

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ATIK KESİCİ UÇLARDAN OKSİTLEYİCİ ASİT LİÇİ İLE METALLERİN
GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mürsel ORAK

OCAK 2019
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Mürsel ORAK Tarafından Hazırlanan**

**ATIK KESİCİ UÇLARDAN OKSİTLEYİCİ ASİT LİÇİ İLE METALLERİN
GERİ KAZANIMI**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 04 / 01 / 2019 gün ve 1705 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL

Üye : Prof. Dr. Hacı DEVECİ

Üye : Doç. Dr. Oktay CELEP


The image shows three handwritten signatures in blue ink, each written on a set of horizontal dotted lines. The signatures are: 1. A large, stylized signature that appears to be 'A. Utku Akçil'. 2. A signature that appears to be 'H. Dveci'. 3. A signature that appears to be 'O. Celep'.

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen, her konuda bilgi birikimi ve tecrübesiyle çalışmalarına ışık tutan, yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hacı DEVECİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımdaki katkılarından dolayı Doç. Dr. Oktay CELEP ve Doç. Dr. Ersin Y. YAZICI'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda her zaman bana yardımcı olan, manevi desteklerini hiç esirgemeyen Arş. Gör. Fırat AHLATCI ve Arş. Gör. Elif KOÇ'a teşekkürü bir borç bilirim. Yüksek lisans tezimin son halini almasında büyük katkıları olan, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Ozan İbrahim E. BAĞRIYANIK ve Alperen T. ÇİFTÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile yanımda olan, bu süreçte sabır gösteren çok değerli aileme en özel teşekkür ve minnettarlığımı sunarım.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 116M703 nolu proje olarak 1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında kabul edilmiş ve desteklenmiştir. Verilen destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Mürsel ORAK

Trabzon 2019

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Atık kesici uçlardan oksitleyici asit liçi ile metallerin geri kazanımı” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Hacı DEVECİ'nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarında yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 04/01/2019



Mürsel ORAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	IX
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Mermer Üretimi, Kullanılan Kesici Uçlar ve Atık Potansiyeli	2
1.2.1. Türkiye’de ve Dünya’da Mermer Üretimi.....	2
1.2.2. Mermer Üretim Yöntemleri.....	4
1.2.3. Mermer Kesmede Kullanılan Kesici Uçlar	13
1.2.4. Atık Kesici Uçlar ve Kritik Hammadde Potansiyeli	14
1.3. Atık Kesici Uçlardan Metallerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı .	17
1.3.1. Genel Esasları	17
1.3.2. Nitrik Asit Nitrat Bazlı Liç Sistemleri.....	20
1.3.3. Amonyak Liçi	23
1.3.4. Atık Elmalı Kesici Uçların Değerlendirilmesi.....	24
1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	25
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
2.1. Malzemenin Hazırlanması	26
2.2. Liç Testleri.....	28
2.2.1. Nitrik Asit Liç Testleri	29
2.2.2. Sülfürik Asit+Sodyum Nitrat Liç Testleri	31

2.2.3. Amonyak Liçi Testleri.....	33
2.3. Analizler	33
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	35
3.1. Nitrik Asit Liç Testleri	35
3.1.1. Kobalt İçin Elde Edilen Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi	36
3.1.2. Bakır İçin Elde Edilen Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi	39
3.1.3. Gümüş İçin Elde Edilen Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi.....	41
3.1.4. Demir İçin Elde Edilen Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi.....	43
3.2. Sülfürik Asit - Sodyum Nitrat Liç Testleri	45
3.2.1. Kobalt İçin Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi	46
3.2.2. Bakır İçin Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi.....	50
3.2.3. Gümüş İçin Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi	54
3.2.4. Demir İçin Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi.....	58
3.3. Amonyak Liç Testleri.....	62
3.3.1. Bakırın Etkisi.....	62
3.3.2. Amonyum Hidroksit Konsantrasyonunun Etkisi.....	64
3.3.3. Amonyum Sülfat Konsantrasyonunun Etkisi	66
3.3.4. Sıcaklığın Etkisi.....	69
4. SONUÇLAR.....	72
5. ÖNERİLER	73
6. KAYNAKLAR.....	74
7. EKLER	78
ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

ATIK KESİCİ UÇLARDAN OKSİTLEYİCİ ASİT LİÇİ İLE METALLERİN GERİ

KAZANIMI

Mürsel ORAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Hacı DEVECİ
2019, 77 Sayfa, 4 Sayfa Ek

Mermer blokların kesilmesinde çeşitli testereleler kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılanlardan birisi dairesel testerelelerdir. Elmas soketler mermer ve diğer doğal taşların kesme işleminde kullanılan kesici uç takımlardır. Mermer ve granit gibi doğal taşların kesiminde kullanılan elmas soketler değişik metaller kullanılarak toz metalurjisi tekniği ile üretilmektedir. Bu tez çalışmasında madencilik sektöründe kullanılan ve atıl duruma gelmiş kesici uçlardan metallerin (Ag, Co, Cu) farklı reaktif sistemlerinde (HNO_3 , H_2SO_4 - NaNO_3 , NH_4OH) liçi ile geri kazanımı olanakları araştırılmıştır. Yapılan nitrik asit liçi çalışmalarında, kobalt ve demirin hızlı şekilde çözündüğü bakır ve gümüşün ise liçi koşullarına da bağlı olarak daha uzun sürelerde çözündüğü görülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlar gümüşün çözünürlüğünün bakıra göre daha düşük olduğunu göstermiştir. Bakır ve gümüşün daha yüksek oranda çözünmesi için daha kuvvetli bir oksitleyici ortamın gerekli olduğu belirlenmiştir. Oksitleyici olarak sodyum nitratın kullanıldığı (NaNO_3) H_2SO_4 - NaNO_3 liçinde nitrik asit liçi ile benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Amonyak liçi testlerinde çalışılan parametrelerin metallerin kazanımına ayırt edici bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, uygun liçi parametreleri seçilerek atık kesici uçlardan metallerin geri kazanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Mermer, Elmas Kesici Uç, Geri Kazanım, Liçi, Nitrik Asit.

Master Thesis
SUMMARY
RECYCLING OF METALS WITH OXIDIZING ACID LEACHING FROM WASTE
INSERT
Mürsel ORAK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Science
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Hacı DEVECİ
2018, 77 Pages, 4 Pages Appendix

Various sawing machinery are used for cutting marble blocks. Among these, industrially the most widely used are circular saws. Diamond sockets are the cutting tools used in cutting natural stones. Diamond sockets used in the cutting of natural stones such as marble and granite are produced by powder metallurgy from a combination of different metals. In this thesis, recovery of metals (Ag, Co, Cu), from waste diamond socket used in the mining industry, was investigated by leaching in various reagent systems (HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$, NH_4OH). In the nitric acid leaching tests, cobalt and iron were found to dissolve rapidly compared with slow and limited dissolution of copper and silver under the leaching conditions tested. The experimental results also showed that leaching of silver is even slower than that of copper. For improving the leaching of these metals, stronger oxidizing environments appeared to be required. Similar results to those in nitric acid leaching were also obtained in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$ leaching where sodium nitrate was used as the oxidant (NaNO_3). Ammonia leaching tests showed no discernable effects of the studied parameters on the recovery of metals. The results obtained indicate that metals can be effectively recovered from waste scraps by selecting appropriate leaching conditions.

Key Words: Marble, Cutting Tools, Recovery, Leach, Nitric Acid.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Helezon telle mermer kesme (Eleren ve Ersoy 2007).....	4
Şekil 2. Delme çatlatma yöntemi (Ersoy, 2010).....	5
Şekil 3. Zincirli kollu kesme makineleri	5
Şekil 4. Elmaslı telin mermer bloğundan geçirilmesi (Urhan ve Şişman, 1993).	6
Şekil 5. Elmaslı tel kesme makinesi (Aktaş, 2012).	7
Şekil 6. Elmaslı tel kesme makinesi ile düşey kesme (Yüksel, 2010).....	7
Şekil 7. Lamalı katrak makinası (URL-3, 2018).	9
Şekil 8. Lamaların ve elmas soketlerin görünümü (URL-4, 2018).	9
Şekil 9. Blok kesme makinası (ST) (URL-3, 2018).	10
Şekil 10. Çift testere boyutlandırma makinası (URL-3, 2018).	10
Şekil 11. Köprü kesme makinası (URL-3, 2018).	11
Şekil 12. Yatay yarma makinası (URL-3, 2018).....	12
Şekil 13. Mermer cila makinası (URL-3, 2018).....	12
Şekil 14. Çelik lamalar üzerine lehimlenmiş elmas kesici soketler (URL-3, 2018).	13
Şekil 15. Atık elmas kesici soketler	14
Şekil 16. a) Dairesel testere, b) Elmas uçlu disk, c) Elmas ucun görüntüsü	15
Şekil 17. Temin edilen atık testere soketleri.....	26
Şekil 18. Atık soketlerin SEM analizleri: Soketin a) dış yüzeyindeki elmas tanesinin görünümü ve analizi, b) iç yüzeyinin görüntüsü ve analizi	28
Şekil 19. Liç deney düzeneği.....	29
Şekil 20. Perkin Elmer-AA 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometre	34
Şekil 21. Metallerin (Co, Fe, Ag, Cu) çözünme kinetiği (1. Deney: 0,15 M HNO ₃	36
Şekil 22. Kobalt kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafiği	39
Şekil 23. Bakır kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafiği	41
Şekil 24. Gümüş kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafiği	43

Şekil 25. Demir çözünmesi üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafiği	44
Şekil 26. Sodyum nitrat konsantrasyonunun metallerin ((a)-kobalt, (b)-demir, (c)-gümüş, (d)-bakır kazanımına etkisi (0,5 M H ₂ SO ₄ ; 45°C).....	45
Şekil 27. Kobalt kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafikleri	49
Şekil 28. Kobalt analizinde regresyon modelinin çoklu determinasyon (R ²) katsayısı.....	50
Şekil 29. Bakır kazanımı üzerine değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafikleri.....	53
Şekil 30. Bakır analizinde regresyon modelinin çoklu determinasyon (R ²) katsayısı.....	54
Şekil 31. Gümüş kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafikleri	57
Şekil 32. Gümüş analizinde regresyon modelinin çoklu determinasyon (R ²) katsayısı.....	58
Şekil 33. Demir kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafikleri	61
Şekil 34. Demir analizinde regresyon modelinin çoklu determinasyon (R ²) katsayısı	62
Şekil 35. Amonyak liçi 1 g/L Cu'nun kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH ₄ OH, 25 °C)	63
Şekil 36. Amonyak liçi 1 g/L Cu'nun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH ₄ OH, 25 °C).....	63
Şekil 37. Amonyak liçi amonyum hidroksit konsantrasyonunun kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 25 °C).....	64
Şekil 38. Amonyak liçi amonyum hidroksit konsantrasyonunun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 25 °C)	65
Şekil 39. Amonyak liçi amonyum hidroksit konsantrasyonunun kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 60 °C).....	65
Şekil 40. Amonyak liçi amonyum hidroksit konsantrasyonunun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 60 °C)	66
Şekil 41. Amonyak liçi amonyum sülfat konsantrasyonunun kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH ₄ OH, 25 °C)	67
Şekil 42. Amonyak liçi amonyum sülfat konsantrasyonunun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH ₄ OH, 25 °C).....	67
Şekil 43. Amonyak liçi amonyum sülfat konsantrasyonunun kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH ₄ OH, 60 °C)	68
Şekil 44. Amonyak liçi amonyum sülfat konsantrasyonunun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH ₄ OH, 60 °C).....	68
Şekil 45. Amonyak liçi sıcaklığın kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH ₄ OH, 0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄)	69

Şekil 46. Amonyak liçi sıcaklığın gümüş çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH_4OH , 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).....	70
Şekil 47. Amonyak liçi sıcaklığın kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (2 M NH_4OH , 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	70
Şekil 48. Amonyak liçi sıcaklığın gümüş çözünme kinetiğine etkisi (2 M NH_4OH , 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	71



TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Ülkelerin doğaltaş ihracatı (Bin ABD Doları) (URL-2, 2018).	3
Tablo 2. 2016 ve 2017 yıllarında Türkiye doğal taş ihracatı (Değer: 1000 ABD \$) (URL-2, 2018).....	3
Tablo 3. AB güncel kritik hammaddelerin listesi (URL-5).....	16
Tablo 4. Bazı redoks çiftlerinin sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri (25°C) (Jackson, 1986; Gupta, 2002; Han, 2002; Rao, 2006; Yazıcı 2012).	20
Tablo 5. Amonyakın fiziksel özellikleri (Talan, 2016; Meng and Han, 1996).	23
Tablo 6. Atık elmaslı soketlerin kimyasal analizleri	27
Tablo 7. Bağımsız değişken değerleri ve seviyeleri	30
Tablo 8. Kodlu ve gerçek seviyeleri gösteren deney tasarım düzeni	31
Tablo 9. Liç deneylerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri	32
Tablo 10. Liç deneylerinde uygulanan deneysel tasarım	32
Tablo 11. Tasarım deneylerine ait liç verimleri (Co, Cu, Ag, Fe).....	36
Tablo 12. Regresyon modelin varyans analizi (Co)	37
Tablo 13. Regresyon modelinin katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi (Co).....	38
Tablo 14. Regresyon modelin varyans analizi (Cu)	40
Tablo 15. Regresyon modelinin katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi (Cu).....	40
Tablo 16. Regresyon modelin varyans analizi (Ag)	42
Tablo 17. Regresyon modelinin katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi (Ag)	42
Tablo 18. Regresyon modelin varyans analizi (Fe).....	44
Tablo 19. Tasarım deneylerine ait liç verimleri (Co, Cu, Ag, Fe).....	46
Tablo 20. Kobalt için regresyon modelin varyans analizi (ANOVA).....	47
Tablo 21. Kobalt için regresyon model katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi	48
Tablo 22. Bakır için regresyon modelin varyans analizi (ANOVA).....	51
Tablo 23. Bakır için regresyon model katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi	52

Tablo 24. Gümüş için regresyon modelin varyans analizi (ANOVA)	55
Tablo 25. Gümüş için regresyon modelinin katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi	56
Tablo 26. Demir için regresyon modelin varyans analizi (ANOVA).....	59
Tablo 27. Demir için regresyon model katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi	59



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Doğaltaşların kullanımı her geçen gün artmaktadır. Üretilen mermer blokların inşaat sektöründe kullanılabilmesi için istenilen boyutlara kesilmesi gerekmektedir. Elmas kesici uçlara sahip dairesel testereleler, endüstriyel olarak mermer kesme işlemlerinde kullanılan en yaygın ekipmanlardan biridir (Büyüksağış, 2015).

Elmas kesici uçlar, elmas taneleri ve çeşitli metal tozlarının karıştırılması suretiyle toz metalürjisi yöntemleri ile üretilmektedir. Bu uçlarda kesme görevini elmas taneleri üstlenirken, metal alaşım matris elmasları bir arada tutar (Topaloğlu, 2013). Elmas kesici soketlerin üretiminde genellikle Co, Fe, Ni ve Cu-Sn tozları kullanılır. Soketlerin birleştirilmesinde Ag içeren sert alaşımlar da kullanılmaktadır. Yoğun matris aşınmasının istendiği durumlarda Cu-Sn bileşiği miktarı % 70'e kadar arttırılabilirken, düşük matris aşınması istendiğinde bu oran %5'e düşürülmektedir (Karagöz ve Zeren, 1998).

Son yıllarda kesici uç üretiminde kullanılan metallerin maliyeti artmıştır. Kobalt fiyatındaki hızlı değişimler/artışlar nedeniyle kobalta alternatif bir metal arayışları artmıştır (Topaloğlu, 2013). Kesici soketlerin ithal ve pahalı olması sebebiyle atık soketlerin ekonomik önemi de artmıştır. Bu nedenle atık soketler biriktirilmekte ve hurda olarak satılmaktadır. Ekonomik öneme sahip önemli bir ikincil kaynak konumundaki atık kesici elmas soketlerden metallerin geri kazanımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, doğaltaş madenciliğinde kullanılan ve atıl duruma gelmiş kesici uçlardan metallerin (Ag, Co, Cu) hidrometalurjik yöntemler ile farklı reaktif sistemlerinde (HNO_3 , H_2SO_4 - NaNO_3 , NH_4OH) liçi ile geri kazanım olanakları araştırılmıştır.

1.2. Mermer Üretimi, Kullanılan Kesici Uçlar ve Atık Potansiyeli

1.2.1. Türkiye’de ve Dünya’da Mermer Üretimi

Mermer, kireçtaşlarının metamorfik olaylar ile kristalleşmesi sonucu oluşan bir kayadır. Mermer sektörü, dünya ve ülkemiz için en önemli sektörlerden birisidir. Teknolojinin sürekli gelişmesi ve ülkelerin bu sektöre olan ilgisinin artması ile büyük bir pazar haline gelmiştir (Aydın, 2012; DPT, 2011).

Dünyada mermer ilk olarak eski çağlarda heykelerde ve yapılarda kullanılmıştır. Günümüzde ise inşaat sektörü başta olmak üzere, dekorasyon, hediyelik eşya yapımı ve heykelticilikte kullanılır. Türkiye’de mermer üretimi 1980’li yıllarda yaygınlaşmaya başlamıştır (Aktaş, 2012).

Hızla büyüyen bir sektör haline gelen mermercilik, ülkemiz madenciliği açısından büyük öneme sahiptir. Yüksek ekonomik potansiyele sahip olan bu sektöre ilgi de büyüktür. Ülkemizde mermer üretiminde, gelişmiş teknolojiler kullanılmaktadır. Ocaklarda blok olarak üretilen mermer, tesislerde uygun boyutlarda cilalandıktan sonra pazarlanır (Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2015).

Dünyada önemli mermer rezervlerine sahip ülkeler Portekiz, İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye, İran ve Pakistan olduğu bilinmektedir. Mermer üretiminde ve pazarlamasında başta Çin olmak üzere en önemli ülkeler Hindistan, İran, İtalya, İspanya, Türkiye ve Portekiz’dir (Tablo 1). Türkiye mermer çeşitliliği ve kalitesiyle dünyanın en zengin mermer yataklarına sahip ülkelerdendir. Ülkemiz 5,1 milyar m³ (13,9 milyar ton) muhtemel doğaltaş rezervine sahiptir. Bu da dünya doğaltaş rezervinin yaklaşık %33’ünü oluşturmaktadır. Türkiye’de yaklaşık yıllık doğal taş üretimi 11,5 milyon ton civarında olup işleme tesislerinin toplam plaka üretim kapasitesi 6,5 milyon m² civarındadır (URL-1, 2018). Ege Bölgesi ve Marmara Bölgesi mermer konusunda en zengin iki bölgemizdir. Afyonkarahisar ilinin mermerleri sektörde büyük ilgi görmektedir (Uyanık, 2008; Aydın 2012).

Tablo 1. Ülkelerin doğaltaş ihracatı (Bin ABD Doları) (URL-2, 2018).

ÜLKELER	2014	2015	2016	2016 Pay %
ÇİN	6.683.933	7.547.882	6.225.426	34,87%
İTALYA	2.492.182	2.225.535	2.135.670	11,96%
TÜRKİYE	2.119.685	1.902.735	1.800.927	10,09%
HİNDİSTAN	2.028.518	1.809.055	1.747.670	9,79%
BREZİLYA	1.260.508	1.185.490	1.105.713	6,19%
İSPANYA	1.152.323	958.266	914.603	5,12%
PORTEKİZ	447.302	378.397	367.684	2,06%
YUNANİSTAN	340.671	305.504	335.335	1,88%
İRAN	187.673	-	274.072	1,54%
MISIR	314.553	247.317	226.982	1,27%
TÜM DÜNYA	20.228.892	19.567.054	17.852.280	100,00%

Türkiye'nin doğal taş sektöründeki en önemli ihracaatı mermer ve granittir. Türkiye doğal taş sektöründe 2017 yılında yaklaşık 1 milyar 97 milyon ABD Doları ile blok mermer ihracatıyla ilk sırada yer almaktadır (Tablo 2).

Tablo 2. 2016 ve 2017 yıllarında Türkiye doğal taş ihracatı (Değer: 1000 ABD \$) (URL-2, 2018).

	2016	2017
Ürünler	Değer	Değer
Blok Mermer	854.615	1.097.819
Blok Granit	5.971	5.180
İşlenmiş Mermer	893.407	900.059
İşlenmiş Granit	5.484	5.736
Diğerleri	44.776	38.133
TOPLAM	1.804.253	2.046.927

1.2.2. Mermer Üretim Yöntemleri

Mermer üretimi açık ocak ve yeraltı işletmeciliği olarak yapılmaktadır. Açık işletmelerde mermer üretimi 40-50 metre derinliğe kadar ekonomik olurken, yeraltı işletmelerinde mermerin ekonomik değerine göre üretim derinliği değişmektedir. Mermer bloklarında çatlaklı yapı azaldıkça kalitesi artar (Yüksel, 2010).

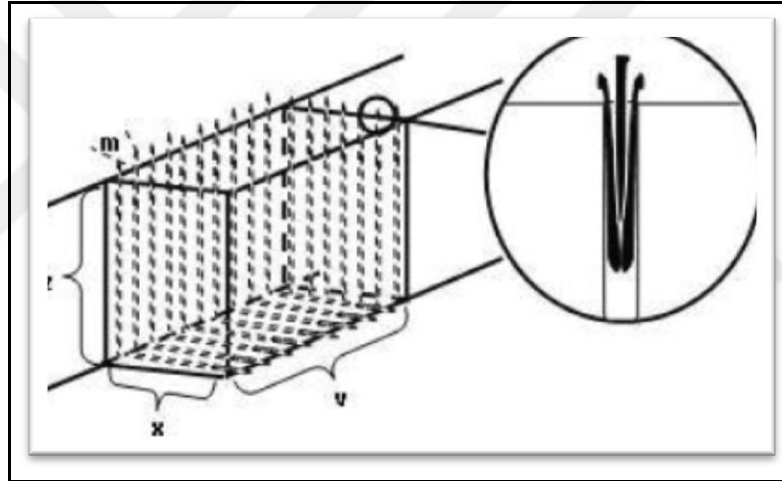
Mermer üretimi güncel teknolojiler kullanılarak yapılmaktadır. Eskiden mermer üretim yöntemlerinden patlayıcı ile üretim yöntemi, diskli kesicilerle üretim yöntemi ve helezon telle kesme üretim yöntemi uygulanmaktaydı. Günümüz de ise bu yöntemlerin geliştirilmiş halleri uygulanmaktadır (Aktaş, 2012; Yüksel, 2010).

Patlatma ile üretim yönteminde az patlayıcı ile blok patlatılarak mermer parçaları alınmaktaydı. Bu yöntemde ekonomik kayıplar yüksektir. Günümüzde ocaklarda bu yöntem ile üretim yapmak yasaktır. Diskli kesicilerle üretim yönteminde, makine üzerindeki diskin küçük boyutlarda kullanılması mermer üretiminde verimli sonuçlar alınamamasına yol açmıştır. Bunun en önemli sebebi diskin yarıçapı kadar mesafeyi kesebiliyor olmasıdır. Bu iki yönteme göre daha karmaşık olan helezon telle kesme yöntemi, yuvarlak diskler üzerine yerleştirilmiş kesici çelik telin bir motor ile döndürülmesiyle mermer kesimi yapılır. Pahalı ve zor bir işlemdir. Helezon telle kesme yönteminin şematik görünümü aşağıda verilmiştir (Şekil 1).



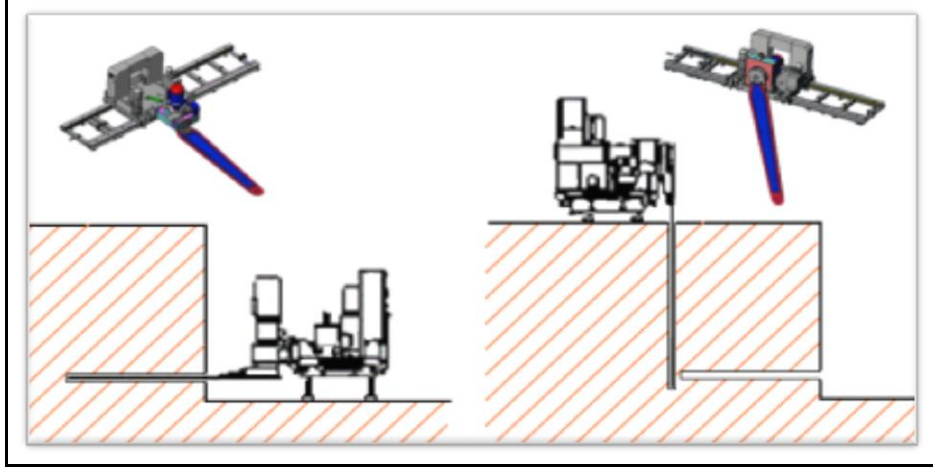
Şekil 1. Helezon telle mermer kesme (Eleren ve Ersoy 2007).

Diğer mermer blok üretim yöntemleri, delik delme çatlatma yöntemi, elmas tel ile kesme yöntemi, zincirli kesicilerle kesme yöntemi, termal şok ile üretim yöntemi, hidrolik kesme (basınçlı su) yöntemi, laser ile kesme yöntemi ve karma üretim yöntemi olarak sıralanabilir (Aktaş, 2012). Teknoloji sayesinde gelişen üretim yöntemleriyle verimin artırılması ve üretimin hızlanması amaçlanmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan yöntem elmas tel ile kesme yöntemidir. Bunun yanında delik delme çatlatma yöntemi ve zincirli kesicilerle kesme yöntemi popüler olan yöntemlerdendir. En düşük ilk yatırım maliyetine sahip olan delme-çatlatma yöntemi (Şekil 2), süreksizliklerin olduğu mermer ocaklarında kullanılır. Mermer kayıplarının yüksek olduğu bu yöntemde, farklı aralıklarla keski ve balyoz kullanılarak delikler açılır. Deliklere delik genişliğinden daha büyük çiviler çakılarak her çiviye sırayla vurularak mermer parçaları üretilir (Yüksel, 2010). Patlayıcı kullanıldığı durumlarda ise tehlikeli bir yöntem olur.



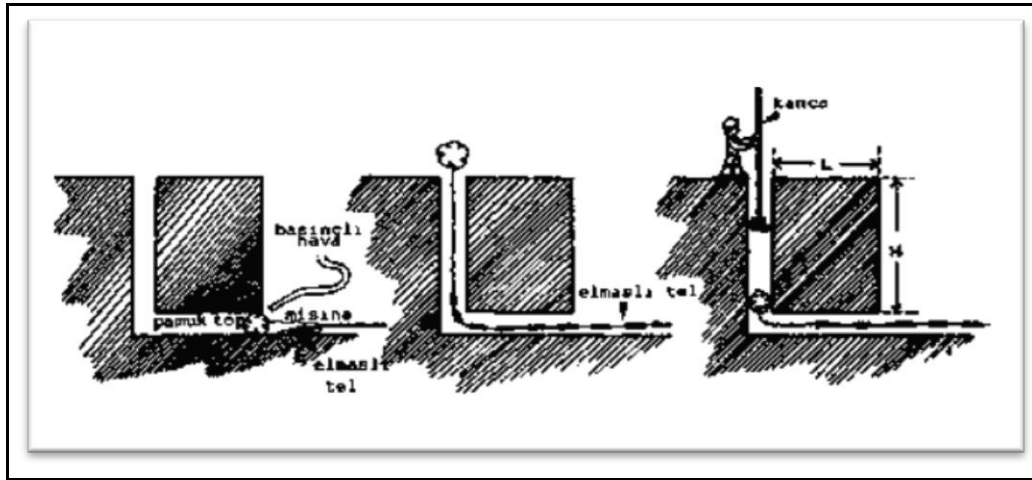
Şekil 2. Delme çatlatma yöntemi (Ersoy, 2010).

Zincirli kollu kesme makineleri (Şekil 3), çok aşındırıcı olmayan mermer gibi doğaltaşların kesiminde kullanılır. Zincirli kesicilerle kesme yönteminde makine üzerine yerleştirilmiş, odun kesme hızlarında gördüğümüz benzer bir kol bulunmaktadır. Kol uzunluğuna göre mermer blok yüksekliği belirlenir. Kolun üzerinde tungsten ya da elmas kesiciler bulunmaktadır. Zincirli kesiciler yaygın olarak elmas tel kesme makineleri ile birlikte kullanılırlar. Beraber kullanıldığında ocak veriminin arttığı görülmüştür (Çelik vd., 2017).



Şekil 3. Zincirli kollu kesicinin yatay ve düşey kesim pozisyonları (Çelik vd., 2017).

Elmas tel ile kesme yöntemi en çok kullanılan yöntemdir. Mermer blok kesimi için ilk önce sondaj makinesi ile yatay ve dikey delikler açılır. Elmas tel deliklerden geçirilerek makinenin tamburuna bağlanır. Elmas telin delikten geçirilebilmesi için hafif bir malzeme (örneğin pamuk top) kullanılır. Basıncılı hava top ittirilerek diğer delikten çıkartılır (Şekil 4). Sonra makine sırasıyla yatay ve düşey olarak konumlandırılarak ray üzerinden geri hareket ile bloğun çökmesi sağlanır. Bloğun devrilmesi işleminde hidrolik kriko kullanılır. Sonrasında mermer bloğu küçük tel kesme makineleri (sayalama makinesi) ile ticari istenen boyuta getirilerek stok sahasına taşınır (Urhan ve Şişman, 1993; Ersoy ve Yüksel, 2011).

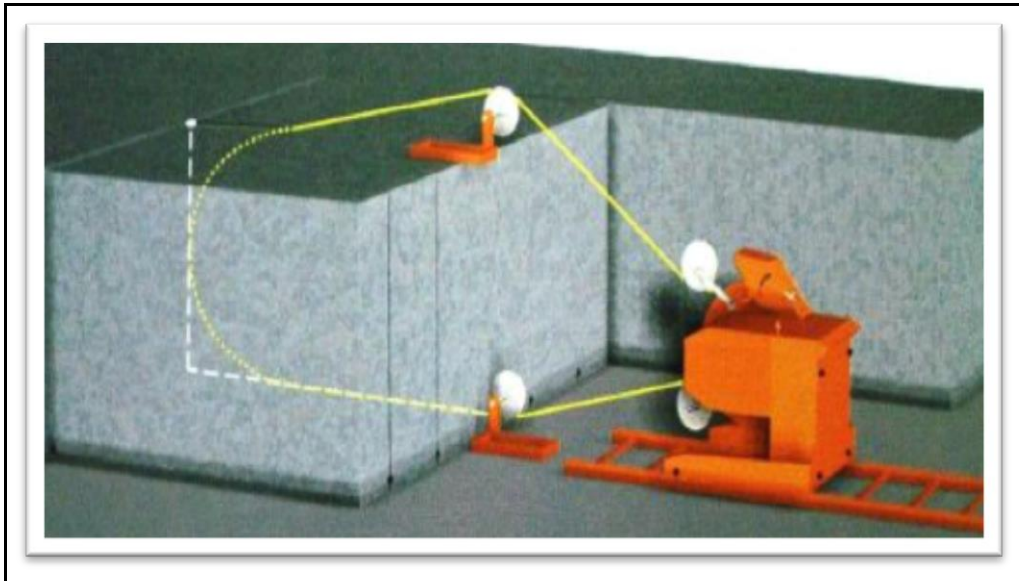


Şekil 4. Elmaslı telin mermer bloğundan geçirilmesi (Urhan ve Şişman, 1993).

Mermer blok kesme işleminde elmas telin deliklerden geçirilmesi ve gerekli aparatlarla (vida,somun) tel uçlarının bağlanması ile kesme işlemine başlanabilir. Elmas tel kesme makinesinin görüntüsü ve düşeyde nasıl kesim yaptığına dair şekil sırasıyla aşağıda verilmiştir (Şekil 5, Şekil 6).



Şekil 5. Elmaslı tel kesme makinesi (Aktaş, 2012).



Şekil 6. Elmaslı tel kesme makinesi ile düşey kesme (Yüksel, 2010).

Dünyada henüz araştırma ve test aşamasında olan mermer üretimi yöntemleri de vardır. Alev jeti, basınçlı su (water jet) ve lazer ışınları yöntemlerinin kullanılabilirliği günümüzde araştırma konusudur. Bloğun çatlaksız olmasının istediği alev jeti yöntemi basınçlı hava ile yakıtın (fuel oil, motorin) püskürtülmesi şeklinde uygulanır. Bu yöntemde mermer blokların parçalanması en önemli sorunlardan birisidir. Diğer bir yöntem olan basınçlı su yöntemi, bir kompresör yardımıyla basılan tazikli su ile mermerin kesilmesi işlemidir. Basınçlı suyun yakından püskürtülmesi ve kompresörün yüksek basınca sahip olması gereklidir. Bu da ekonomik olmamaktadır. Lazer ışınları yönteminin uygulanamamasının sebebi ise yayılan CO₂ gibi gazların varlığından dolayıdır. Kayıpların az olması nedeniyle lazer ile kesme yöntemi gelecekte mermer üretiminde uygulanma potansiyeli yüksek olan yöntemlerden biri olduğu öngörülmektedir (Yüksel, 2010).

Mermer gibi doğal taşlar ocakta blok olarak üretildikten sonra uygun boyutlarda plakalar (levhalar) haline getirilerek kullanılır. Büyük mermer bloklarının fabrikalara geldikten sonra daha küçük bloklara ayrılması ve pürüzlerinin düzeltilmesi işlemlerine sayalama denir. Plaka üretiminde aşağıdaki kesme ekipmanları kullanılmaktadır (Aydın, 2012).

- a) Düz testere sistemiyle kesim
- b) Elmas soketli kesici disklerle kesim
- c) Çoklu elmas tel sistemiyle kesim
- d) Elmas kemerli bant sistemiyle kesim

Mermer kesme ekipmanlarının ekonomik ve verimli çalışması gerekir. Kullanılan kesme aletlerinin ömrünün uzun olması da işletme giderleri açısından önemlidir. Daha yüksek performans ve hızlı kesim için kesme makinelerinde elmas soketler kullanılır.

Katrak makinaları, mermer kesiminde kullanılan yüksek performanslı makinalardır (Şekil 7). Makinenin içerisine yerleştirilen lama olarak adlandırılan kesici testerele ile plaka kesimleri gerçekleştirilir. Lama üzerine yerleştirilen elmas soketler kesici uç olarak görev yapar (Şekil 8).



Şekil 7. Lamalı katrik makinası (URL-3, 2018).



Şekil 8. Lamaların ve elmas soketlerin görünümü (URL-4, 2018).

Blok kesme makinesi (ST) (Şekil 9), mermer kesme işlemlerinde kullanılan en önemli makinelerden biridir. Üretimin yan ürünü olan şekilsiz molozların kesimi için tercih edilir. Dikey ve yatay olarak kesim yapabilir. İstenilen kalınlıkta ayarlama yapılarak mermerler kesilir. Şekil 9, 10, 11 ve 12’de farklı amaçlar için kullanılan aynı dairesel testere (ST) şekilleri görülmektedir.



Şekil 9. Blok kesme makinası (ST) (URL-3, 2018).

Mermer levhaların boyutlandırılma işleminde ise baş kesme ve yan kesme aletleri kullanılmaktadır. Baş kesme makineleri 2-3 cm kalınlıktaki levhaların baş kısımlarının kesilmesi ve düzgün hale getirilmesi işlemlerinde kullanılır. Levhayı boyutlandırmak için 35-40 cm çaplarında kesici disk kullanılır. Yan kesme makineleri de baş kesme makinelerine benzer bir görev üstlenmektedir. Levha genişliklerini ayarlamak için elmas soketli kesici disk ile boyutlandırma yapılır (Aydın, 2012). Aşağıda boyutlandırma makinesinin şekli görülmektedir (Şekil 10).



Şekil 10. Çift testereli boyutlandırma makinası (URL-3, 2018).

Köprü kesim makinası (Şekil 11), fabrikalarda plaka halindeki ürünlerinin istenilen ölçülerde kesimi için yapılmış bir makinedir. Sabit veya döner tablası ile tabla genişliğindeki mermerlerin hızlı bir şekilde kesilmesini sağlar. Kesici bir diski bulunan makinanın titreşimsiz kesim yapılabilmesi boyutlandırma için önemlidir.



Şekil 11. Köprü kesme makinası (URL-3, 2018).

Düşey ve yatay yarma makinaları mermer kesim fabrikalarında üretim verimliliği artırmak amaçlı kullanılır. Yatay yarma makinaları (Şekil 12), 2 4 veya 6 diske sahip, maksimum 100 mm kalınlık ve maksimum 630 mm genişliğinde mermer levhaların üretilmesi için kullanılmaktadır (Demirdağ vd., 2003). Düşey yarma makinaları ile genişlikleri 30,6 cm, kalınlıkları 3-15 cm olan mermer levhalar üretilmektedir. Farklı sayılarda büyük ve küçük diskler kesme için kullanılmaktadır (Aydın, 2012).



Şekil 12. Yatay yarma makinası (URL-3, 2018).

Mermer plakalarının parlatılma işlemi, üzerinde aşındırıcılar bulunan kafaların dairesel hareketi ile olur. Cilalama makineleri (Şekil 13), büyük plakaların parlatılmasında kullanılır. Bu makinelerde kafalar hareketlidir. Plaka üzerinde hareket ederek cilalama işlemi yapılır.



Şekil 13. Mermer cila makinası (URL-3, 2018).

1.2.3. Mermer Kesmede Kullanılan Kesici Uçlar

Mermer üretiminde kesici uçlar olarak elmas soketler kullanılmaktadır. Kesme verimliliğini artıran, kesme işini gerçekleştiren ana eleman elmas soketlerdir (Ucun vd., 2015). Uygulamada genelde normal tipte, boncuk veya konik tiplerde soketler kullanılmaktadır. Bu soketlerin üretimi için bazı işlemler uygulanmaktadır.

Farklı metal tozlarının ve elmas tanelerinin karıştırılarak ısıl işleme tabi tutulması ile soketler üretilir. Üretilen elmas soketlerde toz metal olarak genelde Co, Fe, Ni, Cu ve Sn kullanılmaktadır (Topaloğlu, 2013). İlk önce metal tozları belirlenen oranlarda karıştırıcılar (mikserler) ile karıştırılır. Gözenekli yapıyı azaltmak için bağlayıcılar kullanılır. Aşınmayı önlemek için de yağlayıcılar kullanılmaktadır. Kullanılan malzemelerin iyi karışması gerekir. Sonrasında elmas taneleri eklenerek homojen bir karışım elde edilir. Bu karışım çelik kaplara konularak soğuk presleme yapılır. Aslında soğuk presleme işlemi isteğe bağlı bir işlemdir. Ancak sıcak preslemeden önce yapıldığı takdirde kalıba fazla toz basılmış olur ve dayanım artar. Sıcak presleme işleminde de kalıp içerisindeki soketin sıcaklık ve basınç yardımıyla boşlukları giderilir. Soketlerin yüzeyleri taşlama makinelerinde düzleştirildikten sonra çelik disklere lehimlenir. Soketler bazı büyük çaplı imalathanelerde kopmayacak şekilde lazer ile de testereye tutturulur (Çelik, 2009).



Şekil 14. Çelik lamalar üzerine lehimlenmiş elmas kesici soketler (URL-3, 2018).

Mermer üretiminde kullanılan kesici uçlar çok önemli özelliklere sahiptir. Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- i) Kesme verimliliği yüksek
- ii) Kesim hızı yüksek
- iii) Uzun ömürlü
- iv) Farklı tiplerde kullanılabilme
- v) Daha zor şartlarda kesebilme

1.2.4. Atık Kesici Uçlar ve Kritik Hammadde Potansiyeli

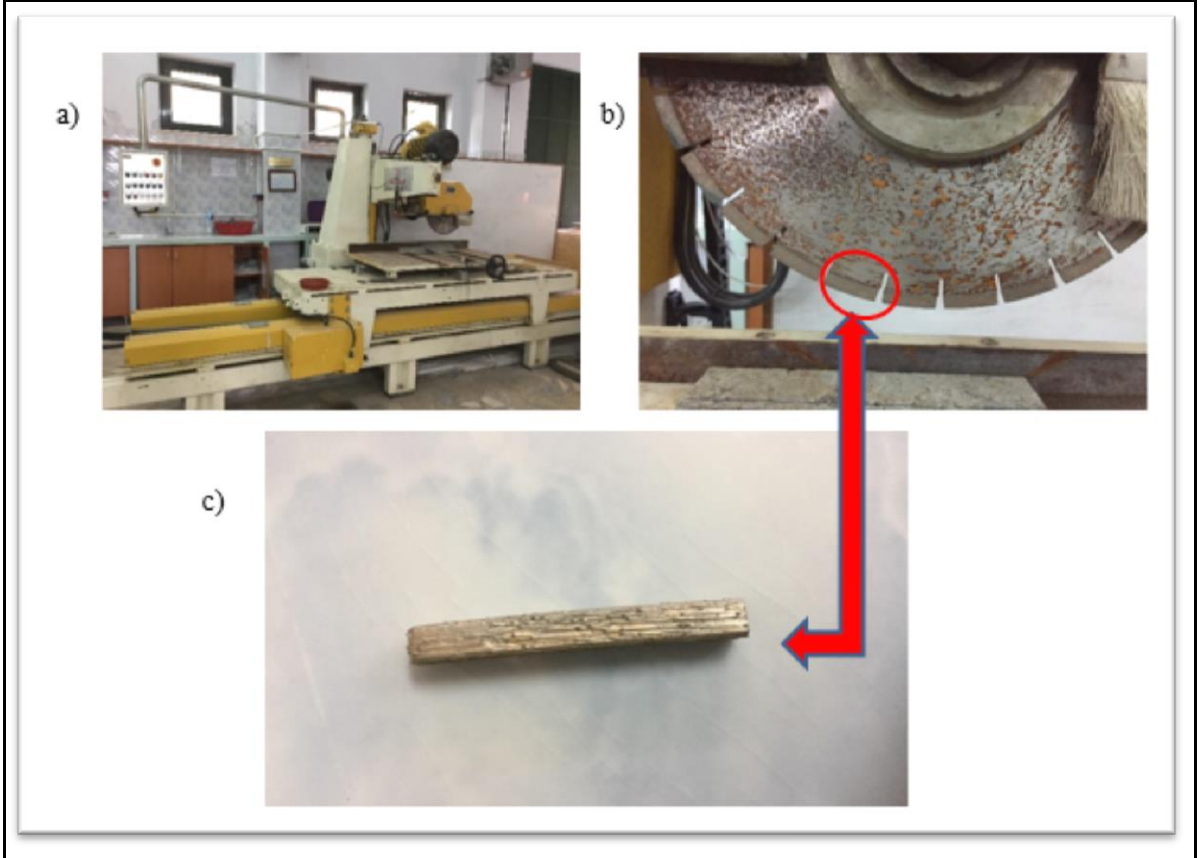
Doğaltaş sektöründeki üretim potansiyeli göz önüne alındığında ne kadar büyük bir sektör olduğu görülmektedir. Sektör büyüdükçe elmas kesici soketlerin önemi de artmaktadır. Türkiye’de elmas kesici soket imalatını yapan yaklaşık 50 firma bulunmaktadır. Türkiye’de mermer sektöründe yılda 50 milyon adet soket kullanıldığı tahmin edilmektedir. Oluşabilecek yıllık atık soket potansiyelinin parasal karşılığı 750 milyon TL (1 soket 15TL) civarındadır (Solak, 2015).

Mermer üretiminde kullanılan kesici disklerdeki soketler belli bir süre sonra aşınır ve değiştirilmesi gerekir. Bu soketlerin ömürleri yaklaşık 400 metre ile sınırlıdır. Ömrü biten soketlerin değişimi için kesici disk üretici firmaya gönderilir. Burada aşınmış kesici soketler (Şekil 15) disk üzerinden çıkarılır ve yeni soketler disk üzerine lehim ile sabitlenir. Atık soketler ise üreticiler tarafından depolanır/biriktirilir ve genellikle hurdaya verilir veya yurt dışı soket ihracat ve ithalatını yapan firmalar tarafından toplanır (Solak, 2015).



Şekil 15. Atık elmas kesici soketler

Aşağıdaki şekilde bir mermer boyutlandırma makinesi, testeresi ve üzerindeki elmas kesici soket net olarak görülmektedir (Şekil 16).



Şekil 16. a) Dairesel testere, b) Elmas uçlu disk, c) Elmas ucun görüntüsü

Atık kesici uçlar önemli miktarlarda Co, Cu, Fe, Ag, Ni ve Sn gibi metaller içerir. Kesici uçların içerisinde esas olarak %30-50 demir, %20-50 bakır (Cu veya CuSn) ve %10-30 oranında kobalt içerir. Bu matriks bileşimine nikel, grafit, tungsten karbür, kalay tozları da eklenmektedir (Ergün, 2016). Kesici uçlarda kritik metal olan kobaltın bulunması ayrı bir öneme sahiptir.

Kritik metal, bir hammaddenin tedarik riskinin fazla olması ve ekonomiye olan etkisinin fazlalığı ile belirlenir (Akçıl, 2015). Dünyada kritik hammaddeler stratejik açıdan önem arz etmektedir. Çünkü tedarik riski arttıkça devletler bu konuda yeni planlamalar yapacaktır. Gelişmiş ülkelerde kritik hammadde konusu ele alınmış ve bu anlamda çalışmalar yürütülmektedir (Demirtaş vd., 2017).

Avrupa Birliği tarafından 2011 yılında ‘‘Avrupa Birliği için Kritik Hammaddeler (Critical Raw Materials for EU)’’ raporu hazırlanmış ve 2014’te güncellenmiştir. Raporda belirtilen kritik hammaddeler antimuan, berilyum, kobalt, florit, galyum, germanyum, grafit, indiyum, magnezyum, niyobyum, platin grubu metaller (PGM), nadir toprak elementleri (REE), tantalyum ve tungstendir. Ülkemizde MTA Genel Müdürlüğü kritik hammaddeler üzerine çalışmalar yürütmektedir (Tablacı, 2013).

AB için Kritik Hammaddeler raporunda 41 hammadde incelenerek, 2014 yılı verileri güncellenerek 2017 yılında 27 tane kritik hammadde yayınlanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. AB güncel kritik hammaddelerin listesi (URL-5)

Antimon	Berilyum	Boratlar	Doğal grafit
Florit	Fosfat kayası	Galyum	Germanyum
İndiyum	Kobalt	Kok kömürü	Krom
Magnezyum	Nadir toprak metalleri (hafif)	Nadir toprak metalleri (ağır)	Tungsten
Niyobyum	Platin grubu metaller	Silisyum	Doğal kauçuk
Barit	Bizmut	Helyum	Hafniyum
Fosfor	Skandiyum	Tantal	Vanadyum

Elmaslı kesici soketlerde kobalt bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Dayanıklılığı sağlamak amaçlı elmas taneleri ile birleştirilir. Dünyada üretilen kobalt tozunun %75’i kesici ve elmaslı takım endüstrisinde kullanılmaktadır. Ortalama her yıl 3500 ton kobalt tozu kullanılmaktadır (elik, 2009). Ancak kobalt fiyatlarındaki artıştan dolayı kobalt yerine başka metallerin kullanımı araştırılmaktadır. Dünya da kobalt fiyatları Londra Metal Borsası’nda (LME) belirlenmektedir. Kobaltın Eylül/2018 fiyatı 62,000 ABD\$/ton’dur (URL-6).

1.3. Atık Kesici Uçlardan Metallerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı

1.3.1. Genel Esasları

Günümüzde ekonomik ve çevresel kaygılar, değerli metallerin ikincil kaynaklardan geri kazanımını zorunlu kılmaktadır. İkincil kaynaklardan hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler kullanılarak önemli miktarlarda metal geri kazanılabilmektedir (May, 1997; Rudnik vd., 2009)

Hidrometalurji, sulu ortamlarda yaş kimyasal yöntemler kullanılarak metallerin cevher/konsantre/atıklardan kazanılması yöntemidir (Deveci, 2014). Hidrometalurjik yöntemler ile metallerin kazanımı işleminde uygun reaktiflerin kullanılması ve uygun koşulların sağlanması gerekir. Malzemenin liç işlemini takiben elde edilen yüklü liç çözeltisinden metal veya bileşikleri saf olarak kazanılır. Pirometalurji, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen kuru ısıtma işlemleriyle metallerin kazanılması yöntemidir. Hidrometalurjik yöntemlerin pirometalurjik yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bunlar, ilk yatırım giderlerinin düşük, çevresel etkisinin nispeten daha az, metal kazanma veriminin yüksek ve küçük ölçekli uygulamalar için daha uygun olmalarıdır. Bu tez kapsamında kullanılacak mermer/doğal taş kesici uçları yüksek oranda bakır, kobalt, gümüş ve demir içermektedir. Atık kesici uçlardan bu metallerin geri kazanımı için uygun hidrometalurjik yöntemlerin seçilmesinde veya geliştirilmesinde en önemli hususlardan birisi, metallerin atıklarda, metalik ve/veya alaşım halinde bulunmasıdır. Alaşım halinde bulunmaları metallerin liç davranışını etkileyebilir. Ancak, farklı reaktif sistemlerindeki çözünürlükleri arasındaki farklardan yararlanarak bu metallerin, seçimli olarak çözündürülmesi veya liç sonrası metal yüklü çözeltilerden uygun saflaştırma ve metal kazanımı yöntemleri ile seçimli olarak kazanılması gerekir.

Metal liçinde nitrik asit, perklorik asit, hidroklorik asit ve sülfürik asit ile ferrik klorür, ferrik sülfat, oksijen ve hidrojen peroksit gibi oksitleyiciler ve amonyak çözeltileri kullanılmaktadır (Herreros vd., 1998; Banza vd., 2002). Metallerin çözünmesi için genel olarak liç ortamının oksitleyici bir karakterde olması veya oksitleyici reaktif varlığında liç işleminin yapılması gereklidir. Ferrik demir, nitrik asit, hidrojen peroksit, klorat tuzları, gibi oksitleyiciler genellikle oksidasyon potansiyelinin seviyesine bağlı olarak kullanılabilir. Oksitleyicinin bir mineralin liçinde kullanılabilmesi için elektrokimyasal

potansiyelinin mineralin potansiyelinden daha yüksek olması gerekir. İkisi arasındaki potansiyel farkı ne kadar büyük olursa, tepkime için itici güç de o kadar yüksek olacaktır (May, 1997).

Metalik bakırın asidik ortamda oksitleyici olmadan çözünmesi istemli bir tepkime değildir ($\Delta G^0 > 0$). Bununla beraber, oksitleyici (O_2) varlığında tepkime sağa doğru istemli şekilde yürümektedir ($\Delta G^0 < 0$):



Bakır ve gümüşün aksine demir ve kobalt asidik ortamda çözünür ($\Delta G^0 < 0$). Buna göre oksitleyici olmayan veya ortamın oksitleyici potansiyeli kontrol edilmek suretiyle (örneğin hafif oksitleyici koşullarda) asidik ortamlarda kobalt ve demir, bakır ve gümüşten seçimli olarak çözümlenebilir.



Atıklardan temel ve değerli metallerin liçinde çeşitli inorganik asit/oksitleyici (HCl, H_2SO_4 , HNO_3/H_2O_2 , $HClO_4$, NaClO) reaktifler kullanılabilir (Yazıcı, 2012). Nitrik asit (HNO_3) oksitleyici bir özelliğe sahip olması nedeniyle bakır ve gümüş gibi nitrat ortamlarında çözümlenebilen metallerin kazanımına olanak sağlar; ancak, diğer mineral asitlerle karşılaştırıldığında, pahalı bir kimyasaldır. Bu nedenle, ancak metal içeriği yüksek atıklar için uygundur ve reaksiyon sonucu oluşan, nispeten zararlı azot oksitlerden tekrar geri kazanılması gerekir. Hidrojen peroksit (H_2O_2), mineral asitlerle kullanılabilen iyi bir oksitleyici reaktifdir. Ancak, pahalı bir oksitleyici olmasının yanı sıra, özellikle metal iyonların varlığında (katalitik etkisiyle) kolayca bozunur ve sarfiyatı yüksektir (Yazıcı, 2005).

Metallerin çözünlüğü yüksek olduğu, maliyeti düşük, geri kazanılabilir, korozif etkisi düşük ve çevresel açıdan kabul edilebilir reaktif sistemlerinin seçilmesi veya geliştirilmesi, potansiyel ikincil kaynak durumundaki atıkların hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesinde büyük öneme sahiptir. Tablo 4'de bazı redoks çiftlerinin yarı indirgenme tepkimelerine ait standart elektrot potansiyelleri (E^0 , volt) verilmektedir. Buna göre 0,96 V standart indirgenme potansiyeline sahip olan NO_3^- ile kuvvetli bir oksitleyicidir ve atık kesici uçlarda bulunan Co, Fe, Cu ve Ag gibi metalleri oksitleyebilir.



Tablo 4. Bazı redoks çiftlerinin sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri (25°C) (Jackson, 1986; Gupta, 2002; Han, 2002; Rao, 2006; Yazıcı 2012).

Yarı-indirgenme tepkimesi	Potansiyel (E°, Volt)
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$	+1,69
$\text{Au}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$	+1,50
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,49
$\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	+0,80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,34
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,16
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,04
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^0$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	-0,28
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,44

1.3.2. Nitrik Asit Nitrat Bazlı Liç Sistemleri

Nitrik asit, kimyasal formülü HNO_3 olan, berrak, genellikle renksiz veya açık sarı renkte, oksitleyici inorganik bir maddedir. Sanayide gübre üretiminde ve patlayıcı madde üretiminde kullanılır (Liman, 2006).

Nitrik asit, bileşiminde üç oksijen, bir hidrojen ve bir azot bulunan kuvvetli oksitleyici bir asittir. Konsantrasyonu arttıkça daha tehlikeli olur, gliserin ile reaksiyona

sokulduğunda nitro gliserin elde edilir. Dinamit, çeşitli patlayıcılar, plastik ve gübre yapımında kullanılır.

Nitrik asit, halk arasında kezzap olarak anılan kuvvetli bir asittir. % 69 luk orana kadar dumansız olan nitrik asit, bu yoğunluğun artmasıyla birlikte dumanlı hale gelir ve açık havada bile sis yapmaya başlar. Eski dönemlerde güherçileden elde edilen nitrik asit, bunun her yerde bulunmaması ve asidin patlayıcılarda kullanılması nedeniyle başka yollardan elde edilmeye başlanmıştır. Renksiz olan saf nitrat asidi, 83°C’de kaynar. Kararsız bir bileşik olduğundan, oda sıcaklığında yavaş şekilde azot oksitlere dönüşür. Nitrik asit, azot dioksit içerdiğinden genellikle kahverengi renktedir. En kuvvetli asitlerden olan nitrik asit, kuvvetli bir oksitleyici olarak kullanılır. Hidroklorik asit ile birlikte kullanıldığında Kral Suyu olarak adlandırılır ve kuvvetli bir çözücü olarak analitik işlemlerde, altın ve platin gibi değerli metallerin liçinde kullanılır (URL-7).

Azot endüstrisinin kurulmasıyla sentetik olarak üretilen nitrik asit, günümüzde farklı yollarla elde edilmektedir. Amonyak endüstrisi gelişmiş ülkelerde, amonyaktan nitrik asit üretilir. Amonyak, katalizatörler üzerinden gaz halinde havayla geçirilirken, havadaki oksijenle birleşen amonyak azotu, azot okside dönüştürür. Azot oksit, oksijen ve suyla reaksiyona girerek nitrik aside dönüşür (URL-7).

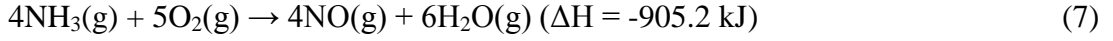
Norveç’te elektrik enerjisi oldukça ucuz olduğu için, nitrik asit üretiminde elektrik enerjisi kullanılır. Bu yöntemle Norveç metodu ya da Haber Ostwald metodu denmektedir. Bu yöntemde hava uygun bir akım kullanılarak, elektrik arkının oluşturduğu yüksek sıcaklık alanından geçirilir. Bu aşamada azotla oksijen birleşir ve azot oksite dönüşür. Soğuk alanda tekrar oksijen ve su birleşip nitrik asit meydana getirir (URL-7). Nitrik asit, azot dioksitin (NO₂) suyla reaksiyonuyla yapılır.



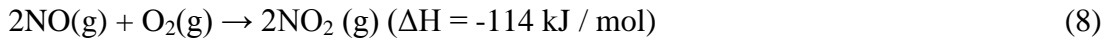
Normalde, tepkime ile üretilen nitrik oksit, ilave nitrojen dioksit üretmek için havadaki oksijenle yeniden oksitlenir. Hidrojen peroksit vasıtasıyla azot dioksit kabarcıkları asit verimini artırmaya yardımcı olabilir.



Ticari nitelikli çözeltiler genellikle %52-68 arasında nitrik asit içerir. Nitrik asit üretimi, Alman kimyager Wilhelm Ostwald'ın adını taşıyan Ostwald işlemi ile yapılır. Bu işlemde, susuz amonyak, yaklaşık 500 °K bir sıcaklıkta ve 9 bar'lık bir basınçta, platin veya rodyum katalizör varlığında, nitrik oksite dönüştürülür.



Nitrik oksit daha sonra havada oksijen ile reaksiyona sokularak azot dioksit oluşturulur.



Sonra asit dioksit suya konularak nitrik asit oluşturulur.



Elde edilen sulu HNO_3 , kütle itibariyle yaklaşık %68'e kadar damıtmayla konsantre edilebilir (URL-8).

H_2SO_4 'e kıyasla, bir liç reaktifi olarak nitrik asidin kullanımı maliyetinin yüksek olması nedeniyle sınırlıdır. Aşağıda metal sülfürlere uygulanan nitrik asit çözündürme işlemleri özetlenmektedir (Gupta ve Mukherjee, 1990).

Sülfür cevherlerinden metal ekstraksiyonunda nitrik asit kullanımı 19. yüzyıldan beri ilgi çekmiştir. Güçlü oksitleyici etkisinden dolayı nitrik asit, metal kazanımı için mükemmel bir asittir. Fakat yüksek maliyeti ve azot oksitlerden nitrik asidin yenilenmesi için uygun teknolojinin kullanılamaması, geçmişte nitrik asit esaslı yöntemlerin ticarileştirilmesi için büyük engeller oluştururdu. Literatürde yapılan araştırmalarda, nitrik asit ile bakır, nikel, kurşun ve molibden sülfürlerinin liç edildiği görülmektedir (Gupta ve Mukherjee, 1990).

Atıklardan nikel ve bakır ortalama sıcaklık ve basınçta otoklavda nitrik asit liçi ile geri kazanılabilir. Düşük tenörlü nikel ve bakır sülfür cevherleri de atmosferik koşullarda liç edilerek kazanılabilir. Yüksek pirit içeriğine sahip sülfürlü Ni-Cu cevherlerinden nikel ve bakır üretimi yapılmaktadır. Sülfürlü Ni-Cu cevherlerinde tipik bir malzeme de %0,5-1 Ni, %0,5-1 Cu, %45-60 Fe ve %30-35 oranında S içerir. Bu düşük Ni-Cu içeriklerinden dolayı ergitme ile metal kazanımı ekonomik olarak gerçekleştirilemez (Habashi, 2009).

1.3.3. Amonyak Liçi

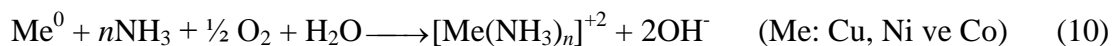
Amonyak, suda çözünen bir kimyasaldır. Katı, sıvı ve gaz hallerinde renksizdir (Talan, 2016; Meng ve Han, 1996). Günümüzde bakır, nikel ve kobalt gibi metallerin cevher veya konsantrelerden kazanılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, sahip olduğu avantajlardan dolayı çinko, molibden ve değerli metallerin çözünmesinde de kullanılmaktadır. Amonyakın bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Amonyakın fiziksel özellikleri (Meng and Han, 1996; Talan, 2016).

Erime Noktası	-77,74 °C
Kaynama Noktası	-33.42 °C
Viskozite	0.001350 poise
Kritik Sıcaklık	132.9 °C
Kritik Basınç	11.379 MPa
Yoğunluk (-30 °C)	0,6777 g / cm ³
Yoğunluk (-70 °C)	0,7253 g / cm ³

Amonyak liçinin düşük korozyon, düşük toksitlik ve düşük kirlilik gibi önemli avantajları vardır. Bu gibi avantajlarından dolayı amonyak ve amonyum tuzlarının kullanımı artmaktadır (Moghaddam vd., 2005; Wang vd., 2008; Ma vd., 2011; Radmehr vd., 2013; Talan, 2016). Bu tez kapsamında atık soketlerden bakır, kobalt ve gümüşün çözünürlüğünü araştırmak için amonyak liç testleri yapılmıştır. Bu testlerde amonyum hidroksit ve amonyum tuzu (amonyum sülfat) kullanılmıştır.

Amonyum/amonyak (NH₄/NH₃) liç sistemleri, sülfürik asit liç sistemlerine göre pahalıdır. Fakat daha az korozif ve daha seçimidir. Amonyum/amonyak (NH₄/NH₃) liç sistemlerinde bakır, kobalt ve nikel amin kompleksleri [M(NH₃)_n]⁺² oluşturacak şekilde çözünürken, bu metallerin yüklü liç çözeltilerindeki en önemli safsızlıklardan birisi olan demir çözünmez (Canbolat, 2006; Gupta ve Mukherjee, 1990; Habashi, 1999). Amonyum/amonyak (NH₄/NH₃) ortamında bakır, nikel ve kobalt aşağıdaki reaksiyona göre çözünmektedir.



1.3.4. Atık Elmaslı Kesici Uçların Değerlendirilmesi

Elmas esaslı atık kesici uçlardan metallerin geri kazanımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Celep ve arkadaşları (2013), atık kesici uçlardan sentetik elmasın geri kazanımı için çalışmalar yapmıştır. İlk önce atık bir testereden kesici soketleri ayırmışlardır. Kobalt tozları içerisindeki sentetik elmas tanelerini geri kazanmak için, atık soketler çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. Atık soketler ısıtıcı tabla üzerinde kral suyu (bir birim nitrik asit- üç birim hidroklorik asit) ile çözündürülmüştür. Bu işlem 1 litrelik beherlerde, 25–65 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Tüm soketler çözündürme işlemine tabi tutulduktan sonra katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Elmaslar daha sonra herhangi bir safsızlık maddesinin kalmaması için 16 g $K_2Cr_2O_7$ ve 50 mL H_2SO_4 içeren bir çözelti ile yıkanmıştır. Ayrılmış elmaslara sırasıyla su ile yıkama, kurutma ve tartma işlemleri uygulanmıştır. Sonrasında belli boyuttaki elekler kullanılarak elmas taneleri sınıflandırılmıştır. Bu çalışma sonucunda, hasar görmüş testere bıçaklarından elde edilen elmasların, sunulan hidrometalurjik işlemle başarılı bir şekilde geri kazanılabildiğini ve geri kazanılan elmasların çoğunun hasarsız olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, uygun bir boyut sınıflandırmasıyla, geri kazanılan elmasların elmas kesici takımlarda yeniden kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Ergün (2016), yaptığı çalışmada atık kesici soketlerden sentetik elmas ve metallerin ekonomik olarak geri kazanılması amaçlanmıştır. Çözündürme işlemine tabi tutulan atık soketlerden sentetik elmaslar kazanılmıştır. Çözeltiye alınan metallerin de geri kazanımına ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Ag, Fe, Cu, Zn, Co ve Ni metallerinin bulunduğu çözülden bakırın, solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanılmasına çalışılmıştır. Bu işlemde LIX84I ve LIX984N reaktifleri kullanılmıştır. Yükleme ve sıyırma işlemlerinin yapıldığı yöntemde, yükleme esnasında gümüşün bakır ile beraber organik faza geçtiği görülmüştür. Bu sebeple yükleme ve sıyırma işlemi arasında bir temizleme işleminin yapılması veya organik faza geçen gümüş iyonlarının çöktürülmesi önerilmiştir.

Skury ve arkadaşlarının (2004) yaptığı bir çalışmada, hurda testere bıçaklarından sentetik elmasların geri kazanımı amaçlanmıştır. Metalik kısım kral suyu ile çözündürülmüş ve katı kısımda kalan sentetik elmaslar ayrılmıştır. Elde edilen elmaslar metal kalıntılarını uzaklaştırmak için 16 g $K_2Cr_2O_7$ ve 50 ml H_2SO_4 çözeltisi ile ilave bir

Çözündürme işlemleri uygulanmıştır. Metal tozlarının bulunduğu çözeltilerden tamamen ayrılan sentetik elmas taneleri, sırasıyla yıkama, kurutma ve sınıflandırma işlemlerine tabi olmuştur. Bu işlemler sonunda sentetik elmaslar tekrar kullanılabilir hale getirilmiştir.

Meszaros ve Vadashi (1996) çeşitli kompleks yapıcı reaktiflerin varlığında anodik oksidasyon (elektrokimyasal çözdürme) yöntemiyle kesici uçlardan Fe, Co, Ni ve W gibi metallerin çözümlenmesini ve metal matris içindeki elmasların kazanımını araştırmıştır. H₂SO₄, Gliserin ve EDTA'nın kullanıldığı anodik çözdürme işleminde Co-WC'nin hızlıca çözüldüğü tespit edilmiştir. Asetik asit ve amonyum hidroksitinin elektrolit olarak kullanıldığı sistemde sadece Ni tabakasının matrisi zarar vermeden çözüldüğü görülmüştür.

1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Günümüzde mermer kesiminde çeşitli testereleler kullanılmaktadır. Ülkemizde faaliyet gösteren mermer kesme fabrikalarının testerelelerinden çıkarılmış olan atık kesici uçların metal içeriği çok zengindir. Deneylerde kullandığımız atık soketler %85'den fazla değerli ve kritik metal olarak Ag, Co, Cu, Fe, W ve Ni gibi elementler içerdiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında, hurda elmas kesici uçlardan ekonomik olarak geri kazanılabilecek metallerin elde edilmesine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Madencilik sektöründe kullanılan ve atıl duruma gelmiş kesici uçlardan metallerin (Ag, Co, Cu) hidrometalurjik yöntemleler kullanılarak farklı reaktif sistemlerinde (HNO₃, H₂SO₄-NaNO₃, NH₄OH) geri kazanım olanakları araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Malzemenin Hazırlanması

Ülkemizdeki farklı mermer kesme fabrikalarından yaklaşık 200 kg atık kesici soket toplanmıştır (Şekil 17). Atık soketler önce balyoz ile kırılarak küçük boyutlara indirilmiştir. Sonrasında halkalı değirmende d_{80} : 150 μm tane boyutuna öğütülmüştür. Malzemenin halkalı değirmende öğütülmesi uzun zaman almıştır. 5 gr malzemenin öğütülmesi yaklaşık 25-30 dk'dır. Öğütülen soketler deneylerde kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 17. Temin edilen atık testere soketleri

Öğütülen numuneden metal içeriğini belirlemek amacıyla yaklaşık 5 gr hassas terazide tartılarak 100 ml beher içerisine alınmıştır. Çeker ocakta üzerine sırasıyla 7,5 ml HCl, 2,5 ml HNO₃ ve 2,5 ml HClO₄ ilave edilerek 250 °C sıcaklıkta çözündürme yapılmıştır. Çözündürme tamamlandıktan sonra çözelti, filtre kâğıdından geçirilerek ayrılmıştır. 50 ml'lik balon jøjeye saf suyla birlikte tamamlanmış ve AAS'de (AAS-Perkin Elmer AAnalyst 400) metal analizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler 5 tekrarlı yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Ayrıca akredite olmuş bağımsız bir analiz laboratuvarında da (ARGETEST) analizler yapılarak, analiz sonuçları teyit edilmiştir.

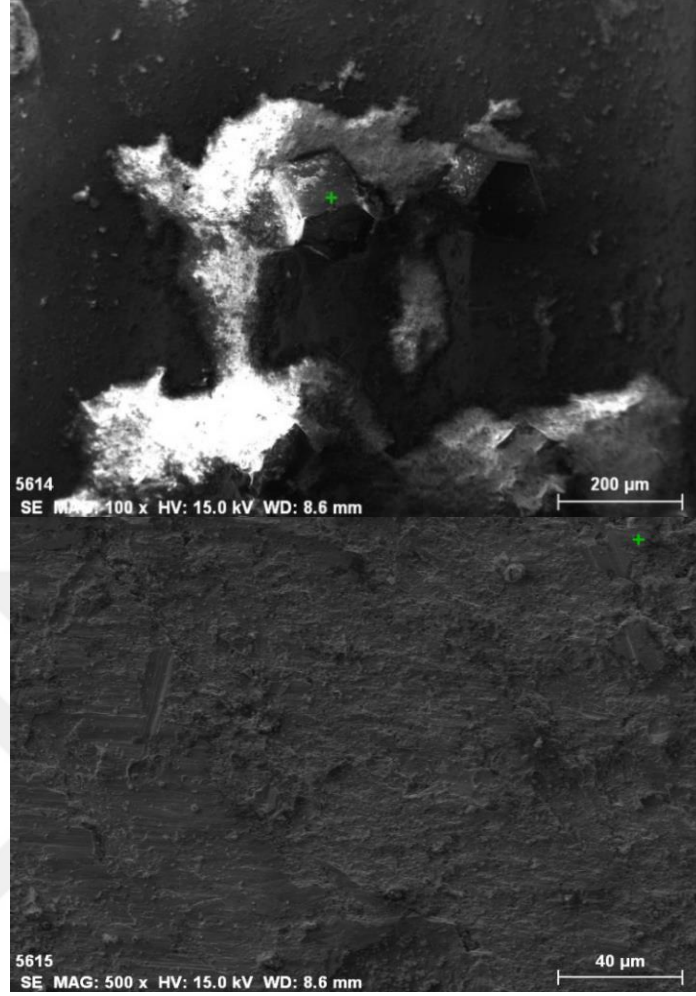
Atık elmaslı soketlerin metal içeriği Tablo 6'da sunulmuştur. Soketlerin önemli miktarlarda değerli ve kritik metal olarak Ag, Co, Cu, W ve Ni gibi elementler içerdiği

görülmektedir. Deneylerde kullanılan atık soketler yaklaşık % 50 Cu (500 kg/ton), % 15 Co (150 kg/ton) ve % 0,9 Ag (9000 gr/ton) içermektedir. Bu değerler, bakır ve gümüş cevherlerinin metal içerikleriyle karşılaştırıldığında, atık soketlerin gümüş cevherlerine (~100 gr/ton Ag) göre 90 kat gümüş, bakır cevherlerine (~%0,5-1 Cu) göre ise 50-100 kat daha fazla oranda bakır içerdiği görülmektedir. Buna göre atık soketler, önemli bir ikincil kaynak olarak değerlendirilebilir.

Tablo 6. Atık kesici uçların kimyasal analizleri

Element	İçerik, %
Ag	0,91
Co	15,83
Cu	51,87
W	0,19
Ni	0,58
Sn	0,68
Zn	0,61
Fe	19,47

Numunenin SEM-EDS analizleri SEM-Zeiss EVO LS-10 marka cihaz ile (K.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) gerçekleştirilmiştir. Atık soketlerin SEM-EDS analizleri incelendiğinde, yüzeylerde sentetik elmasın varlığı görülmektedir (Şekil 18). Dış yüzeylerde EDS analiziyle, Cu, Co, Ni ve Sn içeren bir alaşımın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca iç yüzeylerden yapılan analizlerde, soketlerin testereye tutturulması esnasında kullanılan kaynak malzemesinin içeriğinde önemli miktarda Ag bulunduğu tespit edilmiştir.



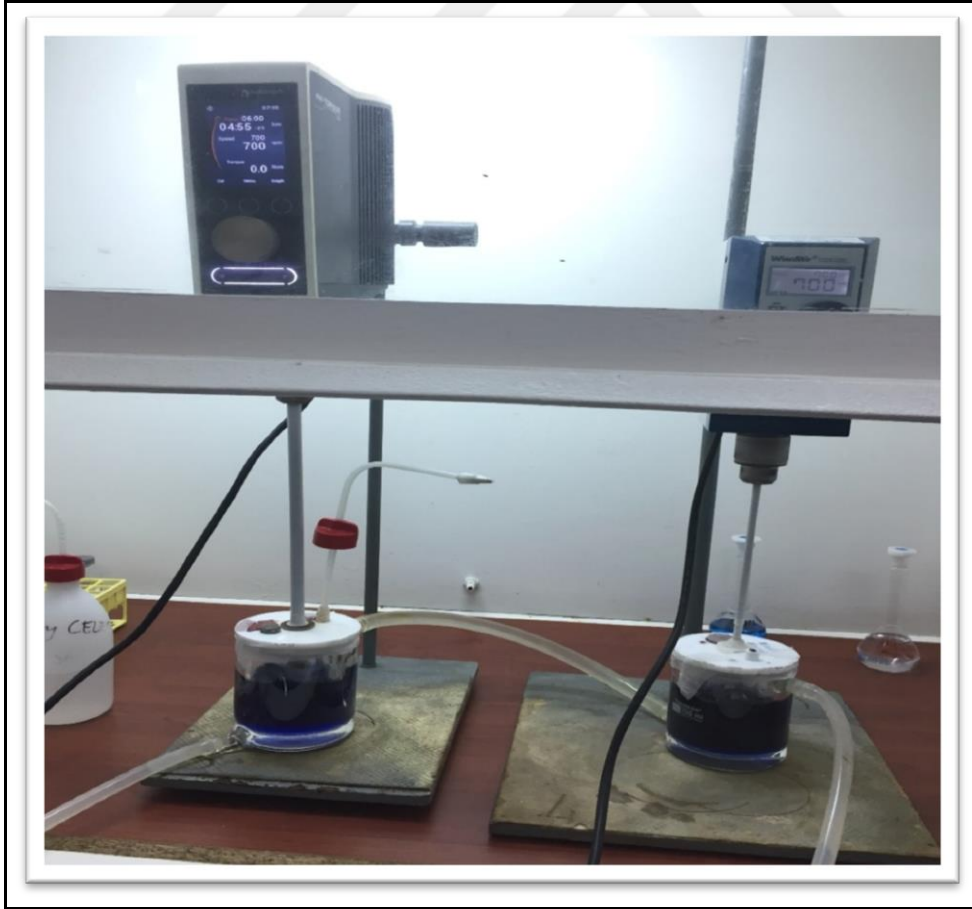
Şekil 18. Atık soketlerin SEM analizleri: Soketin a) dış yüzeyindeki elmas tanesinin görünümü ve analizi, b) iç yüzeyinin görüntüsü ve analizi

2.2. Liç Testleri

Atık kesici uçlardan metallerin geri kazanımına yönelik nitrik asit liçi, sülfürik asit+nitrat liçi ve amonyak liçi testleri yapılmıştır. Liç testleri, 250 ml kapasiteli girdap önleyici çıkıntılara sahip ceketli reaktörde 0,5 gr numune ile %0,33 katı oranında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi 700 dev/dk hızında, dijital göstergeli mekanik karıştırıcılar (Heidolph Hei-Torque 100) ve paslanmaz çelikten imal edilmiş, PTFE kaplı, eğik kanatlı pervaneler ile yapılmıştır. Tüm liç testlerine ait veriler ekler bölümünde sunulmuştur.

2.2.1. Nitrik Asit Liç Testleri

Nitrik asit liç deneylerinde, nitrik asit (%65 HNO₃) ve deiyonize su kullanılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınarak, santrifüj işlemine tabi tutulduktan ve gerekli görüldüğü durumda 2 M HCl ile seyreltilerek AAS'de metal içerikleri (Co, Fe, Cu, Ag) tespit edilmiştir. Alınan örneklerin pH ve Eh'ı ölçülmüştür. Ön testlerde nitrik asit (2 M- 1 M- 0,5 M- 0,25 M HNO₃) dozajlarının metallerin kazanımına etkisi incelenmiştir. Ön testlere bakılarak deney tasarımında sıcaklık 20-60°C arası tutulmuştur. Sıcaklık kontrolü su sirkülatörü ile sağlanmıştır. Reaktif konsantrasyonlarının etkisinin detaylı bir şekilde görülebilmesi için deneylerin süresi 2 saat olarak belirlenmiş ve bu sürede belirli aralıklarla örnekler alınmıştır (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 dk). Numune alma işlemi kendi tasarladığımız reaktör kapağı üzerindeki bir delikten şırınga (enjektör) ile gerçekleştirilmiştir. Kapak üzerindeki diğer delikten termometre ile sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Aşağıda liç deney düzeneğine ait görüntü verilmiştir (Şekil 19).



Şekil 19. Liç deney düzeneği

Ön testler ışığında reaktif konsantrasyonu aralığı belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, yanıt yüzey yöntemlerinden (Response Surface Methodology), değişkenler arasındaki karşılıklı etkileşimin saptanabilmesi ve bu değişkenlerin optimize edilmesi amacıyla Merkezi Birleşik Tasarım (Central Composite Design) kullanılmıştır. Deneysel iki parametrenin (HNO_3 konsantrasyonu ve sıcaklık) metal (Co, Fe, Cu, Ag) kazanma verimine etkileri araştırılmıştır. Tüm tasarım deneylerinde süre 1 saat olarak belirlenmiştir. Her bir deneyde 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dk. örnekler alınmıştır. Deneysel tasarımda kullanılan Merkezi Birleşik Tasarım (Central Composite Design) değişken değerleri ve seviyeleri Tablo 7’de gösterilmektedir. Tablo 8’de kodlu ve gerçek seviyeleri gösteren deney tasarım düzeni sunulmuştur. Co, Cu, Ag ve Fe metalleri için ayrı ayrı verilerin modellenmesi ve istatistiksel analizi yapılmıştır.

Verilerin istatistiksel analizinde Design-Expert (v. 8.0.7.1) ve Minitab 17 yazılımları kullanılmıştır. Deney sonuçları (liç verimleri) için en uygun matematiksel model (lineer veya kuadratik) üretilerek parametrelerin lineer/kuadratik/etkileşim etkileri istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Anlamlılık testi için P-değerleri kullanılmıştır. P değeri, sıfır hipotezinin (H_0) doğru olduğu varsayımı altında, en az, deney sonucunda elde edilen test istatistiği kadar büyük bir test istatistiği elde etme olasılığıdır. Eğer, bir terimin katsayısına ait P değeri (örneğin $P=0,01$), istatistiksel test için belirlen anlamlılık seviyesinden (örneğin, %95 güven düzeyine karşılık gelen $\alpha=0,05$ seçilmiş olsun) düşük ise (yani $P=0,01 < \alpha=0,05$) sıfır hipotezi (H_0) reddedilerek, test edilen katsayının ve dolayısıyla terimin anlamlılığı belirlenmiş olur.

Tablo 7. Bağımsız değişken değerleri ve seviyeleri

Değişkenler	Kod seviyeleri				
	En düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En yüksek
	-1.414	-1	0	+1	+1.414
x_1 HNO_3 , M	0,1	0,14	0,25	0,36	0,4
x_2 Sıcaklık, C	20	26	40	54	60

Tablo 8. Kodlu ve gerçek seviyeleri gösteren deney tasarım düzeni

No	Parametre Seviyeleri			
	Kodlu		Gerçek	
	x_1	x_2	X_1 (M)	X_2 ($^{\circ}$ C)
1	-1	-1	0,15	27
2	1	-1	0,35	27
3	-1	1	0,15	53
4	1	1	0,35	53
5	-1,500	0	0,1	40
6	1,500	0	0,4	40
7	0	-1,500	0,25	20
8	0	1,500	0,25	60
9-13	0	0	0,25	40

2.2.2. Sülfürik Asit+Sodyum Nitrat Liç Testleri

Sülfürik asit liç deneylerinde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında sülfürik asit (%95-98 H_2SO_4 , Merck), sodyum nitrat (%99,3 $NaNO_3$, KİMETSAN) ve deiyonize su kullanılmıştır. Ön testlerde belirli aralıklarla (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 dk) alınan örnekler, santrifüj işlemine tabi tutulduktan sonra pH ve Eh ölçümleri yapılmış ve metal içerikleri AAS (Co, Fe, Cu, Ag) ile belirlenmiştir. Deneyler 1 saat süre ile gerçekleşmiştir. Metal konsantrasyonu yüksek örnekler 2 M HCl ile seyreltildikten sonra AAS'de analiz edilmiştir. Liç testleri sonrasında filtre edilen artık, kral suyu ile (1 HNO_3 :3 HCl) çözüldürülerek atıkta kalan metal miktarları tespit edilmiş ve metal kazanma verimleri buna göre hesaplanmıştır. Ön testlerde, sülfürik asit (0,5 M H_2SO_4) ve sodyum nitrat (0,25 M - 0,5 M) dozajlarının metallerin kazanımına etkisi incelenmiştir. Deneylerde sıcaklık 45° C'de sabit tutulmuştur.

Ön testlerden elde edilen veriler dikkate alınarak sıcaklık ve reaktif konsantrasyonu aralığı belirlenmiştir. Deneyler merkezi bileşik tasarım (MBT) yöntemine göre tasarlanmış ve H_2SO_4 konsantrasyonu, $NaNO_3$ konsantrasyonu ve sıcaklığın metal (Co, Fe, Cu, Ag) liç verimine etkilerinin araştırılması öngörülmüştür. Tüm tasarım deneylerinde süre 1 saat olarak belirlenmiştir. Bu deneylerde 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dk. örneklerin alınması

planlanmıştır. Tablo 9’da araştırılan parametreler ve seviyeleri, Tablo 10’da uygulanan deney tasarımı sunulmuştur.

Tablo 9. Liç deneylerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler				
	En Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En Yüksek
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
A, H ₂ SO ₄ (M)	0,10	0,18	0,30	0,42	0,50
B, NaNO ₃ (M)	0,00	0,10	0,25	0,40	0,50
C, Sıcaklık (°C)	20	30	45	60	70

Tablo 10. Liç deneylerinde uygulanan deneysel tasarım

No.	Parametreler		
	A, H ₂ SO ₄ (M)	B, NaNO ₃ (M)	C, Sıcaklık (°C)
1	-1 (0,18)	-1 (0,1)	-1 (30)
2	+1 (0,42)	-1 (0,1)	-1 (30)
3	-1 (0,18)	+1 (0,4)	-1 (30)
4	+1 (0,42)	+1 (0,4)	-1 (30)
5	-1 (0,18)	-1 (0,1)	+1 (60)
6	+1 (0,42)	-1 (0,1)	+1 (60)
7	-1 (0,18)	+1 (0,4)	+1 (60)
8	+1 (0,42)	+1 (0,4)	+1 (60)
9	-1,68 (0,10)	0 (0,25)	0 (45)
10	+1,68 (0,50)	0 (0,25)	0 (45)
11	0 (0,30)	-1,68 (0,00)	0 (45)
12	0 (0,30)	+1,68 (0,50)	0 (45)
13	0 (0,30)	0 (0,25)	-1,68 (20)
14	0 (0,30)	0 (0,25)	+1,68 (70)
15-20	0 (0,30)	0 (0,25)	0 (45)

2.2.3. Amonyak Liçi Testleri

Amonyak liçi deneyleri, asit liçi testlerinin gerçekleştirildiği düzenekte yapılmıştır. Deneylerde amonyum hidroksit (Merck %25-30 NH₃) ve deiyonize su kullanılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınarak, santrifüj işlemine tabi tutulduktan ve gerekli görüldüğü durumda 1 M NH₃ ile seyreltilerek AAS'de metal içerikleri (Co, Cu, Ag) tespit edilmiştir. Alınan örneklerin pH ve Eh'ı ölçülmüştür. Ön testte (1 M NH₄OH, 25°C) liç süresi 24 saat olarak alınmıştır. Yapılan test sonuçlarına göre reaktif konsantrasyonlarının etkisinin detaylı bir şekilde görülebilmesi için deneylerin süresi 6 saat olarak belirlenmiş ve bu sürede belirli aralıklarla örnekler alınmıştır (1/2, 1, 2, 4, 6 saat). Deneylerde sıcaklık 25-60°C olarak belirlenmiştir. Deneylerde eklenen bakırın, NH₄OH konsantrasyonunun, (NH₄)₂SO₄ konsantrasyonunun ve sıcaklığın metal (Co, Cu, Ag) liç verimine etkilerine etkileri araştırılmıştır.

2.3. Analizler

Liç deneyleri ve çözündürme işlemleri sonucunda oluşan çözeltilerin metal analizleri Perkin Elmer-AA 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometre'sinde (AAS) yapılmıştır (Şekil 20). 1000 (±2) mg/L metal içeren Merck marka standart çözeltilerinden hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki standartlarla spektrometre, her bir element için ayrı ayrı kalibre edilerek analizler yapılmıştır. Tüm kalibrasyonlar $\geq 0,99$ korelasyon katsayısı (R) değerlerinde yapılmıştır. Numune okumalarında, örnekteki konsantrasyonların en yüksek kalibrasyon değerinden yüksek okunduğu durumlarda, bu numuneler çözelti matrisine uygun şekilde seyreltme yapılarak konsantrasyonları standart kalibrasyon aralığı değerlerine azaltılmaktadır. Her bir analiz, 2 tekrarlı ve 3 okumanın ortalaması olacak şekilde yapılmıştır. Çözeltideki elementleri atomlaştırmak için yakıt olarak 2,54 L/dk. asetilen (C₂H₂) ve hava (10 L/dk.) kullanılmıştır.



Şekil 20. Perkin Elmer-AA 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometre

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

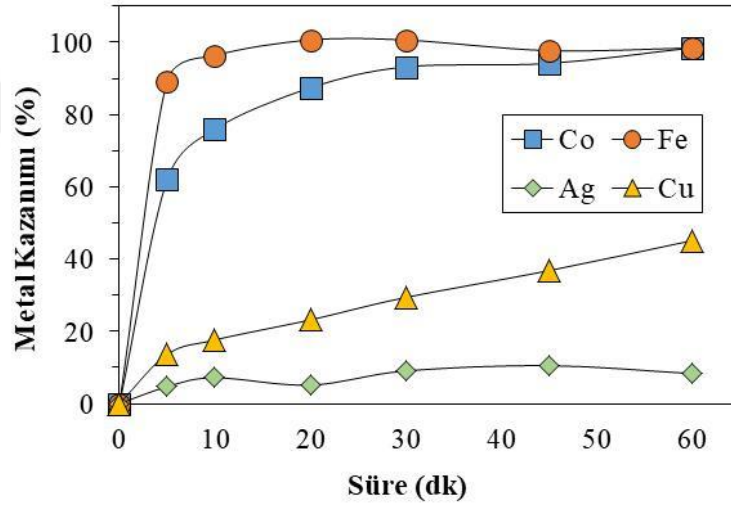
3.1. Nitrik Asit Liç Testleri

Metallerin 5 ve 60 dk. sonundaki liç verimleri Tablo 11’de sunulmuştur. Yapılan deneylerde yaklaşık olarak pH değerinin 0 olduğu gözlenmiştir. Metallerin çözünme kinetiklerini gösteren tipik bir liç eğrisi (1. Deney: 0,15 M HNO₃, 27°C) Şekil 21’de gösterilmiştir. Elde edilen liç sonuçları değerlendirildiğinde, kobalt ve demirin diğer metallere göre çok daha kısa sürelerde ve büyük oranda çözüldüğü belirlenmiştir. Bunun nedeni, kobalt ve demirin elektrot potansiyellerinin negatif olması ($E^{\circ} < 0$) ile ilişkilidir. Bakır ve gümüşün elektrot potansiyelleri pozitif ($E^{\circ} > 0$) olduğu için çözünmeleri için oksitleyici koşullar gereklidir. Şekil 14’de sunulan metallerin (Co, Fe, Ag, Cu) çözünme davranışları incelendiğinde, kobalt ve demirin hızlı şekilde çözüldüğü açık olarak görülmektedir. Bakır ve gümüş ise liç koşullarına da bağlı olarak daha uzun sürelerde çözünmektedir. Teorik olarak, bakıra ($E^{\circ} = +0,52$ V) göre daha yüksek potansiyele sahip gümüşün ($E^{\circ} = +0,80$ V) çözünmesi için daha kuvvetli bir oksitleyici ortam gereklidir. Elde edilen deneysel sonuçlar da gümüşün çözünürlüğünün bakıra göre daha düşük olduğunu desteklemektedir. Nitrik asit liçi testlerinden elde edilen bulgular, metallerin çözünme davranışlarının kinetik ve liç verimi yönünden birbirinden farklı olduğunu, demir ve kobaltın, bakır ve gümüşten seçimli olarak kazanılabileceğini göstermiştir. Metallerin seçimli liçi hedeflendiğinden, parametrelerin çözünmeye etkisi uygun liç süresindeki verimler (%) kullanılarak istatistiksel olarak ayrı ayrı analiz edilmiştir.

Deney tasarımında etkileri araştırılan liç parametrelerinin (asit konsantrasyonu ve sıcaklık) ve sürenin uygun şekilde belirlenmesi sayesinde liç işleminin seçimli olarak gerçekleştirilmesi mümkündür. Liç aşamasında seçimli olarak metallerin kazanılmasının sonraki çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşamasında teknik açıdan önemli kolaylık sağlayacağı açıktır. Bu nedenle, liç çalışmalarında tüm metallerin birlikte çözünmesi değil, seçimli olarak kazanılması hedeflenmiştir.

Tablo 11. Tasarım deneylerine ait liç verimleri (Co, Cu, Ag, Fe)

No	%Co		%Cu		%Ag		%Fe	
	5 dk.	60 dk.	5 dk.	60 dk.	5 dk.	60 dk.	5 dk.	60 dk.
1	62,0	98,5	13,7	45,1	4,72	8,3	89,23	98,4
2	70,2	98,3	20,0	78,0	8,11	38,5	87,11	98,0
3	74,1	99,3	14,8	51,1	7,66	8,1	100	99,1
4	96,2	99,9	35,4	95,9	9,78	94,9	100	99,7
5	61,9	98,7	8,5	31,2	22,52	7,5	84,7	97,4
6	74,3	99,9	21,9	92,9	13,47	82,1	95,7	99,3
7	35,7	97,7	16,5	50,3	12,33	9,7	73,9	98,9
8	84,9	99,9	30,8	96,0	8,55	94,5	72,6	99,4
9-13	69,8±0,6	99,4±0,4	15,1±1,4	77,4±1,0	8,20±1,6	11,4±2,5	97,9±2,4	99,2±0,4

Şekil 21. Metallerin (Co, Fe, Ag, Cu) çözünme kinetiği (1. Deney: 0,15 M HNO₃, 27°C)

3.1.1. Kobalt İçin Elde Edilen Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi

Kobaltın çözünme davranışı incelendiğinde, asit konsantrasyonu ve sıcaklığa göre çözünme kinetiği farklılık göstermesine rağmen genel olarak kısa sürede (<20 dk.) önemli oranda (>%80) çözüldüğü gözlemlenmiştir. Uygun koşullarda (Tablo 8, Deney 4) ilk 5 dk.'da

kobaltın %96,2'si çözülmüştür. Deney süresi (60 dk.) sonunda tüm deneylerde kobaltın tamamına yakınının (>%98) çözüldüğü belirlenmiştir. Kobalt çözümlenmesine etki eden parametrelerin istatistiksel olarak analiz edilebilmesi için 5 dk. sonundaki liç verimleri kullanılmıştır. Deneysel olarak belirlenen kobalt analiz sonuçları ikinci dereceden regresyon modeli oluşturmak için kullanılmıştır. Bu model kullanılarak, herhangi bir kodlu seviyedeki HNO₃ konsantrasyonu (x_1) ve sıcaklık (x_2) için bilinmeyen bir sonuç (y , liç verimi, %Co 5.dk) hesaplanabilir. Deney tasarımı Tablo 8'de ve deney sonuçları (Co kazanımı) Tablo 11'de verilmektedir.

$$Y = 70,36 + 5,76 x_1 + 13,82 x_2 + 1,35 x_1^2 - 2,11 x_2^2 + 3,48 x_1 x_2$$

Regresyon modelinin varyans analizi tablosu (ANOVA) ve lineer/kuadratik/etkileşim etkileri Tablo 12'de sunulmuştur. Lineer etkilerin 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olduğu belirlenirken, kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşimlerin de 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 12. Regresyon modelin varyans analizi (Co)

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	P-değeri	Katkı (%)
Regresyon Modeli	5	1869.80	373.96	0.013	82.9
Lineer	2	1758.84	879.42	0.002	78
Kuadratik	2	62.61	31.31	0.591	2.78
Etkileşim	1	48.35	48.35	0.380	2.14
Hata	7	385.50	55.07		17.09
Toplam	12	2255.31			

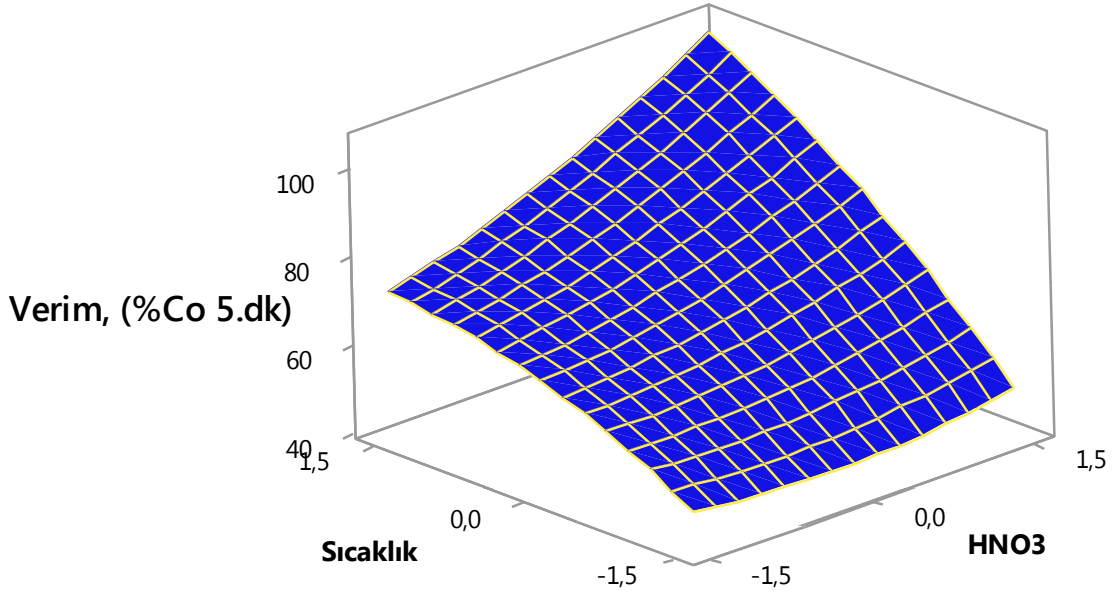
Tablo 13 istatistiksel anlamlılık testi ile model oluşturmak için kullanılan regresyon katsayılarını göstermektedir. Aynı zamanda, lineer de % 95 (= 0.05 α) güven aralığında anlamlı olduğunu ve kuadratik etkilerin % 95 (= 0.05 α) güven aralığında anlamlı olmadığını göstermektedir. Yüzde katkıları incelendiğinde, sonuç üzerinde lineer etkilerin en baskın (% 78) olduğu görülmektedir. Lineer terimlere ait regresyon katsayılarının mutlak değerleri incelendiğinde 'sıcaklığın' 'HNO₃'e göre sonuç üzerinde daha etkili bir

parametre olduğu ortaya çıkmaktadır. Etkilerin modu (negatif ya da pozitif yönde etkilemesi) ve büyüklüğü yüzey grafiklerinden görülebilir. Regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı 0,83 ve R^2 (adj) katsayısı 0,68'dir.

Tablo 13. Regresyon modelinin katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi (Co)

Terim	Regresyon Katsayısı	Regresyon Katsayısının Standart Sapması	P-değeri
Sabit	70.36	3.31	0.000
HNO ₃	5.76	2.55	0.058
Sıcaklık	13.18	2.55	0.001
HNO ₃ * HNO ₃	1.35	2.58	0.617
Sıcaklık * Sıcaklık	-2.11	2.58	0.440
HNO ₃ * Sıcaklık	3.48	3.71	0.380

Regresyon denklemleri, değişkenlerin ikili yanıt yüzey grafikleri elde etmek için kullanılabilir. Bu grafiklerden iki parametrenin eş zamanlı etkileri kolayca gözlemlenebilmektedir. Aşağıda, HNO₃ konsantrasyonu ve sıcaklığın kobalt kazanımı üzerine ikili etkilerini gösteren grafik verilmektedir. Sabit nitrik asit konsantrasyonlarında sıcaklığın artışıyla birlikte daha yüksek kobalt verimleri elde edilirken, aynı durum sıcaklığın sabit tutulup nitrik asit konsantrasyonunun artırılmasıyla da gözlemlenmektedir (Şekil 22). En yüksek liç verimi en yüksek asit konsantrasyonu ve sıcaklığın seviyesinde elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, nitrik asit liçi ile kobaltın uygun koşullarda kısa sürelerde (≤ 5 dk.) yüksek oranlarda (≥ 96) kazanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 22. Kobalt kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafiği

3.1.2. Bakır İçin Elde Edilen Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi

Bakır liçi verileri incelendiğinde çözünme hızının kobalta göre daha yavaş olduğu ve liç süresi (60 dk.) sonunda yüksek verimlere ulaşıldığı görülmektedir (Tablo 14). Bu nedenle, 60 dk. sonundaki bakır verimleri istatistiksel analiz için kullanılmıştır. İstatistiksel analiz sonucu elde edilen regresyon model kullanılarak, herhangi bir kodlu seviyedeki HNO₃ konsantrasyonu (x_1) ve sıcaklık (x_2) için bilinmeyen bir sonuç (y , liç verimi, % Cu 60.dk) hesaplanabilir. Tasarım deneylerine karşılık gelen liç verimleri Tablo 11'de gösterilmektedir.

$$Y = 77.32 + 20.04 x_1 + 10.88x_2 - 7.04 x_1^2 - 2.09x_2^2 + 2.97x_1x_2$$

Regresyon modelinin varyans analizi tablosu (ANOVA) ve lineer/kuadratik/etkileşim etkileri Tablo 15'de sunulmuştur. Lineer etkilerin 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olduğu belirlenirken, kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşimlerin de 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 14. Regresyon modelin varyans analizi (Cu)

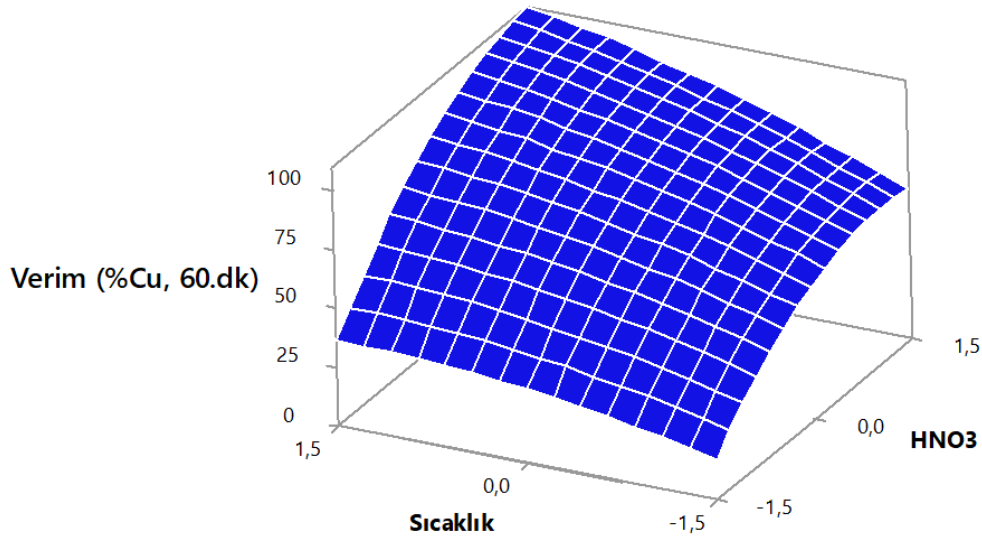
Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	P-değeri	Katkı (%)
Regresyon Modeli	5	4868,93	973,79	0.007	96.3
Linear	2	4417.31	2208.66	0.001	82.3
Kuadratik	2	416,26	208,13	0.545	8,23
Etkileşim	1	35,36	35.36	0.589	0.7
Hata	7	188,06	26,87		3.71
Toplam	12	5056,99			

Tablo 15 istatistiksel anlamlılık testi ile model oluşturmak için kullanılan regresyon katsayılarını göstermektedir. Aynı zamanda, lineer etkilerin % 95 ($\alpha = 0.05$) güven aralığında anlamlı olduğunu ve kuadratik etkilerin % 95 ($\alpha = 0.05$) güven aralığında anlamlı olmadığını göstermektedir. Yüzde katkıları incelendiğinde, sonuç üzerinde lineer etkilerin (%82,3) olduğu görülmektedir. Lineer terimlere ait regresyon katsayıları incelendiğinde HNO₃'ün 'sıcaklığa göre sonuç üzerinde daha etkili bir parametre olduğu ortaya çıkmaktadır. Etkilerin modu (negatif ya da pozitif yönde etkilemesi) ve büyüklüğü yüzey grafiklerinden görülebilir. Regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı 0,96 ve R^2 (adj) katsayısı 0,94'dür.

Tablo 15. Regresyon modelinin katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi (Cu)

Terim	Regresyon Katsayısı	Regresyon Katsayısının Standart Sapması	P-değeri
Sabit	77.32	2.31	0.000
HNO ₃	20.04	1.78	0.000
Sıcaklık	10.88	1.78	0.000
HNO ₃ * HNO ₃	-7.04	1.80	0.006
Sıcaklık * Sıcaklık	2.09	1.80	0.284
HNO ₃ * Sıcaklık	2.97	2.59	0.289

Aşağıda, HNO₃ konsantrasyonu ve sıcaklığın bakır kazanımı üzerine ikili etkilerini gösteren grafik verilmektedir. Her iki parametrenin artışı liç verimini sinerjik olarak olumlu yönde etkilemektedir. (Şekil 23).



Şekil 23. Bakır kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafiği

3.1.3. Gümüş İçin Elde Edilen Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi

Gümüş çözünmesinin termodinamik veriler ile uyumlu olarak, diğer metallere göre daha agresif koşullarda ve uzun liç sürelerinde gerçekleştiği bulunmuştur. İstatistiksel analizde 60 dk. sonunda gümüş liç verimleri kullanılarak ikinci dereceden bir regresyon modeli oluşturulmuştur. Bu model kullanılarak, herhangi bir kodlu seviyedeki HNO₃ konsantrasyonu (x_1) ve sıcaklık (x_2) için bilinmeyen bir sonuç (y , liç verimi %Ag 60.dk) hesaplanabilir. Deney sonuçları (Ag kazanımı) Tablo 11'de gösterilmektedir.

$$Y = 11.06 + 26.92 x_1 + 21.57 x_2 + 13.5 x_1^2 + 16.73 x_2^2 + 14.15 x_1 x_2$$

Regresyon modelinin varyans analizi tablosu (ANOVA) ve lineer/kuadratik/etkileşim etkileri Tablo 16'da sunulmuştur. Tüm lineer, kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşimlerin 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olduğu belirlenmiştir.

Tablo 16. Regresyon modelin varyans analizi (Ag)

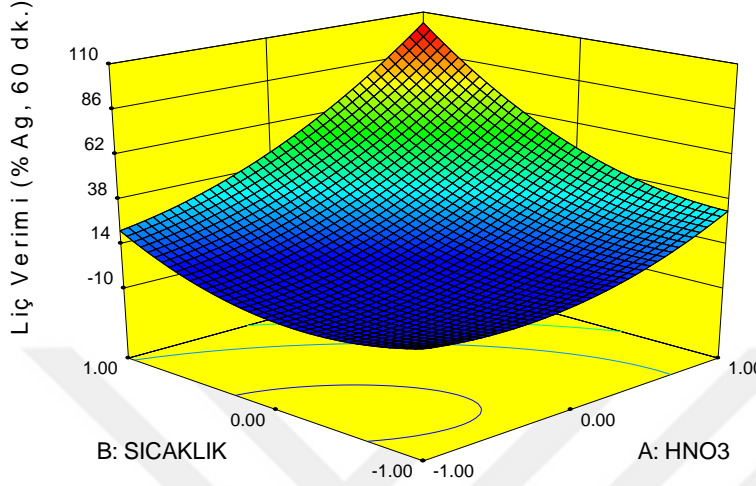
Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	P-değeri	Katkı (%)
Regresyon Modeli	5	14171,0	2834,20	0.000	95.98
Lineer	2	6159,8	5057.38	0.000	41.72
Kuadratik	2	3255,2	1627,62	0.001	22.05
Etkileşim	1	801	801.02	0.018	5.42
Hata	7	592,9	84,69		4.02
Toplam	12	14763,9			

Tablo 17 istatistiksel anlamlılık testi ile model oluşturmak için kullanılan regresyon katsayılarını göstermektedir. Aynı zamanda, lineer ve kuadratik etkilerin % 95 ($\alpha = 0.05$) güven aralığında anlamlı olduğunu göstermektedir. Yüzde katkılar incelendiğinde, sonuç üzerinde lineer etkilerin (%69.9) olduğu görülmektedir. Lineer terimlere ait regresyon katsayıları incelendiğinde 'HNO₃'ün 'sıcaklığa' göre sonuç üzerinde daha etkili bir parametre olduğu ortaya çıkmaktadır. Etkilerin modu (negatif ya da pozitif yönde etkilemesi) ve büyüklüğü yüzey grafiklerinden görülebilir. Regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı 0.96 ve R^2 (adj) katsayısı 0,93'dür.

Tablo 17. Regresyon modelinin katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi (Ag)

Terim	Regresyon Katsayısı	Regresyon Katsayısının Standart Sapması	P-değeri
Sabit	11,06	4.41	0.031
HNO ₃	26.92	3.16	0.000
Sıcaklık	21.57	3.16	0.000
HNO ₃ * HNO ₃	13.50	3.20	0.004
Sıcaklık * Sıcaklık	16.73	3.20	0.001
HNO ₃ * Sıcaklık	14.15	4.60	0.018

Aşağıda, HNO₃ konsantrasyonu ve sıcaklığın gümüş kazanımı üzerine ikili etkilerini gösteren grafik sunulmuştur. Yüksek gümüş kazanımlarına ulaşmak için liç işleminin aynı anda yüksek asit konsantrasyonu ve sıcaklık koşullarında yapılması gerektiği net olarak görülmektedir (Şekil 24).



Şekil 24. Gümüş kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafiği

3.1.4. Demir İçin Elde Edilen Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi

Test edilen tüm koşullarda demirin çözünme kinetiğinin hızlı olduğu (5 dk.'da \geq %73 Fe) görülmüştür (Tablo 11). Parametrelerin etkilerini belirleyebilmek için istatistiksel analizde 5 dk. sonunda demir çözünme verimleri kullanılmıştır. Regresyon modeli kullanılarak, herhangi bir kodlu seviyedeki HNO₃ konsantrasyonu (x_1) ve sıcaklık (x_2) için bilinmeyen bir sonuç (y , liç verimi, %Fe 5.dk) hesaplanabilir. Deney sonuçları (Fe çözünmesi) Tablo 11'de gösterilmektedir.

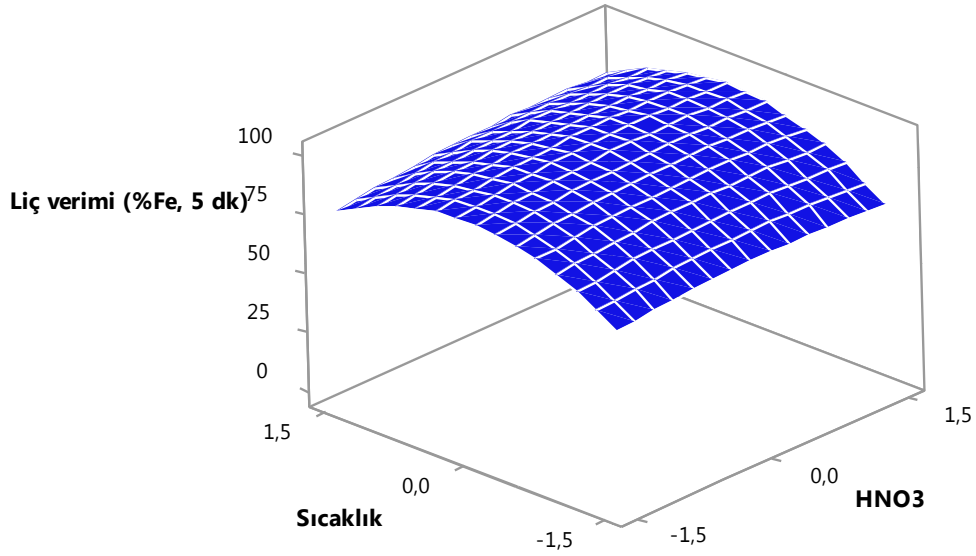
$$Y = 98,39 + 1,69 x_1 + 2,55 x_2 - 1,33 x_1^2 - 8,84 x_2^2 + 0,53 x_1 x_2$$

Regresyon modelinin varyans analizi tablosu (ANOVA) ve lineer/kuadratik/etkileşim etkileri Tablo 18'de sunulmuştur. Regresyon modelinin 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olmadığı belirlenmiştir. Model ancak %85 güven düzeyinde ($\alpha=0.15$) göre anlamlıdır. Tüm lineer, kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşimler aynı güven düzeyine göre istatistiksel olarak anlamlı değildir. Regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2)

katsayısı 0.65 ve $R^2(\text{adj})$ katsayısı 0,40'dır. HNO_3 konsantrasyonu ve sıcaklığın demir kazanımı üzerine ikili etkilerini gösteren grafik Şekil 25'de verilmektedir.

Tablo 18. Regresyon modelin varyans analizi (Fe)

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	P-değeri	Katkı (%)
Regresyon Modeli	5	728.41	145.682	0.123	65
Lineer	2	79.50	39.750	0.525	7.1
Kuadratik	2	647.79	323.893	5.77	57.8
Etkileşim	1	1.13	1.125	0.891	0.1
Hata	7	393.01	56.144		35
Toplam	12	1121.42			

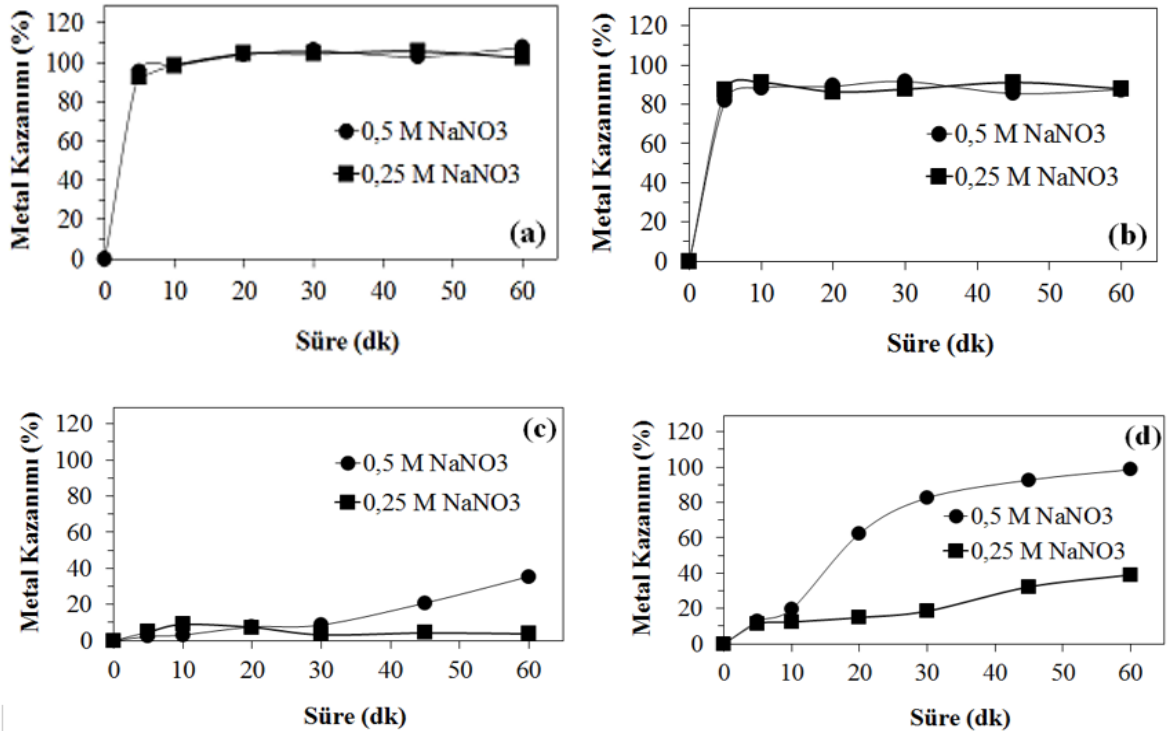


Şekil 25. Demir çözünmesi üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafiği

3.2. Sülfürik Asit - Sodyum Nitrat Liç Testleri

Metallerin ve alaşımların çözünmesi, ortamda bir oksitleyici reaktifin varlığına bağlıdır. Sülfürik asit (H_2SO_4) ortamında sodyum nitrat ($NaNO_3$) varlığında metallerin (Co, Cu, Ag, Fe) kazanımı amacıyla 1 saatlik ön testler (0,5 g katı, 150 mL hacim) gerçekleştirilmiştir. Önce sodyum nitrat (0,25 M - 0,5 M $NaNO_3$) konsantrasyonlarının metallerin kazanımına etkisi çalışılmıştır. Yapılan deneylerde yaklaşık olarak pH değerinin 0 olduğu gözlenmiştir. Sodyum nitrat konsantrasyonunun metallerin kazanımına etkisi Şekil 26'da verilmektedir.

Sodyum nitrat konsantrasyonundaki artışın kobalt ve demir kazanımları üzerine etkisi tespit edilememiştir. Her iki koşulda da kobaltın tamamı, demirin ise %85'ından fazlası kazanılmıştır (Şekil 26a ve Şekil 26b). Gümüş çözünmesinde (Şekil 26c) 20. dk'dan sonra, bakır çözünmesinde ise (Şekil 26d) 10. dk'dan sonra sodyum nitratın etkisi net olarak gözlemlenmektedir.



Şekil 26. Sodyum nitrat konsantrasyonunun metallerin ((a)-kobalt, (b)-demir, (c)-gümüş, (d)-bakır kazanımına etkisi (0,5 M H_2SO_4 ; 45°C)

Yapılan bu ön testlerle elde edilen veriler ışığında detaylı tasarım deneyleri planlanmış ve çalışmalar yapılmıştır. Metallerin analizlerinde kullanılan 5 veya 60 dk. sonundaki liç verimleri Tablo 19’da sunulmuştur.

Tablo 19. Tasarım deneylerine ait liç verimleri (Co, Cu, Ag, Fe)

No	%Co	%Cu	%Ag	%Fe
	5 dk.	60 dk.	60 dk.	5 dk.
1	68,68	21,08	3,97	100
2	65,03	31,14	13,8	81,81
3	66,6	27,48	5,68	94,86
4	69,09	32,12	7,54	93,64
5	88,86	39,71	6,26	95,86
6	96,68	48,19	4,73	91,7
7	94,66	43,28	6,01	100
8	90,45	95,53	79,17	80,96
9	82,11	27,56	31,45	92,21
10	86,43	76,19	17,93	90,1
11	3,78	3,04	2,77	39,04
12	75,83	82,15	19,88	92,84
13	56,71	16,27	5,13	87,77
14	100	47,95	6,42	97,53
15-20	79,1±4,6	33,9±4,4	7,9±4,2	91,1±4,0

3.2.1. Kobalt İçin Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi

Kobaltın çözünme davranışı incelendiğinde, asit konsantrasyonu, nitrat konsantrasyonu ve sıcaklığa göre çözünme kinetiği farklılık göstermesine rağmen genel olarak kısa sürede (<10 dk.) önemli oranda (>%80) çözündüğü gözlenmiştir. Deney süresi (60 dk.) sonunda tüm deneylerde kobaltın tamamına yakınının (>%98) çözündüğü belirlenmiştir. Kobalt çözünmesine etki eden parametrelerin istatistiksel olarak analiz edilebilmesi için 5 dk. sonundaki liç verimleri kullanılmıştır. Deneysel olarak belirlenen kobalt analiz sonuçları üçüncü dereceden regresyon modeli oluşturmak için kullanılmıştır.

Bu model kullanılarak, herhangi bir kodlu seviyedeki H_2SO_4 konsantrasyonu (x_1), $NaNO_3$ konsantrasyonu (x_2) ve sıcaklık (x_3) için bilinmeyen bir sonuç (y , liç verimi, %Co 5.dk) hesaplanabilir. Deney tasarımı Tablo 10'da ve deney sonuçları (Co kazanımı) Tablo 19'de verilmektedir.

$$Y = 44,4 - 192 x_1 + 325 x_2 - 0,23 x_3 + 321 x_1^2 - 495 x_2^2 + 0,0113 x_3^2 - 41 x_1x_2 + 0,33 x_1x_3 - 0,13 x_2x_3$$

Regresyon modelinin varyans analizi tablosu (ANOVA) ve lineer/kuadratik/etkileşim etkileri Tablo 20'de sunulmuştur. Lineer etkilerin 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olduğu, kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşimlerin 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 20. Kobalt için regresyon modelin varyans analizi (ANOVA)

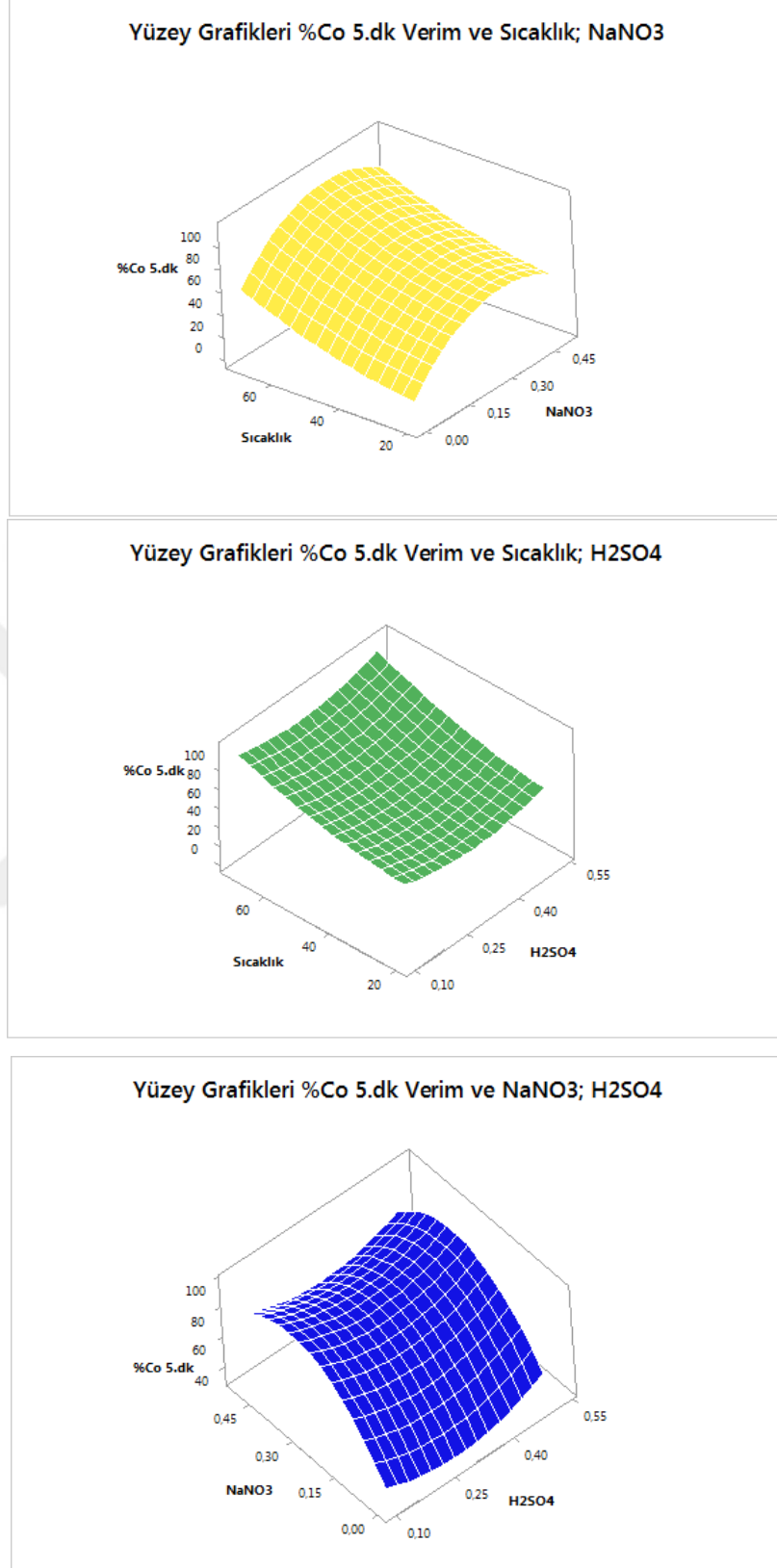
Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	P-değeri	Katkı (%)
Regresyon Modeli	9	5730,07	636,67	0,054	72,6
Lineer	3	3326,71	1108,9	0,021	42,1
Kuadratik	3	2395,45	798,48	0,051	30,3
Etkileşim	3	7,92	2,64	0,998	0,1
Hata	10	2166,52	216,65		27,4
Toplam	19	7896,59			

Tablo 21 istatistiksel anlamlılık testi ile model oluşturmak için kullanılan regresyon katsayılarını göstermektedir. Aynı zamanda, lineer etkilerin % 95 ($= 0.05 \alpha$) güven aralığında anlamlı olduğunu, kuadratik etkilerin % 95 ($= 0.05 \alpha$) güven aralığında anlamlı olmadığını göstermektedir. Yüzde katkıları incelendiğinde, sonuç üzerinde lineer etkilerin en baskın (%42,1) olduğu görülmektedir. Lineer terimlere ait regresyon katsayılarının mutlak değerleri incelendiğinde $NaNO_3$ 'ün sonuç üzerinde H_2SO_4 ve sıcaklığa göre daha etkili bir parametre olduğu ortaya çıkmaktadır. Etkilerin modu (negatif ya da pozitif yönde etkilemesi) ve büyüklüğü yüzey grafiklerinden görülebilir. Regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı 0,73 ve R^2 (adj) katsayısı 0,48'dir.

Tablo 21. Kobalt için regresyon model katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi

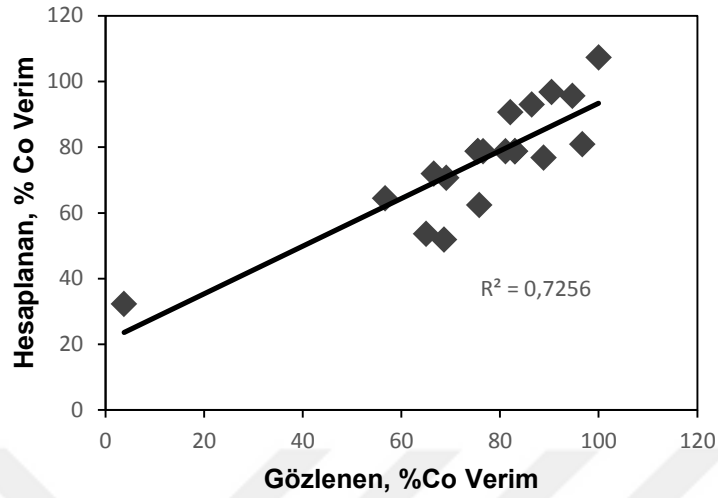
Terim	Regresyon Katsayısı	Regresyon Katsayısının Standart Sapması	P-değeri
Sabit	78,69	6,00	0,000
H ₂ SO ₄	0,71	3,98	0,862
NaNO ₃	8,98	3,98	0,048
Sıcaklık	12,75	3,98	0,009
H ₂ SO ₄ * H ₂ SO ₄	4,63	3,88	0,261
NaNO ₃ * NaNO ₃	-11,13	3,88	0,017
Sıcaklık * Sıcaklık	2,53	3,88	0,529
H ₂ SO ₄ * NaNO ₃	-0,74	5,20	0,890
H ₂ SO ₄ * Sıcaklık	0,60	5,20	0,911
NaNO ₃ * Sıcaklık	-0,30	5,20	0,955

Regresyon denklemleri, değişkenlerin ikili yanıt yüzey grafikleri elde etmek için kullanılabilir. Bu grafiklerden iki parametrenin eş zamanlı etkileri kolayca gözlemlenebilmektedir. Aşağıda, H₂SO₄ konsantrasyonu NaNO₃ konsantrasyonu ve sıcaklığın kobalt kazanımı üzerine ikili etkilerini gösteren grafik verilmektedir. Herhangi iki etken sabit tutulup üçüncü etkenin değerinin artırılmasıyla daha yüksek kobalt verimleri elde edildiği gözlemlenmektedir. Sabit nitrik asit konsantrasyonlarında sıcaklığın artışıyla birlikte daha yüksek kobalt verimleri elde edilirken, aynı durum sıcaklığın sabit tutulup nitrik asit konsantrasyonunun artırılmasıyla da gözlemlenmektedir. En yüksek liç verimi en yüksek sıcaklık seviyesinde elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, nitrat ortamında sülfirik asit liçi ile kobaltın uygun koşullarda kısa sürelerde (≤ 5 dk.) yüksek oranlarda ($\geq 90\%$) kazanılabileceğini göstermiştir (Şekil 27).



Şekil 27. Kobalt kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafikleri

Regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı 0,73 ve R^2 (adj) katsayısı 0,48'dir (Şekil 28).



Şekil 28. Kobalt analizinde regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı

3.2.2. Bakır İçin Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi

Bakır liçi verileri incelendiğinde çözünme hızının kobalta göre daha yavaş olduğu ve liç süresi (60 dk.) sonunda en iyi verimlere ulaşıldığı görülmektedir (Tablo 19). Bu nedenle, 60 dk. sonundaki bakır verimleri istatistiksel analiz için kullanılmıştır. İstatistiksel analiz sonucu elde edilen regresyon model kullanılarak, herhangi bir kodlu seviyedeki H_2SO_4 konsantrasyonu (x_1), $NaNO_3$ konsantrasyonu (x_2) ve sıcaklık (x_3) için bilinmeyen bir sonuç (y , liç verimi, % Cu 60.dk) hesaplanabilir. Tasarım deneylerine karşılık gelen liç verimleri Tablo 19'da gösterilmektedir.

$$Y = 60,2 - 283 x_1 - 91 x_2 - 0,328 x_3 + 440 x_1^2 + 136 x_2^2 - 0,00075 x_3^2 + 266 x_1x_2 + 1,61 x_1x_3 + 1,215 x_2x_3$$

Regresyon modelinin varyans analizi tablosu (ANOVA) ve lineer/kuadratik/etkileşim etkileri Tablo 22'de sunulmuştur. Lineer etkilerin 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olduğu belirlenirken, kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşimlerin de 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olmadığı belirlenmiştir

Tablo 22. Bakır için regresyon modelin varyans analizi (ANOVA)

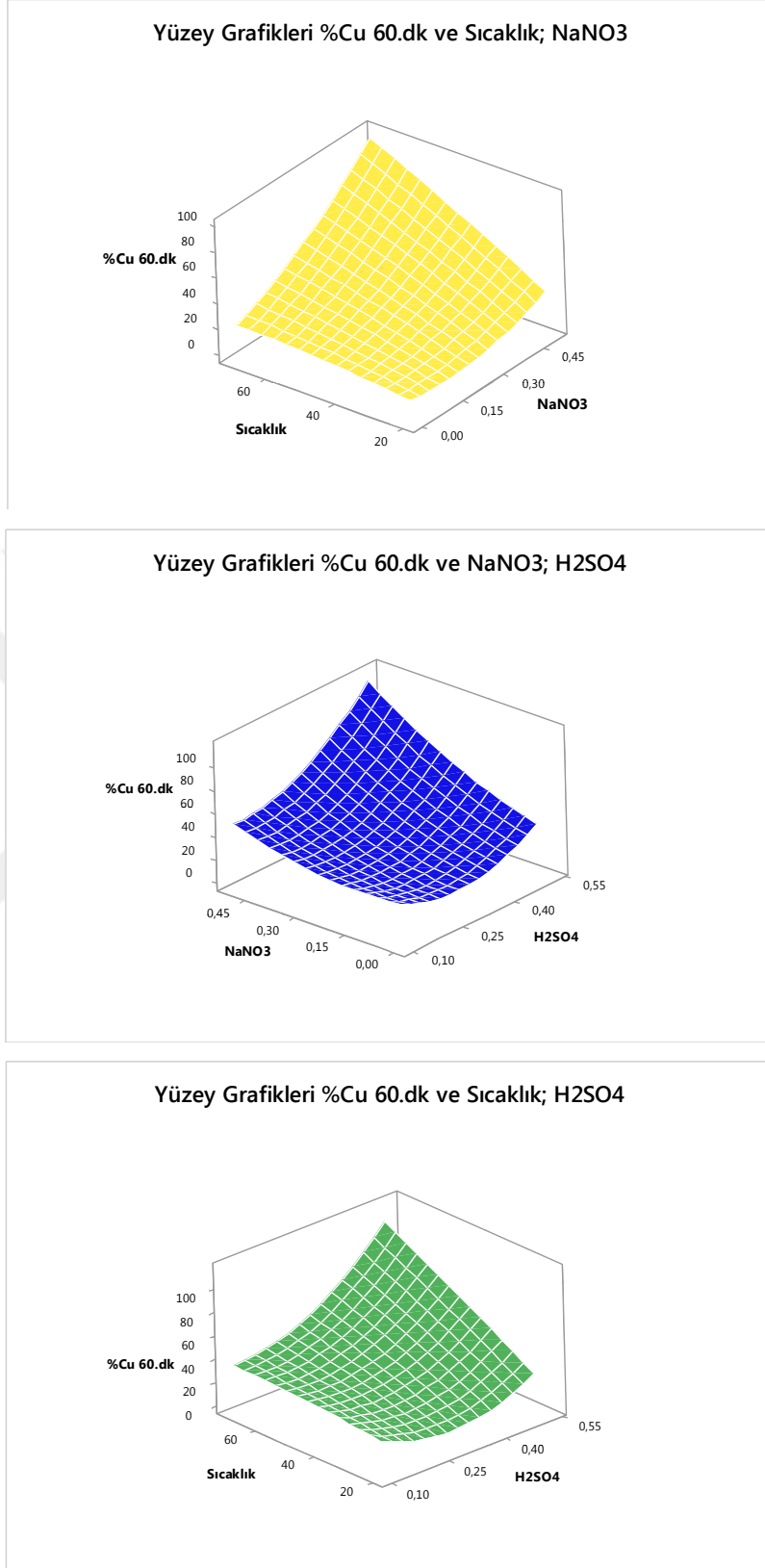
Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	P-değeri	Katkı (%)
Regresyon Modeli	9	7942	882	0,004	85,4
Lineer	3	6560	2187	0,000	70,5
Kuadratik	3	696	232	0,228	7,48
Etkileşim	3	1358	136	0,233	7,37
Hata	10	188	27		2,02
Toplam	19	9299			

Tablo 23 istatistiksel anlamlılık testi ile model oluşturmak için kullanılan regresyon katsayılarını göstermektedir. Aynı zamanda, lineer etkilerin % 95 ($\alpha = 0.05$) güven aralığında anlamlı olduğunu ve kuadratik etkilerin % 95 ($\alpha = 0.05$) güven aralığında anlamlı olmadığını göstermektedir. Yüzde katkıları incelendiğinde, sonuç üzerinde lineer etkilerin (%70,5) olduğu görülmektedir. Lineer terimlere ait regresyon katsayıları incelendiğinde H_2SO_4 'ün diğer etkenlere göre sonuç üzerinde daha etkili bir parametre olduğu ortaya çıkmaktadır. Etkilerin modu (negatif ya da pozitif yönde etkilemesi) ve büyüklüğü yüzey grafiklerinden görülebilir.

Tablo 23. Bakır için regresyon model katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi

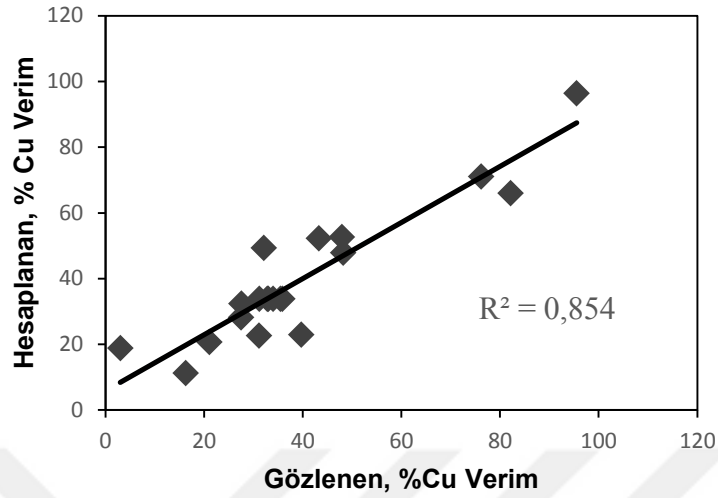
Terim	Regresyon Katsayısı	Regresyon Katsayısının Sapması	Standart	P-değeri
Sabit	33,76	4,75		0,000
H ₂ SO ₄	11,52	3,15		0,004
NaNO ₃	14,01	3,15		0,001
Sıcaklık	12,32	3,15		0,003
H ₂ SO ₄ * H ₂ SO ₄	6,34	3,07		0,066
NaNO ₃ * NaNO ₃	3,05	3,07		0,344
Sıcaklık * Sıcaklık	-0,66	3,07		0,833
H ₂ SO ₄ * NaNO ₃	4,80	4,12		0,271
H ₂ SO ₄ * Sıcaklık	5,75	4,12		0,193
NaNO ₃ * Sıcaklık	5,44	4,12		0,216

Aşağıda, H₂SO₄ konsantrasyonu, NaNO₃ konsantrasyonu ve sıcaklığın bakır kazanımı üzerine ikili etkilerini gösteren grafik verilmektedir. En yüksek liç verimi (%95), parametrelerin en yüksek olduğu deneyde (0,42 M H₂SO₄, 0,4 M NaNO₃, 60 °C) elde edilmiştir. (Şekil 29).



Şekil 29. Bakır kazanımı üzerine değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafikleri

Regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı 0,85 ve R^2 (adj) katsayısı 0,72'dir (Şekil 30).



Şekil 30. Bakır analizinde regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı

3.2.3. Gümüş İçin Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi

Gümüş çözünmesinin termodinamik veriler ile uyumlu olarak, diğer metallere göre daha agresif koşullarda ve uzun liç sürelerinde gerçekleştiği bulunmuştur. İstatistiksel analizde 60 dk. sonunda gümüş liçi verimleri kullanılarak üçüncü dereceden bir regresyon modeli oluşturulmuştur. Bu model kullanılarak, herhangi bir kodlu seviyedeki H_2SO_4 konsantrasyonu (x_1) ve $NaNO_3$ konsantrasyonu (x_2) ve sıcaklık (x_3) için bilinmeyen bir sonuç (y , liç verimi %Ag 60.dk) hesaplanabilir. Deney tasarımına ait liç verimleri (Ag kazanımı) Tablo 19'da gösterilmektedir.

$$Y = 149,9 - 528 x_1 - 322 x_2 - 1,85 x_3 + 436 x_1^2 + 69 x_2^2 - 0,0019 x_3^2 + 463 x_1x_2 + 4,16 x_1x_3 + 4,37 x_2x_3$$

Regresyon modelinin varyans analizi tablosu (ANOVA) ve lineer/kuadratik/etkileşim etkileri Tablo 24'de sunulmuştur. Tüm lineer, kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşimlerin 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 24. Gümüş için regresyon modelin varyans analizi (ANOVA)

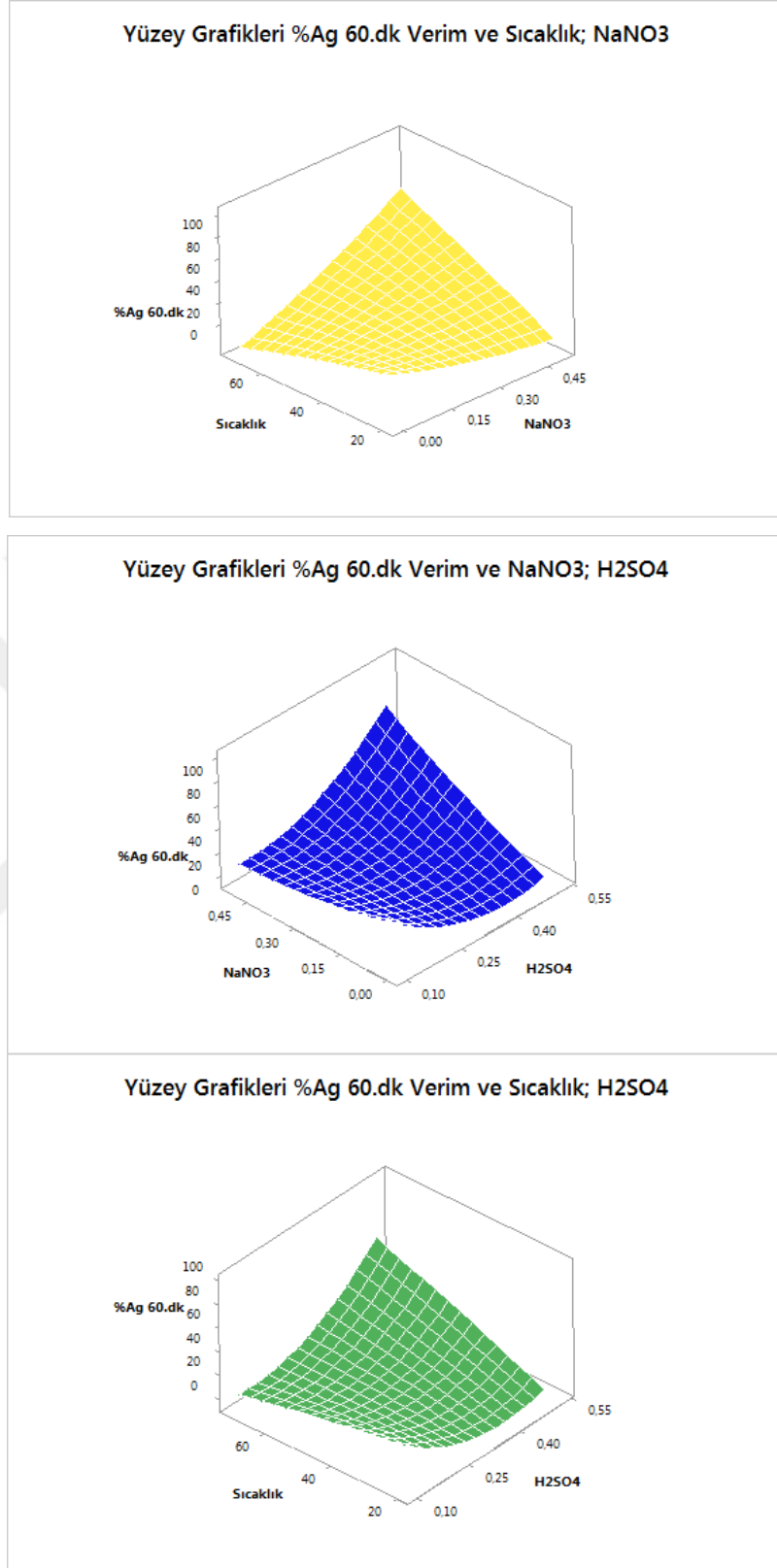
Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	P-değeri	Katkı (%)
Regresyon					
Modeli	9	3689,68	409,964	0,107	67,27
Lineer	3	1311,05	437,018	0,125	23,9
Kuadratik	3	598,21	199,405	0,390	22,05
Etkileşim	1	1780,41	593,470	0,066	10,91
Hata			179,504		
	10	1795,04			32,73
Toplam	19	5484,72			

Tablo 25 istatistiksel anlamlılık testi ile model oluşturmak için kullanılan regresyon katsayılarını göstermektedir. Aynı zamanda, lineer ve kuadratik etkilerin % 95 ($\alpha = 0.05$) güven aralığında anlamlı olmadığını göstermektedir. Yüzde katkıları incelendiğinde, sonuç üzerinde doğrusal etkilerin (%23,9) olduğu görülmektedir. Etkilerin modu (negatif ya da pozitif yönde etkilemesi) ve büyüklüğü yüzey grafiklerinden görülebilir.

Tablo 25. Gümüş için regresyon modelinin katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi

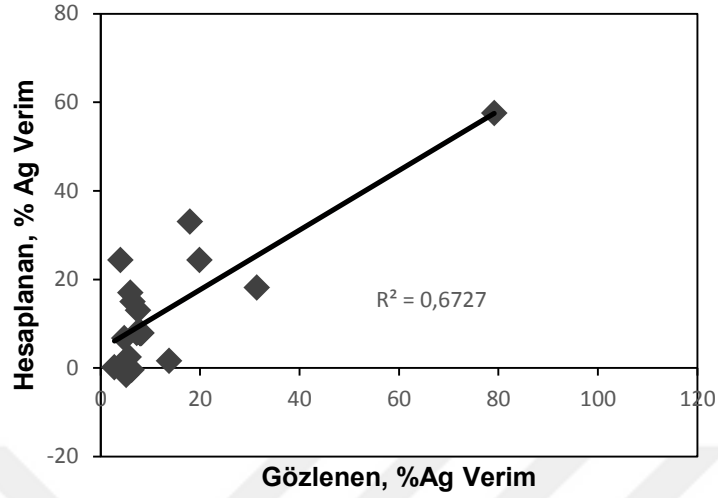
Terim	Regresyon Katsayısı	Regresyon Katsayısının Standart Sapması	P-değeri
Sabit	7,85	5,46	0,182
H ₂ SO ₄	4,44	3,63	0,249
NaNO ₃	7,21	3,63	0,075
Sıcaklık	4,94	3,63	0,204
H ₂ SO ₄ * H ₂ SO ₄	6,28	3,53	0,106
NaNO ₃ * NaNO ₃	1,55	3,53	0,670
Sıcaklık * Sıcaklık	-0,42	3,53	0,908
H ₂ SO ₄ * NaNO ₃	8,34	4,74	0,109
H ₂ SO ₄ * Sıcaklık	7,49	4,74	0,145
NaNO ₃ * Sıcaklık	9,84	4,74	0,064

Aşağıda, H₂SO₄ konsantrasyonu, NaNO₃ konsantrasyonu ve sıcaklığın gümüş kazanımı üzerine ikili etkilerini gösteren grafikler sunulmuştur. Yüksek gümüş kazanımlarına ulaşmak için liç işleminin aynı anda yüksek konsantrasyonlarda ve sıcaklık koşullarında yapılması gerektiği görülmektedir (Şekil 31).



Şekil 31. Gümüş kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafikleri

Regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı 0,67 ve R^2 (adj) katsayısı 0,38'dir (Şekil 32).



Şekil 32. Gümüş analizinde regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı

3.2.4. Demir İçin Verilerin Modellenmesi ve İstatistiksel Analizi

Test edilen tüm koşullarda demirin çözünme kinetiğinin hızlı olduğu (5 dk.'da \geq %80 Fe) görülmüştür (Tablo 19). Parametrelerin etkilerini belirleyebilmek için istatistiksel analizde 5 dk. sonunda demir çözünme verimleri kullanılmıştır. Regresyon modeli kullanılarak, herhangi bir kodlu seviyedeki H_2SO_4 konsantrasyonu (x_1), $NaNO_3$ konsantrasyonu (x_2) ve sıcaklık (x_3) için bilinmeyen bir sonuç (y , liç verimi, % Fe 5.dk) hesaplanabilir. Deney tasarımı Tablo 10'da ve deney sonuçları (Fe kazanımı) Tablo 19'da verilmektedir.

$$Y = 97,2 - 122 x_1 + 217 x_2 - 0,86 x_3 + 170 x_1^2 - 288 x_2^2 + 0,0133 x_3^2 + 14 x_1 x_2 - 0,26 x_1 x_3 - 0,74 x_2 x_3$$

Regresyon modelinin varyans analizi tablosu (ANOVA) ve lineer/kuadratik/etkileşim etkileri Tablo 26'da sunulmuştur. Regresyon modelinin 95% güven düzeyine ($\alpha=0.05$) göre tüm lineer, kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşimler istatistiksel olarak anlamlı değildir.

Tablo 26. Demir için regresyon modelin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	P-değeri	Katkı (%)
Regresyon Modeli	9	1071,51	189,057	0,372	33,13
Lineer	3	771,60	257,201	0,234	23,86
Kuadratik	3	905,51	301,836	0,183	28
Etkileşim	3	24,40	8,133	0,983	0,75
Hata	10	1532,58	153,258		47,39
Toplam	19	3234,09			

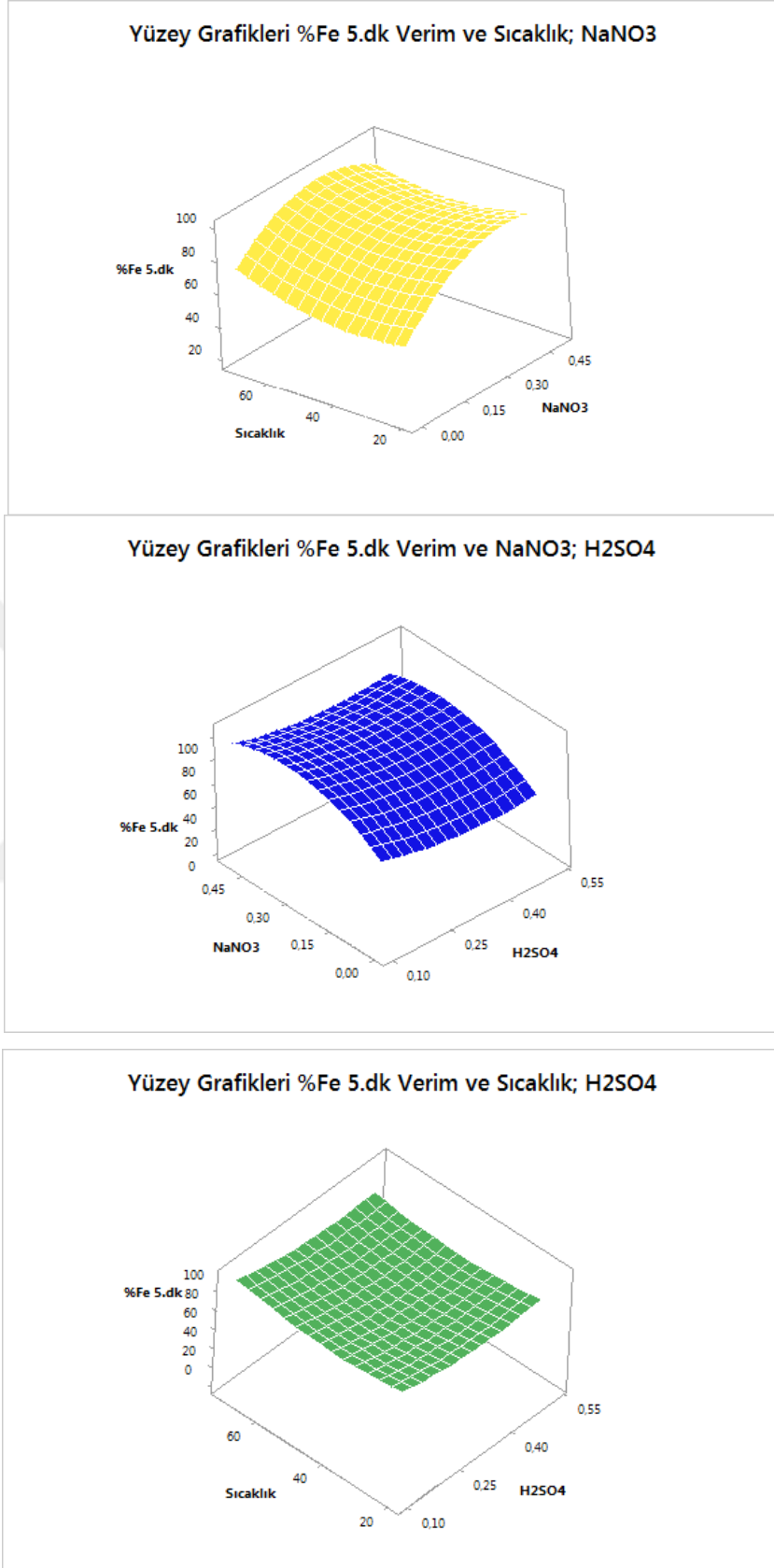
Tablo 27 istatistiksel anlamlılık testi ile model oluşturmak için kullanılan regresyon katsayılarını göstermektedir. Aynı zamanda, lineer ve kuadratik etkilerin %95 ($\alpha = 0.05$) güven aralığında anlamlı olmadığını göstermektedir. Yüzde katkıları incelendiğinde, sonuç üzerinde lineer etkilerin (%23,86) olduğu görülmektedir. Etkilerin modu (negatif ya da pozitif yönde etkilemesi) ve büyüklüğü yüzey grafiklerinden görülebilir.

Tablo 27. Demir için regresyon model katsayıları ve model terimlerinin istatistiksel analizi

Terim	Regresyon Katsayısı	Regresyon Katsayısının Standart Sapması	P-değeri
Sabit	89,61	5,05	0,000
H ₂ SO ₄	-3,38	3,35	0,337
NaNO ₃	6,63	3,35	0,076
Sıcaklık	1,07	3,35	0,756
H ₂ SO ₄ * H ₂ SO ₄	2,45	3,27	0,470
NaNO ₃ * NaNO ₃	-6,48	3,27	0,075
Sıcaklık * Sıcaklık	2,98	3,27	0,383
H ₂ SO ₄ * NaNO ₃	0,26	4,38	0,954
H ₂ SO ₄ * Sıcaklık	-0,47	4,38	0,916
NaNO ₃ * Sıcaklık	-1,66	4,38	0,712

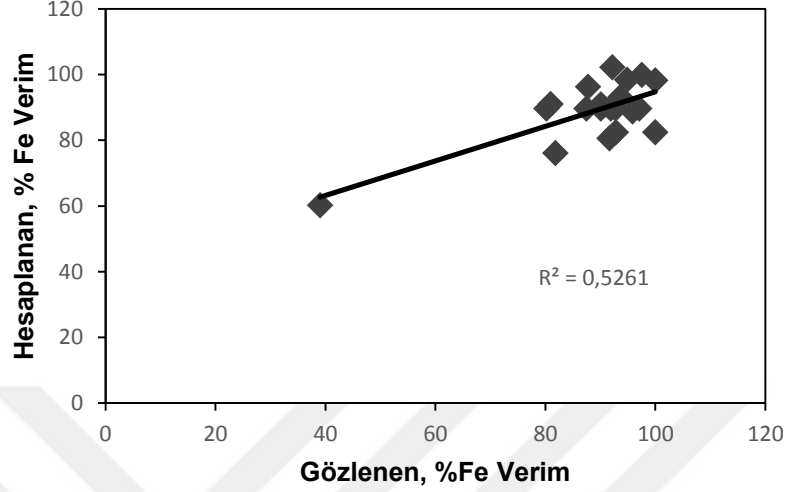
Aşağıda, H_2SO_4 konsantrasyonu, $NaNO_3$ konsantrasyonu ve sıcaklığın gümüş kazanımı üzerine ikili etkilerini gösteren grafikler sunulmuştur. En yüksek liç verimi en yüksek sıcaklık seviyesinde elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, nitrat ortamında sülfürik asit liçi ile demirin uygun koşullarda kısa sürelerde (≤ 5 dk.) yüksek oranlarda (≥ 90) kazanılabileceğini göstermiştir (Şekil 33).





Şekil 33. Demir kazanımı üzerine ikili değişkenlerin eş zamanlı etkilerini gösteren yüzey grafikleri

Regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı 0,53 ve R^2 (adj) katsayısı 0,1'dir (Şekil 34).



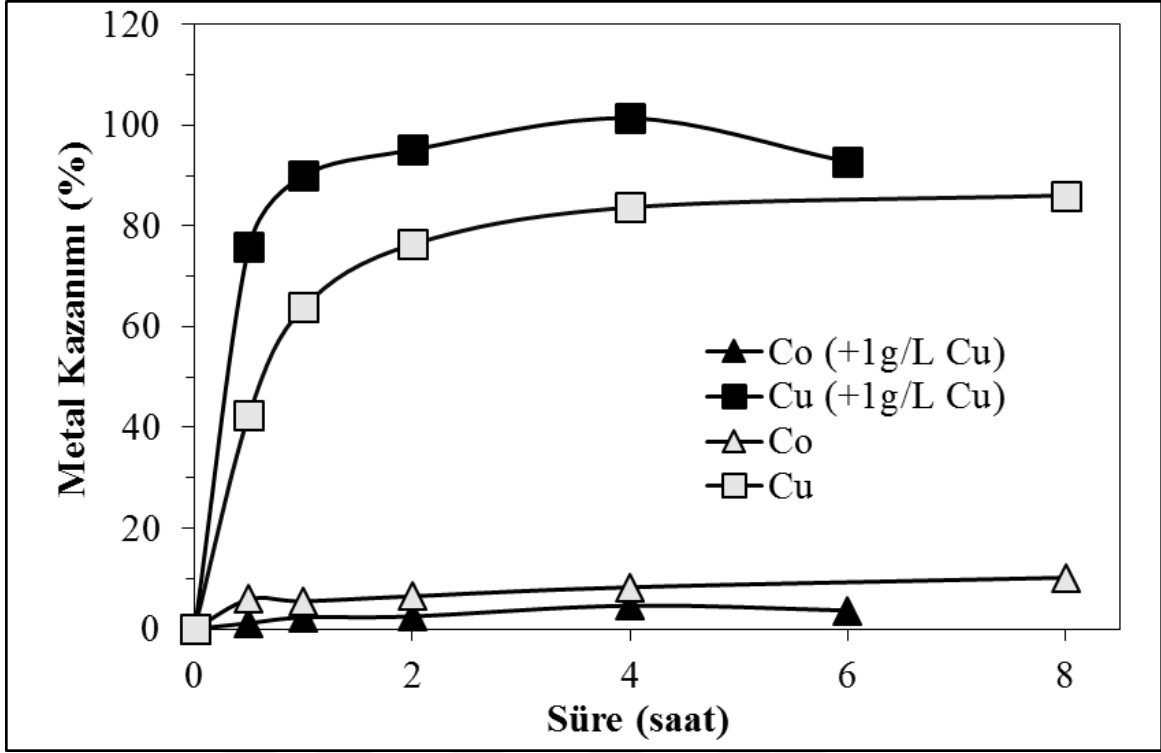
Şekil 34. Demir analizinde regresyon modelinin çoklu determinasyon (R^2) katsayısı

3.3. Amonyak Liç Testleri

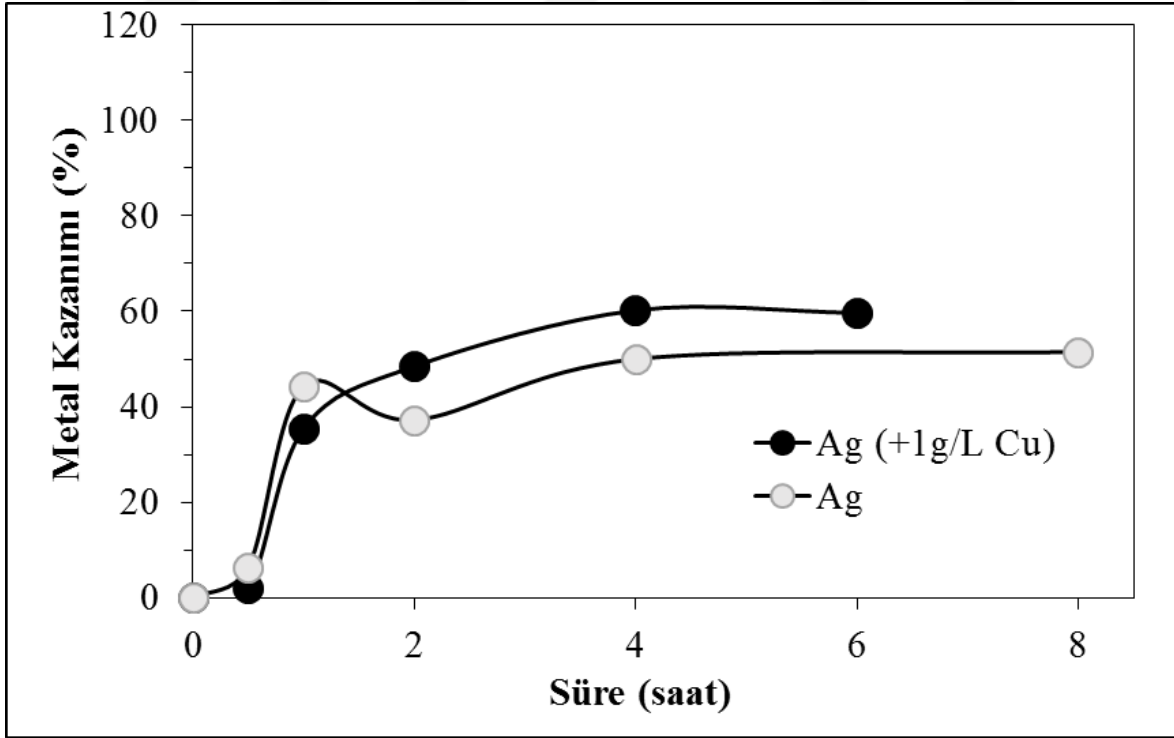
Amonyak liç testlerinde bakır, amonyum hidroksit, amonyum sülfat ve sıcaklığın metal liç verimleri üzerinde etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneylerde 10-12 pH değerleri gözlenmiştir.

3.3.1. Bakırın Etkisi

Bu deneyde (1 M NH_4OH , 25 °C) eklenen 1g/L Cu'nun metallerin çözünmesindeki etkisi araştırılmıştır. Yapılan analiz sonucunda Co liç verimlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmezken (Şekil 35), Cu ve Ag liç verimlerinde olumlu etki yaptığı görülmüştür (Şekil 35-36).



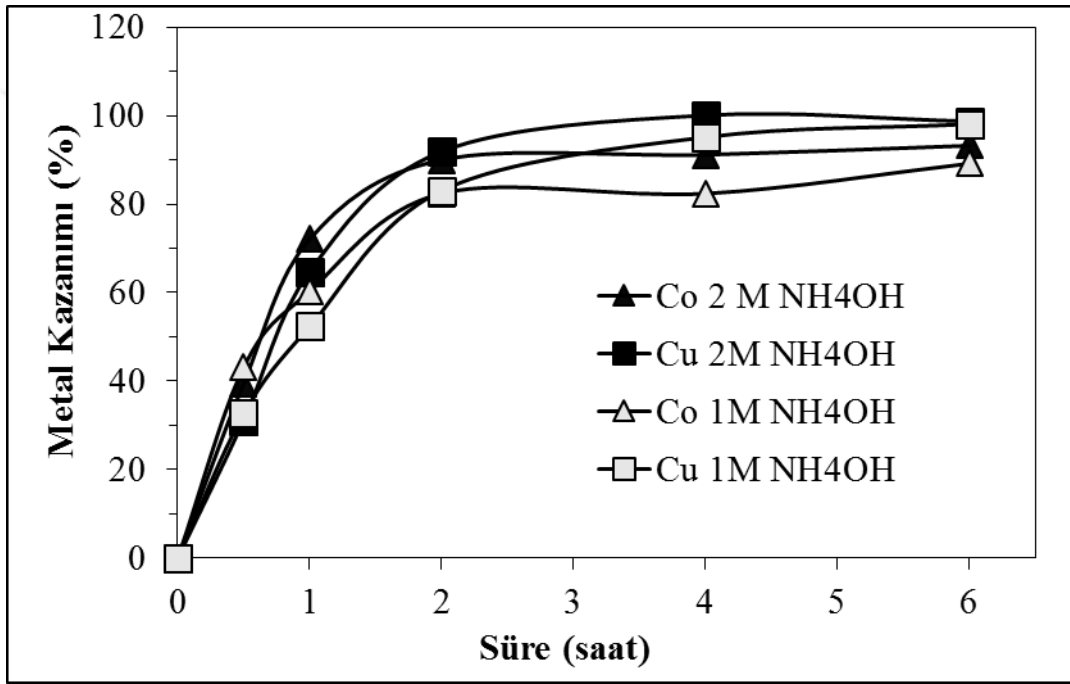
Şekil 35. Amonyak liçi 1 g/L Cu'nun kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH₄OH, 25 °C)



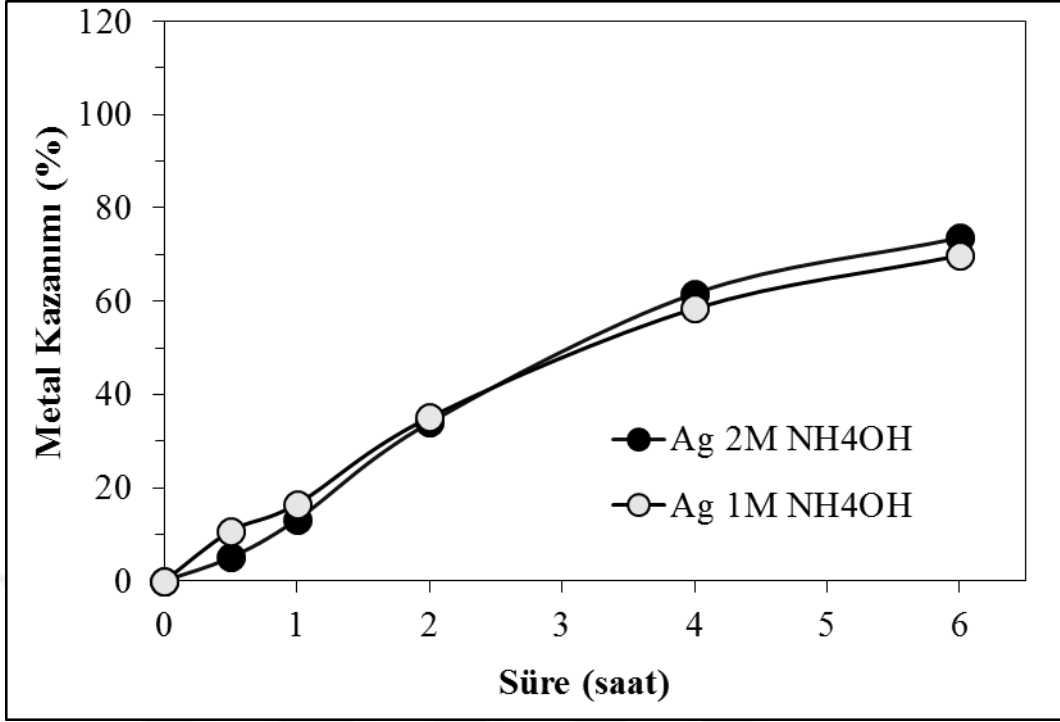
Şekil 36. Amonyak liçi 1 g/L Cu'nun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH₄OH, 25 °C)

3.3.2. Amonyum Hidroksit Konsantrasyonunun Etkisi

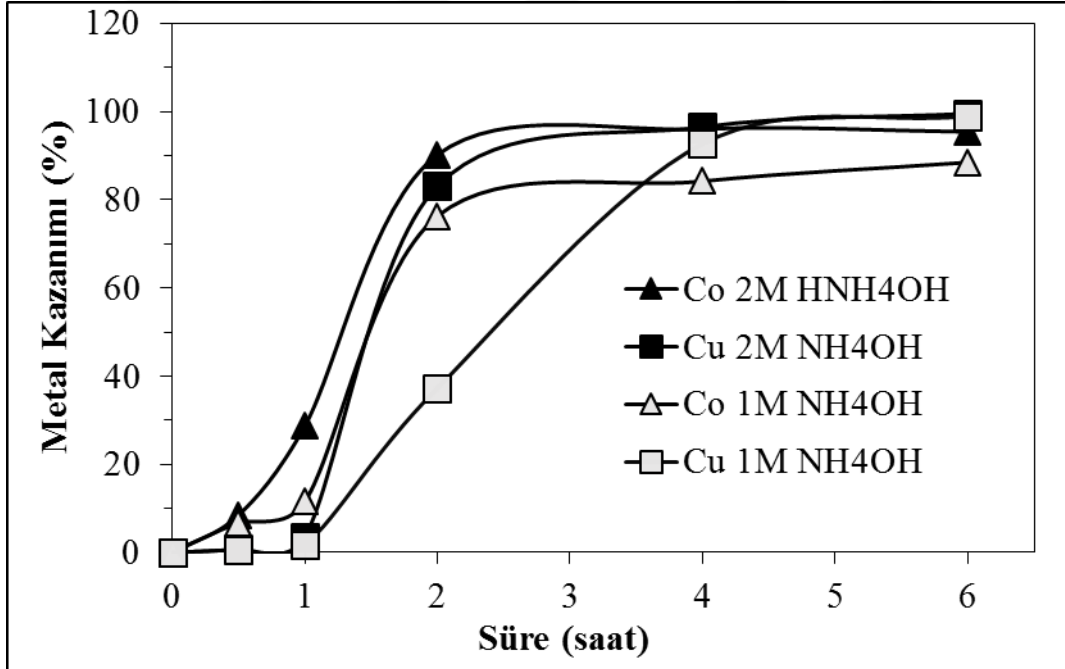
Bu testlerde düşük ve yüksek sıcaklıklarda (25-60 °C) amonyum hidroksit konsantrasyonunun metallerin liç verimine etkisi incelenmiştir. 0,5 M amonyum sülfatın kullanıldığı her iki sıcaklıkta yapılan deneyler sonucunda Co ve Cu liç verimlerinde olumlu etki yaptığı gözlenirken (Şekil 37-39), Ag liç verimlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 38-40).



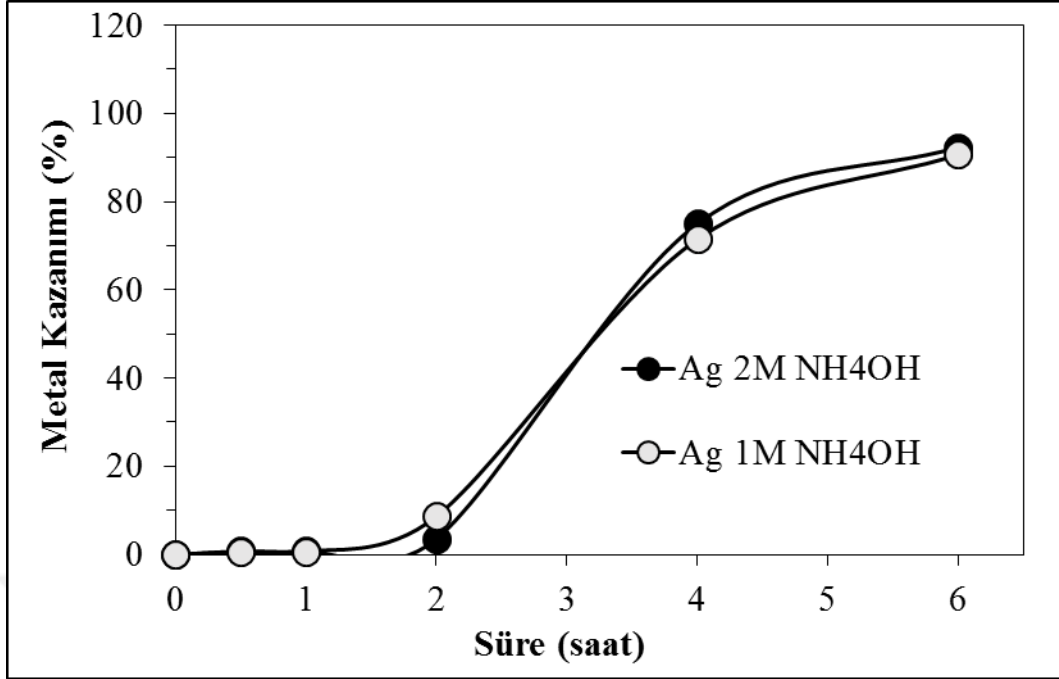
Şekil 37. Amonyak liçi amonyum hidroksit konsantrasyonunun kobalt ve bakır çözümlerine etkisi (0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 25 °C)



Şekil 38. Amonyak liçi amonyum hidroksit konsantrasyonunun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 25 °C)



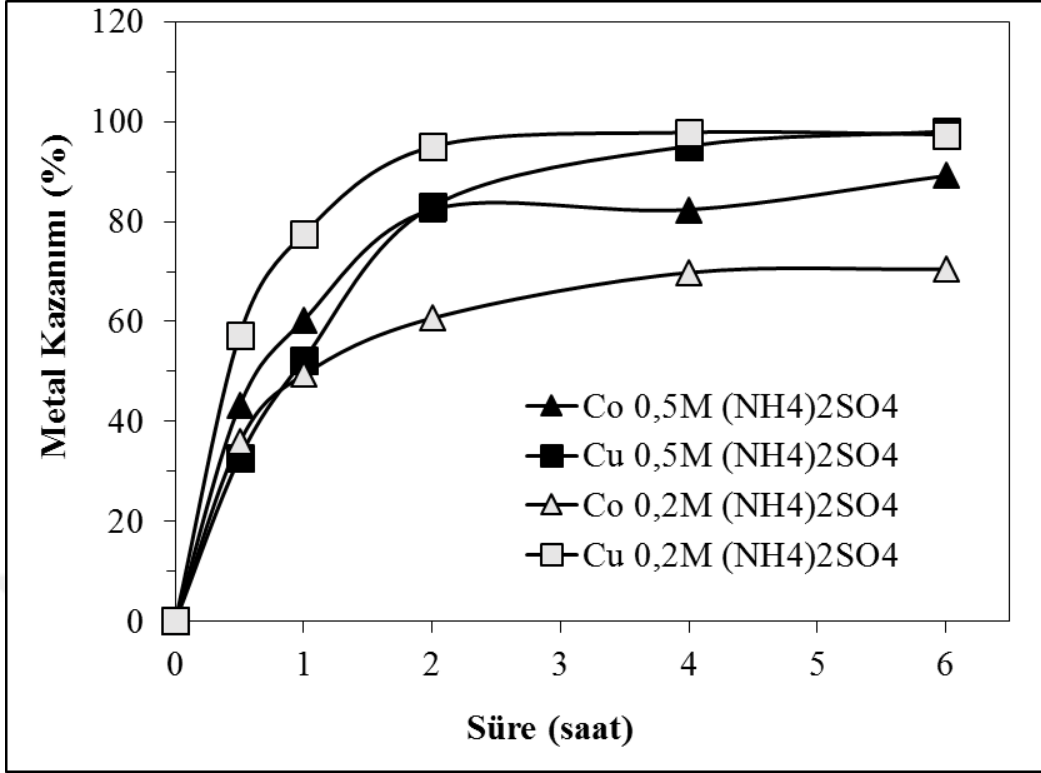
Şekil 39. Amonyak liçi amonyum hidroksit konsantrasyonunun kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 60 °C)



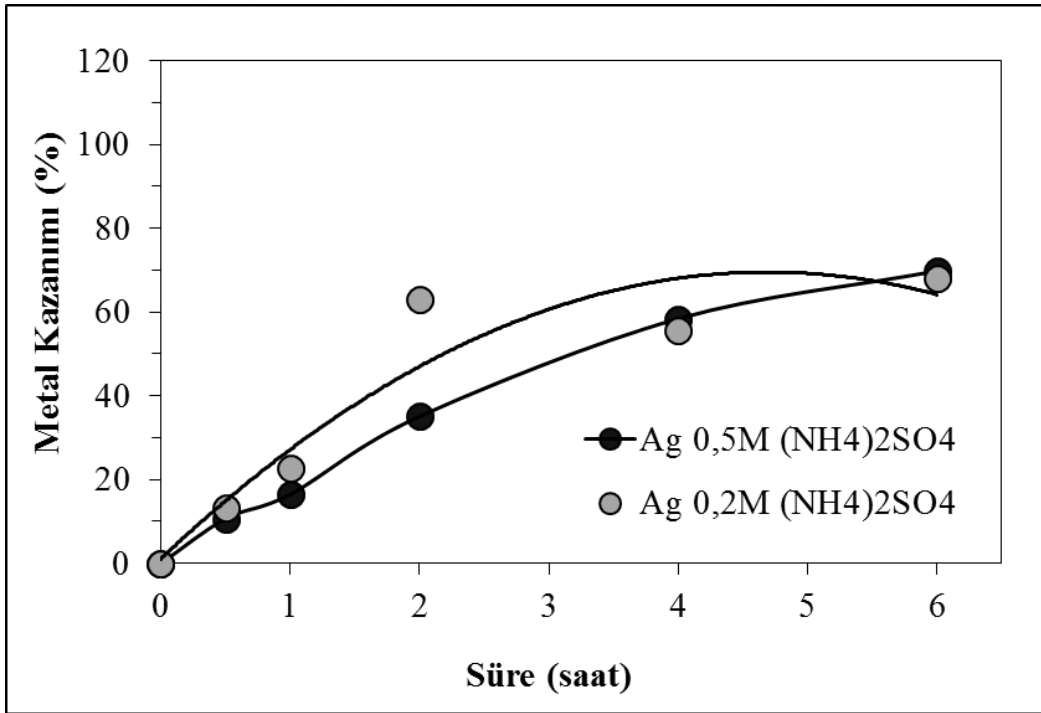
Şekil 40. Amonyak liçi amonyum hidroksit konsantrasyonunun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M (NH₄)₂SO₄, 60 °C)

3.3.3. Amonyum Sülfat Konsantrasyonunun Etkisi

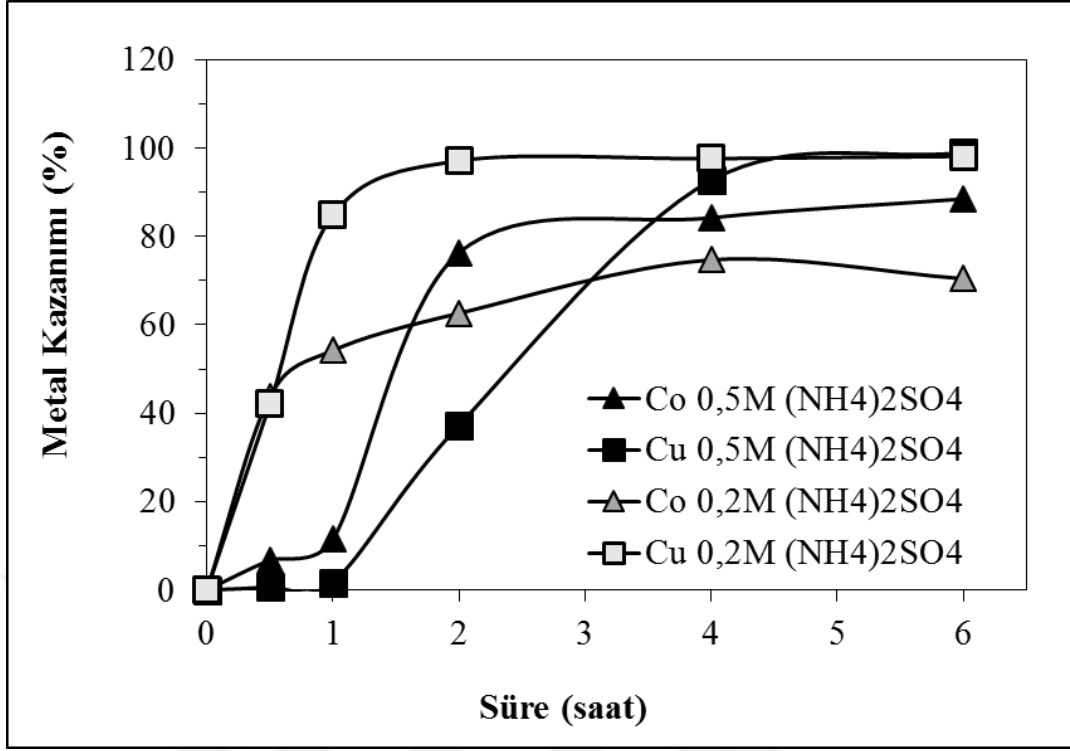
Yapılan testlerde düşük ve yüksek sıcaklıklarda (25-60 °C) amonyum sülfat konsantrasyonunun metallerin liç verimine etkisi incelenmiştir. 1 M amonyum hidroksitin kullanıldığı her iki sıcaklıkta yapılan deneyler sonucunda, amonyum sülfat konsantrasyonunun artışı ile Co liç veriminin arttığı gözlenirken (Şekil 41-43), Cu ve Ag liç verimlerinde negatif etki yaptığı görülmüştür.



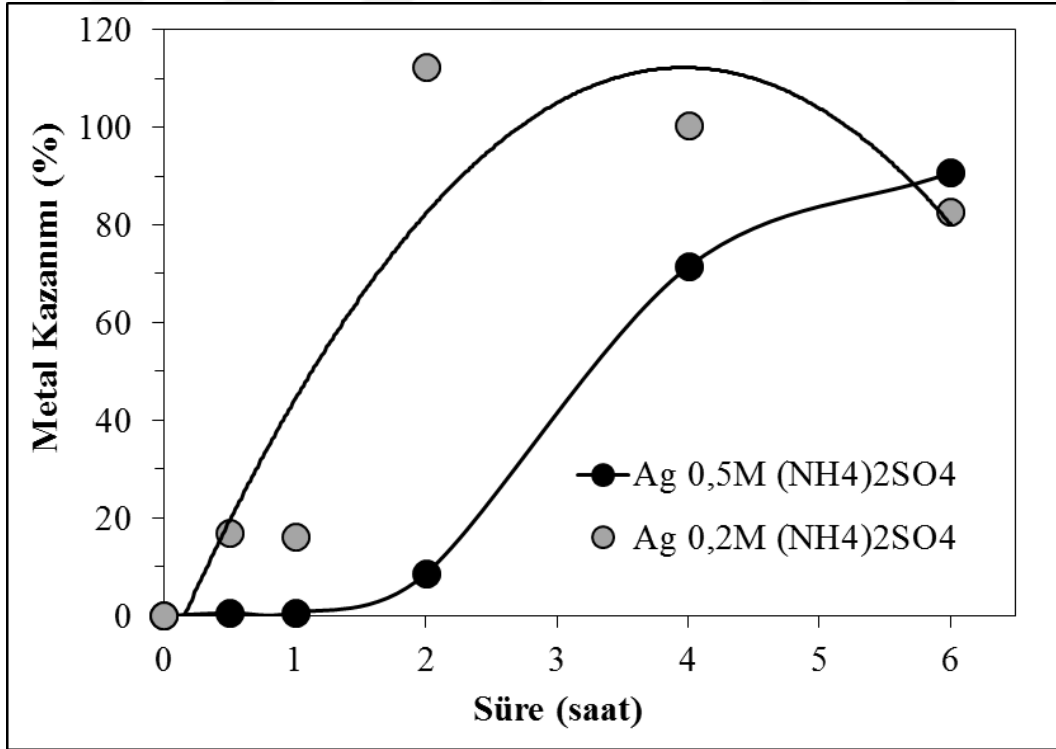
Şekil 41. Amonyak liçi amonyum sülfat konsantrasyonunun kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH₄OH, 25 °C)



Şekil 42. Amonyak liçi amonyum sülfat konsantrasyonunun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH₄OH, 25 °C)



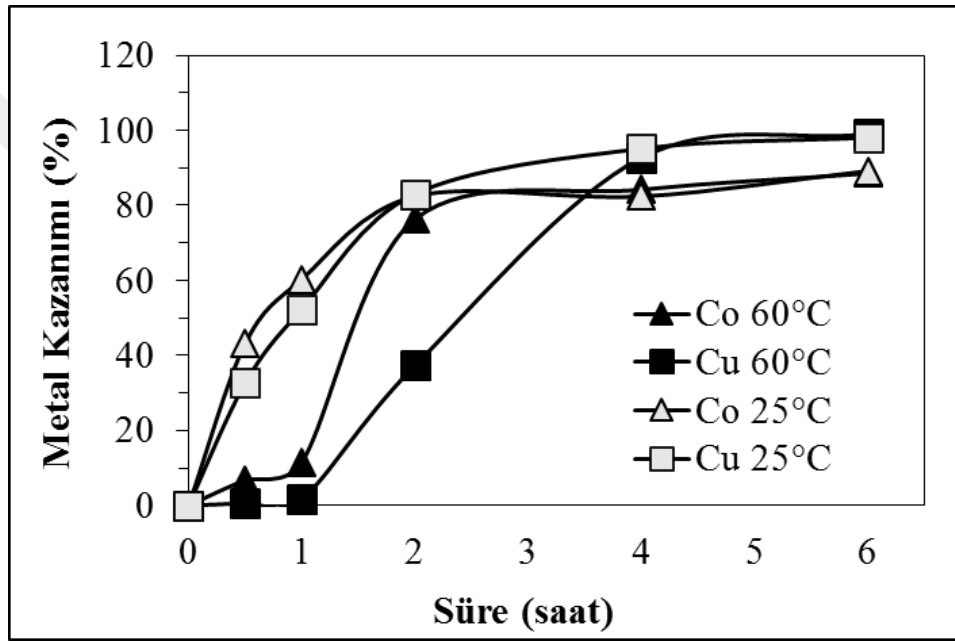
Şekil 43. Amonyak liçi amonyum sülfat konsantrasyonunun kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH₄OH, 60 °C)



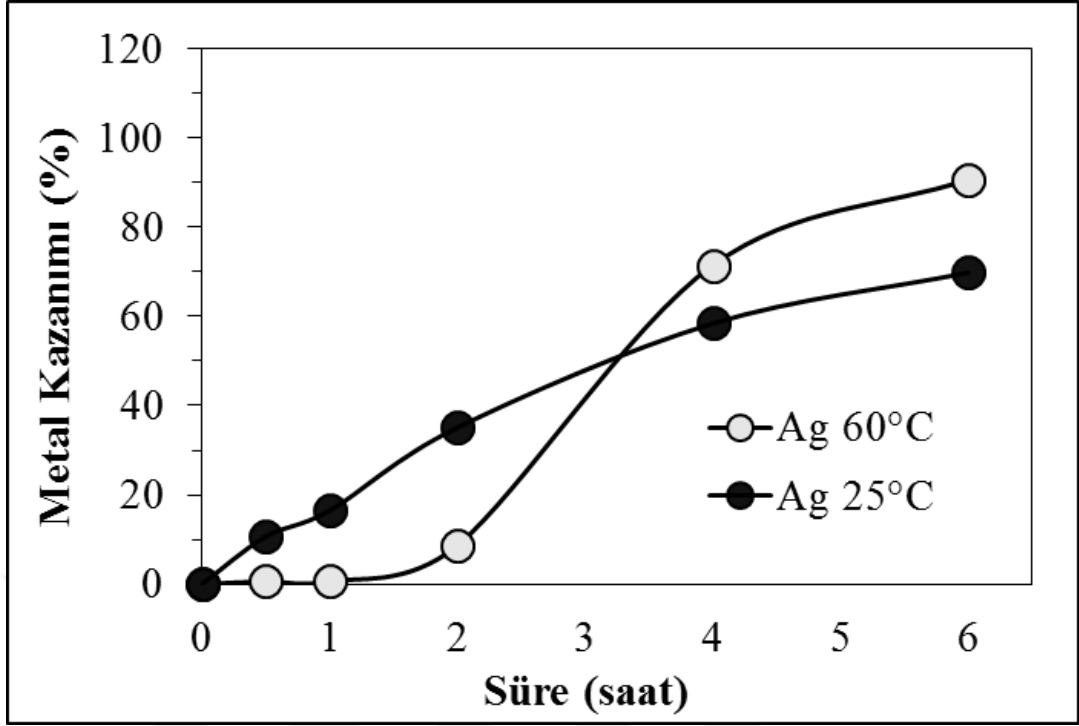
Şekil 44. Amonyak liçi amonyum sülfat konsantrasyonunun gümüş çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH₄OH, 60 °C)

3.3.4. Sıcaklığın Etkisi

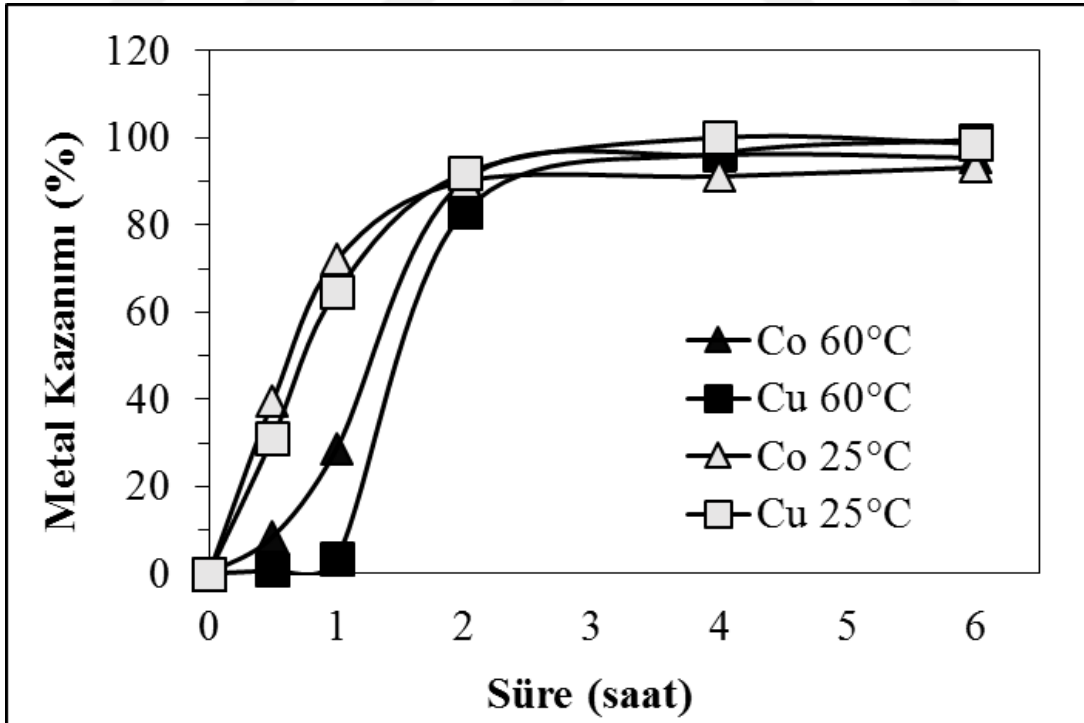
Yapılan testlerde sıcaklığın (25-60 °C) metallerin liç kinetiğine ve verimine etkileri incelenmiştir. Kobalt ve bakır metallere liç işleminin ilk saatlerinde düşük sıcaklıklarda daha yüksek verimler elde edilirken liç sonunda her iki sıcaklıkta da aynı verimlere ulaşıldığı gözlemlenmiştir (Şekil 45-47). Ag düşük sıcaklıkta liç işleminin ilk üç saatinde daha hızlı çözünürken liç sonunda yüksek sıcaklıkta daha yüksek verimlere ulaşılmıştır (Şekil 46-48).



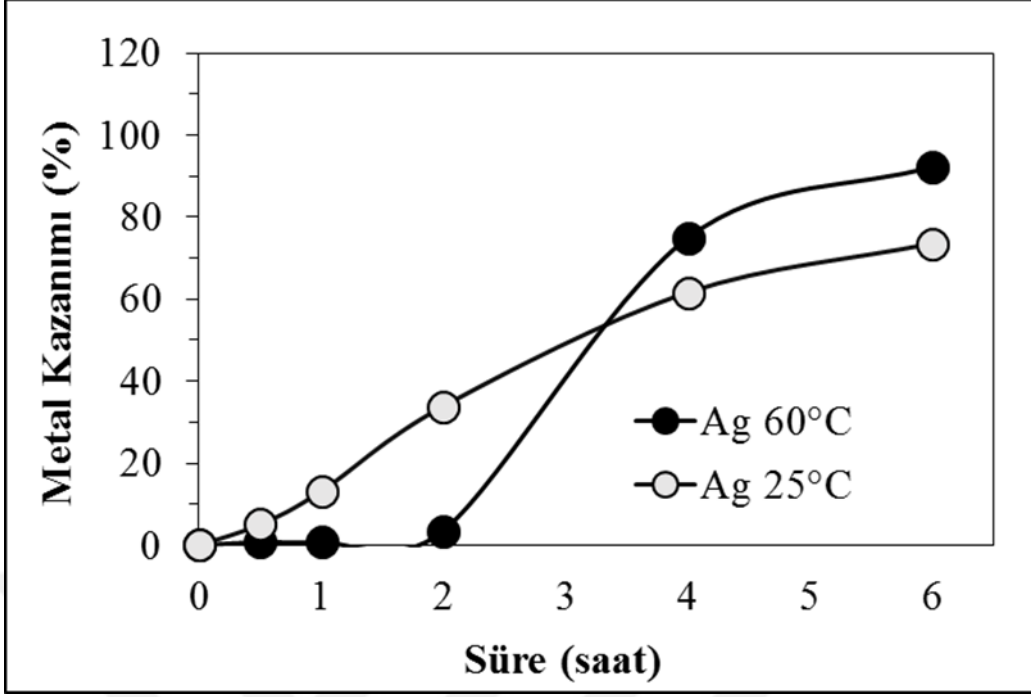
Şekil 45. Amonyak liçi sıcaklığın kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH_4OH , 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)



Şekil 46. Amonyak liçi sıcaklığın gümüş çözünme kinetiğine etkisi (1 M NH_4OH , 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)



Şekil 47. Amonyak liçi sıcaklığın kobalt ve bakır çözünme kinetiğine etkisi (2 M NH_4OH , 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)



Şekil 48. Amonyak liçi sıcaklığın gümüş çözünme kinetiğine etkisi (2 M NH_4OH , 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)

4. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında mermer sektöründe kullanılan ve atıl duruma gelmiş kesici uçlardan metallerin (Ag, Co, Cu) hidrometalurjik yöntemler kullanılarak farklı reaktif sistemlerinde (HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$, NH_4OH) geri kazanım olanakları araştırılmıştır. Atık elmas kesici uçlardan ekonomik olarak geri kazanılabilecek metallerin elde edilmesine yönelik yapılan çalışmalarda, öncelikle atık kesici uçların kimyasal analizleri yapılmıştır. Buna göre atık uçların önemli oranlarda bakır, demir, kobalt ve gümüş içerdiği belirlenmiştir.

Yapılan nitrik asit liçi çalışmalarında, kobalt ve demirin hızlı şekilde çözündüğü bakır ve gümüşün ise liçi koşullarına da bağlı olarak daha uzun sürelerde çözündüğü görülmüştür. Gümüşün çözünürlüğünün bakıra göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu metallerin daha yüksek oranda çözünmesi için daha kuvvetli bir oksitleyici ortam gereklidir. Nitrik asit liçi testlerinden elde edilen bulgular, metallerin çözünme davranışlarının kinetik ve liçi verimi yönünden birbirinden farklı olduğunu, demir ve kobaltın, bakır ve gümüşten seçimli olarak kazanılabileceğini göstermiştir.

Oksitleyici olarak sodyum nitratın kullanıldığı (NaNO_3) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$ liçinde uygun koşullarda kobalt ve demirin %90'ından fazlasının çözündüğü gözlenmiştir. Bakır liçi verileri incelendiğinde çözünme hızının kobalta göre daha yavaş olduğu bulunmuştur. Gümüşün ise daha agresif koşullarda ve uzun liçi sürelerinde önemli oranlarda çözünebileceği görülmüştür.

Amonyak liçi testlerinde 1g/L Cu, amonyum hidroksit konsantrasyonu (1 M & 2 M), amonyum sülfat konsantrasyonu (0,2 M & 0,5 M) ve sıcaklığın (25 & 60 °C) metallerin (Co, Cu, Ag) kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir. Bakır ilavesinin (1g/L Cu) Cu ve Ag'ye, NH_4OH konsantrasyonu artışının Cu ve Co çözünmesine olumlu etkisi olduğu görülmüştür. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ konsantrasyonunun artışında ise Co liçi veriminin arttığı gözlenmiştir. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde 6 saat sonundaki metal verimlerine bakıldığında, sıcaklık artışının Ag kazanımına olumlu etki yaptığı saptanmıştır. Amonyak liçi testlerinde çalışılan parametrelerin metallerin kazanımına ayırt edici bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen veriler sonucunda, farklı liç reaktiflerinin kullanılması ile uygun koşullarda kobalt ve demirin tamamına yakını kazanılabilmektedir. Sonuçların bakır ve gümüş içinde etkinliği yüksek reaktif kullanılması ve yüksek oksitleyici koşulların sağlanması gerektiğini göstermiştir.

Liç aşamasında seçimli olarak metallerin kazanılmasının sonraki çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşamasında teknik açıdan önemli kolaylık sağlayacaktır.

Bu deneylerde malzeme boyutu 150 mikrondur. Malzemenin öğütme zorluğu ve maliyeti göz önüne alındığında daha yüksek boyutlarda kolon liçi yada elektro rafinasyon düşünülebilir.

6. KAYNAKLAR

- Akçıl, A., 2015. Atık Yönetiminde Kritik Hammaddelerin Önemi, Türktay Atık Yönetimi Paneli, Ankara, 1.
- Aktaş., Ö., 2012. Elmas Tel Kesme Yöntemi İle Mermer İşletmeciliğinde Elmas Tellerin Kesim Performanslarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 3.
- Aydın, G., 2012. Kesici Disklerin Kayaç Kesme Performansının Araştırılması ve Performans Tahminine Yönelik Modellerin Geliştirilmesi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon, 242.
- Banza, A.N., Gock, E. ve Kongolo, K., 2002. Base Metals Recovery From Copper Smelter Slag by Oxidising Leaching and Solvent Extraction, Hydrometallurgy, 67, 63-69.
- Büyüksağış, İ. S., 2015. Doğaltaş Kesmede Kullanılan Elmaslı Dairesel Testerelerin Tanıtımı ve Talaş Oluşum Mekanizması. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 4, 1-2, 17-30.
- Canbolat, T., 2006. Samsun Konverter Curuf Flotasyonu Artıklarından Amonyak Liçi İle Bakır Kazanımı Araştırmaları, Yüksek Lisans Tezi, Sivas Üniversitesi, 27-28.
- Celep, O., Aydın, G. ve Karakurt, I., 2013. Diamond Recovery From Waste Sawblades: A Preliminary Investigation, Proceedings of The Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 917-921.
- Çelik, E., 2009. Elmaslı Kesici Takımlarda Alternatif Bağlayıcılar, Doktora Tezi Metalurji Eğitimi-Mekanik Metalurji Anabilim Dalı, T.C. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-19.
- Demirdağ, S., Gündüz, L. ve Gündüz V., 2003. Yatay Yarma Makinalarının Kullanımında Mermer ve Makine Arasındaki Teknik Özelliklerin Analizi, MERSEM, 327-328.
- Demirtaş, M., Car, E., Turan, A. ve Yücel, O., 2017. Kritik Hammaddeler, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, 183.
- Deveci, H., 2014. Hidrometalurji Ders Notları, K.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon. 1-5.

- DPT, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yapı Malzemeleri II (Mermer-Granit-Yapı Taşları-Arduvaz Çalışma Grubu Raporu, <http://www.kalkinma.gov.tr>.
- Eleren, A. ve Ersoy, M.. 2007. Mermer Blok Kesim Yöntemlerinin Bulanık Topsis Yöntemiyle Değerlendirilmesi, Madencilik, 46, 3, 9-22.
- Ergün, M., 2016. Mermer Kesme Endüstrisinde Kullanılan Hurda Elmas Esaslı Kesici Takım Uçlarından Elmas ve Bakırın Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 3-18.
- Ersoy, M., 2010. Mermer Ocaklarında Delme Çatlatma Yönteminde Üretim Planlaması ve Hesap Çizelgesi Programında Uygulanması, TÜBAV Bilim, 3, 1, 23-34.
- Ersoy, M. ve Yüksel, Z., 2011. İncehisar Aktaşören Mevkii Mermer Ocağında Kesme Düzlemi Süreksizliklerinin Elmas Tel Kesme Verimliliğine Etkisinin İncelenmesi, Madencilik, 50, 2, 3-18.
- Gupta, C. K., 2002. Chemical Metallurgy: Principles and Practice, 1st ed. Wiley-VCH, Weinheim, 811.
- Gupta, C.K. ve Mukherjee, T.K., 1990. Hydrometallurgy in Extaction Processes Vol: I.
- Habashi, F., 2009. Researches On Copper History and Metallurgy.
- Han, K. N., 2002. Fundamentals of Aqueous Metallurgy, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), USA, 197.
- Herreros, O., Quiroz, R., Manzano, E., Boub, C. ve Viñals, J., 1998. Copper Extraction From Reverberatory and Flash Furnace Slags By Chlorine Leaching, Hydrometallurgy, 49, 87-101.
- Jackson, E., 1986. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation. Ellis Horwood Ltd , UK, 266.
- Kalkınma Bakanlığı, 2015. Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Türkiye’de Doğal Taş Madenciliği, 124-128.
- Karagöz, S. ve Zeren, M., 1998. Characterisation of Hot Pressing Behaviour of Diamond Cutting Tools, Int. PM Conf., Granada-İspanya, 4, 208-212.

- Ma, S., Yang, J., Wang, G., Mo, W. ve Su, X., 2011. Alkaline Leaching of Low Grade Complex Zinc Oxide Ore. *Advanced Materials Research*, 12-17.
- May, N., 1997. The Ferric Leaching of Pyrite, BSc (Hons) Chemistry, University of Natal, Pietermaritzbur, South Africa, 113.
- Meng, X. ve Han, K., 1996. The Principles and Applications of Ammonia Leaching of Metals - A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 23-61.
- Meszaros, M. ve Vadasdi, K., 1996. Process and Equipment for Electrochemical Etching of Diamond-Containing Co-WC Tools and Recovery of Diamond From Used Steel Tools, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Metals*, 229-234.
- Moghaddam, J., Sarraf-Mamoory, R., Yamini, Y. ve Abdollahy, M., 2005. Determination of the Optimum Conditions for the Leaching of Nonsulfide Zinc Ores (High-SiO₂) in Ammonium Carbonate Media. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 8952-8958.
- Özçelik, Y. ve Bayram, F., 2006. Model Elmas Telli Kesme Makinasının Oluşturulması, *MERSEM2006*, 241-250.
- Radmehr, V., Koleini, S., Khalesi, M. ve Mohammadi, M., 2013. Ammonia Leaching A New Approach of Copper Industry in Hydrometallurgical Processes. *J. Ins. Eng. India*, 95-104.
- Rao, S. R., 2006. *Resource Recovery and Recycling From Metallurgical Wastes*, Elsevier, Hollanda, 581.
- Rudnik, E., W, Burzyńska, L. ve Gumowska, W., 2009. Hydrometallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag, *Minerals Engineering*, 22 , 88-95.
- Skury, A.L.D., Bobrovnitchii G.S., Monteiro, S.N. ve Gomes, C.C., 2004. Recovery of Synthetic Diamonds From Scrapped Sawblades, *Separation and Purification Technology*, 35, 185–190.
- Solak, E., 2015. Kişisel Görüşme, SONMAK A.Ş.
- Tablacı, A., 2013. MTA'da Maden Aramacılığı ve Yeni Yaklaşımlar. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Talan, D., 2016. Benefication of Oxide Lead and Zinc Minerals by Selective Flotation and Ammonia Leaching, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, 24-26.

- Topaloğlu, F., 2013. Kobalt Esaslı Alaşımların Bağlayıcı Matris Olarak Kullanıldığı Doğal Taş Kesiminde Kullanılan Elmas Kesici Uçların Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, 1.
- Ucun, İ., Gökçe, B., Eken, M.S., Aslantaş, K., Büyüksağış, İ.S. ve Taşgetiren, S., 2015. Elmas Kesici Diskler ile Doğal Taşların Kesilmesi İşleminde Optimum Kesme Parametrelerinin Taguchi Yöntemi ile Belirlenmesi, AKÜ, FEMÜBİD, 6-16.
- Urhan, S. ve şışman, A.N., 1993. Blok Mermer Üretiminde Elmaslı Tel Kesme Kullanımı, Uygulaması ve Kesme Veriminin Optimizasyonu, 17, 25.
- Wang, R., Tang, M., Yang, S., Zhagn, W., Tang, C., He, J. and Yang, J., 2008. Leaching Kinetics of Low Grade Zinc Oxide Ore in NH₃-NH₄Cl-H₂O System. J. Cent. South Univ. Technology, 679-683.
- Yazıcı, E.Y., 2005. Atık Sulardaki Siyanürün Hidrojen Peroksit, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ve Ses Ötesi Dalgalarla Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- Yazıcı, E.Y., 2012. Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı, KTÜ, Maden Bölümü, Doktora Tezi, 192.
- Yüksel, Z., 2010. İşcehisar Aktaşören Mevkii Mermer Ocağında Sahanın Jeolojik Özelliklerinin Elmas Tel Kesme Performansına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 151.
- URL-1, https://ticaret.gov.tr/data/5b87000813b8761450e18d7b/Dogal_Taslar.pdf, 09 Ekim 2018.
- URL-2, https://ticaret.gov.tr/data/5b87000813b8761450e18d7b/Dogal_Taslar.pdf, 29 Kasım 2018.
- URL-3, https://www.mks.com.tr/dosya/MKS_katalog_2018_tr-ing.pdf , 30 Kasım 2018.
- URL-4, <https://www.wdiamant.com.tr/katrak-lamalari> , 30 Kasım 2018.
- URL-5, http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en , 16 Aralık 2018.
- URL-6, <https://www.lme.com/metals/minor-metals/cobalt/> , 22 Eylül 2018.
- URL-7, <https://www.asit.gen.tr/nitrik-asit.html> , 19 Aralık 2017.
- URL-8, <http://webders.net/458/hno3-nitrik-asit-nedir.html> , 19 Aralık 2017.

7. EKLER

Ek Tablo 1. Nitrik Asit Liç Testleri Kobalt Kazanımı

No	HNO ₃ (M)	Sıcaklık (°C)	Metal Kazanımı %Co					
			Liç Süresi (dk)					
			5	10	20	30	45	60
1	0,15	27	61,95	75,98	87,39	93,21	94,15	98,46
2	0,35	27	70,15	83,15	94,10	97,18	97,67	98,31
3	0,15	53	74,11	83,65	88,96	92,26	95,07	99,32
4	0,35	53	96,22	100,00	100,00	100,00	100,00	99,95
5	0,1	40	61,85	73,03	87,55	92,00	97,38	98,73
6	0,4	40	74,26	87,38	90,59	98,08	97,75	99,94
7	0,25	20	35,67	50,15	67,65	82,45	89,16	97,67
8	0,25	60	84,88	92,30	95,79	96,86	100,00	99,93
9_13	0,25	40	69,8±0,6	82,7±2,4	94,8±3,8	97,7±3,0	100±1,7	99,4±0,4

Ek Tablo 2. Nitrik Asit Liç Testleri Demir Kazanımı

No	HNO ₃ (M)	Sıcaklık (°C)	Metal Kazanımı %Fe					
			Liç Süresi (dk)					
			5	10	20	30	45	60
1	0,15	27	89,23	96,32	100,00	100,00	97,69	98,41
2	0,35	27	87,11	93,40	99,66	90,94	91,32	97,98
3	0,15	53	100,00	93,62	96,27	99,03	100,00	99,05
4	0,35	53	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,70
5	0,1	40	84,69	89,70	97,44	97,15	100,00	97,37
6	0,4	40	95,65	89,62	90,36	88,97	94,82	99,29
7	0,25	20	73,94	89,06	100,00	100,00	98,97	98,94
8	0,25	60	72,63	87,39	85,41	89,76	94,93	99,44
9_13	0,25	40	97,9±2,4	97,5±2,6	100±3,3	100±2,7	100±4,2	99,2±0,4

Ek Tablo 3. Nitrik Asit Liç Testleri Gümüş Kazanımı

No	HNO ₃ (M)	Sıcaklık (°C)	Metal Kazanımı %Ag					
			Liç Süresi (dk)					
			5	10	20	30	45	60
1	0,15	27	4,72	7,18	5,15	9,08	10,55	8,33
2	0,35	27	8,11	6,15	6,43	16,32	25,42	38,50
3	0,15	53	7,66	8,53	9,83	9,63	7,86	8,12
4	0,35	53	9,78	14,37	10,47	74,92	90,72	94,90
5	0,1	40	22,52	10,22	25,76	12,45	42,60	7,54
6	0,4	40	13,47	21,87	49,09	59,76	75,36	82,12
7	0,25	20	12,33	22,28	11,52	13,17	71,80	9,71
8	0,25	60	8,55	22,23	62,15	88,19	95,10	94,48
9_13	0,25	40	8,2±5,0	10,8±5,0	44,6±5,0	12,18±5,0	14,3±5,0	11,4±2,5

Ek Tablo 4. Nitrik Asit Liç Testleri Bakır Kazanımı

No	HNO ₃ (M)	Sıcaklık (°C)	Metal Kazanımı %Cu					
			Liç Süresi (dk)					
			5	10	20	30	45	60
1	0,15	27	13,65	17,66	23,21	29,41	36,82	45,14
2	0,35	27	19,96	27,36	37,83	50,14	65,93	78,04
3	0,15	53	14,78	18,33	26,99	34,29	42,28	51,14
4	0,35	53	35,41	59,74	85,04	93,23	97,15	95,94
5	0,1	40	8,50	13,15	17,20	21,05	30,87	31,17
6	0,4	40	21,87	35,35	60,63	72,36	87,42	92,91
7	0,25	20	16,49	21,43	24,06	34,55	33,93	50,34
8	0,25	60	30,75	56,09	80,33	89,52	97,01	96,03
9_13	0,25	40	15,1±5,0	18,1±5,0	23,2±5,0	30,4±5,0	41±5,0	77,4±1

Ek Tablo 5. Sülfürik Asit+Sodyum Nitrat Liç Testleri Kobalt Kazanımı

No	H ₂ SO ₄ (M)	NaNO ₃ (M)	Sıcaklık (°C)	Metal Kazanımı %Co					
				Liç Süresi (dk)					
				5	10	20	30	45	60
1	0,18	0,1	30	68,68	84,10	94,71	94,77	98,79	98,62
2	0,42	0,1	30	65,03	80,75	90,74	92,77	98,83	99,01
3	0,18	0,4	30	66,60	86,95	94,52	99,06	100,00	98,96
4	0,42	0,4	30	69,09	89,34	100,00	99,45	100,00	99,33
5	0,18	0,1	60	88,86	91,01	99,21	98,27	99,71	99,03
6	0,42	0,1	60	96,68	100,00	100,00	100,00	100,00	99,67
7	0,18	0,4	60	94,66	96,05	100,00	100,00	100,00	99,70
8	0,42	0,4	60	90,45	99,79	100,00	100,00	100,00	99,97
9	0,1	0,25	45	82,11	89,70	100,00	100,00	98,67	99,34
10	0,5	0,25	45	86,43	94,14	100,00	96,03	95,71	99,83
11	0,3	0	45	3,78	7,64	17,56	30,73	41,67	56,48
12	0,3	0,5	45	75,83	90,74	95,95	96,90	100,00	99,86
13	0,3	0,25	20	56,71	64,15	81,11	87,93	92,74	97,11
14	0,3	0,25	70	100,00	99,34	100,00	100,00	98,61	99,86
15_20	0,3	0,25	45	79,1±4,6	94,6±5,0	99,5±3,7	100±3,9	98,5±2,8	99,1±0,5

Ek Tablo 6. Sülfürik Asit+Sodyum Nitrat Liç Testleri Demir Kazanımı

No	H ₂ SO ₄ (M)	NaNO ₃ (M)	Sıcaklık (°C)	Metal Kazanımı %Fe					
				Liç Süresi (dk)					
				5	10	20	30	45	60
1	0,18	0,1	30	113,38	110,74	107,08	100,77	103,24	98,59
2	0,42	0,1	30	81,81	89,81	93,74	93,70	98,60	97,73
3	0,18	0,4	30	94,86	96,13	108,90	108,16	109,76	97,52
4	0,42	0,4	30	93,64	101,34	105,52	101,79	107,37	98,91
5	0,18	0,1	60	95,86	96,11	102,81	100,10	98,24	98,01
6	0,42	0,1	60	91,70	102,25	102,60	103,09	102,24	99,84
7	0,18	0,4	60	100,92	96,24	103,27	98,45	106,06	99,14
8	0,42	0,4	60	80,96	92,94	99,42	94,69	91,87	99,41
9	0,1	0,25	45	92,21	95,57	103,43	99,64	98,29	98,97
10	0,5	0,25	45	90,10	92,72	95,88	91,66	93,83	99,56
11	0,3	0	45	39,04	44,09	60,47	68,50	74,67	82,25
12	0,3	0,5	45	92,84	95,74	98,44	98,91	100,78	99,49
13	0,3	0,25	20	87,77	99,76	99,89	96,30	96,51	97,74
14	0,3	0,25	70	97,53	94,31	100,46	104,37	98,68	98,52
15_20	0,3	0,25	45	91,1±4,0	92,6±3,2	98,3±2,6	100±1,4	97,6±2,4	98,9±0,2

Ek Tablo 7. Sülfürik Asit+Sodyum Nitrat Liç Testleri Gümüş Kazanımı

Metal Kazanımı %Ag									
No	H ₂ SO ₄ (M)	NaNO ₃ (M)	Sıcaklık (°C)	Liç Süresi (dk)					
				5	10	20	30	45	60
1	0,18	0,1	30	2,33	8,97	3,00	3,45	6,39	3,97
2	0,42	0,1	30	10,00	5,01	9,95	10,75	12,24	13,80
3	0,18	0,4	30	4,29	56,60	9,59	6,11	9,63	5,68
4	0,42	0,4	30	15,02	6,21	4,02	2,10	3,60	7,54
5	0,18	0,1	60	10,03	1,79	3,67	15,83	11,37	6,26
6	0,42	0,1	60	8,38	9,88	7,16	10,81	8,85	4,73
7	0,18	0,4	60	2,89	5,94	7,26	6,31	6,05	6,01
8	0,42	0,4	60	21,96	12,86	18,53	56,07	71,43	79,17
9	0,1	0,25	45	18,81	42,12	44,35	61,07	86,60	31,45
10	0,5	0,25	45	9,53	17,96	16,12	18,61	22,45	17,93
11	0,3	0	45	1,24	3,65	4,46	8,29	3,15	2,77
12	0,3	0,5	45	10,64	20,03	17,96	20,71	24,94	19,88
13	0,3	0,25	20	3,88	7,95	2,47	5,53	2,46	5,13
14	0,3	0,25	70	3,78	6,40	91,64	7,12	8,18	6,42
15_20	0,3	0,25	45	5,2±5,0	5,0±5,0	20,7±5,0	20,2±5,0	6,3±5,0	7,9±4,2

Ek Tablo 8. Sülfürik Asit+Sodyum Nitrat Liç Testleri Bakır Kazanımı

Metal Kazanımı %Ag									
No	H ₂ SO ₄ (M)	NaNO ₃ (M)	Sıcaklık (°C)	Liç Süresi (dk)					
				5	10	20	30	45	60
1	0,18	0,1	30	6,75	8,31	9,19	13,16	17,18	21,08
2	0,42	0,1	30	5,04	7,26	10,29	14,92	21,26	31,14
3	0,18	0,4	30	5,24	7,07	12,84	14,72	20,18	27,48
4	0,42	0,4	30	6,70	8,63	10,79	12,99	19,20	32,12
5	0,18	0,1	60	7,39	8,46	15,24	20,63	32,64	39,71
6	0,42	0,1	60	6,97	10,93	16,33	23,26	37,66	48,19
7	0,18	0,4	60	7,70	10,74	19,96	27,68	33,31	43,28
8	0,42	0,4	60	37,69	64,92	81,79	87,90	93,13	95,53
9	0,1	0,25	45	5,98	8,88	13,12	17,98	23,35	27,56
10	0,5	0,25	45	6,42	9,77	13,78	19,30	37,11	76,19
11	0,3	0	45	0,70	2,24	4,58	4,52	3,22	3,04
12	0,3	0,5	45	6,97	10,60	14,93	20,88	40,09	82,15
13	0,3	0,25	20	6,91	8,10	7,62	10,67	13,04	16,27
14	0,3	0,25	70	14,89	16,72	23,79	30,81	39,88	47,95
15_20	0,3	0,25	45	6,0±5,0	8,4±5,0	13,8±5,0	18,0±5,0	23,4±2,3	33,9±4,4

ÖZGEÇMİŞ

Mürsel ORAK, 1992 yılında Gümüşhane Kurtoğlu Köyü'nde doğdu. İlköğretim ve ortaöğretimini Gümüşhane-Merkez'de tamamladı. 2010 yılında Gümüşhane Lisesi'nden mezun oldu. 2015 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nü birincilikle bitirdi. Aynı yıl içerisinde Cevher Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 2015 yılından itibaren tamamlanan ve süren dahil olmak üzere 2 adet TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak görev almıştır.

