



## Bakır İçerikli Atık Çamurun Farklı Asit Çözeltileri Kullanılarak Çözünme Davranışının İncelenmesi

### Investigation of the Leaching Behavior of Copper-Containing Waste Sludge Using Different Acid Solutions

Murat Alkan \*

Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir, TÜRKİYE  
Sorumlu Yazar / Corresponding Author \*: [alkan.murat@deu.edu.tr](mailto:alkan.murat@deu.edu.tr)

Geliş Tarihi / Received: 16.09.2022

Kabul Tarihi / Accepted: 12.10.2022

Atıf şekli/How to cite: ALKAN, M.(2023). Bakır İçerikli Atık Çamurun Farklı Asit Çözeltileri Kullanılarak Çözünme Davranışının İncelenmesi. DEUFMD, 25(74),467-480.

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI:10.21205/deufmd.2023257416

#### Öz

Bu çalışmada, bakır içerikli bir malzeme olan ve bakır sülfat pentahidrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) üretimi sırasında oluşan atık çamurun çeşitli asit çözeltileri kullanılarak değerlendirilme olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır. Dünya bakır üretiminin % 15-20'si ikincil hammaddelerin (hurda, curuf, atık, v.b.) işlenmesi ile gerçekleşmektedir.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  üretiminde açığa çıkan atık çamurun yüksek bakır içeriğine sahip olması (ağ. % 26,44 Cu), bu atık malzemenin değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır. Atık çamur, farklı asit çözeltilerinin (sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit) değişen sıcaklık (60°C, 80°C), katı-sıvı oranı (1/5, 1/10, 1/20) ve asit konsantrasyonunda (1 M, 3 M); hidrometalurjik süreçler kullanılarak değerlendirilmiştir. Ağırlıkça % 99,6'ya varan değerlerde bakır çözeltiye alma verimine 1/20 katı-sıvı oranındaki 3 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisinin 60 °C sıcaklıkta kullanılmasıyla ulaşılmıştır. Çözülme alma işleminin istatistiksel analizi için Minitab 21.2 İstatistiksel Yazılımı kullanılmış, seçilen faktör ve seviyelerinde, faktör ve etkileşimlerin analizi, varyans analizi (ANOVA) ve lineer regresyon analizleri hesaplanmıştır. Faktörlerin etki sırası, yüksekten düşüğe doğru, K/S oranı – Asit türü – Molarite – Sıcaklık şeklinde olduğu bulunmuştur. Asit türü \* K/S oranı ve Asit türü \* K/S Oranı \* Molarite etkileşimlerinin verim üzerine yüksek etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.  $F_0$ ,  $F_{\text{kritik}}$  ve P-değerleri % 95 güvenilirlik seviyesi için hesaplanmış olup, yapılan lineer regresyon analizlerinde % 99,49'a ulaşan determinasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerine ulaşılmıştır. Her bir asit türü için sıcaklık, katı-sıvı oranı ve asit konsantrasyonuna bağlı denklemler türetilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Atık Kazanımı, Bakır, Çözeltiye Alma, İstatistiksel Analiz

#### Abstract

This study investigated the evaluation of copper-containing waste sludge using various acid solutions. Waste sludge was obtained as a by-product during the production of copper sulfate pentahydrate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). 15-20% of the world's copper production is realized by processing secondary raw materials (scrap, slag, waste, etc.). This waste sludge should be evaluated since it has high copper content (26.44% Cu by wt.). Waste sludge was benefited by hydrometallurgical processes using different acid solutions (sulfuric, hydrochloric, and nitric acid) at varying temperatures (60°C, 80°C), solid-liquid ratio (1/5, 1/10, 1/20), and acid concentrations (1 M, 3 M). The highest Cu leaching efficiency was achieved with 99.6 wt. % by using a 3 M  $\text{HNO}_3$  solution at a solid-liquid ratio of 1/20 at 60 °C. Minitab 21.2 Statistical Software was used for the statistical analysis of the leaching process. Analysis of factors and interactions, analysis of variance (ANOVA), and linear regression analyses

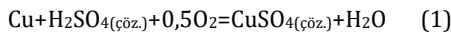
were calculated for selected factors and their levels. It has been found that the order of action of the factors is from high to low: S/L ratio - Acid type - Molarity - Temperature. It has been determined that Acid type \* S/L ratio and Acid type \* S/L Ratio \* Molarity interactions have a high effect on Cu leaching efficiency. The  $F_0$ ,  $F_{critic}$  and P-values are calculated for the 95% confidence level. The determination coefficient ( $R^2$ ) value reached 99.49% in the linear regression analysis. The equations based on temperature, solid-liquid ratio, and acid concentration are derived for each acid type.

**Keywords:** Waste Recovery, Copper, Leaching, Statistical Analysis

## 1. Giriş

Bakır yaklaşık 12000 yıldır bilinen bir metal olup; mükemmel elektrik ve ısı iletimi, korozyon dayanımı, tel ve boru gibi çeşitli şekillerde kolaylıkla üretilmesi ve kolayca kaynaklanabilmesi gibi özellikleri sayesinde birçok endüstride kullanılmaktadır [1]. Birleşik Devletler Jeoloji Araştırmaları Kurumu raporuna göre, 2021 yılı Dünya rafine bakır üretimi yaklaşık olarak 26 milyon ton olmuştur. Aynı çalışmada, dünya genelinde bakır içeriği yaklaşık 2,1 milyar metrik ton olan görünür rezerv ve 3,5 milyar metrik ton muhtemel rezervin varlığı belirtilmiştir [2]. Dünya bakır üretiminin yaklaşık % 85'i birincil hammadde kaynağı olan cevherler, % 15'i ikincil hammadde kaynağı olan geri dönüşümlü malzemeler kullanılarak gerçekleştirilmektedir [3].

Bakır bileşiklerinden olan bakır(II) sülfat pentahidrat ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), tarımda yem takviyesi, toprak besini ve mantar ilacı olarak; endüstride yosun kıran olarak; maden ve metalürjide flotasyon ve elektrokaplama uygulamaları gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Ticari bakır(II) sülfat pentahidrat üretiminin ilk adımı, sülfürik asit çözeltisi ile bakır(II) içeren bir bileşiğin reaksiyona girerek çözünmüş bakır(II) sülfat ( $CuSO_{4(cöz.)}$ ) bileşiğinin elde edilmesidir. Devamında kristalizasyon işlemi yapılarak  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  üretilmektedir. Harike ve İki-Kule yöntemleri en yaygın üretim yöntemleridir. Her iki süreçte de hammadde olarak bakır bilyeler (shot) kullanılmaktadır. Sıcak hava veya sıcak hava-buhar karışımı bakır bilyeler üzerine püskürtülerek bakır yüzeylerin oksitlenmesi sağlanır, devamında asit çözeltisi püskürtülerek bakır(II) sülfat çözeltisi oluşturulur. Elde edilen çözeltiye çeşitli ilaveler yapılarak bakır(II) sülfat pentahidratın kristalize olarak üretilmesi sağlanır [4-7]. Eşitlik (1)'de bakır(II) sülfat çözeltisi oluşumunun reaksiyonu verilmektedir.



Bakır içerikli çeşitli atık malzemelerin geri kazanım çalışmalarına bilimsel literatürde yer verilmektedir. Baskılı devre kartlarının atık hammadde olarak kullanıldığı çalışmalarda, farklı asit çözeltileri ile çözeltiye alma, çöktürme, solvent ekstraksiyon ve iyonik sıvılar ile zenginleştirme gibi hidrometalurjik süreçlerden yararlanılarak, bakır başta olmak üzere birçok metalin geri kazanımı yapılmıştır [8-10]. Değerli elementleri (Au, Ag, Se, Pt, vb.) içeren bakır anot çamuru, geri kazanım çalışmalarında kullanılan diğer bir hammadDEDİR. Geri kazanım çalışmalarında genellikle kavurma ve çözeltiye alma işlemlerini takiben çöktürme veya solvent ekstraksiyon işlemleri uygulanmakta olup elementlerin geri kazanım verimleri yüksek seviyelerde elde edilmektedir [11-13]. Diğer geri kazanım çalışmalarında hammadde olarak bakır ve kurşun izabe curufları [14, 15], bakır izabe baca tozları [16], bakır galvanik çamuru [17], flotasyon artığı [18] ve maden işletme artığı [19] gibi bakır içerikli birçok hammadde kullanılmıştır. Geri kazanım çalışmalarında genellikle çözeltiye alma işlemi [14-19] uygulanırken, kavurma işlemi [15, 17] ve mekanik aktivasyon [14] gibi farklı işlemler de çözeltiye alma işlemlerinden önce uygulanabilmektedir.

Hidrometalurjik süreçlerden olan çözeltiye alma işlemi yorumlarken araştırmacılar istatistiksel verileri kullanmaktadır. Su arıtma tesisi atık çamurunda bulunan ağır metallerin geri kazanılması çalışmasında; çözücü türü, reçine ve sıcaklık değişkenleri seçilerek bir faktöryel tasarım yapılmıştır. Çözeltiye alma işlemi ve geri kazanım verimlerinin değerlendirmeleri varyans analizi (ANOVA) tabloları, etkileşim grafikleri ve deneysel tasarımın matematiksel modelleri verilerle yapılmıştır [20]. Baskılı devre kartlarının geri kazanım çalışmasında, sıcaklık,  $H_2O_2$  ve iyonik sıvı bileşiminin verim üzerine etkisi varyans analizi, pareto diyagramı ve yanıt yüzey analizleri yapılarak incelenmiştir [9]. Bakır izabe curufunun geri kazanım çalışmasında ise farklı çözücü

konsantrasyonları, katı-sıvı oranı ve çözeltiye alma süresinin etkileri incelenmiş olup, değerlendirmeler seçilen faktör ve seviyelerin ortalama değerlerinin kıyaslandığı grafiklerle verilmiştir [14]. Kurşun izabe curufunun hammadde olarak kullanıldığı çalışmada, farklı çözücü karışımları, katı-sıvı oranı ve çözeltiye alma öncesi yapılan kavurma işleminin etkileri incelenmiş olup, cevap yüzey analizi ve varyans analizleri yapılarak Cu, Fe ve Zn çözeltiye alma davranışının matematiksel modelleri verilmiştir [15]. Bakır oksit içeren cevherin sülfürik asit çözeltisi kullanılarak yapılan Cu kazanım çalışmasında sekiz farklı faktör dört seviyede incelenmiştir. Taguchi  $L_{32}:8^4$  deney tasarımının kullanıldığı çalışmada sinyal-gürültü oranları büyük olan iyidir yaklaşımına göre yapılmış olup varyans analizi sonuçlarına göre Cu kazanım verimine etkiyen parametreler araştırılmıştır [21]. Bakır anot çamurunun çözeltiye alma işlemi ile değerlendirildiği çalışmada, katı-sıvı oranı ve kavurma sıcaklığının etkisi yanıt yüzey analizi ile tespit edilmiş olup Se, Ce ve Ag için çözeltiye alma işleminin matematiksel modeli verilmiştir [11]. Bakır izabe sürecinde oluşan baca tozlarının geri kazanım çalışmasında sülfürik ve nitrik asit konsantrasyonu, katı oranı, mikrodalga gücü ve çözeltiye alma işleminin beş farklı seviyesi ele alınmış olup yapılan varyans analizi ve yanıt yüzey analizleri ile Cu ve Zn'nin çözeltiye alma işlemi için matematiksel model oluşturulmuştur. [16] Tunceli'de bulunan malahit ( $CuCO_3Cu(OH)_2$ ) cevherinin nitrik asit ile değerlendirilme çalışmasında dört farklı faktörün beş farklı seviyesi incelenmiş olup, varyans analizi ve yanıt yüzey analizleri ile bakırın çözeltiye alma davranışının matematiksel ifadesi verilmiştir [22]. Flotasyon artışının hammadde olarak kullanıldığı çalışmada, katı-sıvı oranı ve sülfürik asit konsantrasyonu da olmak üzere beş farklı faktörün beş farklı seviyesi incelenmiş olup, faktörlerin ayrı ayrı Cu çözeltiye alma davranışı üzerine etkileri matematiksel eşitliklerle verilmiştir [18]. Çözeltiye alma işlemi haricinde farklı süreçlerde de istatistiksel analizler sonuçların yorumlanmasında kullanılmaktadır. Karbon dioksit kullanılarak atık çözeltilerdeki siyanürün geri kazanımı çalışması [23]; çam kozalakları ve çekirdek kabuklarının çözeltilerdeki bileşenleri adsorplama çalışmaları [24, 25]; alüminyum ve magnezyum alaşımlarının elektro erozyon yöntemi ile işlenmesi çalışmaları [26, 27]; tabakalı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin araştırılma çalışması [28] ve mermerlerin CNC makinelerinde işlenme

çalışması [29] diğer çalışmalara örnek olarak verilebilir.

Bu çalışmada bakır içerikli bir atık malzeme olan bakır sülfat pentahidrat üretimi sırasında oluşan çamur hammadde olarak kullanılmış olup, bakır geri kazanımı için çözeltiye alma işlemleri uygulanmıştır. Bakır kazanım verimi üzerine etkiyen parametreler sinyal-gürültü oranı ve varyans analizi yapılarak incelenmiş ve çözeltiye alma işleminin matematiksel ifadeleri sunulmuştur.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada bakır sülfat pentahidrat ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) üretimi sırasında açığa çıkan atık çamuru bakır içerikli hammadde olarak kullanılmıştır. Çözeltiye alma işlemleri için analitik kalite sülfürik asit (% 95 hac./hac.), nitrik asit (% 65 hac./hac.) ve hidroklorik asit (% 37 hac./hac.) çözeltileri kullanılmıştır. Hammadde, araürün ve ürünlerin kimyasal analizleri sırasında 1000 mg/L metal çözünürlüğüne sahip standart analiz çözeltileri kullanılmıştır.

### 2.1. Hazırlık aşaması

Atık çamuru öncelikle bir kurutma fırınında 24 saat süresince 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından atık çamuru, 10 mm çapındaki bilyaların kullanıldığı bilyalı öğütücüde 30 dak. süresince öğütülmüştür. Öğütme işlemine takiben, Retsch marka AS200 Basic model titreşimli elek cihazı ve farklı elek açıklığına sahip (500, 250, 125, 106, 75 ve 53 µm) elekler kullanılarak elek analizi yapılmıştır. Atık çamurun ve elek analizi ürünlerinin kimyasal bileşimleri analiz edilmiştir.

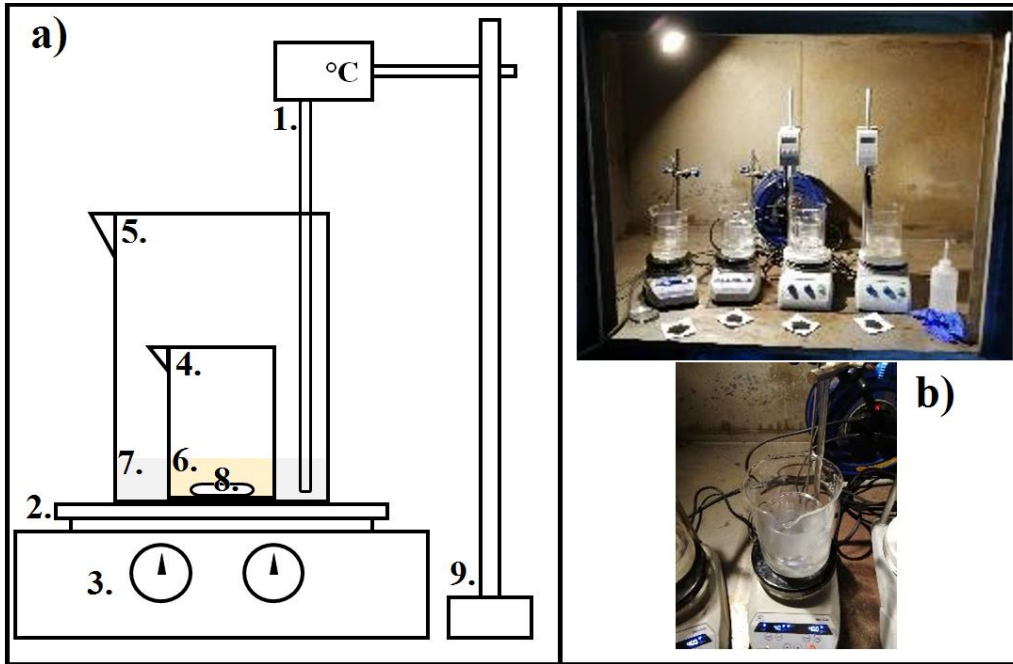
### 2.2. Çözeltiye alma aşaması

Çözeltiye alma işlemlerinde deney parametrelerinden olan başlangıç hammadde ağırlığı (5,00 ± 0,01 g), karıştırma hızı (500 devir/dak.) ve çözeltiye alma süresi (60 dak.) sabit tutulmuş olup; farklı katı/sıvı oranı (1/5, 1/10, 1/20), çözücü türü ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ), çözücü konsantrasyonu (1 M, 3 M) ve çözeltiye alma sıcaklığı (60 °C, 80 °C) parametreleri değiştirilerek çözeltiye alma davranışı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Çözeltiye alma işlemleri kompakt termometreli ısıtıcı manyetik karıştırıcılar kullanılarak; asit çözeltisi ve hammaddelerin borosilikat camdan imal edilmiş beher içerisinde karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü sırasında asit çözeltilerinin kontak termometreye zarar

verip deney sonuçlarını etkilememesi için iç içe iki beherden oluşan bir deney düzeneği oluşturulmuştur. Asit çözeltisinin bulunduğu iç kısımda bulunan beherde çözeltiye alma işlemleri gerçekleşirken, saf su bulunan dıştaki beherde ise sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Saf su ve asit çözeltisinin seviyelerinin aynı yükseklikte olmasına çalışılmıştır. Deney düzeneğinin şematik gösterimi ve görseli Şekil 1'de verilmiştir.

Çözeltiye alma deneyleri sonrasında filtre kağıdı kullanılarak katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre

kağıdı saf su ile yıkanmış ve olası asit kalıntılarının uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Filtre kağıtları 12 saat süre ile 105 °C sıcaklıktaki kurutma fırınında kurutulmuş olup yüklü çözeltiler 250 mL hacmindeki borosilikat cam jöjelerde stoklanmıştır (stoklamak = çözelti hacminin saf su eklenerek 250 mL'ye tamamlanması). Kurutma işlemi sonrasında filtre kağıdındaki katı ürünlerin ağırlıkları ölçülerek çözeltiye geçen miktar ölçülmüştür.



**Şekil 1.** Çözeltiye alma deneylerinin a) şematik görüntüsü ve b) görseli. (1. kontak termometre, 2. ısıtıcı yüzey, 3. sıcaklık ve karıştırma hızı ayar düğmeleri, 4. ve 5. borosilikat cam beherler, 6. asit çözeltisi, 7. saf su, 8. manyetik balık ve 9. tutucu ayak).

**Figure 1.** a) Schematic view, and b) visualization of the leaching experiments. (1. Contact thermometer, 2. hot plate, 3. temperature and stirring rate control screen, 4., and 5. borosilicate glass baker, 6. leaching solution, 7. distilled water, 8. magnetic stirrer, and 9. holder )

### 2.3. Karakterizasyon

Atık çamuru, ara ürün ve ürünlerin kimyasal analizleri indüktif kuplajlı plazma spektrometresi (ICP-OES) ve X-ışını floresans spektrometresi (XRF) teknikleri ile ölçülmüştür. Sıvı ürünlerin kimyasal analizleri atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) yöntemi ile ölçülmüştür. ICP-OES (Agilent 720) ve XRF (Olympus Delta XRF) analizleri Maden Tetkik

Arama Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknolojisi Daire Başkanlığı laboratuvarlarında, AAS (PerkinElmer 900F) analizleri ve X-ışını kırınımı (XRD-Rigaku D-max 2200 PC) Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

### 2.4. İstatistiksel analizler

Farklı deney koşullarının iki ve daha fazla sefer tekrarlanması durumunda, ortalama değer

hedef değerden sapmasını kontrol etmek ve hesaplamak için en iyi yöntemlerden birisi Kayıp-gürültü-oranı (Signal-to-noise ratio S/N) değerlerinin hesaplanmasıdır. S/N değeri hesabı farklı yanıt türleri için değişmektedir [21]. Bu çalışmada Eşitlik (2)'de verilen ve "büyük olan iyidir (larger is better)" yanıtına göre hesaplanan S/N değerleri kullanılmıştır. Eşitlik (2)'de  $n$  ölçümü yapılan deney sayısını,  $Y_i$  ise yanıt değerini (bu çalışma için Cu çözeltiye alma verimi) temsil etmektedir.

$$S/N = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right) \quad (2)$$

Varyans analizi (ANOVA) bir sıfır hipotezinin geçerliliğinin ölçülmesi için en yaygın şekilde kullanılan bir istatistiksel yöntemdir. ANOVA analizlerinde farklı faktörlerin bir yanıt üzerine olan etkileri incelenmektedir [30]. F-testi bir sıfır hipotezinin doğruluğunu test etmek için kullanılmaktadır. Yanıtlar üzerinden hesaplanan  $F_0$  değeri çeşitli kaynaklarda bir tablo halinde verilen  $F_{kritik}$  değerleri ile karşılaştırılır. Elde edilen  $F_0$  değeri  $F_{kritik}$  değerine eşit ya da büyükse sıfır hipotezi reddedilir. Bu sayede ortalama yanıt değeri üzerine etkiyen faktör ve etkileşimlere karar verilir [30-32].  $F_0$  değeri Eşitlik 3'te verilen formüle göre faktör veya etkileşimlerin kareler ortalamasının ( $MS_{X_1}, MS_{X_2}, MS_{X_1X_2}, \dots$ ) hataların kareler ortalamasına ( $MS_{Err}$ ) bölümüyle elde edilmektedir. Bir faktör ya da etkileşiminin kareler ortalaması (mean of squares) faktör veya etkileşimi gösteren karelerin toplamının ( $SS_i$ ) serbestlik derecesine ( $df_i$ ) bölünmesi ile bulunmaktadır (Eşitlik 4).

**Tablo 1.** Kurutulmuş atık çamurun kimyasal analiz sonucu (K.K. = Kızdırma kaybı)

**Table 1.** The composition of the dry waste sludge (K.K. = Loss of ignition)

| Bileşen | CuO  | SO <sub>3</sub> | CaO | SiO <sub>2</sub> | Cl  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | SnO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | K.K. |
|---------|------|-----------------|-----|------------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|------------------|------------------|------|
| Ağ. %   | 33,1 | 15,8            | 8,3 | 6,0              | 3,2 | 0,7                            | 0,2                            | 0,1 | 0,6              | 0,1              | 0,2              | 31,0 |

Serbestlik derecesi değerleri faktör, etkileşim, hata ve toplam için farklı olmaktadır. Toplamın serbestlik derecesi toplam deney sayısı - 1'e (örnek: 32 deney yapılmışsa toplam serbestlik derecesi 31'dir) eşittir. Bir faktörün serbestlik derecesi faktörün seviyesi - 1'e (örnek: 4 seviyeli bir faktörün serbestlik derecesi 3'tür) eşittir. Etkileşimin serbestlik derecesi ise etkileşimdeki faktörlerin serbestlik dereceleri çarpımına (örnek faktör A, B ve C'nin serbestlik dereceleri sırasıyla 3, 2 ve 2 ise etkileşim A\*B, B\*C ve A\*B\*C'nin serbestlik dereceleri sırasıyla 6, 4 ve 12'dir) eşittir [27]. Bu çalışmada varyans analizleri Minitab 21.2 İstatistiksel Yazılımı kullanılarak yapılmıştır.  $F_0$ ,  $F_{kritik}$  ve P-değerleri % 95 güvenilirlik seviyesi için hesaplanmıştır.

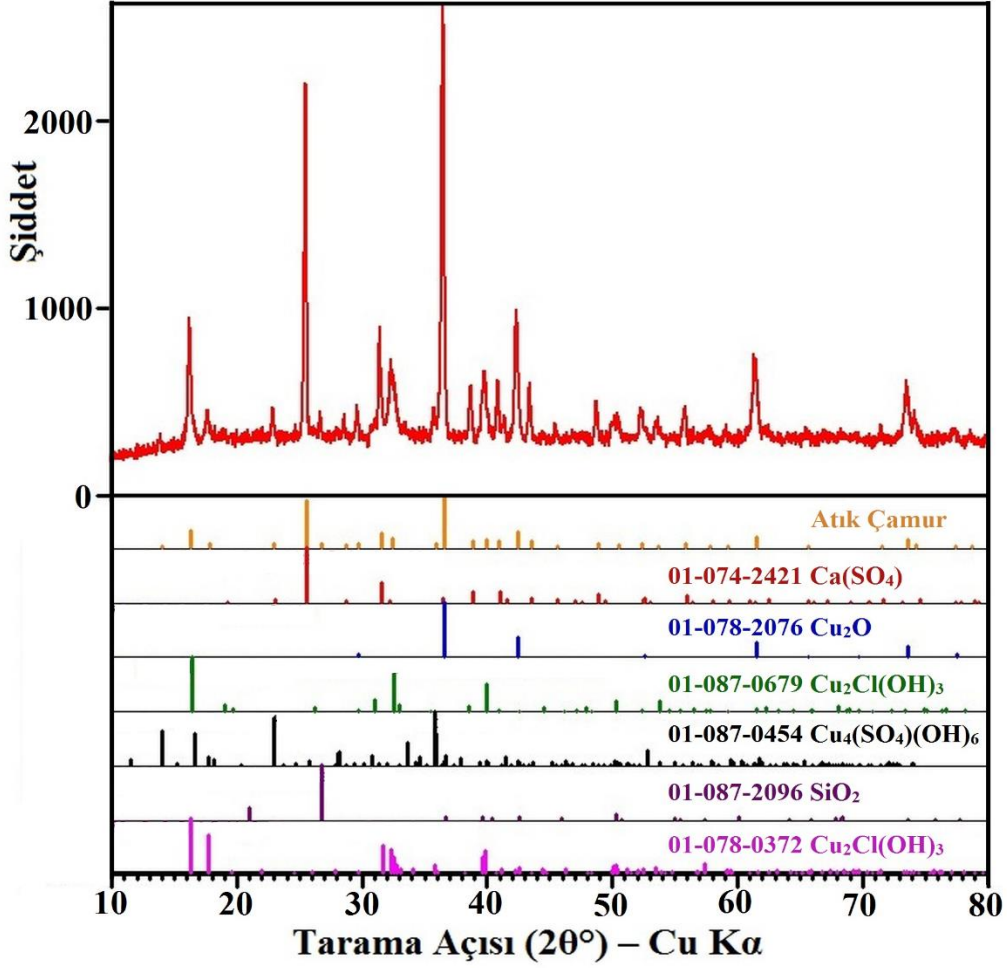
$$F_0 = \frac{MS_{X_1} (MS_{X_2} \text{ veya } MS_{X_1X_2} \dots)}{MS_{Err}} \quad (3)$$

$$MS_i = \frac{SS_i}{df_i} \quad (i = X_1, X_2, Err, \dots) \quad (4)$$

### 3. Bulgular

#### 3.1. Hammadde analiz sonuçları

Kurutulmuş öğütülmüş olan atık çamurunun kimyasal analiz ve XRD faz analizi sonuçları sırasıyla Tablo 1 ve Şekil 2'de verilmiştir. XRD analizine bakıldığında atık çamuru içerisinde bakır içerikli farklı fazların bulunduğu görülmektedir. Cu-içerikli fazların yanı sıra CaSO<sub>4</sub> ve SiO<sub>2</sub> fazları da çamur bileşiminde tespit edilmiştir. Kimyasal analiz sonucunda toplam CuO içeriği ağırlıkça % 33,1 (ağ. % 26,44 Cu) olarak bulunmuştur.



Şekil 2. Atık hammaddenin XRD analiz sonucu.

Figure 2. The XRD result of the waste sludge (raw material).

Atık çamurun elek analizi sonucu Tablo 2'de verilmiştir. Elek analizi sonucuna göre atık çamurunun ağırlıkça % 90'lık bölümünün 500 – 106 µm arasında bulunduğu görülmektedir. Her bir elek aralığına denk gelen hammaddelerin bileşimleri de ayrıca incelenmiş ve sonuçlarına Tablo 2'de yer verilmiştir. Elek fraksiyonları arasında çok yüksek değişimler gözlenmemiştir.

Bu nedenle çözeltiye alma çalışmaları sırasında herhangi bir elek aralığının seçilmemesine karar verilmiştir. Elek fraksiyonlarındaki ağırlık ve bileşim oranları kullanılarak kimyasal bileşim hesaplanırsa, elde edilecek ağırlıkça değerler şu şekildedir: % 33,18 CuO, % 8,01 CaO, % 5,94 SiO<sub>2</sub> ve % 6,15 S (% 15,36 SO<sub>3</sub>)

**Tablo 2.** Kurutulup öğütülen atık çamurun elek analiz sonucu ve bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri.**Table 2.** The results of the sieve analysis of the grinded dry waste sludge, and the compositions of some components.

| Elek aralığı<br>( $\mu\text{m}$ ) | Ağırlıkça % | Elek üstü<br>(% ağı.) | Elek altı<br>(% ağı.) | CaO<br>(% ağı.) | SiO <sub>2</sub><br>(% ağı.) | CuO<br>(% ağı.) | S<br>(% ağı.) |
|-----------------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|---------------|
| + 500                             | 5,8         | 5,8                   | 100                   | 7,55            | 5,97                         | 33,45           | 6,15          |
| - 500 + 250                       | 41,4        | 47,2                  | 94,2                  | 8,25            | 6,87                         | 32,95           | 6,20          |
| - 250 + 125                       | 33,7        | 80,9                  | 52,8                  | 8,20            | 6,15                         | 33,70           | 6,30          |
| - 125 + 106                       | 13,6        | 94,5                  | 19,1                  | 7,50            | 5,91                         | 34,15           | 6,00          |
| - 106 + 75                        | 1,7         | 96,2                  | 5,5                   | 8,80            | 6,30                         | 34,42           | 6,10          |
| - 75 + 53                         | 2,9         | 99,1                  | 3,8                   | 7,75            | 6,20                         | 34,95           | 6,20          |
| - 53                              | 0,9         | 100                   | 0,9                   |                 |                              |                 |               |

**3.2. Çözeltiye alma deneyi sonuçları**

Sülfürik asit çözeltisi kullanılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Tabloda yer alan çözünen Cu miktarı değeri AAS analiz sonucuna göre hesaplanmış olup, çözünen hammadde miktarı ise filtre keki tartılarak elde edilmiştir. Sülfürik asit çalışmalarında elde edilen en yüksek Cu çözeltiye alma verimi % 82,4 olarak 1/5 katı-sıvı oranında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin kullanıldığı ve 60 °C sıcaklıkta gerçekleşen deney ile elde edilmiştir. Çözeltiye alınan toplam malzeme miktarının en yüksek olduğu çalışma ise 4,08 g ile 1/20 katı-sıvı oranında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin kullanıldığı ve 60 °C sıcaklıkta gerçekleşen deneydir.

Hidroklorik asit çözeltisi kullanılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. HCl asit kullanılan deneylerde daha düşük Cu çözeltiye alma verimleri elde edilmiştir. En yüksek Cu çözeltiye alma verimi % 43,7 olarak 1/5 katı-sıvı oranında 3 M HCl çözeltisinin kullanıldığı ve 80 °C sıcaklıkta gerçekleşen deney ile elde edilmiştir.

**Tablo 3.** Sülfürik asit çözeltisinin kullanıldığı çözeltiye alma deney sonuçları (°C=sıcaklık, K/S=katı/sıvı oranı, M=çözelti konsantrasyonu, Cu(%)=Cu çözeltiye alma verimi,  $\Sigma$  (g)=çözeltiye geçen hammadde miktarı).

**Table 3.** The results of the sulfuric acid leaching experiments (°C=temperature, K/S=solid/liquid ratio, M=concentration of the solution, Cu(%)=Cu leaching efficiency,  $\Sigma$ (g)=the weight of the dissolved sludge).

| °C | K/S  | M | Cu (%) | $\Sigma$ (g) |
|----|------|---|--------|--------------|
| 60 | 1/5  | 1 | 82,4   | 2,49         |
| 60 | 1/5  | 3 | 70,2   | 2,73         |
| 80 | 1/5  | 1 | 18,6   | 2,43         |
| 80 | 1/5  | 3 | 49,1   | 3,04         |
| 60 | 1/10 | 1 | 29,9   | 2,74         |
| 60 | 1/10 | 3 | 21,1   | 2,96         |
| 80 | 1/10 | 3 | 22,6   | 3,06         |
| 60 | 1/20 | 1 | 24,0   | 4,08         |
| 60 | 1/20 | 3 | 25,0   | 3,19         |
| 80 | 1/20 | 1 | 28,5   | 3,69         |
| 80 | 1/20 | 3 | 32,9   | 3,32         |

**Tablo 4.** Hidroklorik asit çözeltisinin kullanıldığı çözeltiye alma deney sonuçları**Table 4.** The results of the hydrochloric acid leaching experiments

| °C | K/S  | M | Cu (%) | Σ (g) |
|----|------|---|--------|-------|
| 60 | 1/5  | 1 | 11,8   | 2,11  |
| 60 | 1/5  | 3 | 11,3   | 3,13  |
| 80 | 1/5  | 1 | 16,2   | 2,25  |
| 80 | 1/5  | 3 | 43,7   | 3,40  |
| 60 | 1/10 | 1 | 22,6   | 3,64  |
| 60 | 1/10 | 3 | 38,8   | 4,26  |
| 80 | 1/10 | 1 | 5,9    | 3,68  |
| 80 | 1/10 | 3 | 15,2   | 4,30  |
| 60 | 1/20 | 1 | 34,3   | 4,29  |
| 60 | 1/20 | 3 | 33,4   | 4,32  |
| 80 | 1/20 | 1 | 15,2   | 4,30  |
| 80 | 1/20 | 3 | 21,6   | 4,31  |

Nitrik asit çözeltisi kullanılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir. En yüksek Cu çözeltiye alma verimi % 99,6 olarak 1/20 katı-sıvı oranında 3 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinin kullanıldığı ve 60 °C sıcaklıkta gerçekleşen deney ile elde edilmiştir.

**Tablo 5.** Nitrik asit çözeltisinin kullanıldığı çözeltiye alma deney sonuçları**Table 5.** The results of the nitric acid leaching experiments

| °C | K/S  | M | Cu (g) | Σ (g) |
|----|------|---|--------|-------|
| 60 | 1/5  | 1 | 21,1   | 3,37  |
| 60 | 1/5  | 3 | 17,2   | 4,40  |
| 60 | 1/10 | 1 | 9,8    | 2,31  |
| 60 | 1/10 | 3 | 8,8    | 4,22  |
| 60 | 1/20 | 1 | 26,0   | 4,27  |
| 60 | 1/20 | 3 | 99,6   | 4,30  |

### 3.3. İstatistiksel analiz sonuçları

Çözeltiye alma deneylerinde farklı seviyelere sahip dört farklı faktörün etkisi incelenmiştir. İncelenen faktör ve seviyeleri Tablo 6'da verilmiştir.

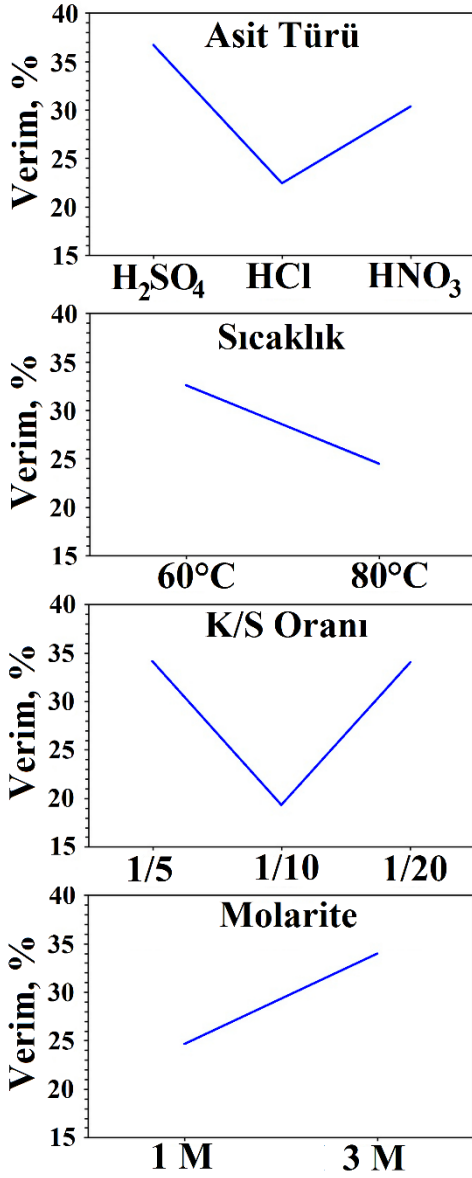
**Tablo 6.** Çözeltiye alma deneylerinde incelenen faktörler ve seviyeleri.**Table 6.** The factors and their levels selected in the leaching experiments.

| Seviye | Asit Türü                      | Sıcaklık | K/S  | Molarite |
|--------|--------------------------------|----------|------|----------|
| 1      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 60 °C    | 1/5  | 1 M      |
| 2      | HCl                            | 80 °C    | 1/10 | 3 M      |
| 3      | HNO <sub>3</sub>               |          | 1/20 |          |

İncelenen faktörlerin Cu çözeltiye alma verimi ve çözeltiye geçen hammadde oranı üzerine olan etkileri sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmektedir. Şekil 3 ve Şekil 4'teki asit türü etkileri incelendiğinde, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit çözeltisi kullanıldığında en yüksek ortalama Cu çözeltiye alma verimi ve en düşük ortalama çözeltiye geçen hammadde oranı elde edildiği görülmektedir. Benzer davranış K/S oranının 1/5 olduğu durumda da görülmektedir. Asit molaritesi ve çözelti sıcaklığı etkileri incelenecek olursa yüksek Cu çözeltiye alma veriminin elde edildiği şartlarda toplam çözeltiye geçen hammadde miktarı da yüksek olmaktadır. Şekil 3 ve Şekil 4'te verilen grafikler dikkate alındığında Cu çözeltiye alma verimi için en uygun parametrelerin 1/5 katı-sıvı oranında, 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit çözeltisi ile 60 °C sıcaklıktaki çalışma ile elde edilebileceği söylenebilir. Fakat daha doğru tutarlı bir sonuç için faktörlerin birbirleri ile olan etkileşimlerinin incelenmesi gerekmektedir.

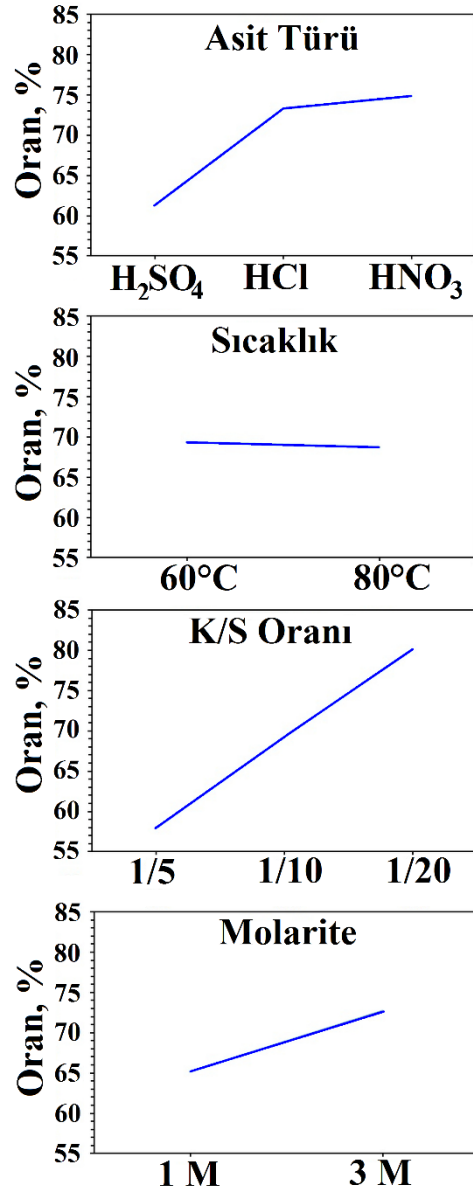
Deneysel tasarım sırasında göz önünde bulundurulacak diğer bir gösterge ise Sinyal-Gürültü oranı (S/N ratio) grafikleridir. Büyük olan iyidir (Larger-the-better) yaklaşımına göre hesaplanan S/N oranı grafikleri Şekil 5'te verilmiştir. Grafikler incelendiğinde hem Cu çözeltiye alma verimi hem de toplam çözeltiye geçen hammadde miktarına en yüksek etkiyi gösteren faktörün katı-sıvı oranı olduğu görülmektedir. Faktörlerin etki sırasına göre en yüksekten en düşüğe doğru sıralaması: K/S oranı - Asit türü - Asit molaritesi - Çözelti sıcaklığı şeklinde gerçekleşmiştir.





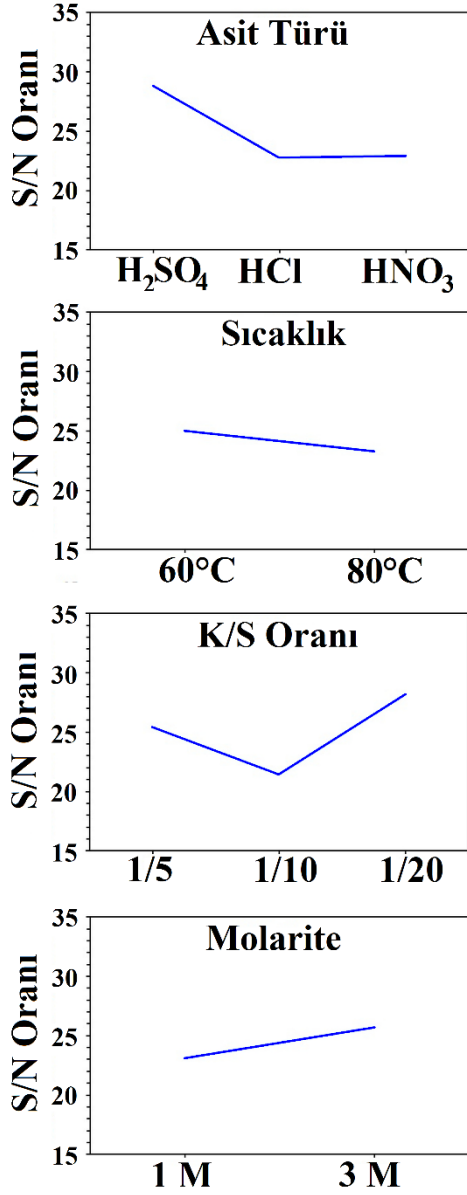
Şekil 3. Seçilen faktör ve seviyelerinin Cu çözeltiliye alma verimi üzerine etkileri.

Figure 3. The effects of the selected parameters on the Cu leaching efficiency.



Şekil 4. Seçilen faktör ve seviyelerinin toplam çözeltiliye geçen hammadde oranı üzerine etkileri.

Figure 4. The effects of the selected parameters on the dissolved waste sludge percentage.



Şekil 5. Seçilen faktör ve seviyelerinin büyük olan iyidir yaklaşımına göre hesaplanan Sinyal/Gürültü oranı üzerine etkileri.

Figure 5. The effects of the selected parameters on the Signal-to-Noise ratio calculated according to the larger is better approach.

Çözeltiliye alma işlemi üzerine etki eden faktörlerin ve faktörler arasındaki etkileşimlerin tayini için ANOVA (Varyans Analizi) tablosu oluşturulmuştur. ANOVA tablosu oluştururken faktörlerin tek başına ve faktör etkileşimlerinin kareler toplamı, serbestlik derecesi ve varyans değerleri hesaplanmıştır. Seçilen dört faktör için hesaplanan ANOVA tablosu Tablo 7'de verilmiştir.  $F_{\text{kritik}}$  değerleri % 95 güvenirlilik seviyesi için ( $\alpha=0,05$ ) şu şekildedir:  $F_{0,05;1;34} = 4,13$ ;  $F_{0,05;2;34} = 3,28$  ve  $F_{0,05;4;34} = 2,65$ . Deneysel veriler ile hesaplanan  $F_0$  ile  $F_{\text{kritik}}$  değerleri kıyaslandığında, sadece BC (Sıcaklık \* K/S oranı) ve BCD (Sıcaklık \* K/S oranı \* Molarite) etkileşim etkisinin önemsiz olduğu görülmektedir. P değerlerine bakıldığında, bu iki etkileşimin grup ortalamaları arasında fark olmadığını göstermektedir. Faktörlerin Tablo 7'de verilen tek başlarına yaptıkları katkı oranlarına bakıldığında, S/N değeri hesaplamalarında elde edilen etki sırası ile uyumlu (K/S oranı - Asit türü - Molarite - Sıcaklık) olduğu görülmektedir. ANOVA tablosu ile ayrıca, Asit türü \* K/S oranı ve Asit türü \* K/S Oranı \* Molarite etkileşimlerinin sonuçları faktörlerin bireysel etkilerinden daha çok etkilediği tespit edilmiştir.

Asit çözeltisi türleri ayrı olarak incelenmiş ve lineer regresyon analizi yapılmıştır. Her bir asit türünde elde edilen lineer regresyon eşitlikleri Tablo 8'de verilmiştir. HNO<sub>3</sub> asit çözeltisinde sadece 60 °C çözeltiliye alma sıcaklığı seçildiği için diğer iki asit çözeltisine göre etkileşim sayısı ve korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri düşük olmuştur. Sadece H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin kullanıldığı deneyler göz önüne alındığında BCC (Sıcaklık \* K/S oranı \* K/S oranı) etkileşimi etkisinin önemsiz olduğu bulunmuştur ( $P=0,105>0,05$ ). Sadece HCl ve sadece HNO<sub>3</sub> asit çözeltisi değerlerinin kullanıldığı ANOVA analizlerinde, tüm faktör ve etkileşimlerin P-değerlerinin 0,05'den düşük olduğu bulunmuştur.

**Tablo 7.** Dört faktör ve seviyeleri için oluşturulan ANOVA tablosu.**Table 7.** ANOVA table for the selected parameters.

| Kaynak        | Df | Kareler Toplamı | Varyans | F <sub>0</sub> | P     | Katkı % |
|---------------|----|-----------------|---------|----------------|-------|---------|
| A = Asit türü | 2  | 1645,12         | 822,56  | 6,12           | 0,005 | 8,80    |
| B = Sıcaklık  | 1  | 1065,78         | 1065,78 | 7,92           | 0,008 | 3,18    |
| C = K/S oranı | 2  | 3439,61         | 1719,80 | 12,79          | 0,000 | 9,75    |
| D = Molarite  | 1  | 2240,17         | 2240,17 | 16,66          | 0,000 | 5,32    |
| AC            | 4  | 8224,26         | 2056,06 | 15,29          | 0,000 | 32,22   |
| AD            | 2  | 1214,00         | 607,00  | 4,51           | 0,018 | 2,67    |
| BC            | 2  | 169,21          | 84,61   | 0,63           | 0,539 | 0,69    |
| BD            | 1  | 614,03          | 614,03  | 4,57           | 0,040 | 2,96    |
| CD            | 2  | 890,76          | 445,38  | 3,31           | 0,049 | 1,19    |
| ACD           | 4  | 2558,97         | 639,74  | 4,76           | 0,004 | 13,99   |
| BCD           | 2  | 556,03          | 278,02  | 2,07           | 0,142 | 2,08    |
| Hata          | 34 | 4573,15         | 134,50  |                |       | 17,14   |
| Toplam        | 57 | 27191,09        |         |                |       |         |

**Tablo 8.** Çözünme işleminde asit türüne göre elde edilen regresyon eşitlikleri (Y = Cu çözeltili alma verimi (%), X<sub>1</sub> = Sıcaklık, X<sub>2</sub> = K/S oranı, X<sub>3</sub> = asit molaritesi).**Table 8.** The regression equations of the leaching process according to different leaching solutions (Y = Cu leaching efficiency (%), X<sub>1</sub> = temperature, X<sub>2</sub> = solid/liquid ratio, X<sub>3</sub> = acid concentration).

| Asit türü                      | Eşitlik   |
|--------------------------------|---|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $Y = -52,70 + 1,27X_1 + 1155X_2 + 22,57X_3 - 21,09X_1X_2 - 0,24X_1X_3 + 4137X_2^2 - 571,5X_2X_3 - 32,70X_1X_2^2 + 6,54X_1X_2X_3 + 540X_2^2X_3 \quad (R^2 = \%99,49)$ (5)                      |
| HCl                            | $Y = 180,50 - 1,88X_1 - 1827X_2 - 81,60X_3 + 17,29X_1X_2 + 1,07X_1X_3 + 5642X_2^2 + 1803X_2X_3 - 51,50X_1X_2^2 - 22,93X_1X_2X_3 - 8029X_2^2X_3 + 105,47X_1X_2^2X_3 \quad (R^2 = \%99,44)$ (6) |
| HNO <sub>3</sub>               | $Y = 80,10 - 1790X_2 + 37,53X_3 + 7784X_2^2 - 223,60X_2X_3 \quad (R^2 = \%79,84)$ (7)   |

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada bakır sülfat pentahidrat üretimi sırasında oluşan bakır içerikli atık çamurun hidrometalurjik süreçlerden olan çözeltili alma işlemi ile değerlendirilmesi çalışılmıştır. Atık çamur ağırlıkça % 26,44 Cu içermektedir. Farklı asit çözeltilerinin kullanıldığı deneylerde elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- Sülfürik asit çalışmalarında en yüksek Cu çözeltili alma verimi % 82,4 ile 1/5 katı-sıvı

oranında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisinin kullanıldığı ve 60 °C sıcaklıkta gerçekleşen deney ile elde edilmiştir.

- Hidroklorik asit çalışmalarında en yüksek Cu çözeltili alma verimi % 43,7 ile 1/5 katı-sıvı oranında 3 M HCl çözeltilisinin kullanıldığı ve 80 °C sıcaklıkta gerçekleşen deney ile elde edilmiştir.
- Nitrik asit çalışmalarında en yüksek Cu çözeltili alma verimi % 99,6 olarak 1/20 katı-sıvı oranında 3 M HNO<sub>3</sub> çözeltilisinin

kullanıldığı ve 60 °C sıcaklıkta gerçekleşen deney ile elde edilmiştir.

- Sinyal-Gürültü oranının büyük olan iyidir yaklaşımına göre hesaplanması sonucunda faktörlerin etki sırasına göre en yüksekten en düşüğe doğru sıralaması: K/S oranı – Asit türü – Asit molaritesi – Çözelti sıcaklığı şeklinde gerçekleşmiştir.
- Varyans analizi yapılarak ANOVA tablosu oluşturulmuş, hesaplanan  $F_0$  ve  $F_{kritik}$  değerlerine göre sadece Sıcaklık \* K/S oranı ve Sıcaklık \* K/S oranı \* Molarite etkileşim etkisinin önemsiz olduğu görülmüştür. Cu çözeltiye alma davranışı üzerine Asit türü \* K/S oranı ile Asit türü \* K/S Oranı \* Molarite etkileşimlerinin faktörlerin bireysel etkilerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Tek bir asit türünün etkisinin incelendiği çalışmalarla yapılan lineer regresyon analizlerinde, sıcaklık – K/S oranı – asit molaritesi'ne bağlı olarak Cu çözeltiye alma verimi eşitlikleri oluşturulmuştur. Lineer regresyonların determinasyon katsayıları % 79,8 – 99,5 arasında değişmektedir. Sadece tek bir etkileşim için P-değerinin % 95 güvenilirlik sınırı dışında kaldığı tespit edilmiş olup tüm faktör ve etkileşimlerin P-değerleri 0,05'den küçük olarak hesaplanmıştır.

## 6. Discussion and Conclusion

In this study, the evaluation of copper-containing waste sludge by a leaching process was studied. The waste sludge was formed during the production of copper sulfate pentahydrate and contained 26.44 wt.% Cu. The following results were obtained in the leaching experiments:

- The highest Cu leaching efficiency in the sulfuric acid experiments was 82.4% when 1 M  $H_2SO_4$  acid solution with a 1/5 solid-liquid ratio at 60 °C was used.
- The highest Cu leaching efficiency in the hydrochloric acid experiments was 43.7% when 3 M  $H_2SO_4$  acid solution with a 1/5 solid-liquid ratio at 80 °C was used.
- The highest Cu leaching efficiency in the nitric acid experiments was 99.6% when 3 M  $H_2SO_4$  acid solution with a 1/20 solid-liquid ratio at 60 °C was used.
- According to the Signal-to-Noise ratios calculated with the larger is the better approach, ranking the factor's effect from highest to lowest is: solid/liquid ratio – acid

type – acid concentration – leaching temperature.

- ANOVA table was created, and according to the calculated  $F_0$  and  $F_{critic}$  values, the interactions of Temperature \* Solid/Liquid Ratio and Temperature \* Solid/Liquid Ratio \* Acid Concentration were insignificant. It was also determined that the interactions of Acid Type \* Solid/Liquid Ratio and Acid Type \* Solid/Liquid Ratio \* Acid Concentration were more effective on the Cu leaching efficiency than the individual factors.
- The mathematical equations of Cu leaching efficiency depending on the temperature, solid/liquid ratio, and acid concentration for each acid type were generated by linear regression analysis. The determination coefficient ( $R^2$ ) of the linear regression analysis ranged from 0.798 to 0.995. It was determined that the P-value for only one interaction was outside the 95% confidence limit. The P-values of all factors and interactions were calculated to be less than 0.05.

## 7. Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

“Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur”

“Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır”

## Teşekkür

Kimyasal analizler sırasında desteğini esirgemeyen Sayın Dr Yurdaer Babuçoğlu'na, Sayın Dr. Aydın Mert Akgün'e, Sayın Dalyan Özkan'a teşekkürlerimi sunarım. Lisans tez çalışmalarını sırasında deneysel çalışmalara katkıda bulunan Sayın Bilge Kurt, Sayın Göktuğ Pakiş ve Sayın Metincan Dural'a teşekkürlerimi sunarım. Hammadde tedariki konusunda destek veren Bakırsulfat Kimya San. ve Tic. A.Ş. firması ve Sayın Cem Çolakoğlu'na teşekkürlerimi sunarım. 2017.KB.FEN.2019 kodlu Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında tedarik edilmiş olan sarf malzemeler ve makine-teçhizatlar bu çalışmada kullanılmıştır.

## Kaynakça

- [1] Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G. 2011. Production and use. ss 13-30. Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G., ed. 2011. Extractive Metallurgy of Copper, Elsevier, UK, 455s.
- [2] U.S. Geological Survey. 2022. Mineral commodity summaries 2022. U.S. Geological Survey, ABD, 202s.
- [3] Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G. 2011. Overview. ss 1-12. Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G., ed. 2011. Extractive Metallurgy of Copper, Elsevier, UK, 455s.
- [4] Richardson, H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. Marcel Dekker, Inc., New York. 431s.

- [5] Aktas, S. 2011. A novel purification method for copper sulfate using ethanol. *Hydrometallurgy*, Cilt. 106(3-4), s. 175-178. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.01.001
- [6] Giuliotti, M., Seckler, M.M., Derenzo, S., Schiavon, L.H., Valarelli, J.V., Nyvlt, J. 1999. Effect of selected parameters on crystallization of copper sulphate pentahydrate. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, Cilt. 34(8), s. 959-967. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4079(199909)34:8<959::AID-CRAT959>3.3.CO;2-O
- [7] Justel, F.J., Camacho, D.M., Taboada, M.E., Roberts, K.J. 2019. Crystallisation of copper sulphate pentahydrate from aqueous solution in absence and presence of sodium chloride. *Journal of Crystal Growth*, Cilt. 525, s. 125204. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125204
- [8] Panda, R., Jha, M.K., Pathak, D.D., Gupta, R. 2020. Recovery of Ag, Cu, Ni and Fe from the nitrate leach liquor of waste ICs, *Minerals Engineering*, Cilt. 158, s. 106584. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106584
- [9] Wstawski, S., Emmons-Burzynska, M., Rzelewska-Piekut, M., Skrzypczak, A., Regel-Rosocka, M. 2021. Studies on copper(II) leaching from e-waste with hydrogen sulfate ionic liquids: Effect of hydrogen peroxide, *Hydrometallurgy*, Cilt. 205, s. 105730. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105730
- [10] Trinh, H.B., Kim, S., Lee, J. 2020. Selective copper recovery by acid leaching from printed circuit board waste sludge, *Metals*, Cilt. 10 (2), s. 293. DOI: 10.3390/met10020293
- [11] Khanlarian, M., Rashchi, F., Saba, M. 2019. A modified sulfation-roasting-leaching process for recovering Se, Cu, and Ag from copper anode slimes at a lower temperature, *Journal of Environmental Management*, Cilt. 235, s. 303-309. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.01.079
- [12] Xian, J., Zhu, N., Zhu, W., Wang, J., Wu, P. 2022. A green and economical process for resource recovery from precious metals enriched residue of copper anode slime, *Journal of Cleaner Production*, Cilt. 369, s. 133341. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133341
- [13] Liu, S., Cai, Y., Zhang, Y., Su, Z., Jiang, T. 2022. Selective separation of base metals and high-efficiency enrichment of precious metals from scrap copper anode slime, *Separation and Purification Technology*, Cilt. 296, s. 121378. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121378
- [14] Mussapyrova, L., Nadirov, R., Balaz, P., Rajnak, M., Bures, R., Balaz, M. 2021. Selective room-temperature leaching of copper from mechanically activated copper smelter slag, *Journal of Materials Research and Technology*, Cilt. 12, s. 2011-2025. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.03.090
- [15] Mikula, K., Skrzypczak, D., Izydorczyk, G., Baśladyńska, S., Szustakiewicz, K., Gorazda, K., Moustakas, K., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2022. From hazardous waste to fertilizer: Recovery of high-value metals from smelter slags. *Chemosphere*, Cilt. 297, s. 134226. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134226
- [16] Sabzevari, B., Koleini, S.M.J., Ghassa, S., Shahbazi, B., Chehreh Chelgani, S., 2019. Microwave-leaching of copper smelting dust for Cu and Zn extraction. *Materials*, Cilt. 12(11), s. 1822. DOI: 10.3390/ma12111822
- [17] Jandova, J., Štefanová, T.Á., Niemczyková, R., 2000. Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. *Hydrometallurgy*, Cilt. 57(1), s. 77-84. DOI: 10.1016/S0304-386X(00)00101-8
- [18] Borsynbayev, A., Omarov, K., Mustafin, Y., Havlíček, D., Absat, Z., Muratbekova, A., Kaikenov, D., Pudov, A., Shuyev, N., 2022. Study of copper leaching from the tailings of the Karagaily concentrating factory using an electric hydropulse discharge. *Journal of the Serbian Chemical Society*, Cilt. 87 (7-8), s. 925-937. DOI: 10.2298/JSC210622005B
- [19] Bang, H., Kim, J., Kim, K., Hyun, S., 2020. Effect of drying treatment on the leachability of metallic elements from weathered solid mine wastes. *Chemosphere*, Cilt. 248, s.126111. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126111
- [20] Lee, I.H., Kuan, Y.C., Chern, J.M., 2006. Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin. *Journal of hazardous materials*, Cilt. 138(3), s. 549-559. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.090
- [21] Saidi, M., Kadkhodayan, H., 2020. Experimental and simulation study of copper recovery process from copper oxide ore using aspen plus software: Optimization and sensitivity analysis of effective parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt. 8(3), s.103772. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103772
- [22] Tanaydin, M.K., Tanaydin, Z.B., Demirkiran, N., 2022. Optimization of process parameters and kinetic modelling for leaching of copper from oxidized copper ore in nitric acid solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Cilt. 32(4), s.1301-1313. DOI: 10.1016/S1003-6326(22)65875-8
- [23] Yılmaz, E., Ahlatcı, F., Yazıcı, E.Y., Celep, O., Devenci, H., 2017. Recovery of cyanide from effluents using carbon dioxide. *Mugla Journal of Science and Technology*, Cilt. 3(2), s. 171-177. DOI: 10.22531/muglajsci.346041
- [24] Kavcı, E., 2021. Malahit yeşili boyar maddesinin çam kozalağı ile adsorpsiyonunun Taguchi metodu ile incelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt. 23(67), s. 129-135. DOI: 10.21205/deufmd.2021236711
- [25] Yılmaz, C.E., Aslani, M.A.A., Aslani, C.K., 2019. Helianthus Annuus çekirdeği kabuklarında toryum sorpsiyonunun taguchi metodu kullanılarak incelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt. 21(63), s. 741-747. DOI: 10.21205/deufmd.2019216306
- [26] Kalyon, A., 2019. Elektro Erozyon ile İşlemede Yüzey Pürüzlülüğünün ve İş Parçası İşleme Hızının Taguchi Tekniği ile Optimizasyonu. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt. 21(62), s. 595-605. DOI: 10.21205/deufmd.2019216223
- [27] Yıldız, Y., 2017. Biyomedikal uygulamalar için magnezyum-kalsiyum (Mg-0.8 Ca) alaşımının dalma elektro erozyon ile işlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt. 20(59), s. 336-346. DOI: 10.21205/deufmd.2018205927
- [28] Evran, S., 2018. Critical Buckling Load Analysis of Layered Functionally Graded Shell Structures. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve*

- Mühendislik Dergisi, Cilt. 20(59), s. 595-605. DOI: 10.21205/deufmd.2018205946
- [29] Saruşık, G., Özman, E., 2017. Mermerlerin CNC Makinesi ile İşlenmesinde Kesme Kuvvetleri ve Spesifik Kesme Enerjisinin İstatistiksel Analizi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt. 19(55), s. 178-193. DOI: 10.21205/deufmd.2017195514
- [30] Stahle L., Wold, S., 1989. Analysis of variance (ANOVA). Chemometrics and intelligent laboratory systems, Cilt. 6(4), s.259-272. DOI: 10.1016/0169-7439(89)80095-4
- [31] Chen, T., Xu, M., Tu, J., Wang, H., Niu, X. 2018. Relationship between Omnibus and Post-hoc Tests: An Investigation of performance of the F test in ANOVA. Shanghai archives of psychiatry, Cilt. 30(1), s. 60. DOI: 10.11919/j.issn.1002-0829.218014
- [32] Tabachnick, B.G., Fidell, L.S., 2007. Experimental designs using ANOVA. Thomson/Brooks/Cole, ABD. S.724.