



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ANOT ÇAMURU LİÇ SOLÜSYONLARINDAN
METAL GERİ KAZANIMI VE
UYGULAMALARI

Mehmet Ali TOPÇU

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mehmet Ali TOPÇU tarafından hazırlanan “Anot Çamuru Liç Solüsyonlarından Metal Geri Kazanımı ve Uygulamaları” adlı tez çalışması 30/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, BŞEÜ

.....

Danışman

Doç. Dr. Volkan KALEM
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, KTÜN

.....

Üye

Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, KTÜN

.....

Üye

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, KTÜN

.....

Üye

Dr. Öğr. Üye. Tuba BAHTLI
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, NEÜ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 116M057 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İmza

Mehmet Ali TOPÇU

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ANOT ÇAMURU LIÇ SOLÜSYONLARINDAN METAL GERİ KAZANIMI VE UYGULAMALARI

Mehmet Ali TOPÇU

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Volkan KALEM
Eş Danışman: Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

2021, 135 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Volkan KALEM
Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK
Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM
Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI

Bu çalışmada, bünyesinde bulundurduğu kıymetli metallerin (Au, Ag ve Cu) miktarı sebebiyle değerli endüstriyel atık sınıfına giren bakır anot çamurlarından bu metallerin liçi için geleneksel liç reaktiflerine göre üstün kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip imidazolyum temelli iyonik sıvıların ve düşük ötektik noktalı çözücülerin kullanımı araştırılmıştır. Bakır anot çamurunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu çeşitli yöntemlerle ortaya konularak geçmiş çalışmalarla kıyaslanmıştır. Liç işlemlerinde 1-bütıl-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (BmimBF₄) ve 1-bütıl-3-metil imidazolyum klorür (BmimCl) iyonik sıvıları ile birlikte farklı kompozisyonlarda hazırlanmış düşük erime noktalı çözücüler (DES) kullanılmıştır. İncelenen liç reaktifleri için optimum liç şartları Taguchi yöntemi ile belirlenmiştir. Ayrıca, liç işlemlerinden sonra sementasyon yöntemi kullanılarak iyonik sıvı liç çözeltilerinden bakırın geri kazanımı araştırılmıştır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, bakır anot çamurunun ana yapısını Cu, Sn ve Pb elementlerinin oluşturduğu ve kayda değer oranda altın ve gümüş metallerini içerdiği tespit edilmiştir. Bakır anot çamurunun mineralojik analizine göre, Cu₂O, PbSO₄ ve SnO₂ bileşiklerinin ana fazlar olduğu belirlenmiştir. DES ile yapılan liç işlemlerinden sonra bakır liçi için optimum liç şartları DES kompozisyonu: ChCl-üre, liç sıcaklığı: 95 °C, liç süresi: 4 saat ve katı/sıvı oranı: 1/25 g/mL olarak tespit edilmiş ve bu şartlar altında %97 bakır liç verimi elde edilmiştir. Aynı çözelti ile altın liçi elde edilemezken, %91,02 gümüş liç verimi ChCl-üre DES kompozisyonu, 95 °C liç sıcaklığı, 48 saat liç süresi ve 1/10 g/mL katı/sıvı oranı liç şartlarında elde edilmiştir. BmimBF₄ iyonik sıvı kullanarak yapılan deneylerde seçici bakır liçi için optimum liç şartları tetrafloroborik asit (HBF₄) varlığında; %40 BmimBF₄ iyonik sıvı konsantrasyonu, 95 °C liç sıcaklığı, 12 saat liç süresi ve 1/25 g/mL katı/sıvı oranı olarak belirlenmiş olup bu şartlar altında bakır liç verimi %98,36 olarak elde edilmiştir. BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç işlemlerinden sonra bakır liçi için optimum çalışma şartları iyonik sıvı konsantrasyonu: %80, liç sıcaklığı 95 °C, liç süresi: 2 saat ve katı/sıvı oranı: 1/25 g/mL olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında, bakır liç verimi %83,50 olarak elde edilmiştir. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak altın liçi için optimum şartlar; %80 iyonik sıvı konsantrasyonu, 50 °C liç sıcaklığı, 1 saat liç süresi ve 1/20 g/mL katı/sıvı oranı olarak tespit edilmiştir ve bu şartlar altında %63,34 altın liç verimi elde edilmiştir. BmimCl iyonik

sıvısı ile gümüş liçi gerçekleştirilememiştir. Liç deneylerinden sonra DES liç çözeltisinden kurşun levha kullanılarak 95 °C’de yapılan 120 dakikalık sementasyon deneyi ile %98,10 oranında bakır geri kazanımı sağlanmıştır. DES ile yapılan çalışmalar sonucunda, bakır anot çamurundan belirlenen şartlar altında %95 oranında bakır geri kazanımı elde edilmiştir. Bakır yüklü BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisi ile 45 °C’de yapılan 120 dakikalık sementasyon deneylerinde sonra %93,33 bakır geri kazanımı elde edilmiş olup toplam bakır geri kazanım oranı %98,20 olarak hesaplanmıştır. Yukarıda verilen sonuçlara göre, bakır anot çamurundan değerli metallerin geri kazanımı için iyonik sıvılar ve DES’lerin kullanılabilirliği ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bakır Anot Çamuru, İyonik Sıvılar, Düşük Ötektik Noktalı Çözücüler, Sementasyon, Hidrometalurji



ABSTRACT

PhD THESIS

METAL RECOVERY FROM ANODE SLIME LEACH SOLUTIONS AND ITS APPLICATIONS

Mehmet Ali Topçu

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgical and Materials Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Volkan KALEM

Co-Advisor: Assoc. Prof. Aydın RÜŞEN

2021, 135 Pages

Jury

Assoc. Prof. Volkan KALEM

Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK

Assoc. Prof. Hasan AKYILDIZ

Assoc. Prof. Mehmet YILDIRIM

Assist Prof. Dr. Tuba BAHTLI

In this study, the usage of imidazolium-based ionic liquids and deep eutectic solvents with superior chemical and physical properties compared to conventional leaching agents were investigated for precious metal leaching from copper anode slime, which is classified as a valuable industrial waste with economic value due to its precious metals (Au, Ag, and Cu) amount. The physical, chemical, and mineralogical characterization of copper anode slime was determined with various methods and compared with previous studies. In the leaching processes, 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (BmimBF₄), 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride (BmimCl) ionic liquids, and deep eutectic solvents (DES) prepared in different compositions were used as leaching reagents. The optimum leaching conditions for the investigated leaching reagents were determined by the Taguchi method. In addition, copper recovery from leach solution was studied with the cementation method after leaching processes. According to the chemical analysis, it was determined that the copper anode slime was mainly composed of Cu, Sn, and Pb elements and contained a significant amount of gold and silver metals. As a result of mineralogical characterization of copper anode slime, it was detected that Cu₂O, SnO₂, and PbSO₄ were the main phases. Optimum leaching conditions for copper after DES leaching were determined as DES compositions: ChCl-urea, leaching temperature: 95 °C, leaching time: 4 hours, and solid/liquid ratio: 1/25 g/mL and 97% of copper leaching were achieved under these optimum conditions. While gold leaching could not be obtained with the same reagents, 91.02% of silver leaching was obtained under optimum leach conditions as ChCl-urea, 95 °C of leaching temperature, 48 hours of leaching time, and 1/10 g/mL solid/liquid ratio. After the leaching experiments with BmimBF₄ in the presence of tetrafluoroboric acid (HBF₄), the optimum leaching conditions for selective copper leaching was determined as 40% BmimBF₄ concentration, 95 °C leaching temperature, 12 hours leaching time, and 1/25 g/mL solid/liquid ratio and 98.36% of copper leaching efficiency was obtained under determined optimum leaching conditions. The optimum working conditions for copper leaching with BmimCl were found out as ionic liquid concentration: 80% BmimCl, leaching temperature: 95 °C, leaching time: 2 hours, and solid/liquid ratio: 1/25 g/mL. Under these conditions, 83.50% of copper leaching was obtained. Optimum leaching conditions for gold leaching using BmimCl were determined as 80% ionic liquid concentration, 50 °C leaching temperature 1 hour leaching time, 1/20 g/mL solid/liquid ratio and 63.34% of gold leaching was attained. Silver leaching with BmimCl ionic liquid

could not be performed. After the leaching experiments, 98.10% of copper recovery was achieved after 120 minute cementation test at 95 °C using two lead plates from the DES leaching solution. As a result of the studies carried out with DES, 95% of copper recovery was obtained from the copper anode slime under the specified conditions. After the 120 minute cementation experiments with copper-loaded BmimBF₄/HBF₄ leaching solution at 45 °C, 93.33% copper recovery was obtained and the total copper recovery rate was calculated as 98.20% from copper anode slime. As a result of this study, the usability of ionic liquids and DESs for precious metal recovery from copper anode slime has been demonstrated.

Keywords: Anode Slime, Ionic Liquids, Deep Eutectic Solvents, Cementation, Hydrometallurgy



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve çalışmalarım boyunca çalışmaktan onur duyduğum, bilgilerinden ve deneyimlerinden faydalandığım, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş oldukları hoşgörü ve sabırlarından dolayı değerli danışmanlarım Doç. Dr. Volkan KALEM ve Doç. Dr. Aydın RÜŞEN'e,

Tez çalışmalarım sırasında kıymetli zamanlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Faruk ÖZEL ve çalışma arkadaşım Dr. Adem SARILMAZ'a,

Tez çalışmalarında analiz desteklerinden ötürü Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (BİLTEM),

XPS analiz için Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) görevli Öğr. Gör. Ahmet Emre Kasapoğlu'na,

Proje desteklerinden ötürü Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK),

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme ve babama şükranlarımı sunarım.

Mehmet Ali TOPÇU
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Bakır Metalurjisi	3
2.1.1. Pirometalurjik Bakır Üretimi	4
2.1.2. Hidrometalurjik Bakır Üretimi	7
2.2. Bakır Anot Çamuru.....	8
2.2.1. Anot Çamurundan Değerli Metallerin Geri Kazanılması	13
2.3. İyonik Sıvılar ve Düşük Erime Noktalı Çözücüler.....	18
2.3.1. İyonik Sıvılar	18
2.3.2. Düşük Ötektik Noktalı Çözücüler.....	21
2.3.3. İyonik Sıvılar ve Düşük Ötektik Noktalı Çözücülerin Özellikleri	23
2.4. İyonik Sıvıların ve DES'lerin Metal Geri Kazanımında Kullanımları	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	33
3.2. Karakterizasyon Teknikler.....	34
3.2.1. Fiziksel Analiz	34
3.2.2. Kimyasal Analiz	34
3.2.3. Mineralojik Analiz.....	35
3.3. Liç Deneylerinde Kullanılan Optimizasyon Yöntemi	35
3.4. Anot Çamurunun Farklı İyonik Sıvılarla Liç Edilmesi	42
3.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması	42
3.4.2. Liç Deneyleri	43
3.5. Sementasyon Deneyleri	44
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	46
4.1. Anot Çamurunun Fiziksel Analizi	46
4.2. Anot Çamurunun Kimyasal Analizi	48
4.3. Anot Çamurunun Mineralojik Analizi.....	49
4.4. Anot Çamurunun XPS Analizi	52
4.5. İyonik Sıvılarla Yapılan Liç Çalışmaları	54
4.5.1. Düşük Ötektik Noktalı Çözücüler ile Yapılan Çalışmalar.....	54
4.5.1.1. Bakır Liç Verimi.....	56
4.5.1.2. Gümüş Liç Verimi	69
4.5.2. 1-Bütıl-3-Metil İmidazolyum Tetrafloroborat İyonik Sıvısı ile Yapılan Liç Çalışmaları	73
4.5.2.1. Bakır Liç Verimi.....	76
4.5.3. 1-Bütıl-3-Metil İmidazolyum Klorür İyonik Sıvısı ile Yapılan Liç Çalışmaları	81
4.5.3.1. Bakır Liç Verimi.....	83
4.5.3.2. Altın Liç Verimi.....	91
4.6. Liç Çözeltileri ile Yapılan Çalışmalar	95
4.6.1. DES Liç Çözeltisi ile Yapılan Sementasyon Deneyleri.....	95
4.6.2. BmimBF ₄ /HBF ₄ Liç Çözeltisi ile Yapılan Sementasyon Deneyleri	105

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	113
5.1 Sonuçlar	113
5.2 Öneriler	119
KAYNAKLAR	120
ÖZGEÇMİŞ	130



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Pirometalurjik olarak bakır üretiminin akış şeması.....	5
Şekil 2.2. Bakır elektro rafinasyon akış şeması.....	9
Şekil 2.3. a) bakırın elektro-rafinasyon aşaması ve anot çamurunun oluşumu, b) yüksek saflıkta bakır katotlar	10
Şekil 2.3. 2000 – 2020 yılları arası iyonik sıvılar ile yapılan yayın sayıları	18
Şekil 2.4. Oda sıcaklığında NaCl ve 1-bütül-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfo- nil)imid bileşiklerinin fiziksel durumlar	19
Şekil 2.5. İyonik sıvıların sentezinde sıklıkla kullanılan organik katyonlar	20
Şekil 2.6. ChCl ve üre ile hazırlan DES'e ait faz diyagramı	21
Şekil 2.7. Belirli liç şartları altında alkil-metil-imidazolium hidrojen sülfat iyonik sıvısı içinde n-alkil grup zincir uzunluğu ile cevherden altın geri kazanımının değişimi.....	28
Şekil 3.1. Liç deneylerinde kullanılan anot çamuru	33
Şekil 3.2. Taguchi yönteminin akış şeması	37
Şekil 3.3. Örnek performans istatistik grafikleri ve tepe noktaları.....	40
Şekil 3.4. Katı ve erimiş BmimCl iyonik sıvısı	42
Şekil 3.5. Düşük ötektik noktalı çözücülerin hazırlanması	43
Şekil 3.6. Liç işlemleri ve süzme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği	43
Şekil 4.1. Anot çamuruna ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ile partikül boyut dağılımı	47
Şekil 4.2. Anot çamuruna ait XRD deseni.....	49
Şekil 4.3. Anot çamurunun seçili alanı için SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	50
Şekil 4.4. Anot çamurunun seçili alanı için elementel renkli haritalama sonuçları	51
Şekil 4.5. Anot çamurunun ana fazlarından iğnemsî yapıdaki kalay oksit.....	51
Şekil 4.6. Anot çamurunun ihtiva ettiği nikel oksit.....	52
Şekil 4.7. Anot çamurunun ihtiva ettiği metalik bakır	52
Şekil 4.8. Anot çamurunun XPS analizi	53
Şekil 4.9. ChCl – üre kullanarak anot çamurundan bakır liç verimi üzerine reaksiyon süresinin etkisi	55
Şekil 4.10. Düşük ötektik noktalı çözücüler kullanılarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri	57
Şekil 4.11. Optimum şartlar altında gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen mavi renkli metal yüklü liç çözeltisi	58
Şekil 4.12. Liç çözeltisi içerisinde meydana gelen yeşil renkli çözelti ve bu çökelteye ait XRD deseni.....	60
Şekil 4.14. Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun ve optimum şartlar altında DES ile yapılan doğrulama deneyinden sonra elde edilen liç atığının XRD analizi.....	64
Şekil 4.15. Optimum şartlar altında DES ile yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığının SEM görüntüsü ve EDS sonuçları	65
Şekil 4.16. En yüksek bakır liç verimi içim belirlenen optimum şartlar altında bakır anot çamurunun ihtiva ettiği elementlerin DES içerisindeki çözünürlükleri.....	66
Şekil 4.17. ChCl ve üre ile hazırlanan düşük erime noktalı çözücünün ve bakır liçi sonrası elde edilen liç çözeltisinin FT-IR spektrumları	67
Şekil 4.18. Düşük ötektik noktalı çözücüler kullanılarak yapılan gümüş liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri	70
Şekil 4.19. BmimBF ₄ iyonik sıvısı kullanarak bakır liç üzerine reaksiyon süresinin etkisi	73
Şekil 4.20. HBF ₄ ilavesi ile yapılan ön deneylerin bakır liç verimi değerleri	74

Şekil 4.21. BmimBF ₄ iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri	77
Şekil 4.22. Optimum şartlar altında yapılan deneylerden sonra elde edilen metal yüklü liç çözeltisi	78
Şekil 4.23. Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun ve optimum şartlar altında BmimBF ₄ ile yapılan doğrulama deneyinden sonra elde edilen liç atığının XRD analizi	80
Şekil 4.24. Optimum şartlar altında BmimBF ₄ ile yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığının SEM görüntüsü ve EDS sonuçları	80
Şekil 4.25. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak bakır liç verimi üzerine reaksiyon süresinin etkisi	82
Şekil 4.27. Optimum şartlar altında yapılan deneylerden sonra elde edilen metal yüklü liç çözeltisi	85
Şekil 4.28. Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun ve optimum şartlar altında BmimCl ile yapılan liç deneylerinden sonra elde edilen liç atığının XRD grafiği	86
Şekil 4.29. Optimum şartlar altında BmimCl iyonik sıvısı ile doğrulama deneyinden sonra elde edilen liç atığının SEM görüntüsü ve EDS sonucu	88
Şekil 4.30. a) Liç çözeltisi içerisinde oluşan beyaz renkli çökelmeler, b) süzme sonrası elde edilen çökeltilerin XRD grafiği	90
Şekil 4.31. a) Süzme işleminden sonra elde edilen filtre kâğıdının SEM görüntüsü, b) 3000x büyütme ile elde edilen SEM görüntüsü	90
Şekil 4.32. BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri	92
Şekil 4.33. Optimum şartlar altında BmimCl iyonik sıvısı ile altın liçi sonrası elde edilen metal yüklü liç çözeltisi	93
Şekil 4.34. 25 °C’de farklı sürelerde yapılan sementasyon deneylerinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri	96
Şekil 4.35. 50 °C’de farklı sürelerde yapılan sementasyon deneylerinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri	96
Şekil 4.36. 75 °C’de farklı sürelerde yapılan sementasyon deneylerinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri	97
Şekil 4.37. 95 °C’de farklı sürelerde yapılan sementasyon deneylerinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri	98
Şekil 4.38. DES liç çözeltilerinden 75 ve 95 °C için bakır geri kazanım verimleri	99
Şekil 4.39. 95 °C’de HCl ilavesi ile yapılan sementasyon deneyleri	101
Şekil 4.40. HCl ilavesi ile yapılan sementasyon deneyinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri	101
Şekil 4.41. 75 °C’de 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x	103
Şekil 4.42. 95 °C’de 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x	104
Şekil 4.43. Asit ilaveli sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x	104
Şekil 4.44. 95 °C ve 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın a) SEM görüntüsü, b) metalik bakırın EDS sonucu, c) ürünün kenar SEM görüntüsü ve d) elde edilen bakırın elementel haritalama sonucu	105
Şekil 4.45. Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan sementasyon deneyinden sonra BmimBF ₄ /HBF ₄ liç çözeltisinden bakır geri kazanım verimleri	107
Şekil 4.46. Farklı sıcaklıklarda 120 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra elde edilen ürünlerin XRD desenleri	109

Şekil 4.47. Farklı sıcaklıklarda 120 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra elde edilen metalik bakırlar	109
Şekil 4.48. 25 °C’de 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x	110
Şekil 4.49. 35 °C’de 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x	111
Şekil 4.50. 45 °C’de 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x	111
Şekil 4.51. 45 °C ve 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın a) SEM görüntüsü, b) metalik bakırın EDS sonucu c) ürünün kenar SEM görüntüsü ve d) elde edilen bakırın elementel haritalama sonucu.....	112



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Türkiye bakır rezervleri	4
Çizelge 2.2. Dünya genelinde farklı bakır rafine tesislerinde meydana gelen bakır anot çamurlarının ağırlıkça yüzde bileşimi.....	11
Çizelge 2.3. Bakır anot çamurlarının faz bileşimi	12
Çizelge 3.1. İyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özellikleri	20
Çizelge 2.2. DES sentezinde sıklıkla kullanılan amonyum tuzları ve HBD'ler.....	22
Çizelge 2.3. ChCl ve farklı HBD ile hazırlanan DES'lerin oda sıcaklığındaki fiziksel özellikleri	22
Çizelge 2.4. İyonik sıvı geri kazanım yöntemleri.....	25
Çizelge 3.1. Ortogonal dizi seçim tablosu.....	39
Çizelge 4.1. Anot çamurunun ihtiva ettiği nem miktarı ve kütleli yoğunluğu.....	46
Çizelge 4.2. Anot çamurunun sarsıntılı elek analizi	47
Çizelge 4.3. Anot çamurunun kimyasal kompozisyonu	48
Çizelge 4.4. Anot çamurundan değerli metallerin liçi için incelenen deneysel parametreler ve seviyeleri	56
Çizelge 4.5. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış DES kullanarak yapılan bakır liçi için takip edilen $L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımı, her bir deney sonrası elde edilen bakır liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri	56
Çizelge 4.6. DES kullanarak en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimleri.....	57
Çizelge 4.7. DES kullanarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri.....	58
Çizelge 4.8. DES kullanarak anot çamurundan yapılan bakır liçi için varyans analizi..	59
Çizelge 4.9. Anot çamurundan bakır liçi için takip edilen $L_9(3^3)$ ortogonal deney tasarımı için deneysel parametreler ve seviyeleri.....	61
Çizelge 4.10. ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanılarak yapılan bakır liçi için takip edilen $L_9(3^3)$ deney tasarımı, her bir deney için elde edilen bakır liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri	61
Çizelge 4.11. ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanılarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri	62
Çizelge 4.12. ChCl-üre kullanılarak en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimleri.....	63
Çizelge 4.13. ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanılarak anot çamurundan yapılan bakır liçi için varyans analizi	63
Çizelge 4.14. XRF analizi belirlenen anot çamurunun ve DES liçi sonrası elde edilen liç atığının kimyasal kompozisyonu	65
Çizelge 4.15. ChCl ve üre ait farklı fonksiyonel grupların standart germe ve bağ titreşim frekansları	68
Çizelge 4.16. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış DES kullanılarak yapılan gümüş liçi için takip edilen $L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımı, her bir deney sonrası elde edilen gümüş liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri.	70
Çizelge 4.17. DES kullanılarak en yüksek gümüş liçi için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen gümüş liç verimleri	71
Çizelge 4.18. DES kullanarak yapılan gümüş liçi için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri	71
Çizelge 4.19. DES kullanarak anot çamurundan yapılan gümüş liçi için varyans analizi	72
Çizelge 4.20. Anot çamurundan BmimBF ₄ iyonik sıvısı kullanarak bakır liçi için incelenen deneysel parametreler ve seviyeleri.....	75

Çizelge 4.21. BmimBF ₄ iyonik sıvısı kullanarak yapılan bakır liç için takip edilen L ₁₆ (4 ⁴) ortogonal deney tasarımı, her bir deney sonrası elde edilen bakır liç verimi ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri	76
Çizelge 4.22. BmimBF ₄ kullanarak en yüksek bakır liç için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimleri ...	77
Çizelge 4.23. BmimBF ₄ iyonik sıvısı kullanarak yapılan bakır liç için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri	78
Çizelge 4.24. BmimBF ₄ iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan yapılan bakır liç için varyans analizi	79
Çizelge 4.25. XRF analizi belirlenen anot çamurunun ve BmimBF ₄ liç sonrası elde edilen liç atığının kimyasal kompozisyonu	81
Çizelge 4.26. Anot çamurundan BmimCl iyonik sıvısı kullanarak bakır liç için incelenen deneysel parametreler ve seviyeleri	83
Çizelge 4.27. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak yapılan bakır liç için takip edilen L ₁₆ (4 ⁴) ortogonal deney tasarımı, her bir deney sonrası elde edilen bakır liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri	83
Çizelge 4.28. BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak en yüksek bakır liç için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimleri.....	84
Çizelge 4.29. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak yapılan bakır liç için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri	85
Çizelge 4.30. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan yapılan bakır liç için varyans analizi	86
Çizelge 4.31. XRF analizi belirlenen anot çamurunun ve BmimCl liç sonrası elde edilen liç atığının kimyasal kompozisyonu	89
Çizelge 4.32. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak yapılan altın liç için takip edilen L ₁₆ (4 ⁴) ortogonal deney tasarımı, her bir deney için altın liç verimleri ve performans istatistik değerleri	91
Çizelge 4.33. BmimCl kullanılarak en yüksek altın liç belirlenen optimum liç koşulu, tahmini ve doğrulama deneyinden elde edilen altın liç verimleri.....	92
Çizelge 4.34. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak yapılan altın liç için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri	93
Çizelge 4.35. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan yapılan altın liç için varyans analizi	94
Çizelge 4.36. Sementasyon işlemlerinden sonra DES liç çözeltisi içerisindeki bakır miktarları.....	98
Çizelge 4.37. Farklı sayıda kurşun levha kullanarak elde edilen bakır geri kazanım verimleri.....	102
Çizelge 4.38. Sementasyon işlemlerinden sonra çözelti içerisindeki bakır miktarları .	106
Çizelge 5.1. Farklı liç ajanları ile bakır anot çamurundan bakır liç verimleri.....	118

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

%ağ	: Ağırlıkça yüzde
°C	: Santigrat derece
g	: Gram
L	: Litre
mL	: Mililitre
mV	: Milivolt
v/v	: hacimce oran
V	: Volt
θ	: Kırınım Açısı

KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
ANOVA	: Varyans analizi
BmimBF ₄	: 1-bütil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat
BmimCl	: 1-bütil-3-metilimidazolyum klorür
DES	: Deep eutectic solvent
PMG	: Platin grubu metaller
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopi
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometresi

1. GİRİŞ

Son yıllarda artan teknolojik gelişmeler ile birlikte değerli metallere duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Değerli metallere olan bu bağlılığın sonucu olarak metal rezervleri sürekli olarak azalmaktadır. Bu sebeple, giderek tükenmekte olan metal kaynakların verimli bir şekilde çıkarılması ve metallerin üretiminde ikincil kaynak olarak değerlendirilen endüstriyel atıklardan metal geri kazanımının önemi artmaktadır. Ayrıca, gerek içerdiği metal oranlarının yüksekliği ve gerekse de çevreye olan olumsuz etkilerinin bertaraf edilmesi için var olan milyonlarca ton endüstriyel atığın değerlendirilmesi de zorunlu hale gelmektedir (Xu ve ark., 2021). Endüstriyel atıklar arasında yer alan bakır anot çamurları bünyelerinde bulundurdıkları altın, gümüş ve platin grubu metaller nedeniyle ekonomik değere sahiptirler (Syed, 2012) Ayrıca, bakır anot çamurları, enerji sektöründe önemli yeri olan selenyum ve tellür elementleri için birincil kaynak olarak görülmektedir (Rao ve ark., 2021).

Endüstriyel atıklardan metal geri kazanımı için pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır. Hidrometalurji yönteminin pirometalurji yöntemine göre daha avantajlı olması nedeniyle, ikincil atıklardan metal geri kazanımı üzerine daha çok kullanılmaktadır. Günümüze kadar, bakır anot çamurlarından hidrometalurji yöntemi ile değerli metallerin geri kazanımında başta geleneksel asitler (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) olmak üzere, siyanür, kral suyu (aqua regia, $3HNO_3:HCl$) tiyosiyanat, tiyosülfat gibi birçok liç reaktifi kullanılmıştır (Dönmez ve ark., 1998; Tong, 2001; Kholmogorov ve ark., 2002; Dehghanpoor ve ark., 2016; Xu ve ark., 2016; Li ve ark., 2017; Xing ve Lee, 2017). Liç çalışmalarında kullanılan bu liç reaktiflerinin, buharlaşarak atmosfere karışma, yüksek miktarda kullanımları, geri dönüşüm sorunu, liç sırasında çalışma ekipmanları üzerindeki korozyon etkileri gibi çevre ve insanlığına zararlı etkileri bulunmaktadır (Hu ve ark., 2017). Geleneksel çözücülerin bu zararlı etkilerinden dolayı, araştırmacılar hidrometalurji yönteminde kullanılabilecek çevre ve insan sağlığına zararlı etkileri olmayan liç reaktifi arayışına girmiştir.

Son yıllarda hidrometalurji yönteminde kullanılmaya başlanan çevre ve insan sağlığına etkileri az olan çözücü arayışında iyonik sıvılar ve iyonik sıvı olarak adlandırılan düşük ötektik noktalı çözücüler ortaya çıkmıştır. İhmal edilebilir buhar basıncı, yüksek kimyasal/elektrokimyasal/termal kararlılık, dizayn edilebilir olmaları gibi üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar umut verici çözücü olarak öngörülmektedir (Tian ve ark., 2010; Park ve ark., 2014). Çok sayıda ve farklı özellikte olan iyonik sıvıların arasında, özellikle imidazolyum kökenli ve HSO_4 anyona sahip

iyonik sıvılar hidrometalurji çalışmalarında sıklıkla kullanılmıştır (Dong ve ark., 2009; Whitehead ve ark., 2009; Huang ve ark., 2014; Rüßen ve Topçu, 2018).

Bu tez çalışmasında 3 temel amaç hedeflenmiştir: (i) önemli miktarda kıymetli metal içeren bakır anot çamurunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerinin belirlenmesi, (ii) geleneksel liç reaktiflerinin yerine son yıllarda kullanılmaya başlanan iyonik sıvıların ve düşük ötektik noktalı çözücülerin liç işlemlerinde kullanımının araştırılması ve (iii) iyonik sıvı liç çözeltilerinden metal geri kazanımı için iyonik sıvıların kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

Bu tez beş bölümden oluşmaktadır. Bölüm 1.'de çalışma ile ilgili kısa bir giriş yapılmıştır. 2. Bölüm'de bakır metalurjisi ve pirometalurjik bakır üretiminin elektrolizasyon aşamasında ortaya çıkan anot çamurunun öneminden bahsedilmiş, iyonik sıvılar ve düşük ötektik noktalı çözücülerin özelliklerine değinilmiştir. Bölüm 3.'te bakır anot çamurunun karakterizasyonunda kullanılan yöntemler, liç verimini optimize etmek için kullanılan metot, 1-bütil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat, 1-bütil-3-metil imidazolyum klorür ve farklı kompozisyonlarda hazırlanan düşük erime noktalı çözücüler ile yapılan liç işlemlerinden, liç çözeltisinden metal geri kazanımı için uygulanan prosedürlerden bahsedilmiştir. Bölüm 4.'te, bakır anot çamurunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri, liç işlemlerinden sonra elde edilen liç verimleri, liç işlemleri sonrası bakır anot çamurunun yapısında meydana gelen değişiklikleri ve liç çözeltilerinden metal geri kazanım verimleri detaylı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır. Bölüm 5'te, bu tezin sonuçları özetlenmiş ve bu konuda yapılabilecek olan bazı çalışmalar önerilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tezin bu bölümde öncelikle bakır metalurjisinden ve bakır üretiminde kullanılan yöntemlerden kısaca bahsedilmiştir. Ayrıca, pirometalurjik yöntemle bakır üretiminin elektro-rafinasyon aşamasında ortaya çıkan ve değerli atık sınıfına giren anot çamurunun özellikleri anlatılmıştır. Daha sonra, anot çamurundan değerli metallerin geri kazanımı için literatürde yer alan geçmiş çalışmalar verilmiştir. Son olarak, hidrometalurji çalışmalarında liç reaktifi olarak kullanılan iyonik sıvıların ve düşük ötektik noktalı çözücülerin özellikleri aktarılmış ve bu kimyasalların liç işlemlerinde kullanımları özetlenmiştir.

2.1. Bakır Metalurjisi

Bakır eski dönemlerden bu yana üstün fiziksel özellikleri nedeniyle sıklıkla kullanılan değerli bir metaldir. Bakır mineralleri yer kabuğunda sülfürlü, karbonatlı, klorürlü, silikatlı, oksitli ve sülfatlı olmak üzere farklı mineralojik yapılarda bulunabilmesine rağmen, endüstriyel açıdan en önemli bakır mineralleri kalkopirit (CuFeS_2), bornit (CuFeS_4) ve kalkosit (Cu_2S) cevherleridir (Schlesinger ve ark., 2011). Bakır mineralleri dünya genelinde bulunabilir olsa da bakır açısından en zengin bakır yatakları Şili, Avustralya, Peru, ABD ve Çin'de bulunmaktadır. Türkiye bakır yatakları açısından nispeten fakir bir ülke olup tespit edilmiş olan bakır metal içeriği yaklaşık olarak 3,79 milyon tondur. Ülkemizde yer alan bakır yataklarının çoğu, Karadeniz bölgesinde yer almasına rağmen, en zengin bakır yatağı 1,5 milyon ton bakır içeriği ile Kahramanmaraş'ta yer almaktadır (MTA, 2016). Ülkemizde cevherden bakır üretimi yapan tek firma Samsun'da faaliyet gösteren Eti Bakır A.Ş. iken, birçok firma temin edilen anot kalıplarını ve hurda bakır eşyalarını tekrar eritip sonrasında saflaştırarak bakır üretimi gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde bakır rezervlerinin olduğu bazı bölgeler ve bakır metali içerikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

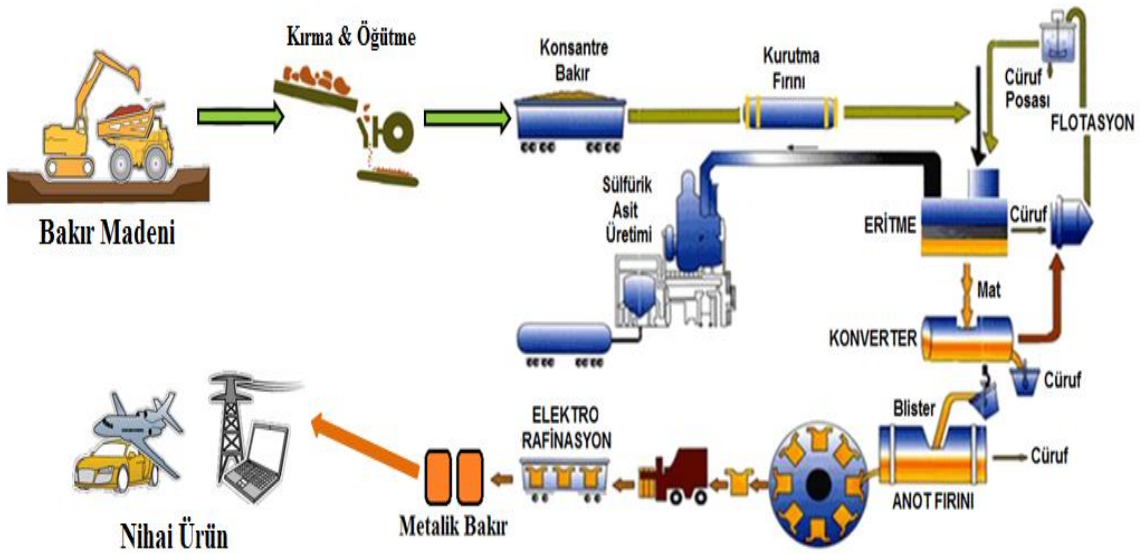
Çizelge 2.1. Türkiye bakır rezervleri (MTA, 2016)

İl	Mevkii	Cu Tenörü (%)	Bakır Metali İçeriği (ton)
Adıyaman	Tut	0,95	47804
	Merkez	0,19	47022
	Sincik	0,35	6806
	Cerattepe	5,20	202800
Artvin	Murgul/Çakmakkaya	0,84	47997
	Seyitler	1,41	34752
	Murgul/Damar	1,24	31137
	Murgul/Akarşen	2,24	13000
Çanakkale	Gökçeada	0,19	221697
	Gökçeada	0,15	31155
	Gökçeada	0,13	29166
	Arapuçuran	1,25	15375
Trabzon	Of	0,35	58006
	Yomra/Kanköy	1,11	36741
	Of	0,40	21541
	Of/Kotarakdere	1,31	12600
Elazığ	Ergani/Anayatak	1,71	12000
	Sivrice	0,26	10475
Giresun	Espiye/Lahanos-Kızılkaya	2,40	57528
	Tirebolu/Harköy	1,90	8740
Kastamonu	Küre/Bakıbbaba-Aşıkköy	2,05	252950
	Merkez	0,85	33733
Balıkesir	Havran	0,33	79092
Diyarbakır	Çermik	0,84	1877
Erzurum	Oltu	0,20	512
Ordu	Gölköy	0,14	1009
Rize	Çayeli/Madenköy	4,61	502490
Sivas	Koyulhisar/Kan	1,73	16683
Kahramanmaraş	Elbistan	0,18	1520547

Metalik bakır, cevherin mineralojik yapısına bağlı olarak hidrometalurjik ve/veya pirometalurjik yöntemlerle üretilmektedir. Metalik bakır üretiminde, hidrometalurjik yöntemler çoğunlukla oksitli bakır mineralleri ve nadiren kalkosit minerali için uygulanırken, pirometalurjik yöntemler sıklıkla sülfürlü cevherlerden metalik bakır ve bakır alaşımlarını üretmek için kullanılmaktadır (Rüşen, 2013).

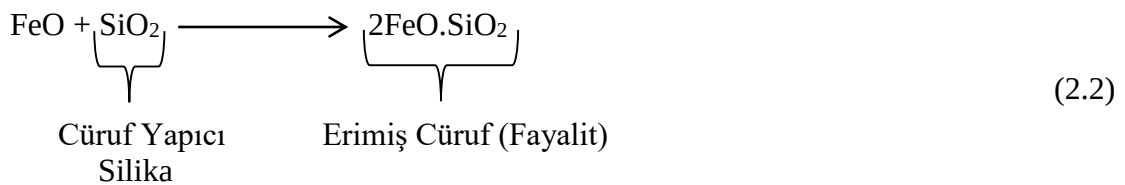
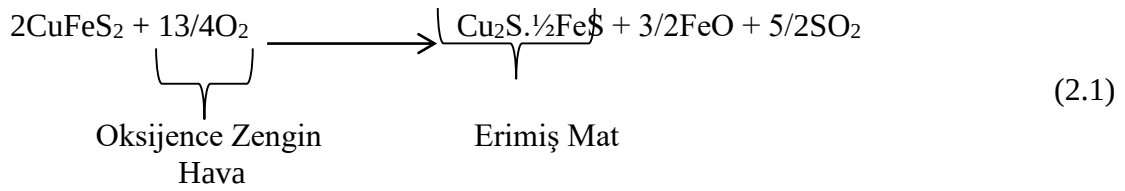
2.1.1. Pirometalurjik Bakır Üretimi

Yukarıda bahsedildiği gibi, metalik bakır üretiminde blister bakır veya diğer nihai ürünleri üretmek için farklı işleme teknikleri mevcuttur. Şekil 2.1’de gösterildiği üzere, dünya genelinde metalik bakır üretiminin büyük bir kısmı sülfürlü cevherlerin bolluğu nedeniyle zenginleştirme – ergitme – dönüştürme – saflaştırma (smelting-converting-refining) basamaklarını içeren pirometalurjik yöntem ile üretilir.



Şekil 2.1. Pirometalurjik olarak bakır üretiminin akış şeması

Pirometalurjik yöntemin eritme aşamasında, zenginleştirilmiş bakır cevherleri uygun bir cüruf yapıcı ile birlikte eritilerek mat ($\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$) ve cüruf olmak üzere iki ayrı faz oluşturur. Mat olarak adlandırılan kısım %50 – 70 oranında bakır içeren bakırca fazla kısım iken cüruf fazı ise mattan daha az yoğun olan ve olabildiğince az bakır içeren oksitli minerallerin olduğu fazdır (Davenport ve ark., 2002). Kalkopirit cevherinin eritilmesine ait reaksiyonlar aşağıdaki verilmektedir:



Eritme sırasında mat ve cüruf fazlarının dışında, eritme fırınındaki oksitleme koşullarından dolayı Fe_3O_4 (manyetit) ayrı bir faz olarak görülebilir. Bu faz eritme ocağının tabanına çökerek bakır kayıplarının artmasına ve fırının çalışma hacminin azalmasına neden olur (Moskalyk ve Alfantazi, 2003; Schlesinger ve ark., 2011).

Pirometalurjik yöntemle bakır üretiminin bir sonraki aşaması, eritme aşamasında elde edilen mat bakırın ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \frac{1}{2}\text{FeS}$) blister bakır dönüştürülmesidir. Bakır üretiminin dönüştürme aşaması (converting) iki kademede gerçekleştirilir:

(i) *Cüruf oluşturma aşaması*

Mat içerisinde bulunan demir sülfür (FeS) oksijence zengin bir ortamda oksitlenerek %25 SiO_2 ve %2-8 arasında Cu içeren geri dönüştürülebilen cüruf oluşturmak için silika ile birleşir.

(ii) *Blister bakır üretim aşaması*

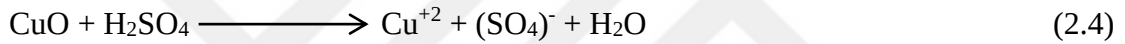
Cüruf oluşturma aşamasının sonunda kalan Cu_2S , blister bakır (metalik bakır) ve SO_2 oluşturmak için oksitlenir. Blister bakır üretimi sırasında meydana gelen reaksiyon aşağıda verilmektedir:



Pirometalurjik yöntemle bakır üretimi yüksek saflıkta bakır (%99,99) elde etmek için ergitme ve dönüştürme sonrada ateşle rafinasyon ve elektro-rafinasyon aşamaları ile devam eder. Ateşle rafinasyon aşamasının amacı dönüştürme aşamasından sonra elde edilen blister bakırın içerisinde olan sülfür ve oksijenin çoğunu uzaklaştırmaktır. Ateşle rafinasyon aşamasında elde edilen metalik bakır anot kalıplarına dökülerek elektro rafinasyon aşamasına gönderilir. Pirometalurjik yöntemin son aşaması olan elektro-rafinasyon aşamasında anot kalıplarındaki bakır metali, $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ elektrolitine elektro-kimyasal olarak çözünerek ve safsızlıklar olmadan seçici olarak ayrışır. Ayrışmayan safsızlıklar ise rafinasyon havuzunun tabanına çökerek anot çamurlarını oluşturur. Yukarıda da bahsedildiği üzere, pirometalurjik yöntemle bakır üretiminin hemen hemen her aşamasında ekonomik değere sahip bir atık ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların arasında içerdiği kıymetli metallerin varlığı nedeniyle bakır anot çamurları dikkatle değerlendirilmesi gereken bir yan üründür. Bakır elektro-rafinasyonu ve bakır anot çamuru detaylı olarak Bölüm 2.2’de incelenecektir.

2.1.2. Hidrometalurjik Bakır Üretimi

Metalik bakır üretiminin bir kısmı da bakırın oksitli cevherlerinden hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilir. Hidrometalurji yönteminde, oksitli bakır mineralleri hızlı bir şekilde çözündüğünden dolayı H_2SO_4 çözeltisi sıklıkla kullanılmaktadır (Schlesinger ve ark., 2011; Havlık, 2014). Endüstriyel olarak uygulanan yerinde liç, yığın liçi, karıştırılmalı liç, tank liçi ve basınç liçi olmak üzere birçok liç yöntemi bulunmaktadır (Davenport ve ark., 2002; Gupta, 2003). Liç yönteminin belirlenmesinde, başlıca cevherin bakır tenörüne, maden yatağının topoğrafyasına, iklim koşullarına ve öğütme, kırma gibi ön işlemlerin maliyetine bağlıdır (Havlık, 2014). Oksitli cevherlerin büyük bir kısmı çevresel ve ekonomik nedenlerden dolayı yığın liçi ile işlenmektedir (Rüşen, 2013). Oksitli bakır minerali H_2SO_4 ile aşağıdaki reaksiyona göre çözünmektedir:



Son yıllarda, hidrometalurji yönteminin daha düşük yatırım maliyetine sahip olması, nispeten pirometalurji yöntemine göre daha az çevre kirliliği oluşturması, düşük tenörlü cevherleri (< %0,5 Cu) işleyebilme kabiliyeti ve prosesin daha kolay kontrolü gibi avantajları nedeniyle demir dışı cevherlerin, konsantrelerinin ve ikincil metal kaynaklarının (çeşitli endüstriyel atıkların) işlenmesinde kullanımı artmaktadır (Dönmez ve ark., 1999b; Ekmekyapar ve ark., 2012; Havlık, 2014). Hidrometalurji yöntemi esas olarak metallerin, metal tuzlarının veya diğer metal bileşiklerinin sulu veya organik çözücüler içeren kimyasal reaksiyonlar yoluyla üretildiği bir yöntemdir. Bu yöntem, metal değerlerinin sulu bir çözelti içinden süzülmesinden, çözeltilerin saflaştırılmasına ve metallerin veya metal bileşiklerinin kimyasal ve elektrokimyasal çökeltme yoluyla geri kazanılmasına kadar çok çeşitli işlemleri kapsar (Gupta, 2003; Habashi, 2005).

Liç (çözeltiye alma) bir hidrometalurjik işlemin ilk aşamasıdır. Bu aşamada çözeltiye alınması hedeflenen metale ek olarak cevher matrisinde bulunan diğer metaller de çözeltiye geçebilir (Biswas ve Davenport, 2013). Bu nedenle, istenen metalin nihai olarak geri kazanılmasından önce, liç çözeltisinden safsızlıkları gidermek için saflaştırma işlemleri uygulanır. Bazı durumlarda metal değerleri saflaştırma yapılmadan doğrudan liç çözeltisinden elde edilebilir. Hidrometalurjik akış şemasının son kısmı, hedeflenen metalin metalik ya da uygun bir bileşeni olarak geri kazanım süreciyle ilgilidir.

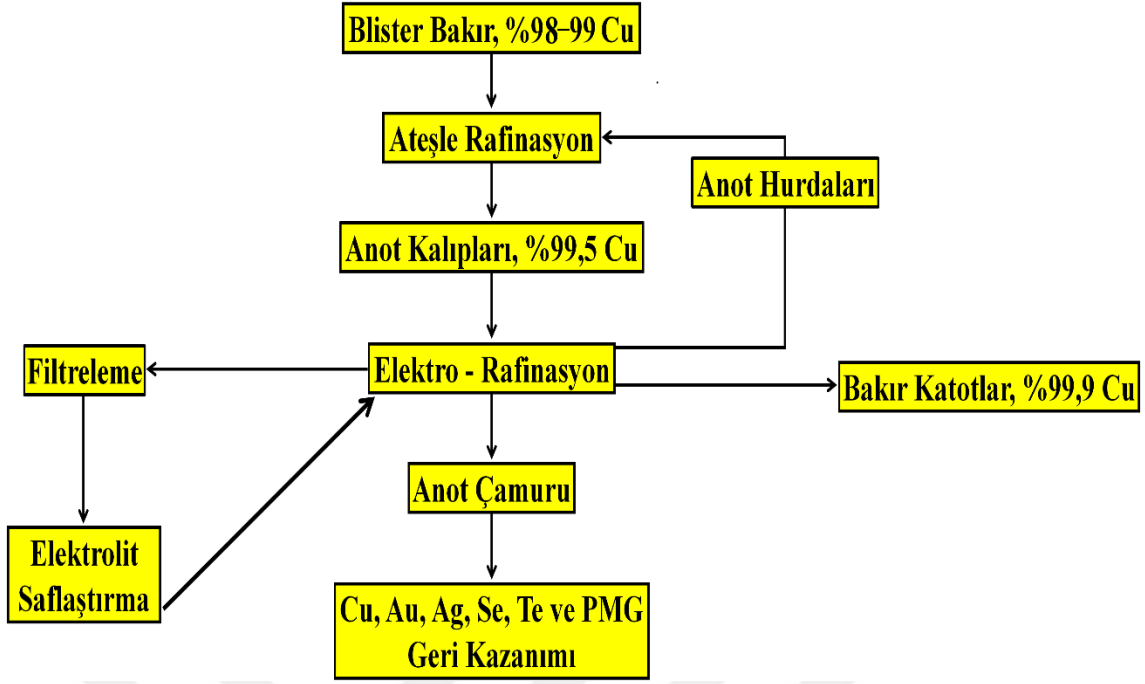
Saflaştırma ile veya saflaştırma olmadan liç çözeltilerinden bir metalin geri kazanılması için kristalizasyon, iyonik çökeltme, gazla indirgeme, elektrokimyasal indirgeme (sementasyon) ve elektrolitik indirgeme gibi çeşitli yöntemler mevcuttur (Davenport ve ark., 2002; Schlesinger ve ark., 2011). Liç çözeltilerinden metal kazanım prosesleri arasında temelde bir elektrokimyasal indirgeme prosesi olan seimentasyon, endüstriyel çözeltilerden değerli metallerin elde edilmesi için başarıyla uygulanan en etkili ve ekonomik yöntemlerden biridir. Seimentasyon tekniğinin avantajları göreceli olarak basit olması, kontrol kolaylığı ve düşük enerji tüketimidir. Bu işlem, çözelti ortamında asil metal iyonları ile daha aktif bir metal arasında galvanik metal iyonlarının kimyasal indirgenmesini içerir (Karavasteva, 2005). Herhangi bir seimentasyon reaksiyonu için genel reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir (Dönmez ve ark., 1999b; Biswas ve Davenport, 2013; Rao ve ark., 2020; Shahrivar ve ark., 2020):



burada N asil veya çökeltici metal, M indirgeyici metaldir.

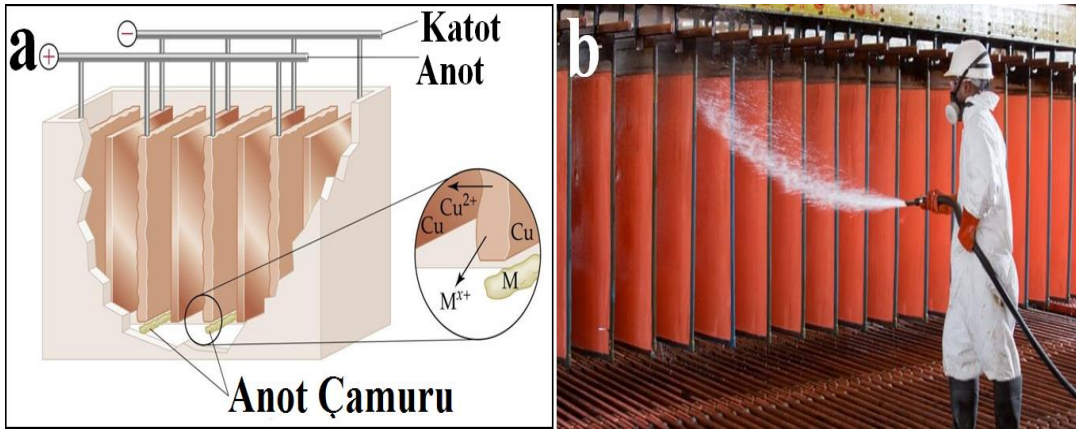
2.2. Bakır Anot Çamuru

Pirometalurjik bakır üretim yönteminde ergitme ve dönüştürme işlemlerinden sonra ateşle tasfiye (rafınasyon) aşamasına geçilmektedir. Bu aşamanın amacı, blister bakır içerisinde kalan sülfür ve oksijenin büyük bir kısmını uzaklaştırmaktır. Sülfür ve oksijenden arındırılmış blister bakır anot kalıplara dökülerek elektro rafınasyon aşamasına gönderilir. Anot kalıpların elektro-rafınasyon işlemi pirometalurjik bakır üretiminin son aşamasıdır. Anot kalıplarının elektro-rafınasyon aşamasının akış şeması Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Bakır elektro rafinasyon akış şeması (Lee ve ark., 2020)

Bakır üretiminin elektro-rafinasyon aşamasında, yüksek saflığa sahip olmayan anot kalıplarından çözünen bakır elektrolit havuzuna elektrokimyasal olarak geçirilir ve safsızlıkları çözelti içerisine bırakarak saf bakırın seçici olarak katotta toplanması sağlanır. Uygulanan potansiyelin altında, bakırdan ($E^{0+}_{Cu/Cu} = 0,339$ V) daha düşük indirgeme potansiyeline sahip olan selenyum ($E^{0-}_{Se/Se} = -0,67$ V), tellür ($E^{0-}_{Te/Te} = -0,90$ V), arsenik ($E^{0-}_{As/As} = -0,24$ V), antimon ($E^{0-}_{Sb/Sb} = -0,51$ V), kurşun ($E^{0+}_{Pb/Pb} = -0,126$ V) gibi doğal safsızlıklar ve gümüş ($E^{0+}_{Ag/Ag} = 0,799$ V), altın ($E^{0+}_{Au/Au} = 1,69$ V), platin ($E^{0+}_{Pt/Pt} = 1,18$ V) ve paladyum ($E^{0+}_{Pd/Pd} = 0,915$ V) gibi kıymetli metaller de elektrolitik çözeltisi içerisine serbest bırakılır. Bu safsızlıklar uygulanan gerilim/akım ve yoğunlukları nedeniyle metal katot üzerinde toplanamaz. Elektro-rafinasyon havuzunun dibinde biriken bu metaller farklı bileşikler oluşturarak anot çamuru adı verilen yan ürünü meydana getirme eğilimindedir (Lee ve ark., 2020). Oluşan anot çamurunun kimyasal kompozisyonu ve mineralojik yapısı safsızlıkların miktarına bağlıdır. Her bir ton bakır katot üretimi için yaklaşık olarak 20 kg anot çamuru meydana gelmektedir (Dehghanpoor ve ark., 2016). Anot çamurunun oluşumu ve elektro rafinasyon sonunda üretilen yüksek saflığa sahip bakır katotlar Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. a) bakırın elektro-rafinasyon aşaması ve anot çamurunun oluşumu, b) yüksek saflıkta bakır katotlar

Yerli ve yabancı birçok araştırmacı bakır anot çamurlarının karakterizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir. Son yıllarda anot çamurları üzerine yapılan kapsamlı çalışmalarda, araştırmacılar bakır anot çamurunun fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu ile anot çamurundan metallerin geri kazanımı konusunda elde edilen sonuçları paylaşmışlardır (Lee ve ark., 2020; Liu ve ark., 2020b). Bu çalışmalarda anot çamurlarının mineralojik yapısı incelenerek dünya genelinde farklı bakır üretim tesislerinin rafinasyon aşamalarında ortaya çıkan anot çamurlarının kimyasal yapılarını sunmuşlardır. Dünya genelinde farklı rafinasyonlarda ortaya çıkan anot çamurlarının kimyasal kompozisyonları Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2’de görüldüğü üzere, birçok anot çamuru Au, Ag, Pt, Pd gibi kıymetli metaller ve enerji sektöründe stratejik öneme sahip Se ve Te gibi değerli metallerin yanı sıra Pb, As, Sb, Bi, Fe, Zn, Ni, Cu ve diğer elementler gibi toksik ve zararlı metalleri içermektedir (Jin ve ark., 2016). Ayrıca, Çizelge 2.2’de, bakırsızlaştırılmış anot çamurlarının bünyesindeki bakır içeriği birincil anot çamurlarına nazaran oldukça düşük olduğu, buna karşın kıymetli metallerin içeriğinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bakır üretim tesislerinin hammaddeleri elektrokaplama çamuru hurda bakır teller, yüzey işleme atıkları, baskılı devre kartları gibi değişebilen ve karmaşık ürünler olduğundan dolayı büyük miktarlarda Sn (%0,81 – 46,2), Cu (%0,37 – 53,4) ve Pb (%1,8 – 49,70) elementleri anot çamurlarının bünyesinde bulunabilir (Marković ve ark., 2013).

Çizelge 2.2. Dünya genelinde farklı bakır rafine tesislerinde meydana gelen bakır anot çamurlarının ağırlıkça yüzde bileşimi (Liu ve ark., 2020b)

Anot Çamuru	Bakır Rafine Tesisleri	Cu	Au	Ag	Pt*	Pd*	Ni	As	Te	Se	Sb	Pb	Bi	Sn
Birincil Anot Çamurları	Toyama, Japonya	26,67	0,4237	7,9	18	90	-	-	2,1	13,2	-	9,4	-	-
	Changsha, Çin	13,33	0,13	9,7	-	-	2,6	4,1	0,9	4,0	3,4	13,2	-	-
	Yunnan, Çin	17,81	0,37	22,3	-	-	1,0	6,8	3,2	9,0	8,5	18,6	2,5	0,8
	İskenderiye, Mısır	18,57	-	0,5	-	-	1,0	0,9	-	-	1,3	15,3	-	9,8
	Tahran, İran	7,0	0,08	7,1	-	-	-	0,4	-	13,6	0,1	4,4	0,1	-
	Noranda, Kanada	18,7	0,18	19,5	-	-	0,7	1,1	1,2	10,0	1,7	8,0	0,8	-
	IMI, İngiltere	14	0,07	5,5	40	80	9,0	3,5	0,6	2,0	3,5	22,0	0,5	5,0
	Shouthwire, Gürcistan	10	0,02	4,1	800	3500	8,4	1,4	-	0,6	9,4	13,1	0,5	5,3
	Phelps Dodge, El Paso	27,1	0,12	12,2	7	60	0,6	1,7	3,1	8,8	0,7	4,6	-	-
	Palabora, Güney Afrika	53,4	0,33	7,8	500	700	4,5	0,2	2,2	3,6	-	-	-	-
	ER&S, Avusturalya	13	0,10	9,0	-	900	2,0	1,2	0,2	5,8	3,0	31,0	0,3	5,0
	Sarkuysan, Türkiye	25,8	0,23	2,8	-	-	0,29	3,9	0,9	4,7	1,0	12,9	0,2	8,1
Bakırsızlaştırılmış Anot Çamurları	Rabak, Türkiye	24,7	0,11	5	20	24,7	0,1	2,3	3	7,9	-	-	0,5	-
	Sarkuysan, Türkiye	0,3	0,13	2,0	-	-	-	0,9	-	-	17,2	29	-	15,9
	Chilean, Şili	2,4	0,55	14,8	-	-	-	-	-	6,1	-	23,3	-	-
	Changsha, Çin	0,9	0,011	0,442	-	95,3	1,5	0,2	-	-	7,2	10,6	-	46,2
	Mhangura, Zimbabwe	2,0	1,0	62	500	100	0,3	0,1	1,0	10,0	0,1	1,8	0,1	0,15
	Yunnan, Çin	0,4	0,007	0,35	-	-	-	-	3,8	0,2	25,4	49,7	7,9	-

*: Anot çamurları bünyesindeki ağırlıkça oranları ppm seviyesindedir. -: veri mevcut değildir.

Bununla birlikte, anot çamurunun kimyasal kompozisyonu anot kalıplarının bileşimine dolayısıyla cevher ve eritme fırınına eklenen diğer malzemeler ile elektroliz aşamasının çalışma şartlarına bağlı olarak rafineriden rafineriye göre değişmektedir (Chen ve ark., 2015a).

Bakır anot çamurlarının yumuşak, ince ve suda çözünür bileşikler içermesi nedeniyle mineralojik analizlerinin gerçekleştirilmesi oldukça zordur. Buna rağmen anot çamurlarının ihtiva ettiği yapıların belirlenmesi için çok sayıda girişimde bulunulmuştur (Hait ve ark., 2009; Kılıç ve ark., 2013). Çizelge 2.3’de anot çamuru bünyesinde bulunabilecek elementler ile bunların oluşturduğu fazlar bir tablo halinde gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Bakır anot çamurlarının faz bileşimi (Chen ve Dutrizac, 1991; Liu ve ark., 2020b)

Element	Mineral Bileşimi
Ag	Ag ₂ SO ₄ , Ag ₂ Se, Ag ₂ Te, CuAgSe, AgCl, (Ag/Au)Te ₂ , Ag ₂ S, Ag ₂ O
Cu	Cu ₂ S, Cu ₂ Se, Cu ₂ Te, Cu ₂ O, CuAgSe, Cu ₂ SO ₄ , CuCl ₂
Te	Ag ₂ Te, Cu ₂ Te, (Ag/Au)Te ₂ , Te
Se	Ag ₂ Se, Cu ₂ Se, CuAgSe, Se
As	As ₂ O ₃ , BiAsO ₄ , SbAsO ₄
Sn	Sn(OH) ₂ SO ₄ , SnO ₂
Au	Au, (Ag/Au)Te ₂
Bi	Bi ₂ O ₃ / BiAsO ₄
Sb	Sb ₂ O ₃ / SbAsO ₄
Pb	PbSO ₄ / PbSb ₂ O ₆
Fe	Fe ₂ O ₃
PGM	Pt/ Pd
Ni	NiO
Zn	ZnO

Anot çamuru içerisinde negatif elektronegatifliğe sahip Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, Cr vb. elementler, katot üzerinde çökelmeden önce bakır elektrolizi sırasında iki değerlikli iyon halinde elektrolit içinde çözünür (Liu ve ark., 2019). Bu elementlerin çoğu rafinasyon sırasında kuvvetli bir şekilde oksitlenir. (Kiviluoma ve ark., 2016). Pb ve Sn gibi bazı atmosferik oksitler, elektroliz sırasında kolaylıkla hidrolize sülfatlar oluşturur ve suda çözünmez alkali tuzları şeklinde anot çamuru bünyesinde bulunur.

Anot kalıplarındaki ikinci tür safsızlıklar bakırdan daha pozitif olan Au, Ag, Pt ve Pd gibi elementlerdir (Hait ve ark., 2009). Bu safsızlıklar bakır elektrolizi sırasında

çözünmez, ancak çok küçük partiküller olarak dağılmış durumda elektroliz havuzunun dibine çöker. Bunların arasında Au, Pt ve Pd serbest halde bulunurken, Ag elementinin çoğu selenid, tellürid, sülfid ve klorür formunda anot çamuru içerisinde bulunur. Bakır elektrolizi sırasında, eser miktarda gümüş çözünerek gümüş sülfat oluşturabilir. Ayrıca, Ag elektrolit içinde klorür iyonlarıyla birleşerek gümüş klorür meydana getirebilir (Liu ve ark., 2020b).

Çizelge 2.3’de görüldüğü üzere, bakır anot çamurları içerisinde Se ve Te elementleri $Ag_2(Se,Te)$, $Cu_2(Se,Te)$ ve $(Ag,Au)Te$ gibi bileşikler şeklinde bulunabilir. Cu, Ag ve Au gibi periyodik tablonun 1B grubu elementleri periyodik tablonun 5A grubu (O, S, Se, Te) elementlerine karşı özel bir afiniteye sahip olduklarından selenyum ve tellür elementleri, Au ve Ag elementlerinin ana taşıyıcıları olmasına neden olur ve bu bileşikler elektroliz olmadan elektro-rafinasyon havuzunda birikir (Feng ve Taskinen, 2013; Makuei ve Senanayake, 2018; Shao ve ark., 2020). Bu nedenle, bakır anot çamurlarından Au ve Ag elementlerinin geri kazanımı ile Se ve Te elementlerinin geri kazanımı birbirinden ayrılamaz.

Anot çamurunun içerdiği diğer safsızlık grubu, bakırinkine benzer potansiyele sahip Sb, As ve Bi gibi elementlerdir (Chen ve ark., 2018). Bakırın elektrolizi işleminde, üç değerlikli metal sülfatların kolayca oluştuğu, suda çözünmez bir hidroksit için hidrolize edildiği ve nihai olarak bakır anot çamurlarında As_2O_3 , Sb_2O_3 ve Bi_2O_3 formlarında biriktiği bildirilmiştir. (Wang ve ark., 2011).

Anot çamuru atıkları üzerine yurt içi ve yurtdışında çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar bakır anot çamurunun fiziksel/kimyasal özelliklerine göre ve çeşitli elementlerin mevcut formlarına göre seçildiğinden çeşitli pirometalurjik, hidrometalurjik, piro-hidrometalurjik veya hidro-pirometalurjik süreçleri içermektedir. Bakır anot çamurlarından değerli metallerin geri kazanımı kullanılan metalurjik yöntemler bir sonraki bölümde anlatılmıştır.

2.2.1. Anot Çamurundan Değerli Metallerin Geri Kazanılması

Anot çamurlarının önemli endüstriyel atıklar arasında görülmesi sebebi ile birçok araştırmacı, anot çamurlarının ihtiva ettiği çeşitli elementleri farklı yöntemler kullanarak geri kazanım amacıyla çeşitli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalardan bazı özetler kronolojik sırayla aşağıda sunulmuştur.

Türkiye’de bir elektrolitik bakır fabrikasından temin edilen anot çamurundan bakır, kurşun, selenyum, tellür, kalay, gümüş ve altın gibi değerli metallerinin geri kazanılmasını amaçlayan çalışmanın ilk aşamasında, ham anot çamuru 400 °C’de kavrularak bünyesinde bulunan Cu_2Se bileşiğinin CuSeO_3 formuna dönüştürülmesi sağlanmıştır. Otoklav ortamda 18M H_2SO_4 ile yapılan işlem sonucunda bakırın tamamının çözeltiye alındığı, selenyum ve tellürün elementel hale dönüştürüldüğü ifade edilmiştir. Bu çalışmada, kurşun metali amonyum asetat çözeltisiyle % 99,5 oranla çözeltiye alınmıştır ve selenyumun tümü Na_2SO_3 çözeltisiyle liç edilerek anot çamurundan uzaklaştırılmıştır. Otoklav ortamından NaOH çözeltisi ile yapılan çalışmalar sonucu kalayın %85’i, kurşun ve tellür metallerinin tamamı çözeltiye alınmıştır. Atık anot çamuru NaOH ile kavrulduktan sonra atıkta kalan kalayın tamamı çözeltiye alınmıştır. Kalay, tellür ve başlangıç kurşunun %0,5’ini içeren kavurma çözeltisi atığı daha sonra otoklav ortamında ekstraksiyon işlemine tabi tutularak kalay metalinin %92,6’sını, kurşun ve tellür elementlerinin ise tamamının çözeltiye geçmesi sağlanmıştır.

NaOH ekstraksiyonu sonucu çözeltiye alınan kalay, kurşun ve tellürün ayrılması için çalışmalarına devam eden araştırmacı, çözeltinin asitliğini ayarlayarak SO_2 gazını çözeltiden geçirmiştir. Bu işlem sonucunda kurşun PbSO_4 olarak, tellür ise elementel halde çökmüştür ve kalay ise çözelti ortamında kalmıştır. Çöken kurşun ve tellür karışımı, amonyum asetat ile yıkandıktan sonra kurşun çözelti ortamına geçmiştir ve geriye saf halde elementel tellür kalmıştır. Daha sonra çözeltide kalan kalay elektroliz ile kazanılmıştır.

Anot çamurundan metal kazanımı için kapsamlı bir çalışma yapan yazar, altın ve gümüş geri kazanımı için işlem görmüş anot çamurunu tiyoüre ile liç edilmesine rağmen olumlu bir sonuç elde edilemediğini belirtmiştir. Devam eden çalışmalarda gümüş kazanımı için HNO_3 ve altın kazanımı için kral suyu kullanılmış ve bu işlemler sonucu gümüş ve altının tamamı çözeltiye alınmıştır. Tiyoüre yönteminin uygulanması için altının gümüşten ayrılması gerektiğini vurgulayan yazar HNO_3 ile liç yaparak gümüşü altından ayırmıştır. Gümüş HNO_3 liçi ile anot çamurundan ayrılması sonrası altının tiyoüre ile liç edilmesi sonrasında %99,7 oranında altın çözelti ortamına alınmıştır (Tural, 1998).

Dönmez ve ark., Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş.’den temin ettikleri anot çamurunun içerdiği bakır H_2SO_4 asit çözeltisi ile geri kazanmak istemişlerdir. Çalışmalarda Taguchi optimizasyon yöntemi ile reaksiyon sıcaklığı,

oksijen akış hızı, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon süresi ve kavurma sıcaklığı parametrelerinin bakır geri kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Anot çamurunun içerdiği bakırın %99,67 oranında geri kazanıldığı bu çalışmada, optimum şartlar; 70 °C liç sıcaklığı, $1,24 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ oksijen akış hızı, 450 devir/dk karıştırma hızı, ağırlıkça %5,43 H_2SO_4 asit konsantrasyonu, 0,125 g/mL katı/sıvı oranı, 1 saatlik liç süresi ve 300 °C kavurma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Anot çamurundan bakır geri kazanımına etki eden en önemli parametrelerin kavurma sıcaklığı (300 °C) ve liç reaksiyonu sıcaklığının (70 °C) olduğu belirlenmiştir. Bakırın tamamına yakını anot çamurundan alındıktan sonra kalan katının altın ve gümüş gibi değerli metallerin kazanımı için uygun olduğu bildirilmiştir (Dönmez ve ark., 1998).

Yavuz ve Ziyadanoğulları, farklı oranlarda bakır, selenyum ve tellür içeren kompleks anot çamurundan altın ve gümüş metallerinin geri kazanımının mümkün olduğunu, ancak planlı bir liç işleminin takip edilmesinin gerektiğini vurgulamışlardır. Bu çalışmada altının tiyoüre ile ekstraksiyonu için öncelikle bakır, selenyum, tellür ve özellikle gümüşün uzaklaştırılması gerektiği vurgulanmıştır. Bu metallerin uzaklaştırılmasından sonra altının ve kalan gümüşün tamamının yüksek bir verimle kazanılabileceği belirtilmiştir. Çalışmada da, uygun bir liç prosesi ile altın ve gümüşün yanı sıra bakır, selenyum ve tellürün ayrı fazlarda toplanabileceği ifade edilmiştir (Yavuz ve Ziyadanoğulları, 2000) .

Dönmez ve ark., yaptıkları bir çalışmada bakırsızlaştırılmış anot çamurundan klorinasyon ve sementasyon işlemleri kullanarak altın geri kazanımını amaçlamışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında sulu ortamda klor gazı ile çözündürülen altın dönen bir bakır disk kullanarak çöktürülmüştür. Deneysel çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve klor gazı debisi parametreleri incelenmiştir. Artan katı/sıvı oranının altın çözünürlüğünü azalttığı, bunun aksine artan reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve karıştırma oranı ile altın çözünürlüğünün arttığı ifade edilmiştir. Klor gazı debisinin altın çözünürlüğü üzerine önemli bir etkisinin olmadığını belirten yazarlar optimum liç koşulu altında %99,78 oranında altının çözündüğünü vurgulamışlardır. Kinetik çalışmaların sonunda difüzyon kontrollü reaksiyonların dönen bakır disk uygulamaları için en uygun yöntem olduğunu belirten yazarlar prosesin aktivasyon enerjisini $19,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Dönmez ve ark., 2001).

Hait ve ark., Hindistan bakır işletmesinden temin ettikleri anot çamurundan sülfürik asit liçi ile birlikte liç sistemine ilave ettikleri MnO_2 ve NaCl ile değerli metallerin geri kazanımlarını amaçlamışlardır. Yapılan çalışmada reaksiyon süresi,

reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, eklentilerin miktarı ve asit konsantrasyonu gibi parametrelerin farklı metallerin geri kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında sülfürik asit çözeltisi ile yapılan liç işlemi sonrasında bakır hariç diğer metallerin geri kazanımlarının çok düşük olduğu belirtilmiştir. Oda sıcaklığında liç sistemine MnO_2 ilave edilerek yapılan çalışmalarda bakır, selenyum ve tellür metallerinin geri kazanım oranlarında bir artış olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte metal geri kazanımlarının (%90 Cu, %37 Se ve %66 Te) yüksek olduğu ancak, Ni, Au ve Ag metallerinin geri kazanımlarının düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada en yüksek metal kazanım oranları %90 Cu, %80 Se, %79 Te ve %77 Au olarak 40 dakikalık liç işlemi sırasında her iki katkı (MnO_2 ve NaCl) maddesinin liç sistemine ilavesinden sonra elde edildiği vurgulanmıştır. Kinetik çalışmaların sonunda difüzyon kontrollü reaksiyonların MnO_2 ve NaCl eklentilerinin varlığında selenyum, tellür ve altın geri kazanımı için uygun olduğu buna karşılık kimyasal ve difüzyon kontrollü reaksiyonların her ikisinin de bakır liç için uygun olduğu belirtilmiştir (Hait ve ark., 2002).

Amer tarafından bakır elektro-rafinasyon tesisinden temin edilen ve ağırlıkça yüksek miktarda kurşun (%15,3), bakır (%18,57), kalay (%9,8) ve gümüş (%0,46) içeren anot çamurundan bu metalleri geri kazanmak için çeşitli adımlar uygulanmıştır. İlk olarak, 0,25 M H_2SO_4 çözeltisinde 85 °C 'de 90 dakika sonunda yaklaşık %90 oranında bakır kazanılmıştır. Bakır ekstraksiyonun kimyasal reaksiyonlarla kontrol edildiğini belirten yazar, prosesin aktivasyon enerjisini 69,0 kJ/mol olarak bulmuştur. Akabinde, 10 g/L tiyoüre çözeltisinde 60 °C'de gerçekleştirdiği liç işleminde 30 dk. sonunda %92,2 oranında gümüş kazanımı sağlanmış ve siyanüre göre düşük zehirliliği nedeniyle tiyoürenin gümüş kazanımında kullanımının uygun olduğunu belirtmiştir. Bakır ve gümüş alındıktan sonra kalan çamur araştırmacı tarafından 1100 °C'de sodyum karbonat (%40) ve karbon (%30) varlığında 1 saat boyunca eritilerek Pb (%53,3)-Sn (%33) alaşımı elde edilmiştir (Amer, 2003).

Kılıç ve ark., Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin ettikleri ağırlıkça %25 oranında bakır ve %4,68 oranında selenyum içeren anot çamurundan bu iki metali kazanmak için H_2SO_4 ortamında bakırsızlaştırma ve sonrasında NaOH çözeltisi içerisinde selenyumun çözünmesini içeren iki hidrometalurjik yöntem uygulamışlardır. Bu çalışmada, en yüksek bakır kazanım oranı 2M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 2 L/dk oksijen akış hızında 80 °C de 120 dk. liç sonunda %94 olarak elde edilmiştir. Bakırı uzaklaştırılan anot çamurunun XRD analizine göre anot çamurunun ihtiva ettiği Cu_2Se bileşiğinin bakırsızlaştırma işleminden sonra anot

çamuru içerisinde çözünmeden kaldığı tespit edilmiştir. Selenyum geri kazanımı için ideal koşullar ise 4 M NaOH çözeltisinde 2 L/dk oksijen akış hızında 90 °C’de 180 dk. olarak belirlenmiş ve bu şartlar altında %86 oranında selenyum geri kazanımı elde edilmiştir (Kılıç ve ark., 2013).

Khaleghi ve ark., İran’da faaliyet gösteren Sarchesmesh bakır tesisinden temin ettikleri ve temel olarak Cu, Ag, Pb ve Se elementlerinden oluşan ve anot çamurundan gümüş metalini geri kazanmak ve nano boyutta üretebilmek için HNO₃ ve H₂SO₄ çözeltilerini kullanmışlardır. Anot çamuru yüksek oranda gümüş geri kazanımı elde etmek için farklı asit konsantrasyonlarında oda sıcaklığından 90 °C’ye kadar sülfürik asit ve nitrik asitle liç edilmiştir. Deneysel çalışmaların sonunda çözücü konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi göz önünde bulundurularak 90 °C’de HNO₃ miktarının 2 M’den fazla olduğu durumlarda gümüşün hemen hemen tamamının (%96,25) çözünmekte olduğu ancak sülfürik asitte gümüş çözünürlüğünün düşük olduğu belirtilmiştir. En yüksek gümüş geri kazanımının elde edildiği liç koşullarında bakır, kurşun ve selenyum metallerinin de çözündüğünü belirten yazarlar, gümüşü AgCl formunda çöktürmek için HCl kullanmışlardır. Çalışmada, gümüş nano parçacıkları, polivinilpirolidon (PVP) ve polietilen glikol (PEG) stabilizatör varlığında sodyum borhidrür yardımıyla kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen gümüş nano parçacıkların boyutunun 12 nm olduğu tespit edilmiştir (Khaleghi ve ark., 2014).

Li ve ark., alkali füzyon liçi ile bakır anot çamurlarından Se, As ve Pb metallerinin ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada metal geri kazanımı için anot çamuru sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum nitrat (NaNO₃) ile birlikte su kullanılarak bir dizi liç işlemine tabii tutulmuştur. Deneyler sırasında NaOH/çamur oranı, NaNO₃/çamur oranı, füzyon sıcaklığı ve süresi, çamur/su oranı, liç sıcaklığı ve süresi parametreleri incelenmiştir. Bu çalışmada belirlenen optimum koşullar altında %97 Se, %98 As, %86 Sn ve %76 Pb geri kazanımı elde edilmiştir ve bu koşullarda sadece %1,5 Cu ve %3,5 Sb’nin çözündüğü tespit edilmiştir (Li ve ark., 2015).

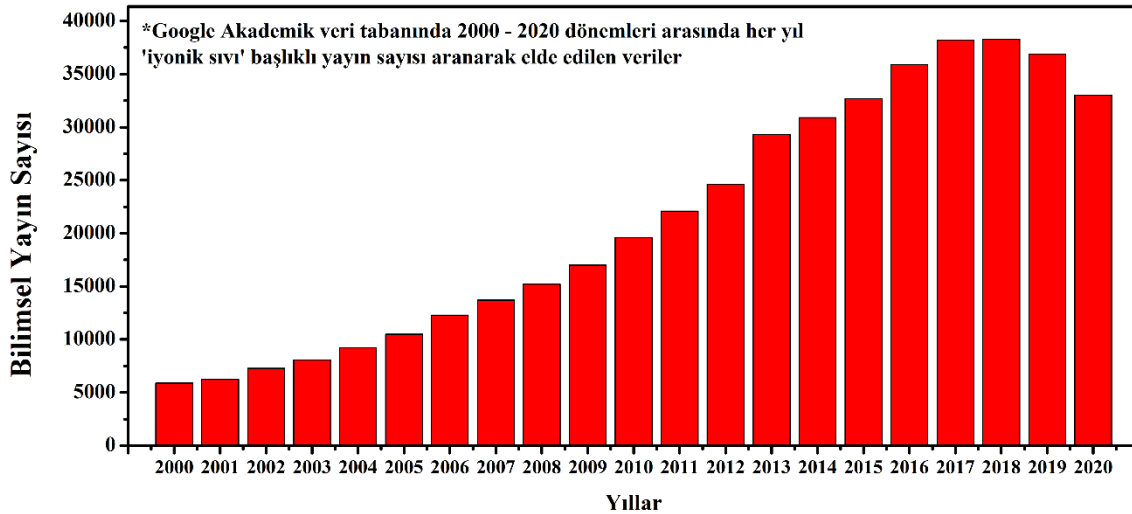
Xu ve ark., yaptıkları çalışmada, bakırı uzaklaştırılmış yüksek kalay ve kurşun oranına sahip anot çamurundan tiyosülfat liçi ile altın, gümüş ve paladyum metallerini geri kazanmak istemişlerdir. Tiyosülfat liçi ile sadece % 37,5 Au, % 62,9 Ag ve % 43,8 Pd kazanımı elde eden yazarlar tiyosülfat liçinde kurşun varlığının değerli metal kazanımında olumsuz etkilerinin olduğu belirtilmiştir. Çalışmanın devamında tiyosülfat liçi ile kıymetli metallerin çözünme oranını arttırmak için karbonat dönüşümü ve asit ön işlemi ile kurşun uzaklaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Anot çamurundan kurşunun

% 56,9'u ve antimonun ise % 13,6'sı sodyum hidroksit ile uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan işlem görmüş anot çamurundan tiyosülfat liçi ile % 68,1 Au, % 81,7 Ag ve % 67,6 Pd geri kazanımı elde edilmiştir. Kurşunun büyük bir kısmı (%93) uzaklaştırıldıktan sonra kalan anot çamurundan tiyosülfat liçi ile % 80,0 Au, % 93,4 Ag ve % 80,7 Pd geri kazanımı elde edilmiştir (Xu ve ark., 2016).

2.3. İyonik Sıvılar ve Düşük Erime Noktalı Çözücüler

2.3.1. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar (Ionic Liquids, IL) 100 °C'nin altında erime sıcaklığına sahip tamamen iyonlardan oluşan bileşikler olarak tanımlanırlar. İlk iyonik sıvı (etil amonyum nitrat) yaklaşık yüz yıl önce 1914 yılında Paul Walden tarafından sentezlenmiştir. Aslında, yenilikçi bir çözücü olarak iyonik sıvılar son 20 yılda ilgi görmeye başlamıştır. İyonik sıvılar ile alakalı bilimsel makalelerin sayısı, 2000 yılından günümüze kadar katlanarak artmıştır (Lei ve ark., 2017). Google akademik veri tabanı verilerine göre 2000 – 2020 yılları arasında iyonik sıvılarla yapılan yayın sayıları Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. 2000 – 2020 yılları arası iyonik sıvılar ile yapılan yayın sayıları

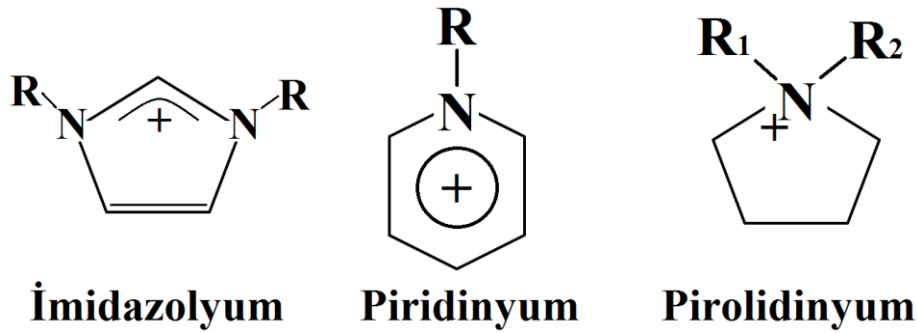
İyonik sıvılar temel olarak organik bir katyon ve organik/inorganik anyonlar içeren erimiş tuz ailesidir. Sodyum klorür, potasyum klorür gibi iyonik tuzlar oda sıcaklığında katı halde bulunurken, iyonik sıvılar iyonik boyuttaki farklı genişlikleri ve

düşük kafes enerjileri nedeniyle 100 °C altında düşük erime noktasına sahiptirler. Bir iyonik tuzun ve iyonik sıvının oda sıcaklığındaki fiziksel durumları Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Oda sıcaklığında NaCl ve 1-bütıl-3-metılımdazolyum bıs(trıflorometıl-sülfonıl)ımd bılęıklerının fiziksel durumları (Wikiwand)

İyonik sıvıların büyük bir kısmı imidazolyum veya piridinyum, alkıl ile yer değıştirmış heterosıklik halka molekülleri gibi çeşitli katyonlarla iyonik bağ yapabilen organik katyonlara sahiptir. Bu katyonların yanı sıra iyonik sıvılar sentezlenirken amonyum, fosfonyum, sülfonyum, izokinolinyum, tiyazolyum, oksazolyum gibi birçok organik katyon kullanılmaktadır (Düędü, 2013). İyonik sıvılar küçük bir inorganik anyonun ve büyük bir organik katyonun birleşmesi ile sentezlendiğinden katyonların ve anyonların çeşitliliğı dikkate alındığında binlerce çeşit iyonik sıvının sentezlenebileceğı birçok araştırımacı tarafından ifade edilmiştir (Tian ve ark., 2010; Park ve ark., 2014). Birçok iyonik sıvı içerisinden en sık kullanılanları imidazolyum, pirolidinyum ve piridinyum gibi organik katyonlara BF₄, PF₆, HSO₄ ve Cl gibi küçük bir inorganik anyonun ilavesi ile oluşturulanlardır. Katyon ve anyonun uygun kombinasyonu ile iyonik sıvıların erime noktası, yoğunluğı, viskozitesi, hidrofilitliğı/hidrofobikliğı gibi fiziksel özellikleri kontrol edilebilir. İyonik sıvıların sentezinde sıklıkla kullanılan katyonlar şematik olarak Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. İyonik sıvıların sentezinde sıklıkla kullanılan organik katyonlar (Alper, 2012)

Farklı katyon ve anyonlarla sentezlenen iyonik sıvıların genel fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. İyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Park ve ark., 2014)

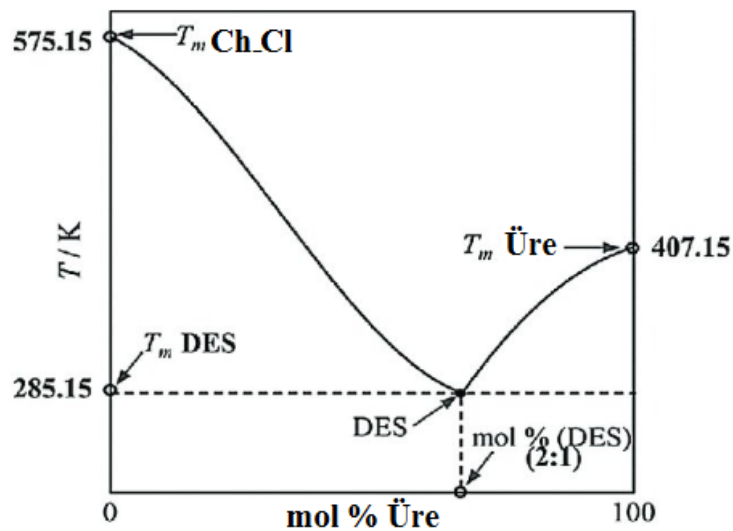
Özellik	Değerler
Erime Noktası	Tercihen 100 °C’nin altında
Sıvı aralığı	Genellikle > 200 °C
Termal Kararlılık	Genellikle yüksek
Viskozite	Normalde < 100 cP, uygulanabilir
Dielektrik sabiti	< 30
Polarite	orta
İyonik İletkenlik	Genellikle < 10 mS/cm
Molar İletkenlik	< 10 Scm ² /mol
Elektrokimyasal Aralık	Genellikle > 4V
Buhar Basıncı	Genellikle ihmal edilebilir

Son yıllarda iyonik sıvılar özellikle kataliz, elektrokimya, malzeme kimyası ve biyo kütleinin ön artımı gibi birçok alanda ilgi görmüştür. Yapılan bu çalışmalarda araştırmacılar esas olarak çinko, alüminyum, kalay ve demir klorür gibi metal tuzları ile dördü amonyum tuzlarının karışımını kullanarak iyonik sıvı sentezlemişlerdir. Her iki tuzun yüksek erime noktasına sahip olmasına rağmen bu tuzların uygun oranlarda karıştırılmasıyla daha düşük erime noktasına sahip bir sıvı ortaya çıkar. Bu ötektik karışımlar genellikle 150 °C’den büyük olan donma noktalarının düşmesi ile karakterize edilir. 1990’lı yılların başında yeşil kimya (green chemistry) kavramının ortaya atılması ile birlikte, metal içermeyen iyonik sıvılar araştırmaların ilgi odağı haline gelmiştir. Bu bağlamda son yıllarda araştırmacılar, bir organik katyon ile (genellikle imidazolyum bazlı katyonlar) Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ ve NTf₂⁻ gibi yaygın olarak bulunan anyonların karıştırılması sonucu yeni iyonik sıvıların tasarımına yönelmiştir. Düşük buhar basıncı ve yüksek kaynama noktaları sayesinde iyonik sıvılar yeşil çözücüler olarak

nitelendirilmiştir. Bununla birlikte, bu modern çözücülerin çevreci olması büyük ölçüde tartışılmaktadır (Deetlefs ve Seddon, 2010). Bazı çalışmalarda, çoğu iyonik sıvının biyolojik olarak parçalanabilirliğinin çok düşük olduğu belirtilmiştir (Romero ve ark., 2008). İyonik sıvıların eser miktarda bile olsa içerisinde bulundurduğu saflık, iyonik sıvıların fiziksel özelliklerini etkileyeceğinden iyonik sıvılarda yüksek safsızlık oldukça önemlidir. Bunlara ek olarak, iyonik sıvıların sentezi sırasında anyonların tamamen yer değiştirmesi için çok miktarda tuz ve çözücü gerektiğinden bu kimyasalların sentezi çevre dostu olmaktan uzaktır. Bu dezavantajları ile birlikte iyonik sıvıların yüksek fiyatı bu kimyasalların endüstriyel olarak kullanımlarını sınırlamaktadır.

2.3.2. Düşük Ötektik Noktalı Çözücüler

İyonik sıvıların sahip olduğu dezavantajların üstesinden gelmek için, araştırmacılar son yıllarda yeni bir çözücü olan düşük ötektik noktalı solventleri (Deep Eutectic Solvents, DES) önermişlerdir. DES'ler iki veya daha fazla bileşenin hidrojen bağı yardımıyla birbirleriyle farklı oranlarda karıştırılmasıyla oluşturulan ötektik çözücülerdir. Sentezlenen DES'lerin birçoğu oda sıcaklığı ile 70 °C arasında sıvı formdadır. En yaygın olarak kullanılan ChCl – üre ile hazırlanan DES'e ait faz diyagramı Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. ChCl ve üre ile hazırlan DES'e ait faz diyagramı (Dutta ve Nath, 2018)

Çoğu zaman, DES'ler sentezlenirken metal tuzları ile dördümlü amonyum tuzu veya dördümlü amonyum tuzunun halojenür anyonu ile kompleks oluşturabilme yeteneğine

sahip hidrojen bağ sağlayıcısı (hydrogen bond donor, HBD) kullanılır (Abbott ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2012; Paiva ve ark., 2014). DES'lerin sentezinde kullanılan çeşitli dörtlü amonyum tuzları ve HBD'ler Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. DES sentezinde sıklıkla kullanılan amonyum tuzları ve HBD'ler (Zhang ve ark., 2012)

Amonyum Tuzları	HBD	Kimyasal Formül
	Üre	(CH ₄ N ₂ O)
	Tiyoüre	(CH ₄ N ₂ S)
Etilamin Hidroklorür (EtNH ₃ Cl)	Etilen Glikol	(C ₂ H ₆ O ₂)
Kolin Klorür (ChCl)	Gliserin	(C ₃ H ₈ O ₃)
Metal Klorür (ZnCl ₂ , SnCl, FeCl, AlCl)	Malonik Asit	(C ₃ HO ₄)
N,N – dimetil etanol amonyum klorür (Et ₂ (EtOH)NCl)	Oksalik Asit	(C ₂ H ₂ O ₄)
Metil trifenilfosfonyum bromür (Me(Ph) ₃ PBr)	Asetamit	(C ₂ H ₅ NO)

Çizelge 2.2'de gösterilen amonyum tuzları arasında kolin klorür (Choline Chloride, ChCl) düşük maliyeti, biyolojik olarak parçalanabilir olması ve zayıf toksitesi nedeniyle sıklıkla kullanılan organik bir tuzdur. Bu organik tuz, üre, etilen glikol, karbonhidrat türevi polioller ve yenilenebilir kaynaklı karboksil asitler gibi ucuz ve güvenli HBD ile ötektik bir karışım oluşturmak için sıklıkla tercih edilir (Abbott ve ark., 2006a; Zhang ve ark., 2012). Kolin klorür ve farklı HBD ile hazırlanan DES'lerin oda sıcaklığındaki bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. ChCl ve farklı HBD ile hazırlanan DES'lerin oda sıcaklığındaki fiziksel özellikleri (Zhang ve ark., 2012; Smith ve ark., 2014)

Organik Tuz	HBD	ChCl:HBD (molar oran)	Fiziksel Özellikleri		
			Erime Noktası (°C)	Viskozite (cP)	Yoğunluk (g.cm ⁻³)
	Üre	1:2	12	750	1,25
	Etilen glikol	1:2	-66	37	1,12
Kolin Klorür (ChCl)	Malonik asit	1:1	10	1124	1,25
	Tiyoüre	1:2	36	-	-
	Gliserol	1:2	-40	259	1,18
	Oksalik Asit	1:1	34	-	-

DES'lerin fiziko-kimyasal özellikleri imidazolyum kökenli iyonik sıvılara benzediğinden ilgi çekici kimyasallar olmuş ve birçok uygulamada kullanılmıştır. DES'ler uçucu ve yanıcı olmamaları sebebiyle geleneksel organik çözücülerin yerine birçok uygulamada avantaj sağlamaktadır. Yeşil kimya açısından bakıldığında, DES'lerin biyo-uyumluluğu ve enzimlerle parçalanabildiği kanıtlandığından bu yana

(Hayyan ve ark., 2013; Paiva ve ark., 2014), DES'lerin farklı alanlardaki çalışmalarda kullanımına yönelik ilgi daha da artmaktadır. Bunlara ek olarak, DES'lerin sentezi ekonomik, oluşturulması kolay ve saflaştırılmaları için ilave bir işlem gerektirmediğinden büyük ölçekli proseslerde kullanımlarını mümkün kılmaktadır. Ayrıca DES'i oluşturan bileşenler bir hidrojen bağı ile birbirine bağlı olduğundan dolayı geri dönüşümleri oldukça kolaydır (Satlewal ve ark., 2018). Tüm bu özelliklerinden ötürü DES'lerle ilgili birçok çalışma literatüre kazandırılmıştır (Gorke ve ark., 2008; Tang ve Row, 2013; Wagle ve ark., 2014; Mota-Morales ve ark., 2018).

2.3.3. İyonik Sıvılar ve Düşük Ötektik Noktalı Çözücülerin Özellikleri

İyonik sıvılar ve DES'lerin çeşitli bileşenlerle sentezlenebileceği göz önünde bulundurulduğunda binlerce çeşit özellikte olabilecekleri birçok çalışmada belirtilmiştir (Tian ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2012; Park ve ark., 2014; Smith ve ark., 2014). Farklı özelliklere sahip iyonik sıvıların ve DES'lerin temel özellikleri aşağıda anlatılmıştır.

- Düşük buhar basıncı: İhmal edilir derecede düşük buhar basıncına sahip iyonik sıvılar, düşük kaynama noktalı organik çözücülerle mümkün olmayan ürün veya yan ürünlerin damıtılmasında veya süblimleşmesinde kullanılabilir. Ayrıca, yüksek vakumlu sistemlerde kullanılan gaz sistemlerini ve solunum için korunma ihtiyaçlarını ortadan kaldırılmasına imkân sağlamaktadır. İyonik sıvıların çevreye olan gaz salınımı da çok düşük mertebelerde olacağından çevreci bir çözücü olma özelliğini taşır (Ngo ve ark., 2000).
- Termal Kararlılık: Geleneksel moleküler çözücü/elektrolit sistemleri kullanılarak elde edilenden daha iyi kimyasal/elektrokimyasal proseslerin kinetik kontrolüne ve daha geniş sıcaklık aralığına izin veren geniş sıvı aralığı (300 °C ye kadar) ve termal kararlılık özelliğine sahiptir. Bu nitelik, ekstraksiyon, çökelme veya kristalleşme gibi sıcaklığa bağlı ayırma teknikleri için oldukça yararlıdır (Villanueva ve ark., 2013).
- Elektrokimyasal Kararlılık: İyonik sıvılar elektrokimyasal reaksiyonların faaliyet alanını önemli derecede artıran, düşük erime noktası, hava ve su kararlılığına sahiptir. Çözücü limitlerinin ötesindeki elektrokimyasal proseslerin araştırılmasına izin veren geniş elektrokimyasal aralığa sahip olduğundan geleneksel çözücü bazlı elektrolitlerin yerine kullanılabilir (De Vos ve ark.,

2014; Li ve ark., 2016) Bu özelliğinden dolayı iyonik sıvılar ve DES'ler birçok metalin elektro-biriktirme yöntemi ile geri kazanımı ve metalik alaşımların iyonik sıvılar içinde üretimine olanak sağlamaktadır. (Chan ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2016).

- Çözücülük: İyonik sıvılar inorganik ve organik bileşiklerin birçoğunu çözebilir. İyonik sıvıların ve DES'lerin bu özelliği sayesinde selüloz moleküllerinin parçalanmasında, fosil yakıtlardan sülfürün uzaklaştırılmasında ve birçok metal cevherin işlenmesi gibi farklı alanlarda kullanımı araştırılmaktadır (Stark ve ark., 2012; Park ve ark., 2014; Majid ve ark., 2020).
- Dizayn Edilebilirlik: Farklı katyon ve anyonların bir araya getirilmesi ile farklı çeşitte ve özellikte iyonik sıvı oluşturmak mümkündür. İyonik sıvıların oluşumunda kullanılan katyon ve anyonları değiştirilerek özel proseslerin gereksinimlerini karşılamak için iyonik sıvıların ve DES'lerin özellikleri ayarlanabilir. Yoğunluk, erime sıcaklığı, viskozite, gaz ve sıvı halde çözünürlük gibi özellikleri iyonik sıvıların ve DES'lerin bileşenleri değiştirilerek kolayca çeşitlendirilebilir.
- Geri Kazanım: İyonik sıvıların ve DES'lerin en önemli özelliklerinden bir tanesi birçok prostesten sonra tekrar kullanılabilirliğidir. İyonik sıvıların ve DES'lerin kullanım alanları kimyasal ve biyolojik süreçlerde, elektrokimya, polimer biliminde ve nano-kimya gibi çeşitli alanlarda görülmektedir (Shishov ve ark., 2017). Ancak iyonik sıvıların yüksek maliyet nedeniyle endüstriyel işlemlerde kullanımı sınırlıdır. Bu maliyet sorunun çözülmesi için, iyonik sıvıların verimli bir şekilde geri kazanımı çok önemlidir (Mai ve ark., 2014). İyonik sıvıların tekrar kullanılabilirlikleri ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Distilasyon, ekstraksiyon ve absorpsiyon gibi yöntemler kullanılarak yapılan geri dönüşüm çalışmaları %100'e yaklaşan verimlerle oldukça olumlu neticeler ortaya koymaktadır. İyonik sıvıların ve DES'lerin geri kazanımında kullanılan yöntemler, avantaj ve dezavantajları ile birlikte Çizelge 2.4'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. İyonik sıvı geri kazanım yöntemleri (Rosa ve ark., 2001; Haerens ve ark., 2010; Liu ve ark., 2018)

Geri Kazanım Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
Damıtma	Basit Hızlı	Yüksek Enerji Tüketimi Kısmi Bozunma Emülsiyon oluşumu verimli değildir.
Ekstraksiyon	Karmaşık donanım ihtiyacı Kontrollü geri kazanım	Bileşen kaybı Karmaşık Yüksek maliyet
Absorpsiyon	Güçlü ve kolay işletilebilir olması	Denge adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri gereklidir Ekipman karmaşıklığı
Uyarılmış faz ayrımı	Basit, etkili, daha ucuz inorganik tuz kullanımı Çevreci bir yöntem olması Ürün bozulmasının çok az olması Az enerji tüketimi	İnorganik tuzun çevresel sorunu Yüksek Maliyet ve teknik beceri gereklidir. Bazı iyonik sıvı sistemleri ile sınırlıdır
Membran	Daha az çözücü gereksinimi Düşük enerji tüketimine ile yapılabilmesi Konsantre iyonik sıvılar için etkili olması	Nispeten düşük geri kazanım oranı Ayrıntılı kontrol gereksinimi Karışımın ön hazırlığı gereksinimi Geniş membran alanına ihtiyaç duyulması
Manyetik Ayırma	Basit ve düşük enerji tüketimi olması	Sadece manyetik alana duyarlı iyonik sıvılar için uygulanabilmesi

2.4. İyonik Sıvıların ve DES'lerin Metal Geri Kazanımında Kullanımları

Yukarıda bahsedilen çalışmalar bugüne kadar anot çamurundan değerli metallerin geri kazanımı için geleneksel çözücüler içeren hidrometalurjik yöntemlerin sıklıkla kullanıldığını göstermektedir. Hidrometalurji yönteminde kullanılan geleneksel çözücülerin (asit veya baz) aşırı tüketimi ve çözücü atığının geri dönüşümü gibi çevresel sorunlar ortaya çıkarması nedeniyle son zamanlarda çevre duyarlılığı olan yeni çözücülerin kullanımı denenmeye başlanmıştır. İyonik sıvıların; tutuşmazlık, termal kararlılık, düşük buhar basıncı, yüksek iletkenlik ve geniş elektrokimyasal pencere gibi etkileyici özelliklerinden ötürü geleneksel uçucu organik çözücülerin yerini alabilecek umut verici çözücü olarak düşünülmektedir.

İyonik sıvıların solvent olarak kullanımı sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde ağır metal ve değerli metal iyonlarının çözelti içinden almak için uygulanmış çalışmalar ile başlamıştır (Wei ve ark., 2003). İlerleyen yıllarda iyonik sıvılar ve düşük erime noktalı çözücülerin çözücü olarak metalurjik cevherlerin zenginleştirilmesine ve atıklardan metal kazanımına yönelik çalışmalarda denenmeye başladığı görülmektedir.

Metal oksitlerin DES içinde çözünür olduğu ilk defa Abbott ve ark., tarafından literatüre kazandırılmıştır. Yapılan çalışmada ChCl -üre (1:2) çözeltisinde $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyon sıcaklığında CuO 'nun çözünürlüğünün $0,12\text{ mol.L}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir (Abbott ve ark., 2003).

İmidazolyum kökenli iyonik sıvıların ilk defa cevherlerden metal eldesi/kazanımı amacıyla kullanımı 2004 yılında Whitehead ve ark., tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 1-bütill-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat ($[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$) iyonik sıvısına tiyoüre ve oksidant olarak demir(III) sülfat eklenerek kalkopirit/pirit/pirotin/sfalerit yapılarından oluşan cevherden altın ve gümüş kazanımı için seçici liç işlemi uygulanmıştır. Öğütülmüş cevherlerin kullanıldığı çalışmalarda oda sıcaklığında $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$ iyonik sıvısı ile 50 saatlik liç sonrası %85'in üzerinde altın ve %60'ın üzerinde gümüş geri kazanımı elde edilmiştir. Altın geri kazanım değeri H_2SO_4 /tiyoüre/ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi kullanılarak elde edilen değerler ile nerdeyse aynı iken gümüş için daha yüksek kazanımlar elde edilmiştir. Ayrıca, iyonik sıvının sonraki aşamada geri dönüşümünün mümkün olduğu, herhangi bir bozulma ve ekstraksiyon verimi kaybı olmadan üst üste en az 4 başarılı işlem gerçekleştirilebileceği vurgulanmıştır (Whitehead ve ark., 2004).

Abbott ve ark., tarafından üç farklı metal oksidin (ZnO , CuO , Fe_3O_4) ChCl ve farklı HBD ile hazırlanan farklı DES'ler içinde çözünürlüğü araştırılmıştır. Çözme işlemlerinde kullanılan DES'ler ChCl ile malonik asit, oksalik asit ve fenilpropionik gibi HBD'ler karıştırılarak hazırlanmıştır. ZnO , CuO ve Fe_3O_4 DES'ler içinde büyük ölçüde çözünür olduğu belirtilmiştir. Ancak, DES'in özelliğine bağlı olarak metal oksitlerin çözünürlüklerinde dikkate değer farklılıkların olduğu belirtilmiştir. Fe_3O_4 ChCl -Oksalik asit (1:1) ile hazırlanan DES içinde çözünürlüğü yüksek iken, bunun aksine ChCl -fenil propiyonik asit (1:2) ile hazırlanan DES içindeki çözünürlüğünün çok daha az olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca CuO 'nun ChCl - fenil propiyonik asit ile hazırlanan DES içerisindeki çözünürlüğünün ChCl -Oksalik asit ve ChCl -malonik asit ile hazırlanan DES'ler içindeki çözünürlüğünden daha fazla olduğu belirtilmiştir. Bu durumun aksine, ZnO 'nun çözünürlüğünün ise, ChCl -malonik asit ile hazırlanan DES içerisine en yüksek olduğu ve diğer DES'ler içinde çözünürlüğünün hemen hemen aynı olduğu ifade edilmiştir. Araştırmacılar çalışmanın sonunda, kullanılan DES'lerin içerisinde alüminat ve silikatların metal oksitler gibi çözünür olmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca yazarlar, metal oksitlerin bu çözünebilirlik farklılığından dolayı seçici metal geri kazanımı için kullanılabileceğini ve bakır gibi metallerin, bulk elektroliz yöntemi

kullanarak yüksek akım verimliliği ile DES içerisinde elektrokimyasal olarak geri kazanılabileceğini vurgulamışlardır (Abbott ve ark., 2004).

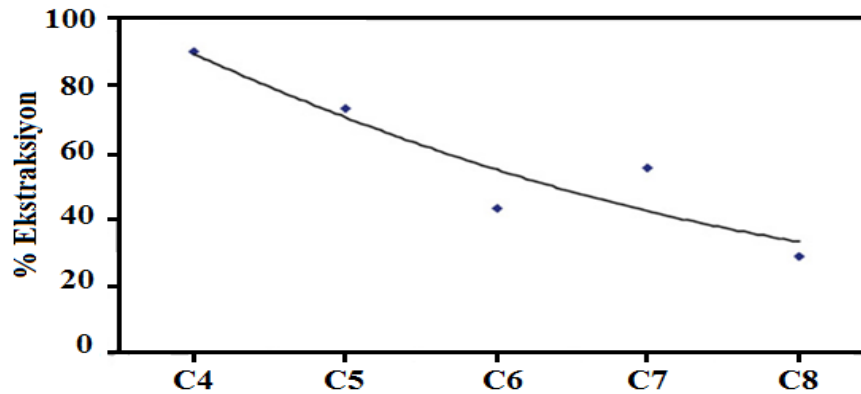
Abbott ve ark., tarafından farklı metal oksitlerin ChCl-üre (1:2) ile hazırlanan DES içerisinde çözünürlükleri 60 °C’de yapılan liç işlemi ile araştırılmıştır. DES içerisinde Cu₂O, PbO₂ ve ZnO oksitlerinin çözünürlüklerinin oldukça fazla olduğu, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CaO ve Al₂O₃ oksitlerinin çözünürlüklerinin ise oldukça az olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, CuO, MnO₂ ve NiO bileşiklerinin çözünürlüklerinin ise azımsanmayacak seviyede olduğu ifade edilmiştir (Abbott ve ark., 2005).

Abbott ve ark., tarafından periyodik cetvelin 4. periyodunun geçiş metal oksitlerinin farklı bileşenler ile hazırlanan DES içerisindeki çözünürlükleri incelenmiştir. Çalışmada ChCl-malonik asit (1:1), ChCl-üre (1:2) ve ChCl-etilen glikol (1:2) DES’leri kullanılmıştır. Çalışma neticesinde ZnO gibi yüksek iyonik nitelikte olan metal oksitlerin bu ötektik karışımlar içinde çözünürlüklerinin yüksek olduğu, TiO₂ gibi daha fazla kovalent nitelikli metal oksitlerin ise çözünürlüklerinin daha zayıf olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, DES içerisindeki CuO ve ZnO gibi metal oksitlerin çözünürlüğünün güçlü bir şekilde reaksiyon sıcaklığına bağlı olduğu tespit edilmiştir (Abbott ve ark., 2006a).

Abbott ve ark., tarafından ZnO, CuO ve Al₂O₃ oksitlerinin ChCl – tiyoüre (1:2) ile oluşturulan DES içerisindeki çözünürlükleri sistematik olarak araştırılmıştır. ZnO ve CuO oksitlerinin hazırlanan DES içinde çözündüğü, Al₂O₃’ün ise çözünmeden kaldığını belirtmişlerdir (Abbott ve ark., 2006b).

Whitehead ve ark., bazı iyonik sıvıları (1-alkil-3-metil-imidazolyum ve buna benzer türevlerini) sülfidik bakır, altın ve gümüş cevherlerinin liç edilmesi için kullanmışlar ve metallerin ekstraksiyon verimliliğini sıcaklık, oksidant ve alkali zincir uzunluğu gibi çeşitli değişkenler kullanarak incelemişlerdir. Çözelti içindeki artan iyonik sıvı konsantrasyonu ve sıcaklık ile bakır ekstraksiyon verimliliğinin arttığı tespit edilmiş ve oksidant varlığının oksidatif liçe yardımcı olduğu vurgulanmıştır. Belirli liç şartları altında alkil-metil-imidazolyum hidrojen sülfat iyonik sıvısı içinde değişen n-alkil (n-butil, n-pentil, n-hekzil, n-heptil and n-oktil) grup zincir uzunluğu ile yapılan çalışmalar sonrasında cevherden elde edilen altın geri kazanım değerlerinin değişimi Şekil 2.6’da gösterilmiştir. N-alkil metil imidazolyum iyonik sıvıları üzerine yapılan çalışmada, zincir uzunluğu arttıkça iyonik sıvının su ile karışılabilirlik veya viskozite gibi fiziksel özelliklerinin değiştiği ve bu nedenle altın ve gümüş kazanımının azaldığı belirtilmiştir. Şekil 2.6’dan da anlaşılabileceği üzere kısa alkil zincirli metil imidazolyum

(1-butil-3metil-imidazolyum; bmim⁺X⁻) iyonik sıvılarını seçmek metal kazanımı açısından daha avantajlı gözükmemektedir (Whitehead ve ark., 2007).



Şekil 2.7. Belirli liç şartları altında alkil-metil-imidazolium hidrojen sülfat iyonik sıvısı içinde n-alkil grup zincir uzunluğu ile cevherden altın geri kazanımının değişimi (Whitehead ve ark., 2007)

Yapılan bu çalışmada iyonik sıvılarda katyon değişkeni dışında bir diğer değişken grubunu da anyonların oluşturduğu vurgulanmıştır. Deneylerde Cl, BF₄, N(CN)₂, HSO₄ ve CH₃SO₃ anyonlarına sahip [Bmim] katyonu kullanılmıştır ve altın çıkarımında sülfat (HSO₄) anyonlarının daha üstün olduğu belirtilmiştir. İyonik sıvıların, sulu sistemlerle karşılaştırıldığında altın ve gümüşün oksidatif liçinde oksidant varlığı ile verimli bir şekilde kullanılabileceği ifade edilmiştir. Kalkopirit cevherinden bakır kazanımında iyonik sıvı konsantrasyonunun %10'dan %100'e arttırılması ile bakır ekstraksiyon veriminin %55'den %87'ye kadar arttığı gözlemlenmiştir. İyonik sıvı içerisinde demir(III)/tiyoüre varlığında 50 °C'de %85 üzerinde altın ve %60 üzerinde gümüş kazanımı sağlanmıştır.

Whitehead ve ark., tarafından yapılan bir çalışmada, altın cevherlerinden çevreci bir çözücü ile değerli metalleri kazanmak için farklı oksidantların (HSO₅⁻ ve Fe⁺³) ve çeşitli liç ajanlarının (tiyoüre, klorid, bromit ve iyodür) gibi liç ajanlarının varlığında [Bmim]HSO₄, [Bmim]Cl ve K₂SO₄ sulu çözeltisi iyonik sıvılarının kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, hem [Bmim]HSO₄ hem de [Bmim]Cl iyonik sıvıları içerisinde liç edilen cevherden %85 oranında altın ve gümüş HSO₅⁻/tiyoüre varlığında 25 – 50 °C'de geri kazanılmıştır. [Bmim]HSO₄ iyonik sıvısı içerisinde liç verimliliği açısından HSO₅⁻ ve Fe(III) oksidantları için benzer sonuçlar verdiğini ancak [Bmim]Cl içerisinde daha üstün bir liç verimliliği elde edildiği belirtilmiştir. HSO₅⁻/halojenür iyonları (Cl⁻, Br⁻, I⁻) varlığında [Bmim]HSO₄, [Bmim]Cl ve doymuş K₂SO₄ sulu

çözeltilisinde altın ve gümüş kazanımı üzerinde iyon etkisi $Cl^- > Br^- > I^-$ şeklinde olmasına karşın [Bmim]Cl iyonik sıvı içerisindeki I^- iyonunun bu ortamdaki iyodik kompleksin parçacık kararlılığı nedeniyle yüksek verim verdiği belirtilmiştir (Whitehead ve ark., 2009).

Dong ve ark., Bronsted asidik olarak adlandırılan 1-bütül-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat ([Bmim]HSO₄) iyonik sıvısını ve bu iyonik sıvının sulu çözeltileri ile kalkopirit konsantresini 50 – 90 °C aralığında liç işlemine tabii tutmuşlardır. Çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlara göre, çözeltideki iyonik sıvı konsantrasyonu %10'dan %100'e çıkarıldığında kazanılan bakır oranının %52'den %88'e kadar arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, bakır ekstraksiyonunun 70 °C'ye kadar oldukça düşük olduğu, ancak bu sıcaklıktan sonra bakır kazanımında önemli derecede artış olduğu belirtilmiştir. Yazarlar bunun sebebini oluşturan kimyasal reaksiyonun yüksek aktivasyon enerjisine bağlamışlardır. Ayrıca, oksidasyon reaksiyonunun hızlandırılması için oksijen çözünürlüğü, yüksek sıcaklık ve çözünmüş oksijen transferinin artmasına katkı sağladığından saf iyonik sıvı ile onun çözeltileri kullanılarak yapılan kalkopirit liç işleminin asidik sulu sülfat çözeltilerine nazaran yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleştiği vurgulanmıştır (Dong ve ark., 2009).

Abbott ve ark., 1:2 mol oranında kolin klorür (ChCl) ve üre ile hazırladıkları karışımı kullanarak çoğunlukla metal oksitlerden oluşan EAF tozlarından Zn, Cu ve Pb gibi değerli metallerin geri kazanımını sağlayıp bu tozların çevreye ve insan sağlığına zararlarını en aza indirmeye çalışmışlardır. Burada üre/ChCl karışımının seçilmesinin nedeni bu karışımın düşük demir oksit çözünürlüğüne karşın yüksek ZnO ve CuO çözünürlüğüne sahip olmasındandır. Yapılan çalışmalarda, ZnO, Cu₂O ve PbO içeren EAF tozu 2:1 molar oranı ile üre/ChCl karışımında 60 °C'de 48 saat liç edilerek değerli metaller çözeltiliye alınmıştır. Daha sonra bu metaller katodik elektro-birikim yöntemi kullanılarak sıvıdan geri kazanım tamamlanmıştır (Abbott ve ark., 2009).

Huang ve ark., elektrik ve elektronik ekipmanlarında kullanılan ve ağırlıkça yaklaşık %20 bakır içeren baskılı devre kartlarındaki bakır geri kazanmak için bu artık malzemeleri [Bmim]HSO₄ ile liç etmişlerdir. Çalışmalarda iyonik sıvı konsantrasyonu, oksidant ilavesi (H₂O₂), katı/sıvı oranı, liç sıcaklığı ve liç zamanı gibi parametrelerin bakır kazanım oranına olan etkileri incelenmiştir. İyonik sıvı miktarı %10'dan %80'e arttıkça bakır kazanım oranının da %73'den %83'e arttığı gözlenmiş ve bakır kazanımdaki bu sınırlı artışın sebebi artan asitlik derecesine ve çözünen oksijen miktarına bağlanmıştır. Dolayısıyla, bakır kazanımında iyonik sıvı konsantrasyonunun

artışının çok etkili olmadığı ortaya konulmuştur. Artan oksidant ilavesinin, liç sıcaklığının ve zamanın bakır geri kazanımı üzerine olumlu etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Bu parametrelerin aksine artan katı/sıvı oranının bakır geri kazanımı üzerine olumsuz etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Deneysel verilerin ışığında neredeyse %100'e varan (%99,92) bakır geri kazanımıyla en uygun liç şartlarının; %80 (v/v) iyonik sıvı konsantrasyonu, 10 mL %30 H₂O₂ ilavesi, 1:25 (g/mL) katı/sıvı oranı, 70 °C liç sıcaklığı ve 2 saat liç zamanı olarak ifade edilmiştir (Huang ve ark., 2014).

Kılıçarslan ve ark., endüstriyel pirinç artıklarından bakır ve çinko metallerini geri kazanmak için çeşitli oranlarda (%10, %30, %50) iyonik sıvı ([Bmim]HSO₄) kullanarak farklı oksidant ilavesinin (hidrojen peroksit; H₂O₂ ve Potasyum peroksitmonosülfat; KHSO₄) ve liç zamanının metal geri kazanımı üzerine olan etkilerini incelemiştir. Çalışmalar sonunda, %50 [Bmim]HSO₄ içeren çözeltide herhangi bir oksidant ilavesi olmaksızın 4 saat sonunda %99 oranında çinko geri kazanımı elde edilmiştir. Bakır geri kazanımı aynı şartlarda çinkoya göre düşük olup 5 saat sonunda %24 olarak elde edilebilmiştir. Ancak, oksidant ilavesi (hidrojen peroksit; H₂O₂) sonrası aynı çözeltide bakır geri kazanım oranı %24 'den %82'ye kadar çıkmıştır. Hali hazırda %99 çinko kazanımı elde eden araştırmacılar H₂O₂ ilavesinin çinko kazanım oranında herhangi bir artışa sebep olmadığını ancak en yüksek kazanım oranına ulaşılan süreyi 4 saatten 30 dakikaya kadar indirdiğini vurgulamışlardır (Kılıçarslan ve ark., 2014).

Bakkar yaptığı bir çalışmada, EAF tozunun içerdiği çevreye ve insan sağlığına zararlı olan Zn, Cu ve Pb metallerinin geri kazanımı amaçlanmış ve düşük demir oksit çözünürlüğü nedeniyle üre ve kolin klorür karışımı kullanılmıştır. Sonuçta, ZnO, Cu₂O ve PbO seçici olarak liç edilmiş ve elektro-birikim yöntemini kullanarak bu metaller yüklü liç çözeltisinden geri kazanılabilmektedir (Bakkar, 2014).

Atalay ve ark., yapmış oldukları çalışmada elektronik atıklardan bakır geri kazanımı için [Emim]HSO₄ iyonik sıvısını kullanmış ve böylece iyonik sıvılar ile elektronik atıklardan metal geri kazanımının uygulanabilirliğini ve önemini ortaya koymuşlardır. Çalışmada H₂O₂ oksidant varlığında iyonik sıvı konsantrasyonu, liç süresi ve liç sıcaklığı parametreleri araştırılmış ve olumlu sonuçlara ulaşılmıştır (Atalay ve ark., 2015).

Rüşen ve Topçu tarafından Çin-Kur liç atıklarından çinko ve kurşun geri kazanımı ChCl-Üre (1:2) ile oluşturulan ve saf su ile seyreltilmiş DES kullanılarak reaksiyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, çinko ve kurşun

geri kazanımı artan liç sıcaklığı ile artmıştır. En yüksek çinko ve kurşun geri kazanımı saf halde kullanılan DES ile 95 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonrası sırasıyla yaklaşık olarak %56 ve %47 olarak elde edilmiştir (Rüşen ve Topçu, 2017b).

Şahin ve ark., nikel metal hibrid batarya atıklarının tozlarından nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalarda kullanılan batarya tozlarında ağırlıkça %35,70 Fe, %9,95 Al ve %3,45 Mn ve toplam olarak %22,50 oranında lantan, seryum, neodim ve itriyum elementlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Liç deneylerinde 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat (HmimHSO_4) iyonik sıvısı kullanılmıştır. 80 °C reaksiyon sıcaklığında 2 saatlik liç deneylerinden sonra demir, manganez ve itriyum elementleri için geri kazanım değeri %100'e yakın iken, lantan ve seryum için %15 ve neodim için %20 olarak tespit edilmiştir (Şahin ve ark., 2017).

Rüşen ve Topçu değerli atık sınıfına giren bakır anot çamurlarından altın, gümüş ve bakır gibi değerli metallerin geri kazanımında çevreye zararı fazla olan siyanür, kral suyu gibi geleneksel çözücülerin yerine çevre duyarlı çözücülerin kullanımını araştırmışlardır. Deneysel çalışmalarda alternatif çözücü olarak 1-etil-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat [EmimHSO_4] iyonik sıvısının sulu çözeltileri liç reaktifi olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada iyonik sıvı konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı gibi liç verimini etkileyen parametreler Taguchi yöntemi ile sistematik olarak araştırılmıştır. Yapılan deneyler ve analizler sonucunda farklı optimum koşullar altında %89,07 oranında altın ve %50 oranında bakır geri kazanımı elde etmişlerdir (Rüşen ve Topçu, 2017a). Araştırmacıların aynı anot çamuru üzerine yaptıkları bir diğer çalışmada (Rüşen ve Topçu, 2018) ise 1-butil-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat (BmimHSO_4) iyonik sıvısının sulu çözeltilerini liç reaktifi olarak kullanmışlardır. Yapılan deneysel ve istatistiksel çalışmanın sonucunda farklı optimum koşullar altında kayda değer oranda altın (%97,32) ve bakır (%87,59) geri kazanımı elde etmişlerdir. Yazarların yaptığı her iki çalışmanın sonucunda da gümüş geri kazanımı çok düşük oranlarda (<%3) kalmıştır.

Tran ve ark., kullanılmış Li-iyon bataryalarında bulunan lityum kobalt (III) oksit ve lityum nikel mangan kobalt oksit yapılarından değerli metallerin geri kazanımını düşük erime noktalı çözücü kullanarak araştırmışlardır. Kolin klorür ve etilen glikol ile hazırlanan DES ile yapılan çalışmada hem lityum hem de kobalt metalleri için %90 üzerinde geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Ayrıca kullanılmış Li-iyon bataryalarından lityum ve kobalt metallerin ekstraksiyonunda reaksiyon süresinin ve

sıcaklığının oldukça etkili olduğunu ve daha yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerde oksit çözünmesinin daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Yazarlar DES'lerin Li-iyon bataryalarının geri dönüşümü ve stratejik olarak önemli metalleri geri kazanma yöntemlerine alternatif bir kimyasal ortam sağlayacağını belirtmişlerdir (Tran ve ark., 2019).

Peteers ve ark., ömrü tamamlanmış Li-iyon bataryalarından kobalt metalinin geri kazanımında kolin klorür ve sitrik asit ile hazırlanan düşük ötektik noktalı çözücülerin kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bataryalarda bulunan alüminyum ve bakır elementlerinin kobalt(III) için indirgeyici maddeler olduğunu ve hiçbir ilave indirgeme maddesi veya ön ayırma aşaması gerekmeden, % 81 oranında kobaltın geri kazanıldığını ifade etmişlerdir (Peeters ve ark., 2020).

Rodriguez ve ark., geotit (α -FeO(OH)) atığında bulunan Fe, Cu, Zn ve Pb elementlerinin geri kazanımı için kolin klorür – üre (ChCl-üre), kolin klorür – etilen glikol (ChCl-EG), kolin klorür - levülinik asit (ChCl-LevA), levülinik asit - tetrabutylamonyum klorür (LevA-TbaCl) ve levülinik asit - tetrabutylfosfonyum klorür (LevA-TbpCl) karışımları ile hazırlanan düşük erime noktalı çözücülerin kullanımlarını araştırmışlardır. Geotit atığında bulunan Fe, Cu, Zn ve Pb elementlerinin liç verimliliklerin ChCl – üre < ChCl – EG < ChCl – LevA sırasında değiştiği belirtilmiştir. Ayrıca, aynı hidrojen bağ sağlayıcısına sahip DES'ler için Zn ve Fe elementlerinin verimliliklerinin LevA-TbaCl < LevA-ChCl < LevA-TbpCl sırasında değiştiği ifade edilmiştir (Rodriguez ve ark., 2020).

Yukarıda bahsedilen çalışmalara bakıldığında iyonik sıvıların ve düşük erime noktalı çözücülerin bazı cevher ve atıklardan çeşitli metallerin geri kazanımında oldukça etkili olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda aynı anyona sahip imidazolyum katyon temelli iyonik sıvıların ve kolin klorür - üre karışımı ile hazırlanan DES'lerin sıklıkla kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu bilgilerin ışığı altında bu tez çalışmasında, imidazolyum kökenli (Bmim) farklı anyonlara sahip (Cl ve BF₄) iyonik sıvıların sulu çözeltileri ve farklı kompozisyonlarda hazırlanan düşük erime noktalı çözücülerin (DES) önemli bir endüstriyel atık olan anot çamurundan değerli metal geri kazanımında kullanımı araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde, öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılan malzeme ve kimyasallar detaylandırılmış olup devamında anot çamurunun karakterizasyonunda kullanılan teknikler açıklanmıştır. Liç deneylerinde kullanılan deney düzenekleri ve liç reaktiflerinin hazırlanması aktarılmıştır. Ayrıca, değerli metallerin liçi için optimum çalışma şartlarının belirlenmesinde kullanılan Taguchi yöntemi tanıtılmıştır. Son olarak, iyonik sıvı liç çözeltilerinden metal eldesi için uygulanan yöntem anlatılmıştır.

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Liç deneylerinde kullanılan anot çamuru Denizli’de faaliyet gösteren ve tel bakır üretimi gerçekleştiren Er-Bakır Elektrolitik Bakır Mamulleri A.Ş’den temin edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan anot çamuru firma tarafından kurutulmuş ve öğütülmüş olarak gönderilmiştir. Firmadan gönderilen anot çamurunun karakterizasyonu öncesinde homojenliği sağlamak amacıyla KMÜ Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Retsch marka PM100 model bilyeli eksenel değirmende 300 devir/dk karıştırma hızında 1 dakika boyunca karıştırılmıştır. Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun fotoğrafı Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Liç deneylerinde kullanılan anot çamuru

Anot çamurundan değerli metallerin geri kazanılması için çözücü reaktifi olarak kullanılan iyonik sıvılar ticari olarak satın alınmıştır. Liç deneylerinde kullanılan 1-bütıl-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (BmimBF_4) ve 1-bütıl-3-metil imidazolyum

klorür (BmimCl) iyonik sıvıları ABCR GmbH firmasından temin edilmiştir. Düşük ötektik noktalı çözücülerin hazırlanması için ticari olarak Sigma Aldrich firmasından temin edilen kolin klorür (C_5H_4ClNO , > 98%), üre (CH_4N_2O , > %99) ve etilen glikol ($C_2H_6O_2$, >%98) ilave bir saflaştırma ve kurutma yapılmadan kullanılmıştır. Sigma Aldrich firmasından ticari olarak satın alınan hidroklorik asit liç deneylerinden sonra yıkama suyunu hazırlamak ve liç çözeltilerinin analizi öncesinde yapılan seyreltme işlemleri için kullanılmıştır.

3.2. Karakterizasyon Teknikler

3.2.1. Fiziksel Analiz

Bakır anot çamurunun fiziksel özellikleri, numunenin içerdiği nem miktarı, kütleli yoğunluğu ve partikül boyutu belirlenerek tespit edilmiştir. Bakır anot çamurunun ihtiva ettiği nem miktarını belirlemek için 10 g anot çamuru önceden 105 °C sıcaklığa ayarlanmış etüv içerisine yerleştirilmiş, ağırlığı sabit kalana kadar her saat başı karıştırılmış ve ağırlığı ölçülmüştür.

Bakır anot çamurunun kütleli yoğunluğu tespit etmek için 100 mL'lik mezür içerisine anot çamuru hem sıkıştırılarak hem de sıkıştırmadan doldurulmuş ve bu iki durum için de kütleli yoğunluk değerleri tespit edilmiştir.

Liç deneylerinde metal geri kazanım değerini etkileyen önemli bir parametre olan partikül boyutunu belirlemek için numune elek analizine tabi tutulmuştur. Bakır anot çamurunun elek analizi KMÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Metalurjisi Laboratuvarında bulunan farklı elek boyutlarına sahip Loyka ESM-200 model sarsıntılı elek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Eleme işleminden sonra elek seti sarsma makinesinden alınarak, her elek üstünde kalan toz miktarı tartılıp kaydedilmiştir.

3.2.2. Kimyasal Analiz

Anot çamurunun içerdiği değerli metallerin miktarlarını tespit etmek için yapılan kimyasal analiz Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı Ar-Ge Eğitim ve Ölçme Merkezinde ve Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü Analitik Kimya Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Anot çamurunun sahip olduğu altın, gümüş ve PMG metallerin analizinde eski, güvenilir ve gravimetrik bir yöntem olan kupelasyon

yöntemi kullanılmıştır. Diğer elementlerin miktarlarının tespit edilmesinde Perkin Elmer Optima 4300DV model ICP-OES ve Perkin Elmer DRC III model ICP-MS cihazları kullanılmıştır.

3.2.3. Mineralojik Analiz

Anot çamurunun yapısal özelliklerini, iyonik sıvılarla yapılan liç deneylerinden sonra anot çamurunun yapısında meydana gelen olası değişiklikleri, liç sırasında meydana gelen çöktürmeleri ve sementasyon deneylerinden sonra elde edilen metalik ürünlerin fazlarını belirlemek amacıyla KMÜ Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (BİLTEM) bulunan Bruker Advance D8 model (1,5406 dalga boylu Cu kaynağı) X-ışınları kırınım cihazı kullanılmıştır. Bakır anot çamurunun mineralojik özelliklerinin detaylı analizini gerçekleştirmek için KMÜ BİLTEM'de bulunan enerji dağılımlı X-Ray (EDS) spektroskopili Hitachi SU5000 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) cihazı kullanılmıştır. Ayrıca, bakır anot çamurunun yüzeyinin kimyasal özellikleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan Specs – Flex marka X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile tespit edilmiştir.

DES liç çözeltisinde mevcut fonksiyonel grupların varlığını ve çözünme reaksiyonunda rol alan fonksiyonel grupların tespiti için yapılan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi analizinde (FTIR) Bruker Vertex 70 model FTIR cihazı kullanılmıştır.

3.3. Liç Deneylerinde Kullanılan Optimizasyon Yöntemi

Deney tasarımı yöntemi, 1920'li yıllarda İngiliz istatistikçi Ronald Fisher tarafından tarım alanında üretim verimini arttırmak için yaptığı çalışmalar sonucunda bulunmuş ve geliştirilmiş bir kavramdır. Deney tasarımı, yapılacak deneyleri bir matematik modele uygun hale getirmeye yarayan, deneylerin planlanması, elde edilen verilerin analizi ve sonuçları yorumlama aşamalarının gerçekleştirildiği istatistiksel bir yöntemdir. 1970'li yıllara kadar sık kullanılmayan bu yöntem, Japon araştırmacı Dr. Genichi Taguchi tarafından, yöntemin temellinde köklü değişiklikler yapmadan, üretim süreçlerindeki uygulamalar üzerine yaptığı çalışmalar sonucunda geliştirilmiş ve Taguchi Yöntemi olarak adlandırılmıştır (Behnajady ve ark., 2012). Taguchi yöntemi,

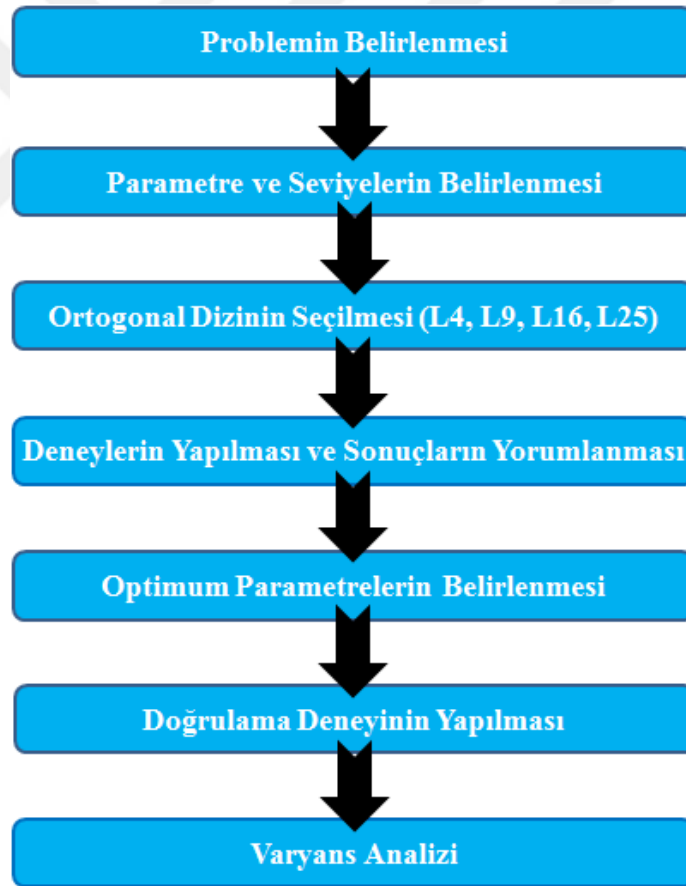
yüksek kalitede ve düşük maliyetle ürün elde etmek için uzun yıllardır kullanılan bir deney tasarım metodu olup birçok alanda üretim süreçlerinin optimizasyonu için sıklıkla başvurulmuş bir yöntemdir (Taguchi ve ark., 2005; Ni'am ve ark., 2019). Bu tez çalışmasında, anot çamurundan değerli metallerin geri kazanılmasında yapılan deneylerin sonuçlarını optimize etmek için liç çalışmalarında da sıklıkla kullanılan Taguchi yöntemi tercih edilmiştir.

Dr. Taguchi'nin geliştirdiği bu yöntem, üretimde verimi yükseltmek ve değişkenliği azaltmak için ürünün kalitesine etki eden parametrelerin ve seviyelerinin en uygun kombinasyonunu seçer. Proseslerin verimini etkileyen her bir parametrenin her bir seviyesini içeren tüm kombinasyonlar için oldukça fazla deney yapılması gereken durumlarda, Taguchi yöntemi kullanılarak çok daha az sayıda deneysel çalışma yapılarak sonuca ulaşmak mümkündür. Taguchi yöntemini diğer istatistiksel yöntemlerden ayıran en önemli özelliği, ürünün kalitesini etkileyen parametreleri iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlamasıdır. Taguchi yöntemi, süreç sonunda elde edilen ürünlerin hedeflenen kalitede üretilmesi gerektiğini ifade etmekte ve hedeften sapma ile birlikte kayıplarının da başladığını belirtmektedir. Dr. Taguchi'ye göre meydana gelen kayıpların giderilmesinin ancak iyi bir deneysel tasarım ve hedef değer etrafında değişkenliğin azaltılması ile sağlanabileceğini ifade eder. Taguchi yöntemi; sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımı olmak üzere üç temel kavram üzerine kurulmuştur (Tozkoparan, 2010).

- Sistem tasarımı Taguchi yönteminin ilk aşamasıdır. Bu aşamada süreç ile ilgili benzer veriler yorumlanır, ürünün kalitesine ulaşılması için gerekli teknolojiler belirlenir ve sürece olan uygunluğu kontrol edilir. Bu aşamanın en temel amacı en az maliyetle yüksek kalitede ürün elde etmektir (Pınarbaşı, 2019).
- Parametre tasarımı aşaması ürün kalitesini geliştirmede en etkili çalışmaların yapılabileceği aşamadır. Parametre tasarımının yapılmasındaki amaç ürün kalitesinde değişkenlik meydana getiren kontrol edilen ve edilemeyen parametrelerin en iyi seviyelerini belirleyerek ürün kalitesindeki değişkenlikleri en aza indirmektir (Mercan, 2019).
- Tolerans aşaması en kaliteli ürünü elde etmek için belirlenen parametre ve seviyeleri ile yapılan deneyler sonrasında ürün kalitesinde meydana gelen değişiklikleri azaltmak için yapılır. Bu aşamada deneyler sonrasında elde edilen

verilerden yararlanarak ürün kalitesinin hedef değerden sapma göstermesinin oluşturduğu kayıplar tespit edilir ve bu sapmalar azaltılır (İçen, 2019).

Taguchi yöntemi uygulanırken bir akış şeması takip edilir. Bu akışın ilk adımı problemin ortaya konması ile başlar. Araştırılacak olan problemi etkileyen parametreler ve parametrelerin seviyeleri belirlenir. Belirlenen parametre ve seviyeler için en iyi ortogonal dizin seçilir. Seçilen ortogonal dizine göre deneyler yapılır ve performans karakteristiğine göre sonuçlar analiz edilir. Deneyler yapılırken deney sonuçlarının iklim şartlarından ve insan hatasından etkilenmemesi için rastgele yapılması tavsiye edilir. Analiz edilen sonuçlara göre belirlenen optimum koşullarda doğrulama deneyi gerçekleştirilir. Son adım olarak varyans analiz yapılarak deneysel sonuçlar yorumlanır ve incelen parametrelerin sonuç üzerine olan etkisi tespit edilir. Taguchi yönteminin akış şeması Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Taguchi yönteminin akış şeması (Taguchi ve ark., 2005)

Taguchi yönteminin akış şemasındaki adımlar aşağıda anlatılmıştır:

- a. Problemin belirlenmesi: Taguchi yönteminde yapılması gereken ilk aşama incelenecek problemin belirlenmesidir. Ürün kalitesine etki eden parametrelerin

ve deney sonuçlarının analizinde kullanılacak yöntemlerin belirlenmesi için bu aşama oldukça önemlidir (Karanfil, 2017).

- b. Parametre ve seviyelerin belirlenmesi: Taguchi yönteminde problem belirlendikten sonra çalışmanın amacına göre uygun ürün kalitesinin ölçüldüğü performans karakteristiği belirlenir. Daha sonra performans karakteristiğine etki edebilecek tüm parametreler ve seviyeleri seçilir. Seviyeler arasındaki fark çok küçük olursa parametre etkisi gözlemlenemezken, farkın büyük olması durumunda bir parametre daha baskın gelebilir. Belirlenen parametre ve seviyeleri birden fazla olabilir ve sayı arttıkça deney tasarımı ile birlikte yapılması gereken deney sayısının artacağı göz önünde bulundurulmalıdır (Mercan, 2019).
- c. Ortogonal dizinin seçilmesi: Matematiksel bir buluş olarak ortaya çıkan ortogonal diziler hangi parametrelerin hangi deneyde kullanılacağını ifade eder. Dr. Taguchi çok fazla deney yapılması gereken durumlarda kendine özgü ortogonal diziler oluşturmuştur. Ortogonal dizilerin en önemli özellikleri birçok parametrenin en az sayıda deney ile değerlendirilmesi ve geleneksel yöntemden farklı olarak parametre kademelerini teker teker değiştirmek yerine eş zamanlı olarak değiştirme yapması önermesidir (Dhawan ve ark., 2011). Çok parametrelili ve seviyeli olan deneyler belirlenen tüm parametre ve seviyelerinin olası tüm kombinasyonlarından oluşur. Örneğin 5 parametre içeren bir deney düzeneğinde her bir parametre 5 seviyeye sahip ise, yapılması gereken tüm deneylerin sayısı 3125'dir ($5^5 = 3125$). Böyle bir durumda tüm deneylerin yapılması maliyet ve zaman açısından olumsuzluk doğuracağından, belirlenen parametre ve seviye sayılarına göre uygun ortogonal dizi seçilerek daha az sayıda (25 deney) deney ile benzer sonuçlar elde etmek mümkündür. Dr. Taguchi'nin çalışmaları sonrasında oluşturduğu ortogonal dizi seçim tablosu Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.
- d. Deneylerin yapılması ve sonuçların analizi: Bir araştırmanın sonucunun temelini yapılan deneylerden elde edilecek veriler oluşturur. Ürün kalitesine etki eden parametreler ve uygun deney tasarımı belirlendikten sonra araştırmanın sağlığı için verilerin dikkatli bir şekilde toplanmalıdır. Ortogonal deney düzeneği takip edilerek yapılan araştırmalarda deneyler genellikle rastgele bir sıra ile yapılır. Veriler toplandıktan sonra parametrelerin ürün kalitesine etkisinin belirlenmesi

için analiz edilmelidir. Taguchi yöntemini kullanan birçok araştırmacı verilerin analizi için genellikle varyans analizi yöntemini kullanmaktadır (Yücel, 2011).

Çizelge 3.1. Ortogonal dizi seçim tablosu (Taguchi ve ark., 2005)

		Seviye Sayısı			
		2	3	4	5
Parametre Sayısı	2	L ₄	L ₉	L' ₁₆	L ₂₅
	3	L ₄	L ₉	L' ₁₆	L ₂₅
	4	L ₈	L ₉	L' ₁₆	L ₂₅
	5	L ₈	L ₁₈	L' ₁₆	L ₂₅
	6	L ₈	L ₁₈	L' ₃₂	L ₂₅
	7	L ₈	L ₁₈	L' ₃₂	L ₅₀
	8	L ₁₂	L ₁₈	L' ₃₂	L ₅₀
	9	L ₁₂	L ₂₇	L' ₃₂	L ₅₀
	10	L ₁₂	L ₂₇	L' ₃₂	L ₅₀
	11	L ₁₂	L ₂₇		L ₅₀
	12	L ₁₆	L ₂₇		L ₅₀
	13	L ₁₆	L ₂₇		
	14	L ₁₆	L ₃₆		
	15	L ₁₆	L ₃₆		
	16	L ₃₂	L ₃₆		
	17	L ₃₂	L ₃₆		
	18	L ₃₂	L ₃₆		
	19	L ₃₂	L ₃₆		
	20	L ₃₂	L ₃₆		
	21	L ₃₂	L ₃₆		
	22	L ₃₂	L ₃₆		
	23	L ₃₂	L ₃₆		
	24	L ₃₂			
	25	L ₃₂			
	26	L ₃₂			

- e. Optimum parametrelerin belirlenmesi: Taguchi yönteminde ortogonal dizi takip edilerek yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar bir formül ile sinyal/gürültü oranına (signal/noise, S/N) çevrilerek analiz değişkeni ya da performans istatistiği olarak değerlendirilmektedir. Dr. Taguchi incelenen probleme bağlı olarak kullanılabilecek üç ayrı sinyal/gürültü oranı geliştirmiştir. Dr. Taguchi'nin geliştirdiği performans istatistik denklemleri aşağıda verilmiştir (Kim ve ark., 2009).

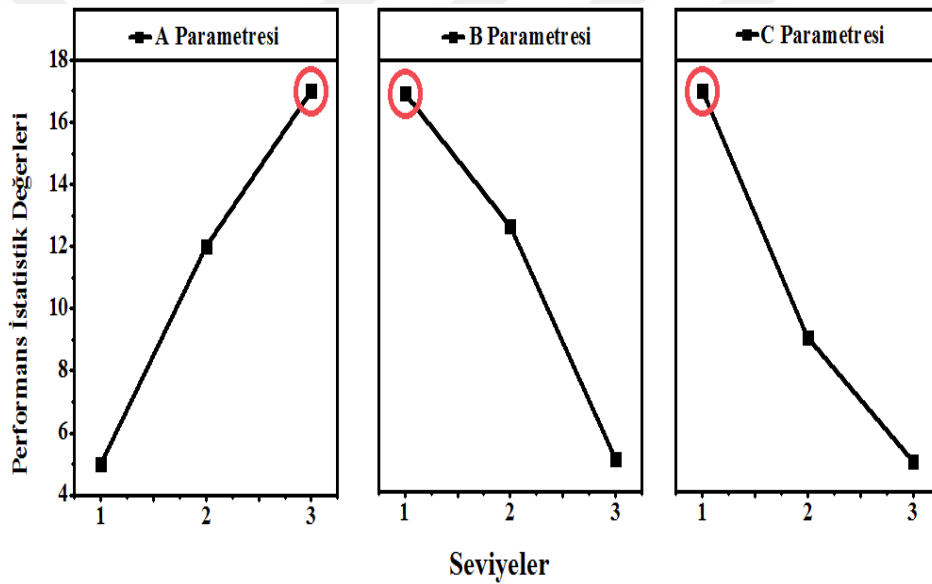
$$[S/N]_L = -10 \cdot \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) , \text{ en büyük en iyi} \quad (3.1)$$

$$[S/N]_S = -10 \cdot \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) , \text{ en küçük en iyi} \quad (3.2)$$

$$[S/N]_N = 10 \cdot \log \left(\frac{\bar{y}^2}{s^2} \right) \quad , \text{ nominal en iyi} \quad (3.3)$$

burada $[S/N]_L$, $[S/N]_S$ ve $[S/N]_N$ performans istatistikleri, n :tekrar eden deney sayısı, y : yapılan deney sonrasında elde edilen değerdir.

Taguchi yönteminde bir deney programının optimum koşullarını belirlerken performans istatistik grafikleri kullanılır. Bu grafikte “*en büyük en iyi*” optimum koşulu belirlenirken yaygın olarak performans istatistik grafiklerinin tepe noktaları seçilir. Örnek bir prosese ait performans istatistik grafiği ve tepe noktaları Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Örnek performans istatistik grafikleri ve tepe noktaları (Topçu, 2016)

Bu örnek grafikte optimum koşul; A parametresi için 3. seviye, B parametresi için 1. seviye ve C parametresi için 1. seviye olarak belirlenmiştir. Taguchi optimizasyon yönteminin en önemli adımlarından biri tanesi de tespit edilen koşulda elde edilecek sonucu tahmin etmek ve tahmin edilen sonucu doğrulama deneyi yaparak onaylamaktır. Değerlendirmeler sonucu belirlenen optimum koşul takip edilerek ortogonal deney düzeneğinde yer almamış ve deneyler sırasında yapılmamış olabilir. Böyle bir durumda aşağıda verilen eşitlik kullanılarak sonuç tahmin edilebilir (Torkaman ve ark., 2010; Edrissi ve ark., 2011):

$$[S/N]_{Tahmini} = [S/N]_m + \sum_{i=1}^n ([S/N]_i - [S/N]_m) \quad (3.4)$$

burada $[S/N]_m$ tüm deneylerin $[S/N]_L$ değerlerinin aritmetik ortalaması, $[S/N]_i$ incelenen her bir parametrenin optimum seviyesindeki $[S/N]_L$ değerlerinin aritmetik ortalamasıdır.

- f. Doğrulama deneyinin yapılması: Yapılan analizler ve hesaplamalar sonrasında belirlenen en iyi şartlar altında tekrar yapılan deneye doğrulama deneyi denir. Yapılan doğrulama deneyi sonucunda belirlenen optimum parametre-seviye kombinasyonunda en iyi sonuç elde edilirse optimizasyon işlemi amacına ulaşmış olur.

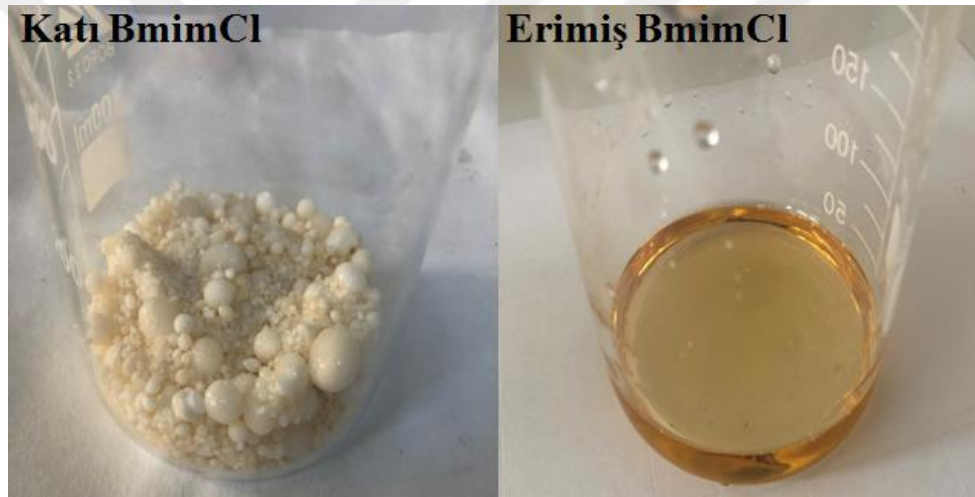
- g. Varyans analizi

1920'lerde İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarafından geliştirilen varyans analizi (analysis of variance, ANOVA) bir prosesi etkileyen çeşitli parametrelerin ortalamaları arasındaki farkları tanımlamak ve deneysel verilerin yorumlanmasında kullanılan istatistiksel bir yöntemdir (Safarzadeh ve ark., 2008). Varyans analizinin amacı, incelenen parametrelerin ürün ve hizmetin kalitesi üzerine sonuç değerlerinin ne oranda etkilediklerini ve nasıl bir değişkenliğe sebep olduklarını ortaya koymaktır. ANOVA analizi birçok araştırmacı tarafından, deney sonuçlarını etkileyen parametrelerinin sonuç üzerine etkisini incelemek için kullanılmıştır (Khoei ve ark., 1999). ANOVA analizinde, yöntemi geliştiren Fisher'in baş harfini temsilen F değeri olarak adlandırılan ve hangi parametrenin proses üzerine en etkin olduğunu gösteren istatistiksel bir değer vardır. Analiz sonucunda elde edilen en büyük F değerine sahip parametre, proses üzerinde en etkili olan parametre olarak değerlendirilmektedir.

3.4. Anot Çamurunun Farklı İyonik Sıvılarla Liç Edilmesi

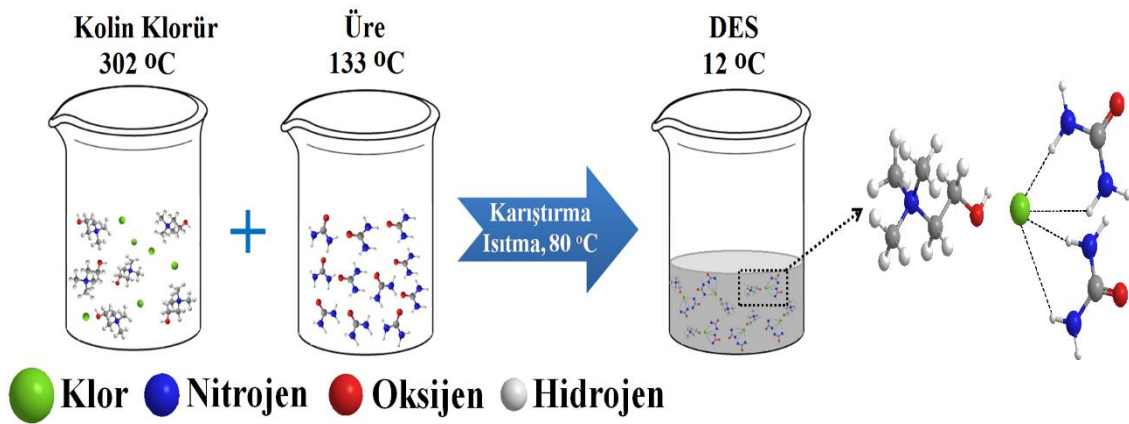
3.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Liç deneylerinde çözücü olarak kullanılan BmimBF₄ ve BmimCl iyonik sıvıları saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan BmimBF₄ iyonik sıvısı saf su ile karıştırılarak istenilen konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. Bunun aksine, oda sıcaklığında yumuşak ve katı halde bulunan BmimCl iyonik sıvısı literatürde belirtildiği üzere 70 °C’de eritilmiş ve daha sonra saf su ile seyreltilmiştir (Kılıçarslan, 2016). BmimCl iyonik sıvısının katı ve erimiş hali Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Katı ve erimiş BmimCl iyonik sıvısı

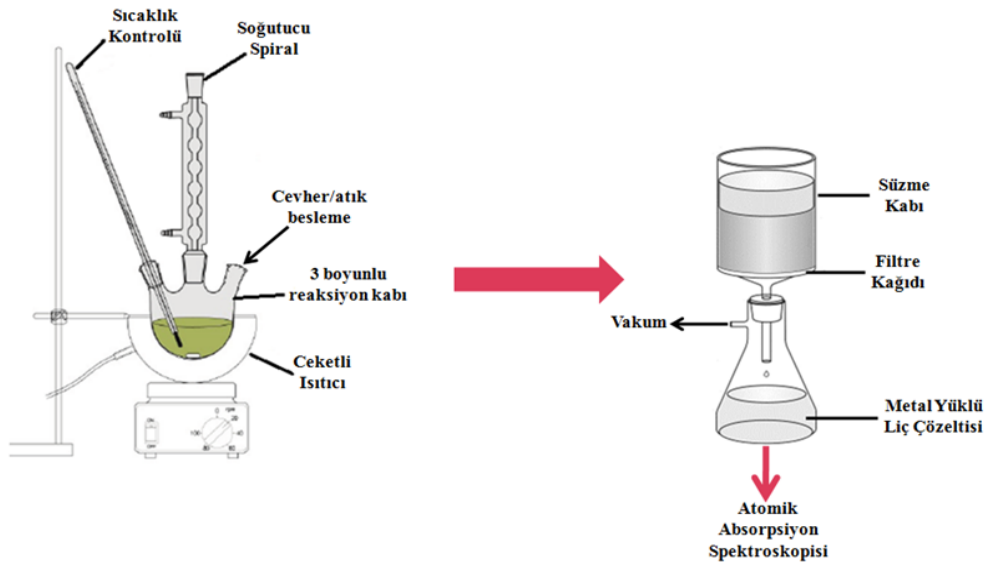
Ticari olarak satın alına ChCl, üre ve etilen glikol farklı kompozisyonlarda düşük erime noktalı çözücülerini hazırlamak için ilave bir saflaştırma ve kurutma yapılmadan kullanılmıştır. Literatürde belirttiği üzere ChCl ve üre ile hazırlanan DES’ler yüksek viskoziteye sahiptir (Yadav ve Pandey, 2014). Bu nedenle etilen glikol ve saf su kullanarak daha düşük viskoziteye sahip farklı DES’ler çözücü olarak hazırlanmıştır. Farklı DES türleri ChCl – üre, ChCl – Etilen Glikol ve ChCl – üre – etilen glikol bileşenleri sırasıyla 1:2, 1:2 ve 1:0,5:1,5 molar oranda karıştırılarak elde edilmiştir. Düşük erime noktalı çözücülerin hazırlanması şematik olarak Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Düşük ötektik noktalı çözücülerin hazırlanması

3.4.2. Liç Deneyleri

Bakır anot çamurundan değerli metallerin geri kazanımı için gerçekleştirilen tüm liç deneyleri, ceketli ısıtıcıya yerleştirilmiş üç boyunlu cam hazneler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Liç ortamının sıcaklığı $\pm 0,5$ °C duyarlılığına sahip sıcaklık sensörü ile kontrol edilmiştir. Liç deneyleri sırasında manyetik karıştırıcının hızı 600 devir/dk ve çözelti hacimleri 50 mL sabit değerde tutulmuştur. Liç sırasında buharlaşmadan kaynaklanan hacim kayıplarını önlemek için soğutucu spiral kullanılmıştır. Liç deneylerinden sonra elde edilen bulamaçlar vakum pompası yardımıyla süzölmüş ve liç atıkları saf su ile yıkanarak metal yüklü liç çözeltileri elde edilmiştir. Liç deneyleri ve süzme işlemleri için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.6’de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Liç işlemleri ve süzme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği

Her bir metalin liç verimini belirlemek için, 0,1 M HCl çözeltisi ile kademeli olarak seyreltilmiş olan metal yüklü liç çözeltileri Perkin Elmer PinAccl900T model atomik absorpsiyon (AAS) cihazı kullanarak analiz edilmiştir. AAS ile yapılan analizlerden önce, kalibrasyon eğrisi 5 ayrı konsantride olan AAS standardı kullanarak çizilmiştir ve sadece 0,999'dan büyük korelasyon katsayısı elde edildikten sonra analizler gerçekleştirilmiştir. Değerli metallerin liç verimlerini tespit etmek için katı ve sıvı temelli olmak üzere iki ayrı denklem kullanılmış, ancak analiz sonuçları AAS ve ICP-OES cihazı ile liç çözeltilerinden gerçekleştirildiği için sıvı temelli liç verimi oranları esas alınmıştır.

$$\%Liç Verimi_{Katıdan} = \left[1 - \left(\frac{M_{LS} * W_{LS}}{M_{LÖ} * W_{LÖ}} \right) \right] * 100 \quad (3.5)$$

$$\%Liç Verimi_{Sıvıdan} = \left(\frac{M_{LS} * V_{LS} * SF}{W_{LÖ} * M_{LÖ}} \right) * 100 \quad (3.6)$$

Burada, % Liç verimi: Her bir metal için anot çamurundan metal liç verimidir. Katı temelli liç verimi denkleminde (3.5), M_{LS} : Liç sonrası metalin anot çamuru içerisindeki ağırlık oranı (ağ. %), W_{LS} : Liç sonrası kalan anot çamurunun ağırlığı (g), $M_{LÖ}$: Liç öncesi metalin anot çamuru içerisindeki ağırlık oranı (ağ. %), $W_{LÖ}$: Liç öncesi anot çamuru ağırlığıdır. Sıvı temelli liç verimi denkleminde (3.6) M_{LS} : Liç sonrası liç çözeltisindeki değerli metal miktarı (ağ.%), V_{LS} : yüklü liç çözeltisinin hacmi (L), $M_{LÖ}$: Liç öncesi metalin anot çamuru içerisindeki ağırlık oranı (ağ. %), $W_{LÖ}$: liç öncesi anot çamuru ağırlığıdır (g) ve SF seyreltme faktörüdür.

3.5. Sementasyon Deneyleri

Liç çözeltilerinden metal geri kazanımı sementasyon deneyleri ile gerçekleştirilmiştir. Sementasyon deneylerinden önce en yüksek bakır liç verimi belirlenen liç şartları altında deney yapılarak her bir iyonik sıvı için 500 mL stok liç çözeltisi hazırlanmıştır. Sementasyon deneylerinde liç çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için sıcaklık ve süre parametreleri incelenmiştir. DES liç çözeltisi için 25, 50, 75 ve 95 °C sementasyon sıcaklıkları incelenirken, BmimBF₄ liç çözeltisi su içerdiğinden dolayı çözeltinin sabit hacmini korumak amacıyla yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmamıştır. Bunun yerine BmimBF₄ liç çözeltisinden metal geri kazanımı

için 25, 35 ve 45 °C'lerdeki sıcaklıkların sementasyona etkisi araştırılmıştır. Sementasyon deneylerinde liç işlemlerinden sonra çözünen metale göre galvanik seride daha anodik bir metal indirgeyici metal (kurşun, demir, alüminyum, çinko) olarak seçilmiştir. Liç çözeltisinden metal geri kazanımı için kullanılan 1,5 mm kalınlığındaki metalik levhalar 3x3 cm ebatlarında kesilmiş ve deney öncesinde yüzeyleri HCl asit çözeltisi ile temizlenmiştir. Daha sonra hazırlanan stok liç çözeltilerinden 40 mL alınarak metal levhalar istenen deney sıcaklığında liç çözeltisi içerisine daldırılmış ve çözelti sabit hızda (300 devir/dk) karıştırılmıştır. Sementasyon deneylerinden sonra metal levhalar çözeltiden çıkartılmış ve çözelti filtre kâğıdı ile süzölmüştür. Daha sonra çözelti uygun oranda seyreltilerek AAS bakır içeriği analiz edilmiş ve sementasyon verimi aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Sementasyon\ Verimi\ (\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_1} * 100 \quad (3.7)$$

Burada C_1 sementasyon deneylerinden önce liç çözeltisinin metal içeriği ve C_2 sementasyon deneylerinden sonra liç çözeltisinin metal içeriğidir. Sementasyon deneylerinden sonra elde edilen ürünler saf su ve etil alkolle yıkanarak, XRD ve SEM/EDS yöntemleri ile analiz edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Tez çalışmasının bu kısmında öncelikle liç deneylerinde kullanılan bakır anot çamurunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonuna ait bulgular verilmiştir. Daha sonra bakır anot çamurundan değerli metallerin çözeltiye alınmasına yönelik farklı iyonik sıvıların (DES, BmimBF₄ ve BmimCl) kullanımı sonucunda elde edilen deneysel veriler sunulmuştur. Ayrıca bu bölümde, liç deneyleri sonucu elde edilen liç verimi değerleri kullanılarak her bir değerli metal için performans istatistikleri oluşturulmuş ve ANOVA analizleri yapılarak sonuçlar üzerine etken parametreler belirlenmiştir. Liç deneyleri sırasında uygulanan prosedürler, liç deneyleri sonrasında elde edilen çözeltilerde gözlemlenen değişiklikler ve liç deneyleri sonrasında anot çamuru bünyesinde meydana gelen değişiklikler de bu bölümde açıklanmıştır. Son olarak bu bölümde, optimum şartlar altında yapılan liç deneylerinden sonra elde edilen çözeltilerden bakırın metalik olarak elde edilmesi için yapılan sementasyon çalışmalarının sonuçları verilmiştir.

4.1. Anot Çamurunun Fiziksel Analizi

Anot çamurun ihtiva ettiği nem miktarı ve kütleli yoğunluğu tespit etmek için yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Anot çamurunun ihtiva ettiği nem miktarı ve kütleli yoğunluğu

Numune	Nem Miktarı (%)	Sıkıştırılmadan elde edilen kütleli yoğunluk (gr/cm ³)	Sıkıştırılarak elde edilen kütleli yoğunluk (gr/cm ³)
Anot Çamuru	%1,15	1,88	2,52

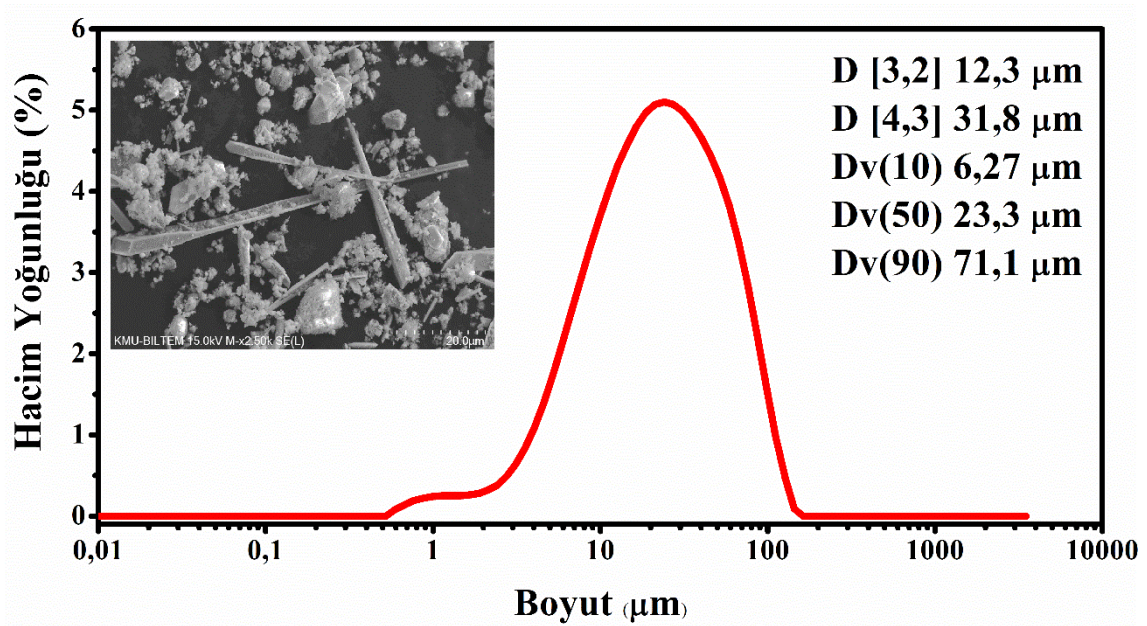
Anot çamuru bakır üretim tesislerinde bulunan elektroliz sisteminin tabanında biriktiğinden, adından da anlaşılacağı üzere çamur kıvamında bir yapıda oluşmaktadır. Bu sebeple oldukça nemli (% 30-35 su içeren) bir atıktır. Ancak, bu çalışmada kullanılan anot çamuru firma tarafından kurutulmuş ve öğütülmüş olarak temin edildiğinden yapılan nem tayini deneyinde nem miktarı yaklaşık olarak %1 civarında çıkmıştır.

Liç çalışmalarında kullanılan anot çamurunun partikül boyutu dağılımı sarsıntılı elek ve parçacık boyutu analiz cihazı ile tespit edilmiştir. Sarsıntılı elek analizi sonuçları Çizelge 4.2’de partikül boyut dağılımı ise Şekil 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Anot çamurunun sarsıntılı elek analizi

Partikül Boyutu	Ağırlıkça Miktar (g)	% Oran
+ 496 μm	0,11	0,44
+243 μm	0,31	1,24
+131 μm	0,49	1,95
+77 μm	1,55	6,20
+33 μm	5,76	23,04
Elek altı	16,78	67,12
Toplam	25,00	100

Çizelge 4.2’te verilen sarsıntılı elek analizi sonucuna göre liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun sahip olduğu partikül boyutu oldukça küçüktür. Yapılan elek analizine göre anot çamurunun sahip olduğu partiküllerin %67’si 33 μm altında ve %90’dan fazlası ise 77 μm ’den daha küçüktür.

**Şekil 4.1.** Anot çamuruna ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ile partikül boyut dağılımı

Şekil 4.1’de gösterilen SEM görüntüsüne göre, liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun farklı tane boyutlarına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Anot çamurunun partikül boyutu analizinden elde edilen Dv(90), Dv(50) ve Dv(10) gibi değerleri numunedeki toplam malzemenin hacminin sırasıyla %90’ına, %50’sine ve %10’una denk gelen noktaları belirlemektedir. Birçok araştırmacı cevherlerin tane boyutunu tanımlamada Dv(50) değerini kriter olarak belirtmektedir. Bu sebeple, deneysel

çalışmalarda kullanılan anot çamurunun %50'sinin tane boyutunun 23,3 µm veya daha küçük boyuta sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca, anot çamurunun partikül boyutu analizine göre, toz halinde bulunan anot çamurunun sahip olduğu tanelerin %90'ının 71,1 µm'den daha küçük boyutta olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç sarsıntılı elek analizi sonuçları ile uyum göstermektedir. Hidrometalurjik yöntemler kullanarak metal üretimi/geri kazanımı çalışmalarında proses verimini önemli ölçüde etkileyen parametrelerden biri de tane boyutu değişkenidir. Bu tez çalışmasından sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı değişkenleri ile birlikte tane boyutu da incelenecek parametrelerden bir olarak düşünülmesine karşın yapılan elek analizi sonucunda farklı tane boyutlarında çalışma yapılabilecek numune miktarının elde edilememesi sebebiyle, tane boyutunun anot çamurundan değerli metal liçi üzerine etkisinin incelenmesi mümkün olmamıştır.

4.2. Anot Çamurunun Kimyasal Analizi

Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4.3. Anot çamurunun kimyasal kompozisyonu

Element	Cu	Sn	Pb	S	Ba	Au*	Ag*
%	23,1	20,51	15,42	4,11	5,87	21,9	2204,2
Element	Ni	Sb	Sr	Zn	Bi	Se*	Te*
%	0,82	0,24	0,14	0,13	0,11	413	83

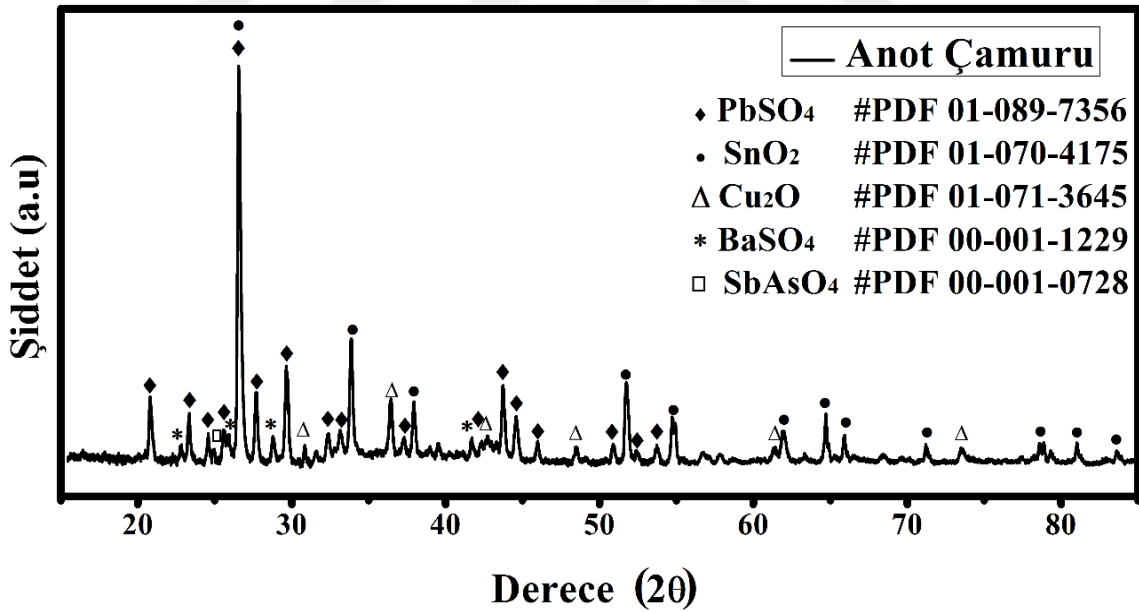
*: Anot çamuru bünyesindeki ağırlıkça oranları ppm seviyesindedir.

Çizelge 4.3'ten de anlaşılacağı üzere tez çalışmalarında kullanılan anot çamurunun ana yapısını bakır, kalay ve kurşun elementleri oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun az miktarda Ba, Ni, Sb, Sr, Zn ve Bi elementlerini de ihtiva ettiği tespit edilmiştir. Ayrıca anot çamurunun kayda değer oranda kıymetli (21,9 ppm Au ve 2204,2 ppm Ag) metalleri içerdiği belirlenmiştir. Anot çamuru atıkları genellikle selenyum ve tellür elementleri için birincil kaynak olarak gösterilmektedir. Bu çalışmada kullanılan anot çamurunun ise 413 ppm selenyum ve 83 ppm tellür elementlerini bünyesinde bulundurduğu tespit edilmiştir. Liu ve ark.,'nın yaptıkları bir çalışmada genel olarak bir anot çamurunun sahip olduğu mineralojik yapıyı ortaya koyarak dünya genelinde farklı rafinerilerde ortaya çıkan anot

çamurlarının farklı kimyasal yapılar gösterdiğini belirtmişlerdir (Liu ve ark., 2020b). Bu çalışmada araştırmacılar, anot çamurlarının elementel olarak ağırlıkça %7 – 53,4 aralığında Cu, %0,02 – 0,4237 aralığına Au, % 0,46 – 22,25 aralığında Ag, %0,6 – 13,66 aralığında Se ve %0,2 – 3,1 aralığında Te içerebileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan anot çamurunun kompozisyonu farklı rafinelerde ortaya çıkan diğer anot çamurları ile kıyaslandığında Au, Ag, Se ve Te gibi kıymetli metallerin literatürde belirtilen oranlara göre oldukça az olduğu yapılan kimyasal analiz ile ortaya konulmuştur. Bu durumun temel sebebi, anot çamurunun tedarik edildiği bakır üretim tesisinde çoğunlukla daha önce rafine edilmiş hurda bakır malzemelerinin ham madde olarak kullanılmasıyla ifade edilebilir.

4.3. Anot Çamurunun Mineralojik Analizi

Anot çamurunun 15 – 85° arasında elde edilen X-ışını kırınım deseni Şekil 4.2’de gösterilmektedir.

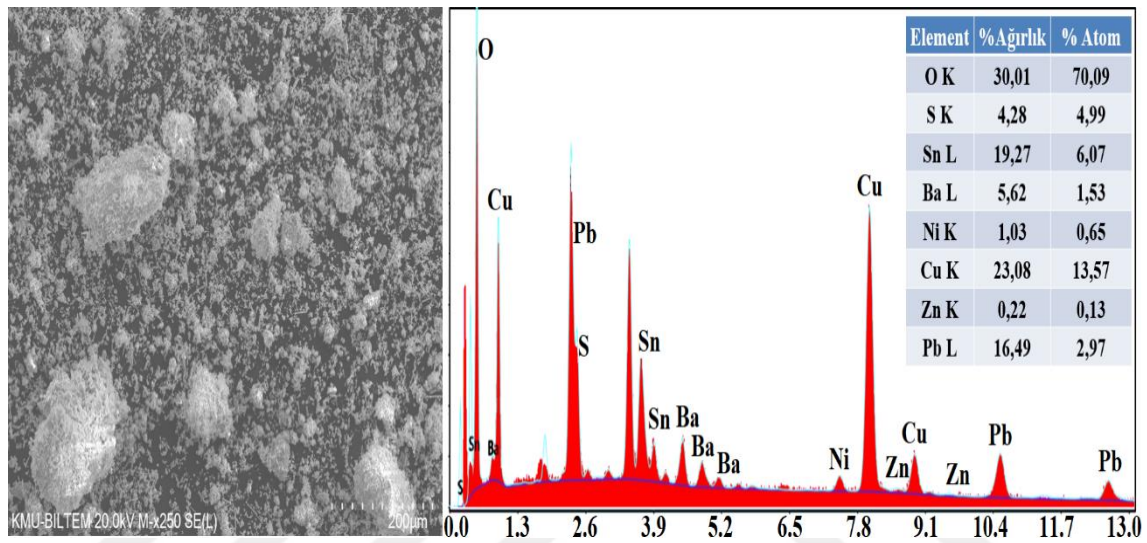


Şekil 4.2. Anot çamuruna ait XRD deseni

Şekil 4.2’de görülen XRD desenine göre, anot çamurunun büyük bir kısmını PbSO₄ ve SnO₂ bileşikler oluşturmaktadır. Bu bileşiklerle birlikte anot çamurunun ana yapısını oluşturan bakır metali Cu₂O şeklinde numune içerisinde bulunmaktadır. Ayrıca, elektrorafınasyon aşamasında anot çamuru içerisinde BaSO₄ ve SbAsO₄ bileşiklerinin de meydana geldiği anlaşılmaktadır. Anot çamurunun ihtiva ettiği bilinen

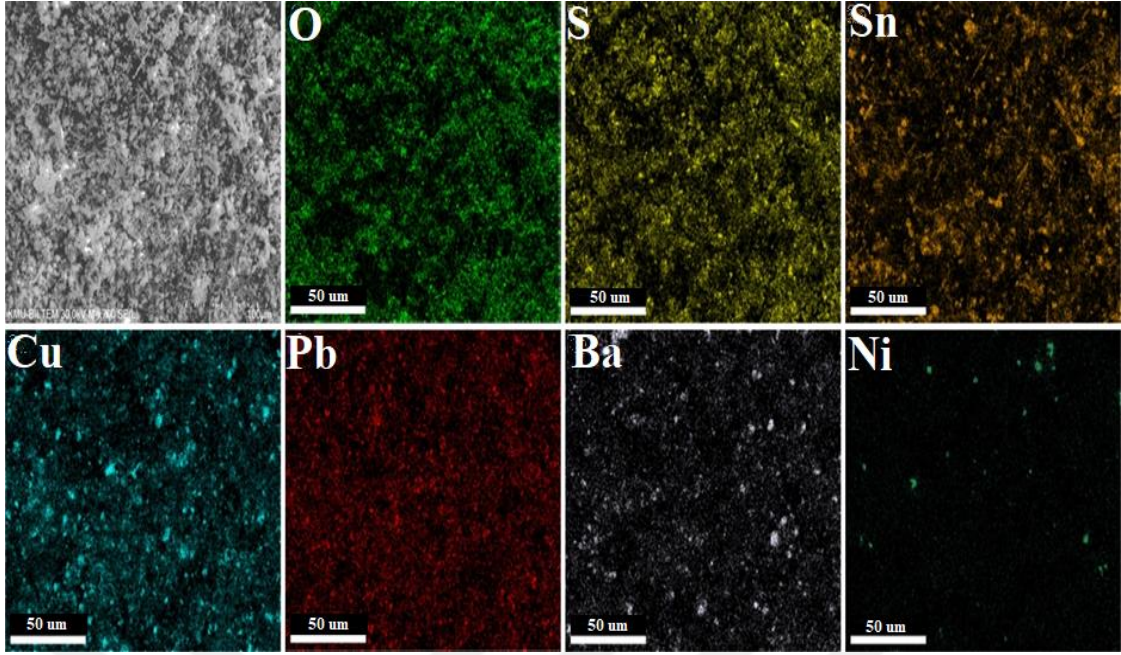
altın, gümüş, selenyum ve tellür metalleri ve bu metallerin diğer elementlerle oluşturduğu muhtemel bileşikler düşük miktarları nedeniyle XRD grafiğinde tespit edilememiştir.

Anot çamurunun detaylı mineralojik karakterizasyonu her hangi bir kaplama yapılmaksızın enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ile donatılmış SEM cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Anot çamurunun seçili alanı için SEM görüntüsü ve EDS analizinin sonucu Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



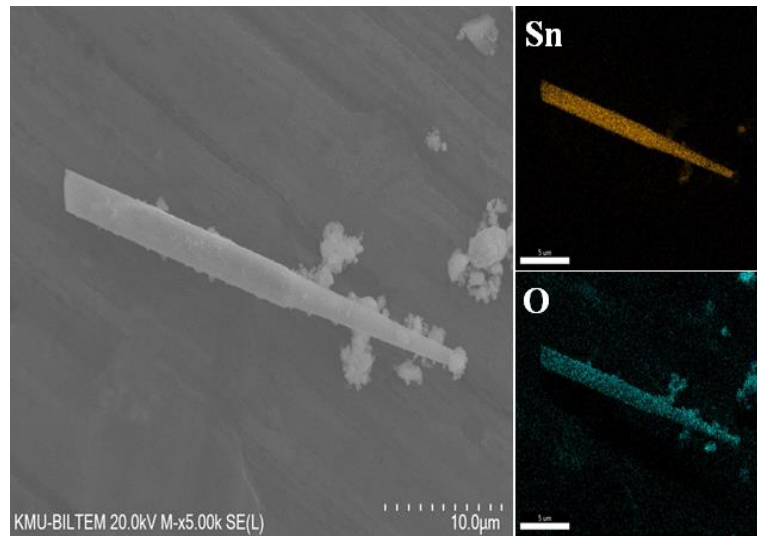
Şekil 4.3. Anot çamurunun seçili alanı için SEM görüntüsü ve EDS analizi

Şekil 4.3'de verilen SEM görüntüsü incelendiğinde, anot çamurunun hem Şekil hem de boyut olarak homojen bir yapıda olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum anot çamurunun boyut analizi sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Çalışmalarda kullanılan anot çamurunun EDS analizi bölgesel olarak değişiklik göstermesi muhtemel olsa bile anot çamurunun kimyasal analizi ile uyum göstermektedir. Anot çamurunun karakterizasyonu için ayrıca renkli haritalama yöntemi de kullanılmış ve haritada anot çamurunun ihtiva ettiği ana elementler (O, S, Sn, Cu, Pb, Ba ve Ni) farklı renklerle temsil edilmiştir. Elementel haritalama yönteminde oksijen yeşil, kükürt sarı, kalay turuncu, bakır turkuaz, kurşun kırmızı, baryum beyaz ve nikel koyu yeşil renk ile gösterilmiştir. Anot çamurunun seçili alanı için elementel renkli haritalama sonuçları Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



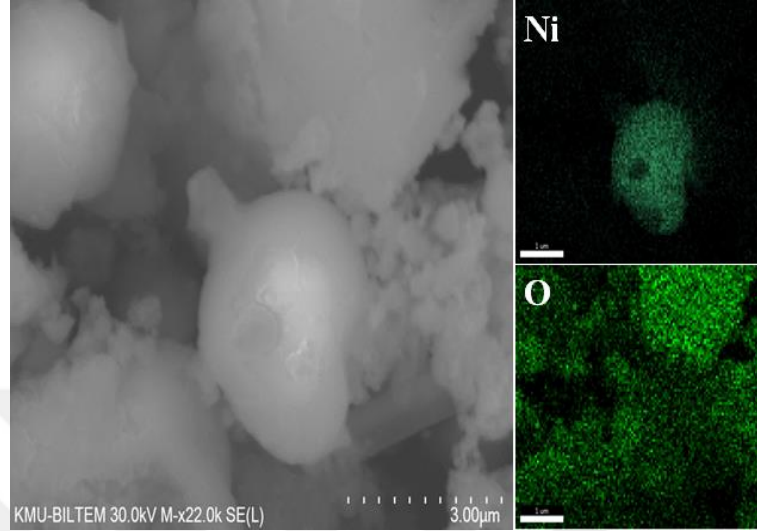
Şekil 4.4. Anot çamurunun seçili alanı için elementel renkli haritalama sonuçları

Şekil 4.4'ten anlaşılabileceği üzere, anot çamurunun ihtiva ettiği ağırlıkça fazla olan elementlerin (O, Pb, Sn ve Cu) anot çamuru içerisinde farklı şekillerde ve yaygın olarak dağıldığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, miktarca az olan baryum ve nikel elementleri seçili alan içerisinde farklı noktalarda bileşikler oluşturmuştur. Anot çamurunun sahip olduğu ana fazlardan SnO_2 iğnemsî bir yapıda olduğu (Şekil 4.5) diğer ana fazların ise farklı boyut ve şekillerde olduğu SEM analizleri ile tespit edilmiştir.

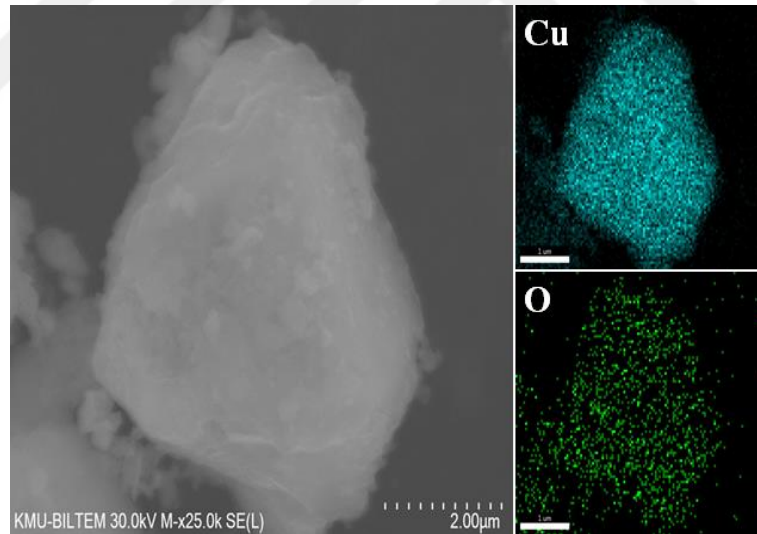


Şekil 4.5. Anot çamurunun ana fazlarından iğnemsî yapıdaki kalay oksit

Ayrıca, XRD analizi ile tespit edilemeyen anot çamurunun ihtiva ettiği NiO ve metalik bakır fazları SEM analizi ile birlikte tespit edilebilir. Anot çamurundaki farklı yapılara ait SEM görüntüleri Şekil 4.6 ve 4.7’de verilmektedir.



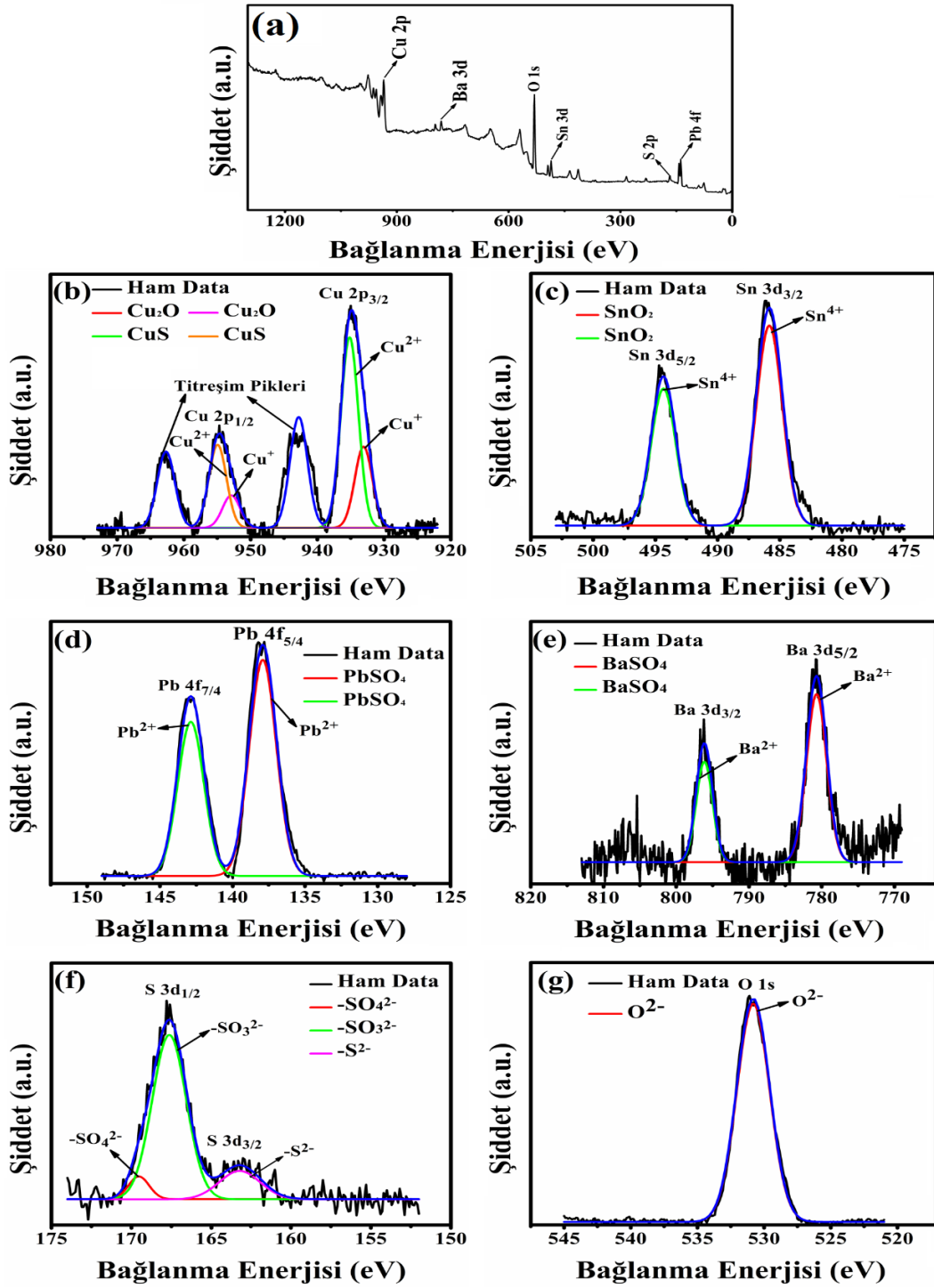
Şekil 4.6. Anot çamurunun ihtiva ettiği nikel oksit



Şekil 4.7. Anot çamurunun ihtiva ettiği metalik bakır

4.4. Anot Çamurunun XPS Analizi

Anot çamurundaki elementlerin yüzey bileşenlerini ve değerlilik durumlarının belirlemek için toz halindeki anot çamurunun XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Anot çamurunun XPS analizi ile elde edilen genel tarama spektrumu ve elementlerin yüksek çözünürlüklü spektrumları Şekil 4.8’de verilmektedir.



Şekil 4.8. Anot çamurunun XPS analizi

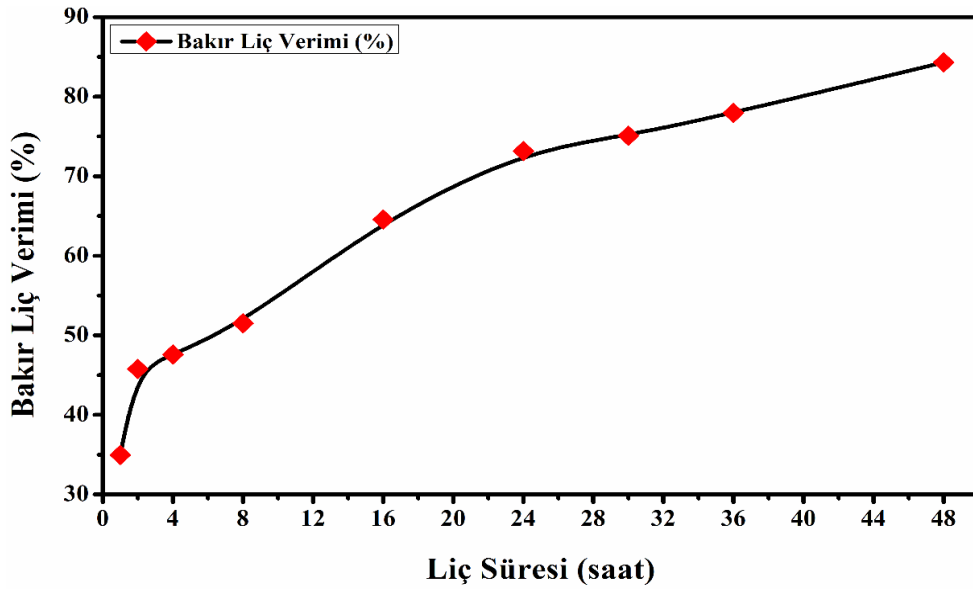
Şekil 4.8.a'dan anlaşılacağı üzere, Cu 2p, Sn 3d, Pb 4f, Ba 3d, S 2p ve O 1s pikleri, bakır anot çamurundaki ana elementlerin varlığını göstermektedir. Şekil 4.8.b'de görüldüğü üzere Cu²⁺ iyonlarına karşılık gelen titreşim pikleri 942 ve 962 eV bağlanma enerjilerinde gözlemlenmiştir. Ayrıca, 934 ve 956 eV'nin bağlanma

enerjilerindeki bantlar, Cu 2p_{1/2}'ye karşılık gelmektedir. Yaklaşık 952 ve 932 eV'deki bantlar ise Cu 2p_{3/2}'ye karşılık gelmektedir. Anot çamurunun XPS analizi, bakırın Cu₂O'da Cu⁺ ve CuS'de Cu²⁺ olmak üzere iki farklı değerlik halinde bulunduğunu göstermektedir (Chen ve ark., 2015b). Şekil 4.8.c'de gösterilen 494 ve 484 eV'daki iki güçlü pik, sırasıyla Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} ilişkilidir. Bu iki pik anot çamurundaki SnO₂ yapısını temsil etmektedir (Jadhav ve ark., 2017; Gui ve ark., 2018). Yaklaşık olarak 143 ve 138 eV'da tespit edilen Pb 4f pikleri (Şekil 4.8.d) PbSO₄'ün anot çamurundaki kurşun içeren birincil bileşik olduğunu göstermektedir (Lu ve ark., 2007; Feng ve ark., 2016). Şekil 4.8.e'de görülen Ba 3d ait 780 ve 796 eV'taki pikler anot çamurundaki BaSO₄ yapısına atfedilebilir (Nayak ve ark., 2014; Xiao ve ark., 2019). Kükürt'e ait S 2p ait pikler (Şekil 4.8.e) bakır anot çamurunda bulunan CuS, PbSO₄ ve BaSO₄ gibi bileşiklerin varlığını gösteren -SO₄²⁻, -SO₃²⁻ ve -S²⁻ gibi farklı kükürt türlerini gösteren çeşitli bağlanma enerjilerine ait olduğu düşünülmektedir (Fantauzzi ve ark., 2015). Son olarak, Şekil 4.8.g'de görüldüğü üzere, 531 eV'da oksijene ait tek pik (O²⁻) bulunmaktadır. Oksijenin sahip olduğu tek değerlilik, anot çamurunun içerdiği oksitli yapıları desteklemektedir. XPS analizinden elde edilen sonuçlar, bakır anot çamurunun kimyasal analizi, XRD ve SEM/EDS ile elde edilen mineralojik karakterizasyonu ile uyum göstermektedir.

4.5. İyonik Sıvılarla Yapılan Liç Çalışmaları

4.5.1. Düşük Ötektik Noktalı Çözücüler ile Yapılan Çalışmalar

Bu tez çalışmasında, farklı kompozisyonlarda hazırlanmış düşük ötektik noktalı çözücüler kullanılarak anot çamurundan değerli metallerin geri kazanımı için liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. DES kompozisyonu dışında incelenecek diğer parametrelerin (sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı) belirlenmesi için bazı ön deneyler yapılmıştır. Öncelikle, ChCl – üre ile hazırlanan DES varlığında anot çamurundan bakırın liç verimi üzerine liç süresinin etkisi 1, 2, 4, 8, 16, 24, 30, 36 ve 48 saatlik liç deneyleri ile araştırılmıştır. Deney süresince reaksiyon süresi dışındaki parametreler; 50 °C liç sıcaklığında, 1/20 katı/sıvı oranı ve 600 devir/dk karıştırma hızında sabit tutulmuştur. Elde edilen ön deney sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. ChCl – üre kullanarak anot çamurundan bakır liç verimi üzerine reaksiyon süresinin etkisi

Şekil 4.9’da görüldüğü üzere, ChCl-üre (1:2) çözelti sisteminde anot çamurundan bakırın liç verimi, artan liç süresi ile önemli ölçüde artmış ve 48 saatlik liç sonrasında yaklaşık %85 değerine ulaşmıştır. Burada kısa liç sürelerinde çok düşük bakır geri kazanımları elde edilmiş olması, çözücü ve anot çamuru arasındaki çözünme reaksiyon hızının oldukça düşük olduğu ve artan liç süresi ile tepkimenin gerçekleşerek bakır liç veriminin arttığı şeklinde yorumlanabilir. Bu ön deney sonuçlarına göre, 24 saatlik liç sonrası bakır geri kazanım oranı (%81,2) ile 48 saatlik liç sonrası geri kazanım oranı (%84,3) karşılaştırıldığında artışın sadece %3 civarında kaldığı gözlemlenmiştir. Yani bakır liç veriminin artışı bu noktadan sonra sınırlı kalmıştır. Ayrıca, yapılan ön deneyler sonrasında elde edilen liç çözeltilerinde gümüş varlığı tespit edilmiş olup altın miktarı hem AAS hem de ICP-OES cihazları ile tespit edilememiştir (tayin sınırlarının altında kalmıştır). Bu yüzden bu tez çalışmasında düşük ötektik noktalı (DES) çözücü ile yapılan liç deneylerinde sadece bakır ve gümüş metallerinin liç verimleri irdelenebilmiştir. Ön deneylerin sonuçlarına göre DES kullanılarak anot çamurlarından bakır geri kazanımı için maksimum 48 saatlik liç süresinin yeterli olduğu söylenebilir. Ön deneyler sonrası deneysel parametreler; DES kompozisyonu, liç sıcaklığı, liç süresi ve katı/sıvı oranı olarak seçilmiş ve her bir parametre için dört seviye belirlenmiştir. Deneysel parametreler ve bu parametreler ait seviyeler Çizelge 4.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Anot çamurundan değerli metallerin liçi için incelenen deneysel parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler			
	1	2	3	4
DES Kompozisyonu	ChCl-Üre (C-Ü)	ChCl-Üre/saf su (C-Ü/ss)	ChCl-Etilen Glikol (C-EG)	ChCl-Etilen Glikol –Üre (C-EG-Ü)
Liç Sıcaklığı	25	50	75	95
Liç Süresi	4	12	24	48
Katı/Sıvı Oranı	1/10	1/15	1/20	1/25

4.5.1.1. Bakır Liç Verimi

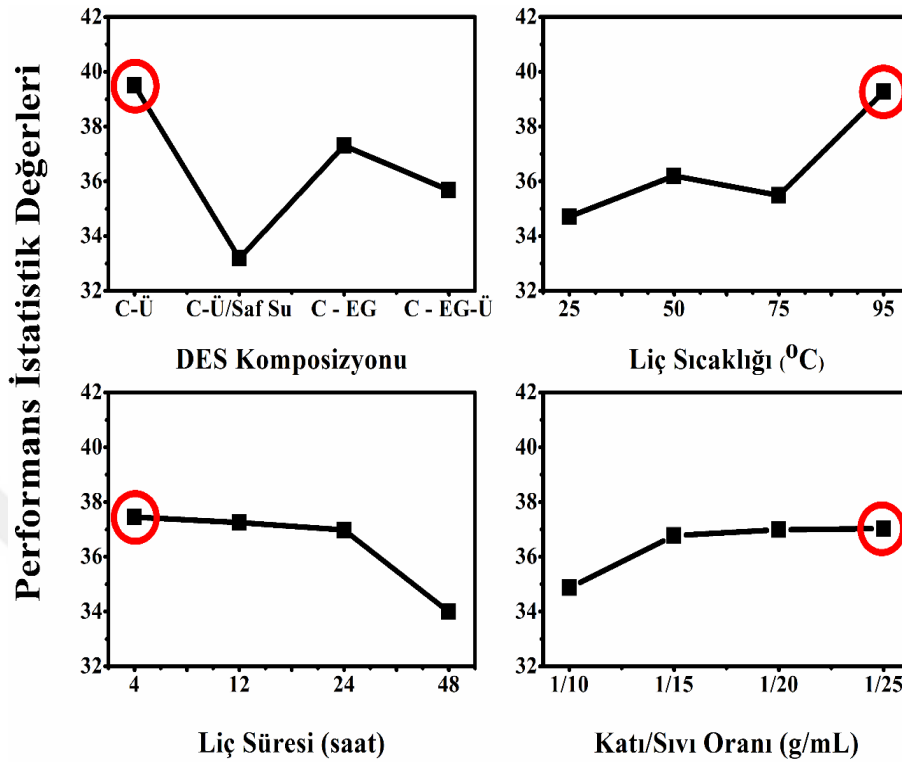
Anot çamurundan farklı kompozisyonlarda DES kullanarak yapılan liç deneylerinden sonra bakırın liç verimi, elde edilen metal yüklü liç çözeltisindeki bakır miktarı AAS cihazı ile tespit edilmiş ve Denklem 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca Çizelge 4.5’de verilen en büyük en iyi performans istatistik değerleri ($[S/N]_L$) ise Denklem 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır. Çizelge 4.5’te bakır liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış DES kullanarak yapılan bakır liçi için takip edilen $L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımı, her bir deney sonrası elde edilen bakır liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri

Deney No	Deneysel Parametreler ve Seviyeleri				Bakır Liç Verimi (%)	$[S/N]_L$
	DES Kompozisyonu	Liç Sıcaklığı (°C)	Liç Süresi (saat)	Katı/Sıvı Oranı (g/mL)		
1	C-Ü	25	4	1/10	88,31 ± 0,05	38,92
2	C-Ü	50	12	1/15	91,39 ± 0,06	39,22
3	C-Ü	75	24	1/20	99,00 ± 0,04	39,91
4	C-Ü	95	48	1/25	99,37 ± 0,08	39,95
5	C-Ü/ss	25	12	1/20	41,22 ± 0,07	32,30
6	C-Ü/ss	50	4	1/25	55,09 ± 0,06	34,82
7	C-Ü/ss	75	48	1/15	22,47 ± 0,09	27,03
8	C-Ü/ss	95	24	1/10	85,10 ± 0,05	38,60
9	C-EG	25	24	1/25	59,58 ± 0,06	35,50
10	C-EG	50	48	1/20	69,66 ± 0,07	36,86
11	C-EG	75	4	1/15	72,42 ± 0,05	37,20
12	C-EG	95	12	1/10	95,96 ± 0,09	39,40
13	C-EG-Ü	25	48	1/15	40,29 ± 0,07	32,10
14	C-EG-Ü	50	24	1/10	49,52 ± 0,02	33,90
15	C-EG-Ü	75	12	1/25	77,96 ± 0,06	37,84
16	C-EG-Ü	95	4	1/20	87,89 ± 0,05	38,89

Çizelge 4.5’te verilen deney şartları takip edilerek yapılan liç deneylerinden sonrasında elde edilen sonuçlar kullanılarak her bir parametre için performans istatistik grafikleri Minitab 17 programı yardımıyla çizilmiştir. Farklı kompozisyonlarda DES

kullanarak anot çamurundan bakır liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.10. Düşük ötektik noktalı çözücüler kullanılarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan DES'ler kullanarak anot çamurundan bakır liçi için tespit edilen optimum koşullar, Şekil 4.10'da gösterilen performans istatistik grafiklerinin tepe noktası alınarak belirlenmiştir. DES kullanarak anot çamurundan bakır liçi için belirlenen optimum liç koşulları, tahmini bakır liç verimi ve doğrulama deneyinden sonra elde edilen bakır liç verimi Çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6. DES kullanarak en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimleri

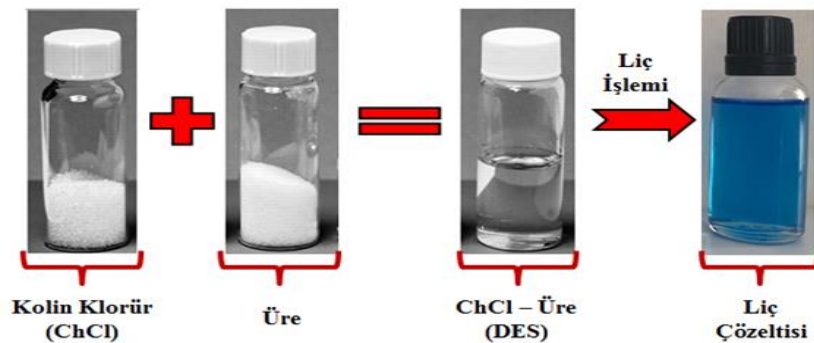
Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
DES Kompozisyonu	ChCl-üre	1
Liç Sıcaklığı	95 °C	4
Liç Süresi	4 saat	1
Katı/Sıvı Oranı	1/25 g/mL	4
Tahmini bakır liç verimi	%100	
Doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimi	%97	

Çizelge 4.6'dan anlaşılabacağı üzere DES kullanarak anot çamurundan bakır liç için optimum koşul; DES kompozisyonu: ChCl-üre, liç sıcaklığı: 95 °C, liç süresi: 4 saat, katı/sıvı oranı:1/25 g/mL olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu koşullar altında ChCl-üre karışımı kullanarak anot çamurundan tahmini bakır geri kazanımı Çizelge 4.7'de verilmiş olan incelenen parametrelerin ortalama performans istatistik değerleri denklem 3.4'de yerine konularak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. DES kullanarak yapılan bakır liç için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri

Deney Parametreleri	DES Kompozisyonu	Liç Sıcaklığı	Liç Süresi	Katı/Sıvı Oranı
1. Seviye	39,50	34,71	37,45	34,87
2. Seviye	33,19	36,20	37,25	36,78
3. Seviye	37,30	35,49	36,98	36,99
4. Seviye	35,68	39,27	33,99	37,03

Anot çamurundan bakır liç verimini tahmin etmek için yapılan hesaplamalar sonucu, bakır liç verimi %100 olarak hesaplanmıştır. Tespit edilen optimum koşullar altında yapılan doğrulama deneyi sonrasında ise %97 bakır geri kazanımı değeri elde edilmiştir. Doğrulama sonucu, tahmin edilen optimum parametrelerin kabul edilebilir aralıkta olup olmadığını kontrol etmek için karşılaştırılmıştır (Radhwan ve ark., 2019). Tahmin ve doğrulama deneylerinden elde edilen sonuçlarından kaynaklanan hata payı %3 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, DES kullanılarak optimum koşullar altında tahmini bakır geri kazanım değeri ile doğrulama deneyi sonrasında elde edilen sonuç arasında iyi bir ilişki ve güvenilir olduğu söylenebilir. Optimum şartlar altında gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen mavi renkli metal yüklü liç çözeltisi Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Optimum şartlar altında gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen mavi renkli metal yüklü liç çözeltisi

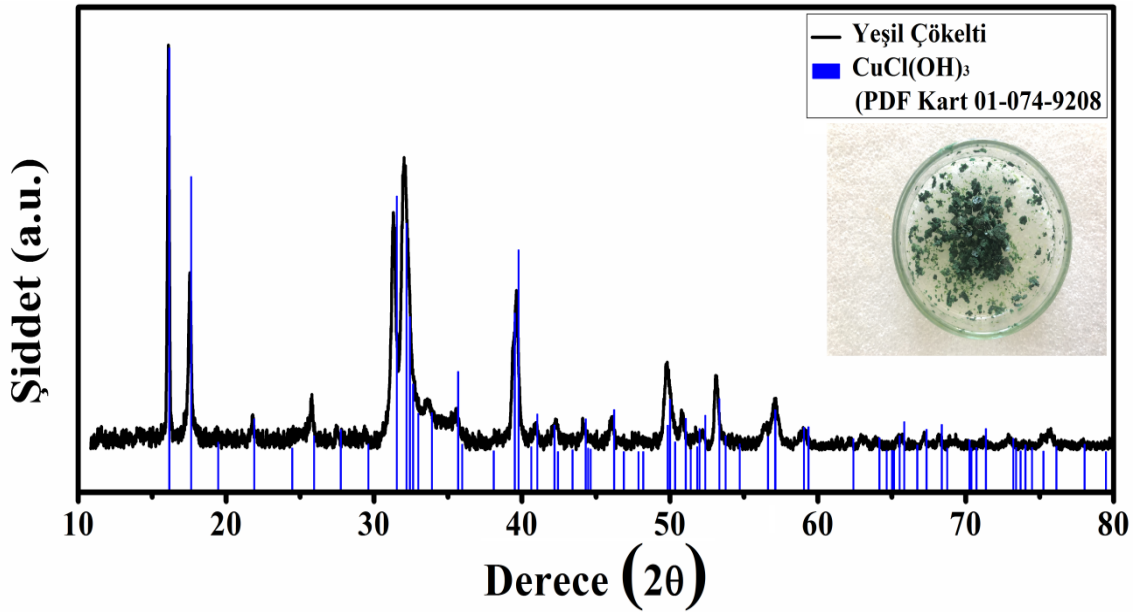
Taguchi yönteminde, optimum çalışma şartlarının belirlenmesi için kullanılan performans istatistik grafikleri parametrelerin süreç üzerindeki etkisini belirtmez. Proses üzerinde hangi parametrelerin en etkin olduğunu belirlemek için birçok araştırmacı ANOVA analizine başvurmuştur (Khoei ve ark., 1999; Farahmand ve ark., 2009; Pérez ve ark., 2020). Bu sebeple, DES çözücü sistemi içerisinde anot çamurundan bakır liçi için ANOVA analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. DES kullanarak anot çamurundan yapılan bakır liçi için varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F – Değeri	% Etki
DES Kompozisyonu	3	4064,2	1354,74	6,81	51,47
Liç Sıcaklığı	3	2643,7	881,24	4,43	33,48
Liç Süresi	3	926,6	308,87	1,55	11,72
Katı/Sıvı Oranı	3	262,5	87,50	0,44	3,33
Hata	3	596,5	198,85		
Toplam	15	8493,6			

Çizelge 4.8’de verilen ANOVA analizine göre, incelenen parametreler arasında DES içerisinde anot çamurundan bakır liç verimini etkileyen en önemli parametre %51,47’lik etki oranı ile DES kompozisyonuna aittir. Bu parametreyi sırasıyla %33,48 ve %11,72 etki oranları ile liç sıcaklığı ve liç süresi takip etmektedir. İncelen parametreler arasında en az etkiye sahip parametre ise %3,33’lük etki oran ile katı/sıvı parametresinin olduğu belirlenmiştir.

$L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımı takip edilerek gerçekleştirilen liç deneylerinden sonra vakum ile süzme sırasında liç atığı 0,1 M’lık HCl çözeltisi ile yıkanarak temizlenmiştir. Ağzı kapalı şeffaf şişelerde bekletilen metal yüklü çözeltiler içerisinde bir süre sonra çökelmelerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Süzme işleminden sonra elde edilen yeşil renkli çökeltilerin mineralojik analizi XRD ile gerçekleştirilmiştir. Süzme sonrasında elde edilen yeşil renkli çökelti ve çökeltiye ait XRD deseni Şekil 4.12’de gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Liç çözeltisi içerisinde meydana gelen yeşil renkli çöktelti ve bu çökteltiye ait XRD deseni

Çökteltinin XRD desenine göre (Şekil 4.12), yıkama suyu olarak kullanılan sulu asit çözeltisinin ilavesi sonrası bakır klorür hidroksit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum klor türlerinin çözelti içindeki dağılımında oluşan değişiklikten kaynakladığı ve çözeltinin değişen pH değeri ile HClO^- ve ClO^- anyonlarının bakır ile bileşik yapma isteği ile açıklanabilir. DES ile yapılan işlemlerde su kullanımında meydana gelen bu çöktelmeler her ne kadar olumsuz bir durum gibi gözükse de, liç çözeltilerinden bakırın farklı bileşikler halinde çöktürülerek uzaklaştırılması (geri kazanımı) için alternatif bir yol olarak kullanılabilceği düşünülmektedir. Ancak, çökteltinin meydana gelmesi sıvıdan AAS ölçümleri için olumsuz bir durum oluşturacağından, AAS ölçümleri süzme sonrasında çökteltiye imkân vermeden ivedilikle yapılmalıdır.

ChCl ve üre ile hazırlanan düşük ötektik noktalı çözücünün en etkin parametre olduğu belirlendikten sonra daha detaylı bir optimizasyon yapmak için üç parametre ve üç seviye içeren yeni bir ortogonal deney düzeneği hazırlanmıştır. $L_9(3^3)$ ortogonal deney tasarımı için kullanılan deneysel parametreler ve seviyeleri Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanarak liç işlemlerinden sonra süzme aşamasında yıkama suyu kullanımında çöktelti oluşmasının önüne geçilmesi için yıkama suyu kullanılmamıştır. Süzme işlemlerinde çözeltinin sahip olduğu viskoz yapı sebebiyle süzme işlemleri sıcak hava yardımıyla ısıtılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.9. Anot çamurundan bakır liçi için takip edilen $L_9(3^3)$ ortogonal deney tasarımı için deneysel parametreler ve seviyeleri

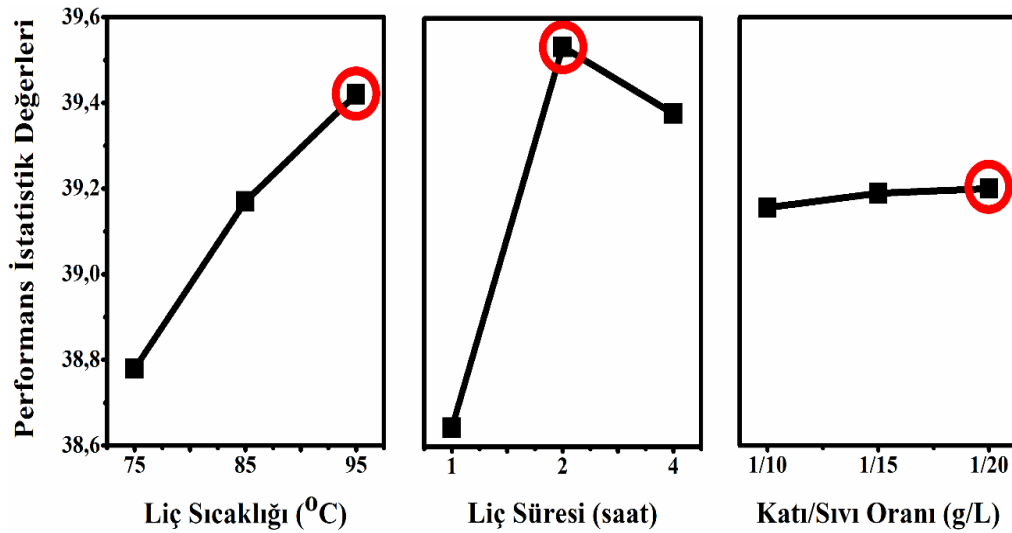
Parametreler	Seviyeler		
	1. Seviye	2. Seviye	3. Seviye
Liç Sıcaklığı	75	85	95
Liç Süresi	1	2	4
Katı/Sıvı Oranı	1/10	1/15	1/20

ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanarak yapılan liç deneylerinden sonra anot çamurundan bakır liç veriminin belirlenmesi için elde edilen metal yüklü liç çözeltisi içerisindeki bakır miktarı AAS cihazı yardımıyla tespit edilmiştir. Daha sonra bakırın liç verimini hesaplamak için denklem 6 kullanılmıştır. $L_9(3^3)$ ortogonal deney tasarımı takip edilerek yapılan liç deneyleri sonrasında elde edilen bakır liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri Çizelge 4.10’da verilmektedir.

Çizelge 4.10. ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanılarak yapılan bakır liçi için takip edilen $L_9(3^3)$ deney tasarımı, her bir deney için elde edilen bakır liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri

Deney No	Parametre ve Seviyeleri			Bakır Liç Verimi (%)	[S/N] _L
	Liç Sıcaklığı (°C)	Liç Süresi (saat)	Katı/Sıvı Oranı (g/mL)		
1	75	1	1/10	81,68 ± 0,06	38,24
2	75	2	1/15	91,45 ± 0,05	39,22
3	75	4	1/20	87,82 ± 0,05	38,87
4	85	1	1/15	85,14 ± 0,07	38,60
5	85	2	1/20	94,15 ± 0,06	39,47
6	85	4	1/10	93,76 ± 0,07	39,44
7	95	1	1/20	89,82 ± 0,03	39,06
8	95	2	1/10	95,58 ± 0,05	39,60
9	95	4	1/15	95,24 ± 0,04	39,57

Yapılan analizler sonrası elde edilen sonuçlar kullanılarak her bir parametre için performans istatistik grafikleri Minitab 17 programı yardımıyla çizilmiştir. ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanarak anot çamurundan bakır liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. ChCl ve üre hazırlanan DES kullanarak anot çamurundan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri

Şekil 4.13’de gösterilen performans istatistik grafiklerine ChCl-üre kullanarak anot çamurundan bakır geri kazanımı için belirlenen optimum koşullar: liç sıcaklığı 95 °C, liç süresi 2 saat ve katı/sıvı oranı 1/20 g/mL olarak tespit edilmiştir. Belirlenen optimum koşullar altında anot çamurundan tahmini bakır liç verimi Çizelge 4.11’de verilmiş olan incelenen parametrelerin ortalama performans istatistik değerleri Denklem 4’de yerine konularak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.11. ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanılarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri

Deney Parametreleri	Liç Sıcaklığı	Liç Süresi	Katı/Sıvı Oranı
1. Seviye	38,78	38,64	39,10
2. Seviye	38,64	39,44	39,13
3. Seviye	39,10	39,30	39,14

ChCl-üre kullanılarak yapılan deneyler sonucunda en yüksek bakır liç verimi için belirlenen optimum koşullar, tahmini bakır liç verimi ve doğrulama deneyinin sonuçları Çizelge 4.12’de verilmektedir.

Çizelge 4.12. ChCl-üre kullanılarak en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimleri

Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
Liç Sıcaklığı	95 °C	3
Liç Süresi	2 saat	2
Katı/Sıvı Oranı	1/20 g/mL	3
Tahmini bakır liç verimi	%96	
Doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimi	%98	

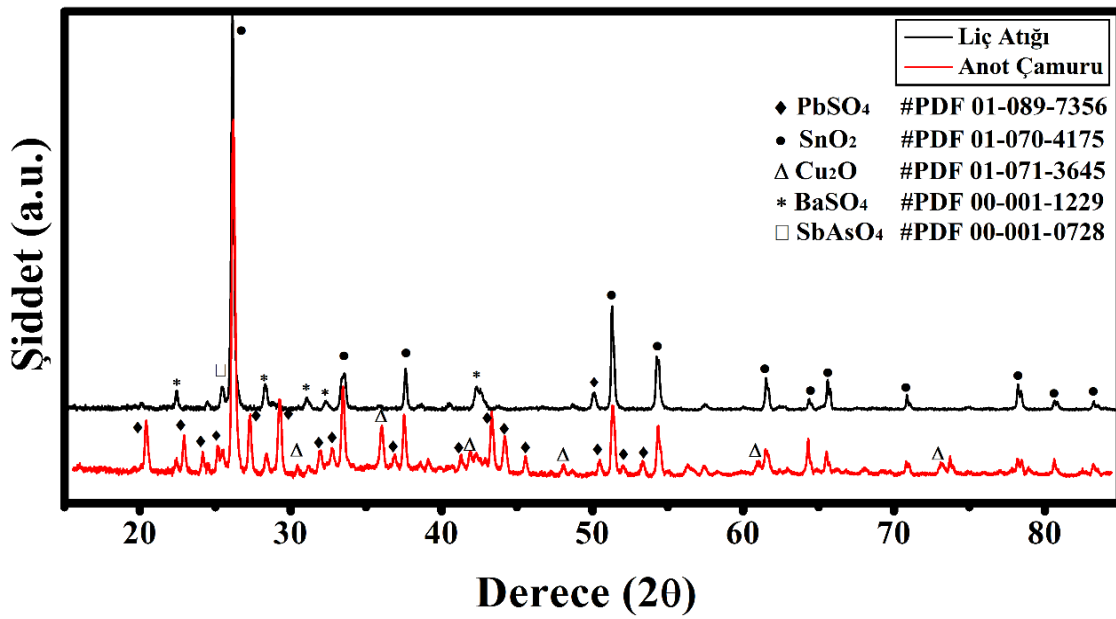
Çizelge 4.12’de görüleceği üzere, belirlenen optimum koşullar altında tahmini bakır liç verimi %96 olarak hesaplanmış, yapılan doğrulama deneyi sonrasında ise %98 bakır geri kazanımı değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, DES kullanılarak optimum koşullar altında tahmin edilen bakır liç verimi ile doğrulama deneyi sonrasında elde edilen sonuç arasında iyi bir ilişki olduğu söylenebilir. ChCl-üre çözücü sistemi içerisinde anot çamurundan bakır metali geri kazanımı için yapılan ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.13’te gösterilmektedir.

Çizelge 4.13. ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanılarak anot çamurundan yapılan bakır liçi için varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F – Değeri	% Etki
Liç Sıcaklığı	2	65,746	32,8730	9,22	36,50
Liç Süresi	2	114,273	57,1363	16,02	63,42
Katı/Sıvı Oranı	2	0,139	0,0695	0,02	0,08
Hata	2	7,134	3,5668		
Toplam	8	187,291			

ANOVA analizine göre, $L_9(3^3)$ deney tasarımı ile incelenen parametreler arasında ChCl ve üre ile hazırlanan DES içerisinde anot çamurundan bakır geri kazanımını etkileyen en önemli parametrenin %63,42’lik oranla liç süresi olduğu anlaşılmaktadır. Abbott ve ark., belirttiği üzere DES içerisinde CuO ve Cu₂O gibi metal oksitlerin çözünürlüğü etkili bir şekilde liç sıcaklığına bağlıdır (Abbott ve ark., 2006b). Bazı araştırmacıların yaptığı çalışmalarda CuO ve ZnO gibi metal oksitlerden yüksek oranda bakır ve çinko çözünürlüğü 50 °C çözünme sıcaklığında 60 saatlik liç işlemi sonrası elde edilebilmiştir (Abbott ve ark., 2006a; Abbott ve ark., 2006b; Bakkar, 2014). Kimyasal süreçlerde sıcaklığın artışı ile hareketli taneciklerin çarpışma sayısının arttığı bilinmektedir. Bu nedenle, liç sıcaklığının artması ile reaksiyon süresinin kısılması

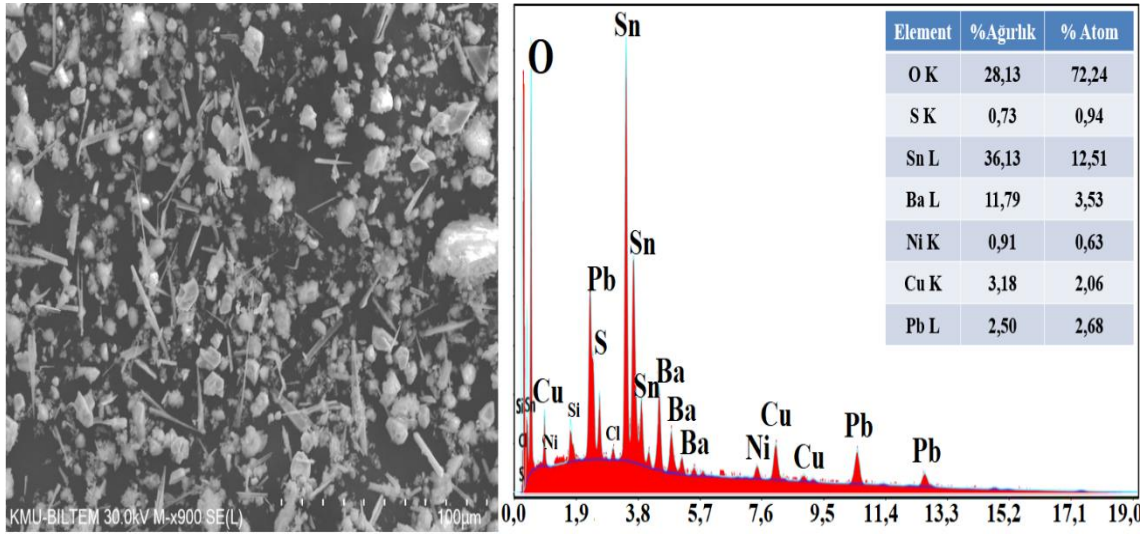
hareketli taneciklerin artışı ile açıklanabilir. Ayrıca, $\text{ChCl} - \text{üre}$ (1:2) ile hazırlanan düşük ötektik noktalı çözücülerin sahip olduğu yüksek termal bozunma sıcaklığı nedeniyle liç işlemlerinin daha yüksek sıcaklıklarda yapılabilmesine imkân sunmaktadır (Delgado-Mellado ve ark., 2018). Belirlenen optimum şartlar altında DES ile yapılan liç deneyleri sonrası elde edilen liç atığının mineralojik analizi XRD ve SEM cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun ve optimum şartlar altında yapılan liç deneylerinden sonra elde edilen liç atığının XRD analizi Şekil 4.14’de verilmektedir.



Şekil 4.14. Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun ve optimum şartlar altında DES ile yapılan doğrulama deneyinden sonra elde edilen liç atığının XRD analizi

Şekil 4.14’de görüleceği üzere, optimum şartlar altında gerçekleştirilen liç deneyi sonrası elde edilen liç atığının XRD analizine göre anot çamurunun ana fazlarından PbSO_4 ve Cu_2O fazlarının ChCl -üre ile hazırlanan DES içerisinde oldukça fazla çözünür olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte anot çamurunun ana fazlarından olan SnO_2 ve BaSO_4 fazlarının ise DES ile yapılan liç deneylerinden sonra çözünmediği ve liç atığında kaldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, optimum şartlar altında yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığının SEM-EDS analizi (Şekil 4.15) incelendiğinde, Sn, Ni ve Ba elementlerinin ağırlıkça oranlarının arttığı gözlemlenmiştir. Buna ek olarak iğnemi yapıya sahip SnO_2 ’nin ise şekil olarak bir değişikliğe uğramadığı tespit edilmiştir. Bu durum bu elementlerin ve oluşturdukları fazların DES içerisinde çözünmediği ya da çok az bir çözünürlüğe sahip olduğunu göstermektedir. Abbott ve

ark., yaptığı bir çalışmada ChCl ve üre ile hazırlanan DES içerisinde NiO bileşiğinin çok az çözünür olduğunu belirtmiştir (Abbott ve ark., 2006b).



Şekil 4.15. Optimum şartlar altında DES ile yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığının SEM görüntüsü ve EDS sonuçları

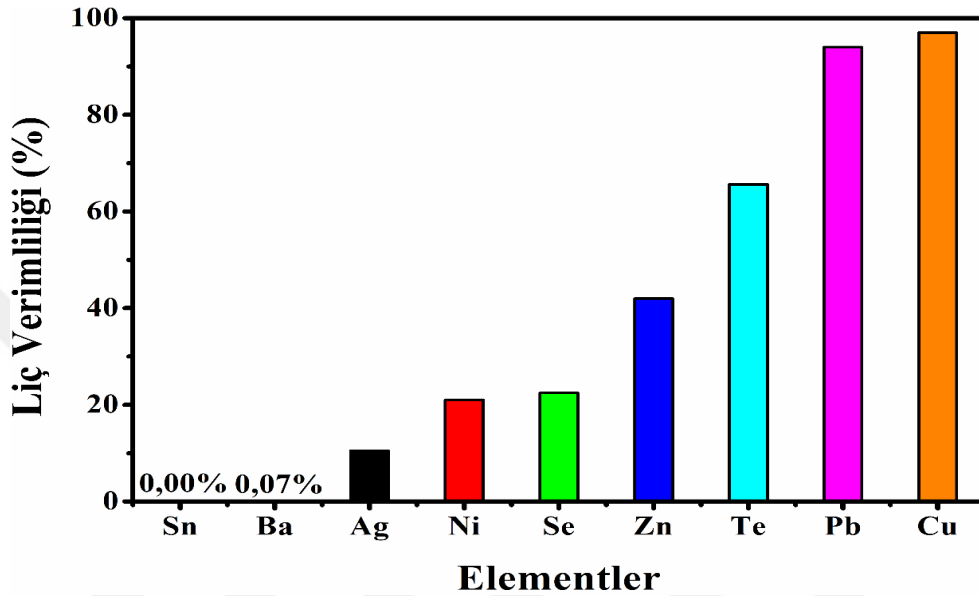
Optimum şartlar altında yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığına XRF analizi de uygulanmıştır. Liç atığının XRF analizi ile elde edilen kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. XRF analizi belirlenen anot çamurunun ve DES liç sonrası elde edilen liç atığının kimyasal kompozisyonu

Element	Cu	Pb	Sn	Ba	Ni	Sr	Sb	Zn
Anot Çamuru (% ağı.)	23,10	15,42	20,51	5,87	0,82	0,24	0,24	0,13
Liç Atığı (% ağı.)	0,329	0,508	46,82	7,53	1,122	0,155	0,644	0,201

Elde edilen XRF analizine göre (Çizelge 4.14), anot çamurunun sahip olduğu ana fazların DES içerisindeki çözünürlüklerini ve liç atığının mineralojik karakterizasyonunu desteklemektedir. Bakır anot çamurunun ve liç atığının kimyasal kompozisyonları karşılaştırıldığında, Cu ve Pb konsantrasyonlarının sırasıyla ağırlıkça %23,10’dan %0,33’e ve %15,42’den %0,51’e önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Bu durum, AAS analizi ile elde edilen sonuçların, liç atığının XRD, SEM/EDS ve XRF analizleri ile uyumlu olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, liç atığının kimyasal analizi Sn, Ba, Ni, Zn ve Sb gibi diğer elementlerin konsantrasyonlarının arttığı, yani ChCl -üre karışımında çok az çözünür veya çözünmez olduğunu göstermektedir. Anot çamurunun

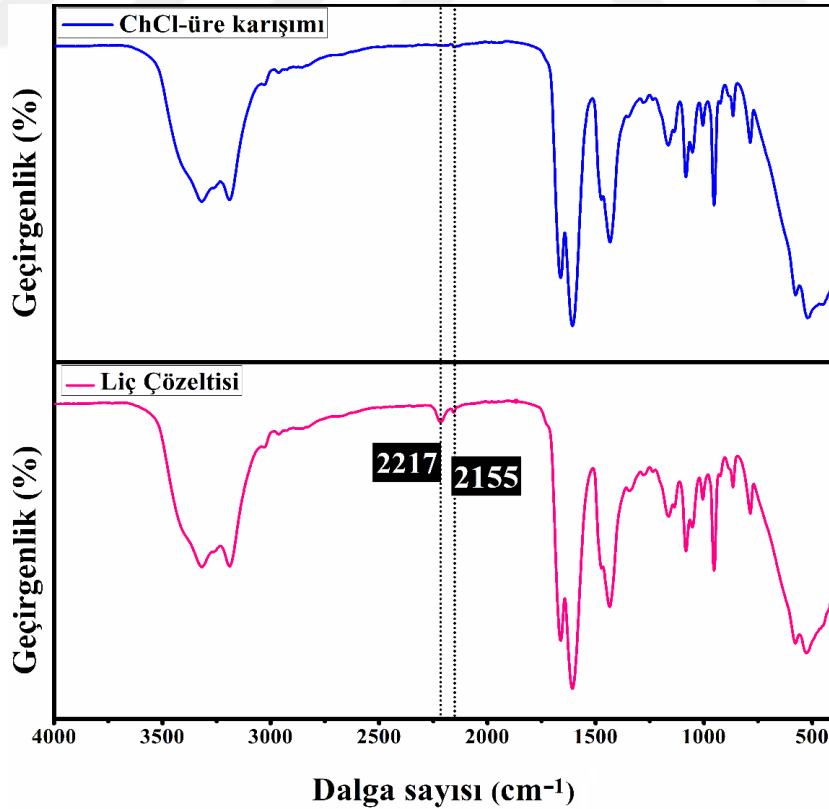
içerdiği diğer elementlerin ChCl ve üre ile hazırlanan DES içerisindeki liç verimlilikleri, optimum şartlar altında yapılan deney sonrası elde edilen liç çözeltisindeki miktarları ICP-OES cihazı yardımıyla belirlenerek hesaplanmıştır. Anot çamurunun ihtiva ettiği elementlerin ChCl ve üre ile hazırlanan DES içerisindeki çözünürlükleri Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. En yüksek bakır liç verimi için belirlenen optimum şartlar altında bakır anot çamurunun ihtiva ettiği elementlerin DES içerisindeki çözünürlükleri

Şekil 4.16'dan anlaşılabacağı üzere, DES (ChCl-üre) ile yapılan liç deneyleri sonrasında bakır anot çamuru içerisinde BaSO_4 olarak bulunan baryum elementinin DES içerisinde çözünürlüğü oldukça azdır (%0,07). Optimum şartlar altında yapılan liç deneyinde bakır anot çamurunun ana elementlerinden olan nikel ve çinko elementlerinin çözünürlük oranları ise sırasıyla %21 ve %42 olarak belirlenmiştir. Numune içerisinde ppm seviyesinde bulunan selenyum ve tellür elementlerinin çözünürlük oranları sırasıyla %20 ve %65,6 olarak tespit edilmiştir. Bakır anot çamurunun ana yapısını oluşturan kalay DES içerisinde çözünmezken, kurşun ve bakır elementlerinin çözünürlük oranları sırasıyla %93 ve %98 olarak hesaplanmıştır. Anot çamurunun ihtiva ettiği kıymetli metallere gümüşün liç verimi yaklaşık olarak %15 olarak belirlenirken, DES ile liç işlemlerinin sonucunda elde edilen liç çözeltisinin ICP-OES cihazı yardımıyla yapılan analizlerinde altın belirlenememiş olup tayin sınırlarının altında kalmıştır.

Laboratuvar ölçeğinde yapılmış bu araştırmada, ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanarak optimum şartlar altında yapılan deneyler sonrasında anot çamurunda oldukça yüksek oranda bakır ve kurşun elementlerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, anot çamuru bünyesindeki Sn ve Ba gibi ağırlıkça fazla olan elementler çözünmeden kalmıştır. Mineralojik karakterizasyon çalışmalarında belirtildiği üzere anot çamuru bünyesinde bakır elementi oksitli ve metalik formda bulunmaktadır. Her ne kadar DES'ler onlara mükemmel çözme özelliği kazandıran elektron ve proton alma yeteneğine sahip olsalar da DES içerisinde metallerin çözünme mekanizmalarının sulu çözeltilerde olduğu gibi iyi anlaşılmamıştır. Abbott ve ark., farklı metallerin DES'ler içerisinde farklı formlarda olabileceğini belirtmişlerdir. Yapılan bir çok çalışmada, DES içerisinde çözünen metal oksitlerin metal kompleks $[M_xClO.(üre)]^-$ anyonun oluşturduğu belirtilmiştir (Abbott ve ark., 2005; Liao ve ark., 2016; Xie ve ark., 2016). ChCl ve üre ile hazırlanan DES liçi sonrası elde edilen liç çözeltisinin FT-IR analizi çözelti içerisindeki nihai ürünü tespit etmek için gerçekleştirilmiştir. ChCl ve üreye ait farklı fonksiyonel grupların standart germe ve bağ titreşim frekansları Çizelge 4.15'te verilmektedir. Ayrıca, liç çözeltisinin FT-IR analizi Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. ChCl ve üre ile hazırlanan düşük erime noktalı çözücünün ve bakır liçi sonrası elde edilen liç çözeltisinin FT-IR spektrumları

Çizelge 4.15. ChCl ve üre ait farklı fonksiyonel grupların standart germe ve bağ titreşim frekansları (Yang ve Reddy, 2014; Cao ve ark., 2019)

Fonksiyonel Grup	Karakteristik Absorpsiyon Frekansı (cm ⁻¹)	Şiddet
-CCO	955	Güçlü
-R ₄ N ⁺	970 – 1360	Orta
-CH ₃	1360 – 1474	Güçlü
RNHC = ONHR	1620 – 1668	Güçlü
-NH ₂	3202 – 3444	Güçlü

Şekil 4.17’de görüldüğü üzere, ChCl ve üre ile hazırlanan DES’in FT-IR spektrumu önceki çalışmalarla oldukça uyumludur (Yang ve Reddy, 2014; Hayyan ve ark., 2015; Cao ve ark., 2019). 3000 ile 3500 cm⁻¹ arasında tespit edilen güçlü pikler amino ve hidroksil gruplarının N-H germe titreşimlerini işaret etmektedir. 1661, 1606 ve 786 cm⁻¹ dalga sayılarındaki bantlar sırasıyla amid grubunun N-H makaslama titreşimi ve C = O germe titreşimi ve N-H bükme bandı ile ilişkilidir. 1473 cm⁻¹ ve 865 cm⁻¹’deki bantlar, bir alkil grubunun CH₂ bükülmesine ve ChCl ilişkili C-N⁺ simetrik gerilmesini göstermektedir. 1600 cm⁻¹ civarındaki pikler C = O...H – O hidrojen bağları ile ilgilidir. Bu bilgilere ek olarak, her iki grafikte de ρ CH₃, ρ CH₂, ν sCCO ve δ CH için tepe noktaları sırasıyla 1473 cm⁻¹, 1083 cm⁻¹, 952 cm⁻¹ ve 576 cm⁻¹ ile ilişkilidir ve bu bağlar DES’in bir bileşeni olan ChCl ile ilişkilidir (Yue ve ark., 2012). Liao ve ark., belirttiği üzere, 1700 cm⁻¹ ve 500 cm⁻¹ arasında C-C’nin kararlı asimetrik gerilme titreşimleri Ch⁺ yapısının liç sırasında tahrip olmadığını ve reaksiyona katılmadığını göstermektedir (Liao ve ark., 2016). Şekil 4.17’de görüldüğü üzere, ChCl-üre karışımında anot çamurunun bileşenlerinin çözünmesi sonrası, 2217 cm⁻¹ ve 2155 cm⁻¹ dalga sayılarında iki yeni pik meydana gelmiştir. Xie ve ark., ve Liao ve ark., belirttiği üzere bu yeni pikler liç çözeltisindeki metal kompleks anyonlarının varlığını belirtmektedir (Liao ve ark., 2016; Xie ve ark., 2016). ChCl ve üre ile hazırlanan DES sistemi içerisinde, Cl⁻ iyonları, metal-oksijen bağını zayıflatarak ürenin sahip olduğu oksijeni metal merkezine bağladığı ve ürenin ligand olarak görev yaptığı metal kompleks anyonlarını [M_xClO.üre] oluşturduğu söylenebilir. Bu nedenle anot çamurunun sahip olduğu ana fazların ChCl ve üre ile hazırlanan DES içerisinde çözünme reaksiyonu aşağıdaki reaksiyon ile ifade edilebilir.



Bakır oksit için önerilen reaksiyon önceki çalışmalarla tutarlı olsa da (Zhu ve ark., 2019; Liu ve ark., 2020a) metal sülfatlar için önerilen herhangi bir reaksiyon yoktur. Ancak, önceki çalışmalarda belirtildiği üzere metal bileşeninin oksitli ya da sülfürlü olmasından bağımsız olarak ChCl ve üre ile hazırlanan çözücü içerisinde metallerin çözünmesi sonrasında, nihai liç çözeltisi içerisinde metal karmaşık anyonların oluştuğu ifade edilmektedir (Yang ve Reddy, 2014; Rao ve ark., 2019). Bu bilgiden yararlanarak, PbSO_4 'ün DES içinde çözünmesinden sonra $[\text{PbClO.üre}]^-$ olarak metal kompleks anyonun oluştuğu söylenebilir. (Liao ve ark., 2016).



Birçok proste olduğu gibi, metal çıkarım işlemlerinden sonra DES'lerin geri dönüşümü ve yeniden kullanımı proses ekonomisi için oldukça önemlidir. Literatürde bulunan bir çalışmada DES'lerin oluşumunda kimyasal reaksiyonlar içermediği ve sadece bileşenler arasında meydana gelen hidrojen bağları ile sentezlendiğinden, DES'lerin geri dönüşümünün iyonik sıvılardan daha kolay olduğu bildirilmiştir (Satlewal ve ark., 2018).

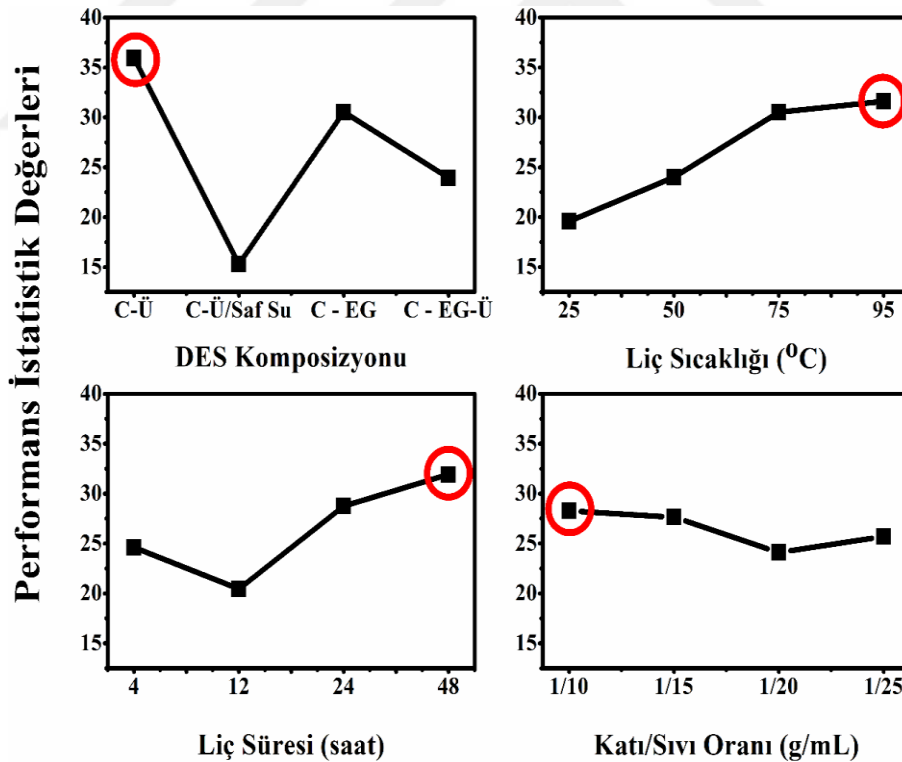
4.5.1.2. Gümüş Liç Verimi

Anot çamurundan farklı DES kullanılarak gerçekleştirilen liç deneylerinden sonra elde edilen metal yüklü çözeltideki gümüş miktarı AAS cihazı yardımıyla ile tespit edilerek hesaplanmıştır. Gümüş liçi için incelenen deney şartları, bu deneylerden elde edilen gümüş liç verimleri ve $(S/N)_L$ değerleri Çizelge 4.16'te verilmektedir.

Çizelge 4.16'de verilen deney şartları takip edilerek yapılan liç deneylerinin sonuçlarına göre gümüş liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Minitab 17 programı kullanılarak tespit edilmiştir. Gümüş liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Şekil 4.18'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.16. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış DES kullanılarak yapılan gümüş liçi için takip edilen $L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımı, her bir deney sonrası elde edilen gümüş liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri.

Deney No	Deneysel Parametreler ve Seviyeleri				Gümüş Liç Verimi (%)	[S/N] _L
	DES Kompozisyonu	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Katı/Sıvı Oranı (g/mL)		
1	C-Ü	25	4	1/10	47,46 ± 1,28	33,53
2	C-Ü	50	12	1/15	43,91 ± 1,20	32,85
3	C-Ü	75	24	1/20	81,00 ± 1,00	38,17
4	C-Ü	95	48	1/25	91,00 ± 0,55	39,18
5	C-Ü/ss	25	12	1/20	0,47 ± 1,70	-6,56
6	C-Ü/ss	50	4	1/25	2,65 ± 1,60	8,46
7	C-Ü/ss	75	48	1/15	36,47 ± 1,15	31,24
8	C-Ü/ss	95	24	1/10	26,52 ± 1,20	28,47
9	C-EG	25	24	1/25	29,45 ± 1,25	29,38
10	C-EG	50	48	1/20	61,28 ± 0,90	35,75
11	C-EG	75	4	1/15	23,34 ± 1,25	27,36
12	C-EG	95	12	1/10	30,50 ± 1,17	26,69
13	C-EG-Ü	25	48	1/15	12,47 ± 1,45	21,92
14	C-EG-Ü	50	24	1/10	8,93 ± 1,50	19,02
15	C-EG-Ü	75	12	1/25	19,50 ± 1,10	25,80
16	C-EG-Ü	95	4	1/20	28,28 ± 1,13	29,03



Şekil 4.18. Düşük ötektik noktalı çözücüler kullanılarak yapılan gümüş liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri

Farklı liç şartlarında anot çamurundan en yüksek gümüş liç verimi için incelenen parametrelerin tepe noktaları alınarak optimum koşullar belirlenmiştir. Farklı

kompozisyonlarda hazırlan DES çözeltileri ile anot çamurundan en yüksek gümüş liç verimi için belirlenen optimum koşullar, tahmini gümüş liç verimi ve doğrulama deneyinin sonucu Çizelge 4.17’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.17. DES kullanılarak en yüksek gümüş liçi için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen gümüş liç verimleri

Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
DES Kompozisyonu	ChCl-üre	1
Liç Sıcaklığı	95 °C	4
Liç Süresi	48 saat	4
Katı/Sıvı Oranı	1/10 g/mL	1
Tahmini gümüş liç verimi	%89,12	
Doğrulama deneyinden elde edilen gümüş liç verimi	%91,02	

Çizelge 4.17’de görüldüğü üzere, anot çamurundan en yüksek gümüş liç verimi elde etmek için belirlenen optimum koşul; DES kompozisyonu: ChCl-üre, liç sıcaklığı 95 °C, liç süresi 48 saat ve katı/sıvı oranı: 1/10 g/mL olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu optimum koşul altında anot çamurundan DES kullanılarak tahmini gümüş liç verimi, Çizelge 4.18’de incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.18. DES kullanarak yapılan gümüş liçi için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri

Deney Parametreleri	DES Kompozisyonu	Liç Sıcaklığı	Liç Süresi	Katı/Sıvı Oranı
1. Seviye	35,96	19,58	24,60	28,27
2. Seviye	15,29	24,02	20,44	27,65
3. Seviye	30,54	30,53	28,76	24,10
4. Seviye	23,94	31,61	31,93	25,72

Anot çamurundan gümüş liç verimini tahmin etmek için yapılan hesaplamalar sonucu, tahmini gümüş liç verimi %89,12 olarak hesaplanmıştır. Belirlenen optimum koşullar altında yapılan doğrulama deneyi sonrası elde edilen gümüş geri kazanım değeri ise %91,02 olarak tespit edilmiştir. DES kullanarak gümüş liçi için tahmini hesaplama ve doğrulama deneylerinden elde edilen sonuçlarından kaynaklanan hata payının %2,13 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, DES kullanılarak optimum koşullar altında tahmini gümüş liçi değeri ile doğrulama deneyi sonrasında elde edilen

sonuçların güvenilir olduğu söylenebilir. ChCl – üre karışımı kullanılarak anot çamurundan gümüş liç verimini etkileyen en etkin parametreleri belirlemek için yapılan ANOVA analiz sonuçları Çizelge 4.19’da gösterilmektedir

Çizelge 4.19. DES kullanarak anot çamurundan yapılan gümüş liçi için varyans analizi

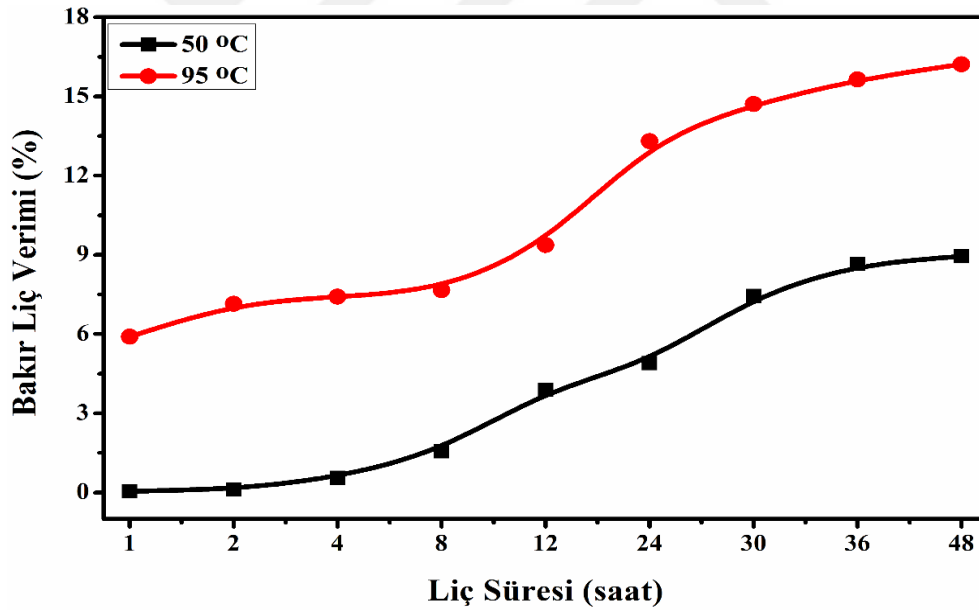
Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F – Değeri	% Etki
DES Kompozisyonu	3	6534,5	2178,17	45,17	64,86
Liç Sıcaklığı	3	1168,5	389,51	8,08	11,60
Liç Süresi	3	1777,4	592,46	12,29	17,65
Katı/Sıvı Oranı	3	592,4	197,45	4,10	5,89
Hata	3	144,7	48,22		
Toplam	15	10217,4			

ANOVA analizine göre (Çizelge 4.19), anot çamurundan gümüş liç verimini etkileyen en önemli parametre bakır liçinde olduğu gibi %64,86’lık etkileme oranı ile DES kompozisyonu olmuştur. Bu parametreyi sırasıyla %17,65 ve %11,60’lık etkileme oranı ile liç süresi ve liç sıcaklığı parametreleri takip etmiştir. Katı/sıvı oranının ise bakır anot çamurundan gümüş liç verimi üzerine etkisinin diğer parametrelere nazaran daha az olduğu anlaşılmaktadır.

Yukarıda açıklanan deneysel verilerin ışığı altında, ChCl ve üre ile hazırlanan DES’ler ile yapılan liç işlemlerinin bakır ve kurşun endüstrisi için etkili bir hidrometalurjik işlem potansiyeline sahip olduğu ortaya koyulmuştur. Ayrıca, DES’lerin kolay geri dönüşümleri, çevreci ve ucuz olmaları nedeniyle, anot çamurlarından bakır ve kurşun metallerinin uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilirliklerinin oldukça verimli olacağı düşünülmektedir. ChCl -üre, ChCl -etilen glikol ve ChCl -üre-etilen glikol karışımları ile bakır anot çamurundan altın geri kazanımı gerçekleştirilmemiş olsa da liç deneylerinden sonra elde edilen liç atıkları, bakır, kurşun ve gümüş metallerinin uzaklaştırılmalarından dolayı altın açısından daha zengin yeni bir atık olarak değerlendirilebilir. Ayrıca, bakır anot çamurundan altın geri kazanımı için ChCl tabanlı tiyoüre ve sitrik asit ile hazırlanacak olan yeni DES’lerin kullanımı ve yüksek liç sıcaklıklarının uygulanması denenebilir (Jenkin ve ark., 2016). Birçok alanda olduğu gibi hidrometalurjik işlemler için de yeni olan bu çözücüler, çevre ve insan sağlığı için zararsız ve su içermeyen bir yöntem olması nedeniyle su kaynaklarının korunması açısından da faydalı olacaktır.

4.5.2. 1-Bütıl-3-Metil İmıdazolyum Tetrafloroborat İyonık Sıvısı ile Yapılan Liç Çalışmaları

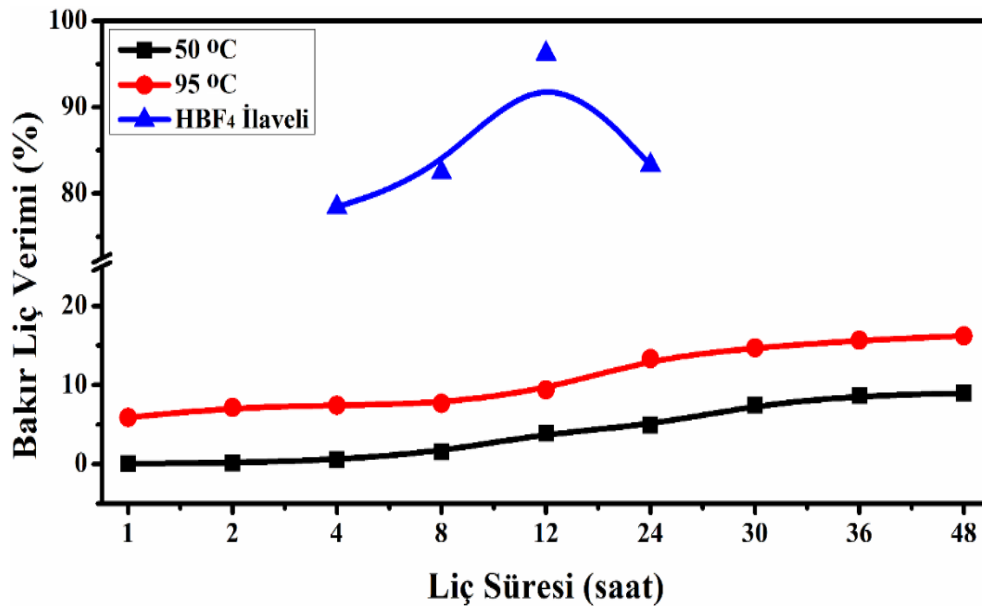
Anot çamurundan değerli metallerin liçi için kullanılan bir diğer iyonik sıvı ise ticari olarak satın alınan 1-bütıl-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (BmimBF_4) iyonik sıvısıdır. BmimBF_4 iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan değerli metallerin liçinde incelenecek parametrelerden liç süresinin ve sıcaklığının yaklaşık seviye aralıklarının belirlenebilmesi için bazı ön deneyler yapılmıştır. BmimBF_4 varlığında anot çamurundan bakır liçi üzerine liç süresinin etkisi 1, 2, 4, 8, 16, 24, 30, 36 ve 48 saatlik liç deneyleri ile 50 °C ve 95 °C liç sıcaklığında araştırılmıştır. Deneyler süresince reaksiyon süresi ve sıcaklığı dışındaki diğer parametreler; %50 BmimBF_4 iyonik sıvı konsantrasyonu, 1/20 katı/sıvı oranı ve 600 devir/dk karıştırma hızında sabit tutulmuştur. Liç işlemlerinden sonra elde edilen ön deney sonuçları Şekil 4.19'da gösterilmektedir.



Şekil 4.19. BmimBF_4 iyonik sıvısı kullanarak bakır liçi üzerine reaksiyon süresinin etkisi

Şekil 4.19'dan da anlaşılacağı üzere BmimBF_4 iyonik sıvısının %50 sulu çözeltisi ile yapılan deneylerde anot çamurundan bakır liçi her iki liç sıcaklığında da artan liç süresi ile artmıştır. Yüksek ve düşük sıcaklıkta elde bakır liç verimleri karşılaştırıldığında, tüm liç sürelerinde yüksek sıcaklığın daha etkin olduğu görülmektedir. Liç sıcaklığının 50 °C olduğu deneylerde bakır liç verimi %0,05'ten

artan reaksiyon süresi ile birlikte artarak %8,94 oranına çıktığı görülmüştür. Öte yandan liç sıcaklığının 95 °C olduğu deneylerde, bakır liç verimi %5,90'dan artan liç süresi ile artarak %16,22 değerine ulaşmıştır. BmimBF₄ varlığında gerçekleştirilen bir çalışmada, 50 °C'lik liç sıcaklığında 48 saatlik liç deneylerinden sonra bakır ekstraksiyon oranının oldukça düşük kaldığı tespit edilmiştir (Whitehead ve ark., 2007). McCluskey ve ark., BmimBF₄ iyonik sıvısı ile %24 oranında bakır içeren kalkopirit cevherinden bakır liçi için yaptığı çalışmada, bakır liçinin sınırlı olduğunu belirtmiş ve bu duruma liç sisteminde oluşan ve bir süre sonra çökerek partikülleri kaplayan demir hidroksit yapılarının neden olduğunu belirtmiştir (McCluskey ve ark., 2002). BmimBF₄ ile anot çamurundan değerli metallerin geri kazanımı için yapılan bu çalışmada düşük bakır liç veriminin liç ortamında oluşabilecek bu tip hidroksit yapıların varlığına bağlanabilir. McCluskey ve ark., BmimBF₄ ile yapılan liç işlemlerinde liç ortamına ekledikleri HBF₄ asit varlığı ile liç sisteminde oluşan hidroksit polimerlerin sorun yaratmayacağını belirterek, HBF₄ ilavesi sonunda %90 oranında bakır liç verimi elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Bu literatür bilgisinden yararlanarak anot çamurundan bakır liçi için kullanılan BmimBF₄ iyonik sıvı çözeltisine HBF₄ ilave edilerek ön deneyler yapılmıştır. Ön deneylerde kullanılan 50 mL'lik çözelti %40 BmimBF₄, %40 saf su ve %20 HBF₄ içerecek şekilde karıştırılarak hazırlanmıştır. Deneylerde reaksiyon süresinin etkisi 4, 8, 24 ve 48 saatlik deneylerle incelenmiştir. HBF₄ ilaveli yapılan ön deneylerin sonuçları Şekil 4.20'de verilmektedir.



Şekil 4.20. HBF₄ ilavesi ile yapılan ön deneylerin bakır liç verimi değerleri

Şekil 4.20’den de anlaşılacağı üzere BmimBF₄ iyonik sıvısına eklenen HBF₄ ile bakır liç veriminde etkili bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. HBF₄ ilavesi ile yapılan deneylerde bakır liç verimi artan sıcaklıkla birlikte 12 saatlik liç deneylerine kadar artarak %96,20 oranına ulaşmıştır. Bu noktadan sonra bakır geri kazanımında bir azalma gözlemlenmiştir. HBF₄ ilavesi yapılmaksızın 95 °C ve 12 saatlik liç deneylerin sonunda bakır liç verimi %9,37 iken, HBF₄ ilavesi ile birlikte bu oran hızlı bir şekilde artarak %96,20 oranına çıkmıştır. Bununla birlikte, yapılan tüm ön deneylerden sonra elde edilen liç çözeltilerinde altın ve gümüş metallerin miktarları hem AAS hem de ICP-OES cihazları ile tespit edilememiş olup tayin sınırlarının altında kalmıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında BmimBF₄ iyonik sıvısı ile yapılan liç deneylerinde sadece bakır liçi irdelenebilmiştir. Ayrıca, BmimBF₄ liç ajanı ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen liç çözeltilerinin ICP-OES cihazı yardımıyla yapılan analizlerinde Se ve Te elementleri tespit edilememiş olup tayin sınırlarının altında kalmıştır.

Ön deneylerin sonuçlarına göre, deneysel parametreler iyonik sıvı konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi ve katı/sıvı oranı olarak seçilmiş ve her bir parametre için dört seviye belirlenmiştir. Tüm deneylerde kullanılan HBF₄ ilavesi %20 oranında sabit tutulmuştur. BmimBF₄ iyonik sıvısı ile yapılan liç deneylerinde kullanılan deneysel parametreler ve seviyeler Çizelge 4.20’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. Anot çamurundan BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak bakır liçi için incelenen deneysel parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler			
	1	2	3	4
BmimBF ₄ Konsantrasyonu	0	20	40	60
Liç Sıcaklığı	25	50	75	95
Liç Süresi	1	4	12	24
Katı/Sıvı Oranı	1/10	1/15	1/20	1/25

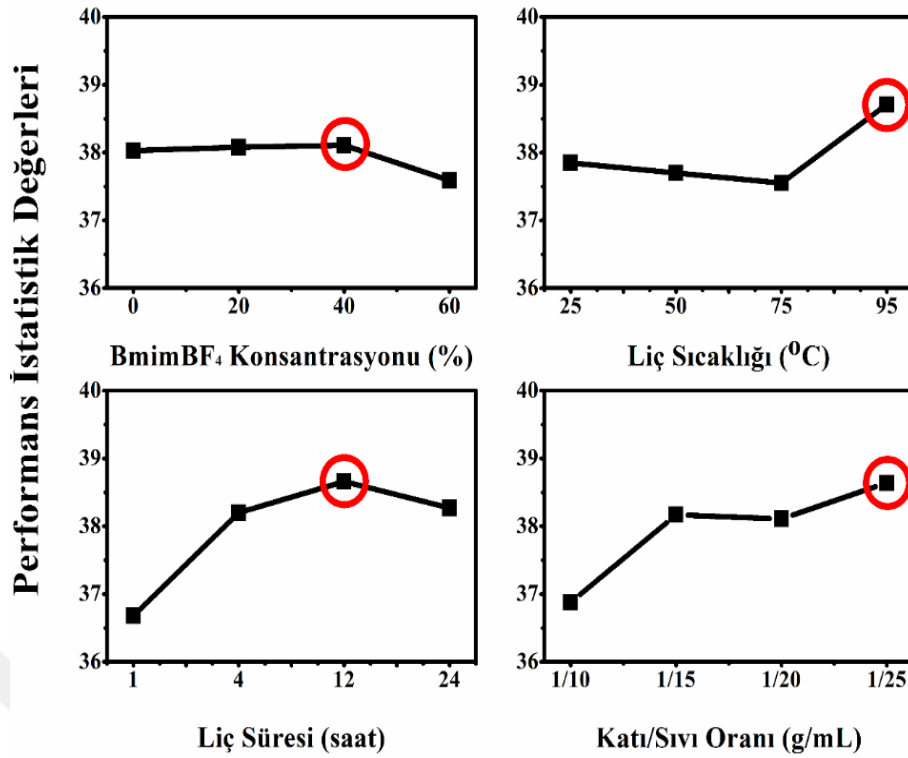
4.5.2.1. Bakır Liç Verimi

Anot çamurundan BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak yapılan deneyler sonrası bakır liç verimi, elde edilen metal yüklü liç çözeltisi içerisindeki bakır miktarı AAS cihazı yardımıyla tespit edilerek ve Denklem 3.6 kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 4.21’de bakır liçi için yapılan deney şartları, bu deneylerin sonrasında elde edilen bakır liç verimleri ve [S/N]_L değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.21. BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak yapılan bakır liç için takip edilen L₁₆(4⁴) ortogonal deney tasarımı, her bir deney sonrası elde edilen bakır liç verimi ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri

Deney No	Deneysel Parametreler ve Seviyeleri				Bakır Liç Verimi (%)	(S/N) _L
	BmimBF ₄ Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Katı/Sıvı Oranı (g/mL)		
1	0	25	1	1/10	60,66 ± 0,06	35,66
2	0	50	4	1/15	77,39 ± 0,04	37,77
3	0	75	12	1/20	93,76 ± 0,04	39,44
4	0	95	24	1/25	91,86 ± 0,05	39,26
5	20	25	4	1/20	77,99 ± 0,07	37,84
6	20	50	1	1/25	81,15 ± 0,06	38,18
7	20	75	24	1/15	66,32 ± 0,10	36,43
8	20	95	12	1/10	98,25 ± 0,04	39,84
9	40	25	12	1/25	88,35 ± 0,05	38,92
10	40	50	24	1/20	83,32 ± 0,06	38,41
11	40	75	1	1/15	63,86 ± 0,09	36,10
12	40	95	4	1/10	88,88 ± 0,07	38,97
13	60	25	24	1/15	88,81 ± 0,08	38,96
14	60	50	12	1/10	66,41 ± 0,11	36,44
15	60	75	4	1/25	81,35 ± 0,08	38,20
16	60	95	1	1/20	68,83 ± 0,09	36,75

Çizelge 4.21’de gösterilen L₁₆(4⁴) ortogonal deney tasarımı takip edilerek yapılan deneyler sonrası elde edilen sonuçlar kullanılarak her bir parametre için performans istatistik çizilmiştir. Farklı şartlar altında BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan bakır liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Şekil 4.21’de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri

BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan en yüksek bakır liçi verimi için optimum şartlar, liçi deneyleri sonrası elde edilen performans istatistik grafiklerinin tepe noktaları alınarak belirlenmiştir. BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan en yüksek bakır liçi verimi için belirlenen liçi şartları, tahmini bakır liçi verimi ve doğrulama deneyinden sonra elde edilen bakır liçi verimi Çizelge 4.22’de verilmektedir.

Çizelge 4.22. BmimBF₄ kullanarak en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum liçi koşulu, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır liçi verimleri

Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
BmimBF ₄ Konsantrasyonu	%40	3
Liçi Sıcaklığı	95 °C	4
Liçi Süresi	12 saat	3
Katı/Sıvı Oranı	1/25 g/mL	4
Tahmini bakır liçi verimi	%100	
Doğrulama deneyinden elde edilen bakır liçi verimi	%98,36	

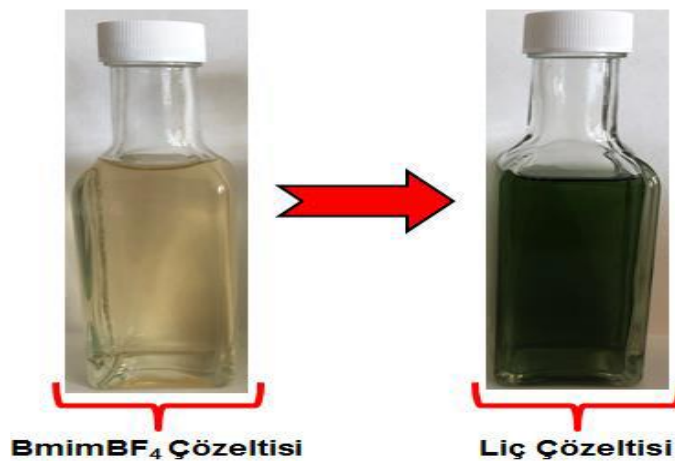
Çizelge 4.22’de görüldüğü üzere, BmimBF₄ iyonik sıvı ile anot çamurundan en yüksek bakır liçi verimi elde etmek için belirlenen optimum koşul; iyonik sıvı

konsantrasyonu: %40, liç sıcaklığı: 95 °C, liç süresi: 12 saat ve katı/sıvı oranı: 1/25 g/mL olarak tespit edilmiştir. BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak belirlenen optimum şartlar altında beklenen bakır liç verimi Çizelge 4.23'te verilen incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.23. BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri

Deney Parametreleri	BmimBF ₄ Konsantrasyonu	Liç Sıcaklığı	Liç Süresi	Katı/Sıvı Oranı
1. Seviye	38,03	37,85	36,68	36,88
2. Seviye	38,08	37,70	38,20	38,17
3. Seviye	38,11	37,55	38,66	38,11
4. Seviye	37,59	38,71	38,27	38,64

Çizelge 4.22'de görüldüğü gibi, BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan tahmini bakır liç verimi %100 olarak hesaplanmıştır. Belirlenen optimum koşullar altında yapılan doğrulama deneyi sonrasında %98,36 oranında bakır liç verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, tahmini ve doğrulama sonuçları arasındaki hata payı %1,64 olarak belirlenmiştir. Hata payı %5'in altında olduğu için BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak optimum koşullar altında tahmin edilen bakır liç verimi değeri ile doğrulama deneyi sonrasında elde edilen sonuç arasında iyi bir ilişki olduğu söylenebilir. Optimum şartlar altında gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen koyu yeşil renkli metal yüklü liç çözeltisi Şekil 4.22'de gösterilmektedir.



Şekil 4.22. Optimum şartlar altında yapılan deneylerden sonra elde edilen metal yüklü liç çözeltisi

BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan bakır liçi için incelenen parametrelerin etkinlik seviyelerini belirlemek için ANOVA analizi yapılmıştır.

BmimBF₄ çözücü sistemi içerisinde anot çamurundan bakır liçi için yapılan ANOVA analizi Çizelge 4.24’de gösterilmektedir.

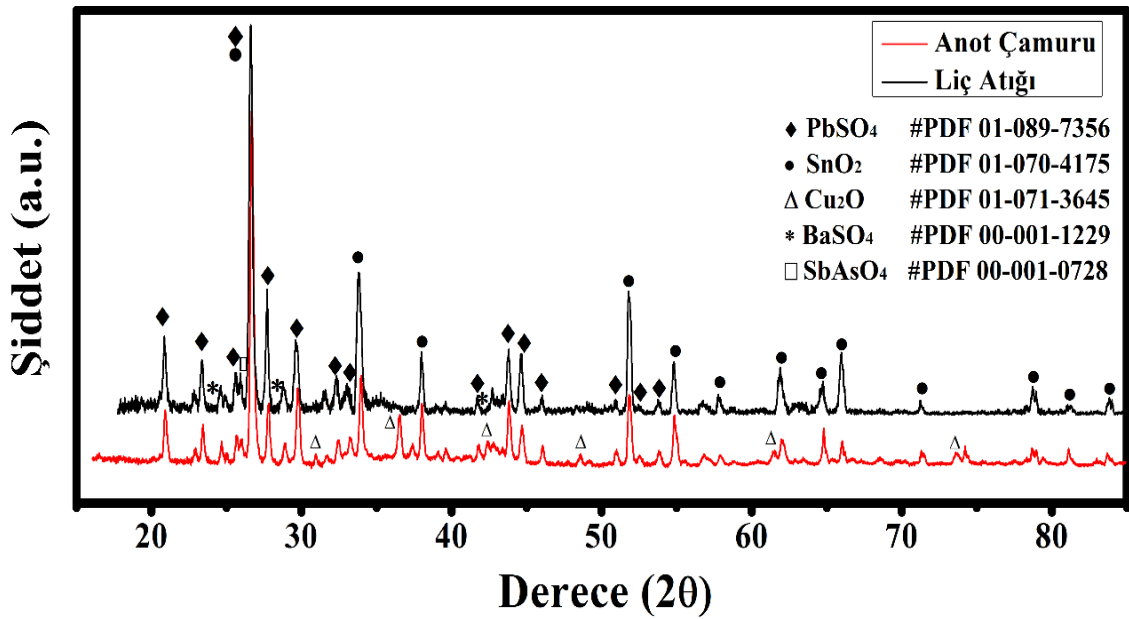
Çizelge 4.24. BmimBF₄ iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan yapılan bakır liçi için varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F – Değeri	% Etki
BmimBF ₄ Konsantrasyonu	3	64,46	21,49	0,14	4,06
Liç Sıcaklığı	3	285,76	95,25	0,62	17,97
Liç Süresi	3	730,40	243,47	1,59	46,08
Katı/Sıvı Oranı	3	505,47	168,49	1,10	31,89
Hata	3	458,47	152,74		
Toplam	15	2044,30			

Çizelge 4.24’de verilen ANOVA analizine göre, BmimBF₄ iyonik sıvı sisteminde incelenen parametreler içerisinde anot çamurundan bakır liçinde en etken parametre %46,08 etki oranıyla liç süresine aittir. Bu parametreyi sırasıyla %31,89 ve %17,97 etki oranları ile katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığı parametreleri takip etmektedir. Bu sistem içerisinde bakır liçi üzerine en az etkisi olan parametre %4,06’lık etki oranı ile iyonik sıvı konsantrasyonu olmuştur.

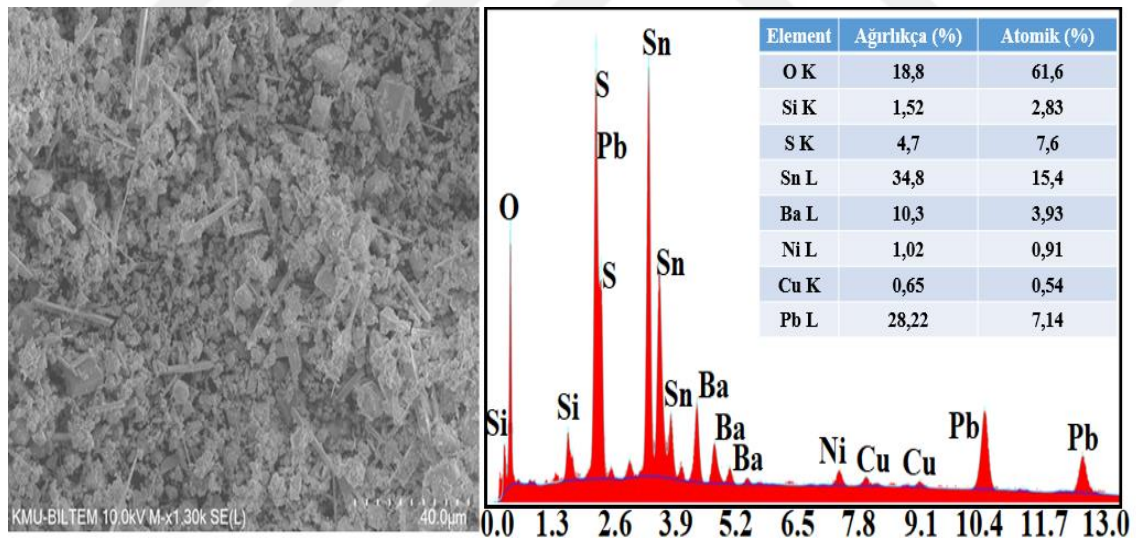
Anot çamurundan en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum şartlar altında BmimBF₄ iyonik sıvısı ile yapılan doğrulama deneyi sonrası elde edilen liç atığının mineralojik analizi XRD ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun ve optimum şartlar altında BmimBF₄ iyonik sıvısı ile yapılan liç deneylerinden sonra elde edilen liç atığının XRD analizi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.23’de verilmektedir.

Optimum şartlar altında yapılan doğrulama deneyi sonrası elde edilen liç atığının XRD desenine göre (Şekil 4.23) anot çamurun mineralojik yapısında kayda değer değişikliklerin olmadığı gözlemlenmiştir. Anot çamurunun ana fazlarından olan SnO₂, PbSO₄ ve BaSO₄ yapılarının BmimBF₄ iyonik sıvısı ile yapılan liç deneyinden sonra liç atığında çözünmeden kaldığı tespit edilmiştir. Anot çamurunun ihtiva ettiği Cu₂O ve CuO fazlarının ise optimum şartlar altında BmimBF₄ içerisinde oldukça fazla çözünür olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.23. Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun ve optimum şartlar altında BmimBF₄ ile yapılan doğrulama deneyinden sonra elde edilen liç atığının XRD analizi

Optimum şartlar altında elde edilen liç atığının SEM/EDS analizi Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24. Optimum şartlar altında BmimBF₄ ile yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığının SEM görüntüsü ve EDS sonuçları

Optimum şartlar altında yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığının SEM-EDS analizi (Şekil 4.24) incelendiğinde, liç atığı içerisinde Sn, Pb, Ba ve Ni elementlerinin ağırlıkça oranlarının arttığı gözlemlenmiştir. Buna ek olarak iğnemsî yapıya sahip SnO₂'nin ise şekil olarak bir değişikliğe uğramadığı tespit edilmiştir. Yüksek oranda bakır liç sonrasında anot çamurunun ihtiva ettiği bakır oranının

%23,1'den %0,65 oranına keskin bir düşüş sergilediği gözlemlenmiştir. HBF_4 ilaveli BmimBF_4 ile optimum şartlar altında yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığının XRF analizi de gerçekleştirilmiş olup elde edilen kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.25'de verilmektedir.

Çizelge 4.25. XRF analizi belirlenen anot çamurunun ve BmimBF_4 liçi sonrası elde edilen liç atığının kimyasal kompozisyonu

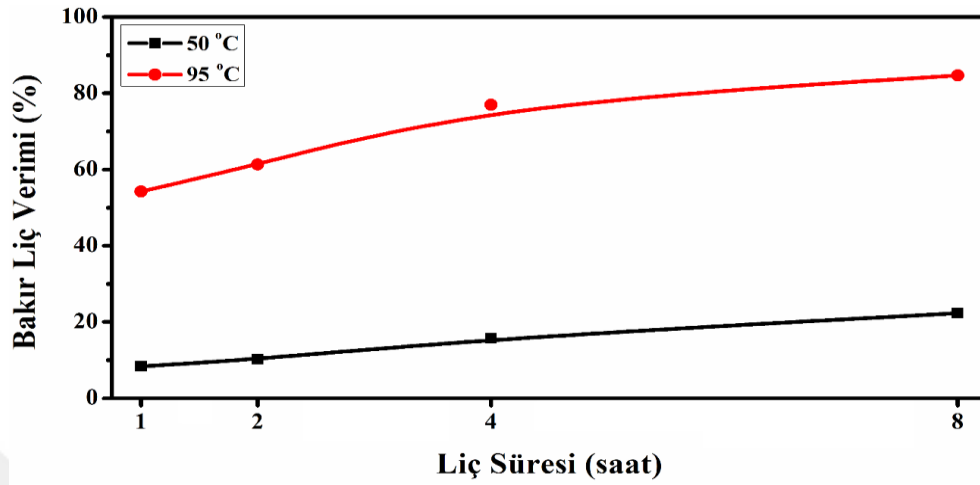
Element	Cu	Pb	Sn	Ba	Ni	Sr	Sb	Zn
Anot Çamuru (% ağı.)	23,10	15,42	20,51	5,87	0,82	0,24	0,24	0,13
Liç Atığı (% ağı.)	0,58	27,1	35,2	10,1	1,1	0,17	0,62	0,22

Çizelge 4.25'de görüldüğü üzere, anot çamurunun ana yapısını oluşturan bakır metalinin içeriği $\text{BmimBF}_4/\text{HBF}_4$ liçi sonrası %23,10 değerinden keskin bir şekilde %0,58 değerine azaldığı gözlemlenmiştir. Anot çamurunun diğer ana elementlerinden olan kurşun ve kalay metallerinin içeriği ise başlangıç oranına göre artarak sırasıyla %27,1 ve %35,2 değerine arttığı tespit edilmiştir. Bu durum anot çamurunun ihtiva ettiği ana elementlerin çözünmediğini göstermektedir. BmimBF_4 ile en yüksek bakır liç verimi için belirlenen optimum liç şartı altında yapılan doğrulama deneyi sonrası elde edilen metal yüklü liç çözeltisi Sn, Pb, Ba, Ni, Se, Te, Ag ve Au metalleri ICP-OES cihazı ile analiz edilmiştir. Yapılan analiz neticesinde liç çözeltisi içerisinde bu metallerin varlığı tespit edilememiştir. Bu sonuç liç atığını XRD, SEM/EDS ve XRF sonucu ile uyum göstermektedir. $\text{BmimBF}_4/\text{HBF}_4$ liçi ile anot çamurundan kıymetli metallerin (Au ve Ag) ve diğer elementlerin (Pb, Sn, Ba ve Ni) liçi gerçekleşmemiş olsa da, elde edilen sonuçlara göre bakırın seçici liçi sağlanmıştır. Bu durum $\text{BmimBF}_4/\text{HBF}_4$ liç çözeltisinden bakır ekstraksiyonu öncesinde, çözeltinin temizlenmesi ve saflaştırılması gibi aşamalarının ihmal edilebileceğini göstermektedir.

4.5.3. 1-Bütıl-3-Metil İmidazolyum Klorür İyonik Sıvısı ile Yapılan Liç Çalışmaları

BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan değerli metallerin geri kazanımında incelenecek parametrelerin belirlenmesi için bazı ön deneyler yapılmıştır. BmimCl iyonik sıvısı varlığında anot çamurundan değerli metallerin liç verimi üzerine liç süresinin etkisi 1, 2, 4, 8 saatlik liç deneyleri ile araştırılmıştır. Deneyler süresince reaksiyon süresi dışındaki diğer parametreler; 50 °C ve 95 °C reaksiyon sıcaklığında, %50 BmimCl iyonik sıvı konsantrasyonu, 1/20 katı/sıvı oranı ve 600 devir/dk karıştırma

hızında sabit tutulmuştur. BmimCl ile liç işlemlerinden elde edilen bakır liç verimleri Şekil 4.25’de verilmektedir.



Şekil 4.25. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak bakır liç verimi üzerine reaksiyon süresinin etkisi

Şekil 4.25’de görüleceği üzere, BmimCl iyonik sıvısının sulu çözeltisi ile yapılan liç deneylerinde anot çamurundan bakır geri kazanımı her iki liç sıcaklığında da artan liç süresi ile artmıştır. Yüksek sıcaklıkta elde edilen bakır liç verimleri düşük sıcaklıkta yapılan deneylere göre tüm liç sürelerinde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Liç sıcaklığının 50 °C olduğu deneylerde bakır liç verimi %8,37’den artan reaksiyon süresi ile artarak 8 saatlik liç deneyi sonucunda %22,3 değerine ulaşılmıştır. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda yapılan liç deneylerinde bakır liç verimi %54,22 oranından artan liç süresi ile artarak %84,69 değerine çıkmıştır. Yapılan ön deneylerde elde edilen liç çözeltilerinde altın ve bakır metalleri tespit edilmiş, ancak gümüş metali hem AAS hem de ICP-OES cihazları ile tespit edilememiştir. Bu sebeple, bu tez çalışmasında BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç deneylerinde sadece bakır ve altın liç verimi irdelenebilmiştir. Taguchi yöntemi ile optimizasyon için deneysel parametreler iyonik sıvı konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi ve katı/sıvı oranı olarak belirlenmiştir ve her parametre için ön deney sonuçlarına göre dört seviye seçilmiştir. BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç deneyleri için belirlenen deneysel parametreler ve seviyeler Çizelge 4.26’da gösterilmektedir.

Çizelge 4.26. Anot çamurundan BmimCl iyonik sıvısı kullanarak bakır liçi için incelenen deneysel parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler			
	1	2	3	4
BmimCl Konsantrasyonu	20	40	60	80
Liç Sıcaklığı	25	50	75	95
Liç Süresi	1	2	4	8
Katı/Sıvı Oranı	1/10	1/15	1/20	1/25

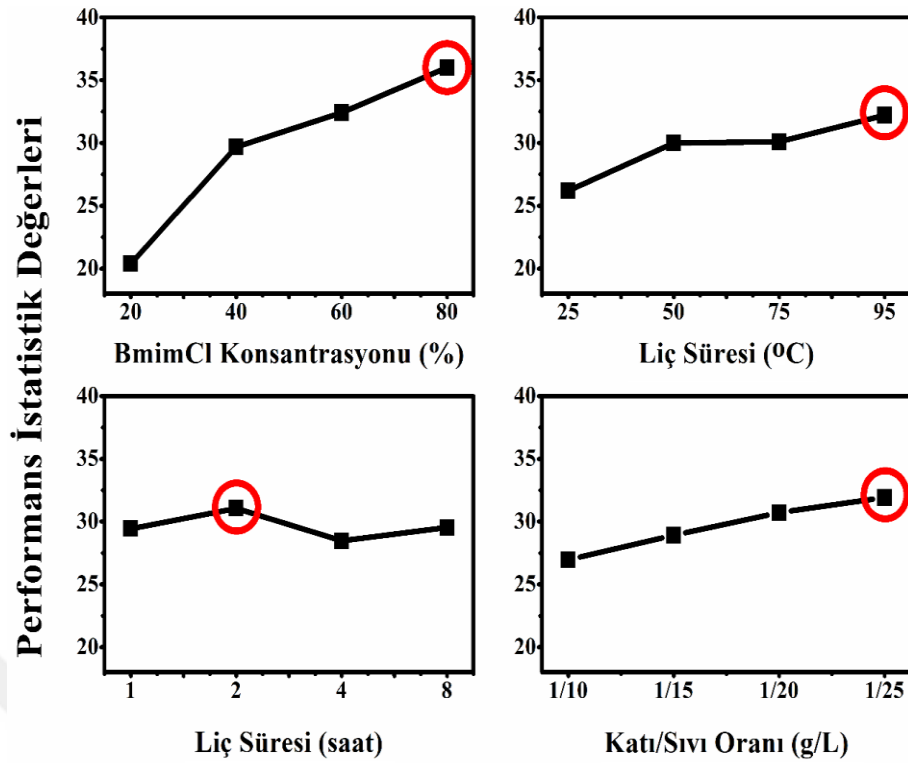
4.5.3.1. Bakır Liç Verimi

BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak yapılan deneyler sonrası elde edilen metal yüklü liç çözeltisindeki bakır miktarı AAS ve ICP-OES cihazları ile tespit edilmiş olup Denklem 3.6 kullanılarak bakır liç verimleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.27. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak yapılan bakır liçi için takip edilen $L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımı, her bir deney sonrası elde edilen bakır liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri

Deney No	Deneysel Parametreler ve Seviyeleri				Bakır Liç Verimi (%)	[S/N] _L
	BmimCl Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Katı/Sıvı Oranı (g/mL)		
1	20	25	1	1/10	4,04 ± 1,12	12,13
2	20	50	2	1/15	8,87 ± 0,95	18,96
3	20	75	4	1/20	13,85 ± 1,13	22,83
4	20	95	8	1/25	24,11 ± 1,10	27,64
5	40	25	2	1/20	36,50 ± 0,85	31,24
6	40	50	1	1/25	51,18 ± 0,70	34,18
7	40	75	4	1/15	17,51 ± 1,18	24,87
8	40	95	8	1/10	26,39 ± 1,13	28,43
9	60	25	4	1/25	24,00 ± 1,16	27,60
10	60	50	8	1/20	38,92 ± 0,80	31,80
11	60	75	1	1/15	52,94 ± 0,60	34,47
12	60	95	2	1/10	61,68 ± 0,70	35,80
13	80	25	8	1/15	48,96 ± 0,82	33,76
14	80	50	4	1/10	56,40 ± 0,58	35,02
15	80	75	2	1/25	81,62 ± 0,30	38,24
16	80	95	1	1/20	70,72 ± 0,40	36,99

Çizelge 4.27’de verilen deney şartları takip edilerek yapılan liç deneylerinin sonuçlarına göre bakır liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri çizilmiş ve Şekil 4.26’da verilmiştir.



Şekil 4.26. BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri

Şekil 4.26’da gösterilen performans istatistik grafiklerinin tepe noktaları alınarak, en yüksek bakır liç verimi için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini bakır liç verimi ve optimum şartlar altında yapılan doğrulama liç işleminden sonra elde edilen bakır verimi Çizelge 4.28’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.28. BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum liç koşulu, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimleri

Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	%80	4
Liç Sıcaklığı	95 °C	4
Liç Süresi	2 saat	2
Katı/Sıvı Oranı	1/25 g/mL	4
Tahmini bakır liç verimi	% 86,73	
Doğrulama deneyinden elde edilen bakır liç verimi	% 83,50	

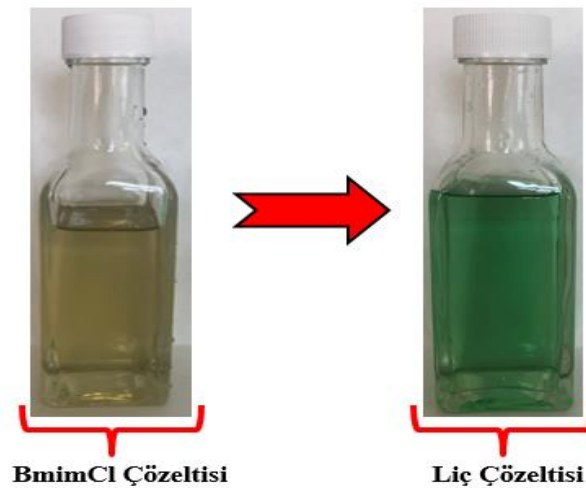
Çizelge 4.28’te görüldüğü üzere, BmimCl kullanarak anot çamurundan en yüksek bakır liç verimi için optimum koşullar; iyonik sıvı konsantrasyonu: %80, liç sıcaklığı: 95 °C, liç süresi: 2 saat, katı/sıvı oranı: 1/25 g/mL olarak belirlenmiştir. Bu deneysel koşullar altında BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan tahmini

bakır liç verimi Çizelge 4.29’da verilmiş olan incelenen parametrelerin ortalama performans istatistik değerleri kullanarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.29. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak yapılan bakır liçi için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri

Deney Parametreleri	İyonik Konsantrasyonu	Liç Sıcaklığı	Liç Süresi	Katı/Sıvı Oranı
1. Seviye	20,39	26,19	29,44	26,96
2. Seviye	29,68	29,99	31,06	28,91
3. Seviye	32,42	30,10	28,47	30,72
4. Seviye	36,01	32,22	29,53	31,92

Çizelge 4.28’de verildiği üzere, tahmini bakır liç verimi %86,73 olarak hesaplanmış ve belirlenen optimum koşullar altında yapılan doğrulama deneyi sonrasında ise bakır liç verimi %83,50 olarak elde edilmiştir. Tahmini sonuç ile doğrulama deneyinden elde edilen sonuçlardan kaynaklanan hata payı %3,72 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre, BmimCl iyonik sıvısı kullanarak optimum koşullar altında hesaplanan tahmini bakır geri kazanım değeri ile doğrulama deneyi sonrasında elde edilen sonuç arasında uyumlu bir ilişki olduğu söylenebilir. Optimum şartlar altında gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen metal yüklü liç çözeltisi Şekil 4.27’de gösterilmektedir.



Şekil 4.27. Optimum şartlar altında yapılan deneylerden sonra elde edilen metal yüklü liç çözeltisi

Bu deney sisteminde incelenen parametrelere ait performans istatistik grafikleri o parametrelerin proses üzerine olan etkisini göstermemektedir. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan bakır liçinde hangi parametrelerin en etkin olduğunu

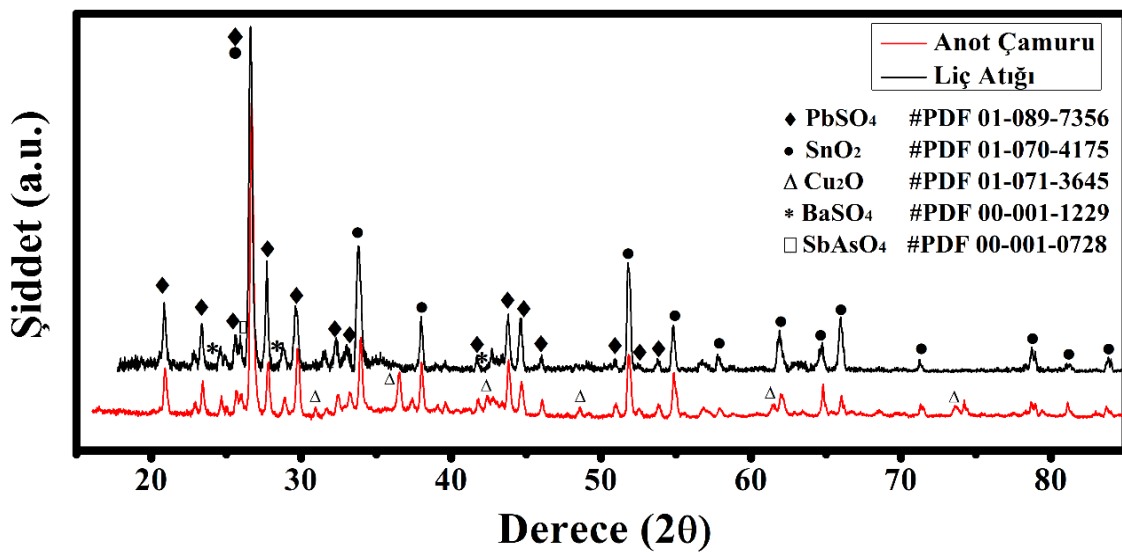
belirlemek için ANOVA analizine başvurulmuştur. BmimCl iyonik sıvı sistemi içerisinde anot çamurundan bakır liçi için ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.30'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.30. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan yapılan bakır liçi için varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F – Değeri	% Etki
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	3	5611,4	1870,5	12,37	75,20
Liç Sıcaklığı	3	654,7	218,2	1,44	8,75
Liç Süresi	3	883,4	294,5	1,95	11,85
Katı/Sıvı Oranı	3	312,3	104,1	0,69	4,19
Hata	3	453,7	151,2		
Toplam	15	7915,2			

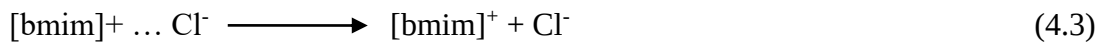
Çizelge 4.30'da verilen ANOVA analizine göre, incelenen parametreler arasında BmimCl iyonik sıvısı içerisinde anot çamurundan bakır geri kazanımını etkileyen en önemli parametre %75,20'lik oran ile BmimCl iyonik sıvısının konsantrasyonuna aittir. Bu parametreyi sırasıyla %11,85'lik oranla liç süresi ve %8,75'lik oranla liç sıcaklığı takip etmektedir. İncelenen parametreler arasında anot çamurundan bakır liçini en az etkileyen parametre %4,19'lık oranla katı/sıvı oranıdır.

BmimCl iyonik sıvısı ile optimum şartlar altında yapılan doğrulama deneyinden sonra elde edilen liç atığının mineralojik karakterizasyonu XRD ve SEM/EDS cihazları ile, elementel analizi ise XRF cihazı gerçekleştirilmiştir. Bu liç atığının ve başlangıç malzemesinin XRD desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.28'de verilmektedir.



Şekil 4.28. Liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun ve optimum şartlar altında BmimCl ile yapılan liç deneylerinden sonra elde edilen liç atığının XRD grafiği

Şekil 4.28'den anlaşılacağı üzere, liç atığının XRD desenine göre, anot çamurunun yapısında bazı değişikliklerin olduğu tespit edilmiştir. Anot çamurunun ana fazlarından olan SnO_2 ve BaSO_4 yapılarının BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç deneyinden sonra liç atığında çözünmeden kaldığı tespit edilmiştir. Anot çamurunun ihtiva ettiği Cu_2O ve CuO fazlarının optimum şartlar altından BmimCl iyonik sıvısı içerisinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Crowhurst ve ark.'na göre BmimCl iyonik sıvısı su içinde Denklem 4.3'e göre aşağıdaki gibi çözünmekte ve Cl^- anyonları oluşmaktadır (Crowhurst ve ark., 2003).



$$K = \frac{[(\text{bmim}^+)(\text{Cl}^-)]}{[(\text{bmim}) \dots (\text{Cl})]} \quad (4.4)$$

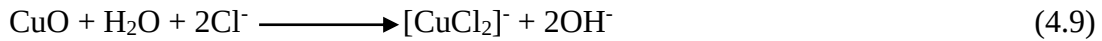
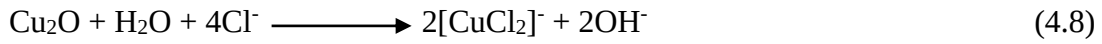
burada, K çözünme katsayısıdır ve Denklem 4.3'e göre BmimCl iyonik sıvısının konsantrasyonu arttıkça Cl^- iyonlarının sayısı artacaktır. BmimCl iyonik sıvısının sahip olduğu yüksek Cl^- konsantrasyonu ve asidik özelliği nedeniyle bakır geri kazanımı için uygun ortam sağlamaktadır (Feng ve Liu, 2010). Çizelge 4.30'da verilen ANOVA analizine göre BmimCl iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan bakır geri kazanımı şiddetli bir şekilde iyonik sıvı konsantrasyonuna bağlı olması da bu durumu destekler niteliktedir. Bakırın klorürlü ortamlarda çözünme davranışı, klorun korozif etkisi ile metal-oksijen bağının kopartarak gerçekleştiği şeklinde açıklanabilir. Pek çok araştırmada Cl^- iyonu içeren çözeltilerde, çözünme ürünü CuCl_2 kompleksi şeklinde olduğu ifade edilmektedir (Herreros ve ark., 1998; Wang ve ark., 2018; Pérez ve ark., 2020). Yukarıdaki bilgilerin ışığı altında bakır elementinin BmimCl iyonik sıvısı içerisindeki çözünme reaksiyonlarının aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir:



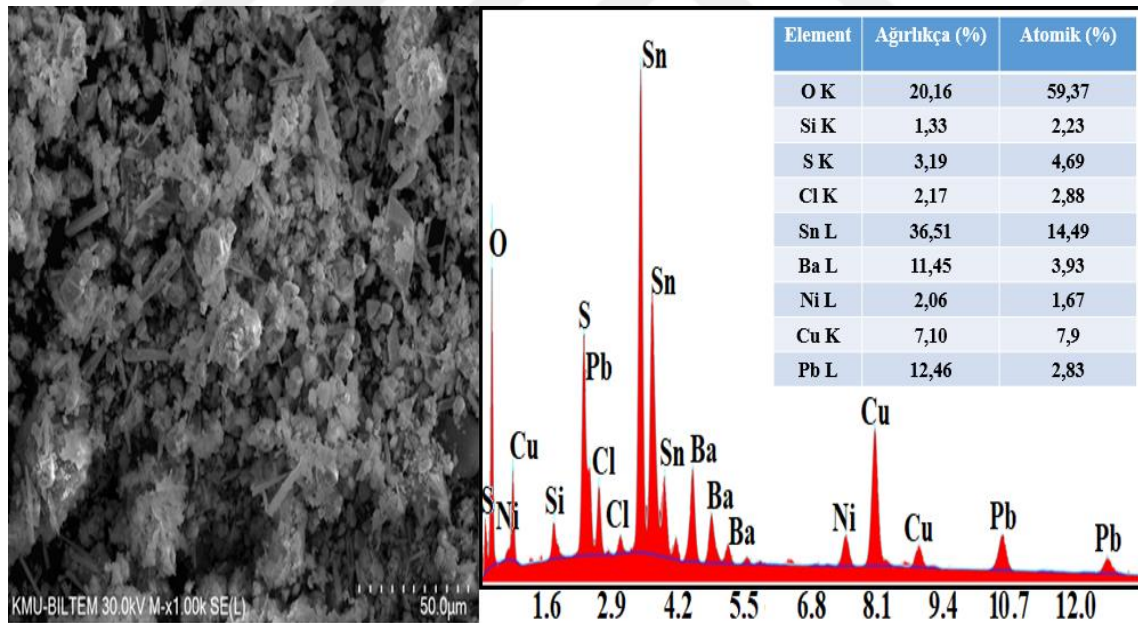
Katodik tepkime ile de oksijen moleküllerinin indirgenmesi aşağıdaki gibi oluşur (Çelik ve Kılınççeker, 2017):



Yukarıdaki çözünme reaksiyonları göz önünde bulundurulduğunda, anot çamurunun ihtiva ettiği bakır içerikli yapıların çözünme reaksiyonlarının aşağıdaki gibi olabileceği düşünülmektedir:



Ayrıca Şekil 4.28’de verilen liç atığının XRD desenine göre, anot çamurunun ana fazlarından olan PbSO_4 bileşiğine ait piklerin şiddetlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, PbSO_4 bileşiğinin çok az çözünür olduğunu göstermektedir. XRD analizine ek olarak, liç atığının SEM/EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Bu liç atığının SEM/EDS sonuçları Şekil 4.29’da gösterilmektedir.



Şekil 4.29. Optimum şartlar altında BmimCl iyonik sıvısı ile doğrulama deneyinden sonra elde edilen liç atığının SEM görüntüsü ve EDS sonucu

Şekil 4.29, anot çamurunun ihtiva ettiği ana elementlerden Sn, Ni ve Ba elementlerinin ağırlıkça oranlarının arttığı göstermektedir. Kurşun elementinin ağırlıkça oranının başlangıç oranından (%15,42) bir miktar azalarak %12,10 oranına düştüğü tespit edilmiş olup başlangıç ve ikincil liç atığı miktarları göz önüne alındığında

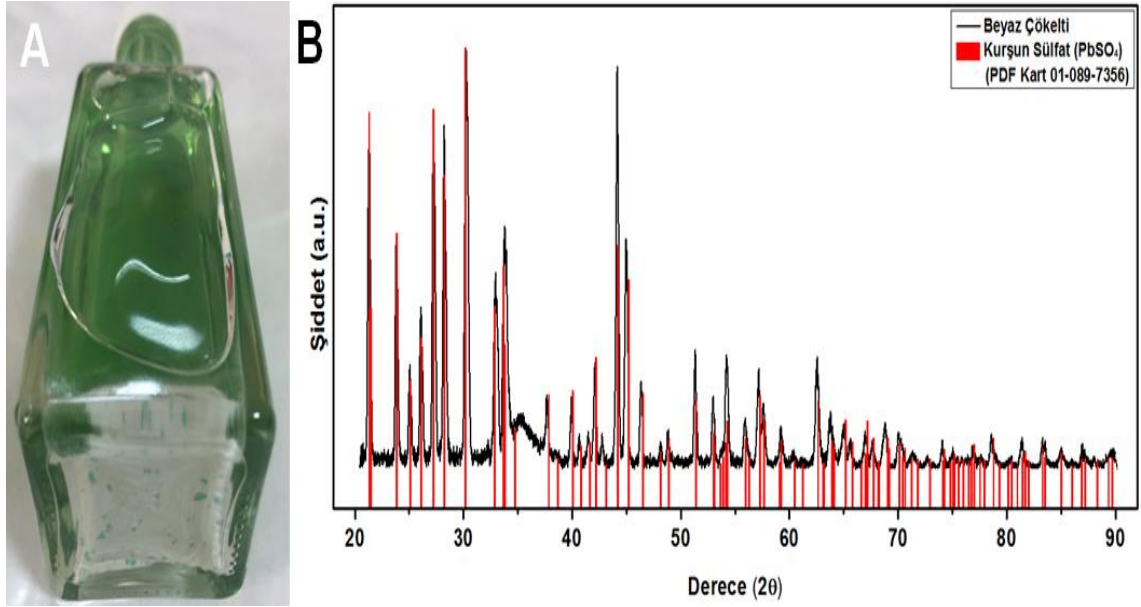
BmimCl iyonik sıvısı içerisinde kurşunun az çözünür olduğu söylenebilir. Anot çamurundan en yüksek bakır liç verimi için belirlenen optimum çalışma şartlarında BmimCl liçi sonrasında elde edilen liç atığının kimyasal kompozisyonu XRF ile belirlenmiş olup kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.31’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.31. XRF analizi belirlenen anot çamurunun ve BmimCl liçi sonrası elde edilen liç atığının kimyasal kompozisyonu

Element	Cu	Pb	Sn	Ba	Ni	Sr	Sb	Zn
Anot Çamuru (% ağı.)	23,10	15,42	20,51	5,87	0,82	0,24	0,24	0,13
Liç Atığı (% ağı.)	7,72	15,05	37,82	11,67	1,61	0,20	0,52	0,22

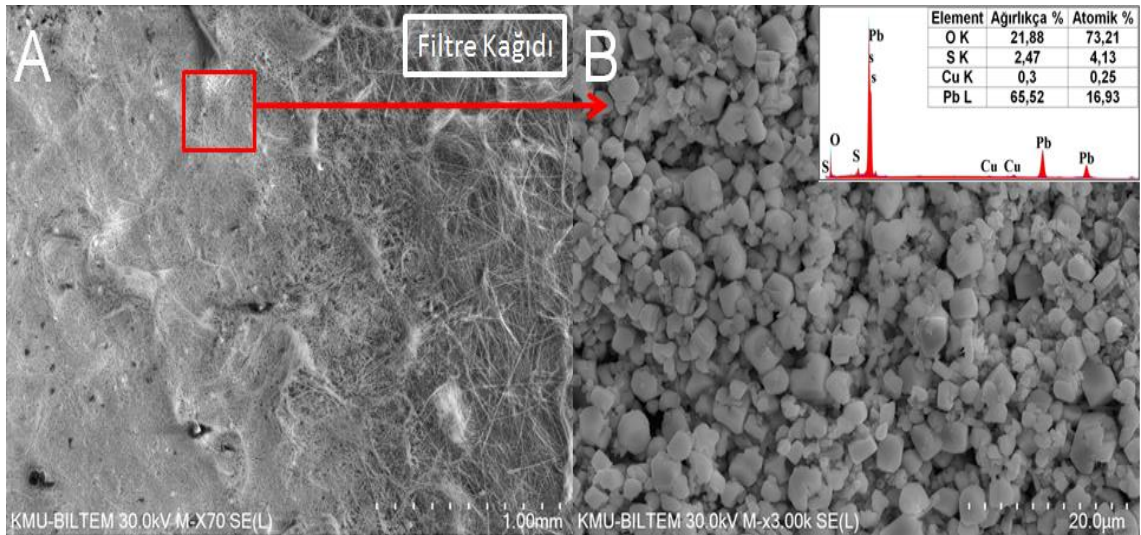
Optimum şartlar altında BmimCl liçi sonrası anot çamurunun ihtiva ettiği Cu Pb elementlerinin ağırlıkça oranlarının sırasıyla %7,72 ve %15,05’e düştüğü değerine düştüğü görülmektedir (Çizelge 4.31). BmimCl liçi öncesi 2 gram olan anot çamurunun, liç sonrası atığında ağırlığında meydana gelen azalma (1,075 g) dikkate alındığında, kurşunun çözünme oranının yaklaşık olarak %47 olduğu hesaplanmıştır. Liç deneyleri öncesinde BmimCl iyonik sıvısının sulu çözeltilerinin pH değerinin 4 – 5 arasında olduğu ve asidik bir özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Rüşen ve ark. tarafından yayınlanan bir çalışmada, PbSO₄ yapısının sülfürik asit ortamda kabul edilebilir ölçüde çözünür olmadığı, sulu ortamda ise çözünmediği belirtilmiştir (Rüşen ve ark., 2008). Ancak, Cl⁻ iyonlarının varlığında asidik bir ortamda yapılan deneylerde PbSO₄ çözünürlüğünde sıcaklığın etkili olduğu ifade edilmiştir (Azizi ve Ghasemi, 2017). Asidik ortamda L₁₆(4⁴) ortogonal deney tasarımı takip edilerek yüksek iyonik sıvı konsantrasyonlarında ve yüksek sıcaklıklarda yapılan deneyler sonrasında (11, 12 ve 16 nolu deneyler) çözelti içerisinde beyaz çökeltilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Süzülerek liç çözeltisinden ayrılan partiküllerin XRD yardımıyla gerçekleştirilen mineralojik analizi Şekil 4.30’da gösterilmiştir.

Şekil 4.30’dan anlaşılabacağı üzere, BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç işlemlerinden sonra meydana gelen beyaz renkli çözeltilerin kurşun sülfat (PbSO₄) bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, beyaz partiküllere ait SEM/EDS analizi incelendiğinde (Şekil 4.31), çöken partiküllerin farklı boyut ve şekillerde olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.30. a) Liç çözeltisi içerisinde oluşan beyaz renkli çökelmeler, b) süzme sonrası elde edilen çökeltinin XRD grafiği

Yapılan çalışma neticesinde, BmimCl iyonik sıvısı içerisinde değerli metallerin geri kazanımında bakır metali ile birlikte bir miktar kurşunun da çözünebileceği belirlenmiş olup sıcak süzme sonrasında liç çözeltisinin soğutulmasıyla beraber çözünen kurşun elementinin kurşun sülfat (PbSO_4) olarak çöktürülerek liç çözeltisinden ayrılabilceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.31. a) Süzme işleminden sonra elde edilen filtre kâğıdının SEM görüntüsü, b) 3000x büyütme ile elde edilen SEM görüntüsü

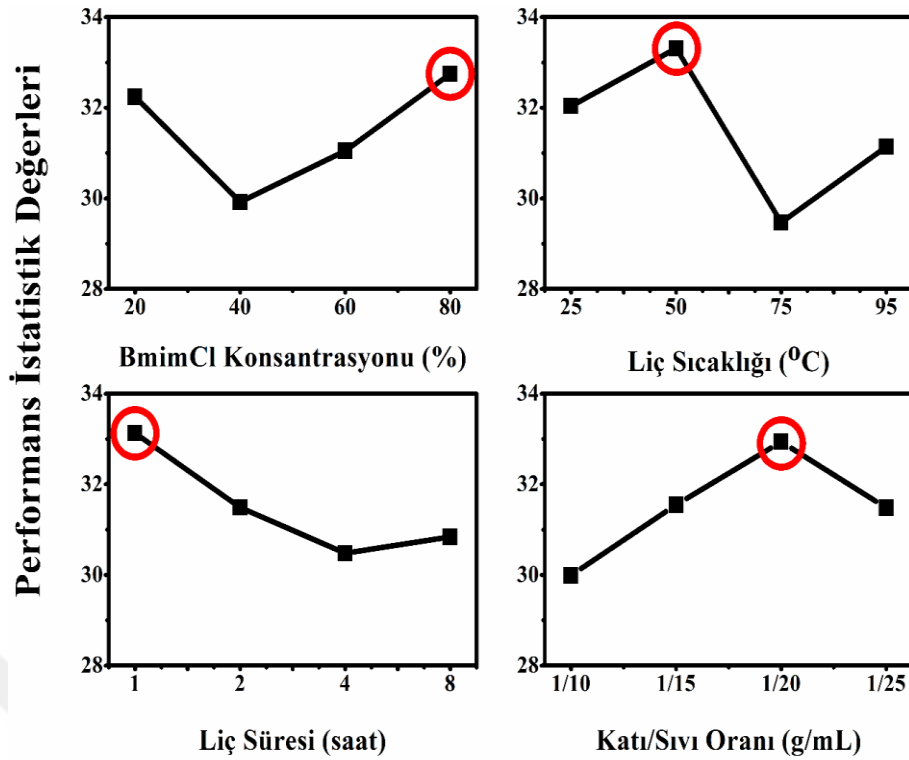
4.5.3.2. Altın Liç Verimi

Anot çamurundan BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak gerçekleştirilen altın liçi deneylerinden sonra elde edilen metal yüklü liç çözeltisindeki altın miktarı AAS ve ICP/OES cihazı yardımıyla ile tespit edilerek Denklem 3.6 yardımıyla hesaplanmıştır. Altın liçi için oluşturulan Taguchi $L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımı, bu deneylerden elde edilen altın liç verimleri ve en büyük en iyi performans istatistik değerleri Çizelge 4.32’de verilmiştir.

Çizelge 4.32. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak yapılan altın liçi için takip edilen $L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımı, her bir deney için altın liç verimleri ve performans istatistik değerleri

Deney No	Deneysel Parametreler ve Seviyeleri				Altın Liç Verimi (%)	[S/N] _L
	BmimCl Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Katı/Sıvı Oranı (g/mL)		
1	0	25	1	1/10	40,64 ± 1,25	32,18
2	0	50	4	1/15	37,88 ± 1,13	31,57
3	0	75	12	1/20	43,89 ± 1,22	32,85
4	0	95	24	1/25	41,46 ± 1,17	32,35
5	20	25	4	1/20	44,86 ± 1,18	33,04
6	20	50	1	1/25	60,04 ± 0,09	35,57
7	20	75	24	1/15	14,45 ± 1,15	23,20
8	20	95	12	1/10	24,77 ± 1,45	27,88
9	40	25	12	1/25	25,19 ± 1,38	28,02
10	40	50	24	1/20	44,29 ± 1,20	32,93
11	40	75	1	1/15	39,13 ± 1,28	31,85
12	40	95	4	1/10	37,11 ± 1,24	31,39
13	60	25	24	1/15	55,60 ± 1,10	34,90
14	60	50	12	1/10	45,62 ± 1,26	33,18
15	60	75	4	1/25	31,56 ± 1,32	29,98
16	60	95	1	1/20	44,34 ± 1,14	32,94

Çizelge 4.32’de verilen deney şartları takip edilerek yapılan liç deneylerinin sonuçlarına göre altın liç verimi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Minitab 17 programı kullanılarak tespit edilmiştir. Altın liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Şekil 4.32’de sunulmaktadır.



Şekil 4.32. BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın liçi için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri

Şekil 4.32’de görüldüğü üzere, BmimCl iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan altın liçi için optimum koşullar performans istatistik grafiklerinin tepe noktası alınarak tespit edilmiştir. BmimCl iyonik sıvı kullanarak anot çamurundan en yüksek altın liçi için belirlenen optimum koşullar, tahmini ve doğrulama deneyinden elde edilen liç verimleri Çizelge 4.33’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.33. BmimCl kullanılarak en yüksek altın liçi belirlenen optimum liç koşulu, tahmini ve doğrulama deneyinden elde edilen altın liç verimleri

Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	%80	4
Liç Sıcaklığı	50 °C	2
Liç Süresi	1 saat	1
Katı/Sıvı Oranı	1/20 g/mL	3
Tahmini altın geri kazanımı	% 63,34	
Doğrulama deneyinden elde edilen altın geri kazanımı	% 61,20	

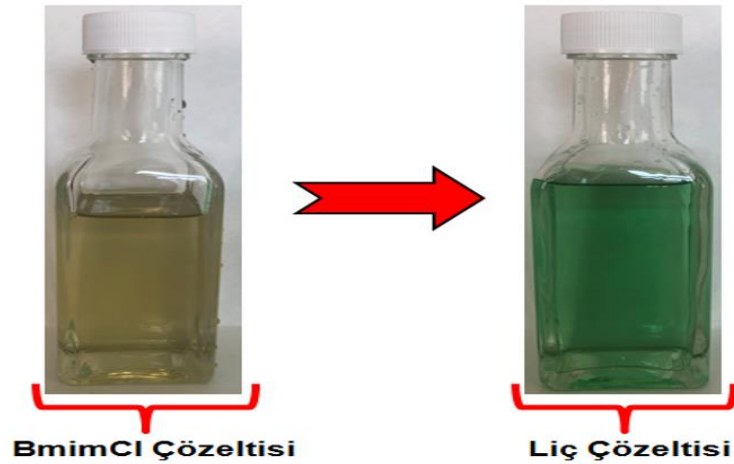
Çizelge 4.33’te görüldüğü üzere, BmimCl kullanılarak anot çamurundan en yüksek altın liç verimi için belirlenen optimum liç koşulu; iyonik sıvı konsantrasyonu: %80, liç sıcaklığı 50 °C, liç süresi: 1 saat ve katı/sıvı oranı: 1/20 g/mL olarak tespit

edilmiştir. Optimum şartlar altında altın liçi için BmimCl iyonik sıvısı kullanarak yapılan deneylerde incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri Çizelge 4.34’de verilmektedir.

Çizelge 4.34. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak yapılan altın liçi için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri

Deney Parametreleri	İyonik Konsantrasyonu	Liç Sıcaklığı	Liç Süresi	Katı/Sıvı Oranı
1. Seviye	32,24	32,04	33,13	29,99
2. Seviye	29,92	33,31	31,49	31,55
3. Seviye	31,05	29,47	30,48	32,94
4. Seviye	32,75	31,14	30,84	31,48

Belirlenen optimum şartlar altında BmimCl iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan tahmini altın liç verimi, Çizelge 4.34’de verilen parametrelerin ortalama performans istatistik değerleri Denklem 3.4’de yerine konularak %63,34 olarak hesaplanmıştır. Bu şartlar altında yapılan doğrulama deneyi sonrasında ise %61,20 oranında altın liç verimi elde edilmiştir. Hesaplanan hata payı (%3,31) dikkate alındığında, BmimCl iyonik sıvısı kullanarak optimum koşullar altında yapılan tahmini altın liç verimi ile doğrulama deneyi sonrasında elde edilen değer arasında oldukça iyi bir uyum olduğu ifade edilebilir. Optimum şartlar altında gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen metal yüklü liç çözeltisi Şekil 4.33’de gösterilmiştir.



Şekil 4.33. Optimum şartlar altında BmimCl iyonik sıvısı ile altın liçi sonrası elde edilen metal yüklü liç çözeltisi

BmimCl iyonik sıvı sisteminde anot çamurundan altın liçi için incelenen parametrelerden hangisinin daha etkin olduğunu belirlemek için ANOVA analizine

başvurulmuştur. BmimCl iyonik sıvısı içerisinde anot çamurundan altın geri kazanımı için yapılan ANOVA analizi Çizelge 4.35’de gösterilmektedir.

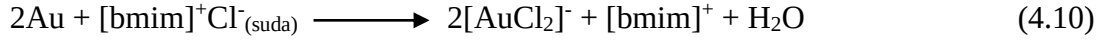
Çizelge 4.35. BmimCl iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan yapılan altın liçi için varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F – Değeri	% Etki
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	3	185,8	61,93	0,23	16,55
Liç Sıcaklığı	3	476,0	158,66	0,59	42,45
Liç Süresi	3	268,8	89,59	0,33	23,74
Katı/Sıvı Oranı	3	195,7	65,24	0,24	17,27
Hata	3	812,5	270,82		
Toplam	15				

Çizelge 4.35’de verilen ANOVA analizine göre, BmimCl iyonik sıvısı için incelenen parametreler içerisinde anot çamurundan altın liç verimini en çok etkileyen parametre %42,45 oranıyla liç sıcaklığına aittir. Bu parametreyi sırasıyla %23,74, %17,27 ve 16,55’lik oranla liç süresi, katı/sıvı oranı ve iyonik sıvı konsantrasyonu takip etmektedir. Anot çamurundan altın liçi için belirlenen optimum şartlar altında BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç deneyleri sonrası elde edilen liç atığının mineralojik analizi, liç öncesi anot çamurunun ihtiva ettiği altın temelli yapıların XRD ve SEM/EDS analizlerinde tespit edilemediğinden dolayı gerçekleştirilememiştir. Başlangıç numunesi ve ikincil atık arasındaki farkın XRD ve SEM/EDS analizleri ile ortaya çıkarılması mümkün olmadığından sadece kimyasal analiz sonuçları ile sınırlı kalmıştır. ICP-OES cihazı ile yapılan kimyasal analizde, BmimCl ile yapılan liç deneylerinde Cu ve Au elementlerinin yanı sıra bir miktar Pb elementi ve artan iyonik sıvı konsantrasyonu ile birlikte Se elementinin de çözünerek çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. DeneySEL parametrelere bağlı olarak en yüksek Se geri kazanımı %80 iyonik sıvı konsantrasyonu, 50 °C ve 1/25 g/mL katı-sıvı oranı şartlarında yapılan deney sonucunda %47 olarak elde edilmiştir. BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç işlemlerinde Te elementinin en yüksek çözünme oranının %17 ile sınırlı kaldığı belirlenmiştir.

Klor anyonlarının olduğu liç ortamlarında altın geri kazanımı birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Dönmez ve ark., 1999a; Nam ve ark., 2008; Tokkan ve ark., 2019). Dönmez ve ark.’nın belirtildiği üzere, Cl⁻ anyonlarına sahip liç ortamlarının sıcaklığı altın liçi için oldukça etkilidir. Liç ortamının pH değeri ve Cl anyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak altın metalinin çözelti içinde formu değişkenlik göstermektedir (Dönmez ve ark., 1999a). Denklem 9’da verildiği üzere su içinde

çözünen BmimCl iyonik sıvısı, liç ortamına klor anyonu sağlamaktadır. Klor anyonlarının varlığında altının çözünme reaksiyonları ise aşağıdaki gibi (4.10 ve 4.11) yazılabilir:

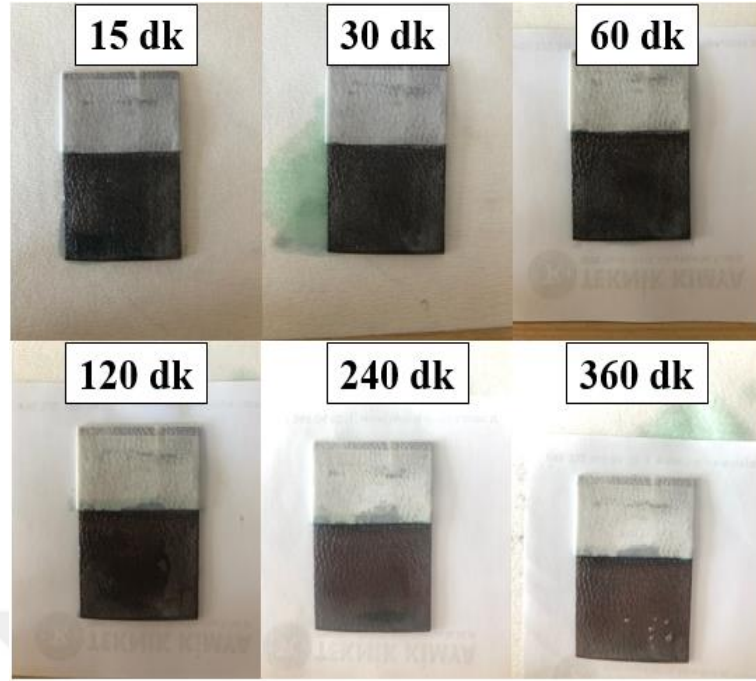


4.6. Liç Çözeltileri ile Yapılan Çalışmalar

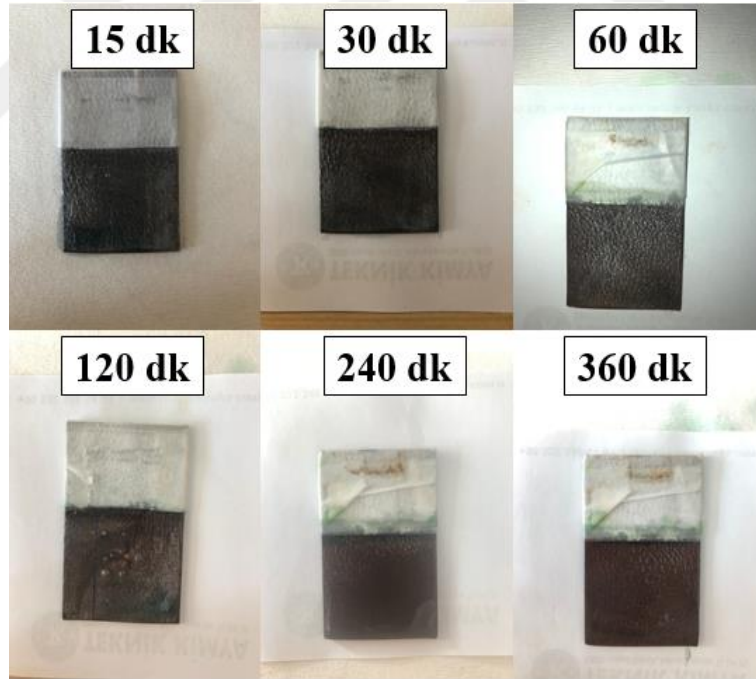
Tez çalışmasının bu aşamasında, iyonik sıvılarla yapılan liç işlemlerinden sonra çözeltiliye geçen metallere ve oranlarına göre herhangi bir saflaştırma gerçekleştirilmeksizin sementasyon işlemleri yapılmıştır. Sementasyon işlemlerinde indirgeyici metal liç çözeltisindeki metallerin durumlarına göre seçilmiştir. Sementasyon deneyleri, BmimCl liç çözeltilerinden meydana gelen çökeltilerden dolayı sadece DES ve BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltileri ile yapılmıştır.

4.6.1. DES Liç Çözeltisi ile Yapılan Sementasyon Deneyleri

DES'lerle yapılan liç işlemlerinden sonra en yüksek bakır geri kazanımı için belirlenen optimum şartlarda (Çizelge 4.6) elde edilen metal yüklü liç çözeltisi kullanılmıştır. Belirlenen şartlar altında yapılan liç işlemlerinde anot çamurunun ihtiva ettiği bakır ve kurşun elementlerinin çözünürlüğünün oldukça yüksek olmasından, sementasyon işlemlerinde galvanik seride bakıra nazaran daha anodik olan kurşun levhalar kullanılarak bakır metalinin geri kazanımı incelenmiştir. 1,5 mm kalınlığındaki kurşun levhalar 3x3 cm ebatlarında kesilmiş ve sementasyon deneylerinden önce yüzeyleri seyreltik HCl asit çözeltisi ile temizlenmiştir. Stok çözeltiden alınan 40 mL'lik kısım bir behere aktarıldıktan sonra çözeltinin sıcaklığı istenen seviyeye ulaştığında kurşun levhalar çözeltiliye daldırılarak belirli bir süre çözelti içerisinde bekletilmiştir. Belirli aralıklarda kurşun levhaların yüzeyleri kontrol edilmiş ve renk değişimi gözlemlenmiştir. 25 ve 50 °C'de ve farklı sürelerde yapılan liç işlemlerinden kurşun levhaların yüzeyleri Şekil 4.34 ve 4.35'de gösterilmektedir.



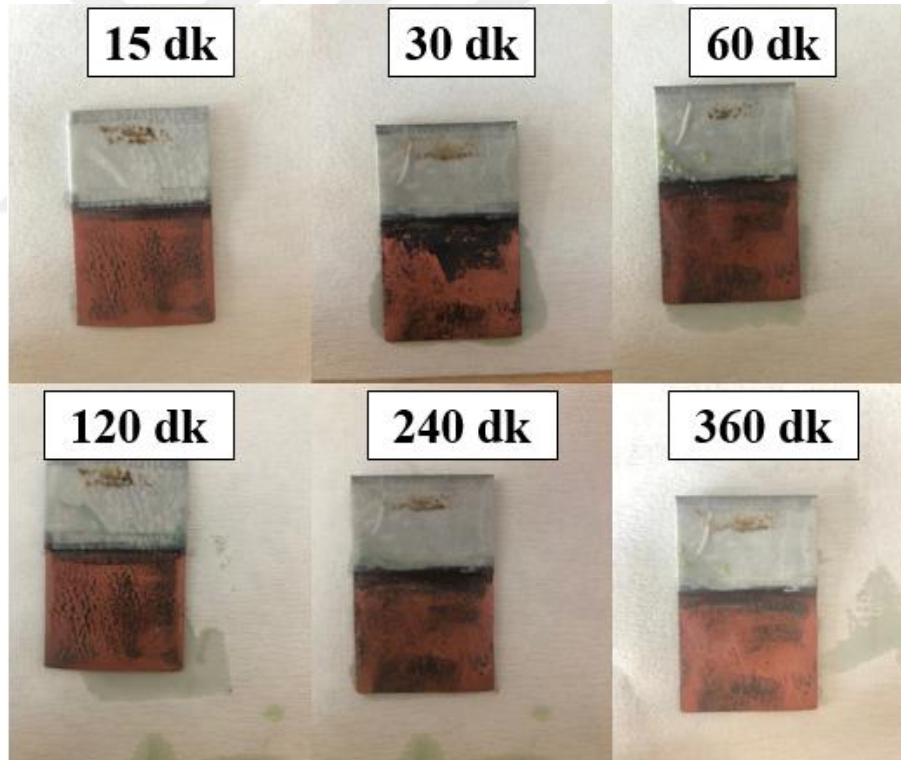
Şekil 4.34. 25 °C’de farklı sürelerde yapılan sementasyon deneylerinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri



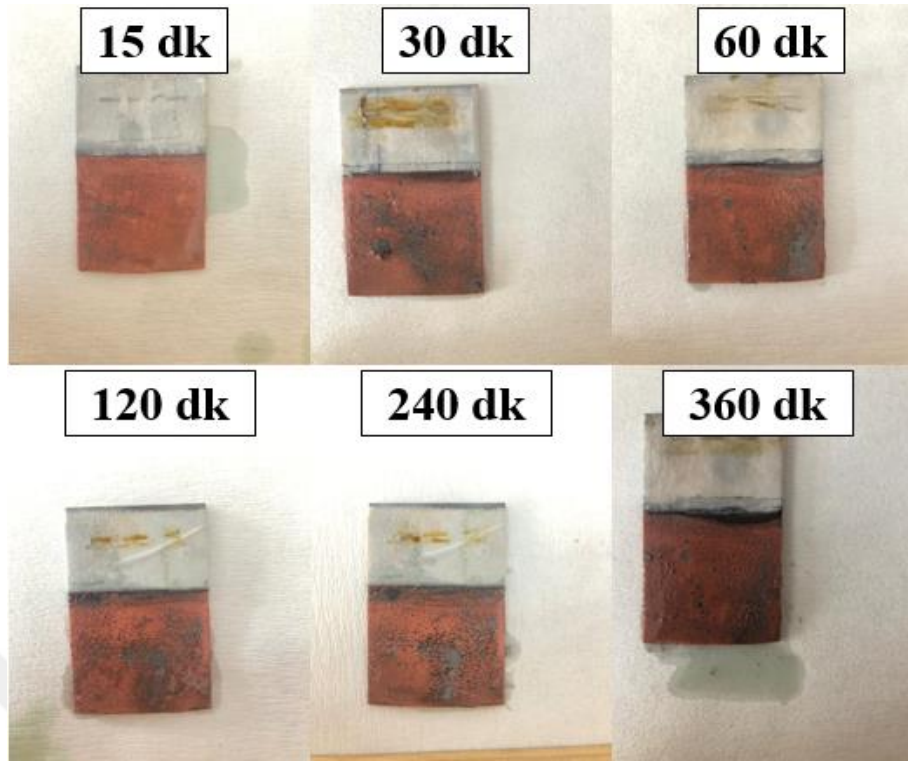
Şekil 4.35. 50 °C’de farklı sürelerde yapılan sementasyon deneylerinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri

Şekil 4.34 ve 4.35’de görüldüğü üzere, 25 ve 50 °C’de yapılan liç işlemlerinden sonra kurşun levhaların yüzeylerinde kayda değer bir renk değişimi gözlemlenmemiştir. Düşük sıcaklıklarda yapılan sementasyon deneylerinde kurşun levhalar üzerinde renk

değişimi 240 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıklar için Denklem 3.7 yardımıyla hesaplanan sementasyon verimleri 25 ve 50 °C’de 360 dakikalık sementasyon deneyleri için sırasıyla %5,61 ve %17,46 olarak hesaplanmıştır. Düşük sıcaklıklarda yapılan sementasyon deneylerinden sonra düşük bakır geri kazanım verimi elde edilmesinin temel nedeni, DES’lerin düşük sıcaklıklarda yüksek viskoziteye sahip olması ile açıklanabilir. Liç işlemlerinden sonra yapılan sementasyon deneylerinde çözeltiler sabit hızda karıştırılmak istense de 25 ve 50 °C’lik deneylerde karıştırma işlemi oldukça zor olmuştur. Ticari sementasyon işlemleri birkaç istisna dışında ortam sıcaklığında gerçekleştirilir (Annamalai ve ark., 1978). Düşük sıcaklıklarda düşük bakır geri kazanımı verimi elde edilmesinden sonra daha yüksek sıcaklıklarda (75 ve 95 °C) sementasyon deneyleri yapılmıştır. 75 ve 95 °C’lik sementasyon deneylerinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de gösterilmektedir.



Şekil 4.36. 75 °C’de farklı sürelerde yapılan sementasyon deneylerinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri



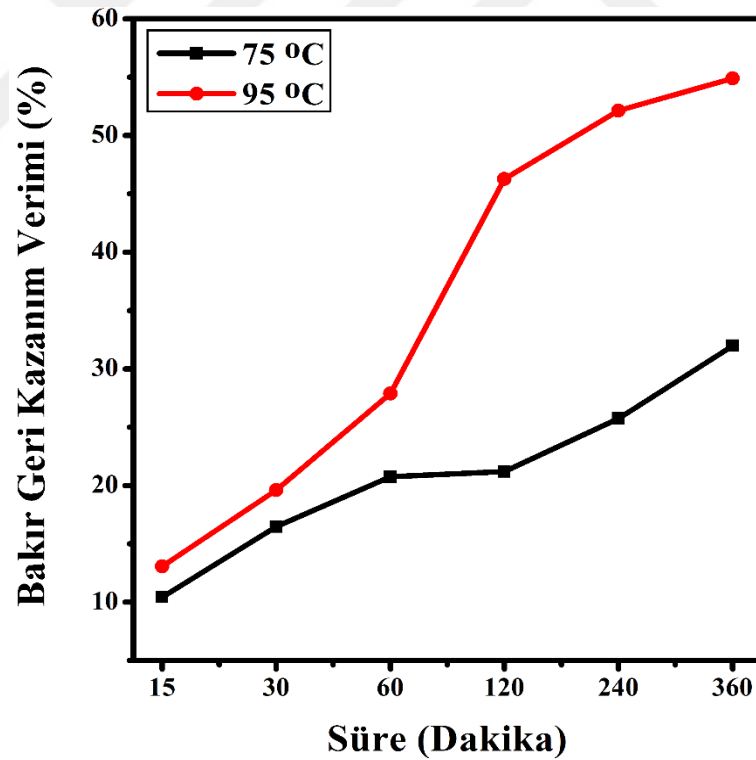
Şekil 4.37. 95 °C’de farklı sürelerde yapılan sementasyon deneylerinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri

75 ve 95 °C’lik sementasyon deneyleri sonrasında kurşun levhaların yüzeyleri incelendiğinde (Şekil 4.36 ve Şekil 4.37), düşük sıcaklıklara nazaran yüksek sıcaklıklarda daha kısa sementasyon sürelerinde sonra kurşun levhaların yüzeylerinden renk değişimi gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda incelen tüm sürelerde kurşun levha üzerinde birikmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Kurşun levha kullanarak DES liç çözeltisinden bakır geri kazanım verimi, sementasyon deneylerinden sonra liç çözeltisi içerisindeki bakır miktarı tespit edilerek belirlenmiştir. Sementasyon deneylerinden sonra DES liç çözeltileri içerisindeki bakır metalinin miktarları Çizelge 4.36’ta gösterilmektedir.

Çizelge 4.36. Sementasyon işlemlerinden sonra DES liç çözeltisi içerisindeki bakır miktarları

Sementasyon Sıcaklığı (°C)	Bakır						
	Konsantrasyonu (mg/L)	Süre (dk)					
	Stok Çözelti	15	30	60	120	240	360
25	19155	-	-	-	-	18760	18080
50	19155	-	-	-	-	16545	15810
75	19155	17155	16000	15180	15095	14225	13030
95	19155	16650	15400	13815	10290	9170	8640

Çizelge 4.36'ta görüldüğü üzere, en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum şartlarda yapılan liç deneyinden sonra elde edilen stok çözeltisindeki bakır miktarı 19155 mg/L olarak tespit edilmiştir. 25 °C ve 50 °C'lik sementasyon deneylerinde bakır yüzeyinde ilk 120 dakikada renk değişimi gözlemlendiği için çözeltinin bakır içeriği analiz edilmemiştir. Bu iki sıcaklıkta 360 dakikalık liç işlemlerinden sonra çözelti içerisindeki bakır miktarları 25 °C için 18080 mg/L'ye ve 50 °C için 15810 mg/L'ye düşmüştür. 75 °C'lik ve 15 dakikalık sementasyon deneyinden sonra liç çözeltisinin bakır içeriği 17155 mg/L'ye azalmıştır. Bu noktadan sonra liç çözeltisinin bakır içeriği kademeli olarak azalarak 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra 13030 mg/L seviyesine inmiştir. 95 °C'lik sementasyon deneylerinden sonra artan süre ile çözelti içerisindeki bakır miktarındaki azalış hızlanarak 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra 8640 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Sementasyon deneylerinden sonra Denklem 3.7 yardımıyla hesaplanan DES liç çözeltisinden bakır geri kazanım verimleri 75 ve 95 °C'lik deneyler için Şekil 4.38'de gösterilmektedir.



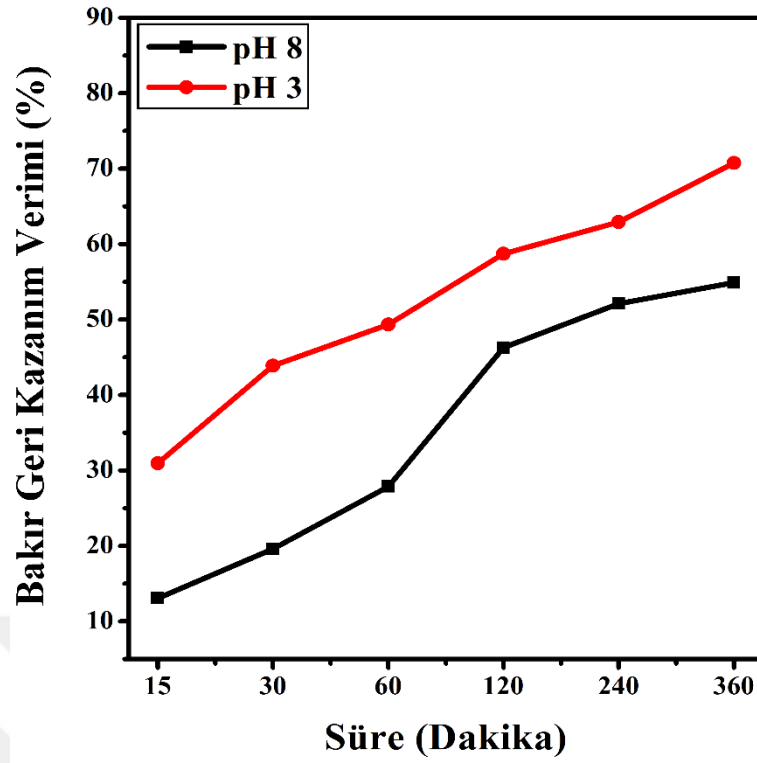
Şekil 4.38. DES liç çözeltilerinden 75 ve 95 °C için bakır geri kazanım verimleri

Şekil 4.38'de görüldüğü üzere, incelenen tüm sıcaklıklarda DES liç çözeltisinden bakır geri kazanım verimi artan süre ile artmıştır. 95 °C'de elde edilen bakır geri kazanım verimleri tüm sürelerde 75 °C'lik sementasyon deneylerinden daha

yüksektir. 75 °C’de yapılan sementasyondan sonra bakır geri kazanım verimi artan süre ile birlikte %10,44’den seviyesinden 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra %32 seviyesine çıkmıştır. 95 °C’lik sementasyon deneylerinden sonra ise bakır geri kazanım değeri 15 dakikalık deney için %13,1 iken, artan süre ile birlikte artarak 360 dakikalık deney sonrası %54,89 değerine ulaşmıştır.

Liç çözeltilerinden metalik levha kullanarak bakırın sementasyonu sıcaklık, Cu iyonlarının konsantrasyonu, çözeltilinin karıştırılması ve çözeltilinin pH değerine bağlı olduğu bildirilmiştir (Dönmez ve ark., 1999b). DES liç çözeltilisinden bakır geri kazanım verimi düşük sıcaklıklarda yetersiz olması literatür ile uyumludur. Sementasyon verimi artan sıcaklıkla birlikte artması beklenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan sementasyon deneylerinde kayda değer bir bakır geri kazanım artışı olmasına rağmen %55 seviyesini aşmamıştır. Dönmez ve ark., H₂SO₄ liç çözeltilisi içerisinde bakır geri kazanımının azalan pH değeri ile birlikte arttığını ve yüksek pH değerinin bakır sementasyonu üzerine negatif etkisi olduğunu ifade etmişlerdir (Dönmez ve ark., 1999b). DES liç çözeltilisinin asitlik-baziklik değeri, pH metre ile ölçülmüş ve çözeltilinin pH değerinin 7-8 arasında olduğu, artan sıcaklık ve süre ile değişmediği tespit edilmiştir. Bu nedenle çözeltilinin pH’ını azaltarak sementasyon deneyleri yapılmıştır. Liç çözeltilisinin pH’ını düşürmek için (asitliğini artırmak) saf HCl kullanılmıştır. 40 mL DES liç çözeltilisine 6 mL (%15) HCl yavaşça ilave edilmiştir. HCl ilavesi sonrası DES liç çözeltilisinin pH değeri 3’e düşürülmüştür. 95 °C’de sıcaklıkta HCl ilavesi sonrası elde edilen bakır geri kazanım sonuçları Şekil 4.39’da gösterilmektedir.

Şekil 4.39’da görüldüğü üzere, düşük pH değerinde elde edilen bakır geri kazanım değerleri yüksek pH değerine göre incelenen tüm sürelerde daha yüksektir. Liç çözeltilisinin pH değeri 8 olduğu durumda 15 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen bakır geri kazanım verimi %10,44 iken, azalan pH ile birlikte %30,96 değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.39. 95 °C’de HCl ilavesi ile yapılan sementasyon deneyleri

Liç çözeltisinin pH değeri 3 iken yapılan 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra yüksek pH’a göre %15,87’lik bir artışla %70,76’lık bakır geri kazanımı elde edilmiştir. HCl ilavesi sonrası kurşun levhanın yüzeyi Şekil 4.40’da gösterilmiştir.



Şekil 4.40. HCl ilavesi ile yapılan sementasyon deneyinden sonra kurşun levhaların yüzeyleri

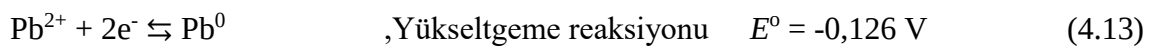
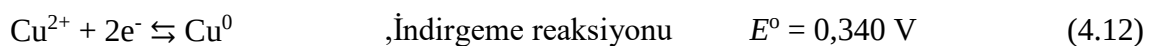
Azalan pH ile birlikte liç çözeltisinden bakır geri kazanımı artmasına rağmen yüksek miktarda asit ilavesi ile birlikte gaz çıkışının olması bu yöntemin dezavantajını oluşturmaktadır. Bakır ve kurşun içeren DES liç çözeltisinden kurşun levha kullanarak bakır geri kazanımı için asit kullanımı yerine, liç çözeltisine içerisine birden fazla

kurşun levha daldırılması ya da kademeli sementasyon yapılması bakır geri kazanımını artıracaktır. Bu yüzden saf DES liç çözeltisine iki adet levha daldırılarak sementasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İki adet kurşun levha kullanarak DES liç çözeltisinden bakır geri kazanım sonuçları Çizelge 4.37’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.37. Farklı sayıda kurşun levha kullanarak elde edilen bakır geri kazanım verimleri

Bakır Geri Kazanım Verimi (%)	Süre (dk)					
	15	30	60	120	240	360
1 Levha	10,44	19,60	27,88	46,28	52,13	54,89
2 Levha	30,96	43,90	55,76	92,56	98,10	-

Çizelge 4.37’den anlaşılabacağı üzere, artan levha sayısı ile birlikte DES liç çözeltisinden bakır geri kazanımı 95 °C’lik sementasyon deneyi için incelenen tüm sürelerde artan levha sayısı ile birlikte artmıştır. 2 adet kurşun levha kullanarak 95 °C’de yapılan 240 dakikalık sementasyon deneyinden %98,10 oranında bakır geri kazanımı elde edilmiştir. Abbott ve ark., kurşun ve çinko içeren DES liç çözeltisinden kurşun geri kazanımı için çinko tozu kullanmış ve artan çinko tozu miktarı ile bakır geri kazanımın arttığını belirtmişlerdir. Kurşunun elektrokimyasal olarak çökmesinin itici gücü olarak elektro-negativite farkının olduğunu vurgulamışlardır (Abbott ve ark., 2009). Kurşun levha kullanarak bakırın sementasyon reaksiyonu için genel reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

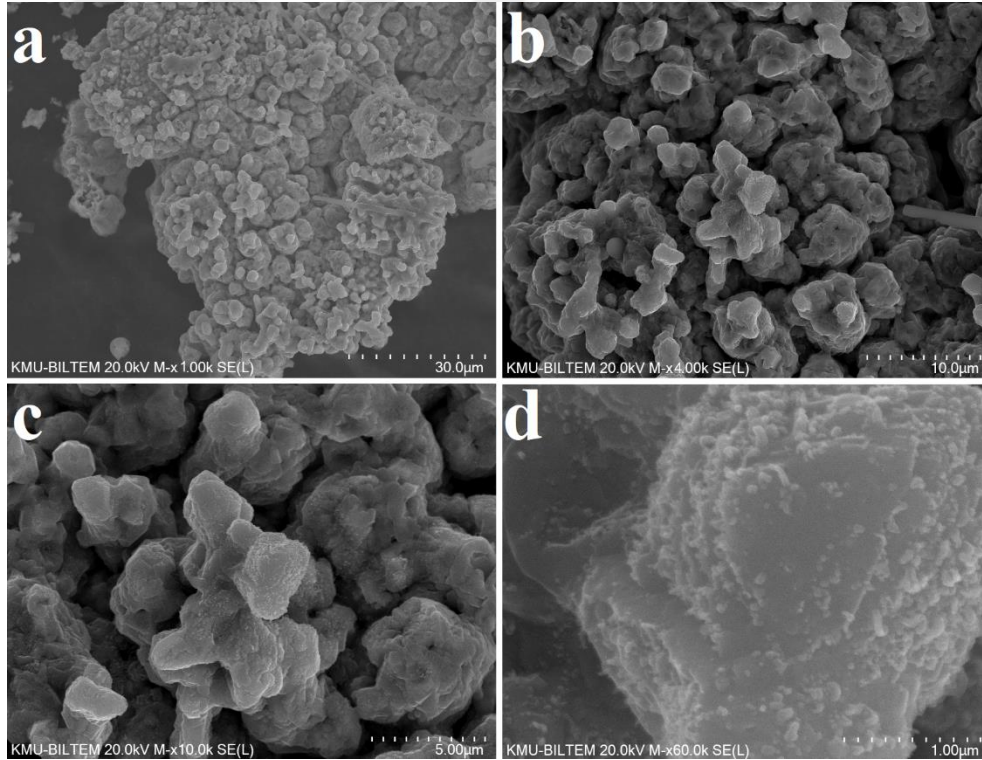


Bakır ve kurşun içeren DES liç çözeltisinden daha kısa sürede daha yüksek bakır geri kazanımı için, kurşun levha yerine çinko, demir veya alüminyum gibi daha anodik (korozif etkisi yüksek) bir metal seçilerek sementasyon işlemi yapılabilir. Ancak bu durumda bakır ve kurşun içeren DES liç çözeltisinden seçici olarak bakır geri kazanımı sağlanamayabilir. Daha yüksek hacimli işlemlerde seri olarak dizilmiş birden fazla levha kullanımı bakır geri kazanımı artıracak ancak aynı zamanda sementasyon

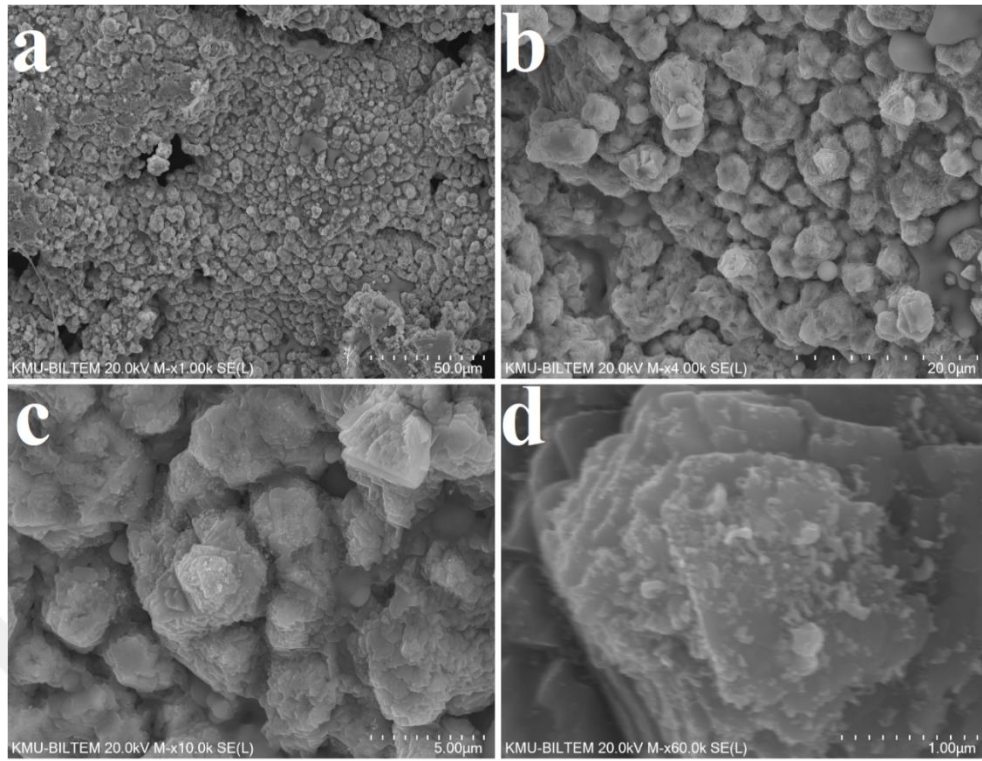
maliyetini yükseltecektir. Çizelge 4.6’da verilen liç işlemleri ve yukarda bahsedilen sementasyon şartları (95 °C, 240 dakika, 2 levha) uygulandığında, bakır anot çamurundan yaklaşık olarak %95 oranında bakır seçici olarak geri kazanılabilir.

DES liç çözeltisi kullanılarak yapılan sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın morfolojik özellikleri SEM analizi ile incelenmiştir. SEM analizlerinde 75 °C, 95 °C ve asit ilavesi sonrası yapılan sementasyon deneylerinde elde edilen metalik bakırlar kullanılmıştır. Metalik bakırlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43’de gösterilmektedir.

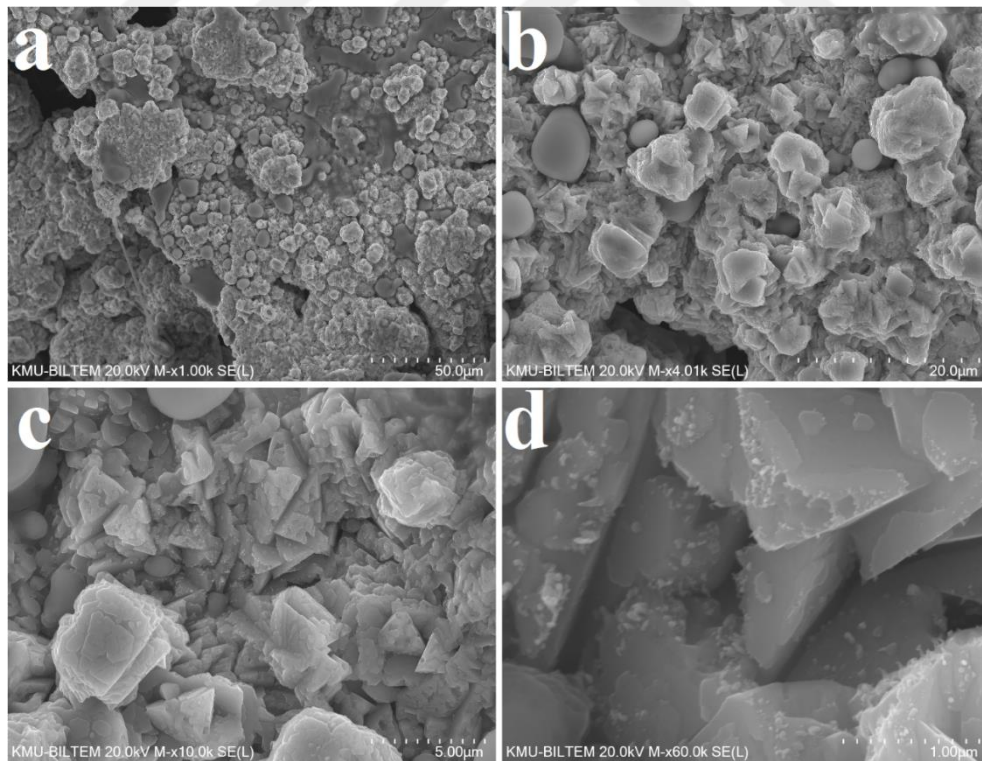
Sementasyon işleminden sonra kurşun levha üzerine biriktirilen bakırların SEM görüntüleri incelendiğinde, bakır parçacıklarına kurşun levha üzerine farklı boyut ve şekillerde biriktiği gözlemlenmiştir. DES liç çözeltisi içerisinde 75 °C’de yapılan sementasyon deneylerinde bakır parçacıklarının arasında boşluklar bulunurken, 95 °C ve asit ilaveli sementasyon deneylerinde parçacıkların daha sık biriktiği tespit edilmiştir. Yüksek büyütme (60000X) ile elde edilen SEM görüntülerine göre, asit ilaveli sementasyon deneyinden sonra elde edilen bakırların yüzeylerinin daha pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.41. 75 °C’de 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x

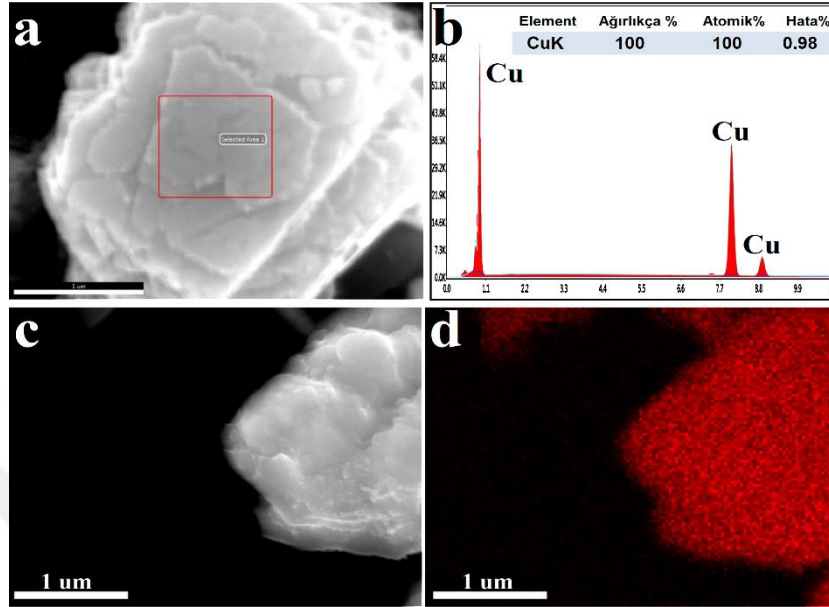


Şekil 4.42. 95 °C’de 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x



Şekil 4.43. Asit ilaveli sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x

Sementasyon deneylerinden sonra elde edilen ürünlerin kimyasal kompozisyonu EDS incelenmiştir. DES liç çözeltisinden elde edilen parçacıkların EDS analizi Şekil 4.44’de gösterilmektedir.



Şekil 4.44. 95 °C ve 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın a) SEM görüntüsü, b) metalik bakırın EDS sonucu, c) ürünün kenar SEM görüntüsü ve d) elde edilen bakırın elementel haritalama sonucu

Şekil 4.44.a’ ve Şekil 4.44.c’de verilen SEM görüntüsüne göre, kurşun levha üzerine biriken bakırın ince taneli olduğu anlaşılmaktadır. Metalik bakırın EDS sonucuna göre (Şekil 4.44.b) göre elde edilen bakırların oldukça saf olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç, DES çözeltisi ile yapılan liç sonrası, liç çözeltisinin AAS ve ICP-OES sonuçları ile tutarlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, DES liç çözeltisinden sementasyon yöntemi ile elde edilen bakır tanelerinin elementel haritalama sonucuna göre (Şekil 4.44.d), parçacıkların homojen olduğu ve EDS sonuçları ile benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır.

4.6.2. BmimBF₄/HBF₄ Liç Çözeltisi ile Yapılan Sementasyon Deneyleri

BmimBF₄/HBF₄ çözeltisi ile belirlenen optimum şartlarda (Çizelge 4.22) yapılan liç işlemlerinden sonra elde edilen metal yüklü liç çözeltisi kullanılarak sementasyon deneyleri yapılmıştır. Belirlenen şartlar altında yapılan liç işlemlerinde anot çamurunun ihtiva ettiği bakırın seçici olarak çözünürlüğünün oldukça yüksek

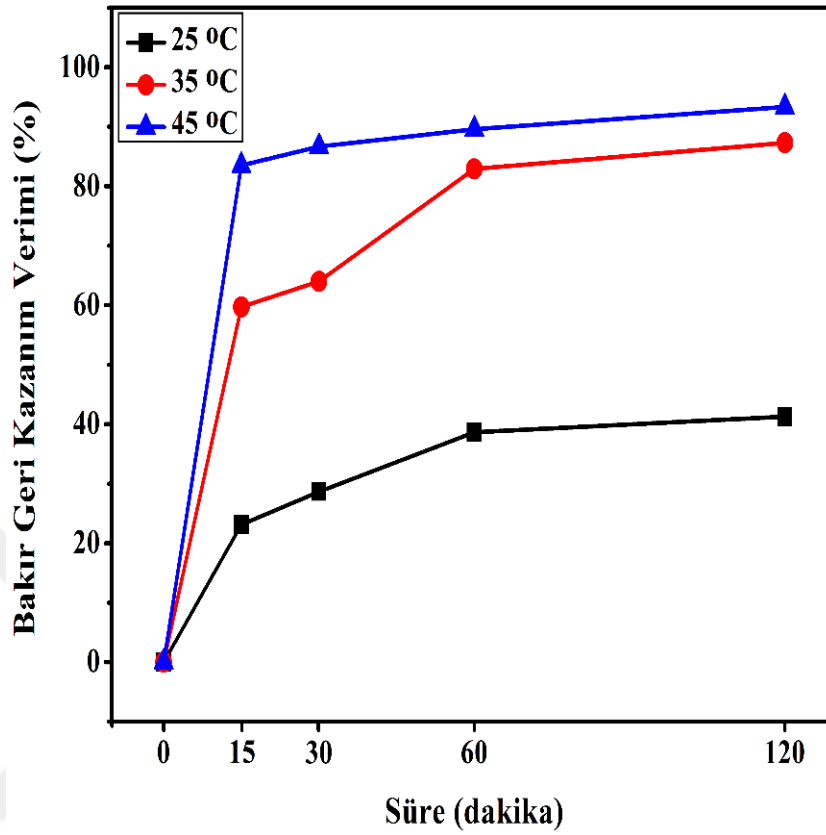
olduğu tespit edilmiştir. Sementasyon işlemlerinde galvanik seride bakıra nazaran daha anodik olan hurda alüminyum levhalar kullanılarak bakır metalinin geri kazanımı incelenmiştir. 1,5 mm kalınlığındaki alüminyum levhalar 3x3 cm ebatlarında kesilmiş ve sementasyon deneylerinden önce yüzeyleri seyreltik HCl asit çözeltisi ile temizlenmiştir. BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisi su içerdiği için buharlaşmadan kaynaklanan çözelti kayıplarını önlemek amacıyla sementasyon sıcaklıkları 25, 35 ve 45 °C olarak belirlenmiştir. Stok çözeltiden alınan 40 mL'lik kısım bir behere aktarıldıktan sonra çözeltinin sıcaklığı istenen seviyeye ulaştığında alüminyum levhalar çözeltiye daldırılarak belli süre çözelti içerisinde bekletilmiştir. Alüminyum levha yüzeyinde renk değişimi takip edilerek farklı süreler sonunda liç çözeltisinin bakır içeriği tespit edilmiştir. Sementasyon işlemlerinden sonra BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisindeki bakır miktarları Çizelge 4.38'de verilmiştir.

Çizelge 4.38. Sementasyon işlemlerinden sonra çözelti içerisindeki bakır miktarları

Sementasyon Sıcaklığı (°C)	Bakır Konsantrasyonu (mg/L)	Süre (dk)			
	Stok Çözelti	15	30	60	120
25	12000	9229	8561	7363	7049
35	12000	4835	4320	2050	1250
45	12000	1979	1600	1250	800

Çizelge 4.38'den anlaşıldığı üzere, incelenen tüm sıcaklıklarda BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisindeki bakır miktarı artan süre ile azalmıştır. 25 °C'de yapılan deneylerde liç çözeltisinden bakır geri kazanımı oldukça yavaş iken artan sıcaklıkla birlikte hızlandığı ifade edilebilir. Öte yandan, 35 °C'de yapılan sementasyon deneyleri sonrasında liç çözeltisindeki bakır miktarı başlangıç değeri 12000 mg/L'den artan süre ile birlikte 120 dakikalık geri kazanım deneyi sonrasında 1250 mg/L'ye düştüğü tespit edilmiştir. 45 °C'lik sementasyon deneyleri incelendiğinde, bakır geri kazanımının büyük bir kısmının ilk dakikalarda meydana geldiği görülmektedir. 45 °C ve 15 dakikalık sementasyon deneyinden sonra çözelti içerisindeki bakır miktarı 1980 mg/L iken, 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra bu miktar 800 mg/L seviyesine indiği gözlemlenmiştir. Sementasyon deneyleri öncesinde hazırlanan stok çözeltinin bakır içeriği yaklaşık olarak 12000 mg/L iken, bu oran 25, 35 ve 45 °C'de yapılan 120 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra sırasıyla 7050, 1520 ve 800 mg/L seviyelerine düştüğü

belirlenmiştir. Sementasyon deneylerinden sonra Denklem 3.7 yardımıyla hesaplanan bakır geri kazanım verimleri Şekil 4.45’de gösterilmektedir.

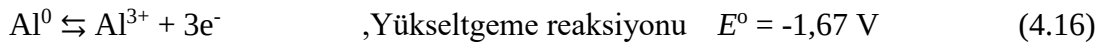
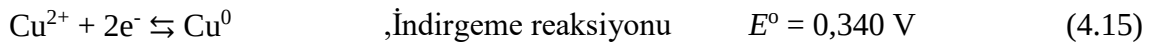


Şekil 4.45. Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan sementasyon deneyinden sonra BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisinden bakır geri kazanım verimleri

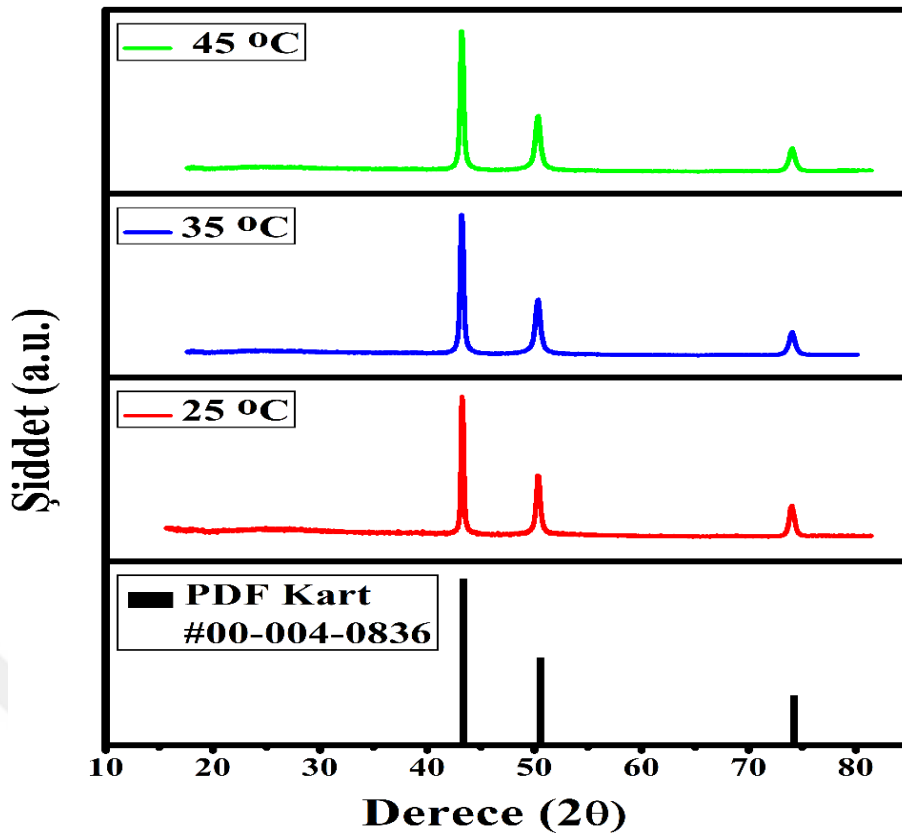
Şekil 4.45’de görüldüğü üzere, BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisinden bakır geri kazanım verimi incelenen tüm sıcaklıklarda artan süre ile birlikte artmıştır. 25 °C ve 15 dakikalık sementasyon deneyinden sonra %23,09 oranında bakır geri kazanımı elde edilmiştir. Bu noktadan sonra, bakır geri kazanım verimi artan süre ile birlikte artarak 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra %41,26 değerine ulaşmıştır. 35 °C’lik sementasyon deneylerinde sonra elde edilen bakır geri kazanım değeri, artan süre ile birlikte %59,71’den %87,31’değerine ulaşmıştır. 45 °C’lik sementasyon deneylerinde ise bakır geri kazanımın büyük bir kısmı sürecin ilk 15 dakikasında gerçekleştiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta elde edilen bakır geri kazanım değerleri 15, 30, 60 ve 120 dakikalık sementasyon deneylerinde sırasıyla %83,51, %86,67, %89,58 ve %93,33 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisinden alüminyum levha kullanarak en yüksek bakır geri kazanımı için optimum çalışma şartı 45 °C’de 120 dakikalık sementasyon deneyi olduğunu söylenebilir. Çizelge 4.22’de verilen liç

işlemleri ve optimum sementasyon şartları (45 °C ve 120 dakika) uygulandığında, bakır anot çamurundan toplamda yaklaşık olarak %91 oranında bakır seçici olarak geri kazanılabilir.

DES'lere göre daha kısa sürede liç çözeltisinden bakır geri kazanımı, BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisinin oldukça düşük pH değeri ile açıklanabilir. Sementasyon deneyleri sırasında BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisinin pH değeri ölçülmüş ve 0-1 arasında olduğu tespit edilmiştir. Düşük pH değerine sahip bir liç çözeltisinden yüksek verimde bakır geri kazanımı literatür ile uyumludur (Annamalai ve ark., 1978; Dönmez ve ark., 1999b). Buna ek olarak, iyonik sıvılar anyon ve katyonlardan oluştuğu için yüksek iyonik hareketliliğe sahiptirler (Tian ve ark., 2010; Park ve ark., 2014). Sementasyon işlemleri sırasında çözeltinin asitlik derecesi (pH) ile birlikte çözeltinin iletkenliği de ölçülmüştür. Düşük sıcaklarda 452 mV olan çözelti iletkenliği artan sıcaklıkla birlikte artarak 500 mV değerine çıkmıştır. Düşük pH ve yüksek iletkenliğe sahip BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisi bakırın geri kazanımı için uygun bir ortam oluşturduğu söylenebilir. Yukarıda da bahsedildiği gibi sementasyon reaksiyonlarının itici gücü metallerin elektro-negativite farkıdır. Saf alüminyum levha kullanarak bakır sementasyonu için genel reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:



Bakırın BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisi içerisinde yüksek verimde geri kazanımı bakırın sementasyon reaksiyonunun sahip olduğu yüksek ΔE^0 değeri ile ilişkilidir. Denklem 4.17'ye göre, BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisinden bakır geri kazanımı için alüminyum metalinin seçimi oldukça uygundur. Sementasyon deneylerinden sonra BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisinden elde edilen metalik bakırların karakterizasyonu XRD ve SEM/EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda 120 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra elde edilen ürünlerin XRD grafikleri Şekil 4.46'da gösterilmektedir.



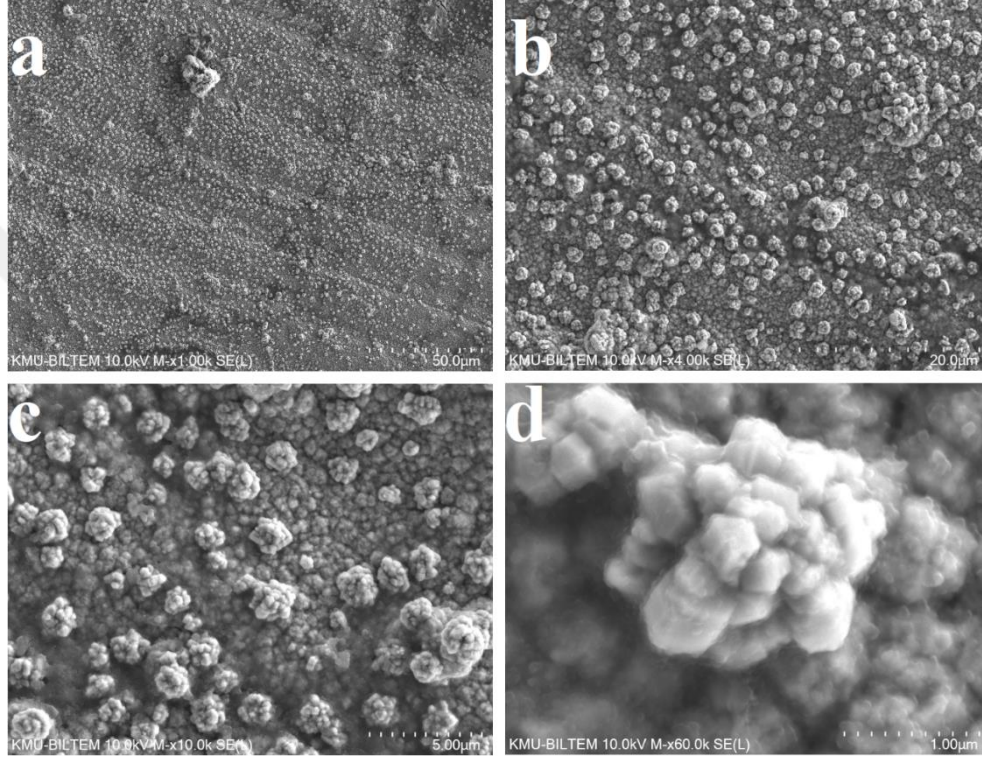
Şekil 4.46. Farklı sıcaklıklarda 120 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra elde edilen ürünlerin XRD desenleri

Şekil 4.46'dan anlaşıldığı üzere, sementasyon deneylerinden sonra alüminyum levha üzerinde biriken ürünlerin bakır metaline ait olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda 120 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra elde edilen metalik bakırların dijital görüntüleri Şekil 4.47'de gösterilmektedir.

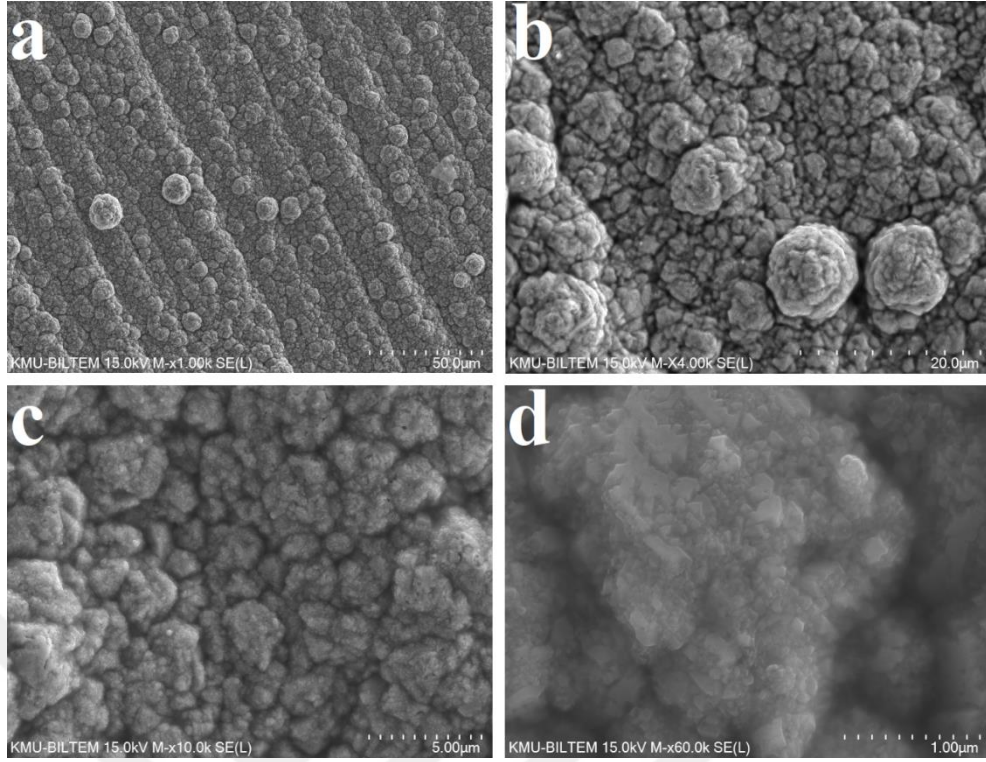


Şekil 4.47. Farklı sıcaklıklarda 120 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra elde edilen metalik bakırlar

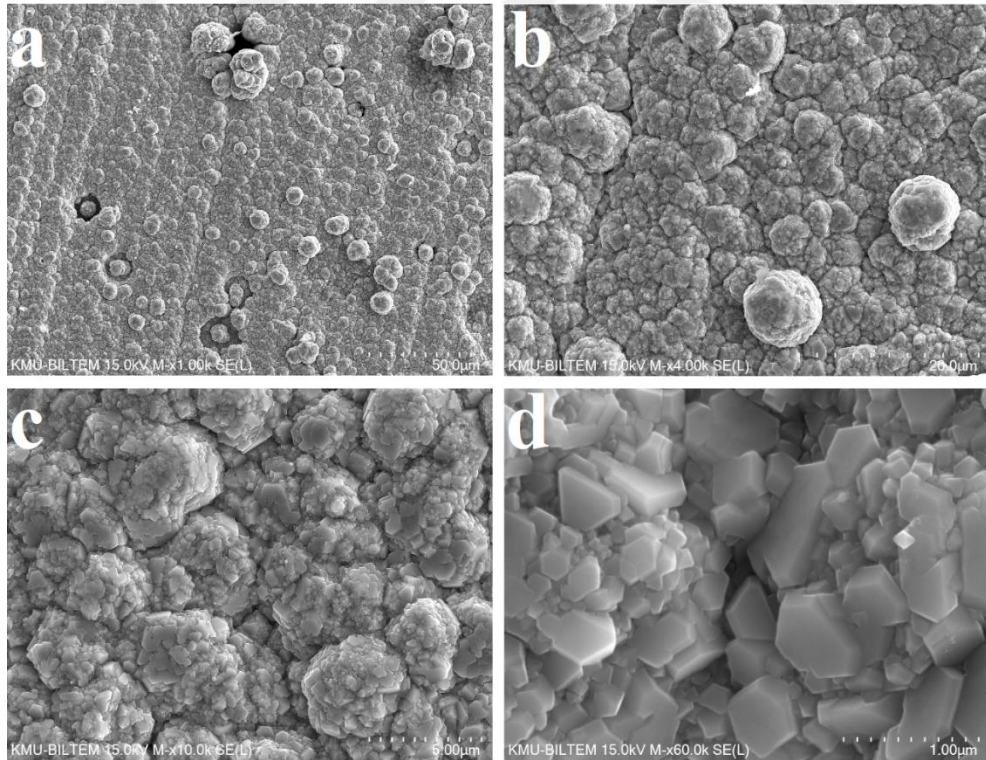
Şekil 4.47’de görüldüğü üzere, alüminyum levha kullanarak BmimBF₄/HBF₄ liç çözeltisinden elde edilen bakır ince folyo olarak elde edilmiştir. Artan sıcaklık ile birlikte alüminyum levha üzerinde biriken bakırların kalınlaştığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4.42’de gösterilen bakır ekstraksiyon verimi ile uyum göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda 120 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra elde edilen metalik bakırların SEM görüntüleri Şekil 4.48, 4.49 ve 4.50’de gösterilmektedir.



Şekil 4.48. 25 °C’de 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x

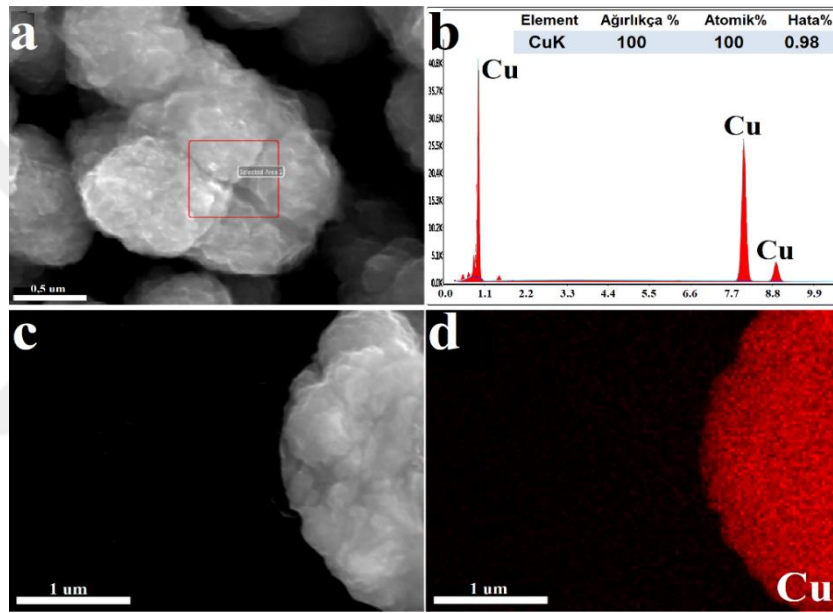


Şekil 4.49. 35 °C’de 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x



Şekil 4.50. 45 °C’de 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın SEM görüntüleri: a) 1000x b) 4000x c) 10000x ve d) 60000x

Sementasyon deneylerinden sonra elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri (Şekil 4.49 – 51) incelendiğinde, çözelti içerisinde iyon halinde bulunan bakırın alüminyum levha üzerine küçük parçaların birbirine tutunması şeklinde biriktiği görülmektedir. 25 °C’de yapılan sementasyondan sonra daha küçük boyutta bakır parçacıkları elde edilirken, artan reaksiyon sıcaklığı ile alüminyum levha üzerine biriken bakır partikülleri büyümüştür. Yüksek büyütme (60000X) ile elde edilen SEM görüntülerine göre, alüminyum levha üzerine toplanan bakırların farklı boyutta ve şekilde prizma formunda olduğu gözlemlenmiştir. Sementasyon deneylerinden sonra elde edilen ürünlerin SEM/EDS analizi Şekil 4.51’de gösterilmektedir.



Şekil 4.51. 45 °C ve 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra elde edilen metalik bakırın a) SEM görüntüsü, b) metalik bakırın EDS sonucu c) ürünün kenar SEM görüntüsü ve d) elde edilen bakırın elementel haritalama sonucu

Şekil 4.51.a’da verilen SEM görüntülerine göre, alüminyum levha üzerine biriken bakır ince tanelerden oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, Şekil 4.51.b’den anlaşılabacağı üzere, elde edilen bakır tanelerinin oldukça saf olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç, BmimBF₄/HBF₄ çözeltisi ile yapılan liç sonrası, liç çözeltisinin AAS ve ICP-OES sonuçları ile tutarlı olduğunu göstermektedir. Son olarak, bakırın tanelerinin elementel haritalama sonucu (Şekil 4.51.d), EDS sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

1. Er- bakır firmasından temin edilen bakır anot çamurunun fiziksel analizine göre içerdiği nem miktarı oldukça azdır. Gerçekleştirilen tane boyutu analizine göre ise bakır anot çamurunun sahip olduğu partiküllerin %90'dan fazlası 77 μm 'den daha küçüktür.
2. Liç deneylerinde kullanılan bakır anot çamurunun ana yapısını %23,1 Cu, %20,51 Sn, %15,42 Pb ve %5,87 Ba elementleri oluşturmaktadır. Bu elementlerle birlikte, anot çamurunun az miktarda Ni, Sb, Sr, Zn ve Bi elementlerini de içerdiği tespit edilmiştir. Değerli atık sınıfına giren bakır anot çamurunun kayda değer oranda kıymetli metal (21,9 ppm Au ve 2204,2 ppm Ag) ihtiva ettiği belirlenmiştir.
3. Bakır anot çamurunun mineralojik yapısı incelendiğinde ana fazların PbSO_4 , SnO_2 ve Cu_2O bileşiklerinden oluştuğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra anot çamurunun BaSO_4 ve SbAsO_4 fazlarını da içerdiği XRD analizi ile tespit edilmiştir.
4. XRD analizi ile tespit edilemeyen anot çamurunun ihtiva ettiği NiO ve metalik bakır fazları SEM/EDS ve renkli haritalama yöntemi ile belirlenmiştir. Ayrıca SEM/EDS yardımıyla gerçekleştirilen detaylı mineralojik analizine göre anot çamurunun hem şekil hem de boyut olarak homojen bir yapıda olmadığı tespit edilmiştir.
5. Bakır anot çamurunun ihtiva ettiği bilinen altın, gümüş, selenyum ve tellür metalleri ve bu metallerin diğer elementlerle oluşturduğu bileşikler düşük miktarları nedeniyle XRD grafiğinde tespit edilememiştir.
6. İyonik sıvılar ve düşük ötektik noktalı çözücülerin kullanımı ile bakır anot çamurundan değerli metallerin geri kazanılmasında Taguchi optimizasyon yöntemi kullanılarak maliyet, zaman ve enerji açısından kazanç sağlanmıştır.
7. Düşük ötektik noktalı çözücülerle optimizasyon deneyleri yapılmadan önce ChCl -üre (1:2) çözelti ile ön deneyler yapılmış ve DES çözeltisi ile bakır anot çamurundan bakır liçinde reaksiyon süresi arttıkça liç veriminin önemli ölçüde arttığı ve 48 saatlik liç sonrasında yaklaşık olarak %85'e ulaştığı tespit edilmiştir.

8. Ön deneyler sonrasında anot çamurundan değerli metallerin liçi için dört parametre (DES kompozisyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katı/sıvı oranı) tespit edilmiş ve her parametre için dört seviye belirlenmiştir.
9. DES kompozisyonu için ChCl – üre ile hazırlanan çözücülerin düşük sıcaklıklarda artan viskozitesi nedeniyle daha düşük viskoziteye sahip ChCl-üre/deiyonize su (1:1), ChCl – etilen glikol (1:2) ve ChCl-üre-etilen glikol (1:0.5:1.5) kompozisyonlarına sahip liç ajanları hazırlanmıştır.
10. Düşük ötektik noktalı çözücülerle yapılan liç deneylerinden sonra en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum koşul; DES kompozisyonu: ChCl-üre (1:2), liç sıcaklığı: 95 °C, liç süresi: 4 saat ve katı/sıvı oranı: 1/25 g/mL olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu şartlar altında tahmin edilen bakır liç verimi %100 olarak hesaplanırken doğrulama deneyi ile elde edilen bakır liç verimi %97 olarak tespit edilmiştir.
11. Düşük ötektik noktalı çözücüler ile yapılan bakır liçini en çok etkileyen parametreler ANOVA analizi ile değerlendirilmiş ve bakır liçini en çok etkileyen parametrenin DES kompozisyonu olduğu belirlenmiştir. Bu parametreyi etkileme oranına göre sırasıyla liç sıcaklığı, liç süresi ve katı/sıvı oranı parametreleri takip etmiştir.
12. Düşük ötektik noktalı çözücüler kullanarak yapılan liç deneylerinde en yüksek gümüş liç verimi için belirlenen optimum koşul; DES kompozisyonu: ChCl-üre (1:2), liç sıcaklığı: 95 °C, liç süresi: 48 saat ve katı/sıvı oranı: 1/10 g/mL olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu şartlar altında tahmin edilen gümüş liç verimi % 89,12 olarak hesaplanmış ve aynı şartlarda yapılan doğrulama deneyi ile %91 oranında gümüş liç verimi elde edilmiştir.
13. ANOVA analizine göre düşük ötektik noktalı çözücüler kullanarak bakır anot çamurundan gümüş liçini en çok etkileyen parametre DES kompozisyonu olmuştur. Bu parametreyi etki durumuna göre liç süre, liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranı takip etmektedir.
14. DES çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonrası en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum şartlarda yapılan liç deneylerinden sonra elde edilen liç atığının mineralojik yapısı XRD ve SEM/EDS analizleri ile incelenmiştir. Optimum şartlar altında ChCl-üre (1:2) ile hazırlan DES ile yapılan işlemlerden sonra bakır anot çamurunun ana yapılarından olan PbSO₄ ve Cu₂O bileşiklerinin oldukça fazla çözünür olduğu, bununla birlikte liç atığının mineralojik yapısına

göre bakır anot çamurunun içerdiği Sn, Ba ve Ni elementlerinin ağırlıkça oranlarının arttığı ve çözünmeden anot çamuru bünyesinde kaldığı tespit edilmiştir.

15. DES'ler hidrometalurjik uygulamalar için yeni bir ortam olması sebebiyle, DES içerisinde minerallerin çözünme davranışları tam olarak açıklanamamaktadır. Ancak literatürde her metalin farklı çözünme davranışının olabileceği belirtilmiştir. Bakır anot çamurunun içerdiği Cu ve Pb elementlerinin CHCl_3 ve üre ile hazırlanan DES içerisinde çözünerek CuClO_4 üre ve PbClO_4 üre gibi metal kompleks anyonlarının oluşturduğu düşünülmektedir.
16. BmimBF_4 iyonik sıvısı ile optimizasyon deneyleri öncesinde bakır liçinde reaksiyon süresinin etkisi 50°C ve 95°C reaksiyon sıcaklıklarında incelenmiştir. %50-%50 oranında BmimBF_4 ve saf su içeren çözelti ile yapılan ön deneyler sonrasında bakır anot çamurundan bakır liç veriminin yüksek sıcaklık (95°C) ve uzun liç sürelerinde (48 saat) bile oldukça düşük oranlarda (%16,22) kaldığı görülmüştür.
17. BmimBF_4 iyonik sıvısı ile yapılan ön deneylerde sınırlı bakır liçi sağlanabildiğinden liç sistemine HBF_4 ilavesi yapılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve %20 oranında HBF_4 ilavesiyle 12 saatlik liç süresinin sonunda %96,20 oranında bakır liç verimi sağlanmıştır.
18. BmimBF_4 iyonik sıvısı ile yapılan ön deneylerden sonra bakır anot çamurundan değerli metallerin liçi için dört parametre ve her parametre için dört seviye belirlenerek $L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımı oluşturulmuş olup bu optimizasyon çalışmalarında HBF_4 ilavesi %20 oranında sabit tutulmuştur.
19. BmimBF_4 iyonik sıvısı ve sabit oranda ilave edilen HBF_4 ile birlikte yapılan liç deneylerinden sonra en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum koşul; iyonik sıvı konsantrasyonu: %40, liç sıcaklığı: 95°C , liç süresi: 12 saat ve katı/sıvı oranı: 1/25 g/mL olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu şartlar altında tahmini bakır liç verimi %100 olarak hesaplanırken, aynı şartlar altında yapılan doğrulama deneyi sonrasında elde edilen bakır liç verimi değeri %98,36 olarak belirlenmiştir.
20. BmimBF_4 iyonik sıvısı ile bakır liçini en çok etkileyen parametreler ANOVA analizi ile değerlendirilmiştir. ANOVA analizine göre BmimBF_4 çözücüsü içerisinde anot çamurundan bakır liçini en çok etkileyen parametre liç süresi olmuştur. Bu parametreyi etki oranına göre sırasıyla katı/sıvı oranı ve liç

sıcaklığı takip etmiş olup bakır geri kazanımı üzerine en az etkisi olan parametre iyonik sıvı konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

21. BmimBF₄ iyonik sıvısı ile yapılan tüm liç deneylerinden sonra altın ve gümüş liçi sağlanamamıştır.
22. HBF₄ içeren BmimBF₄ iyonik sıvısı ile optimum şartlar altında yapılan liç deneyinden sonra elde edilen atığının mineralojik yapısı XRD ve SEM/EDS yöntemleri ile incelenmiştir. Optimum şartlar altında yapılan liç deneylerinden sonra bakır anot çamurunun ana fazlarından olan SnO₂, PbSO₄ ve BaSO₄ yapılarının BmimBF₄ iyonik sıvısı ile yapılan liç deneyinden sonra liç atığında çözünmeden kaldığı tespit edilmiştir.
23. Anot çamurunun ihtiva ettiği Cu₂O ve CuO fazlarının optimum şartlar altında BmimBF₄ içerisinde oldukça fazla çözünür olduğu anlaşılmaktadır.
24. BmimBF₄ iyonik sıvısı ile yapılan deneyler sonrasında elde edilen liç çözeltilerinin AAS ve ICP/OES analizine ve liç atığının XRD ve SEM/EDS ile yapılan mineralojik analizine göre anot çamurundan seçici olarak bakır geri kazanımı elde edilebileceği tespit edilmiştir.
25. BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan ön deneylerde %50-%50 oranında BmimCl ve saf su içeren çözelti ile liç süresinin bakır anot çamurundan bakır liçi üzerine etkisi 50 °C ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında incelenmiştir. 8 saatlik liç deneyleri sonrasında 50 °C ve 95 °C sıcaklığında sırasıyla bakır liç verimleri %22,3 ve %84,69 olarak bulunmuştur.
26. L₁₆(4⁴) ortogonal deney tasarımı takip edilerek BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç deneyleri sonrasında en yüksek bakır liçi için belirlenen optimum koşul; iyonik sıvı konsantrasyonu: %80, liç sıcaklığı: 95 °C, liç süresi: 2 saat ve katı/sıvı oranı: 1/25 g/mL olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu şartlar altında hesaplanan tahmini bakır liç verimi %86,73 iken, aynı şartlar altında yapılan doğrulama deneyi sonrasında elde edilen bakır liç verimi %83,50 olarak bulunmuştur.
27. BmimCl iyonik sıvısı kullanılarak bakır anot çamurundan bakır liçini etkileyen parametreler ANOVA analizi ile değerlendirilmiştir. ANOVA analizine göre BmimCl iyonik sıvısı içerisinde anot çamurundan bakır liçini en çok etkileyen parametre %75,20 oranı ile iyonik sıvı konsantrasyonu olmuştur. Bu parametreyi etki oranına göre sırasıyla liç süresi, liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranı takip etmiştir.

28. En yüksek bakır liçi için belirlenen optimum şartlar altında yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığının mineralojik yapısına göre, bakır anot çamurunun ihtiva ettiği SnO_2 , BaSO_4 ve NiO fazlarının çözünmeden kaldığı tespit edilmiştir.
29. En yüksek bakır liçi için belirlenen optimum şartlar altında BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç deneyinden sonra elde edilen liç atığının mineralojik analizine göre anot çamurunun ihtiva ettiği PbSO_4 yapısının kısmen çözündüğü, ancak sıcak süzme sonrasında soğuma ile beraber yüklü liç çözeltisi içerisinde kısa sürede tekrar PbSO_4 şeklinde çöktüğü gözlemlenmiştir.
30. BmimCl iyonik sıvısı ile yapılan liç deneylerinden sonra anot çamurundan en yüksek altın liçi için belirlenen optimum koşul; iyonik sıvı konsantrasyonu: %80, liç sıcaklığı 50 °C, liç süresi 1 saat ve katı/sıvı oranı 1/20 g/mL olarak tespit edilmiştir. Belirlenen optimum şartlar altında tahmini altın liç verimi %63,34 olarak hesaplanırken, yapılan doğrulama deneyi sonunda anot çamurundan altın liç verimi %61,20 olarak elde edilmiştir.
31. BmimCl iyonik sıvısı ile anot çamurundan altın liçini en çok etkileyen parametreleri tespit etmek için yapılan ANOVA analizine göre, liç sıcaklığı %42,45 ile altın liçini en çok etkileyen parametre olmuştur. Bu parametreyi sırasıyla %23,74, %17,27 ve 16,55'lik oranla liç süresi, katı/sıvı oranı ve iyonik sıvı konsantrasyonu takip etmektedir.
32. BmimCl iyonik sıvısı ile anot çamurundan değerli metallerin liçi için yapılan çalışmalardan elde edilen liç çözeltiğinde gümüş metali tespit edilememiştir.
33. DES reaktifi ile bakır anot çamurundan en yüksek bakır liçi belirlenen optimum liç şartlarında bakır ve kurşun elementlerinin oldukça yüksek çözünürlüğü sahip olmasından dolayı, çözelti içindeki bakır metalinin sementasyon yöntemi ile geri kazanılması için galvanik seride bakırdan daha anodik olan kurşun levha seçilmiştir.
34. Kurşun levha kullanarak düşük sıcaklıklarda (25 ve 50 °C) yapılan 360 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra sırasıyla %5,61 ve %17,46 oranında bakır geri kazanımı elde edilmiştir.
35. DES çözeltisinden bakır geri kazanım için yüksek sıcaklıklarda (75 ve 95 °C) yapılan 360 dakikalık sementasyon deneylerinden sonra sırasıyla %32 ve %54,89 oranında bakır geri kazanımı değerleri elde edilmiştir.

36. Geleneksel liç çözeltilerinin pH değeri bakır geri kazanımı üzerine etkisi oldukça fazla olmasından dolayı, DES liç çözeltisinin pH değeri HCl ilavesi ile 8'den 3'e düşürülmüş ve bu pH değerinde 95 °C'de yapılan 360 dakikalık sementasyon deneyinden sonra bakır geri kazanım değeri %70,76 olarak elde edilmiştir.
37. DES liç çözeltisine HCl ilavesi ile bakır geri kazanım değeri arttırılmış olmasına rağmen deney sırasında gaz çıkışının olması ve yüksek miktarda asit kullanımı bu yöntemin kullanımını kısıtlamaktadır.
38. DES liç çözeltisinden yüksek bakır geri kazanımı için kullanılan kurşun metalinin yüzey alanı arttırılarak sementasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve iki levha kullanımı sonrasında 95 °C'de yapılan 240 dakikalık sementasyon deneyinden sonra %98,10 oranında bakır geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.
39. ChCl ve üre ile hazırlanan DES kullanarak belirlenen optimum şartlar altında yapılan bakır geri kazanımı işlemlerinden (liç ve sementasyon) sonra bakır anot çamurundan toplam bakır geri kazanım değeri %95 olarak hesaplanmıştır.
40. BmimBF₄/HBF₄ çözeltisi ile yapılan liç deneylerinden sonra bakır anot çamurundan seçici olarak bakır liçi sağlandığından dolayı, liç çözeltisinden bakır geri kazanımı için alüminyum levhalar kullanılmıştır. Alüminyum levha kullanarak 45 °C'de yapılan 120 dakikalık sementasyon deneyinden sonra %93,33 oranında bakır geri kazanımı değeri sağlanmıştır.
41. BmimBF₄/HBF₄ çözeltisi ile optimum şartlar altında yapılan bakır geri kazanım işlemlerinden (liç ve sementasyon) sonra bakır anot çamurundan toplam bakır geri kazanım değeri %92,80 olarak hesaplanmıştır.
42. Tüm sonuçlarına dayanarak, bu çalışmada elde edilen bakır liç verimleri literatürdeki veriler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı liç ajanları ile bakır anot çamurundan bakır liç verimleri

Proses	Bakır Liç Verimi (%)	Referans
Kavurma ve H ₂ SO ₄ Liçi	99,67	(Dönmez ve ark., 1998)
NaOH ve H ₂ SO ₄ Liçi	95	(Liu ve ark., 2014)
HCl ve H ₂ O ₂ Liçi	100	(Xing ve Lee, 2017)
HNO ₃	97	(Li ve ark., 2017)
1-bütıl-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat	87,52	(Rüşen ve Topçu, 2018)
1-etıl-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat	50,16	(Rüşen ve Topçu, 2017c)
Mikrodalga destekli H ₂ SO ₄ Liçi	99	(Ma ve ark., 2015)
Düşük Ötektik Noktalı Liç	98	Bu Çalışma
1-bütıl-3-metil imidazolyum tetrafloroborat	98,36	Bu Çalışma
1-bütıl-3-metil imidazolyum klorür	83,50	Bu Çalışma

Çizelge 5.1’de görüldüğü üzere, bakır anot çamurundan bakır liçi için çoğunlukla asit liçi kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, bakır geri kazanım değerleri her ne kadar yüksek olsa da, çok miktarda asit kullanımı, liç işlemlerinde ilave ekipman kullanılması ve asitlerin doğada doğrudan kullanımları meydana gelecek çevresel zararlardan ötürü dezavantajları bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında, iyonik sıvılar ve DES’ler ile yapılan liç işlemlerinden sonra yüksek oranda bakır liç verimi elde edilmesi nedeniyle bakır anot çamurlarından bakır geri kazanımı için uygun bir çözelti olarak görülebilir.

5.2 Öneriler

1. Düşük erime noktalı çözücüler kullanarak anot çamurundan altın geri kazanımı gerçekleştirilememiştir. Altın geri kazanımı için özellikle tiyoüre ile hazırlanacak olan farklı kompozisyonlarda DES’ler ve/veya CHCl_3 -üre ile hazırlanan DES’lerin daha yüksek sıcaklıklarda kullanımı araştırılabilir.
2. $L_{16}(4^4)$ ortogonal deney tasarımına uygun olarak DES ile yapılan liç işlemlerini takip eden vakumlu süzme işleminde yıkama suyu (0,1 M’lık HCl çözeltisi) kullanılması durumunda metal yüklü liç çözeltilerinde bir süre sonra çökelmelerin olduğu tespit edilmiştir. Meydana gelen çökeltilerin mineralojik yapısının XRD analizine göre bakır klorür hidroksit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) bileşiğine ait olduğu belirlenmiştir. DES ile yapılan işlemlerde su kullanımında meydana gelen bu çökelmeler her ne kadar olumsuz bir durum gibi gözükse de, bakırın farklı bileşikler halinde çökelti olarak liç çözeltilerinden alternatif bir uzaklaştırma (geri kazanımı) prosesi olarak düşünülebilir. DES ile yapılan deneylerde çökelmelerin meydana gelmemesi için liç işlemi sonrası süzme işleminin ısıtılarak yapılması önerilmektedir.
3. Özellikle kolin klorür ve üre ile hazırlanan düşük erime noktalı çözücülerin anot çamurundan bakır geri kazanımı ve bakırsızlaştırma (decopperizing) işlemleri için çevreye duyarlı ve ekonomik bir çözücü adayı olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K. ve Tambyrajah, V., 2003, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chemical Communications* (1), 70-71.
- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L. ve Rasheed, R. K., 2004, Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (29), 9142-9147.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K. ve Shikotra, P., 2005, Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids, *Inorganic Chemistry*, 44 (19), 6497-6499.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., McKenzie, K. J. ve Obi, S. U., 2006a, Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (4), 1280-1282.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L. ve Shikotra, P., 2006b, Processing metal oxides using ionic liquids, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 115 (1), 15-18.
- Abbott, A. P., Collins, J., Dalrymple, I., Harris, R. C., Mistry, R., Qiu, F., Scheirer, J. ve Wise, W. R., 2009, Processing of electric arc furnace dust using deep eutectic solvents, *Australian Journal of Chemistry*, 62 (4), 341-347.
- Alper, E., 2012, Karbon Dioksit Gazının Özellikli İyonik Sıvılara Absorpsiyonunun Kinetiği ve Endüstriyel Uygulamalarının Geliştirilmesi, *TÜBİTAK*.
- Amer, A. M., 2003, Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals, *Waste Management*, 23 (8), 763-770.
- Annamalai, V., Hiskey, J. B. ve Murr, L. J. H., 1978, The effects of kinetic variables on the structure of copper deposits cemented on pure aluminum discs: A scanning electron microscopic study, 3 (2), 163-180.
- Atalay, T. S., Kılıçarslan, A. ve Sarıdede, M. N., 2015, Recovery of metals from waste printed circuit boards by leaching with 1-ethyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulfate ionic liquid, In: *Energy Technology 2015*, Eds: Springer, p. 201-207.
- Azizi, A. ve Ghasemi, S. M. S., 2017, A comparative analysis of the dissolution kinetics of lead from low grade oxide ores in HCl, H₂SO₄, HNO₃ and citric acid solutions, *Metallurgical Research Technology*, 114 (4), 406.
- Bakkar, A., 2014, Recycling of electric arc furnace dust through dissolution in deep eutectic ionic liquids and electrowinning, *Journal of Hazardous Materials*, 280, 191-199.
- Behnajady, B., Moghaddam, J., Behnajady, M. A. ve Rashchi, F., 2012, Determination of the optimum conditions for the leaching of lead from zinc plant residues in NaCl-H₂SO₄-Ca(OH)₂ media by the taguchi method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (10), 3887-3894.
- Biswas, A. K. ve Davenport, W. G., 2013, Extractive metallurgy of copper: international series on materials science and technology, Elsevier, p.
- Cao, X., Xu, L., Shi, Y., Wang, Y. ve Xue, X., 2019, Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent, *Electrochimica Acta*, 295, 550-557.
- Chan, C., Lam, H. ve Surya, C., 2010, Preparation of Cu₂ZnSnS₄ films by electrodeposition using ionic liquids, *Solar Energy Materials and Solar Energy*, 94 (2), 207-211.

- Chen, A., Peng, Z., Hwang, J. Y., Ma, Y., Liu, X. ve Chen, X., 2015a, Recovery of silver and gold from copper anode slimes, *JOM*, 67 (2), 493-502.
- Chen, R. X., Zhu, S. L., Mao, J., Cui, Z. D., Yang, X. J., Liang, Y. Q. ve Li, Z. Y., 2015b, Synthesis of CuO/Co₃O₄ coaxial heterostructures for efficient and recycling photodegradation, *International Journal of Photoenergy*, 2015, 183468.
- Chen, T. ve Dutrizac, J., 1991, Mineralogical characterization of anode slimes: part 7—copper anodes and anode slimes from the Chuquicamata Division of Codelco—Chile, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 30 (2), 95-106.
- Chen, Y., Liu, N., Ye, L., Xiong, S. ve Yang, S., 2018, A cleaning process for the removal and stabilisation of arsenic from arsenic-rich lead anode slime, *Journal of Cleaner Production*, 176, 26-35.
- Crowhurst, L., Mawdsley, P. R., Perez-Arlandis, J. M., Salter, P. A. ve Welton, T., 2003, Solvent–solute interactions in ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (13), 2790-2794.
- Çelik, S. ve Kılınççeker, G., 2017, Klorürlü ortamlarda (pH= 7, 0) bakırın korozyon davranışlarına askorbik asidin inhibisyon etkisinin belirlenmesi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 17 (1), 192-202.
- Davenport, W. G., King, M. J., Schlesinger, M. E. ve Biswas, A. K., 2002, Extractive metallurgy of copper, Elsevier, p.
- De Vos, N., Maton, C. ve Stevens, C. V., 2014, Electrochemical stability of ionic liquids: general influences and degradation mechanisms, *ChemElectroChem*, 1 (8), 1258-1270.
- Deetlefs, M. ve Seddon, K. R., 2010, Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations, *Green Chemistry*, 12 (1), 17-30.
- Dehghanpoor, M., Zivdar, M., Torabi, M. ve Metallurgy, 2016, Extraction of copper and gold from anode slime of Sarcheshmeh copper complex, *Journal of the Southern African Institute of Mining*, 116 (12), 1153-1157.
- Delgado-Mellado, N., Larriba, M., Navarro, P., Rigual, V., Ayuso, M., García, J. ve Rodríguez, F., 2018, Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis, *Journal of Molecular Liquids*, 260, 37-43.
- Dhawan, N., Safarzadeh, M. S. ve Birinci, M., 2011, Kinetics of hydrochloric acid leaching of smithsonite, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 52 (3), 209-216.
- Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q. ve Zhou, D., 2009, Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid, *Hydrometallurgy*, 99 (1), 33-38.
- Dönmez, B., Çelik, C., Çolak, S. ve Yartaşı, A., 1998, Dissolution optimization of copper from anode slime in H₂SO₄ solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (8), 3382-3387.
- Dönmez, B., Ekinci, Z., Celik, C. ve Çolak, S., 1999a, Optimisation of the chlorination of gold in decopperized anode slime in aqueous medium, *Hydrometallurgy*, 52 (1), 81-90.
- Dönmez, B., Sevim, F. ve Saraç, H., 1999b, A kinetic study of the cementation of copper from sulphate solutions onto a rotating aluminum disc, *Hydrometallurgy*, 53 (2), 145-154.
- Dönmez, B., Sevim, F. ve Çolak, S., 2001, A study on recovery of gold from decopperized anode slime, *Chemical Engineering & Technology*, 24 (1), 91-95.

- Dutta, S. ve Nath, K., 2018, Prospect of ionic liquids and deep eutectic solvents as new generation draw solution in forward osmosis process, *Journal of Water Process Engineering*, 21, 163-176.
- Düğüdü, E., 2013, İmidazol içerikli iyonik sıvıların hazırlanması ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Edrissi, M., Soleymani, M. ve Adinehnia, M., 2011, Synthesis of silica nanoparticles by ultrasound-assisted sol-gel method: optimized by Taguchi robust design, *Chemical Engineering & Technology*, 34 (11), 1813-1819.
- Ekmekyapar, A., Tanaydin, M. ve Demirkiran, N., 2012, Investigation of copper cementation kinetics by rotating aluminum disc from the leach solutions containing copper ions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48 (2), 355-367.
- Fantauzzi, M., Elsener, B., Atzei, D., Rigoldi, A. ve Rossi, A., 2015, Exploiting XPS for the identification of sulfides and polysulfides, *RSC Advances*, 5 (93), 75953-75963.
- Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M. S. ve Rashchi, F., 2009, Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology, *Hydrometallurgy*, 95 (3), 316-324.
- Feng, D. ve Taskinen, P., 2013, Silver selenide thermodynamics for copper anode slime refining, In: REWAS 2013, Eds: Springer, p. 133-139.
- Feng, Q., Wen, S., Cao, Q., Deng, J. ve Zhao, W., 2016, The effect of chloride ions on the activity of cerussite surfaces, *Minerals*, 6 (3).
- Feng, X. T. ve Liu, C. Y., 2010, Use of bmimCl ionic liquid for porous rutile TiO₂ nanostructures with different morphologies, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (7), 1845-1847.
- Gorke, J. T., Srienc, F. ve Kazlauskas, R. J., 2008, Hydrolase-catalyzed biotransformations in deep eutectic solvents, *Chemical Communications* (10), 1235-1237.
- Gui, Y. H., Wang, H. Y., Tian, K., Yang, L. L., Guo, H. S., Zhang, H. Z., Fang, S. M. ve Wang, Y., 2018, Enhanced gas sensing properties to NO₂ of SnO₂/rGO nanocomposites synthesized by microwave-assisted gas-liquid interfacial method, *Ceramics International*, 44 (5), 4900-4907.
- Gupta, C. K., 2003, Chemical metallurgy: principles and practice, Wiley Online Library, p.
- Habashi, F., 2005, A short history of hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 79 (1-2), 15-22.
- Haerens, K., Van Deuren, S., Matthijs, E. ve Van der Bruggen, B., 2010, Challenges for recycling ionic liquids by using pressure driven membrane processes, *Green Chemistry*, 12 (12), 2182-2188.
- Hait, J., Jana, R. K., Kumar, V. ve Sanyal, S. K., 2002, Some studies on sulfuric acid leaching of anode slime with additives, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (25), 6593-6599.
- Hait, J., Jana, R., Sanyal, S. J. M. P. ve Metallurgy, E., 2009, Processing of copper electrorefining anode slime: a review, 118 (4), 240-252.
- Havlik, T., 2014, Hydrometallurgy: principles and applications, Elsevier, p.
- Hayyan, M., Hashim, M. A., Hayyan, A., Al Saadi, M. A., Al Nashef, I. M., Mirghani, M. E. S. ve Saheed, O. K., 2013, Are deep eutectic solvents benign or toxic?, *Chemosphere*, 90 (7), 2193-2195.

- Hayyan, M., Abo Hamad, A., Al Saadi, M. A. ve Hashim, M. A., 2015, Functionalization of graphene using deep eutectic solvents, *Nanoscale Research Letters*, 10 (1), 324.
- Herreros, O., Quiroz, R., Manzano, E., Bou, C. ve Viñals, J., 1998, Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching, *Hydrometallurgy*, 49 (1), 87-101.
- Hu, J., Tian, G., Zi, F. ve Hu, X., 2017, Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in 1-hexyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution, *Hydrometallurgy*, 169, 1-8.
- Huang, J., Chen, M., Chen, H., Chen, S. ve Sun, Q., 2014, Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid, *Waste Management*, 34 (2), 483-488.
- İçen, B., 2019, Ferritik paslanmaz çeliğin yüzey modifikasyonunda metal karbürlerin etkisinin Taguchi metoduyla analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Jadhav, H., Suryawanshi, S., More, M. A. ve Sinha, S., 2017, Pulsed laser deposition of tin oxide thin films for field emission studies, *Applied Surface Science*, 419, 764-769.
- Jenkin, G. R. T., Al Bassam, A. Z. M., Harris, R. C., Abbott, A. P., Smith, D. J., Holwell, D. A., Chapman, R. J. ve Stanley, C. J., 2016, The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals, *Minerals Engineering*, 87, 18-24.
- Jin, Y., Kim, J. ve Guillaume, B., 2016, Review of critical material studies, *Resources, Conservation and Recycling*, 113, 77-87.
- Karanfil, G., 2017, Proton değişim membran yakıt hücresi gaz difüzyon tabakasının nanofiber/nanopartikül ile etkileşiminin elektriksel iletkenliği üzerindeki etkisinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Karavasteva, M., 2005, Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium, *Hydrometallurgy*, 76 (1), 149-152.
- Khaleghi, A., Ghader, S. ve Afzali, D., 2014, Ag recovery from copper anode slime by acid leaching at atmospheric pressure to synthesize silver nanoparticles, *International Journal of Mining Science and Technology*, 24 (2), 251-257.
- Khoei, A. R., Gethin, D. T. ve Masters, I., 1999, Design optimisation of aluminum recycling process using the Taguchi approach, *Proceedings of the Second International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials. IPMM'99 (Cat. No.99EX296)*, 513-518 vol.511.
- Kholmogorov, A. G., Kononova, O. N., Pashkov, G. L. ve Kononov, Y. S., 2002, Thiocyanate solutions in gold technology, *Hydrometallurgy*, 64 (1), 43-48.
- Kılıç, Y., Kartal, G. ve Timur, S., 2013, An investigation of copper and selenium recovery from copper anode slimes, *International Journal of Mineral Processing*, 124, 75-82.
- Kılıçarslan, A., Saridede, M. N., Stopic, S. ve Friedrich, B., 2014, Use of ionic liquid in leaching process of brass wastes for copper and zinc recovery, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 21 (2), 138-143.
- Kılıçarslan, A., 2016, Pirinç atıklarındaki bakır ve çinkonun hidrometalurjik yöntemle geri kazanımında iyonik sıvıların kullanılabilirliğinin araştırılması Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Kim, S. M., Park, K. S., Kim, K. D., Park, S. D. ve Kim, H. T., 2009, Optimization of parameters for the synthesis of bimodal Ag nanoparticles by Taguchi method, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15 (6), 894-897.

- Kiviluoma, M., Aaltonen, M., Aromaa, J., Lundstrom, M. ve Forsen, O., 2016, Development of characterization methods for adherent anode slimes in copper electrorefining, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52.
- Lee, J. C., Kurniawan, K., Chung, K. W. ve Kim, S., 2020, Metallurgical process for total recovery of all constituent metals from copper anode slimes: A review of established technologies and current progress, *Metals and Materials International* 1-28.
- Lei, Z., Chen, B., Chen, K., Mo, Y. ve MacFarlane, D., 2017, Introduction: Ionic Liquids, *Chemical Reviews*, 117 (10), 6633-6635.
- Li, D., Guo, X., Xu, Z., Tian, Q. ve Feng, Q., 2015, Leaching behavior of metals from copper anode slime using an alkali fusion-leaching process, *Hydrometallurgy*, 157, 9-12.
- Li, Q., Jiang, J., Li, G., Zhao, W., Zhao, X. ve Mu, T., 2016, The electrochemical stability of ionic liquids and deep eutectic solvents, *Science China Chemistry*, 59 (5), 571-577.
- Li, X. J., Yang, H. Y., Jin, Z. N., Tong, L. L. ve Xiao, F. X., 2017, Selenium leaching from copper anode slimes using a nitric acid–sulfuric acid mixture, *Metallurgist*, 61 (3), 348-356.
- Liao, Y. S., Chen, P. Y. ve Sun, I. W., 2016, Electrochemical study and recovery of Pb using 1:2 choline chloride/urea deep eutectic solvent: A variety of Pb species PbSO₄, PbO₂, and PbO exhibits the analogous thermodynamic behavior, *Electrochimica Acta*, 214, 265-275.
- Liu, A., Shi, Z. ve Reddy, R. G., 2020a, Mechanism study of Cu-Zn alloys electrodeposition in deep eutectic solvents, *Ionics*, 26 (6), 3161-3172.
- Liu, G., Wu, Y., Tang, A. ve Li, B. J. H., 2020b, Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review, 197, 105460.
- Liu, W., Yang, T., Zhang, D., Chen, L. ve Liu, Y., 2014, Pretreatment of copper anode slime with alkaline pressure oxidative leaching, *International Journal of Mineral Processing*, 128, 48-54.
- Liu, W., Gu, K., Han, J., Ou, Z., Wu, D., Zhao, D. ve Qin, W., 2019, Innovative methodology for comprehensive use of tin anode slime: preparation of CaSnO₃, *Minerals Engineering*, 143, 105945.
- Liu, Y., Meyer, A. S., Nie, Y., Zhang, S. ve Thomsen, K., 2018, Low energy recycling of ionic liquids via freeze crystallization during cellulose spinning, *Green Chemistry*, 20 (2), 493-501.
- Lu, B. T., Luo, J. L. ve Lu, Y. C., 2007, A mechanistic study on lead-induced passivity-degradation of nickel-based alloy, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (8), 379-389.
- Ma, Z.-y., Yang, H.-y., Huang, S.-t., Lü, Y. ve Xiong, L., 2015, Ultra fast microwave-assisted leaching for the recovery of copper and tellurium from copper anode slime, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 22 (6), 582-588.
- Mai, N. L., Ahn, K. ve Koo, Y. M., 2014, Methods for recovery of ionic liquids—a review, *Process Biochemistry*, 49 (5), 872-881.
- Majid, M. F., Zaid, H. F. M., Kait, C. F., Jumbri, K., Yuan, L. C. ve Rajasuriyan, S., 2020, Futuristic advance and perspective of deep eutectic solvent for extractive desulfurization of fuel oil: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 306, 112870.

- Makuei, F. M. ve Senanayake, G., 2018, Extraction of tellurium from lead and copper bearing feed materials and interim metallurgical products–A short review, *Minerals Engineering*, 115, 79-87.
- Marković, R., Stevanović, J. S., Gvozdenović, M. M., Jugović, B., Grujić, A., Nedeljković, D. ve Stajić Trošić, J., 2013, Treatment of waste copper electrolytes using insoluble and soluble anodes, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 7357-7370.
- McCluskey, A., Lawrance, G. A., Leitch, S. K., Owen, M. P. ve Hamilton, I. C., 2002, Ionic liquids and metal ions: from green chemistry to ore refining, *ACS Symposium Series*, 199-212.
- Mercan, Ş., 2019, Deney tasarımı ve yapay zeka tekniklerinden yararlanarak ürün kalitesinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Moskalyk, R. ve Alfantazi, A., 2003, Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow, *Minerals Engineering*, 16 (10), 893-919.
- Mota-Morales, J. D., Sánchez-Leija, R. J., Carranza, A., Pojman, J. A., del Monte, F. ve Luna-Bárcenas, G., 2018, Free-radical polymerizations of and in deep eutectic solvents: Green synthesis of functional materials, *Progress in Polymer Science*, 78, 139-153.
- MTA, 2016, Türkiye'de ve Dünyada Bakır, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*.
- Nam, K. S., Jung, B. H., An, J. W., Ha, T. J., Tran, T. ve Kim, M. J., 2008, Use of chloride–hypochlorite leachants to recover gold from tailing, *International Journal of Mineral Processing*, 86 (1), 131-140.
- Nayak, S., Sahoo, B., Chaki, T. K. ve Khastgir, D., 2014, Facile preparation of uniform barium titanate (BaTiO₃) multipods with high permittivity: impedance and temperature dependent dielectric behavior, *RSC Advances*, 4 (3), 1212-1224.
- Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L. ve McEwen, A. B., 2000, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.
- Ni'am, A. C., Wang, Y. F., Chen, S. W. ve You, S. J., 2019, Recovery of rare earth elements from waste permanent magnet (WPMs) via selective leaching using the Taguchi method, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97, 137-145.
- Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L. ve Duarte, A. R. C., 2014, Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (5), 1063-1071.
- Park, J., Jung, Y., Kusumah, P., Lee, J., Kwon, K. ve Lee, C. K., 2014, Application of ionic liquids in hydrometallurgy, *International Journal of Molecular Sciences*, 15 (9).
- Peeters, N., Binnemans, K. ve Riaño, S., 2020, Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents, *Green Chemistry*, 22 (13), 4210-4221.
- Pérez, K., Toro, N., Saldaña, M., Salinas-Rodríguez, E., Robles, P., Torres, D. ve Jeldres, R. I., 2020, Statistical study for leaching of covellite in a chloride media, *Metals*, 10 (4), 476-487.
- Pınarbaşı, A., 2019, Elektro lif çekim yöntemi ile nanolif üretimi ve taguchi deneysel tasarımı ile optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Radhwan, H., Shayfull, Z., Farizuan, M., Effendi, M. ve Irfan, A., 2019, Optimization parameter effects on the quality surface finish of the three-dimensional printing

- (3D-printing) fused deposition modeling (FDM) using RSM, *AIP Conference Proceedings*, 020155.
- Rao, M. D., Meshram, A., Verma, H. R., Singh, K. K. ve Mankhand, T. R., 2020, Study to enhance cementation of impurities from zinc leach liquor by modifying the shape and size of zinc dust, *Hydrometallurgy*, 195, 105352.
- Rao, S., Zou, X., Wang, S., Lu, Y., Shi, T., Hsu, H.-Y., Xu, Q. ve Lu, X., 2019, Electrodeposition of Ni-Cu alloy films from nickel matte in deep eutectic solvent, *Materials Chemistry and Physics*, 232, 6-15.
- Rao, S., Liu, Y., Wang, D., Cao, H., Zhu, W., Yang, R., Duan, L. ve Liu, Z., 2021, Pressure leaching of selenium and tellurium from scrap copper anode slimes in sulfuric acid-oxygen media, *Journal of Cleaner Production*, 278, 123989.
- Rodriguez, N. R., Machiels, L., Onghena, B., Spooren, J. ve Binnemans, K., 2020, Selective recovery of zinc from goethite residue in the zinc industry using deep-eutectic solvents, *RSC Advances*, 10 (12), 7328-7335.
- Romero, A., Santos, A., Tojo, J. ve Rodríguez, A., 2008, Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (1), 268-273.
- Rosa, J. N., Afonso, C. A. ve Santos, A. G., 2001, Ionic liquids as a recyclable reaction medium for the Baylis–Hillman reaction, *Tetrahedron*, 57 (19), 4189-4193.
- Rüşen, A., Sunkar, A. ve Topkaya, Y. J. H., 2008, Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method, 93 (1-2), 45-50.
- Rüşen, A., 2013, Usage of boron compounds in copper production, Doktora Tezi, *Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Rüşen, A. ve Topçu, M. A., 2017a, Optimization of gold recovery from copper anode slime by acidic ionic liquid, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34 (11), 2958-2965.
- Rüşen, A. ve Topçu, M. A., 2017b, Investigation of Various Metal Recoveries from Zinc Plant Leach Residue by Choline-Chloride Agent, *Current Physical Chemistry*, 7 (4), 273-280.
- Rüşen, A. ve Topçu, M. A. J. A. K. Ü. F. V. M. B. D., 2017c, EmimHSO₄ (1-Etil-3-Metil-İmidazolyum Hidrojen Sülfat) iyonik sıvısının anot çamurundan bakır geri kazanımı üzerine etkisi, 17 (2), 696-703.
- Rüşen, A. ve Topçu, M. A., 2018, Investigation of an alternative chemical agent to recover valuable metals from anode slime, *Chemical Papers*, 72 (11), 2879-2891.
- Safarzadeh, M. S., Moradkhani, D., Ilkhchi, M. O. ve Golshan, N. H., 2008, Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd–Ni residues from electrolytic zinc plant using statistical design of experiments, *Separation and Purification Technology*, 58 (3), 367-376.
- Satlewal, A., Agrawal, R., Bhagia, S., Sangoro, J. ve Ragauskas, A. J., 2018, Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities, *Biotechnology Advances*, 36 (8), 2032-2050.
- Schlesinger, M. E., Sole, K. C. ve Davenport, W. G., 2011, Extractive metallurgy of copper, Elsevier, p.
- Shahrivar, E., Karamoozian, M. ve Gharabaghi, M., 2020, Modeling and optimization of oxide copper cementation kinetics, *SN Applied Sciences*, 2 (3), 1-13.
- Shao, L., Diao, J., Ji, C. ve Li, G., 2020, A novel and clean process for extracting tellurium and bismuth from Dashuigou tellurium ore by oxidizing leaching, *Hydrometallurgy*, 191, 105205.

- Shishov, A., Bulatov, A., Locatelli, M., Carradori, S. ve Andruch, V., 2017, Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review, *Microchemical Journal*, 135, 33-38.
- Smith, E. L., Abbott, A. P. ve Ryder, K. S., 2014, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chemical Reviews*, 114 (21), 11060-11082.
- Stark, A., Sellin, M., Ondruschka, B. ve Massonne, K., 2012, The effect of hydrogen bond acceptor properties of ionic liquids on their cellulose solubility, *Science China Chemistry*, 55 (8), 1663-1670.
- Syed, S., 2012, Recovery of gold from secondary sources—A review, *Hydrometallurgy*, 115-116, 30-51.
- Şahin, A. K., Voßenkaul, D., Stoltz, N., Stopic, S., Saridede, M. N. ve Friedrich, B., 2017, Selectivity potential of ionic liquids for metal extraction from slags containing rare earth elements, *Hydrometallurgy*, 169, 59-67.
- Taguchi, G., Chowdhury, S. ve Wu, Y., 2005, Taguchi's quality engineering handbook, Wiley, p.
- Tang, B. ve Row, K. H., 2013, Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 144 (10), 1427-1454.
- Tian, G. C., Li, J. ve Hua, Y. X., 2010, Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (3), 513-520.
- Tokkan, D., Dönmez, B. ve Ata, O. N., 2019, The leaching kinetics of gold from gold scraps in Cl₂-saturated HCl solutions, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25 (7), 893-898.
- Tong, G., 2001, Recovery of Gold and Silver from Anode Copper Slime by Cyaniding in Shilu Mine, *Precious Metals*, 3.
- Topçu, M. A., 2016, Bakır anot çamurlarındaki Au, Ag ve Cu metallerinin geri kazanımında çevreye duyarlı yeni çözücülerin kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Torkaman, R., Soltanieh, M. ve Kazemian, H., 2010, Optimization of Parameters for Synthesis of MFI Nanoparticles by Taguchi Robust Design, *Chemical Engineering & Technology*, 33 (6), 902-910.
- Tozkoparan, D., 2010, Plazma sprey kaplama kalitesine etki eden faktörlerin Taguchi yöntemiyle optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi* 27-41.
- Tran, M. K., Rodrigues, M.-T. F., Kato, K., Babu, G. ve Ajayan, P. M., 2019, Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries, *Nature Energy*, 4 (4), 339-345.
- Tural, B., 1998, Anot çamurundan bakır, selenyum, tellür, kalay, altın, gümüş kazanılması ve kurşun uzaklaştırılması, Doktora Tezi, *Dicle Üniversitesi*.
- Villanueva, M., Coronas, A., García, J. ve Salgado, J., 2013, Thermal stability of ionic liquids for their application as new absorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (45), 15718-15727.
- Wagle, D. V., Zhao, H. ve Baker, G. A., 2014, Deep eutectic solvents: sustainable media for nanoscale and functional materials, *Accounts of Chemical Research*, 47 (8), 2299-2308.
- Wang, X., Chen, Q., Yin, Z., Wang, M., Xiao, B. ve Zhang, F., 2011, Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining, *Hydrometallurgy*, 105 (3-4), 355-358.

- Wang, Y., Zhang, Z., Kuang, S., Wu, G., Li, Y., Li, Y. ve Liao, W., 2018, Selective extraction and recovery of copper from chloride solution using Cextrant 230, *Hydrometallurgy*, 181, 16-20.
- Wei, G. T., Yang, Z. ve Chen, C. J., 2003, Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions, *Analytica Chimica Acta*, 488 (2), 183-192.
- Whitehead, J., Zhang, J., McCluskey, A. ve Lawrance, G., 2009, Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe (III) or HSO_5^- oxidant, *Hydrometallurgy*, 3 (98), 276-280.
- Whitehead, J. A., Lawrance, G. A. ve McCluskey, A., 2004, 'Green' leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid, *Green Chemistry*, 6 (7), 313-315.
- Whitehead, J. A., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A. ve Lawrance, G. A., 2007, Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores, *Hydrometallurgy*, 88 (1), 109-120.
- Wikiwand, Ionic Liquids, https://www.wikiwand.com/en/Ionic_liquid: [02.06.2021].
- Xiao, L., Wang, Y., Yu, Y., Fu, G., Liu, Y., Sun, Z. ve Ye, S., 2019, Enhanced selective recovery of selenium from anode slime using MnO_2 in dilute H_2SO_4 solution as oxidant, *Journal of Cleaner Production*, 209, 494-504.
- Xie, X., Zou, X., Lu, X., Zheng, K., Cheng, H., Xu, Q. ve Zhou, Z., 2016, Voltammetric study and electrodeposition of Cu from CuO in deep eutectic solvents, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (9), 537-543.
- Xing, W. D. ve Lee, M. S., 2017, Leaching of gold and silver from anode slime with a mixture of hydrochloric acid and oxidizing agents, *Geosystem Engineering*, 20 (4), 216-223.
- Xu, B., Yang, Y., Li, Q., Yin, W., Jiang, T. ve Li, G., 2016, Thiosulfate leaching of Au, Ag and Pd from a high Sn, Pb and Sb bearing decopperized anode slime, *Hydrometallurgy*, 164, 278-287.
- Xu, B., Chen, Y., Dong, Z., Jiang, T., Zhang, B., Liu, G., Yang, J., Li, Q. ve Yang, Y., 2021, Eco-friendly and efficient extraction of valuable elements from copper anode mud using an integrated pyro-hydrometallurgical process, *Resources, Conservation and Recycling*, 164, 105195.
- Yadav, A. ve Pandey, S., 2014, Densities and viscosities of (Choline Chloride + Urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59 (7), 2221-2229.
- Yang, H. ve Reddy, R. G., 2014, Fundamental Studies on Electrochemical Deposition of Lead from Lead Oxide in 2:1 Urea/Choline Chloride Ionic Liquids, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (10), D586-D592.
- Yavuz, Ö. ve Ziyadanoğulları, R., 2000, Recovery of gold and silver from copper anode slime, *Separation Science and Technology*, 35 (1), 133-141.
- Yue, D., Jia, Y., Yao, Y., Sun, J. ve Jing, Y., 2012, Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea, *Electrochimica Acta*, 65, 30-36.
- Yücel, E., 2011, Yüksek alaşımlı beyaz dökme demirlerin (Ni-Hard) işlenebilirlik parametrelerinin Taguchi yöntemi ile optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S. ve Jérôme, F., 2012, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, 41 (21), 7108-7146.

- Zhang, Q., Wang, Q., Zhang, S., Lu, X. ve Zhang, X., 2016, Electrodeposition in ionic liquids, *ChemPhysChem*, 17 (3), 335-351.
- Zhu, X. L., Xu, C. Y., Tang, J., Hua, Y. X., Zhang, Q. B., Liu, H., Wang, X. ve Huang, M. T., 2019, Selective recovery of zinc from zinc oxide dust using choline chloride based deep eutectic solvents, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29 (10), 2222-2228.



YAYINLAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Rüßen, A., & **Topçu, M. A.**, ‘‘EmimHSO₄ (1-Etil-3-Metil-İmidazolyum Hidrojen Sülfat) iyonik sıvısının anot çamurundan bakır geri kazanımı üzerine etkisi’’, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi 17(2) (2017) 696-703.
(Yüksek Lisans Tezinden Yapılmıştır.)
2. Rüßen, A., & **Topçu, M. A.**, ‘‘Thermal and mineralogical investigation of copper converter slag’’, Microscopy, 3(10) (2017) 2234-2238.
3. Rüßen, A., & **Topçu, M.A.**, ‘‘Investigation of Various Metal Recoveries from Zinc Plant Leach Residue by Choline-Chloride Agent’’, Current Physical Chemistry, 7(4), (2017) 273-280.
4. Rüßen, A., & **Topcu, M. A.**, ‘‘Optimization of gold recovery from copper anode slime by acidic ionic liquid’’, Korean Journal of Chemical Engineering, 34(11), (2017) 2958-2965.
(Yüksek Lisans Tezinden Yapılmıştır.)
5. Rüßen, A., & **Topçu, M. A.**, ‘‘Investigation of zinc extraction from different leach residues by acid leaching’’, International Journal of Environmental Science and Technology 15(1) (2018) 69-80.
6. Rüßen, A., & **Topçu, M. A.**, ‘‘Investigation of an alternative chemical agent to recover valuable metals from anode slime’’, Chemical Papers 72(11) (2018) 2879-2891.
(Yüksek Lisans Tezinden Yapılmıştır.)
7. Rüßen, S. E., **Topçu, M. A.**, Celep, G. K., Çeltek, S. A., & Rüßen, A., ‘‘Üniversite Kampüs Binaları için Enerji Etüdü: Örnek Çalışma’’, Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi 33(2) (2018) 83-92.
8. Rüßen, S. E., **Topçu, M. A.**, Çeltek, S. A., Celep, G. K., & Rüßen, A., ‘‘Investigation of energy saving potentials of a food factory by energy audit’’, Journal of Engineering Research and Applied Science 7(1) (2018) 848-860.
9. Rüßen, A., **Topcu, M. A.**, Sarilmaz, A., & Özel, F., ‘‘Fabrication and characterization of electrospun single-crystal lead manganese borate nanofibers’’, Materials Research Bulletin, 99 (2018) 249-254.
10. Rüßen, A., Yildizel, S. A., & **Topcu, M. A.**, ‘‘Metal recovery prediction of elements from anode slime’’, International Journal of Environmental Science and Technology 16(11) (2019) 6797-6804.
11. Karanfil, G., Rüßen, S. E., **Topçu, M. A.**, ÇELTEK, S. A., & Rusen, A., ‘‘Application of recuperator for waste heat recovery from exhaust flue gas in hot water boiler in the central heating plant’’ Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering 20(1) (2019) 112-120.

12. **Topçu, M. A.,** Rüşen, A., & Derin, B., ‘‘Minimizing of copper losses to converter slag by a boron compound addition’’, Journal of Materials Research and Technology, 8(6) (2019) 6244-6252.
 13. **Topçu, M. A.,** & Rüşen A., ‘‘Anot cüruflarından bakırın geri kazanımında düşük erime noktalı çözücü kullanımının araştırılması’’ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 28(3) (2020), 308-320.
 14. **Topçu, M. A.,** & Rüşen, A., ‘‘Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with different anions on copper recovery from copper anode slime’’ Journal of Engineering Research and Applied Science, 9(2) (2020), 1630-1635.
 15. **Topçu, M. A.,** Kalem, V. & Rüşen, A., ‘‘Bakır anot çamurundan bakırın liçinde düşük ötektik noktalı çözücü kullanımının araştırılması’’ Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 36(1) (2021), 105-119.
- (Doktora Tezinden Yapılmıştır.)**
16. **Topçu, M. A.,** Rüşen, A. & Küçük, Ö., ‘‘Treatment of copper converter slag with deep eutectic solvent as green chemical chemical’’ Waste Management, 132, (2021) 64 – 73.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

1. Sepet H., Tarakçıoğlu N., **Topçu M. A.,** ‘‘Mechanical and thermal properties of high density polyethylene by nano calcium carbonate reinforcement HDPE nanocomposites’’ The International Conference On Science, Ecology And Technology I, Viyana, Avusturya, 2015.
 2. **Topçu M. A.,** Rüşen A., ‘‘Energy Saving by Insulation in a Food Factory Steam Generating Plant’’ International Conference on Material Science and Technology, Nevşehir, Türkiye, 2016.
 3. **Topçu M. A.,** Rüşen A., ‘‘Insulation of Boiler to Save Energy’’, 8th International Ege Energy Symposium and Exhibition, Afyon, Türkiye, 2016.
 4. **Topçu M. A.,** Rüşen A., ‘‘Effect of Acid Concentration on Zinc Recovery from Different Çinkur Leach Residues. The Twenty-fourth Annual International Conference on Composite/Nano Engineering, Haikou, Çin, 2016.
 5. **Topçu M. A.,** Rüşen A., ‘‘Effect of Reaction Duration on Zinc Recovery from Different Çinkur Leach Residues’’, International Black Sea Mining and Tunelling Symposium, Trabzon, Türkiye, 2016
 6. Rüşen A., Sarılmaz A., **Topçu M. A.,** Özel F., ‘‘Investigation of the Production Parameters for Lead Metal Borates Nanofibers’’, 3rd International Conference on Engineering and Natural Sciences, Budapeşte, Macaristan, 2017.
 7. Rüşen A., **Topçu M. A.,** ‘‘Chemical and Mineralogical Characterization of Anode Slime’’, 3rd International Conference on Engineering and Natural Science, Budapeşte, Macaristan, 2017.
- (Yüksek Lisans Tezinden Yapılmıştır.)**
8. **Topçu M. A.,** Yılmaz B., Sarılmaz A., ‘‘The Antimicrobial Effect of Metal Borates on Escherichia coli’’, International Conference on Advance and Innovations in Engineering, Elazığ, Türkiye, 2017.

9. **Topçu M. A.**, Rüşen A., ‘‘Dissolution Behaviour of Base Metals in Ionic Liquid during Recovery of Valuable Metals from Anode Slime’’, International Conference on Advances and Innovations in Engineering, Elazığ, Türkiye, 2017. **(Yüksek Lisans Tezinden Yapılmıştır.)**
10. Rüşen A., **Topçu M. A.**, Ener R. S., ‘‘Improvement in energy efficiency of a Boiler by Periodic Measurement’’, 2nd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia, Nevşehir, Türkiye, 2017.
11. **Topçu M.**, Rüşen A., ‘‘Time – dependent valuable metal recovery from anode slime by using BmimHSO₄ ionic liquid’’, International Materials Technologies and Metallurgy Conference, İstanbul, Türkiye, 2018.
12. Ener R. S., **Topçu M. A.**, Öztürk B., ‘‘Investigation of Insulation of Karamanoğlu Mehmetbey university campus buildings for efficient use of energy’’, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara, Türkiye, 2018.
13. **Topçu M. A.**, Ener R. S., Öztürk B., ‘‘Thermal and sound insulation properties of different materials for Karaman region’’, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara, Türkiye, 2018.
14. **Topçu M. A.**, Rüşen A., ‘‘Application of taguchi method to optimize the copper recovery efficiency. International Conference on Mathematical Studies and Applications, Karaman, Türkiye, 2018. **(Yüksek Lisans Tezinden Yapılmıştır.)**
15. **Topçu M. A.**, Rüşen Aydın, Yıldız S. A. ‘‘Prediction of copper losses to slag by applying artificial neural network’’, International Conference on Mathematical Studies and Applications Karaman, Türkiye, 2018.
16. **Topçu M. A.**, Rüşen A., ‘‘Effect of Calcined Colemanite Addition to Copper Converter Slag in Silica Crucible’’, 3rd International Energy and Engineering Congress, Gaziantep, Türkiye, 2018.
17. **Topçu M. A.**, Rüşen A., ‘‘Hydrometallurgical assessment of copper converter slag with deep eutectic solvent’’, 3rd International Energy and Engineering Congress, Gaziantep, Türkiye, 2018.
18. Rüşen A., **Topçu M. A.**, ‘‘Bakır konverter cüruflarından kolemanit ilavesiyle pirometalurjik olarak bakır geri kazanımında sıcaklığın etkisi’’ International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology, Ankara, Türkiye, 2018.
19. Rüşen A., **Topçu M. A.**, ‘‘Amonyum asetat çözeltisi ile çinko tesisi liç atıklarının değerlendirilmesinde reaksiyon süresinin etkisi’’ International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology, Ankara, Türkiye, 2018.
20. Alkan M. S., **Topçu M. A.**, Rüşen A., ‘‘Çinko filtre keki atıklarından amonyum asetat ile Pb ve Zn geri kazanımında sıcaklığın etkisi’’ The International Aluminium-Themed Engineering and Natural Sciences Conference, Konya, Türkiye, 2019.

21. **Topçu M. A.**, Rüşen A., Küçük Ö., ‘‘Anot çamurundan kolin klorit (ChCl) – Üre karışımı yardımıyla bakır kazanımında reaksiyon süresinin etkisi. The International Aluminium-Themed Engineering and Natural Sciences Conference, Konya, Türkiye, 2019.
(Doktora Tezinden Yapılmıştır.)
22. **Topçu M. A.**, Rüşen A., ‘‘The effect of deep eutetic solvent on copper recovery from copper smelting slag’’, 4th International Energy and Engineering Congress, Gaziantep, Türkiye, 2019.
23. **Topçu M. A.**, Rüşen A., Küçük Ö., ‘‘The effect of reaction time on copper recovery from anode slime by using BmimBF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid’’, 4th International Energy and Engineering Congress, Gaziantep, Türkiye, 2019.
(Doktora Tezinden Yapılmıştır.)
24. Rüşen A., **Topçu M. A.**, Küçük Ö., ‘‘Investigation of use of deep eutectic solvents on copper recovery from anode slime.’’ International Marmara Sciences and Social Sciences Congress, Kocaeli, Türkiye, 2019.
25. Rüşen A., Alkan M. S., **Topçu M. A.** ‘‘Effect of ammonium acetate concentration on metal recovery from industrial zinc leach residues’’, International Marmara Sciences and Social Sciences, , Kocaeli, Türkiye, 2019.
26. Rüşen A., **Topçu M. A.**, ‘‘Anot çamurunun karakterizasyonu ve hidrometalurjik olarak değerlendirilmesi’’, 1st International Scientific-Practical Conference, Bakü, Azerbaycan, 2019.
(Doktora Tezinden Yapılmıştır.)

Projelerde yaptığı görevler:

1. EmimHSO₄ (1-etil 3-metil imidazolyum hidrojen sülfat) iyonik sıvısı ile anot çamurundan Au, Ag ve Cu geri kazanımının araştırılması, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, **Araştırmacı: Topçu Mehmet Ali**, Yürütücü: Rüşen Aydın, 18/05/2015 - 18/08/2016
2. Anot çamurlarından değerli metallerin kazanımında iyonik sıvıların kullanımının araştırılması – TÜBİTAK 3001, Yürütücü: Rüşen Aydın, Araştırmacı: Küçük Özkan, **Bursiyer: Topçu Mehmet Ali**, 01/12/2018 – 10.12.2020
3. Bakır konverter cürufalarının pirometalurjik yolla değerlendirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü: Rüşen Aydın, **Araştırmacı: Topçu Mehmet Ali**, 15/05/2016 - 15/10/2017
4. Bakır ikincil atıklarından metal kazanımında alternatif çözücü araştırılması, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü: Rüşen Aydın, **Araştırmacı: Topçu Mehmet Ali**, 18/05/2018 –
5. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi kampüs binaları için enerji kullanımı etüt çalışmaları, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, **Araştırmacı: Topçu Mehmet Ali**, Araştırmacı: Karanfil Celep Gamze,

Araştırmacı: Rüşen Aydın, Araştırmacı: Çeltek Seyit Alperen, Yürütücü: Ener Rüşen Selmin, 13/06/2016 - 03/10/2017

6. Bakır anot çamurlarındaki Au, Ag ve Cu metallerinin geri kazanımında çevreye duyarlı yeni çözücülerin araştırılması, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü: Rüşen Aydın, **Araştırmacı: Topçu Mehmet Ali**, 25/04/2016 - 30/12/2016

