

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİNÇ ATIKLARINDAKİ BAKIR VE ÇİNKONUN HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLE GERİ KAZANIMINDA İYONİK SIVILARIN
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

AYFER KILIÇARSLAN

**DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUHLİS NEZİHİ SARİDEDE**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNÇ ATIKLARINDAKİ BAKIR VE ÇİNKONUN HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLE GERİ KAZANIMINDA İYONİK SIVILARIN
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ayfer KILIÇARSLAN tarafından hazırlanan tez çalışması 13.11.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU
İstanbul Ticaret Üniversitesi

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma İstanbul Sanayi Odası'nın İSO-YTÜ Doktora Tezlerine Sanayi Desteği projesi, TÜBİTAK 2214-A-Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ve TÜBİTAK'ın 113M241 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Pirinç endüstrisi atıklardan bakır ve çinkonun geri kazanımına yönelik geleneksel hidrometalurjik ve iyonik sıvıların kullanılmasıyla geliştirilen hidrometalurjik yöntemlerin incelendiği bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde pek çok kişi ve kuruluşun önemli katkıları bulunmaktadır.

Öncelikle; doktora tezinin fikir olarak ortaya çıktığı ilk günden, tamamlanma sürecinin sonuna kadar birlikte çalışma mutluluğunu yaşadığım, sürecin tüm aşamalarında, değerli bilgi ve tecrübelerinin ışığında yönlendirici önerileri ile çok önemli katkılarda bulunan, her zaman desteğini çok yakından hissettiğim Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Muhlis Nezihi Sarıdede'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların bir kısmının gerçekleştirildiği RWTH Aachen Üniversitesi, Proses Metalurjisi ve Geri Dönüşüm Enstitüsü'ndeki değerli Hocalarım Prof. Bernd Friedrich ve Dr. Srecko Stopić'e; enstitünün her türlü laboratuvar olanaklarından faydalanma imkanı sağladıkları için çok teşekkür ederim.

Tez izleme komitesi üyelerinin, değerli görüş ve yönlendirmeleri için YTÜ'den Hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet Ekerim ve İTÜ'den Sayın Prof. Dr. Kelami Şeşen'e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı burs ile destekleyen İstanbul Sanayi Odası'na (İSO), 8. Grup Bakır, Bakır Alaşımları Sanayii komitesi üyelerine ve bu meslek komitesi ile koordinasyonu titizlikle sağlayarak toplantıların yürütülmesine öncülük eden İSO KOBİ Hizmetleri Şubesi Müdür Yardımcısı Sayın Hakan Çoban'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca; hem 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı desteği sağlayan hem de 113M241 numaralı proje desteği ile tez çalışmasının gerçekleşmesinde önemli katkısı olan TÜBİTAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

YTÜ KMC-204 laboratuvarımızda birlikte çalışma mutluluğunu yaşadığım değerli arkadaşım Kübra Önel; lisans öğrencilerimizden Tuğba Selcen Atalay ve Büşra Şakar'a teşekkür ederim. Özellikle tezin yazım aşamasında desteğini yakından hissettiğim değerli arkadaşım Ayşen Özkirişçi'ye teşekkür ederim.

Son olarak her türlü kararımda beni destekleyen ve her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Kasım, 2015

Ayfer KILIÇARSLAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez.....	4
BÖLÜM 2	
Liç.....	5
2.1 Liç Prosesi.....	6
2.2 Liç Proseslerinin Termodinamiği.....	7
2.2.1 Zn-H ₂ O Sistemi	8
2.2.2 Cu-H ₂ O Sistemi.....	9
2.3 Liç Proseslerinin Kinetiği	10
2.3.1 Liç Reaksiyonunu Kontrol Eden Basamaklar	12
2.3.1.1 Kimyasal Reaksiyon Kontrollü Liç.....	12
2.3.1.2 Difüzyon Kontrollü Liç	14
2.3.1.3 Karışık Kontrollü Liç	15
2.4 Başlıca Liç Yöntemleri	17
2.4.1 Yerinde Liç.....	17
2.4.2 Yığın Liçi.....	18
2.4.3 Karıştırmalı Liç.....	18

2.4.4	Tank Liçi	19
2.4.5	Basınç Liçi	19
BÖLÜM 3		
PİRİNÇ ÜRETİMİNDE OLUŞAN ATIKLAR ve GERİ KAZANIMI		20
3.1	Baca Tozları	20
3.2	Ramat Tozları	21
3.3	Pirinç Atıklarının Geri Kazanımı	22
3.3.1	Pirometalurjik Geri Kazanım	22
3.3.2	Hidrometalurjik Geri Kazanım	24
BÖLÜM 4		
İYONİK SIVILAR		27
4.1	Yeşil Kimya	27
4.2	Alternatif Çözücü: İyonik Sıvılar	29
4.3	İyonik Sıvıların Tarihçesi	29
4.4	İyonik Sıvıların Temel Özellikleri	30
4.4.1	İyonik Sıvıların Solvent Özellikleri	35
4.4.2	Polarite Özellikleri	36
4.4.3	Toksikolojisi	36
4.4.4	Hava ve Neme Dayanıklılığı	37
4.4.5	İyonik Sıvıların Yapısı ve Sentezi	37
4.4.6	Anyonlar	38
4.4.7	Katyonlar	39
4.4.8	Sentez	40
4.5	İyonik Sıvıların Genel Uygulamaları	40
4.6	İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları	42
4.7	İyonik Sıvıların Avantajları ve Dezavantajları	44
4.7.1	Avantajları	44
4.7.2	Dezavantajları	45
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		46
5.1	Atıklarının Karakterizasyonu	46
5.1.1	Atıkların Mineralojik (Faz) Analizi	47
5.1.2	Atıkların Kimyasal Analizi	48
5.1.3	Atıkların Tane Boyutu Analizi	48
5.2	Atıkların Geleneksel Liçi	49
5.3	Çözeltilerin Temizlenmesi	50
5.4	Çinko Elektrokazanımı	51
5.5	Liç Artığından Bakırın Kazanılması	52
5.6	Atıkların İyonik Sıvı Liçi	52
5.6.1	1-Bütil-3-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (BmimHSO ₄) Liçi	54
5.6.2	1-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (HmimHSO ₄) Liçi	55

5.6.3	1-Bütül-3-Metilimidazolyum Klorür-(BmimCl) Liçi.....	56
5.6.4	1-Etil-3-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (EmimHSO ₄) Liçi..	56
5.7	İyonik Sıvı Liç Çözeltilerinden Çinko Elektrokazanımı	57
BÖLÜM 6		
DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME		59
6.1	Klasik Liç Deneyleri.....	59
6.1.1	Sıcaklık Etkisi	60
6.1.2	Sülfürik Asit Molaritesinin Etkisi	61
6.1.3	Hidrojen Peroksit İlavesinin Etkisi.....	65
6.1.4	Çözeltilerin Temizlenmesi	67
6.2	Çinko Elektrokazanımı.....	69
6.3	Liç Artıklarından Bakır Kazanımı	70
6.4	Geleneksel Yöntemle Geri Kazanım Akış Şeması	71
6.5	İyonik Sıvı Liç Deneyleri.....	72
6.5.1	1-Bütül-3-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (BmimHSO ₄) Liçi....	72
6.5.1.1	Çinko Çözünürlüğü	72
6.5.1.2	Bakır Çözünürlüğü	74
6.5.1.3	Çözünme Mekanizması	77
6.5.1.4	Liç Artıklarının X- Işınları Analizleri.....	78
6.5.2	1-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (HmimHSO ₄) Liçi	79
6.5.2.1	Çinko Çözünürlüğü	79
6.5.2.2	Bakır Çözünürlüğü	81
6.5.2.3	Liç Artıklarının X-ışınları Analizleri.....	85
6.5.3	1-Bütül-3-Metilimidazolyum Klorür - (BmimCl) Liçi	86
6.5.3.1	Çinko Çözünürlüğü	86
6.5.3.2	Bakır Çözünürlüğü	88
6.5.3.3	Liç artıklarının X- ışınları Analizleri	90
6.5.4	1-Etil-3-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (EmimHSO ₄) Liçi	90
6.5.4.1	Çinko Çözünürlüğü	90
6.5.4.2	Bakır Çözünürlüğü	92
6.5.4.3	Liç artıklarının X- ışınları Analizleri	94
6.6	Kinetik Değerlendirme	95
6.7	İyonik Sıvı Liç Çözeltisinden Çinko Elektrokazanımı.....	99
6.8	İyonik Sıvılarla Bakır ve Çinko Geri Kazanımı Akım Şeması.....	102
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER		104
KAYNAKLAR		107
ÖZGEÇMİŞ		115

SİMGE LİSTESİ

Δx	Difüzyon tabakasının kalınlığı
J	Birim zamanda yüzeyden difüzlener madde miktarı
A	Reaksiyona giren taneciğın yüzey alanı
D	Difüzyon katsayısı (birim yüzey / birim zaman)
k	Hız sabiti
C	Reaktan konsantrasyonu
M	Moleküler kütle
ρ	yoğunluk
β	Stokiyometrik faktör
M	Molarite
T	Sıcaklık
t	Süre
r_0	Partikü başlangıç yarıçapı
(R^2)	Korelasyon katsayısı
A	Arrhenius sabitini
Ea	Aktivasyon enerjisi
R	İdeal gaz sabiti
K	Kelvin
dk	dakika
dev	devir

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomic Absorbstion Spectroscopy
DC	Direct Current
EDS	Energy dispersive spectrometry
EW	Electrowinning
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
IL	Ionic liquid
RTIL	Room temperature ionic liquid
SEM	Scanning Electron Microscopy
XRD	X-Ray Difrraction

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Hidrometalurjik yöntem genel akış şeması.....	5
Şekil 2.2 Zn-H ₂ O sisteminin Eh-pH diyagramı (25°C).....	9
Şekil 2.3 Cu-H ₂ O sisteminin Eh-pH diyagramı (25°C)	10
Şekil 2.4 Liç prosesinin basamakları	11
Şekil 2.5 Liç işlemi uygulanan maddenin yüzeyindeki reaktan konsantrasyonunun değişim grafiği	12
Şekil 2.6 Reaksiyon kontrollü liç grafiği	13
Şekil 2.7 Difüzyon kontrollü liç grafiği	14
Şekil 2.8 Karışık kontrollü liç grafiği	15
Şekil 2.9 Küçülen çekirdek modelinin şematik gösterimi	16
Şekil 2.10 Küçülen partikül modelinin şematik gösterimi	17
Şekil 2.11 Karıştırılmalı liçte kullanılan bazı önemli ekipmanlar	19
Şekil 3.1 Ergitme kayıplarının şematik basit gösterimi [8]	21
Şekil 3.2 Kül ve baca tozundan çinkonun pirometalurjik olarak geri kazanımı için Barakat vd. tarafından geliştirilen işlem akım şeması [34]	23
Şekil 3.3 Pirinç curuflarından bakır, çinko, demir ve alüminyumun kazanılmasına yönelik Ahmed vd. tarafından geliştirilen akım şeması [4].....	26
Şekil 4.1 İmidazolium'dan türeyen iyonik sıvılar [54].....	34
Şekil 4.2 Pyridiniumdan türeyen iyonik sıvılar [54].....	34
Şekil 4.3 Yaygın kullanılan anyon ve muhtemel katyon türleri [72].....	38
Şekil 4.4 İyonik sıvılarda çok kullanılan katyonlar [62].....	39
Şekil 4.5 İyonik sıvıların potansiyel metalürjik ve diğer uygulama ve kullanım alanları	41
Şekil 5.1 Analiz öncesi atıkların fiziksel olarak homojenleştirilmesinde kullanılan ayırma cihazı	47
Şekil 5.2 Atıkların X-ışınları analizi	48
Şekil 5.3 Atıkların tane boyutu dağılımı grafiği	49
Şekil 5.4 Klasik liç işleminde kullanılan deney düzeneği	50
Şekil 5.5 a) Filtrasyon işlemi, b) Filtrasyon sonucu elde edilen çözeltiler	50
Şekil 5.6 Liç çözeltilerindeki bakırın çöktürülmesinde kullanılan deney düzeneği	51
Şekil 5.7 Çinko elektrokazanımı deney düzeneği	51
Şekil 5.8 Ergitme deneylerinde kullanılan kamara tipi fırın	52
Şekil 5.9 a) Pirinç atığı (ramat tozu), b) Deney düzeneği, c) Liç işlemi	53

Şekil 5. 10	Filtrasyon işlemi	53
Şekil 5. 11	a) 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(bmimHSO ₄) iyonik sıvısı, b) Kimyasal yapısı, c) Görünümü	54
Şekil 5. 12	1-metilimidazolyum hidrojen sülfat - (HmimHSO ₄) iyonik sıvısını a) Kimyasal yapısı, b) Oda sıcaklığındaki durumu, c) Eritilmiş hali	55
Şekil 5. 13	1-bütül-3-metilimidazolyum klorür (BmimCl) a) kimyasal yapısı, b) Oda sıcaklığındaki hali, c) Eritilmiş hali	56
Şekil 5. 14	1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(EmimHSO ₄) a) Kimyasal yapısı, b) Görünümü	57
Şekil 5. 15	a) İyonik sıvıdan çinko elektrokazanım düzeneği, b) Pb Anot ve Al Katot ...	58
Şekil 6. 1	Sülfürik asit ve sülfürik asit+hidrojen peroksit liçi sonucu elde edilen çözelti ve artıklar	59
Şekil 6. 2	Sıcaklık değişiminin bakır liç verimine etkisi (1M H ₂ SO ₄ , K/S:1/100 300 dev/dk)	60
Şekil 6. 3	Sıcaklık değişiminin çinko liç verimine etkisi (1M H ₂ SO ₄ , K/S:1/100 300 dev/dk)	61
Şekil 6. 4	Sülfürik asit molaritesinin bakır liç verimine etkisi (T:60°C, 300 dev/dk)	62
Şekil 6. 5	Sülfürik asit molaritesinin çinko liç verimine etkisi (T:60°C, 300 dev/dk) ...	63
Şekil 6. 6	Sülfürik asit molaritesinin bakır liç verimine etkisi (H ₂ O ₂ :1M, T: 60°C)	63
Şekil 6. 7	Sülfürik asit molaritesinin çinko liç verimine etkisi (H ₂ O ₂ :1M, T: 60°C).....	65
Şekil 6. 8	Hidrojen peroksit molaritesinin bakır liç verimine etkisi (H ₂ SO ₄ :1M, T: 60°C)	66
Şekil 6. 9	Hidrojen peroksit molaritesinin çinko liç verimine etkisi (H ₂ SO ₄ :1M, T: 60°C)	67
Şekil 6. 10	Ramat tozu liç çözeltisi sementasyon deney prosesi.....	68
Şekil 6. 11	Çözeltiden çöktürülen bakır	68
Şekil 6. 12	Pirinç atığından elektrokazanım sonucu kazanılan çinko	69
Şekil 6. 13	a) Ergitme öncesi grafit kayıkçık içinde liç artığı, b) Ergitme sonrası elde edilen ürün	70
Şekil 6. 14	Pirinç atığı liç artığının ergitilmesi sonucu elde edilen bakır master alaşımı fotoğrafları a) Flaks ilavesiz, b) %14 CaO ilaveli, c) %7 CaO ve % 13 NaCl ilaveli, d)%13 NaCl ve %7 Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O ilaveli	71
Şekil 6. 15	Pirinç artığından bakır ve çinko geri kazanımına yönelik uygulanan prosesin akım şeması.....	71
Şekil 6. 16	Zamana ve BmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi (T:60°C)	72
Şekil 6. 17	Zamana ve sıcaklığa bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi (BmimHSO ₄ kons.: %50)	73
Şekil 6. 18	Zamana ve H ₂ O ₂ ilavesine bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi (BmimHSO ₄ kons.: %50)	73
Şekil 6. 19	Zamana ve oxone ilavesine bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi (BmimHSO ₄ kons.: %50)	74
Şekil 6. 20	Zamana ve BmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi (T:60°C)	75
Şekil 6. 21	Zamana ve sıcaklığa bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi (BmimHSO ₄ kons.: %50)	76

Şekil 6. 22	Zamana ve H ₂ O ₂ ilavesine bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi (BmimHSO ₄ kons.: %50).....	76
Şekil 6. 23	Zamana ve oxone ilavesine bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi (BmimHSO ₄ kons.: %50).....	77
Şekil 6. 24 a)	%10 ve b) %70 BmimHSO ₄ konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri (T:60°C)	79
Şekil 6. 25	40°C'ta zamana ve HmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi.....	80
Şekil 6. 26	60°C'ta zamana ve HmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi.....	80
Şekil 6. 27	80°C'ta zamana ve HmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi.....	81
Şekil 6. 28	40°C'ta zamana ve HmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi.....	82
Şekil 6. 29	60°C'ta zamana ve HmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi.....	82
Şekil 6. 30	80°C'ta zamana ve HmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi.....	83
Şekil 6. 31 a)	%20, b) %40, c) %60 ve d) %80 HmimHSO ₄ konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri (T: 80°C).....	85
Şekil 6. 32	40°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi.....	86
Şekil 6. 33	60°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi.....	87
Şekil 6. 34	80°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi.....	87
Şekil 6. 35	40°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi.....	88
Şekil 6. 36	60°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi.....	89
Şekil 6. 37	80°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi.....	89
Şekil 6. 38 a)	%20 ve b) %80 BmimCl konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri (T:80°C)	90
Şekil 6. 39	40°C'ta zamana ve EmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi.....	91
Şekil 6. 40	60°C'ta zamana ve EmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi.....	92
Şekil 6. 41	80°C'ta zamana ve EmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi.....	92
Şekil 6. 42	40°C'ta zamana ve EmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi.....	93
Şekil 6. 43	60°C'ta zamana ve EmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi.....	94
Şekil 6. 44	80°C'ta zamana ve EmimHSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi.....	94

Şekil 6. 45	a) %20 ve b) %80 EmimHSO ₄ konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri (T:80°C).....	95
Şekil 6. 46	Değişik reaksiyon sıcaklıklarında zamana karşı $1-2X/3-(1-X)^{2/3}$ grafiği	98
Şekil 6. 47	Çinko çözünürlüğü için $\ln K - 1/T$ Arrhenius grafiği.....	99
Şekil 6. 48	BmimHSO ₄ iyonik sıvı liç çözeltisinden elektrokazanım yolu ile elde edilen çinkonun 200X ve 1000X büyütmelelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri a)-b) katkısız; c)-d) 5 g/l borik asit ve 0,3 g/L jelatin ilaveli; e)-f) 0,3 g/l jelatin ilaveli	101
Şekil 6. 49	Şekil 6.48 b), f) ve d)'deki SEM görüntülerinden alınan EDS analizleri.....	102
Şekil 6. 50	BmimHSO ₄ iyonik sıvısı kullanılarak geliştirilen prosesin akım şeması (Bakırın çözüldüğü koşullar için geçerli)	102
Şekil 6. 51	BmimHSO ₄ iyonik sıvısı kullanılarak geliştirilen prosesin akım şeması (Bakırın artıktaki kaldığı koşullar için geçerli)	103

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4. 1 Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar ve yapıları [54]	31
Çizelge 4. 2 Bazı iyonik sıvıların 25°C'taki fizikokimyasal özellikleri [54]	33
Çizelge 4. 3 Geleneksel organik solvent ve iyonik sıvıların karşılaştırılması [74].....	42
Çizelge 5. 1 Atıkların kimyasal analizi (%)	48
Çizelge 5. 2 BmimHSO ₄ iyonik sıvı liçi deney parametreleri	54
Çizelge 5. 3 HmimHSO ₄ iyonik sıvı liçi deneyi parametreleri	55
Çizelge 5. 4 BmimCl iyonik sıvı liçi deneyi parametreleri.....	56
Çizelge 5. 5 EmimHSO ₄ iyonik sıvı liçi deney parametreleri.....	57
Çizelge 5. 6 Çinko elektrokazanım koşulları.....	57
Çizelge 6. 1 Sementasyon zamanına bağlı olarak çözültideki Cu ve Zn miktarları.....	68
Çizelge 6. 2 Kinetik değerlendirilmede kullanılan çinko çözünürlük değerleri.....	97
Çizelge 6. 3 Elektrokazanım deneylerinde kullanılan çözültülerin kimyasal bileşimi ...	100
Çizelge 6. 4 Elektrokazanım deneyleri koşulları.....	100

**PİRİNÇ ATIKLARINDAKİ BAKIR VE ÇİNKONUN HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLE GERİ KAZANIMINDA İYONİK SIVILARIN
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ayfer KILIÇARSLAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Muhlis Nezih SARIDEDE

Metalurjik atıklardan değerli metallerin geri kazanılmasına yönelik hidrometalurjik proseslerin pirometalurjik yöntemlere göre birçok avantajları olmasına rağmen, yüksek enerji ve asit tüketimi, kullanılan kimyasalların çevreyi tehdit edici zehirli atık oluşturması ve korozyona sebep olması gibi önemli dezavantajları vardır. Günümüzde hidrometalurjik proseslerin bu tür dezavantajlarını ortadan kaldırmak için alternatif çözümdürücü veya ekstraktantların geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur.

Bu tez çalışmasında önemli bir ekonomik değere sahip olan pirinç atıklarından bakır ve çinkonun hidrometalurjik yöntemle geri kazanımında iyonik sıvıların kullanılabilirliği araştırılmıştır. Geleneksel asit ve organik solventlere göre çok önemli üstünlükleri olan iyonik sıvılar liç ajanı (çözücü) olarak kullanılmıştır.

Tezin ilk aşamasında Türkiye’de pirinç üretimi yapan bir firmadan temin edilen atıklar (ramat tozu), laboratuvar ortamında sülfürik asit kullanılarak geleneksel yöntemle çözüldürülmüş ve asit konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve oksidan (H_2O_2) ilavesi gibi bakır ve çinkonun ekstraksiyonuna etki eden faktörlerin etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın bakır ve çinkonun çözünme verimine pozitif yönde önemli oranda etkisinin olduğu saptanmıştır. Liç süresinin arttırılması ile çinko çözünürlüğü artarken, bakır çözünürlüğünde düşüş gözlenmiştir. Sülfürik asit molaritesinin 1M’den 2M ve 3M’a yükseltilmesi bakır ve çinko çözünürlüğünü olumsuz yönde etkilemiş, 1M’lık

konsantrasyonun yeterli olduğu görülmüştür. Hidrojen peroksitin oksidan olarak kullanılması, çinko liç verimini arttırmış ve özellikle bakır liç verimine önemli katkı sağlamıştır. Her iki metal için 1M H₂SO₄ konsantrasyonu ve 60°C sıcaklık koşullarında 1,5M H₂O₂ kullanımı en ideal çözündürme verimlerini sonuç vermiştir.

Atıkların çözündürülmesinin ardından liç çözeltileri çinko tozu ilavesi ile semente edilerek temizlenmiştir. Son olarak temizlenen çözeltilerden %94 akım verimiyle çinko elektrokazanımı gerçekleştirilmiştir. Atıklardaki bakırın önemli bir kısmının metalik halde bulunması oksidan ilavesi olmaksızın gerçekleştirilen sülfürik asit liç koşullarında, bakır çözünme veriminin %7,5 gibi düşük bir değerde kalmasına sebep olmuştur. Bu koşullarda filtrasyondan sonra elde edilen katı liç artığı kalsiyum oksit (CaO), boraks (Na₂B₄O₇.10H₂O) ve tuz (NaCl) gibi farklı flakslar ile karıştırılıp ergitilerek metalik bakırın liç artığından %99,79 saflıkta geri kazanılması sağlanmıştır.

Tezin ikinci aşamasında ticari olarak satın alınan dört farklı iyonik sıvı; 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(BmimHSO₄), 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(HmimHSO₄), 1-bütül-3-metilimidazolyum-klorür-(BmimCl) ve 1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(EmimHSO₄) çözücü olarak kullanılarak atıklara liç işlemi uygulanmıştır. İyonik sıvının türü ve konsantrasyonu, oksidan ilavesi, sıcaklık, süre gibi liç parametrelerinin bakır ve çinko çözünme verimi üzerine etkileri araştırılmış, çözünme kinetiği incelenerek liç artıklarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan üç farklı iyonik sıvı liçinde de (BmimHSO₄, HmimHSO₄ ve EmimHSO₄) %100 çinko çözünürlüğüne ulaşılmıştır. İlave oksidan olarak kullanılan hidrojen peroksit (H₂O₂), HmimHSO₄ ve (EmimHSO₄) iyonik sıvı liç işlemleri için etkili bir oksijen kaynağıdır. Bakır çözünürlüğü için en etkili iyonik sıvı (HmimHSO₄) olup, elde edilen maksimum liç verimi; %20 HmimHSO₄ konsantrasyonunda 40°C'ta 120 dakikanın sonunda %95'tir. BmimCl iyonik sıvısı bakır ve çinko için etkili bir ekstraksiyon sağlayamamıştır. BmimHSO₄ iyonik sıvı liçinin sonucu elde edilen çözelti çinko tozu ilavesiyle empüritelere temizlenmiştir. Elde edilen çözeltilere elektrokazanım metodu uygulanarak, katkısız ve farklı konsantrasyonlarda borik asit ve jelatin ilavesiyle etkili bir şekilde çinko geri kazanılmıştır .

Deneysel çalışmalar sonucunda pirinç atıklarından bakır ve çinko geri kazanımına yönelik hem geleneksel piro-hidrometalurjik bir proses hem de geleneksel asitlere alternatif, yeni nesil iyonik sıvıların kullanıldığı bir yöntem başarılı bir şekilde geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pirinç, atık, bakır, çinko, iyonik sıvı, geri kazanım, liç, asit.

**INVESTIGATION OF USABILITY OF IONIC LIQUIDS FOR RECOVERY OF
COPPER AND ZINC FROM BRASS FOUNDRY WASTES BY
HYDROMETALLURGICAL METHOD**

Ayfer KILIÇARSLAN

Department of Metallurgical and Materials Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE

Though hydrometallurgical processes have several advantages compared to pyrometallurgical routes for the recovery of valuable metals from metallurgical wastes, they have also some disadvantages such as high energies and acid consumptions, releasing toxic waste chemicals threatening the environment and the corrosion. Nowadays, in order to eliminate these disadvantages of this type of hydrometallurgical processes, the development of alternative solubilizer or extractant agents is essential.

In this thesis, the possibility of hydrometallurgical recovery of copper and zinc from brass wastes, day by day growing importance economical value, has been investigated via ionic liquids. Ionic liquids providing several significant advantages over the traditional acids and organic solvents have been used as leaching agent (solubilizer).

In the first stage of this thesis; the brass waste obtained from a brass processing company in Turkey have been leached using sulfuric acid via conventional method and the process parameters affecting copper and zinc extraction such as acid concentration, temperature, time and adding oxidant have been investigated. It is indicated that temperature has the significant effect on copper and zinc extraction. Zinc extraction increased with the increasing temperature while copper extraction has

decreased by increased temperature. When the concentration of sulfuric acid increased from 1M to 3M, both copper and zinc extraction has been influenced negatively and it is reported that 1M of sulfuric acid concentration is optimum for the metal extraction.

Using hydrogen peroxide (H_2O_2) as an oxidant in the sulfuric acid leaching system has improved both zinc and copper extraction. Optimum conditions for both copper and zinc extraction are 1M H_2SO_4 , 60°C leaching temperature and 1.5M H_2O_2 have been found.

Leach liquors have been purified via adding zinc powders following by the leaching of wastes. Finally, zinc electrowinning performed with the 94% of current efficiency from the purified leach liquors. Since the copper presents as metallic form in the wastes, only 7.5% of copper extraction has been accessed in the absence of H_2O_2 and undissolved copper remained in the leach residues. Therefore; in order to recover of copper from these residues, they have been mixed with several fluxes such as calcium oxide (CaO), borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) and salt (NaCl) and melted. By melting leach residues copper has been recovered with the efficiency of 99.79%

The second stage of the thesis consist the leaching of wastes using four ionic liquids purchased commercially; 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-(BmimHSO₄), 1-methylimidazolium hydrogen sulfate-(HmimHSO₄), 1-butyl-3-methylimidazolium-chloride-(BmimCl) ve 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-(EmimHSO₄). Leaching parameters affecting dissolution efficiency of copper and zinc such as type and concentration of the ionic liquid, additional oxidizing agents and concentrations, temperature and time have been investigated. Dissolution mechanism and kinetics of copper and zinc in each ionic liquid evaluated. Additionally, the characterization of leach residues have also been carried out.

1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-BmimHSO₄, 1-methylimidazolium hydrogen sulfate-HmimHSO₄ and 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-EmimHSO₄ ionic liquid leachings have provided 100% of zinc dissolution. It is found that additional oxidant (H_2O_2) is an effective oxygen resource for the 1-methylimidazolium hydrogen sulfate-(HmimHSO₄) and 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-(EmimHSO₄) ionic liquid leachings.

It is indicated that 1-methylimidazolium hydrogen sulfate-(HmimHSO₄) is the most efficient ionic liquid for the copper dissolution and 95% copper dissolution reached at 20% ionic liquid concentration, at 40°C after 120 minutes. On the other hand, it is possible to say that the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-(BmimCl) is not an effective leaching media for both copper and zinc dissolution.

The leach liquor obtained after leaching of 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-BmimHSO₄ ionic liquid has been purified by adding zinc powder and the purified leach solution is used for the electrowinning of zinc in the absence and presence of some additives such as boric acid and gelatine.

As a result of experimental work, two different recovery methods have been developed to recover copper and zinc from brass wastes: Conventional pyro-hydrometallurgical method and environment friendly method using new generation ionic liquids which has the potential to replace the conventional acidic extraction techniques.

Keywords: Brass, waste, copper, zinc, ionic liquids, recovery, leach, acid.

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde yüksek tenörlü cevherlerin azalmasına bağlı olarak, metalurjik atıklardan bakır ve çinko gibi önemli metallerin özellikle hidrometalurjik yöntemlerle kazanılması büyük önem kazanmıştır. Hidrometalurjik yöntemlerle atıklardan metallerin geri kazanımının ilk aşaması; sülfürik asit, hidroklorik asit, amonyak ve sodyum hidroksit gibi çözücüler kullanılarak atıklara liç uygulanmasıdır. Liç işlemi ile atıkların içinde bulunan metaller uygun çözücüler kullanılarak seçici olarak çözeltilmektedir. Sonraki aşamada uygun yöntemler uygulanarak liç çözeltilerinden metaller kazanılır [1].

Günümüzde hidrometalurjik proseslerin yüksek çözücü tüketimi, çevreye ve sağlığa zararlı etkileri gibi dezavantajlarını ortadan kaldırmak için alternatif çözücü veya ekstraktantların geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur.

İyonik sıvılar yeni ve yeşil bir hidrometalurjik proses sağlamaya aday olup, son zamanlarda dünya bilim insanının ilgi odağı haline gelmiştir. Genellikle bir organik katyon ve bir organik veya inorganik anyondan oluşan ergime sıcaklıkları 100°C'ın altındaki ergiyik tuzlar olarak tanımlanan iyonik sıvılar 1952 yılında keşfedilmiştir. Fakat, özellikle son 10 yılda bütün dünyada organik kimya, biyokimya, ekstraktif metalurji ve malzeme bilimcilerin üzerinde çok yoğun araştırma yürüttükleri bir konu haline gelmiştir. Bunun nedeni iyonik sıvıların sahip oldukları çok düşük buhar basıncı, ısasal kararlılık, yanmazlık gibi mükemmel özelliklerinin sonucu yeşil kimya'nın uygulama alanı bulmasıdır. İyonik sıvıların sahip oldukları bu eşsiz fiziksel ve kimyasal

özellikler, bunların hidrometalurjik proseslerde de kullanılabilirliğini de mümkün kılmaktadır. Öyle ki, yakın gelecekte, düşük buhar basınçları sayesinde geleneksel solventlerin yerini alması beklenmektedir. Solvent ve elektrokimya uygulamalarında çok büyük öneme sahip olan iyonik sıvıların bazı karakteristikleri aşağıdaki gibidir [2].

Yanmazlık ve düşük buhar basıncı: Yanmazlık, özellikle ekzotermik reaksiyonlardaki solventler açısından büyük önem taşır. Buhar basıncının düşük olması; düşük sıcaklıkta kaynayan geleneksel organik solventlerin tersine; buharlaşmayı sınırlandırır, solumaya yönelik koruma ve gaz çıkış sistemi ihtiyacını ortadan kaldırır.

Organik ve inorganik komponentleri çözebilirlik: Özellikle suda çözünebilir iyonik sıvılar, çeşitli maddelerin çözeltilmeye alınmasında etkilidirler.

Termal kararlılık: İyonik sıvıların bu özelliği çok geniş bir sıcaklık aralığında çalışılmasına olanak sağlar ve kimyasal ve elektrokimyasal proseslerin kinetik kontrolünü kolaylaştırır. Ayrıca bu özellik; ekstraksiyon, çöktürme ve kristalizasyon gibi sıcaklığa bağlı ayrıştırma prosesleri açısından büyük önem taşır.

Geniş elektrokimyasal aralık, yüksek elektrokimyasal kararlılık ve iyon iletkenliği: Geleneksel solventlerin sahip olmadığı bu özellikler nedeniyle uygulamalarda onların yerini alma potansiyeline sahiptirler. Özellikle yakıt hücreleri, bataryalar ve güneş pili uygulamalarında kullanım alanı bulmaktadırlar.

Dizayn solventi olmaları: Farklı anyon ve katyon kombinasyonlarında farklı iyonik sıvılar istenilen özelliklerde spesifik bir amaca yönelik olarak sentezlenebilmektedirler. Yoğunluk, ergime noktası ve viskozite özellikleri iyonların yapısı değiştirilerek kolayca ayarlanabilmektedir. Yapılarına bağlı olarak su ile karışabilirliklerine müdahale edilerek solvent ekstraksiyon prosesi kolaylaştırılabilir.

İyonik sıvıların yukarıda sıralanan bu karakteristikleri bunların çok geniş bir yelpazede uygulama alanı bulmasına olanak sağlamış ve çok büyük bir kısmı araştırma-geliştirme aşamasında, bir kısmı pilot ölçekli ve çok azı da ticari boyutta teknolojilerin geliştirilmesini sağlamıştır ve sağlamaya devam etmektedir.

Literatürde pirinç atıklarından bakır ve çinkonun geri kazanımına yönelik hidrometalurjik prosesler üzerine yapılmış çalışmalar mevcuttur[3,4]. Basir ve Rabah

(1999), pirinç curuflarından bakır, çinko ve kurşunun hirometalurjik geri kazanımına yönelik yaptıkları çalışmalarında sülfürik asit, hidroklorik asit ve amonyum hidroksit liçi proseslerini uygulamışlardır [3]. Bir başka çalışmada da pirinç curuflarından bakır ve çinkonun sülfürik asit liçi ile geri kazanımı Ahmed vd. (2012), tarafından araştırılmıştır [4]. Geleneksel asitlerin kullanıldığı bu çalışmaların, yüksek miktarlarda asit tüketimi, asit atıklarını geri dönüştürmedeki zorluklar, yüksek enerji tüketimi ve korozyon gibi ciddi dezavantajları olduğu görülmektedir [3,4]. Dolayısı ile dünyanın ilgisi, atmosfer basıncında, düşük enerji tüketimi sağlayan, düşük sıcaklık, düşük asit ve düşük oksijen kullanımı ve aynı zamanda atmosfere ve çevreye herhangi bir kirliliğin salınmadığı yeni ve yeşil çözündürme proseslerine kaymaktadır. İyonik sıvıların çok geniş bir aralıkta organik ve inorganik maddeleri çözme kabiliyeti metal üretim ve metal geri kazanım proseslerinde bunlara potansiyel kullanım alanı sunmaktadır.

Günümüze kadar yapılan literatür araştırmasında çok az sayıda iyonik sıvının çeşitli cevherlerin ve atıkların liçi proseslerinde kullanıldığı görülmüştür. Kalkopirit cevherinin, çeşitli oksidanların varlığında, 1-butyl-3-methylimidazolium hidrojen sülfat ([bmim]HSO₄) [5] ve 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ([bmim]PF₄) [6] iyonik sıvılarındaki liçi araştırılmış ve sırasıyla %87,8 ve %90 bakır liçi verimlerine ulaşılmıştır. Benzer şekilde farklı oksidanların varlığında, altın ve gümüş cevherinin ([bmim]HSO₄) iyonik sıvısındaki liçi çalışılmış ve %85 altın ve %60'ın üzerinde gümüş liçi verimi elde edilmiştir [7-9].

Son olarak Huang vd., 1-butyl-3-metil-imidazolium hydrogen sülfat asidik iyonik sıvısını kullanarak, atık baskılı devre kartından bakır kazanımını incelemiştir. Sonuçta optimum koşullarda %99'un üzerinde bakır liçi verimi elde etmişler ve iyonik sıvı konsantrasyonunun bakır geri kazanımına önemli bir etkisinin olmadığını, yükselen hidrojen peroksit miktarı, katı/sıvı oranı ve sıcaklıkla verimin arttığını tespit etmişlerdir [10].

1.2 Tezin Amacı

Cevherde ya da metalurjik atıklarda bulunan metallerin etkili bir şekilde çözündürülmesi ve ardından liçi çözeltisinden metallerin kazanılması hidrometalurjinin

temelini oluşturmaktadır. Günümüzde doğal hammadde kaynaklarının tükenmesi düşük tenörlü cevherlerden ve endüstriyel atıklardan hidrometalurjik yöntemlerle metal üretimini/kazanımını gereklilik haline getirmiştir.

Bu doktora tezinin amacı, pirinç atıklarından bakır ve çinko metalik değerlerinin kazanılmasına yönelik geleneksel asitlerin ve yeni nesil iyonik sıvıların kullanıldığı iki farklı geri kazanım yöntemi geliştirmektir. Aynı zamanda geleneksel liç ve ekstraksiyon yöntemi ile başarılı bir şekilde yer değiştirmesi öngörülen iyonik sıvı hidrometalurjisinin temel bilimler ışığında incelenmesi ve iyonik sıvıların ekstraksiyon özelliklerinin araştırılmasıdır. Çalışmanın amacına yönelik ayrıntılar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Pirinç atıklarının geleneksel sülfürik asit liçi.
- Asit liçi çözeltilerinin temizlenmesi ve çözelti ve liç artığından metal kazanımı.
- Pirinç atıkların farklı iyonik sıvılardaki çözünme davranışlarının incelenmesi.
- İyonik sıvı liç çözeltilerinden metal kazanımının araştırılması.

1.3 Hipotez

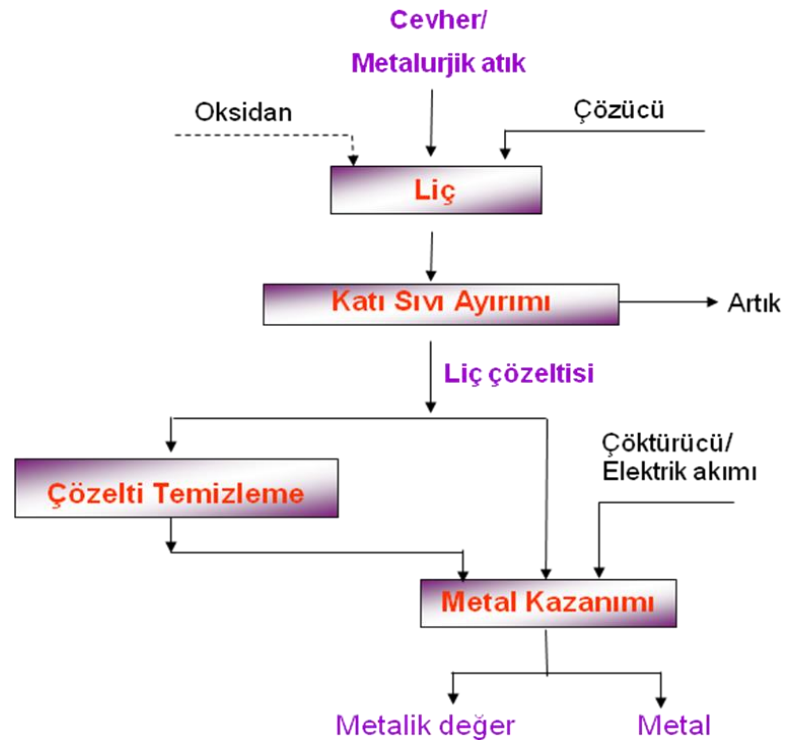
İyonik sıvıların çok geniş bir aralıkta organik ve inorganik maddeleri çözme kabiliyeti metal üretim ve metal geri kazanım proseslerinde bunlara potansiyel kullanım alanı sunmaktadır. Yapılan çalışmalar kullanılan iyonik sıvıların asit rolü oynayarak metallerin selektif ve yüksek verimli liç işlemine olanak sağladığını ortaya koymuştur. İyonik sıvıların yüksek liç verimi ve selektif çözündürme gibi önemli üstünlükler sağlaması, bunların atıklardan metal kazanım proseslerinin liç basamağında geleneksel asitlerin yerine çözündürme ortamı olarak kullanılabilirliğini mümkün kılabilir. İyonik sıvıların liç ve ekstraksiyon davranışları temel bilimlerin ışığında araştırılabilir.

Endüstriyel pirinç atıklarından bakır ve çinko kazanımına yönelik geliştirilecek hidrometalurjik proseste, iyonik sıvılar liç ajanı olarak kullanılabilir. İyonik sıvıların kullanımı ile birlikte yeni bir geri kazanım teknolojisi geliştirilerek, iyonik sıvı özellik-yapı-liç sistemlerinin mekanizması konularında veri üretilebilir.

BÖLÜM 2

Liç

Hidrometalurji, sıvı kimyasallar kullanarak cevherden ve atıklardan metalleri veya metalik değerleri üretmek veya geri kazanmak için kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Hidrometalurjik üretim prosesi genel olarak liç, çözelti temizleme ve metal kazanımı aşamalarından meydana gelmektedir. Şekil 2.1’de hidrometalurjik yöntemin genel akış şeması ve ayrıntılı aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.1 Hidrometalurjik yöntem genel akış şeması

Şekil 2.1’de ayrıntıları görüldüğü gibi hidrometalurjik yöntemlerde ilk olarak cevher veya atıklar uygun çözücülerle çözündürülür ve ardından yüklü çözelti çözünmeyen kısımdan ayrılır (katı sıvı ayırımı). Elde edilen liç çözeltisi ihtiyaç duyulması halinde çeşitli yöntemler kullanılarak emrütelerden temizlenir. Son olarak emrüteler uzaklaştırılarak saflaştırılan (temizlenen) çözültiden metal ya da metalik değerler kazanılır [11].

2.1 Liç Prosesi

Cevher veya metalurjik atıklar içerisinde bulunan ve kazanılması istenilen metal veya metallerin uygun bir çözelti içerisinde seçimli olarak çözündürülmesi işlemine liç adı verilmektedir [12]. Liç işleminden sonra, çözündürülen metal çözültiden seçimli olarak kazanılır. Üretilecek ya da atıklardan geri kazanılmak istenilen metalin çözündürülmesinde, asit veya baz gibi kimyasallar çözücü olarak kullanılır. Seçilen kimyasalların türü ve konsantrasyonu, çözündürülmek istenilen metalin özelliklerine göre farklılık gösterebilir. Liç (çözünme) verimi; pH değişimi, sıcaklık, oksidasyon potansiyeli gibi değişkenlerden etkilenebilir. Herhangi bir cevher ya da atığın sulu bir ortamda liçi aşağıdaki faktörlere bağlıdır [13].

- Tane boyutu
- Çözücünün bileşimi ve derişimi
- Temas süresi
- Liç Sıcaklığı

Ayrıca, seçimlilik, hızlı ve etkin bir çözünme, liç işlemi için önemli gereksinimlerdir. Liçin seçimli olması, cevher ya da atık içinde bulunan değerli metallerin, gang minerallerine oranla seçimli olarak çözültiye alınmasıdır. Liç işleminin hızlı olması, çözünme kinetiğini belirleyen bir faktördür. Çözünmenin etkin olması ise, yüksek verimlerle metalin çözültiye alınmasını sağlamaktır [14].

2.2 Liç Proseslerinin Termodinamiği

Liç koşulları, çözeltiliye alınmak istenen maddenin doğasına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Metaller, alaşımlar ve metal sülfürler çözünmeye elverişli hale getirilmek için çeşitli oksidanlar (hidrojen peroksit, oksijen vb.) kullanılarak oksitlenmelidirler. Liç işlemi doğru koşullarda yapıldığında, kazanılmak istenen metaller liçe tabi tutulan kompleks yapıdaki maddeden seçici olarak çözeltiliye alınabilirler. Bu nedenle liç işlemi asidik veya bazik çözeltiler kullanılarak farklı oksidanların varlığında gerçekleştirilebilir [15].

Metallerin sulu liç çözeltilerinde davranışını kontrol eden en önemli temel parametreler çözeltilinin pH ve oksidasyon potansiyel değerleridir. Termodinamiğe göre bu iki temel parametre, çözünen maddelerin konsantrasyon veya aktivitesiyle birlikte çözünme davranışını belirler. Sulu çözeltilerde, oksidasyon potansiyeli, metallerin ve ligandların çözünmesini yöneten oksitlenme potansiyelini belirler[15].

Termodinamik yöntemlerle, bir metalin, sulu çözelti içinde kimyasal bakımdan aktif veya pasif halde olduğu, çözeltilinin pH değeri ve metalin çözelti içindeki oksidasyon potansiyeli grafiğe aktarılarak kesin şekilde belirlenebilir. İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan bu grafikler, "Eh-pH Diyagramları" veya "Pourbaix Diyagramları" olarak bilinir. Pourbaix Diyagramları oksidasyon potansiyeli ve pH değerinin fonksiyonu olarak termodinamik açıdan metal veya onun bileşiklerinin kararlı ve kararsız bölgelerini tanımlar. Hidrometalurjide bu diyagramların kullanımı, çözündürülmek istenen metal için doğru koşulların oluşturulmasına imkan sağlaması açısından oldukça önemlidir [15].

Bu diyagramlar, olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak, her bir bileşenin kararlı halde olduğu bölgeler termodinamik yöntemlerle belirlenerek hazırlanır. Bölgeler arasındaki sınır çizgileri Nernst Denklemi yardımı ile belirlenir.

M_1^{n+}/M_2^{n+} ve iyon çifti için Nernst Denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \left[\frac{M_1^{n+}}{M_2^{n+}} \right] \quad (2.1)$$

Burada; E metalin potansiyelini, M_1^{n+}/M_2^{n+} metal iyonlarının konsantrasyonlarını, R ideal gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı, n iyon değerliğini ve F ise Faraday sabitini ifade etmektedir. Katı maddelerin aktivitesi 1 kabul edilir.

Standart koşullardaki Nernst Denklemi ise aşağıdaki gibidir:

$$E = E_0 + \frac{0.0592}{n} \cdot \log \left[\frac{M_1^{n+}}{M_2^{n+}} \right] \quad (2.2)$$

Belirli iyon konsantrasyonları dikkate alındığında, her bir iyon çiftinin Nernst Denklemi, lineer bir eşitliğe sadeleştirilir. Ardından bu lineer eşitlikler aynı diyagram içinde gösterilir. Elde edilen çizgilere ait iyon çiftleri, çizgilerle ayrılan alanlardaki türleri tanımlar. Pourbaix diyagramları, sıcaklık, kimyasal hal ve sulu çözeltilerdeki metal konsantrasyonları bilindiğinde bilgisayar programları ile kolayca çizilebilir.

2.2.1 Zn-H₂O Sistemi

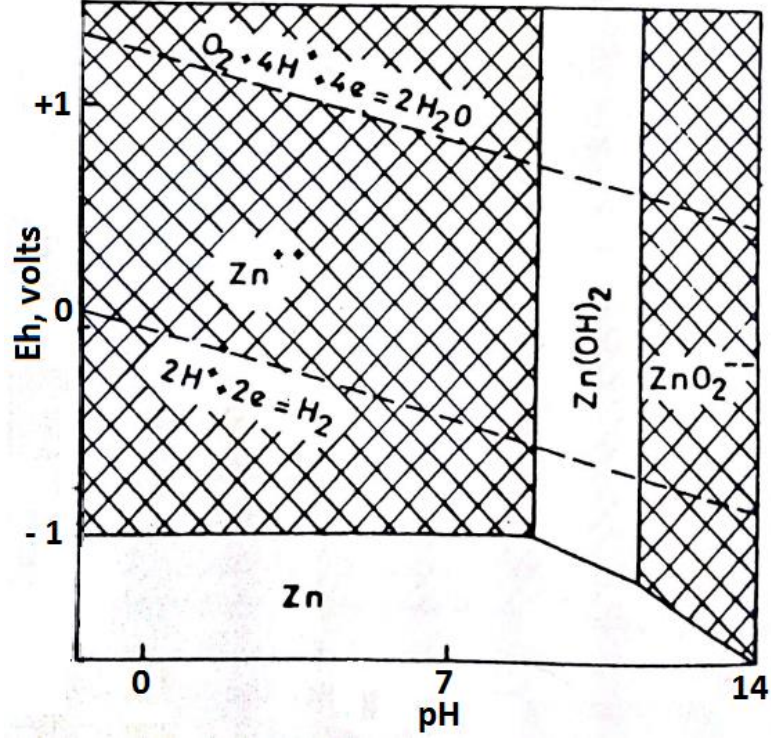
Metalik çinkoya ait Pourbaix diyagramı Şekil 2.2'de görülmektedir. Çinko su ile temas ettiğinde oluşması beklenen reaksiyonlar (2.3-2.7) aşağıdaki gibidir:



Reaksiyon (2.3), (2.4) ve (2.5) elektrokimyasal reaksiyonlar olup; ilaveten aşağıdaki kimyasal reaksiyonların da gerçekleşmesi mümkündür.



Reaksiyon (2.6) ve (2.7); sırasıyla hidroksit ve metal iyonu ile; hidroksit ve kompleks zinkat iyonu arasındaki eşitliği göstermektedir. Eşitlik (2.3) pH değerinden bağımsız olduğundan yatay düz bir çizgi ile temsil edilir. Eşitlik (2.4) ve (2.5) ise pH ve potansiyel değerine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğinden eğimli çizgilerle gösterilirler. Eşitlik (2.6) ve (2.7) ise sadece pH değerine bağlı olarak değiştiğinden düşey çizgilerle temsil edilirler. Çünkü potansiyel değeri ne olursa olsun eşitlikte bir değişim meydana gelmeyecektir.

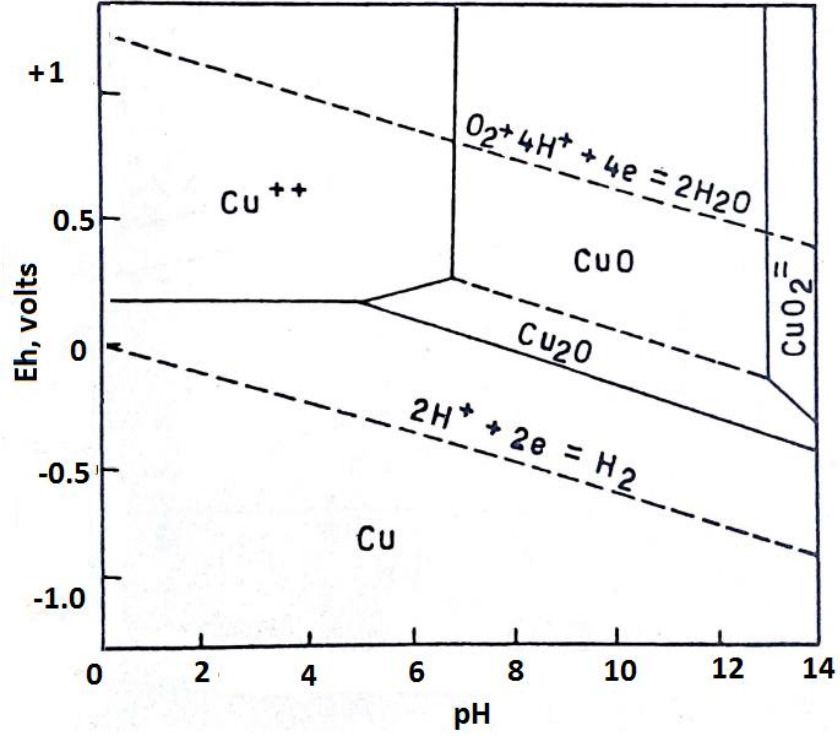


Şekil 2. 2 Zn-H₂O sisteminin Eh-pH diyagramı (25°C)

Zn, Zn²⁺, Zn(OH)₂ ve ZnO₂²⁻ fazlarına ait çeşitli bölgelerin görüldüğü diyagrama göre (Şekil 2.2); çinko, asidik ve kuvvetli bazik çözeltilerde çözünme eğilimindedir. Bu iki bölgenin arasında çinko hidroksit kararlıdır. Düşük pH değerlerinde çinko; Zn²⁺ olarak çözeltilere geçerken yüksek baziklikteki çözeltilerde ZnO₂²⁻ iyonları oluşur. Diyagramda H₂ ve O₂ çıkışı çizgileri de görülmektedir. Metalik çinkonun çözünmesi için gereken potansiyel değeri, O₂ redüksiyonu ve H₂ çıkışı reaksiyonlarından daha negatiftir. Böylece çinko O₂ redüksiyonu ile anodik olarak ya da H₂ değişimi ile katodik reaksiyon vererek çözünebilir [11].

2.2.2 Cu-H₂O Sistemi

Şekil 2.3'de Cu-H₂O sisteminin Pourbaix diyagramı görülmektedir. Diyagramdan görüldüğü üzere Cu²⁺ redüskiyon reaksiyonu, H₂ çıkışı reaksiyonundan daha pozitif bir potansiyele sahiptir. Dolayısıyla bakırın H₂ çıkışı ile katodik proses olarak çözünmesi mümkün değildir. Oksidasyon ajanı varlığında çözünme için pH<6 olan asidik koşullar gereklidir. Oksijen redüksiyonu ile çözünme gerçekleşebilir [11].

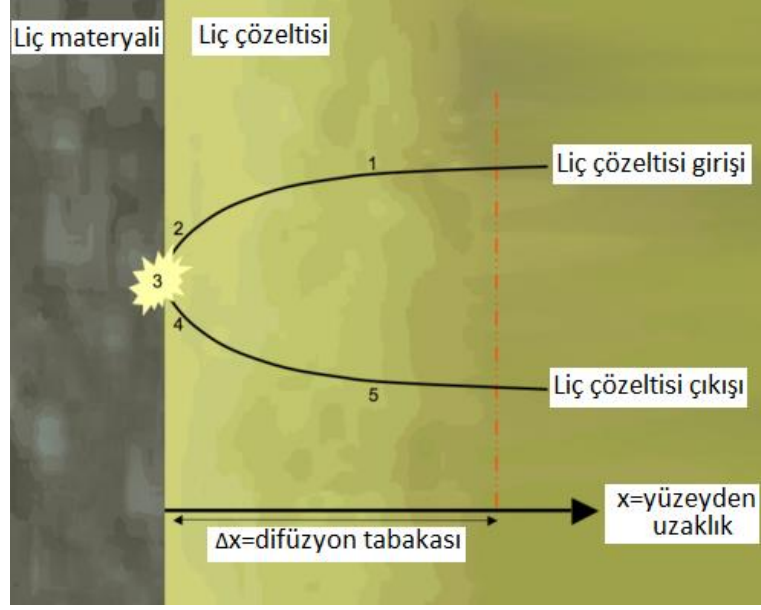


Şekil 2. 3 Cu-H₂O sisteminin Eh-pH diyagramı (25°C)

2.3 Liç Proseslerinin Kinetiği

Liç olayı bir katı ile sıvı çözücü arasındaki tepkime sonucu katının çözünmesi olayıdır. Liç işlemlerinde tepkime hızı, tepkimeye giren ya da tepkime sonucu oluşan ürünlerin miktarının zamanla değişimini göstermektedir ve genellikle zamanla azalmaktadır. Bu durumun tepkime ilerledikçe tepkimenin meydana geldiği yüzeyin küçülmesinden, çözücü derişiminin azalmasından ya da katı yüzeyinde yeni bir tabakanın oluşmasından kaynaklandığı kabul edilir. Liç işlemlerinde çözünme hızı doğrudan aktivasyon enerjisine bağlıdır. Liç işlemlerinde aktivasyon enerjisinin büyüklüğü çözünmenin zor olduğunu, küçüklüğü ise, çözünmenin kolay olduğunu göstermektedir [16].

Kimyasal reaksiyonlar homojen ya da heterojen reaksiyonlar olarak gerçekleşebilir. Aynı fazdan oluşan reaksiyonlar homojen, birden çok faz içeren reaksiyonlar ise heterojen reaksiyonlar olarak bilinir. Liç işlemi bilinen en yaygın katı-sıvı heterojen reaksiyon modeli olup, genel olarak Şekil 2.4'te gösterilen 5 basamakta gerçekleşir [17].



Şekil 2. 4 Liç prosesinin basamakları

1. Reaktanın difüzyon tabakasına doğru difüzyonu
2. Katı üzerine reaktanın adsorpsiyonu
3. Reaktan ve katı arasında kimyasal reaksiyon
4. Katı üzerinden ürün desorpsiyonu
5. Liç ürününün difüzyon tabakasından (Δx) difüzyonu

Bir çözültide difüzyon hızı, Fick Yasası ile belirlenir:

$$J = \frac{dn}{dt} = -A \cdot D \frac{dC}{dx} \quad (2.8)$$

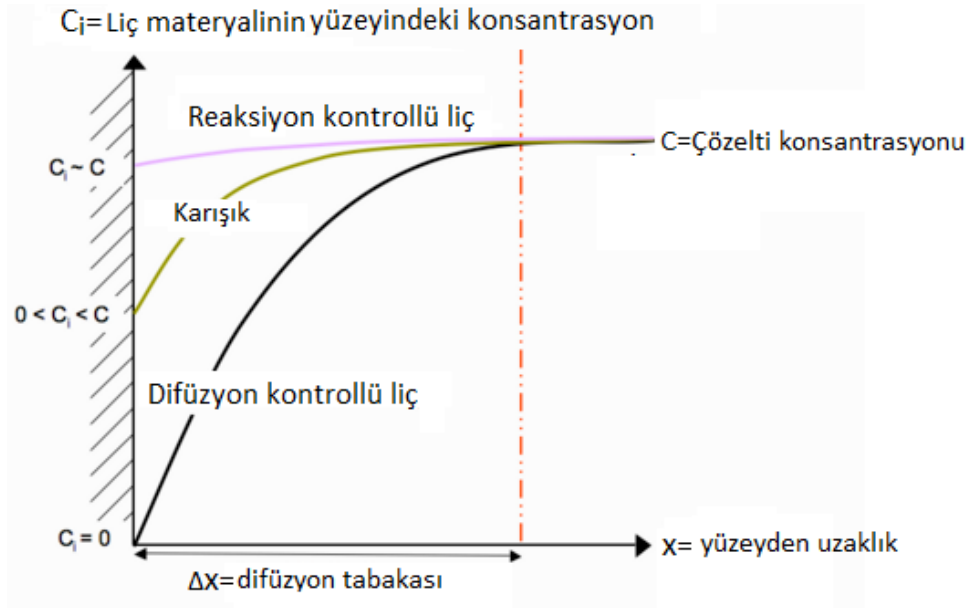
J= Birim zamanda yüzeyden difüzlener madde miktarı

A= Reaksiyona giren taneciğin yüzey alanı

D= Difüzyon katsayısı (birim yüzey / birim zaman)

dC/dx = Konsantrasyonun uzaklıkla değişimi

Liç işleminin hızı liç yüzey alanına, difüzyon katsayısına ve konsantrasyonun uzaklıkla değişimi olan dx/dC 'e bağlıdır. Aynı zamanda konsantrasyon değişiminin de difüzyon tabakasının kalınlığına (Δx) bağlı olduğu kabul edilmektedir. Liç işlemi uygulanan bir katının yüzeyindeki reaktan konsantrasyonunun değişim grafiği aşağıdaki gibidir [17].

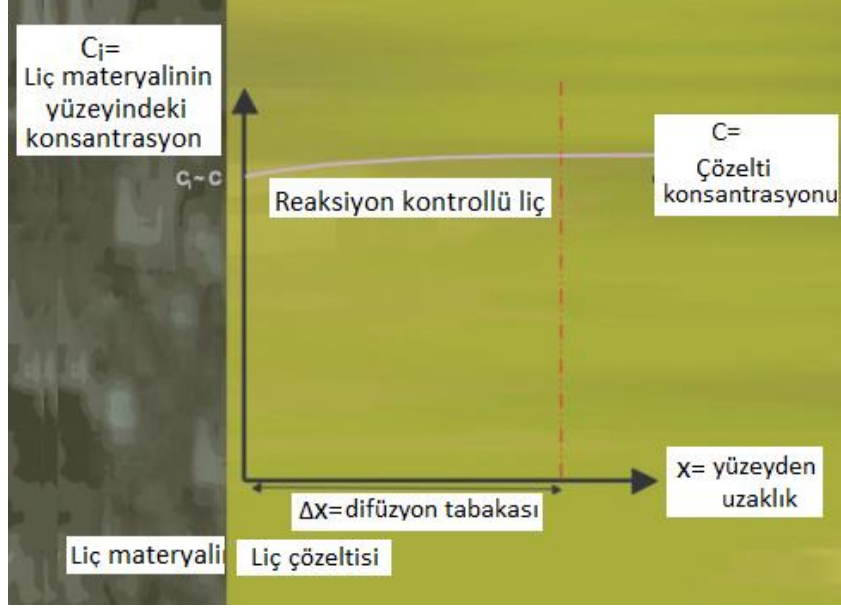


Şekil 2. 5 Liç işlemi uygulanan maddenin yüzeyindeki reaktan konsantrasyonunun değişim grafiği

2.3.1 Liç Reaksiyonunu Kontrol Eden Basamaklar

2.3.1.1 Kimyasal Reaksiyon Kontrollü Liç

Kimyasal Reaksiyon Kontrollü liç işleminde yüzeydeki kimyasal reaksiyon hızı, difüzyon hızından daha yavaştır. Reaktanın katı yüzeyindeki konsantrasyonunun ana çözeltideki konsantrasyon ile yaklaşık olarak aynı olduğu kabul edilir. Kimyasal reaksiyonun, hızı kontrol eden basamak olduğu bu tür liç proseslerinde, aktivasyon enerjisi genellikle 40-100 kJ/mol civarındadır [18,19]. Kimyasal reaksiyon kontrollü liç işleminin grafiği Şekil 2.6'daki gibidir [17].



Şekil 2. 6 Reaksiyon kontrollü liç grafiği

Heterojen reaksiyonda reaksiyon hızı, aşağıdaki formülle açıklanır:

$$-\frac{dW}{dt} = k \cdot A \cdot C \quad (2.9)$$

W = Katı taneciğin t anındaki kütlesi

k = Hız sabiti

A = Taneciğin yüzey alanı

C = reaktan konsantrasyonu

Liç işlemine tabi olacak katının geometrisine bağlı olarak kinetik eşitlikler türetilebilir. Kimyasal reaksiyon kontrollü liç işlemi için büzülen tanecik modeline göre, 2.10 eşitliği yazılabilir:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \left(\frac{k \cdot C \cdot t}{r_0 \cdot \rho}\right) \quad (2.10)$$

ρ = Yoğunluk

X = Metalin dönüşüm fraksiyonu

r_0 = Partikül başlangıç yarı çapı

$$X = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (2.11)$$

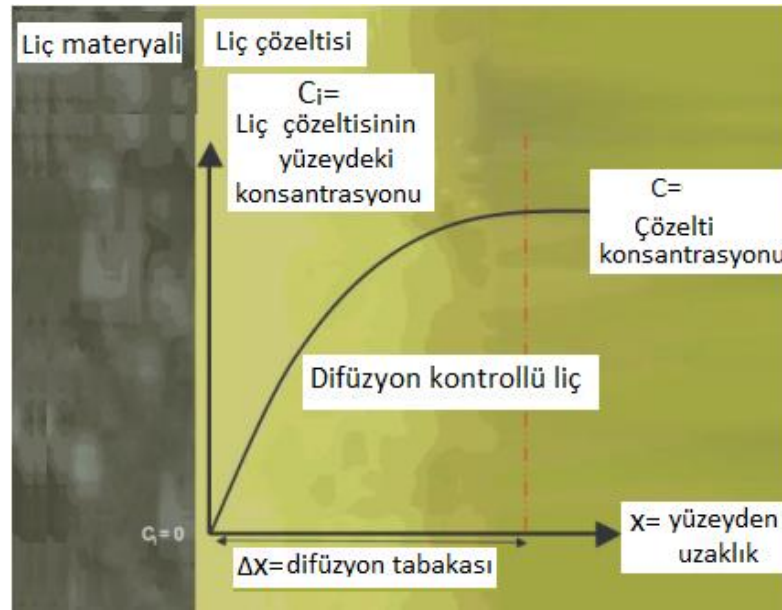
$$r = r_0 \cdot (1 - X)^{1/3} \quad (2.12)$$

r= Partikül Yarıçapı

Yukarıdaki eşitliklerden de anlaşıldığı gibi liçin hızı, tanecik çapı ile ters orantılıdır. Liç çözeltisinin konsantrasyonunun sabit tutulması ve yoğunluğunun da bilinmesi şartıyla, $1 - (1 - X)^{1/3}$ ile t arasında çizilen grafikten k hız sabiti belirlenebilir. Doğal olarak benzer eşitlik, yüzeyler için geometrileri matematiksel olarak hesaplanan kürelerden ayrı olarak hesaplanabilir [18-20].

2.3.1.2 Difüzyon Kontrollü Liç

Bu tip proseslerde liç işlemine tabi tutulan katı yüzeyi ile reaktan arasında meydana gelen difüzyon kimyasal reaksiyon hızından daha yavaştır. Difüzyon kontrollü liç işleminde aktivasyon enerjisi, genellikle, 21 kJ/mol veya daha düşüktür. Difüzyon kontrollü liç Şekil 2.7 de şematize edilmiştir [17].



Şekil 2. 7 Difüzyon kontrollü liç grafiği

Kimyasal reaksiyon hızının difüzyon hızından daha büyük olduğu durumlarda liç işleminin difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir. Liç prosesi sırasında, liç edilen partikül yüzeyi üzerinde gözenekli bir ürün tabakası oluştuğu zaman bu liç mekanizması difüzyon kontrollüdür. Küresel bir taneciğin difüzyon kontrollü liçe ait integrale hız ifadesi küçülen çekirdek modeline göre aşağıdaki gibidir:

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = \frac{2.M.D.C}{\beta.\rho r_0^2} . t \quad (2.13)$$

M= Moleküler kütle,

ρ =yoğunluk

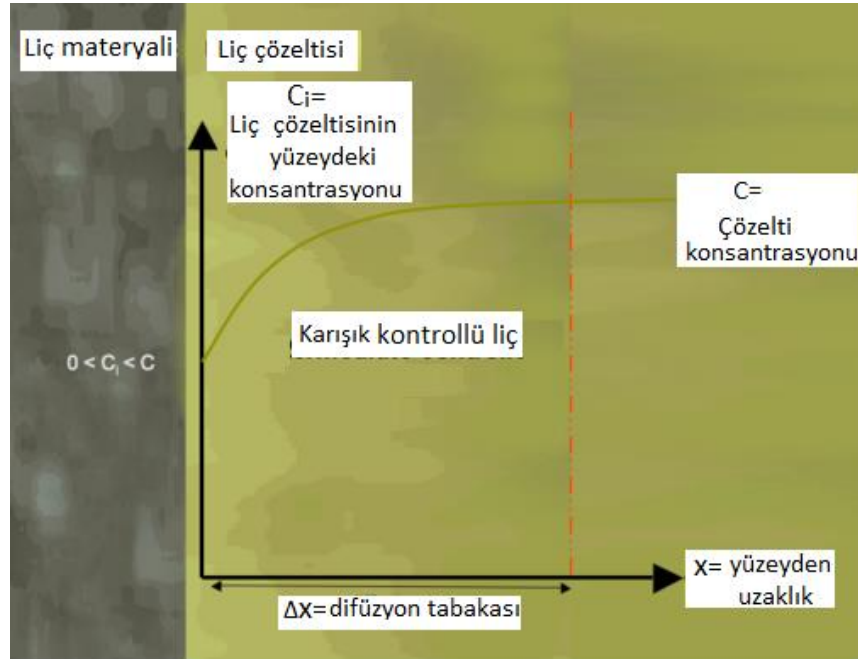
β =stokiyometrik faktör

t= süre

(2.13) nolu eşitlik küçülen çekirdek modeline göre, difüzyon kontrollü liçi açıklamaktadır. Bu eşitlikten de görüleceği; gibi liç hızı, taneciğin yarıçapının karesiyle ters orantılıdır. Konsantrasyonun (C) sabit olduğu varsayılırsa, difüzyon katsayısı (D) dışında her şey sabittir. Difüzyon katsayısı, $1 - \frac{2}{3}x - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$ ile t arasında çizilen diyagramın eğiminden belirlenebilir [18-20].

2.3.1.3 Karışık Kontrollü Liç

Yüzeydeki kimyasal reaksiyon hızı ile difüzyon hızı yaklaşık olarak aynıdır. Karışık kontrollü liçte, aktivasyon enerjisi 21-40 kJ/mol civarındadır [19]. Karışık kontrollü liç grafiği Şekil 2.8'deki gibi şematize edilebilir [17].



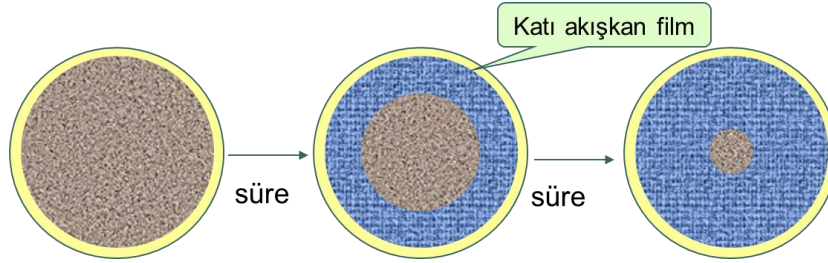
Şekil 2. 8 Karışık kontrollü liç grafiği

2.3.2 Heterojen Reaksiyon Modelleri

Liç işlemlerinde meydana gelen reaksiyonların oluşum mekanizmalarının aydınlatılmasında en çok kullanılan modeller 'Küçülen Çekirdek Modeli' ve 'Küçülen Partikül Modeli'dir [20].

2.3.2.1 Küçülen Çekirdek Modeli

Bu kinetik modelde, çekirdeğin reaktanla etkileşmesi sonucu, çekirdek zamanla küçülürken, çekirdek yüzeyinde reaksiyon ürünlerinin de yer aldığı poroz bir tabaka oluşmaktadır. Zamanla çekirdek küçülürken, poroz tabaka büyür ve oluşan ürün tabakasından reaktanın çekirdeğe geçişi gerçekleşir.

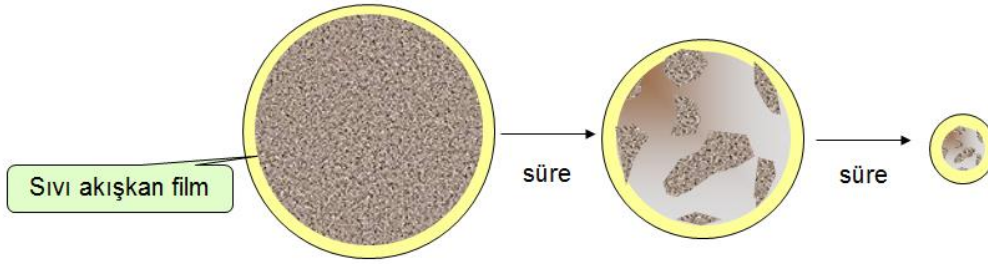


Şekil 2. 9 Küçülen çekirdek modelinin şematik gösterimi

İki faz arasındaki geçişin gerçekleşmesi için iki direncin varlığı söz konusudur. Bunlar reaktanın çekirdeğe ulaşabilmesi için reaksiyon ürünlerinin zamanla oluşturduğu tabakanın akışkan reaktan geçişine gösterdiği direnç ve akışkan ile katı maddedeki reaktanın reaksiyonuna gösterilen dirençtir. Bu iki kademedен en yavaş olanı reaksiyon kinetiğini belirleyen kademe olacaktır [13].

2.3.2.2 Küçülen Partikül Modeli

Küçülen Partikül Modeli'nde, zamana bağlı olarak reaksiyon ürünlerinin çözeltiliye geçmesine bağlı olarak partikülün boyutunda sürekli olarak bir azalma meydana gelmektedir. Burada katı partikülün dış yüzeyinde oluşan sıvı akışkan film boyunca meydana gelen difüzyon ve yüzey reaksiyonu, zamanla oluşan reaksiyon ürünlerinin çözeltiliye transferini belirleyen adımdır.



Şekil 2. 10 Küçülen partikül modelinin şematik gösterimi

Küçülen Çekirdek Modeli'nde, partikülün boyutu değişmeden ilerleyen reaksiyonla, dış yüzeyinde oluşan bir ürün tabakası boyunca difüzyon söz konusu iken, Küçülen Partikül Modeli'nde ilerleyen reaksiyonla boyutu küçülen partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film tabakası boyunca difüzyon söz konusudur [20].

2.4 Başlıca Liç Yöntemleri

Hidrometalurjide cevher veya atık bileşiminde bulunan değerli metal veya metalleri kazanmak için uygulanan liç prosesleri, işlemin uygulanış biçimine ve uygulama esnasında gelişen reaksiyonlara göre yerinde liç, yığın liçi, karıştırmalı liç, tank liçi ve basınç liçi olarak sınıflandırılabilir.

2.4.1 Yerinde Liç

Bu liç yöntemi genelde klasik madencilik yöntemleri ile ekonomik olarak değerlendirilmeyen bakır ve uranyum gibi düşük tenörlü cevherlere uygulanmaktadır. Bu yöntemde, çözme işlemi yeraltında gerçekleştirilmektedir [14]. Liç çözeltilisi patlayıcı maddeler kullanılarak yerinde kırılmış cevherin üzerine beslenir. Yeraltındaki cevhere pompalarla gönderilen çözücüler, metalleri çözeltiliye aldıktan sonra toplayıcı pompalarla yeryüzüne çekilirler. Yerinde liç uygulamalarında dikkat edilmesi gereken bazı ölçütler vardır. Bunlardan birincisi cevher yatağının geçirgen olmayan bir tabakayla çevrelenmiş olmasıdır. Aksi halde cevher yatağına uygulanan çözücü başka bölgelere sızabilir. Bu durum hem ekonomik hem de çevresel yönden olumsuz sonuçlar doğurabilir. Yerinde liç işleminin ikinci önemli ölçütü ise cevherin geçirgen bir yapıya sahip olmasıdır. Geçirgen olmayan bir cevher yapısı çözücünün cevher içindeki değerli metallerle temasını zorlaştırır ve etkili bir çözünme gerçekleşmez [14-15].

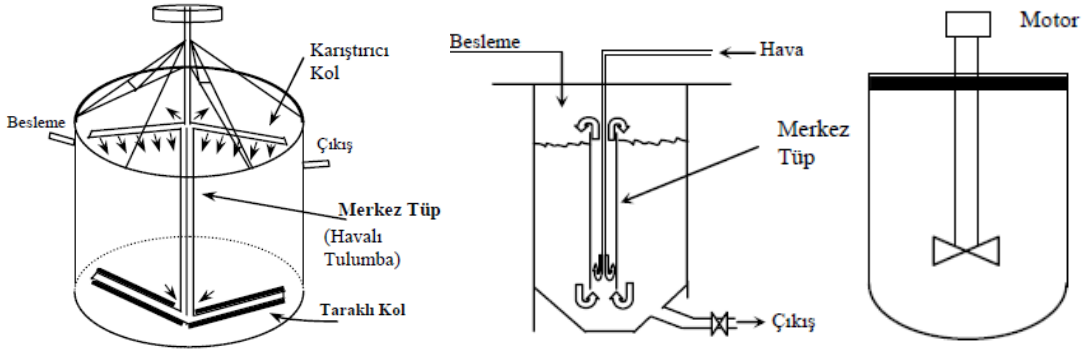
2.4.2 Yığın Liçi

Yığın liçi, geçirimsiz bir zemin üzerinde hazırlanan bir yığın üzerine uygun bir çözücü gönderilerek kazanılmak istenen metali çözeltilmeye alma işlemidir. Bu işlem, hazırlıklı yığın liçi (heap leaching) ve doğrudan yığın liçi (dump leaching) olmak üzere başlıca iki biçimde uygulanmaktadır [21]. Hazırlıklı yığın liçinde çözünmeyi kolaylaştırmak için yığın hazırlama öncesi cevherin tane boyunu küçültmek gerekebilir. Uygulamada tane boyutunu, cevherin yapısına bağlı olmakla birlikte genellikle 1 cm dolayına indirmek çoğu kez yeterli olmaktadır. Cevherin kendiliğinden ince boyutlu olması durumunda topaklaştırma uygulanarak iri boyutlu hale getirilebilir. Ayrıca aşırı çözücü tüketimine yol açan safsızlıkların uzaklaştırılması önemlidir. Hazırlıksız yığın liçinde cevherin yapısı gereği bu işlemlere gerek duyulmaksızın doğrudan liç uygulanabilir [22,23].

Yığın liçinin en önemli avantajı ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin geleneksel liç yöntemlerine göre düşük olmasıdır. Bununla birlikte liç verimi ve etkinliğinin atmosferik şartlardan (yağmur, sıcaklık vb.) kolayca etkilenebilir olması yöntemin bir dezavantajıdır [23]. Düşük tenörlü altın, gümüş, bakır ve uranyum cevherlerine uygulanmaktadır [24].

2.4.3 Karıştırmalı Liç

Genellikle yüksek tenörlü, öğütülmüş cevher veya konsantre, tanklar içinde liç solüsyonu ile karıştırılarak liç edilir. Katı tanelerin çökmesini engellemek, liç çözeltisinin değerli metalle temasını artırmak, ortamdaki iyon transferini ve ortama gaz transferini kolaylaştırmak için karıştırma yapılır. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanik-pnömatik olmak üzere başlıca üç şekilde gerçekleştirilir. Şekil 2.11'de karıştırmalı liçte kullanılan önemli ekipmanlar görülmektedir [22].



Şekil 2. 11 Karıştırılmalı liçte kullanılan bazı önemli ekipmanlar

2.4.4 Tank Liçi

Cevherin kırma işleminden geçirildikten sonra havuz veya tanklarda, kimyasal çözücü ile farklı sürelerde çözündürülmesi şeklinde uygulanan liç yöntemidir. İşlemden önce cevher zenginleştirilerek gang minerallerinden kısmen uzaklaştırılabilir. Ön hazırlıklar maliyetini yükseltir. Ayrıca liç tanklarının yatırım ve işletme maliyetleri diğer liç uygulamalarına göre yüksektir. Ancak tank liçinde tepkime koşullarının kontrol altında tutulabilmesi büyük avantaj sağlar [22].

2.4.5 Basınç Liçi

Basınç liçi, yüksek sıcaklık ve basınç altında yapılan çözündürme tekniğidir. Genellikle sülfürlü cevherlerden bakır, nikel, kobalt, çinko, alüminyum cevherlerinden alüminyum ve bazı uranyum cevherlerinden uranyum konsantresi üretiminde kullanılır. Basınç liçi iki şekilde uygulanabilir.

- i. **Oksijensiz ortamda:** Cevher ile çözücü karışımının kaynama noktasının üstünde bir sıcaklığa ısıtılarak işlem gerçekleştirilir. Reaktörlerde yapılır. Genellikle boksitin kostik soda ile liçinde kullanılır.
- ii. **Oksijenli ortamda:** Oksijen basıncı altında otoklavda yapılır. Liç hızı toplam basınca değil de oksijen basıncına bağlıdır. Bu yöntem genellikle sülfürlü cevherlerin ve oksitli uranyum cevherlerinin liçinde kullanılmaktadır [15].

PİRİNÇ ÜRETİMİNDE OLUŞAN ATIKLAR ve GERİ KAZANIMI

Pirinç üretiminde ergitme koşulları ve kullanılan hammaddelere bağlı olarak üretimin farklı aşamalarında çeşitli atıklar meydana gelmektedir. Bu atıkları, baca kayıpları ve ergitme kayıpları olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Baca kayıpları; baca gazları ve baca tozlarından oluşmaktadır. Ergitme kayıpları ise üretim sırasında kullanılan flaksın etkisi ile ve/veya sıvı pirincin yüzeyinde oksijene ilgisi yüksek olan metallerin oksitlenmesi ile oluşan oksitli curuf tabakasından meydana gelmektedir.

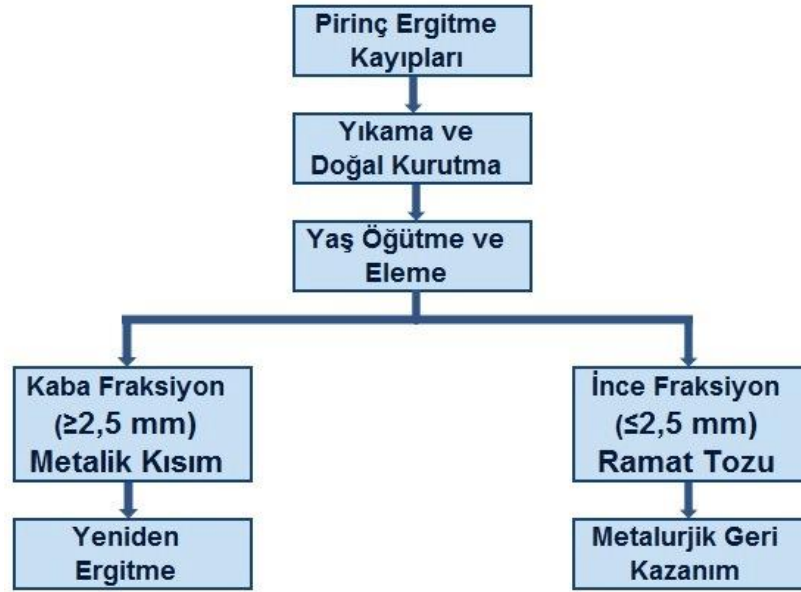
3.1 Baca Tozları

Her metal veya alaşımın üretim prosesinde olduğu gibi pirinç alaşımının üretiminde de baca tozları kapsamında farklı atıklar oluşmaktadır. Genel olarak endüstriyel tesislerdeki fırınlardan özel filtreli toz tutucularla toplanan tozlar “baca tozu” olarak adlandırılmaktadır. Pirinç üretimi sırasında açığa çıkan baca tozları, içeriğinde bulunan ağır metallerin önemli miktarlardaki sızma potansiyellerinden dolayı birçok ülke tarafından tehlikeli atık kategorisinde listelenmektedir. Pirinç baca tozları, ekonomik değeri olan Zn, Cu, Pb, Fe ve Cl gibi metalleri içeren mikron boyutlarındaki partiküllerdir. Pirinç baca tozlarının ana bileşeni çinko olup %55-80 aralığında Zn içeriğine sahiptirler. Bunun nedeni çinkonun oksijene olan afinitesinin yüksek olmasıdır. Redükleyici ergitme sırasında çinko gaz fazına geçer ve baca gazlarının sıcaklığının düşmesiyle oksit halinde fırın baca tozlarının bünyesinde yer alır [25]. Pirinç üretimi sırasında oluşan baca tozları içerdikleri elementler nedeni ile çevre ve

insan sağlığı açısından tehlike oluşturduğundan bu kayıpların azaltılması ve/veya yeniden değerlendirilmesi gerekmektedir.

3.2 Ramat Tozları

Pirinç retimi sırasında oluşan oksitli curuf tabakasının metalik kısmı kırma ve öğütme işlemlerinden geçirilerek ayrıştırılır ve ergitme fırınına geri beslenir. Geriye kalan kısım 'ramat tozu' olarak adlandırılır. Ramat tozu yüksek oranlarda bakır ve çinkonun oksitli bileşikleri ile metalik bakır ve/veya çinko fazlarını içerir. Şekil 3.1'de pirinç üretimi sırasında oluşan ramat tozlarının geri kazanım ve yeniden ergitme öncesi elde edilişi Şematize edilmiştir.



Şekil 3. 1 Ergitme kayıplarının Şematik basit gösterimi [8]

Ramat tozundaki Cu miktarı %20-35, Zn miktarı da %45-55 arasında değişmektedir. Pirinç ergitmesinde en fazla metal kaybı buharlaşma sıcaklığının çok düşük olmasından dolayı inkoda meydana gelmektedir [26,27]. Bakır ve çinko cevherlerinden daha yüksek oranlarda metal içeren ramat tozundan, bakır ve çinkonun geri kazanılması, cevher sarfiyatını azaltmak ve bu değerli atığın depolanarak boşa gitmesine neden olmamak açısından oldukça büyük önem taşımaktadır. Atıklardaki bakır ve çinko gibi ağır metallerin yeniden kazanılması çevresel zararların önlenmesi bakımından da ayrıca önemlidir [28].

3.3 Pirinç Atıklarının Geri Kazanımı

Endüstriyel atıklardan metal kazanımı fiziksel ayrıştırma, termal prosesler ve kimyasal işlemlerle yapılmaktadır. Fiziksel ayrıştırma, çevreye en zararsız yöntem olmasına karşın, çoğu metalurjik atıklardan metallerin kazanımında yetersizdir. Bunun en önemli nedeni, atıkların çok ince partiküller halinde olmaları ve fiziksel özellikleri arasında önemli farklılıkların bulunmamasıdır. Dolayısıyla bu tür atıklardan metal kazanımı, termal veya kimyasal işlem gerektirmektedir. Termal işlemlerle yapılan metal kazanımı pirometalurjik proses olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal yöntemle metal kazanımı ise hidrometalurjik proses olarak bilinmektedir [1].

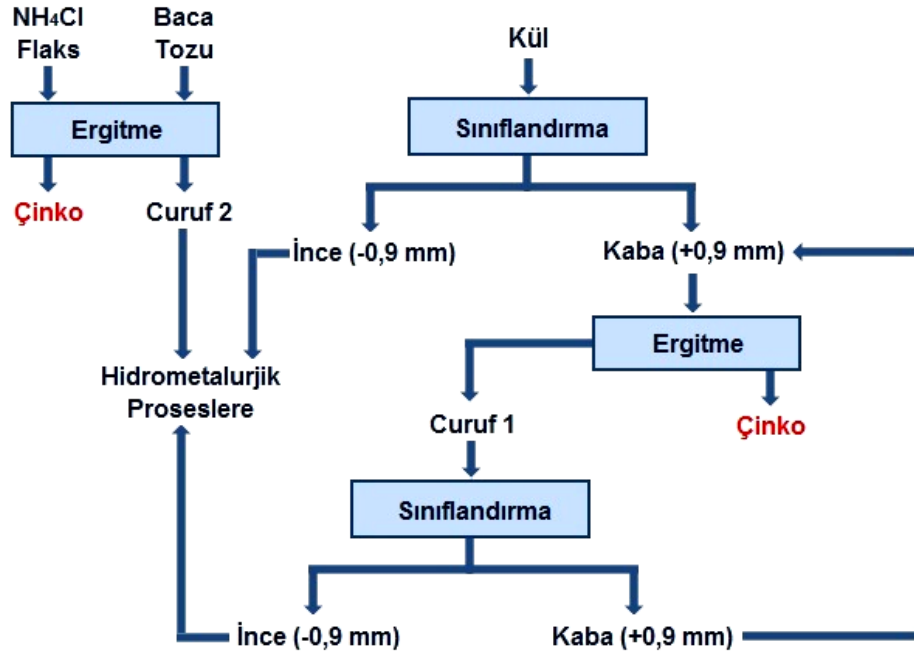
Literatürde özellikle son yirmi yılda demir dışı metal atıklarından (curuf, baca tozu) metallerin geri kazanımı üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Demir dışı metal atıkları demir-çelik endüstrisi atıklarının aksine içerdikleri ağır metaller ve toksik elementler nedeniyle önemli oranda çevreyi kirletici etki yapmaktadırlar. Araştırmalar, demir dışı metaller içerisinde özellikle bakır curuf ve baca tozlarından metal kazanımı üzerinde yoğunlaşmaktadır [1,29]. Bununla birlikte çeşitli atıklardan çinkonun geri kazanımı üzerinde de uzun yıllar çalışılmıştır [30-31]. Pirinç atıklarının geri dönüşümü üzerine yapılan çalışmalar pirometalurjik yöntemler üzerine yoğunlaşmakta olup [32-39], hidrometalurjik çalışmaların sayısı nispeten daha azdır [4,40].

3.3.1 Pirometalurjik Geri Kazanım

Pirinç külünden çinkonun karbotermal olarak geri kazanımı üzerine Kahvecioğlu vd. (2003)'nin yaptıkları çalışmada, çinko gaz fazında ZnO ve/veya Zn metali biçiminde toplanmıştır. % 59,67 Zn içeren pirinç külü sıcaklık kontrollü tüp fırınında karbotermal redüksiyona tabi tutulmuştur. Zaman ve sıcaklık arttıkça çinko geri kazanımının arttığını, 1100°C ve 120 dakikadaki prosesin çinkonun geri kazanımı için yeterli olduğunu saptamışlardır. Çinko kondense fazda metalik çinko ve çinko oksit olarak toplanmıştır. Bu çalışmaya göre atıkların sinterlenmesi metal-curuf ayrışmasını engellemiş ve çinkonun kazanım hızını düşürmüştür. Sinter oluşumunu azaltmak için flaks kullanılmasının gerekliliği ortaya konulmuştur. Sonuçların kinetik analizine göre

başlangıçta reaksiyon kimyasal kontrollü iken, sinterlenmiş yapının gelişimi reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrolüne dönüşümüne neden olmuştur [26].

Barakat (2003), hem pirinç külü hem de baca tozu numunelerinden çinkonun pirometalurjik geri kazanımını gerçekleştirmiş ve geri kazanım prosesini etkileyen sıcaklık, süre ve % flaks gibi parametreleri incelemiştir. Ergitme deneyleri kaba boyutlu kül ve baca tozu için amonyum klorür flaks ilaveli ve ilavesiz olarak ayrı ayrı gerçekleştirmiştir. Şekil 3.2’de kül ve baca tozundan çinkonun pirometalurjik geri kazanımı için geliştirilen proses akım şeması görülmektedir.



Şekil 3. 2 Kül ve baca tozundan çinkonun pirometalurjik olarak geri kazanımı için Barakat vd. tarafından geliştirilen işlem akım şeması [34]

Geri kazanım çalışmasının sonucunda, maksimum geri kazanım %87,2 ve %87,5 değerleriyle sırasıyla flakslı ve flaksız olarak kaba boyutlu külden gerçekleştirilmiştir. Flaksın, atığın bu kısmından çinkonun geri kazanımı üzerine etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Diğer kısımlar için, kül kısmının partikül boyutunun düşmesiyle, çinko geri kazanımının düştüğü belirlenmiştir. Bu kısımdan maksimum geri kazanma değerleri flakssız ve flakslı sırasıyla, %27 ve %38 olarak bulunmuştur. Barakat, geri kazanım prosesini sıcaklık ve zamana bağlı olarak da incelemiş ve maksimum geri kazanım değerine 600°C’ta 15 dakikadan sonra ulaşmıştır. Baca tozundan çinkonun geri

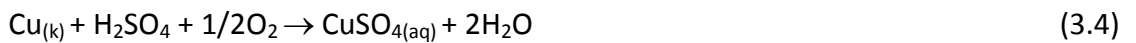
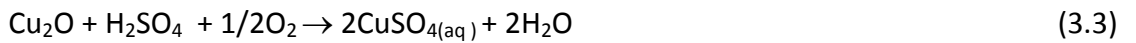
kazanım verimine amonyum klorür konsantrasyonunun etkisi de araştırılmış, flakssız geri kazanım veriminin oldukça düşük olduğu, flaks oranına bağlı olarak geri kazanım veriminin artmaya başladığını ve %20 amonyum klorür içeriğinde maksimum değerine (%70,6) ulaştığı gözlemlenmiştir. %20 amonyum klorür flaks kullanılarak, maksimum geri kazanım verimine 600°C'ta 30 dakikada ulaşılmıştır [34].

Bunun dışında Altuner ve Sarıdede (2007)'nin piriç baca tozlarının pirometalurjik değerlendirilmesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, piriç baca tozu, redükleyici kok ile karıştırılarak peletlenmiş ve metalik çinko ve çinko oksitin geri kazanımı sağlanmıştır. Optimum redüklenme koşulları; 1100°C sıcaklıkta, 90 dk süre sonunda ve stokiometrik oranın iki katı kok ilavesinde elde edilmiştir [37].

3.3.2 Hidrometalurjik Geri Kazanım

Yüksek tenörlü cevherlerin giderek tükenmesine paralel olarak, metalurjik atıklardan metallerin hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanılması büyük önem kazanmaktadır. Hidrometalurjik yöntemlerde, atıklara, farklı asit veya alkali çözeltiler kullanılarak liç işlemi uygulanmaktadır. Atıklardaki metal miktarlarına bağlı olarak kuvvetli asitlerle yapılan kimyasal liç prosesi ile önemli sonuçlar elde edilmektedir. Liç işleminde en çok kullanılan kimyasallar, sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit, amonyak ve sodyum hidroksit solüsyonlarıdır.

Cevherlerin ve atıkların liç işlemlerinde en yaygın kullanılan asit kolay bulunması ve ucuz olması nedeni ile sülfürik asittir (H₂SO₄). Sülfürik asit liçi ile atıklardan Zn ve Cu kazanımında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [1].



Hidrometalurjik prosesler sırasında geri kazanılacak metallerle birlikte istenmeyen elemanlar da çözeltilere geçer. Bu safsızlıklar selektif çöktürme, sementasyon, solvent ekstraksiyon ve iyon değişimi metotlarından biri kullanılarak çözeltiden uzaklaştırılır.

Selektif çöktürme işleminde düşük çözünürlüğü olan tuz bileşiği çöktürülür. Sementasyon prosesinde, elektromotor kuvvet serisine göre daha elektropozitif elementler daha elektronegatif elementler kullanılarak selektif olarak semente edilir [1].

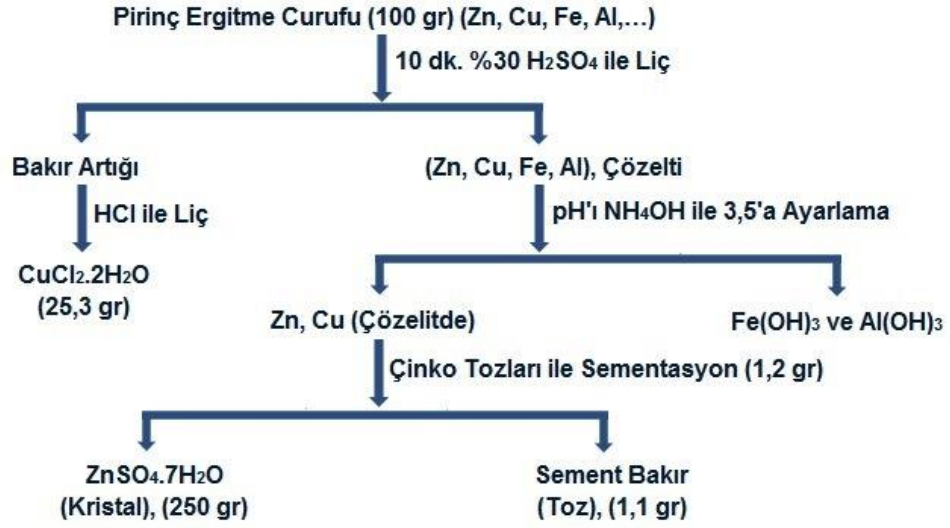
Basir ve Rabah (1999), pirinç curuflarından bakır, çinko ve kurşunun hirometalurjik geri kazanımına yönelik yaptıkları çalışmalarında sülfürik asit, hidroklorik asit ve amonyum hidroksit liçi proseslerini uygulamışlardır. Metallerin geri kazanım verimlerine hidrojen peroksit ilavesi, katı-sıvı oranı, sıcaklık, süre ve pH gibi parametlerin etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada 6M hidroklorik asite (HCl) %25 H₂O₂ ilavesi ile yaklaşık %90 Zn ve %85 Cu verimi sağlanırken, 6,8M amonyum hidroksite (NH₄OH) aynı oranda H₂O₂ ilavesi ile %98 Zn and %85 Cu liç verimi elde edilmiştir. Çalışma aynı zamanda çinkonun bakıra göre yüksek sıcaklıktaki hidroklorik asitte daha yüksek oranda çözüldüğünü göstermiştir. Bu koşullarda aynı zamanda %16,5 Pb çözeltiye alınmıştır. Dolayısıyla elde edilen liç çözeltisi bakır, çinko ve kurşun iyonlarını içermektedir. Çözelitinin soğutulması yolu ile kurşun klorürün uzaklaştırılması mümkün iken, bakır H₂S gazı ile sülfid olarak çöktürülebilir. Bu durumda çözelti sadece çinko klorürden ibaret olarak kalır. Hidroklorik asit liçinin aksine sülfürik asit ve amonyak liçinde sadece bakır ve çinko çözeltiye geçmiştir. Sülfürik asit çözeltisinde çinko daha kolay çözünürken amonyum hidroksit bakırı daha kolay çözmüştür [3].

Yapılan diğer bir çalışmada Timur vd. (2000), pirinç küllerinin sülfürik asit (H₂SO₄) ve amonyum karbonat/amonyum hidroksit ((NH₄)₂CO₃/NH₄OH) karışımındaki hidrometalurjik geri kazanımını araştırmışlardır. Sıcaklık, hava üfleme ve MnO₂ ve Fe₂(SO₄)₃ gibi oksidanların bakır ve çinko geri kazanımı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada hem alkali hem de asidik liç işlemleri sonucunda %90'ın üzerinde çinko ve %65'in üzerinde bakır liç verimlerine ulaşılmıştır [41].

Pirinç curuflarından bakır ve çinkonun sülfürik asit liçi ile geri kazanımı Ahmed vd. (2012), tarafından araştırılmıştır. Liç prosesini etkileyen, karıştırma hızı, süre, asit konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlerin geri kazanım verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçta atıklardan %95 çinko ve %99 bakır kazanımı

gerçekleştirilmiştir. Ayrıca curuftaki demir ve alüminyum, hidroksit olarak çöktürülmüştür.

DeneySEL verilere bağlı olarak bakır, çinko, demir ve alüminyumun piriñ curuflarından ayrı ayrı kazanılmasına yönelik olarak Şekil 3.3'de akım şeması verilen yöntem geliştirilmiştir [4].



Şekil 3. 3 Piriñ curuflarından bakır, çinko, demir ve alüminyumun kazanılmasına yönelik Ahmed vd. tarafından geliştirilen akım şeması [4]

İYONİK SIVILAR

4.1 Yeşil Kimya

Yeşil kimya, kimyasal ürün ve işlemlerin, insan sağlığına ve çevreye zararlı maddelerin kullanımını ve üretimini azaltmak veya elimine etmek üzere tasarlanması, geliştirilmesi ve uygulanmasıdır. Yeşil kimya bir düzine prensip üzerine oturtulmuş, mevcut kirlilik sorunlarını ortadan kaldıracak çözümleri içine alan yeni bir akımdır [42].

Yeşil Kimyanın On İki Kuralı aşağıdaki gibidir:

1. Atık Önleme: Atık oluşumunu önlemek, işlenecek veya temizlenecek atık bırakmamak üzere kimyasal sentezler tasarlamak.

2.Daha Güvenli Kimyasallar ve Ürünler Tasarlamak: Tamamen etkin, çok az veya hiç zehirliliği olmayan kimyasal ürünler tasarlamak.

3.Daha Az Zararlı Kimyasal Sentezler Tasarlamak: İnsan sağlığına ve çevreye az zararlı veya hiç zararı olmayan maddeler oluşturacak ve kullanacak sentezler tasarlamak.

4.Yenilenebilir Hammaddeler Kullanmak: Tükenebilecek hammadde kaynakları yerine yenilenebilir kaynaklar kullanmak. Yenilenebilir hammaddeler genellikle tarımsal ürünlerden veya diğer işlemlerin atıklarından, tükenbilir hammaddeler olan fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz veya kömür) veya madenlerden elde edilmektedir.

5.Stokiyometrik Reaktifler Yerine Katalizör Kullanmak: Katalitik tepkimeler kullanarak atıkları en aza indirmek. Katalizörler küçük miktarlarda kullanılmaktadırlar ve tek bir tepkimede birçok defa kullanılabilirler. Bunlar, aşırı miktarlarda ve sadece bir kez kullanılan stokiyometrik reaktiflere tercih edilirler.

6.Kimyasal Türevlerden Kaçınmak: Eğer mümkünse engelleyici veya koruyucu grupların kullanımından veya geçici düzenlemelerden kaçınmak. Türevler ek reaktifler kullanırlar ve atık üretirler.

7.Atom Ekonomisini En Yüksek Yapmak: Son ürünün başlangıç maddesinin en yüksek oranını içerdiği sentezler tasarlamak. Mümkünse çok az atık atom olmalıdır.

8.Daha Güvenli Çözücüler ve Tepkime Koşulları Kullanmak: Çözücü, ayırma gereçleri veya diğer yardımcı kimyasalların kullanımından kaçınmak. Eğer bunlar gerekli ise tehlikesiz kimyasallar kullanmak.

9.Enerji Etkinliğini Arttırmak: Kimyasal tepkimeleri mümkün olduğunda ortam sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirmek.

10. Kullanımından Sonra Yıkıma Uğrayabilecek Kimyasallar ve Ürünler Tasarlamak: Kullanımından sonra daha az zararlı maddelere parçalanabilecek ve böylece çevrede toplanmayacak kimyasal ürünler tasarlamak.

11.Kirliliği Önlemek İçin Gerçek Zamanlı Analiz Etmek: Sentez esnasında yan ürünlerin oluşumunu en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için işlem içinde gerçek zamanlı analiz içermek.

12.Kaza Potansiyelini En Aza İndirmek: Patlama, yangın ve çevreye yayılma gibi kimyasal kaza potansiyelini en aza indirmek için kimyasallar ve bunların formlarını (katı, sıvı veya gaz) tasarlamak [43].

Yeni kimyasal işlemlerin her zaman bu on iki kuralı yerine getirmesi beklenmemektedir, fakat bu liste bir işlemin diğerine göre daha “yeşil” olup olmadığı konusunda kabaca bir fikir sağlamaktadır [44].

4.2 Alternatif Çözücü: İyonik Sıvılar

İlk olarak 1914 yılında keşfedilmelerine rağmen, sırasıyla 1952, 1982 ve 1992 yıllarında farklı niteliklerde başarı ile sentezlenen "iyonik sıvılar" özellikle son 10 yılda çok çeşitli araştırmaların odak noktası haline gelmiştir [45]. Avustralya, Amerika ve Avrupa ülkeleri başta olmak üzere tüm dünyada iyonik sıvıların farklı kullanım alanlarına yönelik yoğun araştırmalar yapılmakta ve bu maddelerin çeşitli cevherlerin çözündürme ve ekstraksiyon işlemleri üzerindeki gerçek potansiyelleri irdelenmektedir. Elde edilen veriler, demir dışı metallerin hidrometalurjik uygulamalarında çevre dostu iyonik sıvıların kullanılabilirliğinin umut verici olduğunu ortaya koymaktadır. İyonik sıvılar, bir organik katyon ve bir organik veya inorganik anyondan oluşan genellikle oda sıcaklığında sıvı halde bulunan, yeni nesil ergimiş tuzlar olup, kimyasal çözündürme proseslerinde kullanılan geleneksel asitlere göre yüksek liç verimi sağlaması yanında; düşük toksisite, düşük buhar basıncı ve minimum çevresel etki gibi üstünlüklere sahiptirler. Globalleşen ekonomi çerçevesinde, verimliliğin en üst düzeyde olması gerekliliği, aktivitesi ve seçiciliği yüksek, moleküler düzeyde yapısal kontrole elverişli çözücü/ekstraktant arayışını hızlandırmıştır. Çünkü bu durum hem ekonomik hem de çevresel yararları birleştirecektir. İdeal çözücü ve ekstraktantlar düşük buhar basıncı, düşük toksite, termal ve kimyasal kararlılık ve tekrar kullanılabilme gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca bu çözücüler bir kimyasal tepkimenin yüksek verimde ve seçicilikte (%100) olmasını sağlamalıdır. İyonik sıvılar sahip oldukları eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bu ihtiyaçları büyük ölçüde karşılamaktadırlar.

4.3 İyonik Sıvıların Tarihçesi

İyonik sıvılar çok uzun yıllardır bilinmektedirler, fakat bunların kimyasal proseslerde kullanımı son zamanlarda yoğunlaşmıştır. İlk iyonik sıvı 1914 yılında Welton tarafından $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ olarak tanımlanmıştır [46]. 1940'lı yıllarda alüminyum klorür bazlı ergimiş tuzlar yüksek sıcaklıklarda elektrolitik kaplamalar için kullanılmışlardır. 1970'lerin başında Wilkes, yapımında ergimiş tuzlara gereksinim duyulan nükleer savaş başlıkları ve uzay araçları için daha iyi bataryalar geliştirmeye çalışmıştır [47]. Bu ergimiş tuzlar yakın mesafedeki malzemeleri hasara uğratmak için yeterince sıcak

değillerdi. Dolayısıyla kimyacılar, düşük sıcaklıklarda sıvı kalabilen tuzlar için araştırmalar yaptılar ve oda sıcaklığında sıvı olan bir tuz keşfettiler. Wilkes ve arkadaşaları daha sonraları da batarya elektroliti olarak kullanılmak üzere iyonik sıvıları geliştirmeye devam ettiler. Böylece iyonik sıvıları üreten ve özelliklerini test eden küçük bir araştırma grubu kurulmuş oldu [48, 49]. 1990'lı yılların sonlarına doğru iyonik sıvılar umut vadeden solventler olmaya başladı. Organo-alüminat gibi ilk iyonik sıvılar suda ve havada bozduklarından uygulama alanları sınırlı kalmıştır. 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) ve 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) gibi havada kararlı iyonik sıvıların sentezinin arkasından suda ve havada kararlı iyonik sıvıların satışında büyük bir artış yaşanmıştır [49].

Son zamanlarda araştırmacılar, iyonik sıvıların yeşil solventlerin ötesinde olduklarını keşfettiler. İyonik sıvılar, uçucu organik solventlerin yerini almakla kalmayıp, enzim-kataliz reaksiyonları, gaz temizleme, homojen ve heterojen katalizörler, biyolojik reaksiyon ortamları ve metal iyonlarının taşınması gibi birçok uygulamada kullanılmaya başlanmıştır [50].

İyonik sıvılar henüz çok yeni bir çalışma alanı olduğundan, bunların yoğunluk ve viskozite gibi temel fiziksel özellikleri hala araştırma konusudur [51]. Literatürde iyonik sıvılar ve spesifik uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Araştırmaların gelecekteki hedefleri, iyonik sıvıların büyük ölçekli kimyasal proseslerde solvent ve katalizör olarak kullanımının ticarileşmesine yönelik olacaktır.

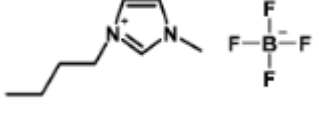
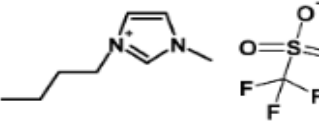
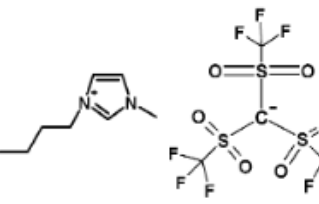
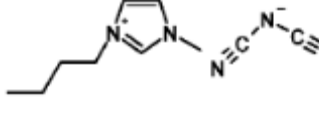
4.4 İyonik Sıvıların Temel Özellikleri

Su ve tolüen veya diklorometan gibi organik solventler moleküllerden oluşurken; iyonik sıvılar pozitif ve negatif yüklü iyonlardan oluşurlar, moleküllerden oluşmazlar. İyonik sıvıların yapıları, pozitif sodyum ve negatif klorür iyonlarından oluşan sodyum klorür gibi tuzların yapısı ile benzerlik gösterirler. Fakat tuzlar 800°C'in altında erimezken birçok iyonik sıvı oda sıcaklığında sıvı haldedir. Sodyum klorür ve lityum klorürün ergime sıcaklıkları sırasıyla 801°C ve 601°C olarak bilinmektedir. Bu geleneksel ergimiş tuzların ergime sıcaklıkları yüksek olduğundan solvent

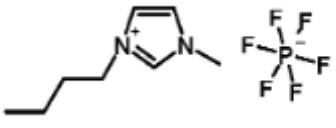
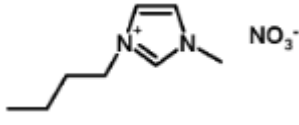
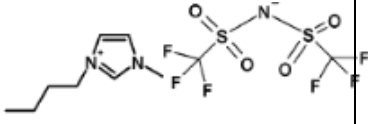
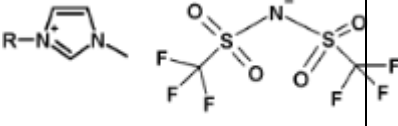
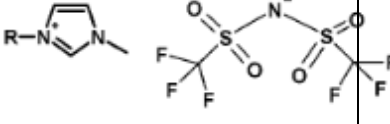
uygulamaları sınırlı kalmıştır. Oda sıcaklığı (RTIL) iyonik sıvıları genellikle 200°C'a kadar sıvıdırlar. İyonik sıvılar geniş bir sıvılaştırma aralığına sahiptir. Kabul edilen en yüksek ergime sıcaklığı 100°C olan sınıflandırmalar iyonik sıvı (IL), bunun üzerindeki iyon sistemleri ise genellikle ergimiş tuzlar olarak bilinirler [52]. Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvılar ve yapıları Çizelge 4.1'de verilmiştir [53].

İyonik sıvılar, tuzlar, yağlar, proteinler, amino asitler, şekerler ve polisakkaritler gibi çok çeşitli malzemeleri çözme yeteneğine sahiptirler. Dahası ham petrol, mürekkep, plastik ve DNA gibi birçok organik molekülü çözebilecek kadar da güçlü solvent özelliklerine sahiptirler [52].

Çizelge 4. 1 Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar ve yapıları [54]

İyonik Sıvı	Yapısı	Kısa Adı
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate		[bmim][PF ₄]
1-Butyl-3-methylimidazolium triflate		[bmim][TfO]
1-Butyl-3-methylimidazolium methide		[bmim][methide]
1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide		[bmim] [DCA]

Çizelge 4. 1 Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar ve yapıları [54] (devamı)

1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		[bmim][PFA)
1-Butyl-3-methylimidazolium nitrate		[bmim][NO ₃]
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		[bmim][Tf ₂ N]
1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide; R=C ₆ H ₁₃		[hmim][Tf ₂ N]
1-octyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide; R=C ₈ H ₁₇		[omim][Tf ₂ N]

İyonik sıvıların geleneksel organik solventlere göre çeşitli avantajları aşağıdaki gibidir: [55-59]:

- İyonik sıvılar çok çeşitli organik, inorganik ve organometalik malzemeleri çözebilirler.
- İyonik sıvılar oldukça polardırlar.
- İyonik sıvılar çok düşük buhar basıncına sahip olduklarından buharlaşmazlar.
- İyonik sıvılar yaklaşık 300°C'a kadar termal olarak kararlıdırlar.
- İyonik sıvılar yüksek termal iletkenliğe sahiptirler.

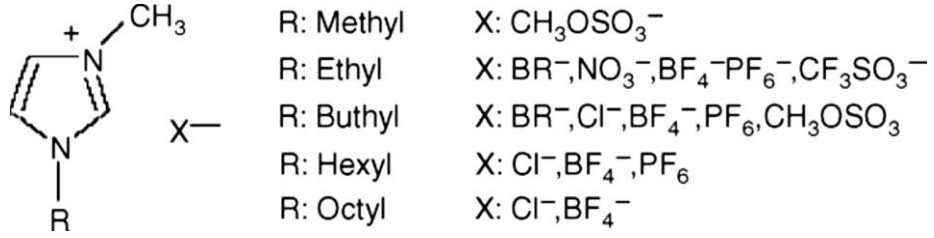
- İyonik sıvılar birçok organik solventle karışmazlar.
- İyonik sıvılar faz transfer prosesleri için susuz polar alternatiflerdir.
- İyonik sıvıların solvent özellikleri farklı anyon ve katyon kombinasyonları uygulanarak ayarlanabilir.

Çizelge 4.2’de yaygın kullanılan bazı iyonik sıvıların bilinen fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.

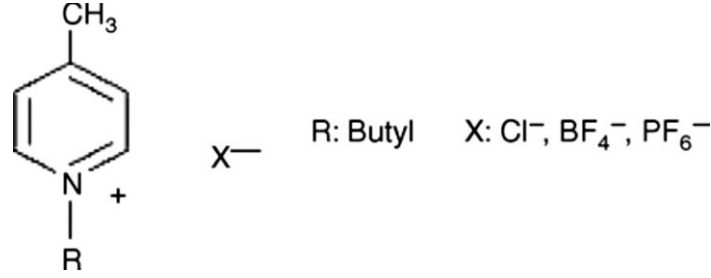
Çizelge 4. 2 Bazı iyonik sıvıların 25°C’teki fizikokimyasal özellikleri [54]

İyonik Sıvı	Yoğunluk (gcm ⁻³)	Vizkosite (cP)	İletkenlik (mS cm ⁻¹)
[bmim][PF ₄]	1.12	1.7	233
[bmim][PF ₆]	1.368	450	-
[bmim][Tf ₂ N]	1.436	52	-
[bmim]I	1.44	1110	-
[bmim][TfO]	1.29	90	3.7
[bmim][CF ₃ CO ₂ H]	1.21	73	3.2
[omim][PF ₆]	1.237	682	-
[emim][Tf ₂ N]	1.519	28	-
[emim][NMS ₂]	1.343	787	1.7
[em2im][Tf ₂ N]	1.51	88	3.2
[omim][Tf ₂ N]	1.320	-	-
[omim]Cl	1.00	337	

İmidazolium ve pyridinium katyonu temelli PF₆ ve BF₄ anyonlarından oluşan iki önemli iyonik sıvı grubu mevcuttur [57,58]. Şekil 4.1 ve 4.2’de imidazolium ve pyridiniumdan türeyen iyonik sıvılar ve bunların literatürde çokça çalışılan olası anyonları gösterilmektedir.



Şekil 4. 1 Imidazolium'dan türeyen iyonik sıvılar [54]



Şekil 4. 2 Pyridiniumdan türeyen iyonik sıvılar [54]

İyonik sıvılar, aseton, benzen ve tolüen gibi geleneksel solventler gibi buharlaşma eğilimi göstermezler. Bunların buhar basınçları ihmal edilebilir düzeyde düşüktür. Örneğin, [bmim][PF₆] iyonik sıvısının 198,15°K'deki buhar basıncı 10-11Pa olarak rapor edilmiştir [60]. İyonik sıvılar; organik solventler gibi yüksek buhar basıncına sahip olmamaları, patlayıcı olmamaları ve tekrar tekrar kullanılma imkanına sahip olmalarından dolayı yeşil solventler olarak kabul edilmektedirler. Ayrıca, patlama riski ve hava kirliliği gibi problemlere yol açmaması nedeniyle laboratuvarlarda iyonik sıvılarla çalışmak daha güvenilirdir.

İyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özellikleri, anyon ve katyonlarındaki alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin, Huddleston ve arkadaşları iyonik sıvıların yoğunluğunun katyonlardaki alkil zincirinin uzunluğu azaldıkça ve anyonun moleküler ağırlığı arttıkça arttığı sonucuna varmışlardır [61].

İyonik sıvılar, spesifik özelliklerle belirli bir amaca yönelik olarak tasarlanabildikleri için "tasarım solventleri" olarak bilinirler. Araştırmacılar, negatif yüklü küçük anyonları ve pozitif yüklü büyük katyonları seçerek bir iyonik sıvı tasarlayabilirler ve bunu belirli bir kimyasalı çözmek ya da bir maddeyi çözültiden ekstrakte etmek için kullanabilirler. İyonik sıvıların tasarım solventleri oluşu spesifik ihtiyaçlar için uygulanmalarını mümkün kılmaktadır.

İyonik sıvılar son yıllarda, çok fazla araştırma grupları tarafından yoğun bir şekilde çalışılmalarına rağmen, bu alanda henüz cevap bulunamayan soruların sayısı da fazladır. Örneğin, kimyanın temel kurallarından biri olan “benzer benzeri çözer” kuralı bazı iyonik sıvılar tarafından çürütülmüştür: Non-polar benzen; polar tetrakloroaluminat bazlı iyonik sıvılar içerisinde hacimce %50’ye kadar çözünür [62]. Dolayısıyla iyonik sıvıların yüksüz kovalent molekülleri çözmesinin sebepleri hala araştırılmaktadır. Son zamanlara kadar iyonik sıvılar nadir bulunan maddeler olarak bilinirken, günümüzde oda sıcaklığındaki birçok sıvı tuz iyonik sıvı olarak bilinmektedir. Abartısız milyarca farklı yapıda iyonik sıvı tasarlanabilir. İyonik sıvıların kompozisyonu ve spesifik özellikleri katyon ve anyon yapısına göre değişir. Çeşitli anyon ve katyon kombinasyonlarında 10^{18} adet iyonik sıvının sentezlenebileceği tahmin edilmektedir [62,63].

4.4.1 İyonik Sıvıların Solvent Özellikleri

Kullanılan geleneksel solventlerin birçoğu uçucu ve çevreye zararlı olduklarından hem kimya endüstrisi hem de akademik camia temiz teknoloji gereksinimlerini karşılayan alternatif yeni solvent araştırmalarını sürdürmektedirler. İyonik sıvılar, organik, inorganik, organometalik, biyomolekül ve metal iyonlarına uygulanabilen yeni solventlerdir. Birçok organik solventle karışmazlar; böylece iki fazlı sistemler için susuz polar bir alternatif sağlarlar [63].

Ayrıca, suyla karışmayan iyonik sıvılar suyla karışmayan polar fazlar olarak kullanılabilir. Diğer bütün konvansiyonel solventler buharlaşarak atmosfere karışır fakat iyonik sıvılar için böyle bir durum söz konusu değildir. İyonik sıvıların yeşil solventler olarak adlandırılmasının temelinde ihmal edilebilir buhar basıncına sahip olmaları yatmaktadır. İyonik sıvıların bu karakteristik özelliği, bunların büyük endüstriyel proseslerde kullanılan geleneksel organik solventlerin yerini alma potansiyeli doğurmaktadır. Böylece hava ve çevre kirliliği problemleri büyük ölçüde elimine edilebilir durumda olacaktır.

Kimyasal uygulamaların çoğunda, enerji tasarrufu sağlayan bir teknik olması sebebiyle ayırma işlemleri için ekstraksiyon işlemi kullanılır. Ekstraksiyon, genellikle biri organik diğeri sulu olmak üzere iki fazdan oluşur. Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan

organiklerin çoğu yanıcı ve toksik özelliklere sahiptir. Güvenli ve çevre dostu bir ekstraksiyon tekniği geliştirmek için iyonik sıvılar ideal alternatiflerdir. İyonik sıvıların bu üstünlüğü kararlı yapıda olmaları, uçucu olmayışları ve karışabilirlik ve polarlık özelliklerinin ayarlanabilir olmasından kaynaklanmaktadır [64].

4.4.2 Polarite Özellikleri

Solventlerin sınıflandırılmasında genellikle polarite özellikleri dikkate alınır. Polar, nonpolar, apolar terimleri, dielektrik sabit değerleri, dipol momentleri ve kutuplaşabilirliklere bağlı terimlerdir. Eğer bir solvent dipolar ya da yüklü maddeleri çözebiliyorsa polar solvent olarak tanımlanır. Bu basit tanıma göre iyonik sıvılar yüksek polar solventlerdir. Fakat iyonik sıvılar çok geniş bir aralıkta tasarlanabildiklerinden bu şekilde kesin bir kanıyla sınırlandırmamak gerekir. Polarite, solvent dayanımının en basit göstergesi olduğundan araştırmacılar iyonik sıvılar ve konvansiyonel solventleri karşılaştırmışlardır: $[PF_6]$, $[BF_4]$, $[(CF_3SO_2)_2N]$ ve $[NO_3]$ anyonlarıyla 1-alkyl-3-methylimidazolium iyonik sıvısı 2-aminoethanol ile aynı polarite bölgesinde olup, methanol, ethanol ve bütanol gibi alkollerden daha düşük polariteye sahiptirler. Diğer taraftan $[bmim][PF_6]$, $[C_8mim][PF_6]$, $[bmim][NO_3]$ ve $[N-bupy][BF_4]$ $[bmim][PF_6]$, $[C_8mim][PF_6]$, $[bmim][NO_3]$ ve $[N-bupy][BF_4]$ iyonik sıvılarının asetonitrilden daha fazla fakat methanolden daha az polar olduğu bilinmektedir ki bu iyonik sıvıların kısmen su ile karışması beklenmektedir [65]. Ekstraksiyon uygulamalarında çoğunlukla suyla karışmayan, iki fazlı sistem oluşmasına imkan sağlayan $[PF_6]$ anyonundan oluşan iyonik sıvılar tercih edilmektedir.

4.4.3 Toksikolojisi

İyonik sıvıların yeşil karakteri genellikle düşük buhar basıncıyla ilişkili olmasına rağmen, şimdiye kadar toksik özellikleri ile ilgili üretilen veriler oldukça sınırlıdır [66]. İyonik sıvıların buharlaşmaması bunların çevre kirliliğine sebep olmadığı anlamına gelmemektedir. İyonik sıvıların çoğu suda çözünebilir özelliktedir ve sulara karıştıkları takdirde su kirliliğine sebep olabilirler. En yaygın kullanılan iyonik sıvılardan $[bmim][PF_6]$ ve $[bmim][BF_4]$ suyun varlığında ayrışarak hidroklorik ve fosforik asitleri

oluştururlar [67]. Dolayısıyla iyonik sıvıların toksisite ve ekotoksisite özelliklerini belirlemek için metabolizma ve parçalanabilirlik bilgilerine gereksinim vardır.

4.4.4 Hava ve Neme Dayanıklılığı

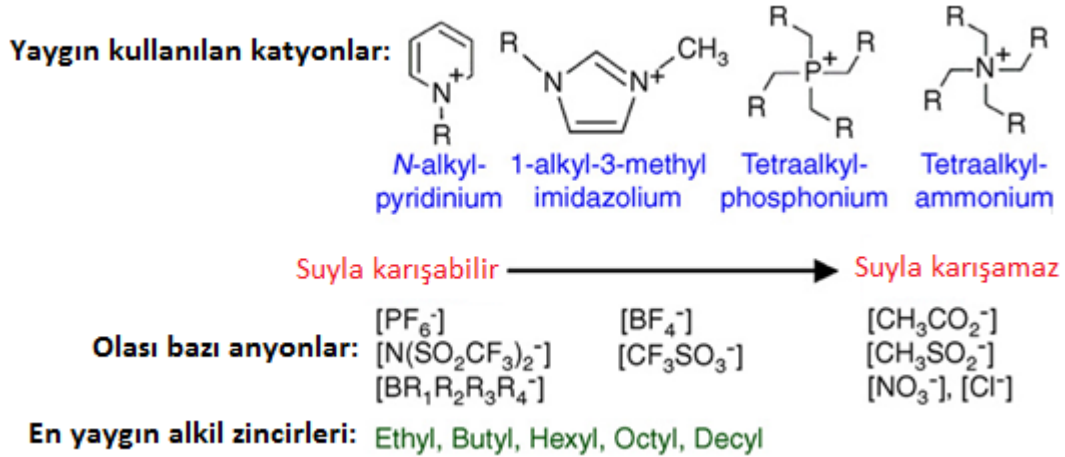
Optimum performans için iyonik sıvıların stabilitesi çok önemlidir. İyonik sıvıların birçoğu hem havaya hem neme karşı dayanıklıdır. Hatta bir kısmı hidrofobik özellik göstermektedir. Diğer taraftan çoğu imidazolium ve ammonium tuzları hidrofilik olup, açık atmosferde kullanıldıklarında hidrasyon gerçekleşir. Bir iyonik sıvının hidrofobikliği alkil zincirinin uzunluğu arttıkça artar [65]. PF_6 ve BF_4 içeren iyonik sıvıların suyun varlığında parçalanarak HF oluşturdukları bilinmektedir. Halojen anyonları içeren iyonik sıvıların genellikle suda stabilitelerinin düşük olduğu ve bozunarak HF, HCl gibi korozif maddeleri meydana getirdikleri gözlemlenmiştir [68]. Bu nedenle halojensiz ve nispeten hidrolize olmayan anyonların kullanılması önerilir. Hidrasyon bazı uygulamalar için problem oluştururken bazı uygulamalarda da istenen bir durumdur.

İyonik sıvılar ile su arasındaki etkileşim ve iyonik sıvıların hidrofobik karakteri anyonlara bağlı olarak değişir. BF_4 anyonlarının absorbladığı su miktarı maksimum iken, PF_6 anyonları için tam tersi geçerlidir. Tf_2N ise suya karşı çok daha stabil olup tepkime vermez [69]. Su, iyonik sıvıların reaktifliğini olumsuz etkileyebilir. Tüm iyonik sıvıların yapısında su bulunduğundan genellikle uygun bir kurutma prosesinden geçirilirler [67].

4.4.5 İyonik Sıvıların Yapısı ve Sentezi

İyonik sıvı sentezlemek için oldukça fazla sayıda anyon ve katyon kombinasyonları mümkündür. Çok çeşitli iyonik sıvıların sentezi, fiziksel ve kimyasal özelliklerini modifiye etmek için bir fırsattır. En çok kullanılan katyonlar imidazolium, pyridinium, fosphonium ve amonyumdur. İyonik sıvıların özellikleri anyon ve katyonların örtüşmesine, boyutuna, geometrisine ve yük dağılımına göre belirlenir. Benzer sınıf tuzlar arasında iyon türündeki küçük değişimler fizikokimyasal özellikleri etkiler. İyonik sıvının nihai özellikleri anyon ve katyonlarının kompozit özelliklerinden oluşur. Bu özellikler asidik, süperasidik, bazik, hidrofilik, suyla karışabilir, suyla karışmaz ve

hidrofobik gibi özelliklerdir. Suyla karışabilme özelliğini genellikle anyonlar kontrol eder. Fakat hidrofobikliği ve hidrojen bağlanması gibi özellikleri katyon tarafından da etkilenir [70]. Yaygın olarak kullanılan bazı anyon ve katyon tipleri Şekil 4.3’de verilmiştir [71].



Şekil 4. 3 Yaygın kullanılan anyon ve muhtemel katyon türleri [72]

4.4.6 Anyonlar

İyonik sıvıların özellikleri anyon tipleri tarafından belirlenir. Farklı anyon tiplerinin kullanılmasıyla çok sayıda alternatif iyonik sıvı türetilir. Genel olarak iyonik sıvı anyon çeşitleri iki türdür:

- Flor içeren anyonlar: PF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$ ve $(CF_3SO_3)_2N^-$.
- Flor içermeyen anyonlar: $AlCl_4^-$.

İyonik sıvılar tasarlanırken genellikle florlu anyonlar tercih edilir. Kullanılan en yaygın anyonlar; klorür, nitrat, asetat, heksaflorofosfat ve tatrafloroboratlardır [69]. Şimdiye kadar en çok araştırılan anyonlar ise PF_6^- ve BF_4^- ’tür. Özellikle PF_6^- en çok öne çıkan anyon olma özelliğine sahiptir. Yapılarındaki katyonlar aynı bile olsa farklı anyonlara sahip iyonik sıvıların karakteristikleri farklı olur. Örneğin, 1-n-butyl-3-methylimidazolium katyonu ve PF_6^- anyonundan oluşan iyonik sıvı su ile karışabilir özellikte değil iken, aynı katyon ve BF_4^- anyonundan oluşan iyonik sıvı suda çözünebilir. Bu örnek, iyonik sıvıların tasarım solventleri olduğunun bir göstergesi niteliğindedir. Çünkü farklı iyon çiftleri iyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini

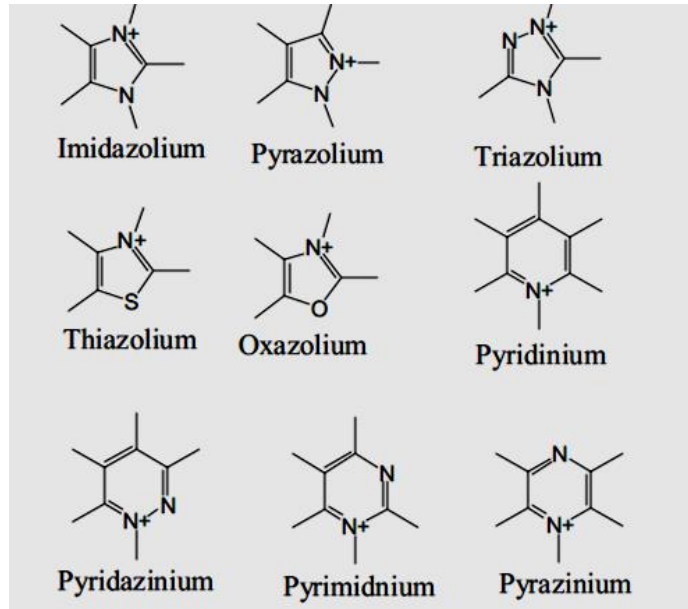
belirler. Anyonların değiştirilmesi ile iyonik sıvıların hidrofobiklik, vizkosite ve yoğunluk gibi özellikleri değiştirilebilir [51].

PF₆ ve BF₄ en yaygın kullanılan anyon tipleri olmalarına rağmen, sulu ortamda ısıtıldıklarında ayrışmaları ve HF oluşturmaları önemli bir dezavantajdır. Aratırmacılar bu anyonların sulu ortamda ayrışarak HF salıverdıklarını fark ettiklerinde anyonun bağ stilini değiştirterek inert flor anyonlarını kullanmaya başladılar. Flor anyonu karbona C–F şeklinde bağlandığında hidrolize olmamaktadır. Bu şekilde CF₃SO₃ ve (CF₃SO₃)₂N⁻ iyonik sıvıları üretilmiştir [71].

Florlu anyonların pahalı olmaları nedeniyle florsuz iyonik sıvıların sentezlerine geçiş yapılmıştır. Bu tür iyonik sıvıların sentezinde anyonlar, ucuz kimyasallardan sağlanmaktadır. Alkilsülfat anyonları, toksik olmamaları nedeniyle en popüler florsüz anyonlardır. [71].

4.4.7 Katyonlar

Katyonlar genellikle düşük simetrik organik bulk yapılarıdır. En çok kullanılan katyonlar Şekil 4.4’de de gösterilen amonyum, sülfonyum, fosfonyum, imidazolium, pyridinium, picolinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxazolium ve pyrazolium katyonlarıdır.



Şekil 4. 4 İyonik sıvılarda çok kullanılan katyonlar [62]

Çalışmalar, katyon boyutu ve asimetrisi arttıkça, iyonik sıvı ergime noktasının yükseldiğini göstermiştir. Ayrıca alkil zincirindeki dallanmalar da ergime noktasını artırır. Ergime noktası, sıvılığın ve termal stabilitenin bir göstergesi olduğundan önem taşımaktadır [62].

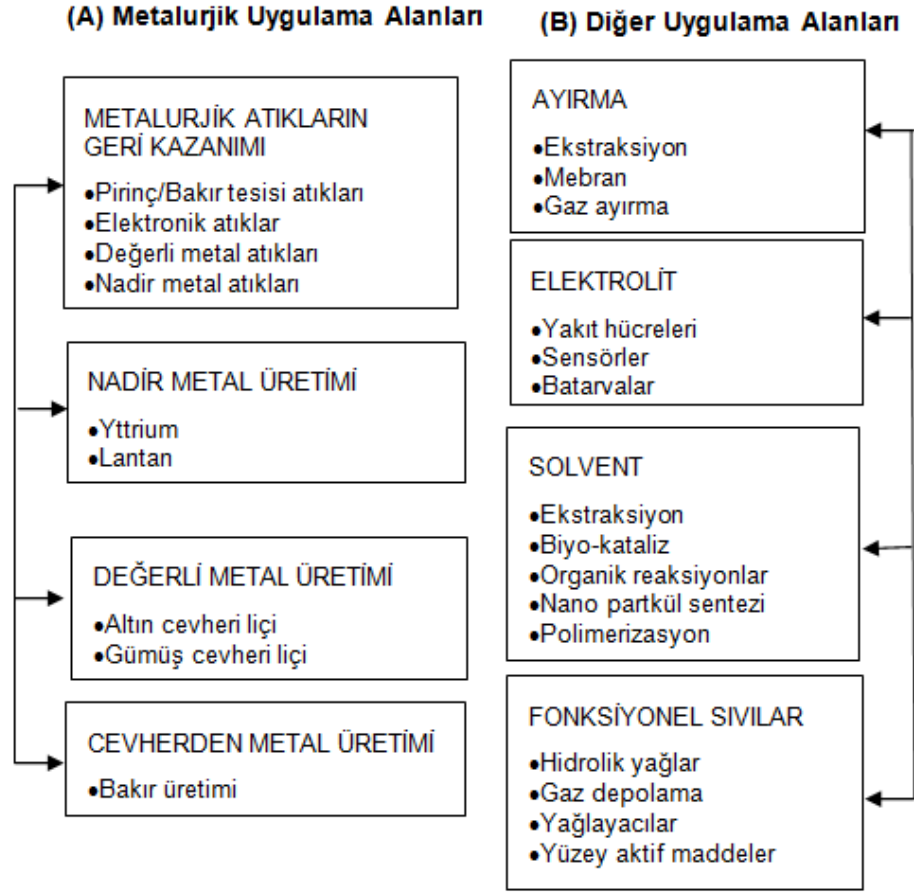
4.4.8 Sentez

İyonik sıvıların sentezlenmesinde üç temel metot kullanılır [78]:

- i. **Metatez** : Ticari olarak satılan alkylammonium halidlerin çoğu, uygun halojen ve aminlerin metatez reaksiyonları ile hazırlanabilir. Benzer şekilde pyridinium ve imidazolium halidler de metatez reaksiyonları ile sentezlenen iyonik sıvı sistemlerini oluşturur.
- ii. **Asit-baz nötralizasyonu** : Diğer taraftan, monoalkylammonium nitrat tuzları en iyi amin ve nitrik asitin sulu çözeltilerinin nötralizasyonu ile elde edilebilir. Nötralizasyon reaksiyonlarında polar iyonik sıvılar fazla suyun uzaklaştırılması için vakum altında kurutulur [78]. Tetraalkylammonium sulfonatlar sulfonik asit ve tetraalkylammonium hidroksitlerin karıştırılması ile elde edilirler [72]. Saf iyonik sıvılar elde etmek için ürünler asetonitril gibi bir organikte çözündürülerek aktif karbonla işleme sokulurlar ve son olarak solvent vakum altında uzaklaştırılır.
- iii. **Doğrudan birleşme** : İyonik sıvıların sentezinde kullanılan son metot ise halid tuzlarının bir metal halid ile doğrudan birleşmesi esasına dayanır. Halojenalüminat ve klorküprat iyonik sıvıları bu teknikle sentezlenmişlerdir [73].

4.5 İyonik Sıvıların Genel Uygulamaları

İyonik sıvıların sürdürülebilir enerji, biyoyakıtlar, yenilenebilir yakıtlar ve kimyasallar, elektrokimya, medikal, çözündürme, ayırma prosesleri ve biyoteknoloji gibi oldukça geniş bir yelpazede uygulama potansiyeli vardır. İyonik sıvılar organik ve organometalik sentez ve katalizler için solvent; elektrokimyada elektrolit; güneş pillerinde yakıt; ayırma teknolojilerinde; yağlayıcılar ve sıvı katalizörler olarak kullanılırlar. İyonik sıvıların metalurjik ve diğer kullanım alanları Şekil 4.5'deki gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 4. 5 İyonik sıvıların potansiyel metalürjik ve diğer uygulama ve kullanım alanları

Geleneksel solventlerin bilinen en büyük dezavantajlarından biri çok fazla miktarda kullanımlarından dolayı sağlığa karşı zararlı olmalarıdır. Yakın gelecekte geleneksel organik solventlerin yerini düşük buhar basıncına sahip, çevre dostu iyonik sıvıların alması beklenmektedir.

İyonik sıvıların sahip olduğu çok iyi stabilite, düşük uçuculuk, yanmazlık, polarite ve karışabilirlik, hidrofobik ve hidrofilik özelliklerinin anyon ve katyon yapılarına bağlı olarak ayarlanabilmesi; bunları metal iyonlarının sulu çözeltilerden sıvı-sıvı ekstraksiyonunda cazip hale getirmiştir. Geleneksel organik solventler ile iyonik sıvıların özellikleri Çizelge 4.3'te karşılaştırılmaktadır [74-75].

Çizelge 4. 3 Geleneksel organik solvent ve iyonik sıvıların karşılaştırılması [74]

Özellik	Organik Solvent	İyonik Sıvı
Solvent sayısı	>1000	>1.000.000
Uygulanabilirlik	Tek işlev	Çok işlev
Katalitik yetenek	Nadir	Yaygın ve ayarlanabilir
Buhar basıncı	Clasius-Clapeyron Denkleminde uygun	Normal koşullarda ihmal edilebilir
Yanmazlık	Yanıcı	Genellikle yanmaz
Maliyet	Normal fiyat	Pahalı
Geri dönüşüm	Çevresel zorunluluk	Ekonomik zorunluluk
Viskozite, cP	0,2-100	22-40.000
Yoğunluk, g/cm ³	0,6-1,7	0,8-3,3

4.6 İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları

Son yıllarda kalkopirit gibi sülfürlü cevherlerin ve metal içeren hidrometalurjik atıkların kazanımına yönelik yeşil ve sürdürülebilir tekniklerin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Günümüzde geleneksel klor liçi, biyoliçi ve basınçlı sülfat liçi gibi yöntemler kullanılarak kalkopirit konsantrelerinden bakır kazanımı yapılmaktadır. Fakat liç işleminde kullanılan kimyasalların toksitesine ve çevresel zararlarına bağlı olarak yeşil ve sürdürülebilir yeni liç metodlarının araştırılması ihtiyacı doğmuştur. Özellikle bakır üretiminde atmosferik basınç ve düşük sıcaklık koşullarında düşük enerji, asit ve oksijen tüketimi sağlayabilecek ve kirlilik oluşturmayacak liç yönteminin geliştirilmesi bilim adamlarının ve sanayicilerin odak noktası haline gelmiştir.

İyonik sıvılar ve sulu çözeltileri laboratuvar ortamında altın, gümüş ve bakır gibi metallerin sülfürlü cevherlerden liçinde kullanılmaya başlanmıştır [7,8,76]. Günümüzde altın ve gümüşün sülfürlü cevherlerden ticari liç prosesinde siyanür kullanılmaktadır.

Kalkopiritin (CuFeS_2) iyonik sıvı liçi McCluscey ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetraflüorborate ($[\text{Bmim}]\text{BF}_4$) iyonik sıvısı $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$ ile birlikte liç ajanı olarak kullanılmış ve 8 saatin sonunda 100°C 'ta %90 bakır liç verimine ulaşılmıştır [6].

Whitehead ve arkadaşları altın ve gümüş cevherlerinin liçinde 1-butyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulfate ($[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$) iyonik sıvısını ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ferrik sülfat ve tiyoüre oksidanını kullanarak altın ve gümüş kazanımını araştırmışlardır. Çalışmalarında %85 altın liç verimine ve %60 gümüş liç verimlerine ulaşmışlardır [7]. 1-butyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulfate ($[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$) iyonik sıvısı ve tiyoüre kullanılarak sülfürlü cevherlerden bakır ve demir kazanımında yapılan başka bir çalışmanın sonucunda etkili bir kazanımı gerçekleştirilmiş fakat demir kazanımı aynı oranda yüksek olmamıştır.

İmidazolyum katyonlarında *n*-alkil zincirinin uzunluğu altın ve gümüş liç verimlerinde düşüşle sonuçlanmıştır. Bu durum iyonik sıvının viskozitesinin artmasına bağlı olarak meydana gelmiştir. Farklı zincir uzunluğundaki ve farklı tiplerdeki anyonlar arasından yapılan çalışmalar ($[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$) iyonik sıvısının en etkili ekstraktan olduğunu ortaya koymuştur [7].

($[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$) iyonik sıvısı kullanılarak kalkopirit konsantresinden bakır kazanımı üzerine yapılan başka bir çalışmada, iyonik sıvı konsantrasyonunun %10'dan %100'e çıkarılmasıyla; bakır liç veriminin %51,8'den 87,8'e yükseldiği görülmüştür [5].

Şimdiye kadar yapılan çalışmalar iyonik sıvıların bakır ve gümüş liçi için yüksek seçicilikte olduğunu göstermiştir. İyonik sıvıların ticari hidrometalurjik altın liçinde kullanılan siyanürle yer değiştirme potansiyeli ortaya konulmuştur.

İyonik sıvılar aynı zamanda oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığına yakın değerlerde liç işlemlerinde kullanılabilirdiğinden enerji tüketimini, işlem maliyetini ve çevre kirliliğini azaltma potansiyeline sahiptir.

Literatürde çeşitli metallerin (bakır, çinko) iyonik sıvılar yardımıyla solvent ekstraksiyonuna yönelik yapılan çalışmalar oldukça umut vericidir [77-84]. Bu çalışmalar analitik saflıktaki çinko ve bakır bileşiklerinin sulu çözeltilerden iyonik sıvı kullanımı ile ekstraksiyonunu kapsamaktadır. Rosocka vd. Cyphos 101 iyonik sıvısının

kullanımı ile sulu HCl çözeltisinden metalik çinkonun ekstraksiyonunu araştırmış ve %95 çinko ekstraksiyon verimi elde etmiştir [79]. Benzer şekilde [bmim]PF₆ [84] ve [3-BuPyr][NTf₂] [78] iyonik sıvıları kullanılarak bakır iyonları sulu çözeltilerden başarılı bir şekilde ekstrakte edilmiştir.

4.7 İyonik Sıvıların Avantajları ve Dezavantajları

İyonik sıvılar konusunda yapılan bilimsel çalışmaların sayısı gün geçtikçe katlanarak artmaktadır. Laboratuvar ve endüstriyel uygulamalarda umut verici alternatif çözücüler olarak karşımıza çıkan iyonik sıvıların avantajları ve dezavantajları Bölüm 4.7.1 ve 4.7.2'deki gibidir [44].

4.7.1 Avantajları

- İyonik sıvıların fizikokimyasal özellikleri uygulamalara özgü olarak ayarlanabilir.
- Organik, inorganik, mikrobiyal ve biyomalzeme gibi çok geniş aralıktaki malzemeleri çözme potansiyeline sahiptirler.
- İyonik sıvıların ayarlanabilir özellikleri ve yüksek çözünürlük kabiliyetleri, uygulamalarda düşük hacimlerde kullanıldıklarında bile başarı sağlarlar.
- İyonik sıvılar güvenlik için büyük önem arz eden “yanmazlık” özelliğine sahiptirler.
- İyonik sıvı atık imha bedelleri düşüktür.
- İyonik sıvıların atıkları geri dönüştürülebilir. Böylece maliyet düşürülebilir.
- Korozyon olmayan, çevre dostu proseslere olanak sağlarlar. Tehlikeli atık ve emisyon oluşturmazlar.
- Çözünme kinetikleri yüksek ve proses süreleri nispeten kısadır.
- Kullanıldıkları uygulamaların enerji tüketimleri düşüktür.

4.7.2 Dezavantajları

- İyonik sıvılar pahalıdırlar. Fakat yüksek miktarlardaki kullanım talepleri arttıkça fiyatlarının düşmesi beklenmektedir.
- İyonik sıvıların viskozitesi yüksektir.
- Kullanıldıkları prosesler kompleks özellik göstermekte olup, yüksek teknik bilgi gerektirmektedir.
- Toksikoloji ve biyobozunma gibi özellikleri henüz tam olarak aydınlatılamamış olup, yeni verilerin üretilmesine ihtiyaç vardır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, pirinç atıklarından bakır ve çinko kazanımına yönelik geleneksel asit liçi ve iyonik sıvı liçi olmak üzere temelde iki ana bölümden oluşmaktadır. Geleneksel asit liçi deneylerinde sülfürik asit kullanılarak pirinç atıklarından (ramat tozu) bakır ve çinko geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. Liç işlemini takiben sırasıyla çözelti temizleme ve elektrokazanım metotları uygulanarak çinko kazanımına yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca liç artığında kalan bakır ergitilerek geri kazanılmıştır.

İyonik sıvı liç deneyleri ise ticari olarak satın alınan 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(BmimHSO₄), 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(HmimHSO₄), 1-bütül-3-metilimidazolyum klorür-(BmimCl) ve 1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat (EmimHSO₄) olmak üzere dört farklı iyonik sıvı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Liç işlemini takiben 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(BmimHSO₄) iyonik sıvısı ile yapılan liç çözeltisinden elektrokazanım metodu ile çinko kazanılmıştır.

5.1 Atıklarının Karakterizasyonu

Metal kazanımı gerçekleştirilecek olan pirinç atıkları (ramat tozu) Çerkezköy'de bulunan "Özer Metal A.Ş." firmasından temin edilmiştir. Atıkların liç işlemlerine başlanmadan önce kimyasal analizi, faz analizi ve tane boyutu analizleri yapılmıştır. Liç deneylerinin sonuçlarının birbirleri ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilebilmesi için her bir deneyde kullanılan atıkların benzer karakterizasyon özelliklerine (partikül boyut dağılımı ve kimyasal bileşim) sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla, yeterli

miktarda temin edilen atıkların kapsamlı analizleri öncesinde Şekil 5.1 deki ayırma cihazı kullanılarak partikül boyut dağılımı ve kimyasal bileşim açısından homojenleştirilmesi sağlanmıştır.

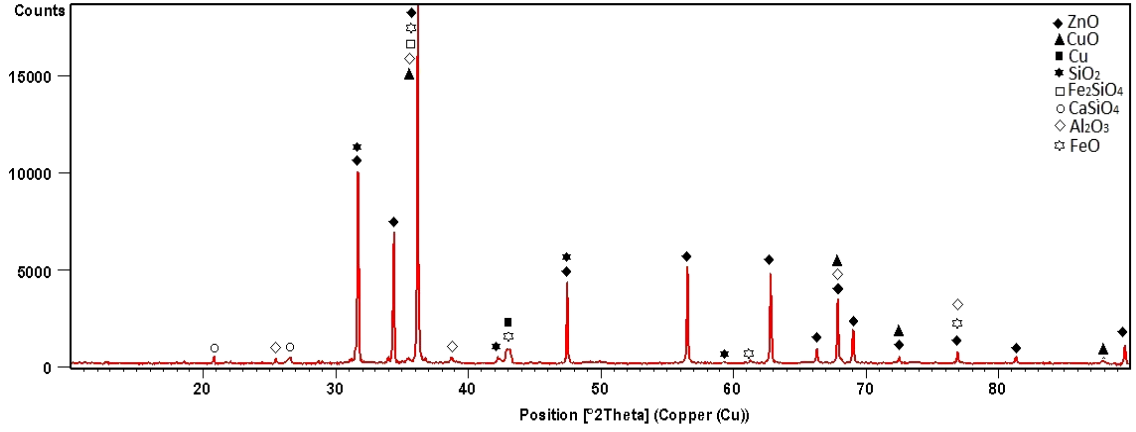


Şekil 5. 1 Analiz öncesi atıkların fiziksel olarak homojenleştirilmesinde kullanılan ayırma cihazı

Homojenleştirme işleminde, atıkların tamamı, Şekil 5.1'deki cihazın sağ tarafındaki huniden beslenerek titreşim yoluyla sol tarafta belli bir hızda dönen kavanozlara dolması sağlanmıştır. Kavanozlara dolan atıklar, hem miktarları bakımından eşit hem de partikül boyutu ve diğer özellikleri bakımından benzerdir. Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra homojen hale getirilen atıklardan, temsili numuneler alınarak kimyasal analiz, mineralojik analiz ve tane boyutu dağılımı testleri yapılmıştır.

5.1.1 Atıkların Mineralojik (Faz) Analizi

Liç işlemlerinde kullanılan atıkların mineralojik yapısı çözünme davranışı açısından önemli rol oynamaktadır. Mineralojik yapının belirlenmesi, atık içinde bulunan elementlerin oluşturduğu fazların tespiti ile mümkündür. Özellikle projenin ana amacı olarak geri kazanılmak istenen bakır ve çinkonun atık içinde bulunuş şekli, çözünme davranışı açısından oldukça önem arz etmektedir. Bu nedenle liç deneyleri öncesinde X-Ray Difraksiyonu (XRD) metodu kullanılarak atıkların faz analizi yapılmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5. 2 Atıkların X-ışınları analizi

Şekil 5.2’de açıkça görüldüğü üzere, pirinç atığı esas olarak ZnO, CuO ve Cu bileşenlerinin bir karışımıdır. Bu temel oksitler ve metalin yanında Al₂O₃, SiO₂ ve FeO gibi diğer oksitler ve Fe₂SiO₄, CaSiO₄ gibi kompleks bileşikler yapıda yer almaktadır.

5.1.2 Atıkların Kimyasal Analizi

Bileşiminde oldukça yüksek miktarlarda çinko ve bakır olduğu bilinen ve bunların geri kazanılması amaçlanan atıkların ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) metodu kullanılarak kimyasal analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca “çinko titrasyonu” ve “bakır volumetrik titrasyon” testleri ile atıkların yüksek bakır ve çinko içerikleri doğrulanmıştır. Çizelge 5.1’den de görüldüğü üzere atıkta en fazla olan metal %53,92 oranında çinko olup bunu %22,36 ile bakır takip etmektedir. Atıkta çinko ve bakırın dışında bulunan diğer bileşenler ise sırasıyla %12,17 silisyum, %5,55 kalsiyum, % 3,84 alüminyum ve az miktarlarda demir ve sodyum’dur.

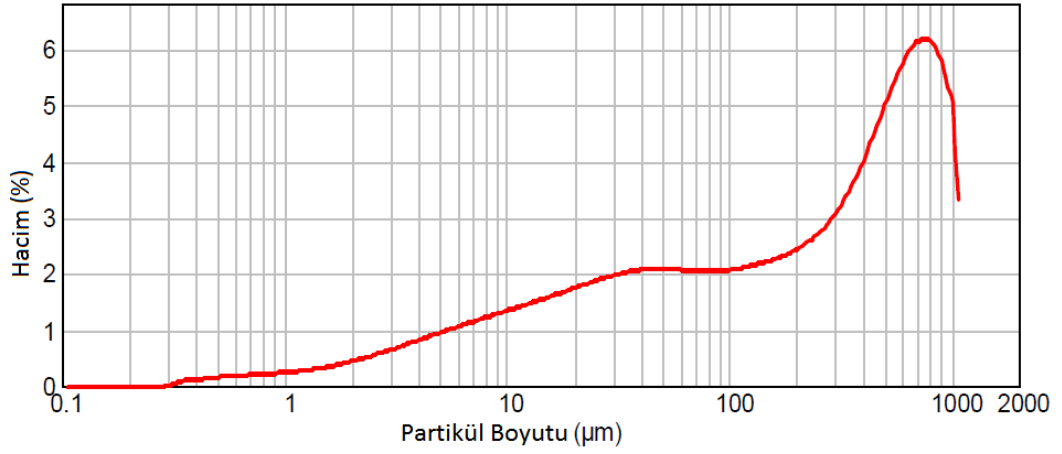
Çizelge 5. 1 Atıkların kimyasal analizi (%)

Zn	Cu	Si	Al	Fe	Ca	Na
53,92	22,36	12,17	3,84	0,16	5,55	0,57

5.1.3 Atıkların Tane Boyutu Analizi

Kimyasal bileşim ve faz yapısının yanı sıra kullanılan atıkların partikül boyut dağılımları da çözünmeyi etkileyen diğer önemli parametredir. Bu nedenle atıkların tane boyut dağılımını ve ortalama tane boyutunu belirlemek için Malvern marka Hydro 2000MU

model Mastersizer tane boyutu ölçüm cihazı kullanılmıştır. Şekil 5.3'te atıklara ait tane boyut dağılımı grafiği görülmektedir.



Şekil 5. 3 Atıkların tane boyutu dağılımı grafiği

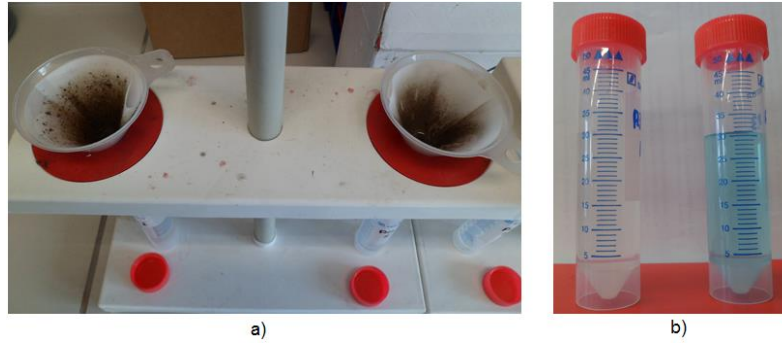
Bu yöntemle ortalama tane boyutu 193,851 µm olarak belirlenmiştir. Ayrıca, atıkların tane boyut dağılımı ve ortalama tane boyutu değeri, “elek analizi” yöntemi ile doğrulanmıştır.

5.2 Atıkların Geleneksel Liçi

Pirinç atığı (ramat tozu) içindeki bakır ve çinkonun klasik liç yöntemiyle çözeltilmeye alınması işleminde, sülfürik asit (H_2SO_4) molaritesi, hidrojen peroksit (H_2O_2) oranı ve sıcaklık olmak üzere 3 temel değişkenin metal kazanma verimine etkileri incelenmiştir. Deneyler 1 litrelik sıcaklık kontrollü, mekanik karıştırıcılı ve pH ölçüm probu bulunan cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5. 4 Klasik liç işleminde kullanılan deney düzeneği



Şekil 5. 5 a) Filtrasyon işlemi, b) Filtrasyon sonucu elde edilen çözeltiler

Deneyler sırasında belli aralıklarla numuneler alınıp süzgeç kâğıdında filtre edilmiştir. Şekil 5.5'te sistemden alınan numunelerin filtrasyonu ve elde edilen numune çözeltiler görülmektedir. Bu numuneler, gerekli seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra AAS800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde analiz edilmiştir. Liç işleminde bakır ve çinko çözünme verimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Metal Çözünme (Liç) Verimi} = \frac{\text{Çözeltiyeye geçen metal miktarı}}{\text{Pirinç Atığına bulunan metal miktarı}} \times 100 \quad (5.1)$$

5.3 Çözeltinin Temizlenmesi

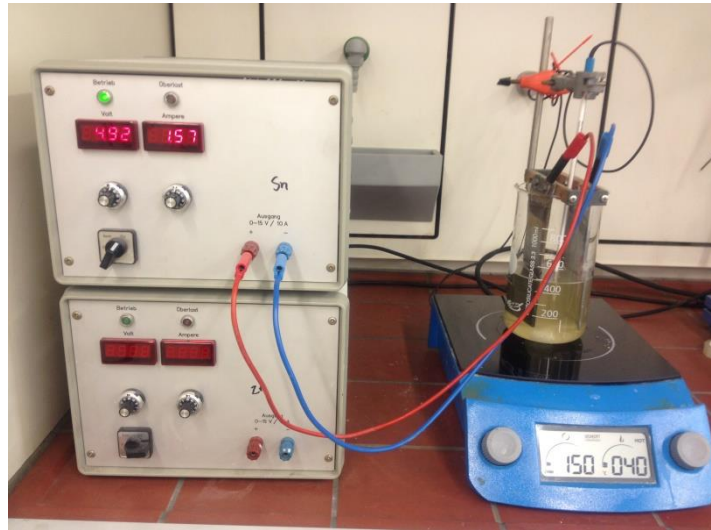
Liç işlemi sonunda elde edilen çözeltiler bakır ve çinko nun yanında atıkta bulunan diğer iyonları da içermektedirler. Çözeltiyeye çinko tozu ilavesiyle bakır ve diğer iyonların çöktürülmesi sağlanmıştır. Çöktürme işlemi Şekil 5.6'da görülen manyetik karıştırıcıda, 60°C'ta Zn/Cu:2 stokiyometrik oranında ve 350 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. 30 dk sonunda çözelti filtre edilerek çöktürülen kısım ayrılmıştır.



Şekil 5. 6 Liç çözeltilerindeki bakırın çöktürülmesinde kullanılan deney düzeneği

5.4 Çinko Elektrokazanımı

Çinko elektrokazanım deneyleri için çöktürme işleminden sonra elde edilen çözelti, sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı üzerine Şekil 5.7'deki gibi yerleştirilerek elektrokazanım düzeneği hazırlanmıştır.



Şekil 5. 7 Çinko elektrokazanımı deney düzeneği

Literatür verilerinden yola çıkılarak çinko elektrokazanımı deneylerinde akım yoğunluğu 400 mA/cm^2 , çözelti sıcaklığı 40°C ve biriktirme süresi 4 saat olarak uygulanmıştır [85-89]. Deneylerde alüminyum katot ve kurşun anot kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 4 cm olarak ayarlanmıştır. Deneyler öncesinde katot yüzeyi zımpara kağıdı ile temizlenmiş, daha sonra saf su ve aseton ile yıkanıp, etüvde kurutulmuştur. Doğru akım (DC) Şekil 5.7'de görülen laboratuvar tipi güç kaynağından

sağlanmıştır. Elektrokazanım sırasında, akımın aşırı yükselmesini önlemek amacıyla çözeltiliye 1 g/L konsantrasyonunda tutkal ilavesi yapılmıştır. Elektrokazanım çözeltilisinde Zn^{2+} bileşimi 80 g/L olarak ayarlanmıştır. Deney sonunda katotta biriktirilen çinko miktarı, elektro kazanım öncesi ve sonrası katot ağırlık farkından yola çıkılarak belirlenmiştir. Biriktirilen çinkonun morfolojik yapısı optik mikrostopta incelenmiştir.

5.5 Liç Artığından Bakırın Kazanılması

Pirinç atıklarının geleneksel sülfürik asit liçi ile çinko etkili bir şekilde çözeltiliye alınmış, bakırda ise etkili bir çözünme gerçekleşmemiş ve büyük oranda liç sonrası katı artıktaki kalmıştır. Yaklaşık %5 Cu içeren liç artığı flakssız ve farklı oranlarda kalsiyum oksit, tuz ve boraks flaksları ilave edilerek Şekil 5.8’de görülen kamara tipi fırında ergitilmiştir.



Şekil 5. 8 Ergitme deneylerinde kullanılan kamara tipi fırın

Ergitmenin, amacı bakırın atıktan master alaşımı halinde kazanılmaya çalışılmasıdır. Ergitme deneyleri $1250^{\circ}C$ 'ta 1 saat süre ile grafit kayıkçıkta gerçekleştirilmiştir.

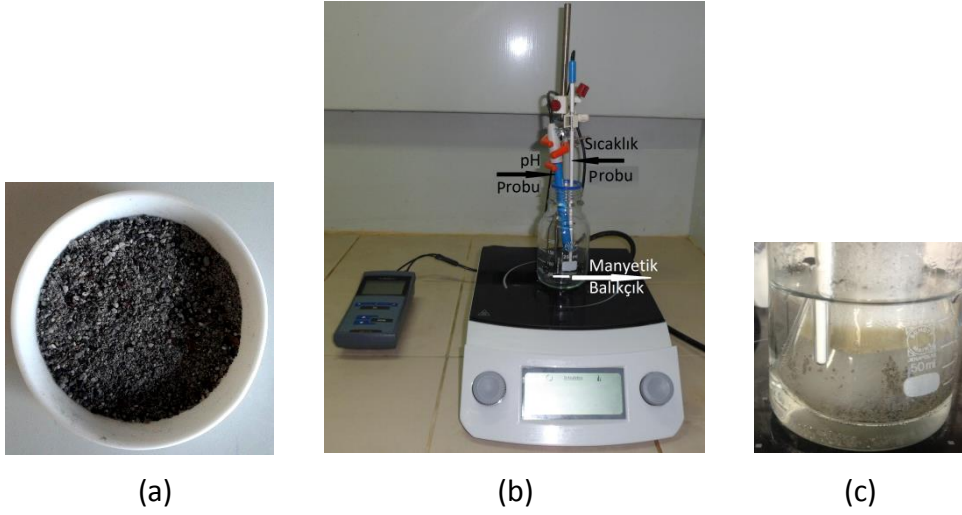
5.6 Atıkların İyonik Sıvı Liçi

Hidrofilik iyonik sıvıların sulu çözeltileri, liç işlemi sırasında sisteme proton sağlayarak asit rolü oynamakta ve metallerin çözeltiliye geçmesine olanak sağlamaktadırlar. Deneylerde ticari olarak satılan aşağıdaki iyonik sıvılar kullanılmıştır:

- 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(BmimHSO₄)

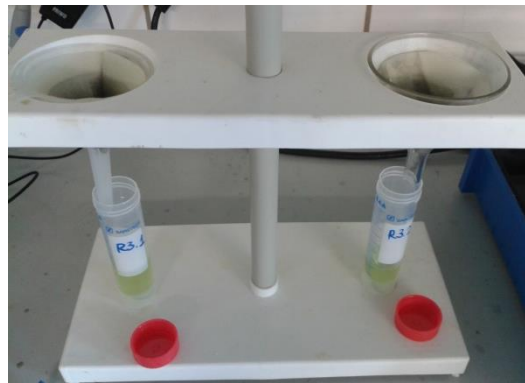
- 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(HmimHSO₄)
- 1-bütil-3-metilimidazolyum klorür-(BmimCl)
- 1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(EmimHSO₄)

Bu iyonik sıvıların ortak özellikleri liç deneyleri için gerekli olan asitlik, suda çözünebilme, düşük viskozite ve düşük ergime/buharlaştırma sıcaklığına sahip olmalarıdır.



Şekil 5. 9 a) Piriç atığı (ramat tozu), b) Deney düzeneği, c) Liç işleminin

Tüm iyonik sıvı liç deneyleri Şekil 5.9'da görülen kapalı, sıcaklık kontrollü reaksiyon şişelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerden sonra Şekil 5.10'daki filtrasyon düzeneği kullanılarak katı sıvı ayırımı gerçekleştirilmiştir.



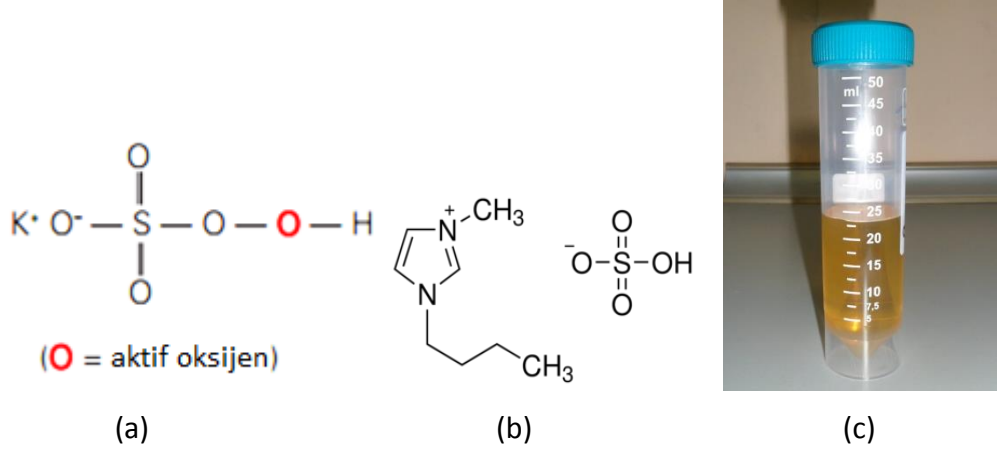
Şekil 5. 10 Filtrasyon işleminin

Elden edilen çözeltilerin metal analizleri AAS800 model atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) yapılarak, çözünme verimleri hesaplanmıştır. Ayrıca liç

artıklarına X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleri uygulanarak başlangıçtaki atık ve liç artıkları arasındaki fazlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

5.6.1 1-Bütil-3-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (BmimHSO₄) Liçi

1-bütil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(bmimHSO₄) ve oksidan olarak da potasyum peroksimonosülfat (oxone) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılarak ramat tozuna liç uygulanmıştır.



Şekil 5. 11 a) 1-bütil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(bmimHSO₄) iyonik sıvısı, b) Kimyasal yapısı, c) Görünümü

Şekil 5.11’de potasyum peroksimonosülfat (oxone), 1-bütil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(bmimHSO₄) iyonik sıvısı kimyasal yapısı ve sulu çözeltisi görülmektedir. Potasyum peroksimonosulfat’ın aktif bileşeni KHSO₅ olup, moleküler yapısı üçlü tuzlardan oluşmaktadır. Moleküler formülü 2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄ şeklindedir.

Bu iyonik sıvı kullanılarak gerçekleştirilen liç deneylerinde kullanılan değişkenler Çizelge 5.2’de verilmiştir.

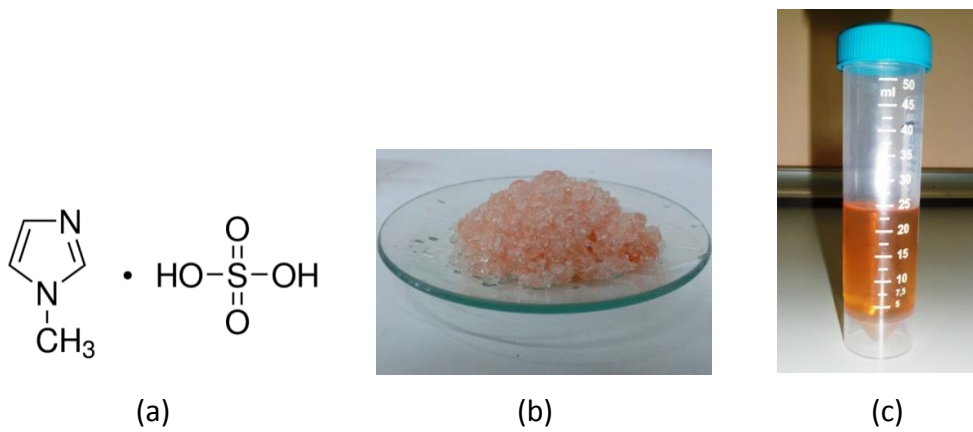
Çizelge 5. 2 BmimHSO₄ iyonik sıvı liçi deney parametreleri

Parametre	Sıcaklık	BmimHSO ₄ konsantrasyonu	BmimHSO ₄ konsantrasyonu	Sıcaklık	H ₂ O ₂	Oxone
	(°C)	(%)	(%)	(°C)	(%)	(mol/L)
Deney	60	10	50	60	10	0,3
		30		70	30	0,5
		50		80	50	
		70				
		100				

Çizelge 5.2’de özetlendiği gibi 60°C sıcaklık sabit tutularak farklı BmimHSO₄ konsantrasyonunun etkisinin, %50 BmimHSO₄ konsantrasyonu sabit tutularak 60-100°C arasında sıcaklığın etkisi, 60°C sıcaklık ve %50 BmimHSO₄ konsantrasyonu birlikte sabit tutularak da H₂O₂ ve oxone ilavelerinin bakır ve çinko çözünme verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.6.2 1-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (HmimHSO₄) Liçi

Ticari olarak satın alınan ve Şekil 5.12’de detaylı görüntüleri verilen 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat - (HmimHSO₄) iyonik sıvısı kullanılarak liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, süre ve konsantrasyon parametrelerinin pirinç atığından bakır ve çinko kazanma verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneylerde oksidan olarak %20 oranında hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmıştır.



Şekil 5. 12 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat - (HmimHSO₄) iyonik sıvısının
a) Kimyasal yapısı, b) Oda sıcaklığındaki durumu, c) Eritilmiş hali

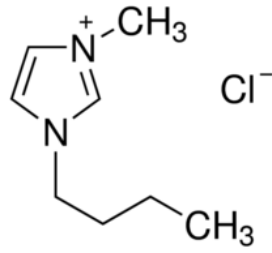
Tüm deneyler, Bölüm 5.6’da detayları verilen düzende ve orada anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Deneylerde kullanılan değişkenler ise Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5. 3 HmimHSO₄ iyonik sıvı liç deneyi parametreleri

Parametre	Sıcaklık	HmimHSO ₄ konsantrasyonu	Sıcaklık	HmimHSO ₄ konsantrasyonu	Sıcaklık	HmimHSO ₄ konsantrasyonu
	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
Deney	40	20	60	20	80	20
		40		40		40
		60		60		60
		80		80		80

5.6.3 1-Bütil-3-Metilimidazolyum Klorür-(BmimCl) Liçi

Liç deneylerinde kullanılan iyonik sıvılardan bir diğeri, Şekil 5.13'te kimyasal yapısı, satın alındığı şartlardaki görüntüsü ve eritilmiş haldeki görüntüsü verilen 1-bütil-3-metilimidazolyum klorür (BmimCl)'dür. Tüm deneyler Bölüm 5.6'da ayrıntıları verilen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca etkileri incelenen parametreler Çizelge 5.4'te özetlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

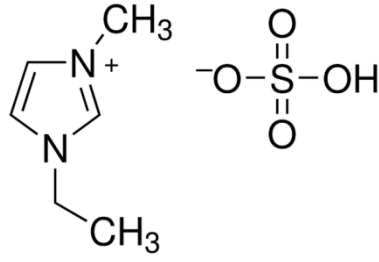
Şekil 5. 13 1-bütil-3-metilimidazolyum klorür (BmimCl) a) kimyasal yapısı, b) Oda sıcaklığındaki hali, c) Eritilmiş hali

Çizelge 5. 4 BmimCl iyonik sıvı liç deneyi parametreleri

Parametre	Sıcaklık	BmimCl konsantrasyonu	Sıcaklık	BmimCl konsantrasyonu	Sıcaklık	BmimCl konsantrasyonu
	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
Deney	40	20	60	20	80	20
		40		40		40
		60		60		60
		80		80		80

5.6.4 1-Etil-3-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (EmimHSO₄) Liçi

• İyonik sıvı liç deneyleri için ticari olarak temin edilen dördüncü ve son iyonik sıvı Şekil 5.14'te detayları verilen 1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(EmimHSO₄)'tür. Bu iyonik sıvı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin koşulları da Çizelge 5.5'te özetlenmiş olup, işlem detayları Bölüm 5.6'daki gibidir.



(a)



(b)

Şekil 5. 14 1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(EmimHSO₄)

a) Kimyasal yapısı, b) Görünümü

Çizelge 5. 5 EmimHSO₄ iyonik sıvı liçi deney parametreleri

Parametre	Sıcaklık	EmimHSO ₄ konsantrasyonu	Sıcaklık	EmimHSO ₄ konsantrasyonu	Sıcaklık	EmimHSO ₄ konsantrasyonu
	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
Deney	40	20	60	20	80	20
		40		40		40
		60		60		60
		80		80		80

5.7 İyonik Sıvı Liç Çözeltilerinden Çinko Elektrokazanımı

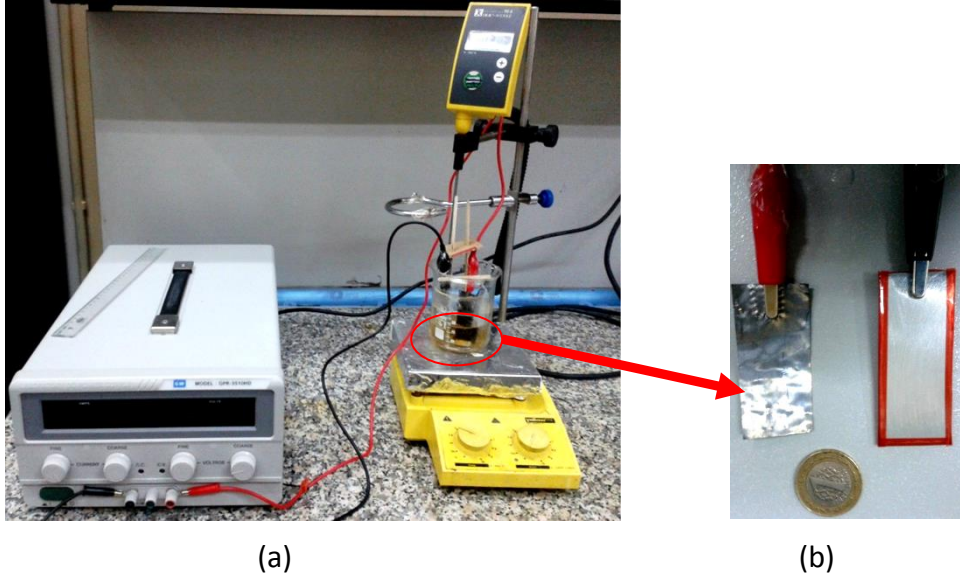
1-bütül-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat ([bmim]HSO₄) iyonik sıvı liçi sonucu elde edilen çözeltiler çinko tozu ilavesiyle temizlendikten sonra elektrokazanım yöntemiyle çinko kazanımı gerçekleştirilmiştir. Çinko elektrokazanım koşulları Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5. 6 Çinko elektrokazanım koşulları

Parametre	
Anot	Kurşun plaka
Katot	Alüminyum plaka
Anot Katot arası mesafe	2 cm
Akım Yoğunluğu	40mA/cm ²
Süre	4 saat
Sıcaklık	40±1 °C
Karıştırma	120 dev/dk manyetik karıştırma

Deneyler 150 ml'lik beherde gerçekleştirilmiştir. 5 cm² yüzey alanına ve 2,5 mm kalınlığa sahip alüminyum katot yüzeyi, işlem öncesinde zımpara kağıdı ile

temizlenmiştir. Zımparalanan katot, saf su ve aseton ile yıkanıp, etüvde kurutulmuştur. Doğru akım (DC), Şekil 5.15'te görülen laboratuvar tipi güç kaynağından sağlanmıştır.

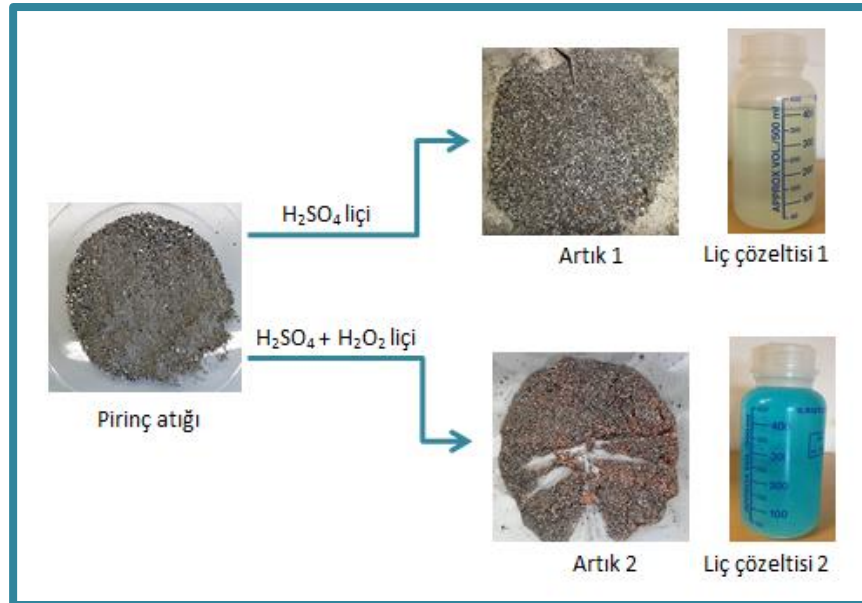


Şekil 5. 15 a) İyonik sıvıdan çinko elektrokazanım düzeneği, b) Pb Anot ve Al Katot Elektrokazanım sırasında, çözeltilere çeşitli katkı maddesi (jelatin, tutkal ve borik asit) ilaveleri yapılmıştır. Elektrokazanım çözeltisinde Zn^{2+} bileşimi 45-50 g/l aralığındadır. Deney sonunda katotta biriktirilen çinko miktarı, elektro kazanım öncesi ve sonrası katot ağırlık farkından yola çıkılarak belirlenmiştir. Biriktirilen çinkonun kimyasal bileşimi ve morfolojik yapısı EDS donanımlı elektron mikroskopunda incelenmiştir.

DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

6.1 Klasik Liç Deneyleri

Pirinç atıklarının sülfürik asit çözeltisi ve sülfürik asit-hidrojen peroksit ($H_2SO_4-H_2O_2$) karışımında atmosfer liçi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi esnasında sülfürik asit-hidrojen peroksit karışımında başlangıçta atık ile liç çözeltisi arasında meydana gelen tepkimenin, yalnız sülfürik asit çözeltisinde oluşan reaksiyona göre daha güçlü olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.1'de sülfürik asit ve sülfürik asit + hidrojen peroksit karışımı ile yapılan liç deney prosedürü şematik olarak karşılaştırılmaktadır.

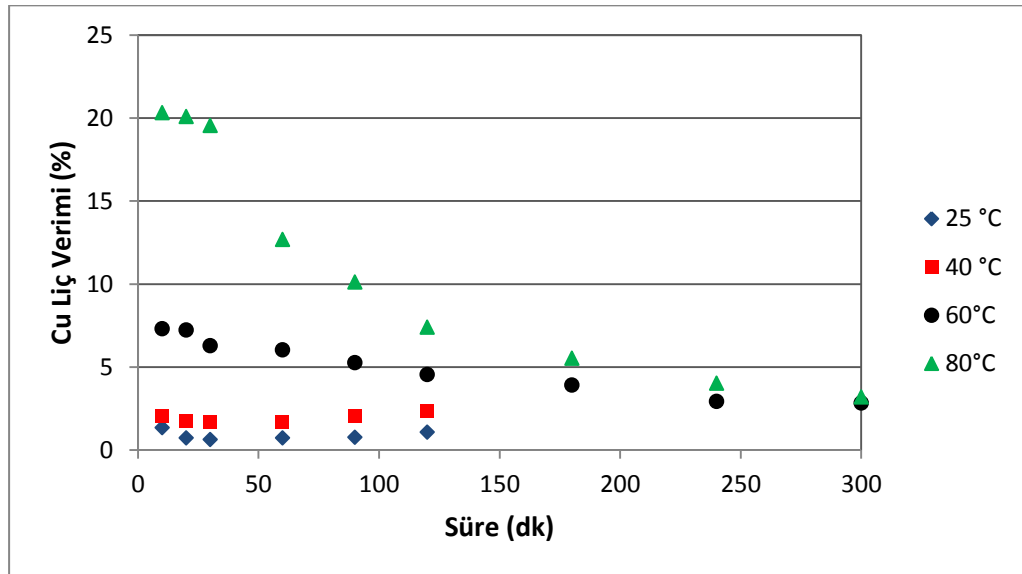


Şekil 6. 1 Sülfürik asit ve sülfürik asit+hidrojen peroksit liçi sonucu elde edilen çözelti ve artıklar

Şekil 6.1’de de görüldüğü üzere sülfürik asit liçi sonunda elde edilen katı artıkta bakır taneleri açığa çıkmamıştır. Buna karşın hidrojen peroksitin oksidan olarak kullanıldığı liç işlemi sonunda bakır taneleri katı artıkta gözle görünür hale gelmiştir. Elde edilen çözelti rengi oksidan ilave edilmediğinde açık sarı iken, oksidan varlığında mavi rengi almıştır. Bu durum çözeltiyeye bakır geçtiğinin bir göstergesidir.

6.1.1 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın ve sürenin bakır ve çinko liç verimine etkisinin incelendiği deneylerde, 1M H₂SO₄, 1/100 katı sıvı oranıyla 300 dev/dk karıştırma hızı sabit değerler olarak belirlenmiştir. Bu deneylerde herhangi bir oksidan kullanılmamıştır. Test edilen sıcaklık aralığı 25°C-80°C’dir.

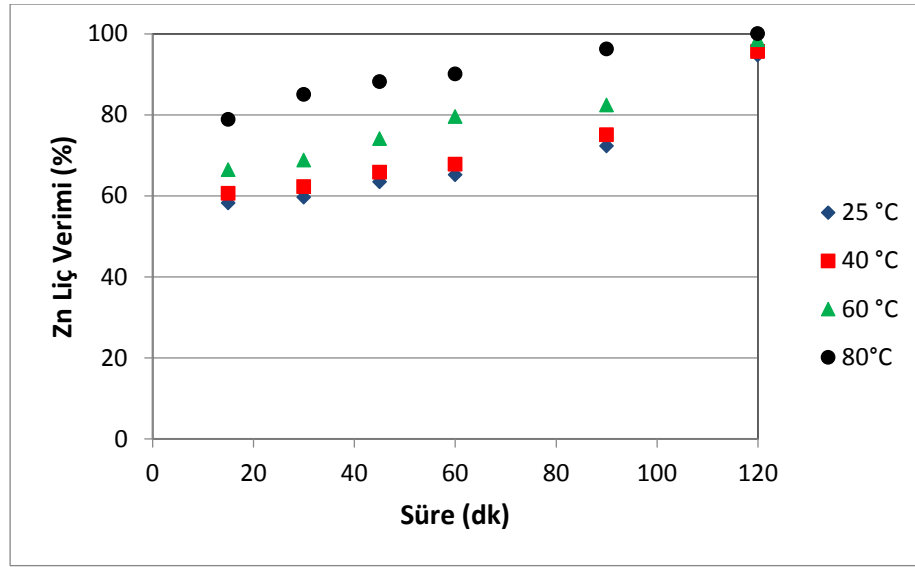


Şekil 6. 2 Sıcaklık değişiminin bakır liç verimine etkisi (1M H₂SO₄, K/S:1/100 300 dev/dk)

Bakır çözünme veriminin sıcaklıkla değişimini veren Şekil 6.2’ye göre; bakır çözünürlüğünün sıcaklıkla doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artması bakır çözünme verimini olumlu yönde etkilemiştir. 25°C ve 40°C gibi düşük sıcaklıklarda bakır verimi çok düşük oranlarda başlayıp deney süresi boyunca ciddi bir değişiklik gözlenmemiştir Buna karşın özellikle yüksek sıcaklıkta yapılan testlerde (60°C ve 80°C) ilk 10 dk’dan sonra çözünme veriminde düşüşler görülmektedir. 25°C’deki en yüksek verim %1,3 olarak kaydedilirken 80°C de 10. dk’da, en yüksek verim değerine (%20,32) ulaşılmıştır. Genel olarak bakır çözünme verimleri önemli

seviyelere ulaşmamıştır. Bunun en önemli sebebi, bakırın atıkta yüksek miktarda metalik halde bulunmasıdır. Ayrıca, zamana bağlı olarak da bakır liç verimlerinde düşüş gözlemlenmiştir.

Şekil 6.3'te sıcaklığın çinko liç verimi üzerine etkisi verilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça çinko liç verimi yükselmektedir. 80°C'ta 120 dk sonunda atıktaki çinkonun neredeyse tamamı (%99,35) çözülmüştür. Ayrıca her bir sıcaklık kademesi için süre arttıkça, çinko çözünme veriminin arttığı görülmektedir. Artış değerleri düşük sıcaklıklarda daha fazla olmaktadır.



Şekil 6. 3 Sıcaklık değişiminin çinko liç verimine etkisi (1M H₂SO₄, K/S:1/100 300 dev/dk)

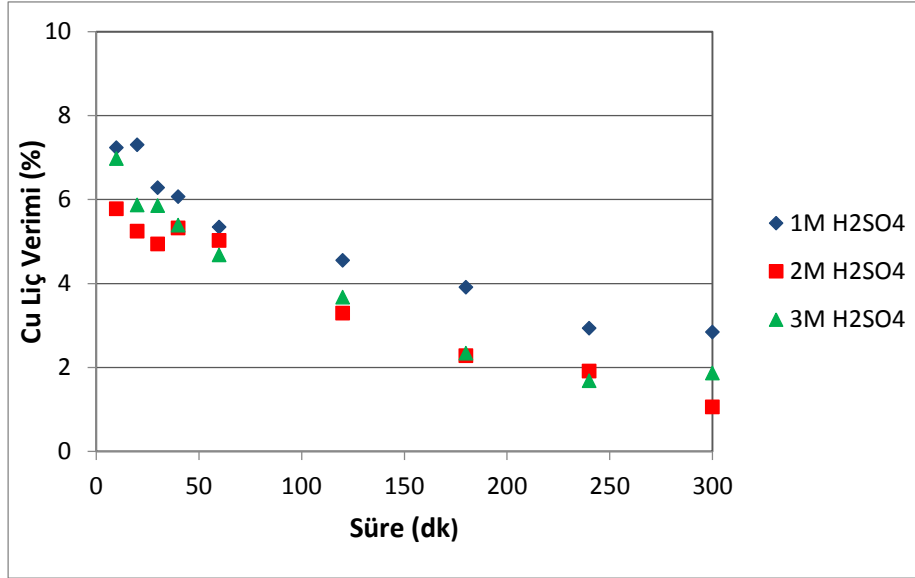
Sıcaklığın bakır ve çinko çözünürlüğüne olan etkilerini birlikte değerlendirdiğimizde; düşük sıcaklık değerlerinde düşük verim elde edilmesinin sebebinin nispeten düşük sıcaklıklarda atığın yeterince aktif olmamasından kaynaklandığı söylenebilir. Sıcaklık artışı kütle transfer katsayısını, difüzyon kabiliyetini ve reaksiyon sabitini yükseltmektedir. Bu durum Ahmed vd. (2012) ve Shawabkeh (2010) tarafından da teyit edilmektedir [4,90].

6.1.2 Sülfürik Asit Molaritesinin Etkisi

Liç işleminde çözücü olarak kullanılan sülfürik asidin (H₂SO₄) molaritesinin oksidan kullanılmadan ve oksidan kullanıldığı durumlarda bakır ve çinko liç verimi üzerine

etkisi incelenmiştir. Deneyle; 60°C sıcaklıkta, 300 dev/dk karıştırma hızında, 300 dk'lık süre boyunca gerçekleştirilmiştir.

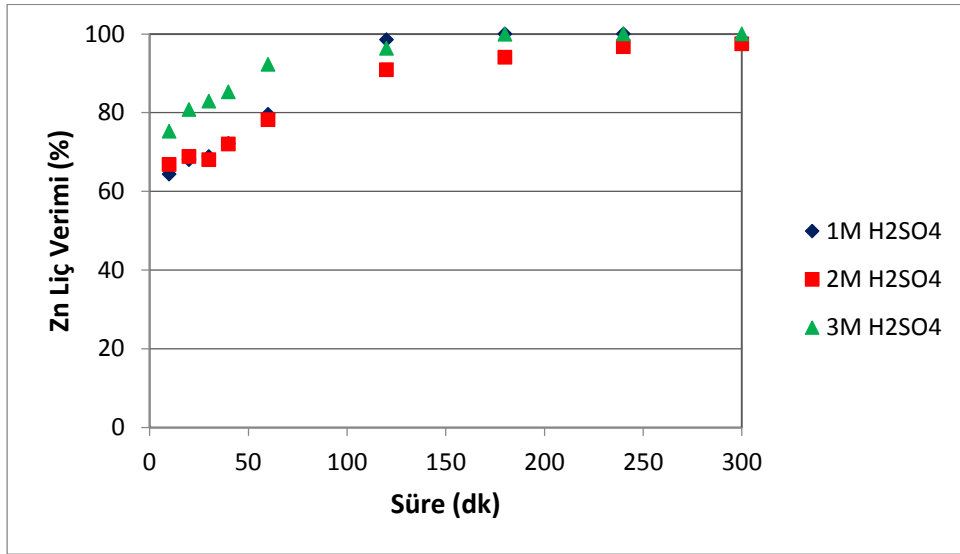
Bakır liç veriminin H₂SO₄ molaritesine bağlı olarak değişimi incelendiğinde (Şekil 6.4); molarite ile bakır liç verimi arasında doğrusal bir ilişki olmadığı tespit edilmiştir. En yüksek verim değeri (%7,50) 1M H₂SO₄ kullanıldığında elde edilmiştir. 2M ve 3M H₂SO₄ kullanıldığında birbirine çok yakın liç verimleri ve benzer trend gösterir şekilde elde edilmiştir. Daha yüksek sülfürik asit molaritelerine çıktığında bakır veriminin düştüğü belirlenmiştir. Bu durum ramat tozunda yüksek miktarda bulunan SiO₂' in (%15,17), silika jel oluşumuna neden olup, zamanla bakırın çözeltiliye geçmesini önlemiş olmasıyla açıklanabilir. Asit konsantrasyonu arttıkça daha çok silika jel oluşumu söz konusu olup, bu durumu tetiklemiştir [91].



Şekil 6. 4 Sülfürik asit molaritesinin bakır liç verimine etkisi (T:60°C, 300 dev/dk)

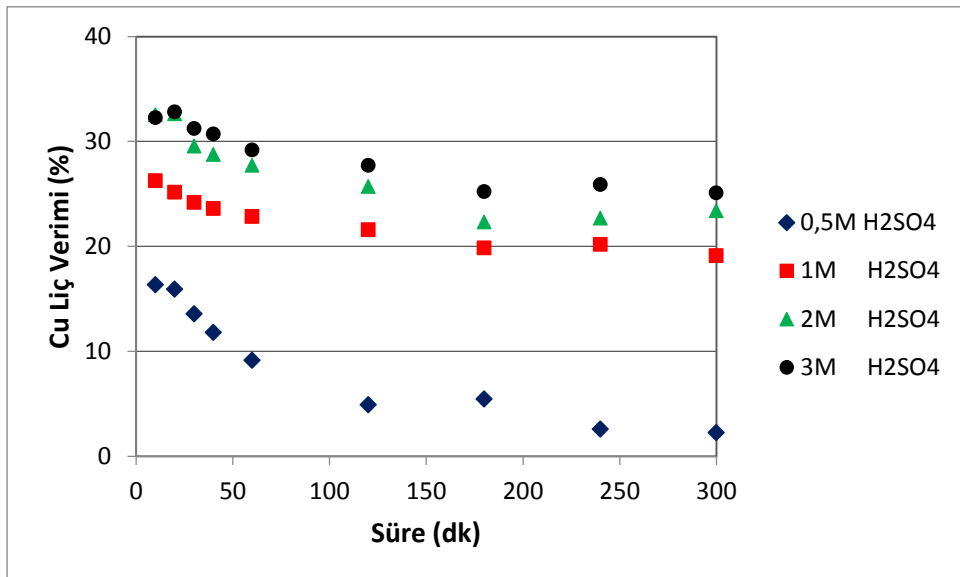
Sülfürik asit molaritesinin çinko liç verimi üzerine etkisi Şekil 6.5'te verilmiştir. Burada da bakırın çözünmesinde olduğu gibi molarite ve verim arasında birebir ilişki yoktur. Her bir H₂SO₄ molaritesinde nihai olarak yüksek liç verimlerine ulaşılmıştır. 1M H₂SO₄ konsantrasyonunda elde edilen en yüksek verim 180 dakika sonunda %99,99, 2M ve 3M H₂SO₄ değerlerinde 300 dk sonunda sırasıyla %97,52 ve %99,99 olarak ölçülmüştür. 1M H₂SO₄ konsantrasyonunda maksimum verime ulaşma diğerlerinden daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Yüksek molaritelerde daha düşük verim elde

edilmesinin nedeni; yüksek asit konsantrasyonlarındaki bakır liçinin çözelti viskozitesini artırıp, çinko liçini kısmen de olsa engellemesi olarak açıklanabilir [4].



Şekil 6. 5 Sülfürik asit molaritesinin çinko liç verimine etkisi (T:60°C, 300 dev/dk)

Oksidan (hidrojen peroksit - H₂O₂) kullanıldığında sülfürik asit molaritesinin bakır ve çinko çözünürlüğü üzerine ne gibi etkisinin olacağını incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerde, hidrojen peroksit molaritesi sabit tutularak (1M), sülfürik asit molaritesi 0,5M - 3M aralığında değiştirilmiştir. Her iki metal için de deneyler 60°C de, 300 dev/dk karıştırma hızında ve 300 dk boyunca gerçekleştirilmiştir.



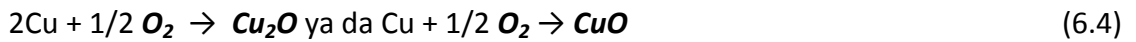
Şekil 6. 6 Sülfürik asit molaritesinin bakır liç verimine etkisi (H₂O₂:1M, T: 60°C)

Şekil 6.6'da H₂O₂ varlığında H₂SO₄ konsantrasyonundaki değişimin bakır çözünürlüğüne etkisi görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere H₂SO₄ molaritesi arttıkça bakır liç verimi yükselmektedir. Deneylerde en yüksek verim değeri 3M H₂SO₄ kullanıldığında 20. dk da yaklaşık %33 olarak ölçülmüştür. Liç verimleri oksidan kullanılmayan deneylere göre daha yüksektir, çünkü oksijenden daha güçlü bir oksidan olan H₂O₂ metalik bakırı oksitleyerek liç solüsyonuna geçmesini sağlamıştır [92]. Bakırın H₂O₂ kullanıldığında sülfürik asitte çözünme reaksiyonları eşitlik 6.3-6.7'de gösterilmiştir[93]. Literatürde hidrojen peroksitin sülfürlü minerallerin oksidasyonunda H₂O dışında bir ürün oluşturmadığı rapor edilmiştir [94,95].

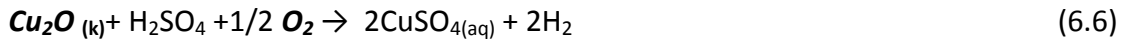
Hidrojen peroksit su ve oksijene ayrışır.



Çözünmüş oksijen bakır yüzeyine absorbe olarak bakır oksit filmi oluşturur.



H₂SO₄ molekülü ile bakır oksitin bakır yüzeyinde reaksiyonu gerçekleşir.

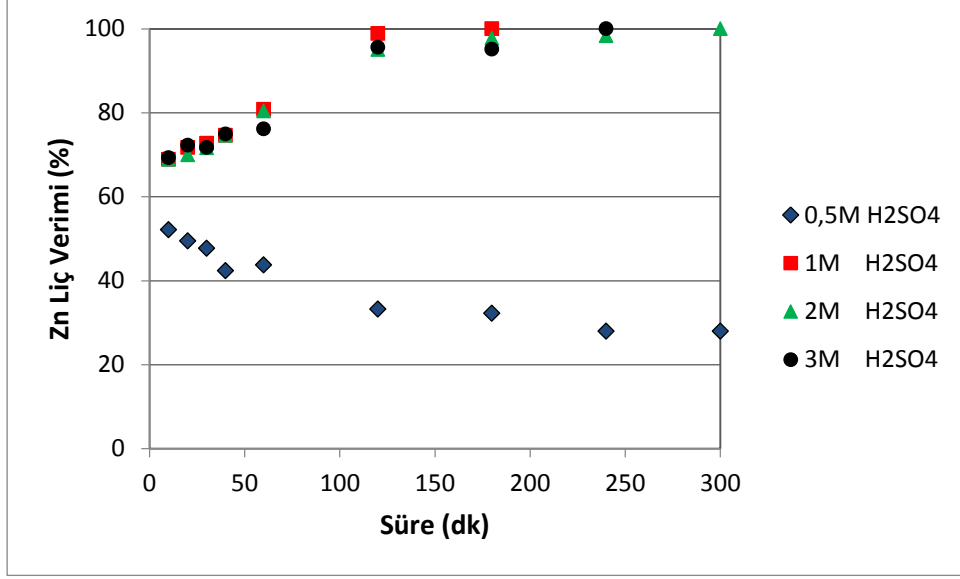


Veya H₂SO₄ve H₂O₂ molekülleri doğrudan bakır ile reaksiyona girer.



Liç süresinin artmasıyla birlikte kullanılan bütün molarite değerlerinde düşüş görülmektedir ancak verimlerdeki düşüşler oksidan kullanılmadığı duruma göre çok daha az olmuştur. Artan liç süresiyle, bakırla birlikte çözeltiliye geçen çinkonun miktarı artmakta fakat bakır çökmektedir.

Şekil 6.7'de H₂O₂ varlığında H₂SO₄ konsantrasyonundaki değişimin çinko çözünürlüğüne etkisi görülmektedir. Deneylerde molaritenin 0,5 olması durumunda en düşük verim değerleri elde edilmiş, yükselen molariteyle verimin de arttığı görülmüştür. 1M ve daha yüksek molaritelerin çinko çözünürlüğüne benzer şekilde etki ettikleri ve elde edilen verim değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Ancak grafikte de görüldüğü üzere, çinko liç verimleri, 1-3M H₂SO₄ aralığında H₂SO₄ konsantrasyonu artışından önemli ölçüde etkilenmemektedir.

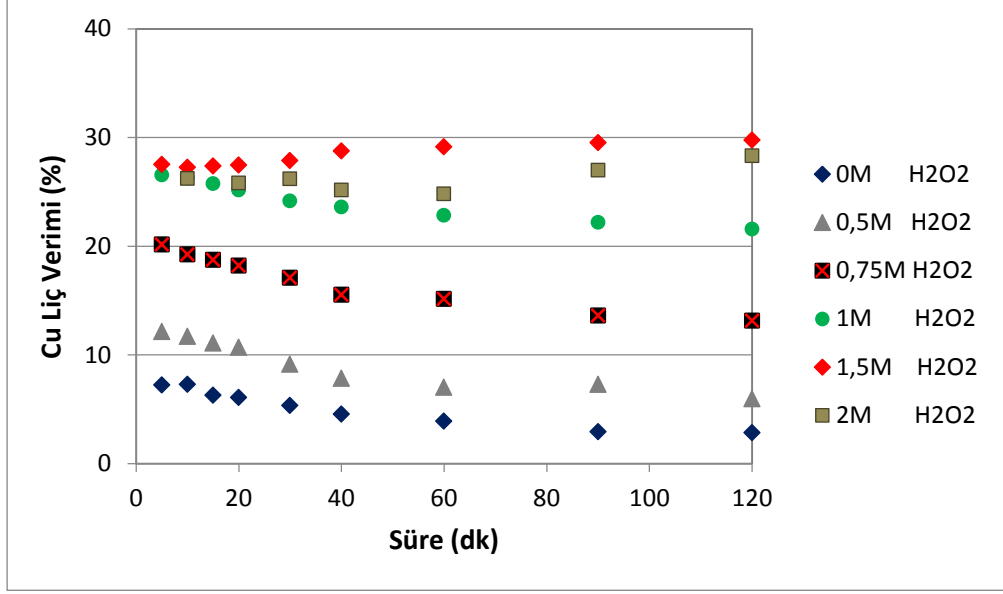


Şekil 6. 7 Sülfürik asit molaritesinin çinko liç verimine etkisi (H_2O_2 :1M, T: 60°C)

0,5M H_2SO_4 kullanıldığında en yüksek verim 10 dk sonunda %52,1 olarak ölçülürken; 1, 2 ve 3M H_2SO_4 ile yapılan deneylerde 10 dk sonunda sırasıyla %68,88, %68,87 ve %69,25 verim değerlerine ulaşılmıştır. 1-3M aralığında 180 dk sonunda neredeyse tüm çinko çözeltiliye geçmiş durumdadır.

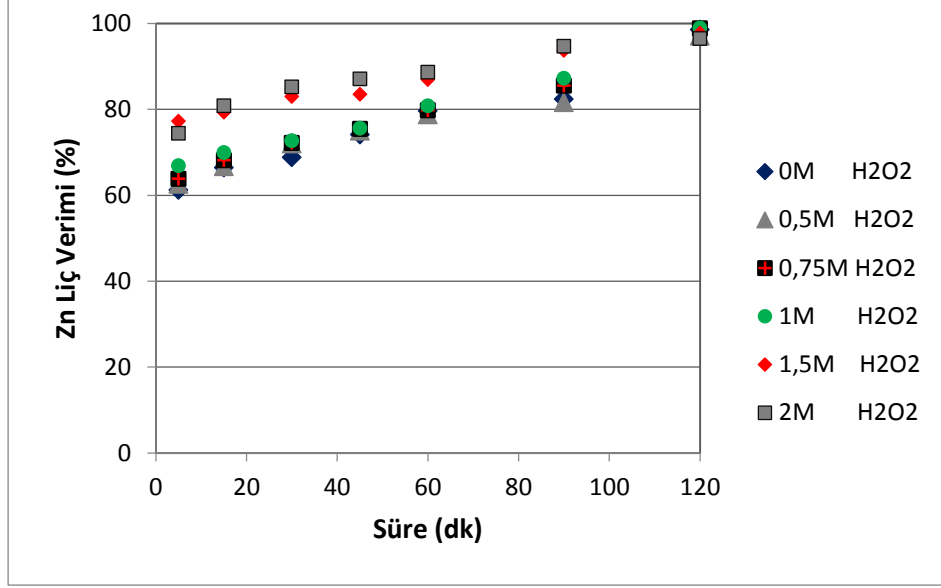
6.1.3 Hidrojen Peroksit İlavesinin Etkisi

Güçlü bir oksidan olmasının yanında, çevresel olarak da güvenli bir kimyasal olan hidrojen peroksitin (H_2O_2) oksidan madde olarak kullanıldığı liç deneylerinde elde edilen olumlu sonuçlardan hareketle, hidrojen peroksit konsantrasyonunun liç verimini nasıl değiştirdiğini incelemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Deneylerde H_2O_2 molaritesinin bakır ve çinko liç verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deney şartları; 1M H_2SO_4 , 60°C sıcaklık, 300 dev/dk karıştırma hızı ve 120 dk toplam deney süresi olarak belirlenmiştir, H_2O_2 ilavesi 0 - 2M aralığında test edilmiştir.



Şekil 6. 8 Hidrojen peroksit molaritesinin bakır liç verimine etkisi ($H_2SO_4:1M$, $T: 60^\circ C$)
Bakır liç veriminin hidrojen peroksit ilavesi ile değişimi süreye bağlı olarak Şekil 6.8’de verilmiştir. Elde edilen grafiklere göre H_2O_2 ilavesi olmadığında bakır liç verimi en düşük değerlerde kalmıştır. İlavesiz deneyde verim %8’ lere bile ulaşmamışken artan H_2O_2 ilavesi ile bakır veriminde ciddi bir artış gözlenmektedir. En yüksek liç verimi değerlerine 1,5M H_2O_2 kullanıldığında ulaşılmıştır. En yüksek bakır liç verimi değeri 120 dk sonunda %29,76 olarak ölçülmüştür.

H_2O_2 varlığında sülfürik asitle liç işleminde oluşabilecek reaksiyonlar daha önce verilmişti (Eşitlik 6.3-6.7). Buna göre güçlü bir oksidan olan H_2O_2 ilavesinin çözünme reaksiyonlarını artırdığı ortaya çıkmaktadır [93, 96].



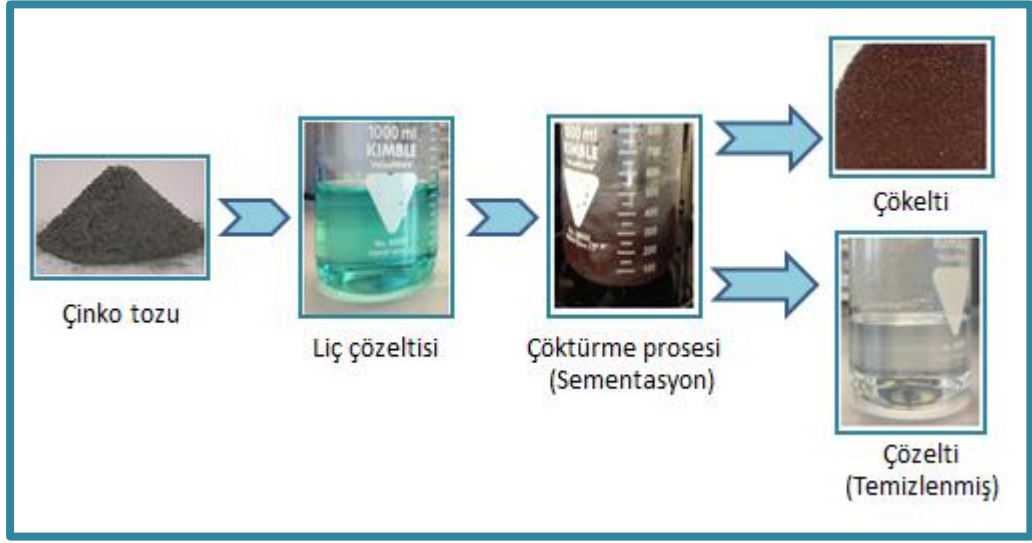
Şekil 6. 9 Hidrojen peroksit molaritesinin çinko liç verimine etkisi ($H_2SO_4:1M$, T: $60^\circ C$)

Şekil 6.9'da H_2O_2 ilavesinin çinko liç verimine etkisi görülmektedir. Grafiğe göre H_2O_2 molaritesinin artması verimi de arttırmaktadır. Artış trendi her bir molarite değeri için oldukça benzerdir. 1,5M ve 2M H_2O_2 kullanıldığında elde edilen verim değerleri arasında fark görülmemektedir. 120 dk sonunda bütün molarite değerleri için verim %98-100 aralığına ulaşmıştır. Grafikte dikkat çeken başka bir durum; 5 dk gibi kısa bir sürede yüksek çözünme verimlerine ulaşılmış olmasıdır. Sonuç olarak H_2O_2 ilavesinin çinko liç verimini arttırdığı ancak belirli bir süre sonunda bu ilavenin herhangi bir öneminin kalmadığı anlaşılmıştır. Banza vd. (2002) yaptıkları çalışmada; H_2O_2 ilavesi ile demir çözünürlüğü %90'dan %5'e düşerken, bakır veriminin %60'dan %85'e çıktığını, kobalt ve çinko liç veriminin ise bu durumdan etkilenmediğini belirtmişlerdir [91].

6.1.4 Çözeltilerin Temizlenmesi

Atıkların sülfürik asit + hidrojen peroksit liçi sonucu çinko ile beraber bakır ve diğer elementler de belli seviyede çözünmüştür. Fakat liç çözeltisinden çinkonun elektrokazanımı için çözeltinin çok yüksek saflıkta olması gerekmektedir. Özellikle çinko konsantrasyonunu 50-90 g/l Zn^{2+} aralığında olmalıdır [86]. Dolayısı ile çinko elektrokazanımı öncesinde bakır iyonlarının çözeltiye çinko tozu ilave edilerek çökmesi sağlanmıştır. Bakır ile birlikte çözeltide var olan çeşitli empürüteler de uzaklaştırılmıştır. Çöktürme (sementasyon) işlemi, $60^\circ C$ sıcaklıkta, 3 saat boyunca

Zn/Cu:2 stokiyometrik oranında ve 350 dev/dk karıştırma hızında tek aşamada yapılmıştır.



Şekil 6.10 Ramat tozu liç çözeltilisi sementasyon deney prosesi

Şekil 6.10'da ramat tozu liç çözeltilisinden bakır çöktürme (sementasyon) prosesi şematik olarak gösterilmektedir. Çizelge 6.1'te sementasyon süresine bağlı olarak çözeltildeki Cu ve Zn değerleri görülmektedir. Bakırın sementasyonu için 30 dakikalık sürenin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Çözeltide kalan Cu miktarı; 30 dk sonunda 3 mg/l, 1 saat sonunda 2mg/l ve 2 ve 3 saat sonunda ise yalnız 1 mg/l olmuştur. Çinko tozu ilavesine bağlı olarak da çözeltildeki çinko miktarı zamanla yükselmiştir.

Çizelge 6. 1 Sementasyon zamanına bağlı olarak çözeltildeki Cu ve Zn miktarları

Süre [Saat]	Başlangıç	0,5	1	2	3
Cu	2,86 g/l	3 mg/l	2 mg/l	1 mg/l	1 mg/l
Zn	44,5 g/l	66,3 g/l	64,3 g/l	72,4 g/l	75,9 g/l

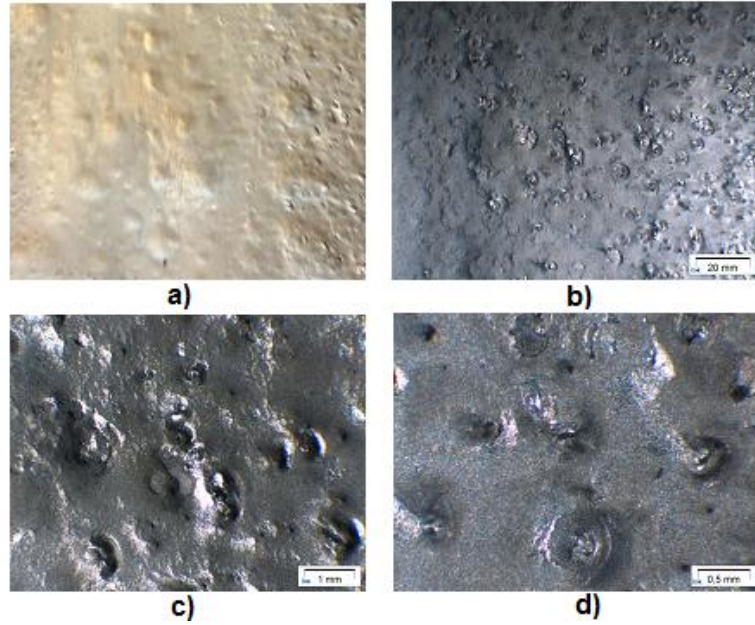


Şekil 6.11 Çözeltiden çöktürülen bakır

Şekil 6.11'de sementasyon sonucu çöken bakırın fotoğrafı görülmektedir. Sementasyon işleminde amaç, çinkonun elektrokazanımı için liç çözeltisinden bakırın ve diğer emprütelerin uzaklaştırılmasıdır. Sementasyon sonunda elde edilen şeffaf renkli çözelti de, kimyasal analizin yanında görüntü olarak saflaştırma işleminin başarılı olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 6.10).

6.2 Çinko Elektrokazanımı

Atıkların liçi sonrasında sementasyon uygulanan çözeltilere elektrokazanım metodu uygulanarak çinkonun kazanılması sağlanmıştır. Elektrokazanım işlemi sonucunda akım verimi %94, elektrik enerjisi tüketimi ise 2,89kwh/kg Zn olarak hesaplanmıştır.



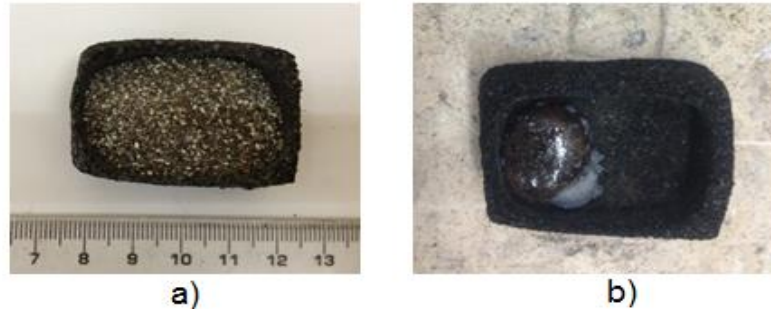
Şekil 6. 12 Pirinç atığından elektrokazanım sonucu kazanılan çinko

a) Fotoğrafı, b) 6X, c) 18X ve d) 40X büyütmelede çekilmiş optik mikroskop görüntüleri

Şekil 5.9 a)'da, katotta biriken çinkonun fotoğrafı, b)'de 6X, c)'de 18X ve d)'de ise 40X büyütmelede çekilmiş optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir. Elektrokazanım çözeltisine tutkal ilavesi nispeten pürüzsüz bir yüzey eldesi sağlamıştır.

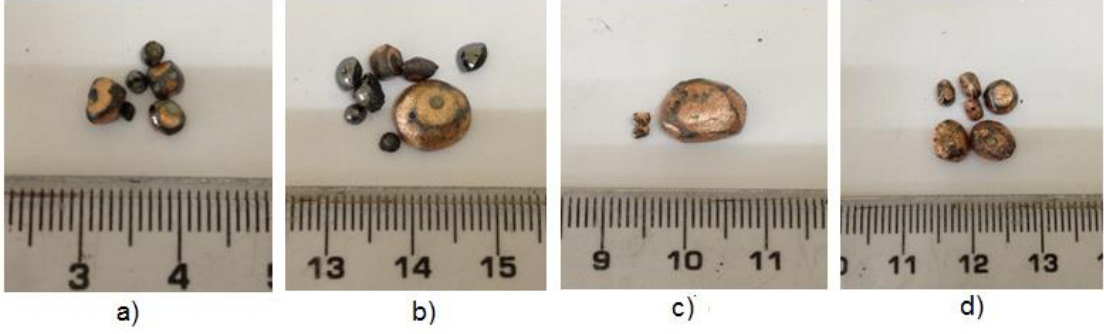
6.3 Liç Artıklarından Bakır Kazanımı

Pirinç atıklarının sülfürik asit liçi işlemi sonucunda çinko başarı ile çözeltilmiş, buna karşılık bakır büyük oranda katı liç artığında kalmıştır. Bu nedenle hidrometalurjik yolla geri kazanımı oldukça zor olan ramat tozundaki metalik bakır, master alaşımı olarak geri kazanmak amaçlanmıştır. Buna göre liç artığında kalan bakırın ergitme yöntemi ile geri kazanımına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Şekil 6.13 a)'da ergitme deneylerinde kullanılan grafit kayıkçık içinde pirinç artığı ve b)'de de ergitme sonucu elde edilen ürünün fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 6. 13 a) Ergitme öncesi grafit kayıkçık içinde liç artığı, b) Ergitme sonrası elde edilen ürün

Ergitme sonunda fırından çıkarılan numuneler kayıkçıkta Şekil 6.13b)'deki gibi katılaşmaya bırakılmıştır. Katılaşma sonucu elde edilen ürün kırılarak curuf ve metalik kısım birbirinden ayrılmıştır. Bu yöntemle, liç artığında kalan bakır, Şekil 6.14'te fotoğrafları yer alan metalik bakır halinde geri kazanılmıştır. Elde edilen ergitme ürünlerinin optik emisyon spektroskopisinde kimyasal analizleri yapılarak bakır içerikleri belirlenmiştir. Analiz sonucunda, flaks ilavesiz ergitime ürününün %99,50 Cu, 14% CaO ilaveli ürünün %99,55 Cu, %7CaO+13% NaCl ilaveli ürünün %99,59 Cu ve 13%NaCl+7%Na₂B₄O₇.10H₂O ürünün %99,79 Cu içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca ürünlerde eser miktarlarda Zn ve Sn tespit edilmiştir.



Şekil 6. 14 Pirinç atığı liç artığının ergitilmesi sonucu elde edilen bakır master alaşımı fotoğrafları a) Flaks ilavesiz, b) %14 CaO ilaveli, c) %7 CaO ve % 13 NaCl ilaveli, d) %13 NaCl ve %7 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ilaveli

Sonuçta flakssız ve farklı oranlardaki CaO, NaCl ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ flaksları ile ergitilen liç artığından, başarılı bir şekilde bakırın geri kazanımı sağlanmıştır. Flaks ilavesinin bakır kazanımı üzerine önemli bir etkisi olmamıştır.

6.4 Geleneksel Yöntemle Geri Kazanım Akış Şeması

ÖZER METAL A.Ş pirinç üretim firmasından temin edilen pirinç atıklarında (ramat tozu) bulunan bakır ve çinkonun geleneksel hidrometalurjik yöntemle geri kazanım deneyleri sonucunda Şekil 6.15 te verilen akım şeması ortaya çıkmıştır. Bu proses adımlarının uygulanmasıyla endüstriyel olarak çinko ve bakırı ayrı ayrı elde etmek mümkün olabilecektir.



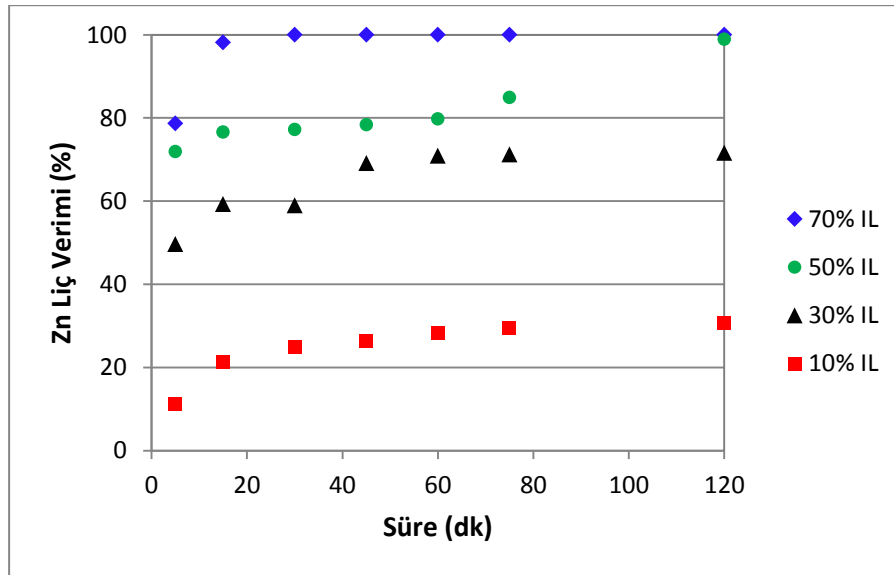
Şekil 6. 15 Pirinç artığından bakır ve çinko geri kazanımına yönelik uygulanan prosesin akım şeması

6.5 İyonik Sıvı Liç Deneyleri

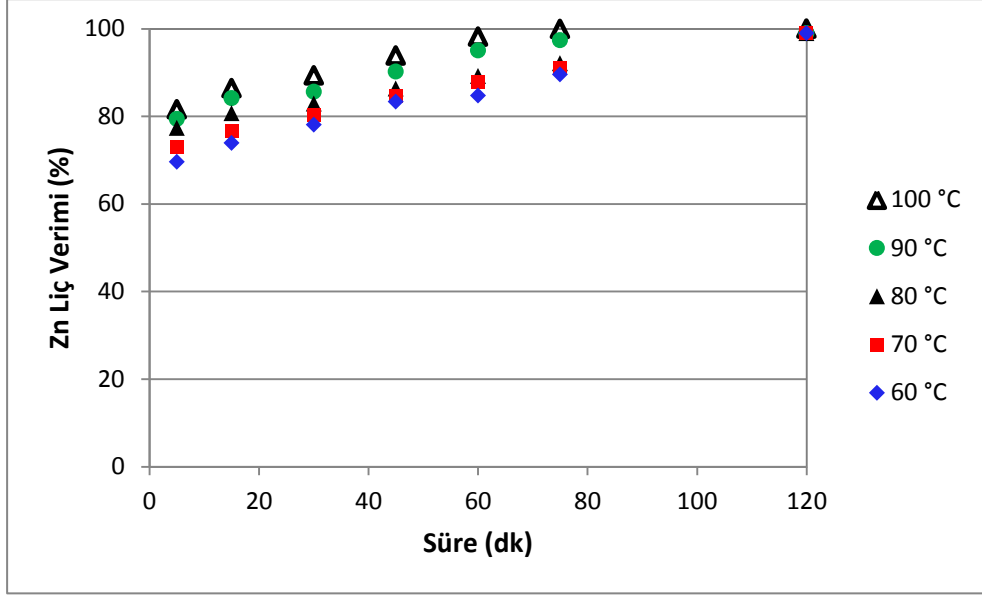
6.5.1 1-Bütül-3-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (BmimHSO₄) Liçi

6.5.1.1 Çinko Çözünürlüğü

Pirinç atıklarının BmimHSO₄ iyonik sıvısı ile liç işleminin sonunda, iyonik sıvı konsantrasyonunun çinko kazanma verimine etkisi Şekil 6.16'da görülmektedir. İyonik sıvı konsantrasyonu arttıkça liç verimleri önemli oranda artmaktadır. %10 iyonik sıvı konsantrasyonunda 120 dk sonunda elde edilen verim sadece %30'dur. İyonik sıvı konsantrasyonu %30, %50 ve %70 değerlerine yükseldiğinde elde edilen verimler de sırasıyla %7,59 %98,90 ve %100 olmaktadır. Bunun yanında 75 dk'ya kadar %70'in haricindeki iyonik sıvı konsantrasyonlarında liç verimlerinde artış olurken, 75-120 dk arasında verimlerin sabit kaldığı görülmektedir. Ayrıca %70 iyonik sıvı konsantrasyonunda 15 dk gibi çok kısa bir sürede çinkonun tamamının çözündüğü tespit edilmiştir.

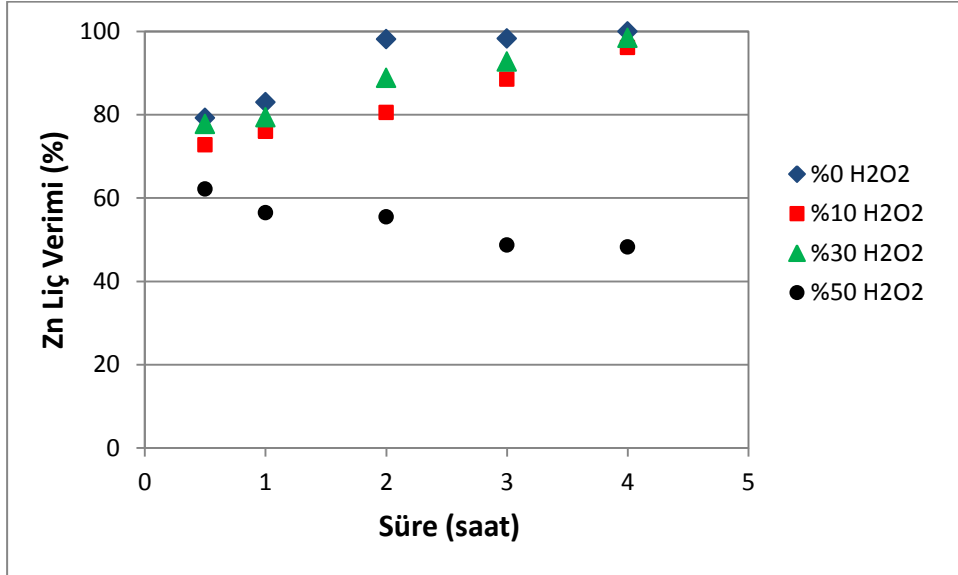


Şekil 6. 16 Zamana ve BmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi (T:60°C)



Şekil 6.17 Zamana ve sıcaklığa bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi (BmimHSO₄ kons.: %50)

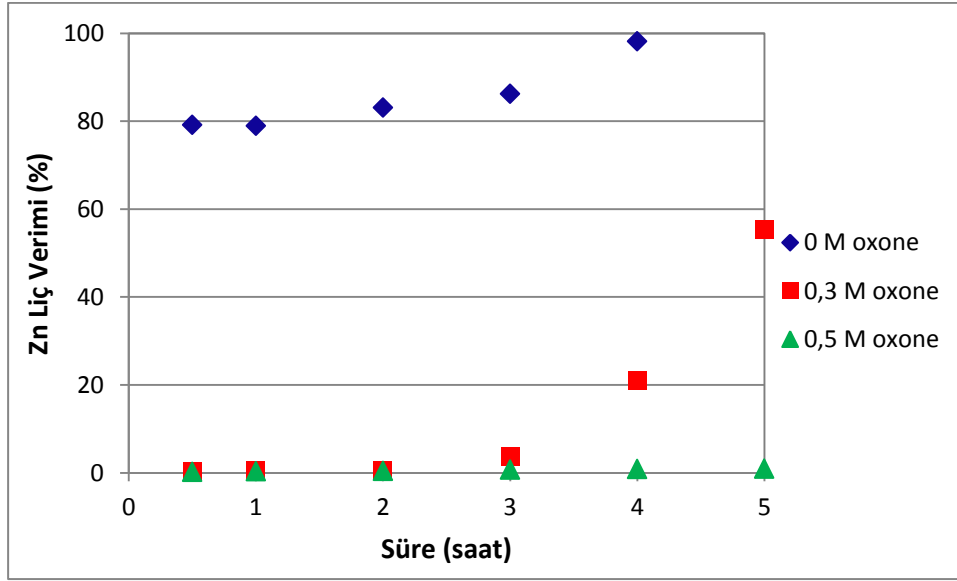
Şekil 6.17'de sıcaklığın çinko çözünürlüğüne etkisi görülmektedir. Sıcaklık çinko çözünürlüğünü etkileyen önemli bir parametre olup, sıcaklığın artmasıyla çözünürlük artmaktadır. Sıcaklık 100°C iken 75 dakika liç süresi sonunda atıktaki çinkonun tamamına yakını çözünürken, 60, 70, 80, 90°C'deki sıcaklıklarda çinkonun %100 çözünmesi için gerekli liç süresi 120 dk'ya çıkmıştır.



Şekil 6.18 Zamana ve H₂O₂ ilavesine bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi (BmimHSO₄ kons.: %50)

Şekil 6.18'de hidrojen peroksit (H₂O₂) ilavesinin BmimHSO₄ iyonik sıvısı içinde çinko liç verimine etkisi görülmektedir. %10 ve %30 H₂O₂ ilavesi ile zamana bağlı olarak çinko

çözünürlüğü artmıştır. Buna karşın H_2O_2 ilavesi %50 olduğunda hem daha düşük verimler elde edilmiştir hem de zamana bağlı olarak düşüş görülmüştür. Bunun sebebi %50 H_2O_2 konsantrasyonunda, çözeltide su bulunmaması, çözeltinin geri kalanının tamamının iyonik sıvıdan ibaret olmasıdır. Bu sonuçlara göre, oksidan ilavesi olmaksızın sulu iyonik sıvı çözeltisinden yüksek oranda çinko kazanımı gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 6.19 Zamana ve oxone ilavesine bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi (BmimHSO₄ kons.: %50)

Alternatif oksidan olarak potasyum peroksimonosulfat (oxone) ilavesinin BmimHSO₄ iyonik sıvı liçinde metal kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 6.19'da 0,3M ve 0,5M oxone ilavesinin çinko liç verimi üzerine etkisi görülmektedir. 0,5M oxone ilavesinde çinko iyonik sıvıda çözünmemiştir. 0,3M konsantrasyon da ise 4 saat liç süresinin sonunda %21,02; 5 saat sonra da %55,40 çinko liç verimlerine ulaşılmıştır. Çözeltideki oxone konsantrasyonu arttıkça çinko liç veriminin düşmesi iyonik sıvının yapısında meydana gelen değişimlere bağlanabilir.

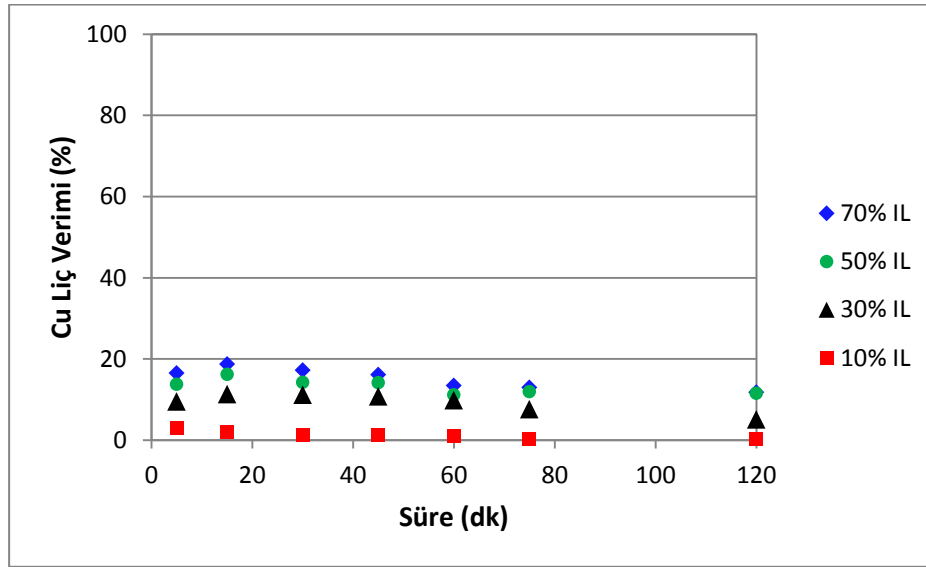
6.5.1.2 Bakır Çözünürlüğü

Şekil 6.20'de BmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi görülmektedir. Bakır çözünürlüğü iyonik sıvı konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Ne var ki en yüksek iyonik sıvı konsantrasyonunda (%70) bile ulaşılan maksimum

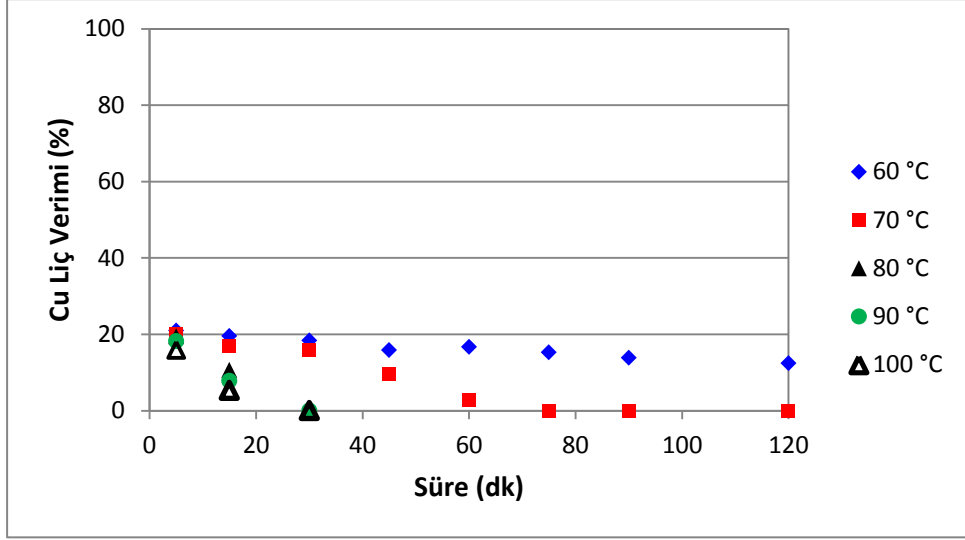
çözünürlük değeri yaklaşık %16 olmuştur. Ayrıca liç süresinin artmasına bağlı olarak liç veriminde azalma görülmektedir.

Şekil 6.21’de zamana ve sıcaklığa bağlı olarak BmimHSO₄ iyonik sıvısı içinde bakır çözünürlüğünün değişimi verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın bakır çözünürlüğü üzerinde negatif etkisi vardır. Çözünme süresi boyunca en yüksek çözünme verimleri 60°C’ta; en düşük verimler ise 100°C’ta elde edilmiştir.

Bakır çözünürlüğünün bu oranda düşük çıkmasının sebebi, atıkta bulunan bakırın büyük bir kısmının (%13), metalik (serbest) halde bulunmasıdır. Bakır çözünürlüğünün zamana ve sıcaklığa bağlı olarak azalmasının nedeni, bakırla birlikte çözeltilmeye geçen çinkonun, bakırı çöktürmesidir. Çinko çözünürlüğünün artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak artması, çökelen bakır miktarının artmasına sebep olmaktadır. Atıklara geçen bakır miktarındaki artış da bu durumu doğrulamaktadır.

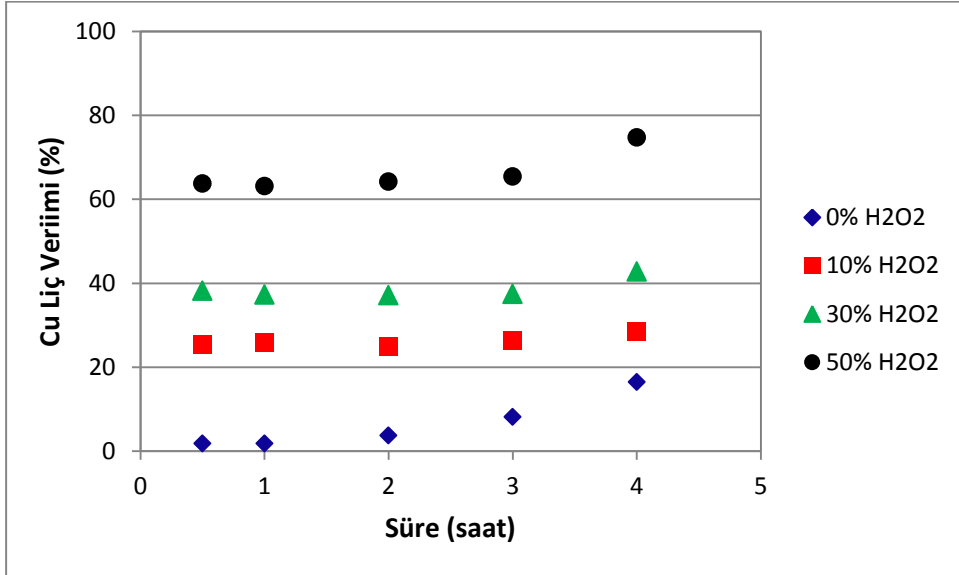


Şekil 6. 20 Zamana ve BmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi (T:60°C)

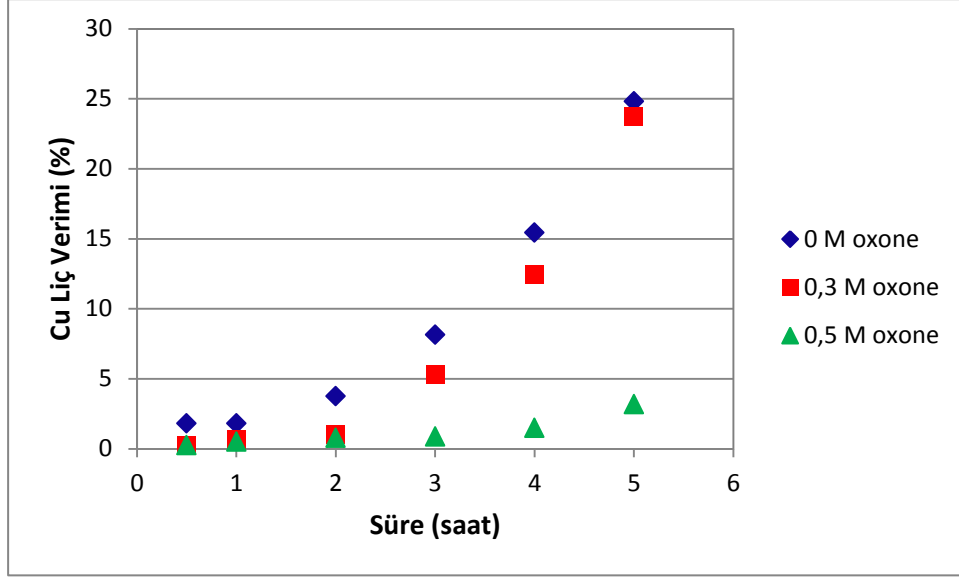


Şekil 6. 21 Zamana ve sıcaklığa bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi (BmimHSO₄ kons.: %50)

Şekil 6.22 ve 6.23'de BmimHSO₄ iyonik sıvı liç işleminde bakır kazanımı üzerine oksidanların etkisi görülmektedir. İyonik sıvı konsantrasyonu sabit (%50) kalmak koşuluyla ilave edilen H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça zamana bağlı olarak bakır liç verimi artmaktadır. Oksidan ilavesiz liç işleminde 4 saatin sonunda %16,44 bakır liç verimine ulaşılırken, %10 H₂O₂ ilavesiyle bu değer %28,34'e yükselmiştir.



Şekil 6. 22 Zamana ve H₂O₂ ilavesine bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi (BmimHSO₄ kons.: %50)



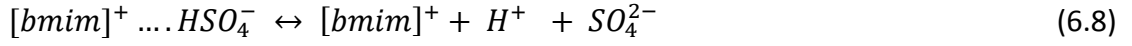
Şekil 6. 23 Zamana ve oxone ilavesine bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi (BmimHSO₄ kons.: %50)

H₂O₂ konsantrasyonu %30 ve %50 olarak kullanıldığında sırasıyla %42,78 ve %74,73 verimlerinde bakır kazanımı gerçekleşmiştir.

BmimHSO₄ iyonik sıvısı liç işleminde çözeltiliye oksidan olarak oxone ilavesi zamana bağlı olarak bakır çözünürlüğünü artırmıştır. Oxone konsantrasyonunun 0,3M'den 0,5M'e yükselmesi, liç verimini %23,7'den %3,18'ye düşürmüştür. Ancak oxone ilavesiz liç işleminde elde edilen bakır liç verimi bunlardan daha yüksektir (%24,82) (Şekil 6.23). Hem bakır hem çinko kazanımı için oksidan olarak H₂O₂ ilavesi , oxone ilavesine göre daha iyi sonuç vermiştir.

6.5.1.3 Çözünme Mekanizması

İyonik sıvıların yapılarında bulunan hidrojen iyonu, sulu çözeltilerine asitlik özelliği kazandırmaktadır. Bunu bir örnekle açıklamak gerekirse Şekil 5.11 b)'de kimyasal yapısı görülen 1-bütül-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat (BmimHSO₄) iyonik sıvısının pH değeri hidrojen sülfat anyonu tarafından salıverilen [H⁺] iyonuna bağlı olarak değişmektedir. 1-bütül-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat iyonik sıvısının sulu veya susuz sistemlerdeki ayrışması eşitlik 6.8 ve 6.9'da verilen kimyasal denge ile açıklanabilir. Eşitlikteki K ayrışma sabitini göstermektedir. Eşitlikten de açıkça görüldüğü gibi iyonik sıvı konsantrasyonu arttıkça [H⁺] iyonu da artmaktadır [97].



$$K = \frac{[bmim]^+ H^+ SO_4^{2-}}{[bmim] \dots HSO_4^-} \quad (6.9)$$

1-bütül-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat (bmimHSO₄) iyonik sıvısı pirinç atığındaki bakırın kısmi olarak ve çinkonun ise belirli koşullarda tamamının çözünmesini sağlamıştır. İyonik sıvı ile pirinç atığındaki bakır, çinko ve bileşenleri arasında oluşabilecek reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

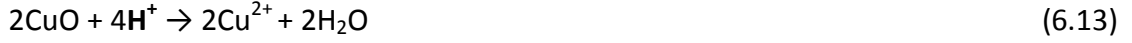
İyonik sıvıdan çözülmüş oksijen, atıktaki metalik bakırla reaksiyona girebilir:



İyonik sıvı, atıktaki metalik bakırla aşağıdaki reaksiyona girebilir:



İyonik sıvı ile atıktaki bakır oksit bileşenleri arasında aşağıdaki reaksiyonlar oluşabilir:



Çinko oksit aşağıdaki reaksiyon gereği iyonik sıvıda çözünür.

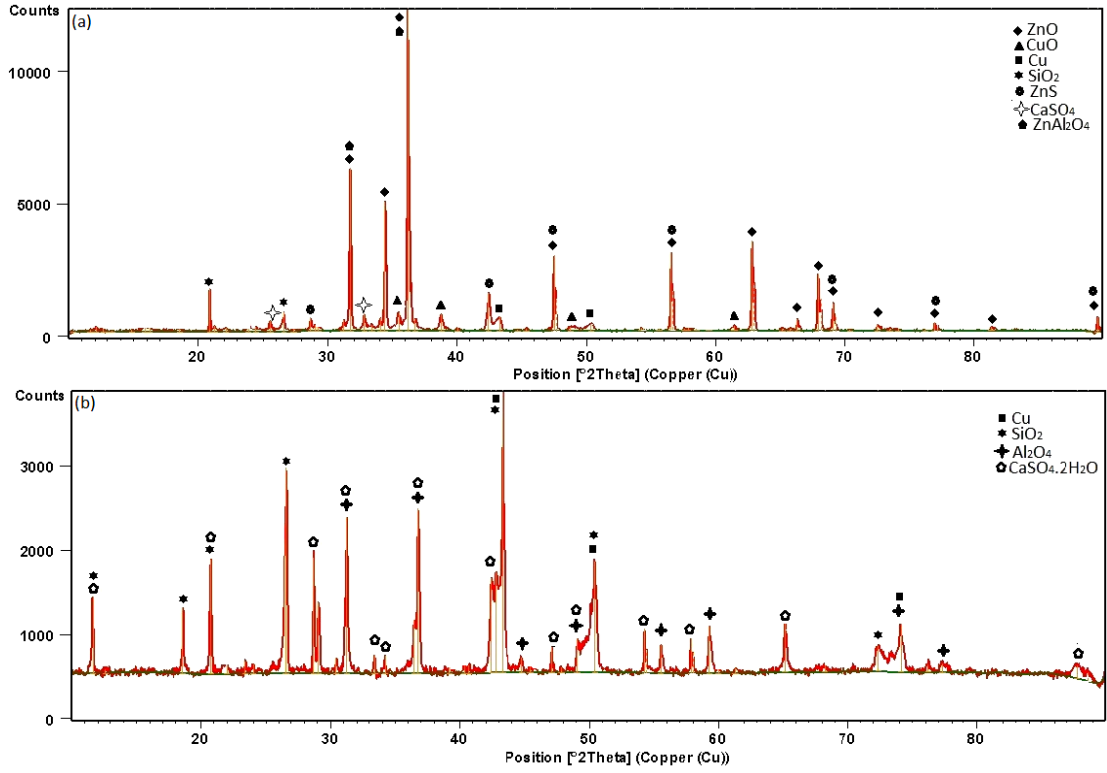


Pirinç atıklarından bakır ve çinkonun liç işlemi yukardaki reaksiyonlara göre gerçekleşir.

6.5.1.4 Liç Artıklarının X- Işınları Analizleri

Şekil 6.24'te 60°C'ta %10 ve %70 BmimHSO₄ iyonik sıvı konsantrasyonlarında yapılan liç deneyleri sonucu elde edilen artıkların XRD analizleri verilmiştir. %10 iyonik sıvı konsantrasyonunda bakırın hem oksit hem de metalik halde artıktaki bulunduğu, neredeyse tamamının liç artığında kaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 6.24a). Bu durum Şekil 6.20'deki %10 ve %70 BmimHSO₄ iyonik sıvı konsantrasyonlarında yapılan liç deneylerinin verim değerlerini doğrulamaktadır. %10 iyonik sıvı konsantrasyonunda bakır çözeltilmeye geçmezken, konsantrasyon %70'e çıkarıldığında %11,57 bakır liç verimi

elde edilmiştir.



Şekil 6. 24 a) %10 ve b) %70 BmimHSO₄ konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri (T:60°C)

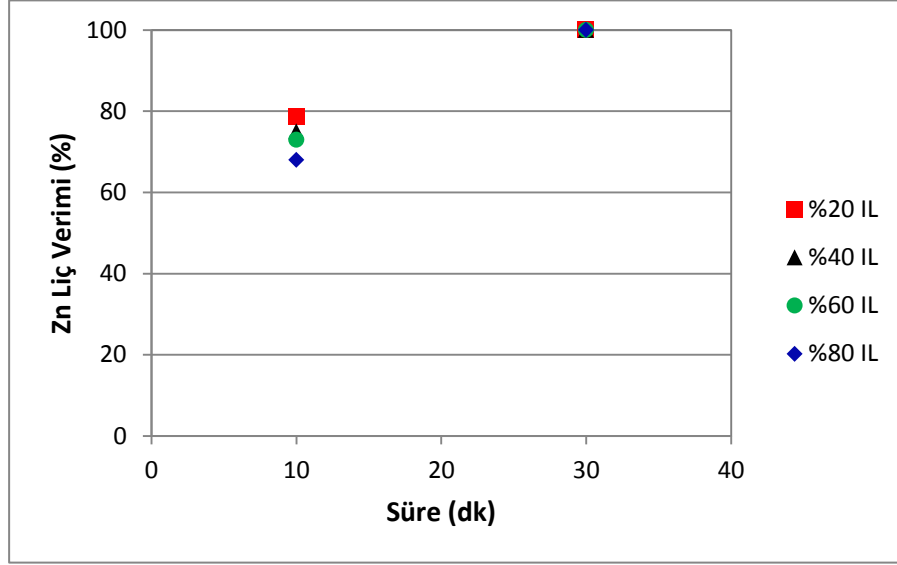
Aynı zamanda konsantrasyon %70 iken artıkta sadece metalik bakır bulunmakta, oksit bakırın çözüldüğü görülmektedir (Şekil 6.24b). %10 konsantrasyon kullanılması durumunda çinko çözünlüğü yaklaşık %30 (Şekil 6.17) olduğundan çinkonun bir kısmının liç artığında kaldığı XRD analizlerinde saptanmıştır (Şekil 6.24a). Fakat konsantrasyon %70'e olduğunda artıkta çinko fazı kalmamıştır. Sonuçta, Şekil 6.24'te verilen XRD analizleri, Şekil 6.17ve 6.20'de verilen çinko ve bakır liç verim değerlerini doğrulamaktadır.

6.5.2 1-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (HmimHSO₄) Liçi

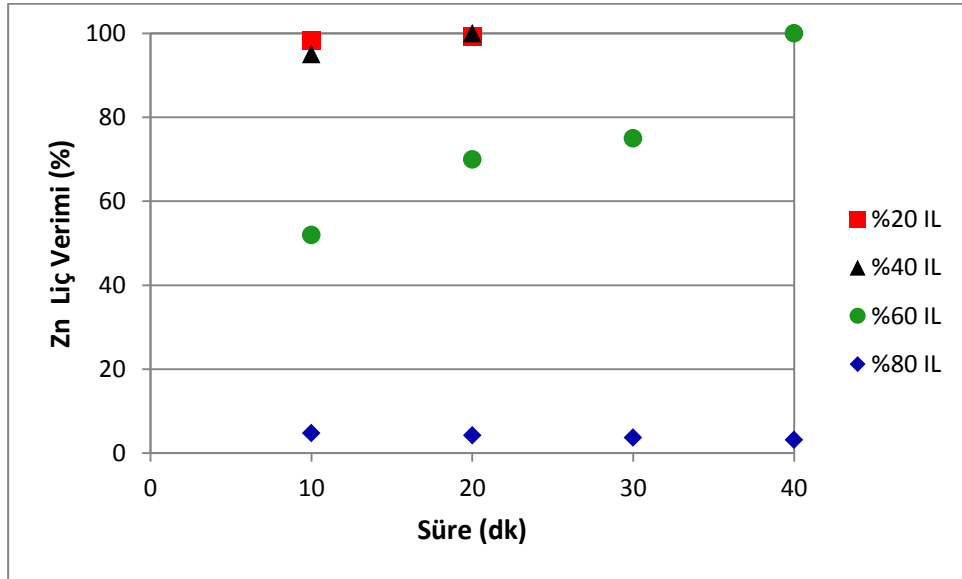
6.5.2.1 Çinko Çözünürlüğü

Şekil 6.25, 6.26 ve 6.27'de sırasıyla 40, 60 ve 80°C'ta zamana ve HmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişen çinko liç verimleri görülmektedir. Çinko liç verimleri iyonik sıvı konsantrasyonunun artışıyla azalmaktadır. En yüksek verim %20,

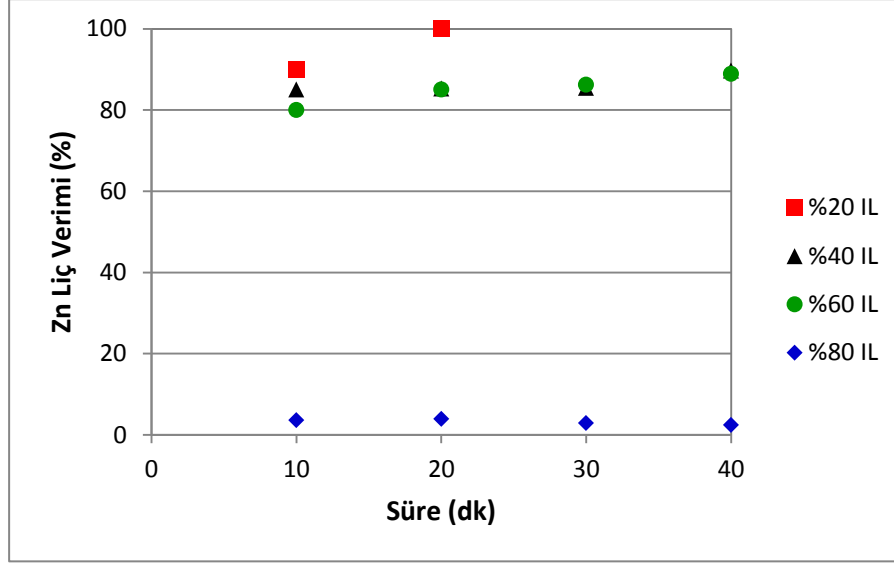
en düşük verimler ise %80 iyonik sıvı konsantrasyonlarında elde edilmiştir. 25°C'ta tüm konsantrasyon değerlerinde 30 dk sonunda %100 çinko liç verimine ulaşılmıştır.



Şekil 6. 25 40°C'ta zamana ve HmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi



Şekil 6. 26 60°C'ta zamana ve HmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi

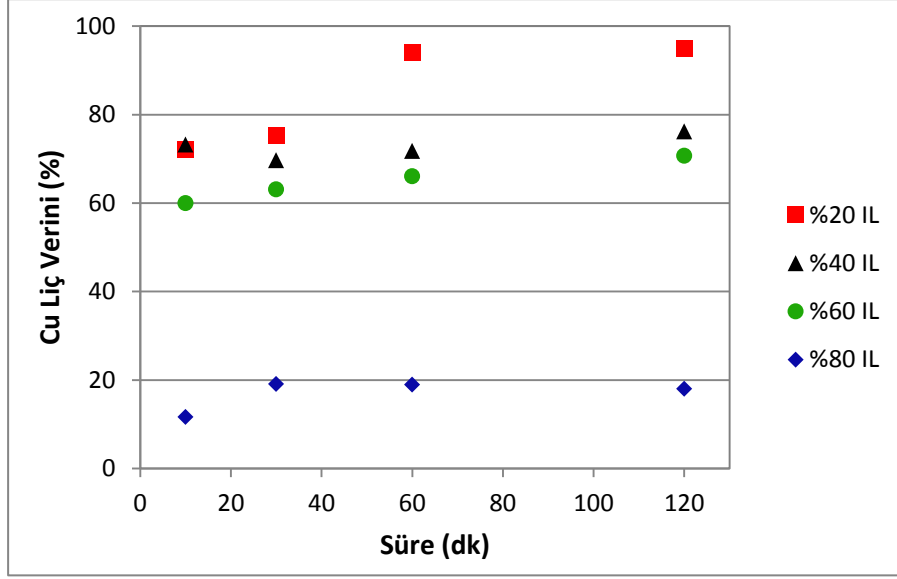


Şekil 6. 27 80°C'ta zamana ve HmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi

Sıcaklığın çinko çözünürlüğü üzerine etkisinde ise dengesizlik söz konusudur. Çinko liç verimi ve sıcaklık arasında birebir ilişki kurmak mümkün olmamaktadır. 40°C sıcaklıktaki çinko liç verimleri, 60°C sıcaklıktaki verimlerden, 60°C sıcaklıktaki verimler ise 80°C sıcaklıktaki verim değerlerinden yüksektir. Genel itibariyle sıcaklık artışının çinko çözünme veriminde düşüşe neden olduğu söylenebilir. Kısacası sıcaklığın atıktaki çinkonun çözünmesi üzerine negatif etkisi olduğu söylenebilir.

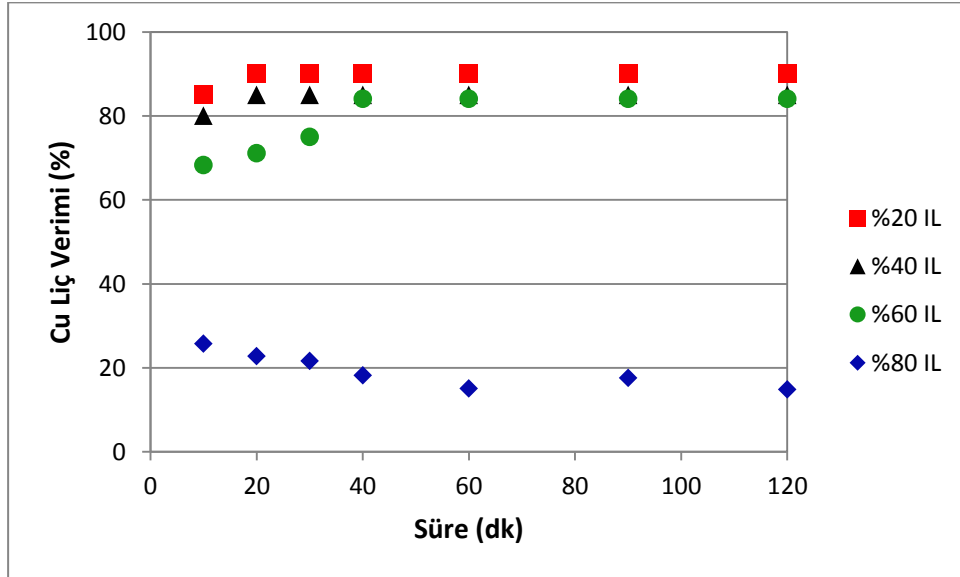
6.5.2.2 Bakır Çözünürlüğü

Şekil 6.28, 6.29 ve 6.30'da sırasıyla 40, 60 ve 80°C'ta zamana ve HmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişen bakır liç verimleri görülmektedir. %20 konsantrasyonda HmimHSO₄ iyonik sıvısı kullanılarak yapılan liç işlemi ile 40°C'ta 120 dakikanın sonunda %95 bakır çözünürlüğüne ulaşılmıştır. Grafikler, HmimHSO₄ konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça liç verimlerinin belirgin şekilde azaldığını göstermektedir. Her üç sıcaklıkta da, en yüksek verim değerlerine %20 iyonik sıvı konsantrasyonunda ulaşılırken, %40 ve %60 konsantrasyonlarda verimler azalmış, %80 iyonik sıvı konsantrasyonunda ise minimum değerlere düşmüştür.

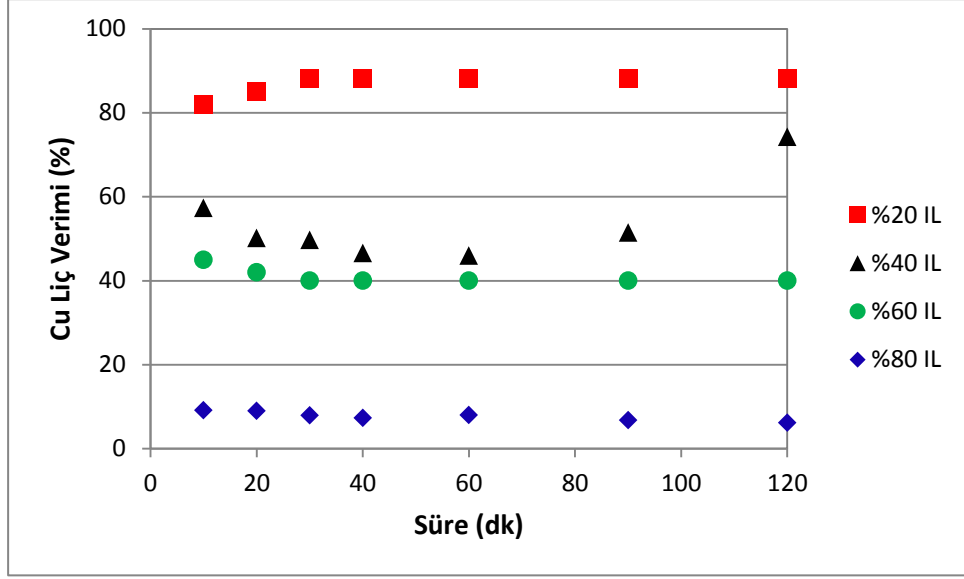


Şekil 6. 28-40°C'ta zamana ve HmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi

Ayrıca, her üç sıcaklıkta, kullanılan tüm iyonik sıvı konsantrasyonlarında (%20, %40, %60 ve %80), liç süresinin ilk 40 dk'sına kadar verimlerde artış gözlenirken, 60 dk liç süresinden itibaren verimlerin nerdeyse sabit kaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 6. 29-60°C'ta zamana ve HmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi



Şekil 6. 30 80°C'ta zamana ve HmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi

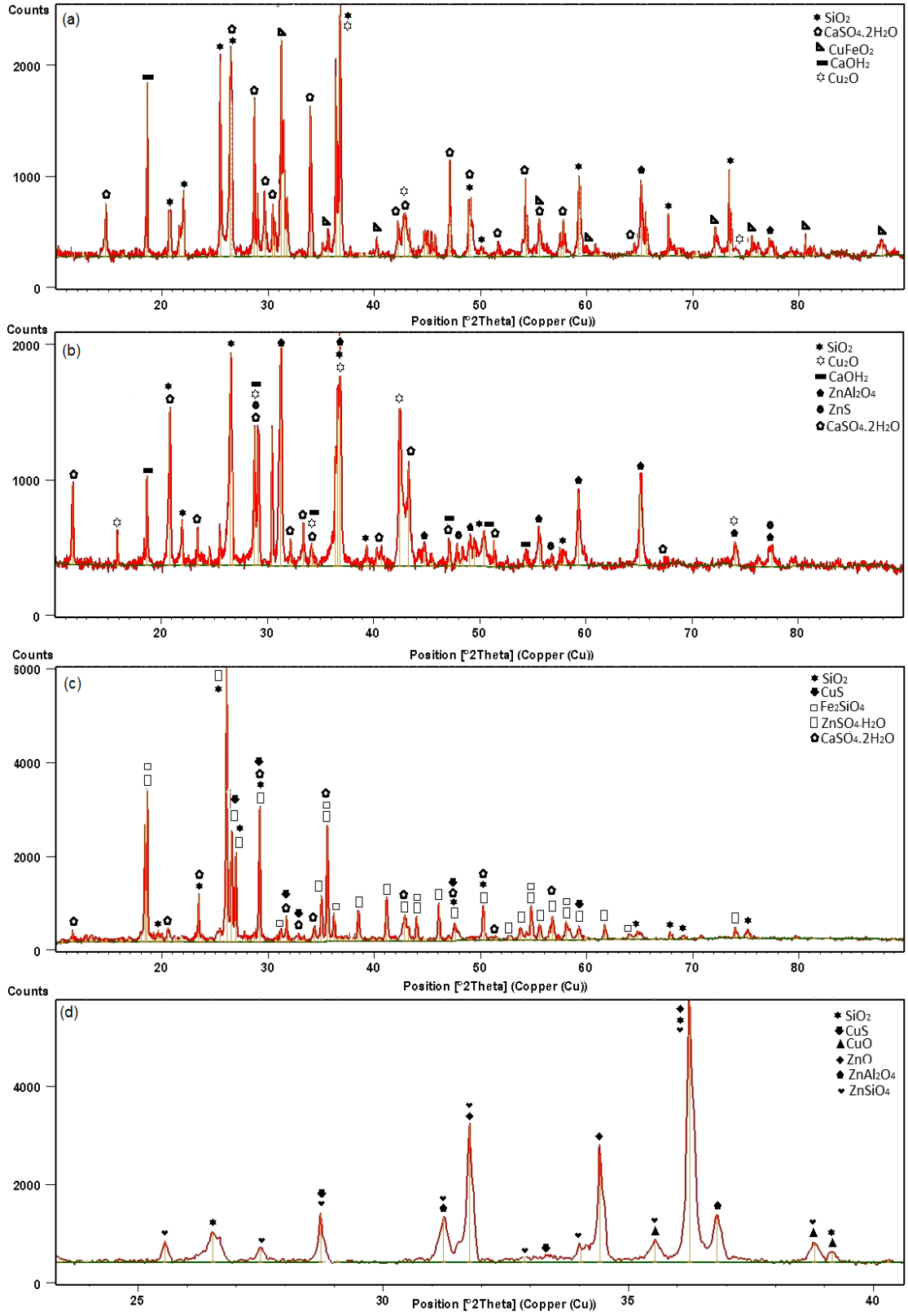
Çözeltilerde H₂O₂ konsantrasyonu sabit kalmak şartıyla (%20), iyonik sıvı konsantrasyonu arttıkça, çözeltiyi toplam sabit çözelti hacmine tamamlamak için kullanılan su miktarı azalmıştır. Bakır ve çinko metallerinin HmimHSO₄ iyonik sıvı liç işleminde iyonik sıvı konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça çözünme verimlerinin azalmasının nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- HmimHSO₄ iyonik sıvısı, sulu çözelti içinde iken hidrojen sülfat anyonu (HSO₄⁻) ortama H⁺ iyonu vererek ayrışmakta, böylece HmimHSO₄ asit gibi davranmaktadır. İyonik sıvı konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak çözeltide kullanılan su miktarının azalması iyonik sıvıdaki hidrojen iyonu ayrışmasını zorlaştırmakta buna bağlı olarak da metallerin çözünmesi sınırlandırılmaktadır.
- Sadece iyonik sıvı ve %20 H₂O₂'den oluşan (susuz) çözeltilerde (%80IL çözeltilerinde), sulu çözeltilere göre metal çözünme verimlerinin çok düşük olmasının nedeni de yine, HSO₄⁻ anyonunun susuz HmimHSO₄ ve H₂O₂ içinde ayrışmasının gerçekleşmemesi ya da sınırlı oranda gerçekleşmesidir. Bu durumda iyonik sıvıdan proton hidratasyonu gerçekleşmediğinden, metal iyonları ile reaksiyona girecek proton sağlanamamaktadır [8].

Artan sıcaklığa bağlı olarak metal çözünme verimlerinin azalmasının nedenlerini ise aşağıdaki gibi açıklamak mümkündür:

- Atıkta bulunan metallerin çözünmesini termodinamik açıdan kolaylaştırmak amacıyla iyonik sıvı liç çözeltilerinde %20 oranında hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmıştır. H_2O_2 , ya doğrudan kendisi oksidan rolü oynamakta ya da ortama oksijen iyonu sağlayarak bu rolünü yerine getirmektedir. Burada dikkate alınması gereken nokta, iyonik sıvının oksijen çözebilme kapasitesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü iyonik sıvılardaki oksijen çözünürlüğü birbirinden farklıdır ve genellikle sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu durum anyonların kısmi mol hacimlerine ve yüzey yük yoğunluklarına bağlı olarak değişiklik gösterir.

6.5.2.3 Liç Artıklarının X-ışınları Analizleri



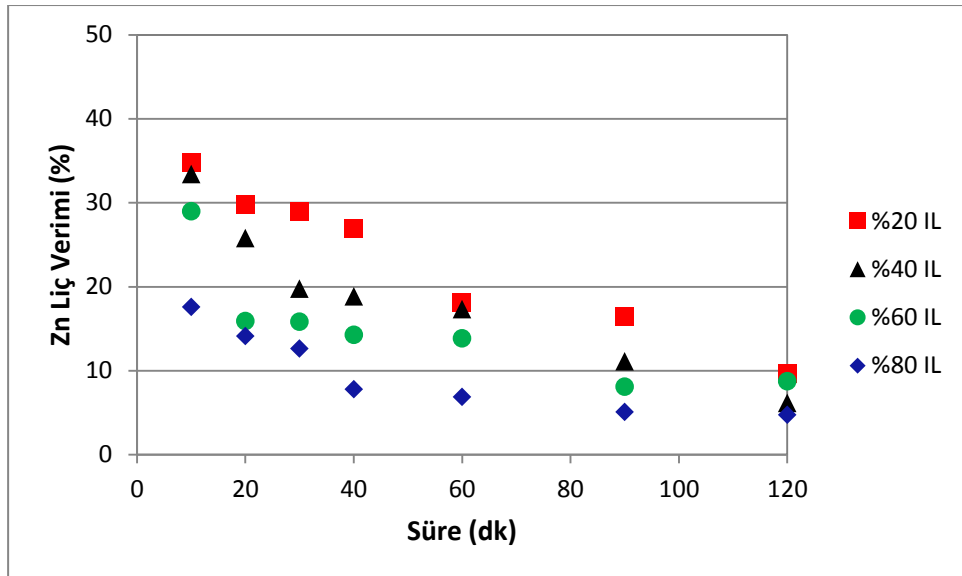
Şekil 6. 31 a) %20, b) %40, c) %60 ve d) %80 HmimHSO₄ konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri (T: 80°C)

Şekil 6.31'de 80°C'ta, %20, %40, %60 ve %80 HmimHSO₄ konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri verilmiştir. Şekil 6.31a)'da %20 iyonik sıvı konsantrasyonu kullanılarak yapılan liç işlemi sonucunda elde edilen artıktaki oluşan fazlar içinde ana bileşen SiO₂ olup, bununla birlikte çeşitli kompleks bileşikler ve az oranda bakırın kompleks bileşiği bulunmaktadır. Artıktaki çinkolu herhangi bir faza rastlanmaması çinkonun tamamının çözüldüğünü doğrulamaktadır. Şekil 6.13d'de verilen %80 konsantrasyon kullanılması durumunda artıktaki CuO ve ZnO fazları yer almakta, bu da çözünmeden kalan fazla miktarda bakır ve çinkonun artığa geçtiğini göstermektedir. XRD analizi sonucu artıktaki oluşan fazlar Şekil 6.27 ve Şekil 6.30'da verilen aynı koşullardaki bakır ve çinko liç verim değerlerini desteklemektedir.

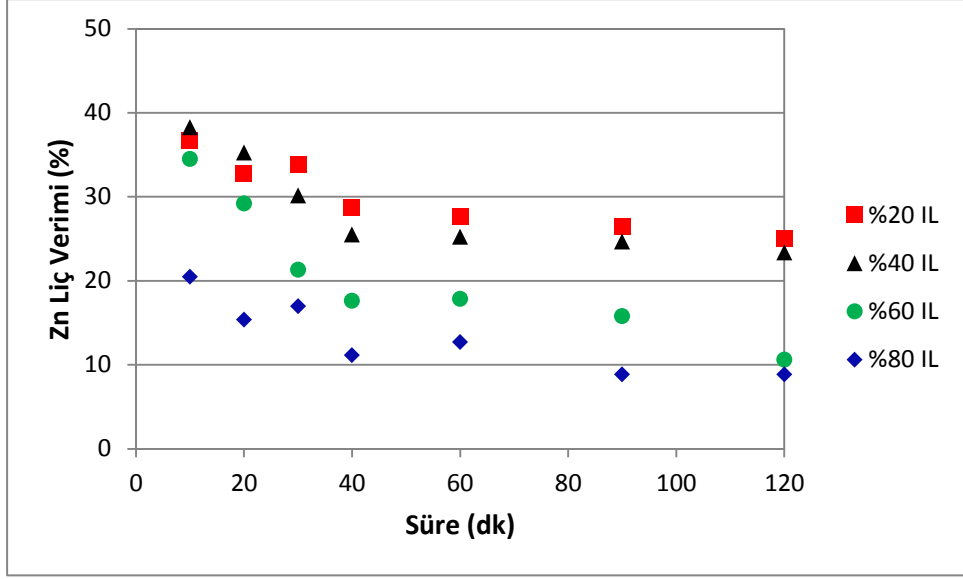
6.5.3 1-Bütül-3-Methylimidazolyum Klorür - (BmimCl) Liçi

6.5.3.1 Çinko Çözünürlüğü

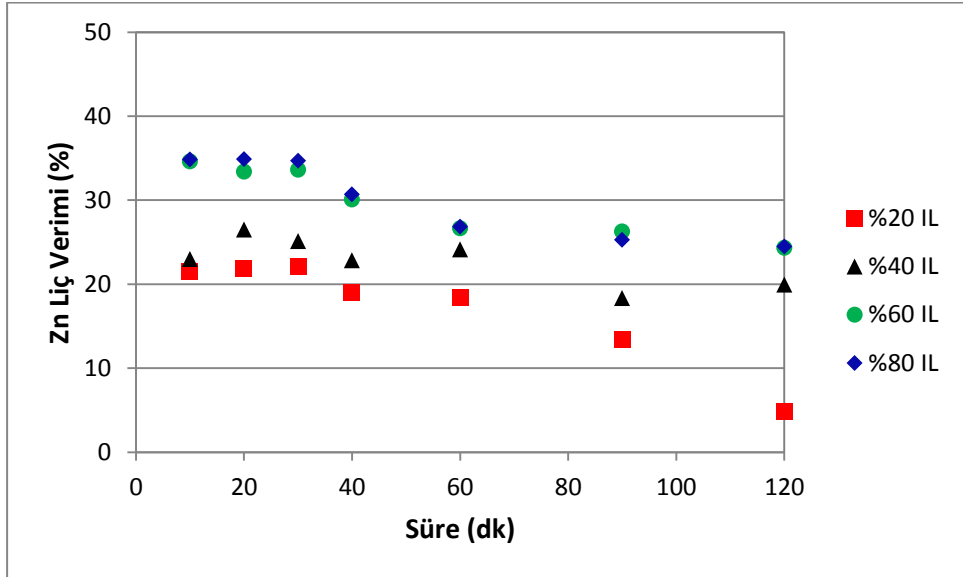
Çinko liç verimlerinin zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak değişimleri Şekil 6.32, 6.33 ve 6.34'te sırasıyla verilmiştir. 40 ve 60°C sıcaklıklarda iyonik sıvı konsantrasyonu arttıkça verimler azalmış, 80°C'ta ise konsantrasyonun verimlere etkisi pozitif yönde olmuştur.



Şekil 6. 32 40°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi



Şekil 6. 33 60°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi

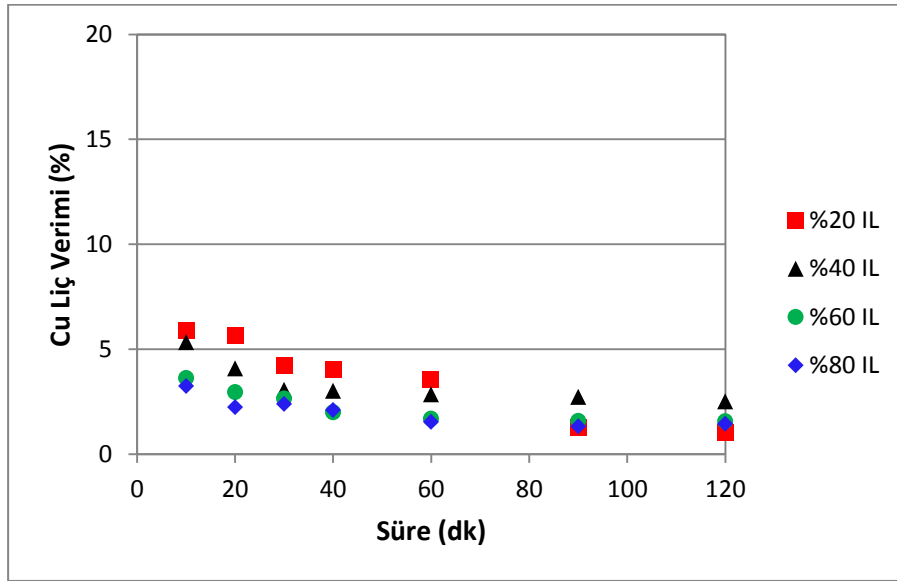


Şekil 6. 34 80°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi

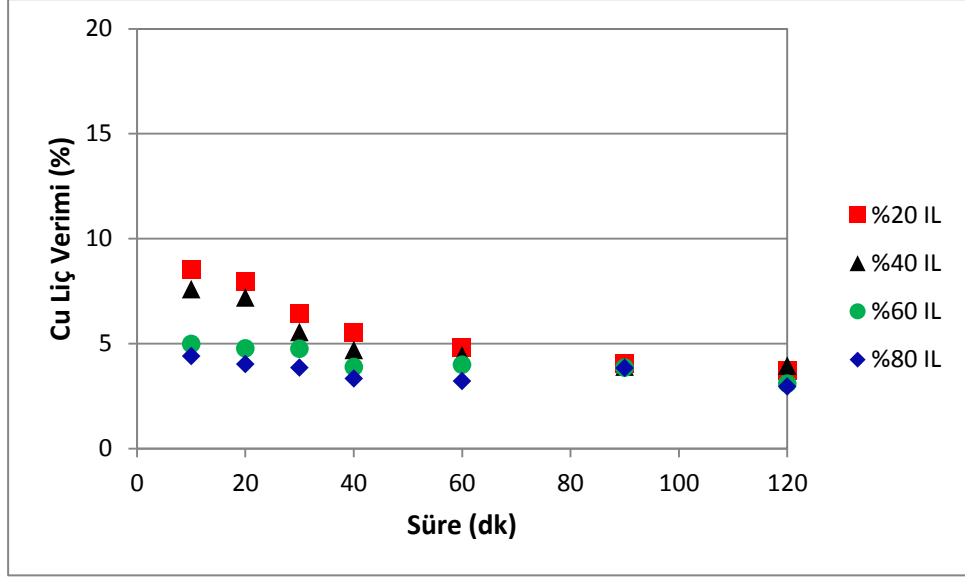
En yüksek çinko verimi %34,84 ile 80°C'ta yapılan liç işleminde %60 ve %80 BmimCl konsantrasyonunda elde edilmiştir. Diğer deneylerle karşılaştırıldığında çinko çözünme verimleri düşük değerlerde kalmıştır.

6.5.3.2 Bakır Çözünürlüğü

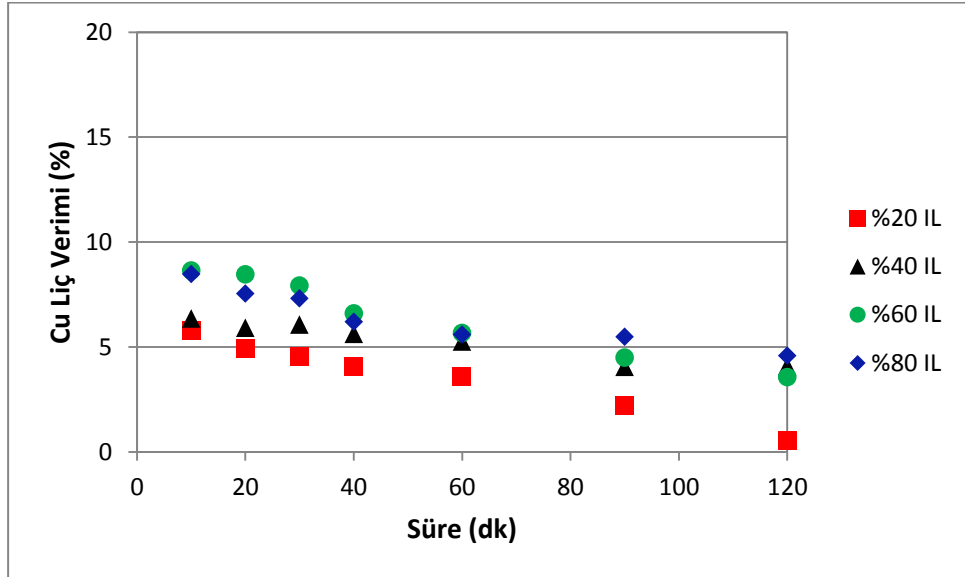
Şekil 6.35, 6.36 ve 6.37’de sırasıyla 40, 60 ve 80°C’ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak değişen bakır liç verimleri görülmektedir. Her üç grafikten de çıkarılabilecek ortak sonuç; BmimCl iyonik sıvısının piriç atıklarından bakır kazanımında etkili bir çözücü olmadığıdır. Sebebi ise bakır liç verim değerinin en fazla %8 olmasıdır. 40°C ve 60°C’ta yapılan liç işlemlerinde BmimCl konsantrasyonu azaldıkça nispeten daha yüksek verimler elde edilmiş, buna karşılık sıcaklık 80°C’a yükseltildiğinde tam tersi bir durum söz konusu olmuş ve iyonik sıvı konsantrasyonu artışı verimi olumlu yönde etkilemiştir.



Şekil 6. 35 40°C’ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi



Şekil 6. 36 60°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi

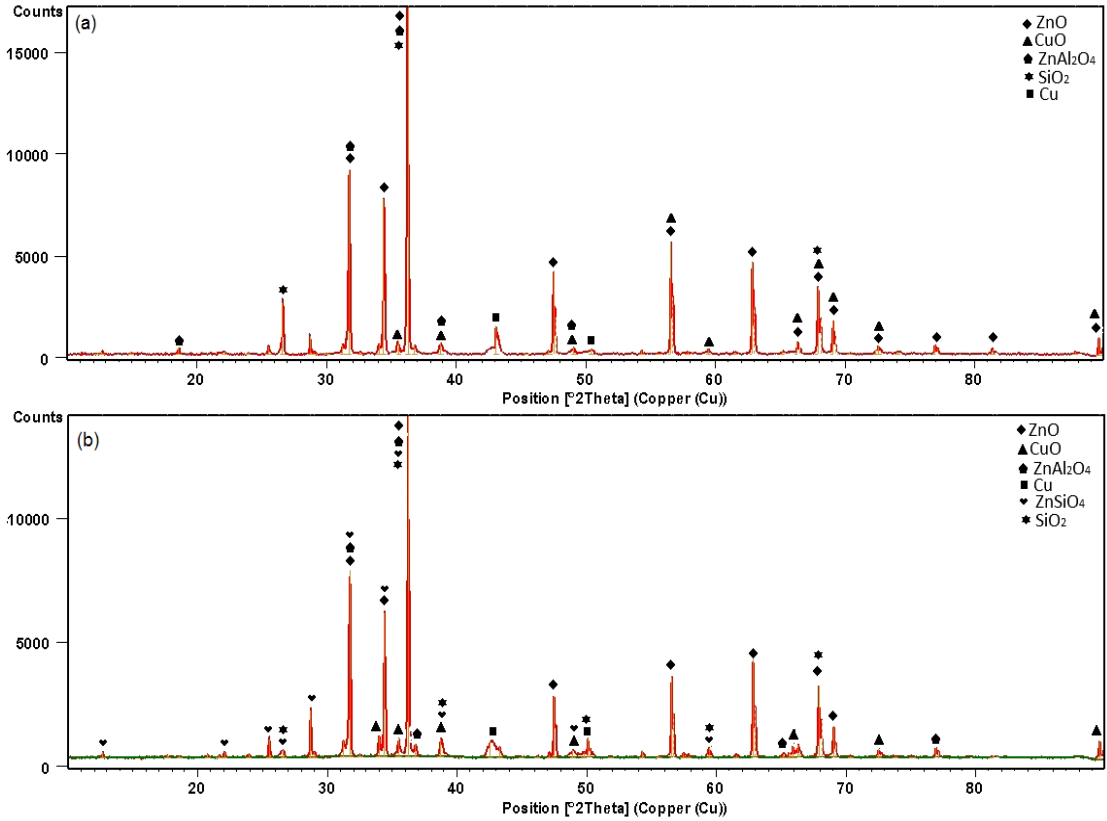


Şekil 6. 37 80°C'ta zamana ve BmimCl konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi

Ayrıca bütün sıcaklık değerleri ve iyonik sıvı konsantrasyonları için ilk 10 dk'da en yüksek bakır çözünürlüğü sağlanmış, zamanla tüm verimlerde düşüş gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre, uygulanan deney şartlarında BmimCl'ün pirinç atıklarından çinko ve bakır kazanımı için yüksek verimli bir çözücü olmadığı belirlenmiştir.

6.5.3.3 Liç artıklarının X- ışınları Analizleri

Şekil 6.38'de 80°C'ta, %20 ve %80 BmimCl konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri verilmiştir. Her iki artıktaki tespit edilen fazlar SiO₂, ZnO, CuO, Cu ve çinkolu diğer bileşiklerdir. Her iki grafikteki pikler karşılaştırıldığında %20 iyonik sıvı konsantrasyonu kullanıldığında elde edilen artıktaki daha fazla oranda çözünmeden kalan çinkolu ve bakırlı bileşikler olduğu anlaşılmaktadır. Liç artıklarında bu fazların yüksek oranda bulunması BmimCl iyonik sıvısının, söz konusu pirinç atığından bakır ve çinko liçi için etkili olmadığını göstermektedir.



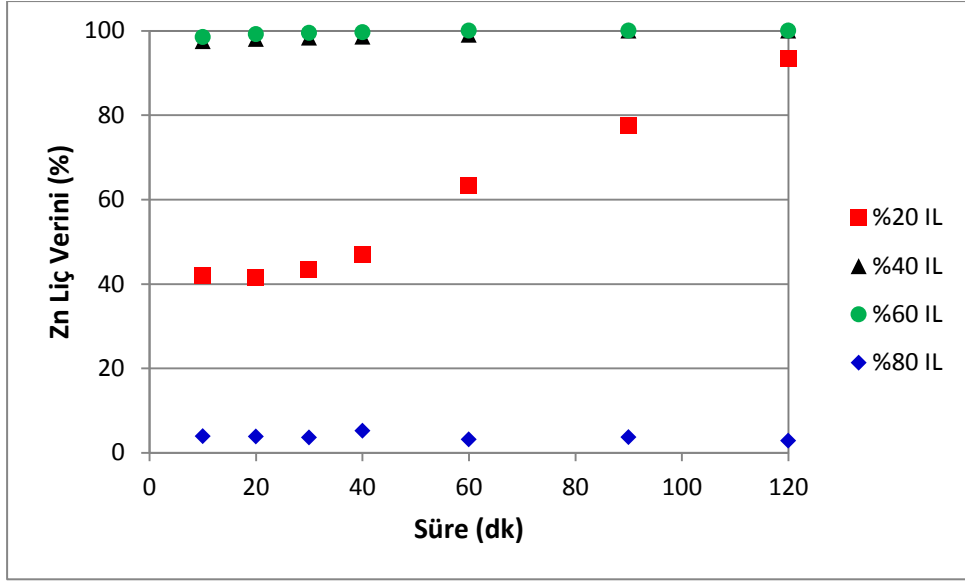
Şekil 6. 38 a) %20 ve b) %80 BmimCl konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri (T:80°C)

6.5.4 1-Etil-3-Metilimidazolyum Hidrojen Sülfat - (EmimHSO₄) Liçi

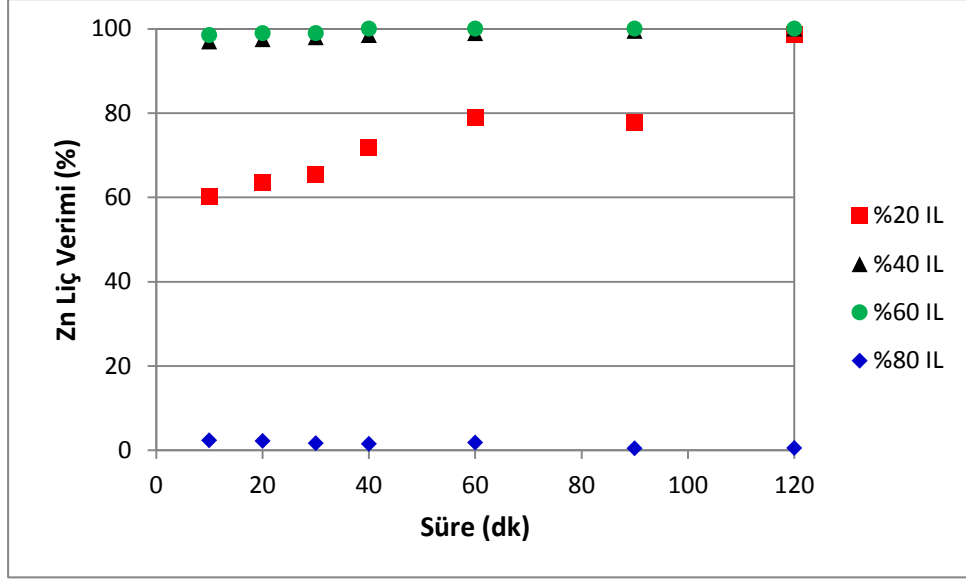
6.5.4.1 Çinko Çözünürlüğü

Şekil 6.39, 6.40 ve 6.41'de sırasıyla 40°C, 60°C ve 80°C'ta zamana ve EmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişen çinko liç verimleri görülmektedir. %80 iyonik

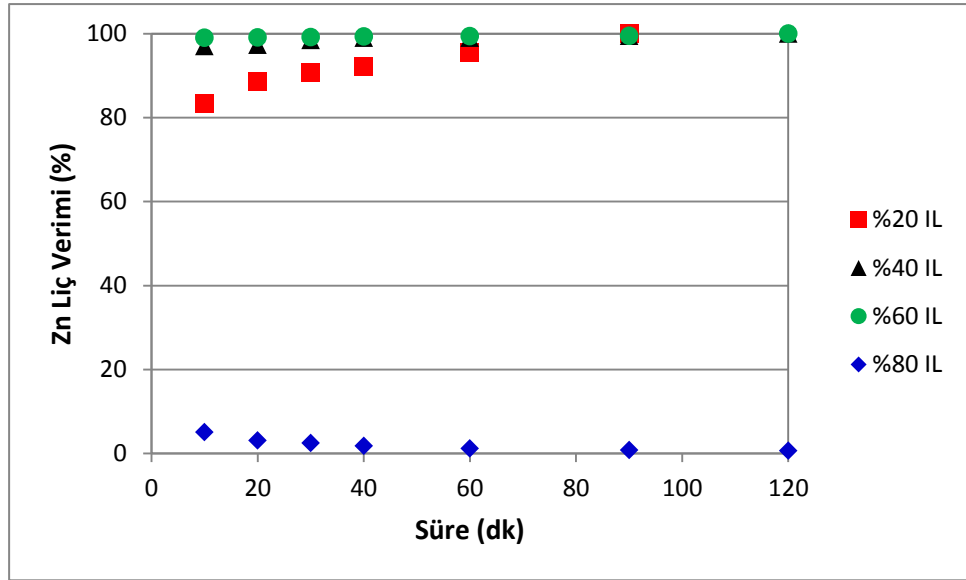
sıvı konsantrasyonunda çinkonun etkili bir şekilde çözeltilmeye geçmesi sağlanamamıştır. Buradaki temel sebep yine liç çözeltilmesinin %80 iyonik sıvı ve %20 H₂O₂'den meydana gelmesi yani susuz olmasıdır. %20 iyonik sıvı konsantrasyonunda her üç sıcaklıkta da 120 dk sonunda %100'e yakın çinko verimi elde edilmiştir. Bu konsantrasyon değerinde sıcaklık ve süre arttıkça verim değerlerinde artış gözlenmiştir. Fakat %40 ve %60 iyonik sıvı konsantrasyonlarında ilk 10 dk sonunda çinkonun tamamı çözülmüştür. Dolayısıyla çinko çözünürlüğü için optimum konsantrasyon değeri, üç sıcaklık için de %40 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6. 39 40°C'ta zamana ve EmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi



Şekil 6. 40 60°C'ta zamana ve EmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi

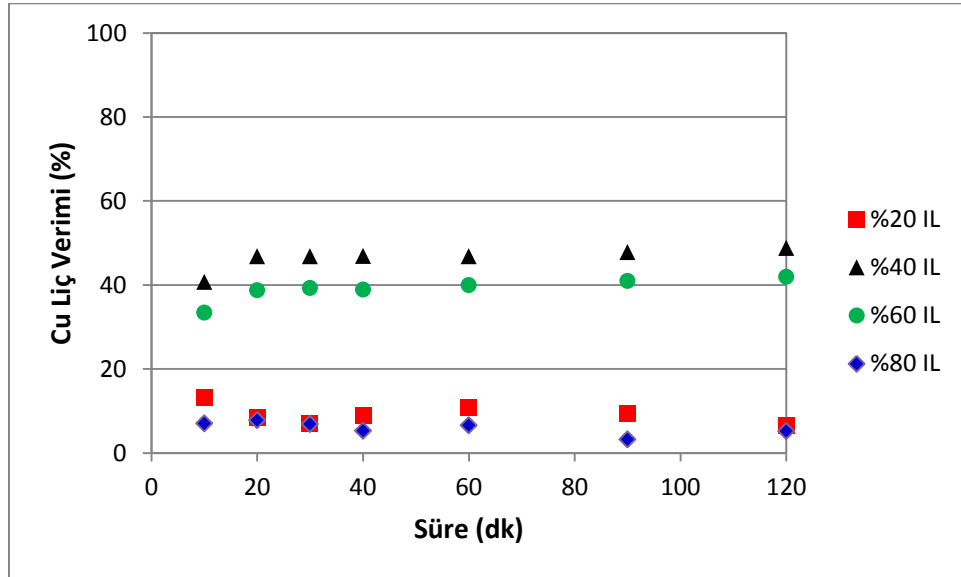


Şekil 6. 41 80°C'ta zamana ve EmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak çinko liç veriminin değişimi

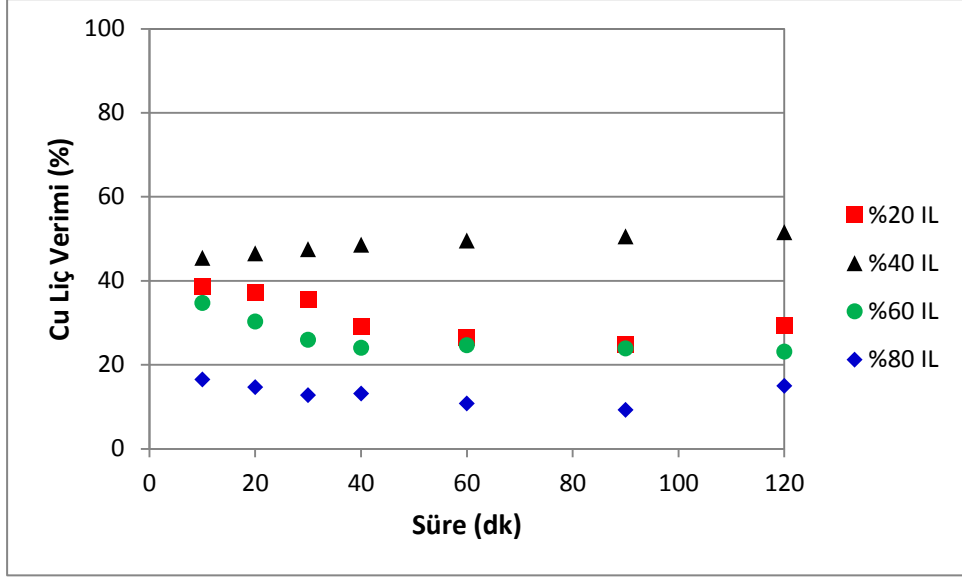
6.5.4.2 Bakır Çözünürlüğü

EmimHSO₄ kullanılarak gerçekleştirilen liç deneyleri sonucunda sürenin ve konsantrasyonun bakır liç verimine olan etkileri Şekil 6.42, 6.43 ve 6.44'de verilmiştir. Piriç atığından bakır kazanımı için 40°C, 60°C ve 80°C sıcaklıklardaki iyonik sıvı liç işleminde optimum EmimHSO₄ konsantrasyonu %40 olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyon değerinde her bir sıcaklık için maksimum bakır liç verimleri elde

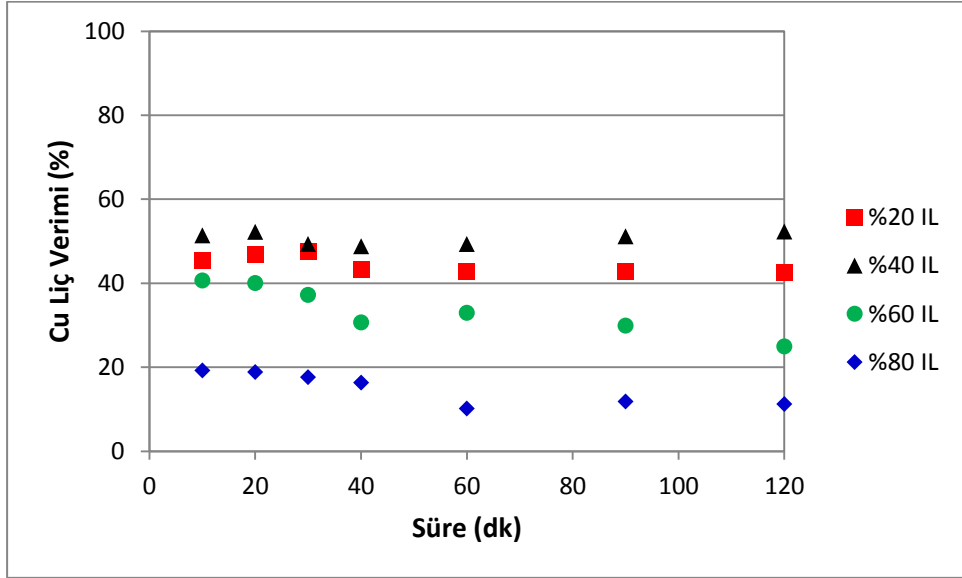
edilmiş olup, 40°C, 60°C ve 80°C için bu değerler sırasıyla %48,82, %51,53 ve %52,27'dir. Bu konsantrasyon değerinde sıcaklığın ve sürenin bakır çözünürlüğüne önemli bir etkisi olmamıştır. En düşük bakır liç verimleri %80 iyonik sıvı konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bunun sebebi %80'lik liç çözeltisinin susuz olmasıdır. Çünkü HSO_4^- anyonu, susuz Emim HSO_4 ve H_2O_2 içinde ayrışmamakta ya da sınırlı oranda ayrışmaktadır. Dolayısıyla iyonik sıvıdan proton hidratasyonu gerçekleşemediğinden, metal iyonları ile reaksiyona girecek proton sağlanamamaktadır. İyonik sıvı konsantrasyonu %60 olduğunda da çözelti içindeki su miktarının nispeten az olması bakırın çözünmesi açısından benzer etki oluşturmuştur. %20 iyonik sıvı konsantrasyonu ise bakırın çözeltilmeye geçmesi için düşük kalmıştır.



Şekil 6. 42 40°C'ta zamana ve Emim HSO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi



Şekil 6. 43 60°C'ta zamana ve EmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi

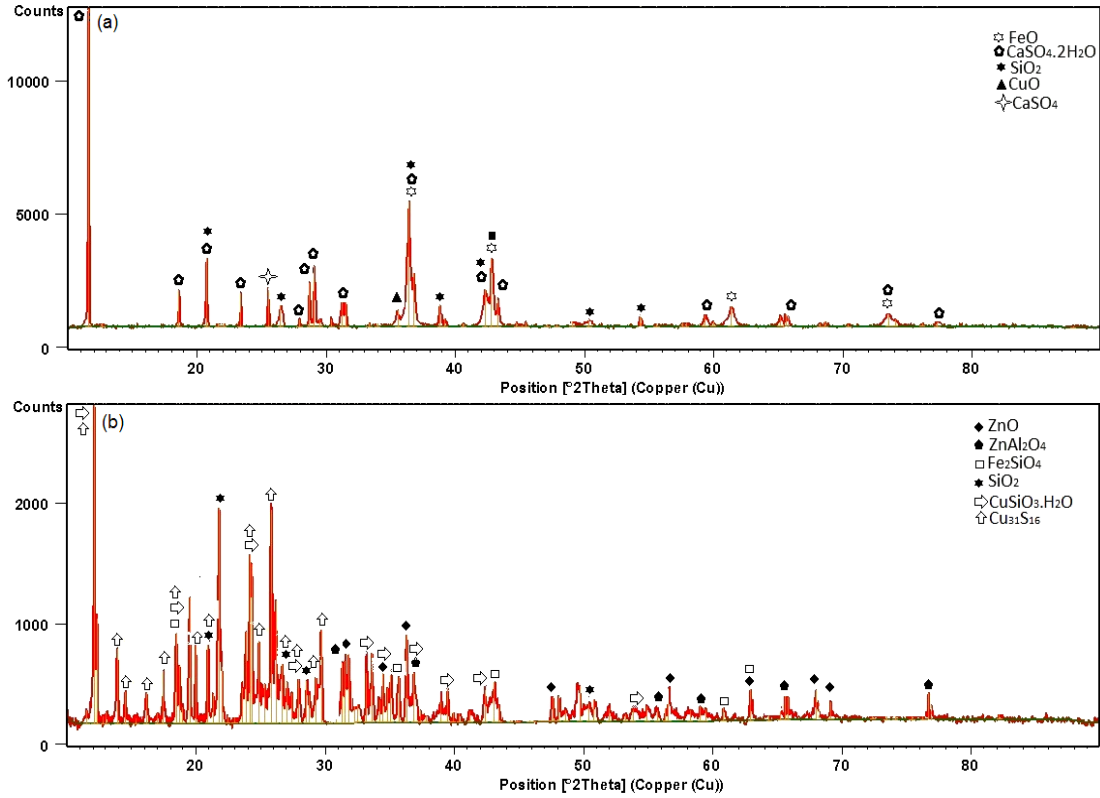


Şekil 6. 44 80°C'ta zamana ve EmimHSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak bakır liç veriminin değişimi

6.5.4.3 Liç artıklarının X- ışınları Analizleri

Şekil 6.45'de 80°C'ta %20 ve %80 EmimHSO₄ iyonik sıvı konsantrasyonlarında yapılan liç deneyleri sonucu elde edilen artıkların XRD analizleri verilmiştir. %20 iyonik sıvı konsantrasyonunda yapılan liç işlemi sonunda elde edilen artıktaki herhangi bir çinkolu faza rastlanmazken, çok düşük şiddette bakır oksit pikleri tespit edilmiştir (Şekil 6.45a). Bu durum %20 iyonik sıvı konsantrasyonunda, çinkonun tamamen (Şekil 6.39),

bakırın ise kısmen çözündüğünün kanıtıdır (Şekil 6.42). Diğer taraftan %80 iyonik sıvı konsantrasyonunda yapılan liç işlemi sonunda elde edilen artık çok fazla miktarda ve yüksek şiddette çinkolu ve bakırlı fazlar vermektedir (Şekil 6.5b). Çünkü %80 iyonik sıvı konsantrasyonunda hem bakır hem de çinko için etkili bir çözünme sağlanamamıştır.



Şekil 6. 45 a) %20 ve b) %80 EmimHSO₄ konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarının XRD analizleri (T:80°C)

6.6 Kinetik Değerlendirme

Cevherlerden veya metalurjik atıklardan hidrometalurjik yöntemlerle metal üretim prosesleri kinetik açıdan değerlendirilirken, süreye bağlı olarak elde edilen deneysel sonuçlar genellikle heterojen faz kinetik modellere uygulanarak liç mekanizması ortaya konulmaktadır. Bilinen en yaygın heterojen faz reaksiyon modelleri, sabit boyutlu partikül-küçülen çekirdek modeli ve küçülen partikül modelidir. Ayrıca sabit boyutlu partikül-küçülen çekirdek modeli, sıvı film difüzyon kontrollü, kül filminden difüzyon kontrollü ve yüzey reaksiyonu kontrollü olmak üzere üç değişik liç mekanizmasını içerebilmektedir. Küçülen partikül modelinde

ise difüzyon kontrollü veya yüzey reaksiyonu kontrollü mekanizmalar hakim olabilir [98].

Hidrometalurjik liç proseslerinin bu modellere uygulandığı çalışmalar incelendiğinde genellikle saf bir mineralden oluşan maddelerin liçinin yüzey reaksiyon kontrolünün veya film difüzyon kontrolünün hakim olduğu küçülen partikül modeline uyduğu; diğer taraftan, kompleks yapılı bir maddeden özellikle minör fazlardan birinin seçimli olarak liçinin ise liçe uğrayan bileşen dışındaki maddelerin oluşturduğu kül filminden difüzyonun hakim olduğu küçülen çekirdek modelinin geçerli olduğu görülmektedir [99].

Küçülen çekirdek modelinde liç reaksiyon hızının, kimyasal reaksiyon tarafından sınırlandırılmasında elde edilen hız denklemi eşitlik (6.15)'teki gibidir:

$$\left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}\right] = \frac{k_c.M.C}{\rho.a.r_0} t = k_{d.t} \quad (6.15)$$

Difüzyon tarafından kontrol edildiğindeki hız denklemi ise (6.16)'da verilmektedir:

$$\left[1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3}\right] = \frac{2M.D.C}{\rho.r_0^2} = k_d. t \quad (6.16)$$

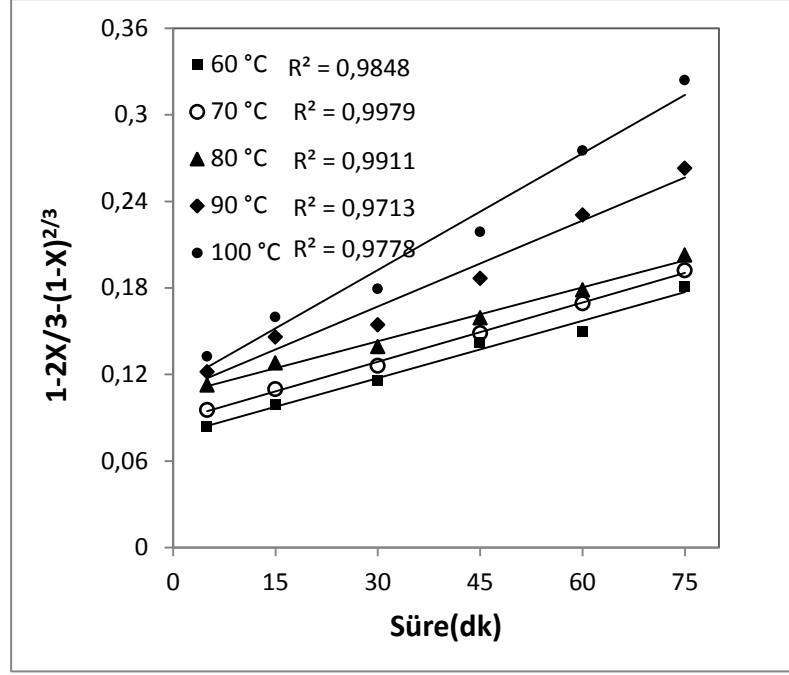
Hız denklemi, reaksiyon hızının matematiksel bir ifadesidir. Bu eşitliklerde X: Zn'nin dönüşüm oranını ; k_c : kinetik sabitini; M: molekül ağırlığı, C: asit konsantrasyonunu, ρ : yoğunluğu, a: stokiyometrik faktörü, D: poröz ürün tabakasının (kül filmi) difüzyon sabitini; r_0 : partikülün başlangıç yarıçapını; t: reaksiyon süresini ve k_r ve k_d ise eşitlik (6.15) ve (6.16)'dan hesaplanan hız sabitlerini ifade etmektedir [100-102].

Pirinç atıklarının $BmimHSO_4$ iyonik sıvısı liç işleminde çinkonun çözünme kinetiğinde reaksiyon hızını kontrol eden basamağı bulmak için deneysel olarak elde edilen Çizelge 4.11'deki veriler kullanılarak heterojen reaksiyon modelleri incelenmiştir. Çinko çözünme kinetiğinin değerlendirilmesinde, atıkların küresel geometriye sahip olduğu varsayılarak küçülen çekirdek modeli uygulanmıştır.

Çizelge 6. 2 Kinetik değerlendirmede kullanılan çinko çözünürlük değerleri

Süre (dk)	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
5	69,58	72,95	77,33	79,37	81,56
15	73,89	76,62	80,68	84,12	86,41
30	78,02	80,28	82,9	85,56	89,3
45	83,36	84,59	86,35	90,19	93,83
60	84,75	87,89	89,21	95,05	98,15
75	89,55	91,03	92,13	97,35	99,9

Pirinç atığı partiküllerinin küresel geometriye sahip olduğu ve hızı kontrol eden adımın kimyasal reaksiyon olduğu düşünüldüğünde, çözünme prosesi eşitlik (6.16) ile açıklanabilir. Eşitlik (6.16)'ya göre proses, kül filminden difüzyon kontrollü olduğunda zamana karşı çizilen $1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3}$ eğrilerinin lineer olması, deneysel sonuçların kül filminden difüzyon kontrol basamağı ve küçülen çekirdek model ile uyumlu olduğunun göstergesidir. Kül filminden difüzyon kontrol mekanizması hız denkleminde göre elde edilen sonuçlar için $1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3}$ ile t arasındaki grafik Şekil 6.46'da verilmiştir. Eğrilerden elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) şekil içerisinde gösterilmiştir. Bu katsayıların incelenmesiyle çinko çözünürlüğünün kül filminden difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uyduğu görülmektedir.



Şekil 6. 46 Değişik reaksiyon sıcaklıklarında zamana karşı $1-2X/3-(1-X)^{2/3}$ grafiği

Liç işlemlerinde etkili olan difüzyonun ve yüzey reaksiyonu hızının sıcaklıkla değiştiği bilinmektedir. Reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi tarif eden bağıntı, eşitlik (6.17)'de verilen Arrhenius Eşitliği'dir.

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (6.17)$$

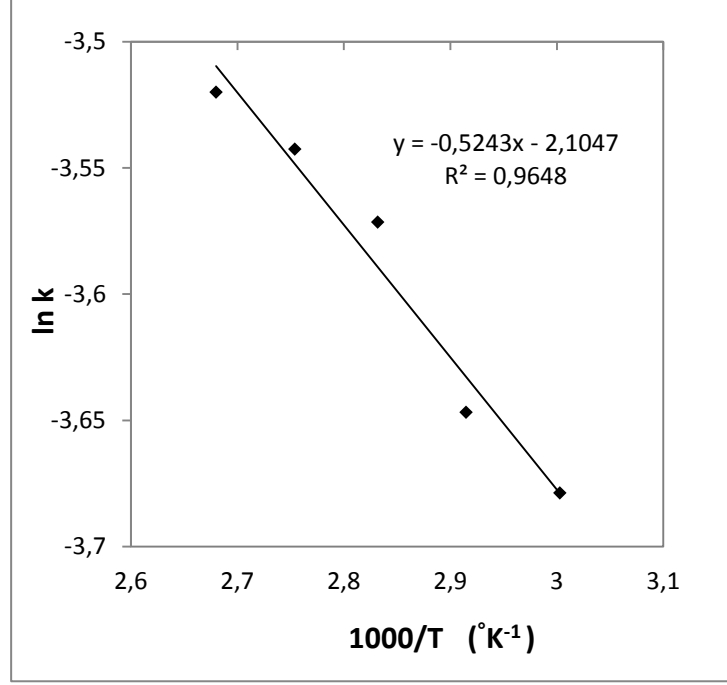
Burada k, hız sabitini (dk^{-1}), A bilinen Arrhenius sabitini, Ea aktivasyon enerjisini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8.314 J/mol K) ve T de sıcaklığı (K) göstermektedir. Prosesin aktivasyon enerjisi, bu eşitliğin her iki tarafının logaritmasının alınarak $1/T$ 'ye göre grafiğinin çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ($-Ea/R$) hesaplanabilir.

Pirinç atıklarının BmimHSO₄ iyonik sıvısı ile liç işleminde çinko çözünürlüğü için her bir sıcaklık kademesinde elde edilen değerlerden $\ln k-1/T$ grafiği (Arrhenius grafiği) çizilmiş ve Şekil 6.47'de verilmiştir. Bu grafikten,

$$\text{Eğim} = -\frac{Ea}{R} \quad (6.18)$$

formülü yardımıyla aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Grafiğin eğimi -0,5243 olup R değeri 8,314 J/mol.K alındığında hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri yaklaşık 4.36 kJ/mol'dür. Literatürden liç proseslerinin kül filminden difüzyon kontrollü olması durumunda aktivasyon enerjisinin 4 kJ/mol ve 12 kJ/mol arasında olduğu

bilinmektedir [102]. Elde edilen bu değer literatürde verilen aktivasyon enerjisi rakamlarıyla uyumlu olup, kül filminden difüzyon kontrollü reaksiyonu göstermektedir.



Şekil 6. 47 Çinko çözünürlüğü için ln K- 1/T Arrhenius grafiği

Arrhenius Denklemi'nden de anlaşıldığı gibi hız sabitinin (k) sıcaklıkla değişimi aktivasyon enerjisine (E_a) bağlıdır. Aktivasyon enerjisi arttıkça sıcaklıktan daha çok etkilenmektedir. Liç proseslerinde difüzyon kontrollü sistemlerin aktivasyon enerjisinin küçük olduğu bilinirken, yüzey reaksiyonu kontrollü sistemlerde ise 41.84-83.68 kJ/mol ve hatta daha büyük değerler alabilmektedir [100-102]. Buna göre difüzyon kontrollü sistemlerin aktivasyon enerjileri daha düşük olduğundan sıcaklıktan daha az etkilenecektir. Yüzey reaksiyonu kontrollü sistemler için ise tam tersi geçerlidir.

6.7 İyonik Sıvı Liç Çözeltilerinden Çinko Elektrokazanımı

Elektroliz deneylerinde Çizelge 6.3'te kimyasal bileşimleri verilen iki farklı BmimHSO₄ iyonik sıvı liç çözeltisi kullanılmıştır. 1 numaralı deneyde kullanılan çözeltideki çinko miktarı 49 g/l iken; 2 ve 3 numaralı deneylerde 47 g/l çinko konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılmıştır.

Çizelge 6. 3 Elektrokazanım deneylerinde kullanılan çözeltilerin kimyasal bileşimi

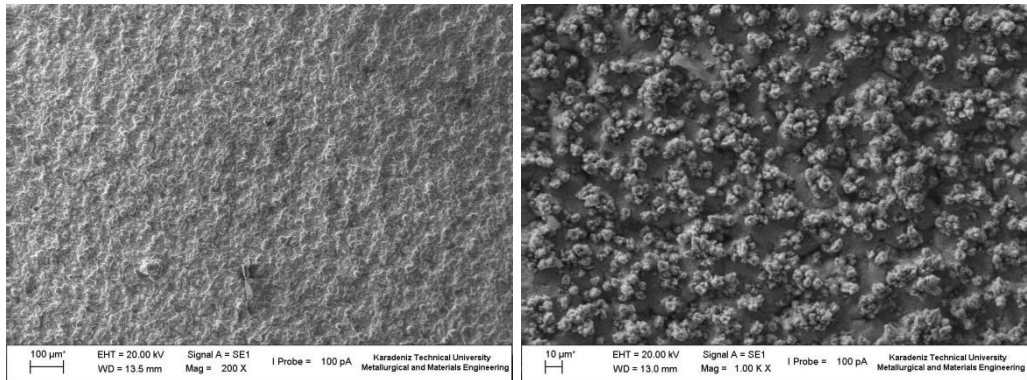
Deney No / Element (g/L)	Zn	Cu	Al	Ca
1	49	<0,010	0,019	<0,010
2-3	47	0,017	0,019	<0,010

Elektroliz deneylerinde kullanılan banyoya Çizelge 6.4'te konsantrasyonları verilen katkı maddeleri ilave edilerek kazanılan çinko morfolojisine etkileri incelenmiştir. Farklı katkı maddelerinin varlığında elde edilen çinkonun 200X ve 1000X büyütmelede çekilen elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 6.48'de verilmiştir.

Çizelge 6. 4 Elektrokazanım deneyleri koşulları

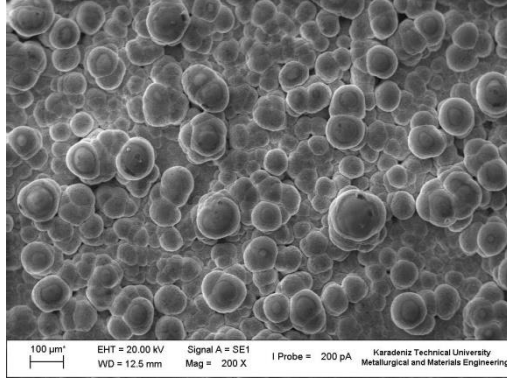
Katkı / Deney No	1	2	3
Borik asit	yok	5 g/L	yok
Jelatin	yok	0,3 g/L	0,3g/L

Şekil 6.48 c) ve d)'de görüldüğü üzere çözeltilere borik asit ilavesinin çinko morfolojisine önemli etkisi olmuştur. Şekil 6.48 a), b) ile Şekil 6.48 e), f)'deki borik asit ilavesiz SEM görüntüleri kıyaslandığında borik asitin çinko tanelerini küreselleştirdiği ve büyüttüğü görülmektedir. Bununla birlikte borik asit ilavesinin olmadığı jelatin katkılı ve katkısız çinko morfolojileri arasında önemli bir fark görülmemiştir.

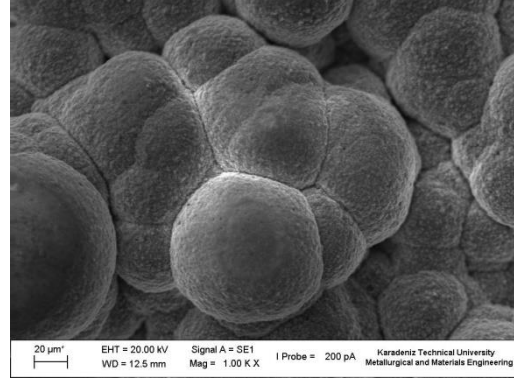


(a) 200X

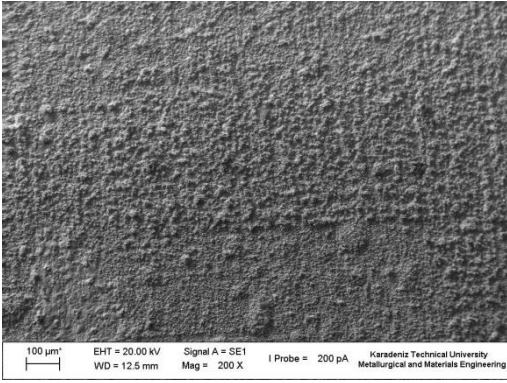
(b) 1000X



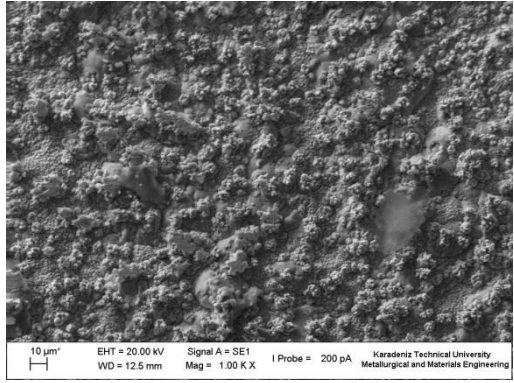
(c) 200X



(d) 1000X

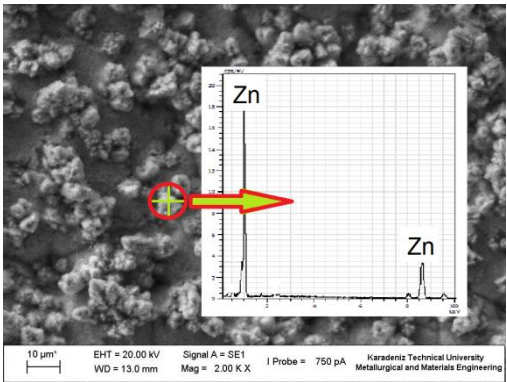


(e) 200X

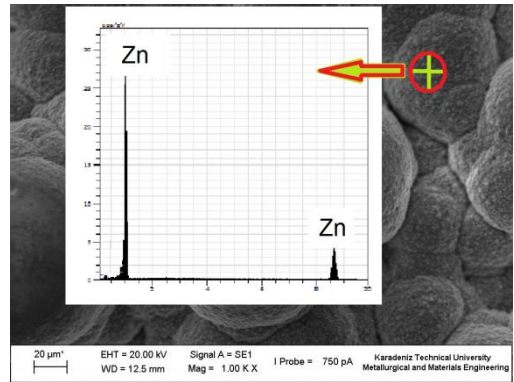


(f) 1000X

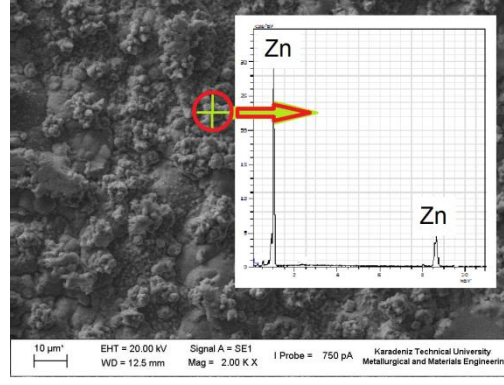
Şekil 6. 48 BmimHSO₄ iyonik sıvı liç çözeltisinden elektrokazanım yolu ile elde edilen çinkonun 200X ve 1000X büyütmelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri a)-b) Katkısız; c)-d) 5 g/l borik asit ve 0,3 g/L jelatin ilaveli; e)-f) 0,3 g/l jelatin ilaveli



(a)



(b)

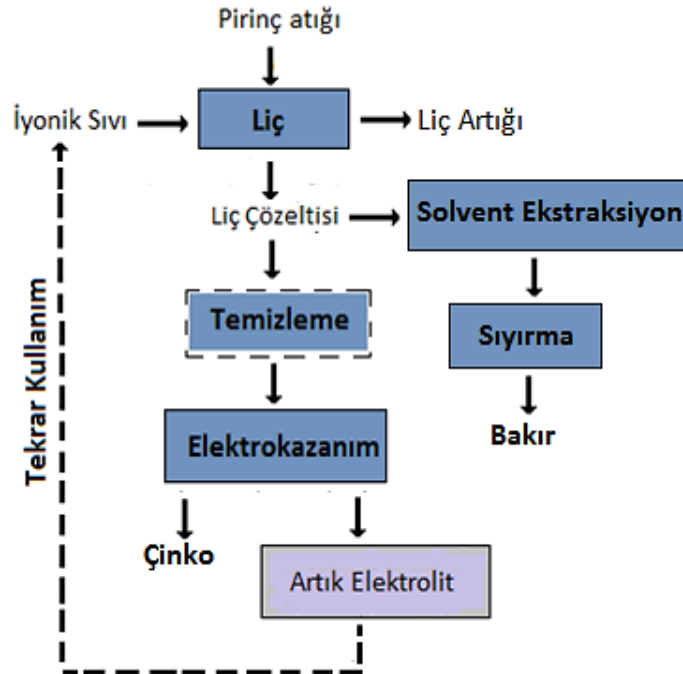


(c)

Şekil 6. 49 Şekil 6.48 b), f) ve d)'deki SEM görüntülerinden alınan EDS analizleri Şekil 6.48 b), f) ve d)'deki SEM görüntülerinin, gösterilen noktalardan alınan EDS analizleri elektrokazınım sonucu elde edilen ürünün çinko olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 6.49).

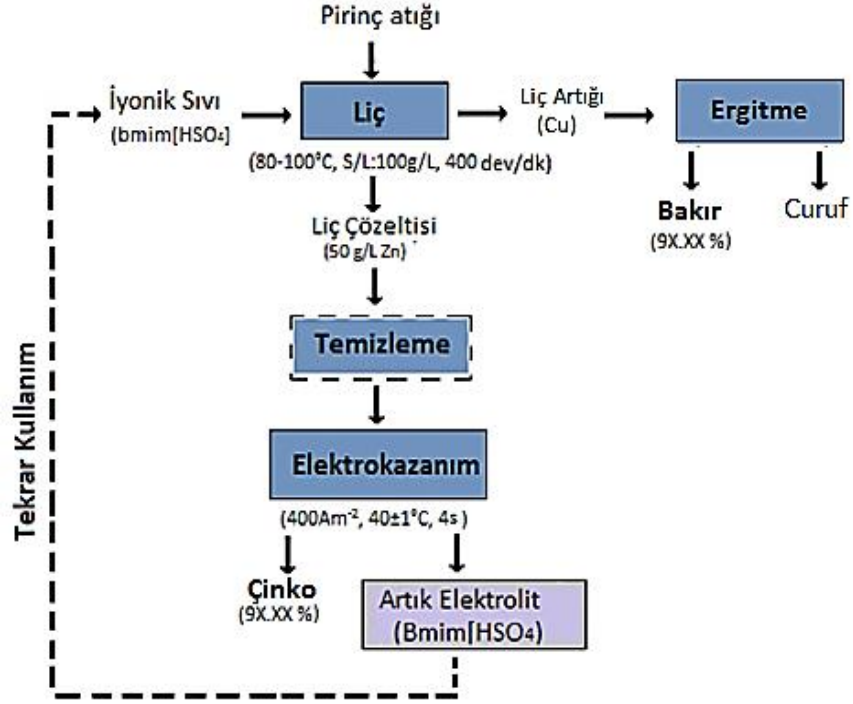
6.8 İyonik Sıvılarla Bakır ve Çinko Geri Kazanımı Akım Şeması

Bu tez çalışması kapsamında 4 farklı iyonik sıvı kullanılarak pirinç atıklarından bakır ve çinko kazanımına yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 50 BmimHSO₄ iyonik sıvısı kullanılarak geliştirilen prosesin akım şeması (Bakırın çözüldüğü koşullar için geçerli)

Oksidan ilavesi yapılarak gerçekleştirilen iyonik sıvı liç koşullarında bakır ve çinko geri kazanımına yönelik önerilen akım şeması Şekil 6.50'deki gibidir. Çözeltiliye geçen bakırın solvent ekstraksiyon tekniği ile çözeltiden kazanımı gerçekleştirilebilir. Çinko bakırı uzaklaştırılan liç çözeltilisinden elektrokazanım yöntemi ile kazanılabilir.



Şekil 6. 51 BmimHSO₄ iyonik sıvısı kullanılarak geliştirilen prosesin akım şeması (Bakırın artıktaki kaldığı koşullar için geçerli)

BmimHSO₄ iyonik sıvısı kullanılarak oksidan ilavesi yapılmadan liç işlemi ve devamındaki saflaştırma ve metal kazanımına yönelik akım şeması Şekil 6.51'de verilmiştir. BmimHSO₄ iyonik sıvısı liç işleminde herhangi bir oksidan ajanı kullanılmaksızın yapılan liç işleminde çinkonun tamamı çözeltiliye alınırken, atıktaki bakır ve diğer elementler eser miktarda çözeltiliye geçmektedir. Dolayısıyla, liç işlemini takiben çinko tozu ilavesiyle diğer elementler çöktürülerek çözeltili temizlenip, elektroçinko kazanımına uygun hale getirilmiştir. Sonuçta elektrokazanım yöntemiyle çinko elde edilmiştir. Bu akım şeması endüstriyel geri kazanım uygulamalarına yol gösterici nitelikte olup, iyonik sıvı türüne ve bakırın çözeltiliye geçme oranına göre revize edilebilir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma endüstriyel pirinç atıklarından bakır ve çinkonun geri kazanımı amacıyla geleneksel asitlerin ve iyonik sıvıların kullanımını kapsayan iki farklı prosesin geliştirilmesine yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. Geleneksel geri kazanım yöntemi; sülfürik asit liçi, liç çözeltilisinin temizlenmesi ve çinko elektrokazanımı aşamalarına ilaveten, çözünmeyen liç artıklarından ergitme yöntemi ile bakır geri kazanımından oluşmaktadır.

Geleneksel yöntemle geri kazanım çalışmasından aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- Liç deneylerinde bakır ve çinkonun çözünme verimine sıcaklık önemli oranda pozitif yönde etki etmiştir. Liç süresinin arttırılması ise çinko çözünürlüğünü arttırırken, bakır çözünürlüğünde düşüşe neden olmuştur.
- Çözücü ortam olan sülfürik asit molaritesinin arttırılması bakır ve çinko çözünürlüğünü olumsuz yönde etkilemiş, 1M'lık konsantrasyonun yeterli olduğu bulunmuştur.
- Hidrojen peroksitin oksidan olarak kullanılması, çinko liç verimini arttırmış ama özellikle bakır liç verimine önemli katkı sağlamıştır. Her iki metal için 1M H₂SO₄ ve 60°C koşullarında 1,5M H₂O₂ kullanımı ideal sonucu vermektedir.
- Sülfürik asit liçi ile çözeltiliye alınamayan, filtrasyon sonucu liç artığında kalan bakırın ergitme metodu ile flaksız ve farklı flakslar kullanılarak (14%CaO, %7CaO+13%NaCl, 13%NaCl+7%Na₂B₄O₇.10H₂O) atıktan geri kazanımı

gerçekleştirilmiştir. Flaks ilavesinin elde edilen metalik bakırın saflığına önemli bir etkisi olmamıştır.

- Sülfürik asit liçi sonucu elde edilen liç çözeltileri çinko tozu ilavesiyle etkili bir şekilde temizlenerek kimyasal bileşim açısından çinko elektrokazamına uygun hale getirilmiş ve temizlenen liç çözeltilerinden %94 akım verimi ve 2.89 kWh/kg Zn elektrik enerjisi tüketimi ile çinkonun elektrokazanımı sağlanmıştır.

Çalışmanın diğer bölümü, iyonik sıvıların çözücü olarak kullanılmasıyla pirinç atıklarından bakır ve çinkonun geri kazanımına yönelik yöntemin geliştirilmesinden oluşmaktadır. Bu amaca yönelik olarak, liç işlemlerinde yaygın, nispeten ekonomik ve kolay bulunabilen dört farklı iyonik sıvı kullanılmıştır. Ticari olarak satın alınan bu iyonik sıvıların seçiminde; asidik ve suda çözünebilir olmalarına özellikle dikkat edilmiştir. Bu bölüm sonunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Genel olarak kullanılan 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(BmimHSO₄), 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(HmimHSO₄) ve 1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(EmimHSO₄) iyonik sıvıların pirinç atıklarından bakır ve çinkonun selektif oksidatif liçi için etkili, alternatif çözücüler olduğu sonucuna varılmıştır.
- Kullanılan üç iyonik sıvı liçinde de (1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-BmimHSO₄), (1-metilimidazolyum hidrojen sülfat-HmimHSO₄) ve (1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-EmimHSO₄) %100 çinko çözünürlüğüne ulaşılmıştır.
- 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat - (BmimHSO₄) iyonik sıvısının kullanıldığı deneylerde çinko liçi için oksidan ilavesine gerek kalmaksızın yüksek çözünürlüklere ulaşılmıştır. Fakat bakır için, ilave oksidan kullanılmaksızın istenilen liç verimleri elde edilememiştir.
- İlave oksidan olarak kullanılan hidrojen peroksit (H₂O₂), 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(HmimHSO₄) ve 1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(EmimHSO₄) iyonik sıvı liç işlemleri için etkili bir oksijen kaynağıdır.

- Bakır çözünürlüğü için en etkili iyonik sıvı 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat- (HmimHSO₄) olup, elde edilen maksimum liç verimi %20 H₂O₂ ve %20 HmimHSO₄ konsantrasyonunda 40°C'ta 120 dakikanın sonunda %95'tir.
- 1-bütül-3-metilimidazolyum klorür (BmimCl) iyonik sıvısı ile gerçekleştirilen liç işlemlerinin sonucunda hem bakır hem çinko için etkili bir ekstraksiyon sağlanamamıştır.
- 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(BmimHSO₄) iyonik sıvı liçinde çinko çözünürlüğünün kinetiği küçülen çekirdek modeli uygulanarak araştırılmış ve reaksiyonun kül filminden difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.
- 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat-(BmimHSO₄) iyonik sıvı liçi sonucu elde edilen çözelti çinko tozu ilavesiyle emprütelerden temizlenmiştir. Elde edilen çözeltiliye elektrokazanım metodu uygulanarak, katkısız ve farklı konsantrasyonlarda borik asit ve jelatin ilavesiyle etkili bir şekilde çinko geri kazanılmıştır.

Yapılan tüm çalışmalardan elde edilen verilerin ışığında bakır ve çinkonun iyonik sıvılarla liçi işleminde özellikle liç mekanizmasının daha fazla incelenmesine ihtiyaç vardır. İyonik sıvı liçi ile yüksek verimle çözeltiliye alınan bakırın liç çözeltilisinden kazanımı için solvent ekstraksiyon ve kristalizasyon gibi farklı yöntemler uygulanabilir. İyonik sıvıların yeşil kimya olarak en önemli özellikleri tekrar kullanılabilirlikleridir. Yöntemin ekonomik olması açısından da oldukça büyük önem taşıyan iyonik sıvıların liç ve elektrokazanım işlemleri sonucu tekrar kullanılabilirlik özelliklerinin araştırılması da endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Jha, M.K., Kumar, V. ve Singh, R.J., (2001). "Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Industrial Wastes", *Resources Conservation and Recycling* 33:1-22.
- [2] Tian, G.C., Jian, Li ve Hua, Y.X., (2004). "Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20:513-520.
- [3] Basir, A.S. ve Rabah, M.A., (1999). "Hydrometallurgical Recovery of Metal Values from Brass Melting Slag", *Hydrometallurgy*, 53: 31-44.
- [4] Ahmed, I.M., Nayl, A.A. ve Daoud, J.A., (2012). "Leaching and Recovery of Zinc and Copper from Brass Slag by Sulfuric Acid", *Journal of Saudi Chemical Society*, (baskıda).
- [5] Dong, T., Hua Y., Zhang, O. ve Zhou D., (2009). "Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid", *Hydrometallurgy*, 99:33-38.
- [6] McCluskey, A., Lawrance, G.A, Leitch S.K., Owen M.P. ve Hamilton I.C., (2002). "Ionic Liquids Industrial Applications for Green Chemistry", *American Chemical Society*, 818: 199-212.
- [7] Whitehead, J.A., Lawrance, G.A. ve McCluskey, A., Green Leaching, Recyclable and Selective Leaching of Gold Bearing Ore in an Ionic Liquid-*Green Chem.*, 6, 313-315, (2004).
- [8] Whitehead, J.A., Pereirab, N.A., McCluskey, A. ve Lawrance, G.A., (2007). "Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium Ionic Liquids in the Oxidative Leaching of Sulphidic Copper, Gold and Silver Ores", *Hydrometallurgy*, 88:109-120.
- [9] Whitehead, J.A., Zhana, J.A., McCluskey, A. ve Lawrance G.A., "Comparative Leaching of a Sulfidic Gold Ore in Ionic Liquid and Aqueous Acid with Thiourea and Halides Using Fe(III) or HSO₅-oxidant", *Hydrometallurgy*, 98:276-280.
- [10] Zhu, P., Chen, Y., Wang, L.Y., Qian, G.Y., Zhou, M. ve Zhou, J., (2012). "A New Technology for Separation and Recovery of Materials from Waste Printed

- Circuit Boards by Dissolving Bromine Epoxy Resins Using Ionic Liquid”, Journal of Hazardous Materials, 239-240:270-278.
- [11] Venkatachalam, S.,(1998). Hydrometallurgy, Narosa Publishing House.
- [12] Canbazoğlu, M., (1986). "Hidrometalurji", T.M.M.O.B. Maden Müh. Odası, Madencilik, 15:39-52.
- [13] Önoğ, K., (2010). Kalkopirit Cevher ve Konsantrelerinin Liçi Üzerinde Mikrodalga Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] Industrial applications of leaching, <http://tr.grundfos.com/industries-solutions/applications/in-situ-leaching.html?country>, 21.12.2014.
- [15] Gupta, C.K., (2002). Chemical Metallurgy: Principles and Practice, Wiley-VCH; 1 edition.
- [16] Aydoğan, S., (2000). Hafik Madentepe Bakır Curuflarının Sülfürik Asit, Asidik Ferik Sülfat ve Amonyak Liçi Koşullarının Belirlenmesi, Doktora Tezi. CÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [17] Leaching theory and kinetics, http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php/Leaching_theory_and_kinetics, 01.01.2015.
- [18] Teke, E., (2014). Üleksitin Sodyum Dihidrojen Fosfat Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği ve Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatük Üniversitesi Fen Bilimleri Ensitütüsü, Erzurum.
- [19] Durak, H., (2012). Tinkalin Yüksek Sıcaklıklarda Fosforik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi ve Optimum Şartların Belirlenmesi, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [20] Uçar, G., (2005). Kalkopirit Konsantresinin Sülfürik Asitli Ortamda Potasyum Dikromat Etkisinde Liç Şartlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [21] Hidrometalürji ve Elektrometalürjideki Gelişmeler, http://www.maden.tr/resimler/ekler/547884cea645502_ek.pdf, 21.12.2014.
- [22] Ağaçayak, T., (2008). Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [23] Girgin, İ., (1989). “Düşük Tenörlü Cevherlerden Yığın Liçi Yöntemiyle Altın ve Gümüş Kazanımı”, Madencilik, XXVIII (1):35-40.
- [24] Yazıcı, E.Y., Alp, İ., Devci, H., Yılmaz, T. ve Celep, O., (2006). “Yığın Liçi Çözeltilisinden Sementasyon ile Bakır Kazanımı Uygulaması: Helva Madeni (Bayburt)”, Doğu Karadeniz Bölgesi Maden Kaynaklarının Değerlendirilmesi Sempozyumu, 14-16 Eylül 2006, Trabzon.
- [25] Addemir O., Açma E. ve Arslan C., (1994). Çinko, Sistem Yayıncılık, İstanbul.
- [26] Kahvecioğlu, Ö., (2002). Pirinç Küllerinin Pirometalurjik Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- [27] Kahvecioğlu Ö. ve Derin B., Yücel O., (2003). "Carbothermal Recovery of Zinc from Brass Ash", Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Trans. Inst. Min. Metall. C, 112: 95-101.
- [28] Öztürk A., (2005). Ateşte Rafinasyon Fırını Baca Tozlarından Bakır ve Çinkonun Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Sakamoto, N., Takemoto, K., Yamamoto, N., Ohkochi, I. ve Iwata, Y.,(1995). "Zinc recovery from zinc-bearing dusts by use of sensible heat of hot metal", ISIJ International, 35: 1323-1330.
- [30] Magyar, J.M. ve Plachy, J., (2003). Recycling Metals, U.S Geological Survey Minerals Yearbook Vol:1, USA, s. 61.1-16.
- [31] Roger, N. Kust, (1979), Hydrometallurgical Brass Dust Reclamation, United States Patent, 4,149,945.
- [32] McKewan, W.,M., (1975) "Recovery of Both Brass and Zinc From Metallurgical Residues by Carbon Flotation Method", United States Patent, No:3909243 dated30.09.1975.
- [33] Welter J. M., (2001). Method for Recycling Brass Foundry Waste, United States Patent, 6,293,993.
- [34] Barakat, M.A., (2003). "The Pyrometallurgical Processing of Galvanizing Zinc and Flue Dust", Recycling (JOM), 26-29.
- [35] Jovanovic, V., (2000). "Treatment of the Brass Smelter Furnace Flue Dust", The 3rd International Symposium on Geotechnics Related to the European Environment, s. 74-78, Almanya.
- [36] Sarıdede M.N., (2006), "Pressure Agglomeration Properties of Brass Melting Flue Dust and Recovery of Zinc", Canadian Metallurgical Quarterly, 4:427-432.
- [37] Sarıdede, M.N. ve Altuner, S.,(2007). "Zinc Recovery from Brass Flue Dust", Trans. Indian Ins. Met., 60: 571-576.
- [38] Altuner, S., (2005). Piriç Baca Tozlarının Peletleme Özelliklerinin ve Yeniden Değerlendirilmesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [39] Kim, J.J., Loose, T.A. ve Wang C., (1978). Pyrometallurgical Brass Production, United Sates Patent, 43131453.
- [40] Sarıdede M.N. ve Aldı T., (2005), "Piriç Üretimi Baca Tozlarının Liç Şartlarının Belirlenmesi", 12.Uluslararası Metalurji-Malzeme Kongresi ve Fuarı, s.609-616, İstanbul.
- [41] Timur, S., Gürmen, S., Orhan, G., Arslan, C. ve Duman, I., (2000). "Beneficiation of Brass Ashes, Developments in Mineral Processing", 13:C12a-27-C12a-33. 4.

- [42] Pfaltzgraff, L.A. ve Clark, J.H., (2014). "1-Green Chemistry, Biorefineries and Second Generation Strategies for Re-use of Waste: An Overview", *Advances in Biorefineries*, 3-33.
- [43] Anastas, P.T. ve Warner, J.C., (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, New York.
- [44] Richard A., Poliakoff, B. ve Poliakoff, M., (2011). "Green Chemistry: What is the Way Forward?", *Mendeleev Commun.*, 21:235-238.
- [45] Earle, M.J. ve Seddon, K. R., (2000). "Ionic liquids. Green solvents for the Future", *Pure Appl. Chem.*, 72:1391-1398.
- [46] Welton, T., (1999). "Room Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis", *Chem. Rev.* 99:2071-2084.
- [47] Wilkes, J.S., Levisky, J.A., Wilson, R.A. ve Hussey, C.L., (1982). "Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts, a New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis", *Inorg. Chem.* 21:1263-1264.
- [48] Fannin, A.A., Floreani, D.A., King, L.A., Landers, J.S., Piersma, B.J., Stech, D.J., Vaughn, R.L., Wilkes, J.S. ve Williams, J.L. (1984). "Properties of 1,3-dialkylimidazolium Chloride Aluminium Chloride Ionic Liquids", Part 2, *J. Phys. Chem.* 88: 2614-2627.
- [49] Dupont, J., (2004). "On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids", *J. Braz. Chem. Soc.* 15:341-350.
- [50] Gorman, J., (2001). "Faster, Better, Cleaner? New Liquids Take Aim at Old-Fashioned Chemistry", *Sci. News*, 160:156-158.
- [51] Brennecke, J.F. ve Maginn, E.J., (2001). "Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing", *AIChE J.* 47:2384-2388.
- [52] Renner, R., (2001). "Ionic Liquids: An Industrial Cleanup Solution", *Environ. Sci. Technol.* 35:410A-413A.
- [53] Aki, S.N.V.K., Mellein, B.R., Saurer, E.M. ve Brennecke, J.F., (2004). "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids", *J. Phys. Chem. B* 108: 20355-20365.
- [54] Yang, Q. ve Dionysiou, D.D., (2004). "Photolytic Degradation of Chlorinated Phenols in Room Temperature Ionic Liquids", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165: 229-240.
- [55] Seddon, K.R., (1996). "Room-Temperature Ionic Liquids: Neoteric Solvents for Clean Catalysis", *Kinet. Catal.* 37:693-697.
- [56] Lagrost, C., Carrie, D., Vaultier, M. ve Hapiot, P., (2003). "Reactivities of Some Electrogenerated Organic Cation Radicals in Room-Temperature Ionic Liquids: Toward an Alternative to Volatile Organic Solvents?", *J. Phys. Chem. A* 107:745-752.

- [57] Shariati, A. ve Peters, C.J., (2005). "High Pressure Phase Equilibria of Systems with Ionic Liquids", *J. Supercrit. Fluids* 34:171-176.
- [58] Shariati, A., Gutkowski, K. ve Peters, C.J., (2005). "Comparison of the Phase Behavior of Some Selected Binary Systems with Ionic Liquids, *AIChE J.* 51:1532-1540.
- [59] Zhao, H., Xia, S. ve Ma, P., (2005). "Review: Use of Ionic Liquids as Green Solvents for Extractions", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80:1089-1096.
- [60] Kabo, G.J., Blokhin, A.V, Paulechka, A., Ya, U., Kabo, A.G., Shymanovich, M.P. ve Magee, J.V., (2004). "Thermodynamic Properties of 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Condensed State", *J. Chem. Eng. Data* 49:453-461.
- [61] Huddleston, J.G., Willauer, H.D., Swatloski, R.P., Visser, A.E. ve Rogers, R.D., (1998). "Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for Clean Liquid-Liquid Extraction", *Chem. Commun.* 1765–1766.
- [62] Chiappe, C. ve Pieraccini, D., (2005). "Review Commentary; Ionic Liquids: Solvent Properties and Organic Reactivity", *J. Phys. Org. Chem.* 18:275-297.
- [63] What are ionic liquids? <http://lem.ch.unito.it//didattica/infochimica/Liquidi%20Ionic/Definition.html>, 20.11. 2014.
- [64] Carmichael, A.J. ve Seddon, K.R., (2000). "Polarity Study of Some 1-alkyl- 3-methylimidazolium Ambient-Temperature Ionic Liquids with the Solvatochromic Dye", Nile red, *J. Phys. Org. Chem.* 13:591-595.
- [65] Aki, S.N.V.K., Brennecke, J.F. ve Samanta, A., (2001). "How polar are room temperature ionic liquids?", *Chem. Commun.* 413–414.
- [66] Merck Group, <http://pb.merck.de/servlet/PB/menu/1341610/index.html>, 14.11.2015
- [67] Cammarata, L., Kazarian, S.G., Salter, P.A. ve Welton, T., (2001). "Molecular States of Water in Room Temperature Ionic Liquids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23:5192-5200.
- [68] Wasserscheid, P., van Hal, R. ve Bösmann, A., (2002). "1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate—An Even 'Greener' Ionic Liquid", *Green Chem.* 4 :400-404.
- [69] Tran, C.D., Lacerda, S.H.D.P. ve Oliveira, D., (2003). "Absorption of Water by Room Temperature ILs: Effect of Anions on Concentration and State of Water", *Soc. Appl. Spectrosc.* 57: 152-157.
- [70] Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker, G.A. ve Rogers, R.D., (2001), "Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation", *Green Chem.* 3:156-164.
- [71] Composition, <http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/Liquidi%20Ionic/Composition.html>, 14.11.2014.

- [72] Poole, S.K., Shetty, P.H. ve Poole, C.F., (1989). "Chromatographic and Spectroscopic Studies of the Solvent Properties of a Newseries of Room-Temperature Liquid Tetraalkylammonium Sulfonates", *Anal. Chim. Acta* 218: 241-264.
- [73] Preparation, <http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/Liquidi%20Ionic/Preparation.html>, 16.11.2014.
- [74] Ionic liquids, <http://www.slideshare.net/rohanchipra/ionic-liquids43241713>, 10.11.2015.
- [75] Camper, D., Scovazzo, P., Koval, C. ve Noble, R., (2004). "Gas Solubilities in Room Temperature Ionic Liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 3049-3054.
- [76] Lee, J.G., (2012). "Extraction of Noble Metal Ions from Aqueous Solution by Ionic Liquids", *Fluid Phase Equilibria*, 319:30-36.
- [77] Reyna-González J.M., Galicia-Pérez R., Reyes-López J.C. ve Aguilar Martínez M., (2012). "Extraction of Copper(II) from Aqueous Solutions with the Ionic Liquid 3-butylpyridinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide", 89:320-328.
- [78] Regel-Rosocka, M., (2009). "Extractive Removal of Zinc(II) from Chloride Liquors with Phosponium Ionic Liquids/Toluene Mixtures as Novel Extractants", *Separation and Purification Technology*, 66:1924.
- [79] Hsu, S.C.N., Su, C.J., Yu, F.L., Chen, W.J., Zhuang, D.X., Deng, M.J., Sun, I.W. ve Chen, P.Y., (2009). "Extracting Cu(II) from Aqueous Solutions with Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquid in the Presence of a Pyridine-Based Ionophore to Attempt Cu Recovery, A laboratory study", *Electrochimica Acta*, 54:1744-1751.
- [80] Wei, G.T., Yang, Z. ve Chen, C.J., (2003). "Room Temperature Ionic Liquid as a Novel Medium for Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions", *Analytica Chimica Acta*, 488:183-192.
- [81] Regel-Rosocka, M. ve Wisniewski, M., (2011). "Selective Removal of Zinc(II) from Spent Pickling Solutions in the Presence of Iron Ions with Phosponium Ionic Liquid Cyphos IL 101", *Hydrometallurgy*, 110: 85-90.
- [82] Stojanovic, A. ve Keppler, B.K., (2012). "Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metal", *Separation Science and Technology*, 47:189-203.
- [83] Lertlapwasin, R., Bhawawet, N., Imyim, A. ve Fuangswasdi, S., (2010). "Ionic Liquid Extraction of Heavy Metal Ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and Their Association Constants", *Separation and Purification Technology*, 72: 70-76.
- [84] Zhang, H., Li, Y., Wang, J. ve Hong, X., (2009). "The Influence of Nickel Ions on the Long Period Electrowinning of Zinc from Sulfate Electrolytes", *Hydrometallurgy*, 99:127-130.
- [85] Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P., Katsiapi, A. ve Agatzini-Leonardou, S., (2010). "Hydrometallurgical Process for Zinc Recovery from Electric Arc Furnace

- Dust (EAFD). Part II: Downstream Processing and Zinc Recovery by Electrowinning”, *Journal of Hazardous Materials*, 179:8-14.
- [86] Tripathy, B.C., Das, S.C., Hefter, G.T. ve Singh, P., (1997). “Zinc Electrowinning from Acidic Sulfate Solutions Part I: Effects of Sodium Lauryl Sulfate”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27:673-678.
- [87] Barakat, M.A., Mahmoud, M.H.H. ve Shehata, M., (2006). “Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Fine Blend of Galvanization Processes”, *Separation Science and Technology*, 41:1757-1772.
- [88] Dvorak, P. ve Jandova, J., (2005). “Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Hot Dip Galvanizing Ash”, *Hydrometallurgy*, 77:29-33.
- [89] Shawabkeh, R.A., (2010). “Hydrometallurgical Extraction of Zinc from Jordanian Electric Arc Furnace Dust”, *Hydrometallurgy*, 104:61-65.
- [90] Banza, A. N., Gock, E. ve Kongolo, K., (2002), “Base Metals Recovery from Copper Smelter Slag by Oxidising Leaching and Solvent Extraction”, *Hydrometallurgy*, 67:63-69.
- [91] Nooshabadi, A.J. ve Kota, H.R., (2013). “Formation of Hydrogenperoxide by Sphalerite”, *International Journal of Mineral Processing*, 125:78-85.
- [92] Olubambi, P.A., Borode, J.O. ve Ndlovu, S., (2006). “Sulphuric Acid Leaching of Zinc and Copper from Nigerian Complex Sulphide Ore in the Presence of Hydrogen Peroxide”, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 106:765-770.
- [93] Aydoğan, S., (2006). “Dissolution Kinetics of Sphalerite with Hydrogen Peroxide in sulphuric Acid Medium”, *Chemical Engineering Journal*, 123: 65-70.
- [94] Antonijevic, M.M., Jankoviç, Z.D. ve Dimirijevic, M.D., (2004). “Kinetics of Chalcopyrite Dissolution by Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid”, *Hydrometallurgy*, 71:329-334.
- [95] Habashi, F., (1970). *Extractive Metallurgy: Hydrometallurgy. vol. 2.* New York: Gordon& Breach; 1st edition.
- [96] Crowhurst, L., Mawdsley, P.R., Perez-Arlandis, J.M., Salter, P.A. ve Welton, T., (2003), “Solvent Solute Interactions in Ionic Liquids”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5: 2790-2794.
- [97] Levenspiel, O., (1972). *Chemical Reaction Engineering.* Wiley, 2nd edition : NewYork.
- [98] Altundoğan, H.S., Boyrazlı, M. ve Tümen, F., (2002) “Konverter Curufundan Bakırın Potasyum Dikromat İle Liçinin Kinetiğinin İncelenmesi ”, 5. Uluslar Arası Kimya Kongresi (UKMK 5), Ankara 2002.
- [99] Aydogan, S., Aras, A. ve Canbazoglu, M., (2005). “Dissolution kinetics of Sphalerite in Acidic Ferric Chloride Leaching”, *Chemical Engineering Journal* 114:67-72.

- [100] Huang, J., Chen M., Chen, H., Chen, S. ve Sun, Q., (2013). "Leaching Behavior of Copper from Waste Printed Circuit Boards with Brønsted Acidic Ionic Liquid, Waste Management, (baskıda).
- [101] Gharabaghi, M., Irannajad, M. ve Azadmehr, A.R., (2013), "Leaching Kinetics of Nickel Extraction from Hazardous Waste by Sulphuric Acid and Optimization Dissolution Conditions", Chemical Engineering Research and Design, 91:325-331.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayfer KILIÇARSLAN
Doğum Tarihi ve Yeri :25.11.1984, Zonguldak
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :kilicarslanayfer@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniv.	2009
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniv.	2007
Lise	Fen Bilimleri	Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-2015	Yıldız Teknik Üniv.	Araştırma Görevlisi
2009-2011	Hitit Üniv.	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Atalay, T. S., Kılıçarslan, A., Saridede, M. N., (2015). İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları, *Metalurji*, 177,30-36.
2. Kilicarslan, A., Onol, K., Basit, S., Saridede, M.N. (2015). Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Leaching for Extraction of Copper from Chalcopyrite Concentrate, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 9 (9), 938-941.
3. Kilicarslan A., Saridede M.N. (2015). Recovery of Metallic Values from Brass Waste Using Brønsted Acidic Ionic Liquid as Leachate, *JOM*, 67(11), 2739-2746.
4. Kilicarslan A., Saridede M. N. (2015). Treatment of Industrial Brass Wastes for the Recovery of Copper and Zinc, *Separation Science and Technology*, 50:1-6.
5. Kilicarslan, A., Toptan, F., Kerti, I., Piskin, S. (2014). Oxidation of Boron Carbide Particles at Low Temperatures. *Materials Letters*, 128, 224-226.
6. Kilicarslan, A., Saridede, M. N., Stopic, S., 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.
7. Kılıçarslan, A., Kurttepe, Y., Saridede, M. N. (2013). Using of Boron Wastes in Red Brick Production. *Advanced Materials Research*, 699,223-227.
8. Kılıçarslan, A., Toptan, F., Kerti, I. (2012). Electroless nickel–phosphorus coating on boron carbide particles. *Materials Letters*, 66(1), 11-14.
9. Toptan, F., Kilicarslan, A., Karaaslan, A., Cigdem, M., Kerti, I., (2010). Processing and microstructural characterisation of AA 1070 and AA 6063 matrix B₄Cp reinforced composites, *Materials and Design*, 31, 87-91.
10. Toptan, F., Kılıçarslan, A., Kerti, I. (2010). The effect of Ti addition on the properties of Al-B₄C interface: A microstructural study. *Materials Science Forum*, 636, 192-197.
11. Kilicarslan A, Toptan F., Kerti I., (2010). Akımsız Nikel Kaplama Tekniği ve Seramik Partiküllerine Uygulanması. *Metalurji* 154 , 33-37.

Bildiri

1. A. Kilicarslan, K. Onol, S. Basit, M.N. Saridede, “Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Leaching for Extraction of Copper from Chalcopyrite Concentrate”, 17th International Conference on Chemical and Petrochemical Engineering (ICCPE 2015), 10-11 Eylül 2015, Singapur.
2. A. Kılıçarslan, M.N. Saridede, “Application of 1-Methylimidazolium Hydrogen Sulfate Ionic Liquid to the Oxidative Leaching of Copper and Zinc in Industrial Brass Dross”, *Energy Technology 2015: Carbon Dioxide Management and Other Technologies*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 144th Annual

Meeting & Exhibition, s.209-215, 15-19 Mart 15-19, 2015, Orlando, Florida, ABD.

3. T.S. Atalay, A. Kılıçarslan, M.N. Sarıdede, "Recovery of Metals from Waste Printed Circuit Boards by Leaching with 1-ethyl-3-methyl-imidazolium Hydrogen Sulfate Ionic Liquid", Energy Technology 2015: Carbon Dioxide Management and Other Technologies. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 144th Annual Meeting & Exhibition, s. 201-207, 15-19 Mart 15-19, 2015, Orlando, Florida, ABD.
4. I. Kerti, G. Sezen, A. Kılıçarslan, Dağlılar, S., "Autocatalytic Ni-P and Ni-B Deposition on SiC Ceramic Particles, TMS 2015 Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings, s. 1493-1498, 15-19 Mart 15-19, 2015, Orlando, Florida, ABD.
5. I.Kerti, G. Sezen, A. Kılıçarslan, S. Dağlılar, S., "Autocatalytic Ni-P and Ni-B Deposition on B₄C Ceramic Particles". VI. International Metallurgical Congress, Metallurgy, Materials, Environmental (MME-2014), (özet basıldı), 29 Mayıs-1 Haziran 2014, Ohrid, Makedonya.
6. A. Kılıçarslan, M.N. Sarıdede, S. Stopic, B. Friedrich, "Recovery of Copper and Zinc from Brass Wastes via Ionic Liquid Leach", European Metallurgical Conference (EMC 2013), s.1167-1171, 23-26 Haziran 2013, Weimar, Almanya.
7. A. Kılıçarslan, F. Toptan, I. Kerti, "Akımsız Nikel Kaplama Tekniği ile Bor Karbür (B₄C) Partiküllerinin Yüzey Özelliklerinin Değiştirilmesi", 4.Uluslararası Bor Sempozyumu, (IBS'09), s. 81-87, 15-17 Ekim 2009. Eskişehir, Türkiye.
8. F. Toptan, A. Kılıçarslan, A. Karaaslan, M. Çiğdem, I. Kerti, "Processing and microstructural characterisation of AA 1070 and AA 6063 matrix B₄Cp reinforced composites", 5th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2009), Symposium T Abstract Book p. 15., 28 Haziran - 3 Temmuz 2009, Singapur.
9. F. Toptan, A. Kılıçarslan, A. Karaaslan, I. Kerti, "Ti ilavesi ile Üretilen Al-B₄C Kompozitlerinde Matris/Takviye Arayüzeyinin Mikroyapısal Karakterizasyonu", 5.Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), s.1016-1020, 13-15 Mayıs 2009, Karabük-Türkiye.
10. F. Toptan, A. Kılıçarslan, I. Kerti, "The effect of Ti addition on the properties of Al-B₄C interface: A microstructural study", The V. International Materials Symposium (MATERIAIS 2009), 5-8 Nisan 2009, Lizbon, Portekiz.
12. F. Toptan, A. Kılıçarslan, I.Kerti, A. Karaaslan, M. Çiğdem, "Al-B₄C Kompozitlerin Döküm Yolu ile Üretiminde Takviye Partikül İlavesi Koşullarının Optimizasyonu", 14.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi (14.IMMC), s.1589-1595, 16-18 Ekim 2008, İstanbul-Türkiye.
13. A. Kılıçarslan, F. Toptan, I. Kerti, "Bor Karbür Tozlarının Oksidasyonu," 12. Uluslararası Malzeme Sempozyumu (IMSP'08), s.175-178, 15-17 Ekim 2008, Denizli-Türkiye.

Kitap

1. Kılıçarslan A., Sarıdede M. N., Pirinç Dökümhanelerinden Çıkan Ramatlardan Çinko Ve Bakırın Geri Kazanılması, İSO Yayın No: 2013/6, ISBN: 978-605-137-280-8 (BASILI), ISBN: 978-605-137-279-2 (ELEKTRONİK), Haziran 2013 (Kısaltılmış doktora tezi).

Proje

1. Doktora bursiyeri, Yeni Nesil İyonik Sıvıların Sentezi ve Endüstriyel Pirinç Atıklarından Metalik Değerlerin Kazanılmasında Çözücü (Liç Ajanı) ve Ekstraktant Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, TÜBİTAK Projesi, 2013-2014, Proje No:113M241.
2. Araştırmacı, Bakırlı Atıkların Hidrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesinde İyonik Sıvıların Kullanımının Araştırılması, YTÜ BAPK Projesi, 2013-2015, Proje No: 2013-07-02-KAP02.
3. Araştırmacı, Pirinç Dökümhanelerinden Çıkan Ramatlardan Çinko ve Bakırın Geri Kazanılması, ISO (İstanbul Sanayi Odası) Projesi, 2010-2012.
4. Yüksek Lisans Bursiyeri, Aşınmaya Dirençli Alüminyum Matrisli B4C Takviyeli (Min % 15) Hafif Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi, TÜBİTAK Projesi, 2007-2010, Proje No:107M338.

ÖDÜLLERİ

1. TÜBİTAK-BİDEB, 2214-Yurt Dışı Araştırma Burs Programı, 2013, RWTH Aachen University, ALMANYA (3 ay).