

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ATIK KESİCİ UÇLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI

DOKTORA TEZİ

Maden Yük. Müh. Fırat AHLATCI

**EKİM 2022
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ATIK KESİCİ UÇLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI

Maden Yük. Müh. Fırat AHLATCI

ORCID : - - -

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (MADEN MÜHENDİSLİĞİ)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 / 09 / 2022

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI
ORCID : 0000 - 0002 - 8711 - 0784

Trabzon 2022

ÖNSÖZ

Bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak hazırlanmış olup çalışmalar, TÜBİTAK tarafından desteklenen “Mermer Üretiminde Kullanılan Soket Atıklarından Sentetik Elmas ve Metallerin Geri Kazanımı (Proje No: 116M703, Yürütücü: Doç. Dr. Oktay CELEP)” başlıklı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda KTÜ BAP Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen “Atık Kesici Uçlardan Metallerin Geri Kazanımı (Proje No: FDK-2020-8799)” başlıklı projeden de destek alınmıştır. Desteklerinden ötürü TÜBİTAK ve KTÜ BAP Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim boyunca bana yol gösteren, destek veren, her konuda bilgi ve tecrübelerini paylaşan, bu tezi yapmama imkân veren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI'ya teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte bilgi ve tecrübelerinden sıklıkla yararlandığım Prof. Dr. Hacı DEVECİ, Prof. Dr. İbrahim ALP ve Doç. Dr. Oktay CELEP hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca lisans eğitimimden buyana her zaman yanımda olan dostum ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Elif YILMAZ'a teşekkür ederim.

Varlıkları ile hayatımı güzelleştiren, her şeyin onlarla daha anlamlı olduğu değerli eşim Naime'ye ve kızım Nisa'ya sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın her döneminde bana yol gösteren, benden maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip, hakkını asla ödeyemeyeceğim abim Ferhat AHLATCI'ya minnettarım.

Fırat AHLATCI

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Atık Kesici Uçlardan Metallerin Geri Kazanımı” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI’nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 04/10/2022

Fırat AHLATCI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XVI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	XVIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Kobalt	3
1.2.1. Birincil ve İkincil Kaynaklardan Kobalt Üretimi	5
1.3. Bakır	12
1.3.1. Birincil ve İkincil Kaynaklardan Bakır Üretimi	15
1.4. Kritik Metal Kaynağı Olarak Kesici Uçlar ve Atık Potansiyeli	19
1.4.1. Kesici Uç Atıklarının Çevresel Etkileri.....	22
1.5. Kesici Uç Atıklarından Metallerin ve Elmasın Geri Kazanımı	23
1.6. Asidik Ortamda Metallerin Liçi ve Çözeltiden Kazanım	27
1.6.1. Liç Kinetiği.....	34
1.6.2. Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı	42
1.6.2.1. Çöktürme.....	42
1.6.2.2. Solvent Ekstraksiyon.....	46
1.6.2.3. Adsorpsiyon.....	47
1.6.2.4. Elektro-Kazanım.....	48
1.7. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	49
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	51
2.1. Malzemenin, Temini, Hazırlanması ve Karakterizasyonu	51
2.2. Çevresel Karakterizasyon Testleri.....	55
2.3. Asidik Liç Testleri	57
2.3.1. Sülfürik Asit Liçi Testleri.....	59

2.3.1.1. Peroksit Katkılı Sülfürik Asit ($H_2SO_4-H_2O_2$) Liçi Testleri.....	59
2.3.1.2. Asidik Ferrik Sülfat ($H_2SO_4-Fe_2(SO_4)_3$) Liçi Testleri.....	61
2.3.2. Asidik Klorür Liçi Testleri	62
2.3.2.1. Asidik Bakır(II) Sülfat Katkılı Klorür ($H_2SO_4-CuSO_4-NaCl$) Liçi Testleri.....	62
2.3.2.2. Asidik Bakır(II) Klorür ($HCl-CuCl_2-NaCl$) Liçi Testleri.....	63
2.4. Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı	65
2.4.1. Sülfürik Asit (H_2SO_4) Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı	66
2.4.1.1. Bakır ve Kobalt Hidroksit Çöktürme Testleri (1. Proses).....	69
2.4.1.2. Kobalt Oksi/Hidroksit ve Bakır Sülfat Çöktürme Testleri (2. Proses).....	70
2.4.2. Hidroklorik Asit (HCl) Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı	69
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	71
3.1. Çevresel Karakterizasyon Testleri.....	71
3.2. Sülfürik Asit Liçi Testleri.....	73
3.2.1. Peroksit Katkılı Sülfürik Asit Liçi Testleri.....	73
3.2.1.1. Kobalt Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	77
3.2.1.2. Bakır Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	79
3.2.1.3. Gümüş Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	82
3.2.1.4. Hava/Oksijenin Peroksit Katkılı Sülfürik Asit Liçinde Metal Kazanımına Etkisi..	84
3.2.2. Asidik Ferrik Sülfat Liçi Testleri	86
3.2.2.1. Kobalt Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	89
3.2.2.2. Bakır Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	90
3.2.2.3. Hava/Oksijenin Asidik Ferrik Sülfat Liçinde Metal Kazanımına Etkisi.....	93
3.3. Asidik Klorür Liçi Testleri	95
3.3.1. Asidik Bakır(II) Sülfat Katkılı Klorür Liçi Testleri	95
3.3.1.1. Kobalt Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	98
3.3.1.2. Bakır Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	99
3.3.1.3. Hava/Oksijenin Asidik Bakır(II) Sülfat Katkılı Klorür Liçinde Metal Kazanımına Etkisi.....	103
3.3.2. Asidik Bakır(II) Klorür Liçi Testleri	105
3.3.2.1. Kobalt Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	107
3.3.2.2. Bakır Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	108
3.3.2.3. Demir Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi.....	111
3.3.2.4. Hava/Oksijenin Asidik Bakır(II) Klorür Liçinde Metal Kazanımına Etkisi.....	113

3.4.	Sülfürik Asit (H_2SO_4) Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı	114
3.4.1.	Demirin Uzaklaştırılması.....	114
3.4.1.1.	Hidroksit Olarak Çöktürme.....	115
3.4.1.2.	Götüt Olarak Çöktürme.....	117
3.4.1.3.	Jarosit Olarak Çöktürme.....	121
3.4.2.	Gümüş ve Demir Çöktürme Testleri	123
3.4.3.	Bakır ve Kobalt Hidroksit Çöktürme Testleri (1. Proses)	126
3.4.4.	Kobalt Oksi/Hidroksit ve Bakır Sülfat Çöktürme Testleri (2. Proses).....	130
3.5.	Hidroklorik Asit (HCl) Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı	137
3.6.	Sentetik Elmasların Kazanımı	140
4.	SONUÇLAR	142
5.	KAYNAKLAR.....	145
6.	EKLER	161
ÖZGEÇMİŞ		

ATIK KESİCİ UÇLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI

Fırat AHLATCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI
2022, 160 Sayfa, 17 Sayfa Ek

Bu tezde, mermer/doğal taş endüstrisinde kullanılan atık kesici uçlardan kritik/değerli metallerin (Co, Cu, Ag) hidrometalurjik yöntemler ile geri kazanımı araştırılmıştır. Farklı asit liçi sistemlerinde atık kesici uçların liç testleri gerçekleştirilmiştir. Farklı oksitleyiciler (H_2O_2 veya Fe^{3+}) varlığında gerçekleştirilen asidik sülfat liçi (H_2SO_4) testlerinde oksitleyici derişimi ve sıcaklıktaki artışların metal kazanımlarını arttırdığı görülmüştür. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür (H_2SO_4 - $CuSO_4$ - $NaCl$) ve asidik bakır(II) klorür (HCl - $CuCl_2$ - $NaCl$) liçi testlerinde oksitleyici olarak kullanılan kuprik bakırın (Cu^{2+}) derişimindeki artış metal kazanımlarını olumlu, klorür (Cl^-) derişimindeki artış ise olumsuz etkilemiştir. Asidik çözeltilerle (H_2SO_4 veya HCl - $NaCl$) agresif koşullarda (yüksek H_2O_2 konsantrasyonu) ve uzun sürelerde (24 saat) metallerin (Co, Cu, Ag) tamamı liç edilebilmektedir. Oksitleyici ortamda yürütülen asidik liç testlerinde, hava veya O_2 ilavesi ferrik demir (Fe^{3+}) veya kuprik bakır (Cu^{2+}) rejenerasyonunu sağlayarak liç performansını arttırmıştır.

Çözelti saflaştırma ve metal kazanımı testlerinde, asidik sülfat liçi çözeltisinden gümüşün tamamı $AgCl$ olarak kazanılmıştır. Demir $\sim pH$ 3,5'ta $Fe(OH)_3$ olarak çöktürülerek uzaklaştırılmıştır. Demiri uzaklaştırılmış çözeltinin pH değeri kademeli olarak artırılarak, bakır ($\sim pH$ 5,5) $Cu(OH)_2$ ve kobalt ($\sim pH$ 8,5) $Co(OH)_2$ olarak çöktürülmüştür. Ayrıca kobalt, persülfat kullanılarak $CoO(OH)$ olarak, bakır ise aseton (C_3H_6O) ile sülfat bileşigi halinde %99,3 verimle çöktürülmüştür. Asidik klorür liçi çözeltisinden ise çözelti pH'si kademeli olarak artırılarak sırasıyla demirin ($\sim pH$ 2,7), bakırın ($\sim pH$ 5,5) ve kobaltın ($\sim pH$ 8,5) tamamı seçimli olarak çöktürülmüştür. Ayrıca boyut küçültme işlemleri uygulanmadan gerçekleştirilen liç işlemleri sonucunda atık kesici uçlardaki sentetik elmaslar da kazanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrometalurji, Liç, Çözelti Saflaştırma, Metal, Kobalt, Bakır, Gümüş, Demir, Mermer, Doğal Taş, Atık, Testere, Kesici Uç, Sentetik Elmas

SUMMARY

RECOVERY OF METALS FROM SCRAP SAW-BLADE SEGMENTS

Firat AHLATCI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ersin Yener YAZICI
2022, 160 Pages, 17 Pages Appendix

In this thesis, recovery of critical/valuable metals (Co, Cu, Ag) from scrap saw-blade segments used in marble/natural stone industry using hydrometallurgical methods was investigated. Leaching of scrap saw-blade segments was carried out in different acidic leaching systems. In sulphuric acid (H_2SO_4) leaching tests carried out in the presence of different oxidants (H_2O_2 or Fe^{3+}), it was observed that the increase in the concentration of the oxidant and temperature improved the extraction of metals. In acidic copper(II) sulphate assisted chloride ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-NaCl}$) and acidic copper(II) chloride ($\text{HCl-CuCl}_2\text{-NaCl}$) leaching tests, increasing the concentration of cupric copper (Cu^{2+}) positively contributed to the metal extractions while the increased levels of chloride (Cl^-) adversely affected the recovery of metals. In acidic solutions (H_2SO_4 or HCl-NaCl) metals (Co, Cu, Ag) can be completely leached under aggressive conditions (i.e., at high concentrations of H_2O_2) over a prolonged period of 24 hours. In the oxidative leaching tests, the introduction of air or O_2 improved the leaching efficiency through the regeneration of ferric iron (Fe^{3+}) or cupric copper (Cu^{2+}).

In solution purification and metal recovery tests, silver was completely precipitated in AgCl form from the acidic sulphate leach solution. Iron was removed as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ by precipitation at $\sim\text{pH}$ 3.5. By gradually increasing the pH level of iron-free solution, copper ($\sim\text{pH}$ 5.5) and cobalt ($\sim\text{pH}$ 8.5) were precipitated as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$, respectively. In addition, cobalt was precipitated with persulphate as $\text{CoO}(\text{OH})$ and, copper with acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) as copper sulphate at 99.3% recovery. All of the iron ($\sim\text{pH}$ 2.7), copper ($\sim\text{pH}$ 5.5) and cobalt ($\sim\text{pH}$ 8.5) were selectively precipitated from acidic chloride leaching solution through gradually increasing the pH of the leach solution. In addition, synthetic diamonds were also recovered after leaching of scrap segments as-received i.e., without being subjected to size reduction.

Key Words: Hydrometallurgy, Leaching, Solution Purification, Metal, Cobalt, Copper, Silver, Iron, Marble, Natural Stone, Scrap, Saw-Blade, Segment, Synthetic Diamond

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Dünya’da kobaltın kullanım alanlarına göre tüketim oranları	4
Şekil 1.2. 2012-2022 yılları arasında kobalt fiyatlarındaki değişim.....	5
Şekil 1.3. Dünya kobalt rezervleri (2020)	6
Şekil 1.4. DKC’nde kobalt kazanımı için uygulanan proses	7
Şekil 1.5. Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin kullanıldığı kobalt geri kazanım tesisi (Umicore, Belçika)	10
Şekil 1.6. Hidrometalurjik yöntem ile kobalt geri kazanımı gerçekleştirilen proses (Recupyl Valibat, Fransa)	11
Şekil 1.7. 2019 yılı verilerine göre bakırın (a) Hammadde olarak kullanımı; (b) Kullanıldığı endüstriler	12
Şekil 1.8. Geleneksel ve elektrikli araçlarda bakır kullanımı.....	14
Şekil 1.9. 2012-2022 yılları arasında kobalt fiyatlarındaki değişim.....	15
Şekil 1.10. Dünya bakır rezervleri (2020)	16
Şekil 1.11. Cevherlerden geleneksel bakır üretimi.....	17
Şekil 1.12. Bakır üretiminde hidrometalurjik proses.....	18
Şekil 1.13. (a) Dairesel mermer kesme testeresi; (b) Testere üzerindeki kesici uçlar; (c) Kullanılmamış kesici uçlar; (d) Atık kesici uç.....	20
Şekil 1.14. Cl^- derişiminin H^+ aktivitesine (a_{H^+}) etkisi (25 °C) (Majima vd., 1982’den uyarlanarak)	30
Şekil 1.15. Bazı metallerin standart indirgenme potansiyelleri ile klorür (4 M NaCl-0,5 M HCl) varlığında (30 °C) indirgenme potansiyellerinin karşılaştırması	31
Şekil 1.16. Klorür derişimine bağlı olarak (a) Cu^{2+} ; (b) Cu^+ türlerinin derişimi ($[Cu^{2+}]=[Cu^+]=0.1$ M, pH 1, 25 °C).....	32
Şekil 1.17. Klorür derişiminin Cu^{2+}/Cu^+ ve Fe^{3+}/Fe^{2+} çiftlerinin potansiyellerindeki derişime etkisi.....	34
Şekil 1.18. Liç sistemi şematik gösterimi.....	35
Şekil 1.19. PCM’ne göre liç süresince gözenekli tanecikteki derişim.....	37
Şekil 1.20. SCM için oluşturulan farklı senaryolar	38
Şekil 1.21. SCM-sabit tanecik için hız kontrol aşamalarının şematik gösterimi.....	39
Şekil 1.22. (a) Metallerin pH’a bağlı çökme eğilimleri; (b) Bazı metallerin doymun klorürlü ortamda pH’a bağlı çöktürme eğrileri; (c) Demirin farklı pH ve sıcaklıklarda oksidasyonu ile oluşan bileşikler	44

Şekil 2.1. (a) Temin edilen atık kesici uçlar; (b) Halkalı değirmende öğütülmüş numune.....	51
Şekil 2.2. (a) Farklı tip kesici uçlar; (b) Çözündürme sonrası çözeltiler.....	52
Şekil 2.3. Öğütülmüş atık kesici uçların XRD analizi.....	54
Şekil 2.4. Atık kesici ucun (a) Aşınan dış yüzey (SEM-EDS); (b) Aşınan dış yüzey (stereo mikroskop); (c) Testereye sabitlenen iç yüzey (SEM-EDS); (d) Testereye sabitlenen iç yüzey (stereo mikroskop); (e) Kırıldığına ortaya çıkan ara yüzey (SEM) görüntüsü.....	55
Şekil 2.5. Polipropilen kapaklı şişelerin hazırlanan düzeneğe yerleştirilmiş hali (solda) ve düzeneğin kapalı durumda karıştırma işlemi sırasındaki hali (sağda)	56
Şekil 2.6. Liç testlerinde kullanılan sıcaklık kontrollü reaktör sistemi	59
Şekil 2.7. H ₂ SO ₄ yüklü liç çözeltilerinden metallerin çöktürülerek kazanımı için tasarlanan prosesler	66
Şekil 2.8. Yüksek sıcaklık kontrollü metal çöktürme testlerinin uygulandığı sistem	68
Şekil 2.9. HCl yüklü liç çözeltilerinden metallerin çöktürülerek kazanımı için tasarlanan proses	70
Şekil 3.1. H ₂ SO ₄ derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (0,15 M H ₂ O ₂ ; 50 °C)	74
Şekil 3.2. H ₂ O ₂ derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (1,25 M H ₂ SO ₄ ; 50 °C).....	75
Şekil 3.3. Sıcaklığın (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (0,30 M H ₂ SO ₄ ; 0,20 M H ₂ O ₂)	77
Şekil 3.4. Kobalt kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) [H ₂ O ₂]-[H ₂ SO ₄] (AB); (b) Sıcaklık-[H ₂ SO ₄] (AC); (c) Sıcaklık-[H ₂ O ₂] (BC).....	78
Şekil 3.5. Bakır kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) [H ₂ O ₂]-[H ₂ SO ₄] (AB); (b) Sıcaklık-[H ₂ SO ₄] (AC); (c) Sıcaklık-[H ₂ O ₂] (BC).....	80
Şekil 3.6. Başlangıç k_{Cu} (5 dk) parametrelerin ikili etkileri (a) [H ₂ O ₂]-[H ₂ SO ₄] (AB); (b) Sıcaklık-[H ₂ SO ₄] (AC); (c) Sıcaklık-[H ₂ O ₂] (BC).....	81
Şekil 3.7. Gümüş kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) [H ₂ O ₂]-[H ₂ SO ₄] (AB); (b) Sıcaklık-[H ₂ SO ₄] (AC); (c) Sıcaklık-[H ₂ O ₂] (BC).....	83
Şekil 3.8. Sülfürik asit liçinde farklı oksitleyicilerin (0,3 M H ₂ SO ₄ ; 50 °C; 0,4 M H ₂ O ₂ -2,7 L/dk Hava-2,7 L/dk O ₂) (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş kazanımına etkisi	85
Şekil 3.9. Fe ³⁺ derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Demir kazanımına etkisi (1,10 M H ₂ SO ₄ ; 80 °C)	87
Şekil 3.10. H ₂ SO ₄ derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Demir kazanımına etkisi (5,00 mM Fe ³⁺ ; 50 °C)	88
Şekil 3.11. Sıcaklığın (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Demir kazanımına etkisi (5,00 mM Fe ³⁺ ; 1,10 M H ₂ SO ₄)	88

Şekil 3.12. Kobalt kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) $[\text{Fe}^{3+}]$ - $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (AB); (b) $[\text{Fe}^{3+}]$ -Sıcaklık (AC); (c) Sıcaklık- $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (BC)	90
Şekil 3.13. Bakır kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) $[\text{Fe}^{3+}]$ - $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (AB); (b) $[\text{Fe}^{3+}]$ -Sıcaklık (AC); (c) Sıcaklık- $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (BC)	91
Şekil 3.14. Başlangıç k_{Cu} (5 dk) parametrelerin ikili etkileri (a) $[\text{Fe}^{3+}]$ - $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (AB); (b) $[\text{Fe}^{3+}]$ -Sıcaklık (AC); (c) Sıcaklık- $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (BC)	93
Şekil 3.15. Asidik ferrik sülfat liçinde hava ve oksijenin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş kazanımına etkisi (0,20 M H_2SO_4 ; 65 mM Fe^{3+} ; 80 °C; 2 L/dk Hava/ O_2)	94
Şekil 3.16. Cu^{2+} derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (1,90 M Cl^- ; 50 °C).....	96
Şekil 3.17. Cl^- derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (26,3 mM Cu^{2+} ; 32 °C)	96
Şekil 3.18. Sıcaklığın (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (9,68 mM Cu^{2+} ; 2,55 M Cl^-)	97
Şekil 3.19. Kobalt kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) $[\text{Cu}^{2+}]$ - $[\text{Cl}^-]$ (AB); (b) Sıcaklık- $[\text{Cu}^{2+}]$ (AC); (c) Sıcaklık- $[\text{Cl}^-]$ (BC)	99
Şekil 3.20. Bakır kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) $[\text{Cu}^{2+}]$ - $[\text{Cl}^-]$ (AB); (b) Sıcaklık- $[\text{Cu}^{2+}]$ (AC); (c) Sıcaklık- $[\text{Cl}^-]$ (BC)	100
Şekil 3.21. Başlangıç k_{Cu} (5 dk) parametrelerin ikili etkileri (a) $[\text{Cu}^{2+}]$ - $[\text{Cl}^-]$ (AB); (b) Sıcaklık- $[\text{Cu}^{2+}]$ (AC); (c) Sıcaklık- $[\text{Cl}^-]$ (BC)	102
Şekil 3.22. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde hava ve oksijenin kobalt kazanımına etkisi (0,5 M H_2SO_4 ; 1,25 M Cl^- ; 26,3 mM Cu^{2+} ; 32 °C).....	103
Şekil 3.23. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde hava ve oksijenin bakır kazanımına etkisi (0,5 M H_2SO_4 ; 1,25 M Cl^- ; 26,3 mM Cu^{2+} ; 32 °C).....	104
Şekil 3.24. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde hava ve oksijenin gümüş kazanımına etkisi (0,5 M H_2SO_4 ; 1,25 M Cl^- ; 26,3 mM Cu^{2+} ; 32 °C).....	104
Şekil 3.25. Cu^{2+} derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır kazanımına etkisi (0,5 M HCl ; 0,40 M NaCl ; 20 °C).....	106
Şekil 3.26. Klorür derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır kazanımına etkisi (0,5 M HCl ; 32 mM Cu^{2+} ; 20 °C).....	106
Şekil 3.27. Sıcaklığın (a) Kobalt; (b) Bakır kazanımına etkisi (0,5 M HCl ; 32 mM Cu^{2+} ; 3,00 M NaCl)	106
Şekil 3.28. Kobalt kazanımı (60 dk) için standardize edilmiş etkileri gösteren pareto diyagramı	108
Şekil 3.29. Bakır kazanımı (60 dk) için standardize edilmiş etkileri gösteren pareto diyagramı	109
Şekil 3.30. Kimyasal reaksiyon hız sabitleri (60 dk) için standardize edilmiş etkileri gösteren pareto diyagramı	111
Şekil 3.31. Demir kazanımı (5 dk) için standardize edilmiş etkileri gösteren pareto diyagramı	112

Şekil 3.32. Asidik bakır(II) klorür liçinde hava ve oksijenin (0,5 M HCl; 3 M NaCl; 20 °C; 4 mM CuCl ₂ ; 2 L/dk Hava/O ₂), (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi	114
Şekil 3.33. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden farklı pH seviyelerinde metallerin çöktürme verimleri (24,0 g/L Fe ³⁺ , 4,42 g/L Co, 9,61 g/L Cu, 196 mg/L Ag; 300 dev/dk; 5 sa.; 23±2 °C)	116
Şekil 3.34. NaOH ile demir çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi	116
Şekil 3.35. Demir oksit/hidroksi/sülfat çökeleklerinin (pH 3,5) (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü	117
Şekil 3.36. Fe-H ₂ O sistemine ait Eh-pH diyagramı (21 g/L Fe; 1 bar; 80 °C).....	118
Şekil 3.37. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden götit çöktürme sonrası metal çöktürme verimleri (21 g/L Fe, 7,70 g/L Co, 8,96 g/L Cu ve 329 mg/L Ag; 80 °C; 300 dev/dk; pH 3,50; 0,5 L/dk O ₂)	119
Şekil 3.38. Götit olarak çöktürme sırasındaki (a) Düşen (okunan) ve yükseltlen (ayarlanan) pH değerleri; (b) E _{Ag/AgCl} değişimi.....	119
Şekil 3.39. Götit çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi	120
Şekil 3.40. Götit çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü	120
Şekil 3.41. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden jarosit olarak çöktürme sonrası metal çöktürme verimleri (17,9 g/L Fe, 7,49 g/L Co, 7,77 g/L Cu, 0,23 g/L Ag; pH 1,50; 95 °C; 250 dev/dk; [Na ⁺]/[Fe ²⁺]=1,5)	122
Şekil 3.42. Jarosit olarak çöktürme sırasında (a) Düşen (okunan) ve yükseltlen (ayarlanan) pH değerleri; (b) E _{Ag/AgCl} değişimi.....	122
Şekil 3.43. Jarosit çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi	123
Şekil 3.44. Jarosit çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü	123
Şekil 3.45. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden NaCl ile gümüş çöktürme sonrası metal çöktürme verimleri (28,0 g/L Fe, 5,50 g/L Co, 11,8 g/L Cu, 0,35 g/L Ag; 0,1 M NaCl; ≤pH 1,0; 10 dk; 500 dev/dk)	124
Şekil 3.46. Klorür derişimine bağılı olarak Ag ⁺ türlerinin değişimi ([Ag ⁺]=3,25 mM; pH 1; 25 °C).....	125
Şekil 3.47. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden gümüş çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü	125
Şekil 3.48. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden demir uzaklaştırma sonrası metal çöktürme verimleri (19,0 g/L Fe, 4,50 g/L Co, 9,10 g/L Cu; pH 3,5; 5 sa.; 500 dev/dk).....	126
Şekil 3.49. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden bakırı hidroksit olarak çöktürme verimi (3,45 g/L Co, 7,08 g/L Cu; pH 5,5-5,8; 40 dk; 500 dev/dk)	127
Şekil 3.50. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden NaOH ile bakır çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi	128
Şekil 3.51. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden NaOH ile bakır çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü.....	128

Şekil 3.52. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden NaOH ile kobalt çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi	128
Şekil 3.53. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden NaOH ile kobalt çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü.....	129
Şekil 3.54. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden (a) NaCl ile gümüş çöktürme; (b) Demir uzaklaştırma; (c) Bakır hidroksit çöktürme; (d) Kobalt hidroksit çöktürme sonrasında çözeltilerin görünümü	129
Şekil 3.55. Co-H ₂ O sistemine ait Eh-pH diyagramı (3,45 g/L Co; 1 bar; 25 °C) (HSC Chemistry, 2011).....	131
Şekil 3.56. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden kobaltın K ₂ S ₂ O ₈ ile çöktürülmesi sonrası metal çöktürme verimleri (3,45 g/L Co, 7,08 g/L Cu; [S ₂ O ₈ ²⁻]/[Co ²⁺] = 1,5; pH 3,5; 80 °C; 300 dev/dk)	132
Şekil 3.57. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden kobaltın K ₂ S ₂ O ₈ ile çöktürülmesinde (a) düşen (okunan) ve yükseltlen (ayarlanan) pH değerleri; (b) E _{Ag/AgCl} değişimi.....	132
Şekil 3.58. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden kobaltın K ₂ S ₂ O ₈ ile çöktürülmesi sonrası çökeleklerin XRD analizi.....	133
Şekil 3.59. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden kobaltın K ₂ S ₂ O ₈ ile çöktürülmesi sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü.....	133
Şekil 3.60. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden bakırın C ₃ H ₆ O ile ayırma verimleri (5,24 g/L Cu; pH 3,5; 5 dk)	135
Şekil 3.61. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden bakırın C ₃ H ₆ O ile çöktürülmesi sonrası çökeleklerin XRD analizi.....	135
Şekil 3.62. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden bakırın C ₃ H ₆ O ile çöktürülmesi sonrası çökeleklerin (a) 10.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü	136
Şekil 3.63. H ₂ SO ₄ liç çözeltisinden (a) Demir uzaklaştırma sonrası; (b) K ₂ S ₂ O ₈ ile kobalt çöktürme sonrası; (c) C ₃ H ₆ O ile bakır çöktürme esnasında çözeltilerin görünümü	136
Şekil 3.64. HCl liç çözeltisinden demirin NaOH ile uzaklaştırılması sonrası metal çöktürme verimleri (24,6 g/L Fe, 8,65 g/L Co, 9,28 g/L Cu, 53,8 mg/L Ag; pH 2,7; 500 dev/dk; 5 sa.)	137
Şekil 3.65. HCl liç çözeltisinden bakırın NaOH ile çöktürülmesi sonrası metal çöktürme verimleri (8,48 g/L Cu, 7,48 g/L Co, 47,0 mg/L Ag; pH 5,5-5,8; 500 dev/dk; 60 dk)	138
Şekil 3.66. HCl liç çözeltisinden bakırın NaOH ile çöktürülmesi sonrası elde edilen çökeleklerin XRD analizi.....	139
Şekil 3.67. HCl liç çözeltisinden demirin NaOH ile uzaklaştırılması sonrası elde edilen çökeleklerin (a) 2.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü.....	139
Şekil 3.68. HCl liç çözeltisinden bakırın NaOH ile çöktürülmesi sonrası üretilen çökeleklerin (a) 2.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü.....	139

Şekil 3.69. HCl liç çözeltilerinden kobaltın NaOH ile çöktürülmesi sonrası elde edilen çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü.....	140
Şekil 3.70. HCl liç çözeltilerinden NaOH ile (a) Çöktürme öncesi; (b) Demir çöktürme sonrası; (c) Bakır çöktürme sonrası; (d) Kobalt çöktürme sonrası çözeltilerin görünümü	140
Şekil 3.71. Sentetik elmasların (a) 50 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü; (c) EDS analizi.....	141
Şekil 4.1. Atık kesici uçlardan metallerin geri kazanımına yönelik önerilen akım şeması.....	144



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Avrupa Komisyonu tarafından açıklanan güncel kritik hammaddeler listesi	1
Tablo 1.2. Dünya’da bataryalardan geri kazanım ile kobalt üretimi gerçekleştiren firmalar ve uyguladıkları yöntemler	8
Tablo 1.3. Geri dönüşümde değerlendirilen malzemelerin bakır içerikleri ve kaynakları	18
Tablo 1.4. Çevresel karakterizasyon amacıyla yaygın olarak kullanılan testler	23
Tablo 1.5. WC atıklarından metallerin kazanımı için hidrometalurjik prosesler.	25
Tablo 1.6. Hidrometalurji ve pirometalurjinin karşılaştırması	26
Tablo 1.7. Başlıca iyon, tuz ve asitlerin derişimlerine bağılı olarak aktivite katsayıları....	29
Tablo 1.8. Bazı redoks çiftlerinin standart indirgenme potansiyelleri (25 °C)	33
Tablo 1.9. Oluşturulan liç kinetiğı modelleri ve liç hızını etkileyen aşamalar.....	38
Tablo 1.10. Bazı organik çözücülerin dielektrik katsayıları ve kaynama sıcaklıkları.....	45
Tablo 2.1. Farklı atık kesici uçların ve toz malzemenin kimyasal analiz sonuçları	53
Tablo 2.2. Uygulanan standart test prosedürleri.....	56
Tablo 2.3. Liç testlerinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri	58
Tablo 2.4. Peroksitli katkılı sülfürik asit liç testlerinde uygulanan deneysel tasarım (MBT)	60
Tablo 2.5. Peroksit katkılı sülfürik asit liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri (MBT).....	60
Tablo 2.6. Asidik ferrik sülfat liç testlerinde uygulanan deneysel tasarım (Box-Behnken)	62
Tablo 2.7. Asidik ferrik sülfat liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri	61
Tablo 2.8. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri (MBT)	63
Tablo 2.9. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liç testlerinde uygulanan deneysel tasarım (MBT).....	63
Tablo 2.10. Asidik bakır(II) klorür liç testlerinde uygulanan deneysel tasarım (Tam faktöriyel).....	64
Tablo 2.11. Asidik bakır(II) klorür liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri (Tam faktöriyel)	64
Tablo 3.1. TCLP testlerinin sonuçları	71
Tablo 3.2. SPLP test sonuçları	72
Tablo 3.3. EN-12457 test sonuçları	72
Tablo 3.4. Peroksit katkılı sülfürik asit liç metal kazanımları (MBT)	76

Tablo 3.5. Kobalt kazanımlarına (% , 5 dk) göre varyans analizi tablosu.....	77
Tablo 3.6. Bakır kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu.....	79
Tablo 3.7. Başlangıç hız sabitlerine (k_{Cu} , 5 dk) göre varyans analizi tablosu	81
Tablo 3.8. Gümüş kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu.....	82
Tablo 3.9. Asidik ferrik sülfat liçi metal kazanımları (Box-Behnken).....	86
Tablo 3.10. Kobalt kazanımlarına (% , 5 dk) göre varyans analizi tablosu.....	89
Tablo 3.11. Bakır kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu.....	91
Tablo 3.12. Başlangıç hız sabitine (k_{Cu} , 5 dk) göre varyans analizi tablosu	92
Tablo 3.13. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi metal kazanımları (MBT).....	97
Tablo 3.14. Kobalt kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu.....	98
Tablo 3.15. Bakır kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu.....	100
Tablo 3.16. Başlangıç hız sabitine (k_{Cu} , 5 dk) göre varyans analizi tablosu	101
Tablo 3.17. Asidik bakır(II) klorür liçi metal kazanımları (Tam faktöriyel)	105
Tablo 3.18. Kobalt kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu.....	107
Tablo 3.19. Bakır kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu.....	109
Tablo 3.20. Başlangıç hız sabitine (k_{Cu} , 60 dk) göre varyans analizi tablosu	110
Tablo 3.21. Demir kazanımlarına (% , 5 dk) göre varyans analizi tablosu	111

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

a	Liç tepkimesindeki çözücü reaktifin stokiyometrik katsayısı
A	Liç tepkimesindeki çözücü reaktif
a	Aktivite
A	Frekans Faktörü (sn^{-1})
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
b	Liç tepkimesindeki katı kısmın stokiyometrik katsayısı
B	Liç tepkimesindeki katı kısım
C_A	Liç reaktifinin molar yoğunluğu (mol/m^3)
$C_{\text{Fe}^{2+}}$	Fe^{2+} derişimi (M)
C_{KMnO_4}	Titrant KMnO_4 derişimi (g/L)
d	Liç tepkimesindeki katı gözenekli ürünün stokiyometrik katsayısı
D	Liç tepkimesindeki katı fazdaki gözenekli ürün
D_A	Liç reaktifinin difüzyon sabiti (m^2/s)
D_e	Gözenekli yapı içerisindeki etkin difüzyon gücü (m^2/sn)
DKC	Demokratik Kongo Cumhuriyeti
E	Potansiyel (V)
E^0	Standart Potansiyel (V)
E_a	Aktivasyon Enerjisi (J/mol)
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
EN-12457	Avrupa Standart Liç Testi
F	Faraday Sabiti (96500 C/mol)
k	Hız sabiti (sn^{-1})
k	Kimyasal reaksiyon hız sabiti (sn^{-1})
k_{Cu}	Bakır kazanımı için kimyasal reaksiyon hız sabiti (sn^{-1})
k_F	Sıvı film tabakası içerisindeki kütle transfer katsayısı (m/sn)
k_l	Liç hız sabiti (sn^{-1})
k_R	Reaksiyon hız katsayısı (m/sn)
$m_{\pm}$	Derişim (M)
MBT	Merkezi Bileşik Tasarım

M_{KMnO_4}	KMnO ₄ molekül ağırlığı (g/mol)
n	Aktarılan elektron sayısı (mol)
PCM	Aşamalı Dönüşüm Modeli
R	Gaz Sabiti (8,314472 J/mol·K)
R	Tanecik yarıçapı (m)
r_c	Çekirdeğin yarı çapı (m)
SCM	Küçülen Çekirdek Modeli
SCM-küçülen tanecik	Küçülen Çekirdek-Küçülen Tanecik Boyutu Modeli
SCM-sabit tanecik	Küçülen Çekirdek-Sabit Tanecik Boyutu Modeli
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPLP	Sentetik Çöktürme Liç Prosedürü
SPM	Küçülen Tanecik Modeli
T	Sıcaklık (K)
t	Liç süresi (sn)
TCLP	Toksisite Karakteristik Liç Prosedürü
u	Sıvı ve parçacık arasındaki bağıl hız (m/s)
V_{KMnO_4}	Harcanan titrant hacmi (mL)
$V_{\text{Örnek}}$	Analit hacmi (mL)
WC	Tungsten Karbür
X	Metal Kazanımı
XRD	X-Işını Kırınımı
$\gamma_{\pm}$	Ortalama Aktivite Sabiti
δ	Sıvı film tabakası kalınlığı (m)
ϵ	Dielektrik Katsayısı
ΔG	Gibbs Serbest Enerji (kJ)
μ	Sıvı kısmın viskozitesi (kg/m·s)
ρ_B	Liç edilmek istenen kısmın tanecik içerisindeki molar yoğunluğu (mol/m ³)
ρ_l	Sıvı kısmın yoğunluğu (kg/m ³)
τ_F	Sıvı film tabakası difüzyonu için geçen süre (sn)
τ_K	Katı tabaka difüzyonu için geçen süre (sn)
τ_R	Kimyasal reaksiyon için geçen süre (sn)

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Avrupa Komisyonu 2008 yılında ilk kez “Kritik Hammaddeler Girişimi” konulu bir toplantı düzenlemiştir. Bu toplantının amacı; hammaddelerin küresel pazardan adil ve sürdürülebilir tedariki, hammaddelerin Avrupa Birliği (AB) içerisinde sürdürülebilir tedarikinin teşviki, hammadde kaynaklarının ve geri dönüşüm ile elde edilen “ikincil hammaddelerin” tedarikinin artırılması gibi 3 temel konuya odaklanmıştır. Ayrıca komisyon yine bu toplantıda AB için yüksek ekonomik öneme sahip ve tedariki yüksek risk teşkil eden hammaddeleri “kritik hammaddeler” (Critical Raw Materials, CRM) olarak tanımlamıştır. Bu kapsamda ekonomisi ve tedariki noktasında sınır değerlere yaklaşmış veya aşmış hammaddeler araştırılarak, üretim, pazar ve teknolojik gelişmeleri yansıtacak şekilde en az 3 yılda bir listenin güncellenmesine karar verilmiştir (Avrupa Komisyonu, 2008). Sonrasında komisyon 2011 yılında 14 hammaddeden oluşan kritik hammaddeler listesini açıklamıştır (Avrupa Komisyonu, 2011). Daha sonra liste güncellenerek kritik hammadde sayısı 2014 yılında 20, 2017 yılında 26 ve 2020 yılında 30’a yükseltilmiştir (Tablo 1.1) (Avrupa Komisyonu, 2014; 2017b; 2020a). 2017 yılından itibaren kritik hammaddelerin belirlenmesinde kullanılan, temelinde ekonomik önem ve tedarik riski parametreleri olan metodoloji yerine çok daha kapsamlı bir metodoloji kullanılmıştır (Avrupa Komisyonu, 2017a; 2017b; Blengini vd., 2017)

Tablo 1.1. Avrupa Komisyonu tarafından açıklanan güncel kritik hammaddeler listesi (Avrupa Komisyonu, 2020a)

Antimon	Kobalt	İndiyum	Doğal kauçuk	Silikon metal
Barit	Kok kömür	Lityum	Niyobyum	Stronsiyum
Berilyum	Flüorit	Magnezyum	PGM	Tantal
Bizmut	Galyum	NTE(A)	Fosfatlı kayaç	Titanyum
Borat	Germanyum	NTE(H)	Fosfor	Tungsten
Boksit	Hafniyum	Doğal grafit	Skandiyum	Vanadyum

NTE(A): Ağır nadir toprak elementleri; NTE(H): Hafif nadir toprak elementleri; PGM: Platin grubu metaller

AB kritik hammaddelerin birçoğunun üretimi ve tedarikini Avrupa dışındaki ülkelerden (Çin, ABD, Güney Afrika vb.) sağlamaktadır (Avrupa Birliği, 2017b). Avrupa geçmişte önemli madencilik bölgesi olsa da günümüzde yeni madenlerin açılması pek mümkün olmamaktadır (Lauri vd., 2018). Rezerv arama faaliyetleri aktif madencilik faaliyetleri devam eden İskandinav ülkeleri, İrlanda, İspanya, Portekiz, Yunanistan ve Doğu Avrupa, Almanya ve İngiltere’de devam etmektedir ancak potansiyel cevher yataklarının aranması ve madencilik için gerekli araştırmaların yapılması, yüksek maliyet ve uzun yıllar gerektirmektedir. Kritik hammaddelerin birincil kaynaklardan üretiminin sınırlı olmasında, rezervlerinin Avrupa ülkelerinde olmayışının ya da aranmaları ve çıkarılmaları konusunda yeterli bütçe ve zamanın bulunamamasının yanı sıra çevresel ve sosyal kısıtlamalar da etkili olmaktadır (Lewicka vd., 2021; Lauri vd., 2018).

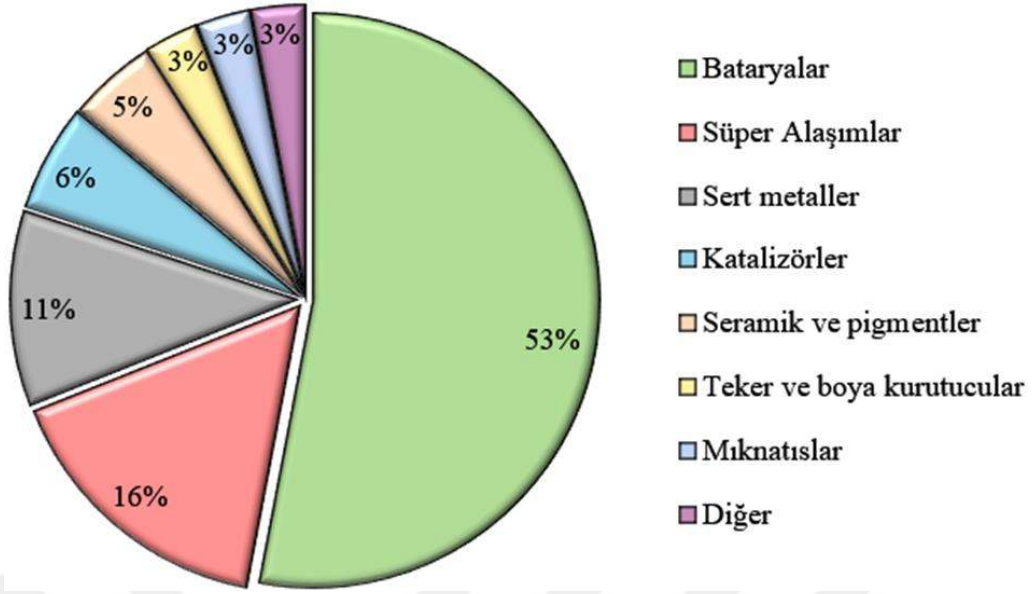
Hayatımızın birçok alanında kullanılmakta olan hammaddelerin teknolojinin gelişimi ile birlikte ihtiyaç talebi de giderek artmaktadır. Örneğin; Paris Anlaşması’nın hedefleri doğrultusunda öngörülen bir senaryoya göre temiz enerji teknolojilerinin (güneş/rüzgar enerjisi sistemleri, elektrikli araç üretimi gibi) 2040 yılına kadar bakır ve nadir toprak elementleri talebinin %40’ın üzerinde, nikel ve kobalt talebinin %60-70 ve lityum talebinin yaklaşık %90 artış göstereceği belirtilmektedir (IEA, 2022). Ayrıca Wiedenhofer vd. (2019), 2010 yılından itibaren (birincil ve ikincil kaynaklardan elde edilen) hammaddelerin kullanımının her yıl ortalama %3,5 arttığını ve bu durumun küresel tedarik riskini daha da arttırdığını belirtmişlerdir. Hammaddeler genellikle birincil kaynaklardan üretilmektedir ve geri dönüşümün yaygın olmamasından dolayı kısa yaşam döngüsüne sahip olmaktadır. Ancak bu üretim ve tüketim modeli, kaynakların tükenmesine, atık oranlarının artmasına ve birçok çevresel soruna (hava/toprak kirliliği, iklim değişikliği vb.) neden olmaktadır (Martins ve Castro, 2020). Öyle ki, küresel hammadde tüketiminin 2011 verilerine kıyasla 2060 yılında 2 katına çıkması ve 2050 yılına kadar yıllık atık miktarının %70 artması beklenmektedir (OECD, 2018). Bu durumun önlenmesi ancak ömrünü dolduran ürünlerden hammaddelerin geri kazanılması yani hammaddelerin ikincil kaynaklardan kazanılması ile mümkün olabilmektedir (Nikulski vd., 2021). Geri dönüşüm yönelim ile AB’de 2030 yılına kadar net 700.000 iş artışı sağlanabileceği tahmin edilmektedir (Cambridge Econometrics vd., 2018). Ayrıca geri dönüşüm sayesinde giderlerinin ortalama %40’ını hammadde tedarikinin oluşturduğu imalat firmaları hammadde kaynaklarındaki dalgalanmalardan daha az etkilenerek, karlılıklarını artıracakları öngörülmektedir (Avrupa Komisyonu, 2020b).

Kobalt, Avrupa Komisyonu'nun 2011 yılından beri düzenli olarak güncellemekte olduğu kritik hammaddeler listesinde her zaman yer alan hammaddelerden biridir. Özellikle gelişen teknoloji ile batarya üretiminin artması, kobalt taleplerinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle yıllar içerisinde Avrupa Komisyonu'nun da vurguladığı iki temel kriter olan ekonomik önem ve tedarik riskinin artması beklenmektedir. Dolayısıyla atıklardan kobalt geri kazanım/dönüşüm oranlarının da artırılması önem teşkil etmektedir.

Gelişen teknoloji her ne kadar kritik hammadde statüsünde olmasa da bakırın, başta elektrik-elektronik olmak üzere silah, otomotiv, inşaat, makine, kuyumculuk sektörü vb. birçok farklı alanda kullanımının artmasına neden olmaktadır. Örneğin, otomotiv sanayinde üretilen içten yanmalı motorların yapımında 23-25 kg bakır kullanılırken, sektörde üretimi hızla artan, elektrikli motorların yapımında 83 kg bakır kullanılmaktadır (Avrupa komisyonu, 2017c). Teknolojideki bu gibi gelişmeler bakır ihtiyacının artmasına neden olmaktadır ve geri dönüşüm ile tekrar kullanımı ciddi önem teşkil etmektedir.

1.2. Kobalt

Kobalt birçok endüstri alanında sayısız uygulama ile hayatımızda yer almaktadır. Elektrik-elektronik alanında şarj edilebilir batarya, dizüstü bilgisayar, cep telefonu üretiminde, metalürji alanında alaşımların üretiminde, sağlık alanında ilaç ve medikal cihazların üretiminde, enerji alanında biyogaz ve petrol artımı için katalizör olarak kullanılmaktadır. Farklı alanlardaki kobalt tüketimleri küresel ölçekte 2017 yılı için Şekil 1.1'de sunulmuştur (Zelev, 2018). Kobaltın batarya üretiminde kullanımı Dünya genelinde %50'nin üzerindedir. Daha sonraki en yüksek tüketim alanı ise süper alaşımların (%16), sert metallerin (%11) ve mıknatısların (%3) üretimini kapsayan metalürji alanındadır. Alaşımlar ihtiyaca göre farklı içeriklerle, farklı aşınma/korozyon dirençlerinde üretilerek havacılık uygulamalarında, protezlerde, dişçilik malzemelerinde, çelik üretimine, çeşitli kesici/delici ekipman takımlarının üretiminde (elmas katkılı takımlar, matkap ve kesme aletleri, taşlama aletleri, sıcak merdaneler, döner kesiciler, teneke kutular ve metal şekillendiriciler) kullanılmaktadırlar (BIO by Deloitte, 2015).

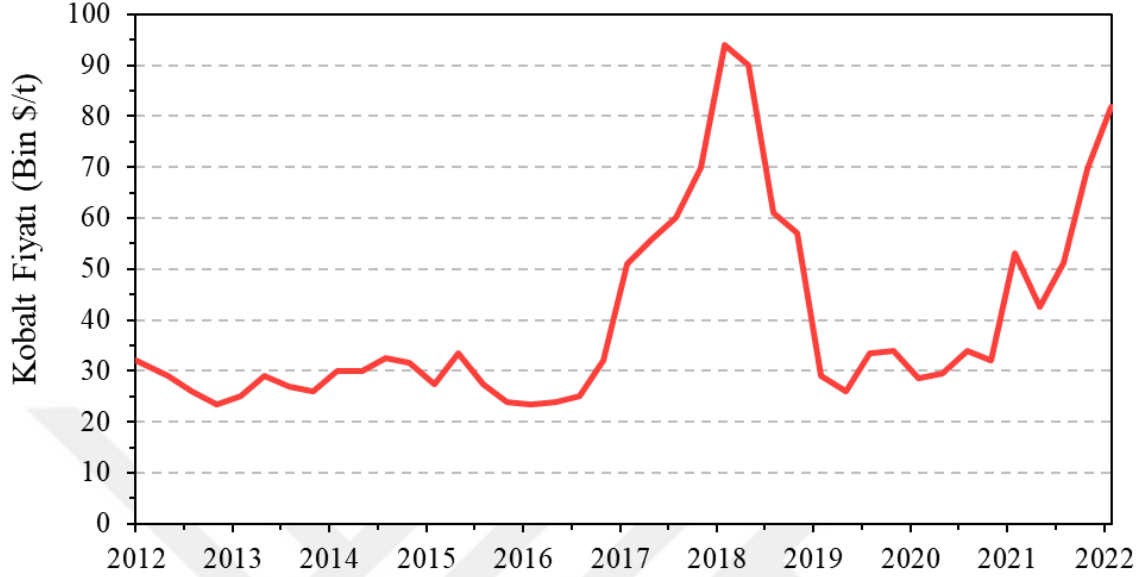


Şekil 1.1. Dünya’da kobaltın kullanım alanlarına göre tüketim oranları (Zele, 2018)

Dünya’da son yıllarda kobalt tüketimi/talebi hızlı bir şekilde yükselmektedir. Genel olarak 2013-2020 yılları arasında kobalt alım-satımı yıllık %5’ten fazla artış göstererek devam etmiştir. Bu artışta ön önemli pay lityum-iyon batarya üretimindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Öyle ki, 2013-2020 yılları arasında elektrikli araçların da üretimindeki artışla birlikte kobalt talebi %10 artış göstermiş ve 2020 yılında toplam kobalt tüketiminin %57’sini batarya üretimi oluşturmuştur (Cobalt Institute, 2022). Dahası batarya üretiminin 2050 yılında 2020 verilerine göre yaklaşık 60 kat artması tahmin edilmektedir (The Faraday Institution, 2021). Benzer şekilde Avrupa Komisyonu (2020d) kobalt talebinin 2030 yılında 5 kat, 2050 yılında 15 kat artış olacağını belirtmiştir.

2013-2020 yılları arasında kobalt fiyatları incelendiğinde, 2012-2016 yılları arasında 22.000-32.000 \$/t gibi dar bir aralıkta olduğu görülmektedir. Ancak 2017 yılı birinci çeyreğinde ciddi bir artış göstermiş ve aynı yılın dördüncü çeyreğinde 64.000 \$/t seviyesine çıkmıştır. 2018 yılı ortalarında son 10 yılın en yüksek değerlerine çıkmış ve 90.000 \$/t değerine ulaşmıştır. Ancak daha sonra fiyatlar ani bir düşüşe geçerek 2019 yılı sonunda 35.000\$/t seviyelerine gerilemiştir. 2020 yılında Covid-19 pandemisinin etkisiyle arz ve talep dengelerinde belirsizlikler yaşanmış ve Çin başta olmak üzere tüm Dünya’da piyasalar durma noktasına gelmiştir. 2020 yılının ilk çeyreğinde Çin ekonomisindeki küçülme (%20) kobalt fiyatlarını %7 aşağı çekmiştir (Akcil vd., 2020). 2021 yılı ortalarında fiyatlar tekrar 50.000 \$/t seviyelerine yükselmiştir (Şekil 1.2) (Cobalt Institute, 2022). 2021 yılının son

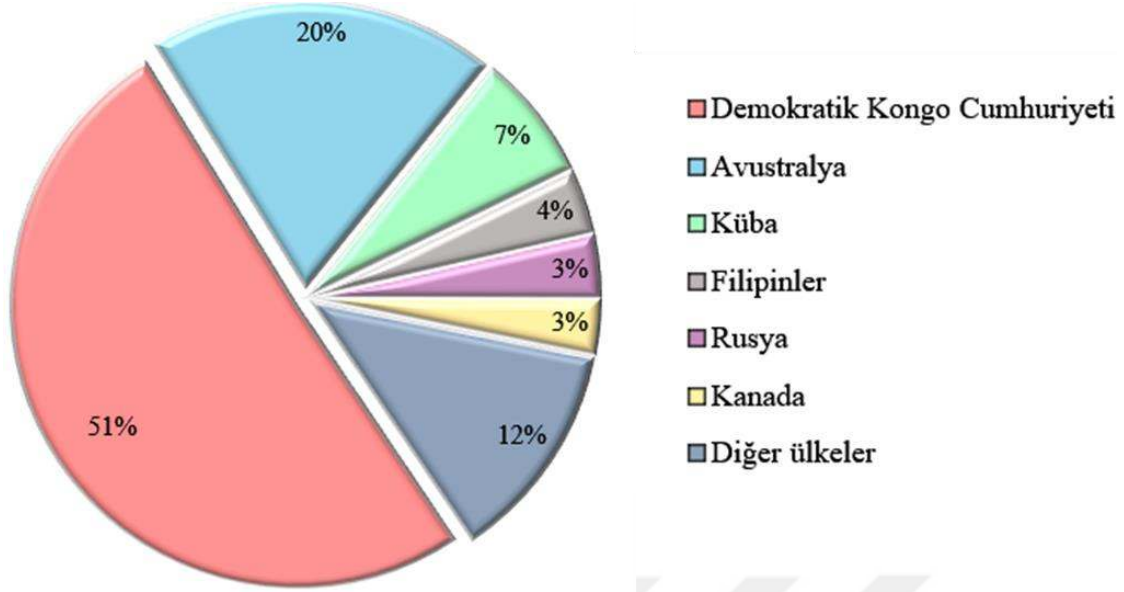
eyreğinde hızla yükseliŖe geçen kobalt 2022 yılı il çeyreğinde de devam ederek 80.000 \$/t seviyelerini aŖmıŖtır.



Ŗekil 1.2. 2012-2022 yılları arasında kobalt fiyatlarındaki deėiŖim (LME, 2022a)

1.2.1. Birincil ve İkincil Kaynaklardan Kobalt Üretimi

Yer kabuğunda ortalama 15-30 mg/ton oranında bulunan kobalt, cevherlerde çok düşük oranlarda olmasından dolayı genellikle diğerk metallerin (bakır, nikel) üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Öyle ki birincil kaynaklardan üretilen kobaltın %46-50'si nikel cevherlerinden, %39-44'ü bakır cevherlerinden yan ürün olarak üretilirken sadece %6'sı kobalt cevherlerinden üretilmektedir (Alves Dias vd., 2018; BIO by Deloitte, 2015; Roberts ve Gunn, 2014). Tenörü %1,5 Co olan en zengin kobalt yatağı Fas'ın Bou Azzer bölgesinde bulunmaktadır (Slack vd., 2017). En yüksek rezerve sahip (%51) ülke Demokratik Kongo Cumhuriyeti (DKC) iken onu Avustralya (%20), Küba (%7), Filipinler (%4), Rusya (4) ve Kanada (%3) takip etmektedir (Ŗekil 1.3). Nispeten daha düşük ama önemli rezervlere ($\leq 1\%$) sahip diğerk ülkeler ise Madagaskar, Çin, İngiltere, Papua Yeni Gine ve Güney Afrika'dır. 2020 yılı tahmin edilen ham kobalt üretiminin %70'i DKC'de gerçekleştirilmiŖtir (U.S. Geological Survey, 2021). DKC'de gerçekleştirilen üretimin kontrolü ise Çinli ve Avrupalı Ŗirketlerdedir (Akcil vd., 2020). 2020'de 2019'a göre kobalt üretimi, Dünya'nın en büyük kobalt madeni olan Glencore Mutanda Madeni'nin (DKC) kapanması ile %6 gerilemiŖ ve 145 kt olarak gerekleşmiŖtir (Cobalt Institute, 2022).



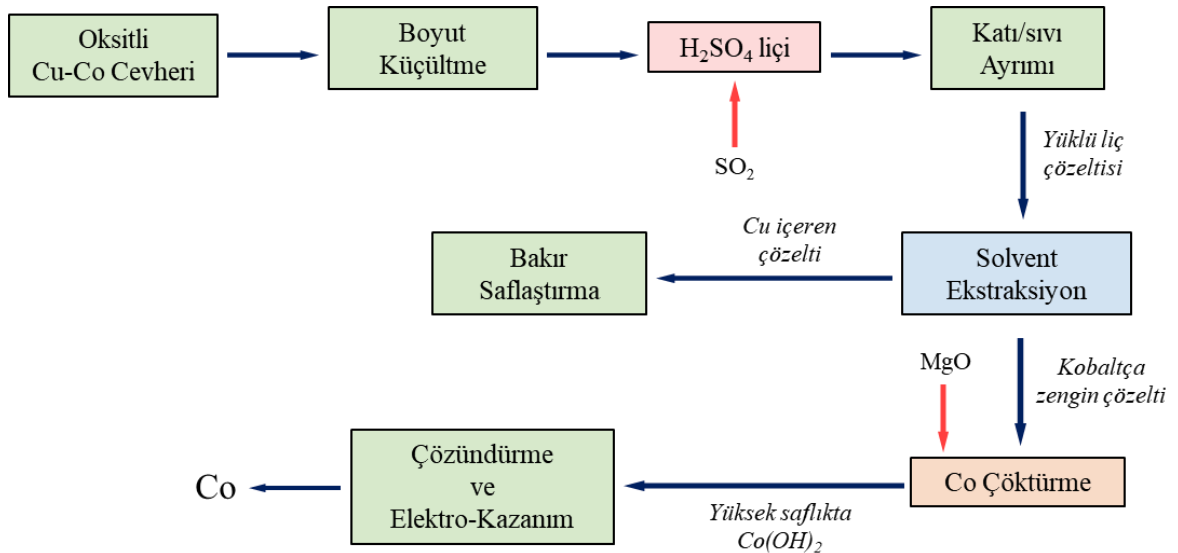
Şekil 1.3. Dünya kobalt rezervleri (2020) (U.S. Geological Survey, 2021)

Çin aynı zamanda ham cevheri DKC başta olmak üzere diğer ülkelerden tedarik ederek en fazla rafine kobalt üretiminin (%40) gerçekleştirildiği ülkedir. Çin'i takip eden diğer rafine kobalt üretici ülkeler ($\leq 10\%$) ise Finlandiya, Japonya, Kanada ve Norveç'tir. Covid-19 pandemisi sebebiyle 2019 yılına göre Dünya rafine kobalt üretimi %5 azalarak 132 kt olarak gerçekleşmiştir. Bu süreçte rafine kobalt üretiminin %67'si sadece Çin'de gerçekleştirilmiştir (Cobalt Institute, 2022).

Kobalt kazanımı günümüzde sülfürlü, oksitli ve lateritik nikel cevherlerinden ve sülfürlü, oksitli ya da her iki yapıyı da bünyesinde barındıran bakır cevherlerinden gerçekleştirilmektedir. Kobalt içeren cevherler cevher tipine, enerji ihtiyacına, çevresel kısıtlamalara, ana ürün veya yan ürün olmasına ve proses ekonomisine göre çeşitli metalürjik yöntemlerle zenginleştirilmektedir (Slack vd., 2017). Pirometalürjik yöntemlerin (ergitme) uygulamaları mevcuttur ancak proses sonunda elde edilen ürün (mat) içerisinde düşük (%1) kobalt içeriğinden dolayı tek başına verimsiz uygulamalardır. Bu nedenle cevherlerden kobaltın da yüksek verimlerle kazanılabileceği liç prosesleri geliştirilmiştir (Roberts ve Gunn, 2014; Moats, ve Davenport, 2014). Pirometalürjik uygulamaların devam ettiği tesislerde işlemler sonrasında elde edilen mat, hidrometalürjik süreçlere dahil edilmekte ve konsantre nikel ve kobalt ayrı ayrı üretilmektedir (Moats ve Davenport, 2014).

Uygulanan prosesler 4 temel kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; (I) boyut küçültme (kırama, öğütme), (II) ön işlemler (flotasyon, kavurma), (III) liç (sülfat, klorür, amonyak) veya ergitme, (IV) çözültiden kazanımdır (solvent ekstraksiyon, elektro-kazanım, hidrojen

ile indirgeme) (Roberts ve Gunn, 2014; Moats, ve Davenport, 2014; Capstone Mining Corp., 2022). Bazı özel durumlarda ön işlem uygulanmadan direkt liç veya yüksek sıcaklık ve basınç altında liç uygulamaları gerçekleştirilmektedir. Dünya'nın en büyük kobalt rezervlerine sahip olan DKC'nde son yıllarda uygulanmakta olan proses Şekil 1.4'te sunulmuştur. Cevher baskın olarak oksitli olmakla birlikte sülfürlü yapıları da içeren bakır-kobalt cevheridir. Daha önce sülfürlü bakır-kobalt cevherlerinden de üretim yapılmıştır. Sülfürlü cevherlere uygulanan proseste ön işlem olarak sülfür flotasyonu uygulanmaktaydı ancak, günümüzde yoğun olarak zenginleştirilen cevherde böyle bir ön işlem söz konusu değildir. Çünkü ön işlem olarak sülfür flotasyonu uygulamalarında kobalt kazanımının %40 daha düşük olduğu belirlenmiştir ve direkt sülfürik asit liçi ile metal kazanımı gerçekleştirilmektedir (Roberts ve Gunn, 2014). Liç işlemleri sonrasında çözelti içerisindeki metallerin ayrımı genellikle solvent ekstraksiyon ile gerçekleştirilmektedir. Çözeltiden kobaltın çöktürülmesi aşamasında pH'ı ayarlamak için magnezyum oksit (MgO) kullanılmakta ve kobalt hidroksit bileşikleri ($\text{Co}(\text{OH})_2$) halinde çöktürülmektedir. Elde edilen yüksek saflıktaki $\text{Co}(\text{OH})_2$ kimyasal marketinde kullanılabilir. Kobaltın pazardaki değeri de göz önünde bulundurularak $\text{Co}(\text{OH})_2$ tekrar çözündürülerek elektro-kazanım (veya hidrojen (H_2) indirgemesi) ile yüksek saflıkta ($\geq 99\%$ Co) ürün haline getirilmekte ve satışa sunulmaktadır (Roberts ve Gunn, 2014; Moats ve Davenport, 2014).



Şekil 1.4. DKC'nde kobalt kazanımı için uygulanan proses (Roberts ve Gunn, 2014)

Tablo 1.2. Dünya’da bataryalardan geri kazanım ile kobalt üretimi gerçekleştiren firmalar ve uyguladıkları yöntemler (Samarukha, 2020; Bohlsen, 2018; Kotnis, 2018; Liu vd., 2019; Dalini vd., 2020)

Firma	Ülke	Kapasite	Yöntem
Toxco	Kanada	4500 t/yıl	Fiziksel-Hidrometalurji
Accurec Recycling Gmbh	Almanya	6000 t/yıl	Pirometalurji-Hidrometalurji
Duessenfeld	Almanya	3000 t/yıl	Hidrometalurji
Volkswagen	Almanya	1200 t/yıl	Hidrometalurji
Inmetco	ABD	6000 t/yıl	Pirometalurji
Shenzhen GEM	Çin	20000 t/yıl	Hidrometalurji
American Manganese	ABD	292 kg/gün	Hidrometalurji (Pilot ölçek)
Akkuser	Finlandiya	4000 t/yıl	Pirometalurji
Freeport Cobalt	Finlandiya	-	Hidrometalurji
Bangpu Nickel & Cobalt Techn.	Çin	3600 t/yıl	Hidrometalurji
Batrec (Sumitomo-Sony)	Fransa	200 t/yıl	Pirometalurji- Hidrometalurji
Umicore	Belçika	7000 t/yıl	Pirometalurji-Hidrometalurji
Glencore (Xstrata)	İsviçre	7000 t/yıl	Pirometalurji
Euro Dieuze Industrie	Fransa	1080 t/yıl	Hidrometalurji
SNAM	Fransa	-	Pirometalurji-Hidrometalurji
Recupyl Valibat	Fransa	110 t/yıl	Hidrometalurji
Nickelhütte Aue Gmbh	Almanya	-	Pirometalurji-Hidrometalurji
Neometals	Avustralya	100 kg/gün	Hidrometalurji (Pilot ölçek)

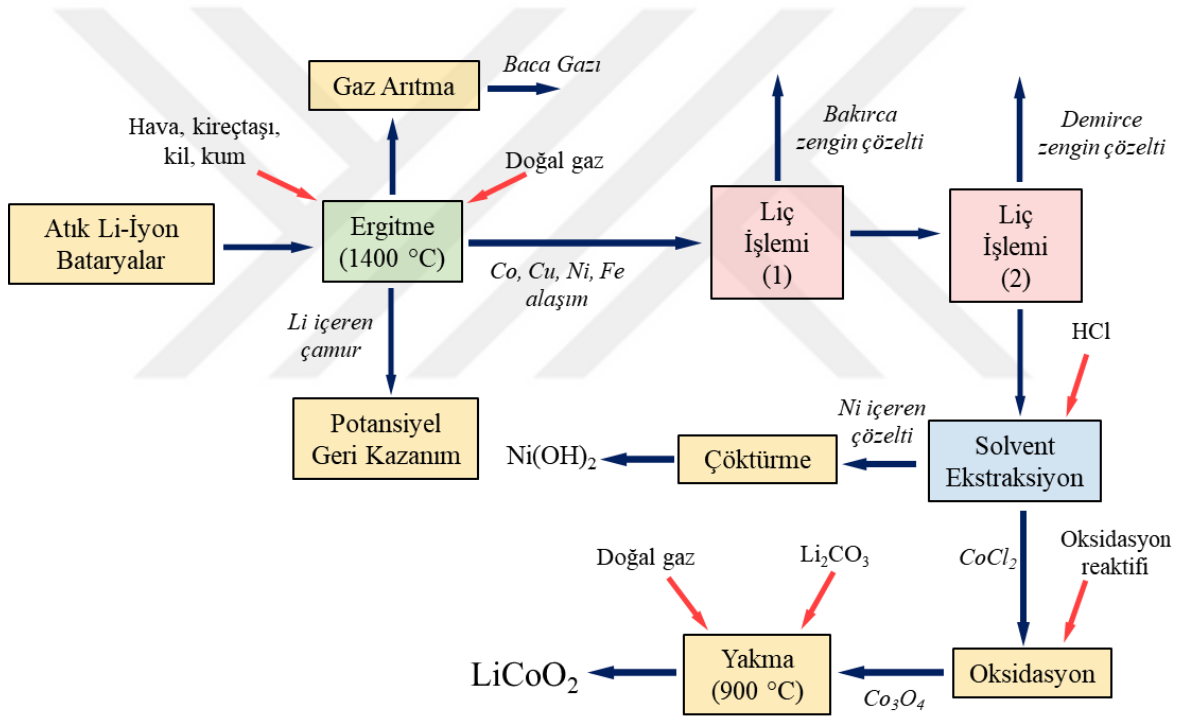
Kobalt üretimi günümüzde birincil kaynaklar dışında, geri dönüşüm (ikincil kaynaklar) ile sağlanmaktadır. Kobaltın öncelikli kullanım alanları olan batarya ve alaşımlar, kullanım ömürlerini doldurduklarında önemli bir kobalt kaynağı haline gelmektedir. Kobaltın yüksek oranlarda kullanıldığı batarya tipleri NMC (lityum nikel magnezyum kobalt oksit, LiNiCoMnO_2), NCA (lityum nikel kobalt alüminyum oksit, LiNiCoAlO_2), LCO (Lityum kobalt oksit, LiCoO_2) katot bataryalardır ve NMC %10-30 Co, NCA %10-15 Co ve LCO %60 Co içermektedir (Azevedo vd., 2018; Alves Dias vd., 2018; Avrupa Komisyonu, 2020c; Nickel Institute, 2018). Alaşımlarda ise kullanım alanına göre oldukça değişken oranlarda kobalt kullanımı söz konusudur. Örneğin süper alaşımlarda >%39 Co, mıknatıs

türlerinde ise %49-66 Co bulunabilmektedir (Kotnis, 2018). Çok özel amaçlarla üretilen bazı süper alaşımlarda (örn: sağlık alanında) oran %70'e kadar çıkabilmektedir (Tanzi vd., 2019). Dünya'daki en yüksek kobalt tenörlü cevherler (%1,1 Co) dahi düşünüldüğünde alaşım ve elektronik atıkların ne kadar ciddi bir kobalt potansiyeli olduğu görülmektedir. AB'nde ömrünü tamamlamış ürünlerden geri dönüşüme girme oranı kobaltın %22'dir (Avrupa Komisyonu, 2020d). Birleşmiş Milletler Çevre Programı'nın raporuna göre hammadde olarak üretimde kobalt kullanan üreticilerin, kullandıkları kobaltın sadece %32'sinin atıklardan geri dönüşüm ile sağlandığı tahmin edilmektedir (UNEP, 2011). Bu da üretimde hammadde olarak kullanılan kobaltın çok büyük bir kısmının birincil kaynaklardan (cevherlerden) sağlandığını göstermektedir.

Kobalt geri kazanım çalışmaları geleneksel ve laboratuvar ölçekli çalışmalar olarak ikiye ayrılmaktadır. Geleneksel çalışmalar günümüzde endüstriyel ölçekte kobaltın geri kazanımında uygulanan ve geri kazanım oranlarına doğrudan etki eden çalışmalardır. Laboratuvar ölçekli çalışmalar ise yeni teknik ve teknolojilerin araştırıldığı ve geliştirildiği çalışmalardır (Kotnis, 2018). Laboratuvar ölçekli sayısız araştırma mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları endüstriyel ölçekte uygulanan proseslerin (ergitme/asit liçi + solvent ekstraksiyon/elektro-kazanım) geliştirilmesine yönelik benzer yöntemlerin uygulandığı çalışmalar iken (Takahashi vd., 2020; Keller vd., 2021; Liu vd., 2021) bazıları ise biyoliç (Marcincakova vd., 2016; Ghassa vd., 2020; Zeng vd., 2012; Roy vd., 2021), flotasyon (Sloop vd., 2020; Zhan vd., 2018) ve sadece fiziksel zenginleştirme yöntemlerinin (Huang vd., 2018; Ruan ve Xu, 2016; Huan vd., 2019; Li vd., 2016) araştırıldığı çalışmalardır. Günümüzde endüstriyel ölçekte kobalt geri kazanımı genellikle hurda bataryalardan sağlanmaktadır. Bataryalar dışında evsel elektronik atıklardan (bilgisayar, telefon vb.) seramiklerden, pigmentlerden ve çeşitli alaşımlardan (elmas katkılı kesici uçlar, diğer sert metal uygulamaları ve mıknatıslar) geri kazanım uygulamaları mevcuttur. Endüstriyel ölçekte pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin ayrı ayrı uygulandığı ya da bir arada uygulandığı prosesler geliştirilmiştir. Dünya'daki bataryalardan kobalt geri kazanımı gerçekleştiren bazı firmalar ve uyguladıkları yöntemler Tablo 1.2'de sunulmuştur.

Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin bir arada kullanıldığı Umicore ve sadece hidrometalurjik yöntemin kullanıldığı Recupyl Valibat firmalarına ait akım şemaları sırasıyla Şekil 1.5 ve Şekil 1.6'da verilmiştir. Hurda bataryalar öncelikle kademeli olarak düşük (300 °C), orta (700 °C) ve yüksek (1200-1450 °C) sıcaklıklarda döner fırınlarda muamele edilir. Sıcaklıktaki kademeli değişim ile düşük sıcaklıkta elektrotların

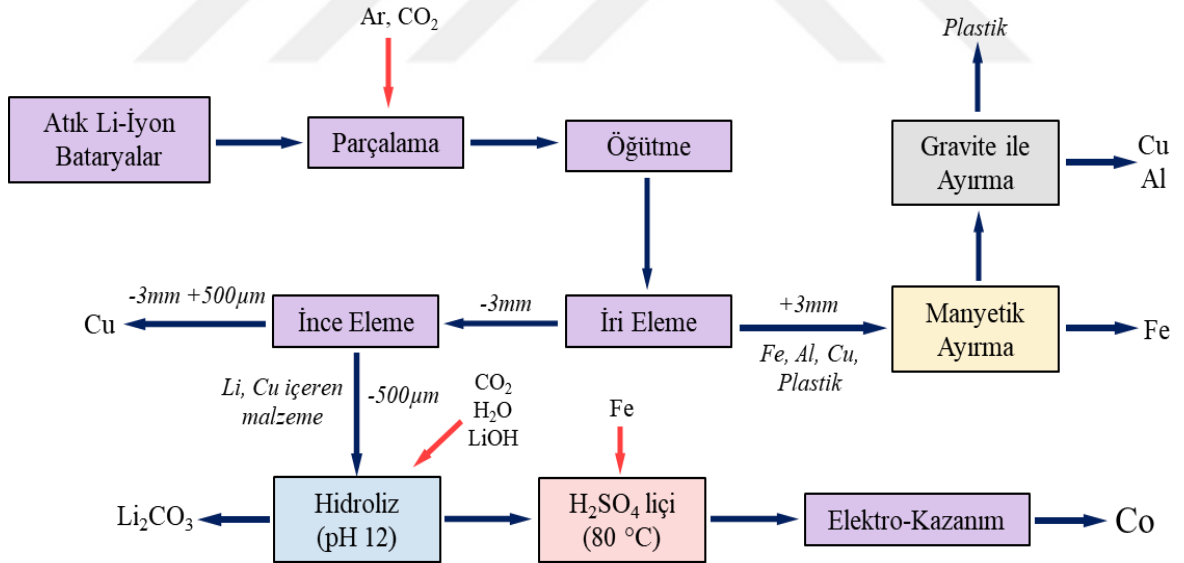
buharlaşması sağlanır, orta sıcaklıkta plastik kısımlar eritilir, yüksek sıcaklıkta ise ergitme ve indirgeme gerçekleştirilir. Fırından alınan malzeme kobalt, bakır, nikel ve demirden oluşan alaşım ve lityum-alüminyum içeren cüruf olarak iki kısımdan oluşmaktadır cüruf iki kısma ayrılır. Alaşım kısım iki aşamalı liç işlemine tabi tutularak önce bakır sonra demir kazanılmaktadır. Bu aşamada kullanılan liç reaktifi Umicore tarafından gizli tutulmaktadır. Katı-sıvı ayrımı sonrasında nikel ve kobalt içeren katı kısım hidroklorik asit (HCl) ile çözülmemektedir. Klorür ortamındaki nikel, hidroksit formunda ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) çöktürülürken, kobalt ise oksitleyicilerle kobaltus-kobaltik oksit (Co_3O_4) olarak çöktürülmektedir. Elde edilen kobaltus-kobaltik oksit, lityum karbonat (Li_2CO_3) ile 900 °C’de muamele edilerek lityum kobalt oksit (LiCoO_2) üretilmektedir (Gaines ve Dunn, 2014).



Şekil 1.5. Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin kullanıldığı kobalt geri kazanım tesisi (Umicore, Belçika) (Gaines ve Dunn, 2014)

Recupyl Valibat’a ait proseste ise hidrometalurjik yöntem kullanıldığı için daha düşük gaz emisyonu söz konusudur. Atık bataryalar öncelikle iki aşamalı boyut küçültme işlemine tabi tutulmaktadır. Birinci aşama, düşük hızda (11 dev/dk) çalışan döner parçalayıcıda ortama argon (Ar) veya karbondioksit (CO_2) verilerek gerçekleştirilmektedir. Gazlar sayesinde inert ortam oluşturularak şarj edilmiş piller içerisindeki lityum pasifleştirilerek güvenli şekilde işlenmesi sağlanmaktadır. İkinci aşamada ise yüksek hızda

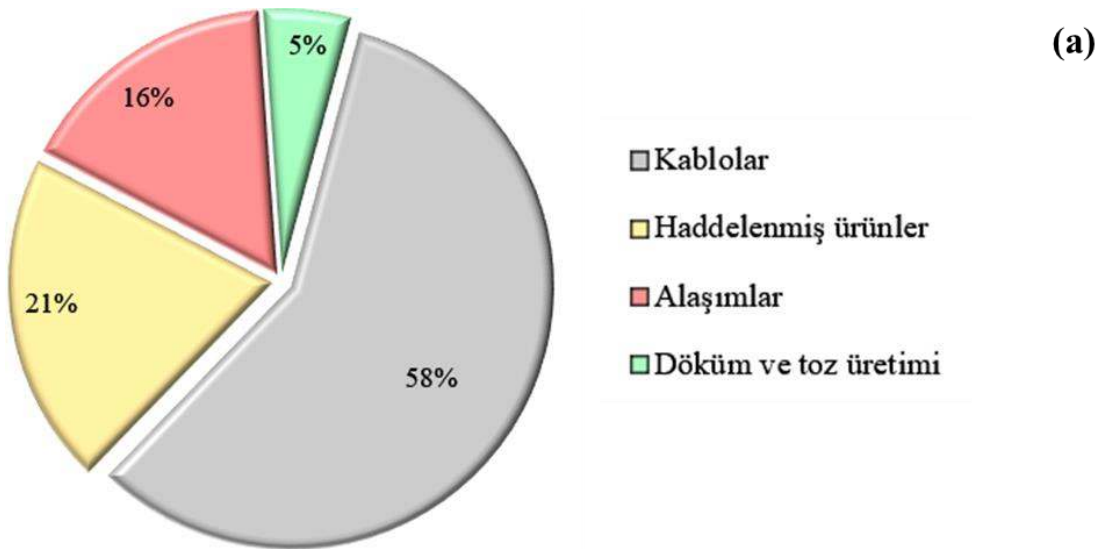
(90 dev/dk) öğütme işlemi gerçekleştirilerek titreşimli elek ile 3 mm altı malzeme ayrılmaktadır. Elek üstü (+3 mm) malzeme içerisinde demir, bakır, alüminyum gibi metaller ve plastik parçalar yer almaktadır. Manyetik ayırıcı ile elek üstü malzemeden demir uzaklaştırılır ve geriye kalan kısım içerisindeki plastik parçalar özgül ağırlık farkından yararlanılarak (densimetrik masada) ayrılmaktadır. Elek altı (-3 mm) malzeme ise tekrar 500 μ m'lik elek ile eleme işlemine tabi tutulmaktadır. İkinci eleme işlemi sonrası elde edilen elek üstü malzeme (-3 mm+500 μ m) yüksek oranda bakır içermektedir. Elek altı (-500 μ m) malzemesinde sadece <0,3 bakır bulunmaktadır. Yüksek miktarda lityum ve kobalt içeren ince boyutlu malzeme daha sonra pH 12'ye ayarlanmış su ile karıştırılarak lityumun çözünmesi sağlanır ve grafit yüzdürülerek uzaklaştırılır. Bu aşamada CO₂ ilavesi ile lityumun karbonat bileşiği (Li₂CO₃) olarak kazanımı mümkündür. Katı-sıvı ayırımı sonrası katı kısım 80 °C'de sülfürik asit (H₂SO₄) liğine tabi tutularak kobaltın çözeltiye alınması sağlanır ve elektro-kazanım ile kobalt metali elde edilir. Elektro-kazanım öncesinde yüklü liç çözeltisine sodyum hipoklorit (NaClO) ilave edilerek kobaltın Co(OH)₂ olarak çöktürülmesi mümkündür.



Şekil 1.6. Hidrometalurjik yöntem ile kobalt geri kazanımı gerçekleştirilen proses (Recupyl Valibat, Fransa) (Velázquez-Martínez vd., 2019)

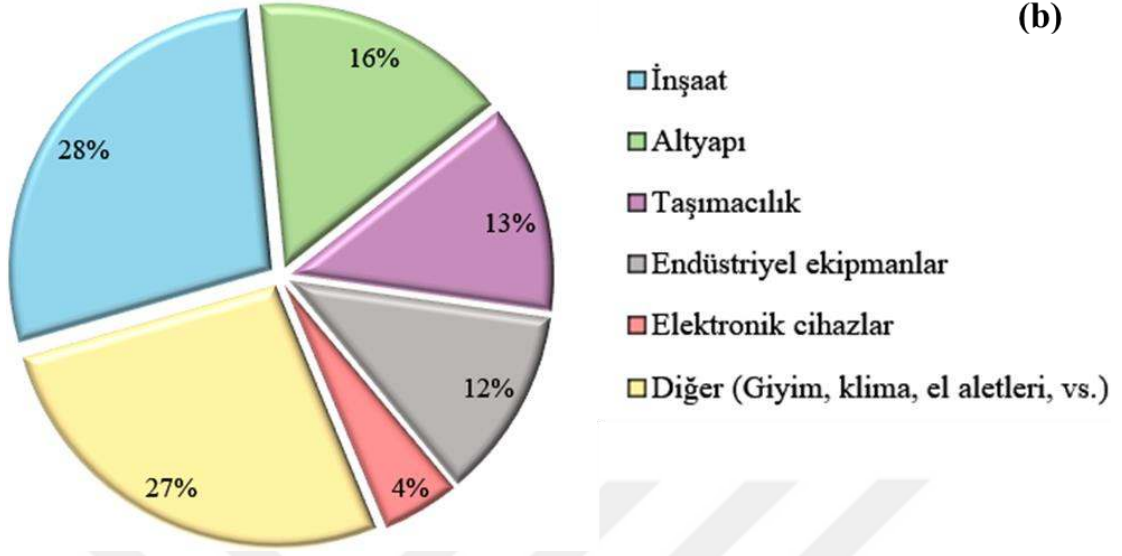
1.3. Bakır

Bakır normal şartlar altında su ile reaksiyona girmeyen ancak oksijen ile çok yavaş reaksiyona giren bir metaldir. Bu yavaş reaksiyon ile bakırın üzerinde oluşan koyu kahverengi bir bakır oksit tabakası oluşmaktadır ve bu tabaka bakırın aynı zamanda daha fazla oksitlenmesinin de önüne geçmektedir. Ayrıca oksitleyici olmayan koşullarda asitlere (HCl, H₂SO₄, CH₃COOH) direnç göstermekte ve çözünmemektedir (Avrupa Komisyonu, 2020e). Mükemmel iletkenlik kabiliyetinden dolayı çeşitli alanlarda (elektrik, telefon, internet vs.) kullanılan kabloların üretiminde kullanılmaktadır. Hatta diğer metallerin iletkenliklerinin karşılaştırılmasında standartları belirleyen malzemedir. Dayanıklılık, işlenebilirlik, yüksek hassasiyet ve toleransla dökülebilmeleri nedeniyle birçok alaşım üretiminde kullanılmaktadır (ICSG, 2022). Dünya’da 2019 yılı için bakırın, hammadde olarak kullanımına ve kullanıldığı endüstrilere göre dağılımı sunulmuştur (Şekil 1.7) (IWCC/ICA, 2022). Hammadde olarak kullanılan bakırın %58’i kablo üretiminde değerlendirilmektedir. İkinci sırada ise haddelenmiş (soğuk/sıcak şekillendirilmiş) malzemelerin (folyo, levha, şerit, botu vs.) üretimi (%21) gelmektedir (Şekil 1.7a). Kullanıldığı endüstrilerde ise ilk sırada (%28) inşaat endüstrisi gelmektedir. Daha sonra ise güç aktarım, iletişim gibi birimleri kapsayan altyapı endüstrisi (%16) gelmektedir. Bakırın diğer kullanım alanları olarak kıyafetlerde, klimalarda, el aletlerinde vs. kullanılmaktadır (Şekil 1.7b).

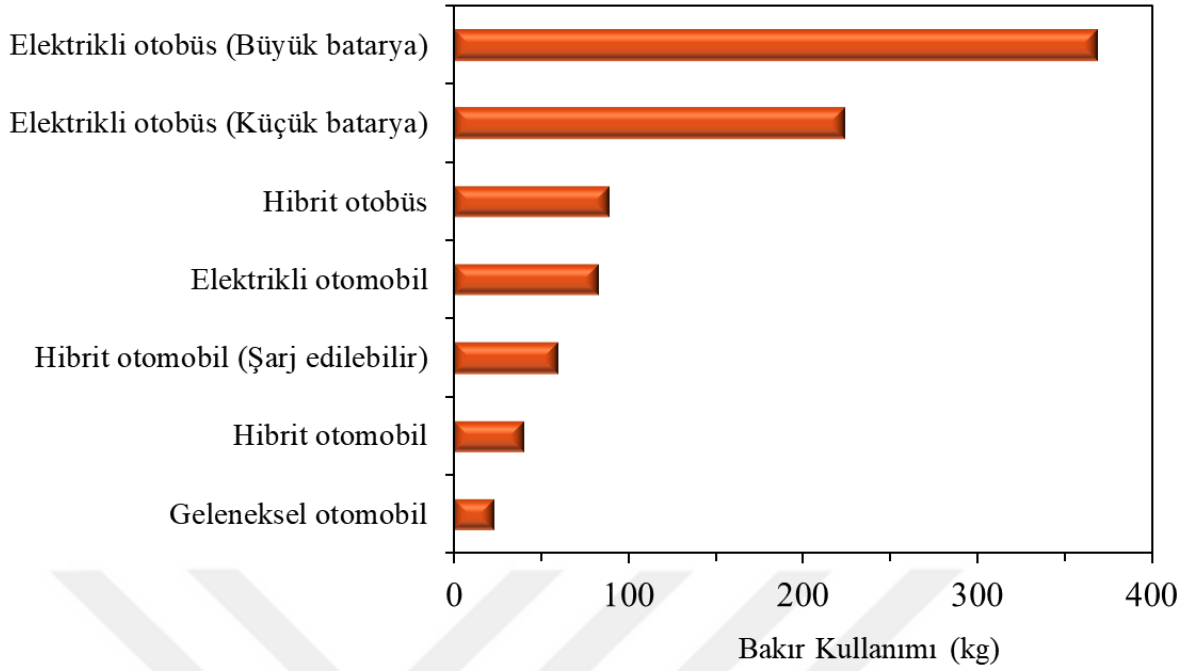


Şekil 1.7. 2019 yılı verilerine göre bakırın (a) Hammadde olarak kullanımı; (b) Kullanıldığı endüstriler (IWCC/ICA, 2022)

Şekil 1.7'nin devamı

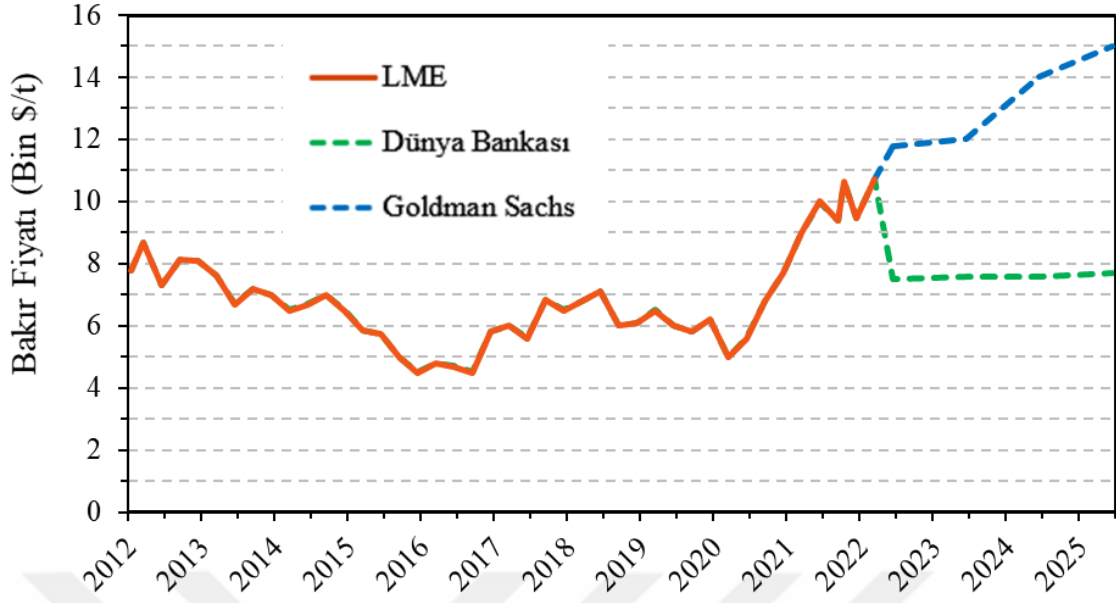


Bakır, büyümenin ve gelişmenin her zaman bir parçası olmuş ve talebi 20. yy boyunca sürekli artış göstermektedir. Gelişen teknoloji ve artan nüfus ile birlikte yaşam standartlarının artması bu artışın en önemli etkeni durumundadır (Rötzer ve Schmidt, 2020). Son yıllarda artan çevre bilinci ve buna bağlı gaz emisyonu kısıtlamaları temiz enerji talebini arttırmaktadır. Bu nedenle Dünya’da hidrokarbonların (petrol ve gaz) kimyasal enerjisine dayalı sistemden sürdürülebilir, elektromanyetik (güneş), kinetik (rüzgâr) ve jeotermal enerjilere dayalı temiz bir sisteme geçiş söz konusudur. Bakır, fiziksel özellikleri ile temiz enerji üretiminde enerjinin dönüşümü, transferi ve depolanması aşamalarında gerekli olan temel hammaddelerden biridir (Snowdon vd., 2021). Özellikle otomotiv sektöründe elektrikli ve hibrit (akaryakıt+elektrik) araçların üretiminin artması gelecek yıllarda bakıra olan talebin daha da artacağını göstermektedir. Öyle ki geleneksel içten yanmalı motorlu bir otomobil üretiminde 23 kg bakır kullanılırken hibrit otomobilde 40 kg, elektrikli otomobilde 83 kg bakır kullanılmaktadır. Hatta otobüs gibi daha büyük araçlarda batarya büyüklüğüne bağlı olarak bakır kullanımı 224-369 kg’a kadar çıkmaktadır (Şekil 1.8) (ICSG, 2022). Analistler tarafından yapılan tahminlere göre temiz enerji gelişmeleri ile bakır talebinin 2030 yılında 6 kat (5,4 milyon ton) artacaktır. Gelişmelerin önemli derecede yaygınlaşması durumunda ise 9 kata (8,7 milyon ton) çıkması beklenmektedir (Snowdon vd., 2021).



Şekil 1.8. Geleneksel ve elektrikli araçlarda bakır kullanımı (ICSG, 2022)

2012 yılından itibaren bakır fiyatları Şekil 1.9’da sunulmuştur (LME, 2022b). 2020 yılı ilk çeyreğinde Covid-19 pandemisinin etkisiyle piyasalarda arz ve talep belirsizlikleri yaşanmıştır. Dünya’nın en önemli bakır kullanımına sahip ülkesi olan Çin’in ekonomisindeki %20 düşüş ile birlikte bakır fiyatları da %19,6 düşmüştür (Akçil vd., 2020). Sonrasında 2022 yılına kadar fiyatlar yaklaşık iki katına yükselmiştir. Bunun sebebi olarak Covid-19 pandemisi nedeniyle üretimdeki azalma ve ekonomideki toparlanma süreci sonrasında Çin tarafından gelen güçlü talep gösterilmektedir (Avrupa Komisyonu, 2022). Fiyatlar 2021 yılı Nisan ayında Goldman Sachs Danışmanlık tarafından yapılan tahminlere göre 2025 yılına kadar kademeli olarak artmaya devam ederek 15 \$/t’a ulaşması beklenmektedir (Snowdon vd., 2021). Diğer taraftan aynı dönem için Dünya Bankası’nın tahminleri fiyatların 7,5-7,7 \$/t seviyelerinde sabitleneceği yönündedir (Dünya Bankası, 2021).

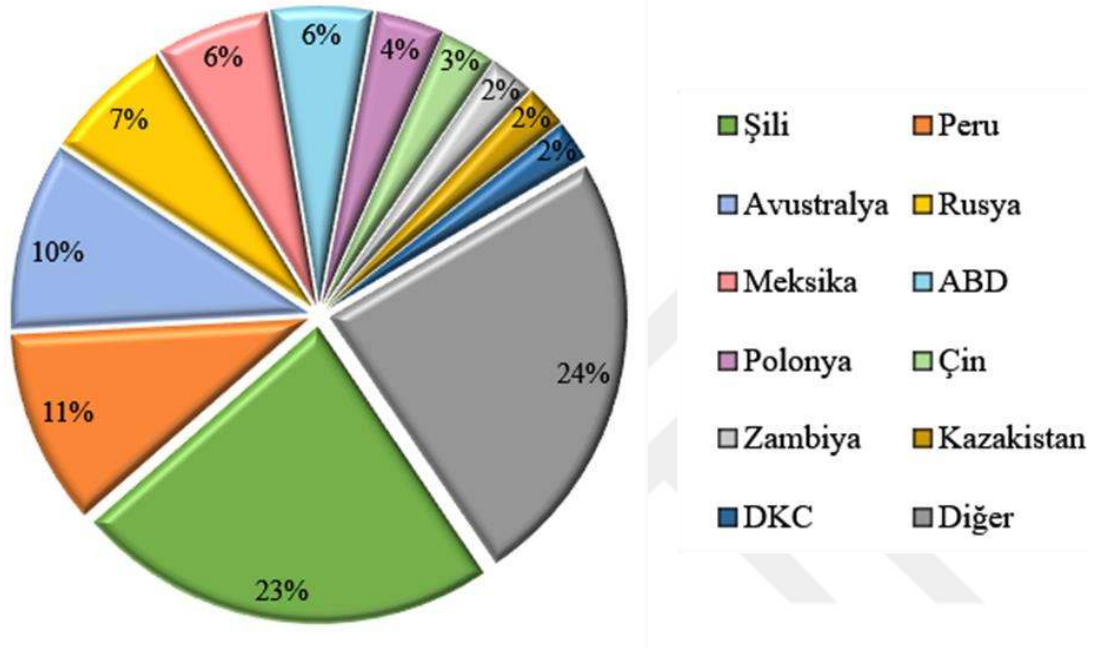


Şekil 1.9. 2012-2022 yılları arasında kobalt fiyatlarındaki değişim (LME, 2022b; Snowdon vd., 2021, Dünya Bankası, 2021)

1.3.1. Birincil ve İkincil Kaynaklardan Bakır Üretimi

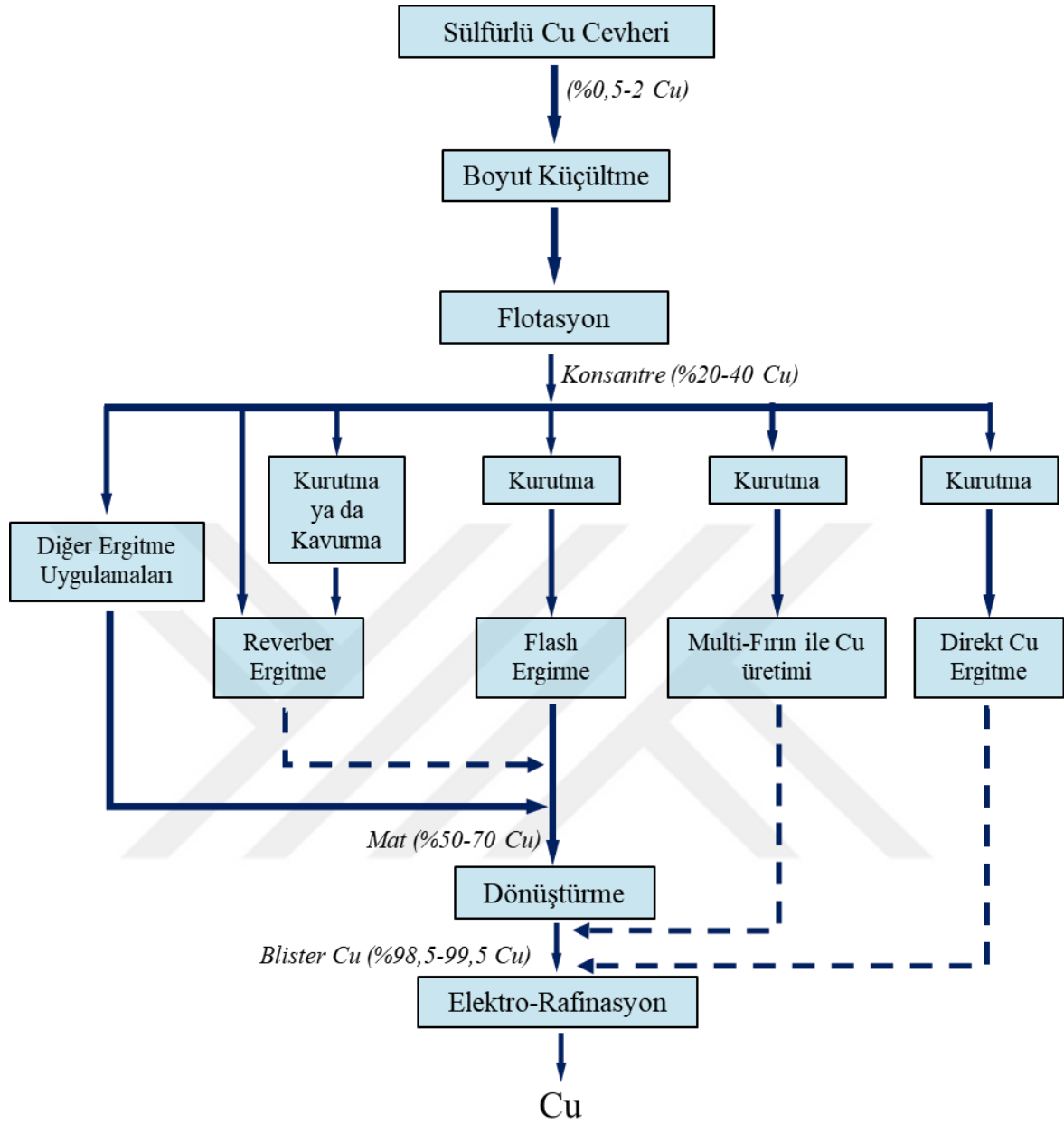
Bakır, yer kabuğunda en yaygın bulunan elementler sıralamasında 25. sırada yer almaktadır. Ancak bir bakır yatağının ekonomik ve teknik unsurlardan dolayı işletilebilmesi için asgari gerekli olan bakır tenörü açık işletme için %0,5, yeraltı işletmesi için ise %1,0 olarak kabul edilmektedir (TMMOB, 2022a). Dünya’da 150’den fazla bakır minerali vardır ancak bunlardan sadece 10 tanesi ekonomik öneme sahip minerallerdir. Birincil kaynaklardan (cevher) üretilen bakırın %50’si kalkopirit (CuFeS_2) mineralinden üretilmektedir (Avrupa Komisyonu, 2020e). 2020 yılı verilerine göre en yüksek bakır rezervine sahip ülke Şili (200 milyon ton, %23) iken onu daha sonra Peru (92 milyon ton, %11) ve Avustralya (88 milyon ton, %10) takip etmektedir. Ülkelerin bakır rezervleri Şekil 1.10’da sunulmuştur. Çin (1,7 milyon ton, %9) cevherlerden bakır üretiminde Şili (5,7 milyon ton, %28) ve Peru’dan (2,2 milyon ton, %11) sonra üçüncü sıradadır. Ancak kobalt üretiminde de olduğu gibi rafine bakır üretiminde de Dünya’da %40 oranla lider durumundadır. Birincil kaynaklardan bakır üretiminde lider olan Şili rafine bakır üretiminin %10’nunu gerçekleştirmektedir. Genel olarak bakır üretimi 2019 yılına (20,4 milyon ton) göre 2020 yılında (20 milyon ton) Dünya’da %2 azalmıştır. Bu azalmada en önemli etki Covid-19 pandemisine aittir. Diğer taraftan rafine bakır üretimi %2 (24,5 milyon tondan 25 milyon tona) artış göstermiştir (U.S. Geological Survey, 2021). Rafine bakır üretimi ikincil

kaynaklardan geri dönüşümle de sağlanmaktadır ve Dünya’da geri dönüştürülmüş bakırın kullanım oranı 2018 yılı itibariyle %32 olarak tahmin edilmektedir (ICSG, 2022). 2020 yılında üretilen rafine bakırın %25’i geri dönüşüm ile elde edilmiştir (U.S. Geological Survey, 2021). Avrupa’da bakırın geri dönüşüm oranı %17 olarak tahmin edilmektedir (Avrupa Komisyonu, 2020e).

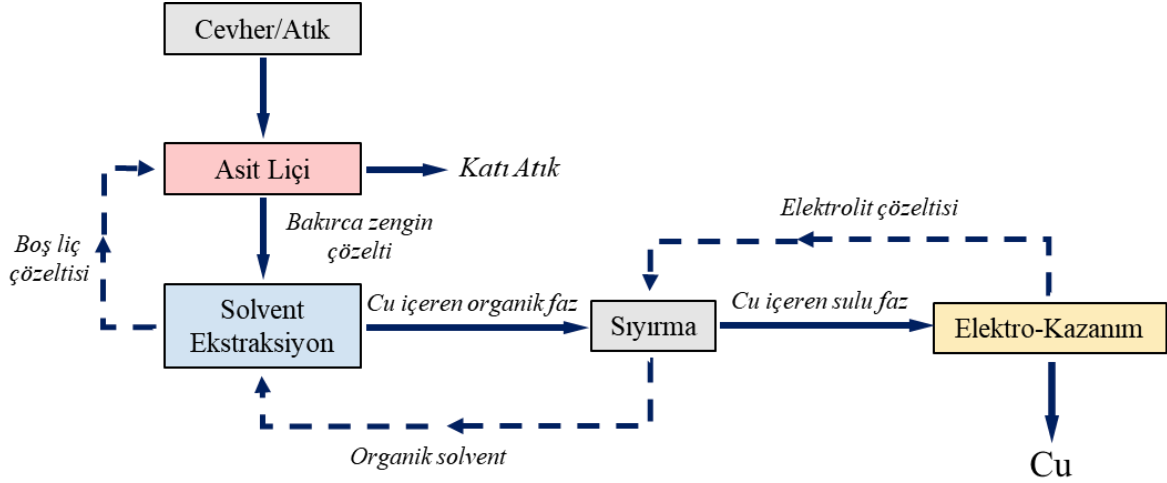


Şekil 1.10. Dünya bakır rezervleri (2020) (U.S. Geological Survey, 2021)

Birincil kaynaklardan bakır üretimi genellikle sülfürlü cevherden (Cu_2S , CuS , CuFeS_2) (%0,5-2 Cu) flotasyon yöntemi ile zenginleştirilerek sağlanmaktadır. Boyut küçültme işlemleri sonrasında (-200 μm) flotasyon ile elde edilen konsantre tipik olarak %20-40 bakır içermektedir. Rafinasyon aşamasında ilk olarak ergitme (pirometalurji) uygulanarak mat (%50-70 Cu) elde edilir. Dönüştürücüde (oksidasyon) işlenen mattan ise %98,5-99,5 bakır içeren kabarcıklı döküm (blister bakır) elde edilir. Daha sonra elektro-kazanım ile yüksek saflıkta ($\geq$ %99,5 Cu) bakır üretilir (Şekil 1.11) (ICSG, 2022; Lossin, 2007; Drescher, 2001). Alternatif olarak genellikle oksitli (CuCO_3 , Cu(OH)_3 , CuSO_4 , $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Cu_2O) düşük bakır içerikli cevherlerden ve ikincil kaynaklardan bakır üretiminde hidrometalurjik yöntemler de uygulanmaktadır. Proses asit liçi sonrası solvent ekstraksiyon ve elektro-kazanım ile tamamlanmaktadır (Şekil 1.12) (Drescher, 2001).



Şekil 1.11. Cevherlerden geleneksel bakır üretimi (Lossin, 2007)



Şekil 1.12. Bakır üretiminde hidrometalurjik proses (Dresher, 2001)

Bakır, herhangi bir kayıp olmadan ve saf olarak geri kazanılabilen bir hammadDEDİR. İkincil kaynaklardan geri dönüşüm ile kazanımı cevherlerden kazanıma göre %80-90 daha düşük enerji ile mümkündür (ICA, 2022; Samuelsson ve Björkman, 2014). İkincil kaynak olarak hayatımızın her alanında kullanılmakta olan materyallerden yararlanılmaktadır. Geri dönüşümde değerlendirilen malzemelerin bakır içerikleri Tablo 1.3'te sunulmuştur (Samuelsson ve Björkman, 2014).

Tablo 1.3. Geri dönüşümde değerlendirilen malzemelerin bakır içerikleri ve kaynakları (Samuelsson ve Björkman, 2014)

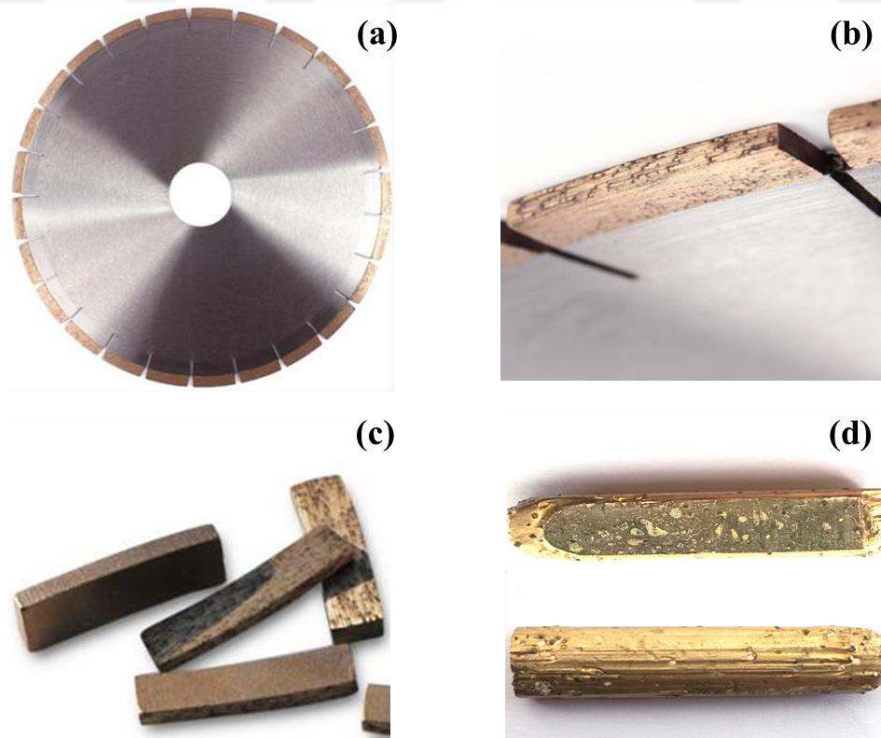
Materyal	Cu İçeriği (%)	Kaynak
Saf bakır hurdalar	99	Kablo, levha, şerit, boru vs.
Bakır hurdalar	94-98	Çeşitli alaşımsız teller
Düşük bakırlı hurdalar	88-92	Sac, kazan, tel, oluk
Pirinç hurdalar	75-85	Makine parçaları, bağlantı parçaları
Parçalanmış materyaller	60-65	Arabalar
Elektronik hurda	5-30	Elektronik cihazlar
Bakır cüruf	1-8	İzabe
Bakır toz	1-50	İzabe

1.4. Kritik Metal Kaynağı Olarak Kesici Uçlar ve Atık Potansiyeli

Ticari anlamda, ekonomik olarak uygun boyutlarda blok olarak kesilip çıkarılabilen, kesilip, cilalanıp, parlatılabilen kayalara doğal taş denilmektedir. 7,8 milyar m³ (dünya rezervinin %40'ı) doğal taş (mermer, traverten, granit) rezervine sahip olan Türkiye, Dünya'nın en zengin mermer yataklarının bulunduğu alp kuşağında yer almaktadır. Ayrıca Dünya doğal taş üretiminin de %21'i Türkiye'ye aittir. Doğal taş olarak sınıflandırılan mermer ve travertenler, Türkiye doğal taş ihracatında önemli bir paya sahiptir. Dünya mermer üretimindeki artışa paralel olarak, mermer üretim teknolojisinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ülkemizde 1.717 adet mermer işletme izinli ruhsat sahası (mermer ocağı), küçük ve orta ölçekli yaklaşık 2.000 fabrika ve 9.000 atölye bulunmaktadır. Bu tesislerde yaklaşık 300.000 kişi istihdam edilmektedir. Üretimin tamamına yakını özel sektör tarafından yapılmaktadır. Türkiye yıllık doğal taş üretimi 2010 yılında yaklaşık 4,3 milyon m³ civarında iken 2012 yılında yaklaşık 5,3 milyon m³ olarak gerçekleşmiştir. Doğal taş işleme tesislerinin toplam plaka üretim kapasitesi 6,5 milyon m² civarındadır. 2009 yılında ülkemiz, mermer ve traverten üretiminde dünyada üçüncü sırada yer almıştır. Türkiye'de 2018 yılında yaklaşık 16,5 milyon ton doğal taş üretimi yapılmıştır (URL-1, 2021). Mermercilik sektöründe blok üretimi, levha üretimi, şekil verme ve düzeltme aşamalarında dik testere (lama), dairesel (disk) testere, oluk açma testereleri ve elmas teller gibi ekipmanlar kullanılmaktadır (Büyüksağış, 2004). Kullanılan testerelerin tüm çevresi (dişleri) uygulama koşullarına göre farklı özelliklerde üretilen, yenilenebilen kesici uçlardan (segmentlerden) oluşmaktadır (Skury vd., 2004).

Kesici uçlar, metalürji alanında sert metal (hard metal) olarak isimlendirilmektedirler. Toz metalurjisi yöntemiyle sıcak veya soğuk pres uygulamaları ile üretimleri yapılmaktadır. Kesici uçların üretimi esnasında ürünün aşındırıcılığını arttırmak amacı ile ortama sentetik elmas parçacıkları da ilave edilerek günümüzde kullanılan elmas katkılı kesici uçlar üretilmektedir (Şekil 1.13) (James, 2015; Çelik vd., 2011; Romanski, 2010). Testere kesici uçlarının matriksi, elmasları bir arada tutan bir bağlantı evresinden ve sinterleme koşullarında gözenekleri kapatmaya yarayan ve kesme koşullarında hızla aşınarak talaş akma kanallarını oluşturan bir dolgu evresinden oluşmaktadır. Yaygın olarak matriks, kobalt (Co), demir (Fe) ve bakır (Cu) tozlarının farklı kombinasyonları ile hazırlanmaktadır (Kumar vd., 2020). Bunların dışında tungsten (W), kalay (Sn), nikel (Ni) ve çinko (Zn) gibi metaller de alaşıma dahil edilebilmektedir. Özellikle, kobalt (Co), demir

(Fe) ve nikel (Ni), elmas ile yüksek uyuma sahip, onları çok dayanıklı şekilde tutan bağlayıcılardır (Kumar vd., 2020). Ancak bakır ve bakır alaşımlar (Cu-Sn, Cu-Sn-Ni, Cu-Sn-Fe, Cu-Sn-Co) elması sadece mekanik olarak tutabilmektedir (Kieback ve Sauer, 2000). Bu nedenle bakır ve bakır alaşımlardan oluşan matriks daha yumuşak olmaktadır ve daha çok sinterleme sonucu oluşan gözeneklerin doldurulması amacı ile dolgu olarak kullanılmaktadırlar (Ucun vd., 2010). Doğal taşların kesiminde kullanılan uçlardaki matriks, kesilecek malzemenin sertlik-aşındırıcılık özelliklerine bağlı olarak, elmas taneleriyle eşzamanlı aşınması gerekmektedir (Karagöz ve Zeren, 2001). Sert taşların kesiminde uç matriksinin yumuşak, yumuşak taşların kesiminde ise matriksin sert yapıda olması elmas tanelerini tutma yeteneğini artırmaktadır (Yılmaz, 2009). Çok yüksek dayanıma sahip uçların üretiminde tungsten (W), tungsten karbür (WC) ve tungsten karbür-kobalt (WC-Co) alaşımlar tercih edilmektedir. Uçların kobalt (Co) ve tungsten (W) içeriği sertliklerinde belirleyici roldedir (Ucun vd., 2010) Sertlik ve aşındırıcılık direncine göre (küçükten büyüğe) tercih edilen matriks türleri sırasıyla Cu ve Cu alaşımlar, Co-Fe-Ni alaşım, W ve WC'dür. Yapılacak modifikasyonlarla birlikte sıralama değişebilmektedir (Kieback ve Sauer, 2000).



Şekil 1.13. (a) Dairesel mermer kesme testeresi; (b) Testere üzerindeki kesici uçlar; (c) Kullanılmamış kesici uçlar (URL-2, 2022); (d) Atık kesici uç

Elmas tüketimi kesici uç üretiminde oldukça yüksektir. Öyle ki Avrupa’da üretilen sentetik elmasların %50’si doğal taş imalatında kullanılan testereler için tüketilmektedir (Çelik vd., 2011). Herhangi bir kesici uç üzerindeki elmas tanelerinin oranı % cinsinden ifade edilmektedir. Bir karat elmas 0,205 gramdır ve $4,4 \text{ karat/cm}^3$ %100 konsantrasyon (yoğunluk) olarak kabul edilmektedir. Bu değerlere göre, kesilecek taşın fiziko-mekanik ve mineralojik-petrografik özelliklerine bağlı olarak, elmas içeriği %20-40 civarında (294-840 μm) olan kesici uçlar doğal taşların kesimi için uygun olmaktadır (Yılmaz, 2009; Bayram, 2021). Dolgu içeriğinin yanı sıra uç üzerine gömülü haldeki elmas tanecik boyutları kesim performansını önemli derecede etkilemektedir (Aktaş, 2012). Genel olarak kesilecek malzeme sertleştikçe kesici uç içerisindeki elmasların boyutu küçülmekte ve miktarları artmaktadır (Büyüksağış, 2004; Bayram, 2021). Çünkü sert malzeme kesiminde iri elmasın ilerlemesi yavaş olacağı için elmasın matriksten kopması veya aşınarak körelmesi söz konusu olmaktadır (Bayram, 2021). Kesici uçların yani sert metallerin başka alaşımlara veya çeliğe (testereler) kaynak işleminde, dayanıklılığı yüksek olması için yüksek oranda gümüş (Ag) (~%25-70) yanında bakır (Cu), kalay (Sn), kadmiyum (Cd) gibi metalleri içeren lehim çubukları veya tozları kullanılmaktadır (Şekil 1.13d) (Oliveira vd., 2007). Dolayısıyla atık soketlerin testere ile temas eden ara yüzeylerinde gümüşçe zengin lehim kalıntıları mevcuttur. Bu nedenle atık soketler kobalt ve bakırın yanı sıra gümüş kazanımı için de ciddi bir geri dönüşüm kaynağı olma potansiyeline sahiptir. 2020 yılı itibariyle birincil kaynaklardan (cevherlerden) 24,4 bin ton ve ikincil kaynakların (mücevher, endüstriyel atıklar, para, fotoğrafçılık, kablo) geri dönüşümünden 6,6 bin ton olmak üzere toplam yaklaşık 30 bin ton gümüş üretilmiştir. Covid-19 pandemisinin de etkisi ile 2020 yılında 2019 yılına göre gümüş üretimi birincil kaynaklardan %5,9 azalırken, ikincil kaynaklardan %7 artmıştır. Bu durum gümüş için de atıklardan geri kazanımın ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. İkincil kaynaklardan geri dönüşüm ile gümüş üretiminin yarıdan fazlası lehim uygulamalarının da yer aldığı endüstriyel atıklardan sağlanmaktadır (The Silver Institute, 2021).

Sektörde kullanılan tüm dairesel ya da profil testereler, kullanım ömürleri tamamladıktan sonra yeni uçlar takılmak üzere firmalara geri gönderilmektedir. Sökülen aşınmış uçlar yenileriyle değiştirilir ve oluşan atıklar hurdaya verilmektedir. Bu atık kesici uçların yurt dışından gelen alıcılar tarafından toplandığı ve yurt dışına götürüldüğü bildirilmiştir (Solak, 2015).

1.4.1. Kesici Uç Atıklarının Çevresel Etkileri

“Sert metaller/alaşımlar” yaygın olarak kesici ve aşındırıcı malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Sert metal üretiminde en yaygın olarak kullanılan metal tungstendir. Tungsten karbür (WC) aşınmaya karşı dirençli bir kompozit malzemedir ve genellikle kobalt ile birlikte sinterlenerek sert metal üretiminde kullanılmaktadır. Madencilik ve petrol endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan kesici uçlar %60-97 tungsten içermekle birlikte kobalt (Co), demir (Fe), bakır (Cu) ve titanyum (Ti) gibi metaller de içermektedir (Katiyar ve Randhawa, 2020). Ayrıca kullanıldığı alana göre içeriklerinde nikel (Ni), alüminyum (Al), gümüş (Ag), tantal (Ta) ve niyobyum (Nb) gibi metaller de bulunmaktadır (Katiyar vd., 2014; Katiyar ve Randhawa, 2020; Zeiler vd., 2021). Özellikle ağır metaller yüksek toksik etkileri nedeniyle çok düşük salınım miktarlarında dahi çevresel açıdan önemli risk oluşturmaktadırlar (Hashim vd., 2011).

Kontrolsüz ve uygun olmayan koşullarda depolanan atıkların bünyelerinde bulunan metaller doğal koşulların (yağmur, kar vb.) etkisi ile çözünerek toprağa/suya karışmakta ve bunun sonucunda çevre kirliliğine neden olabilmektedir (Aleksander-Kwaterczak ve Helios-Rybicka, 2009). Atıklardan metallerin çevreye salınımı, atığın özelliklerine (atığın tane boyutuna, metal içeriğine vs.) bağlı olmakla birlikte, atığın maruz kaldığı dış etkilere (ortam sıcaklığı, yağmurun asidikliği vs.) bağlıdır (Atalay ve Dinçer-Ateşok, 2014). Katı atıkların potansiyel çevresel etkilerini belirlemek amacıyla farklı kurumlar tarafından belirlenen atık karakterizasyon testleri kullanılmaktadır. Çevresel karakterizasyon için yaygın olarak kullanılan testler Tablo 1.4’te sunulmuştur. Başlıca tercih edilen karakterizasyon testleri, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından oluşturulan Toksisite Karakteristik Liç Prosedürü (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP) (USEPA, 2022b), Sentetik Çöktürme Liç Prosedürü (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, SPLP) (USEPA, 2022c) testleri ve Avrupa Komisyonu tarafından oluşturulan Avrupa Standart Liç Testi’dir (European Standard Leaching Test, EN-12457) (EC, 2022).

TCLP testleri, atığın asidik koşullar içerisinde, depolandığı sahada birkaç yıl süreyle kalması ile oluşan hali esas almaktadır. Bu prosedürde, bu koşullarda atıktan organik/inorganik madde salınımının ön görülmesi ve salınım oranına bağlı olarak çevreye karşı etkisinin (zararlı veya inert) tespiti amaçlanmaktadır. SPLP testleri, yüzeyin altında veya üstünde bulunan atığın, asidik yağmur sularının etkisiyle oluşabilecek organik/inorganik madde salınımının ön görülmesi amacıyla uygulanmaktadır. EN-12457

testleri ise atığın yaklaşık nötr pH'a sahip sulu koşullar altında organik/inorganik madde salınımının ön görülmesi amacıyla uygulanmaktadır.

Tablo 1.4. Çevresel karakterizasyon amacıyla yaygın olarak kullanılan testler (Ahlatcı vd., 2017)

Yöntemin adı	Amacı/simüle ettiği durum	Kaynak
Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)		(USEPA, 2022b)
Extraction Procedure Toxicity (EP-Tox)	Atık karakterinin belirlenmesi	(USEPA, 2022d)
California Waste Extraction Test (WET)	(inert/zararlı)	(CalEPA, 2022)
European Standard Leaching Test (EN-12457)		(EC, 2022)
Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)	Atığın asidik yağmur suyuna maruz kalması durumundaki organik/inorganik madde salınımları	(USEPA, 2022c)
Multible Extraction Procedure (MEP)		(USEPA, 2022a)
Shake Extraction of Solid Waste with Water (ASTM D3987-12)	Katı atığın çözeltinin pH'sını etkileyen en önemli parametre olduğu koşuldaki metal salınımları	(ASTM, 2012)
TCLP yöntemine benzemektedir. TCLP geliştirildikten sonra bu yöntemin yerini almıştır; USEPA: ABD Çevre Koruma Ajansı; CalEPA: California Çevre Koruma Ajansı; EC: Avrupa Komisyonu; ASTM: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu		

1.5. Kesici Uç Atıklarından Metallerin ve Elmasın Geri Kazanımı

Sert metallerin/alaşımların yaygın olarak kullanılmasından dolayı atık potansiyelinin yüksek olması ve beraberinde oluşan ekonomik ve çevresel kaygılar nedeniyle geri kazanım ile ilgili çalışmalar artarak devam etmektedir. Çalışmalar özellikle tungsten içeren atıklardan tungsten geri kazanımı üzerine yoğunlaşmıştır (Shibata vd., 2014; Ahlatcı vd., 2021). Tungsten içeren atıklar tungstenin yanı sıra ciddi oranlarda kobalt bulunması, atıkların

kobalt geri kazanımı için de değerlendirilebileceğini ve böylelikle batarya üretimi için hammadde üretimi yapılabileceği düşünülmektedir (Zeiler vd., 2021). Madencilik ve inşaat sektörleri tungsten tüketimin %21'ini oluşturmaktadır. Bu da bu sektörlerde ciddi bir kesici uç atığı potansiyelinin bir göstergesi olarak görülebilir. Tungsten karbür atıklardan küresel geri kazanım oranının ortalama %46 olduğu, geri kazanımın uygulandığı bu atıkların ise %55-80 oranında kesici uçlardan oluştuğu tahmin edilmektedir (Zeiler vd., 2021).

Atık kesici uçların geri kazanımında direkt geri kazanım ve metalürjik (yarı-direkt veya endirekt) geri kazanım yöntemleri uygulanmaktadır. Direkt geri kazanım proseslerinin temeli çok sert ve dayanıklı olan atıkları uygun fiziksel ve/veya kimyasal prosesler ile gevrekletirerek ufalamak ve toz boyutuna getirmektir. Bu prosesler, atıkları ufalanabilir hale getirmek için yüksek basınçlı ve hızlı (ses hızının iki katı) havanın kullanıldığı soğuk hava prosesi (Cold Stream Process), eriyik çinkonun kullanıldığı çinko prosesi (Zinc Process) ve yüksek sıcaklıklarda (800-1000 °C) oksidasyonun ve indirgemenin uygulandığı oksitleme-indirgeme prosesidir. Direkt geri kazanım yöntemlerinin en önemli eksiklikleri her atık tipi için uygun olmamalarıdır. Metalürjik geri kazanım yöntemleri ise hidrometalürjik (liç), pirometalürjik (ergitme) ve elektrometalürjik (elektro-çözünme) yöntemlerdir (Zeiler vd., 2021; Katiyar ve Randhawa, 2020). Hidrometalürjik yöntemler ile geri kazanımda, tungsten içeren atıklar konsantre alkali ya da asit çözeltilerinde liç işlemine tabi tutulmakta, yüksek saflıkta amonyum paratungstat (APT), tungsten, tungsten karbür yanı sıra başta kobalt olmak üzere birçok metal (Ni, Cu, Ag, Ta, Nb) kazanılabilmektedir (Katiyar vd., 2014; Katiyar ve Randhawa, 2020; Zeiler vd., 2021). Endüstriyel olarak en yaygın kullanımı olan asit hidroklorik asit (HCl)'tir. Bununla birlikte nitrik asit (HNO₃), sülfürik asit (H₂SO₄), ya da fosforik asit (H₃PO₄) kullanılmaktadır. Yeterince oksitleyici olan koşullarda organik asitler de tercih edilebilmektedir (HCOOH, CH₃COOH, CH₃CH₂COOH, vs.). Alkali koşullarda gerçekleştirilen geri kazanım çalışmalarında ise amonyum hidroksit (NH₄OH), sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) kullanılmaktadır. Ancak büyük ölçekli uygulamaları mevcut değildir (Zeiler vd., 2021). Liç işlemleri sonrasında çözeltiden metaller solvent ekstraksiyon, iyon değişimi, kristalizasyon, çöktürme yöntemleri ile yüksek saflıkta elde edilmektedir (Katiyar ve Randhawa, 2020). Tungsten karbür atıklardan tungsten ve kobaltın kazanımı için test edilen hidrometalürjik prosesler Tablo 1.5'te sunulmuştur (Katiyar vd., 2014).

Tablo 1.5. WC atıklarından metallerin kazanımı için hidrometalurjik prosesler (Katiyar vd., 2014).

Atık Tipi	Liç Reaktifi	Sıcaklık	Kazanım/Ürün
Semente karbür hurda	Amin çözeltisi	60 °C	Karbür
	CH ₃ COOH	60 °C	WC tozu
	HCl	140-195 °C	W metal
	H ₂ SO ₄	160-330 °C	W metal
	HCl	55-85 °C	W metal
	NaOH	120 °C	WC
WC-Co sert metal	CH ₃ COOH	40-80 °C	Co tozu
Metal-Seramik Alaşım	HCl	110 °C	WC tozu
WC içeren curuf	Kral suyu	100 °C	%99,97 saf APT
WC-Co sert metal	HNO ₃	25 °C	%99,7 saf Co metali
Sinter sert karbür blok	H ₃ PO ₄	46 °C	WC ve Co

Pirometalurjik yöntem ile geri kazanım, atıkların yüksek sıcaklıklarda uygun reaktiflerin varlığında (klorat/nitrat tuzlar, sodyum karbonat/hidroksit) ergitilmesi ve sonrasında sıcak su liçi ile gerçekleştirilmektedir. Ergitme sonrasında oluşan sodyum tungstat (Na₂WO₄) su ile liç edilerek diğer metallerden (Fe, Cu, Ag, Ta, Co, Mn, Ni) ayrılmaktadır (Zeiler vd., 2021) Başta yüksek enerji sarfıyatı olmak üzere pirometalurjik proseslerin hidrometalurjik proseslere göre birçok dezavantajı bulunmaktadır. Hidrometalurjik prosesler ile pirometalurjik proseslerin karşılaştırması Tablo 1.6'da sunulmuştur. Elektrometalurjik yöntem ile geri kazanımda ise alkali ya da asidik sulu ortamda elektro-kimyasal reaksiyon sonucunda metal kazanımı gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde atık anot iken platin folyo, grafit veya paslanmaz çelik katot olarak kullanılmaktadır (Katiyar ve Randhawa, 2020).

Tablo 1.6. Hidrometalurji ve pirometalurjinin karşılaştırması (Habashi, 1999; Rao, 2006)

	HİDROMETALURJİ	PİROMETALURJİ
AVANTAJLAR	+ Daha düşük sıcaklık (100 °C'nin altında) gereksinimi	+ Metal sülfürlerin metallerin kazanımı amacıyla ön işlemsiz muamelesi mümkün
	+ Düşük tenörlü cevherlerde uygulanabilir	+ Reaksiyon hızı yüksek
	+ İlk yatırım maliyeti ve işletme maliyeti düşük	+ Operasyon süresi kısa
	+ Alternatif proseslerin sayısı oldukça fazla (Asit liç, alkali liç, halit liç vs.)	+ Toz oluşumu az çünkü cevher iri parçalar halinde işleme tabi tutulabilir
	+ Enerji tüketimi daha düşük (yakıt, elektrik)	+ Nispeten az reaktif kullanımı
	+ Kompleks yapılarda (refrakter cevherler, alaşımlar vs.) nispeten seçimli metal kazanımı	
	+ Liç çözeltilerinin aktarımı ve taşınması borular vasıtası ile gerçekleştirildiği için sağlıklı ve kolay	
DEZAVANTAJLAR	— Reaksiyon hızı nispeten yavaş	— Yüksek SO ₂ ve NO ₂ gazı salınımı
	— Operasyon süresi nispeten uzun	— Yüksek sıcaklık (1200 °C) ihtiyacı
	— Kullanılan kimyasalların çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri söz konusu	— Düşük tenörlü cevherlerde ön işlem gereksinimi (boyut küçültme, flotasyon vs.)
	— Ön işlemlerin maliyeti (kıırma, öğütme)	— Yüksek sıcaklıktaki cürufun taşınması oldukça zor ve tehlikeli
	— Metal sülfürlerin liçinde metal kazanımları düşük olduğu için ön işlem (oksidasyon) gereksinimi	— Fırınların ısıtılması için kullanılan yakıtların maliyeti ve çevreye zararı
		— Cürufun taşınmasında kullanılan potaların maliyetleri yüksek
		— İlk yatırım ve işletme maliyeti yüksek
		— Atık cürufunların yeraltı suları ve yağışların etkisi ile asit oluşumuna neden olması ve ağır metallerin toprağa/suya karışması söz konusu
		— Kompleks yapılardan (refrakter cevherler, alaşımlar vs.) metal kazanımında seçimli değil

Tungsten içeren sert metal atıkları üzerine yapılan yoğun çalışmalara karşın, mermercilik sektöründe kullanılan kesici uçlarından (segmentlerden) değerli/kritik metallerin (Ag, Co, Cu) hidrometalurjik yöntemler ile geri kazanımına yönelik olarak sadece bakır geri kazanımı üzerine bir çalışmaya rastlanmıştır (Ergün, 2016). Yeni yapılan bir

çalışmada (Ahlatcı vd., 2021) ise bakır dışında kobalt, demir ve gümüş kazanımları araştırılmıştır. Ancak kesici uçlardan elmas kazanımına yönelik sadece birkaç araştırma mevcuttur (Skury vd., 2014, Celep vd., 2013; Ergün, 2016). Bu çalışmalarda, metallerin geri kazanımına yönelik farklı asit liçlerinin uygulanmasına yönelik araştırma yapılmamış olup kullanılan kral suyu (aqua regia), genellikle analitik amaçlarla kullanılan oldukça koroziv, pahalı ve pratik uygulama potansiyeli düşük reaktif (1 HNO₃:3 HCl (v/v)) sistemidir (Skury vd., 2004).

1.6. Asidik Ortamda Metallerin Liçi ve Çözültiden Kazanım

Metal/alaşım veya yarı-iletken bir katının çözünmesi elektron transferi süreçlerini içeren redoks tepkimeleri ile gerçekleşmektedir. Redoks tepkimeleri indirgenme ve yükseltgenme yarı tepkimelerinin toplamı olarak kabul edilmektedir. İndirgenme yarı tepkimesinde madde elektron kazanırken yükseltgenme yarı tepkimesinde madde elektron kaybeder, elektron kazanan ve kaybeden madde artık o maddenin iyonuna dönüşmüştür. Elektron kazanan madde negatif (-) yükle yüklenerek anyon, elektron kaybeden madde ise pozitif (+) yükle yüklenerek katyonları oluşturur. Her bir tepkimenin bir potansiyeli (E, V) ve buna bağlı bir Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) vardır. Bir tepkimenin gerçekleşmesi o tepkimenin Gibbs Serbest Enerjisi (kJ) (1.1) ile ilgilidir. Potansiyel (E) ile serbest enerji (ΔG) arasında ters orantı vardır. Potansiyeli (E) pozitif (+) olan bir tepkimenin serbest enerjisi (ΔG) negatiftir (-). $\Delta G < 0$ olan tepkime termodinamik olarak istemli şekilde (sağa, ürünler yönünde) gerçekleşebilmektedir (Bleam, 2017). Ancak tepkimenin istemli şekilde gerçekleşebilmesi için dışarıdan (oksitleyici gibi) bir etkiye ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin metalik kobaltın (Co⁰) veya demirin (Fe⁰) asidik ortamda çözünmesi (1.2)-(1.3) $\Delta G < 0$ olduğu için dışarıdan herhangi bir etkiye ihtiyaç duyulmaksızın termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşebildiği anlaşılmaktadır. Metalik bakırın asidik ortamda çözünmesi (1.4) ise $\Delta G > 0$ olduğu için ancak oksitleyici varlığında, bakırın yükseltgenmesi ile mümkün olmaktadır (1.5) (HSC Chemistry, 2011). H⁺/H₂ elektrotunun (1.6) ΔG 'si sıfır kabul edildiği için standart indirgenme potansiyeli de sıfırdır.

$$\Delta G = -nFE \quad (1.1)$$

ΔG : Gibbs Serbest Enerjisi (kJ/mol); n: Aktarılan elektron sayısı (mol); F: Faraday Sabiti (96500 C/mol); E: Potansiyel (V)



Standart haldeki bir reaksiyonda iyonik şiddet de sıfırdır. Gerçek koşullarda bu durum mümkün olmadığı için potansiyeli (E), standart potansiyeli (E^0), aktarılan elektron sayısı (n) ve ortamdaki iyonun aktivitesi (a) gibi değişkenlerle yeniden hesaplanmaktadır. Hesaplama için kullanılan denkleme Nernst Denklemi (1.7) denilmektedir (Jackson, 1986; Han ve Fuerstenau, 2009). Ortamdaki iyonun aktivitesi ise iyon derişimi (m) ve iyonun aktivite katsayısı (γ) ile hesaplanmaktadır (1.8). Yine gerçek koşullarda, örneğin hidroklorik asitli (HCl) bir sistemde, HCl derişimi (m_{HCl}) ve H^+ ve Cl^- iyonlarının ayrı ayrı aktivite katsayıları değil HCl'nin genel aktivite katsayısı (γ_{HCl}) kullanılır. Başlıca tuzların, asitlerin (Latimer, 1952; Han ve Fuerstenau, 2009) ve iyonların (Kielland, 1937) derişimlerdeki (M) artışa bağlı aktivite katsayıları Tablo 1.7'de verilmiştir. Görüldüğü üzere derişimin artması ile aktivite katsayıları ve dolayısıyla aktivite (a) değişmektedir. Buna göre derişimin artması ile birlikte hidroklorik (HCl) ve nitrik asidin (HNO_3) aktivite katsayıları da artarken sülfürik asidin (H_2SO_4) aktivite katsayısı azalmaktadır. H_2SO_4 derişimindeki artışın diğer iki aside göre metallerin çözünmesini daha az etkilediği söylenebilir. Bu durum asitlerin derişiminin artması ile ortamdaki Cl^- , NO_3^- ve SO_4^- iyonlarının derişimlerinin de artması ile ilişkilidir. Majima vd., (1982) farklı klorür (Cl^-) tuzlarının farklı derişimlerde HCl içeren ortamda H^+ ve Cl^- aktivitelerine etkisini araştırmış ve H^+ aktivitesinin Cl^- derişimi ile arttığını göstermiştir (Şekil 1.14). Dolayısıyla Cl^- derişiminin artması ile HCl aktivitesi de artmaktadır (Demopoulos, 1998).

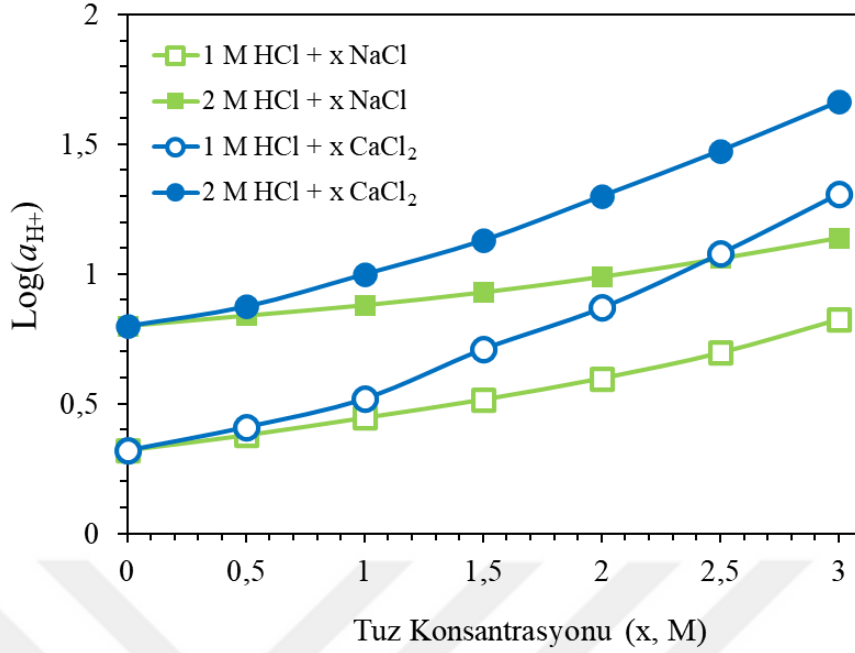
$$E = E^0 - \frac{2,303 RT}{nF} \log \gamma_{\pm}^2 \cdot m_{\pm}^2 \quad (1.7)$$

$$a = \gamma_{\pm}^2 \cdot m_{\pm}^2 \quad (1.8)$$

E : Potansiyel (V); E^0 : Standart potansiyel (V); R : Gaz Sabiti (8,314472 J/mol·K); T : Sıcaklık (K); n : Aktarılan elektron sayısı (mol); F : Faraday Sabiti (96500 C/mol); a : Aktivite; $\gamma_{\pm}$: Ortalama Aktivite Sabiti; $m_{\pm}$: Derişim (M)

Tablo 1.7. Başlıca iyon, tuz ve asitlerin derişimlerine bağı olarak aktivite katsayıları
(Latimer, 1952; Han ve Fuerstenau, 2009; Kielland, 1937)

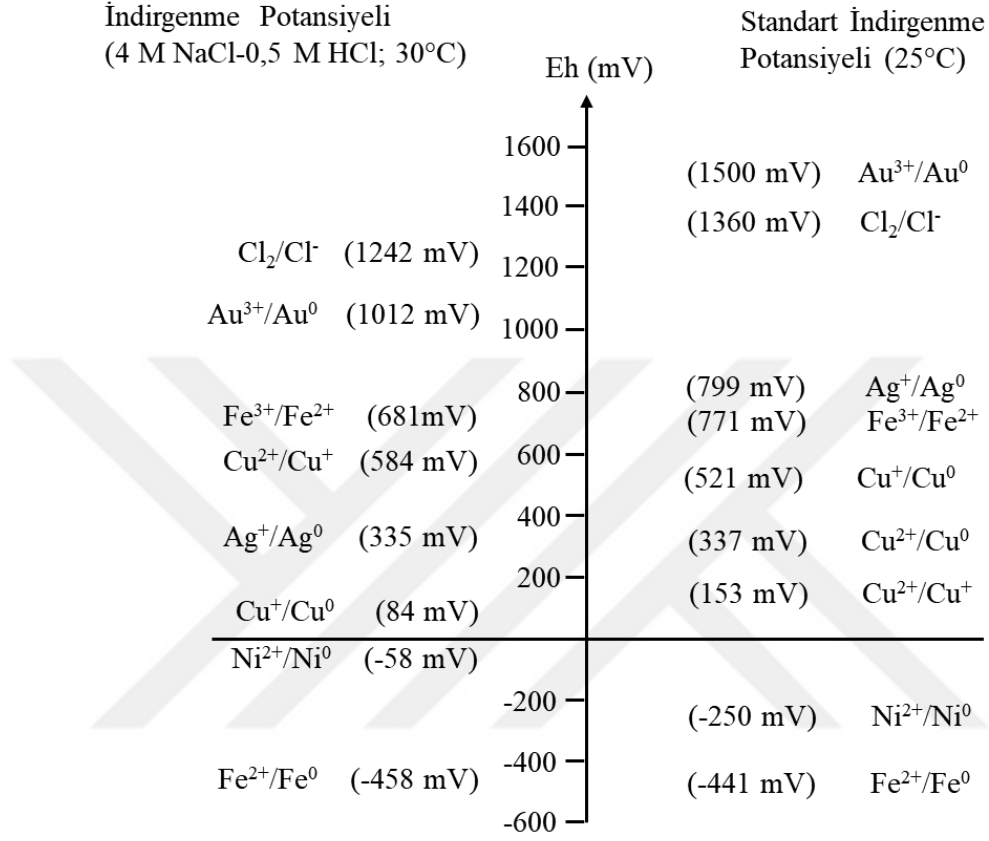
	Molarite (M)										
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3
İyonlar											
H ⁺	0,98	0,97	0,95	0,93	0,88	0,86	0,83	—	—	—	—
K ⁺ , Cl ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , CN ⁻	0,98	0,96	0,95	0,93	0,85	0,81	0,76	—	—	—	—
OH ⁻ , ClO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0,98	0,96	0,95	0,93	0,86	0,81	0,76	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻	0,90	0,87	0,80	0,74	0,55	0,45	0,36	—	—	—	—
Tuzlar											
NiSO ₄	—	—	—	—	—	0,18	0,13	0,08	0,05	0,04	—
NH ₄ Cl	0,96	0,94	0,91	0,88	0,79	0,74	0,69	0,62	0,57	—	—
NH ₄ I	0,96	0,95	0,92	0,89	0,80	0,76	0,71	0,65	0,60	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,87	0,82	0,73	0,67	0,48	0,40	0,32	0,22	0,16	—	—
NaCl	0,97	0,95	0,93	0,90	0,82	0,78	0,73	0,68	0,66	0,67	0,71
NaI	0,97	0,96	0,94	0,91	0,86	0,83	0,81	0,78	0,80	0,95	—
NaNO ₃	0,97	0,95	0,93	0,90	0,82	0,77	0,70	0,62	0,55	0,48	0,44
Na ₂ SO ₄	0,89	0,85	0,78	0,71	0,53	0,45	0,36	0,27	0,20	—	—
PbCl ₂	0,86	0,80	0,70	0,61	—	—	—	—	—	—	—
ZnCl ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,56	0,50	0,45	0,38	0,33	—	—
ZnSO ₄	0,70	0,61	0,48	0,39	—	0,15	0,11	0,07	0,05	0,04	0,04
CuCl ₂	0,89	0,85	0,78	0,72	0,58	0,52	0,47	0,42	0,43	0,51	0,59
CuSO ₄	0,74	—	0,53	0,41	0,21	0,16	0,11	0,07	0,05	—	—
FeCl ₂	0,89	0,86	0,80	0,75	0,62	0,58	0,55	0,59	0,67	—	—
KCl	0,97	0,95	0,93	0,90	0,82	0,77	0,72	0,65	0,61	0,58	0,57
KI	0,97	0,95	0,93	0,91	0,84	0,80	0,76	0,71	0,68	0,69	0,72
MgCl ₂	—	—	—	—	—	0,56	0,53	0,52	0,62	1,05	2,10
MgSO ₄	—	—	—	0,40	0,22	0,18	0,13	0,09	0,06	0,06	0,06
MnSO ₄	—	—	—	—	—	0,25	0,17	0,11	0,07	0,06	0,06
NaOH	—	—	—	—	0,82	—	0,73	0,69	0,68	0,70	0,77
KOH	—	—	0,92	0,90	0,82	0,80	—	0,73	0,76	0,89	1,08
AgNO ₃	—	—	0,92	0,90	0,79	0,72	0,64	0,51	0,40	0,28	—
BaCl ₂	0,88	—	0,77	0,72	0,56	0,49	0,44	0,39	0,39	0,44	—
CaCl ₂	0,89	0,85	0,79	0,73	0,57	0,52	0,48	0,52	0,71	—	—
Ca(NO ₃) ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,54	0,48	0,42	0,38	0,35	0,35	0,37
Asitler											
HCl	0,97	0,95	0,93	0,90	0,83	0,80	0,77	0,76	0,81	1,01	1,32
HNO ₃	0,97	0,95	0,93	0,90	0,82	0,79	0,75	0,72	0,72	0,78	0,88
H ₂ SO ₄	0,83	0,76	0,64	0,54	0,34	0,27	0,21	0,15	0,13	0,12	0,14



Şekil 1.14. Cl^- derişiminin H^+ aktivitesine (a_{H^+}) etkisi (25 °C) (Majima vd., 1982'den uyarlanarak)

Bazı redoks çiftlerinin standart indirgenme potansiyelleri Tablo 1.8'de sunulmuştur. Buna göre kobalt (Co), demir (Fe), nikel (Ni), çinko (Zn), alüminyum (Al) gibi metallerin oksitleyicisiz koşullarda çözünmesi oldukça kolaydır, ancak altın (Au), gümüş (Ag), bakır (Cu) gibi metallerin çözünmesi için oksitleyici koşullar gerekmektedir. Bir asit çözeltisi sadece hidrojen iyonu (H^+) içeriyorsa “oksitleyici olmayan asit” durumundadır. Ancak ortamda klorür (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}), nitrat (NO_3^-), florür (F^-), permanganat (MnO_4^-) gibi standart indirgenme potansiyelleri hidrojen iyonundan daha yüksek olan iyonlar var ise çözelti “oksitleyici asit” haline gelmektedir. Benzer şekilde indirgenme potansiyelleri yüksek olan Fe^{3+} , Cu^{2+} gibi metal iyonlarının ortamda varlığı da oksitleyici unsurlardır (Tablo 1.8). Metallerin asit liçi uygulamaları genellikle üç inorganik asit ile gerçekleştirilmektedir. Bu asitler hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3)'tir (Habashi, 1999). Ortamda klorür varlığında bazı metallerin indirgenme potansiyellerinin, standart potansiyelleri ile karşılaştırması Şekil 1.15'te verilmiştir. Buna göre klorür varlığında potansiyellerin genel olarak düştüğü görülmektedir ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ hariç). Örneğin Ag^+/Ag^0 çiftinin standart indirgenme potansiyeli +799 mV iken klorür varlığında potansiyel +335 mV'a düşmüştür. Bu durum ortamdaki klorür derişiminin artması ile gümüşü çözebilmek için daha az oksitleyiciye ihtiyaç duyulacağını

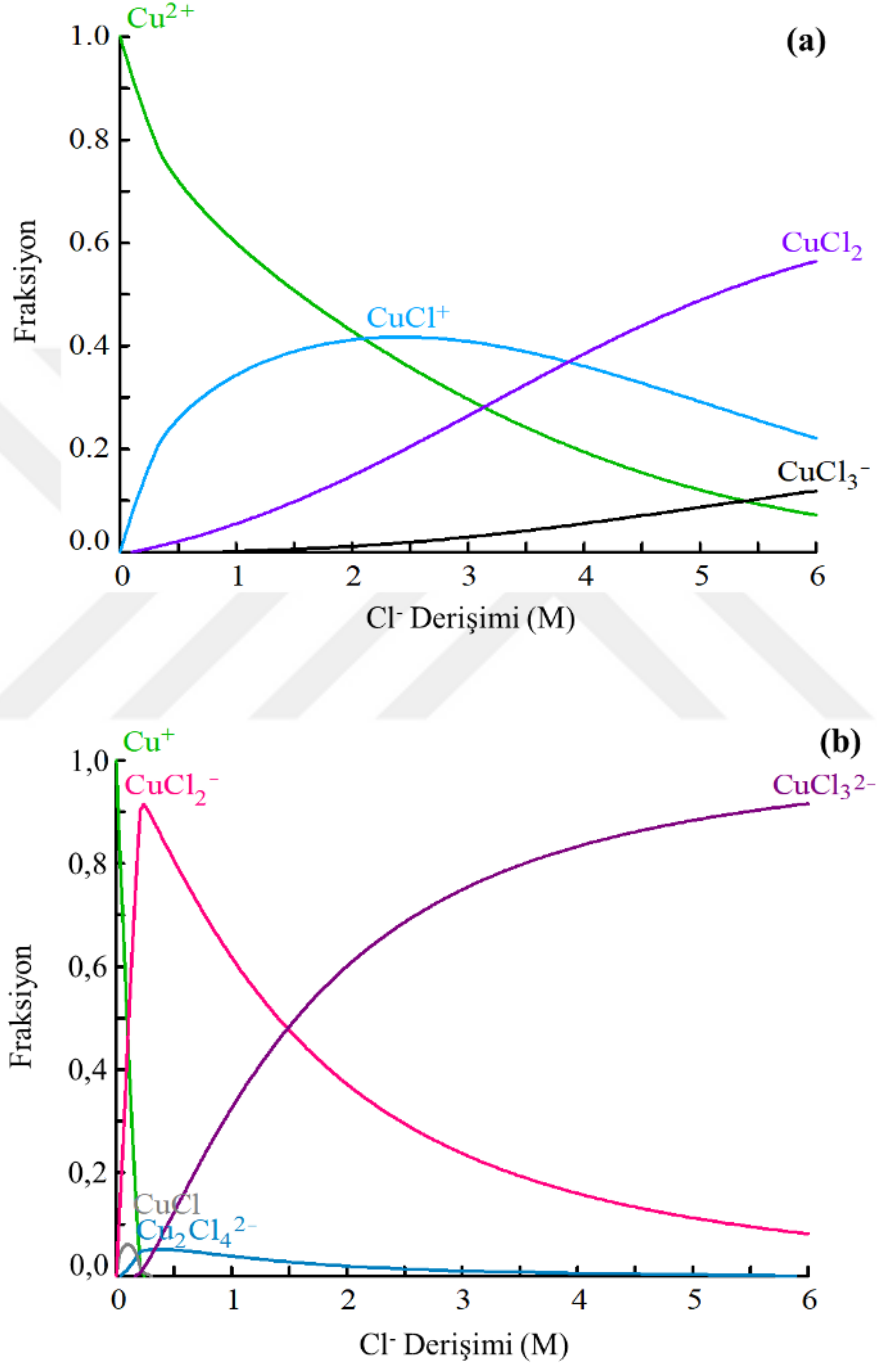
göstermektedir. Klorür derişimini arttırmak hidroklorik asit (HCl) derişiminin arttırılması ile sağlanabileceği gibi ortama farklı metal-klorür tuzlarının (CaCl_2 , NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 , FeCl_2) ilavesi ile de mümkündür.



Şekil 1.15. Bazı metallerin standart indirgenme potansiyelleri ile klorür (4 M NaCl-0,5 M HCl) varlığında (30 °C) indirgenme potansiyellerinin karşılaştırması (Winand, 1991)

Şekil 1.15 incelendiğinde $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ çiftlerinin potansiyellerinin diğer metallerin aksine, klorür (Cl^-) varlığında arttığı görülmektedir. Bunun nedeni nikel için Ni^{2+} 'nin sulu ortamda klorürle kararlı kompleksler oluşturmamasıdır. Bakır için ise özellikle $[\text{Cl}^-] > 1 \text{ M}$ olması durumunda kuprus bakırın (Cu^+) klorür ile oluşturduğu komplekslerin kararlılığının, kuprik bakır (Cu^{2+}) ile oluşturduğu komplekslere göre daha yüksek olmasıdır (Senanayake ve Muir, 2003). Bakır iyonlarının Cl^- derişimine bağlı olarak oluşturdukları türlerin değişimi Şekil 1.16'da sunulmuştur. Kuprik bakır (Cu^{2+}) varlığında klorür derişiminin artması ile birlikte $\text{CuCl}_{2(k)}$ kompleksi yani çökelek oluşumu artarak devam etmektedir (Şekil 1.16a). Ancak Şekil 1.16b incelendiğinde klorür derişimindeki artışın kuprus bakır (Cu^+) varlığında CuCl_3^{2-} kompleksi oluşumuna neden olduğu ve çözeltide

kaldığı görülmektedir. Bu durum kuprus bakırın (Cu^+), kuprik bakıra (Cu^{2+}) göre daha düşük klorür derişimlerinde ($[\text{Cl}^-] < 1 \text{ M}$) çözeltide klorür kompleksleri halinde tutulabildiğini göstermektedir.

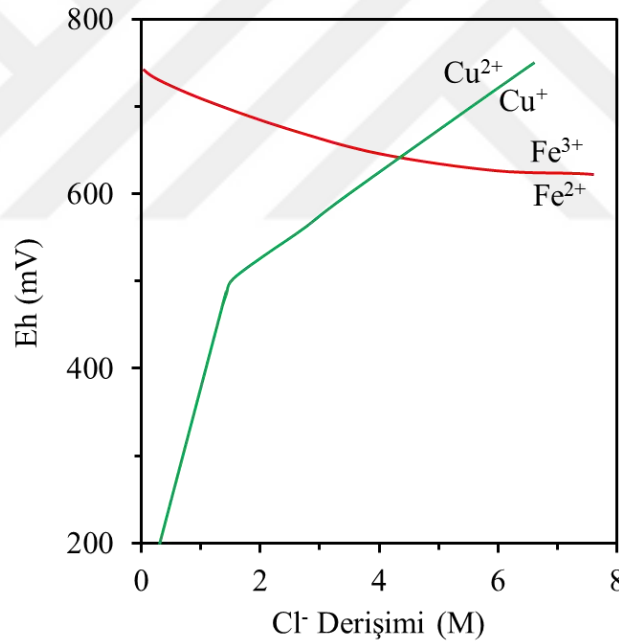


Şekil 1.16. Klorür derişimine bağı olarak (a) Cu^{2+} ; (b) Cu^+ türlerinin değışimi ($[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+] = 0.1 \text{ M}$, pH 1, 25 °C) (Puigdomenech, 2009)

Tablo 1.8. Bazı redoks çiftlerinin standart indirgenme potansiyelleri (25 °C)
(Jackson, 1986; Gupta, 2002; Han, 2002; Rao, 2006)

Yarı indirgenme tepkimesi	Potansiyel (E ⁰ , Volt)
$\frac{1}{2}\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{F}^-$	+2,87
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$	+1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$	+1,50
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Pt}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$	+1,20
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}^0$	+0,99
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Pt}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$	+0,86
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	+0,80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,34
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,16
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,04
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^0$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	-0,28
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	-0,76
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^0$	-1,66

Klorür derişiminin $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ çiftlerinin potansiyellerindeki değişime etkisi Şekil 1.17’de sunulmuştur (Demopoulos, 1998). Klorür derişiminin artması ile birlikte $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ çiftinin potansiyeli artarken, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ çiftinin potansiyeli giderek azalmaktadır. Yani klorür derişimi arttıkça kuprik bakır (Cu^{2+}), ferrik demire (Fe^{3+}) göre daha kuvvetli bir oksitleyici haline gelmektedir (Hashemzadeh ve Liu, 2020). Benzer şekilde Seisko vd. (2020) altının klorür liçinde Cl^- , Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının derişimlerdeki artışın potansiyele etkisini incelemiş ve Cl^- derişimindeki artışın, potansiyeli, Cu^{2+} varlığında olumlu, Fe^{3+} varlığında ise olumsuz etkilediğini göstermiştir. Ayrıca yine aynı çalışmada Cu^{2+} ve Fe^{3+} derişimlerdeki artışın potansiyeli olumlu etkilediğini belirtmişlerdir. Bu durum Cl^- varlığında Cu^{2+} ve/veya Fe^{3+} derişiminin arttırılması ile de oksidasyonun artırılabilceğini göstermektedir. Bununla birlikte ortamdaki sıcaklık artışının da çözelti potansiyelini yükselttiği çalışmalarla ortaya konulmuştur (Lundström vd., 2009).



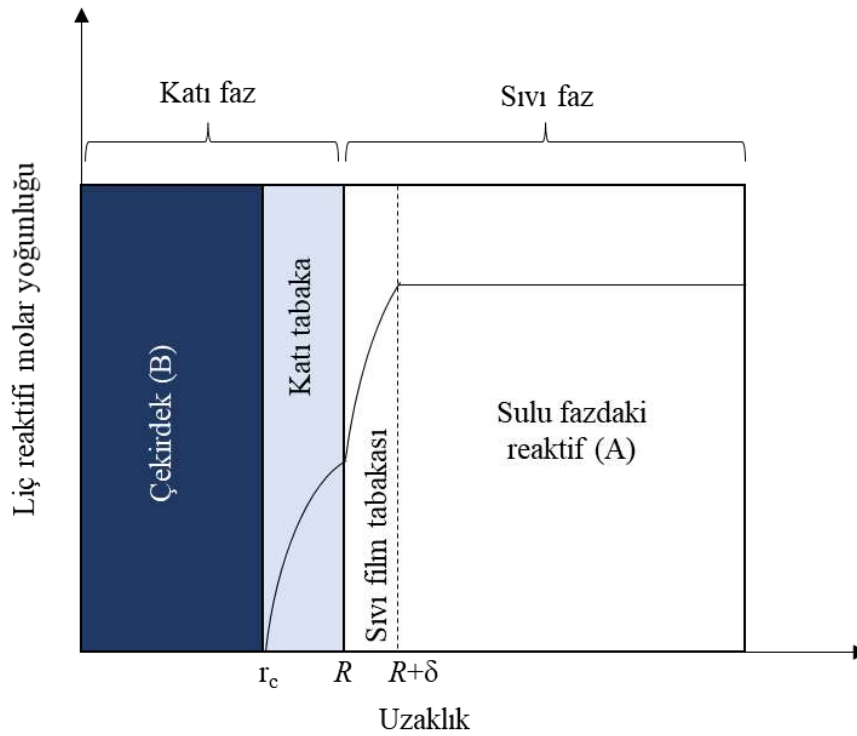
Şekil 1.17. Klorür derişiminin $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ çiftlerinin potansiyellerindeki değişime etkisi (Demopoulos, 1998)

1.6.1. Liç Kinetiği

Liç sistemlerde, sistemin işleyişi genellikle kimyasal denge koşullarından sapmaktadır. Bu nedenle reaksiyonların, zamanla gerçekleşen işleyişi, hızını belirleyen faktörleri ve gerçek anlamda sonlanmasını sağlayacak parametreleri bilmek gerekmektedir.

Bir liç işleminde gerçekleşen reaksiyonların zaman içindeki bu işleyişi ise liç kinetiği ile cevaplanmaktadır (Havlik, 2008).

Liç sistemi, katı fazın (mineral, metal, alaşım), sıvı (sulu çözücü reaktif) veya gaz (oksijen, hidrojen, kükürt dioksit vb.) faz ile etkileşime girerek kısmen ya da tamamen çözüldüğü heterojen bir yapıdan oluşmaktadır. Katı ve sıvı fazlardan oluşan bir liç sisteminin şematik gösterimi Şekil 1.18’de sunulmuştur (Faraji vd., 2022). Buna göre liç sürecinde liç hızını belirleyen 3 aşama mevcuttur. Bunlar; (i) sıvı film tabakasından difüzyon, (ii) katı tabakadan difüzyon ve (iii) kimyasal reaksiyon aşamalarıdır. Bu aşamalardan en yavaş olanı liç hızını belirleyen aşamadır. Liç sürecinde meydana gelen kimyasal reaksiyon ise Denklem (1.9)’daki gibi ifade edilebilir. Reaksiyonda, sulu fazdaki çözücü reaktif (A), katı madde (B) ile etkileşime girerek sulu fazdaki (C) ve katı fazdaki gözenekli (D) ürünler elde edilmektedir (Yazici, 2012; Han ve Fuerstenau, 2009, Levenspiel, 1999). A, b, c ve d ise kimyasal reaksiyonda giren ve ürünlerin stokiyometrik olarak mol katsayılarını ifade etmektedir. Aynı zamanda Şekil 1.18’de de görüldüğü gibi kimyasal reaksiyonun olmadığı liç çözeltisi içerisinde liç reaktifinin derişimi sabitken, çekirdeğe yaklaştıkça kimyasal reaksiyonun bir sonucu olarak reaktif derişimi düşmektedir.



Şekil 1.18. Liç sistemi şematik gösterimi (Faraji vd., 2022)

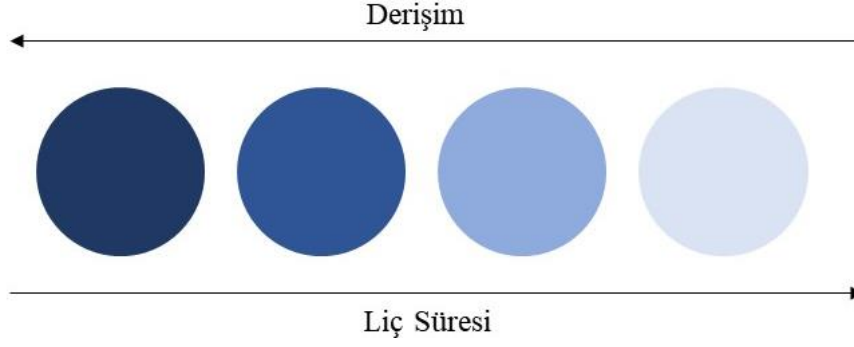


Bir liç işleminin hızını belirleyen aşamanın hangisi olduğu o liç işleminin aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanarak belirlenmektedir. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için Arrhenius Denklem (1.10) kullanılmaktadır. Liç işlemi, hesaplanan aktivasyon enerjisi genellikle, >42 kJ/mol ise kimyasal reaksiyon kontrollü, <20 kJ/mol ise difüzyon kontrollü, iki değerin arasında ise hem kimyasal reaksiyon hem de difüzyon kontrollü olduğu kabul edilmektedir (Faraji vd., 2022; Brahim vd., 2022; Havlik, 2008). Sıcaklık liç sürecinde hem kimyasal reaksiyon hemde difüzyon aşamalarını etkilemektedir. Ancak difüzyon hızı sıcaklık artışından doğrusal olarak etkilenirken, kimyasal reaksiyon hızı üssel olarak etkilenmektedir (Havlik, 2008). Başka bir deyişle, genellikle, yüksek sıcaklıklarda kimyasal reaksiyon hızlı gerçekleştiği için difüzyon (sıvı film tabakasından-katı tabakadan difüzyon) aşamaları liç hızını belirleyici unsur olurken, düşük sıcaklıklarda kimyasal reaksiyon yavaş gerçekleştiği için kimyasal reaksiyon aşaması belirleyici unsur olmaktadır (Brahim vd, 2022).

$$k_l = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1.10)$$

k_l : Liç Hızı Sabiti (sn^{-1}); A : Frekans Faktörü (sn^{-1}); E_a : Aktivasyon Enerjisi (J/mol); R : Gaz Sabiti (8,314472 J/mol·K); T : Sıcaklık (K).

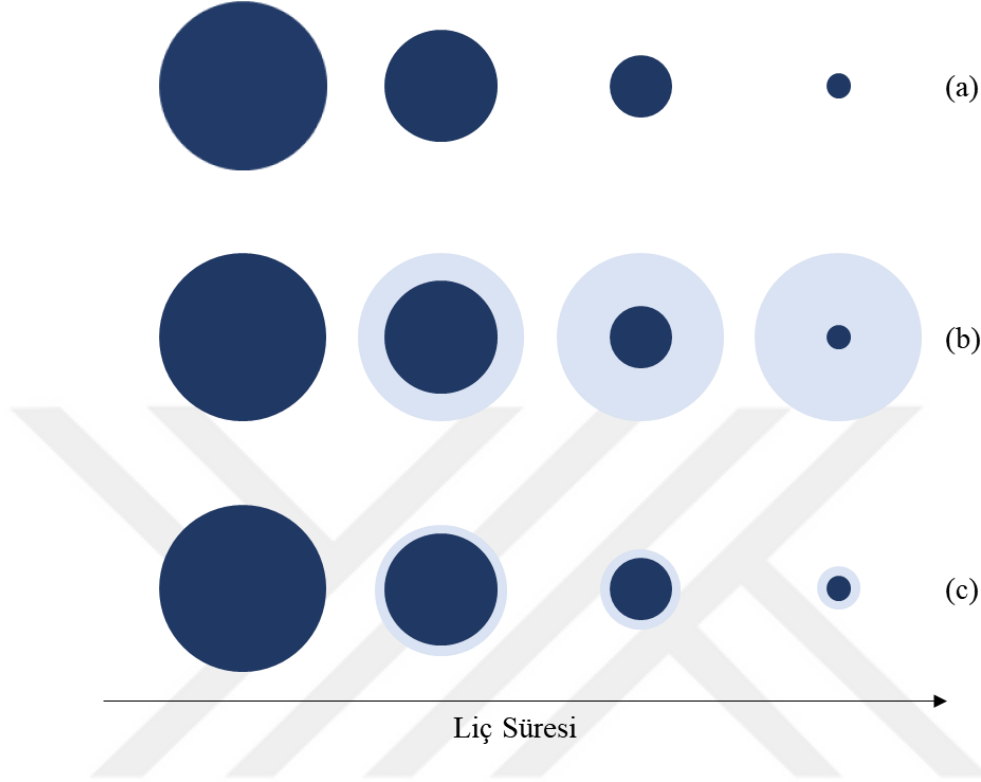
Liç kinetiğinin önceden belirlenebilmesi liç sürecinin kontrolü açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla kullanılan iki farklı model mevcuttur. Bunlar, Aşamalı Dönüşüm Modeli (Progressive Conversion Model, PCM) ve Küçülen Çekirdek Modeli (Shrinking Core Model, SCM) olarak isimlendirilmektedirler (Levenspiel, 1999). Aşamalı dönüşüm modeline göre tanecik boyutu daima sabit kalmaktadır. Liç süresince çözülecek metali çevreleyen aşırı gözenekli matriks liç reaktifinin geçişine daima izin vermektedir ve dolayısıyla hiçbir fiziksel engel ile karşılaşmamaktadır. Ayrıca tanecik içerisindeki henüz çözünmemiş metal derişimi daima gözenekli matriks içerisinde düzenli olarak kalmaktadır. Aynı zamanda liç reaktifinin derişiminin liç sonuna kadar hiç değişmeden sabit kalacak kadar yüksek olduğu kabul edilmektedir. PCM'ne göre tanecikteki değişim Şekil 1.19'da sunulmuştur. Farklı gözeneklerden farklı hızlarda liç reaktifi geçişi olmasından dolayı liç hızı için belirleyici olan tek unsur kimyasal reaksiyon aşamasıdır (Faraji vd., 2022).



Şekil 1.19. PCM’ne göre liç süresince gözenekli tanecikteki değişim (Faraji vd., 2022)

Bir diğer model olan SCM’de ise çözülmek istenen katı, taneciğin ortasındadır ve çekirdek olarak ifade edilmektedir. Bu model için liç süreci ve oluşan ürünler açısından üç farklı senaryo ele alınmaktadır (Şekil 1.20) (Levenspiel, 1999; Faraji vd, 2022). Birinci senaryoya göre taneciğin tamamı liç reaktifi ile çözünebilmektedir ve liç süresince tanecik kaybolana kadar küçülmeye devam etmektedir (Safari vd., 2009). Bu modele Küçülen Tanecik Modeli (Shrinking Particle Model, SPM) denilmektedir (Şekil 1.20a). Bu senaryoda sıvı film difüzyonu ve kimyasal reaksiyon aşamaları liç hızını belirleyen aşamalardır (Faraji vd., 2022; Safari vd., 2009). Ayrıca senaryoda yeterli derişimde liç reaktifi olması durumunda katı ürün (atık) elde edilmeyeceği anlaşılmaktadır. İkinci senaryoya göre katı matriks çözünmezken, çekirdek liç reaktifi ile reaksiyona girerek çözünebilmektedir ve liç süresince tanecik boyutu sabit kalırken çekirdek tanecik merkezine doğru küçülerek çözünmektedir (Othusitse ve Muzenda, 2015). Bu nedenle sıvı film difüzyonu, katı tabakadan difüzyon ve kimyasal reaksiyon olmak üzere üç aşama da liç hızını belirlemede etkili olmaktadır (Faraji vd., 2022; Safari vd., 2009). Oluşturulan bu model Küçülen Çekirdek-Sabit Tanecik Boyutu Modeli (Shrinking Core-Constant Particle Size Model, SCM-sabit tanecik) olarak ifade edilmektedir (Şekil 1.20b). Son senaryoya göre ise taneciği oluşturan katı matriks ve çekirdek liç reaktifi ile reaksiyona girmektedir ve çekirdeğin etrafını jelatinimsi bir silika tabaka kaplamaktadır. Liç sürecinde bu yumuşak tabaka zamanla parçalanır ve çekirdek küçülürken çevresinde de ince bir silika tabakası kalmaktadır. Dolayısıyla her üç aşama da liç hızını etkilemektedir (Faraji vd., 2022; Safari vd., 2009). Bu durum Küçülen Çekirdek-Küçülen Tanecik Boyutu Modeli (Shrinking Core-Shrinking Particle Size Model, SCM-küçülen tanecik) ile ifade edilmektedir (Şekil 1.20c). Liç kinetiğini tahmin etmek için oluşturulan modeller ve bu modellere göre liç hızını

etkileyen ve dolayısıyla liçin tamamlanma süresini etkileyen aşamalar Tablo 1.9’da gösterilmektedir.



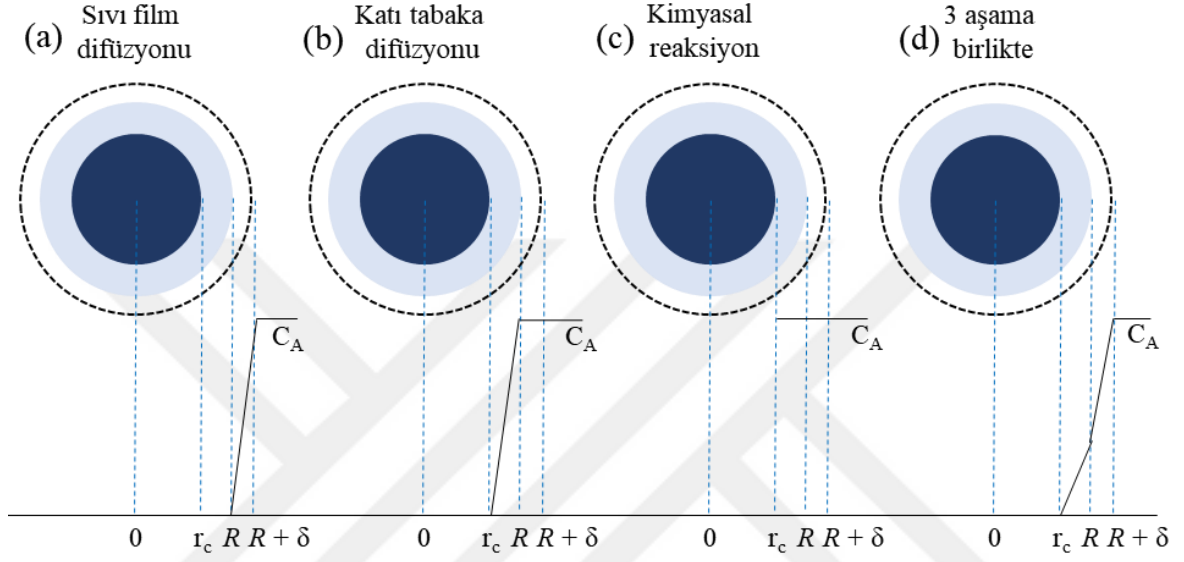
Şekil 1.20. SCM için oluşturulan farklı senaryolar (Safari vd., 2009)

Tablo 1.9. Oluşturulan liç kinetiği modelleri ve liç hızını etkileyen aşamalar

Liç hızını etkileyen aşamalar	Modeller			
	PCM	SPM	SCM-sabit tanecik	SCM-küçülen tanecik
Sıvı film difüzyonu		✓	✓	✓
Katı tabaka difüzyonu			✓	✓
Kimyasal reaksiyon	✓	✓	✓	✓

Liç kinetiği araştırmalarında en yaygın kullanılan model Küçülen Çekirdek-Sabit Tanecik Boyutu Modeli’dir (SCM-sabit tanecik) (Oluokun ve Otunniyi, 2020; Faraji vd., 2022; Boukerche vd., 2010; Wang vd., 2021; Gui vd., 2020; Addollahi vd., 2021; Mohandy vd., 2021; Ilyas vd., 2021). SCM-sabit tanecik için liç hızını etkileyen üç aşama, ayrı ayrı ve bir arada şematik olarak Şekil 1.21’de gösterilmektedir. SCM-sabit tanecik, cevherlerin liçi

için daha uygun bir senaryo iken SPM ikincil kaynak olarak değerlendirilebilecek çeşitli hurdalardan metallerin liçi için daha uygun bir senaryo olarak düşünülebilir. Çünkü tanenin kendisi aynı zamanda çekirdektir. Buna göre Tablo 1.9'da da görüldüğü üzere SPM'ye göre liç hızı sıvı film difüzyonu ve kimyasal reaksiyon aşamalarına bağlı olarak değişmektedir (Faraji vd., 2022).



Şekil 1.21. SCM-sabit tanecik için hız kontrol aşamalarının şematik gösterimi (Han ve Fuerstenau, 2009)

SCM-sabit tanecik için üç aşamanın sürelerinin hesaplanmasında Denklem (1.13)-(1.18) kullanılmaktadır. Buna göre;

Taneciğin kimyasal dönüşüm fraksiyonu (1.11) (Mohanty vd., 2021):

$$X = \frac{\% \text{Metal Kazanımı}}{100} \quad (1.11)$$

Hız kontrol eşitliğinde t 'nin katsayısı $\frac{1}{\tau}$ değeri hız sabiti (k , sn^{-1}) olarak ifade edilmektedir (1.12).

$$k = \frac{1}{\tau} \quad (1.12)$$

Sıvı film tabakası difüzyonu için hız kontrolü (1.13)-(1.14) (Levenspiel, 1999; Faraji vd., 2022):

$$\frac{t}{\tau_F} = X = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (1.13)$$

$$\tau_F = \frac{\rho_B R}{3 b k_F C_A} \quad (1.14)$$

τ_F : Sıvı film difüzyonu için geçen süre (sn); ρ_B : Liç edilmek istenen kısmın tanecik içerisindeki molar yoğunluğu (mol/m³); R : Tanecik yarıçapı (m), b : Liç tepkimesindeki (1.9) katı kısmın stokiyometrik katsayısı; k_F : Sıvı film tabakası içerisindeki kütle transfer katsayısı (m/sn); C_A : Liç reaktifinin molar yoğunluğu (mol/m³); r_c : Çekirdeğin yarı çapı (m); t : Liç süresi (sn).

Katı tabaka difüzyonu için hız kontrolü (1.15)-(1.16) (Levenspiel, 1999; Faraji vd., 2022):

$$\frac{t}{\tau_K} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (1.15)$$

$$\tau_K = \frac{\rho_B R^2}{6 b D_e C_A} \quad (1.16)$$

τ_K : Katı tabaka difüzyonu için geçen süre (sn); D_e : Gözenekli yapı içerisindeki etkin yayılma gücü (m²/sn).

Kimyasal reaksiyon için hız kontrolü (1.17)-(1.18) (Levenspiel, 1999; Faraji vd., 2022):

$$\frac{t}{\tau_R} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (1.17)$$

$$\tau_R = \frac{\rho_B R}{b k_R C_A} \quad (1.18)$$

τ_R : Kimyasal reaksiyon için geçen süre (sn); k_R : Reaksiyon hız katsayısı (m/sn).

Üç aşamanın rol oynadığı bir liç sürecinde, aşamaların gerçekleşme sürelerinin toplamı toplam liç süresini oluşturmaktadır (1.19) (Faraji vd., 2022).

$$t = \tau_f X + \tau_k [1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] + \tau_R [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (1.19)$$

Küçülen tanecik modelinde (SPM) kimyasal reaksiyon aşaması hız kontrolünde aynı denklemler kullanılmaktadır (1.17)-(1.18). Liç hızını belirleyen diğer aşama (sıvı film difüzyonu) için ise hız kontrolü liç edilen malzemenin (Stokes Yasası'na göre) küçük ve büyük tanelerden oluşması durumunda sırası ile Denklem (1.20)-(1.21) ve Denklem (1.22)-(1.23) kullanılarak hesaplanmaktadır (Levenspiel, 1999; Faraji vd., 2022). Buna göre sıvı film difüzyonu için hız kontrolü;

Küçük taneli örneklerin liçinde;

$$\frac{t}{\tau_f} = 1 - (1 - X)^{2/3} \quad (1.20)$$

$$\tau_f = \frac{\rho_B R^2}{2 b D_A C_A} \quad (1.21)$$

Büyük taneli örneklerin liçinde;

$$\frac{t}{\tau_f} = 1 - (1 - X)^{1/2} \quad (1.22)$$

$$\tau_f = \frac{\sqrt{2}}{0,9} \left(\frac{\mu}{\rho_l} \right)^{1/6} \frac{\rho_B R^{3/2}}{b D_A^{2/3} u^{1/2} C_A} \quad (1.23)$$

D_A : Liç reaktifinin difüzyon sabiti (m^2/s); μ : Sıvı kısmın viskozitesi ($kg/m \cdot s$); ρ_l : Sıvı kısmın yoğunluğu (kg/m^3); u : Sıvı ve parçacık arasındaki bağıl hız (m/s).

Buna göre liç toplam süresi küçük taneler için Denklem (1.24)'teki gibi, büyük taneler için ise Denklem (1.25)'teki gibi olmaktadır.

$$t = \tau_f [1 - (1 - X)^{2/3}] + \tau_r [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (1.24)$$

$$t = \tau_f [1 - (1 - X)^{1/2}] + \tau_r [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (1.25)$$

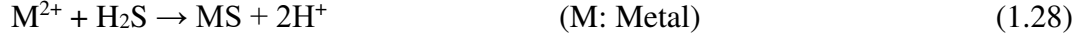
1.6.2. Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı

Liç işlemi sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltilerinden metallerin kazanımı hidrometalurjik proseslerin ikinci aşamasıdır. Liç işlemi her ne kadar pirometalurjik işlemlere göre kısmen seçimli olsa da çözülebilen birçok metal çözelti içerisinde yer almaktadır. Asidik yüklü liç çözeltilerinden metallerin kazanımı ile ilgili laboratuvar, pilot ve endüstriyel ölçekte uygulanan yöntemler mevcuttur. Bunlar çöktürme, adsorpsiyon (aktif karbon, iyon değişimi), solvent ekstraksiyon, ve elektro-kazanım yöntemleridir.

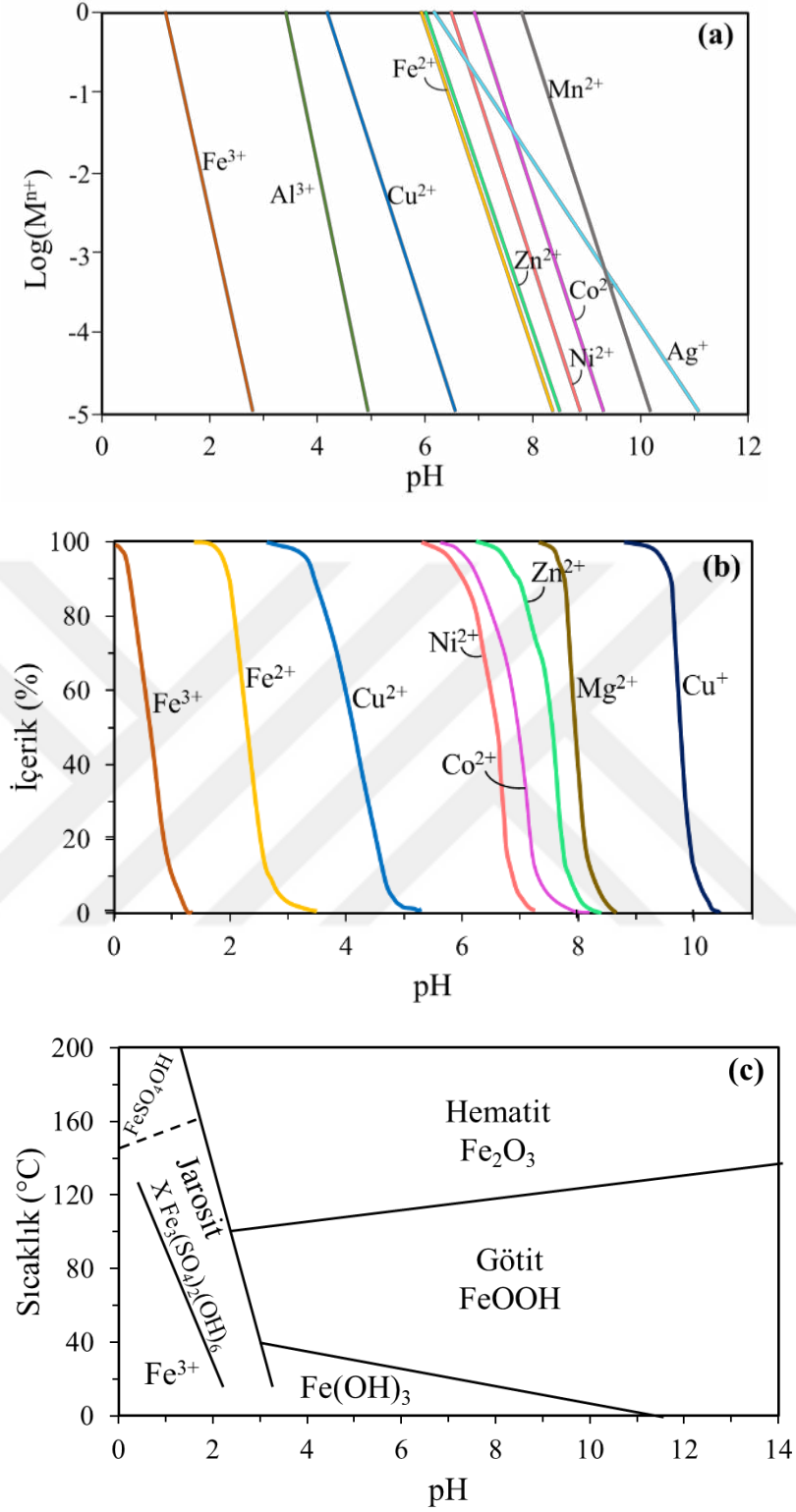
1.6.2.1. Çöktürme

Yöntemin ana prensibi metal yüklü çözelti içerisindeki metal/metallerin farklı organik veya inorganik kimyasallar ile katı bileşikler halinde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılması işlemidir. Asidik çözeltilerden metaller hidroksitli ve sülfürlü bileşikler halinde çöktürülebilmektedir. Metalleri hidroksitli bileşikler halinde çöktürmek çözeltinin pH'ını farklı kimyasallar (NaOH, Ca(OH)₂, KOH gibi) ile yükselterek sağlanabilir (1.26). Ayrıca hidroksitli bileşikler halinde çöktürme işlemi sulu ortamda çeşitli oksitleyiciler (O₂, O₃, H₂O₂, H₂SO₅, S₂O₈²⁻, MnO₄⁻, ClO⁻, ClO₃⁻ gibi) kullanılarak da gerçekleştirilebilmektedir (1.27) (Huang vd., 2020; Flett, 2004). Sülfürlü bileşikler halinde çöktürmek için sodyum hidrosulfür (NaHS), hidrojen sülfür (H₂S), amonyum sülfür ((NH₄)₂S) kullanılmaktadır (1.28) (Wang vd., 2013; Yazıcı vd., 2016a; Flett, 2004; Fisher, 2011; Petrilakova vd., 2014; Balladares vd., 2018; Jandová vd., 2005). Kobalt, nikel, bakır ve demir gibi metallerin, derişimlerinin yüksek olduğu asidik çözeltilerden sülfürlü, oksitli veya hidroksitli bileşikler halinde çöktürülerek kazanımı tercih edilen bir yöntemdir. Endüstriyel ölçekte bu yöntemi uygulayan birçok tesis mevcuttur. Örneğin; Quennland Nickel (Avustralya), Marinduque Nickel (Filipinler), Metallurgie Hoboken Overpelt (yeni adıyla Umicore) (Belçika)

şirketlerine ait tesislerde sülfürlü çöktürme, Amax Şirketi'ne (Amerika) ait tesiste oksitli çöktürme ($S_2O_8^{2-}$ ile) yöntemleri geçmişte uygulanmıştır (Flett, 2004).



Metallerin farklı pH'larda hidroksitli bileşikler oluşturmamasından yararlanarak hedef metallerin seçimli bir kazanımı veya istenmeyen metalin çözeltiden uzaklaştırılması mümkündür (Şekil 1.22a). İkincil kaynaklardan metal kazanımında karşılaşılan problemlerden biri atıkların demir içeriğinin fazla olmasıdır. Asidik yüklü liç çözeltisi içerisindeki ferrik demir (Fe^{3+}), çözelti pH'ını yükselterek ($\geq pH 2$) $Fe(OH)_3$ formunda uzaklaştırılabilir (Şekil 1.22a). Eğer çözelti ortamında yeterince klor (Cl^-) var ise (örn; HCl liçi sonrası) metallerin pH'a göre çökme eğilimleri değişiklik göstermektedir. Bu durumda ferrik demir $< pH 2$ seviyelerinde çökme eğiliminde olmaktadır (Şekil 1.22b). Ayrıca farklı pH ve sıcaklıklarda demirin, jarosit ($XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, X: H_3O^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ vb.), götit ($FeO(OH)$), hematit (Fe_2O_3) halinde çöktürülmesi de mümkündür (Şekil 1.22c).

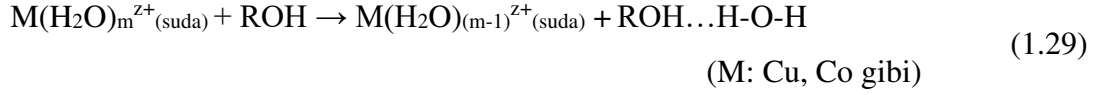


Şekil 1.22. (a) Metallerin pH'a bağlı çökme eğilimleri (Monhemius (1977)'den uyarlanarak); (b) Bazı metallerin doygun klorürlü ortamda pH'a bağlı çöktürme eğrileri (Haavanlammi vd., (2007)'den uyarlanarak); (c) Demirin farklı pH ve sıcaklıklarda oksidasyonu ile oluşan bileşikler (Babcan, 1971; Dan vd., 1996; Vignes, 2011)

Tablo 1.10. Bazı organik çözücülerin dielektrik katsayıları ve kaynama sıcaklıkları

Çözücü	Kimyasal Formül	Dielektrik Katsayısı (ϵ)	Kaynama Noktası (°C)
Benzen	C_6H_6	2,27	80
Dietil eter	$(C_2H_5)_2O$	4,33	35
Kloroform	$CHCl_3$	4,81	61
İsopropil amin	C_3H_9N	5,60	34
Etil asetat	$C_4H_8O_2$	6,02	77
Etil amin	$C_2H_5NH_2$	6,30	17
Tetrahidrofuran	C_4H_8O	7,58	66
2-Propanol	C_3H_8O	18,2	83
1-Propanol	C_3H_8O	20,1	97
Aseton	C_3H_6O	20,7	56
Etanol	C_2H_5OH	24,5	78
Metanol	CH_3OH	32,7	65
Su	H_2O	80,1	100

Çözelti içerisindeki metallerin çöktürülmesi için uygulanabilecek yöntemlerden bir diğeri ise Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (Solvent Displacement Crystallisation, SDC) olarak isimlendirilen yöntemdir. Bu yöntemde metallerin çözünmüş halde bulunduğu ortama (su veya klorürlü, sülfatlı ortam) su ile karışabilen (Miscible Organic Solvent, MOS) ve sudan daha düşük dielektrik sabitine (ϵ) sahip organik çözücüler ilave edilerek metallerin inorganik metal-sülfat veya metal-klorür tuzları halinde çökmesi sağlanır (1.29). Tuz oluşumu, çözelti içerisinde su molekülleri ile bağlı bulunan metal iyonlarının, ortama organik çözücü ilave edilmesi sonrasında su moleküllerinin bir kısmının organik moleküller ile bağ oluşturması ve metallerin tuz formunda çökmesi olarak açıklanabilir. Kullanılan organik çözücülerin sudan daha düşük kaynama sıcaklığına sahip olması gerekmektedir (Moldoveanu ve Demopulos, 2002). Bu sayede, tuzlanma sonucu oluşan ürünün filtrasyon ile çözeltiden ayrılması sağlanır. Aynı zamanda çözücüler düşük sıcaklıkta veya vacum distilasyon (damıtma) ile yeniden kazanılabilmektedir (Moldoveanu, 2005). Tablo 1.10'da bu yöntem için kullanılan bazı organik çözücülerin dielektrik katsayıları ve kaynama sıcaklıkları verilmiştir.



1.6.2.2. Solvent Ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon, sıvı organik bir reaktifin çözelti içerisindeki metal ile bağ yaparak, metalin inorganik (sulu) fazdan organik faza alınması işlemidir (1.30)-(1.31). Organik kısım inorganik kısımdan ayrıldığında hedef metal de çözeltiden kazanılmış olmaktadır. Solvent ekstraksiyon yöntemi kısa reaksiyon süresi, yüksek ayırma etkinliği ve düşük-orta sıcaklıklarda uygulama koşulları ile öne çıkmaktadır (Torkaman vd., 2017; Kursunoglu vd., 2017). Yöntem berrak çözeltilere uygulanabilmektedir. Bunun yanında diğer bazı çözelti saflaştırma yöntemleri (çöktürme, adsorpsiyon) ile karşılaştırıldığında, metal içeriği çok daha yüksek çözeltilere ihtiyaç duyulmaktadır (Habashi, 1999). Kobalt, nikel, bakır, vanadyum, titanyum gibi değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin çözeltiden kazanımında ticari olarak uygulanmaktadır (Mishra vd., 2002). Bu yöntemde ekstraksiyona uygun koşulları sağlamak için çözelti pH'ın kontrol altında tutulması gerekmektedir. Örneğin sülfatlı ortamdan kobalt kazanımında, çözelti pH'ını nötralize etmek için sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) gibi sodyum tuzları kullanılmaktadır. Ancak sodyum sülfat (Na₂SO₄) atık çözeltinin depolanmasında oluşturacağı çevresel riskler nedeniyle tercih edilmemektedir. Benzer durum amonyum hidroksit (NH₄OH) için de geçerlidir. Diğer yandan tesisler için ekstraksiyon reaktiflerinin maliyeti yüksektir ve önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır (Fisher, 2011).



(RH: Asidik ekstraktant; M: Metal)



(RH: Bazik ekstraktant; A: Metal kompleksi)

Sülfat, nitrat ve perklorat çözeltileri içerisindeki bakır, 2-hidroksi-5-nonilsetofenon oksim içeren solventlerle (SME 529, MOC 45, LIX 84 gibi) verimli bir şekilde kazanılabilmektedir (Elizalde vd., 2019). Örneğin (Ergün ve Sönmez, 2016) atık kesici uçlardan metallerin kazanımına yönelik yaptıkları çalışmada, HNO₃ ve HCl ile gerçekleştirilen liç işlemi sonrası elde edilen yüklü çözeltiden (%57,8 Cu, %1,38 Ag, %18,0 Co; %11,6 Fe, %6,44 Sn, %1,98 W) bakır ve gümüşün LIX 84 solventi ile kazanımını

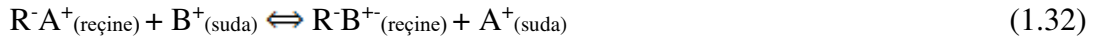
araştırmışlar ve uygun koşullarda (1 çözelti: 5 solvent (v/v), pH<0) %90,3 Cu, %76,3 Ag kazanımları elde etmişlerdir. Kobalt/nikel kazanımında ise laboratuvar ve endüstriyel çalışmalarda Cyanex®272, Cyanex®301, D2EHPA, Alamine 336, TOA, N235, LIX-64N, Versatic 10, PC88A, Ionquest 801 gibi solventler kullanılmıştır (Torkaman vd., 2017; Kursunoglu vd., 2017; Elizalde vd., 2019; Fisher, 2011; Flett, 2004; Song vd., 2019). Solventlerin metallere göre seçimlilikleri farklılık göstermektedir. Örneğin; Cyanex®272 solventinin metal kazanımında seçimlilik kabiliyeti $Fe^{3+}>Zn>Cu>Co>Mg>Ca>Ni$ sırasına göre iken D2EHPA için $Fe^{3+}>Zn>Ca>Cu>Mg>Co>Ni$, PC88A için ise $Fe^{3+}>Zn>Cu>Ca>Co>Mg>Ni$ sırasıyla. Kobaltın seçimliliğinin nikel göre yüksek olması da dikkate alınarak, kobalt-nikel ayrımında endüstriyel ölçekte yaygın olarak dialkali fosfonik asit solvent olan Cyanex®272 kullanılmaktadır (Flett, 2004). Ancak Cyanex®272 kullanımında, çözelti içerisinde ferrik demir (Fe^{3+}) ve bakır olmaması için çok sıkı proses kontrolüne ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü Cyanex®272 çok kolay oksitlenerek bozunabilmektedir (Fisher, 2011).

1.6.2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi ile liç çözeltilerinden metallerin kazanımı aktif karbonlar ve reçineler ile gerçekleştirilmektedir. Aktif karbon ile adsorpsiyon, farklı (siyanür, sülfat, klorür gibi) liç çözeltileri içerisindeki metal bileşiklerinin poroz aktif karbonlar üzerine adsorbe olması ile gerçekleşen fiziksel bir mekanizmaya sahiptir. Reçineler ile adsorpsiyon ise katı (reçine) ve sıvı faz (liç çözeltisi) arasındaki iyonların değişimi esasına dayanan fiziko-kimyasal bir mekanizmaya sahiptir. Her iki adsorpsiyon yöntemi de solvent ekstraksiyona göre daha yavaş gerçekleşmektedir ancak hem berrak çözeltilerden hem de pulplardan metal kazanımına imkân tanımaktadırlar (Habashi, 1999).

Reçineler ile adsorpsiyonda, iyon değiştirici olarak içerisinde yer değiştirebilir iyonları taşıyan, sulu ortamda çözünmeyen, katı reçineler kullanılmaktadır. Kullanılacak reçineler ortam koşulları ve amaca yönelik olarak asidik (katyonik) veya bazik (anyonik) reçineler arasından tercih edilmektedir (1.32)-(1.33). Reçinelere adsorbe edilen metaller ise gerçekleşen reaksiyonun tersi yönünde tekrar çeşitli tuz ve asit çözeltileri ile sıyrılabilir (Khan, 2014; Feng vd., 2000). Solvent ekstraksiyon yöntemi ile karşılaştırıldığında, eğer pulp içinde reçine (RIP) yöntemi ile iyon değişimi uygulanıyorsa, sodyum tuzları yerine kireç ile çözelti nötralize edilebilmesi bir avantaj olarak

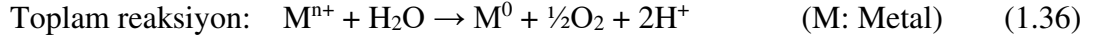
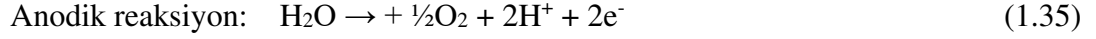
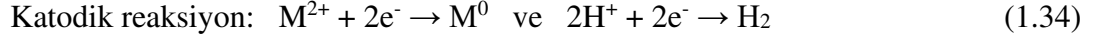
gözükmektedir (Fisher, 2011). Kobalt ve nikel ayrımında reçine ile iyon değişimi yönteminin ticari uygulamaları 1980'li yıllarda Chambihi ve Noranda Şirketleri (Zambiya) tarafından uygulanmıştır (Flett, 2004). Uygulanan pilot ölçekli çalışmalarda sülfatlı asidik liç çözeltilerinden, nikeli adsorpsiyon kabiliyeti yüksek olan zayıf bazik şelatlayıcı pikolilamin türevi reçine XFS 4195 (günümüzdeki adıyla Dowex M4195) kullanılarak kobalt ile ayrımı sağlanmıştır (Rosato vd., 1984). Ancak yöntemin kobaltın çözeltiden kazanımında pilot uygulamaları olsa da ticari olarak uygulanmamıştır (Fisher, 2011).



Burada; R^+A^-/R^-A^+ : Anyonik/Katyonik reçinelerdeki fonksiyonel grup, R^+/R^- : Fonksiyonel gruptaki sabit iyon, A^-/A^+ : Reçine içerisindeki değişebilir iyon, B^-/B^+ : Çözelti içerisindeki değişebilir/karşı iyonudur.

1.6.2.4. Elektro-Kazanım

Elektro-kazanım, metal içeren çözelti içerisinde elektrik akımı geçirilerek meydana getirilen kimyasal ayrışma sonucunda metal iyonlarının katotta metalik olmayan iyonların ise anotta serbestleştirilmesini içeren elektrokimyasal bir yöntemdir (1.34)-(1.36). Elektro-kazanım işleminin en önemli avantajı yüksek saflıkta metal kazanımı sağlamasıdır. Dünyada son 30 yıldır saf bakır üretiminde elektro-kazanım yaygın olarak uygulanmaktadır (Ehsani vd., 2016). Ancak ilk yatırım ve işletme maliyetleri çok yüksek olması ve teknik zorluklardan dolayı küçük işletmeler çöktürme yöntemini tercih etmektedir (TMMOB, 2022b). Hidrometalurjik proseslerde kobalt üretiminde genellikle çözeltinin kobalt derişimine de bağlı olarak doğrudan ya da solvent ekstraksiyon işlemi sonrasında elektro-kazanım ile saf kobalt üretilmektedir (Sharma vd., 2005; Pazik vd., 2016; Mishra vd., 2002). Kobalt üretiminde ticari olarak elektro-kazanım yönteminin kullanımı ilk 1945'te Shituru'da (Demokratik Kongo Cumhuriyeti) ve sonrasında 1952'de Rhokana'da (Zambiya) gerçekleştirilmiştir. Günümüzde de son ürün üretiminde tercih edilen yöntemdir (Fisher, 2011).



Günümüzde birçok tesiste kobalt üretimi elektro-kazanım ile gerçekleştirilse de kaliteli kobalt katot üretimi oldukça güçtür. Nedeni, paslanmaz çelik katotlar üzerine kaplanan kobaltın yüksek stresli yapısıdır. Bu stres, kobaltın katotlarda birikmesi süresince artmakta ve başka diğer faktörlerle birlikte soyulmalara ve dökülmelere neden olmaktadır (Fisher, 2011). Elektro-kazanım esnasında akım verimliliğini etkileyen parametrelerin başında pH, metal derişimi, çözeltinin saflık seviyesi, akım yoğunluğu gelmektedir. Çözelti metal derişiminin yüksek olması ortamdaki metal iyonlarının çokluğundan dolayı kazanım verimini arttırmaktadır. Katodik reaksiyon (1.34) sonucu H^+ iyonlarındaki azalma pH'ın artmasına neden olurken, eş zamanlı olarak anodik reaksiyon (1.35) sonucunda H^+ oluşumu ile pH düşmektedir. Bu nedenle metal kazanımı %90 seviyelerine ulaştığında ve çözelti içerisindeki derişimi düştükçe pH düşmeye başlamaktadır. Akım yoğunluğu arttırıldığında ise metal iyonlarının katotta birikmesi hızlanacağından akım verimliliği artmaktadır. Ancak akım yoğunluğu belli bir seviyenin üzerine çıktığında çözelti metal derişimi ve metal iyonlarının katota transferi azalırken, H_2 üretimi artmaktadır. Bu durum akım verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır. Çok yüksek akım yoğunluklarında kontrol altına alınmadığı takdirde elektrotlar arasında kısa devre meydana gelerek yine akım verimliliğinin düşmesine neden olabilmektedir (Sharma vd., 2005; Mulaudzi ve Kotze, 2013).

1.7. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Gelişen teknoloji ile birlikte bazı hammaddelere duyulan ihtiyaç artmaktadır. Aynı zamanda ekonomik nedenler ve çevresel bilincin artması ile atıklardan metallerin geri kazanımı oldukça önemli hale gelmiştir. Şarj edilebilir batarya teknolojilerinde kullanılan kobalt ve gündelik hayatın her alanında ve sanayide yer alan malzemelerin/ekipmanların üretiminde kullanılan bakır, geri kazanımı ciddi öneme sahip metallerdir.

Doğal taş üretiminde kullanılan, aşındırıcılığı ve dayanıklılığı yüksek elmas katkılı kesici uçlar, işlevlerini yitirmeleri halinde yenileri ile değiştirilmekte ve hurda olarak ayrılmaktadırlar. Ülkemizde ve Dünya'da doğal taş üretimi düşünüldüğünde bu kesici uçlar

ciddi atık potansiyeline sahiptirler. Atık kesici uçlar içerisinde yüksek oranlarda kobalt, bakır, gümüş gibi metallerin yanı sıra sentetik elmas mevcuttur. Ancak bu atıklardan metallerin ve elmasın geri kazanımına yönelik araştırma-geliştirme (Ar-Ge) çalışmaları oldukça sınırlıdır.

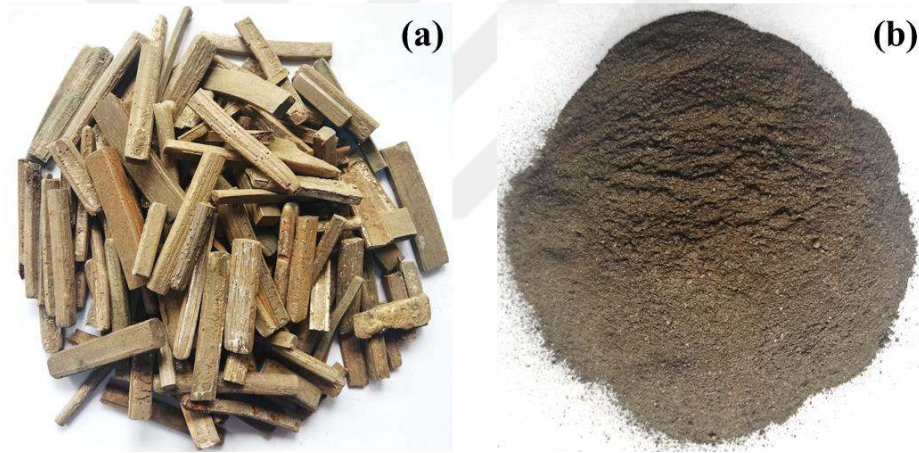
Bu tez kapsamında, atık elmas katkılı kesici uçların karakterizasyonu, potansiyel çevresel etkilerinin incelenmesi, metallerin kazanımı için potansiyel liç sistemlerinin araştırılması ve yüklü liç çözeltilerinden metallerin geri kazanımına yönelik farklı reaktifler ile çöktürme yöntemi uygulanarak uygun proseslerin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Potansiyel liç sistemleri olarak sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidroklorik asit (HCl) ile farklı oksitleyicilerin (H_2O_2 , O_2 , $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4+NaCl$, $CuCl_2+NaCl$) metallerin kazanımına etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltilerinden metallerin hidroksitli, oksitli ve sülfatlı bileşikler halinde ayrı ayrı çöktürülmesi için prosesler geliştirilmiştir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Malzemenin, Temini, Hazırlanması ve Karakterizasyonu

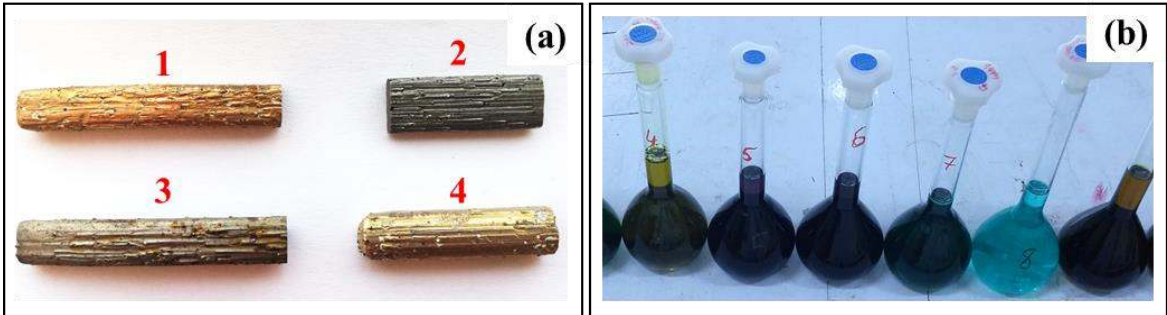
Türkiye’de faaliyet gösteren ve mermer üretimi yapan farklı firmalardan, çeşitli aşamalarda farklı testerelerin üzerinde kullanılan ve ömrünü tamamlayarak çıkarılmış, atık elmas katkılı kesici uçlar (~ 200 kg) çalışmalarda kullanılmak üzere temin edilmiştir (Şekil 2.1a). Atık kesici uçları temsilen, içerisinden rastgele alınan ~2 kg örnek öncelikle bir çekiç yardımıyla yaklaşık -1 cm boyutuna kırılmış ve ısıtma işlemiyle sertleştirilmiş takım çeliğinden imal edilmiş halkalı değirmende 150 μm (d_{80}) tane boyutuna öğütülerek deneylerde kullanıma hazır hale getirilmiştir (Şekil 2.1b).



Şekil 2.1. (a) Temin edilen atık kesici uçlar; (b) Halkalı değirmende öğütülmüş numune

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) analizi, X-Işını Kırınımı (XRD) analizi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntü alınarak Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDS) ile elementel analiz yapılmıştır. Temin edilen atık uçların, farklı testere tiplerinde kullanılan ve kullanım aşamasına göre değişiklik gösteren, dış görünüşleri ile ağırlıklı olarak 4 farklı içeriğe sahip uçlardan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 2.2a). Dört çeşit atık kesici uç boyut küçültme işlemine tabi tutulmadan ayrı ayrı ve öğütülmüş numune içerisinden alınmış 5'er gram örnek iki tekrarlı olarak metal içeriklerinin tespiti amacıyla çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. Çözündürme işlemleri

200 mL beher içerisinde 200-250 °C'ye ayarlanan ısıtıcı tabla üzerinde kral suyu ile gerçekleştirilmiştir. Kral suyu 3:1 oranında hidroklorik asit (%37, HCl) ve nitrik asit (%65, HNO₃) karıştırılarak hazırlanırken, çözündürme sürecini hızlandırmak amacıyla ek olarak nitrik asit hacmine eş değer oranda perklorik asit (%70-72, HClO₄) ilave edilmiştir. Numunelerin üzerine kral suyu yeteri miktarda ilave edildikten sonra el ile belirli aralıklarla çalkalanarak çözündürme gerçekleştirilmiştir. Atık kesici uçların tamamının elmas ve çeşitli metallere oluşması nedeniyle çözünmenin tamamlandığı gözle tespit edilerek süreç tamamlanmıştır. Uzun süre ısıya maruz kalan çözelti yoğun (viskoz) bir halde olması sebebiyle üzerlerine 20 mL HCl ilave edilerek hem daha akışkan bir hal alması, metallerin çözeltide kalması ve soğuması sağlanmıştır. Daha sonra çözeltiler cam huniler kullanılarak filtre kağıdından süzdürülerek 50 mL jojelere aktarılmış ve üzerlerine saf su (distile ve de-iyonize) ilave edilerek hacimleri tamamlanmıştır (Şekil 2.2b). Hazırlanan çözeltiler içerisindeki metallerin yaş kimyasal analizleri Perkin Elmer AAnalyst 400 AAS ile tayin edilmiştir. Analizler öncesinde çözeltiler metal derişimlerinin analiz yapılabilecekleri aralıkta olması amacıyla gerekli oranlarda seyreltilmiştir. Tez kapsamında yapılan tüm AAS analiz işlemleri, çözeltilerin cam huniler kullanılarak filtre kağıtlarından süzdürülmeleri ile elde edilen berrak çözeltilerin gerek duyulması halinde 2 M HCl ile seyreltilmesiyle yapılmıştır. AAS cihazının analizler öncesinde kalibrasyonu, Merck marka 1000 (±2) mg/L metal derişimine sahip stok çözeltiler ile yine 2 M HCl kullanılarak hazırlanmış standart çözeltiler ile yapılmıştır. Tüm kalibrasyonlar, $\geq 0,999$ korelasyon katsayısı (R) ile yapılmıştır. Her bir örneğin analizi, cihazda 3 saniye okuma süresi ile 2 okumanın ortalaması alınarak yapılmıştır.



Şekil 2.2. (a) Farklı tip kesici uçlar; (b) Çözündürme sonrası çözeltiler

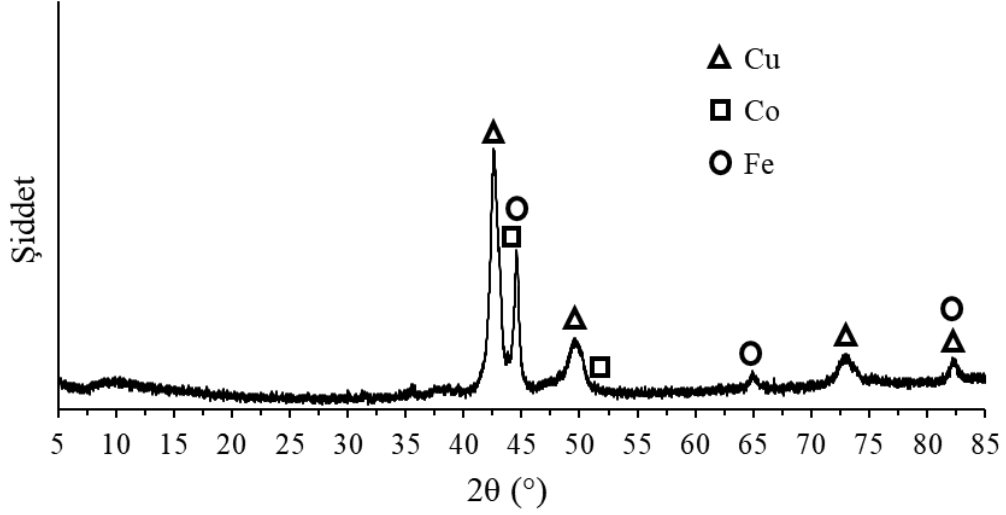
Farklı atık kesici uçların (Şekil 2.2a) ve deneylerde kullanılmak üzere rastgele karıştırılarak öğütülmesi sonrası elde edilen malzemenin (toz) (Şekil 2.1b), yapılan metal içerik analizi sonuçları Tablo 2.1’de sunulmuştur. Kesici uçlarda koparılmaya bağlı olarak gümüş içeriklerinin değişmesinden dolayı öğütme sonrası karışık numunede gümüş analizi yapılmıştır. Farklı kesici uçların Co, Cu ve Fe içeriklerinin farklı olduğu görülmektedir. Bunların karıştırılarak öğütülmesi ile elde edilen toz malzemenin ise nispeten ortalama Co, Cu ve Fe içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Atık öğütülmüş malzeme yaklaşık %52 Cu (520 kg/ton), %16 Co (160 kg/ton) ve %0,9 Ag (9 kg/ton) içermektedir. Bu değerler, bakır ve gümüş cevherlerinin metal içerikleriyle karşılaştırıldığında, atıkların gümüş cevherlerine (~100 g/ton Ag) göre 90 kat daha fazla gümüş, bakır cevherlerine (~%0,5-1 Cu) göre ise 50-100 kat daha fazla oranda bakır içerdiği görülmektedir. Bu yönüyle atık kesici uçlar, önemli miktarda metal içeren ikincil kaynak konumundadır.

Tablo 2.1. Farklı atık kesici uçların ve toz malzemenin kimyasal analiz sonuçları

Örnek	Metal İçeriği (%)			
	Co	Cu	Fe	Ag
1	4,19	84,4	0,22	-
2	19,9	20,3	51,5	-
3	0,07	33,8	64,0	-
4	36,6	55,5	0	-
Toz*	15,8	51,9	19,5	0,91

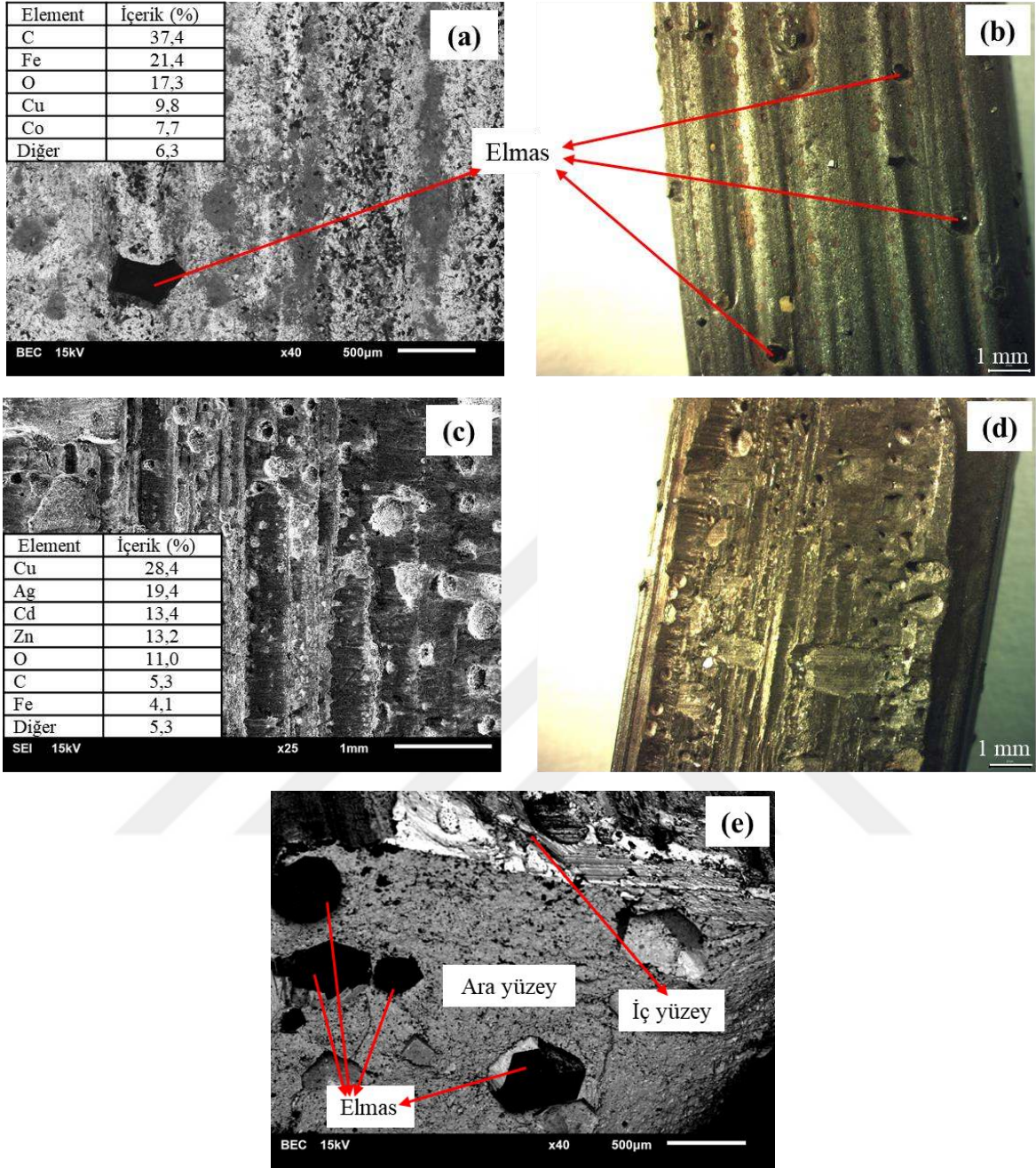
(*) %0,61 Zn, %0,68 Sn, %0,58 Ni, %0,19 W

XRD analizleri Rikagu D/max-III C marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analizler Cu-K α 1 radyasyonu ($\lambda=1,54059 \text{ \AA}$) kullanılarak 30 mA akım ve 40 kV gerilim altında, tarama işlemi 2θ için $5-95^\circ$ aralığında ve $1,5^\circ/\text{dk}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş atık kesici uçların XRD analizi incelendiğinde bakır, kobalt, demir metallerinin pikleri gözlenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Öğütülmüş atık kesici uçların XRD analizi

Numunenin SEM-EDS analizleri Jeol JSM-6610 ile (RTEÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı) gerçekleştirilmiştir. EDS ile haritalama tekniği kullanılarak, görüntülenen yüzeyin elementel analizi yapılmıştır. Öğütülmemiş atık kesici ucun SEM ve stereo mikroskop (Leica Stereo Mikroskop, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) görüntüleri incelendiğinde (Şekil 2.4a-Şekil 2.4b), yüzeyde sentetik elmasın varlığı görülmektedir. Dış yüzeyde EDS analiziyle, Cu, Co, Fe içeriği yüksek alaşım ve elmastan kaynaklanan C (karbon) tespit edilmiştir (Şekil 2.4a). Kesici uçların testerele ile birleştirildiği alt yüzeylerinden (Şekil 2.4d) yapılan analizlerde ise, aşınan üst yüzeydeki elementlerin haricinde uçların testereye tutturulması esnasında kullanılan lehimden kaynaklanan önemli miktarda Ag ve Cd bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.4c). Analiz sonuçlarında diğer olarak belirtilen elementler ise kesme işleminin uygulandığı kayalardan kaynaklanan, kesici uçların üzerinde kalan silisyum (Si), kalsiyum (Ca), potasyum (K), sodyum (Na) gibi elementlerdir. Şekil 2.4e’de ise uçların kırılması sonucu açığa çıkan ara yüzey görüntüsü sunulmuştur. Bu ara yüzeyde de uçların üst kısmında olduğu gibi bütün halde sentetik elmas taneleri alaşım içeren yapı içerisinde yer almaktadır.



Şekil 2.4. Atık kesici ucun (a) Aşınan dış yüzey (SEM-EDS); (b) Aşınan dış yüzey (stereo mikroskop); (c) Testereye sabitlenen iç yüzey (SEM-EDS); (d) Testereye sabitlenen iç yüzey (stereo mikroskop); (e) Kırıldığında ortaya çıkan ara yüzey (SEM) görüntüsü

2.2. Çevresel Karakterizasyon Testleri

Atık kesici uçların çevresel karakterizasyonu kapsamında TCLP, SPLP ve EN-12457 testleri uygulanmıştır. Testlerde, özel olarak tasarlanmış altı bölmeli düzenek (ASTM 2012;

USEPA 2022b; 2022c) kullanılmıştır (Şekil 2.5). Standart test prosedürlerinin (Tablo 2.2) uygulanması sonucunda elde edilen berrak çözeltilerin metal analizleri akredite bir laboratuvarında (ARGETEST Cevher Zenginleştirme Ar-Ge ve Analizleri, Ankara/Türkiye) multi asit (HCl, HNO₃, HF ve HClO₄) çözündürme yöntemi ile indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES Perkin Elmer Optima 8300) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.5. Polipropilen kapaklı şişelerin hazırlanan düzeneğe yerleştirilmiş hali (solda) ve düzeneğin kapalı durumda karıştırma işlemi sırasındaki hali (sağda)

Tablo 2.2. Uygulanan standart test prosedürleri (ASTM, 2012; USEPA, 2022b; 2022c)

Yöntem	Ekstraksiyon çözeltisi	pH	Süre (saat)	Tane boyutu (mm)	Sıvı:Kati
TCLP	CH ₃ CH ₂ OOH + NaOH ⁽¹⁾	4,93 ±0,05	18	<9,5 mm	20:1
	CH ₃ CH ₂ OOH ⁽²⁾				
SPLP	H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + saf su	4,20 ±0,05	18	<9,5 mm	20:1
EN-12457	Saf su	~ 7,0	24	<4 mm	10:1

Çevresel karakterizasyon testlerinde atık kesici uç boyutu sadece kırılarak 9,5 mm ve 4 mm altına getirilmiştir. TCLP ve SPLP testlerinde <9,5 mm, EN-12457 testlerinde ise <4 mm boyutlu atık kullanılmıştır. Tüm testler iki tekrarlı olarak polipropilen (PP) şişeler içerisinde, 30 dev/dk dönme hızında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süresi sonunda çözeltiler 0,80 µm selüloz nitrat filtrelerden (Whatman, Schleicher&Schuell) geçirilerek 50 mL hacimli jöjelere aktarıldıktan sonra 1 N nitrik asit (HNO₃) çözeltisi ile

<pH 2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltiler metal analizlerinin yapılacağı zamana kadar 4 °C’de muhafaza edilmiştir.

TCLP testlerinde incelenen numunenin özelliklerine bağlı olarak iki farklı ekstraksiyon çözeltisi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH} + \text{NaOH}$ ve sadece $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$) kullanılmaktadır. Bu çözeltilerin hangisinin kullanılacağını belirlemek için şu prosedür uygulanır; İlk aşamada atık malzeme (5 g) ve 96,5 mL saf su (distile ve de-iyonize) 500 mL hacimli beherlerde 5 dk süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılır ve pH ölçülür ve buna göre kullanılması gerekli ekstraksiyon çözeltisi belirlenir. Eğer >pH 5 ise pulpe 3,5 mL 1 N HCl ilave edilerek 50 °C’de üstü saat camı ile kapalı durumda 10 dk bekletildikten sonra, oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra <pH 5 ise $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH} + \text{NaOH}$ çözeltisi, >pH 5 ise $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ çözeltisi kullanılır. Buna göre TCLP testlerinde kullanılacak olan ekstraksiyon çözeltisi $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH} + \text{NaOH}$ çözeltisi (pH $4,93 \pm 0,05$) olarak belirlenmiştir. Bu çözelti 1 litreye saf su ile tamamlanmak üzere 5,7 mL asetik asit ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$) ve 64,3 mL 1 N sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilerek hazırlanmıştır. Testler sıvı:katı oranı 20:1 olacak şekilde 10 g katı malzeme ile 200 mL çözelti ile şişelerde 18 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar TCLP limit değerlerine göre değerlendirilmiştir (USEPA, 2022b).

SPLP testlerinde ekstraksiyon çözeltisi ağırlıkça 60:40 oranında sülfürik asit (H_2SO_4): nitrik asit (HNO_3) karışımının saf suya pH $4,20 \pm 0,05$ olacak şekilde ilave edilmesiyle hazırlanmıştır (USEPA, 2022c). Testler bu prosedürde de sıvı:katı oranı 20:1 olacak şekilde 10 g katı malzeme ile 200 mL çözelti ile şişelerde 18 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde (Resmî Gazete, 2004) belirtilen su kalitesi sınıflarına göre değerlendirilmiştir.

EN-12457 testlerinde ekstraksiyon çözeltisi olarak saf su (distile ve de-iyonize) kullanılmıştır. Testler, sıvı:katı oranı 10:1 olacak şekilde 20 g katı ile 200 mL saf su ile şişelerde 18 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar EN 12457-2 sınır değerlerine göre değerlendirilerek yorumlanmıştır (EC, 2022).

2.3. Asidik Liç Testleri

Liç çalışmalarında, öğütülmüş atığın farklı oksitleyici koşullarda sülfürik asit liçi ve asidik klorür liçi testleri yapılmıştır. Bu testlerde ayrı ayrı sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Sülfat liçleri kapsamında, peroksit katkılı sülfürik asit

liçi ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$) ve asidik ferrik sülfat liçi ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) testleri, klorür liçleri kapsamında ise asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-NaCl}$) ve asidik bakır(II) klorür liçi ($\text{HCl-CuCl}_2\text{-NaCl}$) testleri detaylı araştırılmıştır. Liç çalışmalarında kullanılan tüm kimyasallar özellikleri ile birlikte Tablo 2.3'te sunulmuştur.

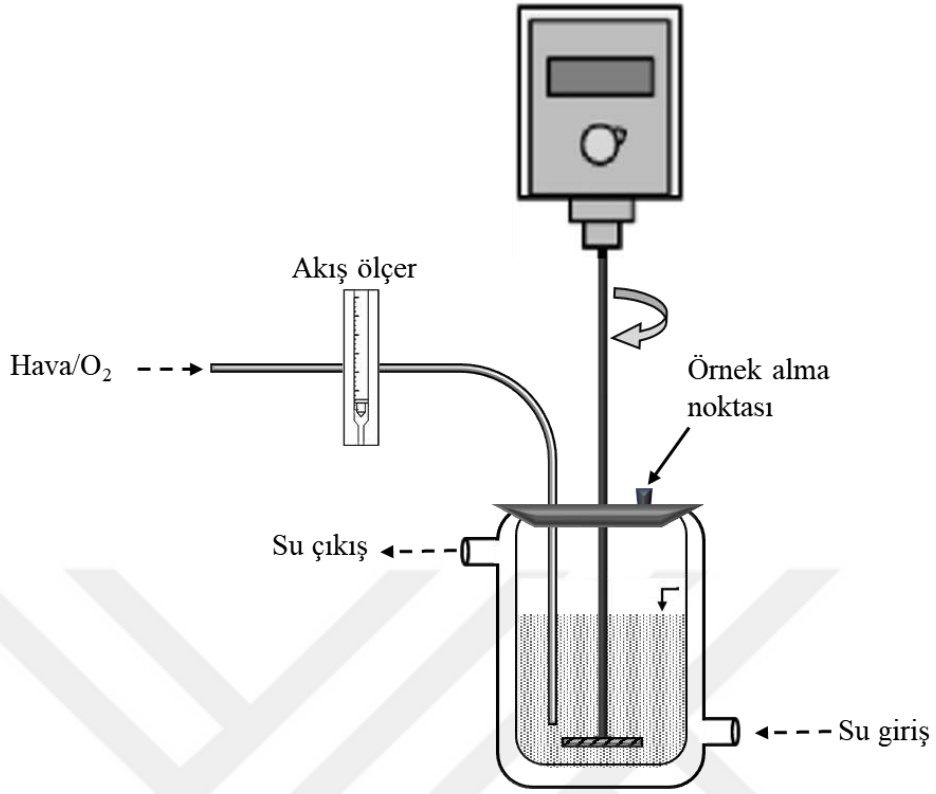
Tablo 2.3. Liç testlerinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Marka	Saflık
Sülfürik asit	H_2SO_4	Merck	%95-98
Hidroklorik asit	HCl	Merck	%37
Nitrik asit	HNO_3	Merck	%65
Hidrojen peroksit	H_2O_2	Merck	%30
Bakır sülfat pentahidrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba	%99,1-100,5
Bakır klorür	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba	$\geq$ %99
Ferrik sülfat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba	%20-23 Fe
Sodyum klorür	NaCl	Merck	%99,0-100,5

Liç testlerinin tamamı içerisinde girdap önleyicili çıkıntılar bulunan 250 mL hacimli ceketli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ceketli reaktör kullanılması, su sirkülatörü yardımıyla istenilen sıcaklıkta testler gerçekleştirilmesine imkân sağlamıştır (Şekil 2.6). Testler 150 mL çözelti ve 0,5 g toz malzeme kullanılarak (%0,33 katı oranı) 700 dev/dk karıştırma hızında, dijital göstergeli mekanik karıştırıcılar ve paslanmaz çelikten imal edilmiş PTFE (politetrafloroetilen) kaplı, eğik 4 kanatlı pervaneler kullanılarak yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla alınan örnekler santrifüj işlemine (3 dk, 4000 dev/dk) tabi tutulduktan sonra pH ve $E_{\text{Ag/AgCl}}$ ölçümleri yapılmış ve metal içerikleri (Co, Cu, Ag, Fe) AAS ile belirlenmiştir. Liç testleri sonrasında filtre edilen atık, kral suyu (1 HNO_3 :3 HCl) ile çözündürülerek metal içeriği tespit edilmiştir. Metal kazanımı (liç verimi) her bir liç testi için Denklem (2.1)'deki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Metal Kazanımı (\%)} = \frac{M_{\text{Ç}}}{M_{\text{Ç}} + M_{\text{K}}} \times 100 \quad (2.1)$$

$M_{\text{Ç}}$: Yüklü liç çözeltisi içerisindeki metal (Cu, Co, Ag, Fe) miktarı (g); M_{K} : Katı liç atığı içerisindeki metal (Cu, Co, Ag, Fe) miktarı (g)



Şekil 2.6. Liç testlerinde kullanılan sıcaklık kontrollü reaktör sistemi

2.3.1. Sülfürik Asit Liçi Testleri

2.3.1.1. Peroksit Katkılı Sülfürik Asit (H₂SO₄-H₂O₂) Liçi Testleri

Bu kapsamda, öncelikle, 0,1-0,53 M H₂SO₄ ve 0,2-0,5 M H₂O₂ derişimlerinde 2 saat süreli ön testler gerçekleştirilmiştir. Liç testleri süresince 10, 20, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalarda örnekler alınarak pH ve E_{Ag/AgCl} ölçümleri ve metal (Co, Cu, Ag, Fe) içeriklerinin analizi yapılmıştır. Ön testlerin tümü 50 °C sıcaklıkta uygulanmıştır. Ön testlerden elde edilen veriler ışığında H₂SO₄ ve H₂O₂ derişimlerinin aralığı belirlenmiş ve Merkezi Bileşik Tasarım (MBT) yöntemi ile tasarlanmış deney seti oluşturulmuştur. Deneysel tasarım ile 3 parametrenin (H₂SO₄ derişimi, H₂O₂ derişimi ve sıcaklık) 5 farklı seviyede metal (Co, Cu, Ag, Fe) kazanımına etkilerinin araştırılması öngörülmüştür (Tablo 2.5). Tüm tasarım deneylerinde süre 1 saat olarak uygulanmış ve 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dakikalarda örnekler alınarak pH ve E_{Ag/AgCl} ölçümleri ve metal (Co, Cu, Ag, Fe) içeriklerinin analizi yapılmıştır. Uygulanan liç testleri koşulları ile birlikte Tablo 2.4'te sunulmuştur. Ayrıca oksitleyici olarak havan (2,7 L/dk) ve saf oksijen (O₂) (2,7 L/dk)

varlığında H_2SO_4 ile liç testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler 0,30 M H_2SO_4 ile 50 °C’de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aynı H_2SO_4 derişiminde ve sıcaklıkta gerçekleştirilen oksitleyicisiz ve 0,40 M H_2O_2 ilaveli testlerin (sırasıyla tasarım deneyleri 11 ve 12) sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.4. Peroksitli katkılı sülfürik asit liç testlerinde uygulanan deneysel tasarım (MBT)

Deney No.	Parametreler		
	A, H_2SO_4 (M)	B, H_2O_2 (M)	C, Sıcaklık (°C)
1	-1 (0,15)	-1 (0,08)	-1 (32,2)
2	+1 (0,45)	-1 (0,08)	-1 (32,2)
3	-1 (0,15)	+1 (0,32)	-1 (32,2)
4	+1 (0,45)	+1 (0,32)	-1 (32,2)
5	-1 (0,15)	-1 (0,08)	+1 (67,8)
6	+1 (0,45)	-1 (0,08)	+1 (67,8)
7	-1 (0,15)	+1 (0,32)	+1 (67,8)
8	+1 (0,45)	+1 (0,32)	+1 (67,8)
9	-1,68 (0,05)	0 (0,20)	0 (50)
10	+1,68 (0,55)	0 (0,20)	0 (50)
11	0 (0,30)	-1,68 (0,00)	0 (50)
12	0 (0,30)	+1,68 (0,40)	0 (50)
13	0 (0,30)	0 (0,20)	-1,68 (20)
14	0 (0,30)	0 (0,20)	+1,68 (80)
15-20	0 (0,30)	0 (0,20)	0 (50)

Tablo 2.5. Peroksit katkılı sülfürik asit liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri (MBT)

Parametreler	Seviyeler				
	En Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En Yüksek
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
A, H_2SO_4 (M)	0,05	0,15	0,30	0,45	0,55
B, H_2O_2 (M)	0,00	0,08	0,20	0,32	0,40
C, Sıcaklık (°C)	20,0	32,2	50,0	67,8	80,0

2.3.1.2. Asidik Ferrik Sülfat ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) Liçi Testleri

Bu testlerde oksitleyici olarak ferrik demir ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E^0=0,77 \text{ V}$) kullanılmıştır. Box-Behnken Tasarım ile oluşturulan deney seti ile H_2SO_4 derişimi, Fe^{3+} derişimi ve sıcaklığın metal (Co, Cu, Ag, Fe) kazanımlarına etkisi araştırılmıştır. Oluşturulan deneysel tasarım ile araştırılan parametreler ve seviyeleri Tablo 2.7’da, liçi testlerinin koşulları ise Tablo 2.6’de sunulmuştur. Fe^{3+} liçi ortamına 0,3 M H_2SO_4 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ile hazırlanmış 16 g/L Fe derişimdeki stok çözeltiden ilave edilmiştir. Testler 1 saat süreli olarak uygulanmış ve belirli aralıklarla (5, 10, 20, 30, 45, 60 dk) örnekler alınmıştır.

Liçi işlemi ilerledikçe Fe^{3+} , Fe^{2+} indirgenerek tükenir ve $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oranı ve oksitleme potansiyeli azalır. Bu durum liçi işleminin etkinliğini olumsuz yönde etkiler. Liçi işleminin hızını/etkinliğini artırmak için ortama oksitleyici ilave edilebilmektedir. Bu nedenle, tasarım testlerine ek olarak, Fe^{3+} (65 mM) verilen ortama hava (2 L/dk) ve saf oksijen (O_2) (2 L/dk) verilen ilave testler yapılmıştır. Yapılan testlerde H_2SO_4 derişimi 0,20 M, Fe^{3+} derişimi 65 mM iken sıcaklık 80 °C’dir.

Tablo 2.6. Asidik ferrik sülfat liçi testlerinde uygulanan deneysel tasarım (Box-Behnken)

Deney No.	Parametreler		
	A, Fe^{3+} (mM)	B, H_2SO_4 (M)	C, Sıcaklık (°C)
1	-1 (5,00)	-1 (0,20)	0 (50)
2	+1 (65,0)	-1 (0,20)	0 (50)
3	-1 (5,00)	1 (2,00)	0 (50)
4	+1 (65,0)	1 (2,00)	0 (50)
5	-1 (5,00)	0 (1,10)	-1 (20)
6	+1 (65,0)	0 (1,10)	-1 (20)
7	-1 (5,00)	0 (1,10)	+1 (80)
8	+1 (65,0)	0 (1,10)	+1 (80)
9	0 (35,0)	-1(0,20)	-1 (20)
10	0 (35,0)	+1 (2,00)	-1 (20)
11	0 (35,0)	-1(0,20)	+1 (80)
12	0 (35,0)	+1 (2,00)	+1 (80)
13-15	0 (35,0)	0 (1,10)	0 (50)

Tablo 2.7. Asidik ferrik sülfat liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler		
	Düşük -1	Orta 0	Yüksek +1
A, Fe^{3+} (mM)	5,00	35,0	65,0
B, H_2SO_4 (M)	0,20	1,10	2,00
C, Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	20,0	50,0	80,0

2.3.2. Asidik Klorür Liçi Testleri

2.3.2.1. Asidik Bakır(II) Sülfat Katkılı Klorür ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-NaCl}$) Liçi Testleri

Bu testlerde oksitleyici olarak ortama kuprik bakır (Cu^{2+}) ilave edilmiştir. $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ redoks çiftini ($E = 0,58 \text{ V}$) etkin hale getirmek kuprus bakırın (Cu^+) kararlı olması ile mümkündür. Bu nedenle ortama klorür iyonları (Cl^-) ilave edilmiştir. Klorür kaynağı olarak sodyum klorür (NaCl), bakır kaynağı olarak ise bakır sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır (Tablo 2.3). Liç ortamına klorür, 5 M NaCl stok çözeltisinden, Cu^{2+} ise 50 g/L Cu içeren CuSO_4 stok çözeltisinden ilave edilmiştir. Stok çözeltiler saf su (distile ve de-iyonize) ile hazırlanmıştır. Testlerde H_2SO_4 derişimi 0,5 M olarak sabit tutulmuş olup Cu^{2+} , Cl^- derişimlerinin ve sıcaklığın metal kazanımına etkileri araştırılmıştır. Liç testleri MBT yöntemine göre tasarlanmıştır (Tablo 2.8 ve Tablo 2.9). Tasarım deneylerine ilave olarak Cu^{2+} varlığında hava ve oksijenin (O_2) metal kazanımına etkileri araştırılmıştır. İlave testlerde 26,3 mM Cu^{2+} ve hava/oksijen düşük ve yüksek debilerde (1-2 L/dk) ayrı ayrı araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen metal kazanım verileri oksitleyici olmayan koşul ile de karşılaştırılmıştır. Bu testlerde liç işlemi 0,5 M H_2SO_4 ve 1,25 M Cl^- ile 32 $^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi testleri kapsamında yapılan testlerde süre 1 saat olarak sabit tutulmuş ve belirli aralıklarla (5, 10, 20, 30, 45, 60 dk) örnekler alınmıştır.

Tablo 2.8. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri (MBT)

Parametreler	Seviyeler				
	En Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En Yüksek
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
A, Cu ²⁺ (mM)	4,00	9,68	18,0	26,3	32,0
B, Cl ⁻ (M)	0,80	1,25	1,90	2,55	3,00
C, Sıcaklık (°C)	20,0	32,2	50,0	67,8	80,0

Tablo 2.9. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi testlerinde uygulanan deneysel tasarım (MBT)

Deney No.	Parametreler		
	A, Cu ²⁺ (M)	B, Cl ⁻ (M)	C, Sıcaklık (°C)
1	-1 (9,68)	-1 (1,25)	-1 (32,2)
2	+1 (26,3)	-1 (1,25)	-1 (32,2)
3	-1 (9,68)	+1 (2,55)	-1 (32,2)
4	+1 (26,3)	+1 (2,55)	-1 (32,2)
5	-1 (9,68)	-1 (1,25)	+1 (67,8)
6	+1 (26,3)	-1 (1,25)	+1 (67,8)
7	-1 (9,68)	+1 (2,55)	+1 (67,8)
8	+1 (26,3)	+1 (2,55)	+1 (67,8)
9	-1,68 (4,00)	0 (1,90)	0 (50)
10	+1,68 (32,0)	0 (1,90)	0 (50)
11	0 (18,0)	-1,68 (0,80)	0 (50)
12	0 (18,0)	+1,68 (3,00)	0 (50)
13	0 (18,0)	0 (1,90)	-1,68 (20)
14	0 (18,0)	0 (1,90)	+1,68 (80)
15-20	0 (18,0)	0 (1,90)	0 (50)

2.3.2.2. Asidik Bakır(II) Klorür (HCl-CuCl₂-NaCl) Liçi Testleri

Asidik bakır(II) klorür liçi testleri (HCl-CuCl₂-NaCl) testleri 2-seviyeli tam faktöriyel (2³) olarak tasarlanmıştır (Tablo 2.11 ve Tablo 2.10). Üç parametrenin (Cu²⁺

derişimi, NaCl derişimi ve sıcaklık) belirlenen düşük ve yüksek seviyelerde araştırılmıştır. Liç testlerinde NaCl ve Cu^{2+} ortama sırasıyla saf su (distile ve de-iyonize) ile hazırlanmış, 5 M NaCl ve 57 g/L Cu içeren CuCl_2 stok çözeltilerinden ilave edilmiştir. Başlangıç HCl derişimi 0,5 M olarak sabit tutulmuştur. Liç testleri 1 saat süre ile gerçekleştirilmiş olup örnekler 5, 10, 20, 30, 45 ve 60. dakikalarda alınmıştır. Ayrıca belirlenen asidik bakır(II) klorür liçi koşullarında (0,5 M HCl, 4 mM Cu^{2+} , 3 M NaCl, 20°C) hava ve oksijenin (2 L/dk) metal kazanımlarına etkisi araştırılmıştır.

Tablo 2.10. Asidik bakır(II) klorür liçi testlerinde uygulanan deneysel tasarım (Tam faktöriyel)

Deney No.	Parametreler		
	A, Cu^{2+} (mM)	B, NaCl (M)	C, Sıcaklık (°C)
1	-1 (4,00)	-1 (0,40)	-1 (20)
2	+1 (32,0)	-1(0,40)	-1 (20)
3	-1 (4,00)	+1 (3,00)	-1 (20)
4	+1 (32,0)	+1 (3,00)	-1 (20)
5	-1 (4,00)	-1 (0,40)	+1 (80)
6	+1 (32,0)	-1 (0,40)	+1 (80)
7	-1 (4,00)	+1 (3,00)	+1 (80)
8	+1 (32,0)	+1 (3,00)	+1 (80)

Tablo 2.11. Asidik bakır(II) klorür liçi testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri (Tam faktöriyel)

Parametreler	Seviyeler	
	Düşük -1	Yüksek +1
A, Cu^{2+} (mM)	4,00	32,00
B, NaCl (M)	0,40	3,00
C, Sıcaklık (°C)	20	80

2.4. Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı

H₂SO₄ ve HCl kullanılarak elde edilen yüklü liç çözeltilerinden, demirin uzaklaştırılması ve metallerin (Co, Cu ve Ag) kazanılması araştırılmıştır. Mümkün olduğunca metal derişimi yüksek yüklü liç çözeltileri üretmek için 150 mL çözelti hacminde ~10 g katı ile liç işlemleri uygulanmıştır. Çöktürme testlerinde pH istenen seviyelere 9 M H₂SO₄ ve 10 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Testler aksi belirtilmedikçe oda sıcaklığında (23±2 °C) ve manyetik karıştırıcılarda gerçekleştirilmiştir. Test süreleri boyunca alınan numuneler santrifüj cihazında (Nüve NF 400; 4000 dev/dk, 5-10 dk) katı-sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Elde edilen berrak çözeltilerden metallerin (Co, Cu, Ag, Fe) analizi liç testleri sonrasında uygulanan prosedür ile gerçekleştirilmiştir. Her bir metal için çöktürme verimleri ise Denklem (2.2)'deki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

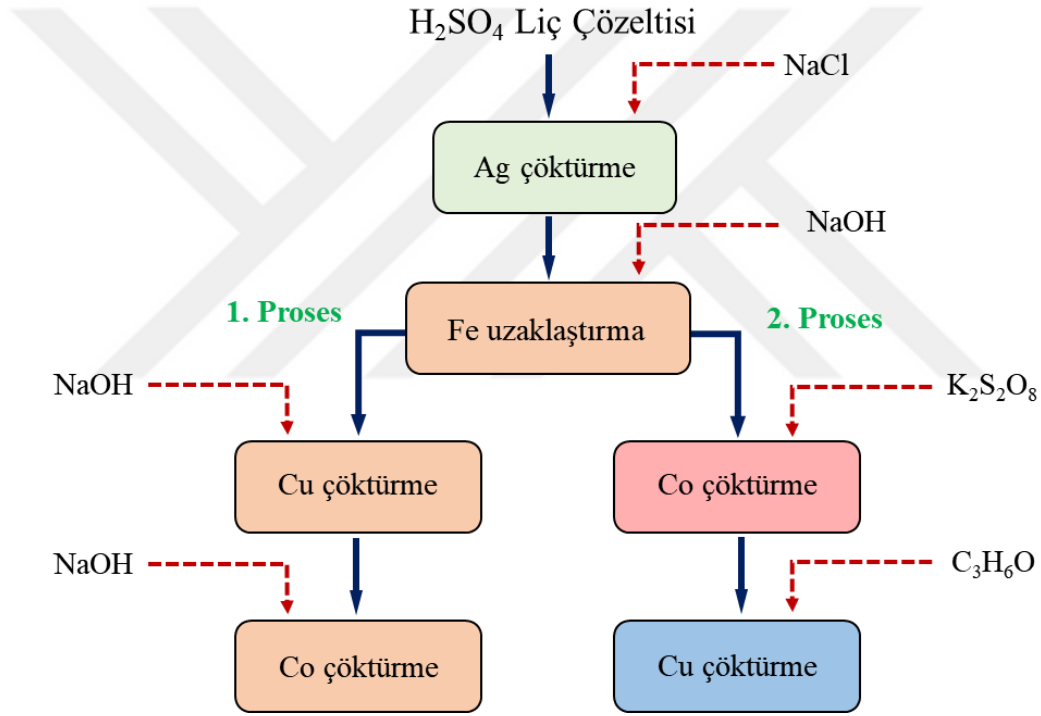
$$\text{Çöktürme Verimi (\%)} = \frac{M_{\text{Cb}} - M_{\text{Cs}}}{M_{\text{Cb}}} \times 100 \quad (2.2)$$

M_{Cb}: Başlangıç yüklü liç çözeltisi içersindeki metal (Cu, Co, Ag, Fe) miktarı (g); M_{Cs}: Çöktürme sonrası yüklü liç çözeltisi içersindeki kalan metal (Cu, Co, Ag, Fe) miktarı (g)

Çöktürme testleri sonrasında yapılan katı-sıvı ayırımında elde edilen çökelekler etüvde 105 °C'de nemi uzaklaştırılana kadar kurutulmuştur. Nemi uzaklaştırılan çökelekler SEM ve stereo mikroskop (Leica Stereo Mikroskop, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) ile görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinin alınmasından önce gerekli iletkenliği sağlamak için tüm örneklerin yüzeyine altın kaplama yapılmıştır. Ayrıca EDS ile elementel analizler gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS analizlerinde Jeol JSM-6610 (RTEÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı), NovaSEM 450 (Bayburt Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı) ve Zeiss Evo LS-10 – EDAX (KTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı) marka/model cihazlar kullanılmıştır. XRD (Rikagu D/max-IIIIC, KTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı) analizleri sonucunda elde edilen veriler incelenerek çökeleklerdeki yapılar belirlenmiştir. XRD analizleri Cu-Kα1 radyasyonu (λ=1,54059 Å) kullanılarak 30 mA akım ve 40 kV gerilim altında, tarama işlemi 2θ için 5-80° aralığında ve 1,5°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

2.4.1. Sülfürik Asit (H_2SO_4) Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı

Yüklü liç çözeltisi üretmek için H_2O_2 varlığında sülfürik asit liçi (2 M H_2SO_4 , 50 °C, 700 dev/dk, 24 saat) yapılmıştır. Liç çözeltisinden metallerin çöktürülerek kazanımı amacıyla 2 farklı proses tasarlanmıştır. Tasarlanan prosesler Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Her iki prosesin de başlangıcında gümüşün çöktürülmesi ortak adım olması dolayısıyla 290 mL liç çözeltisi ile gümüş çöktürme testi uygulanmıştır. Gümüş çöktürme testi, ortamdaki NaCl derişimi 0,1 M olacak şekilde 5 M NaCl stok çözeltisinden ilave edilip, 500 mL hacimli beher içerisinde manyetik karıştırıcıda (10 dk, 500 dev/dk) karıştırılarak uygulanmıştır.



Şekil 2.7. H_2SO_4 yüklü liç çözeltilerinden metallerin çöktürülerek kazanımı için tasarlanan prosesler

Demiri uzaklaştırmak amacıyla yapılan çöktürme testlerinden önce ferrus demir (Fe^{2+}) derişimi tayin edilmiş ve gerekli görülmesi halinde H_2O_2 ilave edilerek ile Fe^{2+} , Fe^{3+} e yükseltgenmesi sağlanmıştır (2.3). Fe^{2+} derişiminin tayininde güçlü bir oksitleyici olan permanganat (MnO_4^-) ile titrasyon uygulanmıştır. Bu titrasyon yöntemi, bir volumetrik (titrimetrik) analiz olup renk dönüşümüne dayanmaktadır. MnO_4^- iyonlarını içeren mor/koyu pembe renkli çözeltinin (titrant) asidik çözelti üzerine damlatılması sonucu, asidik çözelti

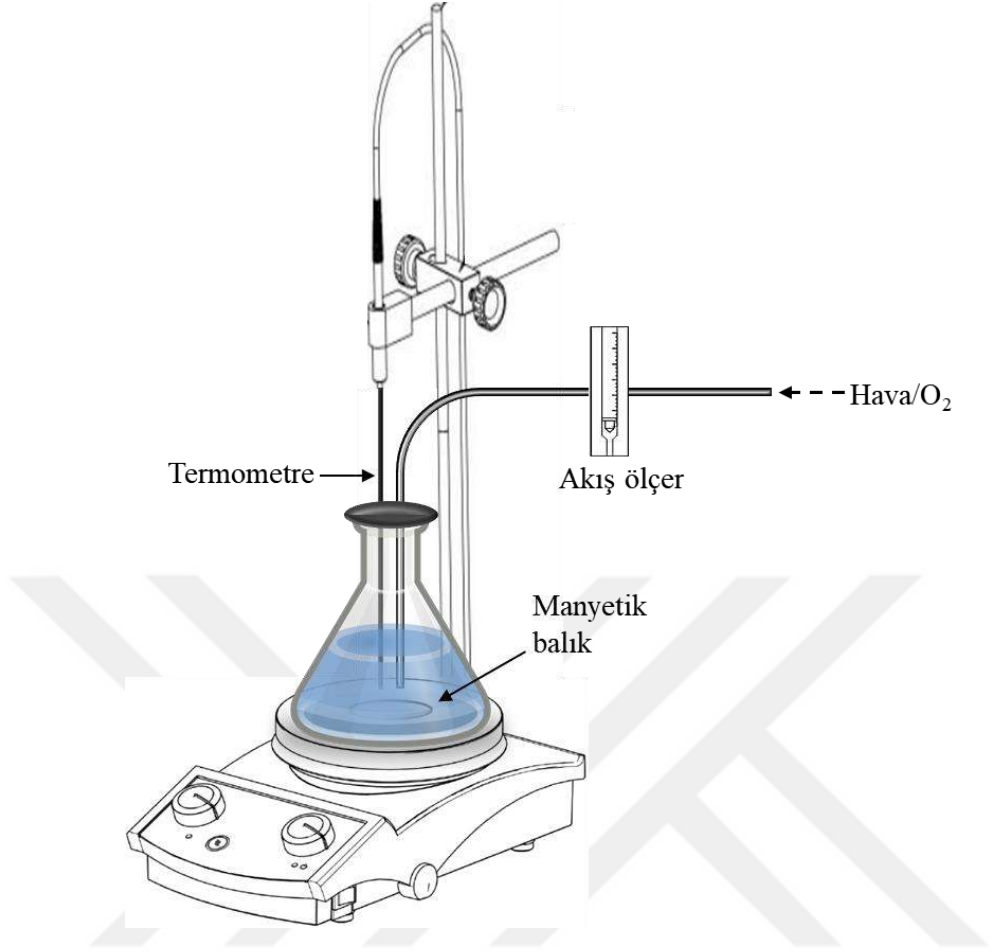
(analit) içerisindeki Fe^{2+} iyonları yükseltgenerek Fe^{3+} iyonlarına dönüşmektedir (2.4). Bu esnada titrant, içerisindeki MnO_4^- iyonlarının tükenmesi sonucu ortama renk vermemektedir. Ancak ortamda yükseltgenecek Fe^{2+} iyonu kalmadığında damlatılan titrant ortama kendi rengi olan pembe rengi vermektedir. Dolayısıyla analit içerisindeki Fe^{2+} derişimi renk dönüşümünün başladığı an harcanan titrant hacmi kullanılarak hesaplanmaktadır (2.5). Titrasyon işlemi, 100 mL beher içerisine alınan berrak liç çözeltisinin üzerine 3 mL H_2SO_4 (1:1) ve 20 mL saf su (distile ve de-iyonize) ilave edildikten sonra, büret ile (1 g/L) KMnO_4 çözeltisinin damlatılması şeklinde uygulanmıştır (Gündüz, 1993; Kotz vd., 2014).



$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{\left(\frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4}}{M_{\text{KMnO}_4}} \right) \cdot 5}{V_{\text{Analit}}} \quad (2.5)$$

$C_{\text{Fe}^{2+}}$: Fe^{2+} derişimi (M); V_{KMnO_4} : Harcanan titrant hacmi (mL); C_{KMnO_4} : Titrant KMnO_4 derişimi (g/L); M_{KMnO_4} : KMnO_4 molekül ağırlığı (g/mol); $V_{\text{Örnek}}$: Analit hacmi (mL).

Demirin uzaklaştırılması ile ilgili farklı pH değerlerinde (2,5-3-3,5) 25 mL çözelti, 50 mL beherler içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak (300 dev/dk), 5 saat süreli çöktürme testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca demiri, 80 °C'de, pH 3,50'de, oksijen (0,5 L/dk) varlığında götit ($\text{FeO}(\text{OH})$) ve 95 °C'de, pH 1,50'de, sodyum varlığında jarosit ($\text{XFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) olarak 6 saatlik çöktürme testleri uygulanmıştır. Götit çöktürme testinde ortama oksitleyici olarak saf oksijen (O_2) 0,5 L/dk debide verilmiştir. Jarosit çöktürme testinde ise sodyum sülfat (1 M Na_2SO_4), $[\text{Na}^+]/[\text{Fe}^{3+}]=1,5$ olacak şekilde ortama ilave edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen çöktürme testleri 100 mL çözelti, 150 mL hacimli erlen içerisinde, kontak termometreli (PTFE kaplı) ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda (300 dev/dk) karıştırılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8). Götit ve jarosit çöktürme testleri süresince 1, 2, 4 ve 6. saatlerde çözeltiden örnekler alınarak pH, $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ takibi ve metal içeriği analizleri yapılmıştır. pH değerleri düşmesi halinde 10 M NaOH çözeltisi ile tekrar başlangıç değerlerine getirilmişlerdir.



Şekil 2.8. Yüksek sıcaklık kontrollü metal çöktürme testlerinin uygulandığı sistem

2.4.1.1. Bakır ve Kobalt Hidroksit Çöktürme Testleri (1. Proses)

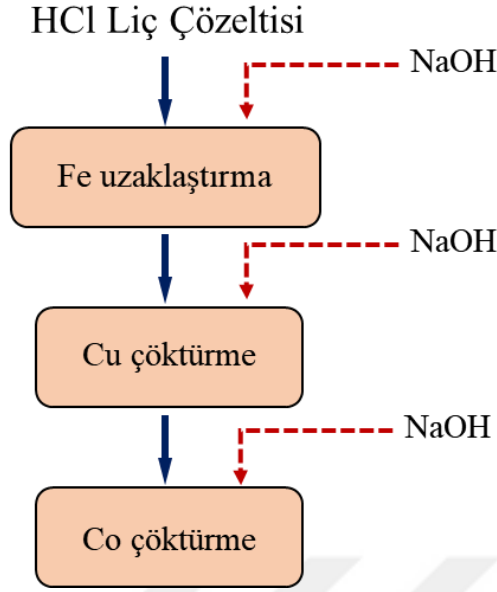
Yüklü liç çözeltilisinden gümüşün AgCl olarak, demirin ise ferrik demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) olarak uygun koşullarda çöktürülmesi sonrasında kademeli şekilde, önce pH 5,5-5,8'de bakırın, bakır hidroksit ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) ve sonrasında pH 8,5-9'da kobaltın, kobalt hidroksit ($\text{Co}(\text{OH})_2$) olarak seçimli çöktürülmesi amaçlanmıştır. Bakır ve kobalt çöktürme testlerinde sırasıyla 45 mL ve 40 mL çözelti, 100 mL beherlerde manyetik karıştırıcı (500 dev/dk) yardımıyla karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. NaOH (10 M NaOH) ilavesi sırasında pH sık sık kontrol edilmiş ve hedeflenen değerlerde dengede kalana kadar deney başlamamış kabul edilmiştir. pH dengede kaldıktan sonra 30-40 dk karıştırma işlemine devam edilerek deneyler tamamlanmıştır.

2.4.1.2. Kobalt Oksi/Hidroksit ve Bakır Sülfat Çöktürme Testleri (2. Proses)

Gümüşün AgCl ve demirin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çöktürülmesinden sonra bakır ve kobaltın hidroksit halinde çöktürülmesine alternatif olarak farklı yöntemler ile tasarlanan diğer proses uygulanmıştır. Bu proseste pH değişimine göre metallerin çöktürülmesinden farklı olarak sırasıyla kobalt çöktürme ve bakır çöktürme adımları takip edilmiştir. Kobalt, güçlü bir oksitleyici olan potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ile oksitlenerek Co(III) oksi/hidroksit ($\text{CoO}(\text{OH})$) formunda ve ardından bakır, aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) ile sülfat tuzu formunda çöktürülmüştür. Kobaltın, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile çöktürülmesinde çözeltiye $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{Co}^{2+}]$ oranı 1,5 olacak şekilde, katı halde toz $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\geq 99,0$ saflık) ilave edildikten sonra çözelti 4 saat boyunca $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 300 dev/dk dönme hızında karıştırılmıştır. Kobalt çöktürme testi 50 mL çözelti kullanılarak, 100 mL hacimli erlen içerisinde, götit ve jarosit çöktürme testlerindeki sistemde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8). Deney süresince 1, 2, 3 ve 4. Saatlerde pH ve $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ kontrolü yapılmıştır. Aynı sürelerde çözeltiden alınan örneklerden ise metal derişimlerdeki değişim takip edilmiştir. pH'nın düşmesi durumunda 10 M NaOH ilave edilerek pH tekrar 3,5'e (demir uzaklaştırma sonrası çözelti pH'ı) ayarlanmıştır. Katı-sıvı ayrımı ile kobalt çökelekleri ayrıldıktan sonra kalan çözeltiden bakır, aseton ile sülfat tuzları halinde çöktürme testleri yapılmıştır. Testler 20 mL çözelti ile 50 mL hacimli beher içerisinde (5 dk, 500 dev/dk), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ /çözelti oranı hacimce (v/v) 1 ve 1,5 kat olacak şekilde iki farklı koşulda gerçekleştirilmiştir. Testlerde kullanılan aseton $\geq 99,5$ saflıkta, konsantre olarak ilave edilmiştir.

2.4.2. Hidroklorik Asit (HCl) Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı

Yüklü liç çözeltisi üretmek için HCl-NaCl sisteminde liç işlemi (2 M HCl, 1 M NaCl, $20\text{ }^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Liç süresince oksitleyici olarak H_2O_2 ilave edilmiştir. HCl liç çözeltilerinden metallerin çöktürülerek kazanımı amacıyla Şekil 2.9'de sunulan proses uygulanmıştır. Metallerin çöktürme testleri NaOH kullanılarak pH kademeli şekilde yükseltilerek demir, bakır ve kobaltın sırasıyla $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ olarak çöktürülmesi amaçlanmıştır.



Şekil 2.9. HCl yüklü liç çözeltilerinden metallerin çöktürülerek kazanımı için tasarlanan proses

Demiri çözeltilerden uzaklaştırmak amacıyla yapılan demir çöktürme öncesinde ortamdaki Fe^{2+} iyonları derişimi KMnO_4 titrasyonu ile tespit edilerek gerekmesi halinde ortama H_2O_2 ilave edilerek Fe^{3+} iyonuna oksitlenmesi sağlanmıştır. Sonrasında pH 2,7’de demir çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. H_2SO_4 liç çözeltilerinde uygulanan farklı pH testlerinin aksine bu aşamada yapılan nispeten düşük pH’lı testin nedeni, klorür varlığında ortamdaki ferrik demirin daha düşük pH’larda ($\text{pH} < 2$) çökme eğiliminde olmasıdır (Şekil 1.22b). Demir çöktürme işlemi, sonrasında bakır ve kobalt çöktürme testleri de yapılacağından dolayı 200 mL çözelti kullanılarak 500 mL hacimli beherde 500 dev/dk dönme hızında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 5 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Demiri uzaklaştırılmış çözeltilerden bakırın ve kobaltın kazanımı amacıyla önce pH 5,5-5,8’de bakır, sonra pH 8,5-9’da kobalt çöktürme testleri uygulanmıştır. Bakır ve kobalt çöktürme testleri 100 mL hacimli beherlerde sırasıyla 50 mL ve 45 mL çözeltiler ile 500dev/dk dönme hızında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Her metalin çöktürülmesi sonrasında bir sonraki aşamaya geçmeden önce katı-sıvı ayrımı uygulanmış (4000 dev/dk, 5 dk santrifüj) ve berrak çözeltiler elde edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Çevresel Karakterizasyon Testleri

Yapılan TCLP, SPLP ve EN-12457 testlerinin sonuçları ve elementlerin dikkate alınan sınır değerleri sırasıyla Tablo 3.1, Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'te sunulmuştur. TCLP testlerinde takip edilen elementlerin (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se) salınımları dedeksiyon limitinin (10 µg/L) altında gerçekleşmiştir (Tablo 3.1). Bu durum TCLP prosedürü açısından atıkların tehlikesiz olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.1. TCLP testlerinin sonuçları

Elementler	Derişim (µg/L)	Sınır değer (µg/L)
Ag	*	5000
As	*	5000
Ba	*	100000
Cd	*	1000
Cr	*	5000
Hg	*	200
Pb	*	5000
Se	*	1000

(*) Dedeksiyon limitinin (10 µg/L) altında

SPLP testleri için uygun standartlarda salınımları takip edilen elementler Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde (Resmî Gazete, 2004) belirtilen su kalitesi sınıflarına göre değerlendirilmiştir. I., II., III. Ve IV. sınıflar sırası ile yüksek kalite su, az kirlenmiş su, kirlenmiş su ve çok kirlenmiş su kalitelerini ifade etmektedir. Tablo 3.2'de SPLP testleri sonucunda çözeltilerde tespit edilen elementler ve sınır değerleri yer almaktadır. Su kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde sınır değerleri belirtilmeyen elementlerin sadece çözeltideki derişimleri yazılmıştır. SPLP test sonuçlarına göre atık uçların fosfor (P) (800 µg/L) salınımı sınır değerlerin üzerinde gerçekleşmiştir. Ayrıca alüminyum (Al) salınımı 750 µg/L ile kirliliğe neden olmaktadır. Bu salınım değerleri ile oluşan su çok kirlenmiş su olarak kabul

edilmektedir. Tablo 3.2’de yer almayan elementlerin salınım değerleri analizlerde dedeksiyon limitinin (10 µg/L) altında kalmıştır.

Tablo 3.2. SPLP test sonuçları

Elementler	Derişim (µg/L)	Sınır değer (µg/L)			
		I. sınıf	II. Sınıf	III. Sınıf	IV. Sınıf
Na	15810	125000	125000	250000	>250000
Mg	1465	-	-	-	-
Al	750	300	300	1000	>1000
P	800	20	160	650	>650
K	8890	-	-	-	-
Ca	9420	-	-	-	-

(-) Sınırları belirtilmemiş

Tablo 3.3 incelendiğinde EN-12457 standartlarına göre sınır değerleri belirtilen ve takibi yapılan salınım değerleri dedeksiyon limitinin (<10 µg/L) altında kalmıştır.

Tablo 3.3. EN-12457 test sonuçları

Elementler	Derişim (mg/kg)	Sınır değer (mg/kg)		
		İnert	Zararlı değil	Zararlı
As	*	0,5	2	25
Ba	*	20	10	300
Cd	*	0,04	1	5
Cr	*	0,5	10	70
Cu	*	2	50	100
Mo	*	0,5	10	30
Ni	*	0,4	10	40
Pb	*	0,5	10	50
Sb	*	0,06	0,7	30
Se	*	0,1	0,5	7
Zn	*	4	50	200

(*) Dedeksiyon limitinin (<10 µg/L) altında

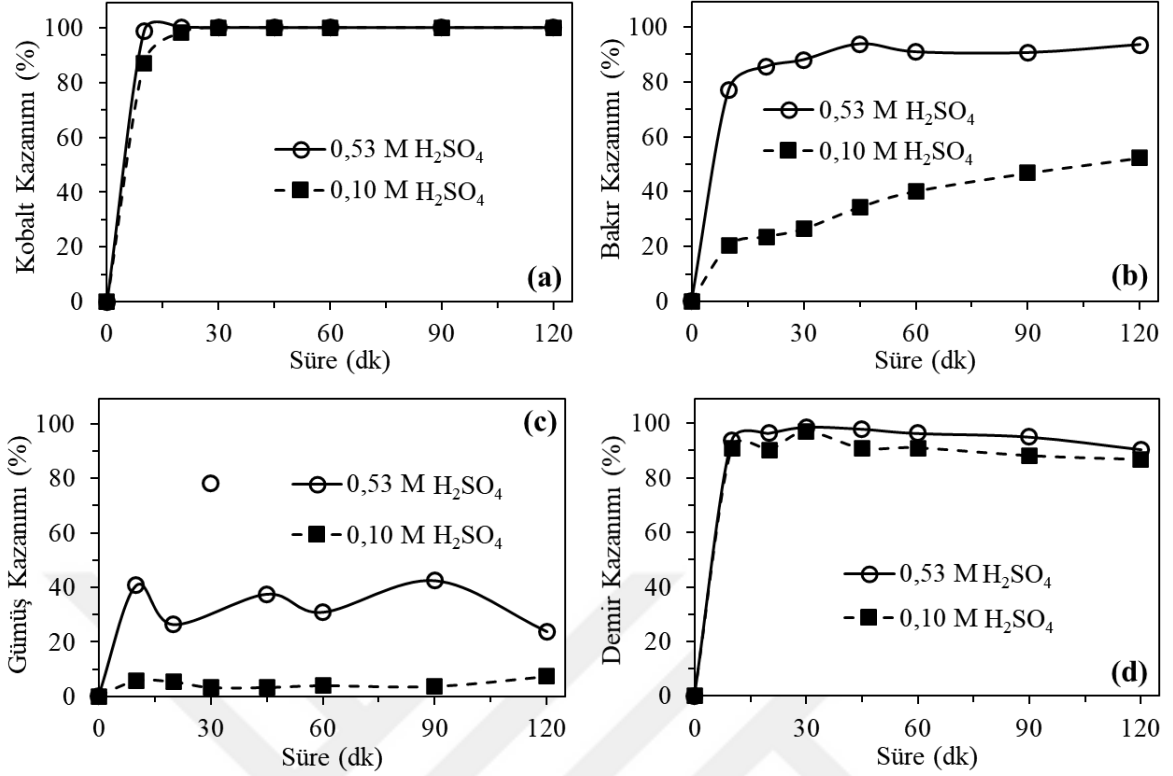
3.2. Sülfürük Asit Liçi Testleri

3.2.1. Peroksit Katkılı Sülfürük Asit Liçi Testleri

Metalik bakırın (Cu^0) asidik ortamda oksitleyici (yükseltgen) olmadan çözünmesi istemli bir reaksiyon değildir ($\Delta G^0 > 0$) (1.1). Bununla beraber, bir oksitleyici (H_2O_2) varlığında reaksiyon sağa doğru istemli şekilde yürümektedir ($\Delta G^0 < 0$) (HSC Chemistry, 2011). H_2O_2 , yüksek indirgenme potansiyeline (+1,78 V) sahip kuvvetli bir oksitleyici reaktif olması nedeniyle, liç işlemlerinde asitlerle birlikte kullanılmaktadır. Sülfürük asit ortamında ve peroksit varlığında, metalik bakırın (Cu^0) ve gümüşün (Ag^0) çözünme reaksiyonu termodinamik olarak istemli gerçekleşen reaksiyonlardır ($\Delta G^0 < 0$) (3.1)-(3.2) (HSC Chemistry, 2011).

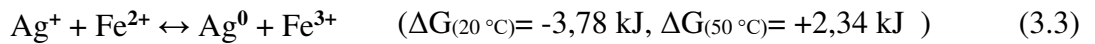


H_2SO_4 ortamında H_2O_2 varlığında metallerin (Co, Cu, Ag, Fe) kazanımı amacıyla 2 saatlik ön liç testleri (0,5 g katı, 150 mL hacim) gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu ön testlerde, H_2SO_4 (0,10-0,53 M) ve H_2O_2 (0,20-0,50 M) derişimlerinin metallerin kazanımına etkisi ayrı ayrı araştırılmıştır. Sülfürük asit derişiminin etkisi Şekil 3.1’de, H_2O_2 derişiminin etkisi ise Şekil 21’de verilmektedir. H_2SO_4 derişiminin kobalt kazanımına etkisi bu asit seviyelerinde gözlenmemiştir. Ancak, daha düşük (<0,1 M H_2SO_4) derişimlerde çalışılması durumunda etkisi daha net gözlenebileceği belirlenmiştir (Şekil 3.1a). H_2SO_4 derişimindeki artışın, demir kazanımı üzerinde çok az olması ile birlikte olumlu bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.1). Gümüş kazanımı üzerine de olumlu etkisi (Şekil 3.1c) olan H_2SO_4 derişimindeki artışın bakır kazanımına ise ciddi olumlu etkisi görülmektedir (Şekil 3.1d). H_2SO_4 derişiminin 0,10 M’dan 0,53 M’a çıkması durumunda, bakır kazanımı yaklaşık 2 kat artmış ve mevcut bakırın büyük bir kısmı kazanılmıştır (%93,5 Cu). Ayrıca düşük asit derişiminde (0,10 M H_2SO_4) kısa sürelerde (<30 dk) kobalt ve demir, gümüş ve bakıra göre kısmen seçimli olarak kazanılabileceği belirlenmiştir.

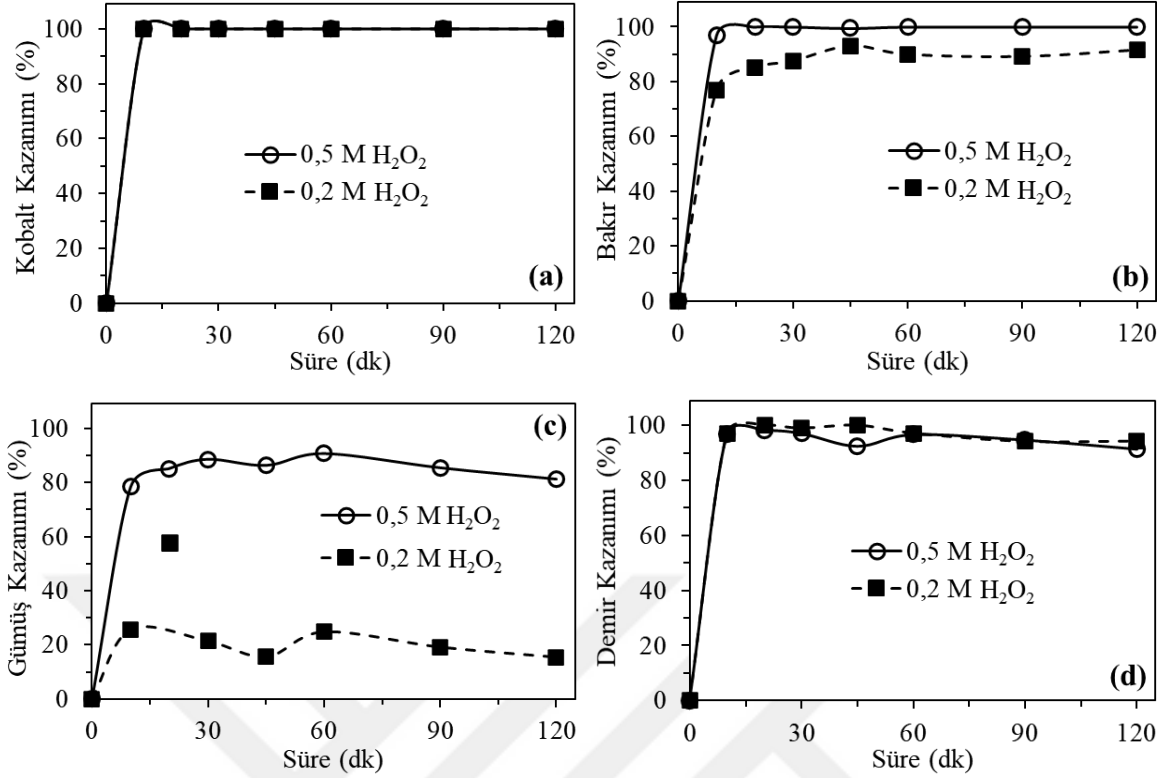


Şekil 3.1. H₂SO₄ derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (0,15 M H₂O₂; 50 °C)

Şekil 3.2’de H₂O₂ derişimindeki değişimin metallerin (Co, Cu, Ag, Fe) kazanımına etkisi sunulmuştur. H₂O₂ derişimindeki artışın kobalt ve demir kazanımları üzerine etkisi görülmemiştir. Her iki koşulda da kobaltın tamamı, demirin ise %90’ından fazlası kazanılmıştır (Şekil 3.2a ve Şekil 3.2b). Gümüş çözünmesinde (Şekil 3.1c ve Şekil 3.2c) gözlenen dalgalanmaların nedeni tam olarak anlaşılamamış olmakla beraber, demir iyonlarının indirgeyici/yükseltgeyici etkisinden kaynaklanmış olabileceği tahmin edilmektedir (3.3).



H₂O₂ derişimindeki artışın gümüş kazanımında oldukça önemli rol oynadığı Şekil 3.2c’de görülmektedir. Gümüş kazanımı 60 dk sonunda 0,2 M H₂O₂ varlığında %24,9 iken 0,5 M H₂O₂ varlığında %90,6’ya yükselmiştir. Aynı zamanda bu artış bakır kazanımına pozitif olarak yansımış ve yüksek H₂O₂ derişiminde bakırın tamamı kazanılmıştır (Şekil 3.2b).



Şekil 3.2. H₂O₂ derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (1,25 M H₂SO₄; 50 °C)

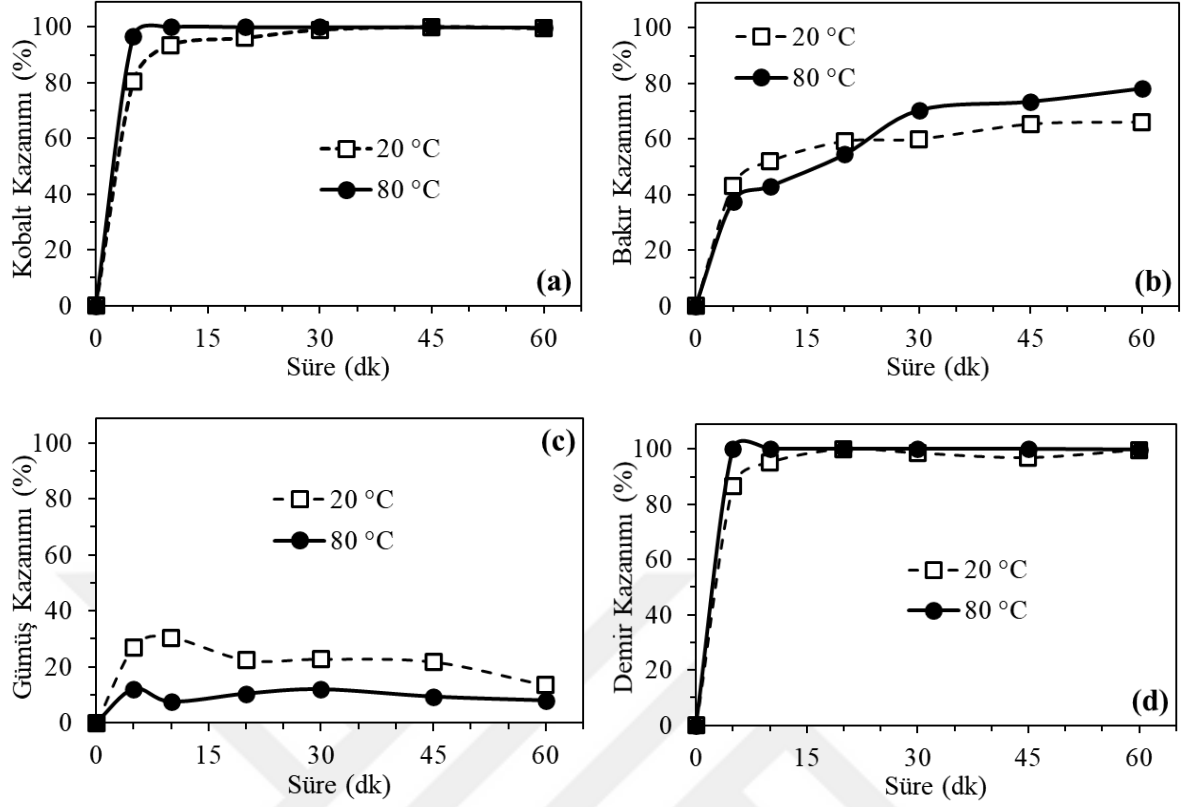
Yapılan ön testlerden elde edilen sonuçlara göre Merkezi Bileşik Tasarım (MBT) kullanılarak H₂SO₄ derişiminin, H₂O₂ derişiminin ve sıcaklığın metal kazanımlarına etkileri araştırılmıştır. Metallerin (Co, Cu, Ag ve Fe) kazanım sonuçları Tablo 3.4'te verilmektedir. Tasarım deneylerinde de metal kazanımlarının kinetik verileri H₂SO₄ ve H₂O₂ derişimlerinin düşük ve yüksek seviyelerinde karşılaştırıldıklarında ön testler ile benzer sonuçlar elde edilmektedir. Metal kazanımlarına sıcaklık değişiminin etkisi kinetik olarak Şekil 3.3'te sunulmuştur. Metallerin kazanımları göz önüne alındığında, H₂O₂ ilave edilmediği 11. Deney ile (%4,90 Co) diğer deneyler (%73,8-100) karşılaştırıldığında çok düşük metal kazanımı elde edildiği görülmektedir. Kuvvetli bir oksitleyici olan H₂O₂ yokluğunda çözeltinin indirgenme/yükseltgenme potansiyelinin düşük olmasına bağlı olarak çözünmenin çok yavaş ilerlemesi sonucu, 11. deneydeki kobalt, bakır ve gümüş kazanımları, genel trendin altında kalmıştır. Bu durum kimyasal reaksiyon hız sabitleri (11. Deney, $k_{Cu}=0$) incelendiğinde de görülmektedir. Bu nedenle, metallerin kazanımına ait verilerin değerlendirilmesinde 11. deneyin sonuçları istatistiksel değerlendirmeye alınmamıştır. 60 dakika sonunda tüm deneylerin (11. deney %92,4) kobalt kazanımlarının çok yüksek (>%98,1) olmasından dolayı 5 dakika sonundaki kazanım verileri incelenmiştir. Demirin ise

5 dakika sonunda tüm deneylerde (11. deney hariç) %86,5'i, 60 dakika sonunda ise neredeyse tamamı (>%99,1) kazanılmıştır.

Tablo 3.4. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi metal kazanımları (MBT)

No.	Parametreler			Metal Kazanımı (%)				k_{Cu}^* ($\times 10^3$)
	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)	Co (5 dk)	Cu (60 dk)	Ag (60 dk)	Fe (5 dk)	
1	0,15	0,08	32	73,8	38,3	6,49	100	17,6
2	0,45	0,08	32	76,0	51,0	10,7	99,4	24,3
3	0,15	0,32	32	82,4	57,1	10,2	100	30,6
4	0,45	0,32	32	100	75,1	35,1	100	53,1
5	0,15	0,08	68	87,2	56,5	11,9	100	10,9
6	0,45	0,08	68	100	70,8	14,2	100	23,7
7	0,15	0,32	68	89,8	68,2	10,7	93,9	33,8
8	0,45	0,32	68	100	77,8	12,1	100	46,2
9	0,05	0,20	50	74,5	43,4	1,76	91,1	17,1
10	0,55	0,20	50	95,9	77,6	20,9	100	44,4
11	0,30	0	50	4,90	12,8	1,90	56,4	0
12	0,30	0,40	50	96,4	73,1	10,8	99,7	46,5
13	0,30	0,20	20	80,3	66,1	13,4	86,6	34,4
14	0,30	0,20	80	96,6	78,2	7,98	100	29,0
15-20	0,30	0,20	50	87,7	67,6	11,3	98,3	32,9

* Liç testlerinde kullanılan atık malzemenin büyük oranda (%52) bakır içermesi nedeniyle hız sabitlerinin hesaplanmasında bakır kazanım verileri kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Sıcaklığın (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (0,30 M H_2SO_4 ; 0,20 M H_2O_2)

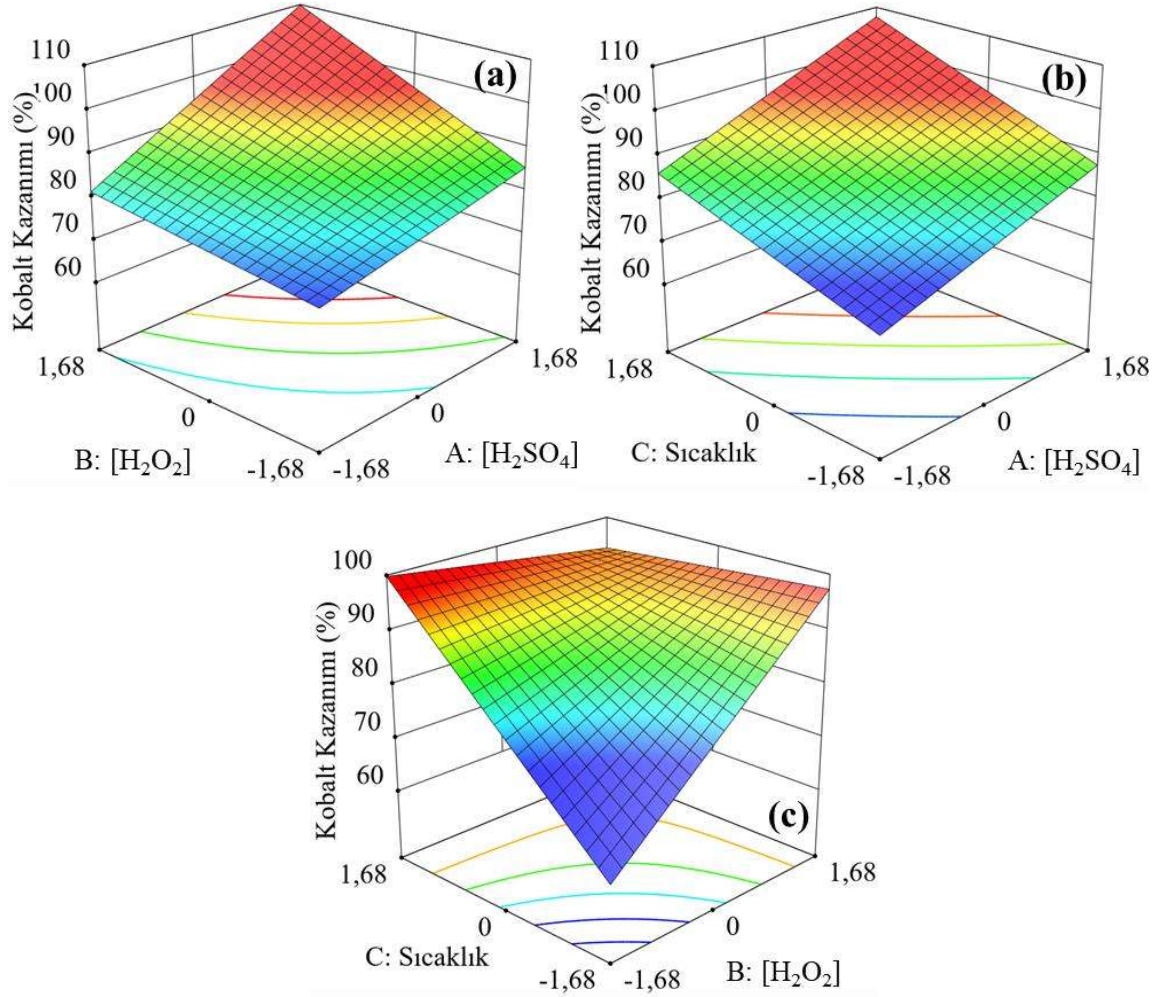
3.2.1.1. Kobalt Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

Tablo 3.5. Kobalt kazanımlarına (% , 5 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	1192,57	6	198,76	23,32	< 0,0001
A- $[H_2SO_4]$	454,56	1	454,56	53,33	< 0,0001
B- $[H_2O_2]$	221,90	1	221,90	26,04	0,0003
C-Sıcaklık	381,84	1	381,84	44,80	< 0,0001
AB	20,48	1	20,48	2,40	0,1471
AC	1,28	1	1,28	0,1502	0,7051
BC	112,50	1	112,50	13,20	0,0034
Hata	102,28	12	8,52		
Toplam	1294,85	18			

$$\text{Kobalt Kazanımı (\%)} = 87,98 + 5,77*A + 4,56*B + 5,29*C + 1,60*AB + 0,40*AC - 3,75*BC \quad (R^2 = \%92,1; R^2_{(Adj)} = \%88,2) \quad (3.4)$$

Kobalt kazanımı için elde edilen istatistiksel analiz sonuçları Tablo 3.5’da ve ikili etkileri gösteren yüzey grafikleri ise Şekil 3.4’te verilmiştir. Tüm parametrelerin doğrusal etkilerinin 95% güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlı olduğu belirlenmiştir. H₂O₂-Sıcaklık (BC) etkileşim etkisi de aynı güven düzeyinde anlamlıdır. Yüzey grafiklerinde görüldüğü gibi, parametrelerin doğrusal ve kesişim etkileri, seviyelerindeki artış ile birlikte kobalt kazanımını olumlu etkilemektedir.



Şekil 3.4. Kobalt kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) [H₂O₂]-[H₂SO₄] (AB); (b) Sıcaklık-[H₂SO₄] (AC); (c) Sıcaklık-[H₂O₂] (BC)

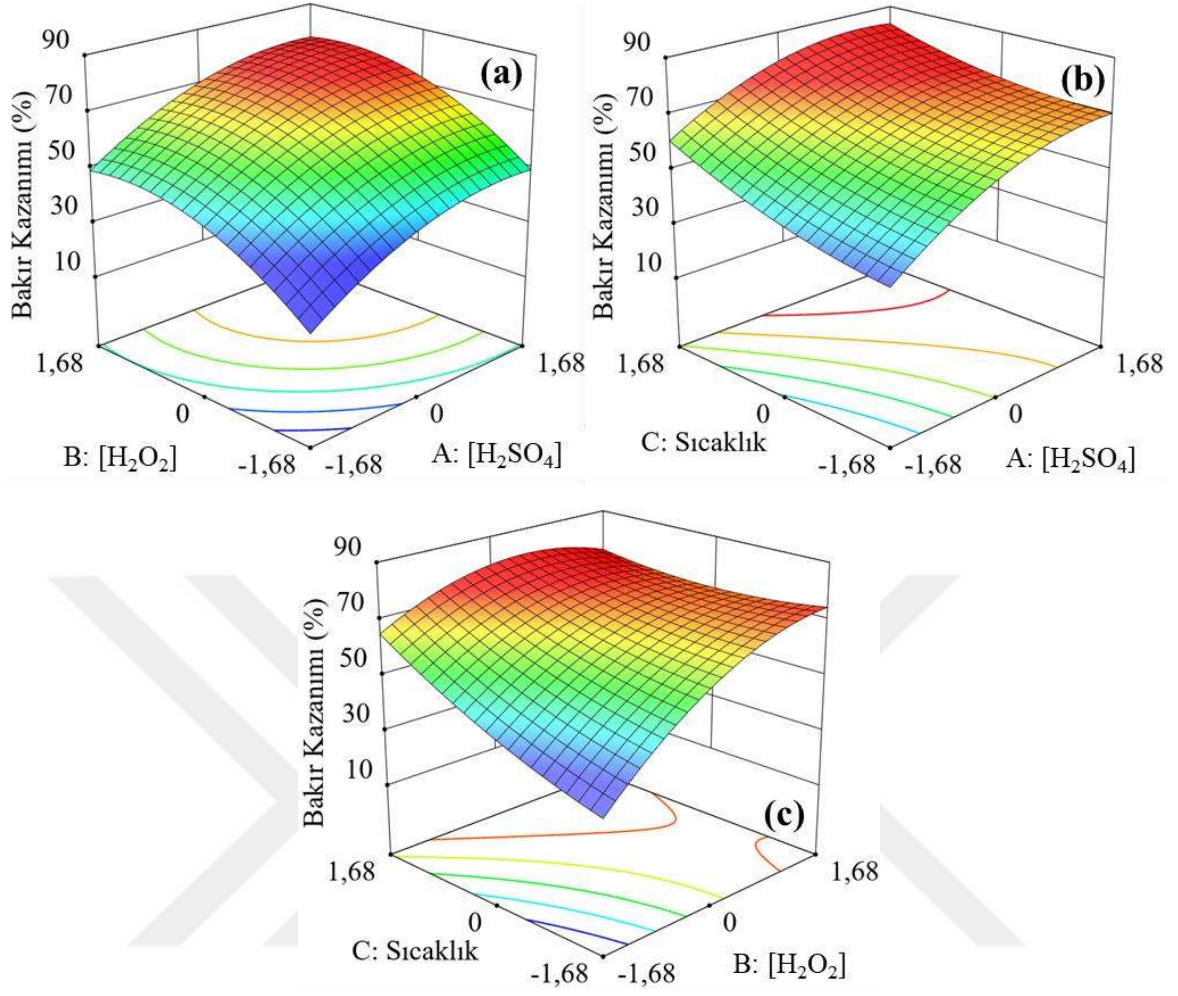
3.2.1.2. Bakır Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

Liç testlerinde, 60 dk sonunda en yüksek %78,2 bakır kazanımına ulaşılmıştır. Bakır liçi verileri için istatistiksel analiz sonuçları Tablo 3.6’da ve ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri de Şekil 3.5’te verilmiştir. Tüm parametrelerin doğrusal etkilerinin %95 güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlı olduğu belirlenmiştir. H_2O_2 derişiminin ve sıcaklığın ikinci derece etkileri aynı güven düzeyinde anlamlı bulunmuştur. Bu iki parametrenin kesişim etkisinin de %95 güven düzeyinde ($\alpha=0,05$) anlamlı olduğu belirlenmiştir. Yüzey grafikleri incelendiğinde araştırılan tüm parametrelerin seviyeleri arttıkça bakır kazanımının olumlu yönde etkilendiği görülmektedir.

Tablo 3.6. Bakır kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	2170,32	9	241,15	20,20	< 0,0001
A-[H_2SO_4]	920,44	1	920,44	77,11	< 0,0001
B-[H_2O_2]	585,52	1	585,52	49,05	< 0,0001
C-Sıcaklık	381,17	1	381,17	31,93	0,0003
AB	0,0450	1	0,0450	0,0038	0,9524
AC	5,78	1	5,78	0,4842	0,5041
BC	73,20	1	73,20	6,13	0,0352
A ²	111,61	1	111,61	9,35	0,0136
B ²	105,36	1	105,36	8,83	0,0157
C ²	21,97	1	21,97	1,84	0,2079
Hata	107,43	9	11,94		
Toplam	2277,75	18			

$$\begin{aligned} \text{Bakır Kazanımı (\%)} = & 67,64 + 8,21*A + 8,09*B + 5,28*C + 0,075*AB - \\ & 0,85*AC - 3,02*BC - 2,85*A^2 - 3,54*B^2 + 1,27*C^2 \quad (3.5) \\ (R^2 = \%95,3; R^2_{(Adj)} = \%90,6) \end{aligned}$$



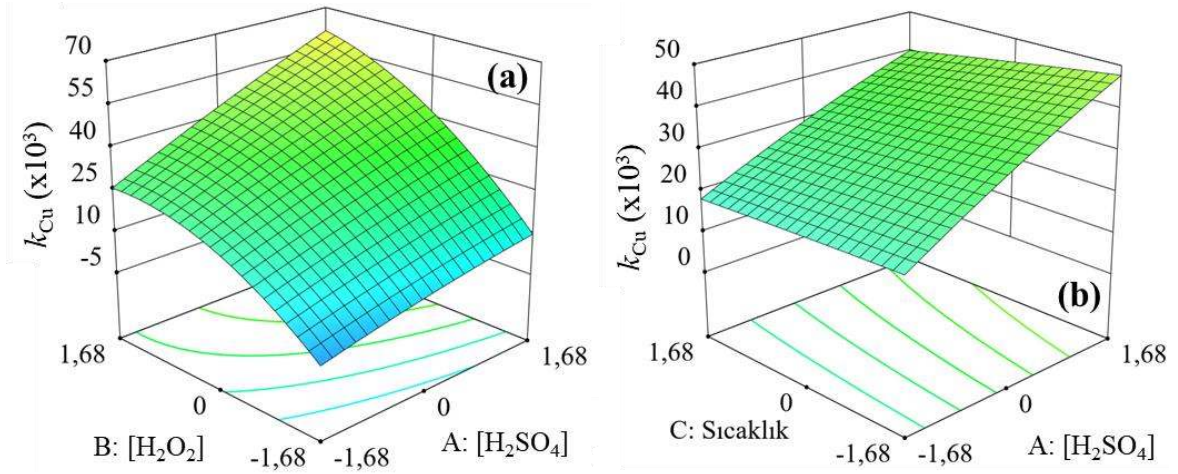
Şekil 3.5. Bakır kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) $[H_2O_2]$ - $[H_2SO_4]$ (AB); (b) Sıcaklık- $[H_2SO_4]$ (AC); (c) Sıcaklık- $[H_2O_2]$ (BC)

Yapılan tasarım deneylerinin bakır kazanım verilerine göre başlangıç (5 dk) kimyasal reaksiyon hız sabitleri (k_{Cu}) hesaplanmıştır. Liç testlerinde kullanılan atık malzemenin büyük oranda (%52) bakır içermesi nedeniyle hız sabitlerinin hesaplanmasında bakır kazanım verileri kullanılmıştır. Bakır kazanımlarına göre hesaplanan kimyasal reaksiyon hız sabitlerinin istatistiksel analizi incelendiğinde modelin %95 güven düzeyinde anlamlı olduğu görülmektedir (Tablo 3.7). H_2SO_4 ve H_2O_2 derişimlerinin doğrusal etkilerinin aynı güven düzeyinde anlamlı olduğu belirlenmiştir. Parametrelerin ikili etkilerinin yüzey grafikleri Şekil 3.6’da sunulmuştur.

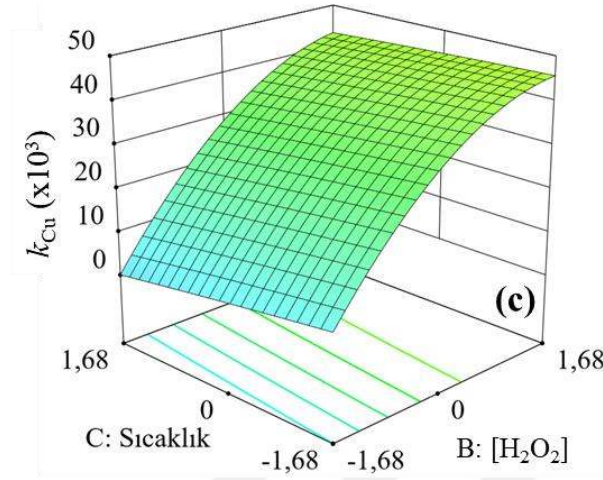
Tablo 3.7. Başlangıç hız sabitlerine (k_{Cu} , 5 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	2938,57	9	326,51	37,14	< 0,0001
A-[H ₂ SO ₄]	739,25	1	739,25	84,08	< 0,0001
B-[H ₂ O ₂]	2003,79	1	2003,79	227,90	< 0,0001
C-Sıcaklık	29,66	1	29,66	3,37	0,0961
AB	29,20	1	29,20	3,32	0,0984
AC	1,91	1	1,91	0,2169	0,6514
BC	1,66	1	1,66	0,1886	0,6733
A ²	2,15	1	2,15	0,2451	0,6313
B ²	132,03	1	132,03	15,02	0,0031
C ²	0,0397	1	0,0397	0,0045	0,9478
Hata	87,92	10	8,79		
Toplam	3026,49	19			

$$k_{Cu} (*10^3) = 32,80 + 7,36*A + 12,11*B - 1,47*C + 1,91*AB - 0,488*AC + 0,455*BC - 0,387*A^2 - 3,03*B^2 - 0,053*C^2 \quad (R^2 = \%97,1; R^2_{(Adj)} = \%94,5) \quad (3.6)$$

Şekil 3.6. Başlangıç k_{Cu} (5 dk) parametrelerin ikili etkileri (a) [H₂O₂]-[H₂SO₄] (AB); (b) Sıcaklık-[H₂SO₄] (AC); (c) Sıcaklık-[H₂O₂] (BC)

Şekil 3.6'nın devamı



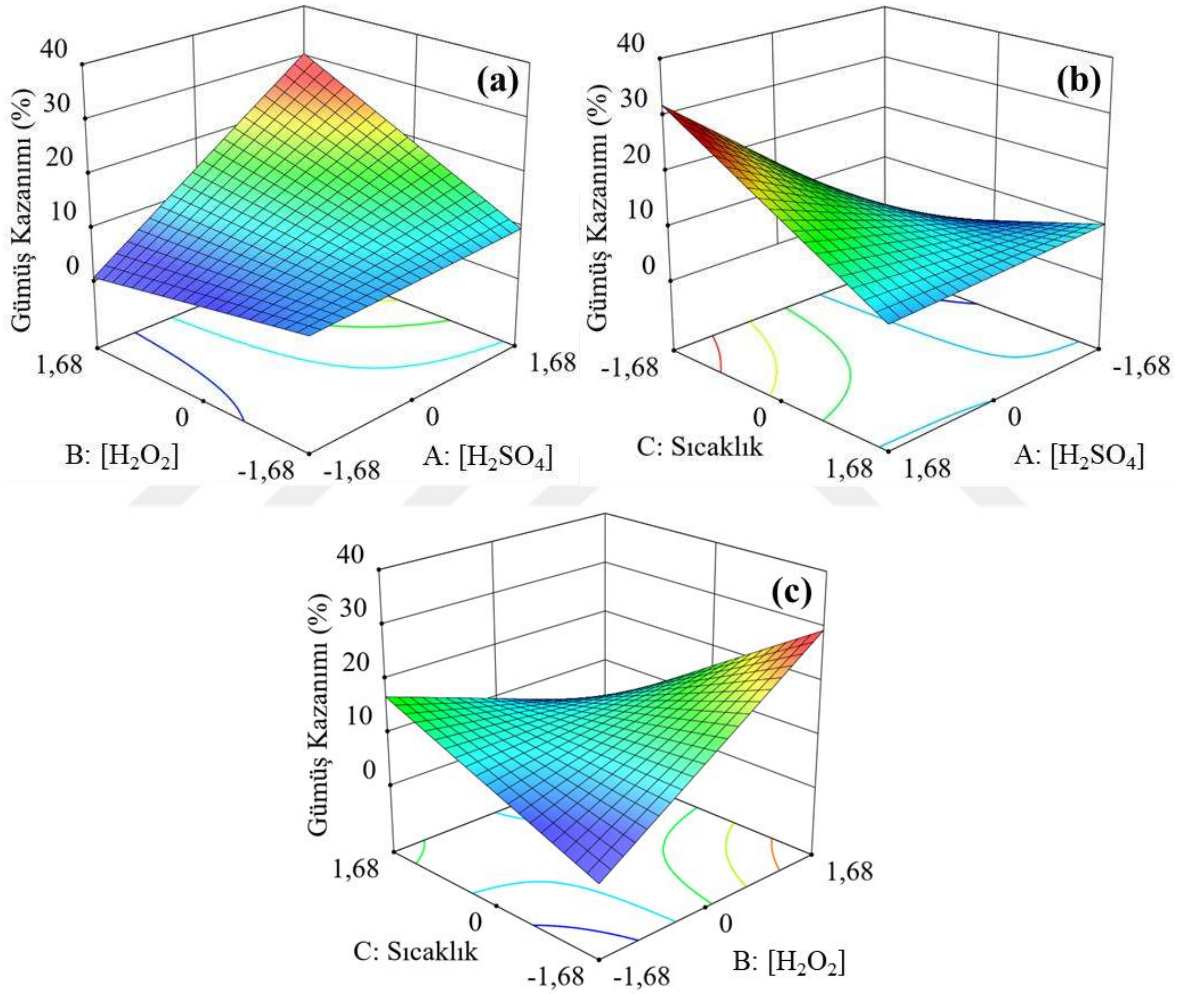
3.2.1.3. Gümüş Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

Tablo 3.8. Gümüş kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	646,60	6	107,77	5,63	0,0055
A-[H ₂ SO ₄]	309,36	1	309,36	16,17	0,0017
B-[H ₂ O ₂]	46,50	1	46,50	2,43	0,1450
C-Sıcaklık	37,75	1	37,75	1,97	0,1855
AB	48,96	1	48,96	2,56	0,1357
AC	80,71	1	80,71	4,22	0,0624
BC	123,32	1	123,32	6,45	0,0260
Hata	229,60	12	19,13		
Toplam	876,20	18			

$$\begin{aligned}
 \text{Gümüş Kazanımı (\%)} &= 12,12 + 4,76*A + 2,09*B - 1,66*C + 2,47*AB \\
 &\quad - 3,18*AC - 3,93*BC \\
 (R^2 &= \%73,8; R^2_{(Adj)} = \%60,7)
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

Liç testlerinde sınırlı ($\leq 35,1$) gümüş kazanımlarına ulaşılmıştır. İstatistiksel analiz sonuçları (Tablo 3.8), H_2SO_4 derişiminin doğrusal etkisinin 95% güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlı olduğunu göstermiştir. H_2O_2 -Sıcaklık (BC) kesişim etkisi de aynı güven düzeyine göre anlamlı bulunmuştur. Regresyon denkleminin 95% güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlı olduğu belirlenmiştir. Denklemin çoklu determinasyon katsayısı (R^2) %73,8 olarak bulunmuştur (3.7). Şekil 3.7’de sunulan yüzey grafiklerinden görüldüğü gibi gümüş kazanımına reaktif derişimindeki artışın olumlu etki ettiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.7. Gümüş kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) $[H_2O_2]$ - $[H_2SO_4]$ (AB); (b) Sıcaklık- $[H_2SO_4]$ (AC); (c) Sıcaklık- $[H_2O_2]$ (BC)

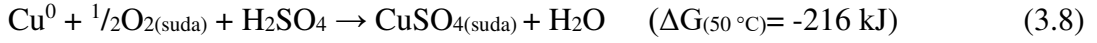
H_2O_2 varlığında H_2SO_4 liç test sonuçları değerlendirildiğinde, oksitleyici olarak H_2O_2 derişimindeki artışın liç verimini olumlu etkilediği görülmüştür. Bununla ilgili olarak daha önce yapılan çalışmalarda, e-atıklardan sülfürik asit liçinde oksitleyici kullanılmadığında bakır çözünmesinin oldukça düşük olduğu bildirilmiştir (Deveci vd.,

2010; Jha vd., 2011). Bununla birlikte, H_2SO_4 liğinde H_2O_2 varlığında (2 M H_2SO_4 ve 0,2 M H_2O_2) metallerin yüksek verimlerle ($>95\%$) çözündürülebileceği gösterilmiştir (Oh vd., 2003). Sülfat ortamında (9 M H_2SO_4) H_2O_2 derişiminin artışıyla beraber bakır kazanımının 50% 'den 99% 'a çıktığı belirtilmiştir (dos Santos vd., 2011). Tran vd. (2022) kobalt, nikel ve bakır tozlarını eşit miktarlarda karıştırarak hazırladıkları sentetik numunenin liğinde oksitleyicisiz koşullarda (2 M H_2SO_4 , 60 °C, 60 dk, 50 g/L katı oranı) 87% kobalt kazanımına ulaşırken bakırda herhangi bir çözünme olmadığını belirtmişlerdir. Ancak benzer koşullarda ortamda ($1-10$ (v/v)) H_2O_2 varlığında kobalt ve nikel kazanımı ile birlikte bakır kazanımlarında da ciddi yükseliş olduğu ve 10% H_2O_2 varlığında metallerin tamamının çözündüğü belirlenmiştir. Kim vd. (2014) ise tungsten karbür-kobalt kesici uç atıklar ile gerçekleştirdiği H_2SO_4 liçi testlerinde (200 mL hacim, 1g toz atık, 20 °C) kobaltın tamamının, asit derişiminin 1 M olduğu koşulda 70 saatin üzerinde kazanıldığını, 9 M olduğu koşulda ise ~12 saatte kazanıldığını belirtmişlerdir. H_2O_2 varlığında (hacimce 2%) ise 1 M H_2SO_4 derişiminde kobaltın tamamının 18 saatte kazanıldığını belirtmiştir. Bu çalışmada da görüldüğü üzere çok yüksek H_2SO_4 derişimleri ile ulaşılacak metal kazanımlarına H_2O_2 varlığında düşük asit derişimlerinde de ulaşılabilir. Bu çalışmaların aksine, bazı çalışmalarda H_2O_2 ilavesinin (1,6-3,3 M) metal kazanımına katkısının oldukça sınırlı ($\sim 5\%$) olduğu da bildirilmiştir (Yang vd., 2011).

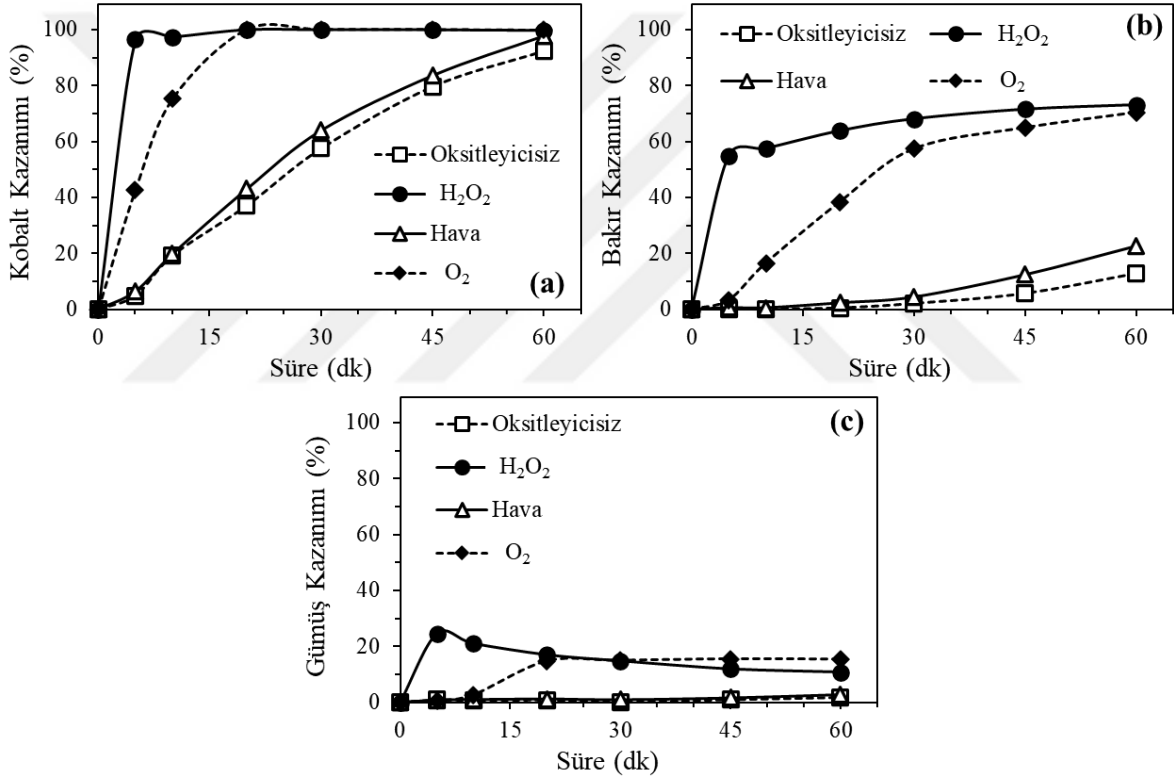
Sıcaklıktaki artışın ise metallerin (Co, Cu, Ag) kazanımlarını olumlu etkilediği tasarım deneylerinin sonuçları ile ortaya konulmuştur. Benzer şekilde Kim vd. (2014) tungsten karbür-kobalt kesici uç atıklarla gerçekleştirdikleri çalışmada, 20-70 °C'de sıcaklığın kobalt kazanımına etkisini araştırmış ve sıcaklık artışının kobalt kazanımını olumlu etkilediğini bildirmişlerdir. Ayrıca kobalt kazanımı ile birlikte sıcaklık artışının ortam pH'nın da düşmesine neden olduğunu belirtmişlerdir. Sentetik metal tozlarının (Co, Ni, Cu) karışımlarına uygulanan liç işlemlerinde de (2 M H_2SO_4 , 10% H_2O_2 (v/v), 50 g/L katı oranı) sıcaklıktaki artışın (20-90 °C) metal kazanımlarını olumlu etkilediği belirtilmiştir (Tran vd., 2022).

3.2.1.4. Hava/Oksijenin Peroksit Katkılı Sülfürik Asit Liğinde Metal Kazanımına Etkisi

H_2O_2 karşılaştırıldığında (+1,78 V), oksijenin indirgenme potansiyelinin (+1,23 V) daha düşük olmasına karşın daha ucuz olması nedeniyle H_2O_2 yerine oksitleyici olarak hava ve saf oksijenin (O_2) metal kazanımlarına etkisi ayrı olarak araştırılmıştır (3.8).



Elde edilen sonuçlara göre (Şekil 3.8), hava verilmesi durumunda kobalt ve bakır kazanımında oksitleyici olmayan koşula göre çok sınırlı artış sağlandığı, oksijen varlığının ise metal kazanımlarını önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Liç sonu metal kazanımları incelendiğinde, O₂ ilavesinin H₂O₂ varlığında elde edilen liç sonuçları ile karşılaştırılabilir seviyeye ulaştığı görülmektedir. Gümüş kazanımlarında ise O₂ ve H₂O₂ varlığında sınırlı artış gözlenmiştir (Şekil 3.8c). Ayrıca, oksitleyici ilavesi demir çözünmesini hızlandırmıştır.

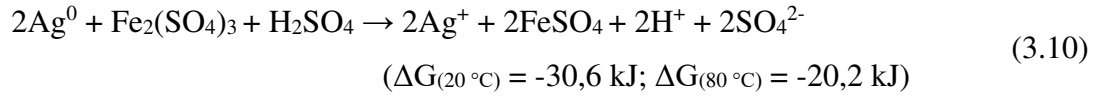
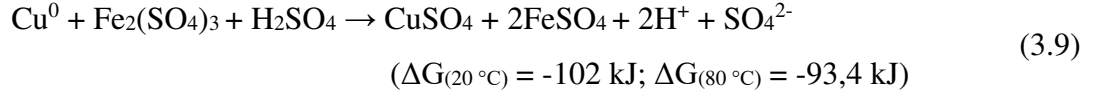


Şekil 3.8. Sülfürik asit liçinde farklı oksitleyicilerin (0,3 M H₂SO₄; 50 °C; 0,4 M H₂O₂-2,7 L/dk Hava-2,7 L/dk O₂) (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş kazanımına etkisi

Literatürde daha önce yapılan benzer çalışmalarda, hidrojen peroksit ile karşılaştırıldığında, hava/oksijen (2 L/dk) ilavesiyle e-atıklardan sınırlı bakır kazanımı elde edildiği görülmüştür (Yazıcı, 2012). H₂SO₄ ortamında farklı oksitleyiciler (H₂O₂, O₂, Fe³⁺) kullanılarak yapılan çalışmalarda e-atıklardan bakırın liçinde hidrojen peroksit kadar etkili olmadıkları bildirilmiştir (Quinet vd., 2005; dos Santos vd., 2011).

3.2.2. Asidik Ferrik Sülfat Liçi Testleri

Ferrik demir (Fe^{3+}), +0,77 V indirgenme potansiyeli ile birçok metal/mineral için uygun ve maliyeti düşük bir oksitleyicidir. Asidik ferrik sülfat çözeltilerinde bakır ve gümüşün çözünmesi, aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir (3.9)-(3.10):



Box-Behnken Tasarım kullanılarak Fe^{3+} derişimi, H_2SO_4 derişimi ve sıcaklığın farklı olduğu koşullarda yapılan testlerde elde edilen metal (Co, Cu, Ag, Fe) kazanımları Tablo 3.9’da verilmektedir. Tasarım deneyleri sonucunda kobalt, bakır ve demir kazanımlarına parametrelerin etkileri kinetik olarak Şekil 3.9 - Şekil 3.11’de sunulmuştur. Uygun koşullarda kobalt ve demirin bakıra göre seçimli olarak kazanılabileceği belirlenmiştir. Gümüş kazanım sonuçları, 60 dk sonunda oldukça düşük ($\leq 15,8$) seviyelerde kalmalarından dolayı istatistiksel analize tabi tutulmamıştır.

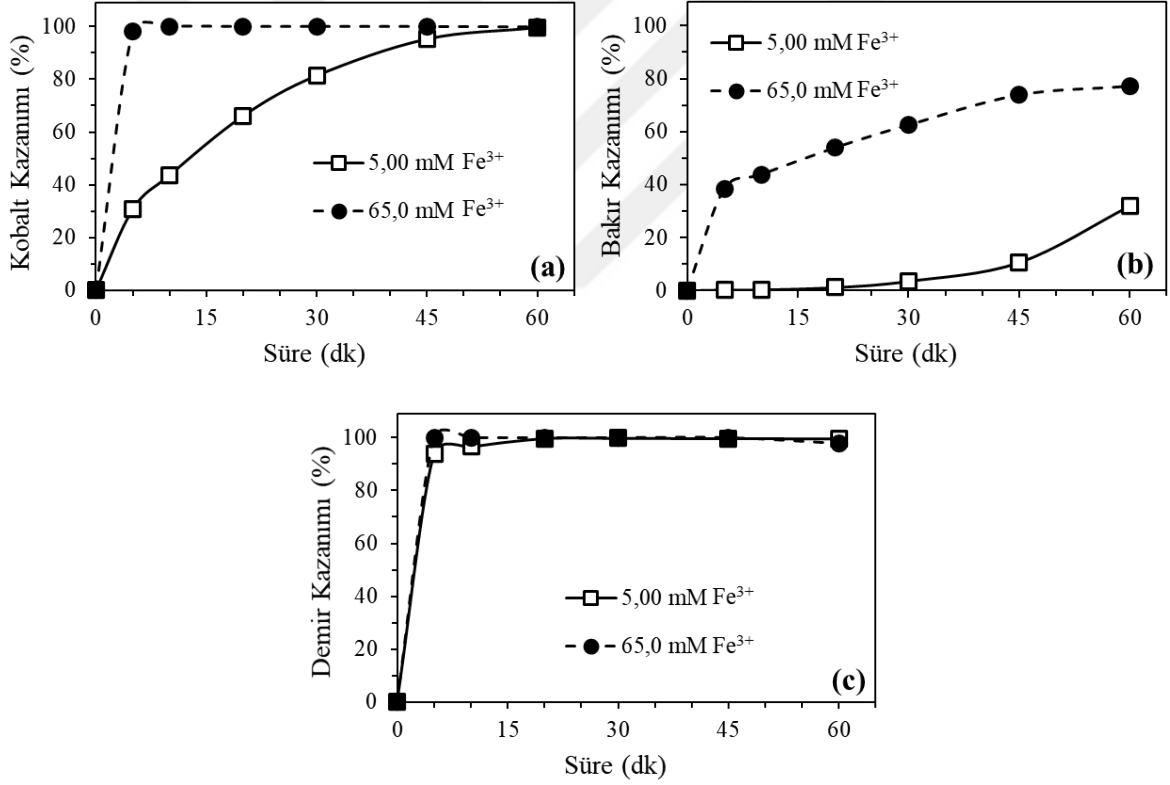
Tablo 3.9. Asidik ferrik sülfat liçi metal kazanımları (Box-Behnken)

No.	Parametreler			Metal Kazanımı (%)				k_{Cu}^* ($\times 10^3$)
	Fe^{3+} (mM)	H_2SO_4 (M)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Co (5 dk)	Cu (60 dk)	Ag (60 dk)	Fe (5 dk)	
1	5,00	0,20	50	7,04	14,9	8,79	81,9	0,14
2	65,0	0,20	50	86,0	59,4	12,3	37,9	26,1
3	5,00	2,00	50	15,7	7,04	0,88	80,6	0,13
4	65,0	2,00	50	86,8	57,8	3,04	100	25,5
5	5,00	1,10	20	3,12	1,72	0,00	51,6	0,13
6	65,0	1,10	20	63,1	42,8	0,58	100	19,7
7	5,00	1,10	80	30,7	31,9	1,04	93,9	0,16
8	65,0	1,10	80	98,1	77,1	15,8	100	29,7
9	35,0	0,20	20	57,5	17,3	1,04	70,7	4,97

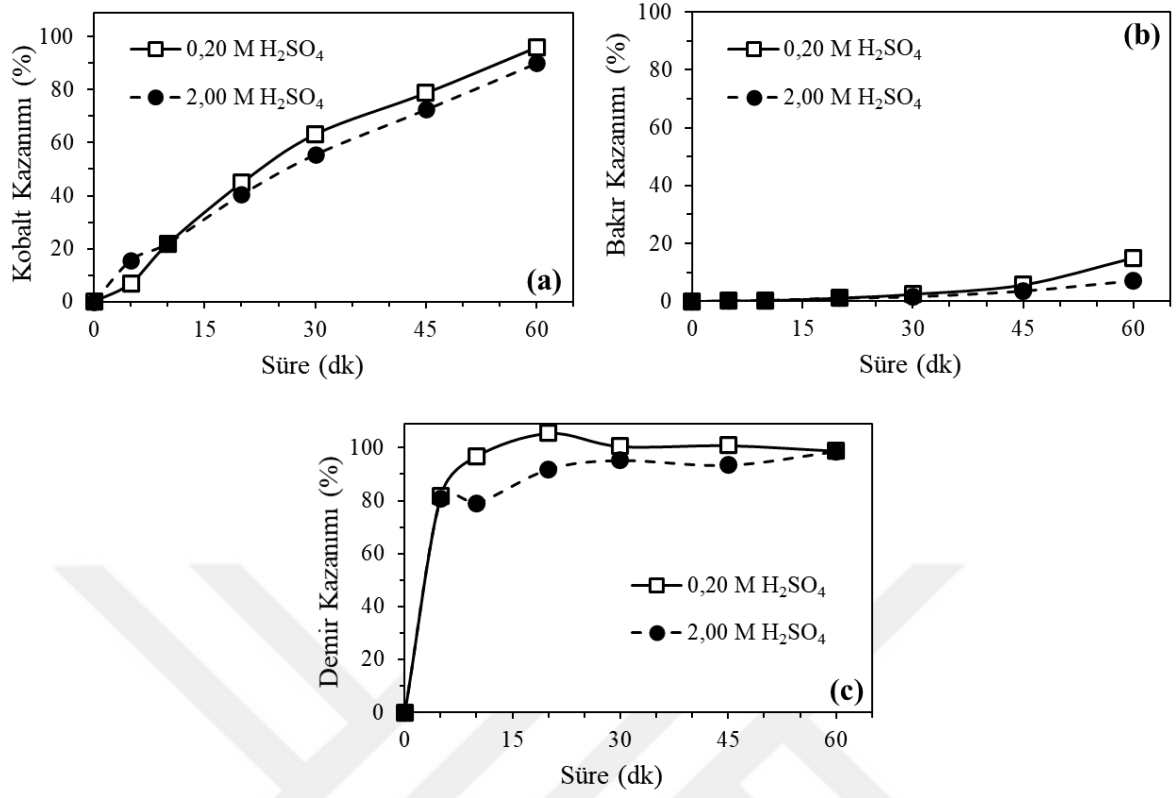
Tablo 3.9'un devamı

No.	Parametreler			Metal Kazanımı (%)				k_{Cu}^* ($\times 10^3$)
	Fe^{3+} (mM)	H_2SO_4 (M)	Sıcaklık (°C)	Co (5 dk)	Cu (60 dk)	Ag (60 dk)	Fe (5 dk)	
10	35,0	2,00	20	42,9	15,5	0,77	92,0	4,91
11	35,0	0,20	80	80,3	67,5	6,46	100	7,09
12	35,0	2,00	80	81,2	60,9	4,61	100	9,71
13-15	35,0	1,10	50	64,4	32,2	0,90	90,2	5,17

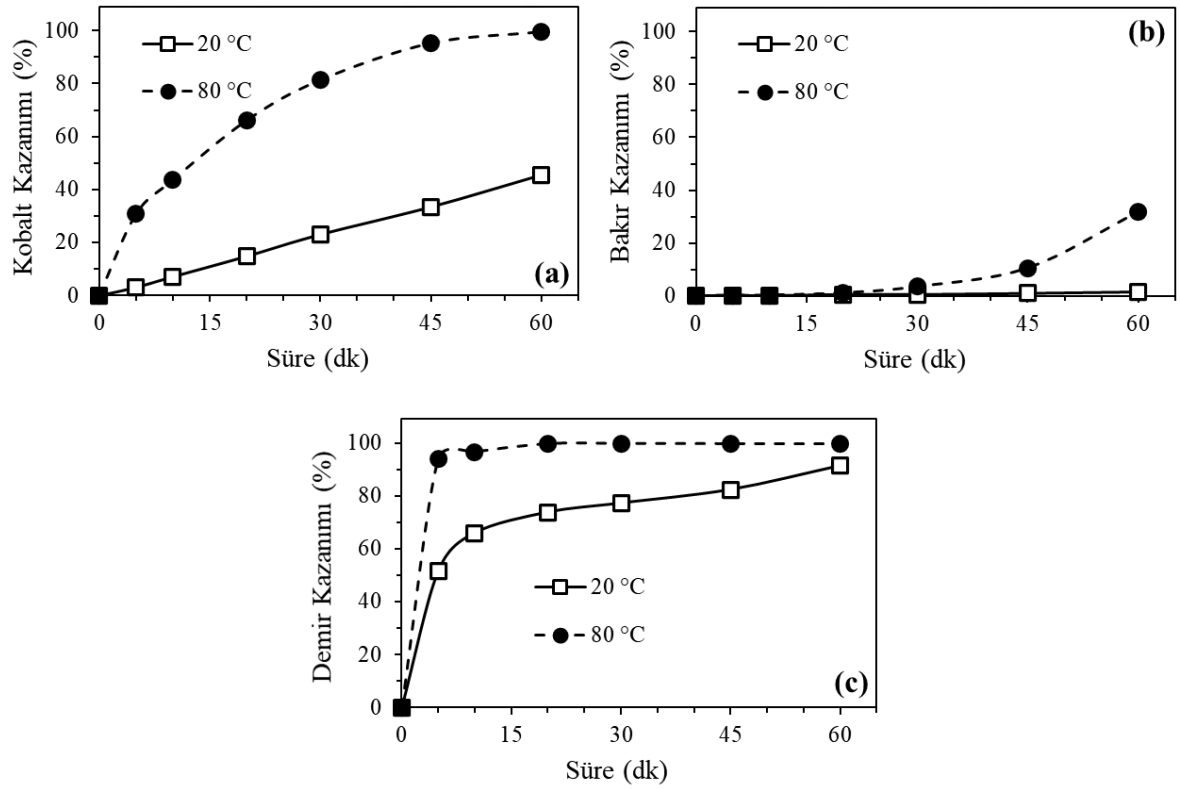
* Liç testlerinde kullanılan atık malzemenin büyük oranda (%52) bakır içermesi nedeniyle hız sabitlerinin hesaplanmasında bakır kazanım verileri kullanılmıştır.



Şekil 3.9. Fe^{3+} derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Demir kazanımına etkisi (1,10 M H_2SO_4 ; 80 °C)



Şekil 3.10. H_2SO_4 derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Demir kazanımına etkisi (5,00 mM Fe^{3+} ; 50 °C)



Şekil 3.11. Sıcaklığın (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Demir kazanımına etkisi (5,00 mM Fe^{3+} ; 1,10 M H_2SO_4)

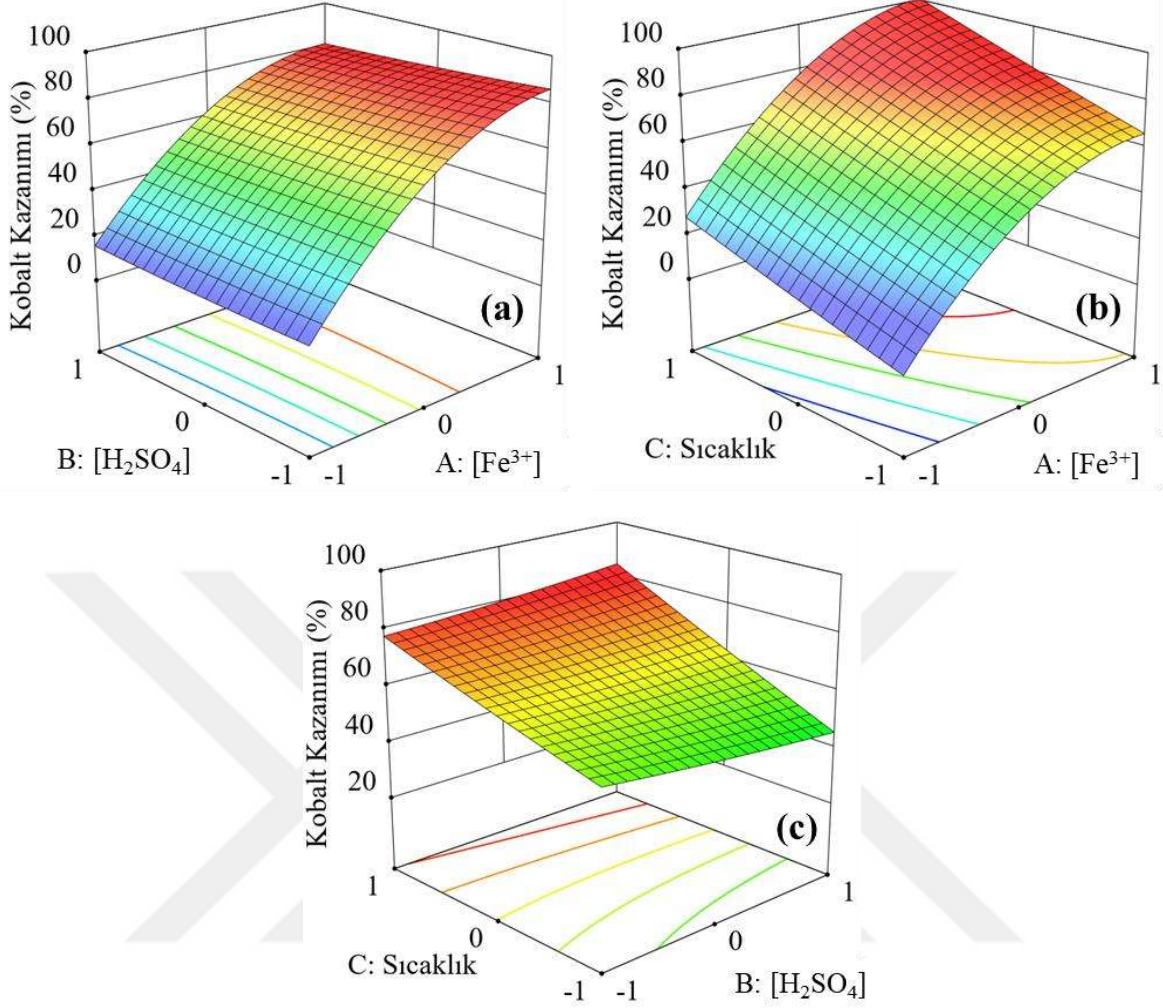
3.2.2.1. Kobalt Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

Asidik ferrik sülfat liçi testlerinde yüksek (>%90) kobalt (4. deney hariç: %45,4 Co) ve demir liçi verimlerine ulaşılmıştır. Kobalt, uygun koşullarda hızlı çözündüğü için verilerin analizinde 5 dk sonundaki kazanım verimleri kullanılmıştır. Fe^{3+} derişiminin doğrusal ve ikinci derece etkilerinin %95 güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlı olduğu belirlenmiştir (Tablo 3.10). Sıcaklığın da doğrusal etkisinin aynı güven düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Oluşturulan regresyon denkleminin %95 güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlı olduğu belirlenmiştir (3.11). Denklemin çoklu determinasyon katsayısı (R^2) %98,9 ve $R^2_{(Adj)}$ %97,0 olarak hesaplanmıştır. Fe^{3+} derişimi ve sıcaklığın kobalt kazanımına olumlu, H_2SO_4 derişiminin ise düşük de olsa olumsuz etkisi yüzey grafiklerinde görülmektedir (Şekil 3.12a,b).

Tablo 3.10. Kobalt kazanımlarına (% , 5 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	12606,37	9	1400,71	51,49	0,0002
A-[Fe^{3+}]	9621,62	1	9621,62	353,72	< 0,0001
B-[H_2SO_4]	2,25	1	2,25	0,0826	0,7853
C-Sıcaklık	1912,09	1	1912,09	70,29	0,0004
AB	15,44	1	15,44	0,5678	0,4851
AC	13,76	1	13,76	0,5060	0,5087
BC	60,06	1	60,06	2,21	0,1974
A^2	959,21	1	959,21	35,26	0,0019
B^2	1,34	1	1,34	0,0492	0,8332
C^2	0,8229	1	0,8229	0,0303	0,8687
Hata	136,01	5	27,20		
Toplam	12742,38	14			

$$\begin{aligned}
 \text{Kobalt Kazanımı (\%)} = & 64,4 + 34,68*A - 0,53*B + 15,46*C - 1,96*AB \\
 & + 1,85*AC + 3,88*BC - 16,12*A^2 + 0,60*B^2 + 0,47*C^2 \quad (3.11) \\
 & (R^2 = \%98,9; R^2_{(Adj)} = \%97,0)
 \end{aligned}$$



Şekil 3.12. Kobalt kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) $[\text{Fe}^{3+}]$ - $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (AB); (b) $[\text{Fe}^{3+}]$ -Sıcaklık (AC); (c) Sıcaklık- $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (BC)

3.2.2.2. Bakır Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

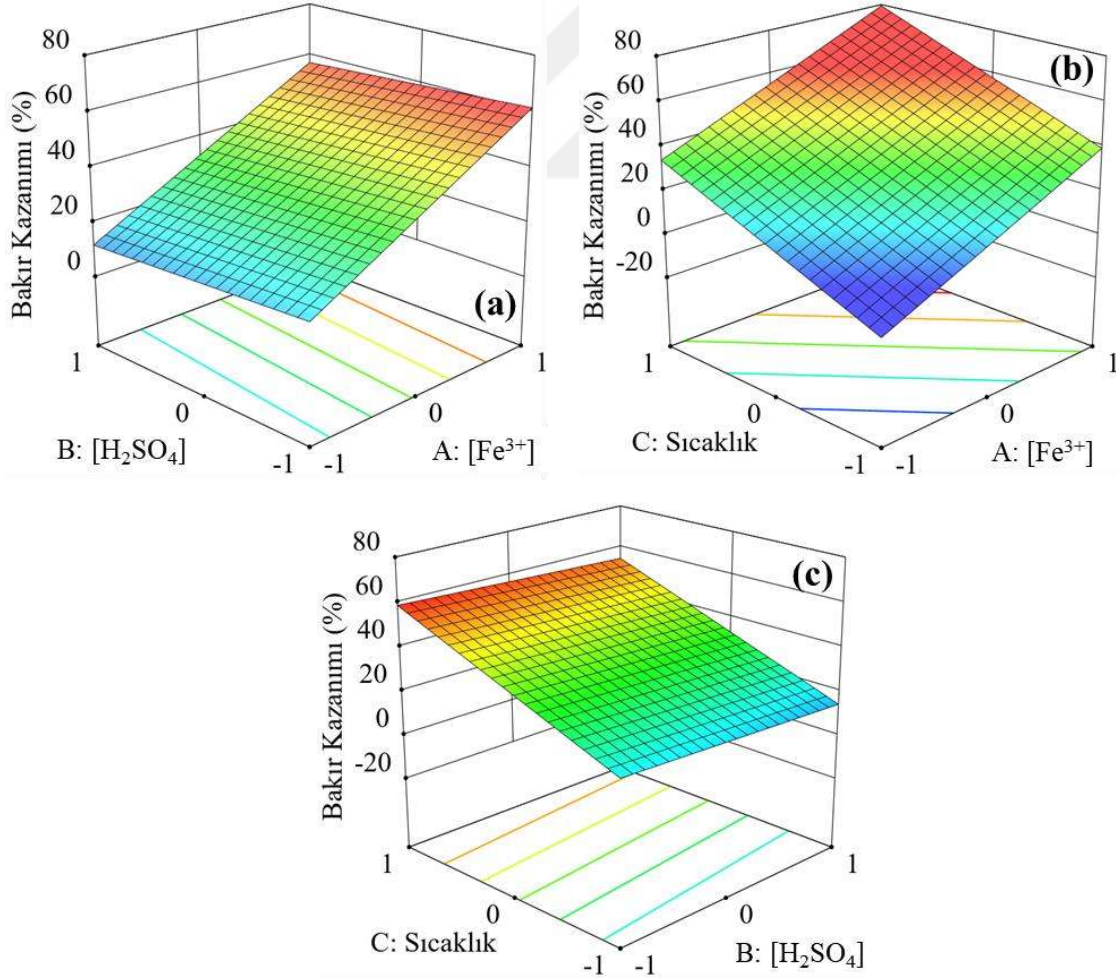
İstatistiksel analiz sonuçlarına göre bakır kazanımı üzerinde Fe^{3+} derişiminin ve sıcaklığın doğrusal etkilerinin %95 güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlı olduğu belirlenmiştir. Regresyon denklemi %95 güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlıdır (Tablo 3.11). Elde edilen denklemin çoklu determinasyon katsayısı (R^2) %96,2 ve $R^2_{(\text{Adj})}$ %95,2 olarak hesaplanmıştır (3.12). Şekil 3.13'te Fe^{3+} derişimi ve sıcaklık seviyelerindeki artışın bakır kazanımını olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Kobalt kazanma verimlerine benzer şekilde H_2SO_4 derişiminin düşük olmakla birlikte olumsuz etkisi yine Şekil 3.13'te görülmektedir.

Tablo 3.11. Bakır kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	7362,67	3	2454,22	92,81	< 0,0001
A-[Fe ³⁺]	4119,60	1	4119,60	155,78	< 0,0001
B-[H ₂ SO ₄]	39,87	1	39,87	1,51	0,2451
C-Sıcaklık	3203,20	1	3203,20	121,13	< 0,0001
Hata	290,89	11	26,44		
Toplam	7653,56	14			

$$\text{Bakır Kazanımı (\%)} = 36,7 + 22,69 \cdot A - 2,23 \cdot B + 20,01 \cdot C \quad (3.12)$$

$$(R^2 = \%96,2; R^2_{(\text{Adj})} = \%95,2)$$



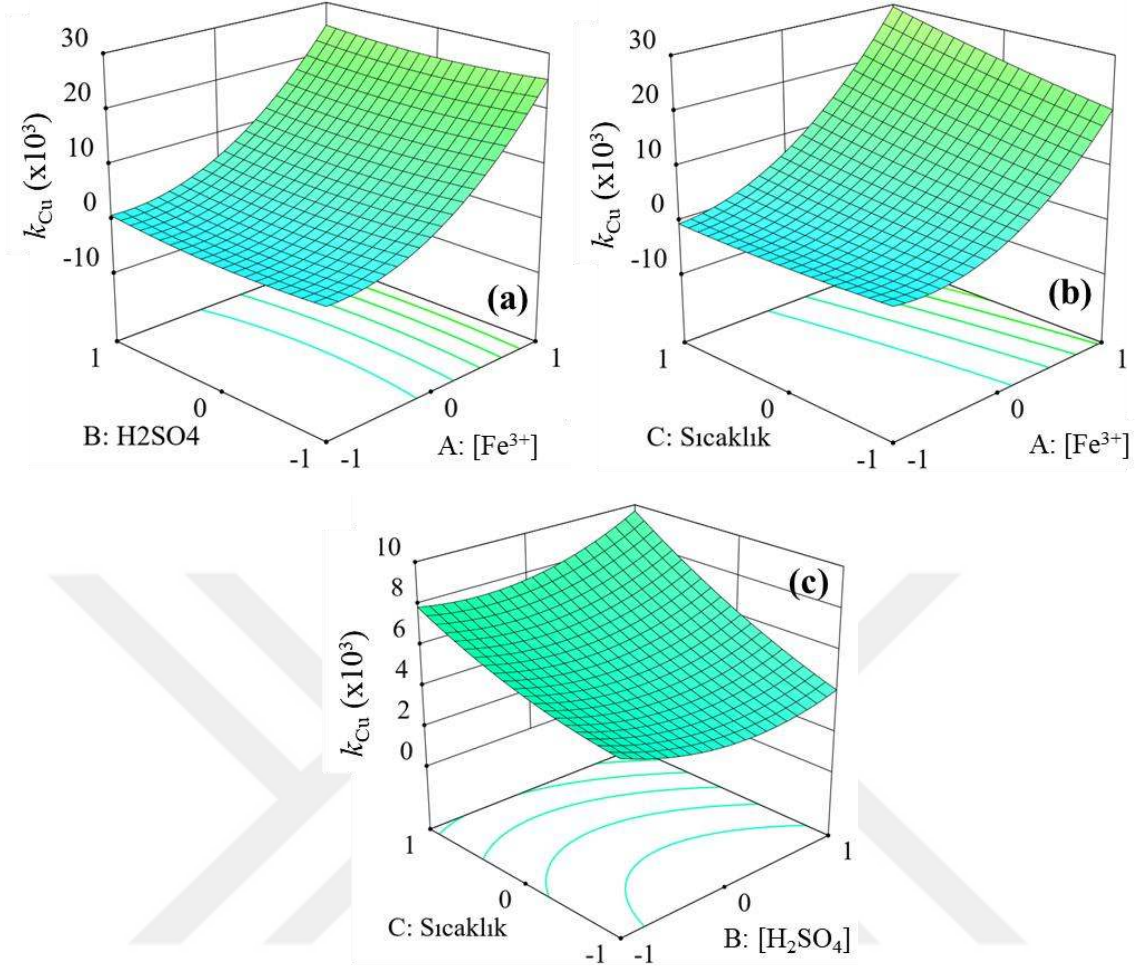
Şekil 3.13. Bakır kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) [Fe³⁺]-[H₂SO₄] (AB); (b) [Fe³⁺]-Sıcaklık (AC); (c) Sıcaklık-[H₂SO₄] (BC)

Elde edilen kimyasal reaksiyon hız sabitlerinin istatistiksel analizi Tablo 3.12’de sunulmuştur. Buna göre kimyasal reaksiyon hız sabitlerine (k_{Cu}) Fe^{3+} derişimi ve sıcaklığın doğrusal ve kesişim etkilerinin %95 güven düzeyinde anlamlı oldukları görülmektedir. Benzer şekilde Fe^{3+} derişiminin ikinci dereceden etkisinin de anlamlı olduğu görülmektedir. Elde edilen denklemin çoklu determinasyon katsayısı (R^2) %99,8 ve $R^2_{(Adj)}$ %99,4 olarak hesaplanmıştır. Parametrelerin başlangıç kimyasal reaksiyon hız sabitlerine ikili etkileri Şekil 3.14’de sunulmuştur. Fe^{3+} derişiminin hız sabitine etkisi Şekil 3.14a ve Şekil 3.14b’de açık bir şekilde görülmektedir.

Tablo 3.12. Başlangıç hız sabitine (k_{Cu} , 5 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	1493,22	9	165,91	257,39	< 0,0001
A- $[Fe^{3+}]$	1260,39	1	1260,39	1955,31	< 0,0001
B- $[H_2SO_4]$	0,4531	1	0,4531	0,7029	0,4401
C-Sıcaklık	35,68	1	35,68	55,35	0,0007
AB	0,1041	1	0,1041	0,1615	0,7044
AC	24,57	1	24,57	38,12	0,0016
BC	1,79	1	1,79	2,78	0,1562
A ²	169,28	1	169,28	262,61	< 0,0001
B ²	3,82	1	3,82	5,93	0,0590
C ²	0,8399	1	0,8399	1,30	0,3054
Hata	3,22	5	0,6446		
Toplam	1496,44	14			

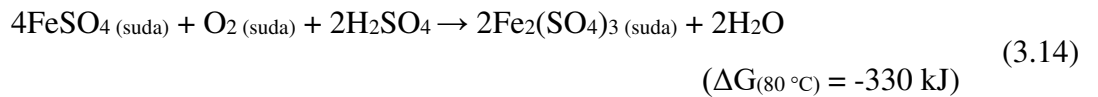
$$\begin{aligned}
 k_{Cu} (*10^3) = & 5,17 + 12,55*A + 0,238*B + 2,11*C - 0,161*AB + 2,48*AC \\
 & + 0,67*BC + 6,77*A^2 + 1,02*B^2 + 0,477*C^2 \\
 (R^2 = \%99,8; R^2_{(Adj)} = \%99,4)
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

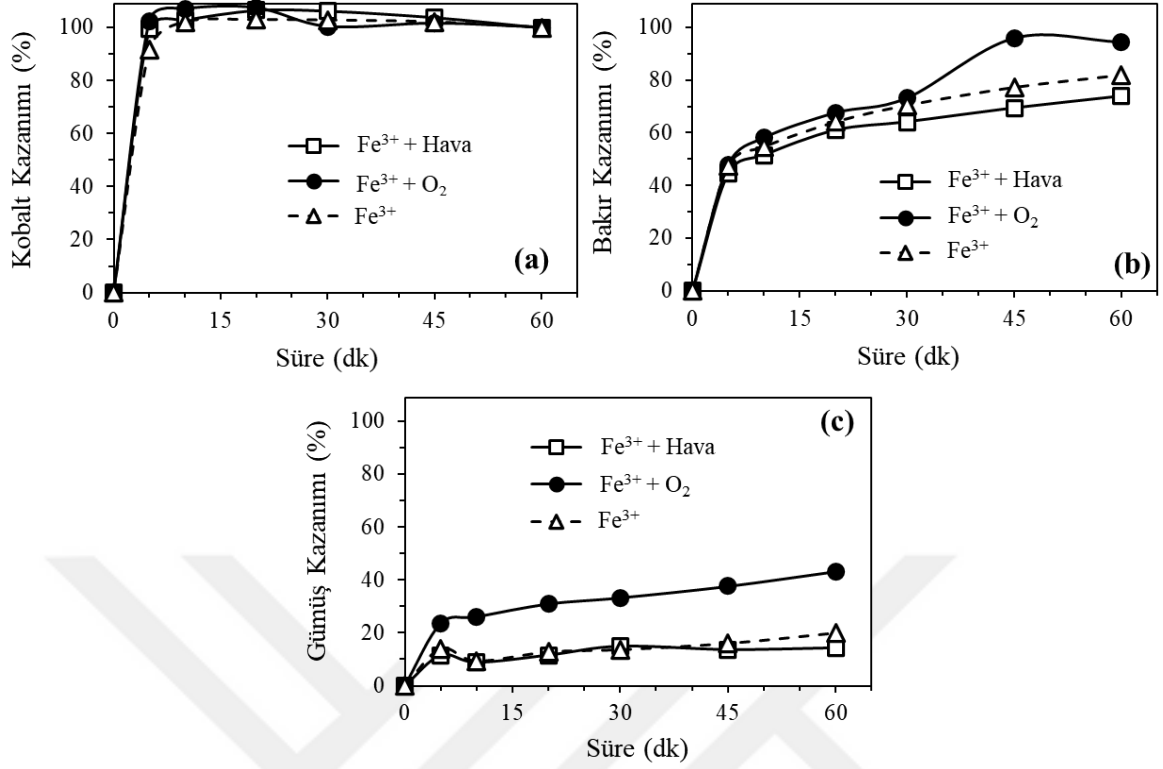


Şekil 3.14. Başlangıç k_{Cu} (5 dk) parametrelerin ikili etkileri (a) $[Fe^{3+}]$ - $[H_2SO_4]$ (AB); (b) $[Fe^{3+}]$ -Sıcaklık (AC); (c) Sıcaklık- $[H_2SO_4]$ (BC)

3.2.2.3. Hava/Oksijenin Asidik Ferrik Sülfat Liçinde Metal Kazanımına Etkisi

Liç işleminin hızını/etkinliğini artırmak için ortama oksitleyici olarak hava veya oksijen ilave edilerek, ferrik demirin (Fe^{3+}) yerinde üretilmesi veya rejenerasyonu mümkündür (3.14). Asidik ferrik sülfat sisteminde hava ve O_2 varlığında/yokluğunda yapılan testlerin sonuçları Şekil 3.15’de sunulmuştur. Kobalt çözünmesi hızlı gerçekleştiği için hava/oksijen ilavesinin bir etkisi net olarak belirlenememiştir. Diğer taraftan havanın, bakır ve gümüş kazanımı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı bulunmuştur. O_2 ilavesinin ise bakır ve gümüş kazanımlarını iyileştirdiği belirlenmiştir.





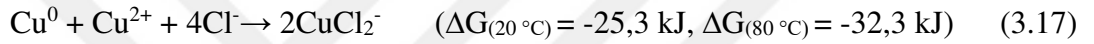
Şekil 3.15. Asidik ferrik sülfat liçinde hava ve oksijenin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş kazanımına etkisi (0,20 M H₂SO₄; 65 mM Fe³⁺; 80 °C; 2 L/dk Hava/O₂)

Literatürde yapılan bir çalışmada, cep telefonlarından metallerin sülfat liçinde (2 M H₂SO₄, 80 L/kg/sa. O₂), Fe³⁺ (150 mM) ve oksijenin oksitleyici olarak yeterli olmadığı belirtilmiştir (Quinet vd., 2005). Yazıcı (2012), atık baskılı devre kartlarından asidik ferrik sülfat liçiyle metallerin kazanımını araştırmıştır. Bu çalışmada, başlangıç Fe³⁺ derişimindeki artışın bakır çözünmesini arttırdığı ve asit derişiminin liç verimine önemli bir katkısının olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca, sıcaklığın olumlu etkisinin asit derişiminden bağımsız olduğu ve ancak, sıcaklık ve Fe³⁺ derişiminin eş zamanlı artışının verimi artırdığı belirtilmiştir. Benzer şekilde Casas vd. (2006), Fe³⁺ derişimi ve sıcaklığın birlikte artışının metalik bakır çözünmesini arttırdığını, düşük (0,05 M) Fe³⁺ varlığında gümüşün çözünmediğini ve 0,5 M Fe³⁺ varlığında ise %13 gümüş kazanımına ulaşıldığını bildirilmiştir. Bir başka çalışmada oksitleyici (hava/oksijen/peroksit) yokluğunda sınırlı bir bakır kazanımı elde edilirken, oksitleyicilerin varlığında bakırın tamamına yakını (≥%99,7) çözünmüştür (Deveci ve Yazıcı, 2014). Diğer metallerin (Ag, Pd, Ni) kazanımı için de oksijenin havadan daha etkili olduğu belirtilmiştir (Yazıcı, 2012).

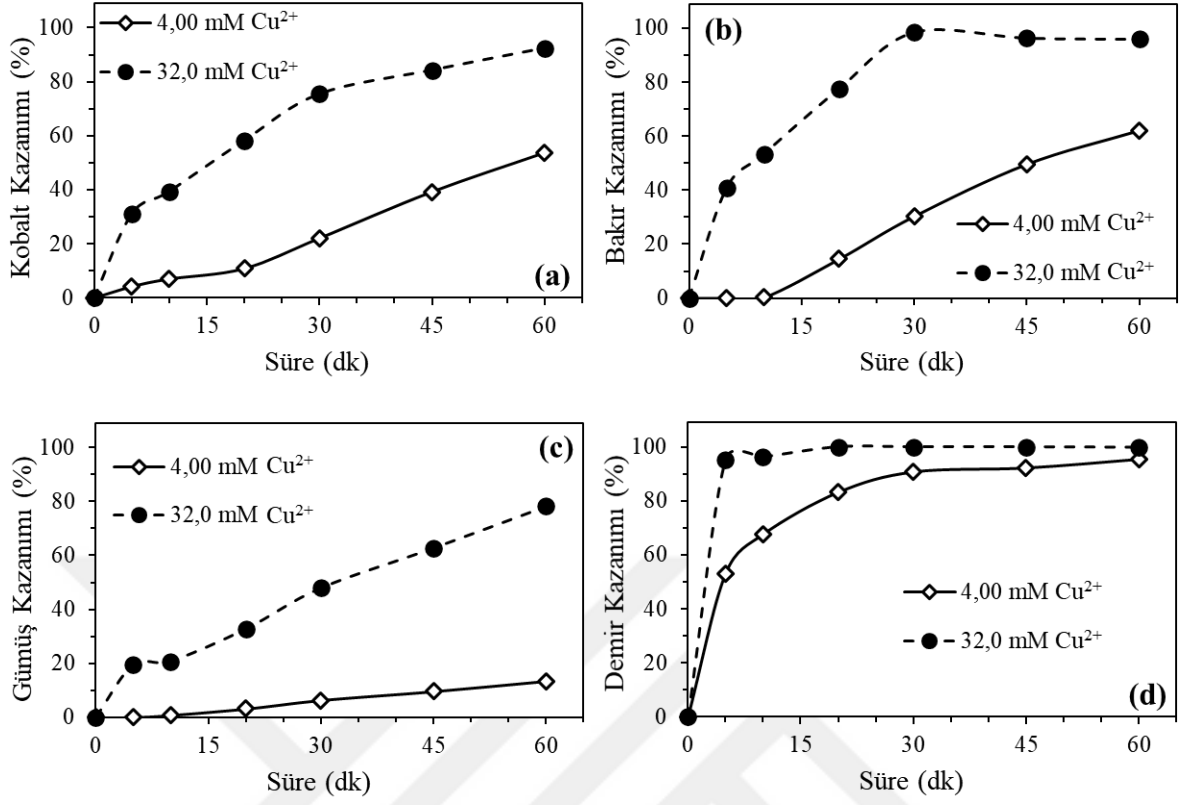
3.3. Asidik Klorür Liçi Testleri

3.3.1. Asidik Bakır(II) Sülfat Katkılı Klorür Liçi Testleri

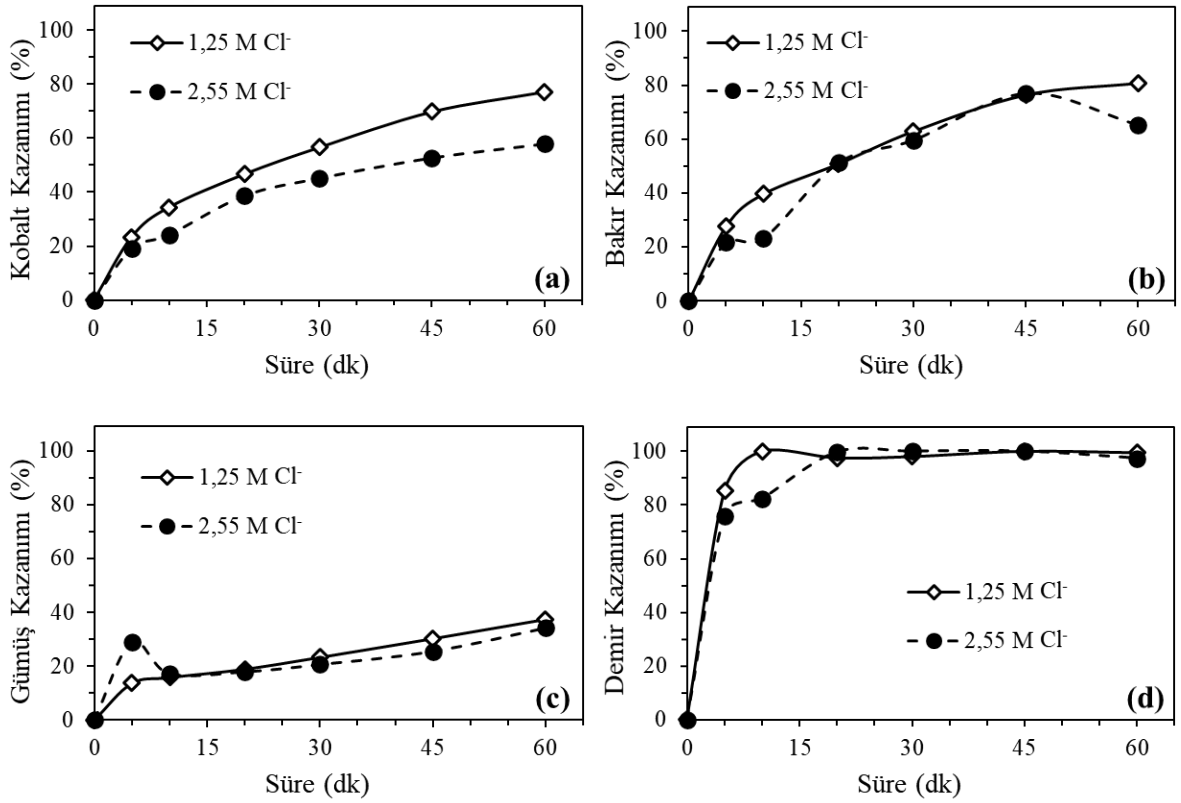
Kuprik bakırdan (Cu^{2+}) oksitleyici olarak yararlanmak için, indirgenmiş türü olan kuprus bakırın (Cu^0) çözeltide kararlı halde tutulması gerekmektedir. Bu nedenle sülfat ortamına (0,5 M H_2SO_4) NaCl ilave edilmiştir. Böylelikle kuprus bakırın klorür kompleksi oluşturarak kararlılığı sağlanmış ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ redoks çiftinin oksitleyici özelliği kullanılmıştır (3.15)-(3.17)



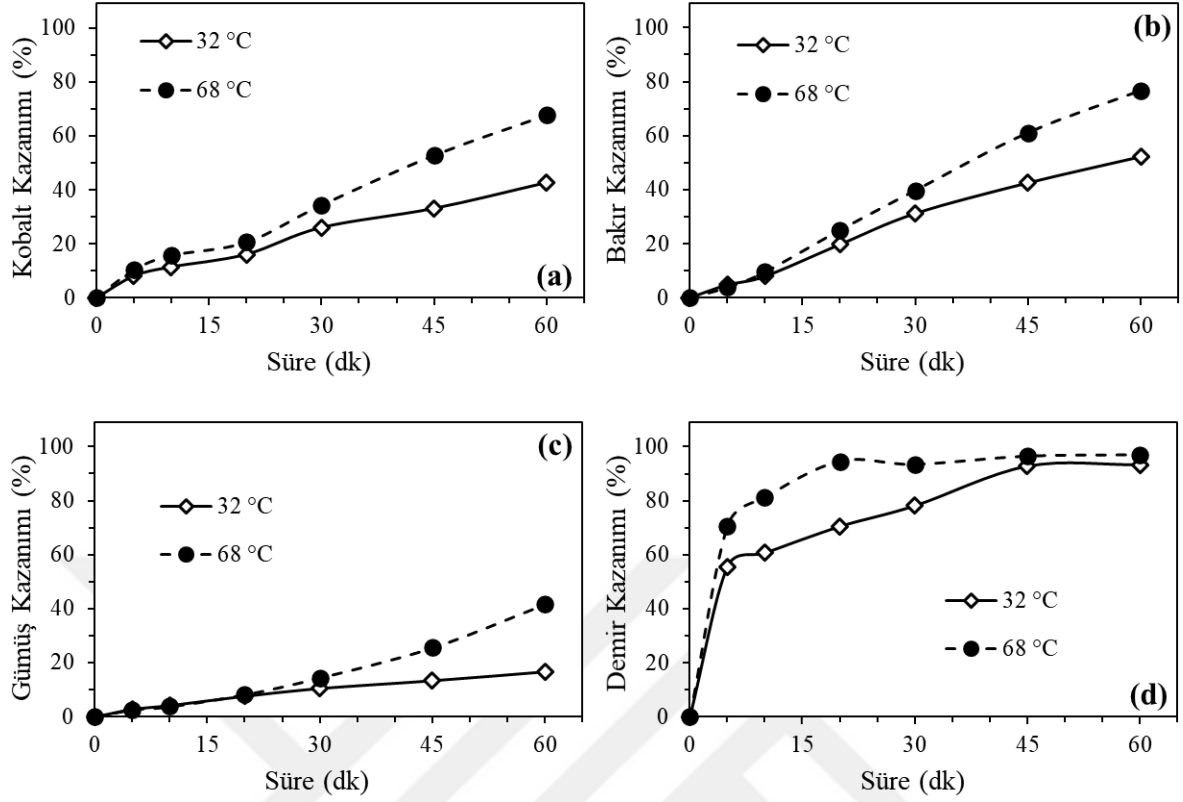
Merkezi bileşik tasarım (MBT) yardımıyla Cu^{2+} derişimi, Cl^- derişimi ve sıcaklığın metal (Co, Cu, Ag, Fe) kazanımları üzerine etkileri araştırılmıştır. 5 ve 60 dk sonundaki liç verimleri sırasıyla Tablo 3.13'te sunulmuştur. Aynı zamanda Şekil 3.16 - Şekil 3.18'de parametrelerin farklı seviyelerinde metal kazanımlarının kinetik sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde demirin diğer metallere göre çok daha hızlı şekilde çözündüğü görülmektedir. İlk 5 dk içinde liç koşullarına bağlı olarak demirin %53,2-99,7'si çözünmüştür. Diğer metal kazanımlarının süreye bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle, kobalt, bakır ve gümüşün istatistiksel analizinde 60 dk sonundaki kazanım verileri kullanılmıştır. Uygun koşullarda (11. deney) kobalt ve bakır için yüksek metal kazanımlarına ($\geq\%93$) ulaşılmıştır. Gümüş kazanımlarının istatistiksel analizinde anlamlı bir model elde edilememiştir.



Şekil 3.16. Cu^{2+} derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (1,90 M Cl^- ; 50 °C)



Şekil 3.17. Cl^- derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (26,3 mM Cu^{2+} ; 32 °C)



Şekil 3.18. Sıcaklığın (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi (9,68 mM Cu^{2+} ; 2,55 M Cl^-)

Tablo 3.13. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi metal kazanımları (MBT)

No.	Parametreler			Metal Kazanımı (%)						k_{Cu}^*	
	Cu ²⁺	Cl ⁻	Sıcaklık	Co		Cu		Ag		Fe	(x 10 ³)
	(mM)	(M)	(°C)	5 dk	60 dk	5 dk	60 dk	5 dk	60 dk	5 dk	
1	9,68	1,25	32	8,80	68,2	4,60	79,8	2,92	32,5	77,3	3,11
2	26,3	1,25	32	23,4	77,2	27,7	80,6	13,7	37,5	85,2	20,5
3	9,68	2,55	32	8,11	42,6	4,85	52,4	2,81	16,6	55,6	3,29
4	26,3	2,55	32	19,2	57,9	21,7	65,1	29,0	34,2	75,8	15,6
5	9,68	1,25	68	7,00	75,0	0	78,2	1,39	31,7	93,6	0
6	26,3	1,25	68	30,8	90,5	34,1	86,1	18,2	61,7	99,7	25,9
7	9,68	2,55	68	10,3	67,8	3,85	76,8	2,60	41,6	70,6	2,60
8	26,3	2,55	68	20,1	80,1	27,4	84,8	9,32	49,6	86,0	20,2
9	4,00	1,90	50	4,18	53,6	0	62,2	0	13,5	53,2	0
10	32,0	1,90	50	31,0	92,4	40,8	96,0	19,5	78,2	95,4	32,0

Tablo 3.13'ün devamı

No.	Parametreler			Metal Kazanımı (%)						k_{Cu}	
	Cu ²⁺	Cl ⁻	Sıcaklık	Co		Cu		Ag		Fe	(x 10 ³)
	(mM)	(M)	(°C)	5 dk	60 dk	5 dk	60 dk	5 dk	60 dk	5 dk	
11	18,0	0,80	50	17,6	93,0	16,6	96,0	14,8	39,3	90,8	11,7
12	18,0	3,00	50	18,0	64,6	19,1	72,1	14,1	58,2	68,9	13,6
13	18,0	1,90	20	16,4	69,3	14,9	74,2	3,93	77,3	72,8	10,5
14	18,0	1,90	80	16,9	77,5	18,7	79,9	6,13	40,4	89,6	13,3
15-20	18,0	1,90	50	16,8	75,5	15,8	81,6	6,80	43,6	86,0	11,2

* Liç testlerinde kullanılan atık malzemenin büyük oranda (%52) bakır içermesi nedeniyle hız sabitlerinin hesaplanmasında bakır kazanım verileri kullanılmıştır.

3.3.1.1. Kobalt Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

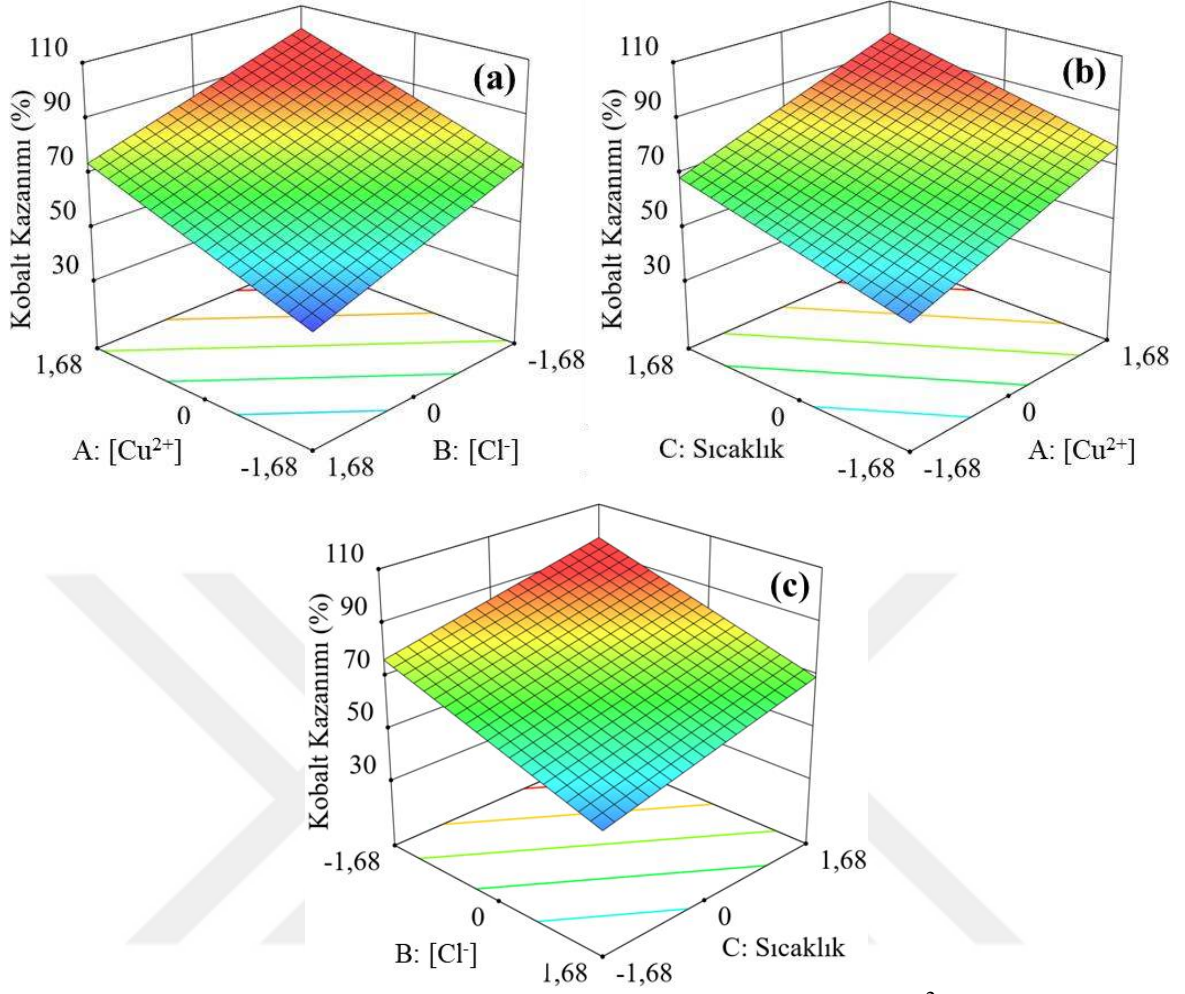
Kobalt verilerinin istatistiksel analizi Tablo 3.14'te sunulmuştur. Buna göre, araştırılan parametrelerin doğrusal etkilerinin %95 güven düzeyinde ($\alpha=0,05$) anlamlı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen model aynı güven düzeyinde ($\alpha=0,05$) anlamlı olup çoklu determinasyon katsayısı (R^2) %79,7 ve $R^2_{(Adj)}$ %75,9'dur (3.18). Şekil 3.19 incelendiğinde, Cu²⁺ derişimi ve sıcaklıktaki artışın kobalt kazanımını olumlu yönde etkilediği, Cl⁻ derişimindeki artışın ise olumsuz yönde etkilediği görülmektedir.

Tablo 3.14. Kobalt kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	2382,54	3	794,18	20,98	< 0,0001
A-[Cu ²⁺]	1008,42	1	1008,42	26,64	< 0,0001
B-[Cl ⁻]	890,24	1	890,24	23,51	0,0002
C-Sıcaklık	483,87	1	483,87	12,78	0,0025
Hata	605,77	16	37,86		
Toplam	2988,30	19			

$$\text{Kobalt Kazanımı (\%)} = 73,12 + 8,59 \cdot A - 8,07 \cdot B + 5,95 \cdot C \quad (3.18)$$

$$(R^2 = \%79,7; R^2_{(Adj)} = \%75,9)$$



Şekil 3.19. Kobalt kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) $[Cu^{2+}]$ - $[Cl^-]$ (AB); (b) Sıcaklık- $[Cu^{2+}]$ (AC); (c) Sıcaklık- $[Cl^-]$ (BC)

3.3.1.2. Bakır Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

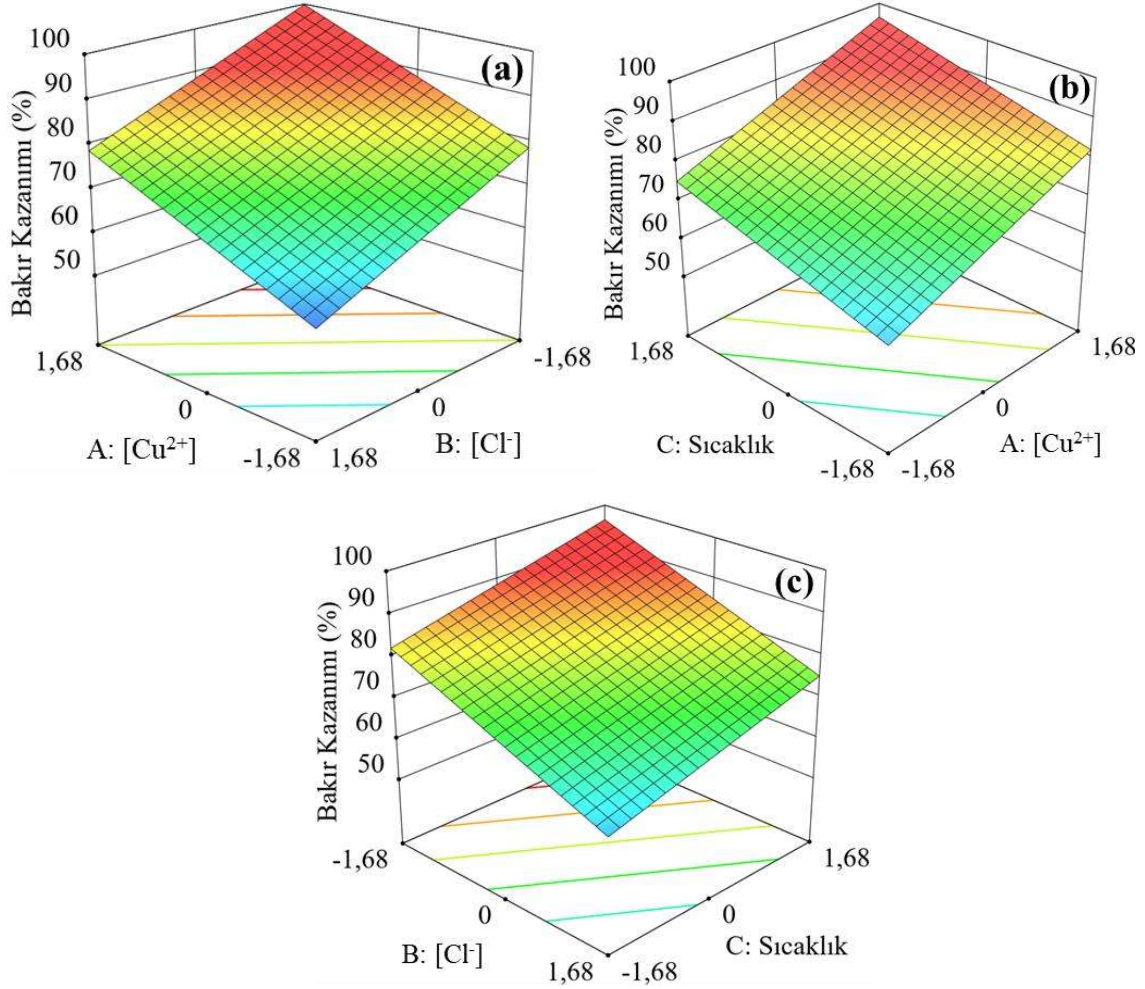
60 dakikalık liç süresi sonunda elde edilen liç verimleri kullanılarak yapılan istatistiksel veri analizi sonuçları Tablo 3.15'te sunulmuştur. Buna göre tüm parametrelerin bakır kazanımını etkilediği ve %95 güven düzeyinde ($\alpha=0,05$) anlamlı olduğu ortaya konmuştur. İstatistiksel açıdan anlamlı olan modele ait denklemin çoklu determinasyon katsayısı (R^2) %64,7 ve $R^2_{(Adj)}$ %58,1 olarak hesaplanmıştır (3.19). Kobalt kazanımlarına benzer olarak Cu^{2+} derişimi ve sıcaklığın bakır kazanımını olumlu etkilediği gözlenmiştir (Şekil 3.20). Diğer taraftan Cl^- derişimindeki artışın ise bakır kazanımını olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir.

Tablo 3.15. Bakır kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	1326,44	3	442,15	9,77	0,0007
A-[Cu ²⁺]	544,64	1	544,64	12,03	0,0032
B-[Cl ⁻]	538,98	1	538,98	11,91	0,0033
C-Sıcaklık	242,82	1	242,82	5,37	0,0341
Hata	724,11	16	45,26		
Toplam	2050,55	19			

$$\text{Bakır Kazanımı (\%)} = 78,68 + 6,32*A - 6,28*B + 4,22*C \quad (3.19)$$

$$(R^2 = \%64,7; R^2_{(Adj)} = \%58,1)$$

Şekil 3.20. Bakır kazanımına parametrelerin ikili etkileri (a) [Cu²⁺]-[Cl⁻] (AB); (b) Sıcaklık-[Cu²⁺] (AC); (c) Sıcaklık-[Cl⁻] (BC)

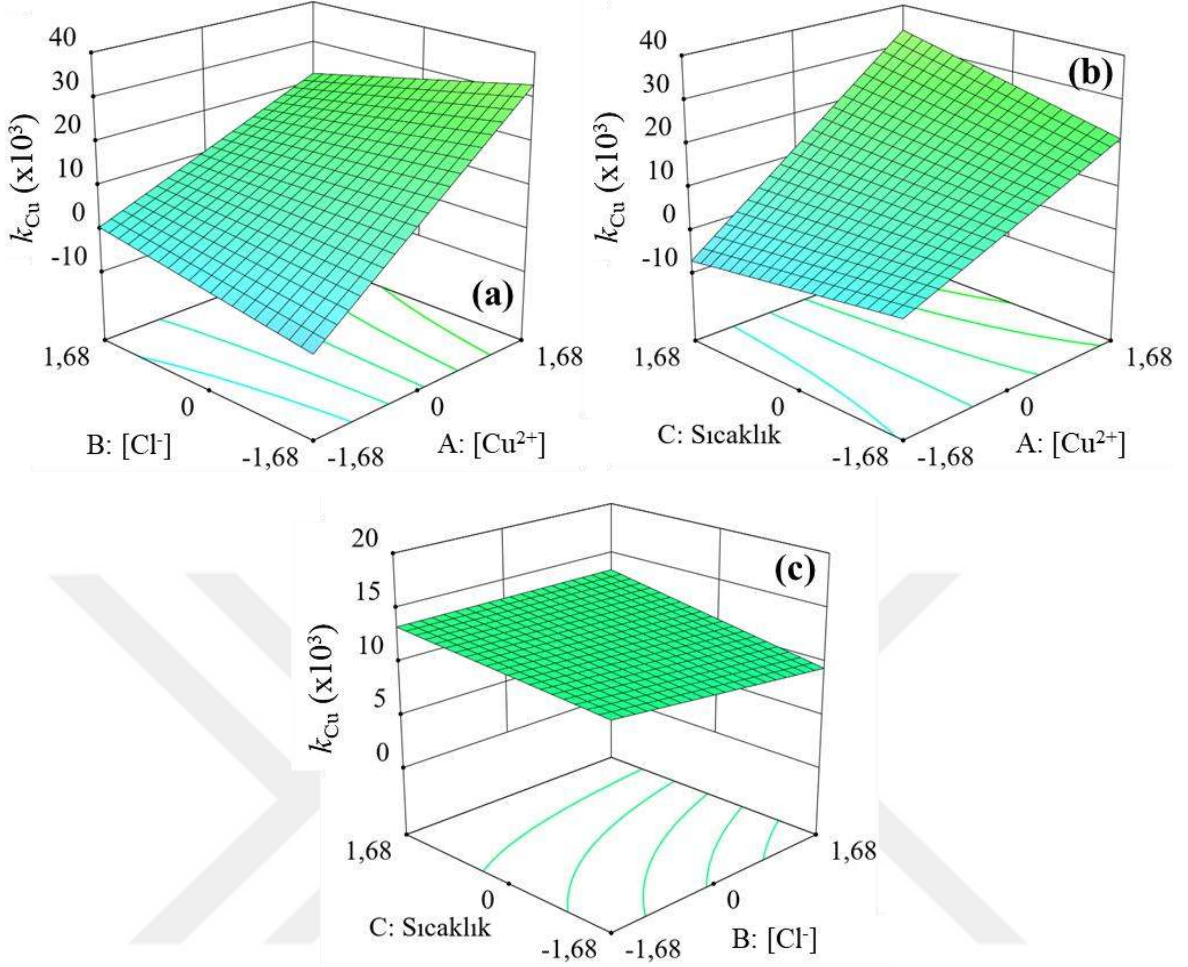
Bakır kazanımlarına göre hesaplanan kimyasal reaksiyon hız sabitleri için oluşturulan modelin %95 güven düzeyinde anlamlı olduğu görülmektedir (Tablo 3.16). Bunun yanında Cu^{2+} derişiminin doğrusal etkisinin ve Cu^{2+} derişimi ile diğer iki parametrenin kesişim etkilerinin aynı düzeyde anlamlı olduğu görülmektedir. Parametrelerin ikili etkilerinin yüzey grafikleri Şekil 3.21’de sunulmuştur. Cu^{2+} derişiminin başlangıç kimyasal reaksiyon hız sabitlerine etkisi Şekil 3.21a ve Şekil 3.21b’de görülmektedir.

Tablo 3.16. Başlangıç hız sabitine (k_{Cu} , 5 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	1240,79	6	206,80	51,40	< 0,0001
A- $[\text{Cu}^{2+}]$	1183,89	1	1183,89	294,28	< 0,0001
B- $[\text{Cl}^-]$	1,53	1	1,53	0,3809	0,5478
C-Sıcaklık	8,83	1	8,83	2,19	0,1623
AB	22,34	1	22,34	5,55	0,0348
AC	23,88	1	23,88	5,94	0,0300
BC	0,3182	1	0,3182	0,0791	0,7830
Hata	52,30	13	4,02		
Toplam	1293,09	19			

$$k_{\text{Cu}} (*10^3) = 11,98 + 9,31*A - 0,335*B + 0,804*C - 1,67*AB + 1,73*AC + 0,20*BC - 0,387*A^2 - 3,03*B^2 - 0,053*C^2 \quad (3.20)$$

$$(R^2 = \%95,9; R^2_{(\text{Adj})} = \%94,1)$$

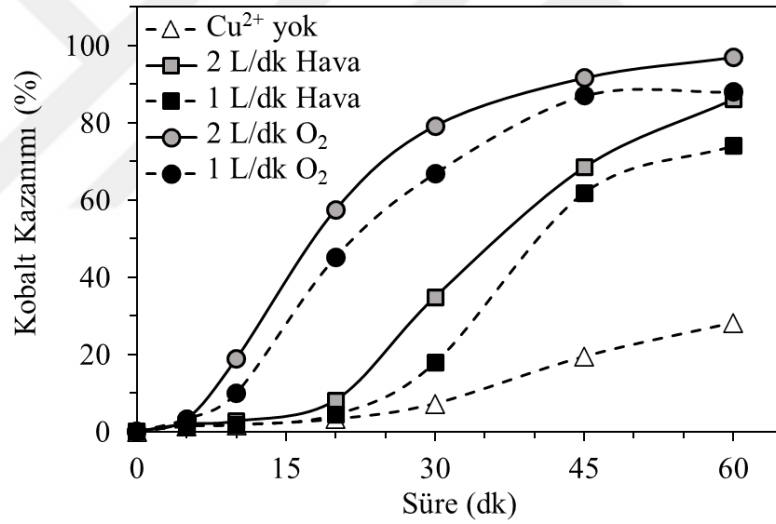
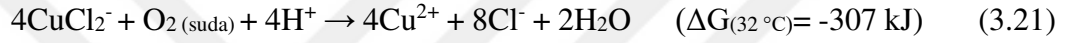


Şekil 3.21. Başlangıç k_{Cu} (5 dk) parametrelerin ikili etkileri (a) $[Cu^{2+}]$ - $[Cl^-]$ (AB); (b) Sıcaklık- $[Cu^{2+}]$ (AC); (c) Sıcaklık- $[Cl^-]$ (BC)

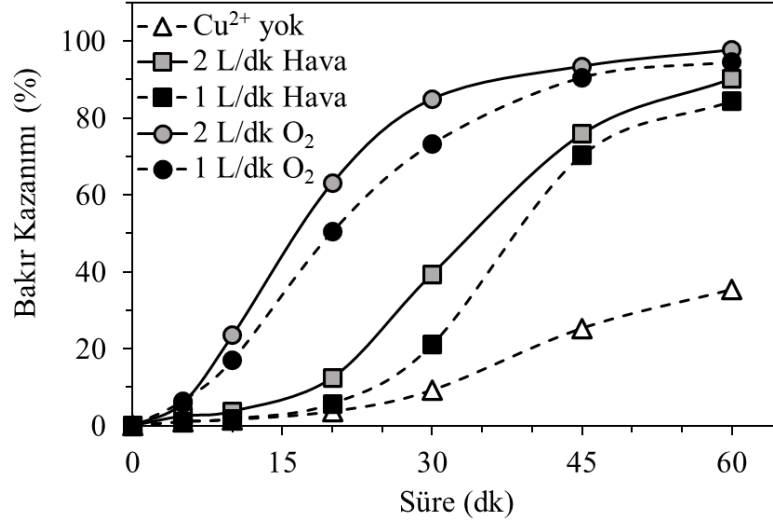
E-atıklar üzerine yapılan bir çalışmada oksitleyici yokluğunda (H_2SO_4 -HCl) bakır kazanımının sınırlı olduğu ($\leq 12\%$) bildirilmiştir (Castro ve Martins, 2009). Yazıcı (2012), yüksek bakır çözünmesi için ortamda bakır (≥ 4 g/L Cu^{2+}) ve klorür ($\geq 46,6$ g/L Cl^-) derişimlerinin eş zamanlı olarak yüksek olması gerektiğini göstermiştir. Ping vd. (2009), sülfat/klorür ortamında (H_2SO_4 - $CuSO_4$ -NaCl), kuprik ($CuSO_4$) ve NaCl derişimlerindeki artış ile beraber bakır kazanımının arttığını belirtmiştir. Herreros vd. (2005) yaptığı çalışmalarda, Cu^{2+} derişimindeki artışın (2,2-5,2 g/L) çözünmeyi artırdığı, ancak Cl^- derişimindeki artışın (19,8-50,7 g/L Cl^-) liç verimini olumsuz etkilediğini göstermiştir. Cu^{2+}/Cu^+ redoks çiftinin aktif olması için Cl^- varlığı gerekli olmakla birlikte, Cl^- derişimi arttıkça ortamdaki Cu^{2+} aktivitesi düşebilmekte ve bu da çözünmeyi olumsuz etkileyebilmektedir (Herreros vd., 2005). Bu sonuçların, tez kapsamında elde edilen bulgular ile örtüştüğü görülmektedir.

3.3.1.3. Hava/Oksijenin Asidik Bakır(II) Sülfat Katkılı Klorür Liçinde Metal Kazanımına Etkisi

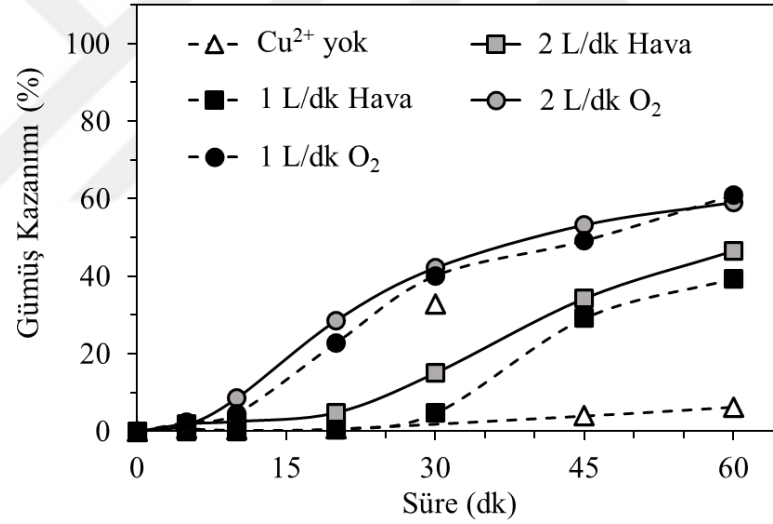
Liç işlemi sırasında oksitleyici olan kuprik bakırın (Cu^{2+}) kuprus bakıra (Cu^+) indirgenmesi liç hızı/veriminin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, kuprik bakırın yerinde üretilmesi için sisteme hava/ O_2 ilave edilebilir (3.21). Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi sisteminde (1,25 M NaCl ve 32 °C) Cu^{2+} yokluğunda (başlangıçta ilave edilmeden) ve varlığında (26,3 mM Cu^{2+}) havanın ve O_2 farklı debilerde (1-2 L/dk) etkileri araştırılmıştır. Hava/oksijen ilavesinin bakır, kobalt ve gümüş kazanımını olumlu yönde etkilediği bulunmuştur. Hava veya oksijen debisindeki artışın da metal kazanımlarını arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 3.22-Şekil 3.24).



Şekil 3.22. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde hava ve oksijenin kobalt kazanımına etkisi (0,5 M H_2SO_4 ; 1,25 M Cl⁻; 26,3 mM Cu^{2+} ; 32 °C)



Şekil 3.23. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde hava ve oksijenin bakır kazanımına etkisi (0,5 M H₂SO₄; 1,25 M Cl⁻; 26,3 mM Cu²⁺; 32 °C)



Şekil 3.24. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde hava ve oksijenin gümüş kazanımına etkisi (0,5 M H₂SO₄; 1,25 M Cl⁻; 26,3 mM Cu²⁺; 32 °C)

Benzer şekilde daha önce yapılan çalışmalarda, hava/O₂ yokluğunda sınırlı bakır çözünmesinin elde edildiği, bununla birlikte 2-4 L/dk hava varlığında bakırın tamamının çözündüğü ve O₂'nin havaya göre daha etkin olduğu bildirilmiştir (Yazıcı, 2012; Yazıcı ve Deveci, 2013; Ping vd., 2009).

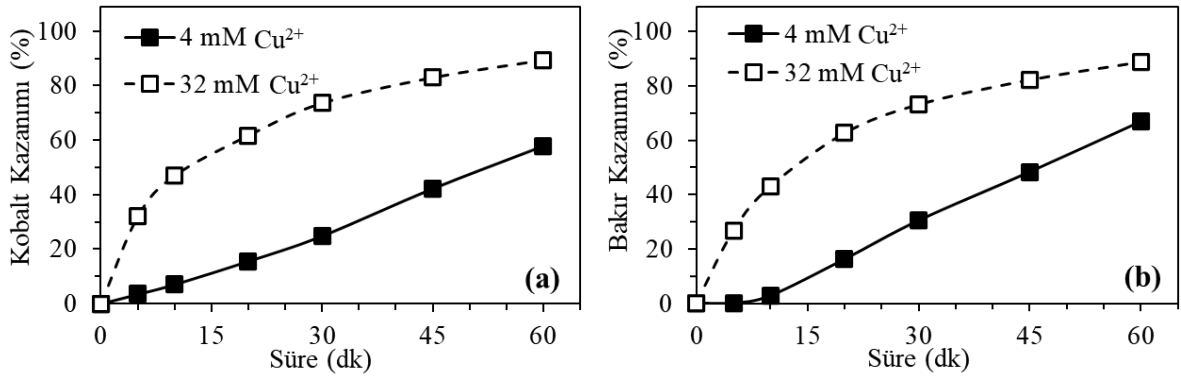
3.3.2. Asidik Bakır(II) Klorür Liçi Testleri

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ redoks çiftinin oksitleyici özelliğinden yararlanmak için Cu^{2+} ve Cl^- varlığında testler yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan testlerde tamamen klorürlü (Cl^-) liç sistemi uygulanmıştır. Bu amaçla asit olarak hidroklorik asit (HCl), Cu^{2+} kaynağı olarak da bakır (II) klorür (CuCl_2) kullanılmıştır. Tablo 3.17’de, deneysel tasarım (tam faktöriyel, 2^3) parametreleri, koşullar ve elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Liç sonunda (60. dk) demir kazanımlarının, 3. deney hariç, yüksek verimlerde (>%93) olmasından dolayı parametrelerin farklı seviyelerdeki etkilerini görebilmek amacıyla, demir için 5. dk verimleri sunulmuştur. Diğer metallerin (Co, Cu ve Ag) ise deney sonu (60. dk) verileri yer almaktadır. 60 dk sonunda kinetik testlerde bakır kazanımlarına göre elde edilen kimyasal reaksiyon hız sabitleri de aynı tabloda yer almaktadır. Bu tasarım sonuçlarında başlangıç kimyasal tepkime hız sabitlerinin kullanılmamasının nedeni, Cu^{2+} derişimin düşük (4 mM) olduğu testlerde bakır kazanımları genellikle gerçekleşmemesidir. Şekil 3.25, Şekil 3.26, Şekil 3.27’de parametrelerin seviyelerinin etkileri, bakır ve kobalt kazanımı için zamana bağlı olarak sunulmuştur. Her iki metal için parametreler benzer etkiler göstermiştir. Cu^{2+} derişimindeki (Şekil 3.25) ve sıcaklıktaki (Şekil 3.27) artış, metal kazanımlarına olumlu etki yaparken, Cl^- derişimindeki (Şekil 3.26) artış olumsuz etkilemiştir.

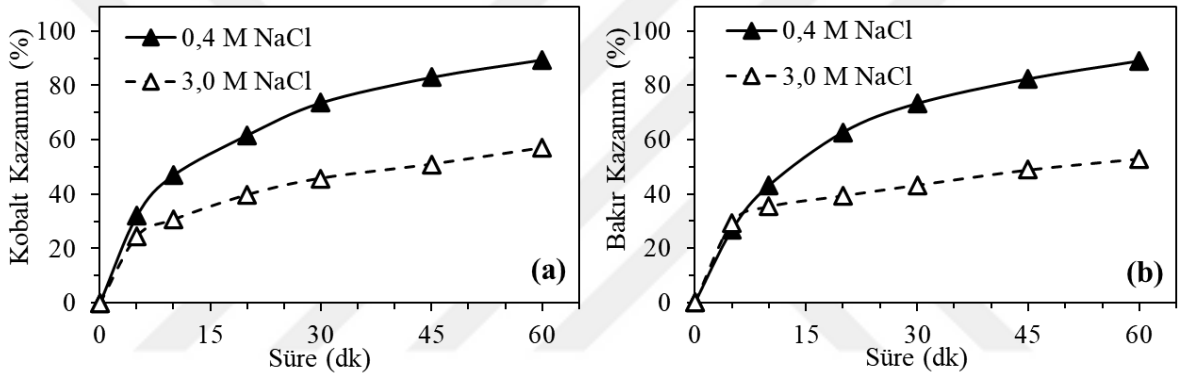
Tablo 3.17. Asidik bakır(II) klorür liçi metal kazanımları (Tam faktöriyel)

No.	Parametreler			Metal Kazanımı (%)				k_{Cu}^*	R^2
	Cu^{2+} (mM)	NaCl (M)	Sıcaklık (°C)	Co (60 dk)	Cu (60 dk)	Ag (60 dk)	Fe (5 dk)	($\times 10^3$)	(%)
1	4	0,4	20	57,7	67,0	15,1	55,9	5,65	98,8
2	32	0,4	20	89,3	88,9	34,6	89,5	8,26	94,8
3	4	3,0	20	16,1	15,7	3,13	27,7	0,56	95,5
4	32	3,0	20	56,9	53,0	23,1	72,7	1,95	97,6
5	4	0,4	80	56,3	43,3	11,4	67,2	2,99	91,8
6	32	0,4	80	80,0	80,8	30,1	100	6,54	90,5
7	4	3,0	80	39,7	24,7	3,29	44,9	2,26	98,5
8	32	3,0	80	75,5	71,3	46,3	85,1	4,98	90,6

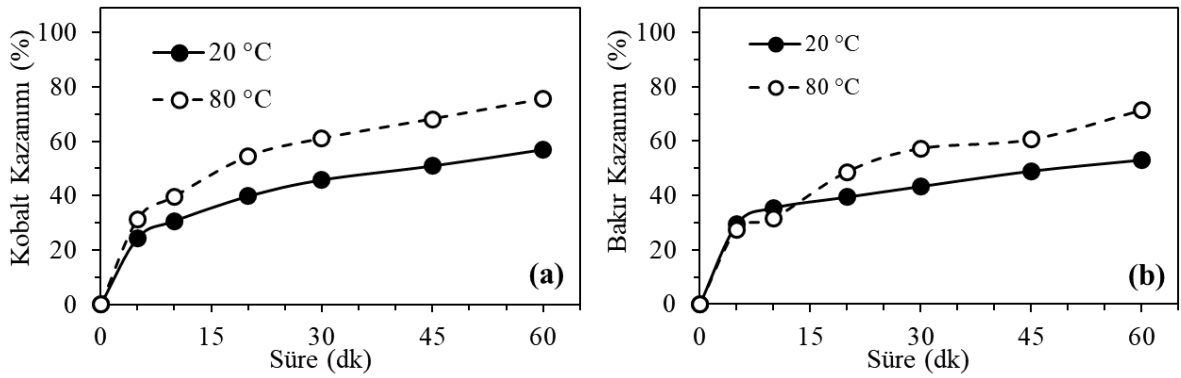
* Liç testlerinde kullanılan atık malzemenin büyük oranda (%52) bakır içermesi nedeniyle hız sabitlerinin hesaplanmasında bakır kazanım verileri kullanılmıştır.



Şekil 3.25. Cu^{2+} derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır kazanımına etkisi (0,5 M HCl; 0,40 M NaCl; 20 °C)



Şekil 3.26. Klorür derişiminin (a) Kobalt; (b) Bakır kazanımına etkisi (0,5 M HCl; 32 mM Cu^{2+} ; 20 °C)



Şekil 3.27. Sıcaklığın (a) Kobalt; (b) Bakır kazanımına etkisi (0,5 M HCl; 32 mM Cu^{2+} ; 3,00 M NaCl)

3.3.2.1. Kobalt Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

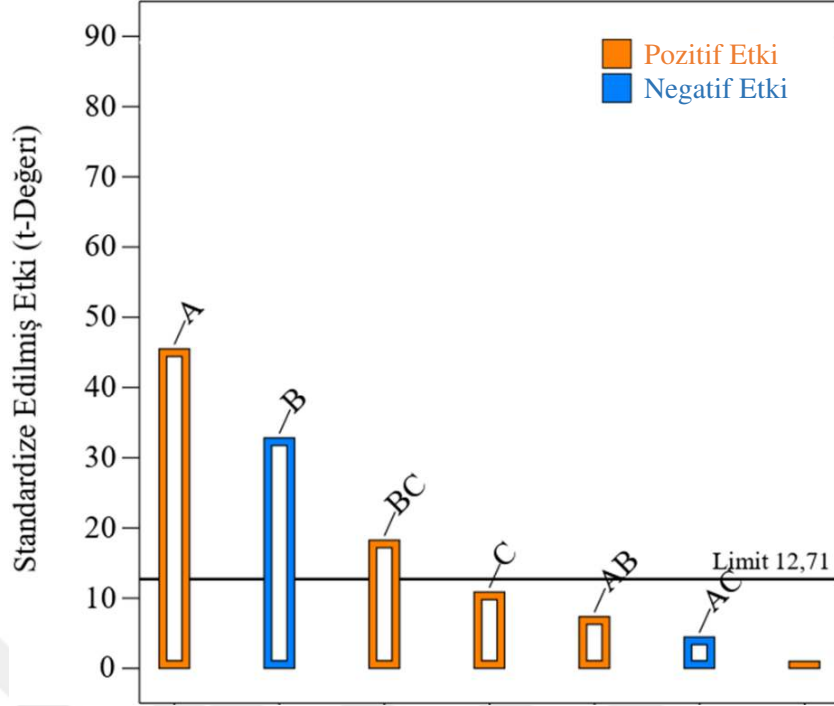
Kobalt için elde edilen veriler ile oluşturulan istatistiksel analiz sonuçları Tablo 3.18’de, verilmiştir. Modelin, Cu^{2+} ve NaCl derişim parametrelerinin doğrusal etkilerinin %95 güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlı olduğu belirlenmiştir. Kobalt ve diğer tüm metallere ait model denklemleri, kodlu değerlere göre oluşturulmuştur. Regresyon denkleminin çoklu determinasyon katsayısı (R^2) %99,97 ve $R^2_{(\text{Adj})}$ katsayısı %99,81 olarak belirlenmiştir (3.22). Cu^{2+} derişimindeki ve sıcaklıktaki artışın kobalt kazanımını arttırdığı, Cl^- derişimindeki artışın ise olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Aynı zamanda Cu^{2+} derişiminin kobalt kazanımı için en etkili parametre olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.28).

Tablo 3.18. Kobalt kazanımlarına (%; 60 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	3856,55	6	642,76	611,42	0,0309
A- $[\text{Cu}^{2+}]$	2174,70	1	2174,70	2068,68	0,0140
B- $[\text{NaCl}]$	1130,50	1	1130,50	1075,39	0,0194
C-Sıcaklık	124,03	1	124,03	117,98	0,0584
AB	56,71	1	56,71	53,95	0,0861
AC	20,80	1	20,80	19,79	0,1408
BC	349,80	1	349,80	332,75	0,0349
Hata	1,05	1	1,05		
Toplam	3857,60	7			

$$\begin{aligned} \text{Kobalt Kazanımı (\%)} = & 58,94 + 16,49*A - 11,89*B + 3,94*C + 2,66*AB \\ & - 1,61*AC + 6,61*BC \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$(R^2 = \%99,97; R^2_{(\text{Adj})} = \%99,81)$$



Şekil 3.28. Kobalt kazanımı (60 dk) için standardize edilmiş etkileri gösteren pareto diyagramı

3.3.2.2. Bakır Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

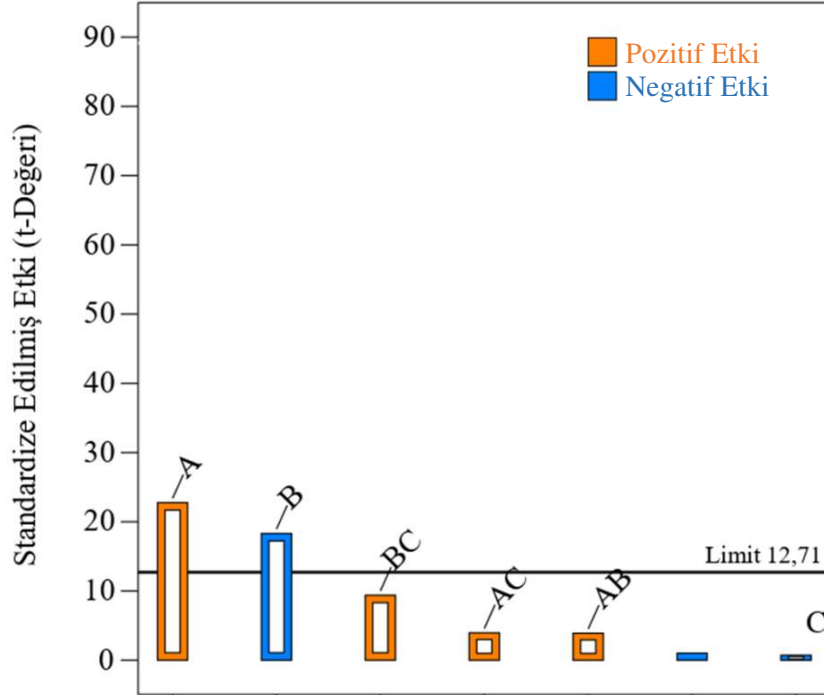
Bakır için de kobalta benzer sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 3.19, Şekil 3.29). Bakır kazanımı için elde edilen model ve Cu^{2+} ve NaCl derişim parametrelerinin doğrusal etkilerinin %90 güven düzeyine ($\alpha=0,10$) göre anlamlı olduğu belirlenmiştir (Tablo 3.19). Elde edilen regresyon denkleminin çoklu determinasyon katsayısı (R^2) %99,9 ve $R^2_{(\text{Adj})}$ katsayısı %99,3 olarak bulunmuştur (3.23). Benzer şekilde bakır kazanımını etkileyen en önemli parametre, Cu^{2+} derişimi olarak belirlenmiştir. Cu^{2+} derişimindeki artış bakır kazanımını olumlu etkilerken ikinci en etkili parametre olan NaCl derişimindeki artış olumsuz etkilemektedir (Şekil 3.29).

Tablo 3.19. Bakır kazanımlarına (% , 60 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	4820,29	6	803,38	161,93	0,0601
A-[Cu ²⁺]	2566,86	1	2566,86	517,38	0,0280
B-[NaCl]	1661,76	1	1661,76	334,95	0,0348
C-Sıcaklık	2,53	1	2,53	0,5102	0,6051
AB	75,03	1	75,03	15,12	0,1602
AC	77,50	1	77,50	15,62	0,1578
BC	436,60	1	436,60	88,00	0,0676
Hata	4,96	1	4,96		
Toplam	4825,25	7			

$$\begin{aligned} \text{Bakır Kazanımı (\%)} = & 55,59 + 17,91*A - 14,41*B - 0,56*C + 3,06*AB \\ & + 3,11*AC + 7,39*BC \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$(R^2 = \%99,9; R^2_{(Adj)} = \%99,3)$$



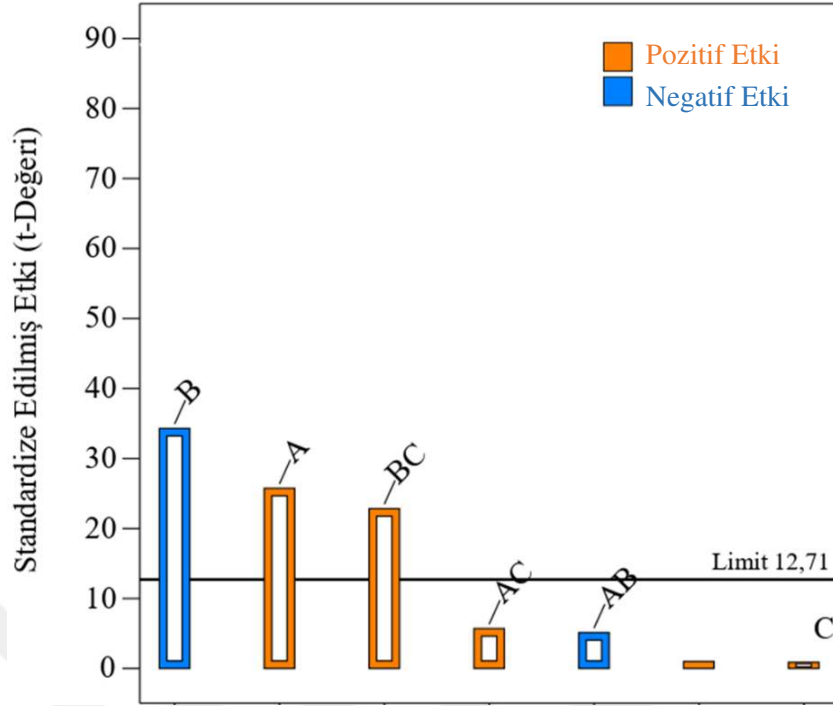
Şekil 3.29. Bakır kazanımı (60 dk) için standardize edilmiş etkileri gösteren pareto diyaframı

Hız sabitlerine (k_{Cu}) göre gerçekleştirilen istatistiksel analiz sonucunda oluşturulan modelin %95 güven düzeyinde anlamlı olduğu ve denklemin determinasyon katsayısının (R^2) %99,96 ve $R^2_{(Adj)}$ %99,7 olduğu belirlenmiştir (3.24). Cu^{2+} ve NaCl derişimlerinin de kimyasal reaksiyon hız sabitleri üzerinde doğrusal etkisinin %95 güven düzeyinde anlamlı olduğu Tablo 3.20’de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde (Şekil 3.30). En etkili parametre olan NaCl derişimindeki artışın metal kazanımına olumsuz, ikinci en etkili parametre olan Cu^{2+} derişimindeki artışın ise olumlu etkileri pareto diagramında da (Şekil 3.30) görülmektedir. Ayrıca NaCl derişimi ve sıcaklık parametrelerinin kesişim etkileri de önemli etkiye sahiptir (Şekil 3.30).

Tablo 3.20. Başlangıç hız sabitine (k_{Cu} , 60 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	48,13	6	8,02	403,14	0,0381
A- $[Cu^{2+}]$	13,18	1	13,18	662,20	0,0247
B- $[NaCl]$	23,40	1	23,40	1175,79	0,0186
C-Sıcaklık	0,0155	1	0,0155	0,7766	0,5401
AB	0,5238	1	0,5238	26,33	0,1225
AC	0,6448	1	0,6448	32,40	0,1107
BC	10,37	1	10,37	521,36	0,0279
Hata	0,0199	1	0,0199		
Toplam	48,15	7			

$$k_{Cu} (*10^3) = 4,15 + 1,28*A - 1,71*B + 0,044*C - 0,256*AB + 0,284*AC + 1,14*BC \quad (R^2 = \%99,96; R^2_{(Adj)} = \%99,71) \quad (3.24)$$



Şekil 3.30. Kimyasal reaksiyon hız sabitleri (60 dk) için standardize edilmiş etkileri gösteren pareto diyagramı

3.3.2.3. Demir Liçi Verilerinin İstatistiksel Analizi

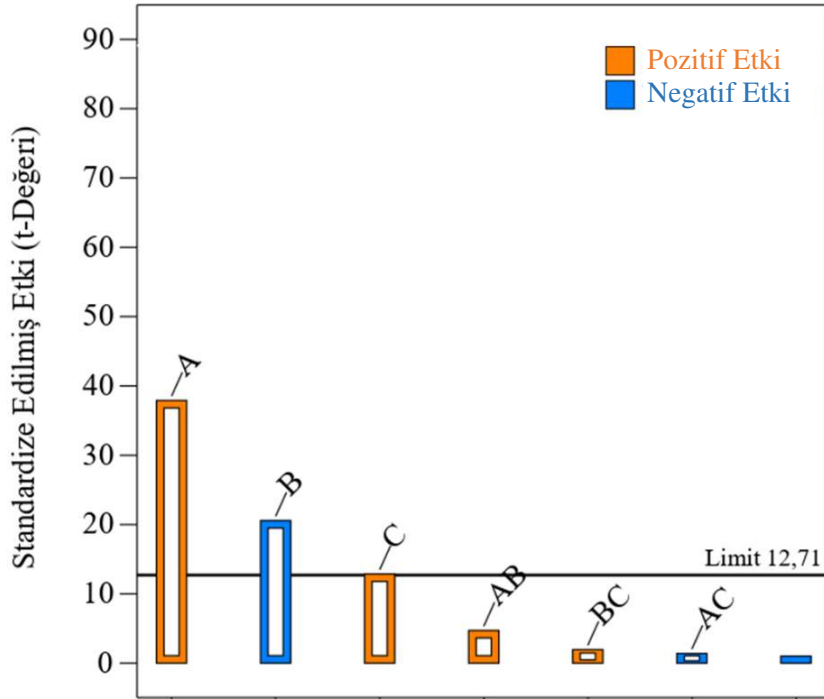
Tablo 3.21. Demir kazanımlarına (% , 5 dk) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F-Değeri	P-Değeri
Model	4103,38	6	683,90	341,95	0,0414
A-[Cu ²⁺]	2872,82	1	2872,82	1436,41	0,0168
B-[NaCl]	844,61	1	844,61	422,30	0,0310
C-Sıcaklık	330,24	1	330,24	165,12	0,0494
AB	44,18	1	44,18	22,09	0,1335
AC	3,92	1	3,92	1,96	0,3949
BC	7,61	1	7,61	3,80	0,3017
Hata	2,00	1	2,00		
Toplam	4105,38	7			

Demir liç verilerinin istatistiksel analiz sonuçları Tablo 3.21 ve Şekil 3.31’de sunulmuştur. Model ve tüm parametrelerin doğrusal etkileri %95 güven düzeyine ($\alpha=0,05$) göre anlamlıdır (Tablo 3.21). Kobalt ve bakır kazanımında gözlemlendiği gibi Cu^{2+} derişiminin demirin çözünmesini etkileyen en önemli parametre olduğu belirlenmiştir. Cu^{2+} derişimindeki artış demirin çözünmesinde olumlu etkiye sahipken, NaCl derişimindeki artış olumsuz etkilemektedir (Şekil 3.31).

$$\begin{aligned} \text{Demir Kazanımı (\%)} = & 67,88 + 18,95*A - 10,28*B + 6,43*C + 2,35*AB \\ & - 0,70*AC + 0,97*BC \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$(R^2 = \%99,95; R^2_{(\text{Adj})} = \%99,66)$$



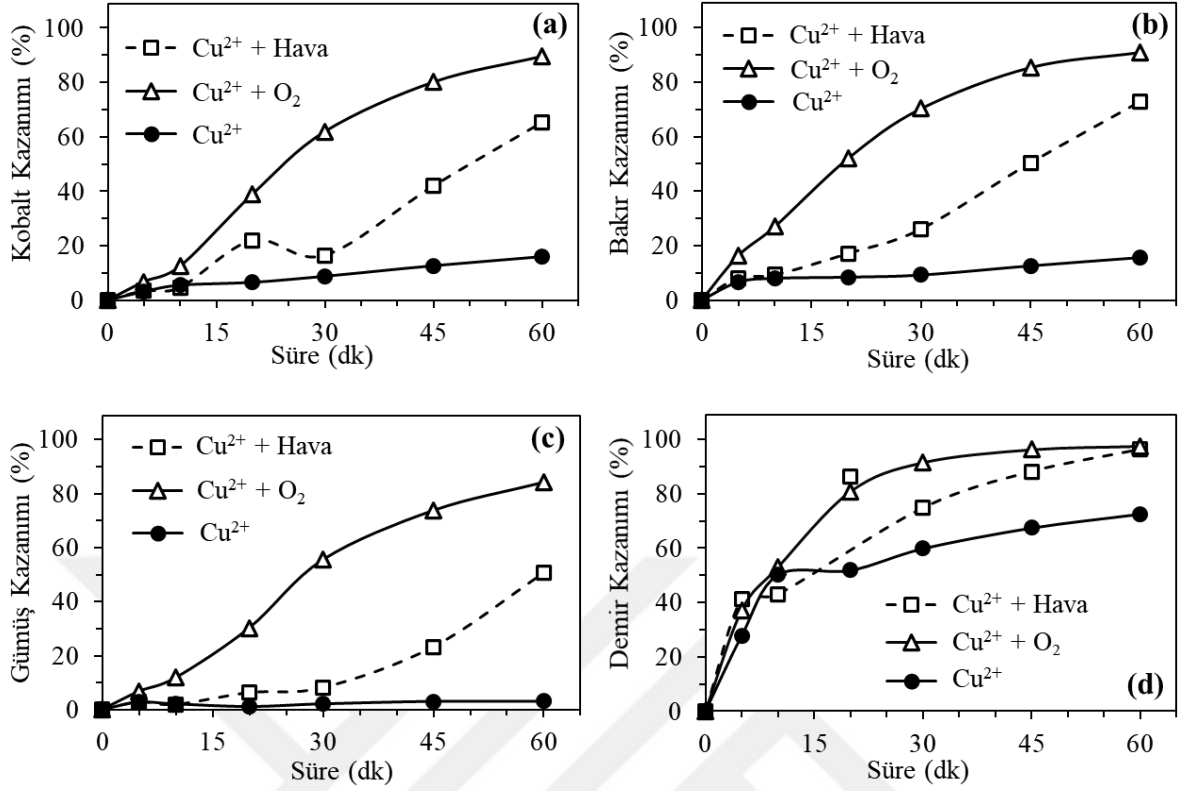
Şekil 3.31. Demir kazanımı (5 dk) için standardize edilmiş etkileri gösteren pareto diyagramı

Serbest Cl^- derişiminin artırılması, genel olarak, daha kararlı metal-klorür komplekslerinin oluşmasını ve metallerin daha düşük oksitleyici koşullarda çözünmesini sağlamaktadır. Bununla beraber, Cl^- derişiminin etkisi, Cu^{2+} derişimi ve sıcaklık ile yakından ilişkilidir. Sonuçlar incelendiğinde (Tablo 3.17), Cl^- derişiminin olumsuz etkisinin özellikle düşük Cu^{2+} derişimi ve/veya düşük sıcaklık koşullarında (Deney 1-4), yüksek Cu^{2+} derişimi

ve/veya sıcaklık koşullarındaki testlere göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. Örneğin, NaCl derişiminin düşük Cu^{2+} (4 mM) ve sıcaklık koşullarında (20 °C) artırılması (0,4 M'dan 3 M'a), kobalt kazanımında %72,1 (%57,7'den %16,1'e) ve bakır kazanımında %76,6 (%67,0'den %15,7'ye) düşüşe neden olmuştur. Diğer taraftan, NaCl derişimi, yüksek Cu^{2+} derişimi (32 mM) ve sıcaklık koşullarında (80 °C) artırıldığında (0,4 M'dan 3 M'a) ise kobalt kazanımında %29,5 (%56,3'ten %39,7'ye) ve bakır kazanımında %43,0 (%43,3'ten %24,7'ye) gibi daha sınırlı düşüşler gözlenmiştir. NaCl derişimi, yüksek Cu^{2+} derişiminde (32 mM) ve yüksek sıcaklıkta (80 °C) 0,4 M'dan 3 M'a artırıldığında, kobalt kazanımında %5,63 (%80,0'den %75,5'e) ve bakır kazanımında ise %11,8 (%80,8'den %71,3'e) düşüş gerçekleşmiştir. Bu veriler, Cl^- derişiminin etkisinin ortamdaki Cu^{2+} derişimine ve sıcaklık koşullarına bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Cl^- derişimindeki artışın serbest Cu^{2+} aktivitesini düşürdüğü bunun da metallerin çözünmesini olumsuz etkilediği kuprik/sülfat klorür liçi testlerinin sonuçları (Başlık 3.3.1) ile örtüşmektedir. Yazıcı ve Deveci (2013) e-atıklardan bakırın liçinde ($\text{HCl-CuCl}_2\text{-NaCl}$) Cl^- derişimini arttırdıklarında (0,7 M'dan 2,0 M NaCl'ye) liç kinetiğine olumsuz etkisi olduğunu bildirmişlerdir. Aynı araştırmacılar, yaptıkları termodinamik hesaplamalarla Cl^- derişimindeki artış ile beraber serbest Cu^{2+} aktivitesinde azalma olduğunu ortaya koymuşlardır. Wang vd. (2016) ise yine e-atıklar ile yaptıkları çalışmada (0,2 M H_2O_2 , 0,1 M HCl) Cl^- derişimindeki artışın (0,1-0,5 M NaCl) bakır kazanımlarını olumlu yönde etkilediğini belirtmişlerdir.

3.3.2.4. Hava/Oksijenin Asidik Bakır(II) Klorür Liçinde Metal Kazanımına Etkisi

Asidik bakır(II) klorür liç ($\text{HCl-CuCl}_2\text{-NaCl}$) siteminde hava ve oksijenin (O_2) etkisi araştırılmıştır. Testler süreye bağlı olarak, tam faktöriyel tasarımın en düşük verimlerine ulaşılan 3. deney koşullarında (0,5 M HCl , 4 mM Cu^{2+} , 3 M NaCl ve 20 °C) gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.17). Sisteme 2 L/dk hava veya oksijen verilerek, metal kazanımları incelenmiştir. Elde edilen verilerin karşılaştırmalı grafikleri Şekil 3.32'de sunulmuştur. Hava/ O_2 varlığında tüm metal kazanımlarında artış olduğu gözlenmiştir. Havanın tüm metal kazanım verimlerine olumlu etkisi 10. Dakikadan sonra belirgin olarak ortaya çıkmıştır. O_2 varlığında ise kobalt, bakır ve gümüş verimlerinde 5. dakikadan itibaren önemli artış söz konusudur. Oldukça düşük olan kobalt, bakır ve gümüş kazanımlarının, oksijen varlığında oldukça yüksek seviyelere (%89,6 Co, %91,1 Cu, %89,7 Ag) ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 3.32. Asidik bakır(II) klorür liçinde hava ve oksijenin (0,5 M HCl; 3 M NaCl; 20 °C; 4 mM CuCl_2 ; 2 L/dk Hava/ O_2), (a) Kobalt; (b) Bakır; (c) Gümüş; (d) Demir kazanımına etkisi

Liç işleminde Cu^+ iyonuna indirgenen Cu^{2+} iyonlarını yerinde üretmek amacıyla Yazıcı (2012), hava ve oksijenin etkisini araştırmıştır. Hava veya oksijen varlığında bakırın tamamının çözündüğü, oksijenin havaya göre daha etkili olduğu, başlangıç Cu^{2+} ve oksijen ilavesi ile ortamın redoks potansiyelinin yüksek tutulması gerektiği bildirilmiştir (Yazıcı ve Deveci, 2013). Yapılan farklı çalışmalarda da metalik altının (Au^0) asidik bakır(II) klorür ortamında çözünmesinde hava ilavesinin etkili olduğu bildirilmiştir (McDonald vd., 1987).

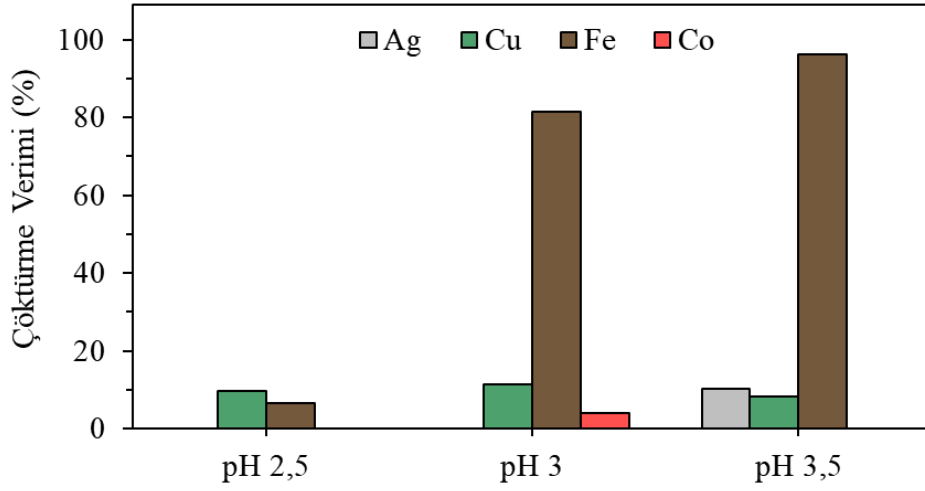
3.4. Sülfürik Asit (H_2SO_4) Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı

3.4.1. Demirin Uzaklaştırılması

H_2SO_4 liç çözeltilerinden demirin uzaklaştırılması kapsamında pH artışı ile demiri, hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) olarak çöktürme, götit ($\text{FeO}(\text{OH})$) olarak çöktürme ve jarosit ($\text{XFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) olarak çöktürme testleri uygulanmıştır.

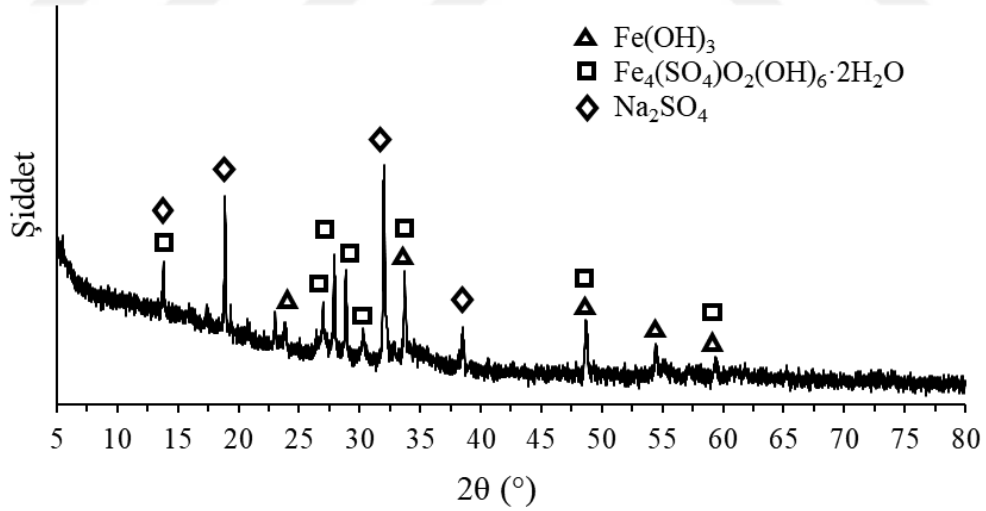
3.4.1.1. Hidroksit Olarak Çöktürme

Bu testler öncesinde KMnO_4 ile yapılan Fe^{2+} tayininde toplam 30,0 g/L Fe (AAS analizi ile belirlenmiştir.) içeren yüklü liç çözeltisi içerisinde 19,5 g/L Fe^{2+} tespit edilmiştir. Ortamdaki Fe^{2+} 'nın Fe^{3+} 'e yükseltgenmesi için çözeltiye H_2O_2 ilave edilmiştir. Oksidasyon işlemi sonrasında çözelti metal derişimleri 24,0 g/L Fe, 4,42 g/L Co, 9,61 g/L Cu ve 196 mg/L Ag olarak belirlenmiştir. pH 2,5, pH 3 ve pH 3,5'te gerçekleştirilen çöktürme testleri sonucunda Şekil 3.33'deki verimler elde edilmiştir. Sonuçlara göre, pH'ın artması ile birlikte demirin çöktürme veriminde artış olduğu görülmektedir. pH 2,5'te %6,57 Fe çöktürme verimi, pH 3'te %81,5'e, pH 3,5'te ise %96,1'e ulaşmıştır. Bununla birlikte her üç pH değerinde de bakırın da belli oranlarda (%8,13-11,3) çöktüğü gözlenmiştir. pH 3'te kobaltın %4,08'i çökelirken gümüşte herhangi bir çökme tespit edilmemiştir. Diğer taraftan pH'nın 3,5 seviyelerine çıkması ile birlikte gümüşün %10,1'i de çökelmiştir. Bu sonuçlara göre pH 3,5'te bakır (%8,13) ve gümüş (%10,2) kayıplarına rağmen, demirin yüksek oranlarda (%96,1) nispeten seçimli olarak uzaklaştırılabileceği tespit edilmiştir. Erust vd. (2021) ise e-atık biyoliç çözeltisi içerisindeki nispeten düşük derişimdeki demiri (9,1 g/L Fe) uzaklaştırmak için öncesinde H_2O_2 ilavesi ile ortamdaki demirin tamamını ferrik demir haline getirmiş ve pH 2,5'te demiri %90,4 oranında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çöktürmüşlerdir. Sülfatlı liç çözeltisinden (21,4 g/L Fe^{3+} , 8,1 g/Mg, 4,6 g/L Al, 2,5 g/L Ni, 0,4 g/L Mn, 0,1 g/L Co, 0,1 g/L Cu, 40 mg/L Zn, pH 1,5) demirin uzaklaştırılmasının araştırıldığı başka bir çalışmada (Aliprandini vd., 2016) ise NaOH ile farklı pH'lara ayarlanan çözeltiden metallerin çökmesi takip edilmiş (5 dk karıştırma, 25 °C) ve pH 2,5'te demir, kobalt ile çökmeye başlamış, pH 3'te demirin neredeyse tamamı, kobaltın ise yaklaşık %60'ı çöktürülmüştür. pH 3,5'te ise iki metal için pH 3'te elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada kobaltın demir ile birlikte çökmesinin sebebinin, pH'ın dengeye gelmesi için yeterli süre karıştırılmaması ve başlangıç kobalt derişiminin çok düşük olması olduğu tahmin edilmektedir.

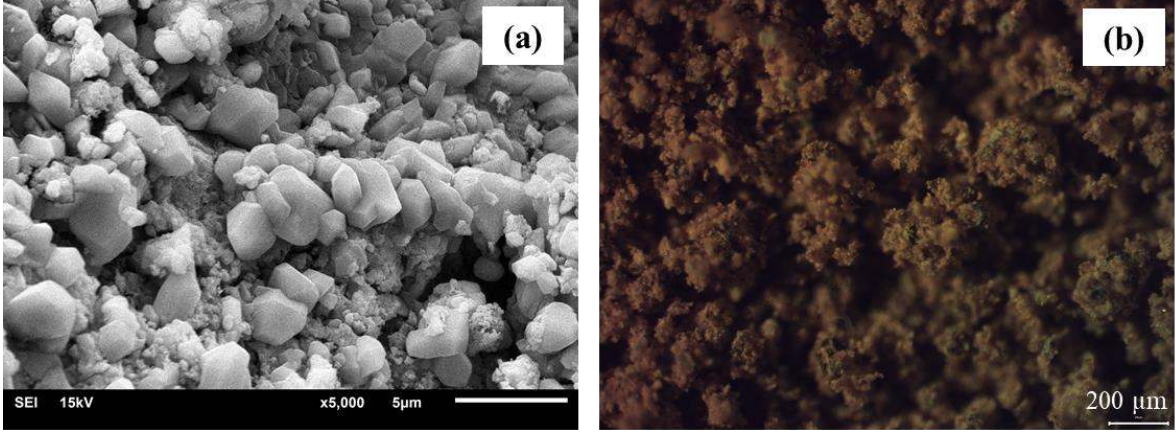


Şekil 3.33. H_2SO_4 liç çözeltisinden farklı pH seviyelerinde metallerin çöktürme verimleri (24,0 g/L Fe^{3+} , 4,42 g/L Co, 9,61 g/L Cu, 196 mg/L Ag; 300 dev/dk; 5 sa.; 23 ± 2 °C)

En yüksek demir çöktürme verimine ulaşılan pH 3,5 deneyinde elde edilen çökeğin XRD analizi Şekil 3.34'te sunulmuştur. Stereo mikroskop ve SEM görüntüsü Şekil 3.35'te gösterilmiştir.

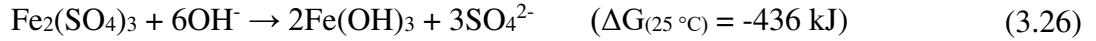


Şekil 3.34. NaOH ile demir çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi



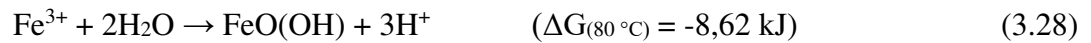
Şekil 3.35. Demir oksî/hidroksi/sülfat çökeleklerinin (pH 3,5) (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü

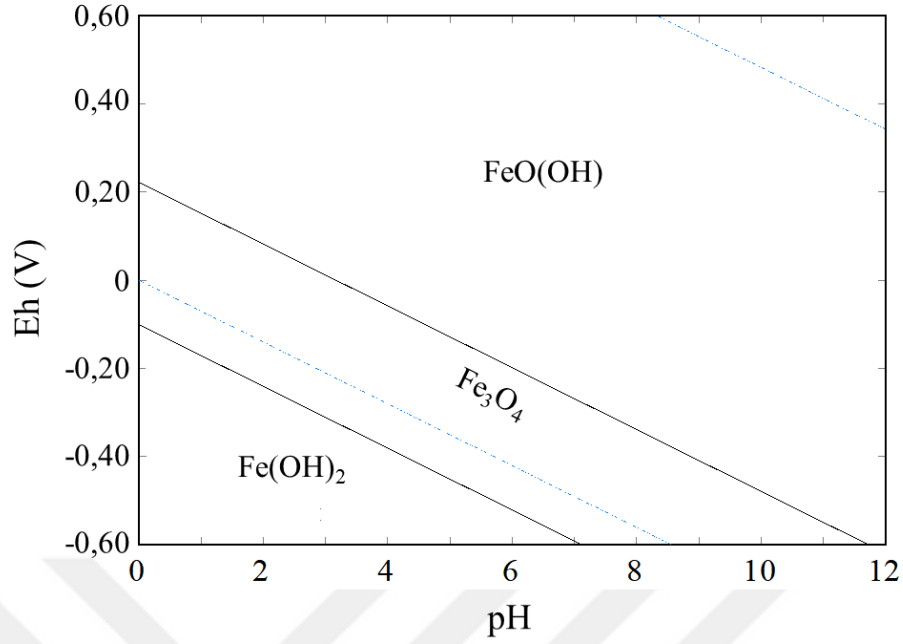
XRD analizine göre demirin, demir(III)hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), ve volaskioit ($\text{Fe}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) halinde çöktüğü belirlenmiştir (3.26)-(3.27). Fe^{3+} , SO_4^{2-} varlığında atmosferik koşullarda oksî/hidroksi-sülfat bileşikleri halinde hidrolize olabilmektedir (Arden, 1951; Alpers vd., 2000). Bu bileşiklerin bazıları amorf yapıda olduğu için XRD analizinde tespit edilememektedir. Çözeltiyi nötralize etmek için kullanılan sodyum hidroksitten kaynaklanan yüksek sodyum (Na^+) varlığından dolayı Na_2SO_4 çökeleklerinin oluştuğu tespit edilmiştir.



3.4.1.2. Götîit Olarak Çöktürme

Demirin götîit ($\text{FeO}(\text{OH})$) formunda çöktürülmesi Denklem (3.28) şeklinde gerçekleşmektedir.

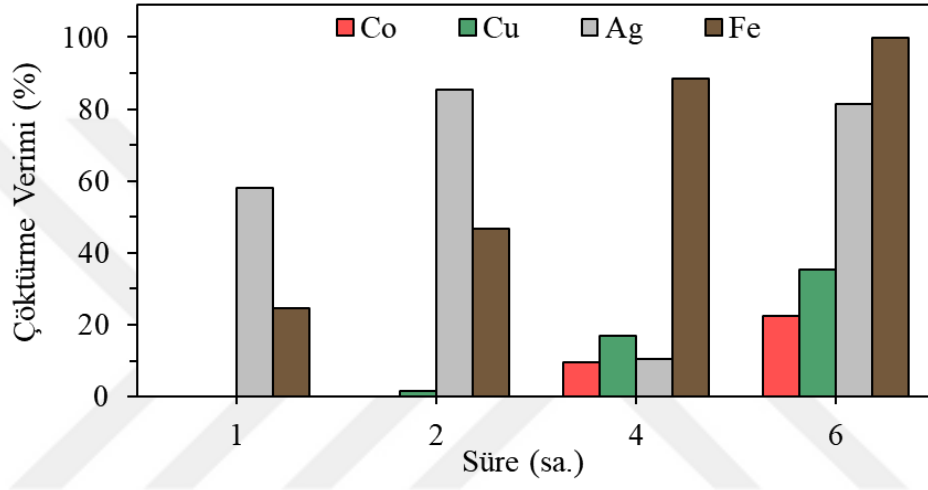




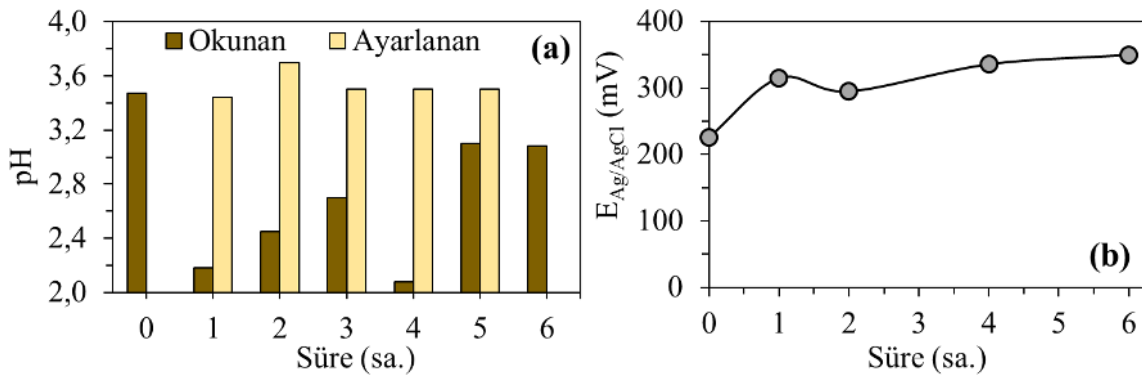
Şekil 3.36. Fe-H₂O sistemine ait Eh-pH diyagramı (21 g/L Fe; 1 bar; 80 °C) (HSC Chemistry, 2011)

Çöktürme testi sonucunda elde edilen verimler Şekil 3.37’de, pH ve $E_{Ag/AgCl}$ değişimleri Şekil 3.38’de sunulmuştur. 6 saatlik çöktürme işlemi sonunda demirin neredeyse tamamı (%99,9) çöktürülmüştür. 1 saat sonunda yalnızca gümüş ve demirde çökme gerçekleşirken, 6 saatte diğer metallerin (Co ve Cu) da belli oranlarda çöktüğü gözlenmiştir. Fe, Co ve Cu çöktürme verimleri deney süresi arttıkça artmıştır. 6 saatte gümüşün de önemli bir kısmının (%81,3) çöktüğü gözlenmiştir. Çökme verimindeki artış, pH’ın uygun seviyede bulunmasıyla yakından ilgilidir. Demirin sülfürlü ortamda götit olarak çökmesi, asit üreten bir reaksiyon (3.29) olduğu için pH düşme eğilimindedir (Şekil 3.38a). Çözelti potansiyeli başlangıçta yaklaşık 225 mV iken ilk 1 saat sonunda yaklaşık 90 mV yükselmiş ve sonrasında birbirine yakın seviyelerde deney sonuna kadar kalmıştır (Şekil 3.38b). Fe-H₂O sistemine ait Eh-pH diyagramı incelendiğinde de pH 3,5’te $E_h > 0$ ($E_h - 230 \text{ mV} = E_{Ag/AgCl}$) seviyelerinde FeO(OH) oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.36). Demirin çöktürme verimindeki artış, pH’nın deney süresinin sonlarında (5 ve 6. saat) istenen seviyelere ulaşmasına bağlanabilir. 2 saat sonunda çözelti bakır ve kobalt derişiminde sınırlı (<%1,48) bir düşüş gözlenmiştir. Ancak, 6 saatlik işlem sonunda kobaltın %22,4’si ve bakırın %35,3’inin çöktüğü belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, metal (Co, Cu ve Ag) kayıplarını azaltmak için çöktürme süresi 4 saat ile sınırlandırılabilir. Bu durumda, metal kayıpları %9,59 Co, %17,1 Cu, % 10,6 Ag iken, demirin %88,5’i uzaklaştırılabilir. Benzer şekilde Erust vd. (2021) e-

atık biyoliç çözeltisinden (8,1 g/L Cu, 9,1 g/L Fe) demiri pH 3,5'te 90 °C'de O₂ varlığında, 6 saat sonunda götit olarak %98,6 verimle çöktürmüş ancak çözeltideki bakırdan da %17,5'lik bir kayıp olduğu belirtmişlerdir. Yazıcı vd. (2014a), bakır içeriği yüksek (~32 g/L Cu) sentetik çözeltilerden demirin (1-4,5 g/L Fe³⁺) götit halinde çöktürülmesini araştırmıştır. Araştırmacılar çökeleklerin XRD analizinde bakırın brokantit ve antlerit halinde çöktüğünü belirlemiştir. Nispeten yüksek metal kayıpları yöntemin en önemli dezavantajını teşkil etmektedir.

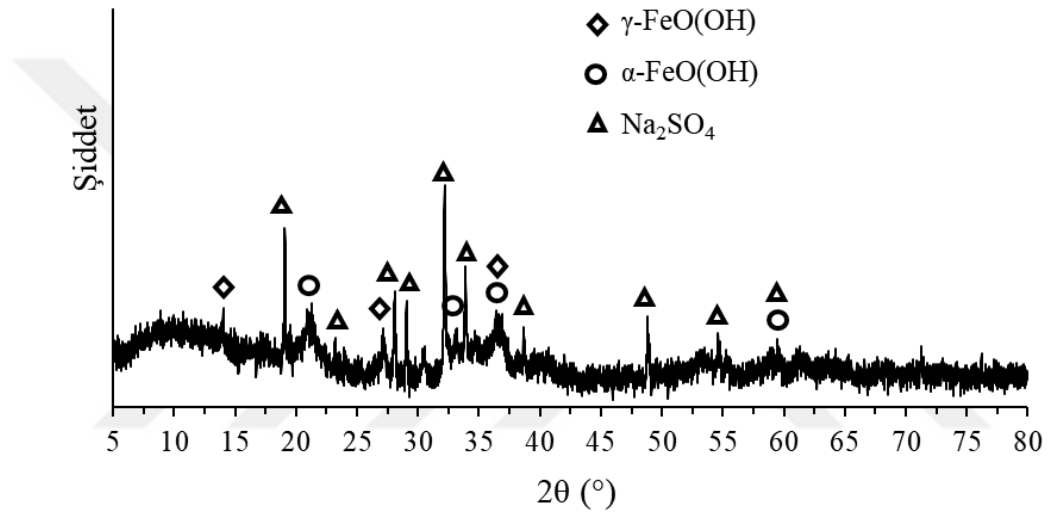


Şekil 3.37. H₂SO₄ liç çözeltisinden götit çöktürme sonrası metal çöktürme verimleri (21 g/L Fe, 7,70 g/L Co, 8,96 g/L Cu ve 329 mg/L Ag; 80 °C; 300 dev/dk; pH 3,50; 0,5 L/dk O₂)

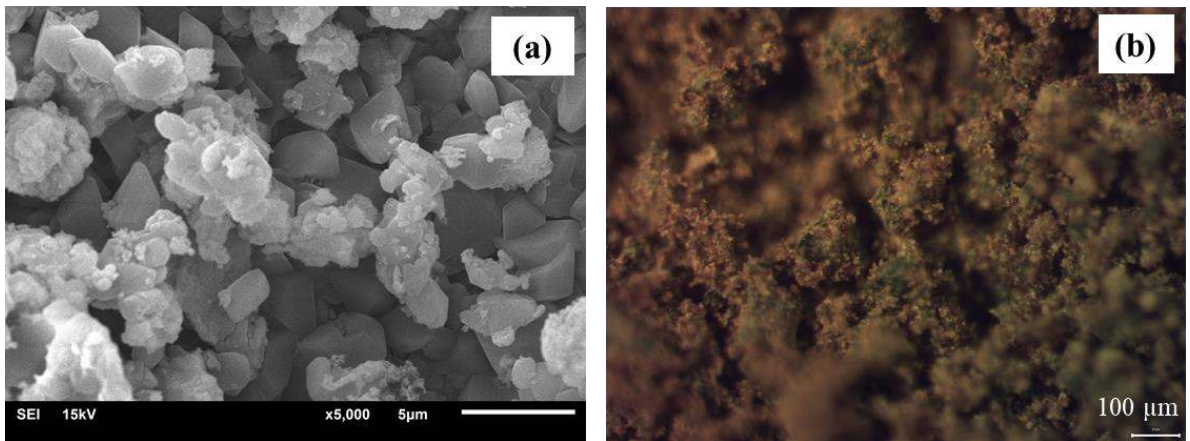


Şekil 3.38. Götit olarak çöktürme sırasındaki (a) Düşen (okunan) ve yükseltlen (ayarlanan) pH değerleri; (b) E_{Ag/AgCl} değişimi

Şekil 3.39’da demirin $\text{FeO}(\text{OH})$ olarak çöktürülmesi sonrasında elde edilen çökeleğin XRD analizi sunulmuştur. Şekil 3.40’de ise SEM ve stereo mikroskop görüntüleri verilmektedir. XRD piklerinde demirin alfa (α) ve gama (γ) olmak üzere iki farklı kristal yapısına sahip $\text{FeO}(\text{OH})$ olarak çöktürüldüğü belirlenmiştir. α - $\text{FeO}(\text{OH})$ götit iken γ - $\text{FeO}(\text{OH})$ lepidokrasit olarak isimlendirilmektedir. Yüksek sodyum (Na^+) derişiminden dolayı Na_2SO_4 pikleri de tespit edilmiştir. SEM görüntüleri (Şekil 3.40a) üzerinde yapılan EDS analizlerinde, çökelekler içerisinde, yaş kimyasal analiz sonuçlarını destekler nitelikte diğer metallerin de (Cu, Co, Ag) varlığı belirlenmiştir.



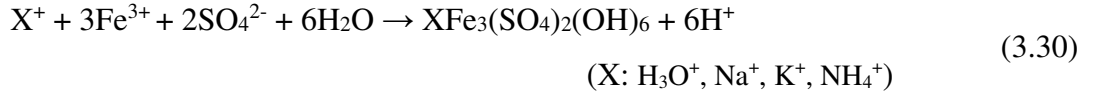
Şekil 3.39. Götit çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi



Şekil 3.40. Götit çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü

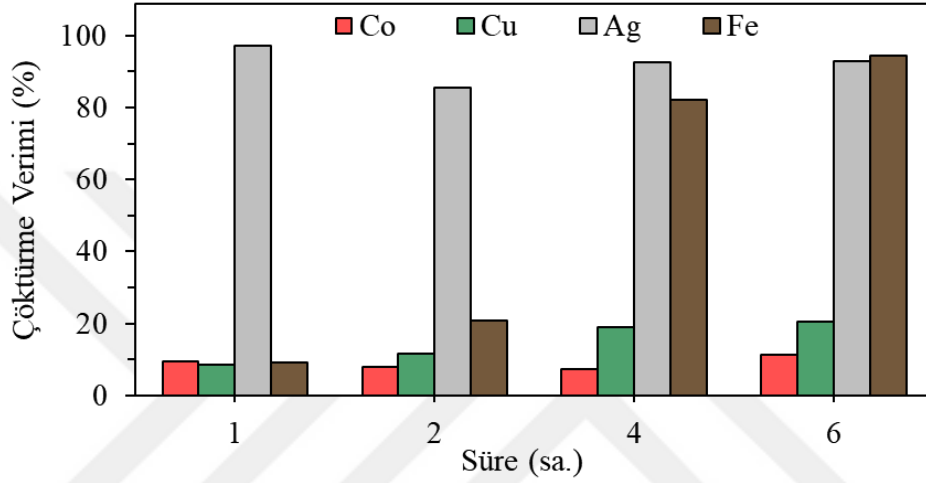
3.4.1.3. Jarosit Olarak Çöktürme

Ferrik demir, tek değerli iyonlar (H_3O^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+) ve Pb^{2+} varlığında uygun koşullarda (pH 1,5-1,8 ve 95-100 °C) jarosit formunda çökmektedir (3.30) (Dutrizac ve Jambor, 2000; Habashi, 1999; Maraboutis ve Kontopoulos, 1988).

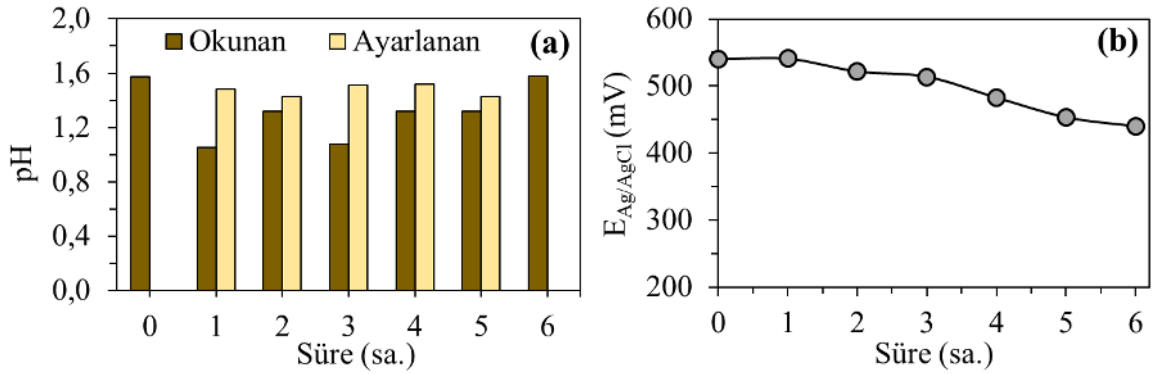


Demirin jarosit olarak çöktürüldüğü test sonuçlarına göre (Şekil 3.41), sürenin artmasına bağlı olarak demir çöktürme veriminin arttığı görülmektedir. Demir çöktürme verimi 2 saatte %20,9 iken 4 saatte %82,2'ye ulaşarak yaklaşık 4 kat artmıştır. Deney sonunda (6 saat) ise ortamdaki demirin %94,5'i çöktürülmüştür. Ortamdaki gümüşün davranışı incelendiğinde, 1. saatten itibaren önemli bir kısmının (>%85,5) çöktüğü görülmektedir. Diğer taraftan, kobalt ve bakırın sınırlı oranda çökeldiği gözlenmiştir. Kobaltın çökmesine, sürenin sınırlı bir etkisi olduğu gözlenmiş, 6 saat sonunda kobaltın %11,2'si çökelmiştir. Sürenin artışıyla birlikte çözeltiden bakır kayıplarının da arttığı tespit edilmiştir. İlk 1 saat sonunda %8,6 olan bakır kayıpları 6 saat sonunda %20,5'e yükselmiştir. Deney süresince pH, düşme eğilimi göstermektedir (Şekil 3.42a). $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ değerlerindeki değişime bakıldığında ise başlangıçta 540 mV olan potansiyel, sürenin artışıyla birlikte sürekli düşüş göstererek 6 saat sonunda 440 mV seviyelerine inmiştir (Şekil 3.42b). Elde edilen bu verilere göre, liç çözeltisinden demirin yüksek oranda uzaklaştırılabilmesi için çöktürme süresinin 2 saatten uzun olması gerektiği görülmektedir. Bu durumda gümüş başta olmak üzere kobalt ve bakırda kayıplar olması söz konusudur. Gümüş kayıpları, gümüş iyonlarının (Ag^+), Na^+ ile yer değiştirerek jarositin kafes yapısına girmesine bağlanabilir (3.32) (Habashi, 1999). Benzer şekilde, bakır ve kobalt gibi çift değerlikli metal iyonları da demir ile yer değiştirerek jarosit olarak çökebilmektedir (Dutrizac ve Jambor, 2000). Literatürde yapılan çalışmalarda da jarosit çöktürme sırasında metal kayıpları olduğu bildirilmiştir. Yazıcı vd. (2014b) sentetik sülfat ve sülfat/klorür çözeltilerden (30 g/L Cu, 1-4,5 g/L Fe^{3+}) demirin natro- ve amonyum-jarosit olarak çöktürülmesini araştırmıştır. Araştırmacılar, çökeleklerin SEM-EDS analizine göre %3,0-5,7 bakır kaybı olduğunu belirlemişlerdir. Maraboutis ve Kontopoulos (1988) sentetik çözelti (19-20 g/L Fe^{3+} , 5 g/L Ni, 0,2 g/L Co, 50 mM H_2SO_4 , pH 1) ile yaptığı benzer bir çalışmada (1,5 L, 900 dev/dk, 95

°C, pH 1,6), çözelti pH'ının doğal halinde ve başlangıç pH'ına sabit tutularak (Li_2CO_3 kullanılarak) takip edildiği testler gerçekleştirmiş ve 24 saat sonunda doğal pH'ta demirin %59-63, pH 1,6'da ise %88-92 natrojarosit olarak çöktürüldüğü tespit edilmiştir. pH kontrollü koşulda %1,3-1,9 Ni ve %2-4 Co kayıpları gerçekleşmiştir. Yine aynı çalışmada pH kontrollü testlerde tüm sürelerde jarosit çöktürme verimlerinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

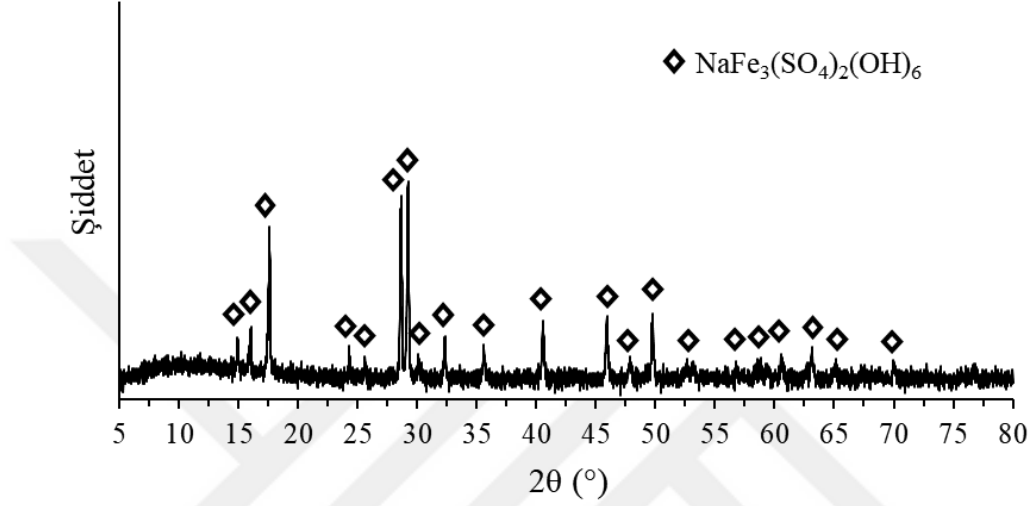
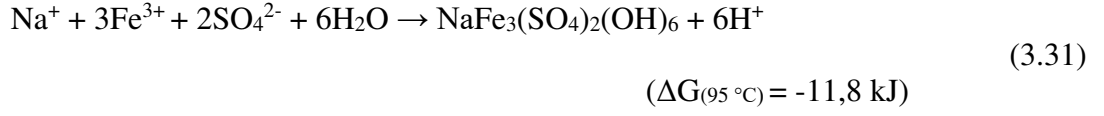


Şekil 3.41. H_2SO_4 liç çözeltisinden jarosit olarak çöktürme sonrası metal çöktürme verimleri (17,9 g/L Fe, 7,49 g/L Co, 7,77 g/L Cu, 0,23 g/L Ag; pH 1,50; 95 °C; 250 dev/dk; $[\text{Na}^+]/[\text{Fe}^{2+}]=1,5$)

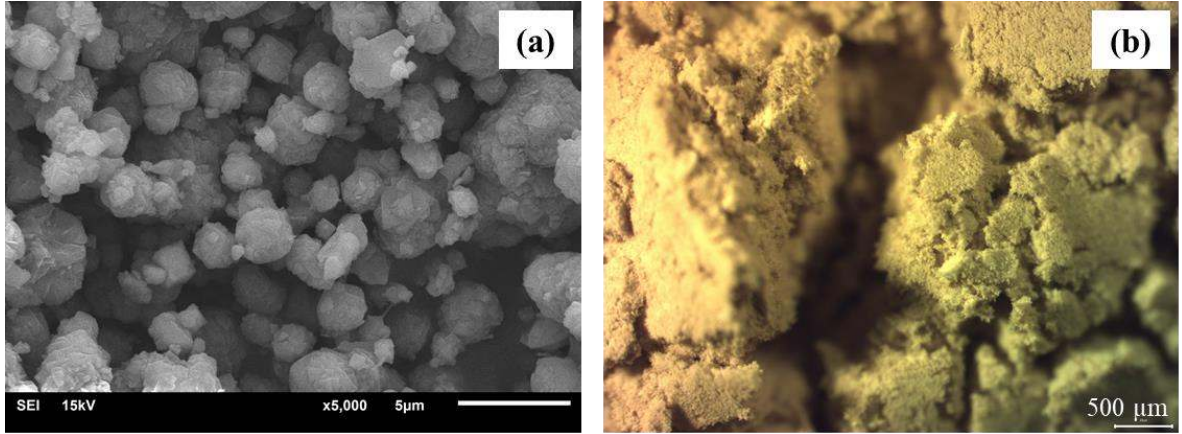


Şekil 3.42. Jarosit olarak çöktürme sırasında (a) Düşen (okunan) ve yükseltlen (ayarlanan) pH değerleri; (b) $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ değişimi

XRD analizi sonucunda çökeleklerin natrojarosit ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) olarak çöktüğü belirlenmiştir ((3.31), Şekil 3.43). Mikroskop görüntüleri incelendiğinde ise sarı renkte ve plaka yapılı tanelerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.44).



Şekil 3.43. Jarosit çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi

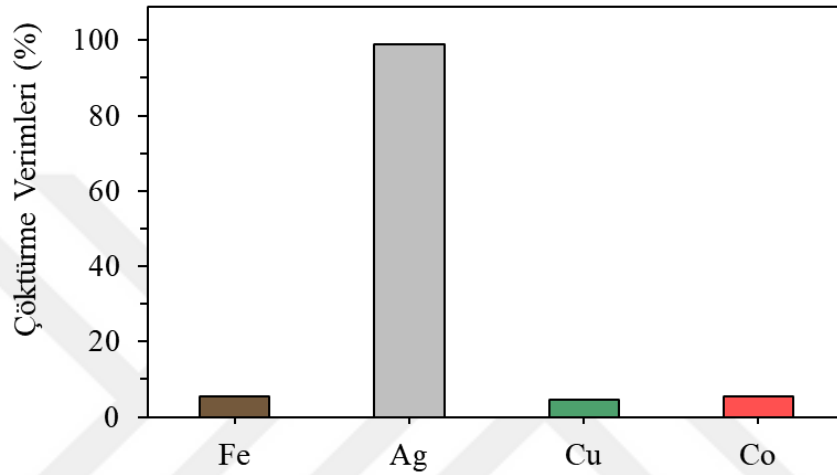


Şekil 3.44. Jarosit çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü

3.4.2. Gümüş ve Demir Çöktürme Testleri

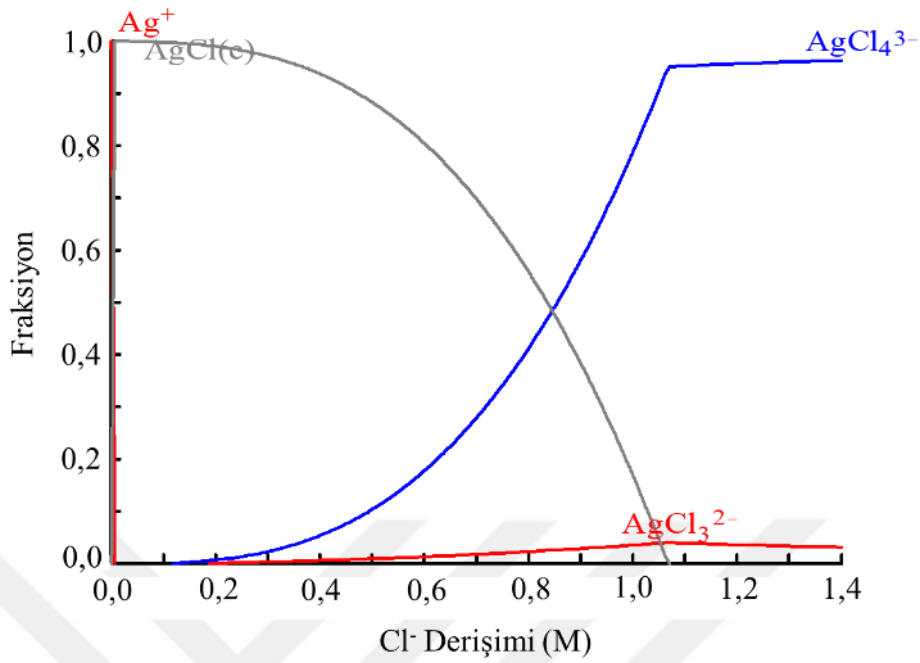
Nispeten düşük gümüş kaybına (%10,2) rağmen, demir, kobalt ve bakırın çöktürülmesinden önce gümüşün çöktürülmesi hedeflenmiştir (3.33). Gümüşün AgCl olarak

çöktürülmesinin ardından demir $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formunda uzaklaştırılmıştır (pH 3,5). Şekil 3.45'te yüklü liç çözeltisinden (28,0 g/L Fe, 5,50 g/L Co, 11,8 g/L Cu, 0,35 g/L Ag, 0,1 M NaCl, $\leq$ pH 1,0, 10 dk, 500 dev/dk) gümüşün NaCl ile çöktürülmesi sonucunda elde edilen çöktürme verimleri sunulmuştur.



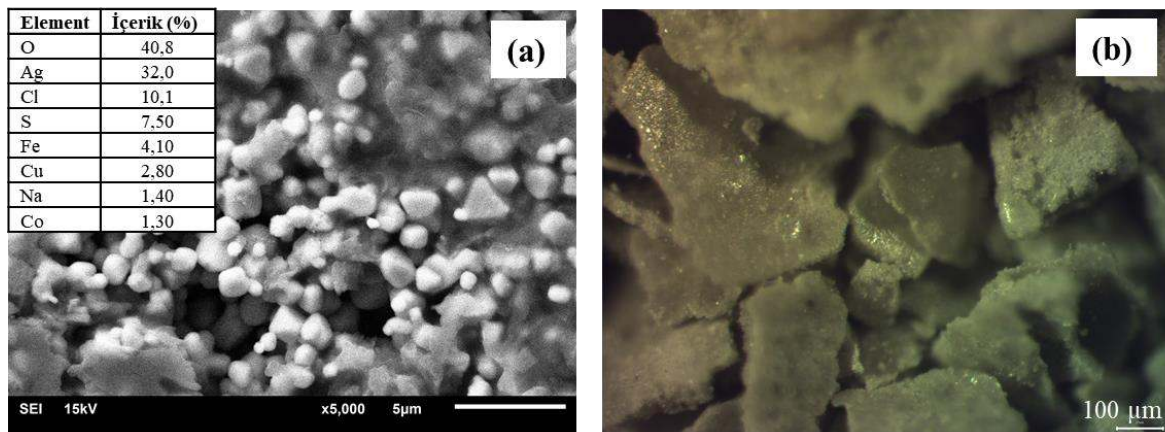
Şekil 3.45. H_2SO_4 liç çözeltisinden NaCl ile gümüş çöktürme sonrası metal çöktürme verimleri (28,0 g/L Fe, 5,50 g/L Co, 11,8 g/L Cu, 0,35 g/L Ag; 0,1 M NaCl; $\leq$ pH 1,0; 10 dk; 500 dev/dk)

Gümüşün neredeyse tamamının (%98,9) çözeltiden kazanıldığı görülmektedir. Diğer metallerin ise büyük oranda ($\geq$ %94,6) çözeltide kalarak çökmediği gözlenmiştir (Şekil 3.45). Gümüşün Cl^- ilavesi ile kısa sürelerde çökmesi, AgCl 'nin düşük çözünürlüğü ($K_{sp}=1,82 \times 10^{-10}$) ile ilişkilidir. Gümüşün sülfat/nitrat çözeltilerinden çöktürülmesi için tercih edilen bir yöntemdir (Jackson, 1986). Cl^- miktarı çok yüksek olursa gümüş, gümüş-klorür kompleksleri halinde çözünmeye (AgCl_n^{1-n} , $2 \leq n \leq 4$) başlar (Aprahamian ve Demopoulos, 1995). Bu nedenle, ilave edilecek Cl^- miktarı çözeltideki gümüş derişimi için yeterli olacak şekilde ilave edilmiştir (Şekil 3.46). Yazıcı vd. (2016b) sentetik sülfürik asit çözeltilerden gümüşün klorür ile çöktürülmesini incelediği çalışmada yüksek çöktürme verimlerine (%75,4-95,4) ulaşmıştır. Quinet vd. (2005) e-atıkların (cep telefonu baskılı devre kartları) oksitleyici H_2SO_4 liçi ile elde edilen yüklü liç çözeltilerinden (34 g/L Cu, 0,46 g/L Ag) gümüşün klorür ile çöktürülmesini araştırmış ve kısa sürede (<15 dk) %99,3 Ag kazanımı elde etmiştir. Aynı araştırmacılar, bakır kaybının düşük (%0,29) olduğunu bulmuşlardır.



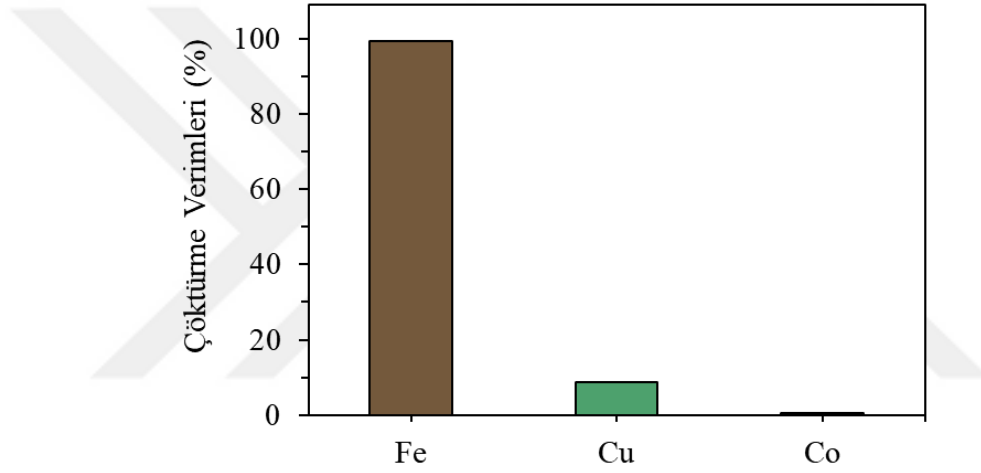
Şekil 3.46. Klorür derişimine bağı olarak Ag^+ türlerinin değışimi ($[\text{Ag}^+]=3,25$ mM; pH 1; 25 °C) (Puigdomenech, 2009)

Gümüş çöktürme sonrasında elde edilen çökeleğin SEM ve stereo mikroskop görüntüleri Şekil 3.47’de verilmektedir. SEM görüntüsünde çökeleklerin $< 2 \mu\text{m}$ olduğu görülmektedir. Yazıcı vd. (2016b) sentetik çözelti­lerden çöktürdüğü AgCl çökeleklerinin tane boyutunun ortalama $1 \mu\text{m}$ olduğunu bildirmiştir.



Şekil 3.47. H_2SO_4 liç çözeltisinden gümüş çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü

Gümüş çöktürme sonrasında elde edilen çözeltiden kobalt ve bakır çöktürme testleri öncesinde demir uzaklaştırılmıştır. Demirin hidroksit olarak çöktürme testleri sonucunda demiri uzaklaştırmak için uygun pH değerinin 3,5 olduğu belirlenmiştir. Çöktürme işlemi öncesinde çözelti içerisindeki Fe^{2+} iyonlarının Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenmesi amacıyla ortama H_2O_2 ilave edilmiş ve titrasyon ile demirin tamamının Fe^{3+} formunda olduğu teyit edilmiştir. Yapılan demir uzaklaştırma testi sonucunda metallerin çöktürme verimleri Şekil 3.48’de sunulmuştur. Buna göre, demirin %99,4’ü çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Demirle birlikte ortamdaki bakırın %8,84’ü çökmüştür. Ortamdaki kobaltın neredeyse tamamı (%99,3) çözeltide kalmıştır.



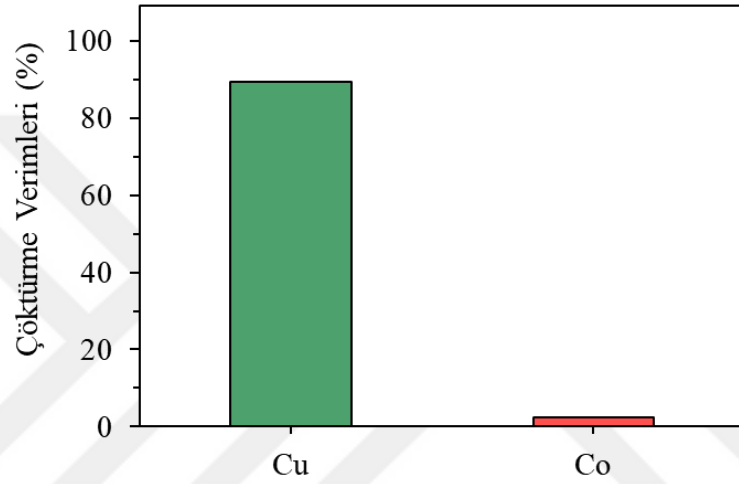
Şekil 3.48. H_2SO_4 liç çözeltisinden demir uzaklaştırma sonrası metal çöktürme verimleri (19,0 g/L Fe, 4,50 g/L Co, 9,10 g/L Cu; pH 3,5; 5 sa.; 500 dev/dk)

3.4.3. Bakır ve Kobalt Hidroksit Çöktürme Testleri (1. Proses)

Sülfürik asit liç çözeltisinden gümüşün kazanımı ve demirinin uzaklaştırılması sonrasında çözelti pH’nin kademeli olarak yükseltilmesi ile bakır ve kobalt ayrı ayrı çöktürülmüştür (Şekil 2.7, 1. Proses). İlk olarak bakırın seçimli olarak çöktürülebilmesi amacıyla çözelti pH’si 5,5-5,8 aralığına yükseltilmiştir (3.34). Elde edilen bakır ve kobaltın çöktürme verimleri Şekil 3.49’da sunulmuştur.

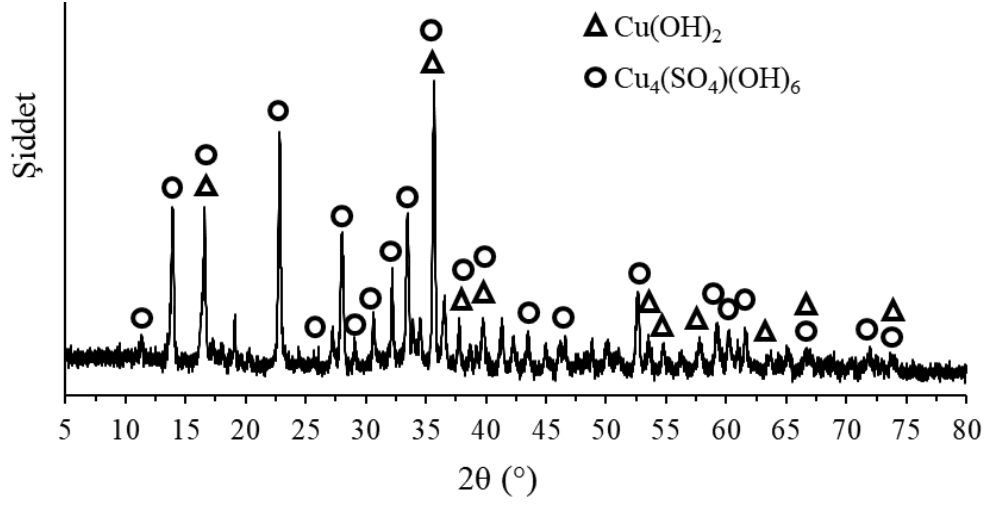


Sonuçlar incelendiğinde, bakır çöktürme verimi %89,4 gibi önemli seviyelerde gerçekleşirken kobalt çöktürme veriminin %2,34 ile oldukça sınırlı kaldığı görülmektedir (Şekil 3.49). Bu verilere göre bakır, kobalttan seçimli olarak ayrılmıştır. Daha sonra çözelti pH 8,5-9 aralığına ayarlanarak, ortamdaki kobaltın tamamı çöktürülmüş (3.35) ve yüksek kobalt içeriğine sahip bir çökelek elde edilmiştir.

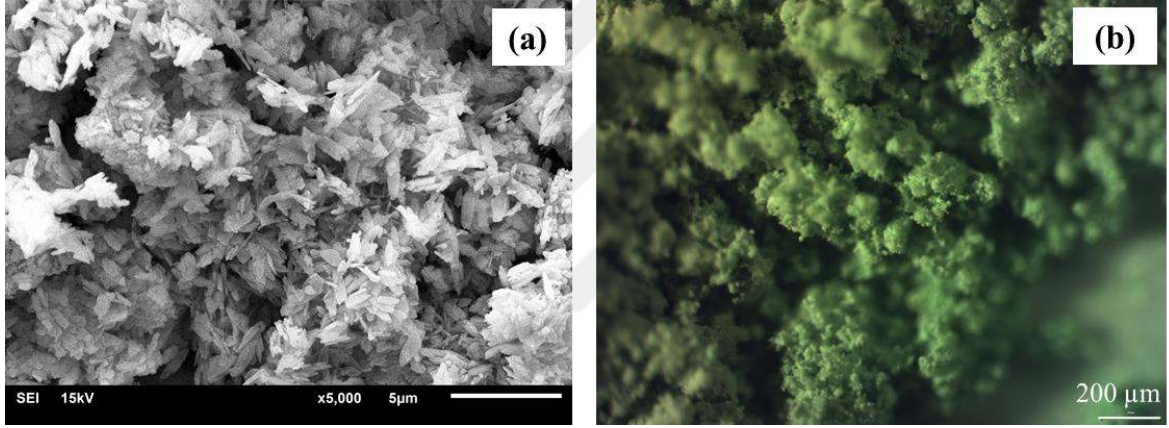


Şekil 3.49. H₂SO₄ liç çözeltisinden bakır hidroksit olarak çöktürme verimi (3,45 g/L Co, 7,08 g/L Cu; pH 5,5-5,8; 40 dk; 500 dev/dk)

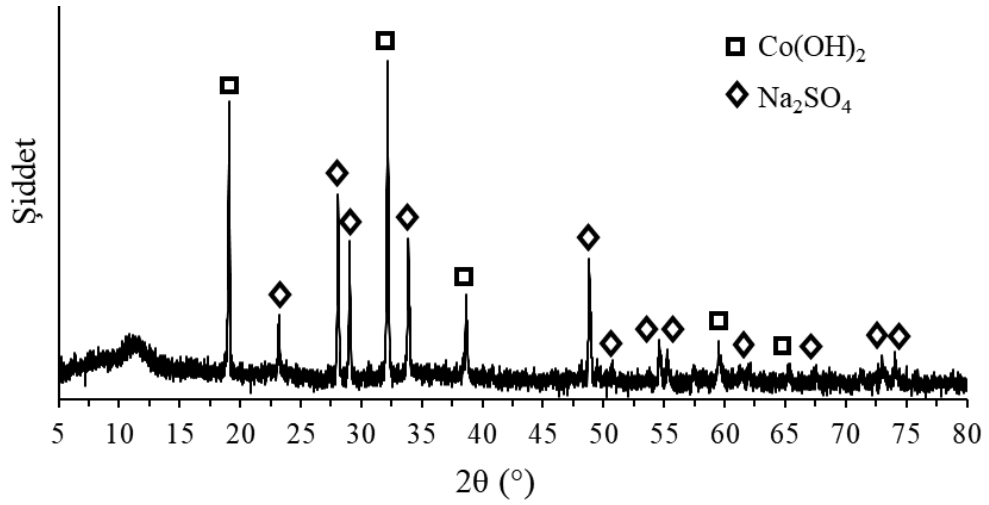
Bakırın hidroksit olarak çöktürülmesi ile elde edilen çökeleklerin XRD profilleri, Şekil 3.50’de, SEM ve stereo mikroskop görüntüleri de Şekil 3.51’de sunulmuştur. Benzer şekilde, Co(OH)₂ çöktürme sonrasında elde edilen çökeleğin XRD analizi ve mikroskop görüntüleri Şekil 3.52 ve Şekil 3.53’de verilmektedir. Bakır hidroksit çökeleklerinin uzun plakalar halinde, tabakalı taneler şeklinde (Şekil 3.51a) ve kobalt hidroksit çökeleklerinin ise dairesel pürüzsüz taneler şeklinde (Şekil 3.53a) çökeldiği gözlenmiştir. Stereo mikroskop görüntülerinde de görüldüğü gibi, bakırın hidroksitli çökelekleri yeşilimsi renktedirler (Şekil 3.51b). Bakır çökeleklerinin XRD pikleri incelendiğinde bakırın, bakır(II) hidroksit (Cu(OH)₂) ve bakır(II) sülfido-hidroksit (brokantit, Cu₂(SO₄)(OH)₆) bileşikleri halinde çökeldiği belirlenmiştir (Şekil 3.50). Kobalt çökeleklerinin XRD pikleri incelendiğinde ise kobaltın, kobalt(II) hidroksit (Co(OH)₂) olarak çökeldiği belirlenmiştir (Şekil 3.52). Kobalt çöktürme sırasında sodyum sülfat (Na₂SO₄) bileşiğinin de çökeldiği XRD analizi ile ortaya konulmuştur.



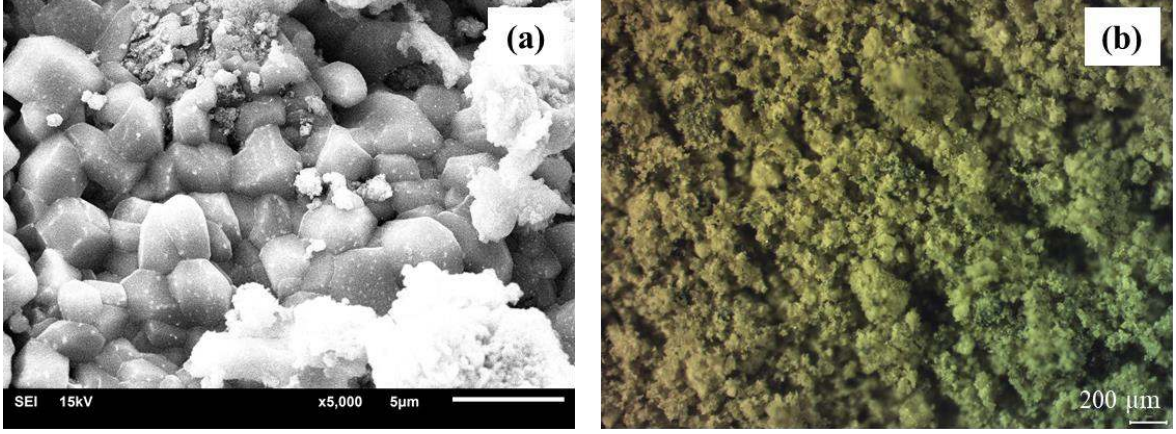
Şekil 3.50. H_2SO_4 liç çözeltisinden NaOH ile bakır çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi



Şekil 3.51. H_2SO_4 liç çözeltisinden NaOH ile bakır çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü

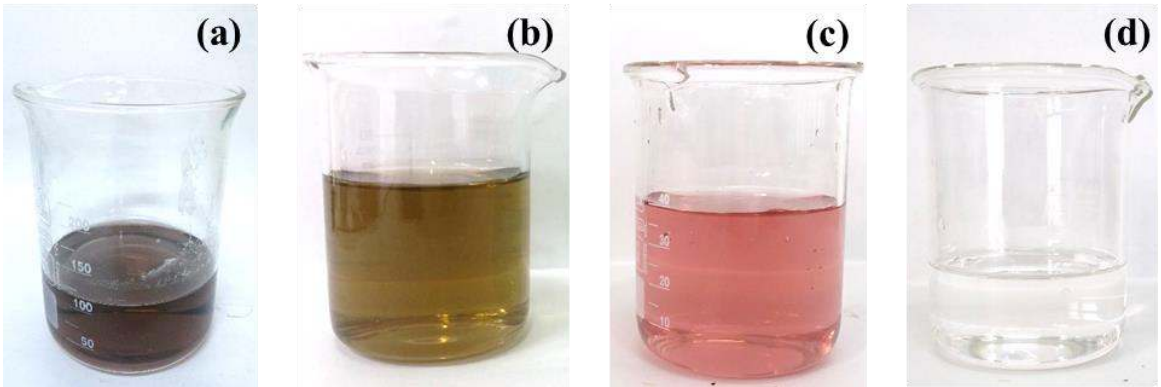


Şekil 3.52. H_2SO_4 liç çözeltisinden NaOH ile kobalt çöktürme sonrası çökeleklerin XRD analizi



Şekil 3.53. H_2SO_4 liç çözeltisinden NaOH ile kobalt çöktürme sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü

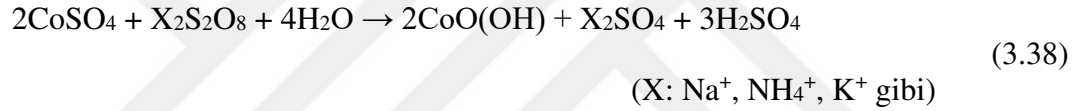
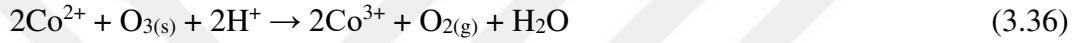
Gümüşün NaCl, diğer metallerin ise (Fe, Cu, Co) NaOH ile çöktürme işlemlerinden sonra elde edilen çözeltilerin görüntüleri Şekil 3.54'te sunulmuştur. Gümüş çöktürme sonrasında başlangıç yüklü liç çözeltisinin renginde (koyu kahverengi) önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 3.54a). Demir çöktürme sonrasında çözeltinin rengi açık kahverengiye dönmüştür (Şekil 3.54b). Bakır çöktürme işleminden sonra çözelti rengi pembe (Şekil 3.54c), kobalt çöktürme sonrasında ise çözelti renksiz hale gelmiştir (Şekil 3.54d). Elde edilen son çözeltinin renksiz olmasından da anlaşılacağı gibi takip edilen metallerin (Ag, Fe Cu, Co) tamamı çöktürülmüştür.



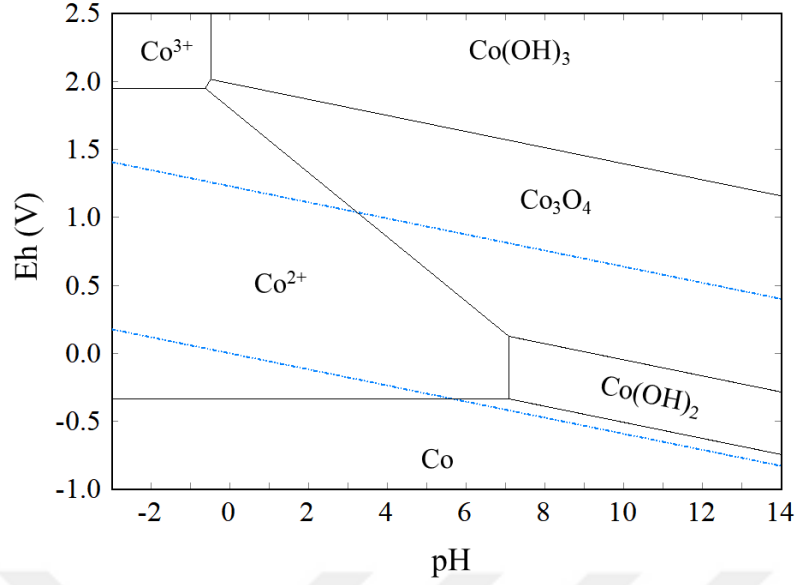
Şekil 3.54. H_2SO_4 liç çözeltisinden (a) NaCl ile gümüş çöktürme; (b) Demir uzaklaştırma; (c) Bakır hidroksit çöktürme; (d) Kobalt hidroksit çöktürme sonrasında çözeltilerin görünümü

3.4.4. Kobalt Oksi/Hidroksit ve Bakır Sülfat Çöktürme Testleri (2. Proses)

Standart koşullarda Co^{2+} ve Co^{3+} çökmeye sırasıyla pH 6,8 ve 3,0'da başlamaktadır (Habashi, 1999). Liç çözeltisindeki Co^{2+} iyonu, Co^{3+} iyonuna oksitlendikten sonra pH 3-3,5'te bakırdan önce seçimli olarak çöktürülebilir. Ancak, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ çiftinin yüksek oksidasyon potansiyeli (1,84-1,92 V) (Lide, 2005; Nicholls, 1973) nedeniyle kuvvetli oksitleyici reaktiflerin kullanılmasına ihtiyaç vardır (3.36)-(3.37) (Akre, 2008; Bhattacharjee et al., 2005; Fisher, 2011; Flett, 2004; Jones, 1999). Persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) tuzları yüksek oksidasyon potansiyeli (+2,12 V) ile bu amaç için uygun bir reaktiftir (3.38).

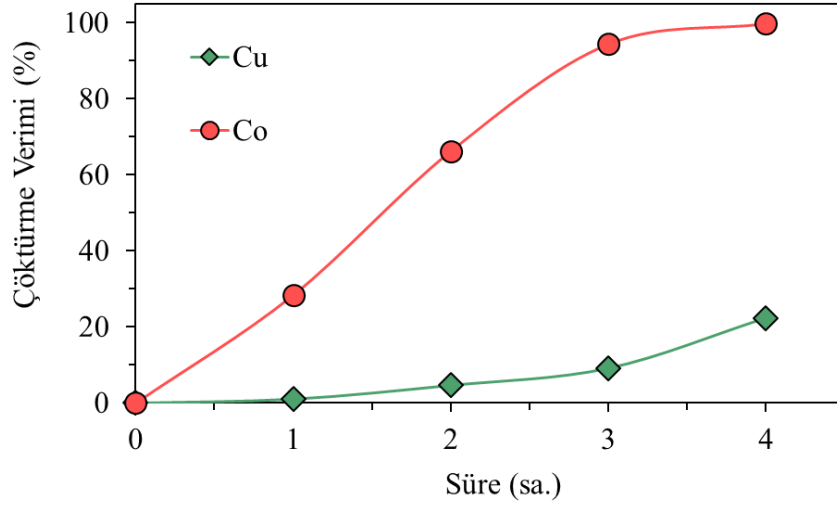


Co-H₂O sistemine ait Eh-pH diyagramı incelendiğinde $\geq \text{pH } 0$ ve oksitleyici koşullarda kobaltın Co(III)hidroksit ($\text{Co}(\text{OH})_3$, $\log K = -44,5$; Jackson, 1986) olarak çöktüğü görülmektedir (HSC Chemistry, 2011) (Şekil 3.55). Bununla birlikte, literatürde kobalt çökeleklerinin Co(III)hidroksit ($\text{Co}(\text{OH})_3$), Co(III)oksit monohidrat ($\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) veya kobalt(III)oksi/hidroksit ($\text{CoO}(\text{OH})$) gibi farklı bileşikler halinde olduğu bildirilmiştir. Bunlar arasında $\text{CoO}(\text{OH})$ bileşiğinin en uygun form olduğu belirtilmiştir (Lieth, 1977; Nicholls, 1973; Nishimura ve Umetsu, 1992). Hafif asidik çözeltilerde (25 °C) kobaltın Co^{2+} ve Co^{3+} iyonlarının bulunduğu kobaltus-kobaltik oksit (Co_3O_4 ; $\text{Co}^{2+}\text{O} \cdot \text{Co}^{3+}_2\text{O}_3$) olarak çökebilmektedir.

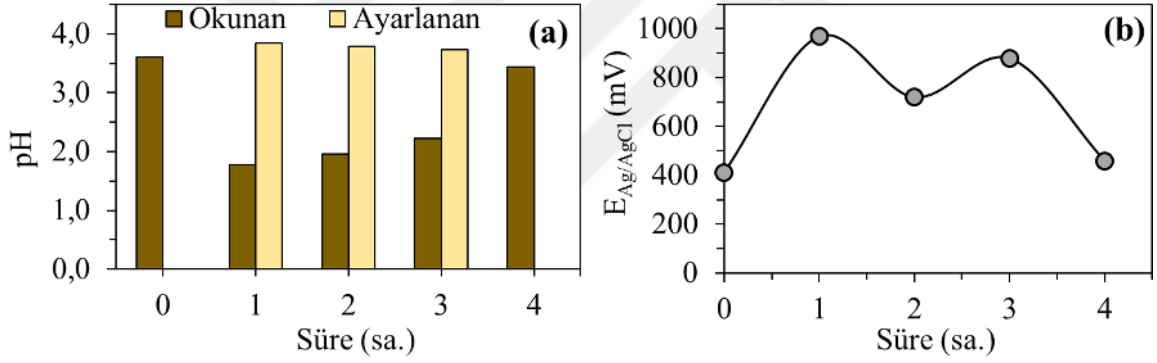


Şekil 3.55. Co-H₂O sistemine ait Eh-pH diyagramı (3,45 g/L Co; 1 bar; 25 °C) (HSC Chemistry, 2011)

Gümüşün ve demirin çöktürülmesi sonrasında elde edilen çözeltiden, potasyum persülfat (K₂S₂O₈) ile 80 °C’de kobaltın Co²⁺’den Co³⁺ iyonuna oksitlenerek, bakırdan önce seçimli olarak çöktürülmesi araştırılmıştır. Elde edilen metal çöktürme verimleri Şekil 3.56’da ve pH, E_{Ag/AgCl} değişimleri Şekil 3.57’de verilmektedir. Süreye bağlı olarak kobaltın 1 saat sonunda %28,4’ü çöktürülürken, 4 saat sonunda neredeyse tamamının (%99,7) çöktürüldüğü tespit edilmiştir. Bakırın ise 2, 3 ve 4 saat sonunda çökme oranı artarak devam etmiş ve 4 saat sonunda %22,3’e ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre kobaltın tamamına yakınının (%94,4) çöktürüldüğü, bakırın ise %89,9’unun çözeltide kaldığı 3. saat sonu, bu çalışma için ideal süre olarak kabul edilebilir (Şekil 3.56). pH değişimlerine bakıldığında (Şekil 3.57a) ise 1, 2 ve 3 saat sonlarında pH’nın 1,8-2,2 seviyelerine düştüğü ancak 4 saat sonunda ayarlanan seviyelerde (~pH 3,5) kaldığı tespit edilmiştir. E_{Ag/AgCl} değişimleri ise 1, 2 ve 3 saat sonlarında 720-970 mV seviyelerine çıkarken 4 saat sonunda başlangıç seviyelerine (410 mV) yakın değerlerde kalmıştır (Şekil 3.57b). CoO(OH) çökme reaksiyonunda (3.38) üretilen H₂SO₄’e bağlı olarak pH’ın azalma eğiliminde (Şekil 3.57a) ve E_{Ag/AgCl} seviyesinin de oksitleyici derişiminin azalmasına bağlı olarak düşme eğiliminde olduğu görülmektedir (Şekil 3.57b).

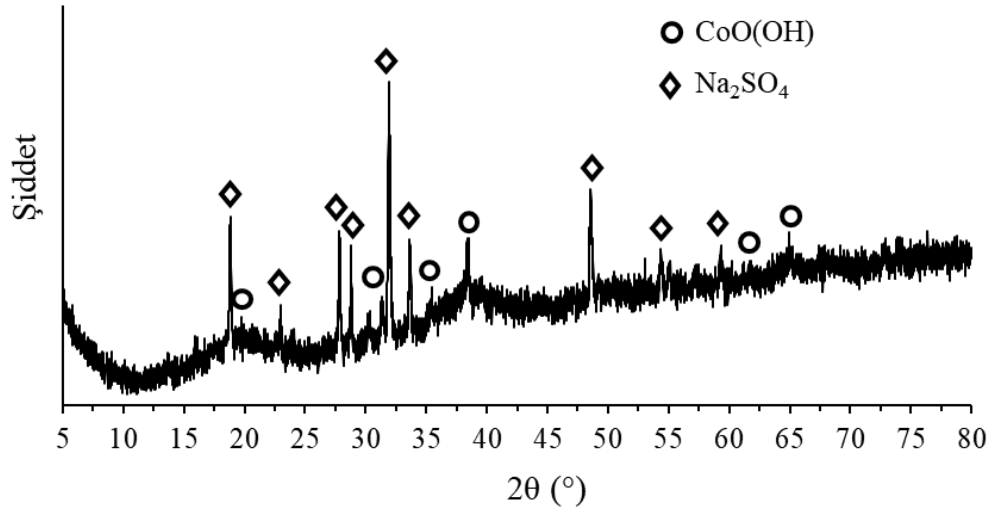


Şekil 3.56. H_2SO_4 liç çözeltisinden kobaltın $K_2S_2O_8$ ile çöktürülmesi sonrası metal çöktürme verimleri (3,45 g/L Co, 7,08 g/L Cu; $[S_2O_8^{2-}]/[Co^{2+}] = 1,5$; pH 3,5; 80 °C; 300 dev/dk)

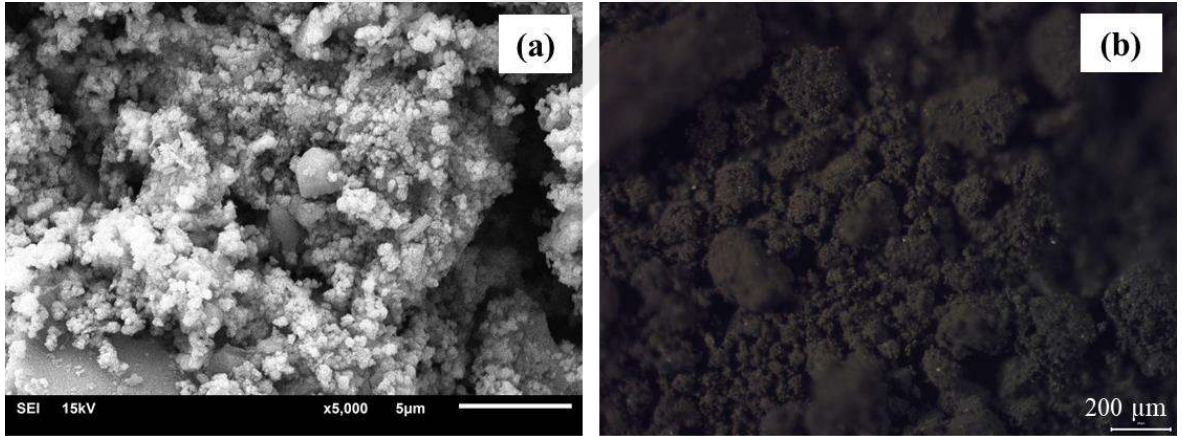


Şekil 3.57. H_2SO_4 liç çözeltisinden kobaltın $K_2S_2O_8$ ile çöktürülmesinde (a) düşen (okunan) ve yükseltlen (ayarlanan) pH değerleri; (b) $E_{Ag/AgCl}$ değişimi

$K_2S_2O_8$ ile kobaltın çöktürülmesi sonrasında çökeleklerin XRD analizi Şekil 3.58'de, SEM ve stereo mikroskop görüntüleri Şekil 3.59'da sunulmuştur. XRD analizi profili incelendiğinde, oluşan çökeleğin beklenildiği gibi kobalt(III)oksi/hidroksit ($CoO(OH)$) formunda olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen çökelek tanelerinin çok küçük boyutlarda ($<5 \mu m$) (Şekil 3.59a) ve siyaha yakın koyu yeşil renkte oldukları görülmektedir (Şekil 3.59b).



Şekil 3.58. H_2SO_4 liç çözeltisinden kobaltın $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile çöktürülmesi sonrası çökeleklerin XRD analizi



Şekil 3.59. H_2SO_4 liç çözeltisinden kobaltın $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile çöktürülmesi sonrası çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü

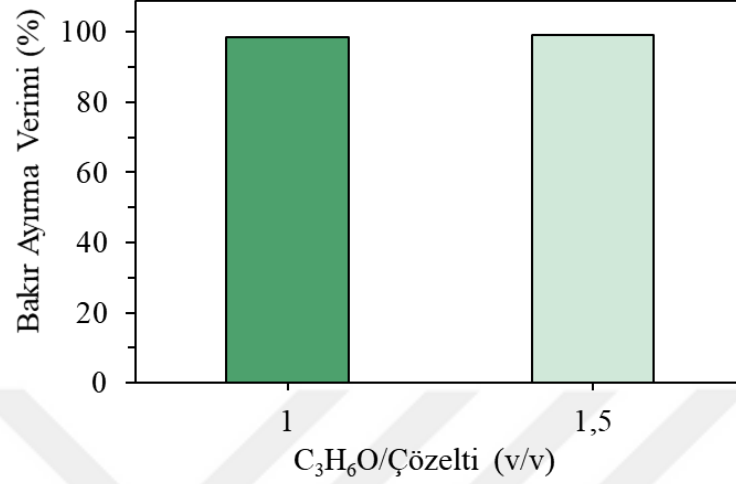
Farklı araştırmacılar da, kobaltın persülfat ile çöktürülmesi ile ilgili çeşitli araştırmalar gerçekleştirmiştir. Güler ve Seyrankaya (2016) sentetik CoSO_4 çözeltisinden (1-125 mg/L Co) kobaltın (0,5 M) amonyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) ile çöktürülmesini (pH 4) araştırmışlar ve kısa sürelerde (10 dk) yüksek çöktürme verimlerine ($\geq 99\%$) ulaşıldığını bildirmişlerdir. Güler ve Seyrankaya (2016), XRD analizine göre elde ettikleri kobalt çökeleklerin $\text{CoO}(\text{OH})$ olduğunu belirlemiştir. Yazıcı vd. (2016), sentetik sülfürik asit liç çözeltisindeki (0,5 M H_2SO_4 , 1 g/L Co^{2+}) kobaltın oksitlenmesi için $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanmış ve uygun koşullarda (pH 2-5) yüksek kobalt çöktürme verimlerine ($\geq 99\%$) ulaşmışlardır. Xu vd. (2010) ise magnet (SmCo) hurdalarından H_2SO_4 liçi sonrası elde edilen 9,50 g/L Co ve 3,03

g/L Fe derişimli çözeltiden $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/([\text{Fe}]+[\text{Co}])=7$) ile farklı pH ve sıcaklıklarda kobaltın çökmesini incelemiş (90 dk) ve kobaltın tamamının pH 4 ve 80 °C’de çöktürüldüğünü, ayrıca 80 °C’de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ’in hızlı bir şekilde bozunmaya başladığını bildirmişlerdir. Yine aynı çalışmada düşük $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/([\text{Fe}]+[\text{Co}])=2$) derişiminde kobalt çöktürme veriminin oldukça düşük (~%35) olduğu belirtilmiştir. Tez kapsamında yapılan çöktürme testinde elde edilen sonuçlarda çok daha uzun sürelerde yüksek kobalt kazanımlarına (4 saatte %99,7 Co, Şekil 3.56) ulaşılmasının nedeninin, çözeltinin yüksek kobalt içeriği (3,45 g/L Co) ve/veya yüksek sıcaklıkta bozunmaya başlayan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ’in düşük başlangıç derişimi olduğu tahmin edilmektedir.

Kobaltın çöktürülerek kazanılmasından sonra, ortamda kalan tek metal olan bakırın (5,24 g/L Cu), aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) ile çöktürülmesi araştırılmıştır (1.29). Çözeltinin nispeten düşük bakır derişimi nedeniyle, elektro-kazanım yerine alternatif olarak Çözücü Yer Değıştirme Kristalizasyonu (Solvent Displacement Crystallisation, SDC) ile çöktürme test edilmiştir. Bu yöntemde dielektrik sabiti ve kaynama sıcaklığı sudan daha düşük ($\epsilon_{\text{su}}=80,1$, $\epsilon_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}=20,7$, Tablo 1.10) ve su ile karışabilen bir organik çözücü olan $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ilavesiyle bakırın çözeltiden ayrılması ve bakırın sülfat tuzu olarak kristalleşerek çöktürülmesi amaçlanmıştır.

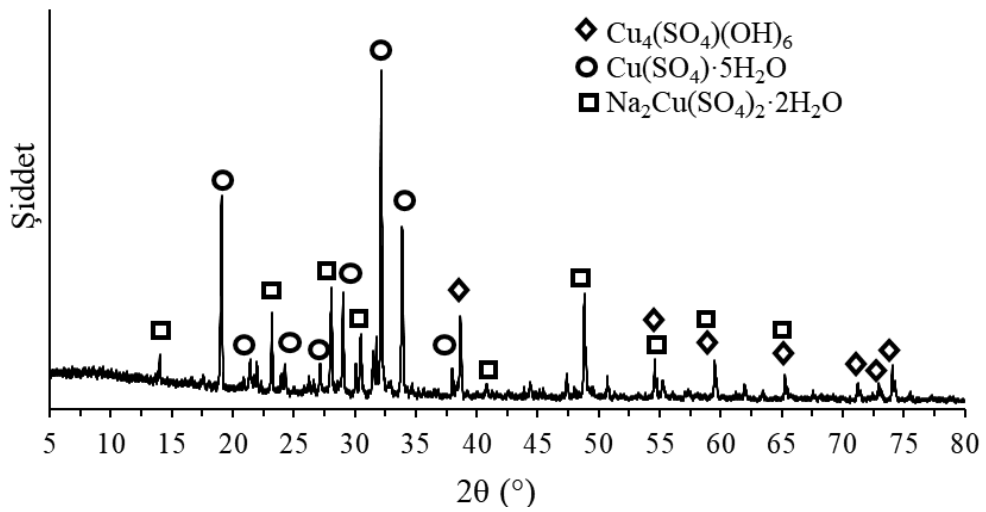
Yapılan testlerde, çözeltiliye $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ilave edildikten sonra bakırın direkt sülfat tuzları halinde çökmediği, ancak çok net bir faz ayrımı gerçekleşmesi sonucunda bakırca zengin bir çözelti elde edildiği tespit edilmiştir (Şekil 3.63c). Ancak çözelti ortamının dengeye gelebilmesi için 5 dk karıştırma (500 dev/dk) işlemine devam edilmiştir. Fazların ayrılmasından sonra elde edilen bakırca zengin çözeltiden asetonun buharlaştırılması sonucu bakır sülfat tuzları elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde bakırın (>%98,6) yüksek verimlerle çözeltiden ayrıldığı görülmektedir (Şekil 3.60). $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{çözelti (v/v)} = 1$ olduğunda ayırma verimi %98,6 iken oran 1,5 kat olması durumunda verim %99,3’ya yükselmiştir. Farklı araştırmacılar da çözücü yer değıştirme kristalizasyonu yöntemini kullanarak H_2SO_4 çözeltilerinden metallerin (Cu, Fe, Ni vd.) sülfat tuzu halinde çöktüğünü göstermişlerdir (Erust vd., 2021; Aktas, 2011; Moldoveanu ve Demopulos, 2002; Yazıcı ve Deveci 2016; Yazıcı vd., 2013). E-atık liç çözeltileri ile yapılan çalışmalarda Yazıcı ve Deveci (2016) (27,2 g/L Cu, 2,31 g/L Fe, 1,41 g/L Zn, 0,81 g/L Ni) ve Yazıcı vd. (2013) (27 g/L Cu, 2,2 g/L Fe), pH 2,5’da $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{çözelti (v/v)} = 4$ koşulunda bakır yüksek verimlerle (>%99) bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) olarak çöktürmüşlerdir. Benzer şekilde Erust vd. (2021)

e-atık biyoliç çözeltisinden (8,1 g/L Cu, 9,1 g/L Fe) yine pH 2,5'te C_3H_6O /çözelti (v/v) = 4 koşulunda bakırın tamamını çöktürmüşlerdir.

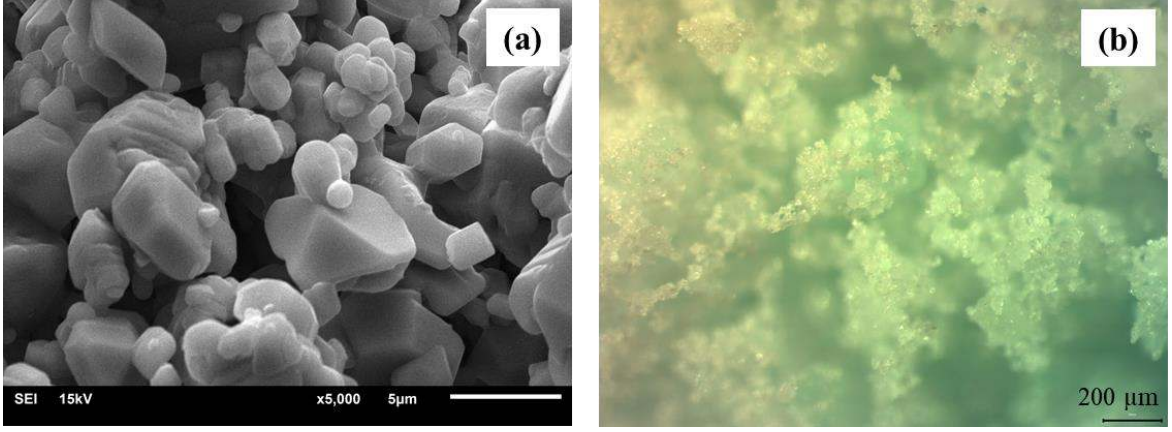


Şekil 3.60. H_2SO_4 liç çözeltisinden bakırın C_3H_6O ile ayırma verimleri (5,24 g/L Cu; pH 3,5; 5 dk)

Bakırın C_3H_6O ile çöktürülmesinden sonra elde edilen çökeğin XRD analizi, bakırın brokantit ($Cu_4(SO_4)(OH)_6$), çalkantit ($Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$) ve kronkit ($Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$) olarak çöktüğünü göstermiştir (Şekil 3.61). SEM görüntüsü, oluşan çökelek tanelerinin kübik yapılar halinde olduğunu göstermektedir (Şekil 3.62a). Çökelekler, açık yeşil-mavi renkte (turkuaz) ve parlak tanelerden oluşmaktadır (Şekil 3.62b).

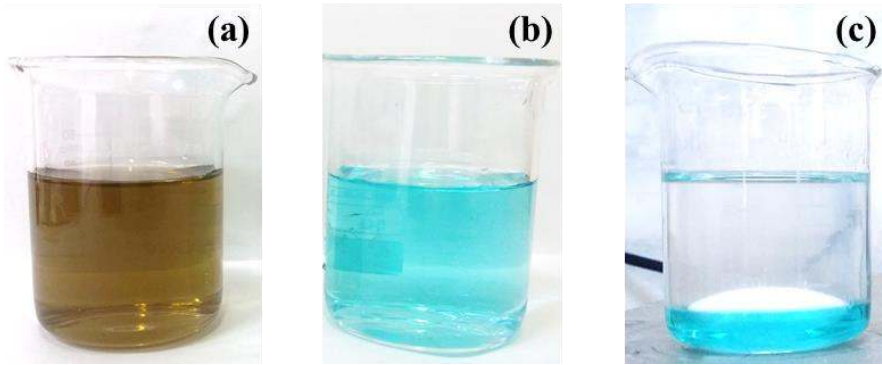


Şekil 3.61. H_2SO_4 liç çözeltisinden bakırın C_3H_6O ile çöktürülmesi sonrası çökeleklerin XRD analizi



Şekil 3.62. H_2SO_4 liç çözeltisinden bakırın C_3H_6O ile çöktürülmesi sonrası çökeleklerin (a) 10.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü

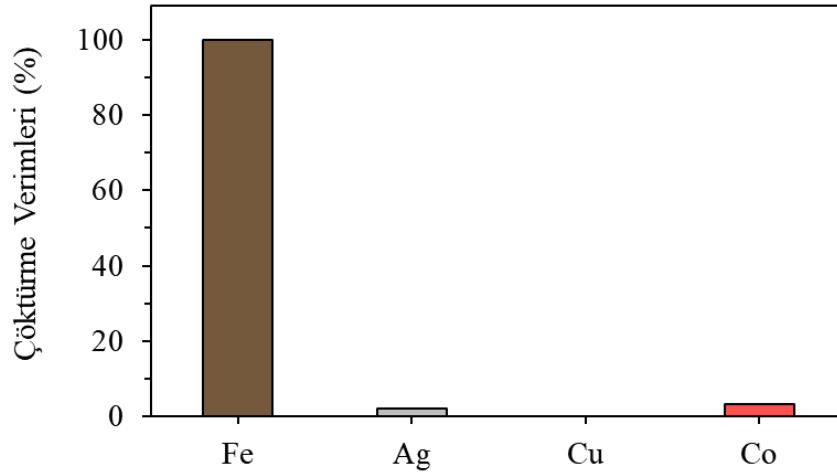
Demiri uzaklaştırılmış liç çözeltisinden (Şekil 3.63a) kobaltın $K_2S_2O_8$ ile çöktürülmesi sonrasında elde edilen çözelti (Şekil 3.63b) ve bakırın C_3H_6O ile çöktürülmesi esnasında gerçekleşen ayırımın (Şekil 3.63c) görüntüleri aşağıda verilmektedir. Şekil 89c’de görüldüğü gibi oluşan bakır sülfat, çözeltiden daha derişik bir çözelti fazı halinde beherin alt kısmında birikerek ayrılmaktadır. Bu derişik çözelti, üst kısımdaki renksiz çözeltiden ayrılarak $40\text{ }^{\circ}C$ ’de etüvde kurutulmuş ve bakır sülfat tuz halinde elde edilmiştir.



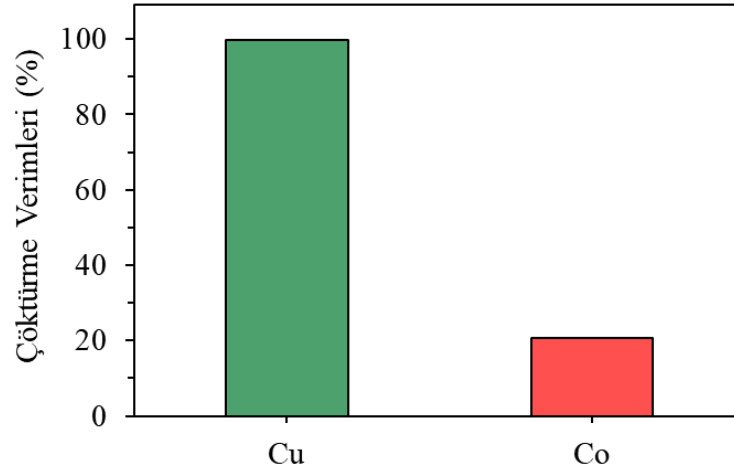
Şekil 3.63. H_2SO_4 liç çözeltisinden (a) Demir uzaklaştırma sonrası; (b) $K_2S_2O_8$ ile kobalt çöktürme sonrası; (c) C_3H_6O ile bakır çöktürme esnasında çözeltilerin görünümü

3.5. Hidroklorik Asit (HCl) Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı

HCl liç çözeltilerinden metallerin (Co, Cu, Ag, Fe) NaOH ile çözelti pH'ını değiştirerek seçimli çöktürülmesi araştırılmıştır (Şekil 103). Klorür ortamında metallerin çökme pH'ları Şekil 1.22b'de sunulmuştur. pH 2,7'de demirin (Fe^{3+}) uzaklaştırılması amacıyla yapılan deneyde, demirin tamamı çöktürülmüştür. Bu sonuç, demirin çözeltide Fe^{3+} halinde bulunduğunu göstermektedir. Demirin çöktüğü koşullarda, ortamdaki bakır, kobalt ve gümüşün neredeyse tamamı ($\geq 96,9$) çözeltide kalmıştır (Şekil 3.64). Daha sonra pH NaOH ilavesi ile artırılarak, pH 5,5-5,8'de bakırın tamamı çöktürülmüştür. Ancak, bu koşullarda kobaltın %20,7'si de çökmüştür (Şekil 3.65). Bakırın (Cu^{2+}) oksid/hidroksi klorür ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) halinde çökmesi Denklem (3.39)'daki gibi gerçekleşmektedir (Hyvarinen ve Hamalainen, 2005). Bakır çöktürüldükten sonra, 5,76 g/L Co (ve 33,3 mg/L Ag) içeren çözeltinin pH'sı 8,5-9 aralığına ayarlanarak, kobaltın tamamı çöktürülmüştür (60 dk).



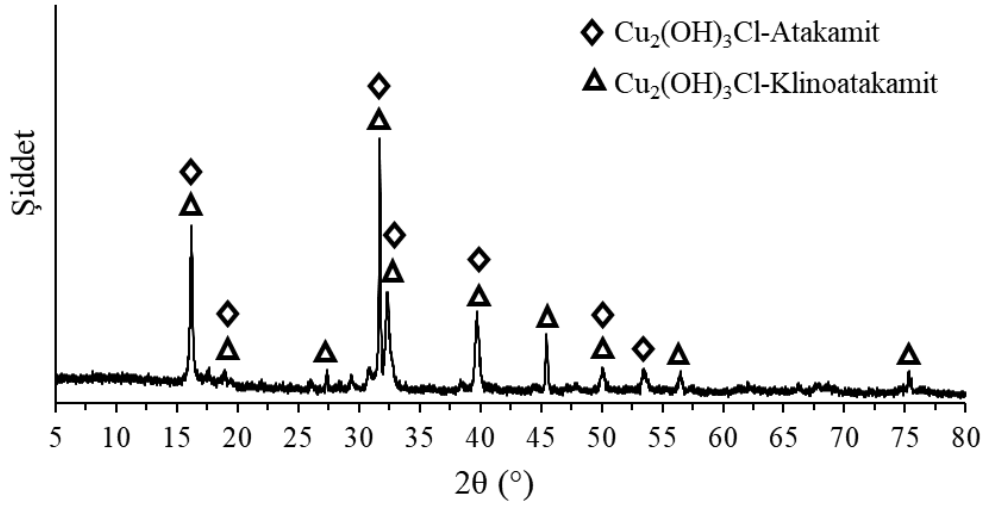
Şekil 3.64. HCl liç çözeltilerinden demirin NaOH ile uzaklaştırılması sonrası metal çöktürme verimleri (24,6 g/L Fe, 8,65 g/L Co, 9,28 g/L Cu, 53,8 mg/L Ag; pH 2,7; 500 dev/dk; 5 sa.)



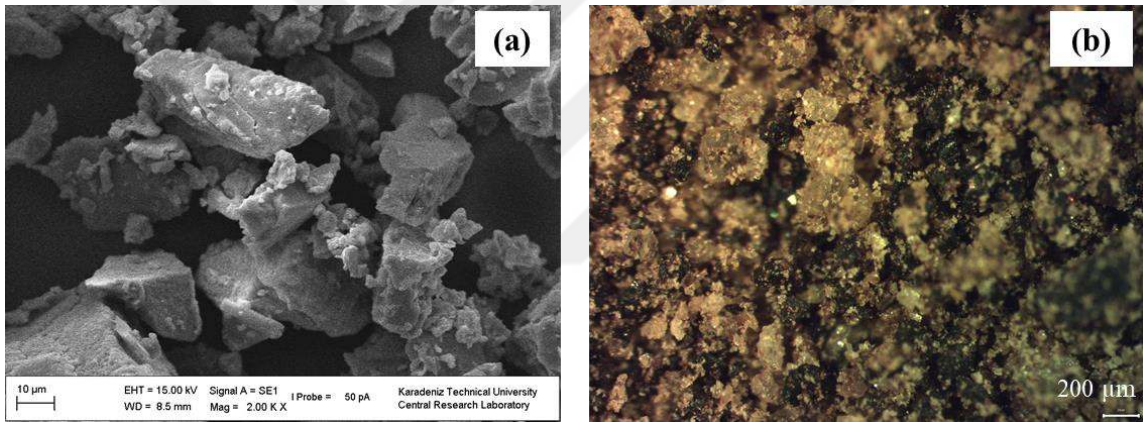
Şekil 3.65. HCl liç çözeltilerinden bakırın NaOH ile çöktürülmesi sonrası metal çöktürme verimleri (8,48 g/L Cu, 7,48 g/L Co, 47,0 mg/L Ag; pH 5,5-5,8; 500 dev/dk; 60 dk)

HCl liç çözeltisinden demir ve kobalt çöktürme sonrasında elde edilen çökelekler için belirgin XRD pikleri tespit edilememiş ve bundan dolayı çökeleklerin esas olarak amorf yapıda olduğu değerlendirilmiştir. Elde edilen bakır çökeleklerinin XRD analizi sonucu Şekil 3.66’da sunulmuştur. XRD pikleri incelendiğinde, oluşan çökeleğin bakır trihidroksi klorür ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) bileşiği olan ve iki farklı kristal yapıya sahip atakamit ve klinoatakamit minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir. Bununla ilgili olarak, daha önce yapılan bir çalışmada Yazıcı vd. (2014c), sentetik klorürlü çözeltiden (1 M HCl, 116,5 g/L Cl^- , 30 g/L Cu^{2+} , 2,5 g/L Fe^{3+} , 5 mg/L Au^{3+} , 10 mg/L Ag^+ and 20 mg/L Pd^{2+}), adsorpsiyon ve sementasyon sonrası pH 9,5’te elde ettikleri çökeleğin XRD analizinde bu çalışmadakine benzer şekilde atakamit ve klinoatakamit mineralleri tespit etmişlerdir.

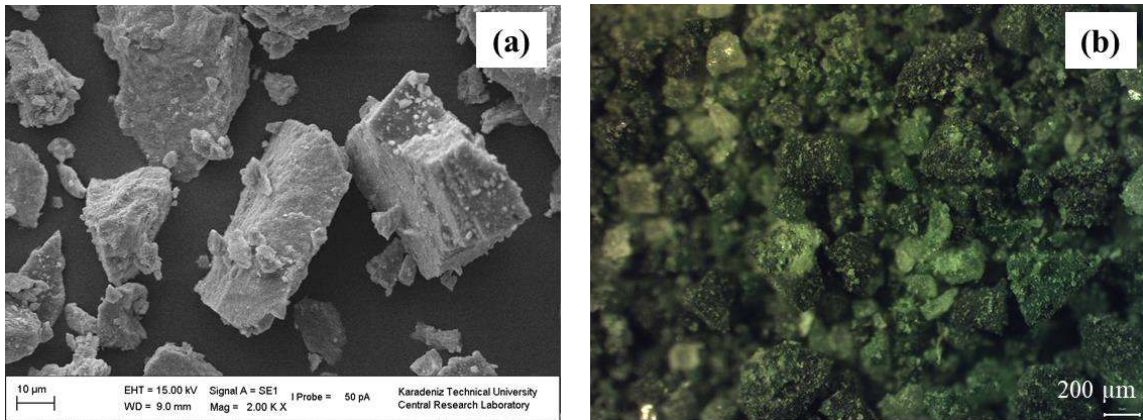
Demir, bakır ve kobalt çökeleklerinin mikroskop görüntüleri sırasıyla Şekil 3.67, Şekil 3.68 ve Şekil 3.69’da sunulmuştur. Bakır ve kobalt çökeleklerinin genel olarak açık/koyu yeşil renkte oldukları görülmektedir. Ayrıca her bir metal çöktürme aşamasından sonra elde edilen çözeltilerin renk değişimi Şekil 3.70’te sunulmuştur. Bakır çöktürme sonrası çözeltide kobalt kaldığı için renk kobalt(II) klorür (CoCl_2) rengi olan pembe-mordur (Şekil 3.70c). Kobalt çöktürme sonrası renk berrak hale gelmiştir (Şekil 3.70d). Bu da, elde edilen bulgular ile uyumlu olarak, yüklü liç çözeltisinden metallerin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı/kazanıldığını göstermektedir.



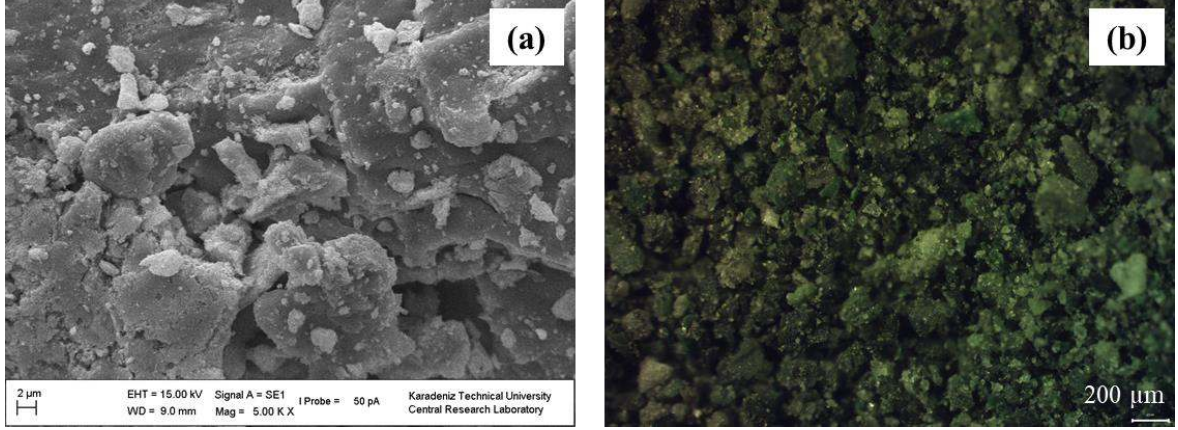
Şekil 3.66. HCl liç çözeltilerinden bakırın NaOH ile çöktürülmesi sonrası elde edilen çökeleklerin XRD analizi



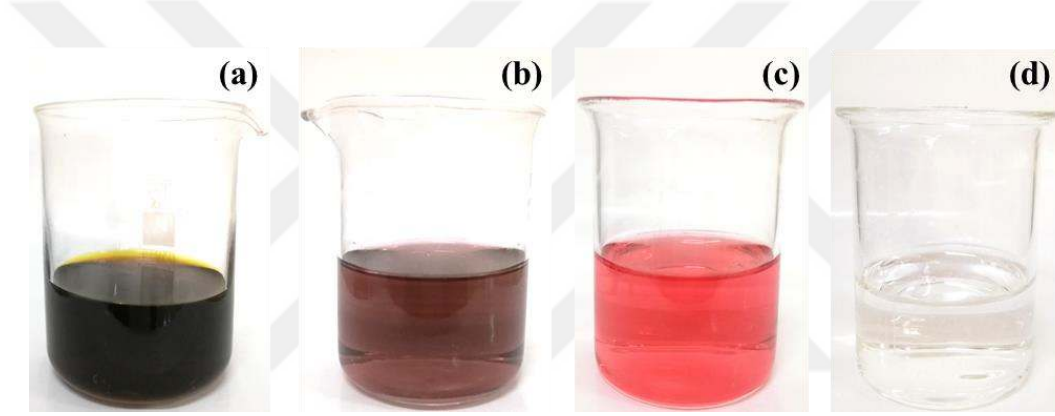
Şekil 3.67. HCl liç çözeltilerinden demirin NaOH ile uzaklaştırılması sonrası elde edilen çökeleklerin (a) 2.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 3.68. HCl liç çözeltilerinden bakırın NaOH ile çöktürülmesi sonrası üretilen çökeleklerin (a) 2.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü



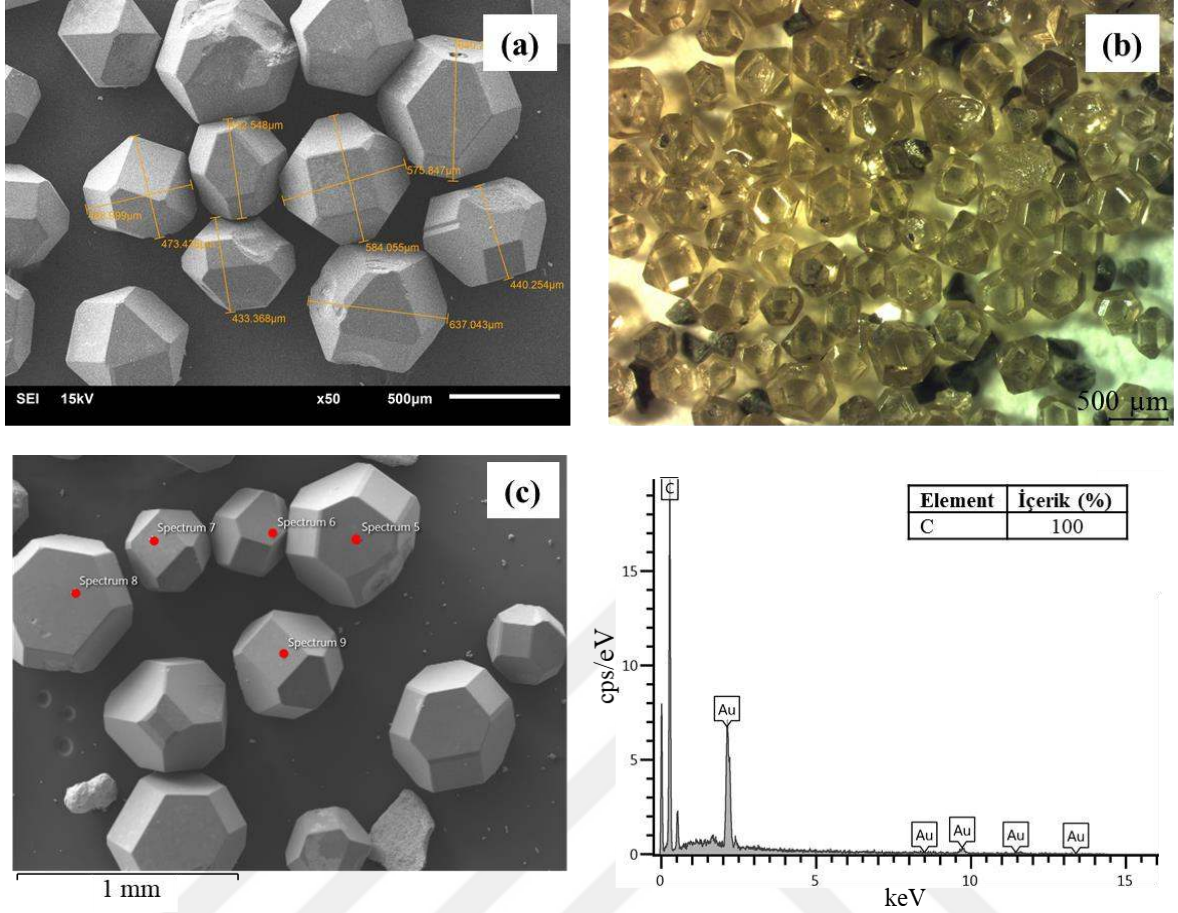
Şekil 3.69. HCl liç çözeltilerinden kobaltın NaOH ile çöktürülmesi sonrası elde edilen çökeleklerin (a) 5.000 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 3.70. HCl liç çözeltilerinden NaOH ile (a) Çöktürme öncesi; (b) Demir çöktürme sonrası; (c) Bakır çöktürme sonrası; (d) Kobalt çöktürme sonrası çözeltilerin görünümü

3.6. Sentetik Elmasların Kazanımı

Liç deneylerinde atık uçlardaki metal matriksin çözünmesi sonrası elde edilen sentetik elmasların görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 3.71’de verilmektedir. Elmasların sağlam ve yeniden kullanılabilir nitelikte, yaklaşık 0,4-0,6 mm çaplarında oldukları görülmektedir. Ayrıca, yaklaşık 9 g kesici uç çözüldüğünde yaklaşık 0,1-0,3 g sentetik elmas elde edilmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda (Skury vd., 2004; Celep vd., 2013), benzer şekilde elde edilen sentetik elmasların yeniden kullanılabilir özelliklerde olduğu ifade edilmektedir. Kesici uçların kullanım alanları ve talebi göz önüne alındığında, atıklardan geri kazanılacak sentetik elmasın kesici uç üretiminde tekrar değerlendirilmesinin ekonomik katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.71. Sentetik elmasların (a) 50 kat büyütülmüş SEM; (b) Stereo mikroskop görüntüsü; (c) EDS analizi

4. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, mermer sektöründe kullanılan elmas kesici uç atıklarından kritik/değerli metallerin (Ag, Co, Cu) hidrometalurjik yöntemler ile geri kazanımının araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik, farklı liç (SO_4^{2-} ve Cl^-) ortamlarında uygun koşullarda yüksek metal kazanımları elde etmek için farklı liç sistemleri incelenmiş ve elde edilen liç çözeltilerinden de metallerin kazanımı için uygun çöktürme yöntemleri araştırılmıştır.

H_2SO_4 ortamında, oksitleyici olarak kullanılan H_2O_2 derişimi ve sıcaklık artışının metallerin (Co, Cu, Ag) kazanımlarını olumlu etkilediği bulunmuştur. En yüksek metal kazanımları (%100 Co, %75, Cu, %35 Ag), 0,45 M H_2SO_4 ve 0,32 M H_2O_2 derişimlerinde 32 °C’de elde edilmiştir. H_2O_2 yerine oksijen ve havanın kullanıldığı deneylerde, kobalt ve bakır kazanımının, hava ile gerçekleştirilen testlerde oksitleyici olmayan koşula göre çok sınırlı olduğu, oksijen ilavesinin ise metal kazanımına önemli katkısının olduğu belirlenmiştir.

H_2SO_4 ortamında Fe^{3+} varlığında gerçekleştirilen liç testlerinde, Fe^{3+} derişimi ve sıcaklığın artışının kobalt ve bakır kazanımını olumlu, H_2SO_4 derişimindeki artışın ise düşük olması ile birlikte olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Test edilen koşullarda sınırlı gümüş kazanımı ($\leq\%15,8$) olduğu belirlenmiştir. En yüksek kobalt (%98), bakır (%77) ve gümüş (%15) kazanımları, 65 mM Fe^{3+} , 1,1 M H_2SO_4 ve 80 °C’de elde edilmiştir. Hava ve oksijen ilavesinin kobalt kazanımına önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Ancak oksijen ilavesinin bakır ve gümüş kazanımlarını arttırdığı görülmüştür.

Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-NaCl}$) testlerinde, Cu^{2+} derişimindeki ve sıcaklıktaki artış metal kazanımlarını olumlu, klorür derişimindeki artışın ise olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Uygun koşullarda (0,5 M H_2SO_4 , 18 mM CuSO_4 , 0,8 M NaCl, 50 °C) kobalt ve bakır için yüksek metal kazanımlarına ($\geq\%93$) ulaşılmıştır. Hava ve oksijen ilavesinin bakır, kobalt ve gümüş kazanımlarını olumlu etkilediği gözlenmiştir.

Asidik bakır(II) klorür ($\text{HCl-CuCl}_2\text{-NaCl}$) liç sisteminde, Cu^{2+} derişimindeki ve sıcaklıktaki artış metal (Co, Cu, Ag) kazanımlarına olumlu etki yaparken, Cl^- derişimindeki artış olumsuz etkilemiştir. En yüksek kobalt ve bakır ($\sim\%89$) kazanımı, 0,5 M HCl, 32 mM Cu^{2+} , 0,4 M NaCl ve 20 °C koşullarında elde edilmiştir. Klorürlü liç sistemlerinde ortamın bakır derişimi ve sıcaklık koşullarına bağlı olarak, Cl^- derişimindeki artışın Cu^{2+} aktivitesini düşürdüğü ve bunun da metallerin çözünmesini olumsuz etkilediği değerlendirilmektedir.

Sisteme 2 L/dk oksijen verildiğinde kobalt, bakır ve gümüş kazanımlarının önemli oranda arttığı (%89,6 Co, %91,1 Cu, %89,7 Ag) görülmüştür.

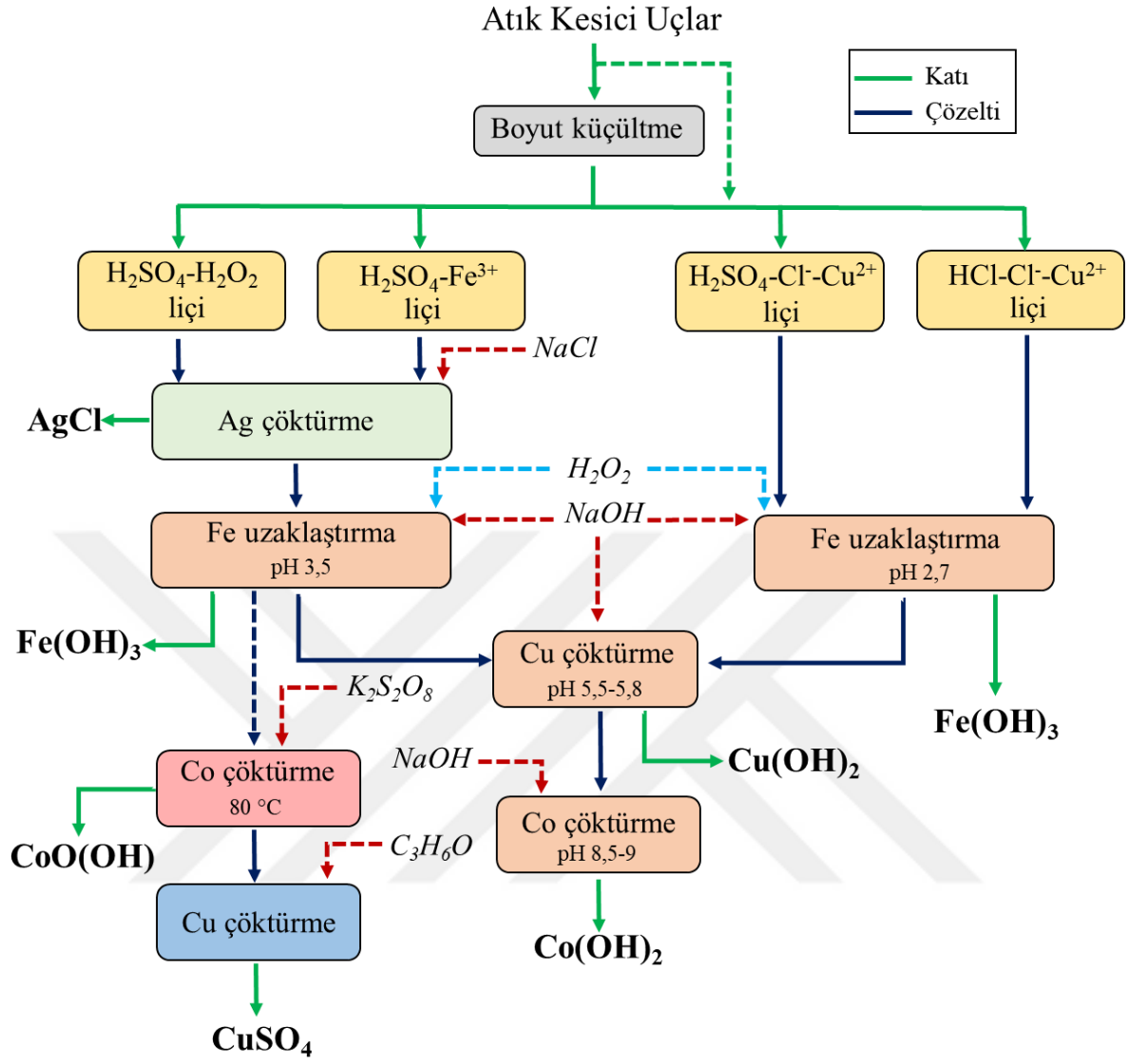
Liç çözeltilerinden metal kazanımı (çözelti saflaştırma) testlerinde; H_2SO_4 liç çözeltilerinden gümüş $AgCl$ olarak çöktürüldükten sonra çözeltideki demir pH 3,5'te yüksek oranlarda (%99,4) $Fe(OH)_3$ olarak uzaklaştırılmıştır. pH kademeli olarak arttırılarak, pH 5,5-5,8'de bakırın %89,4'ü ve pH 8,5-9'da da kobaltın tamamı $Cu(OH)_2$ ve $Co(OH)_2$ formunda seçimli olarak, ayrı ayrı çöktürülmüştür. Ayrıca, $K_2S_2O_8$ ile (80 °C'de) kobaltın (Co^{2+} iyonları, Co^{3+} iyonuna oksitlenerek) bakırdan önce seçimli olarak tamamına yakınının (%94,4) $CoO(OH)$ formunda çöktürülmesi, buna karşın bakırın ise %89,9'unun çözeltide tutulması sağlanmıştır. Çözeltide kalan bakırın tamamına yakını (%99,26), C_3H_6O ile (C_3H_6O /çözelti (v/v) = 1,5) brokantit ($Cu_4(SO_4)(OH)_6$), çalkantit ($Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$) ve kronkit ($Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$) formunda çöktürülerek kazanılmıştır.

HCl liç çözeltilerinden, demirin (Fe^{3+}) tamamı, pH 2,7'de çöktürülmüştür. pH 5,5-5,8'de bakırın tamamının çöktürülmesine karşın nispeten yüksek kobalt kayıpları (%20,7) gözlenmiştir. Daha sonra çözeltide kalan kobaltın (5,76 g/L) pH 8,5-9'da tamamı çöktürülerek kazanılmıştır.

Atık kesici uçların öğütülmeden liç işlemine tabi tutulması sonrası katı-sıvı ayrımı ile elde edilen sentetik elmasların ~0,4-0,6 mm çaplarında, sağlam ve yeniden kullanılabilir özellikte oldukları belirlenmiştir.

Tez kapsamında yapılan tüm çalışmalar neticesinde, mermer sektöründe kullanılan elmas kesici uç atıklarından metallerin H_2SO_4 ve HCl ile farklı sistemlerde yüksek oranlarda çözeltiye alınabileceği, yüklü liç çözeltilerinden ise farklı çöktürme esaslı yöntemler ile demirin uzaklaştırılarak, bakır, kobalt ve gümüşün seçimli şekilde kazanılabileceği ortaya konulmuştur.

Bu tez kapsamında atık kesici uçlardan metallerin geri kazanımına yönelik araştırılan farklı liç sistemleri ve çözeltiden kazanım teknikleri sonucunda Şekil 4.1'deki akım şeması önerilmektedir.



Şekil 4.1. Atık kesici uçlardan metallerin geri kazanımına yönelik önerilen akım şeması

5. KAYNAKLAR

- Abdollahi, H., Saneie, R., Shafaei, S.Z., Mirmohammadi, M., Mohammadzadeh, A. ve Tuovinen, O.H., 2021. Bioleaching of Cobalt from Magnetite-Rich Cobaltite-Bearing Ore, Hydrometallurgy, 204, 105727.
- Ahlatcı, F., Celep, O., Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2021. Mermer Üretiminde Kullanılan Soket Atıklarından Sülfürik Asit Liçiyile Metallerin ve Sentetik Elmasın Geri Kazanımı, Bilimsel Madencilik Dergisi, 60, 2, 89-96.
- Ahlatcı, F., Yılmaz, E., Yazıcı, E.Y., Celep, O. ve Deveci, H., 2017. Cevher Zenginleştirme Atıklarının Çevresel Karakterizasyonu, International Symposium on Mining and Environment (ISME), Ed: Güler, T., Erdemoğlu, M., Polat, E., Eylül, Muğla, Türkiye, Bildiriler Kitabı: 957-967.
- Akcil, A., Sun, Z. ve Panda, S., 2020. COVID-19 Disruptions to Tech-Metals Supply are A Wake-Up Call, Nature, 587, 365-367.
- Akre, T., 2008. Electrowinning of Cobalt from Chloride Solutions: Anodic Deposition of Cobalt Oxide on DSA, Doktora Tezi, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Norveç, 250 s.
- Aktas, S., 2011. A Novel Purification Method for Copper Sulfate using Ethanol, Hydrometallurgy, 106, 3-4, 175-178.
- Aleksander-Kwaterczak, U. ve Helios-Rybicka, E., 2009. Contaminated Sediments as A Potential Source of Zn, Pb, and Cd for A River System in The Historical Metalliferous Ore Mining and Smelting Industry Area of South Poland, Journal of Soil Sediment, 9, 1, 13-22.
- Aliprandini, P., Jiménez Correa, M.M., Tenório, J.A.S. ve Espinosa, D.C.R., 2016. Precipitation of metals from synthetic laterite nickel liquor by NaOH, 8th International Seminar on Process Hydrometallurgy, Santiago, Şili, 1-8.
- Alves Dias, P., Blagoeva, D., Pavel, C. ve Arvanitidis, N., 2018. Cobalt: Demand-Supply Balances in the Transition to Electric Mobility, EUR 29381 EN, Publications Office of the European Union, Lüksemburg, 104 s.
- Aprahamian, V.H. ve Demopoulos, G.P., 1995. The Solution Chemistry and Solvent Extraction Behaviour of Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Sn, Ag, As, Sb, Bi, Se and Te in Acid Chloride Solutions Reviewed from the Standpoint of PGM Refining, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 14, 143-167.
- ASTM, 2012. Standard Practice for Shake Extraction of Solid Waste with Water, ASTM Designation: D 3987-12, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pensilvanya, ABD.

- Atalay, Ü. ve Dinçer-Ateşok, H., 2014. Artıkların Depolanması, Artık Barajları, Tasarımı, Yönetimi. Ed: Önal, G., Ateşok, G., Perek, K.T., Cevher Hazırlama El Kitabı. Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı (YMGV), İstanbul, Türkiye, 463-472.
- Avrupa Komisyonu, 2008. The Raw Materials Initiative—Meeting Our Critical Needs for Growth and Jobs in Europe, Brussels, Belgium, 14 s.
- Avrupa Komisyonu, 2011. Tackling the Challenges in Commodity Markets and on the Raw Materials, Brussels, Belgium, 23 s.
- Avrupa Komisyonu, 2014. Report on Critical Raw Materials for the EU, Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials, 41 s.
- Avrupa Komisyonu, 2017a. Methodology for Establishing the EU List of Critical Raw Materials, 30 s.
- Avrupa Komisyonu, 2017b. Study on the Review of the List of Critical Raw Materials Criticality Assessments, 93 s.
- Avrupa Komisyonu, 2017c. Study on the review of the list of Critical Raw Materials, Non-critical Raw Materials Factsheets, 479 s.
- Avrupa Komisyonu, 2020a. Study on the EU's list of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials, 819 s.
- Avrupa Komisyonu, 2020b. Circular Economy Action Plan, For A Cleaner and More Competitive Europe, 28 s.
- Avrupa Komisyonu, 2020c. Critical Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - A Foresight Study, 100 s. https://rmis.jrc.ec.europa.eu/uploads/library/Critical%20Raw%20Materials%20in%20Technologies%20and%20Sectors_foreight.pdf, 01.03.2022
- Avrupa Komisyonu, 2020d. Communication from The Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, 24 s. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN>. 01.03.2022
- Avrupa Komisyonu, 2020e. Study on The EU's List of Critical Raw Materials, Factsheets on Non-critical Raw Materials, 597 s. <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/uploads/library/ET0320529ENN.en.pdf>. 01.03.2022
- Avrupa Komisyonu, European Economic Forecast, Institutional Paper 149, 200 s. https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/economy-finance/ip149_en.pdf. 01.03.2022

- Azevedo M., Campagnol, N., Hagenbruch, T., Hoffman, K., Lala, A. ve Ramsbottom, O., 2018. Lithium and Cobalt - A Tale of Two Commodities, McKinsey & Company, June, 20
<https://www.mckinsey.com/~media/mckinsey/industries/metals%20and%20mining/our%20insights/lithium%20and%20cobalt%20a%20tale%20of%20two%20commodities/lithium-and-cobalt-a-tale-of-two-commodities.ashx>. 01.02.2019.
- Babcan, J., 1971. Synthesis of jarosite- $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Geol. Zb., 22, 299- 304.
- Balladares, E., Jerez, O., Parada, F., Baltierra, L., Hernandez, C., Araneda, E. ve Parra, V., 2018. Neutralization and Co-Precipitation of Heavy Metals by Lime Addition to Effluent from Acid Plant in A Copper Smelter, Minerals Engineering, 122, 122-129.
- Bayram, F., 2021. Bölüm 6 - Doğal Taş Bloklarından Levha/Plaka Üretim Yöntemleri ve Kesimi, Doğal taş (Mermer) Maden İşletmeciliği ve İşleme Teknolojileri, 5. Baskı, Ed: Kulaksız, S., TMMOB, Ankara, Türkiye, 555-632.
- Bhattacharjee, S., Gupta, K.K., Chakravarty, S., Thakur, P. ve Bhattacharyya, G., 2005. Separation of Iron, Nickel, and Cobalt from Sulphated Leach Liquor of Low Nickel Lateritic Oxide Ore. Separation Science and Technology, 39, 2, 413-429.
- Brahim, J.A., Hak, S.A., Achiou, B., Boulif, R., Beniazza, R. ve Benhida, R., 2022. Kinetics and Mechanisms of Leaching of Rare Earth Elements from Secondary Resources, Minerals Engineering, 177, 107351.
- BIO by Deloitte, 2015. Study on Data for a Raw Material System Analysis: Roadmap and Test of the Fully Operational MSA for Raw Materials, Prepared for the European Commission, DG GROW, 179 s.
- Bleam, W., 2017. Chapter 5 - Water Chemistry, Soil and Environmental Chemistry, 2. Baskı, Academic Press, Ed: Bleam, W., 189-251.
- Blengini, G.A., Blagoeva, D., Dewulf, J., Torres de Matos, C., Nita, V., Vidal-Legaz, B., Latunussa, C.E.L., Kayam, Y., Talens Peirò, L., Baranzelli, C., Manfredi, S., Mancini, L., Nuss, P., Marmier, A., Alves-Dias, P., Pavel, C., Tzimas, E., Mathieux, F., Pennington, D. ve Ciupagea, C., 2017. Assessment of the Methodology for Establishing the EU List of Critical Raw Materials, Publications Office of the European Union, Lüksemburg.
- Bohlsen, M., 2018. A Look at the Lithium-Ion Battery Recycling Industry and Companies, <https://seekingalpha.com/article/4139266-look-lithium-ion-battery-recycling-industry-and-companies#comments>. 14.05.2020
- Boukerche, I., Habbache, N., Alane, N., Djerad, S., and Tifouti, L., 2010. Dissolution of cobalt from $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with mineral acids. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 6514–6520.
- Büyüksağış, İ.S., 2004, Doğaltaş Kesmede Kullanılan Elmaslı Dairesel Testerelerin Tanıtımı ve Talaş Oluşum Mekanizması, AKÜ Fen Bilimleri Dergisi, 4, 1-2, 17-30.

- CalEPA, Waste Extraction Test (WET) Procedures, California Code of Regulations, 22 CA ADC Appendix II, California Environmental Protection Agency (CalEPA), <https://govt.westlaw.com/calregs/Document/I15BC2F2023A311DFA69EA8C4F43A4BE6?viewType=FullText%26originationContext%3Ddocumenttoc%26transitionType%3DCategoryPageItem%26contextData%3D%28sc.Default%29&transitionType=Default&contextData=%28sc.Default%29>. 07.02.2022.
- Cambridge Econometrics, Trinomics, ICF, 2018. Impacts of circular economy policies on the labour market, Avrupa Komisyonu, 78 s.
- Capstone Mining Corp., Capstone to Advance Cobalt Project at Santo Domingo to Feasibility; Opportunity to Build a Vertically Integrated Cobalt Business in Chile, 10 s. https://s25.q4cdn.com/701614211/files/doc_news/2021/03/Santo_Domingo_Cobalt_Feasibility/Santo-Domingo-Cobalt-Feasibility.pdf. 07.02.2022.
- Casas, J.M., Crisóstomo, G. ve Cifuentes, L., 2006. Dissolution of metallic copper in aqueous sulphuric acid-feric sulphate solutions. Canadian Metallurgical Quarterly, 45, 3, 243-248.
- Castro, L. A. ve Martins, A. H., 2009. Recovery of Tin and Copper by Recycling of Printed Circuit Boards from Obsolete Computers, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26, 4, 649-657.
- Celep, O., Aydin, G. ve Karakurt, I., 2013. Diamond Recovery from Waste Sawblades: A Preliminary Investigation. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 227, 417-421.
- Çelik, E., İnci, S., Kaplan, M. ve Çelik, H., 2011. Bir Mermer Kesici Takım Üretimi ve Özellikleri, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May, Elazığ, Türkiye, 511- 514.
- Cobalt Institute, State of the Cobalt Market Report, 20 s. https://www.cobaltinstitute.org/wp-content/uploads/2021/05/CobaltInstitute_Market_Report_2020_1.pdf. 05.02.2022
- Dalini, E.A., karimi, Gh., Zandevakili, S. ve Goodarzi, M., 2020. Review on Environmental, Economic and Hydrometallurgical Processes of Recycling Spent Lithium-Ion Batteries, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 42, 7, 451-472.
- Das, G.K., Acharya, S., Anand, S. ve Das, R.P., 1996. Jarosites: A Review. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 16, 3, 185–210.
- Demopoulos, G. P., 1998. Aqueous Processing and Its Role in The Production of Inorganic Materials and Environmental Protection, Canadian Metallurgical Quarterly, 37, 1, 1–18.
- Deveci, H, Yazıcı, E. Y., Aydın, U., Yazıcı, R. ve Akçıl, A.U., 2010. Extraction of Copper from Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching under Oxidising Conditions, Going Green-CARE INNOVATION, Viyana, Avusturya, no: 045.

- Deveci, H. ve Yazici E.Y., 2014. Ferric Sulphate Leaching of Metals from Waste Printed Circuit Boards. International Journal of Mineral Processing, 133, 39-45.
- dos Santos, F., de Souza, Peixoto, R. ve da Rocha, P., 2011. Copper extraction from Electronic Scraps by An Oxidative Acid Leaching Process. 6th International Seminar on Copper Hydrometallurgy, Şili, 8 s.
- Dresher, W.H., 2001. How Hydrometallurgy and the SX/EW Process Made Copper the "Green" Metal, Copper Applications in Mining & Metallurgy, <https://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/2001/08/hydrometallurgy.html#top>. 07.02.2020.
- Dünya Bankası, 2021. World Bank Commodities Price Forecast, 20 Nisan 2021, <https://thedocs.worldbank.org/en/doc/c5de1ea3b3276cf54e7a1dff4e95362b-0350012021/related/CMO-April-2021-forecasts.pdf>. 07.02.2022.
- Dutrizac, J.E. ve Jambor, J.L., 2000. Jarosites and Their Application in Hydrometallurgy, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40, 405-452.
- EC, European Council decision establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills, 2003/33/EC, L 11/27. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32003D0033&qid=1644232756899&from=en>. 07.02.2022.
- Ehsani, A., Yazici, E.Y. ve Deveci, H., 2016. Influence of Polyoxometallates as Additive on Electro-Winning of Copper, Hydrometallurgy, 162, 79–85.
- Elizalde, M.P., Rua, M.S., Menoyo, B. ve Ocio, A., 2019. Solvent Extraction of Copper from Acidic Chloride Solutions with LIX 84, Hydrometallurgy, 183, 213-220.
- Elshkaki, A., Graedel, T.E., Ciacchi, L. ve Reck, K., 2016. Copper demand, Supply, and Associated Energy Use to 2050. Global Environmental Change, 39, 305–315,
- Ergün, M., 2016. Mermer Kesme Endüstrisinde Kullanılan Hurda Elmas Esaslı Kesici Takım Uçlarından Elmas ve Bakırın Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 52 s.
- Ergün, M. ve Sönmez, M.Ş., 2016. Recovery of Metals From Solutions Obtained by Cutting Tool Recycling, 18th International Metallurgy & Materials Congress, 29 Eylül-1 Ekim, İstanbul, Türkiye, Bildiri Kitabı: 355-358.
- Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Deveci, H., Yazici, E.Y. ve Panda, S., 2021. A Novel Approach Based on Solvent Displacement Crystallisation for Iron Removal and Copper Recovery from Solutions of Semi-Pilot Scale Bioleaching of WPCBs, Journal of Cleaner Production, 294, 126346.
- Faraji, F., Alizadeh, A., Rashchi, F. ve Mostoufi, N., 2022. Kinetics of Leaching: A Review. Reviews in Chemical Engineering, 38. 2, 133-148.

- Feng, D., Aldrich, C. ve Tan, H., 2000. Treatment of Acid Mine Water by Use of Heavy Metal Precipitation and Ion Exchange, Minerals Engineering, 13, 6, 623-642.
- Fisher, K.G., 2011. Cobalt processing developments, 6th Southern African Base Metals Conference, Temmuz, Bildiri Kitabı, 237-258.
- Flett, D.S., 2004. Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: A Review, Chemistry for Sustainable Development, 12, 81-91.
- Gaines L.L. ve Dunn, J.B., 2014. Chapter 21 - Lithium-Ion Battery Environmental Impacts, Lithium-Ion Batteries, Advances and Applications, Ed: Pistia, G., Elsevier, 483-508.
- Ghassa, S., Farzanegan, A., Gharabaghi, M. ve Abdollahi, H., 2020. Novel Bioleaching of Waste Lithium Ion Batteries by Mixed Moderate Thermophilic Microorganisms, using Iron Scrap as Energy Source and Reducing Agent, Hydrometallurgy, 197, 105465
- Girtan, M., Wittenberg, A., Grilli, M.L., de Oliveira, D.P.S., Giouse, C. ve Ruello, M.L., 2021, The Critical Raw Materials Issue between Scarcity, Supply Risk, and Unique Properties, Materials, 14, 1826.
- Gui, Q., Khan, M.I., Wang, S. ve Zhang, L., 2020. The Ultrasound Leaching Kinetics of Gold in the Thiosulfate Leaching Process catalysed by Cobalt Ammonia. Hydrometallurgy, 196, 10526.
- Güler, E. ve Seyrankaya, A., 2016. Precipitation of Impurity Ions From Zinc Leach Solutions with High Iron Contents-A Special Emphasis on Cobalt Precipitation, Hydrometallurgy, 164, 118-124.
- Gündüz, T., 1993. Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, 5. Baskı, Bilge Yayıncılık, Ankara. 312 s.
- Gupta, C. K., 2002. Chemical Metallurgy: Principles and Practice, 1. Baskı. Wiley-VCH, Weinheim, 811 s.
- Haavanlammi L, Hietala K. ve Karonen J., 2007. HydroCopper® for Treating Variable Copper Concentrates. In: Riveros PA, Dixon DG, Dreisinger D, Collins MD Ed: The John E. Dutrizac International Symposium on Copper Hydrometallurgy, August, Toronto, Kanada, 369-377.
- Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy, 2. Baskı, Metallurgie Extractive Quebec, Kanada, 751 s.
- Han, K. N., 2002. Fundamentals of Aqueous Metallurgy, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), ABD, 197 s.
- Han, K.N. ve Fuerstenau, M.C., 2009. Chapter 12 - Hydrometallurgy and Solution Kinetics, Principles of Mineral Processing, (Electronic edition), Ed: Fuerstenau, M.C, Han, K.N., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), 413-490.

- Hashemzadeh, M. ve Liu, W., 2020. Analysis of Iron and Copper Speciation and Activities in Chloride Leaching Solutions of High Ionic Strength, Hydrometallurgy, 192, 105262.
- Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S. ve Sahu, J.N., Sengupta, B., 2011. Remediation Technologies for Heavy Metal Contaminated Groundwater, Journal of Environmental Management, 92, 2355-2388.
- Havlik, T., 2008. Chapter 7 - Kinetics of Heterogeneous Reactions of Leaching Processes. Hydrometallurgy Principles and Applications, Ed: Havlik, T., In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Hydrometallurgy, Woodhead Publishing. 184-241.
- Herreros, O., Quiroz, R. ve Viñals, J., 1999. Dissolution Kinetics of Copper, White Metal and Natural Chalcocite in Cl⁻/Cl₂ Media, Hydrometallurgy, 51, 3, 345-357.
- HSC Chemistry, 2011. Chemical Reaction and Equilibrium Software, Version 7.14, Outotec, Research Center, Pori, Finlandiya.
- Huang, Y., Zhang, Z., Cao, Y., Han, G., Peng, W., Zhu, X., Zhang, T. ve Dou, Z., 2020. Overview of Cobalt Resources and Comprehensive Analysis of Cobalt Recovery from Zinc Plant Purification Residue – A Review, Hydrometallurgy, 193, 105327.
- Huang, Z., Ruan, J., Yuan, Z. ve Qiu, R., 2018. Characterization of the Materials in Waste Power Banks and the Green Recovery Process, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6, 3, 3815-3822.
- Huang, Z., Zhu, J., Qiu, R., Ruan, J. ve Qiu, R., 2019. A Cleaner and Energy-Saving Technology of Vacuum Step-By-Stepredution for Recovering Cobalt and Nickel from Spent Lithium-Ionbatteries, Journal of Cleaner Production, 229, 1148-1157.
- Hyvarinen, O. ve Hamalainen, M., 2005. HydroCopper™-A New Technology Producing Copper Directly from Concentrate. Hydrometallurgy, 77, 1-2, 61-65.
- IEA, The Role of Critical World Energy Outlook Special Report Minerals in Clean Energy Transitions, (International Energy Agency), 287 s. <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>. 14.03.2022.
- ICA, Copper Recycling, 3 s. <https://copperalliance.org/wp-content/uploads/2017/03/ica-copper-recycling-201712-A4-HR2.pdf>. 07.02.2022.
- ICSG, The World Copper Factbook 2020, International Copper Study Group, 67 s. <https://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/3046>. 07.02.2022.
- Ilyas, S., Srivastava, R.R. ve Kim, H., 2021. Gold Recovery from Secondary Waste of PCBs by Electro-Cl₂ Leaching in Brine Solution and Solvo-Chemical Separation with Tri-Butyl Phosphate, Journal of Cleaner Production, 295, 1, 126389.

- IWCC/ICA, Global 2020 Semis End Use Data Set, <https://copperalliance.org/wp-content/uploads/2020/08/Global-View-2020-Semis-End-Use-Dataset.xlsx>. 29.03.2022
- Jackson, E., 1986. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation. Ellis Horwood Limited, Halsted Press, Chichester, İngiltere, 266 s.
- James, W.B., 2015. Powder Metallurgy Methods and Applications, ASM Handbook, 7, 9-19.
- Jandová, J., Lisá, K., Vu, H. ve Vranka, F., 2005. Separation of Copper and Cobalt–Nickel Sulphide Concentrates during Processing of Manganese Deep Ocean Nodules, Hydrometallurgy, 77, 1-2, 75-79.
- Jha, M. K., Lee, J., Kumari, A., Choubey, P. K., Kumar, V. ve Jeong, J., 2011. Pressure Leaching of Metals from Waste Printed Circuit Boards using Sulfuric Acid. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM), 63, 8, 29-32.
- Jones, C.W., 1999. Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. Royal Society of Chemistry, 290 s.
- Karagöz, Ş. ve Zeren, M., 2001. Mermer Kesiminde Kullanılan Elmas Kesici Takımlarda Aşınma Karakteristiği, Türkiye III. Mermer Sempozyumu (MERSEM, 2001), Mayıs Afyon, Bildiriler Kitabı: 452-461.
- Katiyar, P.K., Randhawa, N.S., 2020. A Comprehensive Review on Recycling Methods for Cemented Tungsten Carbide Scraps Highlighting the Electrochemical Techniques, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 90, 105251.
- Katiyar, P.K., Randhawa, N.S., Hait, J., Jana, R.K., Singh, K.K. ve Mankhand, T.R., 2014. An Overview on Different Processes for Recovery of Valuable Metals from Tungsten Carbide Scrap, ICNFM-2014, Nagpur, Hindistan, 12 s.
- Keller, A., Hlawitschka, M.W. ve Bart, H.J., 2021. Manganese Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries via Solvent Extraction, Separation and Purification Technology, 275, 119166.
- Khan, A., 2014. Ion Exchange- A Treatment Option for Acid Mine Drainage, Yüksek Lisans Tezi, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norveç, 136s.
- Kieback, B. ve Sauer Ch., 2000. Metallic Binders For Diamond Tool Production, Workshop on Diamond Tools, Mayıs 2000, Verona, İtalya, 10 s.
- Kielland, J., 1937. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions, Journal of the American Chemical Society, 59, 9, 1675-1678.
- Kim, S., Seo, B. ve Son, S.H., 2014. Dissolution behavior of cobalt from WC–Co Hard Metal Scraps by Oxidation and Wet Milling Process, Hydrometallurgy, 143, 28-33.

- Kotnis, J., 2018. Critical Raw Materials in The City: Recycling Perspectives For Cobalt in The Hague, Yüksek Lisans Tezi, Universiteit Leiden, Industrial Ecology, Leiden, Hollanda, 66 s.
- Kotz, J.C., Treichel, P.M., Townsend, J. ve Treichel, D., 2014. Chemistry & Chemical Reactivity, Cengage Learning, 9. Baskı, Stamford, ABD, 1408 s.
- Kumar, D., Dwarapudi, S., Sista, K.S. ve Sinha, G.R., 2020. Iron Powder-based Metal Matrix for Diamond Cutting Tools: A Review, ISIJ International, 60, 8, 1571-1579.
- Kursunoglu, S., Ichlas, Z.T. ve Kaya, M., 2017. Solvent Extraction Process for the Recovery of Nickel and Cobalt from Caldag Laterite Leach Solution: The First Bench Scale Study, Hydrometallurgy, 169, 135-141.
- Latimer, W.M., 1952. Oxidation Potentials. 2. Baskı, Ed: Latimer, W.M., Prentice-Hall, New York, ABD, 392 s.
- Lauri, L.S., Eilu, P., Brown, T., Gunn, G., Kalvig, P. ve Sievers, H., 2018. Identification and Quantification of Primary CRM Resources in Europe, 21 s.
- Levenspiel, O., 1999. Chemical Reaction Engineering, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, ABD, 684 s.
- Lewicka, E, Guzik, K. ve Galos, K., 2021. On the Possibilities of Critical Raw Materials Production from the EU's Primary Sources Resources, 10, 50.
- Li, J., Wang, G. ve Xu, Z., 2016. Environmentally-Friendly Oxygen-Free Roasting/Wet Magnetic Separation Technology for in situ Recycling Cobalt, Lithium Carbonate and Graphite from Spent LiCoO₂/Graphite Lithium Batteries, Journal of Hazardous Materials, 302, 97-104.
- Lieth, R.M.A., 1977. Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures, I. Springer-Science+Business Media, B.V., Dordrecht, 280s.
- Lide, D.R., 2005. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, FL, Boca Raton, FL. 2660 s.
- Liu, C., Lin, J., Cao, H., Zhang, Y. ve Sun, Z., 2019. Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries in view of Lithium Recovery: A Critical Review, Journal of Cleaner Production, 228, 801–813.
- Liu, K., Wang, Y., Long, H., Cheng, Y., Wu, Y., Cai, Y. ve Jiang, J., 2021. Recovery of Cobalt and Nickel from Magnesium-Rich Sulfate Leach Liquor with Magnesium Oxide Precipitation Method, Minerals Engineering, 169, 106961.
- LME, 2022a. <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Minor-metals/Cobalt>. 22.03.2022
- LME, 2022b. <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/Copper>. 22.03.2022

- Lossin, A., 2007. Copper, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Electronic Release. 62 s.
- Lundström, M., Aromaa, J. ve Forsen, O., 2009. Redox potential characteristics of Cupric Chloride Solutions, Hydrometallurgy, 95, 3-4, 285-289.
- Majima, H., Awakura, Y., Sato, T. ve Michimoto, T., 1982. Activities of H^+ and Cl^- Ions in Concentrated Acidic Chloride Solutions, Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, 50, 12, 934-940 s.
- Maraboutis, P. ve Kontopoulos, A., 1988. Jarosite Precipitation from Iron - Nickel - Cobalt Sulfate Solutions, Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt, The Metallurgical Society, 479-492.
- Marcincakova, R., Sedlakova-Kadukova, J., Mravikova, A., Velgosova, O., Luptakova, A. ve Ubaldini, S., 2016. Metal Bioleaching from Spent Lithium-Ion Batteries using Acidophilic Bacterial Strains, Journal of the Polish Mineral Engineering Society, 17, 1, 117-120.
- Martins, F.F. ve Castro, H., 2020. Raw Material Depletion and Scenario Assessment in European Union—A Circular Economy Approach. Energy Reports, 6, 417-422.
- McDonald, G. W., Saud, A., Barger, M. S., Koutsky, J. A. ve Langer, S. A., 1987. The Fate of Gold in Cupric Chloride Hydrometallurgy, Hydrometallurgy, 18, 3, 321-336.
- Mishra, K.G., Singh, P. ve Muir, D.M., 2002. Electrowinning of Cobalt from Sulphate Solutions Contaminated with Organic Impurities, Hydrometallurgy, 65, 2-3, 97-102.
- Moats, M.S. ve Davenport, W.G., 2014. Chapter 2.2 - Nickel and Cobalt Production, Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes, Ed: Seetharaman, S., Elsevier, 625-669.
- Mohanty, C., Behera, S.S., Marandi, B., Tripathy, S.K., Parhi, P.K. ve Sanjay, K., 2021. Citric Acid Mediated Leaching Kinetics Study and Comprehensive Investigation on Extraction of Vanadium (V) from the Spent Catalyst, Separation and Purification Technology, 276, 1, 119377.
- Moldoveanu, G., 2005. Crystallisation of Inorganic Compounds with Alcohols. Doktora Tezi, McGill University, Montreal, Quebec, Kanada, 264 s.
- Moldoveanu, G.A. ve Demopoulos, G.P., 2002. Producing High-Grade Nickel Sulfate with Solvent Displacement Crystallization, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM), 54, 49-53.
- Monhemius, A.J., 1977. Precipitation Diagrams for Metal Hydroxides Sulphates, Arsenates and Phosphates. Transactions of the Institution of Mining & Metallurgical Section C, 86, C202-C206.

- Mulaudzi, N. ve Kotze, M.H., 2013. Direct Cobalt Electrowinning as an Alternative to Intermediate Cobalt Mixed Hydroxide Product, Base Metals Conference 2013, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2–4 Eylül, Mpumalanga, Güney Afrika Cumhuriyeti, 209-222.
- Nicholls, D., 1973. The Chemistry of Iron, Nickel and Cobalt. In: J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, New York, ABD, 979-1161.
- Nickel Institute, 2018. Energy transition: Nickel helping to combat climate change, *Nickel Magazine*, 33, 1.
- Nikulski, J.S., Ritthoff, M. ve von Gries, N., 2021. The Potential and Limitations of Critical Raw Material Recycling: The Case of LED Lamps. *Resources*, 10, 4, 37.
- Nishimura, T. ve Umetsu, Y., 1992. Separation of cobalt and nickel by ozone oxidation, *Hydrometallurgy*, 30, 1-3, 483-497.
- OECD, 2018. Global Material Resources Outlook to 2060, Economic Drivers and Environmental Consequences, 24 s.
- Oh, C.J., Lee, D.O., Yang, H.S., Ha, T.J., Kim, M.J., 2003. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 7, 897-902.
- Oluokun, O.O. ve Otunniyi, I.O., 2020. Kinetic analysis of Cu and Zn dissolution from printed circuit board physical processing dust under oxidative ammonia leaching, *Hydrometallurgy*, 193, 105320.
- Othusitse, N. ve Muzenda, E., 2015. Predictive Models of Leaching Processes: A Critical Review. 7th International Conference on Latest Trends in Engineering & Technology (ICLTET'2015), Kasım 26-27, Irene, Pretoria, Güney Afrika 136-141.
- Özçelik, Y., 1999. Mermercilik Elmas Tel Kesme Makinalarının Çalışma Koşullarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 325 s.
- Pazik, P.M., Chmielewski, T., Glass, H.J. ve Kowalczyk, P.B., 2016. World Production and Possible Recovery of Cobalt from the Kupferschiefer Stratiform Copper Ore, E3S Web of Conferences 8, MEC2016, 01063.
- Petrilakova, A., Balintova, M. ve Holub, M., 2014. Precipitation of Heavy Metals from Acid Mine Drainage and Their Geochemical Modeling, *SSP - Journal Of Civil Engineering*, 9, 1, 79-86.
- Ping, Z., ZeYun, F., Jie, L., Qiang, L., GuangRen, Q. ve Ming, Z., 2009. Enhancement of Leaching Copper by Electro-Oxidation from Metal Powders of Waste Printed Circuit Board. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 2-3, 746-750.

- Puigdomenech, I., 2009. MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sopisticated Algorithms) Software, Inorganic Chemistry, Royal Institute of Teknology, Stockholm, İsviçre.
- Quinet, P., Proost, J. ve Van Lierde, A., 2005. Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by Hydrometallurgical Processing Routes, Minerals & Metallurgical Processing, 22, 1, 17-22.
- Rao, S. R., 2006. Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes, Elsevier, Hollanda, 581 s.
- Resmî Gazete, 2004. Su Kirliliği kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2004/12/20041231.htm#9>. 16.02.2022
- Roberts, S. ve Gunn, G., 2014. Chapter 6 - Cobalt, Critical Metals Handbook, First Edition, Ed. Gunn, G., John Wiley & Sons, Ltd., 122-149.
- Romanski, A., 2010. Factors Affecting Diamond Retention in Powder Metallurgy Diamond Tools, Archives of Metallurgy and Materials, 55, 4, 1073-1081.
- Rosata, L., Harris, G.B. ve Stanley, R.W., 1984. Separation of Nickel from Cobalt in Sulphate Medium by Ion Exchange, Hydrometallurgy, 13, 1, 33-44.
- Rötzer, N. ve Schmidt, M., 2020. Historical, Current, and Future Energy Demand from Global Copper Production and Its Impact on Climate Change, Resources, 9, 4, 44.
- Roy, J.J., Madhavi, S. ve Cao, B., 2021. Metal extraction from Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) at High Pulp Density by Environmentally Friendly Bioleaching Process, Journal of Cleaner Production, 280, 2, 124242.
- Ruan, J. ve Xu, Z., 2016. Constructing Environment-Friendly Return Road of Metals from E-Waste: Combination of Physical Separation Technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 54, 745-760.
- Safari, V., Arzpeyma, G., Rashchi, F. ve Mostoufi, N., 2009. A Shrinking Particle-Shrinking Core Model for Leaching of A Zinc Ore Containing Silica, International Journal of Mineral Processing, 93, 1, 79-83.
- Samuelsson, C. ve Björkman, B., 2014. Chapter 7 - Copper Recycling, Handbook of Recycling State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists, 85-94.
- Seisko, S., Aromaa, J. ve Lundström, M., 2020. Effect of Redox Potential and OCP in Ferric and Cupric Chloride Leaching of Gold, Hydrometallurgy, 195, 105374.
- Senanayake, G. ve Muir, D.M., 2003. Chloride Processing of Metal Sulphides: Review of Fundamentals and Applications. Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie, Ed.: C. Young, A. Alfantazi, C. Anderson, A. James, D. Dreisinger, ve B. Harris, Pensilvanya, ABD, 517-531.

- Sharma, I.G., Alex, P., Bidaye, A.C. ve Suri, A.K., 2005. Electrowinning of Cobalt from Sulphate Solutions, *Hydrometallurgy*, 80, 1-2, 132-138.
- Skury, A.L.D., Bobrovnitchii, G.S., Monteiro, S.N. ve Gomes, C.C., 2004, Recovery of Synthetic Diamonds from Scrapped Sawblades, Separation and Purification Technology 35, 185-190.
- Slack, J.F., Kimball, B.E. ve Shedd, K.B., 2017, Cobalt, Chapter F, Eds: Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., *Critical Mineral Resources of the United States - Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. F1–F40, 52 s.
- Sloop, S., Crandon, L., Allen, M., Koetje, K., Reed, L., Gaines, L., Sirisaksoontorn, W. ve Lerner, M., 2020. A Direct Recycling Case Study from A Lithium-Ion Battery Recall, Sustainable Materials and Technologies, 25, e00152.
- Snowdon, N., Sharp, D. ve Currie, J., 2021. Green Metals-Copper is the New Oil, Goldman Sachs Commodities Research, 31 s.
- Solak, E., 2015. Kişisel Görüşme, SONMAK A.Ş.
- Song, S. Sun, W., Wang, L., Liu, R., Han, H., Hu, Y. ve Yang, Y., 2019. Recovery of cobalt and zinc from the leaching solution of zinc smelting slag, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7, 102777.
- Takahashi, V.C.I., Botelho Junior, A.B., Espinosa, D.C.R. ve Tenório, J.A.S., 2020. Enhancing cobalt recovery from Li-ion batteries using grinding treatment prior to the leaching and solvent extraction process, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 3, 103801.
- Tanzi, M.C., Fare, S. ve Candiani, G., 2019. *Foundations of Biomaterials Engineering*, Elsevier, 561 s.
- The Faraday Institution, Lithium, Cobalt and Nickel: The Gold Rush of the 21st Century, Faraday Insights, 6 s., https://faraday.ac.uk/wp-content/uploads/2020/12/Faraday_Insights_6_Updated_Dec2020.pdf. 07.10.2021
- The Silver Institute, World Silver Survey 2021, <https://www.silverinstitute.org/wp-content/uploads/2021/04/World-Silver-Survey-2021.pdf>. 07.10.2021
- TMMOB, 2022a. Bakır üretim teknolojisi (1), http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/bf8710b43df3f2c_ek.pdf. 07.02.2022.
- TMMOB, 2022b. Bakır Raporu, Metalurji Dergisi, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası. Sayı 133, 14 s. http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi133/d133_3444.pdf. 20.02.2022.

- Torkman, T., Asadollahzadeh, M., Torab-Mostaedi, T. ve Maragheh, M.G., 2017. Recovery of Cobalt From Spent Lithium Ion Batteries by Using Acidic and basic extractants in Solvent Extraction Process, Separation and Purification Technology, 186, 318-325.
- Tran, T.T., Moon, H.S. ve Lee, M.S., 2022. Separation of Cobalt, Nickel, and Copper from Synthetic Metallic Alloy by Selective Dissolution with Acid Solutions Containing Oxidizing Agent, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 43, 3, 313-325.
- U.S. Geological Survey, 2021. Mineral Commodity Summaries 2021: U.S. Geological Survey, 200 s.
- Ucun, İ., Aslantas, K., Büyüksagis, İ S. ve Tasgetiren, S, 2010. An Investigation on the Effect of Diamond Concentration and Matrix Material Composition in the Circular Sawing Process of Granites. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 1, 1, 1–11.
- UNEP, Recycling Rates of Metals – A Status Report, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, 48 s. <https://europa.eu/capacity4dev/unep/documents/recycling-rates-metals-status-report>, 07.10.2021
- URL-1, 2021 Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-tabi-kaynaklar-dogal-taslar>. 05.07.2021
- URL-2, 2022 Sang Diamond Tools Co., Ltd, <https://www.sangtools.com/>. 31.03.2022
- USEPA, 2022a. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846), Method 1320: Multiple Extraction Procedure, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, ABD, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/1320.pdf>. 07.02.2022.
- USEPA, 2022b. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846), Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, ABD, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/1311.pdf>. 07.02.2022.
- USEPA, 2022c. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods (SW-846), Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, USA, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/1312.pdf>. 07.02.2022.
- USEPA, 2022d. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846), Method 1310B: Extraction Procedure (EP) Toxicity Test Method and Structural Integrity Test. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, USA. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/1310b.pdf>. 07.02.2022.

- Velázquez-Martínez, O., Valio, J., Santasalo-Aarnio, A., Reuter, M. ve Serna-Guerrero, R., 2019. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from A Circular Economy Perspective, Batteries, 5, 68.
- Vignes, A., 2011. Extractive Metallurgy 2, Metallurgical Reaction Processes, John Wiley & Song, Inc. and ISTE Ltd., 373 s.
- Wang, L.P., Ponou, J., Matsuo, S., Okaya, K., Dodbiba, G., Nazuka, T. ve Fujita, T., 2013. Integrating Sulfidization with Neutralization Treatment for Selective Recovery of Copper and Zinc Over Iron from Acid Mine Drainage, Minerals Engineering, 45, 100–107.
- Wang, X., Li, G. ve Eckhoff, R.K., 2021. Kinetics Study of Hydration Reaction Between Aluminum Powder and Water Based on An Improved Multi-Stage Shrinking Core Model, International Journal of Hydrogen Energy, 46, 33635-33655.
- Wang, Z., Guo, S. ve Ye, C., 2016. Leaching of Copper from Metal Powders Mechanically Separated from Waste Printed Circuit Boards in Chloride Media using Hydrogen Peroxide as Oxidant, Procedia Environmental Sciences, 31, 917-924.
- Wiedenhofer, D., Fishman, T., Lauk, C., Haas, W. ve Krausmann, F., 2019. Integrating Material Stock Dynamics into Economy-Wide Material Flow Accounting: Concepts, Modelling, and Global Application for 1900–2050. Ecological Economics, 156, 121-133.
- Winand, R., 1991. Chloride Hydrometallurgy, Hydrometallurgy, 27, 3, 285–316.
- Xu, T., Zhang, X., Lin, Z., Lü, B., Ma., C. ve Gao, X., 2010. Recovery of Rare Earth and Cobalt from Co-Based Magnetic Scraps, Journal of Rare Earths, 28, 1, 485-488.
- Yang, H., Liu, J. ve Yang. J., 2011. Leaching Copper from Shredded Particles of Waste Printed Circuit Boards, Journal of Hazardous Materials, 187, 1-3, 393-400.
- Yazıcı, E. Y., Altınkaya, P., Celep, O. ve Deveci, H., 2016a. Recovery of Cobalt from Sulphate Solutions by Precipitation via Persulphate Oxidation. Ed: Çelik, M.S., Bulut, G., Karakaş, F., Güven, O., Baştürkçü, H., Tarsus, Z., XV. International Mineral Processing Symposium and Exhibition (IMPS 2015), İstanbul, Türkiye 774-782.
- Yazıcı, E. Y., Deveci, H. ve Bas, A. D., 2016b. Precipitation of Silver from Copper Sulphate Solutions. Ed: Aydın, K., Yaşar, S., Yaşar, Ö., International Black Sea Mining & Tunnelling Symposium (IBSMTS), Trabzon, Türkiye, 433-440.
- Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2016. Recovery of Copper Sulphate from Sulphuric Acid Leach Solutions via Solvent Displacement Crystallisation using Acetone. Ed: Aydın, K., Yaşar, S., Yaşar, Ö., International Black Sea Mining & Tunnelling Symposium (IBSMTS), Trabzon, Türkiye, Bildiriler Kitabı: 455-460.

- Yazıcı, E.Y., 2012. Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 189 s.
- Yazıcı, E.Y., Ehsani, A. ve Deveci, H., 2013. Metal İçeriği Yüksek Sülfat Çözeltilerinden Bakırın Çöktürülerek Kazanımı, Proceedings of the 24th International Mining Congress and Exhibition of Turkey (IMCET), Nisan, Antalya, Türkiye, Bildiriler Kitabı: 861-869.
- Yazıcı, E.Y., Bas, A.D. ve Deveci, H., 2014a. Removal of Iron as Goethite from Leach Solutions of Waste of Printed Circuit Boards (WPCB), Proceedings of the XXVII. Int. Mineral Processing Congress (IMPC), Eds: Yianatos, J., Doll, A., Gomez, C., Kuyvenhoven, R., Ekim, Santiago, Şili, Chapter 18, 162-169.
- Yazıcı, E.Y., Bas, A.D. ve Deveci, H., 2014b. Jarosite Precipitation of Iron from Leach Solutions of Waste Printed Circuit Boards (WPCBs), Proceedings of the XIV. International Mineral Processing Symposium And Exhibition (IMPS), Ekim, Kuşadası, Türkiye, Bildiriler Kitabı: 483-488.
- Yazıcı, E. Y. ve Deveci, H., 2013. Extraction of Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs) in H_2SO_4 - $CuSO_4$ - $NaCl$ Solutions. Hydrometallurgy, 139, 30-38.
- Yazıcı, E. Y., Deveci, H. ve Ehsani, A., 2014c. Recovery of Metals from Chloride Leach Solutions of Waste of Printed Circuit Boards by Adsorption and Precipitation, Proceedings of the XXVII. Int. Mineral Processing Congress (IMPC), Eds: Yianatos, J., Doll, A., Gomez, C., Kuyvenhoven, R., Ekim, Santiago, Şili, Chapter 18, 170-179.
- Yılmaz, N., 2009. Magmatik Kökenli Doğal Taşların Elmas Soketli Dairesel Testerelerle Kesilebilirlik Analizleri, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 209 s.
- Zeiler, B., Bartl, A. ve Schubert, W., 2021. Recycling of Tungsten: Current Share, Economic Limitations, Technologies and Future Potential, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 98, 105546.
- Zeile, A.A., 2018. Cobalt Demand: Past, Present, and Future, Lisans Bitirme Tezi, Massachusetts Institute of Technology, 67 s.
- Zeng, G., Deng, X., Luo, S., Luo, X. ve Zou, J., 2012. A Copper-Catalyzed Bioleaching Process for Enhancement of Cobalt Dissolution from Spent Lithium-Ion Batteries, Journal of Hazardous Materials, 199-200, 164-169.
- Zhan, R., Oldenburg, Z. ve Pan, L., 2018. Recovery of active cathode materials from Lithium-İon Batteries using Froth Flotation, Sustainable Materials and Technologies, 17, e00062.

6. EKLER

Ek Tablo 1. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi ön testleri (1,25 M H₂SO₄; 0,5 M H₂O₂; 50 °C)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
10	100	97,0	78,4	96,8
20	100	100	85,2	98,2
30	100	100	88,6	97,1
45	100	99,5	86,3	92,4
60	100	100	90,7	96,7
90	100	100	85,4	94,7
120	100	100	81,2	91,4

Ek Tablo 2. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi ön testleri (1,25 M H₂SO₄; 0,2 M H₂O₂; 50 °C)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
10	100	77,0	25,7	96,8
20	100	85,2	57,7	100
30	100	87,5	21,4	99,0
45	100	93,0	15,6	100
60	100	89,9	24,9	97,1
90	100	89,1	19,2	94,1
120	100	91,5	15,5	94,3

Ek Tablo 3. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi ön testleri (0,53 M H₂SO₄; 0,15 M H₂O₂; 50 °C)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
10	98,9	77,2	40,7	98,9
20	100	85,5	26,4	100
30	100	88,0	78,1	100
45	100	93,7	37,6	100
60	100	90,8	30,9	100
90	100	90,5	42,6	100
120	100	93,5	23,8	100

Ek Tablo 4. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi ön testleri (0,10 M H₂SO₄; 0,15 M H₂O₂; 50 °C)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
10	87,2	20,4	5,78	90,9
20	98,3	23,5	5,45	90,3
30	100	26,4	3,27	96,9
45	100	34,3	3,27	90,8
60	100	40,2	3,96	91,0
90	100	46,8	3,7	88,1
120	100	52,3	7,4	86,7

Ek Tablo 5. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi kobalt kazanımları (MBT)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	73,8	87,6	100	100	100	99,2
2	76,0	94,1	100	100	100	98,1
3	82,4	90,0	96,9	97,5	98,9	99,3
4	100	99,5	100	100	100	99,9
5	87,2	89,9	100	100	100	99,6
6	100	100	100	100	100	99,7
7	89,8	100	100	100	99,8	99,8
8	100	100	100	100	100	99,9
9	74,5	90,6	96,3	97,8	99,6	99,4
10	95,9	100	100	100	100	99,9
11	4,9	19,3	37,2	57,6	79,7	92,4
12	96,4	97,4	100	100	100	99,7
13	80,3	93,6	96,1	99,0	100	99,5
14	96,6	100	100	100	100	99,8
15	83,7	91,3	97,5	97,7	99,6	99,7
16	87,7	99,3	100	100	100	99,6
17	87,0	97,5	100	100	100	99,1
18	90,4	96,6	100	100	99,2	99,7
19	86,6	96,6	100	100	96,3	99,8
20	91,01	94,82	100	100	100	99,80

Ek Tablo 6. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi bakır kazanımları (MBT)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	24,1	25,5	28,9	30,6	34,2	38,3
2	32,2	36,6	43,1	47,1	46,7	51,0
3	39,3	46,6	48,2	50,2	58,2	57,1
4	60,4	62,8	70,8	71,8	73,6	75,1
5	15,4	16,3	27,2	40,0	73,6	56,5
6	31,5	39,8	54,7	61,0	67,0	70,8
7	42,6	47,6	55,2	60,6	64,1	68,2
8	54,6	60,9	69,0	72,4	78,1	77,8
9	23,5	27,2	31,4	36,6	40,6	43,4
10	52,9	61,0	68,8	72,6	65,3	77,6
11	0,0	0,1	0,5	2,1	5,7	12,8
12	54,8	57,5	63,8	68,0	71,5	73,1
13	43,2	52,0	59,2	60,0	65,3	66,1
14	37,5	43,0	54,5	70,4	73,5	78,2
15	41,7	44,0	52,2	55,3	73,5	65,1
16	40,7	47,4	55,7	61,1	64,6	69,7
17	41,6	47,4	56,1	60,2	65,4	65,7
18	44,7	50,6	58,5	61,3	66,1	69,5
19	40,8	46,7	57,0	59,2	62,0	67,1
20	40,2	45,4	55,2	60,3	65,1	68,4

Ek Tablo 7. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi gümüş kazanımları (MBT)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	7,41	5,83	5,30	12,9	4,59	6,49
2	21,3	13,2	8,74	10,4	10,8	10,7
3	-	-	20,0	87,8	18,4	10,2
4	46,3	40,1	45,5	34,0	36,2	35,1
5	11,5	8,5	10,5	8,15	8,82	11,9
6	12,0	12,1	15,3	14,5	13,6	14,2
7	54,1	15,0	13,2	12,6	12,5	10,7
8	24,7	22,5	17,5	15,0	11,7	12,1
9	8,60	8,31	3,81	3,47	4,33	1,76
10	22,7	22,2	26,2	26,8	26,6	20,9
11	0,93	0,78	0,82	0	21,5	1,90
12	24,4	21,0	17,0	14,8	11,9	10,8
13	27,0	30,4	22,4	22,7	21,7	13,4
14	12,1	7,54	10,4	12,0	9,36	8,0

Ek Tablo 7'nin devamı

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
15	14,5	12,6	8,51	6,37	6,06	6,06
16	17,4	14,3	11,6	11,9	10,0	9,03
17	26,4	19,7	14,9	14,9	17,4	10,2
18	17,8	14,4	9,92	11,6	18,6	10,3
19	46,3	34,7	30,1	23,4	29,1	18,9
20	24,1	19,6	16,0	14,7	13,0	13,0

Ek Tablo 8. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi demir kazanımları (MBT)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	100	100	100	100	100	99,1
2	99,3	100	100	100	100	99,4
3	100	100	100	98,2	100	99,6
4	100	100	100	100	100	99,8
5	100	98,1	97,6	100	100	99,7
6	100	100	100	100	100	99,7
7	93,9	100	100	100	93,5	99,7
8	100	100	100	100	100	99,7
9	91,1	93,1	95,7	99,3	97,6	96,8
10	100	100	100	100	100	99,8
11	56,4	77,4	87,8	96,0	100	98,9
12	99,6	97,6	100	100	100	100
13	86,6	95,1	100	100	96,9	99,7
14	100	100	100	100	100	99,7
15	95,9	99,7	100	100	100	99,8
16	96,8	100	100	100	100	99,8
17	100	100	100	100	100	99,4
18	98,0	100	100	100	100	99,8
19	99,1	100	100	100	100	99,6
20	100	100	100	100	100	99,7

Ek Tablo 9. Sülfürik asit liçinde farklı oksitleyicilerin metal kazanımlarına etkisi (0,3 M H₂SO₄; 50 °C; 2,7 L/dk Hava)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
5	6,49	0,59	0,84	57,1
10	19,9	0,54	1,00	72,7
20	43,1	2,32	1,22	85,8
30	64,0	4,42	0,94	92,6
45	83,7	12,4	1,61	92,5
60	97,9	22,7	2,83	98,6

Ek Tablo 10. Sülfürik asit liçinde farklı oksitleyicilerin metal kazanımlarına etkisi (0,3 M H₂SO₄; 50 °C; 2,7 L/dk O₂)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
5	42,7	3,36	0,56	69,3
10	75,3	16,5	2,71	90,8
20	100	38,4	14,7	98,1
30	100	57,4	14,9	99,2
45	100	65,0	15,5	100
60	99,8	70,4	15,4	99,7

Ek Tablo 11. Asidik ferrik sülfat liçi kobalt kazanımları (Box-Behnken)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	7,04	21,9	44,9	63,3	78,8	96,1
2	86,0	100	100	100	100	99,7
3	15,7	22,0	40,4	55,5	72,5	90,0
4	86,8	100	100	100	100	99,7
5	3,12	7,12	14,8	23,0	33,4	45,4
6	63,1	94,6	94,8	98,9	100	99,4
7	30,7	43,6	66,1	81,4	95,3	99,6
8	98,1	100	100	100	100	99,8
9	57,5	66,5	78,6	87,5	96,3	98,1
10	42,9	59,1	70,0	76,9	97,3	95,2
11	80,3	95,1	100	99,3	100	99,8
12	81,2	91,8	100	100	100	99,7
13	65,2	77,4	89,3	96,3	96,7	99,5
14	65,3	78,1	90,3	95,2	100	99,7
15	62,7	75,2	100	100	100	99,7

Ek Tablo 12. Asidik ferrik sülfat liçi bakır kazanımları (Box-Behnken)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	0,21	0,25	1,14	2,47	5,66	14,9
2	34,3	38,4	44,1	49,0	56,0	59,4
3	0,19	0,39	1,13	1,61	3,53	7,04
4	33,5	37,9	44,3	48,4	52,0	57,8
5	0,20	0,07	0,54	0,56	1,08	1,72
6	26,8	33,4	37,1	38,4	40,7	42,8
7	0,24	0,30	1,17	3,52	10,6	31,9
8	38,2	43,8	53,9	62,5	73,8	77,1
9	7,27	7,02	7,01	8,38	13,4	17,3
10	7,19	9,51	9,68	9,59	10,4	15,5
11	10,3	17,2	35,5	44,4	58,8	67,5
12	13,9	14,5	23,1	33,2	47,7	60,9
13	7,13	7,46	9,59	16,3	23,2	33,0
14	7,80	7,97	10,5	16,3	23,9	31,2
15	7,76	8,06	9,55	17,6	24,8	32,4

Ek Tablo 13. Asidik ferrik sülfat liçi gümüş kazanımları (Box-Behnken)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	0,63	0,58	0,51	0,62	1,57	8,79
2	9,71	6,91	6,81	9,12	13,0	12,3
3	0	0	0	0	0	0,88
4	5,45	2,61	1,66	1,59	2,19	3,04
5	0	0	0	0	0	0
6	5,33	4,82	1,88	1,33	0,49	0,58
7	0	0	0	0	0,29	1,04
8	7,01	4,45	5,02	7,31	13,1	15,8
9	0	0	0	0	0	1,04
10	0	0	0	0	0	0,77
11	1,12	1,24	1,71	3,37	5,90	6,46
12	0,91	0,80	2,09	2,13	3,57	4,61
13	0	0	0	0	0,65	0,84
14	0	0	0	0	0,69	1,19
15	0	0	0	0	0,53	0,69

Ek Tablo 14. Asidik ferrik sülfat liçi demir kazanımları (Box-Behnken)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	81,9	96,9	106	101	101	98,8
2	37,9	100	100	100	100	97,9
3	80,6	79,1	91,8	95,2	93,4	98,5
4	100	100	100	100	100	100
5	51,6	66,0	73,8	77,2	82,3	91,3
6	100	100	100	100	100	98,5
7	93,9	96,6	99,7	99,8	99,7	99,6
8	100	100	100	100	100	97,8
9	70,7	91,9	98,6	100	100	97,8
10	92,0	100	100	100	100	97,8
11	100	100	100	101	100	99,4
12	100	100	100	100	100	99,2
13	81,1	100	100	100	95,3	99,2
14	95,0	100	100	100	100	99,3
15	94,4	100	100	100	100	99,3

Ek Tablo 15. Asidik ferrik sülfat liçinde hava ve oksijenin metal kazanımlarına etkisi (0,20 M H₂SO₄; 65 mM Fe³⁺; 80 °C)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)		
	Co	Cu	Ag
5	91,4	47,4	14,0
10	102	54,7	9,37
20	103	64,1	12,8
30	103	70,4	13,7
45	102	77,2	16,0
60	99,9	81,9	20,0

Ek Tablo 16. Asidik ferrik sülfat liçinde oksijenin metal kazanımlarına etkisi (0,20 M H₂SO₄; 65 mM Fe³⁺; 80 °C; 2 L/dk O₂)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)		
	Co	Cu	Ag
5	100	47,8	23,6
10	100	58,2	26,1
20	100	67,6	31,0
30	100	73,2	33,3
45	100	96,0	37,7
60	99,9	94,5	43,2

Ek Tablo 17. Asidik ferrik sülfat liğinde havanın metal kazanımlarına etkisi
(0,20 M H₂SO₄; 65 mM Fe³⁺; 80 °C; 2 L/dk Hava)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)		
	Co	Cu	Ag
5	99,4	44,5	11,5
10	100	51,5	8,78
20	100	60,9	11,5
30	100	64,1	14,8
45	100	69,3	13,6
60	99,8	73,8	14,3

Ek Tablo 18. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi kobalt kazanımları (MBT)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	8,80	16,4	28,6	39,6	55,4	68,2
2	23,4	34,5	46,7	56,6	69,8	77,2
3	8,11	11,5	16,1	26,0	33,1	42,6
4	19,2	24,2	38,7	45,2	52,7	57,9
5	7,00	14,3	23,8	41,5	58,8	75,0
6	30,8	45,7	62,0	69,8	80,6	90,5
7	10,3	15,7	20,6	34,4	52,9	67,8
8	20,1	28,3	43,7	53,1	67,8	80,1
9	4,18	7,01	10,8	22,0	39,2	53,6
10	31,0	39,4	58,3	75,4	84,3	92,4
11	17,6	39,0	52,2	66,9	83,7	93,0
12	18,0	21,5	31,7	41,8	55,7	64,6
13	16,4	23,9	37,6	49,7	61,1	69,3
14	16,9	23,3	39,5	52,2	64,9	77,5
15	15,7	21,2	35,3	46,3	59,9	74,5
16	17,5	21,7	40,5	58,4	73,0	84,8
17	16,9	25,3	38,8	49,7	65,4	73,9
18	18,7	21,0	36,0	51,3	63,9	75,3
19	15,5	24,2	39,3	49,2	60,4	71,2
20	16,6	27,2	40,3	52,8	70,2	73,1

Ek Tablo 19. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi bakır kazanımları (MBT)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	4,60	16,4	34,0	49,0	67,2	79,8
2	27,7	39,7	50,8	62,8	76,3	80,6
3	4,85	8,00	19,8	31,3	42,7	52,4
4	21,7	23,2	51,2	59,6	76,9	65,1
5	0	8,09	25,9	45,4	66,1	78,2
6	34,1	54,6	70,5	77,1	81,8	86,1
7	3,85	9,52	25,1	39,7	61,1	76,8
8	27,4	38,0	52,5	63,7	77,7	84,8
9	0	0,29	14,5	30,3	49,7	62,2
10	40,8	53,5	77,6	98,5	96,4	96,0
11	16,6	41,9	60,0	76,3	90,2	96,0
12	19,1	22,9	36,2	51,5	65,1	72,1
13	14,9	23,4	40,4	54,3	65,9	74,2
14	18,7	25,7	42,0	58,5	68,1	79,9
15	15,7	25,5	42,8	55,5	71,5	78,8
16	15,3	21,3	49,9	70,4	81,7	89,4
17	17,3	31,5	46,8	54,9	70,9	78,0
18	15,6	26,8	49,0	63,1	70,2	79,6
19	16,5	24,3	47,7	59,2	70,1	80,8
20	14,6	27,8	47,9	65,9	80,3	82,8

Ek Tablo 20. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi gümüş kazanımları (MBT)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	2,92	5,99	9,30	13,72	23,3	32,5
2	13,7	15,9	19,0	23,4	30,3	37,5
3	2,81	4,21	7,62	10,4	13,3	16,6
4	29,0	17,3	18,0	20,7	25,6	34,2
5	1,39	2,63	6,09	12,1	20,8	31,7
6	18,2	16,8	22,7	28,9	35,6	61,7
7	2,60	3,78	8,21	14,4	25,5	41,6
8	9,3	10,7	17,0	22,5	32,6	49,6
9	0	0,80	3,17	6,35	9,65	13,5
10	19,5	20,8	32,8	47,9	62,7	78,2
11	14,8	54,9	12,9	12,5	32,9	39,3
12	14,1	66,5	-	-	-	58,2
13	3,93	4,33	9,51	8,46	11,4	77,3
14	6,13	6,29	10,7	16,2	25,9	40,4

Ek Tablo 20'nin devamı

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
15	2,60	3,30	5,74	7,52	33,0	63,5
16	4,89	5,82	25,9	22,4	32,3	47,4
17	7,67	7,78	12,0	14,7	22,5	30,6
18	5,71	7,58	13,7	19,5	28,6	39,9
19	13,6	12,9	17,8	19,4	26,2	37,1
20	6,39	8,54	15,3	21,7	32,4	43,2

Ek Tablo 21. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçi demir kazanımları (MBT)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	77,3	88,0	96,3	97,4	100	99,0
2	85,2	100	97,6	98,0	100	99,5
3	55,6	60,7	70,5	78,2	92,8	93,3
4	75,8	82,3	99,7	100	100	97,4
5	93,6	93,5	99,4	99,1	98,8	98,2
6	99,7	100	100	100	98,6	99,6
7	70,6	81,2	94,6	93,4	96,5	97,0
8	86,0	91,2	97,6	94,4	97,6	98,2
9	53,2	67,7	83,2	90,7	92,2	95,4
10	95,4	96,3	100	100	100	99,8
11	90,8	100	98,6	97,8	99,3	99,9
12	68,9	90,5	89,6	92,0	96,0	96,4
13	72,8	83,4	92,0	97,9	96,6	97,5
14	89,6	97,1	100	100	100	98,2
15	83,6	86,9	93,9	93,1	97,4	98,0
16	85,2	88,2	91,0	93,9	94,1	99,3
17	85,4	100	95,8	95,0	99,5	96,8
18	85,2	87,6	99,9	99,3	96,7	97,3
19	89,5	90,6	95,1	97,1	98,8	97,7
20	87,1	96,9	100	100	100	98,2

Ek Tablo 22. Sülfat/klorür (Bakır(II) yok) liçinde metal kazanımları (0,5 M H₂SO₄; 1,25 M Cl⁻)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
5	1,39	1,02	0,60	23,6
10	1,71	1,56	0,30	30,3
20	3,25	3,69	0,62	47,3
30	7,25	9,22	32,8	68,9
45	19,4	25,3	3,98	90,8
60	28,2	35,4	6,3	92,1

Ek Tablo 23. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde havanın metal kazanımlarına etkisi (0,5 M H₂SO₄; 1,25 M Cl⁻; 26,3 mM Cu²⁺; 1 L/dk Hava)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
5	1,39	1,0	0	21,1
10	1,79	1,8	0	29,8
20	4,37	5,70	0,52	47,9
30	17,8	21,0	4,66	78,5
45	61,8	70,2	29,2	100
60	74,0	84,3	39,4	99,5

Ek Tablo 24. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde havanın metal kazanımlarına etkisi (0,5 M H₂SO₄; 1,25 M Cl⁻; 26,3 mM Cu²⁺; 2 L/dk Hava)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
5	1,96	2,50	1,92	25,3
10	2,68	3,73	2,56	38,4
20	8,16	12,5	4,83	61,0
30	34,9	39,4	15,0	89,5
45	68,5	75,8	34,2	100
60	86,2	90,2	46,5	99,1

Ek Tablo 25. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde oksijenin metal kazanımlarına etkisi (0,5 M H₂SO₄; 1,25 M Cl⁻; 26,3 mM Cu²⁺; 1 L/dk O₂)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
5	3,25	6,4	2,39	32,4
10	9,91	17,1	4,60	60,7
20	45,2	50,4	22,8	89,7
30	66,9	73,3	40,1	95,9
45	87,0	90,5	49,2	99,0
60	88,1	94,6	61,0	99,9

Ek Tablo 26. Asidik bakır(II) sülfat katkılı klorür liçinde oksijenin metal kazanımlarına etkisi (0,5 M H₂SO₄; 1,25 M Cl⁻; 26,3 mM Cu²⁺; 2 L/dk O₂)

Süre (dk)	Metal Kazanımı (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
5	3,19	5,8	1,7	32,5
10	18,8	23,5	8,6	67,0
20	57,6	63,1	28,5	93,7
30	79,2	84,9	42,2	99,3
45	91,7	93,4	53,2	95,4
60	97,0	97,7	59,0	99,9

Ek Tablo 27. Asidik bakır(II) klorür liçi kobalt kazanımları (Tam faktöriyel)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	3,50	7,10	15,6	24,8	42,1	57,7
2	32,0	47,0	61,7	73,6	82,9	89,3
3	3,17	5,53	6,59	8,85	12,7	16,1
4	24,5	30,7	39,8	45,8	50,9	56,9
5	4,54	6,70	10,5	23,6	41,4	56,3
6	27,1	37,7	52,9	62,8	72,9	80,0
7	4,54	6,86	13,1	17,1	27,7	39,7
8	31,3	39,7	54,4	61,0	68,1	75,5

Ek Tablo 28. Asidik bakır(II) klorür liçi bakır kazanımları (Tam faktöriyel)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	0	2,74	16,2	30,4	48,4	67,0
2	26,8	43,1	62,7	73,2	82,3	88,9
3	6,66	8,02	8,46	9,24	12,6	15,7
4	29,3	35,4	39,4	43,3	48,9	53,0
5	0	0	1,03	13,8	30,1	43,3
6	27,2	41,1	59,4	68,2	74,2	80,8
7	0	0	0	4,5	13,5	24,7
8	27,5	31,5	48,7	57,2	60,5	71,3

Ek Tablo 29. Asidik bakır(II) klorür liçi gümüş kazanımları (Tam faktöriyel)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	1,17	1,50	3,13	6,83	10,9	15,1
2	20,0	24,7	30,5	35,9	35,8	34,6
3	2,78	2,10	1,12	2,13	3,06	3,13
4	19,8	18,1	17,5	16,8	19,7	23,1
5	0	0	0,91	3,62	6,68	11,4
6	7,42	8,34	10,6	17,9	18,5	30,1
7	5,27	0,34	0,48	0,80	1,97	3,29
8	19,5	21,4	21,0	25,3	32,6	46,3

Ek Tablo 30. Asidik bakır(II) klorür liçi demir kazanımları (Tam faktöriyel)

Deney No.	Metal Kazanımı (%)					
	5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
1	55,9	74,2	91,7	94,8	99,1	98,9
2	89,5	100	100	100	100	99,5
3	27,7	50,2	51,9	59,8	67,5	72,6
4	72,7	80,2	90,4	93,9	90,8	93,1
5	67,2	69,7	80,1	96,7	97,3	96,9
6	100	100	100	100	100	99,5
7	44,9	55,8	68,3	77,3	90,2	88,4
8	85,1	90,8	100	100	96,5	97,8

Ek Tablo 31. Asidik bakır(II) klorür liçinde havanın metal kazanımlarına etkisi (0,5 M HCl; 3 M NaCl; 20 °C; 4 mM CuCl₂; 2 L/dk Hava)

Süre (dk)	Metal İçeriği (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
5	3,46	8,18	2,80	41,4
10	4,69	9,25	1,88	43,0
20	22,0	17,1	6,26	86,3
30	16,5	26,0	8,13	74,8
45	42,0	50,4	23,3	88,2
60	65,4	72,8	50,8	96,4

Ek Tablo 32. Asidik bakır(II) klorür liçinde oksijenin metal kazanımlarına etkisi (0,5 M HCl; 3 M NaCl; 20 °C; 4 mM CuCl₂; 2 L/dk O₂)

Süre (dk)	Metal İçeriği (%)			
	Co	Cu	Ag	Fe
5	6,80	16,3	6,73	37,1
10	12,5	27,0	11,8	53,0
20	39,0	52,0	30,3	80,9
30	62,0	70,4	55,5	91,6
45	80,2	85,5	73,8	96,3
60	89,7	91,1	84,2	97,6

Ek Tablo 33. H₂SO₄ liç çözeltisinden farklı pH seviyelerinde metallerin çöktürme verimleri

pH	Metal Çöktürme Verimi (%)			
	Fe	Co	Cu	Ag
2,5	6,57	0	9,74	0
3,0	81,5	4,08	11,3	0
3,5	96,1	0	8,13	10,2

Ek Tablo 34. H₂SO₄ liç çözeltisinden götit çöktürme sonrası metal çöktürme verimleri

Süre (sa.)	Metal Çöktürme Verimi (%)			
	Fe	Co	Cu	Ag
1	24,7	0	0	58,1
2	46,6	0	1,48	85,5
4	88,5	9,59	17,1	10,6
6	99,9	22,4	35,3	81,3

Ek Tablo 35. Götüt olarak çöktürme sırasındaki düşen (okunan), yükseltlen (ayarlanan) pH değlerleri ve $E_{Ag/AgCl}$ değışimi

Süre (sa.)	pH	$E_{Ag/AgCl}$	Ayarlanan pH
Başlangıç	3,47	226	-
1	2,18	315	3,44
2	2,45	295	3,70
3	2,70	-	3,50
4	2,08	336	3,50
5	3,10	-	3,50
6	3,08	350	-

Ek Tablo 36. H_2SO_4 liç çözeltisinden jarosit olarak çöktürme sonrası metal çöktürme verimleri

Süre (sa.)	Metal Çöktürme Verimi (%)			
	Fe	Co	Cu	Ag
1	9,22	9,31	8,61	97,2
2	20,9	7,86	11,7	85,5
4	82,2	7,38	18,9	92,7
6	94,5	11,25	20,5	92,9

Ek Tablo 37. Jarosit olarak çöktürme sırasındaki düşen (okunan), yükseltlen (ayarlanan) pH değlerleri ve $E_{Ag/AgCl}$ değışimi

Süre (sa.)	pH	$E_{Ag/AgCl}$	Ayarlanan pH
Başlangıç	1,57	540	-
1	1,05	541	1,48
2	1,32	522	1,43
3	1,08	514	1,51
4	1,32	483	1,52
5	1,32	454	1,43
6	1,58	440	-

Ek Tablo 38. H_2SO_4 liç çözeltisinden NaCl ile gümüş ve NaOH ile demir çöktürme verimleri

Deney	Metal Çöktürme Verimi (%)			
	Fe	Co	Cu	Ag
NaCl ile çöktürme	5,32	5,37	4,46	98,9
pH 3,5	99,4	0,69	8,84	-

Ek Tablo 39. H_2SO_4 liç çözeltisinden NaOH ile bakır ve kobalt çöktürme verimleri (1. Proses)

Deney	Metal Çöktürme Verimi (%)	
	Co	Cu
pH 5,5-5,8	2,34	89,4
pH 8,5-9	100	-

Ek Tablo 40. H_2SO_4 liç çözeltisinden kobaltın $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile çöktürülmesi sonrası metal çöktürme verimleri (2. Proses)

Süre (sa.)	Metal Çöktürme Verimi (%)	
	Co	Cu
1	28,4	1,05
2	66,2	4,66
3	94,4	9,14
4	99,7	22,3

Ek Tablo 41. H_2SO_4 liç çözeltisinden kobaltın $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile çöktürülmesinde düşen (okunan), yükseltlen (ayarlanan) pH değerleri ve $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ değişimi

Süre (sa.)	pH	$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	Ayarlanan pH
Başlangıç	3,61	410	0
1	1,78	970	3,84
2	1,96	720	3,78
3	2,22	880	3,73
4	3,44	460	0

Ek Tablo 42. HCl liç çözeltisinden NaOH ile (farklı pH seviyelerinde) metallerin çöktürme verimleri

pH	Metal Çöktürme Verimi (%)			
	Fe	Cu	Co	Ag
2,7	100	0	3,15	2,02
5,5-5,8	-	100	20,7	17,4
8,5-9	-	-	100	9,76

ÖZGEÇMİŞ

Fırat AHLATCI Lise eğitimini Çorum Atatürk Lisesi'nde (Yabancı Dil Ağırlıklı) tamamladı. Lisans eğitimini Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde (2008-2012) tamamladı. Yüksek Lisans eğitimine 2013 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladı ve 2014 yılında Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2016 yılında aynı anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 2022 yılında enstitüdeki görevinden ayrılarak Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı'na Proses ve Ürün Araştırma-Geliştirme Sorumlusu olarak atandı. 4 adet SCI olmak üzere toplam 10 adet hakemli dergilerde basılmış makalesi ve ulusal/uluslararası 14 adet bildirisi bulunmaktadır. 1 adet uluslararası olmak üzere 4 adet TÜBİTAK projesinde bursiyer, 4 adet üniversite bünyesinde gerçekleştirilen Bilimsel Araştırma Projesi'nde ise araştırmacı olarak görev almıştır.

Doktora Tezi Kapsamında Yapılan Yayınlar

Ahlatcı, F., Celep, O., Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2021. Mermer Üretiminde Kullanılan Soket Atıklarından Sülfürik Asit Liçiyile Metallerin ve Sentetik Elmasın Geri Kazanımı, Bilimsel Madencilik Dergisi, 60, 2, 89-96.