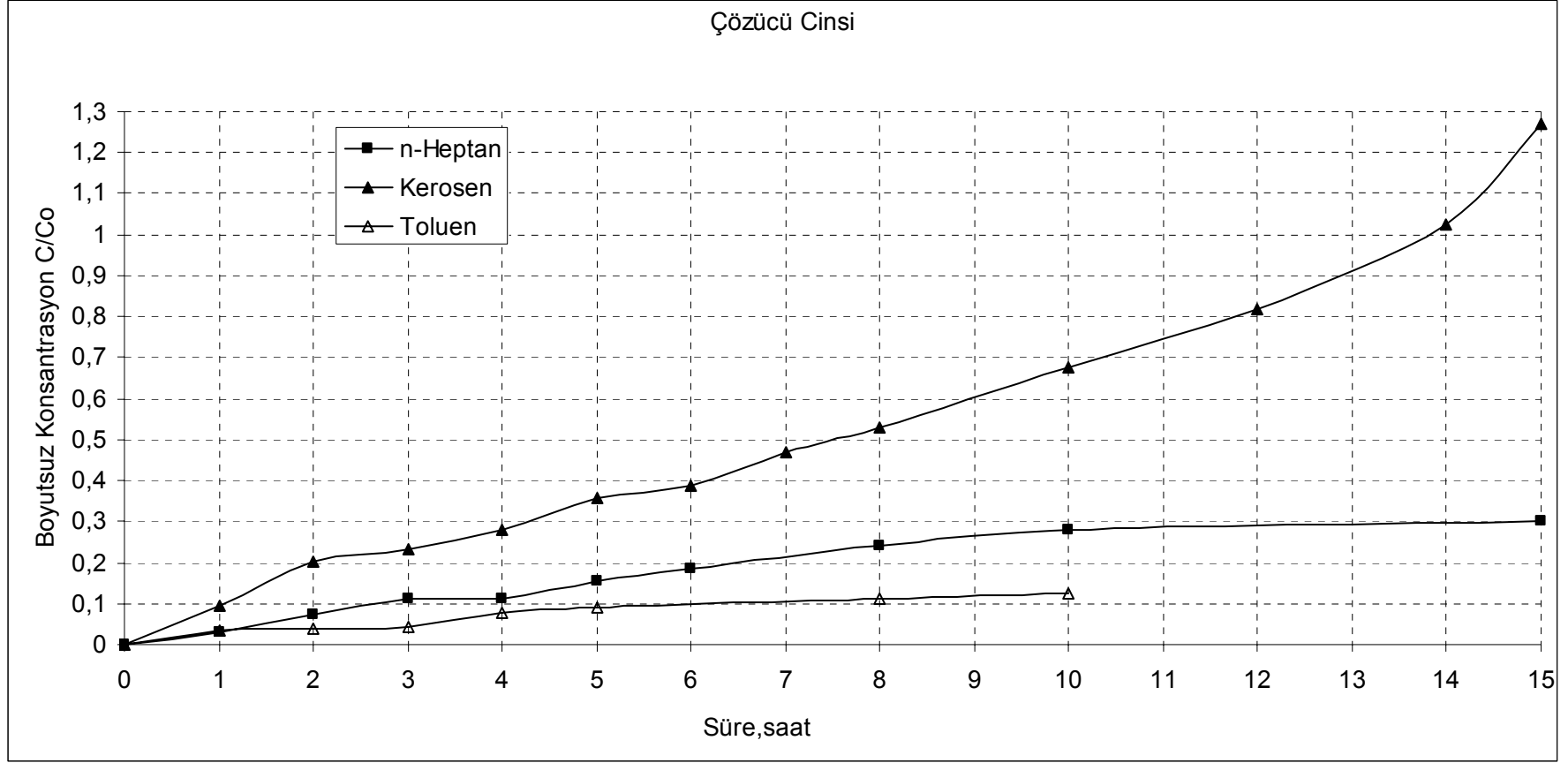




Şekil 6.1. Çözücü cinsinin bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo 6.2. Çözücü cinsinin bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

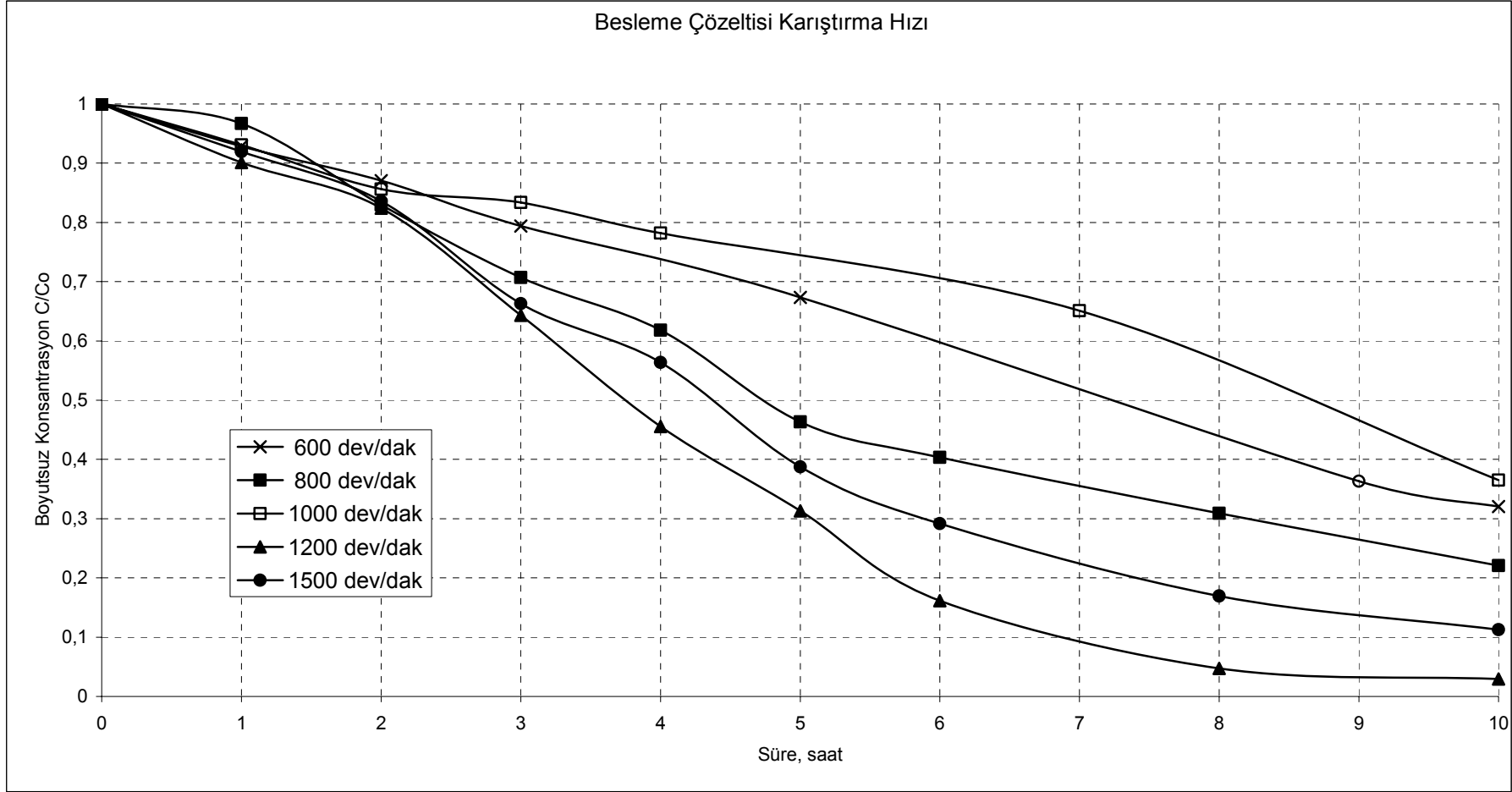
Süre, saat	Çözücü cinsi								
	n-Heptan			Kerosen			Toluen		
	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)
0	0	0,0	0	0	0,0	0	0	0	0
1	17,5	73,7	0,032	41,8	41,3	0,093	19,3	62,7	0,035
2	40,1	21,8	0,073	91,8	58,1	0,203	21,2	81,5	0,039
3	61,1	34,0	0,110	105,6	95,7	0,234	25,0	99,0	0,045
4	62,5		0,113	127,0	109,9	0,281	42,8	99,7	0,078
5	85,5	100,9	0,155	161,9	124,2	0,359	48,8	121,7	0,089
6	102,3	133,8	0,185	175,2	144,2	0,388			
7				211,7	173,4	0,469			
8	133,5	153,7	0,241	238,4	195,1	0,528	62,1	116,3	0,113
10	155,6	179,1	0,281	304,8	243,5	0,675	68,9	82,0	0,125
12				369,6	299,3	0,819			
14				463,4	364,6	1,026			
15	106,3	157,8	0,192	572,5	411,4	1,268			



Şekil 6.2. Çözücü cinsinin bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo 6.3. Besleme çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

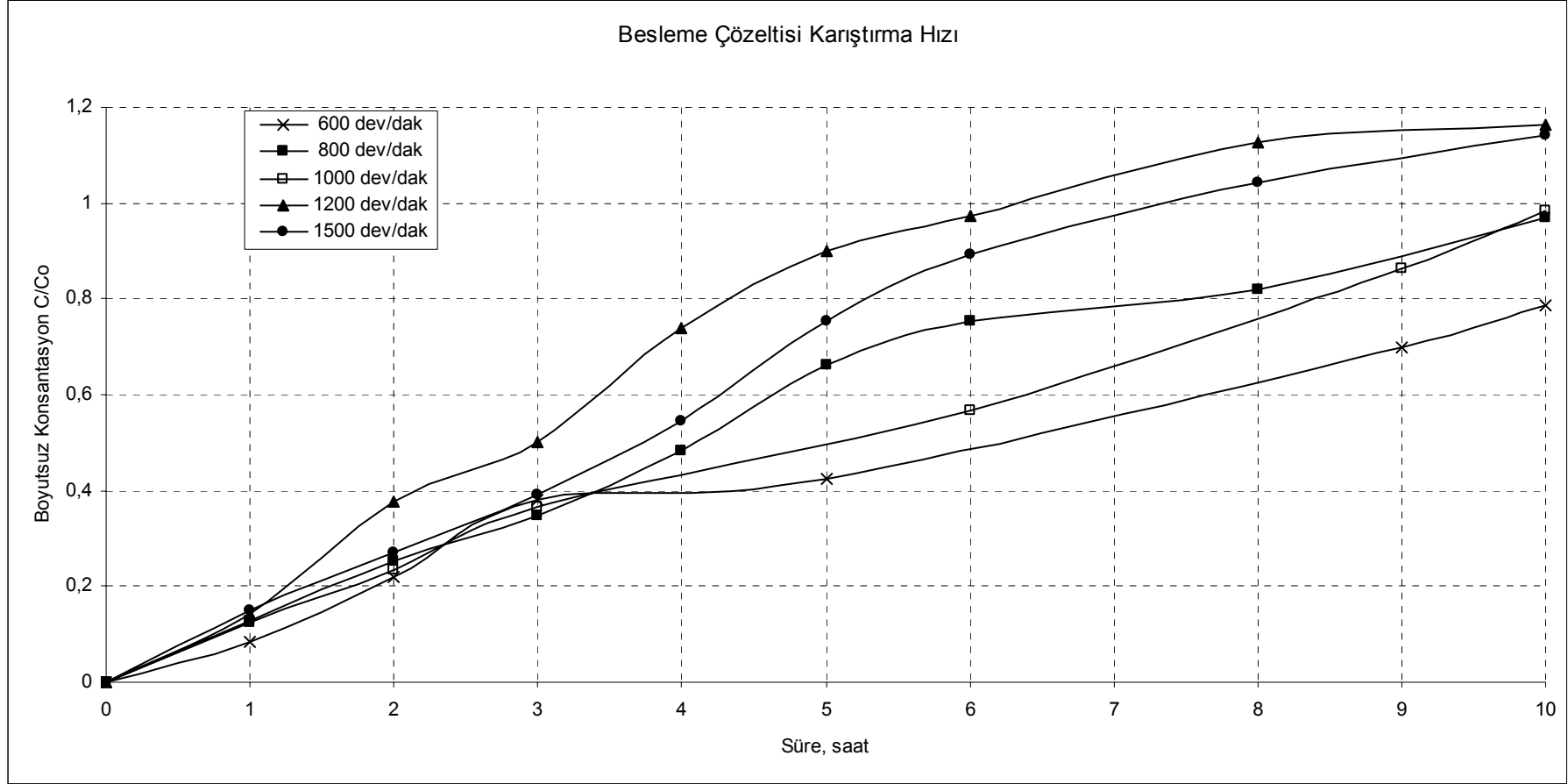
Süre, saat	Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızı									
	600 dev/dak		800 dev/dak		1000 dev/dak		1200 dev/dak		1500 dev/dak	
	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)
0	481,7	1,000	501,4	1,000	461,6	1,000	392,1	1,000	346,8	1,000
1	447,2	0,928	484,9	0,967	455,6	0,931	353,3	0,901	318,8	0,919
2	419,2	0,870	416,0	0,830	422,1	0,856	323,3	0,824	290,0	0,836
3	382,4	0,794	354,5	0,707	385,2	0,834	252,3	0,643	230,0	0,663
4			309,9	0,618	366,5	0,782	178,6	0,455	195,5	0,564
5	324,4	0,673	232,4	0,463			122,8	0,313	134,4	0,388
6			202,3	0,403			63,4	0,162	101,2	0,292
7					255,3	0,651				
8			155,0	0,309			18,5	0,047	58,8	0,169
9	174,8	0,363								
10	154,3	0,320	110,8	0,221	186,5	0,365	11,6	0,029	39,0	0,113



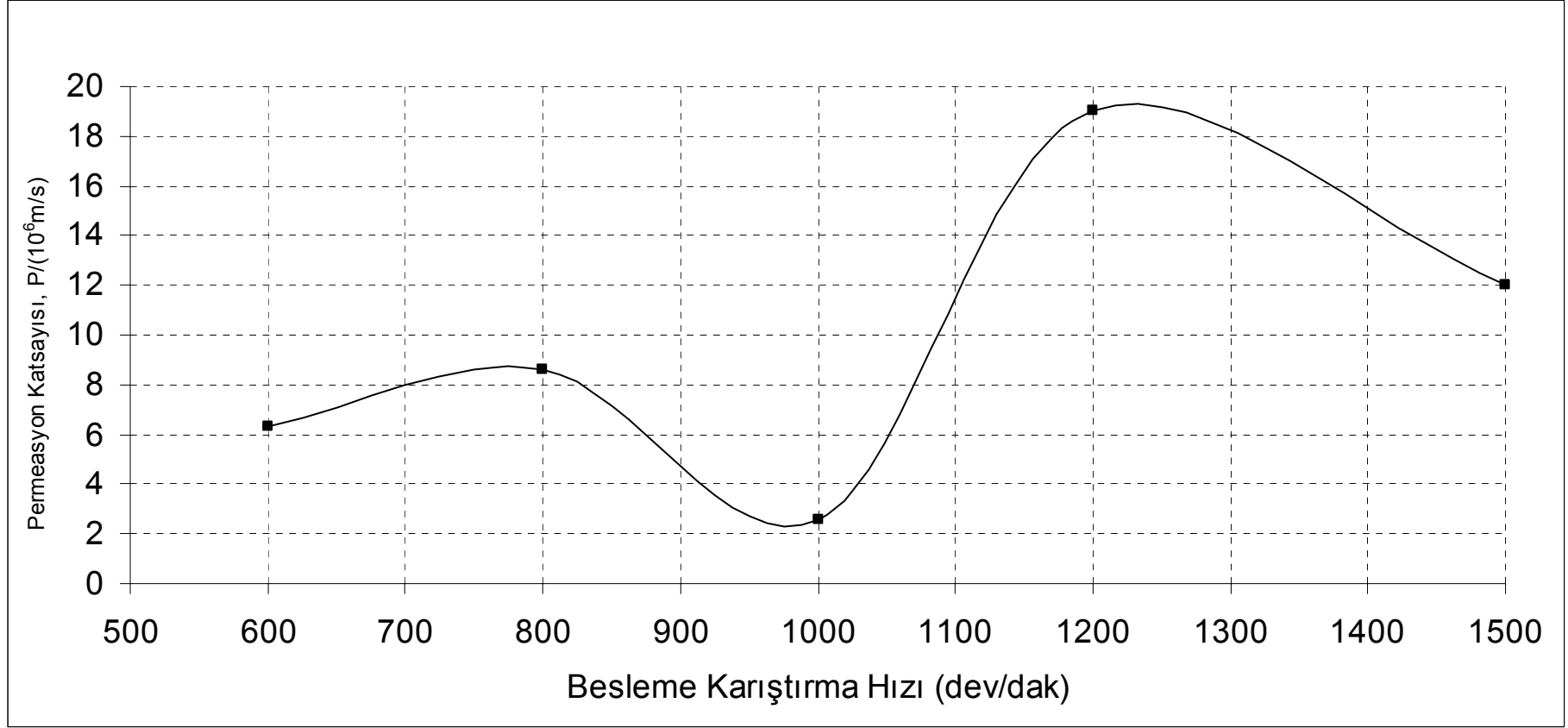
Şekil 6.3. Besleme çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo 6.4. Besleme çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

Süre, saat	Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızı														
	600 dev/dak			800 dev/dak			1000 dev/dak			1200 dev/dak			1500 dev/dak		
	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)
0	0	0	0	0,0	0,0	0,000	0	0	0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	40,5	168	0,084	64,8	20,6	0,129	68,2	88,3	0,125	55,9	48,5	0,143	51,7	35,0	0,149
2	105		0,218	127,0	106,7	0,253	102,5	156,7	0,235	147,9	86,1	0,377	94,5	71,0	0,273
3	183	133,4	0,38	173,6	183,7	0,346	110,6	186,9	0,365	196,2	174,8	0,500	136,2	146,0	0,393
4				242,0	239,3	0,483				290,3	266,9	0,740	188,7	189,2	0,544
5	203,6	35	0,423	332,3	336,3	0,663				352,6	336,7	0,899	261,8	265,5	0,755
6				377,1	373,9	0,752	125,6	197,2	0,568	381,1	410,9	0,972	310,2	307,0	0,894
7															
8				410,8	433,0	0,819				441,8	467,0	1,127	361,2	360,1	1,041
9	335,7	99,5	0,697				186,5	210,6	0,864						
10	378,1	204,6	0,785	485,9	488,3	0,969	298,6	315,8	0,985	456,1	475,7	1,163	395,6	384,8	1,141



Şekil 6.4. Besleme çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

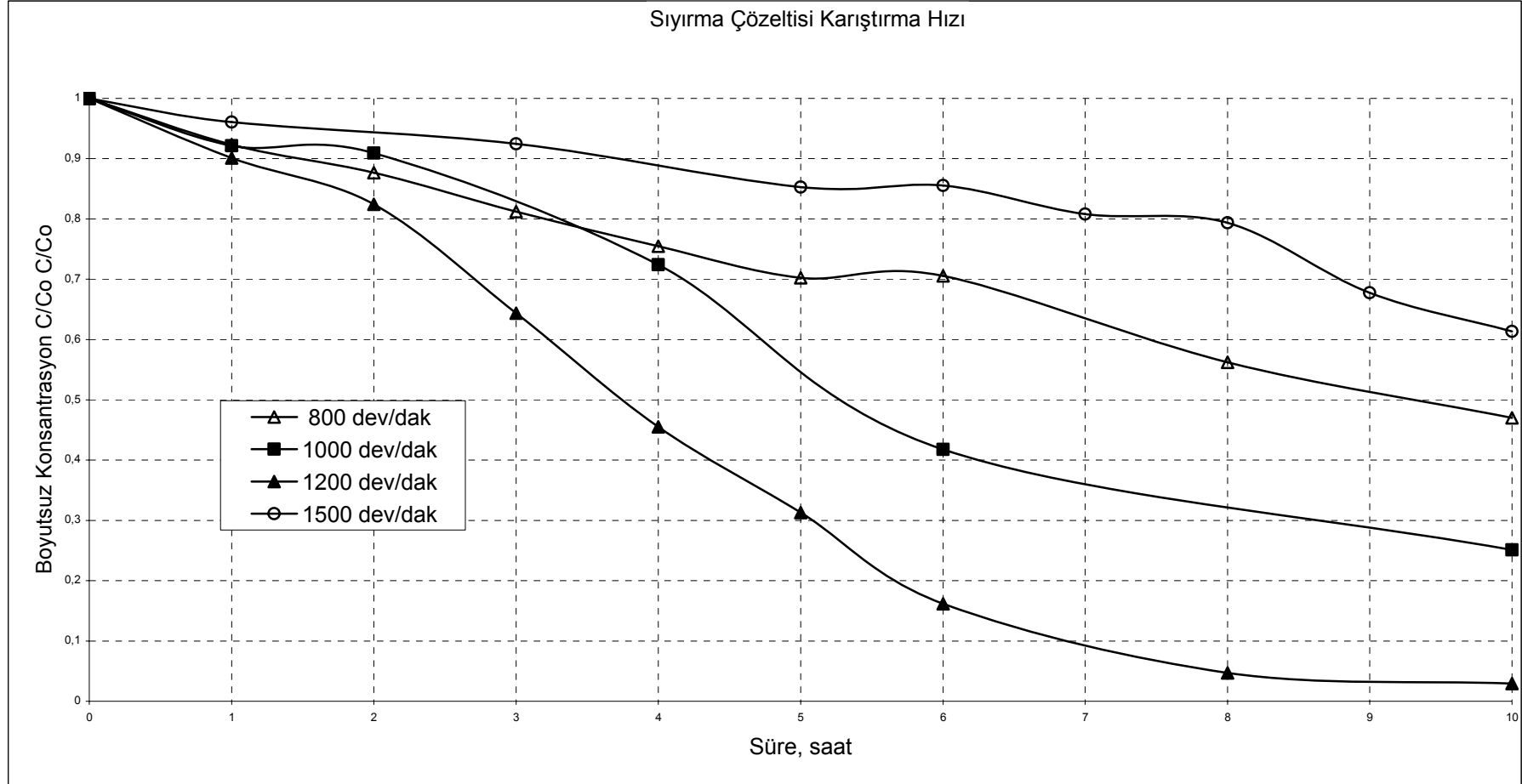


Şekil 6.5 Bakırın permeasyon katsayısının besleme çözeltisi karıştırma hızı ile değişmesi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 150 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Membran desteği : Sartorius (teflon))



Tablo 6.5. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi: (Çözücü: % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84): % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

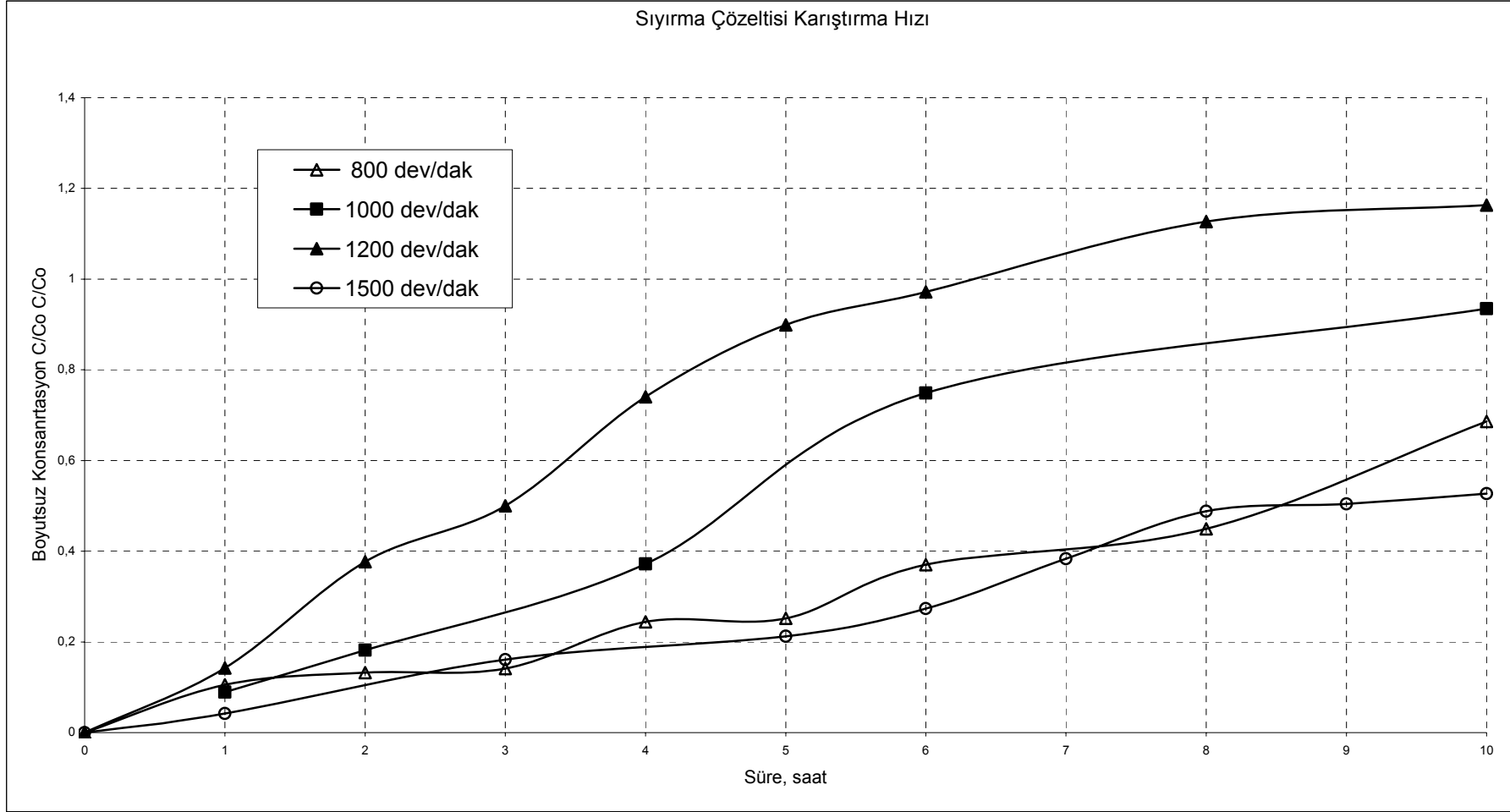
Süre, saat	Sıyırma Çözeltisi Karıştırma Hızı							
	800 dev/dak		1000 dev/dak		1200 dev/dak		1500 dev/dak	
	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)
0	436,9	1,000	498,8	1,000	392,1	1,000	465,1	1,000
1	403,3	0,923	459,7	0,922	353,3	0,901	446,9	0,961
2	383,1	0,877	453,5	0,909	323,3	0,824		
3	354,9	0,812			252,3	0,643	430,0	0,925
4	329,8	0,755	361,1	0,724	178,6	0,455		
5	306,9	0,702			122,8	0,313	396,7	0,853
6	308,2	0,705	208,4	0,418	63,4	0,162	397,8	0,855
7							375,7	0,808
8	245,6	0,562			18,5	0,047	369,2	0,794
9							315,1	0,677
10	205,4	0,470	125,2	0,251	11,6	0,029	285,2	0,613



Şekil.6.6. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi: (Çözücü: % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84): % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo 6.6. Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi: (Çözücü: % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84): % 20 w/w; Besleme çözeltilisi pH: 5.5; Besleme çözeltilisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

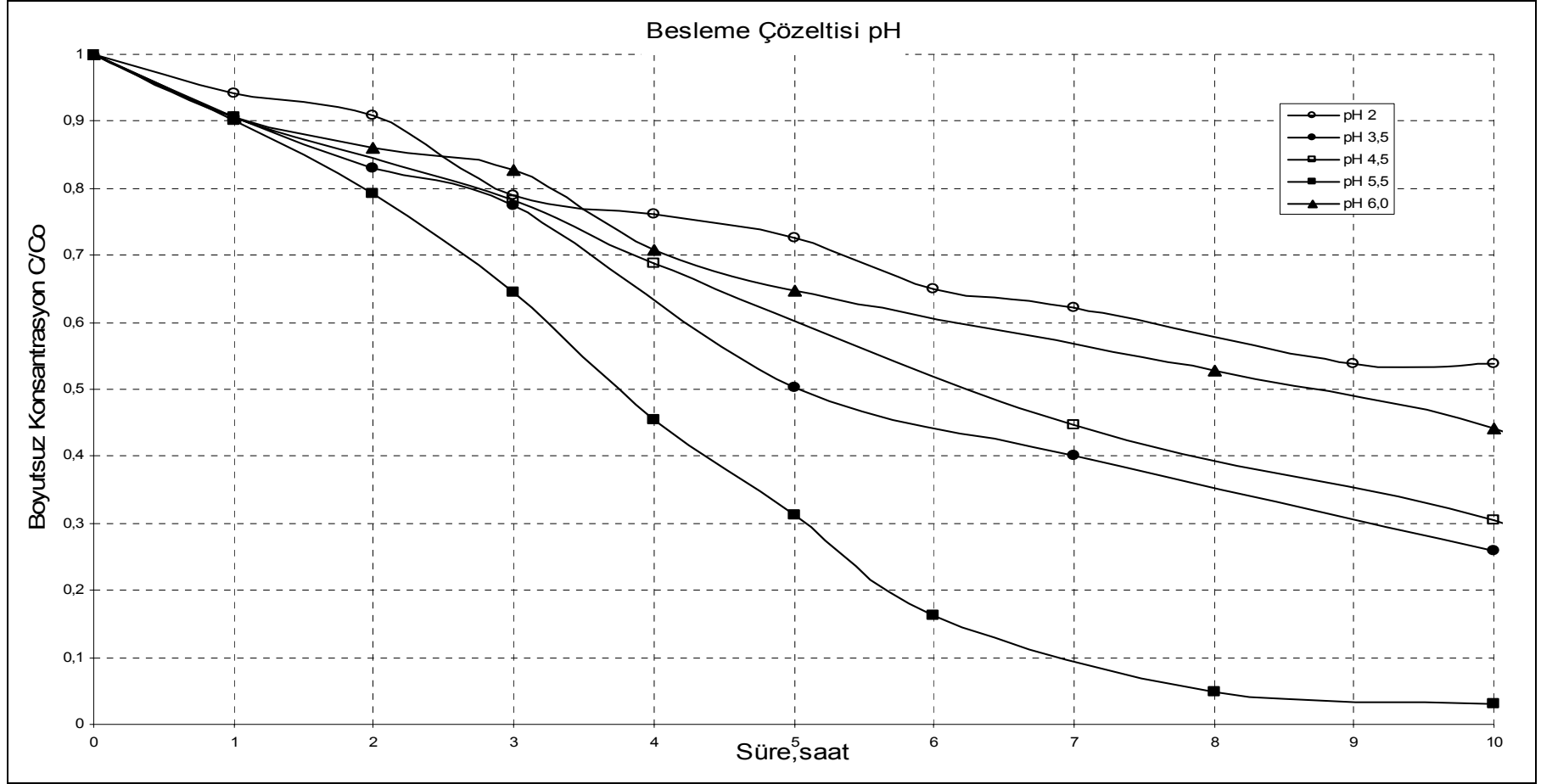
Süre, saat	Sıyırma Çözeltilisi Karıştırma Hızı											
	800 dev/dak			1000 dev/dak			1200 dev/dak			1500 dev/dak		
	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/Co (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/Co (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/Co (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/Co (-)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	46,1	142	0,105	141,6	127,2	0,299	41,8	41,3	0,093	19,5	22,8	0,042
2	57,8	192,2	0,132	262,7	138,9	0,554	91,8	58,1	0,203			
3	61,5	202,6	0,141	317,1	258	0,669	105,6	95,7	0,234	75,0	43,9	0,161
4	106,7	158,9	0,244	220,9	187,2	0,466	127	109,9	0,281	98,8	85,5	0,212
5	110	162,5	0,252	286,2	242,1	0,604	161,9	124,2	0,359			
6	161,7	160,8	0,37	292,9	387,8	0,618	175,2	144,2	0,388	127,3	84,1	0,274
7							211,7	173,4	0,469	178,4	111,7	0,384
8	196,2	239,1	0,449	238,9	417,5	0,504	238,4	195,1	0,528	227,1	119,9	0,488
9				192	453,1	0,405	304,8	243,5	0,675	234,4	187,5	0,504
10	230,6	250,1	0,686				369,6	299,3	0,819	232,5	224,9	0,500



Şekil.6.7. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi: (Çözücü: % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84): % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH: 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

Tablo 6.7. Besleme çözeltisi pH'ının bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen): % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

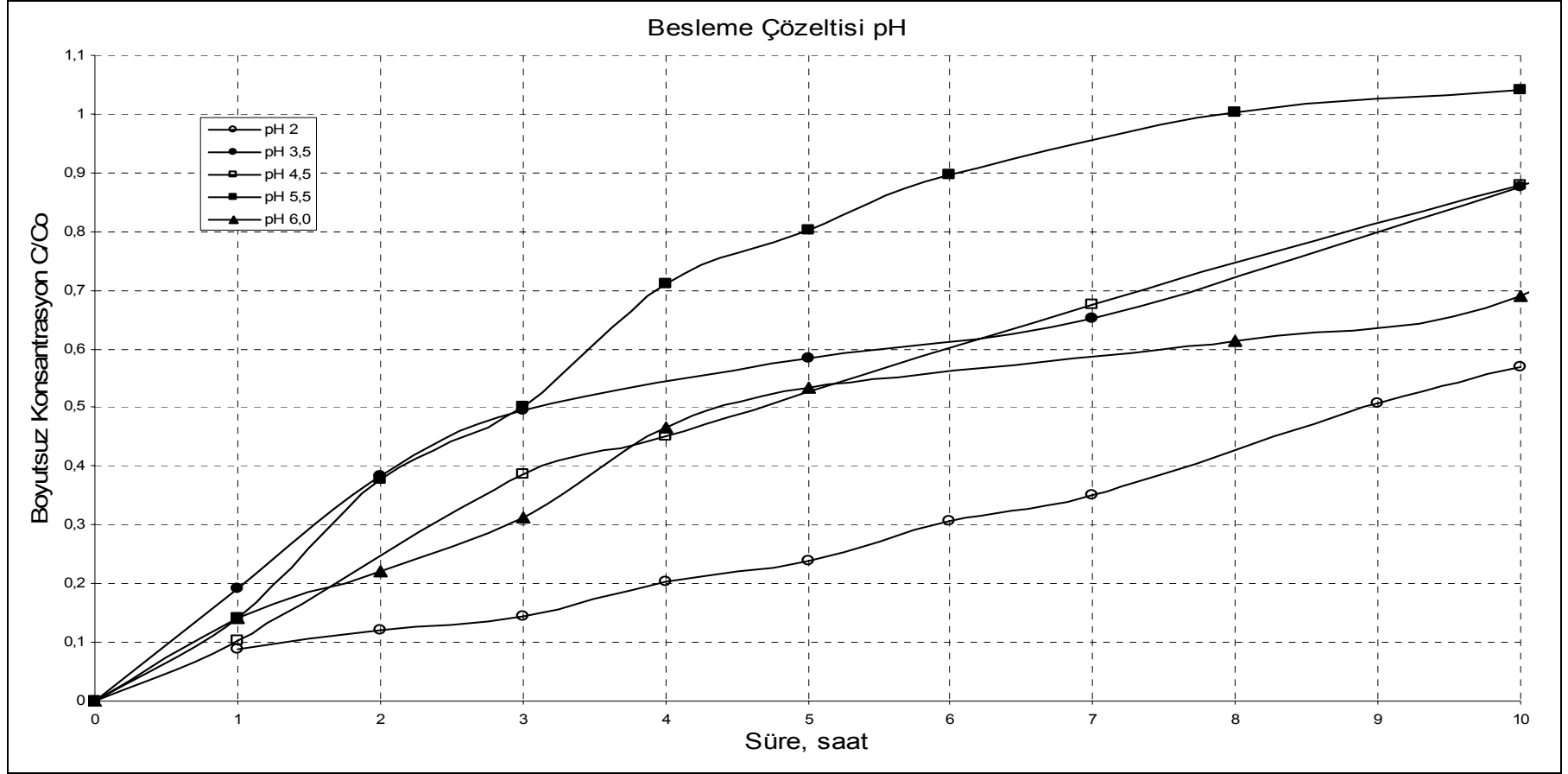
Süre, saat	Besleme Çözeltisi pH (besleme)									
	2,0		3,5		4,5		5,5		6,0	
	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)
0	498,0	1,000	395,6	1,000	550,3	1,000	392,1	1,000	489,0	1,000
1	469,3	0,942	358,2	0,905	499,2	0,907	353,3	0,901	443,2	0,906
2	452,9	0,909	328,2	0,829			310,8	0,793	420,9	0,861
3	392,7	0,789	306,3	0,774	430,5	0,782	252,3	0,643	404,7	0,828
4	379,3	0,762			378,6	0,688	178,6	0,455	346,8	0,709
5	361,5	0,726	199,2	0,504			122,8	0,313	316,0	0,646
6	323,9	0,650					63,4	0,162		
7	309,1	0,621	158,2	0,400	245,6	0,446				
8	267,6	0,537					18,5	0,047	258,2	0,528
10	268,0	0,538	102,6	0,259	166,9	0,303	11,6	0,029	215,8	0,441



Şekil 6.8. Besleme çözeltisi pH'nın bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo 6.8. Besleme çözeltisi pH'nın bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

Süre, saat	Besleme Çözeltisi pH (sıyırma)														
	2,0			3,5			4,5			5,5			6,0		
	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	44,6	35,9	0,089	76,2	46,8	0,193	56,3	63,9	0,102	55,9	48,5	0,143	69,4	57,3	0,142
2	60,4	56,4	0,121	151,7	84,3	0,383				147,9	101,7	0,377	107,5	85,2	0,220
3	72,5	131,6	0,146	195,8	174,1	0,495	213,4	149,7	0,388	196,2	174,8	0,500	153,2	105,4	0,313
4	101,0	148,3	0,203				247,8	214,5	0,450	279,0	266,9	0,712	228,2	177,8	0,467
5	118,6	170,6	0,238	231,5	245,5	0,585				315,1	336,7	0,803	261,7	216,3	0,535
6	152,1	217,6	0,305							351,2	410,9	0,896			
7	174,4	236,1	0,350	258,1	296,8	0,652	370,9	380,8	0,674						
8	252,3	288,0	0,507							392,9	467,0	1,002	299,9	288,5	0,613
10	284,1	287,4	0,571	346,7	366,3	0,876	483,3	479,2	0,878	408,4	475,7	1,041	338,2	341,5	0,692

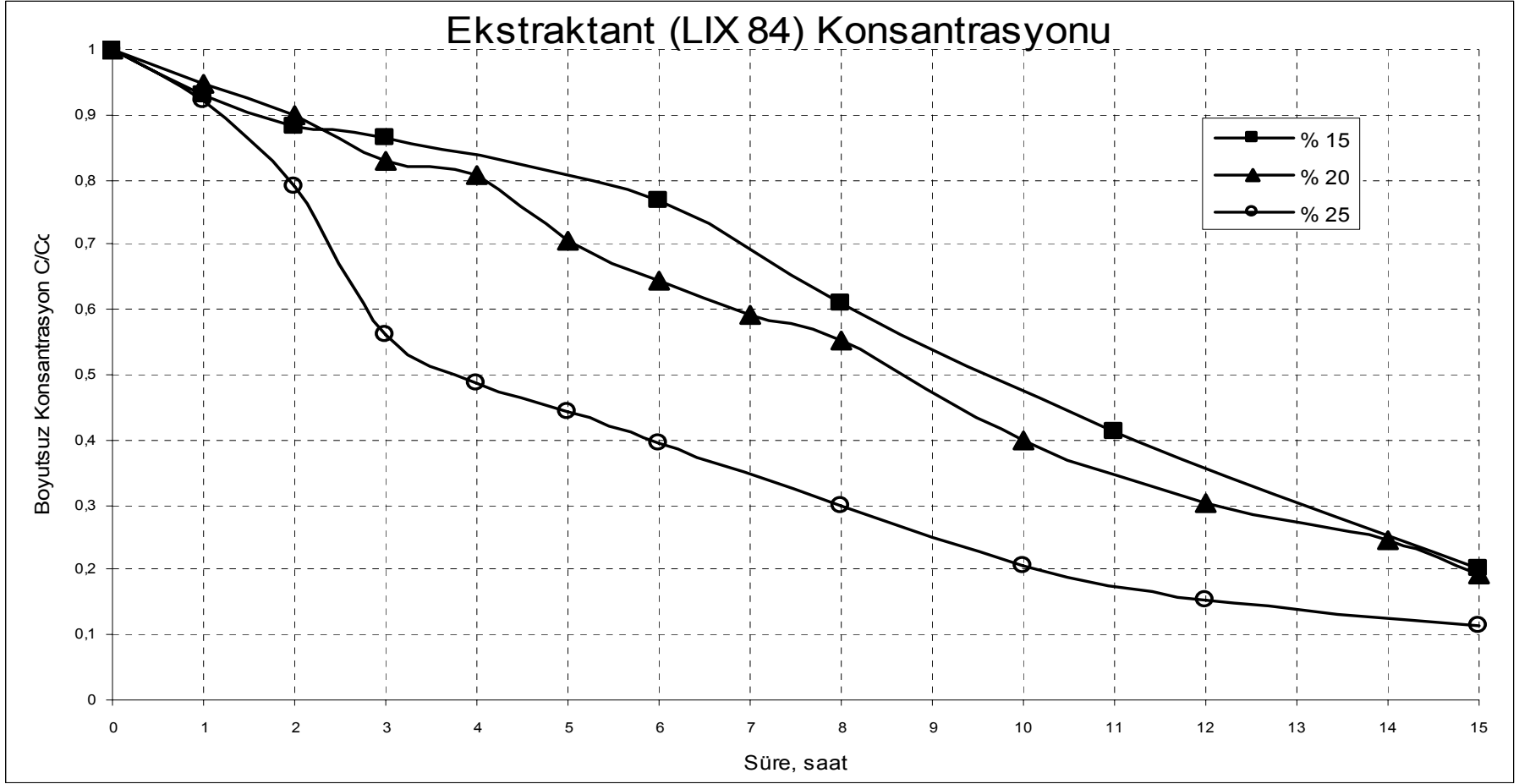


Şekil 6.9. Besleme çözeltisi pH'nın bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))



Tablo 6.9. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Besleme çözeltisi pH:5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

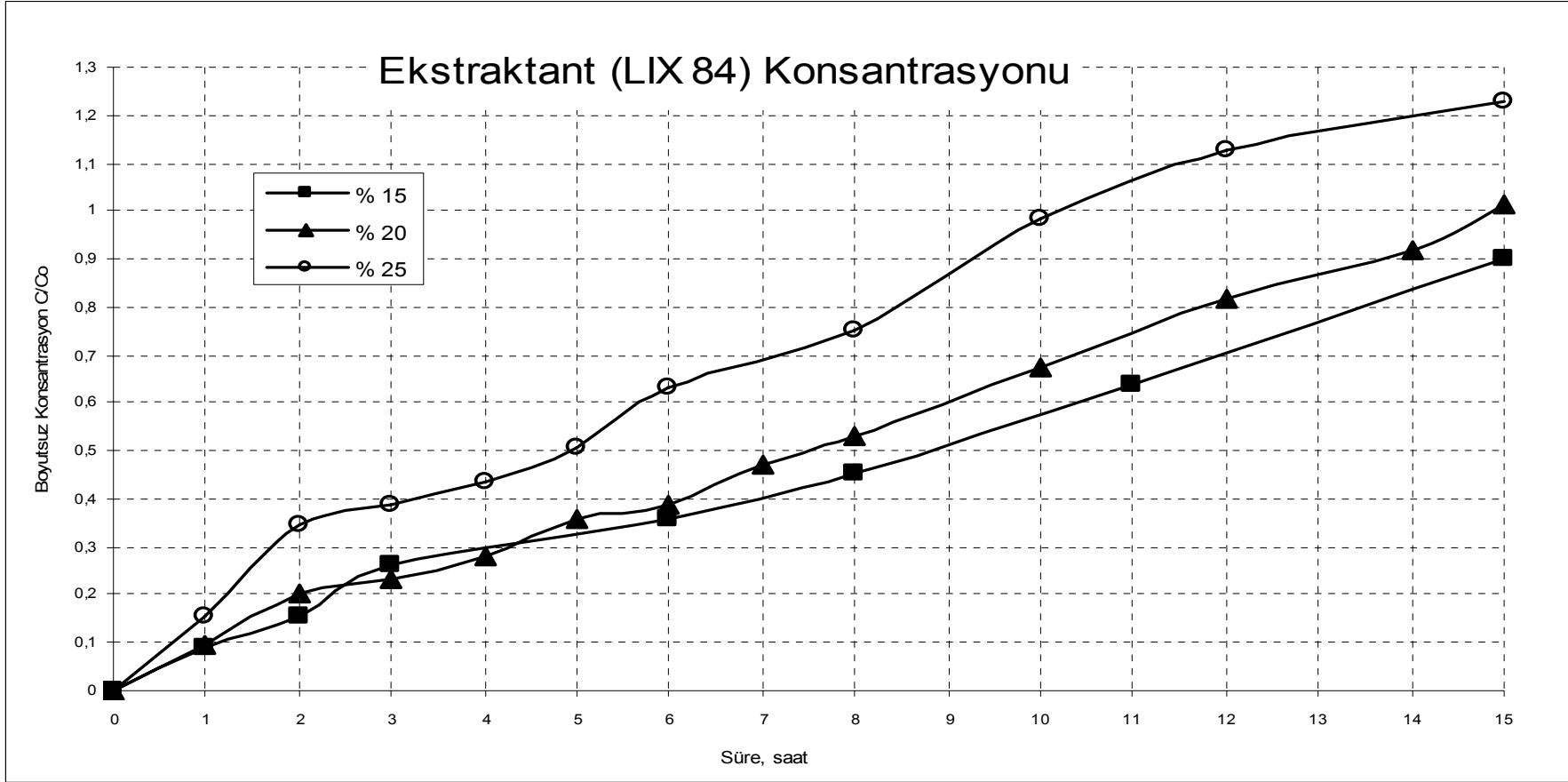
Süre, saat	Ekstraktant (LIX 84) Konsantrasyonu					
	% 15		% 20		% 25	
	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)
0	456,5	1	451,5	1	490,7	1
1	388,1	0,93	418,4	0,947	401,6	0,919
2	393	0,881	405	0,897	289,7	0,79
3	394,4	0,864	375	0,83	299,6	0,561
4			363,6	0,805	238,3	0,486
5			352,1	0,708	217,6	0,443
6	350,6	0,768	336,1	0,644	193,9	0,395
7			312,8	0,593		
8	278,7	0,611	295,5	0,554		0,298
10			256,7	0,399		0,206
11	154,6	0,411				
12			212,1	0,301		0,153
14			159,8	0,244		
15	4,7	0,201	122,4	0,191		0,112



Şekil 6.10. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Besleme çözeltisi pH:5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

Tablo 6.10. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Besleme çözeltisi pH:5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

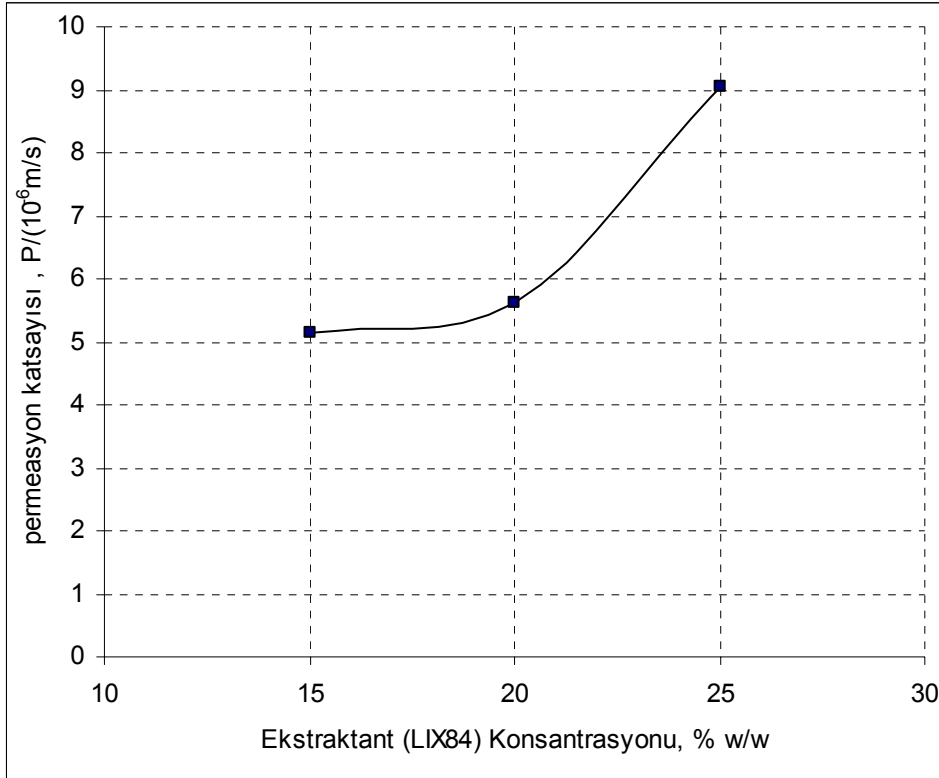
Süre, saat	Ekstraktant (LIX 84) Konsantrasyonu								
	% 15			% 20			% 25		
	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	87	85,5	0,092	41,8	41,3	0,093	28,7	111,3	0,158
2	118,5	79,3	0,156	91,8	58,1	0,203	218,1	251,3	0,344
3	135,4	77,6	0,261	105,6	95,7	0,234	190,2	238,8	0,388
4				127	109,9	0,281	213,8	315,4	0,436
4				161,9	124,2	0,359	249,2	341,4	0,508
6	168,3	132,4	0,358	175,2	144,2	0,388	311,5	308,5	0,635
7				211,7	173,4	0,469			
8	215,5	222,2	0,455	238,4	195,1	0,528			0,751
10				304,8	243,5	0,675			0,986
11	321,4	315,6	0,641						
12				369,6	299,3	0,819			1,125
14				463,4	364,6	0,921			
15	492,4	564,8	0,901	572,5	411,4	1,015			1,23



Şekil 6.11. Ekstraktant (LIX 84) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Besleme çözeltisi pH:5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

Tablo 6.11. LIX 84 Konsantrasyonu ile permeasyon katsayısının değişmesi: (Besleme çözeltisi pH:5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

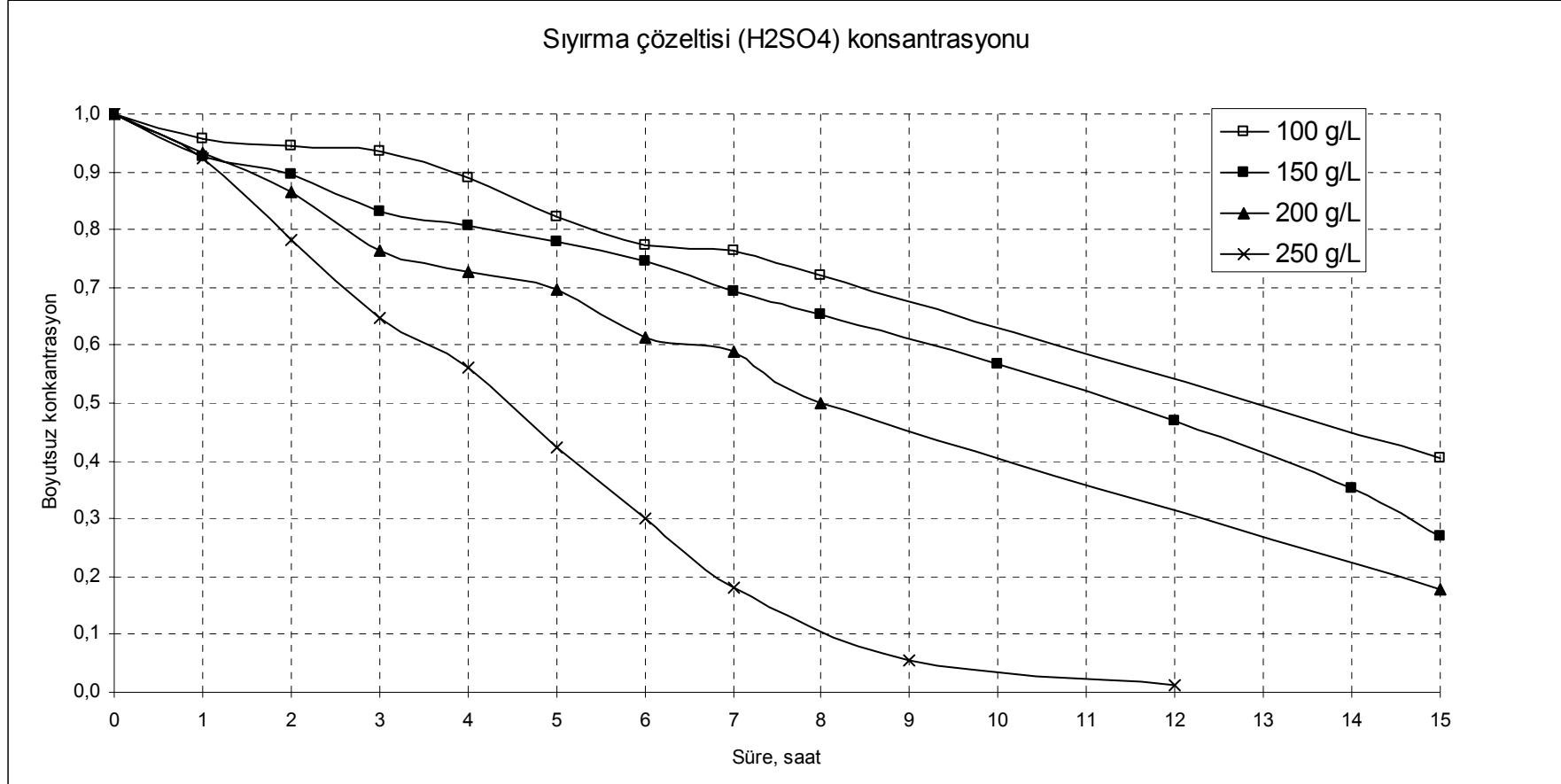
LIX 84 Konsantrasyonu (w/w)	Permeasyon Katsayısı, P (m/s)
%15	5,145.10 <sup>-6</sup>
%20	5,606.10 <sup>-6</sup>
%25	9,040.10 <sup>-6</sup>



şekil 6.12. LIX 84 Konsantrasyonu ile permeasyon katsayısının değişmesi: Besleme çözeltisi pH:5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği: Sartorius (teflon))

Tablo 6.12. Sıyırma çözeltisi (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH :5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Süre, saat	Sıyırma Çözeltisi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Konsantrasyonu							
	100 g/L		150 g/L		200 g/L		250 g/L	
	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)
0	435,5	1,000	451,5	1,000	456,8	1,000	599,9	1,000
1	417,2	0,958	418,4	0,927	426,4	0,933	554,3	0,924
2	411,9	0,946	405	0,897	395,5	0,866	468,6	0,781
3	408	0,937	375	0,831	349,4	0,765	388,1	0,647
4	387,1	0,889	363,6	0,805	332,4	0,728	336,9	0,562
5	358,3	0,823	352,1	0,780	317,7	0,695	254,7	0,425
6	336,9	0,774	336,1	0,744	280,6	0,614	180,8	0,301
7	332,3	0,763	312,8	0,693	269,2	0,589	107,8	0,180
8	314,4	0,722	295,5	0,654	228,3	0,500		
9							33,0	0,055
10			256,7	0,569				
12			212,1	0,470			6,9	0,012
14			159,8	0,354				
15	175,8	0,404	122,4	0,271	81,4	0,178		

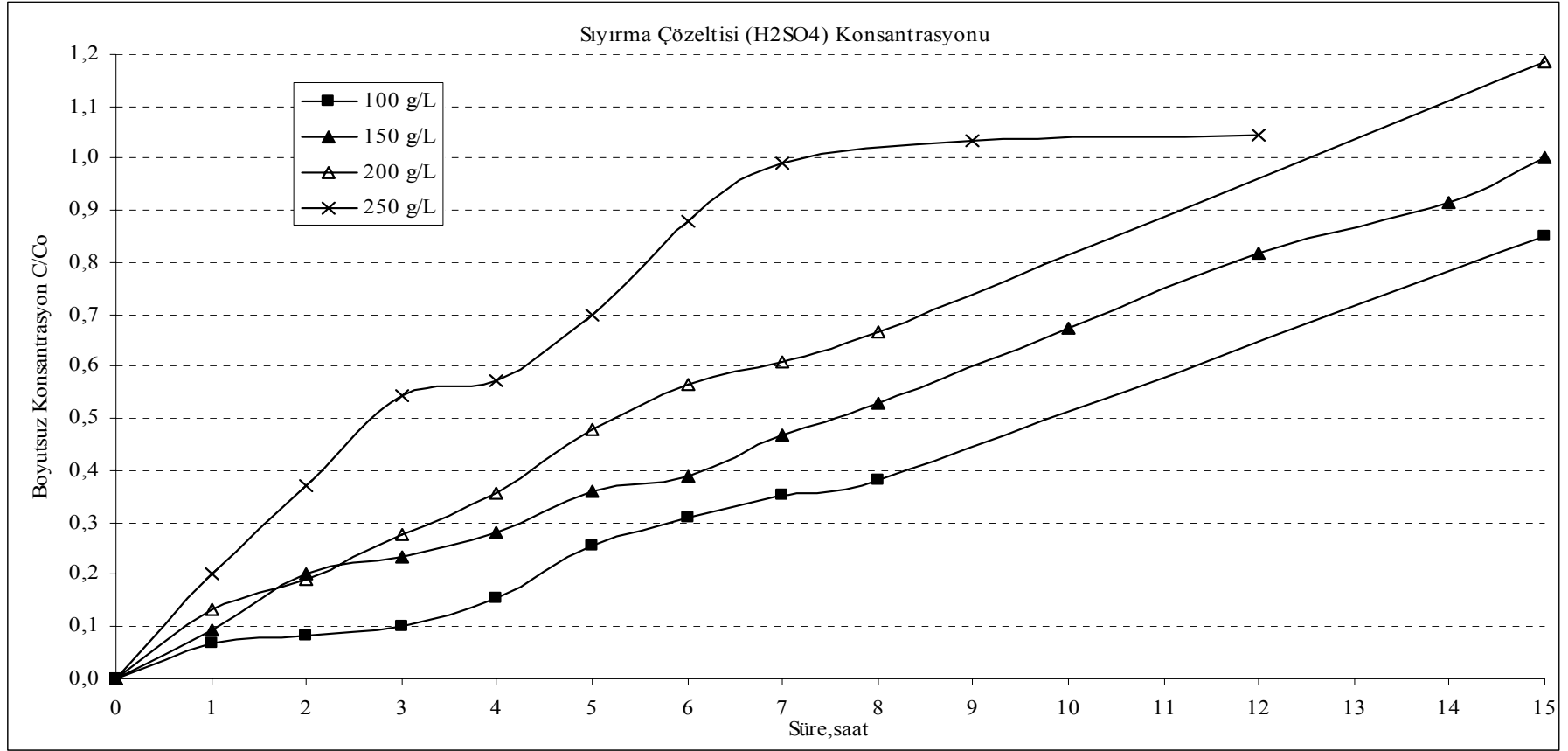


Şekil.6.13. Sıyırma çözeltilisi (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltilisi pH : 5.5; Besleme çözeltilisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo.6.13. Sıyırma çözeltilisi (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltilisi pH : 5.5; Besleme çözeltilisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Süre, saat	Sıyırma Çözeltilisi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Konsantrasyonu											
	100 g/L			150 g/L			200 g/L			250 g/L		
	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,000
0	30,21	0	0,069	41,8	41,3	0,093	61,6	0,5	0,135	121,8	57,0	0,203
1	35,7	22,875	0,082	91,8	58,1	0,203	87	39,1	0,190	222,3	164,1	0,370
2	44,6	29,5	0,102	105,6	95,7	0,234	126,9	109,2	0,278	326,3	264,7	0,544
3	67,8	34,375	0,156	127	109,9	0,281	162,5	118	0,356	344,6	328,8	0,574
4	111,3	60,5	0,256	161,9	124,2	0,359	218,9	123,9	0,479	419,5	431,5	0,699
5	134,3	96,5	0,308	175,2	144,2	0,388	258,2	145,2	0,565	527,0	523,9	0,878
6	154,1	123,25	0,354	211,7	173,4	0,469	278,9	196,9	0,611	595,4	615,1	0,993
7	166,2	129	0,382	238,4	195,1	0,528	305	223,1	0,668			
8										620,7	708,7	1,035
9				304,8	243,5	0,675						
12				369,6	299,3	0,819				627,5	741,2	1,046
14				413,4	364,6	0,916						
15	370,3	151,375	0,850	452,5	411,4	1,002	542	566,7	1,187			

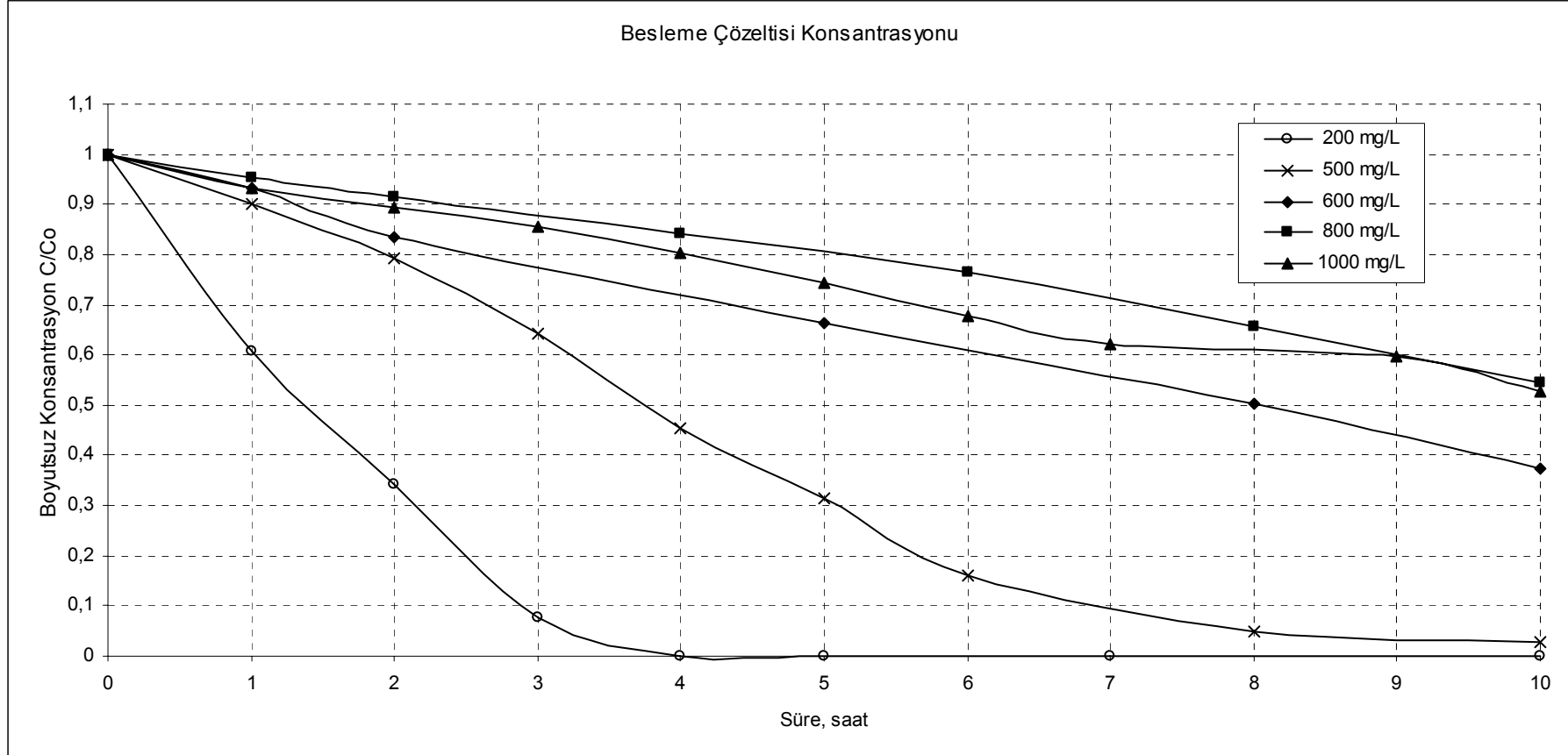




Şekil.6.14.. Sıyırma çözeltisi (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) konsantrasyonunun bakır ekstraksiyonuna etkisi (Çözücü (Kerosen) : % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w; Besleme çözeltisi pH : 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo.6.14. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun bakır ekstraksiyon hızına etkisi (Çözücü (Kerosen) %75; Ekstraktant (LIX 84) %25 w/w; Besleme çözeltisi pH : 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

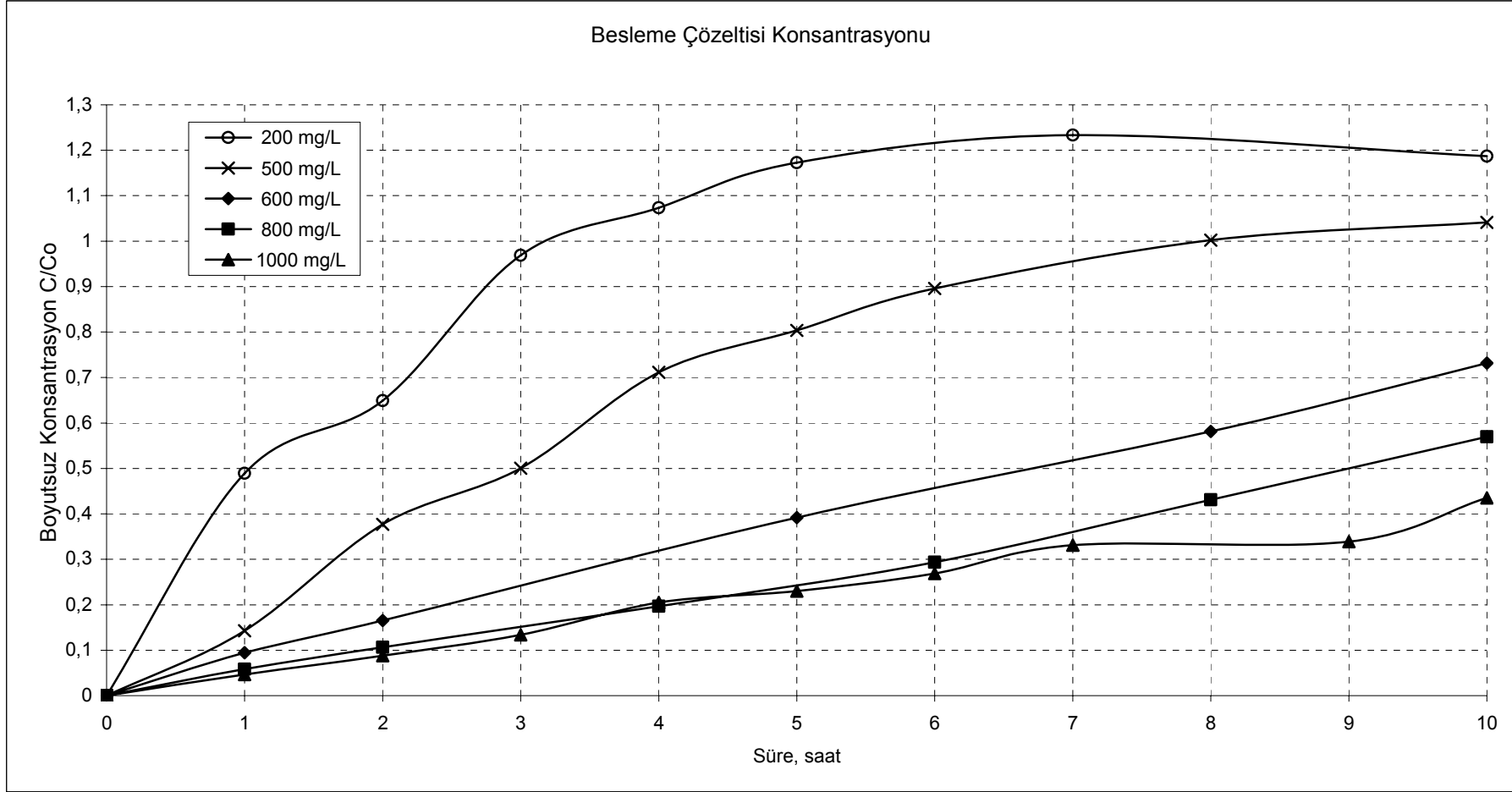
Süre, saat	Besleme Çözeltisi Konsantrasyonu									
	200 mg/L		500 mg/L		600 mg/L		800 mg/L		1000 mg/L	
	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)	C, mg/L	C/Co (-)
0	182,9	1,000	392,1	1,000	544,6	1,000	687,7	1,000	1031,9	1,000
1	110,9	0,606	353,3	0,901	508,0	0,933	655,8	0,954	963,1	0,933
2	62,6	0,342	310,8	0,793	454,7	0,835	629,2	0,915	923,6	0,895
3	14,4	0,079	252,3	0,643					881,4	0,854
4	0,0	0,000	178,6	0,455			579,6	0,843	829,6	0,804
5	0,0	0,000	122,8	0,313	360,9	0,663			766,2	0,743
6			63,4	0,162			526,2	0,765	697,7	0,676
7	0,0	0,000							639,7	0,620
8			18,5	0,047	273,9	0,503	450,6	0,655		
9									617,3	0,598
10	0,0	0,000	11,6	0,029	202,9	0,372	374,4	0,544	543,4	0,527



Şekil 6.15. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun bakır ekstraksiyon hızına etkisi (Çözücü (Kerosen) %75; Ekstraktant (LIX 84) %25 w/w; Besleme çözeltisi pH : 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo.6.15. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonun bakır ekstraksiyon hızına etkisi (Çözücü (Kerosen) %75; Ekstraktant (LIX 84) %25 w/w; Besleme çözeltisi pH : 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

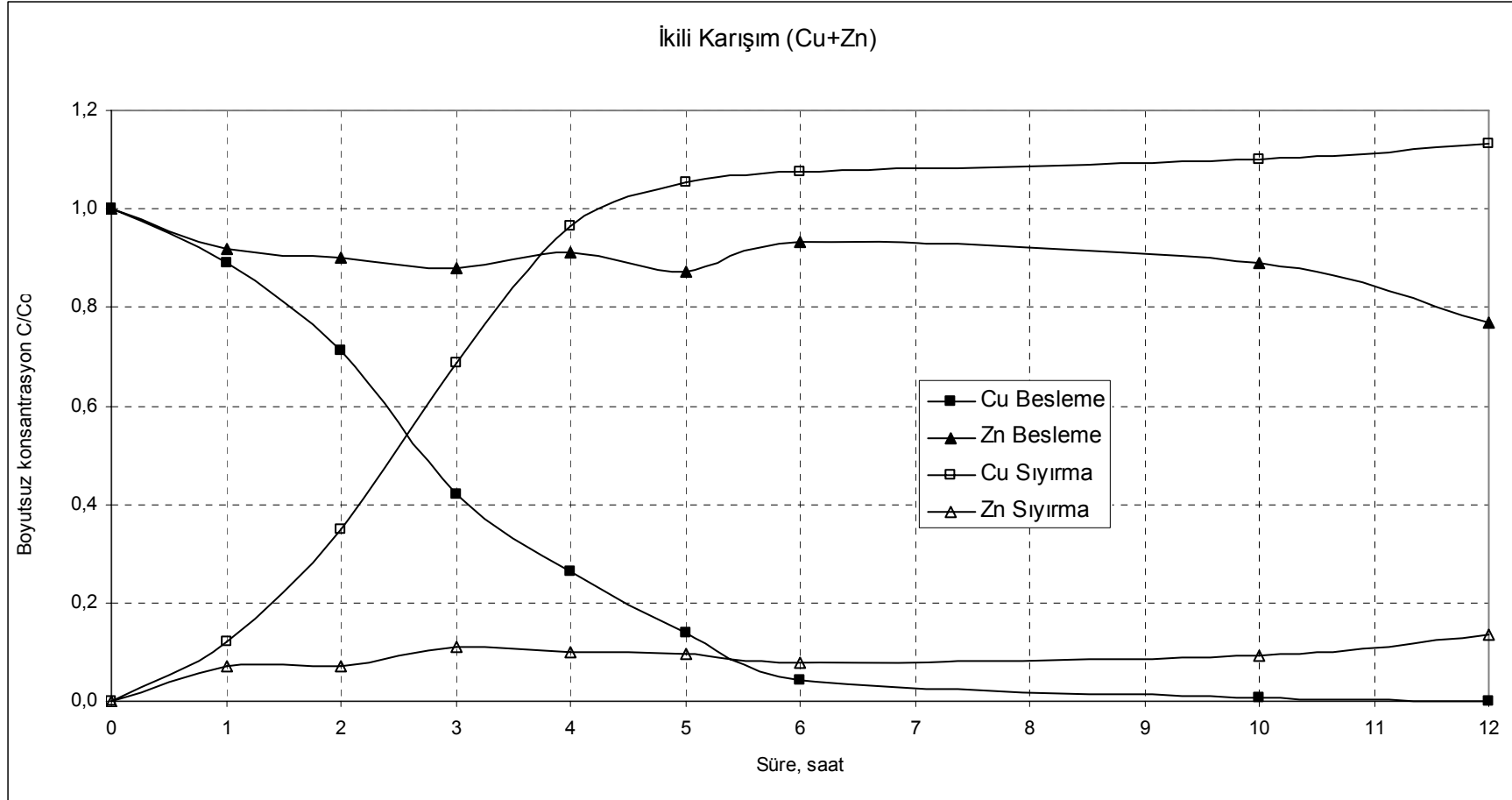
Süre, saat	Besleme Çözeltisi Konsantrasyonu														
	200 mg/L			500 mg/L			600 mg/L			800 mg/L			1000 mg/L		
	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)
0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	89,5	90,0	0,489	55,9	48,5	0,143	51,4	45,8	0,094	43,9	40,0	0,058	47,7	86,0	0,046
2	118,8	150,4	0,649	147,9	101,7	0,377	89,9	112,4	0,165	79,6	73,2	0,106	91,1	135,4	0,088
3	177,3	210,7	0,969	196,2	174,8	0,500							138,0	188,1	0,134
4	196,4	228,7	1,073	279,0	266,9	0,712				160,2	135,1	0,196	211,5	252,9	0,205
5	214,5	228,7	1,173	315,1	336,7	0,803	213,3	229,7	0,392				237,2	332,1	0,230
6				351,2	410,9	0,896				233,1	202,0	0,294	277,1	417,7	0,269
7	225,7	228,7	1,234										341,6	490,2	0,331
8				392,9	467,0	1,002	316,8	338,4	0,582	330,7	296,4	0,431			
9													349,7	518,2	0,339
10	217,2	228,7	1,187	408,4	475,7	1,041	398,5	427,2	0,732	433,8	391,7	0,570	448,8	610,6	0,435



Şekil 6.16. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun bakır ekstraksiyon hızına etkisi (Çözücü (Kerosen) %75; Ekstraktant (LIX 84) %25 w/w; Besleme çözeltisi pH : 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo 6.16. İkili bir karışımdan (Cu+Zn) optimum şartlarda bakırın LIX 84 ile selektif olarak ayrılması; (Besleme çözeltisi: 300 mg/L Cu+500 mg/L Zn; Çözücü (Kerosen) %75; Ekstraktant (LIX 84) %25 w/w; Besleme çözeltisi pH : 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Süre, saat	Besleme				Sıyırma					
	Cu 300 mg/L		Zn 500mg/L		Cu 300 mg/L			Zn 500mg/L		
	C	C/Co	C	C/Co	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/Co (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/Co (-)
0	259,6	1,000	517,8	1,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	231,0	0,890	476,6	0,920	31,6	35,8	0,122	36,7	51,6	0,071
2	184,9	0,712	466,9	0,902	90,7	93,4	0,349	36,9	63,7	0,071
3	109,1	0,420	455,6	0,880	178,4	188,1	0,687	57,0	77,7	0,110
4	68,5	0,264	472,2	0,912	250,2	239,0	0,964	50,8	57,0	0,098
5	36,5	0,141	452,7	0,874	273,7	278,9	1,054	50,2	81,4	0,097
6	10,8	0,041	483,4	0,934	279,0	311,1	1,075	40,3	43,0	0,078
10	1,5	0,006	461,9	0,892	285,8	322,7	1,101	48,8	69,9	0,094
12	0,3	0,001	399,1	0,771	293,8	324,2	1,132	69,5	148,4	0,134

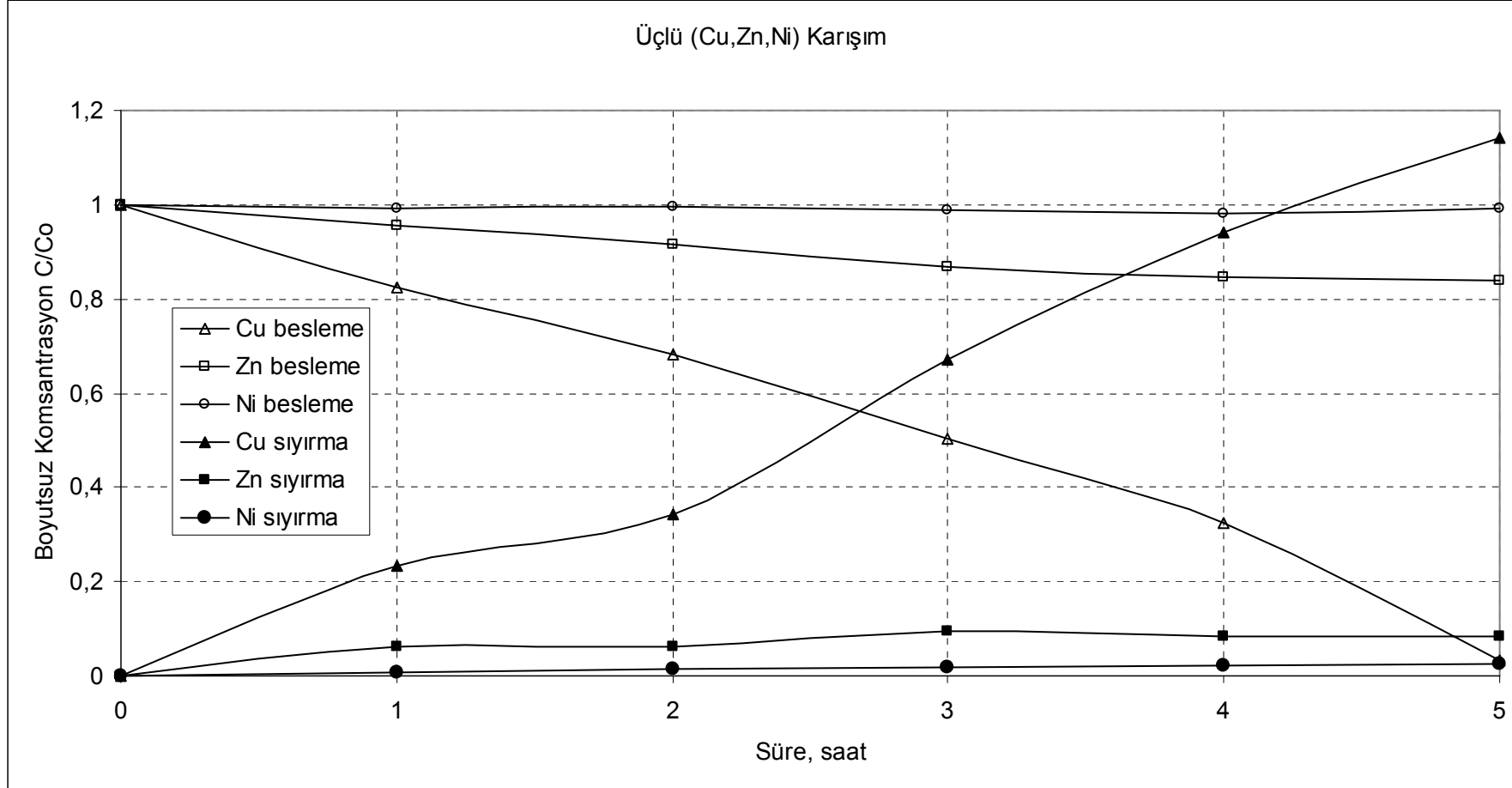


Şekil 6.17. İkili bir karışımdan (Cu+Zn) optimum şartlarda bakırın LIX 84 ile selektif olarak ayrılması; (Besleme çözeltisi: 300 mg/L Cu+500 mg/L Zn; Çözücü (Kerosen) %75; Ekstraktant (LIX 84) %25 w/w; Besleme çözeltisi pH : 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Tablo 6.17. Üçlü bir karışımdan (Cu+Zn+Ni) optimum şartlarda bakırın LIX 84 ile selektif olarak ayrılması; (Besleme çözeltisi: 300 mg/L Cu+500 mg/L Zn+400 mg/L Ni; Çözücü (Kerosen) %75; Ekstraktant (LIX 84) %25 w/w; Besleme çözeltisi pH : 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

Süre, saat	Üçlü Karışım (Cu+Zn+Ni)														
	Besleme						Sıyırma								
	Cu		Zn		Ni		Cu			Zn			Ni		
	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)	C, mg/L (den.)	C, mg/L (teo.)	C/C <sub>0</sub> (-)
0	310,7	1,000	476,8	1,000	402,9	1,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,000
1	256,4	0,825	456,3	0,957	400,1	0,993	72,5	67,9	0,233	29,4	25,6	0,062	2,9	3,5	0,007
2	212,2	0,683	436,0	0,915	400,7	0,995	106,7	55,2	0,343	29,5	50,9	0,062	6,4	2,8	0,016
3	156,4	0,503	414,5	0,869	398,6	0,989	208,3	69,8	0,670	45,6	77,8	0,096	7,5	5,4	0,018
4	100,8	0,324	402,8	0,845	394,9	0,980	292,4	69,4	0,941	40,6	92,5	0,085	9,3	10,0	0,023
5	10,2	0,033	399,6	0,838	400,0	0,993	354,3	113,3	1,140	40,1	96,4	0,084	10,6	3,6	0,026





Şekil 6.18. Üçlü bir karışımdan (Cu+Zn+Ni) optimum şartlarda bakırın LIX 84 ile selektif olarak ayrılması; (Besleme çözeltisi: 300 mg/L Cu+500 mg/L Zn+400mg/L Ni; Çözücü (Kerosen) %75; Ekstraktant (LIX 84) %25 w/w; Besleme çözeltisi pH : 5.5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı : 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu : 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Membran desteği : Sartorius (teflon))

## KAYNAKLAR

- [1] KILAVUZ, O., " Bakır", Madencilik Ana Planı *Özel* İhtisas Komisyonu, Demir Dışı Metal Madenleri Çalışma Grubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No: DPT 2121-ÖİK:326, Mart, 1988.
- [2] KELSEN, N. C, "Copper" Eyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol.6, pp 131-181, John Wiley, New York, 1967.
- [3] HABASHT, F., "Chalcopyrite; Its Chemistry and Metallurgy", McGraw-Hill, Inc., New York, 1978.
- [4] CANKUT, S., "Ekstraktif Metalürji Uygulaması: Bakır", Dağ Matbaacılık Koll. Şti, İstanbul, 1973.
- [5] <http://www.copperonline.com/>
- [6] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu., DPT 2627-ÖİK: 638., Ankara, 2001.
- [7] GÜLFEN. M., Kalkopirit Cevherindeki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltisindeki Çözünürlüğünün İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Ref 1097/GÜL,SAKARYA, 2002
- [8] GOMEZ, C, FIGUEROA M., MUNOZ, I, BLAZQUEZ, M, L. and BALLESTER, A, "Electrochemistry of Chalcopyrite", Hydrometallurgy 43, pp 131-344,1996.
- [9] LI, N. N.,US Patent No. 3416194, Nov. 12, 1968

- [10] GHOLIVANT, M. B., KHARSANDIPOOR, SAHAR., Selective and Efficient Uphill Transport of Cu(II) Through Bulk Liquid Membrane Using N-ethyl-2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid as carrier, *J. Of Membrane sci.* (180) 115-120, 2000
- [11] AROUS, O., GHERROU, A., KERDJOU DJ, H, Removal of Ag (I), Cu(II) and Zn(II) Ions with a Supported Liquid Membrane Containing Cryptands as Carriers, *Desalination* 161, 295-303, 2004.
- [12] GEFVERT, D.L., Dioxime Kinetic Enhancer for Solvent Extraction of Gallium From Basic Aqueous Solutions There of, US Patent No. 4, 855, 114 August 8, 1989.
- [13] PUVVADA, G.V.K., CHANDRASEKHAR, P.R., Solvent Extraction of Gallium From an Indian Bayer Process Liquor Using Kelex 100, *Minerals Eng.*, 9, 1049-1058, 1996
- [14] PUVVADA, G.V.K., Liquid-liquid Extraction of Gallium From Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants, *Hydrometallurgy*, 52, 9-19, 1999
- [15] SHONO, A., AKIBA, I., IMAISHI, N., FUJINAWA, K., HOZAWA, M.S., Application of Liquid Surfactant Membrane to a Hydrometallurgical Process of Gallium and Indium Extraction From Black Ore, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 15, 526-532, 1989.
- [16] KIRGIOS, L, SCHÜGERL, K., DEGENER, W., Process for Separating and Concentrating Gallium From an Aqueous Solutions Containing Gallium, Together with Aluminum, Zinc and Copper, US Patent No. 5, 326-441, July 5 1994
- [17] SATO, M., TSUKADA, T. and HOZAWA M., Effect of Coexisting Aluminum on Solvent Extraction of Gallium From Mixed Aqueous Solutions with 2-Bromodecanoic Acid, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 30(2), 210-214, 1997.

- [18] COTTON, F. A. WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th, Ed., Wiley, New York, 1980, pp 326-351.
- [19] SHEICA, I. A., CLANS, I. S. MITYUREVA, T. T., *The Chemistry of Gallium*, Elsevier, Amsterdam, 1966.
- [20] GREENWOOD, N.N., *The Chemistry of Gallium in Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Ed. Emeleus, H.J. and Sharpe, A.G.), Vol. 5, 91-134, Academic Press, New York, 1963
- [21] WILDER, J., LORETH, M.J., KATRAK, F.E. AGAWAL, J.C., Gallium, in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design* (Ed. McKetta), Vol. 24, 1986, 79-92, pp.
- [22] CALBRANDSON, R.A., *Minor Elements in Phosphorates of the Phosphoria Formation*, *Geochem. Cosmechem. Açta*, 30, 1966.
- [23] WRIGHT, J.H. ROFFMAN, H.K., *Coal Ash- A Potential Mineral Source*, *Proceedings of the Institute of Environmental Sciences 22<sup>nd</sup> Annual Meeting*, Philadelphia, April 26-28, pp 163-173, 1976.
- [24] KLEIN, D.H., et al., *Pathways of Thirty-Seven Trace Elements Through Coal-Fired Alumina Power-Plants* *Environ. Sci. Technol.* 9(10), 973-979, 1975.
- [25] *Alumina Process Feasibility Study and Preliminary Plant Design; Task 2 Report: Comparison of Two Processes*, Kaiser Engineers, Prepared for U.S. Bureau of Mines, Contact, No. J 0265048, 1979
- [26] *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, DPT: 2622-ÖİK: 633, Ankara, 2001
- [27] KOLTHOFF, I.M. ELWING, P.J., *Treatise on Analytical Chemistry, Part II*, 13-17, Interscience Publishers, New York-London, 1961

- [28] HILDEBRAND, W.F., LANDELL, G.E.F., BRIGHT, H.A. HOFFMAN, J.I., Gallium in Applied Inorganic Analysis, 2<sup>nd</sup> ed., Chap. 28, Wiley, New York, 1953
- [29] GASTINGER, E., Z., Anal. Chem., 140, 244, 1953
- [30] NACHTRIEB, N.H., FRYXELL, R.E., J. Am. Chem. Soc, 71, 4035, 1949
- [31] ATO, S., Sci. Papers Inst. Chem. Research (Tokyo), 24, 162, 1934
- [32] ATO, S., Sci. Papers Inst. Chem. Research (Tokyo), 29, 71, 1936
- [33] KLEMENT, R. SANDMANN, H., Z. Anal. Chem., 145, 325, 1955
- [34] BLASIUS, E. NEGWER, M., Z. Anal. Chem., 143, 257, 1954
- [35] KRAUS, K.A., NELSON, F., SMITH G.W., J. PHYS. Chem., 58, 11, 1954
- [37] SEVİNDİK, M., Bakırın Seyreltik Sulu Çözeltilerden Sıvı Membran Prosesi ile Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 1996
- [38] YANG, X .J., FANE, A.G., SOLDENHOFF, K, Comparison of Liquid Membrane Processes for Metal Separations: Permeability, and Selectivity, Ind. End. Chem. Res. 2003, 392–403

## EKLER

### EK A PERMEASYON KATSAYISI (P) VE BAŞLANGIÇ KÜTLE AKISINA (J<sub>0</sub>) AİT ÖRNEK HESAPLAMALAR

A) Permeasyon Katsayısının Hesaplanması:

Tablo A'da verilen beleme çözeltisi karıştırma hızı 800 dev/dak için permeasyon katsayılarının hesaplanması, (P veya k<sub>tüm</sub>):

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{A \cdot \varepsilon \cdot P}{V} \cdot t \quad \text{veya} \quad \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{A \cdot \varepsilon \cdot k_{tüm}}{V} \cdot t \quad \text{denklemlerinden hesaplanır.}$$

C, Co: Sırasıyla besleme çözeltisinin herhangi bir andaki ve başlangıçtaki metal konsantrasyonları (mg/L)

A: Membran kesit alanı(19,63 cm<sup>2</sup>)

ε: Membran gözenekliliği

V: Besleme çözeltisinin hacmi (cm<sup>3</sup>)

P veya k<sub>tüm</sub>: Permeasyon katsayısı (m/s)

t: süre (saniye)

C/Co ile t arasındaki verilerinden “En küçük kareler metodu” ile P tayin edilir.

Denklem (3.13 ) de  $-\ln(C/Co) = y_i$  ve  $t = x_i$  alınarak, lineer regresyon yöntemi ile

$y_i = a_i \cdot x_i$  denkleminde “En küçük kareler metodu” ile  $\frac{A \cdot \varepsilon \cdot P \cdot t}{V} = a_i$  katsayısı ve a<sub>i</sub>'

değerinden de P değeri bulunmuştur.

Çözücü: % 80 w/w; Ektraktant (LIX 84) : % 20 w/w

Besleme çözeltisi pH: 5.5

Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak

Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak

Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 150 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Membran desteği: Sartorius (teflon)

Tablo A. Besleme çözeltisi karıştırma hızı 800 dev/dak

Süre,saat	Besleme çözeltisi karıştırma hızı 800 dev/dak				
$x_i=t$	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	$y_i=-\ln(C/C_0)$	$y_i \cdot x_i$	$x_i^2$
0	392,1	1,000	0	0	0
1	353,3	0,901	0,1042985	0,1042985	1
2	323,3	0,824	0,193116	0,386232	4
3	252,3	0,643	0,4409123	1,3227368	9
4	178,6	0,455	0,786572	3,1462879	16
5	122,8	0,313	1,1611254	5,8056272	25
6	63,4	0,162	1,8217226	10,930335	36
8	18,5	0,047	3,0538099	24,430479	64
10	11,6	0,029	3,5238136	35,238136	100

$$\sum_{i=1}^n y_i = 11,08537 \quad \sum_{i=1}^n y_i \cdot x_i = 81,364133 \quad \sum_{i=1}^n x_i^2 = 255$$

Tablodan  $\sum_{i=1}^n y_i \cdot x_i = 81,364133$  ve  $\sum_{i=1}^n x_i^2 = 225$  bulunur.

Buradan  $a_i$  değeri bulunur.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{A \cdot \varepsilon \cdot P}{V} \cdot t \quad \Rightarrow \quad -\ln \frac{C}{C_0} = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot P}{V} \cdot t$$

“En küçük kareler metodundan ”  $y_i=a_i \cdot x_i$  şeklindeki orjinden geçen bir doğru denklemini için:

$$a_1 = \frac{\sum y_i \cdot x_i}{\sum x_i^2} = \frac{81,364133}{225} = 0,319075031 \text{ saat}^{-1} \text{ bulunur.}$$

$$a_i = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot P}{V} \cdot t = 0,319075031 \text{ saat}^{-1}$$

$\varepsilon=0,60$   $A=19,63 \text{ cm}^2$   $V=250 \text{ ml}$  değerleri yerlerine yazılırsa;

$$P = \frac{0,319075031 \cdot 250}{19,63 \cdot 0,60 \cdot 3600 \cdot 100} = 1,881 \cdot 10^{-6} \text{ m/s bulunur.}$$

b) Başlangıç Kütle Akısının Hesaplanması:

Başlangıç kütle akısının hesaplanması ( $J_0$ ) denklem 3.12 den hesaplanabilir.

$$J_0 = -\left(\frac{dC}{dt}\right)_0 \left(\frac{V_f}{A \cdot \varepsilon}\right)$$

$$C = a + bt + ct^2 + dt^3$$

3.dereceden bir polinom kullanılırsa,  $b = dC/dt = -0,0743$  bulunur ve denklemde yerine yazılırsa;

$$J_0 = -(-0,0743)_0 \left(\frac{250}{19,63 \cdot 0,60}\right) = 1,577092885 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \text{ olarak bulunur.}$$

Birimler düzenlenirse:

$$J_0 = -(-0,0743)_0 \left(\frac{250}{19,63 \cdot 0,60}\right) \cdot \frac{\text{mg} \cdot \text{cm}}{\text{L} \cdot \text{saat}} \cdot \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \cdot \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} \cdot \frac{1\text{L}}{1000\text{cm}^3} \cdot \frac{1\text{saat}}{3600\text{s}} \cdot \left(\frac{100\text{cm}}{1\text{m}}\right)^2$$

Başlangıç kütle akısı

$$J_0 = 4,381 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s elde edilir.}$$



## ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Yozgat'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Yozgat'ta tamamladı. Yüksek öğrenimini 1990 yılında K.T.Ü Fatih Eğitim Fakültesi kimya öğretmenliği bölümünden mezun oldu. Çeşitli özel öğretim kurumlarında kimya öğretmeni olarak uzun seneler görev yaptı. Halen Sakarya'da ikamet etmekte olup evli ve üç çocuk babasıdır.