

**BAKIR ANOT ÇAMURLARINDAKİ Au, Ag ve Cu  
METALLERİNİN GERİ KAZANIMINDA ÇEVREYE  
DUYARLI YENİ ÇÖZÜCÜLERİN ARAŞTIRILMASI**

**Mehmet Ali TOPÇU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı**

**Yrd. Doç. Dr. Aydın RÜŞEN**

**Aralık-2016**

**T.C**  
**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR ANOT ÇAMURLARINDAKİ Au, Ag ve Cu METALLERİNİN GERİ  
KAZANIMINDA ÇEVREYE DUYARLI YENİ ÇÖZÜCÜLERİN  
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Mehmet Ali TOPÇU**

**Anabilim Dalı: İleri Teknolojiler**  
**Programı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Aydın RÜŞEN**

**KARAMAN-2016**

## TEZ ONAYI

Mehmet Ali TOPÇU tarafından hazırlanan “**Bakır anot çamurlarındaki Au, Ag ve Cu metallerinin geri kazanımında çevreye duyarlı çözücülerin araştırılması**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Jüri Üyeleri

İmza

Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM  
(Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fak.  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL  
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fak.  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Yrd. Doç. Dr. Aydın RÜŞEN  
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fak.  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Tez Savunma Tarihi: 23.12.2016

**Yukarıdaki sonucu onaylıyorum**

Doç. Dr. Ahmet İPEK  
Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Mehmet Ali TOPÇU

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BAKIR ANOT ÇAMURLARINDAKİ Au, Ag ve Cu METALLERİNİN GERİ KAZANIMINDA ÇEVREYE DUYARLI YENİ ÇÖZÜCÜLERİN KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Mehmet Ali TOPÇU

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Aralık, 2016, 79 sayfa

Bu tez çalışmasında, içerdiği değerli metal miktarı sebebiyle önemli endüstriyel atık sınıfına giren anot çamurundan altın, gümüş ve bakır metallerinin geri kazanılması için üstün kimyasal özelliklere sahip olan iyonik sıvılardan 1-bütül-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat ([Bmim]HSO<sub>4</sub>) ve 1-etil-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat ([Emim]HSO<sub>4</sub>) çözücüleri liç ajanı olarak seçilmiştir. Anot çamurunun fiziksel, kimyasal, mineralojik ve termal özellikleri araştırılarak bu atıktan değerli metallerin geri kazanımında optimum kazanım koşulları Taguchi yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı ile bakır geri kazanımı için optimum koşullar; iyonik sıvı konsantrasyonu: %60, sıcaklık: 50 °C, süre: 2 saat ve katı/sıvı oranı: 1/25 g/ml olarak tespit edilmiş ve bu şartlar altında %87,52 bakır geri kazanımı değerine ulaşılmıştır. Aynı iyonik sıvı ile % 97,32 altın geri kazanımı; %80 iyonik sıvı konsantrasyonu, 95 °C sıcaklık, 1/25 katı/sıvı oranı ve 4 saat liç süresi optimum şartlarında elde edilmiştir. [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanarak yapılan deneylerde bakır geri kazanım için optimum koşullar; %60 iyonik sıvı konsantrasyonu, 95 °C sıcaklık, 2 saat süre ve 1/20 katı/sıvı oranı olarak belirlenmiş olup bu şartlar altında bakır geri kazanımı %55,03 olarak elde edilmiştir. [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanarak %82,97 oranında altın geri kazanımı elde edilen çalışmalarda ise optimum koşullar; %80 iyonik sıvı konsantrasyonu, 75 °C sıcaklık, 4 saat liç süresi ve 1/25 katı/sıvı oranı olarak tespit edilmiştir. Her iki iyonik sıvı ile yapılan deneyler sonrasında elde edilen gümüş geri kazanım oranları oldukça düşük kalmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Metal Geri Kazanımı, İyonik Sıvı, Taguchi Yöntemi, Anot Çamuru

## **ABSTRACT**

**Ms. Thesis**

### **INVESTIGATION OF ENVIRONMENTALLY SENSITIVE NEW SOLVENTS ON RECOVERIES of Au, Ag and Cu METALS FROM COPPER ANODE SLIME**

**Mehmet Ali TOPÇU**

**Karamanoglu Mehmetbey University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Advanced Technologies**

**Supervisor: Assistant Prof. Dr. Aydın RÜŞEN**

**Aralık, 2016, 79 pages**

In this study, 1-butyl-3-methyl imidazolium hydrogen sulphate ([Bmim]HSO<sub>4</sub>) and 1-ethyl-3-methyl imidazolium hydrogen sulphate ([Emim]HSO<sub>4</sub>) ionic liquids with superior chemical properties were chosen as leaching agents to recover gold, silver and copper from anode slime which is classified as a valuable waste with high amount of precious metals. After investigation of its physical, chemical, mineralogical and thermal properties, the optimum conditions for recovery of valuable metals from the anode slime were determined by using Taguchi optimization method. According to the results, the optimum conditions for copper recovery by [Bmim]HSO<sub>4</sub> ionic liquid were determined as 60% ionic liquid concentration, 50 °C temperature, 2 hours leaching duration and 1/25 g/ml solid/liquid ratio. 87.52 % copper recovery ratio was achieved under these optimum conditions. With the same ionic liquid, 97.32% gold recovery was obtained under the following optimum conditions; 80% ionic liquid concentration, 95 °C temperature, 4 hours leaching duration and 1/25 g/ml solid/liquid ratio. The optimum conditions for copper recovery performed by [Emim]HSO<sub>4</sub> ionic liquid were determined as: 60% liquid concentration, 95 °C leaching temperature, 2 hours leaching duration and 1/20 g/ml solid/liquid ratio. At the optimum condition 55.03% copper recovery was obtained. The optimum conditions for gold recovery with [Emim]HSO<sub>4</sub> ionic liquid were found to be 80% ionic liquid concentration, 75 °C leaching temperature, 4 hours leaching duration and 1/25 g/ml solid/liquid ratio. 82.97% gold recovery was obtained under these optimum conditions. The silver recovery ratios obtained after experiments with both ionic liquids remained very low.

**Keywords:** Metal Recovery, Ionic Liquid, Taguchi Method, Anode Slime

## ÖN SÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca benden hiçbir yardımı esirgemeyen saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Aydın RÜŞEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen saygı değer hocam Doç. Dr. Uğur KÖKLÜ'ye, deney sonuçlarının belirlenmesinde zamanını esirgemeyen Uzman Hacer Sibel KARAPINAR hanım efendiye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimim bir bölümünde bilgi ve birikimini benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Necmettin TARAKÇIOĞLU'na ve Arş. Gör. Harun SEPET'e teşekkür ederim.

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne 04-YL-15 nolu projemize verdiği maddi destekten ötürü dolayı teşekkür ederim.

Bu güne kadar, bana maddi manevi her türlü desteği veren aileme can-ı gönülden teşekkür ederim.

Mehmet Ali TOPÇU  
Aralık-2016

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>ÖN SÖZ</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. ENDÜSTRİYEL ATIKLAR VE GERİ KAZANIM</b> .....	3
<b>3. BAKIR ÜRETİMİ VE ANOT ÇAMURU</b> .....	6
3.1. Bakır Üretimi.....	6
3.2. Anot Çamuru.....	11
<b>4. İYONİK SIVILAR VE UYGULAMA ALANLARI</b> .....	15
4.1. İyonik Sıvılar.....	15
4.2. İyonik Sıvıların Özellikleri.....	17
4.3. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları.....	18
4.4. İyonik Sıvıların Geri Kazanımı.....	19
<b>5. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	21
<b>6. MATERYAL VE METOD</b> .....	30
6.1. Kullanılan İyonik Sıvılar.....	30
6.2. Anot Çamuru.....	31
6.3. Metod.....	32
6.3.1. Anot Çamurunun Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar.....	32
6.3.2. Çalışmada Kullanılan Optimizasyon Yöntemi.....	33
6.3.3. Varyans Analizi.....	38
6.3.4. Uygulanan Deney Prosedürü.....	39
<b>7. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	42
7.1. Anot Çamurunun Karakterizasyonu.....	42
7.1.1. Anot Çamurunun Fiziksel Karakterizasyonu.....	42
7.1.2. Anot Çamurunun Kimyasal Karakterizasyonu.....	43
7.1.3. Anot Çamurunun Mineralojik Karakterizasyonu.....	45
7.1.4. Anot Çamurunun Termal Davranışı.....	46



7.2. [Bmim]HSO <sub>4</sub> İyonik Sıvısı Kullanılarak Yapılan Çalışmalar .....	48
7.2.1. Bakır Geri Kazanımı .....	48
7.2.2. Altın Geri Kazanımı.....	53
7.2.3. Gümüş Geri Kazanımı .....	57
7.3. [Emim]HSO <sub>4</sub> İyonik Sıvı Kullanılarak Yapılan Çalışmalar .....	59
7.3.1. Bakır Geri Kazanımı .....	59
7.3.2. Altın Geri Kazanımı.....	63
7.3.3. Gümüş Geri Kazanımı .....	67
<b>8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>68</b>
<b>9. KAYNAKLAR .....</b>	<b>71</b>
<b>10. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>78</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 2.1.</b> Farklı metal sektörlerinde ortaya çıkan atıklar .....	3
<b>Çizelge 2.2.</b> Demir-çelik üretiminde birincil kaynak yerine hurda demir veya çelik kullanımında sağlanan yararlar .....	4
<b>Çizelge 2.3.</b> Farklı sektörlerde geri dönüşümün sağlayacağı enerji tasarrufları.....	5
<b>Çizelge 3.1.</b> Bakır üretiminde kullanılan mineraller, kimyasal formülleri ve bakır içerikleri .....	6
<b>Çizelge 3.2.</b> Dünya genelinde farklı rafinerilerde oluşan anot çamurlarının kimyasal analizi .....	12
<b>Çizelge 3.3.</b> Anot çamuru bünyesinde bulunabilecek elementler ve fazları.....	13
<b>Çizelge 4.1.</b> Farklı çalışmalarda kullanılan iyonik sıvılar, kısa isimleri ve kimyasal yapıları.....	16
<b>Çizelge 4.2.</b> İyonik sıvıların kullanım alanları .....	19
<b>Çizelge 4.3.</b> İyonik sıvı geri kazanma yöntemleri .....	20
<b>Çizelge 6.1.</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan iyonik sıvıların özellikleri.....	30
<b>Çizelge 6.2.</b> Anot çamurundan değerli metallerin kazanılmasında incelenen parametreler ve seviyeleri .....	34
<b>Çizelge 6.3.</b> Anot çamurundan değerli metallerin kazanılmasında takip edilen 116 deney düzeneği.....	35
<b>Çizelge 7.1.</b> Anot çamurunun fiziksel özellikleri .....	42
<b>Çizelge 7.2.</b> Anot çamurunun kimyasal yapısı .....	43
<b>Çizelge 7.3.</b> [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için takip edilen L116 deney düzeneği, her bir deney için bakır geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri.....	48
<b>Çizelge 7.4.</b> [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri. ....	50
<b>Çizelge 7.5.</b> [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak elde edilen bakır geri kazanımı için optimum koşullar, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır geri kazanım oranları.....	51
<b>Çizelge 7.6.</b> [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan yapılan bakır geri kazanımı için varyans analizi.....	51

<b>Çizelge 7.7.</b> [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği, her bir deney için altın geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri.....	53
<b>Çizelge 7.8.</b> [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri. ....	55
<b>Çizelge 7.9.</b> [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak elde edilen altın geri kazanımı için optimum koşullar, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen altın geri kazanım oranları.....	55
<b>Çizelge 7.10.</b> [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan altın geri kazanımı için yapılan varyans analizi. ....	56
<b>Çizelge 7.11.</b> [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan gümüş geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği, her bir deney için gümüş geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri.....	57
<b>Çizelge 7.12.</b> [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği, her bir deney için bakır geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri.....	59
<b>Çizelge 7.13.</b> [Emim]hso <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri. ....	61
<b>Çizelge 7.14.</b> [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak elde edilen bakır geri kazanımı için optimum koşullar, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır geri kazanım oranları.....	61
<b>Çizelge 7.15.</b> [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan yapılan bakır geri kazanımı için varyans analizi.....	62
<b>Çizelge 7.16.</b> [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği ve her bir deney için altın geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri.....	63
<b>Çizelge 7.17.</b> [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri. ....	65
<b>Çizelge 7.18.</b> [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak elde edilen altın geri kazanımı için optimum koşullar, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen altın geri kazanım oranları.....	65
<b>Çizelge 7.19.</b> [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan altın geri kazanımı için varyans analizi. ....	66
<b>Çizelge 7.20.</b> [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği ve her bir deney için gümüş geri kazanım oranları.....	67

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekiller</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. Türkiye bakır yatakları.....	7
Şekil 3.2. Pirometalurjik yöntemle sülfürlü cevherlerden metalik bakır üretimi.....	9
Şekil 3.3. Bakırın elektro-rafinasyon aşaması ve anot çamurunun oluşumu .....	10
Şekil 3.4. Anot çamuru değerlendirilmesinde kullanılan yöntemler.....	14
Şekil 4.1. (a) Erimiş KCl; (b) İyonik sıvı ve (c) Sulu kcl yapılarının şematik diyagramı.....	15
Şekil 4.2. Temel iyonik sıvılarının şematik gösterimi .....	17
Şekil 5.1. Belirli liç şartları altında alkil-metil-imidazolium hidrojen sülfat iyonik sıvısı içinde n-alkil grup zincir uzunluğu ile cevherden altın geri kazanımının değişimi (c4=butil, c5=pentil, c6=hekzil, c7=heptil, c8=oktil)	26
Şekil 6.1. [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısının moleküler yapısı .....	31
Şekil 6.2. [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısının moleküler yapısı .....	31
Şekil 6.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan öğütülmüş anot çamuru.....	32
Şekil 6.4. Küpelasyon yöntemi a) altın içeren örneklerin kuru çözücüler kullanılarak eritilmesi, b) eriyik çözeltinin kalıplara dökülmesi, c) kıymetli metallerin kurşunda toplanması, d) kurşunun uzaklaşması ile elde edilen kıymetli metal incisi.....	33
Şekil 6.7. Örnek bir proses ait taguchi performans istatistik grafikleri ve pik noktaları (optimum koşul A:4, B:4, C:3, D:4) .....	37
Şekil 6.8. Kullanılan deney düzeneği a) liç deney düzeneği, b) süzme düzeneği.....	40
Şekil 7.1. Anot çamuruna ait xrd deseni .....	45
Şekil 7.2. Anot çamuruna ait termal analiz eğrileri .....	46
Şekil 7.3. [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri .....	49
Şekil 7.4. [Bmim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri .....	54
Şekil 7.5. [Emim]HSO <sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri .....	60

**Şekil 7.6.** [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri ..... 64

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
[Bmim]HSO <sub>4</sub>	1-bütül-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat
[Emim]HSO <sub>4</sub>	1-etil-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat
[Bmim]Cl	1-bütül-3-metil imidazolyum klorür
ANOVA	Varyans analizi
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif olarak eşleşmiş kütle spektroskopisi
XRD	X-ışınları difraktometresi
TG	Termogravimetrik analiz
DTA	Differansiyel termal analiz
DSC	Differansiyel taramalı analiz
gr	gram
ml	mililitre
rpm	devir sayısı

## 1. GİRİŞ

Elektronik, otomotiv, enerji, ulaşım ve yapı gibi alanlarda artan teknolojik gelişmeler ve kaçınılmaz nüfus artışı ile birlikte demir ve demir-dışı metallere duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır ve buna bağlı olarak bu metallerin rezervleri sürekli olarak azalmaktadır. Bu sebeple, giderek tükenmekte olan kaynakların verimli bir şekilde çıkarılması ve metallerin eldesinde/üretiminde ikincil kaynaklar olarak adlandırılan endüstriyel atıkların geri kazanımı giderek önem arz etmektedir. Ayrıca, gerek içerdiği değerli metal oranlarının yüksekliği ve gerekse de çevreye olan olumsuz etkilerinin bertaraf edilmesi için var olan milyonlarca ton endüstriyel atığın değerlendirilmesi de zorunlu hale gelmektedir (Kıyak ve ark., 1999; Gorai ve Jana, 2003; Ruşen ve ark., 2008).

Endüstriyel atıklar metal üretim proseslerine göre farklılıklar göstermektedir. Örneğin, alüminyum endüstrisinde; kırmızı çamur, uçucu kül, bakır endüstrisinde; hurda, cüruf, uçucu toz, anot çamuru, flotasyon atığı, çinko endüstrisinde; liç artığı, çinko atığı, filtre keki, kurşun endüstrisinde; cüruf ve uçucu toz, gibi birçok katı atık çeşidi mevcuttur (Agrawal ve ark., 2004).

Günümüzde endüstriyel atıklardan geri kazanım işlemi (recovery-recycling) kırma, öğütme, ayırma gibi bir takım ön işlemlerle birlikte pirometalurjik olarak yüksek sıcaklıklarda metal konsantresini indirgeme prosesi ile ve/veya hidrometalurjik yolla çözünme, ayırma ve arıtma kademeleri sayesinde çözücü ortamdan metal geri kazanımı yöntemleri ile yapılmaktadır (Park ve ark., 2014).

Pirometalurji temelli metal üretim endüstrisinde; yüksek ısı/enerji gerekliliği yanında, toz, cüruf ve eritme işleminde ortaya çıkan atık gaz gibi çevresel sorunların varlığı genellikle atıkların değerlendirilmesinde bu yöntemi ikinci plana itmektedir (Jha ve ark., 2001).

Bu sebeple, birçok demir-dışı metal atığının değerlendirilmesinde hidrometalurjik yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin sulu asitler ve alkaliler; metal oksitleri, sülfatları ve silikatları çözmek için kullanılırken titanyum ve alüminyum gibi refrakter metalleri cevherlerinden çıkarmak için bazı yüksek sıcaklıkta eriyen tuzlar kullanılmaktadır (Tian ve ark., 2010). Ancak, hidrometalurjik yolla cevherden veya atıktan metal eldesinde; çok miktarda çözücü (genellikle asit) tüketimi, çözücü atığının

geri dönüşümü sorunu, siyanür içerikli çözücülerin kullanımıyla çevreye/doğaya zarar verilmesi ve bazı liç yöntemlerinde metal kazanımının çok uzun zaman alması gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Hidrometalurjik yöntemdeki bu olumsuz etkenleri göz önünde bulunduran araştırmacıların özellikle çevreye/doğaya daha duyarlı, yüksek verimle metal kazanımı için uygun, düşük sıcaklıkta çalışabilecek ve aynı zamanda ekonomik bir çözücü arayışı sürekli devam etmektedir. Düşük buhar basıncı, kimyasal/elektrokimyasal/termal kararlılık, çevre duyarlılığı (green solvent) gibi üstün özelliklere sahip olmalarından dolayı “iyonik sıvılar” (ionic liquids-ILs) en umut verici aday olarak öngörülmektedir. (Park ve ark., 2014; Tian ve ark., 2010)

2000’li yılların başında kullanım/uygulama alanı polimer sentezleme ile sınırlı olan iyonik sıvılar sonraki yıllarda reaksiyon katalizörü, enerji depolama aygıtlarında elektrolit, CO<sub>2</sub> adsorbsiyonu, biosensör, ayırma/ekstraksiyon (özütleme) maddesi (agent), yağlayıcı/kaydırıcı (lubricant) gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada, bakır tel üreten bir fabrikadan temin edilen anot çamurundan hidrometalurjik yöntemle laboratuvar ortamında altın, gümüş ve bakır metalleriningeri kazanılması hedeflenmiştir. Geri kazanım işlemlerinde liç ajanı olarak son zamanlarda ön plana çıkan iyonik sıvılar kullanılmıştır. Sonuç olarak, bakır, altın ve gümüş metallerinin geri kazanımı için muhtemel proses parametreleri belirlenmiştir.



## 2. ENDÜSTRİYEL ATIKLAR VE GERİ KAZANIM

Son yıllarda ülkemizde ve dünyada gerçekleşen hızlı ekonomik büyüme, teknolojik gelişmeler, sanayileşme, kentleşme, nüfus artışı ve refah seviyesinin yükselmesi ile ortaya çıkan atık miktarı giderek artmaktadır. Diğer tüm sektörlerde olduğu gibi metalurjik prosesler sonunda da birçok endüstriyel atık yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Endüstriyel atıklar kökenlerine ve özelliklerine göre kimyasal yapısında bulunan ağır metallerin varlığı nedeniyle çevreye zararları olan ve içerdiği değerli metal miktarının çokluğundan ötürü ekonomik değerleri olan ve bu sebepten dolayı dikkatle incelenmesi gereken metal kaynaklardır. Her bir metal sektörüne göre farklılık arz eden endüstriyel atıklar, birçok metal için ikincil kaynak olarak göz önüne alınmasına karşın bazı değerli metaller için ise birincil kaynak olarak görülmektedir (Veglio ve ark., 2003). Çizelge 2.1’de farklı metal sektörlerinde ortaya çıkan atıklar listelenmiştir.

**Çizelge 2.1.** Farklı metal sektörlerinde ortaya çıkan atıklar (Agrawal ve ark., 2004)

Endüstri	Atık Çeşidi
Demir	Cüruf ve Hurda
Alüminyum	Kırmızı çamur, uçucu kül
Bakır	Hurda bakır, cüruf, flotasyon atığı, anot çamuru
Çinko	Filtre keki, liç artığı, çinko atığı,
Kurşun	Cüruf ve Uçucu toz

Atıkların çevreye zarar vermeden yok edilmesi, olabildiğince az atık üretimi ve ekonomiye kazandırılması için “atık yönetimi yaklaşımı” gerektirmektedir. Atık yönetimi kapsamında meydana gelen süreçlerde; tehlikeli ve tehlikesiz atıkların azaltılması, kaynağında ayrı toplanması, ara depolanması, atıkların taşınması, geri kazanılması, geri dönüştürülmesi ve bertarafı yer almaktadır (Yılmaz & Bozkurt, 2010). Çevre koruma politikaları arasında önemli bir konuma sahip olan atık yönetim stratejilerinin, doğal kaynakların hızla tüketilmesinin önlenmesi ve meydana gelen atıkların çevre ve insan sağlığı için tehdit olmaktan çıkması, ülke ekonomisi için bir katma değer oluşturma gibi hedefleri bulunmaktadır. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de atık yönetim stratejileri öncelikli bir politika olarak benimsenmiş ve “sürdürülebilir kalkınma” yaklaşımının temelini oluşturmaktadır (BSTB, 2014).

Doğal kaynakların sınırsız olduğu ve aynı zamanda kendilerini yenileme kapasitelerinin sınırlı olduğu düşünülürse, sürdürülebilir kalkınma çerçevesinde atık yönetimi; geri dönüşüm ve geri dönüşümün ekonomik etkileri ön plana çıkmaktadır. Atık yönetiminin en önemli unsurlarından geri dönüşüm; değerlendirilebilir atıkların çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal yöntemler ile ikincil hammaddeye dönüştürülerek tekrar üretim sürecine dâhil edilmesi olarak tanımlanmaktadır (BSTB, 2014). Atıkların geri dönüşümü, kaynak verimliliği sağlamanın yanı sıra, geri dönüşüme önem veren endüstriyel işletmelere ve ülkelere önemli ölçüde ekonomik katkı ve enerji tasarrufu sağlamaktadır. Çizelge 2.2’de çelik üretiminde birincil kaynak yerine hurda demir veya çelik kullanımının yararları özetlenmiştir.

**Çizelge 2.2.** Demir-çelik üretiminde birincil kaynak yerine hurda demir veya çelik kullanımında sağlanan yararlar.(ISRI)

<b>Faydalar</b>	<b>Yüzde</b>
Enerji Tasarrufu	74
Ham Malzeme Tasarrufu	90
Hava kirliliğinin Azaltılması	86
Su kullanımının Azaltılması	40
Su kirliliğinin Azaltılması	76
Maden Artıklarının Azalması	97
Tüketici Atıklarının Azalması	100

Geri dönüşüm, ürün üretiminde üretim basamaklarını azaltarak önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır. Örneğin, metal ambalajlarının geri dönüşümü sürecinde bu metaller doğrudan eritilerek yeni ürün halinde kullanıldığından, bu metallerin üretimi için kullanılan maden cevheri ve bu cevherin saflaştırılma işlemlerine gerek olmadan üretim yapılabilmektedir. Bir alüminyum kutunun geri dönüşümünde, ham madde yerine atık alüminyum kullanımı ile % 95 oranında enerji tasarrufu sağlanabilir (ÇEVKO). Çizelge 2.3’te farklı sektörlerde ham madde yerine atık metal kullanımının sağlayacağı enerji tasarruf miktarları özetlenmiştir.

**Çizelge 2.3.** Farklı sektörlerde geri dönüşümün sağlayacağı enerji tasarrufları (ISRI).

<b>Malzeme</b>	<b>Enerji Tasarrufu (%)</b>
Alüminyum	95
Bakır	85
Demir ve Çelik	74
Kurşun	65
Çinko	60
Kâğıt	64
Plastikler	> 80

Tüm bu sebeplerden dolayı atıkların geri kazanımı ayrı bir önem teşkil etmektedir. Metalurjik atıkların geri kazanımı proseslerine baktığımızda gerekli görünen kırma/öğütme/ayırma gibi fiziksel ön işlemlerden sonra pirometalurjik, hidrometalurjik veya bu iki metodun beraber kullanılması ile atıkların değerlendirilebileceği görülmektedir (Kılıçarslan & Sarıdede, 2014). Bu çalışmada, bakır üretiminde ortaya çıkan anot çamuru atığından değerli metallerin geri kazanımı için pirometalurjik yöntemle göre nispeten daha ekonomik ve çevreye duyarlı olan hidrometalurjik yöntem kullanılmıştır. Hidrometalurji yönteminin çözücü kaynaklı dezavantajları göz önünde bulundurarak çevre duyarlılığı ve üstün fiziksel/kimyasal/elektrokimyasal özellikleri nedeniyle iyonik sıvılar liç ajanı olarak kullanılmıştır.

### 3. BAKIR ÜRETİMİ VE ANOT ÇAMURU

#### 3.1. Bakır Üretimi

Bakır, eski dönemlerden bu yana kullanılan, önem bakımından demir ve alüminyumdan sonra üçüncü sırada yer alan ve günümüz teknolojisinin ilerlemesine büyük katkıda bulunan metallere biri olmuştur (Kılavuz, 1988).

Bakır mineralleri yer kabuğunda sülfürlü, karbonatlı, klorürlü, silikatlı, oksitli ve sülfatlı olmak üzere farklı yapılarda bulunmaktadır. Endüstriyel açıdan en önemli bakır mineralleri kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) ve kalkozit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )'dir (Schlesinger ve ark., 2011). Bakır üretiminde kullanılan farklı yapılardaki mineraller ve bakır içerikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Bakır üretiminde kullanılan mineraller, kimyasal formülleri ve bakır içerikleri (Harman, 2010)

Mineral	Kimyasal Formül	Bakır İçeriği, %
Kalkopirit	$\text{CuFeS}_2$	34,6
Bornit	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63,3
Kalkozit	$\text{Cu}_2\text{S}$	79,9
Kovellin	$\text{CuS}$	66,5
Kuprit	$\text{CuO}$	88,8
Tenorit	$\text{CuO}$	79,9
Malahit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,5
Azurit	$2\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$	55,3
Atakamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59,5
Krisokol	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,2
Kalkanit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,5

Yer kabuğundaki bakır içeriği yaklaşık olarak 68 g/ton'dur. Ancak herhangi bir bakır yatağındaki bakır içeriği %2'yi aşmaz. Bakır cevherleri bakır konsantrasyonuna bağlı olarak genellikle iki şekilde çıkartılır. Eğer bakır içeriği % 0,5 ile % 1 arasında ise açık işletme (open pits), % 1'den fazla ise kapalı işletme kullanılır. Ancak, maden işletmeciliğinin tipini belirlemedeki önemli faktörler işletme maliyeti ve bakır fiyatlarıdır (Schlesinger ve ark., 2011).

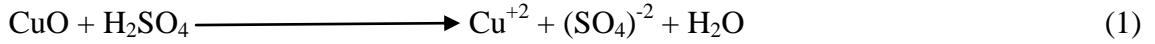
Bakır yatakları dünya geneline yayılmış olsa da en önemli maden yatakları Şili, Peru, ABD ve Çin'de yer almaktadır. Türkiye ise bakır mineralleri açısından nispeten fakir bir ülke olmasına rağmen dünya bakır rezervlerinin % 0,3'üne sahiptir. Bugün Türkiye'de Küre ve Murgul yataklarından konsantre bakır elde edilmektedir (ICSG). Şekil 3.1'de Türkiye'deki bakır yatakları gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Türkiye bakır yatakları(MTA)

Metalik bakır cevher tipine bağlı olarak hidrometalürjik ve pirometalürjik yöntemlerle üretilmektedir. Bakır üretiminde, hidrometalürjik yöntem çoğunlukla oksitli minerallere sahip cevherler ve nadiren Kalkozin ( $Cu_2S$ ) mineraller için uygun iken pirometalürjik yöntem sülfürlü cevherlerden metalik bakır üretmek için kullanılır. Bakır metali, bir başka ana bakır kaynağı olan hurda bakır ve bakır alaşımları gibi geri dönüştürülebilir nesnelere de elde edilebilir (Kellogg, 1976).

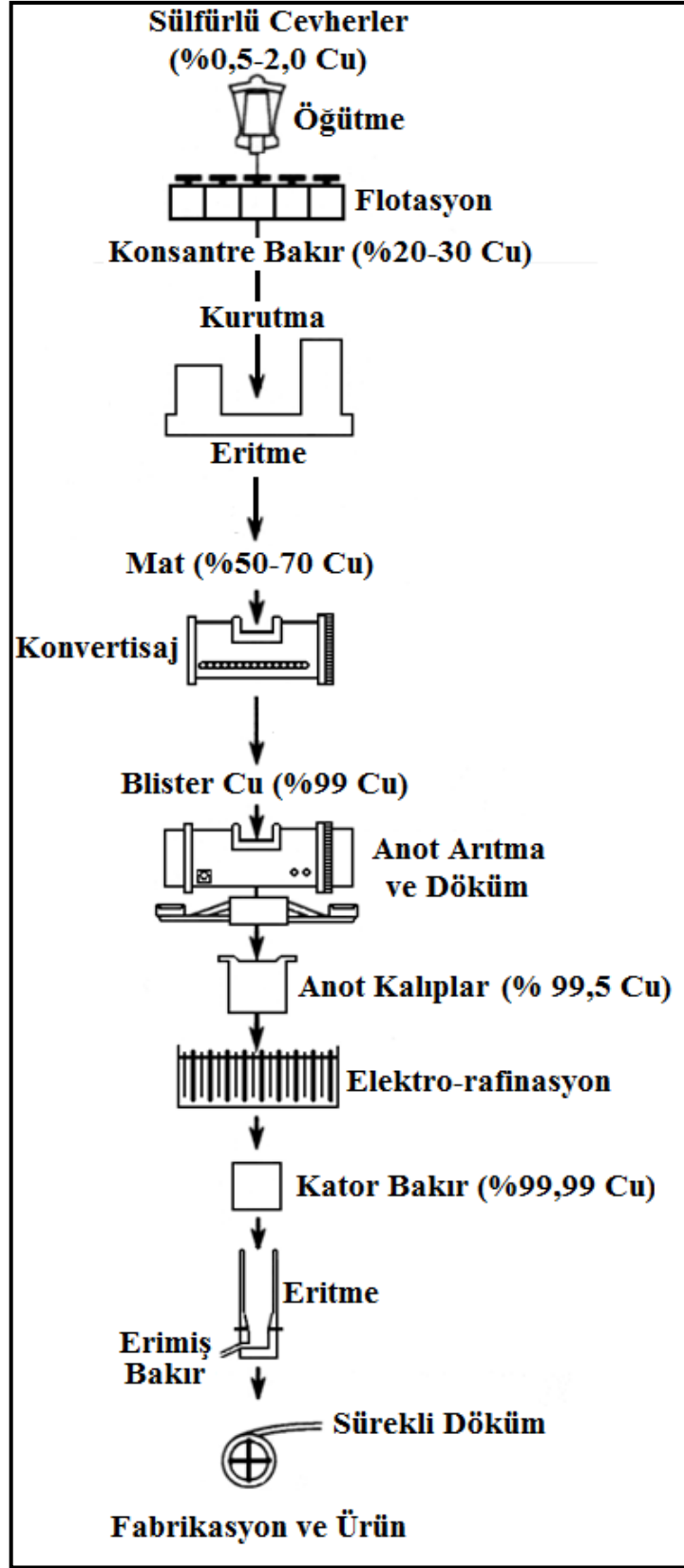
Dünyada, bakır üretiminin %80'i birincil sülfürlü cevherlerden eritme-dönüştürme-arıtma yöntemleri ile yapılır. Bakır üretiminin diğer kısımları bakırın oksitli ve kalkozin cevherlerinden hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilir. Bu yöntemde, bakır cevherleri ilk olarak uygun bir reaktifle (genellikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) liç edilir ve sonrasında solvent ekstraksiyon yöntemi ile seçici ayırma ve liç çözeltisindeki bakır oranını arttırmak için uygulanır. Liç çözeltisindeki bakır oranına bağlı olarak elektro-kazanım, sementasyon ve çöktürme yöntemleri metalik bakır üretmek için hidrometalurjik yöntemde son adım olarak gerçekleştirilir (Havlik, 2008; Schlesinger ve ark., 2011). Oksitli bakır mineralleri Reaksiyon 1'e göre hızlı bir şekilde çözündüğünden dolayı, oksitli bakır yatakları mineralleri için en uygun çözücü seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisidir.



Sülfürlü bakır cevherlerinin bolluğundan (yaklaşık olarak dünya bakır rezervinin %80'i) ve oksitli cevherlere göre kullanımı daha çok olduğundan genel eğilim sülfürlü bakır cevherleri yönünde olmuştur. Bu nedenle, saf bakır metalinin büyük bir kısmı pirometalurjik yöntem kullanılarak sülfürlü cevherlerden üretilir. Şekil 3.2'de pirometalurjik yöntemle metalik bakır üretim yöntemi gösterilmiştir.

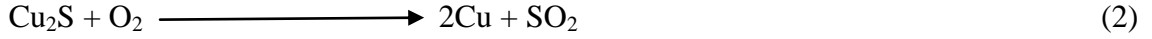
Ancak, bakırın pirometalurjik işlemi dünya genelinde şarz malzemesi, süreç, çalışma parametresi ve fiziksel şekle göre değişiklik gösterir. Tesis işletmeleri blister bakır ve diğer ürünleri üretmek için yığın, yarı-sürekli veya sürekli şeklinde olabilir. (Rüşen, 2010).

Cevherin eritme aşamasında, zenginleştirilmiş bakır cevherleri uygun bir cüruf yapıcı ile (genellikle silika, SiO<sub>2</sub>) ergitilmesiyle mat ve cüruf olmak üzere iki sıvı faz meydana gelir. Mat olarak adlandırılan faz % 50 – 70 bakır içeren bakırca zengin olan kısımdır. Mattan daha az yoğun olan ve olabildiğince az miktarda bakır içeren oksitli minerallerin toplandığı faz ise cüruf olarak adlandırılır. Bu erimiş fazlara ek olarak, SO<sub>2</sub> gazı sülfürlü cevherlerde bulunan kükürdün oksitlenmesi ile ortaya çıkar. Eritme konverter (converting) işleminden dolayı açığa çıkan gazlar arasında SO<sub>2</sub> gazının yüzdesi ve sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) üretiminde önemli bir rol oynar (Geveci, 1994; Schlesinger ve ark., 2011).

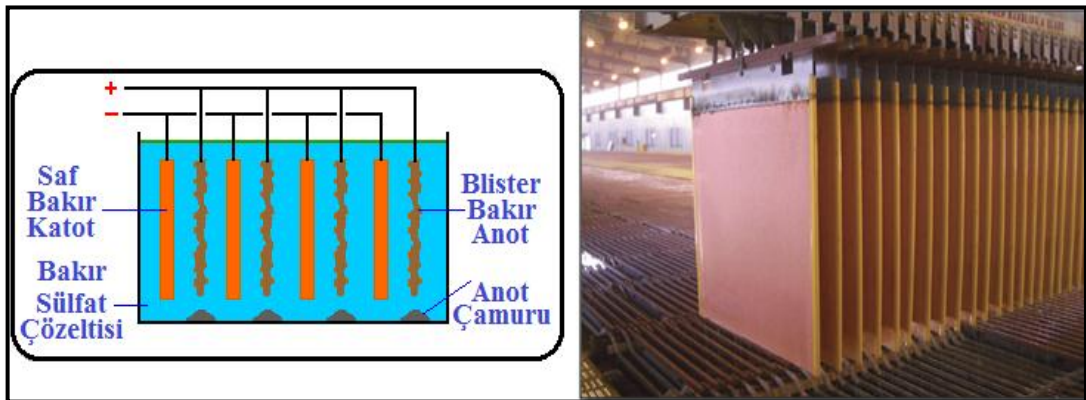


Şekil 3.2. Pirometalurjik yöntemle sülfürlü cevherlerden metalik bakır üretimi(Schlesinger ve ark., 2011)

Konverter aşamasında, eritme aşamasında elde edilen mat fazı blister bakıra (metalik bakıra) dönüştürülür. Bu aşamada mat içerisinde kalan  $\text{Cu}_2\text{S}$  oksitlendirilerek Reaksiyon 2 gereği metalik bakıra dönüştürülür.



Bütün bakır üretim yöntemleri eritme ve konverter işlemlerinden sonra ateşle tasviye ve elektro-rafinasyon süreçleri ile devam eder. Ateşle tasviye aşamasının amacı blister bakır içerisindeki sülfür ve oksijenin büyük bir kısmını uzaklaştırmaktır. Eritilen blister bakır anot kalıplara dökülerek elektro-rafinasyon aşamasına gönderilir. Döküm anotlarının elektrolitik işlemi pirometalurjik yöntemle bakır üretiminin son aşamasıdır. Bu süreç, saf olmayan bakır anotlarından çözünen bakırı  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  elektrolitine elektrokimyasal olarak geçirerek ve anot safsızlıkları olmadan saf bakırı seçici olarak elektro kaplama yöntemi ile yapılır. Prensipte olarak, bir elektrik potansiyeli bakır anotları ile metal katot arasına uygulandığında, bakır dökülmüş anottan elektrolit içerisine elektro-kimyasal olarak çözünür. Daha sonra, elektrolit içerisindeki bakır katotlar ( $\text{Cu}^{++}$ ) konveksiyon ve difüzyon ile metal katoda geçer. Elektro rafinasyon sırasında, Au, Ag, Pt, Se, Te, Pb ve Sn gibi elementler elektrolit içerisinde çözünemez ve dolayısıyla metal katot üzerinde toplanamaz. Elektrolit içinde çözünemeyen ve elektro rafinasyon havuzunda biriken bu metaller farklı bileşikler oluşturarak anot çamurunu meydana getirir. Şekil 3.3'te anot çamurunun oluşumu ve elektro rafinasyon sonucu üretilen %99,99 saflıktaki bakır katotlar gösterilmektedir. (Schlesinger ve ark., 2011).



**Şekil 3.3.** Bakırın elektro-rafinasyon aşaması ve anot çamurunun oluşumu (Biswas ve Davenport, 2013)



### 3.2. Anot Çamuru

Bakır üretiminde oluşan atıklar içerisinde elektro-safılaştırma aşamasındaki bakır anot çamurları Au, Ag, Cu, Se, Te gibi değerli metaller içerdiğinden yüksek ekonomik değere sahip önemli endüstriyel atıklar arasında yer almaktadır. Altın, gümüş ve bakır açısından ikincil atık olarak görülen anot çamurları içerdiği metal oranı sebebiyle Selenyum için birincil kaynak olarak kabul edilmektedir. Yerli ve yabancı birçok araştırmacı anot çamurları üzerine çeşitli çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu konuda en kapsamlı çalışma Chen ve Dutrizac (1989) tarafından yapılmış ve anot çamurunun karakterizasyonu ile geri kazanımı hakkında yaklaşımları paylaşmışlardır. Bu çalışma ile genel olarak anot çamurunun mineralojik yapısı incelenerek dünya genelinde farklı rafinerilerde ortaya çıkan anot çamurunun kimyasal yapısını ortaya sunmuşlardır. Çizelge 3.2'de dünya genelinde farklı rafinerilerde ortaya çıkan anot çamurlarının kimyasal kompozisyonları özetlenmiştir.

Çizelge 3.2'de verilen Dünya genelinde değişik rafinelerdeki anot çamurlarının kimyasal analiz değerleri dikkate alındığında her bir fabrikaya ait anot çamurunun içerdiği metal oranlarının birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu değerler Se, Te, Au, Ag ve Cu için geniş bir aralıkta değişmektedir. Metal geri kazanımı için değerlendirilecek anot çamurunun sahip olduğu değerli metal oranları bilinmeden ve her bir metal için geri kazanım oranları elde edilmeden geri kazanım işlemlerinin ülke ekonomisine yapacağı katkının belirlenmesi mümkün değildir.

Uluslararası Bakır Çalışma Grubu (ICSG) verilerine göre ülkemiz rafine bakır ithalatında 2013 yılında Dünyanın en büyük 7. ithalatçısı, 2014 yılında ise 6. ithalatçısı konumunda olup Türkiye'de katot ithalatı 500.000 ton/yıl değerine yaklaşmıştır. Ülkemizde elektroliz ile safılaştırma ünitesi bulunan firmaların (Sarkuysan A.Ş., Er-Bakır A.Ş., Eti Bakır A.Ş., vb.) toplam 500 bin ton katot bakır/yıl üzerinde üretim kapasitesi dikkate alındığında bu tesislerde oluşacak anot çamurlarının 1000 ton/yıl üzerinde olması beklenmektedir.

**Çizelge 3.2.** Dünya genelinde farklı rafinerilerde oluşan anot çamurlarının kimyasal analizi  
(Chen ve Dutrizac, 1989)

Rafineri	Metal ve Oranları (%)									
	Cu	Ag	Au	Se	Te	As	Bi	Sn	Pb	Fe
CCR (Noranda)	18,7	19,5	0,18	10,0	1,2	1,14	0,77	-	8,0	-
Chuquicamata	27	12,0	0,07	4	-	5	-	-	-	-
Cu Refineries Pty	27	9,0	0,07	0,7	0,03	5,8	0,25	-	7,5	0,15
ER&S (Avustralya)	13	9,0	0,10	5,8	0,2	1,2	0,3	5	31,0	-
El Salvador (Şili)	5	24,0	1,4	21	-	0,7	-	-	-	-
HibiKyodo (Japonya)	21,5	9,6	0,50	-	-	-	-	-	22,7	-
IMI Refiners (İngiltere)	14	5,5	0,07	2	0,6	3,5	0,5	5	22	-
Inco (Kanada)	21,0	6,37	0,12	8,4	1,8	0,5	0,14	-	1,7	-
Kidd Creek (Kanada)	26,0	12,7	0,15	19,5	0,05	0,45	0,28	-	22	-
Hoboken (Belçika)	17,4	17,2	-	19,5	0,05	0,45	0,28	-	22	-
Mhangura (Zimbabve)	2	6,2	1,0	10	1,0	0,16	0,13	0,15	1,8	0,1
Minero (Peru)	41,0	20,0	0,04	11	1,1	-	-	-	-	-
Outokumpu (Finlandiya)	8,5	16,8	0,3	46	-	-	-	-	8	-
Palabora (G. Afrika)	53,4	7,8	0,33	3,6	2,2	0,15	0,01	-	-	-
Phelps-Dodge (A.B.D.)	27,1	12,2	0,12	8,8	3,1	1,7	-	-	4,65	0,08
Rabak (Türkiye)	24,7	4,8	0,11	7,9	3,0	2,3	0,5	-	-	-
Sarkuysan (Türkiye)	26,7	4,73	0,10	7,6	2,5	3,6	-	-	1,7	-
Southwire (Gürcistan)	10,0	4,1	0,02	0,6	-	1,4	0,3	5,3	13,1	-

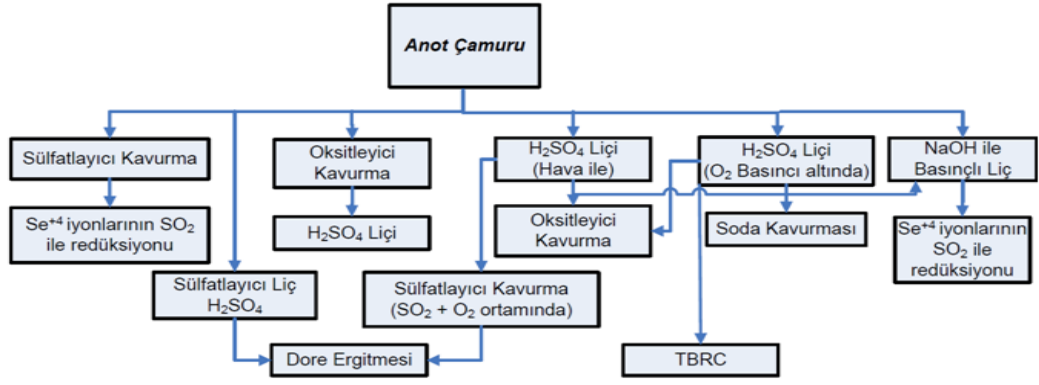
Firmaların elektroliz ünitelerinin kapasiteleri ve kullandıkları başlangıç malzemeleri birbirinden farklı olduğundan (hurda, anot döküm veya cevher) oluşacak anot çamurlarının içeriği de birbirinden farklılık gösterecektir. Bu sebeple her bir metal için belli bir oran kabul edilip bu oranlar üzerinden ekonomik analiz yapmak mümkün değildir.

Kılıç ve ark. (2013) dünya genelinde bakır rafinasyonu açısından önemli bir konumda olan ülkemizin anot çamurlarının değerlendirilmesi için halen yurtdışına gönderilmekte olduğunu vurgulamış ve anot çamurlarından Selenyum kazanımı üzerine son zamanlarda önemli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, elektrolitik bakır üretimi yapan tesislerin bir yan ürünü olan bakır anot çamurlarında ana fazların  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$  ve  $\text{SbAsO}_4$  olduğunu belirtmişlerdir. Çizelge 3.3'te anot çamuru bünyesinde bulunan elementler ile bulunduğu fazları bir tablo halinde göstermişlerdir.

**Çizelge 3.3.** Anot çamuru bünyesinde bulunabilecek elementler ve fazları (Kılıç ve ark. 2013)

<b>Element</b>	<b>Fazlar</b>
Cu	Cu, $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Cu}_2\text{S}$ , $\text{Cu}_2\text{Se}$ , $\text{Cu}_2\text{Te}$ , $\text{Cu}(\text{Te}, \text{Se})_2$ , $\text{CuAgSe}$ , $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , $\text{Cu}_2\text{O}$
Se	Se, $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , $\text{Cu}_2\text{Se}$ , $\text{CuAgSe}$ , $\text{Cu}(\text{Te}, \text{Se})_2$ , $\text{Ag}_2\text{Se}$
Ag	Ag, $\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{Ag}_2\text{Te}$ , $\text{CuAgSe}$ , $\text{AgTe}_2$ , $\text{AgCl}$
Au	Au, $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$
Te	Te, $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , $\text{Cu}_2\text{Te}$ , $\text{Cu}(\text{Te}, \text{Se})_2$ , $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ , $\text{Ag}_2\text{Te}$
Pb	$\text{PbSO}_4$ , $\text{Pb-Sb-O}_2$ , $\text{Pb-As-O}_2$ bileşikleri
Bi	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{BiAsO}_4$
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ , $\text{SbAsO}_4$ , $\text{Pb-Sb-O}_2$ bileşikleri
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ , $\text{SnO}_2$
Si	$\text{SiO}_2$

Çizelge 3.2 ve 3.3'ten anlaşıldığı üzere değişik miktarlarda altın, gümüş, bakır, selenyum, tellür gibi değerli metalleri içerdiğinden anot çamurları yüksek ekonomik değere sahiptir ve dikkatle değerlendirilmesi gereken önemli endüstriyel atıklar arasında yer almaktadır. Anot çamuru atıkları üzerine yurt içi ve yurtdışında çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar çeşitli pirometalurjik, hidrometalurjik, piro-hidrometalurjik veya hidro-pirometalurjik süreçleri içermektedir. Anot çamurlarının değerlendirilmesinde sıklıkla kullanılan yöntemler Şekil 3.5'te Kılıç ve Timur (2013) tarafından özetlenmiştir.



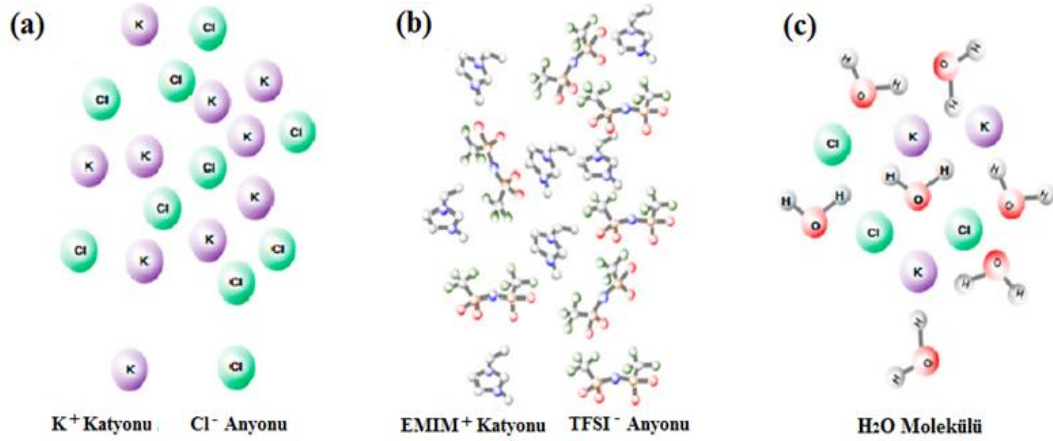
**Şekil 3.4.** Anot çamuru değerlendirilmesinde kullanılan yöntemler (Kilic ve Timur, 2013)

Anot çamurları değerlendirilirken genellikle anot çamuru içerisinde bakırın uzaklaştırılması (decopperizing) ilk işlem olmaktadır. Çizelge 3.3’den de anlaşıldığı üzere anot çamuru içindeki bakır; metalik, oksitli, sülfürlü veya selenyum ve tellür ile bileşik oluşturmuş halde bulunmaktadır ve elektrolitik hücreden uzaklaştırılırken nasıl yıkandığına bağlı olarak %20’ye kadar suda çözünebilir bileşiklere sahip olabilir. Sülfürik asitte çözünebilir formda bakır bileşiklerini oluşturmak için anot çamuru genellikle 300 °C civarında oksitleyici kavurma işlemine tabii tutulur. Bu aşamada, diğer elementler kavrulurken selenyum  $\text{SeO}_2$ ’in düşük buharlaşma sıcaklığından (310 °C) dolayı seçici olarak sistemden uzaklaştırılıp kazanılmaktadır. Değerli metaller daha sonra geri kazanılmak üzere “Dore metal” olarak adlandırılan bir alaşım haline getirilir. Bu arada selenyum gibi safsızlıklar ise yan ürün olarak elde edilmektedir.

## 4. İYONİK SIVILAR VE UYGULAMA ALANLARI

### 4.1. İyonik Sıvılar

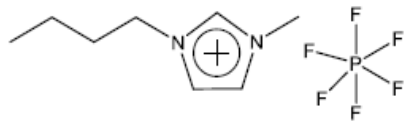
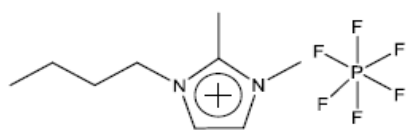
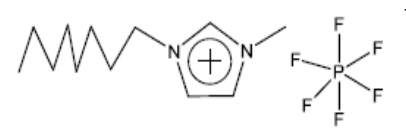
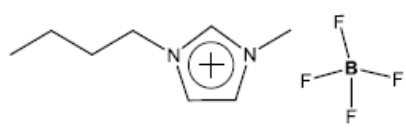
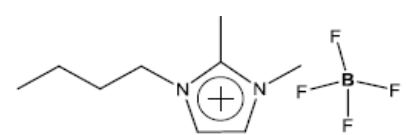
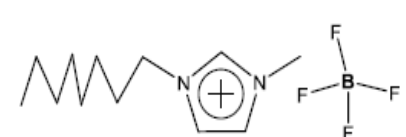
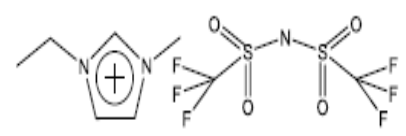
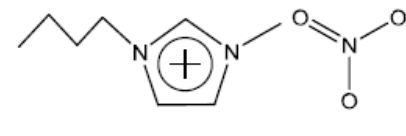
İyonik sıvılar temelde, organik katyon ve organik/inorganik anyonlar içeren erimiş tuz ailesi olarak tanımlanmaktadır. Tüm iyonik tuzlar (NaCl, KCl, vb.) oda sıcaklığında katı halde bulunurken, iyonik sıvılar iyonik boyuttaki farklı genişlikleri ve düşük kafes enerjileri nedeniyle 100 °C altında düşük erime noktasına sahiptirler. Şekil 4.1’de erimiş KCl, iyonik sıvı (Emim<sup>+</sup>: katyon ve TFSI<sup>-</sup>:anyonlarından oluşan) ve sulu KCl için örnek yapılar verilmiştir. Genelde oda sıcaklığında sıvı olarak bulunan iyonik sıvılar, oda sıcaklığında iyonik sıvı (Room Temperature Ionic Liquids, RTILs) olarak da adlandırılır (Forsthy ve ark., 2004).



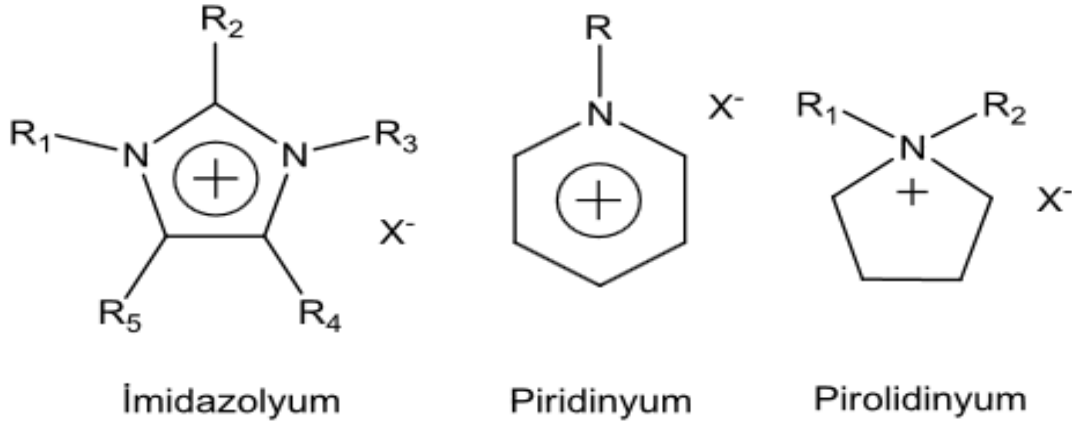
**Şekil 4.1.** (a) Erimiş KCl; (b) İyonik sıvı ve (c) Sulu KCl yapılarının şematik diyagramı(Park ve ark., 2014)

İyonik sıvılar, küçük bir inorganik anyonun ve büyük bir organik katyonun birleşmesi ile oluştuğundan katyonların ve anyonların çeşitliliği dikkate alındığında binlerce (hatta milyona varan) çeşit iyonik sıvı sentezlenebileceği (Çizelge 4.1.)birçok araştırmacı tarafından dile getirilmiştir (Park vd., 2014; Tian vd., 2010).

**Çizelge 4.1.**Farklı çalışmalarda kullanılan iyonik sıvılar, kısa isimleri ve kimyasal yapıları  
(Aki ve ark., 2004; Atalay ve ark., 2015)

İyonik Sıvı	Kısa İsmi	Kimyasal Yapısı
1-n-butil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	
1-n-butil-2,3-dimetilimidazolyum hekzafloroborat	[bmmim][PF <sub>6</sub> ]	
1-n-oktil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat	[C <sub>8</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	
1-n-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	
1-n-butil-2,3-dimetilimidazolyum tetrafloroborat	[bmmim][BF <sub>4</sub> ]	
1-n-oktil-3-metilimidazolyum- tetrafloroborat	[C <sub>8</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	
1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	
1-n-butil-3-metilimidazolyum nitrat	[bmim][NO <sub>3</sub> ]	

Ancak, bunlardan en yaygın olarak kullanılanları; kation temelli olan imidazolyum, pirolidinyum, piridinyum gibi organik yapılara  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{HSO}_4$ ,  $\text{Cl}$  gibi küçük bir inorganik anyonun ilavesi ile oluşturulanlarıdır. Şekil 4.2’de temel iyonik sıvı yapıları şematik olarak gösterilmiştir. Burada R: metil, etil, butil, heksil, oktil veya desil zincirlerinden herhangi birini ve X:  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{HSO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  gibi inorganik bir anyonu temsil etmektedir.



Şekil 4.2. Temel iyonik sıvıların şematik gösterimi( Erdoğan ve ark. 2002).

#### 4.2. İyonik Sıvıların Özellikleri

İyonik sıvıların temel özellikleri şu şekilde sıralanabilir:(Fredlake ve ark., 2004; Marsh ve ark., 2004)

1. Düşük buhar basıncı: İhmal edilir derecede düşük buhar basıncı, geleneksel düşük kaynama noktalı organik çözücülerle mümkün olmayan ürün veya yan ürünlerin damıtılmasında veya süblimleşmesinde, yüksek vakumlu sistemlerde kullanılan gaz sistemlerini ve solunum için korunma ihtiyaçlarını ortadan kaldıran bir özelliktir. Ayrıca, iyonik sıvıların çevreye olan gaz salınımı da çok düşük mertebelerde olacağından çevreci bir çözücü olma özelliğini taşır.
2. Termal kararlılık: Geleneksel moleküler çözücü/elektrolit sistemleri kullanılarak elde edilenden daha iyi kimyasal/elektrokimyasal proseslerin kinetik kontrolüne ve daha geniş sıcaklık aralığına izin veren geniş sıvı aralığı (300 °C ye kadar) ve termal

kararlılık özelliğine sahiptir. Bu nitelik, ekstraksiyon, çökelme veya kristalleşme gibi sıcaklığa bağlı ayırma teknikleri için oldukça yararlıdır.

3. Elektrokimyasal kararlılık: Elektrokimyasal reaksiyonların faaliyet alanını önemli derecede artıran, düşük erime noktası, hava ve su kararlılığına sahiptir. Çözücü limitlerinin ötesindeki elektrokimyasal proseslerin araştırılmasına izin veren geniş elektrokimyasal aralığa sahip olduğundan geleneksel çözücü bazlı elektrolitlerin yerine kullanılabilir.
4. Tutuşmamazlık: İyonik sıvıların tutuşmazlığı ekzotermik reaksiyonlarda kullanılan çözücüler için oldukça önemli bir özelliktir.
5. Çözücülük: İyonik sıvılar inorganik ve organik bileşiklerin birçoğunu çözebilir. Bu aynı faz içinde reaktifin farklı çözünme kombinasyonları için önemlidir.
6. İyonik sıvılar tasarımcı çözücülerdir: Farklı katyon ve anyonlar, farklı çeşitte iyonik sıvı oluştururlar ve katyon ve anyonları değiştirerek özel proseslerin gereksinimlerini karşılamak için iyonik sıvıların özellikleri ayarlanabilir. Yoğunluk, erime sıcaklığı, viskozite, gaz ve sıvı halde çözünürlük gibi özellikleri iyonun yapısını basitçe değiştirerek kolayca çeşitlendirilebilir. Bugün bilinen iyonik sıvı sayısı milyon mertebesine ( $10^6$ ) yaklaşmaktadır.

### 4.3. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları

İyonik sıvıların son yıllarda oldukça popüler olmaları ve geniş çapta uygulama alanı bulmaları bu malzemelerin sahip oldukları eşsiz özelliklerden kaynaklanmaktadır. İyonik sıvıların bazı kullanım alanları Çizelge 4.2’de verilmektedir (Patel, 2012; Plechkova ve Seddon, 2008).



**Çizelge 4.2. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları**

Elektrokimya	<ul style="list-style-type: none"><li>– Bataryalar</li><li>– Güneş Pilleri</li><li>– Elektro-optik</li><li>– Yakıt Hücreleri</li></ul>
Çözelti	<ul style="list-style-type: none"><li>– Metal ekstraksiyonu</li><li>– Kişisel Bakım</li><li>– Mumyalama</li><li>– Ev Ürünleri</li><li>– Kaplama</li></ul>
Fiziksel	<ul style="list-style-type: none"><li>– Isı Transferi</li><li>– RJ Eşleşmesi</li><li>– Yağlama</li></ul>
Biyolojik	<ul style="list-style-type: none"><li>– İlaç Dağıtımı</li><li>– Biokütle Transferi</li></ul>

#### **4.4. İyonik Sıvıların Geri Kazanımı**

İyonik sıvıların en önemli özelliklerinden bir tanesi tekrar kullanılabilirliğidir. İyonik sıvıların uygulamaları, kimyasal ve biyolojik süreçlerde, elektrokimyada, polimer biliminde ve nano-kimya gibi çeşitli alanlarda görülmektedir. Ancak iyonik sıvıların yüksek maliyet nedeniyle endüstriyel işlemlerde kullanımı sınırlıdır. Bu maliyet sorununun çözülmesi için, iyonik sıvıların verimli bir şekilde geri kazanımı çok önemlidir(Mai ve ark., 2014). İyonik sıvıların geri kazanımları (tekrar kullanılabilirlikleri) ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Distilasyon, çıkarma ve adsorpsiyonu gibi yöntemler kullanılarak yapılan geri dönüşüm çalışmaları %100'e yaklaşan verimlerle oldukça olumlu neticeler ortaya koymaktadır. Bu yöntemler, avantaj ve dezavantajları ile birlikte Çizelge 4.3'de özetlenmiştir(Schafer ve ark., 2001; Deng ve ark., 2009; Li ve ark., 2010; Haerens ve ark. 2010; Dibble ve ark., 2011)

**Çizelge 4.3.İyonik sıvı geri kazanma yöntemleri**

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

## 5. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde anot çamurlarından metal kazanımı üzerine yapılan çalışmalar kronolojik sıra göz önüne alınarak anlatılmıştır. Anot çamurları içerdikleri değerli metallerin oranları nedeniyle önemli endüstriyel atıklar arasındadır. Birçok araştırmacı farklı metalleri farklı yöntemlerle anot çamurundan geri kazanmak için çeşitli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalardan bazı özetler aşağıda sunulmuştur.

Tural (1998) elektrolitik bakır fabrikasından temin ettiği anot çamurundan değerli metallerinin (bakır, kurşun, selenyum, tellür, kalay, gümüş ve altın) kazanılmasını amaçlamıştır. Çalışmanın ilk aşamasında otoklav ortamında yapılan işlem sonucunda bakırın tamamının çözeltilmeye alındığını, selenyum ve tellürün elementel hale dönüştürüldüğünü ifade etmiştir. Bu çalışmada, kurşun metali amonyum asetat çözeltisiyle % 99,5 oranla çözeltilmeye alınmıştır ve selenyumun da tümünün  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  çözeltisiyle özütlenerek anot çamurundan ayrılmıştır. Otoklav ortamından NaOH çözeltisi ile yapılan çalışmalar sonucu kalayın %85'i, kurşun ve tellür metallerinin tamamı çözeltilmeye alınmıştır. Atık anot çamuru NaOH ile kavrulduktan sonra atıkta kalan kalayın tamamı çözeltilmeye alınmıştır. Kalay, tellür ve başlangıç kurşununun %0,5'ini içeren kavrurma çözeltisi atığı daha sonra otoklav ortamında ekstraksiyonun işlemine tabi tutularak kalay metalinin %92,6'sını, kurşun ve tellürün metallerinin ise tamamının çözeltilmeye geçmesi sağlanmıştır.

NaOH ekstraksiyonu sonucu çözeltilmeye alınan kalay, kurşun ve tellürün ayrılması için çalışmalarına devam eden yazar, çözeltinin pH 'nı ayarlayarak  $\text{SO}_2$  gazını çözeltilmeden geçirmiştir. Bu işlem sonucunda kurşun  $\text{PbSO}_4$  olarak, tellür ise elementel halde çökmüştür ve kalay ise çözelti ortamında kalmıştır. Çöken kurşun ve tellür karışımı, amonyum asetat ile yıkandıktan sonra kurşun çözelti ortamına geçmiştir ve geriye saf halde elementel tellür kalmıştır. Daha sonra çözeltilde kalan kalay elektroliz ile kazanılmıştır.

Anot çamurundan metal kazanımı için kapsamlı bir çalışma yapan yazar, altın ve gümüş geri kazanımı için işlem görmüş anot çamurunu tiyoüre ile özütlenmiş olmasına rağmen olumlu bir sonuç elde edilemediğini belirtmiştir. Çalışmalarda gümüş kazanımı için  $\text{HNO}_3$  ve altın kazanımı için kral suyu kullanılmıştır ve bu işlemler sonucu gümüş ve altının tamamı çözeltilmeye alınmıştır. Tiyoüre yönteminin uygulanması için altının gümüşten ayrılması gerektiğini vurgulayan yazar  $\text{HNO}_3$  özütlemesi yaparak gümüşü

altından ayırmıştır. Bu işlem sonrası altının tiyoüre ile özütlenmesinden sonra %99'7 oranında altının çözelti ortamına alınmıştır.

Dönmez ve ark. (1998) Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin ettikleri anot çamurundaki bakırı  $H_2SO_4$  çözeltisi ile kazanmak istemişlerdir. Çalışmalar sonunda %99.67 oranında bakır geri kazanımdeğeri elde edilmiştir. Çözünürlüğe etki eden en önemli parametrelerin kavurma sıcaklığı ( $300^{\circ}C$ ) ve liç reaksiyonu sıcaklığının ( $70^{\circ}C$ ) olduğu belirlenmiştir. Bakırın tamamına yakını anot çamurundan alındıktan sonra kalan katının altın ve gümüş gibi değerli metallerin kazanımı için uygun olduğunu bildirilmiştir.

Yavuz ve Ziyadanoğulları (2000) bakır, selenyum ve tellür içeren anot çamurundan altın ve gümüşün geri kazanmanın mümkün olduğunu, ancak planlı bir liç uygulanması gerektiğini vurgulamışlardır. Bu çalışmada altının tiyoüre ile ekstraksiyonu için öncelikle bakır, selenyum, tellür ve özellikle gümüşün uzaklaştırılması gerektiği vurgulanmıştır. Bu metallerin uzaklaştırılmasından sonra altının ve kalan gümüşün tamamının yüksek bir verimle kazanılabileceği belirtilmiştir. Uygun bir liç prosesi ile altın ve gümüşün yanı sıra bakır, selenyum ve tellürün ayrı fazlarda toplanabileceği çalışma sonunda ifade edilmiştir.

Dönmez ve ark. (2001) yaptıkları bir çalışmada bakırsızlaştırılmış anot çamurundan klorinasyon ve sementasyon işlemleri kullanarak altın geri kazanımı amaçlamışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında sulu ortamda klor gazı ile çözündürülen altın dönen bir bakır disk kullanarak çöktürülmüştür. Deneysel çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve klor gazı debisi parametreleri incelenmiş ve artan katı/sıvı oranının çözünürlüğü azalttığı vurgulanmıştır. Bunun aksine, çözünürlüğün artan reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve karıştırma oranı ile arttığı belirtilmiştir. Klor gazı debisinin altın çözünürlüğü üzerine önemli bir etkisinin olmadığını belirten yazarlar deneysel sonuçlara göre klor gazı kullanılarak % 90'dan fazla altının çözünebildiğini ifade edilmiştir.

Hait ve ark. (2002) Hindistan bakır işletmesinden temin ettikleri anot çamurundan sülfürik asit liçi ile birlikte liç sistemine ilave ettikleri  $MnO_2$  ve  $NaCl$  ile değerli metallerin geri kazanımlarını amaçlamışlardır. Yapılan çalışmada oda sıcaklığında sülfürik asit çözeltisi ile yapılan liç işlemi sonrasında bakır hariç diğer metallerin geri

kazanımlarının çok düşük olduğu belirtilmiştir. Oda sıcaklığında liç sistemine  $MnO_2$  ilave edilerek yapılan çalışmalarda bakır, selenyum ve tellür metallerinin geri kazanım oranlarında bir artış olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte metal geri kazanımlarının (% 90 Cu, % 37 Se ve % 66 Te) yüksek olduğu ancak, Ni, Au ve Ag metallerinin geri kazanımlarının düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada en yüksek metal kazanım oranları % 90 Cu, % 80 Se, % 79 Te ve % 77 Au olarak 40 dakikalık liç işlemi sırasında her iki katkı ( $MnO_2$  ve NaCl) maddesinin liç sistemine ilavesinden sonra elde edildiği vurgulanmıştır.

Amer (2003) tarafından bakır elektro-rafinasyon tesisinden temin edilen ve ağırlıkça yüksek miktarda kurşun (%15.3), bakır (%18.57), kalay (%9.8) ve gümüş (% 0.46) içeren anot çamurundan bu metalleri geri kazanmak için çeşitli adımlar uygulanmıştır. İlk olarak, 0.25 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 85 °C 'de 90 dakika sonunda yaklaşık %90 oranında bakır kazanılmıştır. Akabinde, 10 g/L tiyoüre çözeltisinde 60°C'de 30 dk. sonunda %92,2 oranında gümüş kazanımı sağlanmış ve siyanüre göre düşük zehirliliği nedeniyle tiyoürenin gümüş kazanımında kullanımının uygun olduğu belirtilmiştir. Bakır ve gümüş alındıktan sonra kalan çamur 1100 °C'de sodyum karbonat (%40) ve karbon (%30) varlığında 1 saat boyunca eritilerek Pb (%53,3)-Sn (%33) alaşımı elde edilmiştir.

Anot çamurundan metal geri kazanımı çalışmaları son yıllarda hız kesmeden devam etmiştir. Kılıç ve ark. (2013) Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş. den temin ettikleri ağırlıkça %25 oranında bakır ve %4.68 oranında selenyum içeren anot çamurundan bu iki metali kazanmak için  $H_2SO_4$  ortamında bakırsızlaştırma ve sonrasında NaOH çözeltisi içerisinde selenyumun çözünmesini içeren iki hidrometalurjik prosedür uygulamışlardır. Bu çalışmada, en iyi bakır kazanım oranı %94 ile 2M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde 2 L/dk oksijen akış hızında 80 °C de 120 dk. liç sonunda elde edilmiştir. %86 oranında selenyum kazanımı için ideal koşullar ise 4 M NaOH çözeltisinde 2 L/min oksijen akış hızında 90 °C'de 180 dk. olarak belirlenmiştir.

Khaleghi ve ark. (2014) başlıca Cu, Ag, Pb ve Se elementlerinden oluşan Sarchesmesh bakır tesisinden temin ettikleri anot çamurundan gümüş metalini kazanmak ve nano boyutta üretmek için iki farklı çözücü ( $HNO_3$  ve  $H_2SO_4$ ) kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarda çözücü konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi göz önünde bulundurularak 90°C'de  $HNO_3$  miktarının 2 M'dan fazla olduğu durumlarda gümüşün hemen hemen

tamamının (%96,25) çözünmekte olduğu ancak sülfürik asitte gümüş çözünebilirliğinin düşük olduğu belirtilmiştir.

Li ve ark. (2015) bakır anot çamurlarından Se, As ve Pb metallerinin ekstraksiyonu için alkali füzyon liç prosesini kullanmışlardır. Bu çalışmada metal geri kazanımı için anot çamuru bir dizi liç işlemine tabii tutulmuş, sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>) liçi ile birlikte su liçi de kullanılmıştır. Deneyler sırasında NaOH/çamur oranı, NaNO<sub>3</sub>/çamur oranı, füzyon sıcaklığı ve süresi, çamur/su oranı, liç sıcaklığı ve süresi parametreleri incelenmiştir. Bu çalışmada belirlenen optimum koşullar altında %97 Se, % 98 As, % 86 Sn ve % 76 Pb geri kazanımı elde edilmiştir ve bu koşullarda sadece % 1,5 Cu ve % 3,5 Sb'nin çözüldüğü tespit edilmiştir.

Xu ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, bakırsızlaştırılmış yüksek kalay ve kurşun tenörlü anot çamurundan tiyosülfat liçi ile altın, gümüş ve paladyum metallerini geri kazanmak istemişlerdir. Tiyosülfat liçinde kurşun varlığının değerli metal kazanımında olumsuz etkilerinin tespit edildiği bu çalışmada, tiyosülfat ile doğrudan liç edilen anot çamurundan sadece % 37,5 Au, % 62,9 Ag ve % 43,8 Pd kazanımı gerçekleştirilebilmiştir. Anot çamurundan kurşunun % 56,9'u ve antimonun ise % 13,6'sı sodyum hidroksit ile uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan işlem görmüş anot çamurundan tiyosülfat liçi ile % 68,1 Au, % 81,7 Ag ve % 67,6 Pd geri kazanımı elde edilmiştir. Daha yüksek değerli metal geri kazanımı ile ilk önce karbonat dönüşümü ve asit ön işlemi ile kurşunun % 93'ü uzaklaştırılmıştır. Kurşunun büyük bir kısmı uzaklaştırıldıktan sonra kalan anot çamurundan tiyosülfat liçi ile % 80,0 Au, % 93,4 Ag ve % 80,7 Pd geri kazanımı elde edilmiştir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalar bugüne kadar anot çamurundan değerli metalleri geri kazanmak için geleneksel çözücüler içeren hidrometalürjik yöntemlerin sıklıkla kullanıldığını ortaya koymaktadır. Hidrometalürjik yöntemin kolay uygulanabilirliği, karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duymaması ve pirometalürjik yöntem nazaran daha ekonomik ve çevreci olması sebebiyle birçok geri kazanım işlemlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Hidrometalürji yönteminde kullanılan geleneksel çözücülerin (asit veya baz) aşırı tüketimi ve çözücü atığının geri dönüşümü gibi çevresel sorunları ortaya çıkartması nedeniyle son zamanlarda çevre duyarlılığı olan yeni çözücülerin kullanımı denenmeye başlanmıştır. İyonik sıvıların; tutuşmazlık, termal kararlılık, düşük buhar basıncı, yüksek iletkenlik ve geniş elektrokimyasal pencere gibi etkileyici

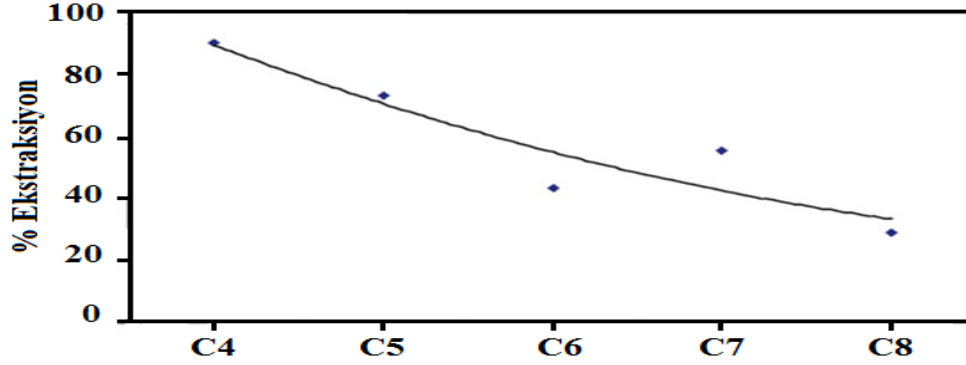
özelliklerinden ötürü geleneksel uçucu organik çözücülerin yerini alabilecek umut verici çözücü olarak düşünülmektedir.

İyonik sıvılar çözücü olarak metalurjik cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanıldıkça çevreye daha duyarlı ortam ve klasik hidrometalurjik yöntemlere alternatif bir işlem olarak geliştirilebilecektir. İyonik sıvılar ile anot çamurundan metal geri kazanımı üzerine henüz bir çalışma gerçekleştirilmemiş olmasına rağmen, cevherler ve atıklardan metal geri kazanım işlemlerinde iyonik sıvıların kullanımı son yıllarda literatürde yer almaya başlamıştır.

İyonik sıvıların ilk defa cevherlerden metal eldesi/kazanımı amacıyla kullanımı 2004 yılında Whitehead ve ark. Tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 1-bütül-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat ([Bmim]HSO<sub>4</sub>) iyonik sıvısına tıyoüre ve oksidant olarak demir(III) sülfat eklenerek altın ve gümüş kazanımı için seçici liç işlemi uygulanmıştır. Öğütülmüş cevherlerin kullanıldığı çalışmalarda oda sıcaklığında [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı ile 50 saatlik liç sonrası %85'in üzerinde altın ve %60'ın üzerinde gümüş geri kazanımı elde edilmiştir. Altın geri kazanım değeri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/tıyoüre/Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak elde edilen değerler ile nerdeyse aynı iken gümüş için daha yüksek kazanımlar elde edilmiştir. Ayrıca, iyonik sıvının sonraki aşamada geri dönüşümünün mümkün olduğu ve herhangi bir bozulma ile ekstraksiyon verimi kaybı olmadan üst üste en az 4 başarılı işlem gerçekleştirilebileceği vurgulanmıştır.

Whitehead ve ark. (2007) iyonik sıvıları (1-alkil-3-metil-imidazolyum ve buna benzer türevlerini) sülfidik bakır, altın ve gümüş cevherlerinin liç edilmesi için de kullanmışlar ve metallerin ekstraksiyon (çıkarm) verimliliğini sıcaklık, oksidant ve alkali zincir uzunluğu gibi çeşitli değişkenler kullanarak incelemişlerdir. Çözelti içindeki artan iyonik sıvı konsantrasyonu ve sıcaklık ile bakır çıkarm verimliliğinin arttığı tespit edilmiş ve oksidant varlığının oksidatif liçe yardımcı olduğu vurgulanmıştır. Belirli liç şartları altında alkil-metil-imidazolyum hidrojen sülfat iyonik sıvısı içinde değişen n-alkil (n-bütül, n-pentil, n-hekzil, n-heptil and n-oktil) grup zincir uzunluğu ile yapılan çalışmalar sonrasında cevherden elde edilen altın geri kazanım değerlerinin değişimi Şekil 5.1'de gösterilmiştir. n-alkil metil imidazolyum iyonik sıvıları üzerine yapılan çalışmada, zincir uzunluğu arttıkça iyonik sıvının su ile karışılabilirlik (hidrofobiklik) veya viskozite gibi fiziksel özelliklerinin değiştiği ve bu nedenle altın ve gümüş kazanımının azaldığı belirtilmiştir. Şekil 5.1'den de anlaşılacağı üzere kısa alkil zincirli

metil imidazolyum (1-butil-3metil-imidazolyum; bmim<sup>+</sup>X<sup>-</sup>) iyonik sıvılarını seçmek metal kazanımı açısından daha avantajlı gözükmektedir.



**Şekil 5.1.** Belirli liç şartları altında alkil-metil-imidazolium hidrojen sülfat iyonik sıvısı içinde n-alkil grup zincir uzunluğu ile cevherden altın geri kazanımının değişimi (C4=butil, C5=pentil, C6=hekzil, C7=heptil, C8=oktil)

Yapılan bu çalışmada iyonik sıvılarda katyon değişkeni dışında bir diğer değişken grubunu da anyonların oluşturduğu vurgulanmıştır. Deneylede Cl, BF<sub>4</sub>, N(CN)<sub>2</sub>, HSO<sub>4</sub> ve CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> anyonlarına sahip [Bmim] katyonu kullanılmıştır ve altın çıkarımında sülfat (HSO<sub>4</sub>) anyonlarının daha üstün olduğu belirtilmiştir. İyonik sıvıların, sulu sistemlerle karşılaştırıldığında altın ve gümüşün oksidatif liçinde oksidant varlığı ile verimli bir şekilde kullanılabilceği ifade edilmiştir. Kalkopirit cevherinden bakır kazanımında iyonik sıvı konsantrasyonunun %10'dan %100'e artırılması ile bakır ekstraksiyon veriminin %55'den %87'ye kadar arttığı gözlemlenmiştir. İyonik sıvı içerisinde demir(III)/tiyoüre varlığında 50 °C'de %85 üzerinde altın ve %60 üzerinde gümüş kazanımı sağlanmıştır.

Whitehead ve ark. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada altın cevherlerinden yeni ve çevreci bir çözücü ile değerli metalleri kazanmak için HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> (Peroksomonosulfat) ve Fe(III) gibi oksidantların varlığında [Bmim]HSO<sub>4</sub> ve [Bmim]Cl iyonik sıvılarının tiyoüre, klorid, bromit, iyodür gibi liç ajanlarının yanı sıra doymuş K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Potasyum Sulfat) çözeltisi kullanılarak bu çözücülerin metal kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyle sonucunda, hem [Bmim]HSO<sub>4</sub> hem de [Bmim]Cl iyonik sıvıları içerisinde liç edilen cevherden %85 oranında altın ve gümüş HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/tiyoüre varlığında 25 – 50 °C'de geri kazanılmıştır. [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı içerisinde liç verimliliği



açısından  $\text{HSO}_5^-$  ve Fe(III) oksidantları için benzer sonuçlar verdiğini ancak [Bmim]Cl içerisinde daha üstün bir liç verimliliği elde edildiği belirtilmiştir.  $\text{HSO}_5^-$ /halojenür iyonları (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) varlığında [Bmim]HSO<sub>4</sub>, [Bmim]Cl ve doymuş K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisinde altın ve gümüş kazanımı üzerinde iyon etkisi Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> şeklinde olmasına karşın [Bmim]Cl iyonik sıvı içerisindeki I<sup>-</sup> iyonunun bu ortamdaki iyodik kompleksin parçacık kararlılığı nedeniyle yüksek verim verdiği belirtilmiştir.

Dong ve ark. (2009) Bronsted asidik olarak adlandırılan 1-bütül-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat ([Bmim]HSO<sub>4</sub>) iyonik sıvısını ve bu iyonik sıvının sulu çözeltileri ile kalkopirit konsantresini 50 - 90°C aralığında liç işlemine tabii tutmuşlardır. Çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlara göre, çözeltideki iyonik sıvı konsantrasyonu %10'dan %100'e çıkarıldığında kazanılan bakır oranının %52'den %88'e kadar arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, bakır ekstraksiyonunun 70 °C'ye kadar oldukça düşük olduğu, ancak bu sıcaklıktan sonra bakır kazanımında önemli derecede artış olduğu belirtilmiştir. Yazarlar bunun sebebinin oluşan kimyasal reaksiyonun yüksek aktivasyon enerjisine bağlamışlardır. Ayrıca, oksidasyon reaksiyonunun hızlandırılması için oksijen çözünürlüğü, yüksek sıcaklık ve çözülmüş oksijen transferinin artmasına katkı sağladığından saf iyonik sıvı ile onun çözeltileri kullanılarak yapılan kalkopirit liç işleminin asidik sulu sülfat çözeltilerine nazaran yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleştiği vurgulanmıştır.

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

Huang ve ark. (2014) elektrik ve elektronik ekipmanlarında kullanılan ve ağırlıkça yaklaşık %20 bakır içeren baskılı devre kartlarındaki bakırı geri kazanmak için bu artık malzemeleri [Bmim]HSO<sub>4</sub> ile liç etmişlerdir. Çalışmalarda iyonik sıvı konsantrasyonu,

oksidant ilavesi ( $H_2O_2$ ), katı/sıvı oranı, liç sıcaklığı ve liç zamanı gibi parametrelerin bakır kazanım oranına olan etkileri incelenmiştir. İyonik sıvı miktarı %10'dan %80'e arttıkça bakır kazanım oranının da %73'den %83'e arttığı gözlenmiş ve bakır kazanımdaki bu sınırlı artışın sebebi artan asitlik derecesine ve çözünen oksijen miktarına bağlanmıştır. Dolayısıyla, bakır kazanımında iyonik sıvı konsantrasyonunun artışının çok etkili olmadığı ortaya koyulmuştur. Artan oksidant ilavesinin, liç sıcaklığının ve zamanın bakır geri kazanımı üzerine olumlu etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Bu parametrelerin aksine artan katı/sıvı oranının bakır geri kazanımı üzerine olumsuz etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Deneysel verilerin ışığında neredeyse %100'e varan (%99,92) bakır geri kazanımıyla en uygun liç şartlarının; %80 (v/v) iyonik sıvı konsantrasyonu, 10 mL %30  $H_2O_2$  ilavesi, 1:25 (g/L) katı/sıvı oranı, 70 °C liç sıcaklığı ve 2 saat liç zamanı olarak ifade edilmiştir.

Kılıçarslan ve ark. (2014) endüstriyel pirinç artıklarından bakır ve çinko metallerini geri kazanmak için çeşitli oranlarda (%10, %30, %50) iyonik sıvı ([Bmim]HSO<sub>4</sub>) kullanarak farklı oksidant ilavesinin (hidrojen peroksit;  $H_2O_2$  ve Potasyum peroksitmonosülfat; KHSO<sub>4</sub>) ve liç zamanının metal geri kazanımı üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalar sonunda, çinko geri kazanımında en iyi kazanım oranı %50 iyonik sıvı içeren çözeltide herhangi bir oksidant ilavesi olmaksızın 4 saat sonunda %99 olarak elde edilmesine karşın %50 iyonik sıvı içeren çözelti içerisinde oksidant olmaksızın en yüksek bakır geri kazanım oranı 5 saat sonunda %24 olarak elde edilmiştir. Ancak, oksidant ilavesi (hidrojen peroksit;  $H_2O_2$ ) sonrası aynı çözeltide bakır geri kazanım oranı %24 'den %82'ye kadar çıkmıştır. Hali hazırda %99 çinko kazanımı elde eden araştırmacılar  $H_2O_2$  ilavesinin çinko kazanım oranında herhangi bir artışa sebep olmadığını ancak en yüksek kazanım oranına ulaşılan süreyi 4 saatten 30 dakikaya kadar indirdiğini vurgulamışlardır.

Bakkar (2014) yaptığı çalışmada Abbott ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada olduğu gibi EAF tozlarındaki değerli metallerin geri kazanımı için iyonik sıvıların kullanımı konusunda çalışmalarda bulunmuştur. Çalışmada, çelik üretiminde kullanılan elektrik ark fırınlarında ortaya çıkan toz içerisinde bulunan, çevreye ve insan sağlığına zararlı olan Zn, Cu ve Pb metallerinin geri kazanımı amaçlanmış ve düşük demir oksit çözünlüğü nedeniyle üre ve kolin klorür karışımı kullanılmıştır. Sonuçta,

ZnO, Cu<sub>2</sub>O ve PbO seçici olarak liç edilmiş ve elektro-birikim yöntemi sayesinde bu metaller sıvıdan kazanılmıştır.

Atalay ve ark. (2015) yapmış oldukları çalışmada ise elektronik atıklardan bakır geri kazanımı için, Huang J. ve ark. (2014) [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanarak yaptığı çalışmadan farklı olarak [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı ile kullanılmış ve böylece iyonik sıvılar ile elektronik atıklardan metal geri kazanımının kullanılabilirliğini ve önemini ortaya koymuşlardır. Her iki çalışmada da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidant varlığında iyonik sıvı konsantrasyonu, liç süresi ve liç sıcaklığı parametreleri araştırılmış ve olumlu sonuçlara ulaşılmıştır.

Yukarda bahsedilen çalışmalarda iyonik sıvıların bazı cevherler ve atıklardan Au, Ag ve Cu metallerinin geri kazanımında etkili olduğu görülmektedir. Bu bilgelerin ışığı altında bu çalışmada iyonik sıvıların sulu çözeltileri kullanılarak önemli bir altın kaynağı olan anot çamurundan değerli metal geri kazanımı araştırılmıştır.

## 6. MATERYAL VE METOD

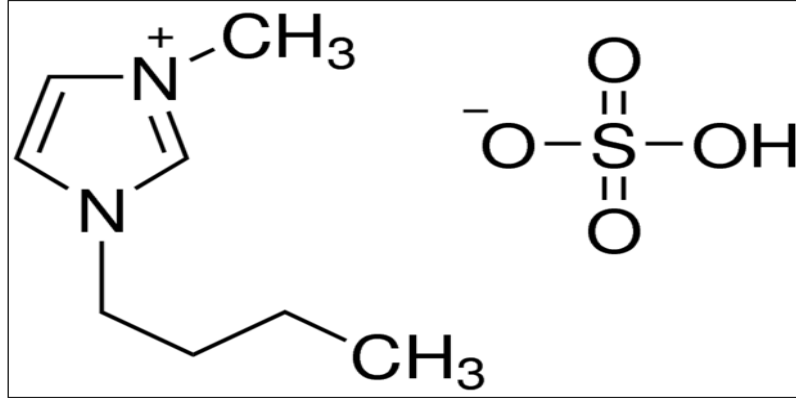
Bu bölümde öncelikle çalışmada kullanılan malzemeler (iyonik sıvı ve anot çamuru) hakkında bilgi sunulacaktır. Sonrasında anot çamuruna ait fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu işlemlerinde kullanılan cihazlar ve yöntemler açıklanacaktır. Çalışmada kullanılan optimizasyon yöntemi tanılandıktan sonra deneysel prosedür verilecektir.

### 6.1. Kullanılan İyonik Sıvılar

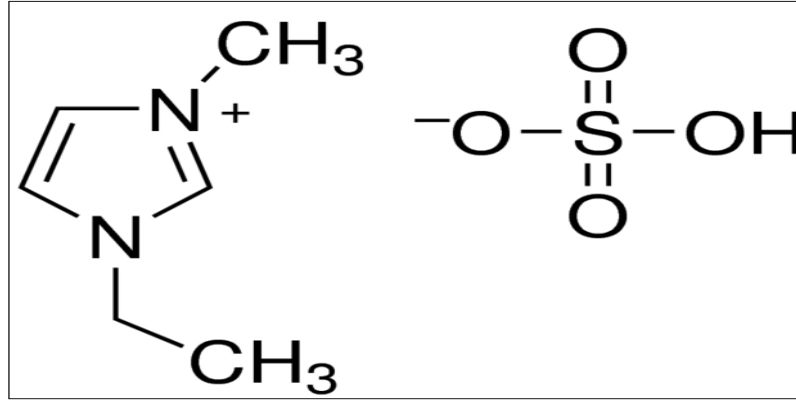
Anot çamurundan değerli metalleri geri kazanmak için liç deneylerinde 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat ([Bmim]HSO<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S) ve 1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat ([Emim]HSO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S) iyonik sıvıları kullanılmıştır. Ticari olarak satın alınan her iki iyonik sıvı Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. [Bmim]HSO<sub>4</sub> ve [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvılarının fiziksel özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Ayrıca, moleküler yapıları Şekil 6.1’de ve Şekil 6.2’te gösterilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Deneysel çalışmalarda kullanılan iyonik sıvıların özellikleri (Sigma Aldrich)

Özellikler	BmimHSO <sub>4</sub>	EmimHSO <sub>4</sub>
Moleküler Ağırlık	236,29 g/mol	208,23 g/mol
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> , 25 °C)	1,27	1,36
Viskozite (cP, 80 °C)	164	105
Erime Noktası	28 °C	32 °C
Tutuşma Sıcaklığı	440 °C	440 °C
pH değeri (H <sub>2</sub> O, 20 °C)	2	2,5
Hidrojen Bağ Donör Sayısı	1	1
Hidrojen bağı alıcı sayısı	4	4
Dönebilen bağ sayısı	3	1
Topolojik Polar Yüzey Alanı	94,6 Å <sup>2</sup>	94,6 Å <sup>2</sup>
Ağır atom sayısı	15	13



Şekil 6.1. [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısının moleküler yapısı



Şekil 6.2. [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısının moleküler yapısı

## 6.2. Anot Çamuru

Bu çalışmada temel materyal olarak tel bakır üretimi yapan Er-Bakır elektrolitik bakır mamülleri A.Ş.'den temin edilen anot çamuru atıkları kullanılmıştır. Anot çamurunun kimyasal, mineralojik ve termal analizleri yapılmadan önce Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümü Malzeme Sentez ve Karakterizasyonu laboratuvarından bulunan Retsch marka PM100 model bilyeli aksenal değirmende 300 rpm karıştırma hızında 1 dakika boyunca öğütülerek homojen boyuta getirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan anot çamuru Şekil 6.3'de gösterilmiştir.



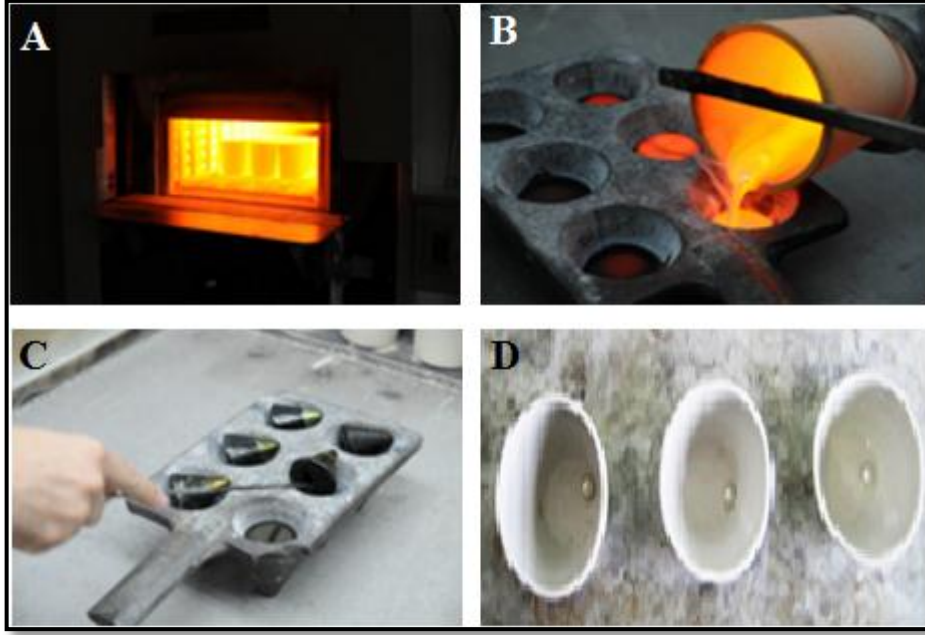
**Şekil 6.3.** Deneysel çalışmalarda kullanılan öğütülmüş anot çamuru

### **6.3. Metod**

#### **6.3.1. Anot Çamurunun Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar**

Deneysel çalışmalara başlamadan önce anot çamurunun fiziksel özellikleri incelenmiştir. Anot çamuru içerisindeki nem miktarı, 50 gr numune 100 °C’lik fırında her saatte bir numune ağırlığı sabit kalana kadar ağırlık değişimi tespit edilerek belirlenmiştir. Ayrıca, anot çamurunun kütleli yoğunluğu 25 ml’lik mezür içerisine anot çamuru doldurularak gerçekleştirilmiştir. Kütleli yoğunluk mezür içerisindeki anot çamurunu sıkıştırmadan ve sıkıştırarak olmak üzere iki farklı şekilde tespit edilmiştir.

Anot çamurunun mineralojik yapısını tespit etmek için Bruker Advance D8 model (1.5406 dalga boylu Cu kaynağı) X-ışınları kırınımı cihazı (XRD), termal davranışını belirlemek için Tetra TG/DTA 6300 model termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. Anot çamurunun içerdiği değerli metallerin miktarlarının belirlenmesi için yapılan kimyasal analizler Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü Analitik Kimya Laboratuvarı’nda ve Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı Ar-Ge Eğitim ve Ölçme Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Altın ve gümüş miktarlarının analizinde, çok eski, güvenilir ve gravimetrik bir yöntem olan kupelasyon yöntemi (Şekil 6.4) kullanılmıştır. Diğer elementlerin analizi ise ICP-OES ve ICP-MS cihazları kullanılarak ile tespit edilmiştir.



**Şekil 6.4.** Kúpelasyon yöntemi a) altın içeren örneklerin kuru çözücüler kullanılarak eritilmesi, b) eriyik çözeltinin kalıplara dökülmesi, c) kıymetli metallerin kurşunda toplanması, d) Kurşunun uzaklaşması ile elde edilen kıymetli metal incisi(MTA).

### 6.3.2. Çalışmada Kullanılan Optimizasyon Yöntemi

Taguchi yöntemi, yüksek kalitede düşük maliyetli ürün veya hizmet üretmede önemli bir deney tasarım metodu olarak bilinmektedir. Sistemi etkileyen her bir parametrenin, her bir seviyesini içeren tüm kombinasyonlar için oldukça fazla deneysel çalışma yapılması gereken durumlarda, Taguchi yöntemi kullanılarak çok daha az sayıda deneysel çalışma ile sonuca ulaşmak mümkündür (Taguchi, G. ve ark., 2005).

Hidrometalürjik yöntem ile cevherlerden veya atıklardan metal üretimi/geri kazanımını etkileyen çözücü bileşimi ve derişimi, liç sıcaklığı, çözücü ve cevherin temas süresi, atık/çözücü (katı/sıvı) oranı, liç çözeltisinin pH değeri, cevherin veya atıkların tane

boyutu gibi birçok parametre vardır (Guo, Z. ve ark., 2010). Birçok bilim insanı liç çalışmalarının sonuçlarını hem istatistiksel veriler ile desteklemek hem de deney sayısını azaltmak için Taguchi metodunu kullanmışlardır. (Beşe ve ark., 2003; Yeşilyurt 2004; Ekinci ve ark., 2007; Farahmand ve ark., 2009; Guo ve ark., 2010). Bu tez çalışmasında cevher ve atıklardan metal ekstraksiyonu için en çok kullanılan çözücü

konsantrasyonu (%), sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ ), süre (saat) ve katı/sıvı oranı (g/ml) parametreleri değişken olarak seçilerek bu parametrelere ait 4'er seviye kullanılarak anot çamurundan değerli metallerin geri kazanımı incelenmiştir. Çizelge 6.2'de incelenen bu parametreler ve seviyeleri gösterilmiştir.

**Çizelge 6.2.** Anot çamurundan değerli metallerin kazanılmasında incelenen parametreler ve seviyeleri

	İyonik Sıvı Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Süre (h)	Katı/Sıvı oranı (g/L)
1	20	25	0,5	1/10
2	40	45	1	1/15
3	60	75	2	1/20
4	80	95	4	1/25

Taguchi yöntemini diğer istatistiksel deney tasarımı yöntemlerinden ayıran yönü; bir deneyi etkileyen parametreleri, iki grupta incelenmesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlamasıdır. Taguchi metodu bütün ürünlerin istenilen hedef değerde üretilmesi gerektiğini belirtmekte, hedeften sapmayla birlikte kayıplarının da başladığını ve bu kayıpların giderilmesinin ancak iyi bir tasarım ve hedef değer etrafındaki değişkenliğin azaltılması ile sağlanabileceğini ifade etmektedir. Bu durum, kesirli faktöriyel deney tasarımı yöntemine, robust tasarımı ve ortogonal diziler gibi kavramları eklemektedir. (Öktem ve ark., 2007; Hamzaçebi & Kutay 2003).

Bu çalışmada anot çamurundan değerli metal geri kazanımı için yapılacak deneyler ortogonal dizi kullanılarak belirlenmiştir. Matematiksel bir buluş olarak ortaya çıkan ortogonal diziler ilk defa Fransız Matematikçi Jacques Hadamard tarafından bulunmuştur. Ortogonal diziler hangi parametrenin hangi deneyde kullanılacağını ifade eder (Canyılmaz, 2001). Taguchi, çok fazla deney yapılmasını gereken durumlar için kendine özgü ortogonal diziler oluşturmuştur. Ortogonal dizilerin en önemli özelliği, birçok parametrenin en az sayıda deney ile değerlendirilmesi ve geleneksel yöntemden farklı olarak parametre kademelerini teker teker değiştirmek yerine eş zamanlı olarak değiştirme yapmayı önermesidir (Dhawan ve ark., 2011).

Çok parametrelili deneyler belirlenen parametrelerin tüm olası etkilerinden oluşur. 4 parametre içeren bir deneyde her bir parametre 4 düzeyli ise bu bileşimlerin toplam



sayısı  $4^4=256$ 'dır. Fakat bu deneylerin tümünü gerçekleştirmek çok zaman alan ve maliyetli olan bir süreçtir. Bu nedenle, hedeflenen sonuca ulaşmak için ihtiyaç duyulan bilgiler için az sayıda deney yapmak hem zaman hem de maliyet açısından çok daha verimli olacaktır (Durmaz, 2008). Bu tez çalışmasında metal ekstraksiyonu için  $L_{16}$  ortogonal deney düzeneği kullanılarak anot çamurundan değerli metal geri kazanımı denenmiştir. Çizelge 6.3'te deney parametreleri ve bu parametrelere ait 4'er seviye kullanılarak oluşturulan Taguchi deney tasarımı  $L_{16}(4^4)$  gösterilmektedir.

**Çizelge 6.3.** Anot çamurundan değerli metallerin kazanılmasında takip edilen  $L_{16}$  deney düzeneği

Deney No	Deney parametreleri ve seviyeleri			
	İyonik Sıvı Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3

Taguchi yönteminde ortogonal deney düzeneği takip edilerek yapılan deneyler sonucu elde edilen sonuçlar bir dizi formülasyon yardımıyla Sinyal/Gürültü (Signal/Noise) (S/N) oranına çevrilerek analiz değişkeni ya da performans istatistiği olarak değerlendirilmektedir. Taguchi, değişkenliği en aza indirmek için deney tasarımı performans kriteri olarak Sinyal/Gürültü oranı değerlerini tanımlamıştır (Safarzadeh ve

ark., 2008). İncelenen probleme bağılı olarak kullanılabilen çok sayıda performans istatistiği geliştirildiği bildirilmektedir. Sıklıkla kullanılan performans istatistiği formülleri (Eşitlik 1 – 3) aşağıda verilmektedir;

Daha büyük daha iyi için;

$$\left(\frac{S}{N}\right)_L = -10 * \log\left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2}\right) \quad (\text{Denklem 1})$$

Daha küçük daha iyi için;

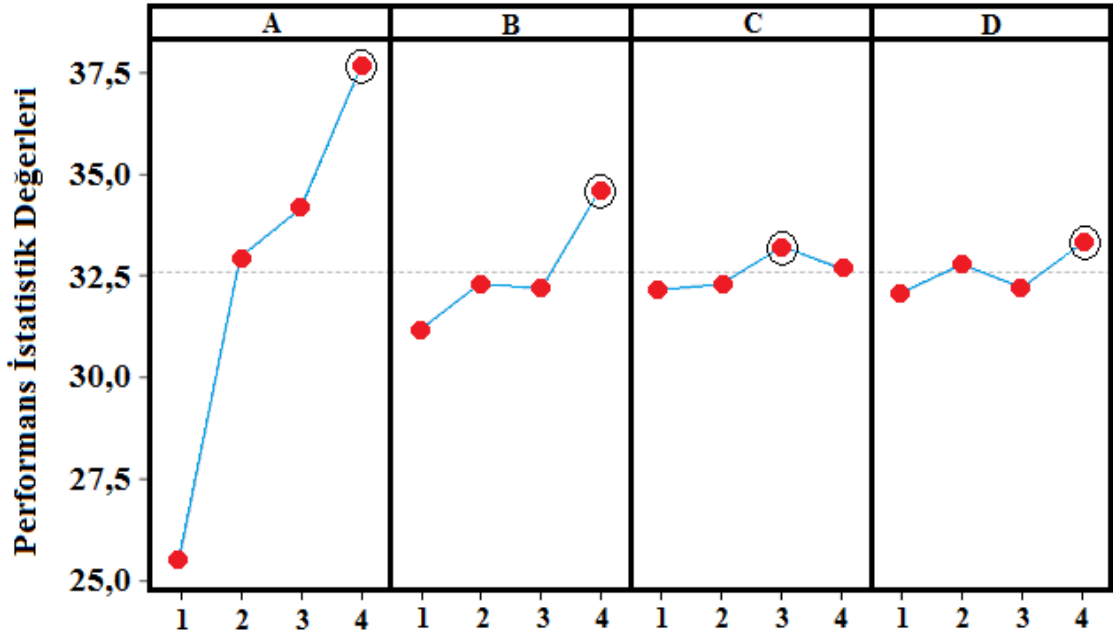
$$\left(\frac{S}{N}\right)_S = -10 * \log\left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2\right) \quad (\text{Denklem 2})$$

Nominal en iyi için;

$$\left(\frac{S}{N}\right)_N = 10 * \log\left(\frac{y^2}{s^2}\right) \quad (\text{Denklem 3})$$

Burada  $SN_L$  ve  $SN_S$ ; performans istatistikleri, n: tekrar edilen deney sayısı, y: geri kazanılan yüzde metal miktarıdır. Performans kriteri olarak kullanılan ve sinyal/gürültü (signal/noise) oranı olarak da adlandırılan bu değer varyasyonu azaltmak için kullanılır. Eğer metal geri kazanımı en büyük değer için optimize edilecekse  $SN_L$  performans istatistik değeri kullanılır. Bu tez çalışmasında her bir metal için en yüksek geri kazanım oranı amaçlandığından, her deneyin sonunda metal geri kazanım değerlerini hesaplamak için ‘en büyük en iyi’ performans istatistiği kullanılmıştır.

Taguchi yöntemi ile bir prosesin optimum koşullarını belirlerken performans istatistiği grafikleri kullanılır. Taguchi yöntemi ile optimum koşulları belirlemede en yaygın kullanım, performans istatistiği grafiklerinin pik noktaları alınarak yapılır. Şekil 6.7’de örnek prosese ait bir performans istatistik grafiği ve pik noktaları gösterilmiştir. Bu örnek grafikte optimum koşullar; A parametresi için 4. seviye, B parametresi için 4. seviye, C parametresi için 3. seviye ve D parametresi için 4. seviye olarak belirlenmiştir. Bu grafiklerde her bir parametrenin seviyelerine karşılık gelen değerler kullanıcıya o parametrenin etkisini göstermez. Bunun için birçok araştırmacı varyans analizine başvurmuştur. Anot çamurundaki değerli metallerin geri kazanım değerleri ve geri kazanım prosesinde kullanılan parametrelerin etkileri aşağıda anlatılmıştır.



Şekil 6.7. Taguchi performans istatistik grafikleri ve pik noktaları (Optimum koşul A:4, B:4, C:3, D:4)

Taguchi optimizasyon yönteminin en önemli adımlarından bir tanesi belirlenen optimum koşulda elde edilecek sonucu tahmin etmek ve bu sonucu doğrulamaktır. Değerlendirmeler sonucu belirlenen optimum koşul takip edilen ortogonal deney düzeneğinde yer almamış ve deneyler sırasında yapılmamış olabilir. Bu durumda aşağıdaki formül kullanılarak optimum koşuldaki sonuç tahmin edilmelidir (Kim ve ark., 2009):

$$\left[\frac{S}{N}\right]_{Tahmini} = \left[\frac{S}{N}\right]_m + \sum_{n=1}^n \left( \left[\frac{S}{N}\right]_i - \left[\frac{S}{N}\right]_m \right) \quad (\text{Denklem 4})$$

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

Özetle; Taguchi yöntemiyle bir veya birden fazla çok performans karakteristiği içeren prosesleri optimize etmek için aşağıdaki adımlar uygulanır; (Nian ve ark., 1990; Bayrak ve ark., 2015)

1. Performans karakteristiği belirlenir ve değerlendirmeye alınacak faktörler belirlenir.
2. Prosesi etkileyen faktörlerin seviyeleri belirlenir.
3. Belirlenen faktör ve seviyeler göre ortogonal deney düzeneği seçilir.
4. Seçilen ortogonal diziye göre deneyler gerçekleştirilir.
5. Performans istatistiği hesaplanır.
6. Varyans analizi kullanılarak deney sonuçları analiz edilir.
7. Faktörlerin optimum seviyeleri seçilir.
8. Doğrulama deneyi yapılarak seçilen optimum seviyelerin kontrolleri yapılır.

### **6.3.3. Varyans Analizi**

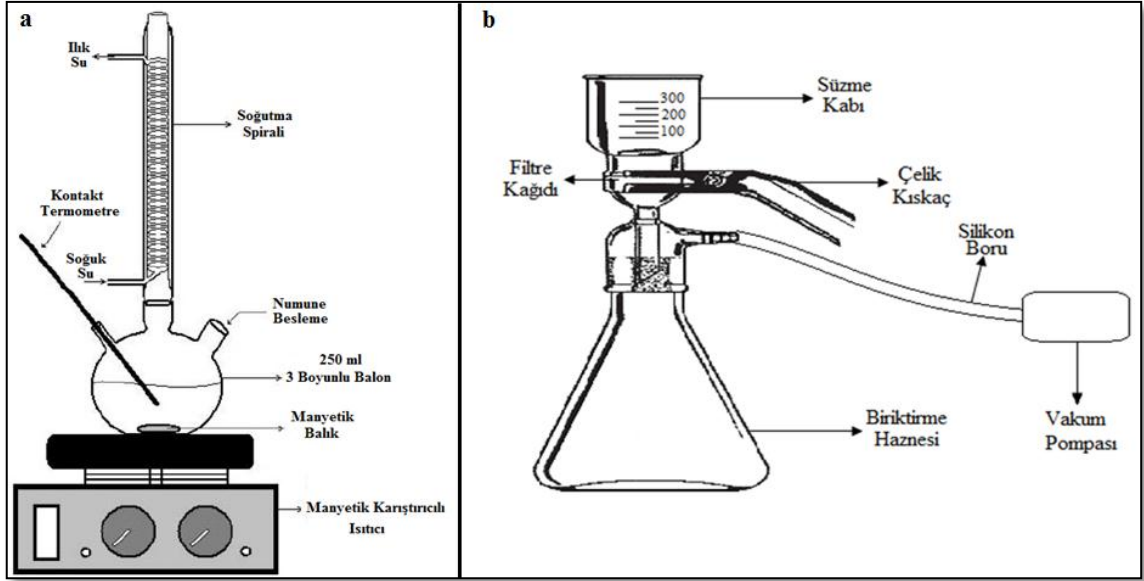
1920'lerde İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarafından geliştirilen varyans analizi (Analysis of Variance: ANOVA) bir proses etkileyen çeşitli parametrelerin ortalamaları arasındaki farkları tanımlamak için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Bu veri analiz yönteminin amacı, incelenen parametrelerin, test sonrası elde edilen kaliteyi ölçebilmek için belirlenen sonuç değerlerini ne oranda etkilediklerini ve nasıl bir değişkenliğe neden olduklarını ortaya koymaktır (Safarzadeh ve ark., 2008).

Bazı deney tasarımlarında, proses etkileyen parametreler arasındaki etkileşimler araştırma sonuçlarını etkileyebildiğinden, deneylerde kullanılan parametreler arasındaki etkileşimlerin varyans analizi ile araştırılması gerekmektedir. Taguchi optimizasyon yöntemini kullanan birçok araştırmacılar deney sonuçlarını etkileyen proses parametrelerinin sonuç üzerine etkisini incelemek için ANOVA analiz yöntemini kullanmışlardır (Khoei ve ark., 2002). Anova analizinde, bu yöntemi geliştiren Fisher'in baş harfini temsilen F değeri olarak adlandırılan ve hangi parametrenin proses üzerine etkin olduğunu gösteren istatistiksel bir değer vardır. Genellikle daha büyük F değerine sahip parametre proses üzerinde daha etkili olmaktadır (Safarzadeh ve ark., 2008).

#### **6.3.4. Uygulanan Deney Prosedürü**

Anot çamurunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlendikten ve Taguchi deney tasarımı oluşturulduktan sonra metal geri kazanımı için hidrometalürji (liç) yöntemi kullanılmıştır. Liç yöntemi önemli bir maden işleme yöntemidir ve ikincil atıklar için de kullanılmaktadır (Habashi, 2005). Bu yöntemde çözücü özellik gösteren sıvı kimyasallar kullanılarak ekonomik değere sahip olan cevher ve atıklardan metaller kazanılmaktadır. Geri kazanılmak istenen metal, kimyasallarla (genelde asit veya baz) çözündürülerek çözeltiliye alınmakta, seçilen kimyasalların türü ve konsantrisi, çözündürülmek istenen cevherin özelliklerine göre değişim göstermektedir (Gupta& Krishnamurthy, 2013).

Bu tez çalışmasında, liç deneyleri laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler Çizelge 6.4'te belirlenen şartlarda ve sırada yapılmıştır. Liç işlemleri manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş 3 boyunlu balon joje içerisinde gerçekleştirilmiştir. 3 boyunlu balonun bir boynuna kontak termometre, bir diğerine ise soğutucu spiral yerleştirilmiştir. Deney sırasında belirlenen sıcaklık değerine ulaşıldığında 3 boyunlu balonun boş kalan boynundan anot çamuru beslenmiştir. Çözünmenin daha iyi gerçekleşmesi için liç çözeltisi tüm deneylerde manyetik balıkla sabit hızda (600 rpm) karıştırılmıştır. Çalışmalarda, 50 ml'lik iyonik sıvı çözeltisi kullanıldığı için katı/sıvı oranına bağlı olarak kullanılacak toz anot çamuru miktarı 1 ila 5 gram arasında değişiklik göstermiştir. Her liç deneyi sonrası süzme (filtrasyon) işlemi vakum pompası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değerli metallerin geri kazanımı için kullanılan deney düzeneği Şekil 6.8'te gösterilmiştir.



Şekil 6.8. Kullanılan deney düzeneği a) Liç deney düzeneği, b) Süzme düzeneği

Liç sonrası çözeltiliye (pregnant solution) alınan değerli metallerin miktarları ve liç sonrası kalan katı atık içindeki değerli metal oranları sırasıyla AAS ve ICP-OES cihazları yardımıyla belirlenmiştir. Yüklü liç çözeltilisindeki değerli metal miktarları AAS cihazı ile belirlenirken her bir analizde 3 değer alınmış ve geri kazanım oranı hesaplanırken bu değerlerin ortalaması kullanılmıştır. Her bir metalin geri kazanım verimini belirlemek için katı temelli veya sıvı temelli olmak üzere aşağıdaki denklemler (Denklem 5 – 6) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri Kazanım}_{\text{Katıdan}} = \left[ 1 - \left( \frac{M_{LS} * W_{LS}}{M_{LÖ} * W_{LÖ}} \right) \right] * 100 \quad (\text{Denklem 5})$$

$$\% \text{ Geri Kazanım}_{\text{Sıvıdan}} = \frac{M_{LS} * V_{LS}}{W_{LÖ} * M_{LÖ}} * 100 \quad (\text{Denklem 6})$$

Burada, % Geri Kazanım: Her bir metal için anot çamurundan geri kazanım oranıdır. Katı temelli geri kazanım denkleminde,  $M_{LS}$ : Liç sonrası metalin anot çamuru içerisindeki ağırlık oranı (wt. %),  $W_{LS}$ : Liç sonrası kalan anot çamurunun ağırlığı,  $M_{LÖ}$ : Liç öncesi metalin anot çamuru içerisindeki ağırlık oranı (wt. %),  $W_{LÖ}$ : Liç öncesi anot çamuru ağırlığıdır. Sıvı temelli geri kazanım denkleminde  $M_{LS}$ : Liç sonrası liç

çözeltisindeki değerli metal miktarı (wt. %),  $V_{LS}$ : yüklü liç çözeltisinin hacmi,  $M_{LÖ}$ : Liç öncesi metalin anot çamuru içerisindeki ağırlık oranı (wt. %),  $W_{LÖ}$ : Liç öncesi anot çamuru ağırlığıdır.

Değerli metal geri kazanım oranları hesaplandıktan sonra her bir metal için daha büyük daha iyi performans istatistik değerleri ( $SN_L$ ) hesaplanmıştır ve performans istatistik grafikleri Minitab 17 paket programı kullanılarak çizilmiştir. İncelenen parametrelerin değerli metal geri kazanımı etki değerlerinin belirlenmesinde ANOVA analizi kullanılarak sonuçlar yorumlanmıştır.

## 7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde öncelikle bakır anot çamurunun fiziksel, kimyasal, termal ve mineralojik karakterizasyonuna ait bulgular sunulmuştur. Sonrasında, anot çamurundan değerli metal kazanımında değişik iyonik sıvıların ([Bmim]HSO<sub>4</sub> ve [Emim]HSO<sub>4</sub>) kullanımı sonucu elde edilen bulgular verilmiştir. Bu bölümde ayrıca, deneyler sonucu elde edilen değerler kullanılarak her bir değerli metal için performans istatistikleri oluşturulmuştur ve ANOVA analizleri yapılarak etken parametreler belirlenmiştir.

### 7.1. Anot Çamurunun Karakterizasyonu

#### 7.1.1. Anot Çamurunun Fiziksel Karakterizasyonu

Anot çamurunun bünyesindeki nem miktarını ve kütleli yoğunluğu tespit etmek için yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

**Çizelge 7.1.** Anot çamurunun fiziksel özellikleri

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



### 7.1.2. Anot Çamurunun Kimyasal Karakterizasyonu

Bünyesinde bulunan değerli metalleri geri kazanmak için temin edilen anot çamurunun kimyasal yapısının kesin ve doğru bir şekilde tespit edilebilmesi için MTA Analitik Kimya Laboratuvarında çok eski ve güvenilir bir yöntem olan kupelasyon yönteminin yanı sıra, ICP-OES ve ICP-MS gibi cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Türkiye’de elektro-rafinasyon ünitesine sahip yıllık 10000 ton tel bakır üretimi yapan bir fabrikadan temin edilen anot çamurunun kimyasal yapısı Çizelge 7.2’de verilmiştir.

**Çizelge 7.2.** Anot Çamurunun Kimyasal Yapısı

Element	%
Cu	23,1
Sn	20,5
Pb	15,4
S	4,11
Au	21,9 ppm
Ag	2204,2 ppm
Ba	5,87
Bi	0,04
As	0,05
Pd	< 0,05 ppm
Pt	< 0,3 ppm
Sb	0,04
Se	0,03
Te	0,02

Bakır üretiminde oluşan atıklar içerisinde elektro-saflaştırma aşamasında ortaya çıkan bakır anot çamuru altın, gümüş, bakır, selenyum ve tellür gibi değerli metalleri içerdiğinden yüksek ekonomik değere sahip önemli endüstriyel atıkları arasında yer almaktadır. Altın, gümüş ve bakır açısından ikincil kaynak olarak görülen anot çamurları (selenyumca zengin cevherlerin değerlendirilmesi ekonomik olmadığından) içerdiği metal oranı sebebiyle selenyum için birincil kaynak olarak kabul edilmektedir.

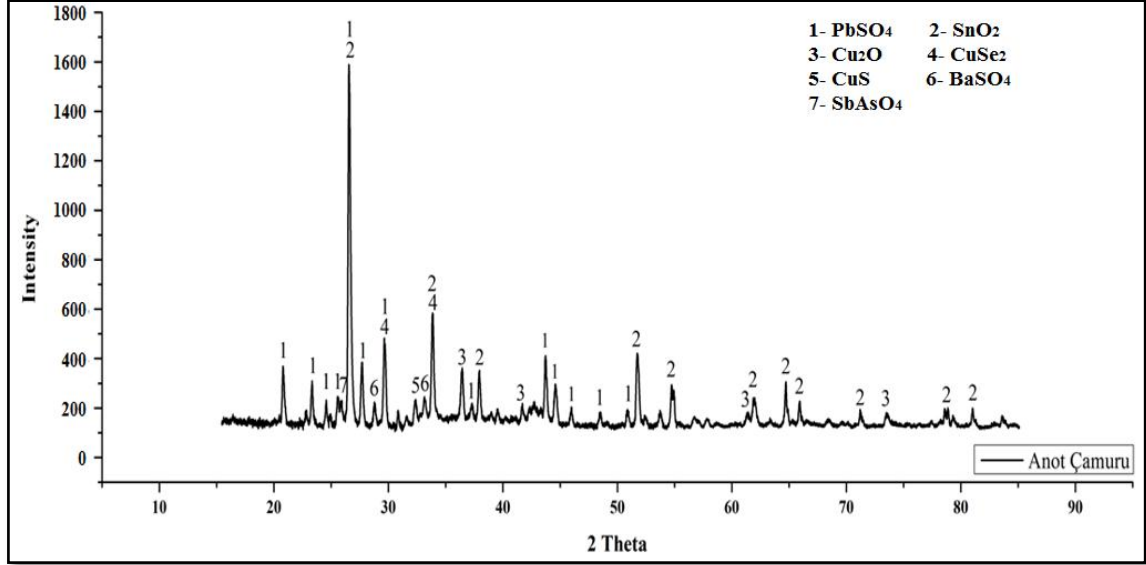
Chen ve Dutrizac (1989) yaptıkları bir çalışma ile genel olarak bir anot çamurunun sahip olduğu mineralojik yapıyı ortaya koyarak dünya genelinde farklı rafinerilerdeki anot çamurlarının farklı kimyasal yapılar gösterdiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar

dünya genelinde üretim yapan bakır işletmelerinde ortaya çıkan anot çamurlarının elementel bazda %5-41 aralığında Cu, %0,04-1,4 aralığında Au, % 4,73-24 aralığında Ag, % 2-21 aralığında Se ve %0,2-3 aralığında Te içerebileceğini belirtmişlerdir. Ancak, ikincil atıklardan (daha önce işlem görmüş bakırlı hurda) rafinasyon yapan üretim tesislerinde oluşan anot çamurlarının kimyasal yapısı işlenen ikincil atığın karakterine göre şekillenmektedir.

Bu çalışma kapsamında kullanılan anot çamurunun ihtiva ettiği değerli metal oranları literatür kısmında bahsedilen genel anot çamurları kimyasal yapısından farklılık arz etmektedir. Çalışmada kullanılan anot çamurundaki Au, Ag, Se, Te gibi değerli metallerin yukarıda belirtilen oranlara göre oldukça düşük kaldığı yapılan analizler sonucunda ortaya konmuştur. Özellikle altın ve gümüş miktarları bakımından cevherden bakır üretimi yapan işletmelerde oluşan genel anot çamurlarına göre 10 ila 100 kat arasında daha az miktarda değerli metal içerdiği tespit edilmiştir. Bu durumun temel sebebi anot çamurunun temin edildiği üretim tesisinde çoğunlukla daha önce rafine edilmiş hurda bakır malzemelerin ham madde olarak kullanılması olarak açıklanabilir.

### 7.1.3. Anot Çamurunun Mineralojik Karakterizasyonu

Bruker D8 Advance model X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile mineralojik yapısı tespit edilen anot çamurunun 15 – 85° arasında elde edilen X-ışını kırınım deseni Şekil 7.1’de verilmiştir.

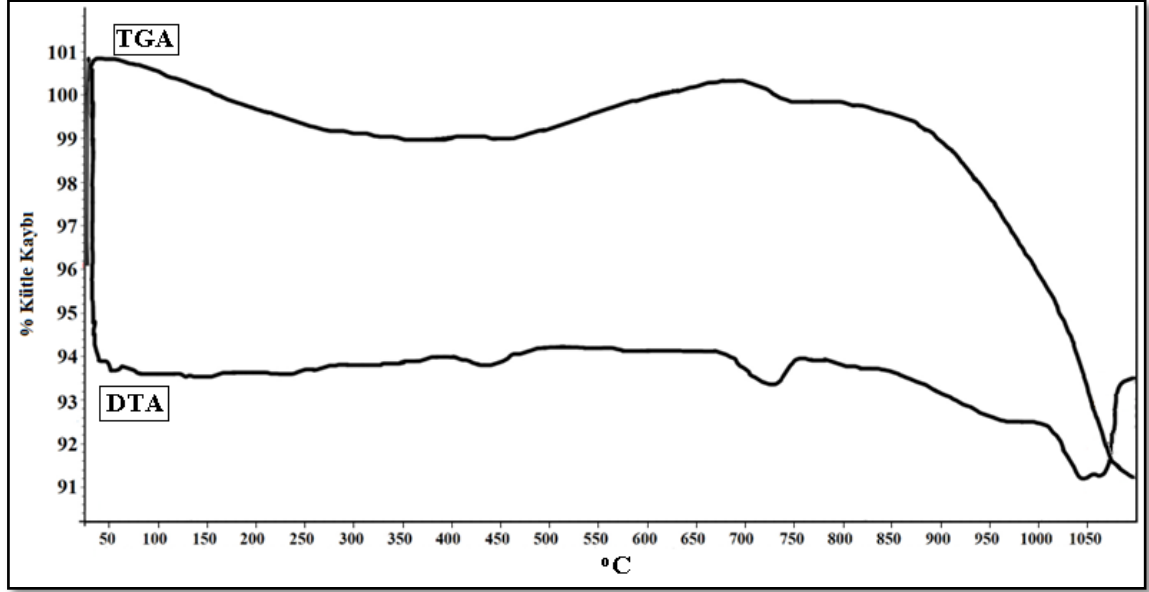


Şekil 7.1. Anot çamuruna ait XRD deseni

XRD analizine göre liç işlemleri için kullanılan anot çamurunun büyük kısmını PbSO<sub>4</sub> ve SnO<sub>2</sub> bileşikleri oluşturmaktadır. Bu bileşiklerle birlikte bakır metali diğer elementlerle CuSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O ve CuS bileşiklerini oluşturmuştur. Ayrıca blister bakırın rafinasyonu sonrasında anot çamuru içerisinde BaSO<sub>4</sub> ve SbAsO<sub>4</sub> bileşikleri de meydana gelmiştir. Anot çamuru bünyesinde bulunduğu bilinen altın ve gümüş metalleri veya bu metallere diğer elementlerle oluşturduğu bileşikler düşük altın ve gümüş miktarları nedeniyle XRD grafiğinde tespit edilememiştir.

#### 7.1.4. Anot Çamurunun Termal Davranışı

Bu çalışmada, temin edilen anot çamurunun termal özellikleri oksijen ortamında 25 – 1100 °C sıcaklık aralığında dakika 25 °C ısıtma hızında incelenmiştir. Anot çamurunun TGA ve DTA eğrileri Şekil 7.2’de verilmiştir.



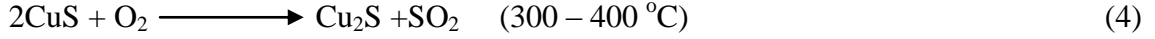
Şekil 7.2. Anot Çamuruna ait termal analiz eğrileri

Anot çamuru karmaşık ve birden çok kimyasal bileşene sahip olduğu bilindiğinden dolayı kütle kaybının birçok sebebi olabilir. Düşük sıcaklıklarda (50 – 200°C) meydana gelen kütle kaybının anot çamurundan uzaklaşan nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Anot çamurunun fiziksel analize göre (Çizelge 7.1) anot çamuru %1,5 oranında nem içermektedir. Isıtma hızına bağlı olarak anot çamurunun bünyesinde bulunan %1,5'lik nemin tamamının uzaklaşması için hızlı ısıtma oranı nedeniyle yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekebilir. Ayrıca, 200 – 300 °C sıcaklık aralığında meydana gelen kütle kaybı minerallerin yüzeyinde bulunabilecek selenyumun buharlaşarak veya oksitlenerek uzaklaşması nedeniyle olması muhtemeldir (Dutton ve ark., 1971).

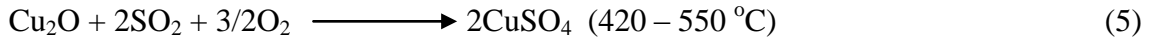


Daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kütle kaybının sebebi anot çamuru bünyesinde bulunan CuS bileşiğinde bulunan kükürt elementinin oksijenle tepkimeye

girerek SO<sub>2</sub> gazı şeklinde uzaklaşması olarak tahmin edilmektedir (Shah ve Khalafalla, 1971).



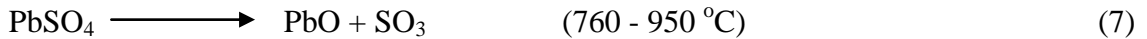
Şekil 7.2’de 400 – 550 °C arasında görülen kütle değişimi olmaksızın meydana gelen endotermik pik yapıda faz değişimi/faz oluşumunu kanıtlamaktadır. Dunn ve Muzenda (2001) bu sıcaklıklar arasındaki oluşan faz değişimini Cu<sub>2</sub>O’nun Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>’e dönüşümü şeklinde açıklamışlardır. Çalışmalarda kullanılan anot çamurunda bulunan Cu<sub>2</sub>O bileşiğinin böyle bir dönüşüme uğraması muhtemeldir.



Yüksek sıcaklıklarda (500 – 650 °C) meydana gelen artış yapıda bulunan elementlerin oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu sıcaklıklarda meydana gelen kütle artışı anot çamurunun bünyesinde bulunan Cu<sub>2</sub>Se bileşiğinin oksijenle tepkimeye girmesi sonucu yapısına katılan oksijenden kaynaklandığı düşünülebilir (Taskinen ve ark. 2014).



Bu kütle artışından sonra meydana gelen kütle kaybı ve endotermik reaksiyon yapıda bulunan sülfatlı yapıların bozulmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Frost ve ark., 2005, Sayadi, 2011).



## 7.2. [Bmim]HSO<sub>4</sub> İyonik Sıvısı Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

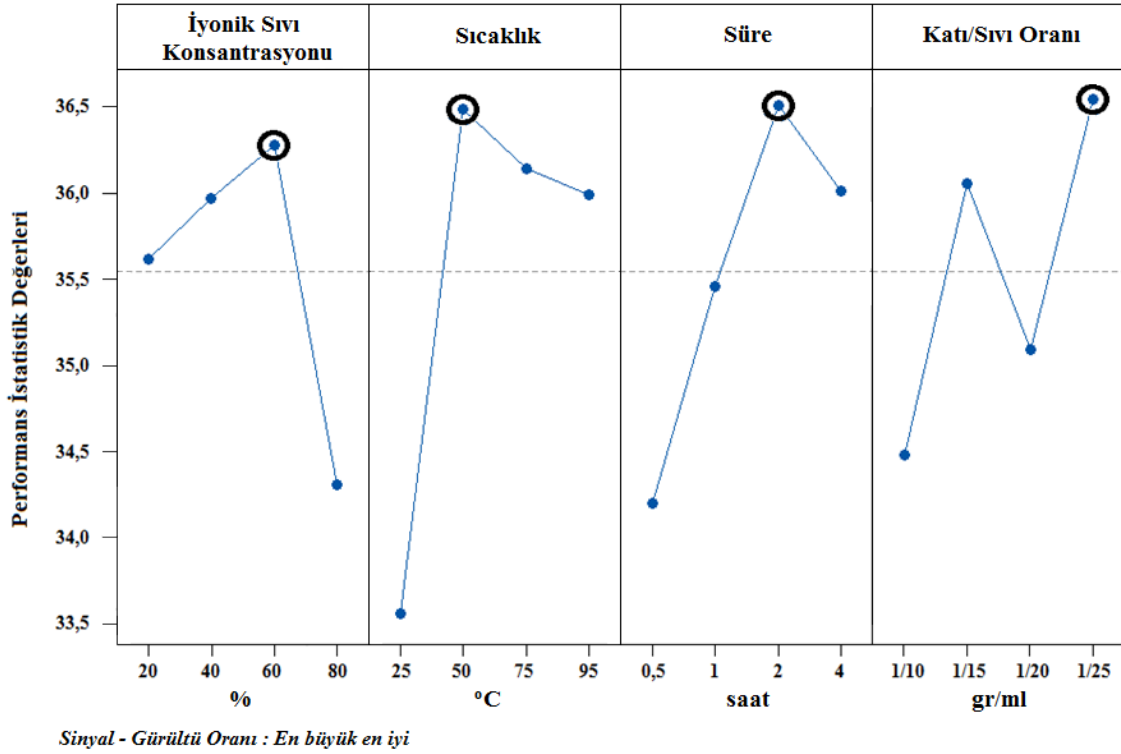
### 7.2.1. Bakır Geri Kazanımı

Anot çamurundan [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan deneyler sonrasında bakır geri kazanımı, elde edilen yüklü liç çözeltisi içerisindeki bakır miktarı AAS cihazı yardımıyla tespit edilerek ve Denklem 6 kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge7.3’de bakır geri kazanım için yapılan deneylerin şartları, bu deneyler sonrasında elde edilen bakır geri kazanım oranları ve “en büyük, en iyi” performans istatistik değerleri gösterilmiştir.

**Çizelge7.3.**[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği, her bir deney için bakır geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri

Deney No	Deney parametreleri ve seviyeleri				Bakır Geri Kazanım Oranı (%)	SN <sub>L</sub>
	İyonik Sıvı Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)		
1	20	25	0,5	1/10	36,73	31,30
2	20	45	1	1/15	60,58	35,65
3	20	75	2	1/20	83,61	38,45
4	20	95	4	1/25	71,34	37,07
5	40	25	1	1/20	44,58	32,98
6	40	45	0,5	1/25	82,01	38,28
7	40	75	4	1/15	53,93	34,64
8	40	95	2	1/10	69,46	36,83
9	60	25	2	1/25	55,73	34,92
10	60	45	4	1/20	73,53	37,33
11	60	75	0,5	1/15	60,15	35,58
12	60	95	1	1/10	73,18	37,29
13	80	25	4	1/15	56,37	35,02
14	80	45	2	1/10	54,25	34,69
15	80	75	1	1/25	62,41	35,90
16	80	95	0,5	1/15	38,10	31,62

Deney sonrası elde edilen sonuçlara göre her bir parametre için performans istatistik grafikleri Minitab 17 paket programı kullanılarak çizilmiştir.[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurlarından bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Şekil 7.3'te gösterilmiştir.



Şekil 7.3.[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri.

Performans istatistik grafiğinden (Şekil 7.3) de anlaşılacağı üzere [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvı içerisinde anot çamurundan bakır geri kazanımı için optimum koşullar: iyonik sıvı konsantrasyonu: %60; sıcaklık: 50 °C; süre: 2 saat, katı/sıvı oranı:1/25 olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar altında[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri Çizelge 7.4'te verilmiştir. Optimum koşullar altında tahmin edilen bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin optimum seviyelerine ait ortalama performans istatistik değerleri Denklem 4'te yerine konularak hesaplanmıştır. Benzer şekilde her bir metal için optimum koşullar altında tahmini metal kazanımı aynı yöntemle hesaplanmıştır.

**Çizelge7.4.**[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri.

	1. Seviye	2. Seviye	3. Seviye	4. Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	35,61	35,68	36,28	34,31
Sıcılık	33,56	36,49	36,14	35,70
Süre	34,20	35,46	36,22	36,01
Katı/Sıvı Oranı	34,48	35,77	35,09	36,54

$$[S/N]_{\text{Tahmini}} = 35,47 + [(36,28 - 35,47) + (36,49 - 35,47) + (36,14 - 35,47) + (36,54 - 35,47)]$$

(Denklem 7)

Denklem 7'ye göre [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için optimum koşullar altında tahmini bakır geri kazanımı için performans istatistik değeri  $[S/N]_{\text{Tahmini}}$  39,11 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç Denklem 1'de yerine yazılarak optimum koşullar altında beklenen tahmini bakır geri kazanımı %90,31 olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlarda yapılan doğrulama deneyi sonucunda bakır geri kazanım değeri % 87,52 olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre uygun değer koşullar altında tahmin edilen sonuçla doğrulama deneyi sonunda elde edilen değer arasında iyi bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için belirlenen optimum koşullar, tahmini bakır geri kazanımı ve doğrulama deneyinin sonuçları Çizelge 7.5'de özetlenmiştir.



**Çizelge 7.5.**[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak elde edilen bakır geri kazanımı için optimum koşullar, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır geri kazanım oranları

Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	% 60	3
Sıcaklık	50 °C	2
Süre	2 saat	3
Katı/Sıvı Oranı	1/25 g/ml	4
Tahmini bakır geri kazanımı	% 90,31	
Doğrulama deneyinde elde edilen bakır geri kazanımı	% 87,52	

Bu deney sisteminde incelenen parametrelere ait performans istatistik grafikleri o parametrenin proses üzerine etkili olup olmadığını göstermez. Anot çamurundan değerli metal kazanımında hangi parametrenin en etken olduğunu belirlemek için birçok araştırmacı ANOVA analizine başvurmuştur. [Bmim]HSO<sub>4</sub> çözücü sistemi içerisinde anot çamurundan bakır metalini geri kazanımı için ANOVA analizi Çizelge7.6'da gösterilmektedir.

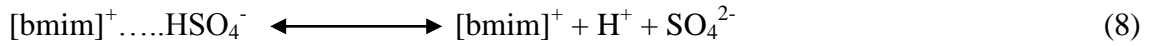
**Çizelge 7.6.**[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan yapılan bakır geri kazanımı için varyans analizi.

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F-değeri	% Cr
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	3	429,7	143,2	0,42	19,63
Sıcaklık	3	952,2	317,4	0,93	43,46
Süre	3	418,2	139,4	0,41	19,16
Katı/Sıvı Oranı	3	393,4	131,1	0,38	17,75
Hata	3	1029,0	343,0		
Toplam	15	3222,6			

ANOVA analizine göre [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvı içerisinde anot çamurlarından bakır geri kazanımı etkileyen en önemli parametre %43,46'lık oranla ile sıcaklığa aittir. Bu parametreyi sırasıyla %19,63'lük oranla ile iyonik sıvı konsantrasyonu, %19,16'lık oranla süre ve %17,75'lik oranla katı/sıvı oranının takip ettiği belirlenmiştir. Performans istatistiği değerine göre (Şekil 7.3) göre bakır geri kazanımı oda sıcaklığından 50 °C'ye kadar artmıştır. Bu sıcaklıktan sonra bakır geri kazanımı azalmış olmasına rağmen bu etki çok azdır. İyonik sıvı içerisinde bakır ekstraksiyonunu oksijen

çözünürlüğü, asitlik derecesi veya iyonik güçgibi birçok sebep etkilemektedir. Dongve ark.'na (2009) göre artan sıcaklıkla birlikte [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvılar içerisindeki çözünen oksijen miktarında bir azalma olmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki bakır geri kazanımındaki düşüşün sebebini azalan çözünmüş oksijen miktarını bağlamak mümkündür.

Bakır çözünürlüğünü etkileyen bir başka parametre ise iyonik sıvı konsantrasyonudur. İyonik sıvılar benzersiz fiziksel özellikleri nedeniyle son yıllarda birçok alanda olduğu gibi ekstraksiyon işlemlerinde de kullanılmasına yönelik araştırmalar devam etmektedir. İyonik sıvıların su içerisinde çözünebilme yetenekleri bu kimyasalları iyi bir hidrojen iyonu sağlayıcısı yapmaktadır ve iyonik sıvıların asitlik derecesi hidrojen sülfat iyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Zhou, 2008; Dong, 2009). Crowhurst'e (2003) göre su içerisinde [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvıları aşağıdaki kimyasal denkleme göre ayırır:



$$K = \frac{[(\text{bmim}^+)][\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[(\text{bmim}) \dots \text{HSO}_4^-]} \quad (\text{Denklem 8})$$

Burada, K çözünme katsayısıdır. Denklem 8'e göre iyonik sıvı konsantrasyonu arttıkça [H<sup>+</sup>] iyonları sayısı artacaktır. Böylece, asidik özellik gösteren iyonik sıvılar içerdiği çözünmüş oksijenin bir oksidant olarak görev yapması ile birlikte anot çamurundan metal çözüldürülmesine katkı sağlayacaktır. Ancak, Şekil 7.3'ten de anlaşılacağı üzere yüksek konsantrasyonlarda iyonik sıvı kullanımı ile bakır geri kazanımında bir azalış meydana gelmiştir. İyonik sıvılar geleneksel çözücülere nazaran daha viskoz bir yapıya sahiptir. Bu yüzden liç işlemlerinde yüksek konsantrasyona sahip iyonik sıvı kullanıldığında yeterli karıştırma sağlanamaz ise metal ekstraksiyonunda bir azalma görülmesi muhtemeldir.

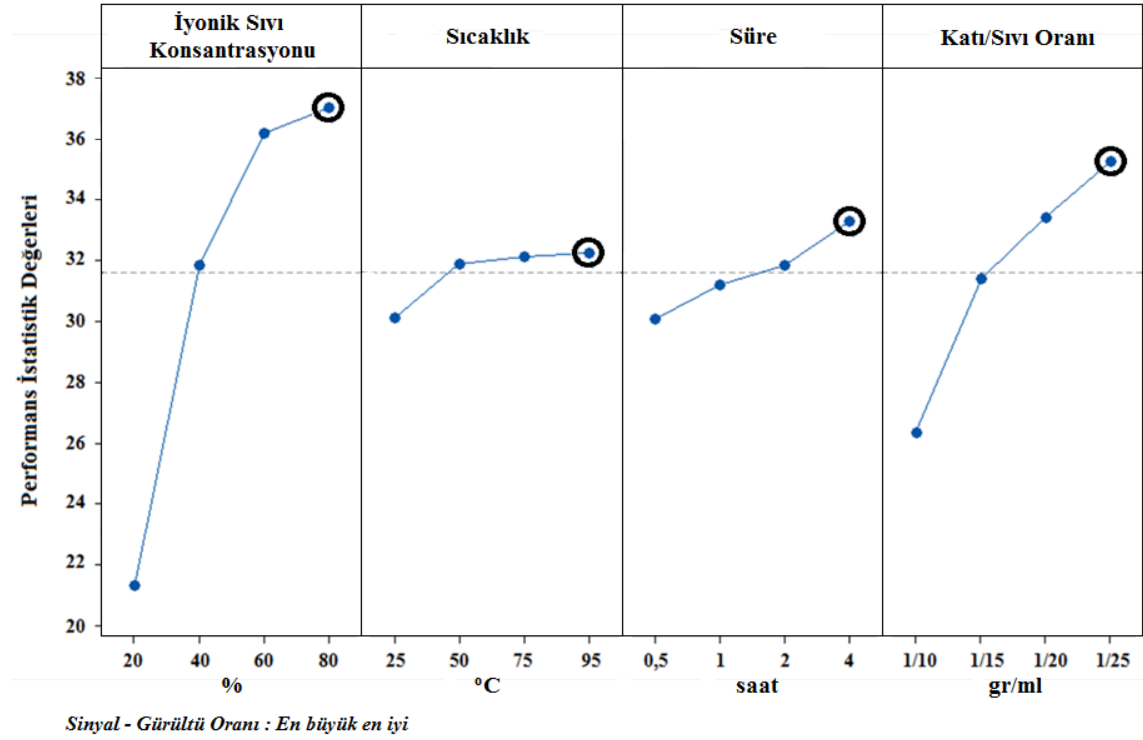
## 7.2.2. Altın Geri Kazanımı

Anot çamurlarından altın geri kazanım oranı liç deneylerinden sonra elde edilen metal yüklü liç çözeltisindeki altın miktarı AAS cihazı yardımıyla ile tespit edilerek hesaplanmıştır. Altın geri kazanım için yapılan deneylerin şartları, bu deneyler sonrasında elde edilen altın geri kazanım oranları ve ‘en büyük, en iyi’ performans istatistik değerleri Çizelge 7.7’de gösterilmiştir.

**Çizelge 7.7.** [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği, her bir deney için altın geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri

Deney No	Deney parametreleri ve seviyeleri				Altın Geri Kazanım Oranı (%)	SN <sub>L</sub>
	İyonik Sıvı Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)		
1	20	25	0,5	1/10	3,83	11,67
2	20	45	1	1/15	9,63	19,67
3	20	75	2	1/20	18,29	25,24
4	20	95	4	1/25	27,44	28,77
5	40	25	1	1/20	46,11	33,28
6	40	45	0,5	1/25	60,23	35,60
7	40	75	4	1/15	23,51	27,42
8	40	95	2	1/10	36,23	31,18
9	60	25	2	1/25	72,99	37,26
10	60	45	4	1/20	85,75	38,66
11	60	75	0,5	1/15	66,28	36,43
12	60	95	1	1/10	42,19	32,50
13	80	25	4	1/15	82,94	38,37
14	80	45	2	1/10	48,73	33,76
15	80	75	1	1/25	94,29	39,49
16	80	95	0,5	1/15	67,86	36,63

Elde edilen bu sonuçlara göre altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Şekil 7.4'te gösterilmektedir.



**Şekil 7.4.** [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri.

Şekil 7.4'den de anlaşılacağı üzere anot çamurlarından altın geri kazanımı için optimum koşullar: iyonik sıvı konsantrasyonu %80, sıcaklık 95 °C, süre 4 saat ve katı/sıvı oranı: 1/25 olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar altında anot çamurundan tahmini altın geri kazanımı değeri Çizelge 7.8'de verilmiş olan performans istatistik değerleri Denklem 4'te yerine konularak optimum koşullara ait performans istatistik değeri  $([S/N]_{Tahmini})$  40,00 olarak bulunmuştur. Bu değer Denklem 1'de yerine konularak optimum koşullar altında tahmini geri kazanım değeri %99.97 olarak hesaplanmıştır. Belirlenen optimum koşullar altında yapılan doğrulama deneyi sonrası elde edilen altın geri kazanım oranı ise % 97,32'tir. Bu sonuca göre, tespit edilen optimum koşullar altında [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan altının tamamını geri kazanmak mümkündür.

**Çizelge 7.8.** [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri.

	1. Seviye	2. Seviye	3. Seviye	4. Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	21,34	31,87	36,21	37,06
Sıcaklık	30,15	31,92	32,15	32,27
Süre	30,08	31,24	31,86	33,31
Katı/Sıvı Oranı	26,34	31,41	33,45	35,28

[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için belirlenen optimum koşullar, tahmini bakır geri kazanımı ve doğrulama deneyinin sonuçları Çizelge 7.9’de özetlenmiştir.

**Çizelge 7.9.** [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak elde edilen altın geri kazanımı için optimum koşullar, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen altın geri kazanım oranları

Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	% 80	4
Sıcaklık	95 °C	4
Süre	4 saat	4
Katı/Sıvı Oranı	1/25 g/ml	4
Tahmini altın geri kazanımı	% 99,97	
Doğrulama deneyinde elde edilen altın geri kazanımı	% 97,32	

[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan altın geri kazanımında liç verimini etkileyen parametrelerin sıralamasını belirlemek için yapılan ANOVA analiz sonuçları Çizelge 7.10’da gösterilmektedir.

**Çizelge 7.10.** [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan altın geri kazanımı için yapılan varyans analizi.

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F-değeri	% Cr
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	3	8562,0	2854,0	29,06	74,57
Sıcaklık	3	175,6	58,54	0,60	1,55
Süre	3	241,7	80,56	0,82	2,10
Katı/Sıvı Oranı	3	2500,8	833,60	8,49	21,78
Hata	3	249,6	98,21		
Toplam	15	11774,7			

Çizelge 7.10'a göre [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımını en çok etkileyen parametre %74,57'lik bir oranla iyonik sıvı konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar (Whitehead ve ark., 2004b)[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısının altının oksidatif liçi için etkin bir ortam sağladığını vurgulamışlardır. Bu durum, artan iyonik sıvı konsantrasyonunun çözültedeki çözünmüş oksijen miktarını arttıracığı ve dolayısıyla altın geri kazanımına olumlu etki edeceğini ortaya koymaktadır. [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı içerisinde anot çamurundan altın geri kazanımını etkileyen diğer bir parametre ise %21,78'lik Cr değeri ile katı/sıvı oranıdır. Katı/sıvı oranının düşük oranda tutulması daha az katı numunenin daha fazla iyonik sıvı ile temas etmesini sağlamaktadır. Böylece, katı numune iyonik sıvı tarafından sağlanan çözültü hidrojen iyonları ile temas ederek liç sistemi içerisinde katı ile sıvı arasında kapsamlı bir reaksiyon sağlayacaktır. Altın geri kazanımını en az etkileyen parametreler sıcaklık ve süre değişkenleridir. Altın ekstraksiyonunun 50 °C'ye kadar hızlı bir şekilde arttığı (Şekil 7.4), ancak bu sıcaklıktan sonra altın geri kazanımı üzerine etkisinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi, oluşan kimyasal reaksiyonun düşük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymasıyla açıklanabilir.

### 7.2.3. Gümüş Geri Kazanımı

Gümüş geri kazanım oranları, AAS yardımıyla belirlenen liç çözeltisindeki gümüş miktarının Denklem 6'da yerine konulması ile hesaplanmıştır. Gümüş geri kazanımı için yapılan liç deneylerinin şartları, gümüş geri kazanım oranları ve "en büyük en iyi" performans istatistik değerleri Çizelge 7.11'de gösterilmektedir.

**Çizelge 7.11.** [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan gümüş geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği, her bir deney için gümüş geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri.

Deney No	Deney parametreleri ve seviyeleri				Gümüş Geri Kazanım Oranı (%)	SN <sub>L</sub>
	İyonik Sıvı Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)		
1	20	25	0,5	1/10	0,07	-23,00
2	20	45	1	1/15	1,59	4,02
3	20	75	2	1/20	2,59	8,26
4	20	95	4	1/25	2,86	9,13
5	40	25	1	1/20	4,50	13,06
6	40	45	0,5	1/25	0,29	-10,71
7	40	75	4	1/15	0,58	-4,69
8	40	95	2	1/10	1,11	0,89
9	60	25	2	1/25	2,82	9,01
10	60	45	4	1/20	1,22	1,73
11	60	75	0,5	1/15	3,80	11,60
12	60	95	1	1/10	0,99	-0,12
13	80	25	4	1/15	9,92	19,93
14	80	45	2	1/10	2,66	8,51
15	80	75	1	1/25	0,08	-21,56
16	80	95	0,5	1/15	4,65	13,34

Gümüş geri kazanım oranları incelendiğinde en yüksek gümüş geri kazanım oranı %9,92'lik oranla ortogonal deney dizisinin 13. deneyinde elde edilmiştir. Gümüş geri kazanım oranları bakır ve altın geri kazanım oranlarından çok daha düşük olduğu için performans istatistik değerleri hesaplanmış olsa bile Taguchi değerlendirmesine gerek görülmemiştir. Whitehead ve ark. (2009) tiyoüre ve çeşitli oksidantların

varlığında [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvı kullanarak sülfürlü bakır minerallerinden gerçekleştirdikleri gümüş kazanımında %60'a yaklaşan gümüş geri kazanımı elde etmişlerdir. Bu tez çalışmasında, düşük gümüş çözünürlüğünün, temin edilen anot çamuru içerisinde bulunan gümüş bileşiklerinin asidik özellik gösteren [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvıları içerisinde çözünmediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, katyon kökeni dışında, iyonik sıvılarda bir başka değişken ise anyondur ve farklı anyon gruplarına sahip imidazolyum katyonlu iyonik sıvılar ([Bmim]Cl, [Bmim]BF<sub>4</sub>, [Bmim]PF<sub>6</sub> vs.) mevcuttur. Bu iyonik sıvıların kullanımı veya [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvıların içerisinde tiyoüre ve farklı oksidant ilave edilerek gümüş geri kazanımı denenebilir.



### 7.3. [Emim]HSO<sub>4</sub> İyonik Sıvı Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

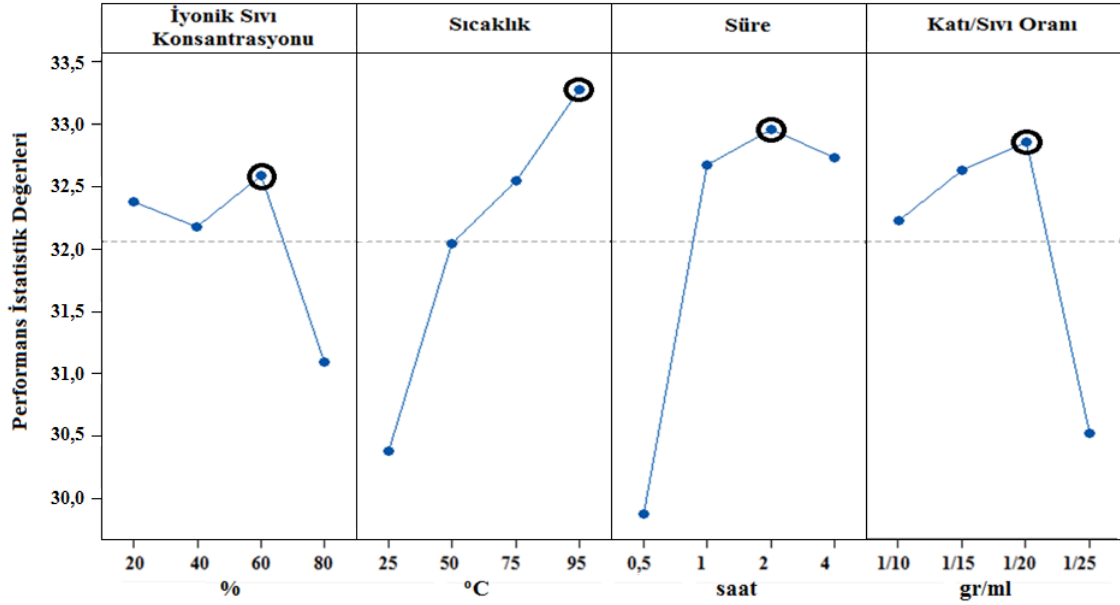
#### 7.3.1. Bakır Geri Kazanımı

[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan bakır geri kazanımı için yapılan çalışmalarda her bir deney için bakır geri kazanım oranları, liç çözeltisinde tespit edilen bakır miktarlarının Denklem 6'da yerine konmasıyla sıvı temelli olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bakır geri kazanım oranları liç sonrası katı atığın ihtiva ettiği bakır miktarları kullanılarak katı temelli olarak da(Denklem 5) kontrol edilmiştir. Katı ve sıvı temelli hesaplamalarda %1-5 hata payı ile aynı sonuçlar elde edilmiştir. Bu deneylere ait bakır geri kazanım oranları ve "en büyük, en iyi" performans istatistik değerleri Çizelge 7.12'de gösterilmiştir.

**Çizelge 7.12.**[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği, her bir deney için bakır geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri

Deney No	Deney parametreleri ve seviyeleri				Bakır Geri Kazanım Oranı (%)	SN <sub>L</sub>
	İyonik Sıvı Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)		
1	20	25	0,5	1/10	24,37	27,74
2	20	45	1	1/15	51,89	34,30
3	20	75	2	1/20	51,85	34,29
4	20	95	4	1/25	45,56	33,17
5	40	25	1	1/20	41,45	32,35
6	40	45	0,5	1/25	25,67	28,19
7	40	75	4	1/15	51,64	34,26
8	40	95	2	1/10	49,64	33,92
9	60	25	2	1/25	35,61	31,03
10	60	45	4	1/20	45,12	33,09
11	60	75	0,5	1/15	39,40	31,91
12	60	95	1	1/10	52,05	34,33
13	80	25	4	1/15	33,12	30,40
14	80	45	2	1/10	42,60	32,59
15	80	75	1	1/25	30,57	29,71
16	80	95	0,5	1/15	38,43	31,69

Elde edilen bu sonuçlara göre [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanarak yapılan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Şekil 7.5'te gösterilmektedir.



Sinyal - Gürültü Oranı : En büyük en iyi

**Şekil 7.5.**[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri

Elde edilen performans istatistiklerine (Şekil 7.5) göre, iyonik sıvı içerisinde anot çamurundan bakır geri kazanımı için optimum koşullar; iyonik sıvı konsantrasyonu: %60, sıcaklık: 95 °C, süre: 2 saat, katı/sıvı oranı: 1/20 olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar altında [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan tahmini bakır geri kazanımı Çizelge 7.13'de verilmiş olan incelenen parametrelerin ortalama performans istatistik değerleri Denklem 4'te yerine koyularak optimum koşullara ait performans istatistik değeri 34,81 olarak bulunmuştur. Bu değer Denklem 1'de yerine koyularak optimum koşullar altında tahmin edilen bakır geri kazanım değeri %55,03 olarak hesaplanmıştır. Optimum koşullarda yapılan doğrulama deneyi sonrasında ise %50,16 bakır geri kazanım değeri elde edilmiştir. Bu sonuca göre, [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak optimum koşullar altında tahmin edilen bakır geri kazanım değeri ile doğrulama deneyi sonrasında elde edilen sonuç arasında iyi bir ilişki vardır.

**Çizelge 7.13.** [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri.

	1. Seviye	2. Seviye	3. Seviye	4. Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	32,38	32,18	32,59	31,10
Sıcaklık	30,38	32,04	32,54	33,28
Süre	29,88	32,67	32,96	32,73
Katı/Sıvı Oranı	32,23	32,63	32,86	30,52

[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan deneyler sonucunda bakır geri kazanımı için belirlenen optimum koşullar, tahmini bakır geri kazanımı ve doğrulama deneyinin sonuçları Çizelge 7.14’de özetlenmiştir.

**Çizelge 7.14.**[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak elde edilen bakır geri kazanımı için optimum koşullar, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen bakır geri kazanım oranları

Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	% 60	3
Sıcaklık	95 °C	4
Süre	2 saat	3
Katı/Sıvı Oranı	1/20 g/ml	3
Tahmini bakır geri kazanımı	% 55,13	
Doğrulama deneyinde elde edilen bakır geri kazanımı	% 50,16	

[Emim]HSO<sub>4</sub> çözücü sistemi içerisinde anot çamurundan bakır metalini geri kazanmak için hangi parametrenin en etkili olduğu ANOVA analizi ile belirlenmiştir ve analiz sonuçları Çizelge 7.15’te gösterilmiştir.

**Çizelge 7.15.** [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan yapılan bakır geri kazanımı için varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F-değeri	% Cr
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	3	2013,7	671,25	2,88	37,16
Sıcaklık	3	1584,5	528,16	2,27	29,29
Süre	3	1531,9	510,65	2,19	28,25
Katı/Sıvı Oranı	3	287,4	95,79	0,41	5,30
Hata	3	699,2	233,08		
Toplam	15	6116,8			

Varyant analiz sonuçları (Çizelge 7.15), [Emim]HSO<sub>4</sub> çözücü sistemi içerisinde bakır geri kazanımında en etkili parametrelerin sırasıyla iyonik sıvı konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı olduğunu göstermektedir. Bakır kazanımında iyonik sıvı konsantrasyonu, sıcaklık ve süre parametreleri hemen hemen aynı etkiye sahipken, katı/sıvı oranı parametresinin oldukça düşük bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 7.5'e göre bakır geri kazanımı artan iyonik sıvı konsantrasyonu ile artmakta, ancak hacimce %80 iyonik sıvı içeren çözeltiler ile yapılan deneylerde bir azalma göstermiştir. Aynı durum [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen bakır geri kazanım oranlarında da tespit edilmişti. Daha önce karşılaşılan bu durum geleneksel çözücülere göre daha viskoz olan iyonik sıvıların yüksek oranda kullanımı sonucu karıştırma işleminin zorlaşması ile açıklanabilir.

Sistemin diğer bir değişkeni olan sıcaklık parametresi incelendiğinde, artan sıcaklık ile birlikte bakır geri kazanım oranlarının da arttığı belirlenmiştir. Dong ve ark., (2009) yaptığı çalışmada, bu durumun sebebini iyonik sıvı içerisinde oluşan kimyasal reaksiyonun yüksek aktivasyon enerjisine sahip olmasına bağlamışlardır. Oksidasyon reaksiyonunun hızlandırılması için oksijen çözünürlüğü, artan sıcaklık ve çözülmüş oksijen transferinin hızlandırılması katkı sağladığından iyonik sıvı çözeltileri kullanılarak yapılan liç işlemleri ile bakır çözünürlüğü sağlamak mümkündür.

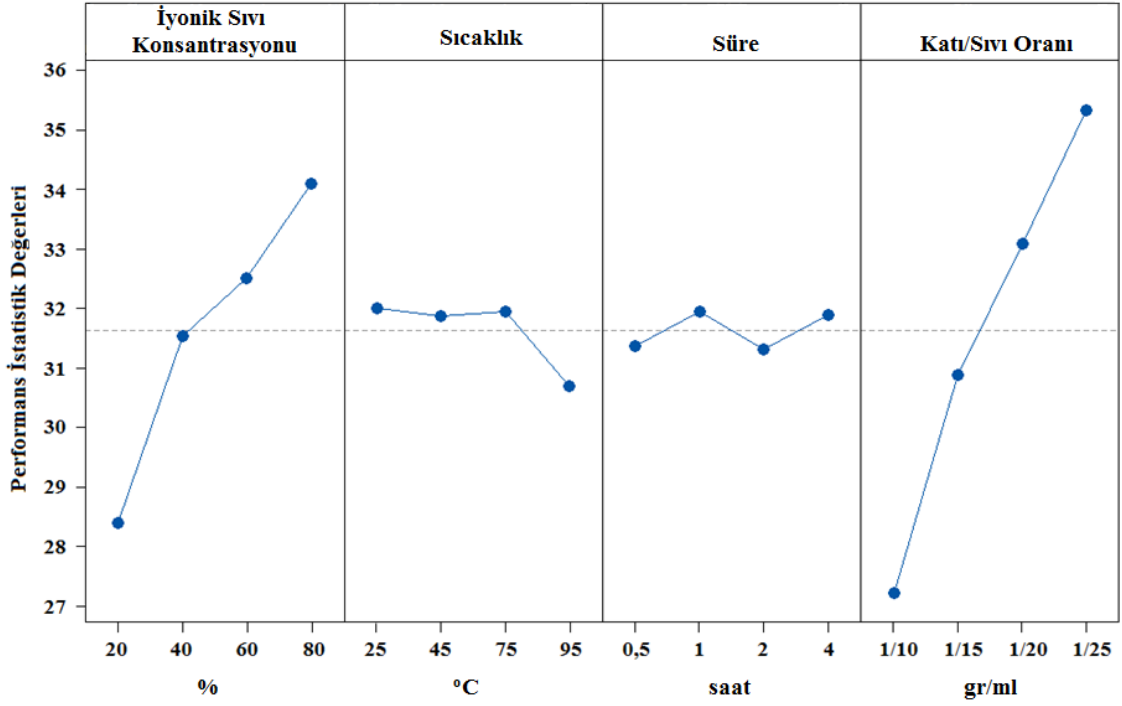
### 7.3.2. Altın Geri Kazanımı

Anot çamurundan [Emim]HSO<sub>4</sub>iyonik sıvısı kullanılarak yapılan liç deneyleri sonrasında çözelti içerisindeki altın konsantrasyonu AAS ile tespit edilmiştir. Her bir deneye ait altın geri kazanım oranı sıvı temelli olarak (Denklem 6) hesaplanmıştır. Altın geri kazanım için yapılan deneylere ait parametreleri, bu deneyler sonrasında elde edilen altın geri kazanım oranları ve “en büyük, en iyi” performans istatistiği (Denklem 1) kullanılarak elde edilen değerler Çizelge 7.16’de verilmiştir.

**Çizelge 7.16.** [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği ve her bir deney için altın geri kazanım oranları ve performans istatistik değerleri.

Deney No	Deney parametreleri ve seviyeleri				Altın Geri Kazanım Oranı (%)	SN <sub>L</sub>
	İyonik Sıvı Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)		
1	20	25	0,5	1/10	15,80	23,97
2	20	45	1	1/15	25,40	28,10
3	20	75	2	1/20	30,80	29,77
4	20	95	4	1/25	38,85	31,79
5	40	25	1	1/20	50,15	34,01
6	40	45	0,5	1/25	57,50	35,19
7	40	75	4	1/15	23,92	27,58
8	40	95	2	1/10	29,60	29,43
9	60	25	2	1/25	63,96	36,12
10	60	45	4	1/20	52,12	34,34
11	60	75	0,5	1/15	40,50	32,15
12	60	95	1	1/10	23,45	27,40
13	80	25	4	1/15	49,56	33,90
14	80	45	2	1/10	31,45	29,95
15	80	75	1	1/25	82,20	38,30
16	80	95	0,5	1/15	51,30	34,20

Çizelge 7.16’da verilen performans istatistik değerlerine sonuçlara göre [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanarak yapılan anot çamurundan altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri Şekil 7.6’te gösterilmektedir.



Sinyal - Gürültü Oranı : En büyük en iyi

**Şekil 7.6.**[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri

Şekil 7.6'ya göre iyonik sıvı içerisinde anot çamurundan altın geri kazanımı için optimum koşullar; iyonik sıvı konsantrasyonu: %80, sıcaklık: 75 °C, süre: 4 saat, katı/sıvı oranı:1/25 olarak tespit edilmiştir. Bu optimum koşullar altında [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri Çizelge 7.17'de verilmiştir. Bu ortalama performans istatistik değerleri Denklem 4'de yerine koyularak optimum koşullara ait performans istatistik değeri ( $[S/N]_{Tahmini}$ ) 38,38 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Denklem 1'de yerine koyularak tahmin edilen altın geri kazanım oranı % 82,97 olarak hesaplanmıştır. Optimum koşullar altında yapılan doğrulama deneyi sonrasında % 89,07 oranında altın geri kazanımı elde edilmiştir. Bu sonuca göre, [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak optimum koşullar altında tahmin edilen altın geri kazanım oranının doğrulama deneyi sonrasında elde edilen sonuç ile uyumlu olduğu görülmüştür.

**Çizelge 7.17.** [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için incelenen parametrelerin seviyelerine karşılık gelen ortalama performans istatistik değerleri.

	1. Seviye	2. Seviye	3. Seviye	4. Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	32,38	32,18	32,59	31,10
Sıcaklık	30,38	32,04	32,54	33,28
Süre	29,88	32,67	32,96	32,73
Katı/Sıvı Oranı	32,23	32,63	32,86	30,52

[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için belirlenen optimum koşullar, tahmini altın geri kazanımı ve doğrulama deneyinin sonuçları Çizelge 7.18’de özetlenmiştir.

**Çizelge 7.18.**[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak elde edilen altın geri kazanımı için optimum koşullar, tahmini hesaplama ve doğrulama deneyinden elde edilen altın geri kazanım oranları

Parametre	Optimum Seviye Koşulları	
	Değer	Seviye
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	% 80	4
Sıcaklık	75 °C	3
Süre	4 saat	4
Katı/Sıvı Oranı	1/25 g/ml	4
Tahmini altın geri kazanımı	% 82,97	
Doğrulama deneyinde elde edilen altın geri kazanımı	% 89,07	

[Emim]HSO<sub>4</sub> çözücü sistemi içerisinde anot çamurundan altın metalini geri kazanmak için hangi parametrenin daha etkin olduğu ANOVA analizi ile belirlenmiş ve analiz sonuçları Çizelge 7.19’de gösterilmiştir.

**Çizelge 7.19.**[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan altın geri kazanımı için varyans analizi.

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F-değeri	% Cr
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	3	1404,44	468,15	23,36	30,45
Sıcaklık	3	207,63	69,21	3,45	4,50
Süre	3	84,45	28,15	1,40	1,82
Katı/Sıvı Oranı	3	2915,65	971,88	48,49	63,23
Hata	3	60,12	20,04		
Toplam	15	4672,30			

Bu sonuçlara (Çizelge 7.19) göre,[Emim]HSO<sub>4</sub>iyonik sıvı sistemi içerisinde anot çamurundan altın geri kazanımı için parametrelerin etkinlik sırası; katı/sıvı oranı, iyonik sıvı konsantrasyonu, sıcaklık ve süre olarak belirlenmiştir.[Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı ile benzer şekilde [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı içerisinde altın geri kazanımını en çok etkileyen parametreler %63,23'lük oranla katı/sıvı oranı ve %30,45'lik oranla iyonik sıvı konsantrasyonu olmuştur. Altının oksidatif liçi için çok iyi bir ortam sağlayan bu iki iyonik sıvı, hidrometalürjik yöntemle cevher veya atıklardan altın geri kazanımı için günümüzde kullanılmakta olan çevre ve insan sağlığına zararlı siyanür kökenli çözücüler yerine alternatif bir çözücü adayı olarak görülebilir.



### 7.3.3. Gümüş Geri Kazanımı

[Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan gümüş geri kazanımı deneylerinde, gümüş geri kazanım değerleri oldukça düşük kalmıştır. Bu deneyler için performans istatistik değerleri hesaplanmış olsa bile Taguchi değerlendirmesi yapılmamıştır. Bu sonuçlara göre [Emim]HSO<sub>4</sub> ve [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvılarının kullanımı ile anot çamurundan gümüş kazanımının mümkün olmadığı tespit edilmiştir. Oluşturulan L16 deney düzeneği ve her bir deney için elde edilen gümüş geri kazanım oranları Çizelge 7.20’de sunulmuştur.

**Çizelge 7.20.** [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan altın geri kazanımı için takip edilen L16 deney düzeneği ve her bir deney için gümüş geri kazanım oranları

Deney No	Deney parametreleri ve seviyeleri				Gümüş Geri Kazanım Oranı (%)	SN <sub>L</sub>
	İyonik Sıvı Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)		
1	20	25	0,5	1/10	0,10	-20,27
2	20	45	1	1/15	0,14	-17,28
3	20	75	2	1/20	0,28	-11,16
4	20	95	4	1/25	0,46	-6,72
5	40	25	1	1/20	0,16	-15,92
6	40	45	0,5	1/25	0,56	-5,09
7	40	75	4	1/15	0,10	-20,34
8	40	95	2	1/10	0,27	-11,53
9	60	25	2	1/25	0,25	-12,07
10	60	45	4	1/20	0,22	-13,27
11	60	75	0,5	1/15	0,13	-17,85
12	60	95	1	1/10	0,05	-26,13
13	80	25	4	1/15	0,10	-19,64
14	80	45	2	1/10	0,04	-28,89
15	80	75	1	1/25	0,09	-21,34
16	80	95	0,5	1/15	0,22	-13,10

## 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Er-Bakır firmasından temin edilen anot çamurunun içerdiği değerli metal oranları literatür kısmında bahsedilen anot çamurlarına göre oldukça farklılık göstermektedir. Bu durumun temel sebebi anot çamurunun temin edildiği üretim tesisinin hurda bakır malzemelerini ham madde olarak kullanmasıdır.
2. Anot çamurunun mineralojik yapısı incelendiğinde ana fazların  $PbSO_4$ ,  $Cu_2O$  ve  $SnO_2$  bileşiklerinden oluştuğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra anot çamurunda  $CuS$ ,  $CuSe_2$ ,  $BaSO_4$  ve  $SbAsO_4$  yapılarının varlığı tespit edilmiştir.
3. Termal analiz sonucuna göre anot çamurunda artan sıcaklıkla beraber  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kütle kaybı, daha sonrasında bir kütle artışı ve nihai olarak  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra kütle düşüşü gözlenmiştir. Ayrıca,  $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$  arasında kütle kaybı olmaksızın endotermik bir pik ve  $670 - 750\text{ }^\circ\text{C}$  arasında ikinci bir endotermik pik görülmüştür. Düşük sıcaklıklardaki kütle kayıplarının numune bünyesindeki nenden ve daha yüksek sıcaklıklardaki kütle kayıplarının ise bakır bileşiklerinin bünyesinde bulunan kükürt elementinin oksitlenerek kükürt dioksit gazı şeklinde uzaklaşması ile meydana geldiği düşünülmektedir. Yapılan termal analiz sonucuna göre anot çamuru içerisinde  $500 - 650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de görülen kütle artışı sebebinin anot çamuru bünyesindeki metallerin oksitlenmesi sonucu olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kütle kaybının ise anot çamurunun ana yapısını oluşturan sülfatlı yapıların bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
4. İyonik sıvıların kullanımı ile anot çamurundan değerli metallerin kazanılmasında Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle belirlenen ortogonal deney sistemi sayesinde maliyet, zaman ve enerji açısından kazanç sağlanmıştır.
5.  $[Bmim]HSO_4$  iyonik sıvısı kullanılarak yapılan liç deneyleri sonucunda elde edilen bakır geri kazanımı için belirlenen optimum koşul; iyonik sıvı konsantrasyonu: %60, sıcaklık:  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , süre: 2 saat, katı/sıvı oranı: 1/25 gr/ml olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu şartlar altında tahmin edilen bakır geri kazanımı (% 90,31) ile doğrulama deneyi sonucu (% 87,52) arasında iyi bir uyum olduğu tespit edilmiştir.

6. [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvı kullanarak yapılan bakır geri kazanımını en çok etkileyen parametreler ANOVA analizi ile değerlendirilmiştir. ANOVA analizine göre [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı içerisinde anot çamurundan bakır geri kazanımı en çok etkileyen parametre sıcaklık olmuştur. Bu parametreyi etkileme oranına göre sırasıyla iyonik sıvı konsantrasyonu, süre ve katı/sıvı oranı takip etmiştir.
7. [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan altın geri kazanımı için belirlenen optimum koşullar; iyonik sıvı konsantrasyonu: %80, sıcaklık: 95 °C, süre: 4 saat, katı/sıvı oranı: 1/25 gr/ml olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu şartlar altında tahmin edilen altın geri kazanımı (% 99,97) ile doğrulama deneyi sonucu (% 97,32) arasında iyi bir ilişkinin olduğu ve bu koşullar altında altının tamamının geri kazanılabileceği tespit edilmiştir.
8. Anot çamurlarından [Bmim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvı kullanılarak gerçekleştirilen altın geri kazanımını en çok etkileyen parametreler sırasıyla iyonik sıvı konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, süre ve sıcaklık olmuştur.
9. [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan liç deneyleri sonrasında bakır geri kazanımı için optimum koşullar; iyonik sıvı konsantrasyonu: %60, sıcaklık 95 °C, süre: 2 saat, katı/sıvı oranı: 1/20 gr/ml olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullar altında tahmin edilen bakır geri kazanımı (% 55,13) ile doğrulama deneyi sonrasında elde edilen bakır geri kazanım değeri (% 50,16) arasında tutarlı bir durum gözlemlenmiştir.
10. ANOVA analizine göre [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurlarında bakır geri kazanımını en çok etkileyen parametre iyonik sıvı konsantrasyonudur. Bu parametreyi etki durumuna göre sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı takip etmektedir.
11. [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvısı kullanılarak yapılan liç deneyleri sonrasında altın geri kazanımı için optimum koşullar; iyonik sıvı konsantrasyonu: %80, sıcaklık 75 °C, süre: 4 saat, katı/sıvı oranı: 1/25 gr/ml olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullar altında tahmin edilen altın geri kazanımı (% 82,97) ile doğrulama sonucu elde edilen bakır geri kazanım değeri (% 89,07) arasında iyi bir uyum olduğu gözlemlenmiştir.

12. [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvı ise gerçekleştirilen altın kazanımı için yapılan ANOVA analizine göre, anot çamurlarından altın kazanımı için en etkili parametreler sırasıyla katı/sıvı oranı, iyonik sıvı konsantrasyonu, sıcaklık ve süredir.
13. [Bmim]HSO<sub>4</sub> ve [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvıları ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda gümüş geri kazanım oranlarının çok düşük olduğu tespit edildiğinden gümüş geri kazanımı için Taguchi değerlendirmesi ve ANOVA analizi yapılmamıştır. Anot çamurundan gümüş kazanımı için bu iki iyonik sıvının uygun olmadığı tespit edilmiştir. Gümüş geri kazanımının artırılabilmesi için [Bmim]HSO<sub>4</sub> ve [Emim]HSO<sub>4</sub> iyonik sıvılarının sulu çözeltilerinde oksidantların kullanımı ve farklı anyonlara sahip imidazolyum iyonik sıvılarının kullanımı araştırılması gereken bir konu olarak önerilmektedir.
14. Ülkemizde elektroliz ile saflaştırma ünitesi bulunan firmaların toplam 500 bin ton katot bakır/yıl üzerinde üretim kapasitesi dikkate alındığında bu tesislerde oluşacak anot çamurlarının 1000 ton/yıl üzerinde olması beklenmektedir. Bu sebeple günümüzde değerlendirilmesi için halen ülkemizden yurt dışına ihraç edilmekte olan anot çamurlarının ihtiva ettiği değerli metaller bakımından yurt içinde değerlendirilmesi ile ülke ekonomisine olumlu katkılar sağlayacağı aşikârdır. Bu tez çalışması anot çamurlarından değerli metal geri kazanımı için iyonik sıvılarının uygunluğunu ve yurt içinde değerlendirilebilme potansiyelini ortaya koymuştur. Ancak, geleneksel çözücülere (asit veya baz) göre daha pahalı olan iyonik sıvılar kullanılarak yapılan geri kazanım işlemlerinde yüksek verimlere ulaşılmasına rağmen ekonomik etkilerden dolayı endüstriyel olarak kullanımı sınırlıdır. İyonik sıvıların daha düşük maliyetlerle üretilebilmesi ile çevre dostu olan bu çözücülerin cevher ve atıklarından değerli metal kazanımında kullanımının yaygınlaşacağı düşünülmektedir.

## 9. KAYNAKLAR

- Abott, A.P., Collins, J., Dalrymple, I., Mistry, R., Qiu, F. ve Wise, W.R., 2009. Processing of electric arc furnace dust using deep eutectic solvents. *Australian Journal of Chemistry*, 62, 341-347.
- Agrawal, A., Sahu, K. K. ve Pandey, B. D., 2004. Solid Waste Management in Non-ferrous Industries in India. *Resources, Conservation and Recycling*, 42(2), 99-120.
- Aki, S. N., Mellein, B. R., Saurer, E. M. ve Brennecke, J. F., 2004. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52), 20355-20365.
- Amer, M., 2003. Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals. *Waste Management*, 23, 763 – 770.
- Atalay, T.S., Kılıçarslan, A.ve Sarıdede M.N., 2015. Recovery of metals from waste printed circuit boards by leaching with 1-ethyl-3-methyl-imidazolium Hydrogen Sulfate ionic liquids. In TMS Annual Meeting.
- Bakkar, A., 2014. Recycling of electric arc furnace dust through dissolution in deep eutectic ionic liquids and electrowinning. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 191-199.
- Bayrak, B., Laçın, O. ve Saraç, H., 2015. Ham Manyezit Cevherinin Glukonit Asit Çözeltilerinde Çözündürülmesinin Optimizasyonu. *Anadolu Universtiy Journal of Science and Technology – A Applied Sciences and Engineering*, 16(2), 195-202.
- Beşe, A. V., Ata, O. N., Çelik, C. ve Çolak, S., 2003. Determination of the optimum conditions of dissolution of copper in converter slag with chlorine gas in aqueous media. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42(4), 291-298.
- Cullity B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Inc.
- Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı (BSTB), Sanayi Genel Müdürlüğü, (2014) Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı 2014 – 2017. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2014/12/20141230M1-12-1.pdf>, son giriş: 03.11.2016
- Biswas, A. K., ve Davenport, W. G., 2013. Extractive Metallurgy of Copper: *International Series on Materials Science and Technology* (Vol. 20). Elsevier. Pergamon Press, Oxford, İngiltere.
- Canyılmaz, E., 2001 “Kalite Geliştirmede Taguchi Metodu ve Bir Örnek Uygulama”, *Yüksek Lisans Tezi, Ankara*.

- Chen, T.T. ve Dutrizac, J.E., 1989. Mineralogical characterization of anode slime-IV. Copper–nickel–antimony oxide (“kupferglimmer”) in CCR anode and anode slimes. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28 (2), 127–134
- Corti, C., 2001. Assaying of gold jewellery-Choice of technique, *Gold Technology*, 32, 20-30.
- Çevre Koruma ve Ambalaj Atıkları Değerlendirme Vakfı (ÇEVKO)
- Dhawan, N., Safarzadeh, M. S. ve Birinci, M., 2011 .Kinetics of hydrochloric acid leaching of smithsonite. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 52(3), 209-216.
- Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q. ve Zhou, D. 2009. Leaching of chalcopyrite with Bronsted acidic ionic liquid. *Hydrometallurgy*, 99(1-2), 33-38.
- Dönmez, B., Çelik C., Çolak, S. ve Yartaşı, A., 1998. Dissolution optimization of copper from anode slime in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(8), 3382 – 3387.
- Dönmez, B., Sevim, F. ve Colak, S., 2001. A study on recovery of gold from decopperized anode slime. *Chemical Engineering &Technology*, 24(1), 91-95.
- Dunn, J. G. ve Muzenda, C., 2001. Thermal oxidation of covellite (CuS). *Thermochimica Acta*, 369(1), 117-123.
- Durmaz, S., 2008. ‘Taguchi Metodunun Kauçuğun Vulkanizasyonu Prosesine Uygulanması’, *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya*.
- Dutton, W. A., Van Den Steen, A. J., & Themelis, N. J. (1971). Recovery of selenium from copper anode slimes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2(11), 3091-3097.
- Ekinci, Z., Şayan, E., Beşe, A. V. ve Ata, O. N., 2007. Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases. *International Journal of Mineral Processing*, 82(4), 187-194.
- Erdem, B., 2006. “İkincil kaynaklardan elde altın geri kazanımı ve rafinasyon prosesinin optimizasyonu” *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*.
- Erdoğan, A., 2012. Karbon Dioksit Gazının Özellikli İyonik Sıvılara Absorpsiyonunun Kinetiği ve Endüstriyel Uygulamalarının Geliştirilmesi, TÜBİTAK Proje No : 107M594.
- Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M. S. ve Rashchi, F., 2009. Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology. *Hydrometallurgy*, 95(3), 316-324.
- Forsyth, S. A., Pringle, J. M. ve MacFarlane, D. R., 2004. Ionic liquids—an overview. *Australian Journal of Chemistry*, 57(2), 113-119.

- Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N. ve Brennecke, J. F., 2004. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 954-964.
- Frost, R. L., Weier, M. L. ve Martens, W., 2005. Thermal decomposition of jarosites of potassium, sodium and lead. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 82(1), 115-118.
- Geveci, A., (1994) Bakır Üretim Yöntemleri. *TMMOB Metalurji Dergisi*, 89, 28 – 37.
- Gorai, B. ve Jana, R. K., 2003. Characteristics and Utilisation of Copper Slag—A Review. *Resources, Conservation and Recycling*, 39(4), 299-313.
- Guo, Z. H., Pan, F. K., Xiao, X. Y., Zhang, L. ve Jiang, K. Q., 2010. Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(10), 2000-2005.
- Gupta, C. K. ve Krishnamurthy, N., 2013. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*.
- Habashi, F., 2005. A short history of hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 79(1), 15-22.
- Haffty, J., Riley, L. B. ve Goss, W. D., 1977. A manual on fire assaying and determination of the noble metals in geological materials (No. 1445). US Govt. Print. Off.
- Haines, P. J., 2002. Principles of thermal analysis and calorimetry. Royal society of chemistry.
- Haerens, K., Van Deuren, S., Matthijs, E. ve Van der Bruggen, B., 2010. Challenges for recycling ionic liquids by using pressure driven membrane processes. *Green Chemistry*, 12(12), 2182-2188.
- Hait, J., Jana, R. K., Kumar, V., Dasgupta, P., Bandyopadhyay, M. ve Sanyal, S. K., 1998. Hydrometallurgical processing of anode slime for recovery of valuable metals. *Environmental and Waste Management*, 216 – 224.
- Hait, J., Jana, R. K., Kumar, V. ve Sanyal, S. K., 2002. Some studies on sulfuric acid leaching of anode slime with additives. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(25), 6593-6599.
- Hamzaçebi, C. ve Kutay, F., 2003. Taguchi metodu: Bir uygulama. *Teknoloji Dergisi*, 6 (3-4), 7-17.
- Harman, H., 2010. Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Kimyasalları Üreten Tesislerden Çıkan Bakır İçerikli Atık Suların İyon Değişimi Metodu ile Temizlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul*.
- Hatakeyama, T. ve Liu, Z., 1998. *Handbook of Thermal Analysis*. Wiley.
- Havlik, T., 2008. *Hydrometallurgy Principles and Applications*, CRC Press, New York.

- Huang, J., Chen, M., Chen, H., Chen, S. ve Sun, Q., 2014. Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid. *Waste Management*, 34(2), 483-488.
- Institute of scrap recycling industries Inc.(ISRI), Scrap recycling: where tomorrow begins, Report of ISRI Washington, DC, USA, pp 16-24
- Jha, M. K., Kumar, V. ve Singh, R. J., 2001. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33(1), 1-22.
- International Copper Study Group (ICSG), *World Copper Factbook*, 2012
- Kellog, H. H., 1976. Copper metallurgy—practice and theory. *Earth-Science Reviews*, 12(4), 427.
- Khalegi, A., Ghader, S. ve Afzali, D., 2014. Ag recovery from copper and selenium recovery copper anode slimes. *International Journal of Mineral Processing*, 24(2), 251 – 257.
- Khoei, A.R., Masters, I. ve Gethin D.T., 2002. Design optimisation of aluminium recycling process using Taguchi technique. *Journal of Material Processing Technology*, 96 – 106.
- Kim, S. M., Park, K.S., Do Kim, K., Park, S.D. ve Kim, H.T., 2009. Optimization of parameters for the synthesis of biomodal Ag nanoparticles by Taguchi method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(6), 894 – 897.
- Kılavuz, O., “Bakır”, Madencilik Ana Planı Özel İhtisas Komisyonu, Demir Dışı Metal Madenleri Çalışma Gurubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No:DPT 2121-ÖİK, 326, Mart, 1988.
- Kılıç. Y., Kartal, G. ve Timur, S., 2013. An investigation of copper and selenium recovery from copper anode slimes. *International Journal of Mineral Processing*, 124, 75 – 82
- Kılıçarslan, A., Sarıdede, M. N., Stopic, S. ve Friedrich, B., 2014. Use of ionic liquid in leaching process of brass wastes for copper and zinc recovery. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 21(2), 138-143.
- Kılıçarslan, A. ve Sarıdede, M. N., 2015. Treatment of industrial brass wastes for the recovery of copper and zinc. *Separation Science and Technology*, 50(2), 286-291.
- Kıyak, B., Özer, A., Altundoğan, H. S., Erdem, M. ve Tümen, F., 1999. Cr (VI) Reduction in Aqueous Solutions by Using Copper Smelter Slag. *Waste Management*, 19(5), 333-338.
- Li, D., Guo, X., Xu, Z., Tian, Q. ve Feng, Q., 2015. Leaching behavior of metals from copper anode slime using an alkali fusion leaching process. *Hydrometallurgy*, 157, 9-12.



- Loewen, R., 1989. Small scale refining of jewelers wastes, *Precious Metals '89*, Las Vegas, Nevada, U.S.A., March 443-464.
- Maden Tetkik ve Arama (MTA) Bakır Haritası, Son Giriş: 09.07.2016  
[http://www.mta.gov.tr/v2.0/images/turkiye\\_maden/maden\\_yataklari/b\\_h/bakir.jpg](http://www.mta.gov.tr/v2.0/images/turkiye_maden/maden_yataklari/b_h/bakir.jpg)
- Maden Tetkik ve Arama (MTA), son giriş: 29.08.2016.  
<http://www.mta.gov.tr/v2.0/birimler/laboratuvarlar/index.php?id=Kupelasyon>
- Marsh, K. N., Boxall, J. A. ve Lichtenthaler, R., 2004. Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria*, 219(1), 93-98.
- Mai, N. L., Ahn, K. ve Koo, Y. M., 2014. Methods for recovery of ionic liquids—a review. *Process Biochemistry*, 49(5), 872-881.
- Miaoxian, Z., 2003. Application of fire assaying to analysis of precious metal element [J]. *In Gold* (Vol. 5, p. 018).
- Nian, C.Y., Yang W.H. ve Tarng, Y.S., 1999. Optimization of turning operations with multiple performance characteristics. *Materials Processing Technology*, (95) 90 – 96.
- Öktem, H., Erzurumlu, T. ve Uzman, I., 2007. Application of Taguchi optimization technique in determining plastic injection molding process parameters for a thin-shell part. *Materials & Design*, 28(4), 1271-1278.
- Park, J., Jung, Y., Kusumah, P., Lee, J., Kwon, K. ve Lee, C. K., 2014. Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy. *International Journal of Molecular Sciences*, 15(9), 15320-15343.
- Patel, D. D. ve Lee, J. M., 2012. Applications of ionic liquids. *The Chemical Record*, 12(3), 329-355.
- Plechkova, N. V. ve Seddon, K. R., 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 123-150.
- Ruşen, A., Sunkar, A. S. ve Topkaya, Y. A., 2008. Zinc and Lead Extraction from Çinkur Leach Residues by using Hydrometallurgical Method. *Hydrometallurgy*, 93(1), 45-50.
- Ruşen, A., 2010. Usage of Boron Compounds in Copper Production. *Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara*.
- Safarzadeh, M. S., Moradkhani, D., Ilkhchi, M. O. ve Golshan, N. H., 2008. Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd–Ni residues from electrolytic zinc plant using statistical design of experiments. *Separation and Purification Technology*, 58(3), 367-376.
- Sajadi, S. A. A., 2011. A comparative investigation of lead sulphate and lead oxide sulfate study of morphology and thermal decomposition. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2 (02), 206.

- Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C. ve Davenport, W. G., 2011. Extractive metallurgy of copper. *Elsevier*, Oxford, UK.
- Shah I.D. ve Khalafalla S.E., 1971. *Metallurgical and Material Transaaction*, 2: 2637–2643
- Sigma Aldrich, son giriş: 10.10.2016  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/57457?lang=en&region=TR>
- Taguchi, G., Chowdhury, S. ve Wu, Y., 2005. Taguchi's Quality Engineering Handbook. Wiley.
- Taskinen, P., Patana, S., Kobylin, P., ve Latostenmaa, P., 2014. Oxidation Mechanism of Copper Selenide. *High Temperature Materials and Processes*, 33(5), 469-476.
- Tian, G. C., Jian, L. I. ve Hua, Y. X., 2010. Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy of Nonferrous Metals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(3), 513-520.
- Tural, B., 1998. Anot Çamurundan Bakır, Selenyum, Tellür, Kalay, Altın, Gümüş Kazanılması ve Kurşun Uzaklaştırılması, *Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır*.
- Veglio, F., Quaresima, R., Fornari, P. ve Ubaldini, S., 2003. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Management*, 23(3), 245-252.
- Whitehead, J.A., Zhang, J. ve McCluskey, A., 2004. 'Green' leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid. *Green Chemistry*, 6, 313.
- Whitehead, J.A., Zhang, J., McCluskey, A. ve Lawrance, G.A., 2009. Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe(III) or HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> oxidant. *Hydrometallurgy*, 93(3-4), 276 – 280.
- Whitehead, J.A., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A. ve Lawrence, G.A., 2007. Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores. *Hydrometallurgy*, 88(1-4), 109-120.
- Yavuz, Ö. ve Ziyadanoğulları, R., 2000. Recovery of gold and silver from copper anode slime. *Separation Science and Technology*, 35(1), 133-141.
- Yeşilyurt, M., 2004. Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colemanite ore in HNO<sub>3</sub> solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(10), 1189-1194.

- Yılmaz, A. ve Bozkurt, Y., 2010. Türkiye'de Kentsel Katı Atık Yönetimi Uygulamaları ve Kütahya Katı Atık Birliği (KÜKAB) Örneği. *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 15(1).
- Xu, B., Yang, Y., Li, Q., Yin, W., Jiang, T. ve Li, G., 2016. Thiosulfate leaching of Au, Ag and Pd from a high Sn, Pb and Sb bearing decopperized anode slime. *Hydrometallurgy*. 164, 278 – 287.
- Zhou, X., Wang, Y., Meng, F., Fan, X. Ve Qin S., 2008. Ionic liquid catalyst used indeep desulfuration of the coking benzene for producing sulfurless benzene. *China Journal of Chemistry*. 26, 607 – 610.

## 10. ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Mehmet Ali TOPÇU  
Doğum Tarihi ve Yeri: 09.09.1988 / KARAMAN  
Medeni Hali: Bekar  
Telefon: 0 544 909 1988  
e-mail: topcumali@kmu.edu.tr

### Öğrenim Durumu

Yüksek Lisans	İleri Teknolojiler Anabilim Dalı	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi	2016
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Cumhuriyet Üniversitesi	2012

### Projeler

BAP 15 – M - 16	Araştırmacı	EmimH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1-etil-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat) iyonik sıvısı ile anot çamurundan Au, Ag ve Cu geri kazanımının araştırılması	2016
BAP 04 –YL – 16	Araştırmacı	Bakır anot çamurlarındaki Au, Ag ve Cu metallerinin geri kazanımında çevreye duyarlı yeni çözücülerin araştırılması	2016
BAP 24 – M – 2016	Araştırmacı	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kampüs Binaları için Enerji Kullanımı Etüt	-
BAP 28 – M – 2016	Araştırmacı	Konverter çürüflerinin pirometalurjik yolla değerlendirilmesi	-

### Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

1. Topçu, M. ve Rüşen, A., 2016. Effect of Reaction Duration on Zinc Recovery from Different Leach Residues. *International Black Sea Mining and Tunelling Symposium (BLACKSEA '2016)*, Trabzon/TÜRKİYE

2. Topçu, M. ve Rüşen, A., 2016. Effect of Acid Concentration on Zinc Recovery from Different Leach Residues. *The Twenty-fourth Annual International Conference on Composite/Nano Engineering (ICCE – 24)*, Haikou/ÇİN
3. Topçu, M., ve Rüşen A., 2016. Insulation of boiler to save energy. *8<sup>th</sup> International Ege Energy Symposium and Exhibition (IEESE – 2016)*. Afyon/TÜRKİYE.
4. Topçu, M., ve Rüşen, A., 2016. Energy saving by insulation in a food factory steam generating plant. *International Conference on Material Science and Technology (IMSTEC 2016)*. Nevşehir/TÜRKİYE
5. Sepet, H., Tarakçioğlu, H., ve Topçu., M., 2015. Mechanical and thermal properties of high density polyethylene by nano-calcium carbonate reinforcement: HDPE nanocomposite. *The International Conference on Science, Ecology and Technology I (ICONSETE '2015)*, Viyana/AVUSTURYA.