

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

**PİRİNÇ ATIKLARININ LIÇI VE İYONİK SIVILARIN SOLVENT
EKSTRAKSİYONDA KULLANIMININ İNCELENMESİ**

SERCAN BASİT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

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

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNÇ ATIKLARININ LİÇİ VE İYONİK SIVILARIN SOLVENT
EKSTRAKSİYONDA KULLANIMININ İNCELENMESİ**

SERCAN BASİT tarafından hazırlanan tez çalışması 25.08.15 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Muhlis Nezih Sarıdede
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Muhlis Nezih Sarıdede
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet Ekerim
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Cevat Fahir Arısoy
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma,TUBİTAK'ın 113M241 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın başından sonuna kadar her aşamasında bana öncülük eden çok değerli hocam Prof. Dr. Muhlis Nezih Sarıdede'ye teşekkür ve hürmetlerimi bir borç bilirim.

Aynı projede görev aldığımız ve bana tecrübeleriyle büyük destek olan mesai arkadaşım Arş. Gör. Ayfer Kılıçarslan'a çok teşekkür ederim.

Bu süreçte manevi desteklerini hep üzerimde hissettiğim Bursa'daki çok değerli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında manevi desteğiyle yanımda olan ve yoğun iş temposunda bana katlanan biricik eşim Nagihan Basit'e ve aramıza yeni katılan dünya tatlısı kızımız Emine Sena'ya çok derin sevgilerimi sunarım.

Ocak, 2015

Sercan BASİT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTIMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
HİDROMETALURJİ	5
2.1 Liç İşlemi.....	6
2.1.1 Potansiyel-pH Diyagramları	8
2.1.2 Liç Yöntemleri	12
2.1.3 Çözünme Mekanizmaları	16
2.2 Solvent Ekstraksiyon	19
2.2.1 İlkeler	21
2.2.2 Solvent Ekstraksiyonun Kimyası	22
2.2.3 İyonik Sıvılar	23
2.2.4 Ekstraktant Özellikleri.....	26
2.2.5 Seyrelticiler	27
2.2.6 Yapılarına Göre Ekstraktant Çeşitleri.....	27
2.2.6.1 Asidik Ekstraktanlar	27
2.2.6.2 Şelat Yapılı Ekstraktantlar	27

2.2.6.3 İyon Birleşmesine Bağlı Ekstraktantlar.....	28
2.2.7 Ekstraksiyon Maddelerine Göre Ekstraksiyon Çeşitleri.....	28
2.2.8 Dağılım Katsayısı.....	28
2.2.9 Solvent Ekstraksiyon Ekipmanları.....	31
2.2.10 Solvent Ekstraksiyon Yöntemi İle Bakır Eldesi.....	33
BÖLÜM 3	
PIRİNÇ ÜRETİMİ VE ATIKLARINDAN GERİ KAZANIM.....	35
3.1 Pirinç Üretimi.....	35
3.2 Pirinç Üretiminde Ortaya Çıkan Atıklar.....	37
3.2.1 Baca tozları.....	37
3.2.2 Ramat Tozları.....	37
3.3 Pirinç Atıklarının Geri Kazanımı.....	37
3.3.1 Pirometalurjik Yöntemle Geri Kazanım.....	38
BÖLÜM 4	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
4.1 Atıkların Analizleri.....	41
4.1.1 Atıkların Kimyasal Analizi.....	42
4.1.2 Atıkların Mineralojik (Faz) Analizi.....	43
4.2 Sülfürik Asit Liçi Deneyleri, Analiz ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	43
4.3 Solvent Ekstraksiyon Deneyleri.....	45
BÖLÜM 5	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	49
5.1 Liç Deney Sonuçları.....	49
5.1.1 Sıcaklığın ve Sürenin Etkisi.....	49
5.1.2 Sülfürik Asit Molaritesinin Etkisi.....	51
5.1.3 Hidrojen Peroksit İlavesinin Etkisi.....	55
5.1.4 Karıştırma Hızının Etkisi.....	56
5.1.5 Katı/sıvı Oranının Etkisi.....	58
5.2 Solvent Ekstraksiyon Deney Sonuçları.....	59
5.2.1 Çözelti pH Değerinin Ekstraksiyon Verimine Etkisi.....	59
5.2.2 Ekstraktant Miktarının Ekstraksiyon Verimine Etkisi.....	63
5.2.3 Çalkalama Süresinin Ekstraksiyon Verimine Etkisi.....	66
BÖLÜM 6	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	81

SİMGE LİSTESİ

M	Molar(m/l)
Cu	Bakır
Zn	Çinko
Fe	Demir
Al	Alüminyum
Pb	Kurşun
Cd	Kadmiyum
Fe	Demir
°C	Santigrad Derece
kPa	Kilopaskal
H	Hidrojen
E	Potansiyel (V)
O	Oksijen
D	Dağılım katsayısı
V	Hacim
ml	Mililitre
T	Sıcaklık

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
ACN	Asetonitril
[Bmim][PF ₆]	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
[C ₄ mim][PF ₆]	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluoro-phosphate
H ₂ O ₂	Hidrojenperoksit
İL	İyonik likid
iS	İyonik sıvı
M, Me	Metal
[MTOA+][Cl]	Methyltrioctylammonium cholired
[omim+][BF ₄]	1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate
TBCP	26,28-dihydroxy-p-tert-butylcalix[4]arene
XRD	X-ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Genel bir hidrometalurjik kazanım akım şeması	6
Şekil 2.2 Genel liç akım şeması [8]	7
Şekil 2.3 Suyun potansiyel-pH diyagramı [12]	9
Şekil 2.4 Metalin saf suda çözünmesi [11].....	9
Şekil 2.5 Zn-H ₂ O potansiyel-pH diyagramı [13].....	11
Şekil 2.6 Cu-H ₂ O potansiyel-pH diyagramı [14]	12
Şekil 2.7 Yerinde liç işlemi [18]	13
Şekil 2.8 Yığın liç işlemi [19]	14
Şekil 2.9 Karıştırma liç [21].....	15
Şekil 2.10 Otoklav liçi [22].....	15
Şekil 2.11 Kavurmayı takiben basınçlı asit liçiyle kalkopirit cevherinden bakır üretimi için önerilen akım şeması [24]	16
Şekil 2.12 Küçülen çekirdek modeli [25]	18
Şekil 2.13 Küçülen partikül modeli [25]	18
Şekil 2.14 Solvent ekstraksiyon akış şeması ve solvent çevrimi [13].....	22
Şekil 2.16 Bir iyonik sıvının metal ekstraksiyon mekanizmasının şematik gösterimi(M=Cu) [29].....	25
Şekil 2.17 Bis(acetylacetonato)bakır(II) kompleks yapısı (tek kristal X-ray diffraksiyon) [31].....	27
Şekil 2.18 pH'ın dağılım oranına etkisi [13]	30
Şekil 2. 19 Kule tipi solvent ekstraksiyon sistemi [26]	31
Şekil 2.20 Karıştırıcı-çöktürücü(mikser-settler) tipi solvent ekstraksiyon sistemi [32] ..	32
Şekil 2.21 Bakırın solvent ekstraksiyonuyla üretiminin akım şeması [34]	34
Şekil 3.1 Pirinç üretimi akış şeması [35].....	36
Şekil 3.2 Çinkonun pirometalurjik olarak geri kazanımı için geliştirilmiş bir akış şeması [35].....	38
Şekil 3.3 Pirinç Curufundan Bazı Metallerin Kademli olarak ayrılmasını gösteren örnek şema [35]	40
Şekil 4.1 Analiz öncesi atıkların fiziksel olarak homojenleştirilmesinde kullanılan ayırma cihazı	42
Şekil 4.3 Sülfürik asit liç işleminde kullanılan deney düzeneği	44
Şekil 4.4 Liç işleminde belirli periyotlarda alınıp filtrelenen numuneler	44
Şekil 4.5 Liç işlemi sırasında reaktörde görülen ve süzgeç kağıdında kalan artık.....	45
Şekil 4.6 Liç işleminden elde edilen solvent ekstraksiyonda kullanılan çözeltiler	46

Şekil 4.7 Ekstraksiyon işleminin gerçekleştirildiği ayırma hunileri ve çalkalayıcı	46
Şekil 4.8 Ekstraksiyon sonrası sıvıların faz ayrımı için bekletilmesi	47
Şekil 4.9 Ekstraksiyon sonrası organik fazdan ayrılmış sulu çözelti	47
Şekil 5.1 Sıcaklığın değişiminin bakır liç verimine etkisi	49
Şekil 5.2 Sıcaklık değişiminin çinko liç verimine etkisi	50
Şekil 5.3 Sülfürik asit molaritesinin bakır liç verimine etkisi.....	51
Şekil 5.4 Sülfürik asit molaritesinin çinko liç verimine etkisi	52
Şekil 5.5 Sülfürik asit molaritesinin bakır liç verimine etkisi (H_2O_2 :1M, T: 60°C).....	53
Şekil 5.6 Sülfürik asit molaritesinin çinko liç verimine etkisi (H_2O_2 :1M, T: 60°C)	54
Şekil 5.7 Hidrojenperoksit molaritesinin bakır liç verimine etkisi (H_2SO_4 :1M, T: 60°C) ..	55
Şekil 5.8 Hidrojenperoksit molaritesinin çinko liç verimine etkisi (H_2SO_4 :1M, T: 60°C) ..	56
Şekil 5.9 Karıştırma hızının süreye bağlı olarak bakır liç verimine etkisi	57
Şekil 5.10 Karıştırma hızının süreye bağlı olarak çinko liç verimine etkisi.....	57
Şekil 5.11 Katı/sıvı oranının süreye bağlı olarak bakır liç verimine etkisi	58
Şekil 5.12 Katı/sıvı oranının süreye bağlı olarak çinko liç verimine etkisi.....	59
Şekil 5.13 Cu ekstraksiyon verimine başlangıççözelti pH'nın etkisi.....	60
Şekil 5.14 Zn ekstraksiyon verimine başlangıç çözelti pH'nın etkisi	60
Şekil 5.15 Cu ekstraksiyon verimine çözelti pH'nın etkisi (5ml ACN-Su-Dithizone).....	61
Şekil 5.16 Zn ekstraksiyon verimine çözelti pH'nın etkisi(5ml ACN-Water-Dithizone) ..	62
Şekil 5.17 Ekstraktant miktarı değişiminin Cu ekstraksiyon verimine etkisi (pH=1,9)....	63
Şekil 5.18 Ekstraktant miktarı değişiminin Zn ekstraksiyon verimine etkisi (pH=1,9)....	64
Şekil 5.19 Ekstraktant miktarı değişiminin kompleks varlığında Cu ekstraksiyon verimine etkisi.....	65
Şekil 5.20 Ekstraktant miktarı değişiminin kompleks varlığında Zn ekstraksiyon verimine etkisi.....	65
Şekil 5.21 Çalkalama süresinin Cu ekstraksiyon verimine etkisi.....	66
Şekil 5.22 Çalkalama süresinin Zn ekstraksiyon verimine etkisi	67
Şekil 5.23 Çalkalama süresinin kompleks varlığında Cu ekstraksiyon verimine etkisi....	67
Şekil 5.24 Çalkalama süresinin kompleks varlığında Zn ekstraksiyon verimine etkisi....	68
Şekil 5.25 MTOACI veBmimPF6 iyonik sıvı miktarı artışının Cu ve Zn ekstraksiyon verimine etkisi.....	68
Şekil 5.26 Çalkalama süresinin Cu ve Zn ekstraksiyon verimine etkisi a)MTOACI, b)BmimPF6.....	69
Şekil 5.27 Ortam pH'ı etkisinde Cu ekstraksiyon verimine genel bakış	70
Şekil 5.28 Ortam pH'ı etkisinde Zn ekstraksiyon verimine genel bakış	70
Şekil 5.29 Ekstraktant miktarı etkisinde Cu ekstraksiyon verimine genel bakış	71
Şekil 5.30 Ekstraktant miktarı etkisinde Zn ekstraksiyon verimine genel bakış	71
Şekil 5.31 Çalkalama süresi etkisinde Cu ekstraksiyon verimine genel bakış.....	72
Şekil 5.32 Çalkalama süresi etkisinde Zn ekstraksiyon verimine genel bakış	72

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Solvent ekstraksiyon ile ticari olarak kazanılan bazı metaller	19
Çizelge 2.2 Solvent ekstraksiyon uygulamalarının bazı metaller için ilerleyişi [26].....	20
Çizelge 4.1 Atıkların kimyasal analizi (%)	42
Çizelge 4.2 Solvent ekstraksiyonda kullanılacak solüsyonların başlangıç Cu ve Zn içerikleri.....	45

**PIRİNÇ ATIKLARININ LİÇİ VE İYONİK SIVILARIN SOLVENT
EKSTRAKSİYONDA KULLANIMININ İNCELENMESİ**

Sercan BASİT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Muhlis Nezih SARİDEDE

Günümüzde tüm dünya ülkelerini ilgilendiren konuların başında atıklardan geri kazanım, enerji kaynaklarının verimli kullanımı ve çevre kirliliğine karşı önlemler gelmektedir. Aslına bakılırsa bu üç kriter birbirinden bağımsız değil hatta birbirini birinci dereceden ilgilendiren konulardır. Çünkü atıklardan geri kazanım enerji tasarrufunu doğrudan etkilemekte ve çevre kirliliğini önlemede en etkili yollardan birini oluşturmaktadır. Bu bağlamda dünyadaki en büyük sektör madencilik ve metalurjidir.

Geleneksel yöntemlerin yukarıda saydığımız kriterlere yeterince cevap verememesi bilim insanlarını daha verimli ve çevreyle dost prosesler ve malzemeler geliştirmeye yöneltmiştir. Bu doğrultuda en başarılı alternatiflerden biri geri kazanım sektöründe geleneksel pirometalurjiye alternatif olarak hidrometalurjinin geliştirilmesidir. Hidrometalurjinin atıklardan (hurda, curuf, baca tozu vb) kazanımında pirometalurjiye olan üstünlüğü onu bu sektörde daha da yukarıya taşımıştır. Hidrometalurji prosesi de günden güne kendini yenilemekte ve çevreyle daha uyumlu üretim yöntemleri sunmaktadır. Bu yeniliklerin başında yeni nesil kimyasallar gelmektedir. İyonik sıvı olarak da adlandırılan bu yeni nesil çözücüler 100°C'nin altında sıvı kalabilen ergiyik tuzlar olarak genel bir tanım yapılsa da, son dönemde oda sıcaklığında dahi sıvı olarak kullanılabilen kimyasallar olarak ön plana çıkmaktadırlar. Moleküler yapıda olmamaları ve iyonik karakter göstermeleri sebebiyle yeni bir çözücü sınıfını temsil etmektedirler. Bu sıvılar genellikle organik ya da inorganik anyonlar ile organik olmayan katyonlardan oluşmaktadırlar. Hidrometalurjinin en önemli basamaklarından olan liç ve solvent

ekstraksiyonda başarı ile kullanılabilen çevreci özelliğiyle yeşil çözücüler olarak bilinen bu iyonik sıvılar eşsiz fiziksel özellikleriyle geleneksel çözücülerin yerini almaktadırlar.

Bu çalışmada pirinç atıklarında bulunan önemli miktardaki bakırve çinkonun hidrometalurjik yollarla geri kazanımı, klasik asit liçi ve ardından alternatif ekstraktant olarak iyonik sıvı kullanılan solvent ekstraksiyon işlemi uygulanarak incelenmiştir. Bu amaçla önce sülfürik asit liç deneyleri oksitleyici kullanılan ve kullanılmayan durumlarda uygulanmıştır. Liç deneylerinde; süre (15-180 dk), sıcaklık(25°C-40°C-60°C-80°C), asit molaritesi(0,5 -1-2 - 3M), oksidan ilvesi(hidrojenperoksit), karıştırma hızı(150 - 300 - 450 - 600 dev/dk) ve katı/sıvı oranı(10 -20 -50-100 g/l) parametreleri incelenmiştir.

Deneyler sonucunda bakır ve çinko verimine sıcaklık artışının önemli oranda katkısı olduğu gözlenmiştir. Bu deneylerde 80°C de çinko liç verimi %100'e ulaşmıştır.Liç süresinin artması Zn liç verimini pozitif yönde etkilerken, Cu liç verimini diğer etkenlere de bağlı olarak ya düşürmüş yada sabit kalmasını sağlamıştır.Her iki metal liçi için 1M'lıksülfürik asit konsantrasyonun yeterli olduğu saptanmıştır. Oksidan kullanımı Cu liç verimini önemli oranda artırmıştır. Böylece liç işleminde oksidan kullanımının verimleri olumlu etkilediği saptanmıştır.

Liç deneylerinden elde edilen solüsyonlara iyonik sıvı kullanılarak solvent ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Solvent ekstraksiyonda bakır ve çinkoya olan ilgileri bilinen 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate(BmimPF6) ve methyltrioctylammonium cholired(MTOACl) iyonik sıvılarıyla geleneksel çözücü kloroform ekstraktant olarak kullanılmıştır. Her bir ekstraktant önce saf halde kullanılarak ekstraksiyon performansları ölçülmüş, daha sonra BmimPF6 ve kloroform, ditizon ve asetonitril ilekompleks oluşturularak ekstraksiyon verimleri incelenmiştir. Solvent ekstraksiyon deneylerinde çözelti pH'ı(0,25-1,02- 1,9 - 5,02),ekstraktant miktarı değişimi(1, 2 ve 4ml) ve çalkalama süresi(5, 15, 30 dk) parametre olarak incelenmiştir.

Solvent ekstraksiyon deneylerinde optimum pH=1,9 olarak belirlenmiştir. Ekstraktant artışının ekstraksiyon verimine çok ciddi bir etkisi olmamış her iki metal için de 1ml yeterli görülmüştür. Sürenin incelendiği deneylerde en yüksek değerler 15dk'lık çalkalama süresinde elde edilmiştir. Çalışmada yeni nesil iyonik sıvılar ile geleneksel solvent olan klorofom deneyleri kıyaslandığında verim değerlerinin genellikle birbirlerine çok yakın ya da iyonik sıvıların bir miktar daha yüksek olduğu görülmüştür. Deneyler sonunda yeni nesil iyonik sıvıların solvent ekstraksiyonda -geleneksel solventlerin sağlık ve çevreye zararları da göz önüne alınarak- başarıyla uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Liç işlemi, solvent ekstraksiyon, iyonik sıvı, pirinç atıkları, geri kazanım, bakır, çinko.

LEACHING OF BRASS WASTE AND INVESTIGATION OF THE USE OF IONIC LIQUIDS IN SOLVENT EXTRACTION

Sercan BASİT

Department of Metallurgical and Material Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE

Nowadays, recycling of waste, the efficient use of energy resources and measures against environmental pollution are the most important issues concerning all countries of the world. Infact, these three criteria are not independent from each other, but rather are issues that concern each other in the first degree. Because, recuperation from waste affects directly energy saving and also this topic is one of the most important issue to prevent environmental pollution. In this context, mining and metallurgy are the largest sector in the world.

Because of traditional methods could not respond sufficiently to the criteria mentioned above, scientist have directed to develop more efficient and environment-friendly processes and materials. In this direction, one of the most succesful way about recovery sector is hydrometallurgy as an alternative to conventional pyrometallurgy. Superiority about achievements of the residues and environmentalism against pyrometallurgy have taken hydrometallurgy further up in this sector. Also Hydrometallurgy processes renews itself day by day, and offers more environment-friendly production methods. At the beginning of this innovation new generation chemicals have remarked. Although this new generation chemicals called ionic liquids are described (molten) as salts that are liguid at below 100°C, recently they have come to the forewith they can be used as liquid at room temperature. They represent a new class of solvents with nonmoleculer and ionic character. This liquids are known as geren solvents because environmental feature are generally composed of organic cations with organic or inorganic anions. Ionic liquids can be used successfully in the two most important steps of hydrometallurgy leaching and solvent extraction.

Furthermore these green solvents have superseded traditional solvents with unique physical properties.

In this study, recovery of sufficient amount of Cu and Zn in brass waste via hydrometallurgical route are examined by applying the leaching in different media and solvent extraction with alternative extractants. For this purpose at first stage we apply the sulfuric acid leaching experiments in presence and absence of oxidizing agent. Leaching time (15-180dk), temperature (25°C-40°C-60°C-80°C), molarity of acid (0,5 - 1-2 and 3M), oxidant addition (hydrogen peroxide), stirring speed (150 - 300 - 450-600rpm) and solid/liquid rate (10 - 20 - 50-100 g/l) are investigated in this study.

After the leaching experiments it is noticed that copper and zinc solubility is directly related to temperature. The recovery rate of copper and zinc increases with increasing temperature. In this research zinc leaching yield is reached to 100% at 80°C. Despite the leaching time affects Zn leaching rate in the positive direction, Cu leaching rate either decreases or remains stable during leaching time. The amount of sulfuric acid 1M concentration is determined to be sufficient for both metal leaching. Using of oxidant enhanced the Cu recovery more than zinc recovery but in general using of oxidant affected all yield rate positively.

Solvent extraction experiments are performed the solution obtained from the leaching. Ionic liquids 1 - Butyl - 3 - methylimidazolium hexafluorophosphate (BmimPF₆) and methyltrioctylammonium chloride (MTOACl) which are known to be related to copper and zinc anion are used for solvent extraction experiments and a traditional solvent chloroform is also used for comparison of yield. Firstly these solvent are applied as pure and then BmimPF₆, chloroform are used as complex with dithizone and acetonitrile. In solvent extraction experiment, pH (0,25-1,02-1,9 and 5,02), amount of extractant (1, 2 and 4ml) and shaking time (5, 15, 30min) are investigated.

After solvent extraction tests, the optimum pH=1,9 is determined. Increasing amount of extractants has no serious effect on the both Cu and Zn extraction. It is realized that for two metals, 1ml of extractant is also sufficient. According to agitation time, the highest values are obtained at the period of 15min agitation. At the end of the experiment it is concluded that a new generation ionic liquids can be applied successfully in the solvent extraction.

Keywords: Leaching, solvent extraction, ionic liquid, brass dross, recovery, copper, zinc.

1.1 Literatür Özeti

Bakır ve çinko metallerine olan talebin günden güne artması ve yer kabuğundaki zengin cevherlerin tükeniyor olması bilim dünyasını bu noktada alternatif olarak ikincil kaynaklardan yararlanmaya zorlamaktadır. Ayrıca bu metallerin cevherinden üretiminde günümüzde bilinen geleneksel pirometalurjik yöntemlerin kullanılıyor olması curuf ve katı atık miktarını her geçen gün artırmakta ve çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir. Bu bağlamda ikincil kaynaklardan yani yeterli metal içeriğine sahip artıklardan hidrometalurjik kazanım, sektörün karşı karşıya kaldığı bu problemin çözümünde kaçınılmaz bir adım olarak karşımıza çıkmaktadır. Böylelikle hem ekonomi sağlanmış olacak hem de çevre kirliliği önlenmiş olacaktır [1][2].

Liç işlemi hidrometalurjik üretim kademelerinin cevher hazırlamadan sonraki ilk basamağıdır. İkincil aşamada en çok ilgi gören yöntem olan solvent ekstraksiyondaki yeni gelişmeler oldukça değer arz etmektedir. Bunlardan en önemlisi eşsiz kimyasal ve fiziksel özellikleriyle son zamanlarda ilgi odağı olan; sentez, ayırma ve elektrokimyada umut vadeden oda sıcaklığı iyonik sıvıdır. Bu iyonik sıvılar geniş bir yelpazede çözünme özelliği göstererek organiklerde, organometaliklerde ve inorganik bileşiklerde çözünebilmektedir. Ayrıca çok düşük buhar basıncı ve çok iyi termal stabilite göstererek hidrometalurjinin önemli bir kademesi olan solvent ekstraksiyon için çok önemli materyaller haline gelmişlerdir.

2011 yılında Aktaş tarafından yapılan "Oksitli bakır cevherlerinden bakır kazanımı" isimli çalışmada malahit cevheri sülfürik asit ile liç edilerek bakır içeriğinin kazanımı

amaçlanmıştır. Çalışmada katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu, süre ve karıştırma hızı parametreleri analiz edilmiştir. En iyi sonuç 0,3M asit konsantrasyonunda 1/5 katı-sıvı oranıyla 1 saatlik sürede elde edilmiştir(%90) [3].

2012 yılında I.M.Ahmed ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir başka liç çalışmasında hammadde olarak pirinç cürufu kullanılmıştır. Cu ve Zn kazanımı için sülfürik asit uygulanmış, karışımda Fe ve Al'nin hidroksit olarak çökeltisi elde edilmiştir. Çalışma boyunca karıştırma hızı, liç süresi, asit konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri özellikle incelenmiştir. Çalışma sonunda Cu ve Zn'nun ikincil kaynaktan başarıyla kazanılabildiği görülmüştür. Cu ve Zn sırasıyla %99 ve %95 verim oranlarında liç edilmiştir. Deneylerde küçülen tane modeli ortaya konmuş ve reaksiyon kontrol mekanizmaları incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre bir ayırma metodu ve bir akış şeması geliştirilmiş böylelikle Cu, Zn, Fe, Al ve silika jel curuftan ayrılmıştır [1].

Bir diğer liç çalışmasında A.N. Banza vd.(2002)bakır cürufunun amorf yapısından dolayı sülfürik asitle etkili bir liç yapılamayacağına, mevcut silika jelin liç çözeltisinin viskozitesini önemli oranda artırdığına değinmiştir. Filtrasyonu zorlaştırdığından ve solvent ekstraksiyon için kirlilik oluşturduğundan bahsetmektedirler. Açık atmosferde 100 mikron altında tane boyutlarında gerçekleştirilen deneylerde bu problemin, liç işleminin hidrojen peroksit altında yapıldığında giderildiğini ayrıca eşzamanlı olarak demirin okside edilip ortamdan uzaklaştırılabildiğini göstermişlerdir [4].

Oda sıcaklığı iyonik sıvıları birçok yeni ve üstün özellikleri nedeniyle; yeni bir solvent olarak geleneksel organik solventlerin yerine; organik sentezlerde, solvent ekstraksiyonunda ve elektrokimyada kullanılmaya başlanmıştır. 2003 yılında Guor-Tzo Wei ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada tipik oda sıcaklığı iyonik sıvısı [C₄mim][PF₆] ağır metallerin solvent ekstraksiyonunda alternatif solvent olarak kullanılmıştır. Organik solvent olan kloroformla kıyas edilen çalışmada ditizon metal şelatör olarak kullanılmış metal-ditizon kompleksi oluşturularak metallerin sulu fazdan [C₄mim][PF₆] fazına alınması sağlanmıştır. pH kontrolünde gerçekleştirilen deneylerde başlangıç metal konsantrasyonu, kullanılan solventin seçiciliği ve pH etkisi incelenmiştir. Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının bulunduğu bir komplekste pH=2 iken yalnız Cu²⁺ iyonunun ekstrakte edildiği gözlenmiştir. Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının bulunduğu

ortamda pH=1,9 iken Cu^{2+} iyonları yaklaşık %97 oranında ekstrakte edilebilmiştir. Cd^{2+} iyonlarının ise sulu fazda kaldığı görülmüştür. Yapılan çalışmada $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ iyonik sıvısının ağır metallerin solvent ekstraksiyonunda geleneksel organik sıvıların(kloroform) yerine kullanılmasının umut verici olduğu sonucuna varılmıştır [5].

2012 yılında A.P. de los Rios ve ekibi tarafından yapılan bir başka çalışma, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının hidroklorik sulu çözeltide imidazolyum ve amonyum bazlı iyonik sıvıların tek başına ekstraksiyon ajanı olarak kullanılmasını içermektedir. Seçici bir ekstraksiyon için optimum koşullar oluşturmak amaçlanmıştır. Çalışmada iyonik sıvı kompozisyonu, başlangıç metal konsantrasyonu ve asit konsantrasyonu analiz edilmiştir. $[\text{omim}^+][\text{BF}_4]$ iyonik sıvısı Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını Fe^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına göre seçici olarak ekstrakte ederken, $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ iyonik sıvısı ile Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının neredeyse tamamının sulu fazdan ekstrakte edilebildiği anlaşılmıştır. Analiz edilen metaller için başlangıç metal iyon konsantrasyonunun yükselmesi ile ekstraksiyon veriminin düştüğü görülmüştür. HCl konsantrasyonunun yüksek olması ise Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının ekstraksiyonunu gözle görülür derecede artırmıştır. Bu çalışma iyonik sıvıların solvent ekstraksiyonda yeşil solvent olarak kullanılabileceğini göstermiştir [6].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışma pirinç curuflarındaki bakır ve çinko içeriğinin sülfürik asit liçi ile sulu çözeltiliye alınması ve yeni nesil solventler olarak bilinen iyonik sıvıların solvent ekstraksiyonu sonucu çözeltili konsantrasyonunun yükseltilerek metal kazanımına uygun hale getirilmesini ve bu iki prosese etki eden parametrelerin optimizasyonunu kapsamaktadır.

Bu amaçla liç işlemi için çözücü ortam olarak sülfürik asit kullanılmış, oksidant ilavesiyle (hidrojenperoksit - H_2O_2) oksitleyici liçin etkisi de incelenmiştir. Solvent ekstraksiyonda iki ayrı yeni nesil iyonik sıvı ve geleneksel bir solvent olan kloroform ile deneyler yapılmıştır. Böylece ideal liç ve ekstraksiyon şartları belirlenmeye çalışılmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada pirinç curufuna sülfürik asit liçi uygulanarak, oksidant varlığında en yüksek liç verimi elde edilmeye çalışılacak, bu liç solüsyonları stoklanıp yeni nesil iyonik sıvılarla solvent ekstraksiyonu yapılacak ve bu sıvıların geleneksel organik çözcülerle rekabet edebilirliği gösterilecektir. Bu sayede daha az çevre kirliliğiyle daha verimli üretim için yeterli metal konsantreleri elde edilecektir.

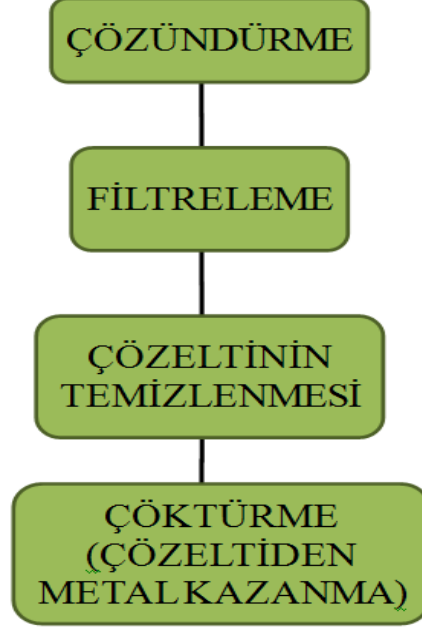
Çalışmada literatürden farklı olarak solvent ekstraksiyon parametreleri belirlenirken metal tuzlarından elde edilen yapaysolüsyonlar değil gerçek liç solüsyonları kullanılmıştır. Diğer yandan solvent ekstraksiyon için seçilmiş olan iyonik sıvılar birçok çalışmada olduğu gibi hidroklorik asit içeren çözelti ile değil sülfürik asit çözeltisi ile muamele edilmiş ve söz konusu asit için farklı parametreler incelenmiştir.

HİDROMETALURJİ

Hidrometalurji su anlamına gelen 'hydro' ve metal üretimi anlamına gelen 'metallurgy' kelimelerinin birleşimiyle oluşmuş, metallerin cevherlerinden veya atık gibi ikincil ürünlerinden kazanımını amaçlayan bilim dalı ve metodlar bütünüdür. Bu nedenle hidrometalurji; metaller, metal tuzları veya metallerin diğer bileşiklerinin sulu veya sulu olmayan çözeltiler kullanarak kimyasal reaksiyonlar ile elde edildiği ekstraksiyon yöntemleri içerir. Normal koşullarda hidrometalurjik yöntemler 25-250°C arasında gerçekleştirilir ve basınç birkaç kilopaskaldan 5000 kPa'a kadar değişir.

Modern anlamda diyebileceğimiz hidrometalurji dinamikleri 19. Yüzyılın sonlarında ancak kendini gösterebilmiştir. Altın için siyanürleme ve Al üretimi için Bayer prosesinin keşfinin yanında Uranyum kazanımında kullanılmaya başlanan iyon değişimi ve solvent ekstraksiyon bu dönemin yapı taşlarıdır. Hidrometalurji artık birçok alanda pirometalurji ile başarıyla rekabet edebilmektedir. Pirometalurjiye karşı en büyük artışı pirometalurjik değerlendirilmesi çok pahalı olan düşük tenörlü cevherler hidrometalurjik yöntemlerle daha ekonomik biçimde değerlendirilebilmektedir. Bunun yanında izabe ara ürünleri ve matların değerlendirilmesinde aranan yöntem hidrometalurjidir[7].

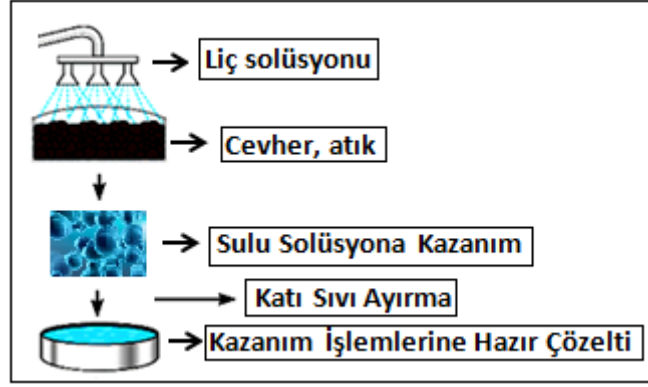
Metalurjik açıdan güncel çalışmalarda hidrometalurji yöntemleri birçok farklı hammaddeden metal üretiminde kullanılmaktadır. Bakır, çinko, nikel ve alüminyum üretiminde pirometalurji ile başarılı bir şekilde rekabet edebilmektedir. Şekil 2.1 de hidrometalurjik yöntemin genel bir akım şeması verilmiştir.



Şekil 2. 1 Genel bir hidrometalurjik üretim akım şeması

2.1 Liç İşlemi

Liç işlemi; yapısında değerli metal veya metaller içeren bir başlangıç malzemesinin sulu ya da susuz sıvı reaktanlarla muamelesi sonucu metallerin çözeltilmesi işlemidir. Bu başlangıç malzemesi metalin cevheri ya da konsantresi olabileceği gibi hurdası, döküm sonrası curufu gibi ikincil kaynaklar da olabilir. İşlem sonucunda elde edilen metal açısından zengin çözeltili, farklı işlemlere tabi tutularak metal geri kazanımı için işlenir. Eğer solüsyon yeterli konsantrasyonda ve safsızlıkta değilse metal kazanımından önce bunlar giderilmelidir. Hidrometalurjik yollarla metal üretiminde kırma-eleme-öğütme gibi cevher hazırlama işlemlerinin uygulanmasından sonraki aşama liç prosesidir [3]. Bu metotta cevher, konsantre yada cüruf uygun bir kimyasalla reaksiyona sokularak barındırdığı arzu edilen değerli metal içeriği çözeltilmeye alınır. Liç işleminde kullanılacak çözücüye; çözücünün maliyetine, cevherin kimyasal ve fiziksel özelliklerine, etkileşimde bulunup çözeltilmeye alacağı metale olan seçiciliğine bakılarak karar verilir. Şekil 2.2’de genel liç akım şeması görülmektedir.



Şekil 2. 2 Genel liç akım şeması [8]

Liç prosesinde üç temel gereklilik söz konusudur. Bunlar:

Seçimli olması: Cevherden kazanılmak istenen değerli minerallerin gang minerallerine göre selektif olarak reaktifin etki etmesidir. Bu durumda daha az reaktif sarfiyatıyla maliyet düşürülmekte aynı zamanda devamındaki prosesler için temiz bir çözelti elde edilmektedir.

Hızlı olması: Kurulacak tesisin hacmini doğrudan etkileyen bir parametredir. Liçleşimi ne kadar hızlı gerçekleştirilirse cevherin tesiste kalma süresi de o oranla azalacaktır.

Etkin olması: Liç işlemlerinin etkinliği bütün bir hidrometalurjik üretim maliyetini doğrudan etkilemektedir. İstenilen metalin çözeltilmeye alınmasında reaktiften uygun ortam şartlarına kadar yüksek randımanlı bir işlem gerçekleştirilmelidir [9].

Liç işleminde katı bir hammadde sıvı çözücü ile muamele edilir. Bu esnada katı çözünürken mineral içerisinde bulunan ve değer taşıyan metaller çözeltilmeye alınır. Ancak çoğu durumda bu reaksiyon ortamında çözünmüş gazlar da bulunduğundan reaksiyon ortamında katı, sıvı ve gaz fazlarından üçü de bulunur [10]. Liç işleminde su, asit, tuz, baz ve yeni teknolojiler sayesinde oda sıcaklığı iyonik sıvıları çözücü olarak kullanılabilir.

Hidrometalurjik işlemler genellikle düşük sıcaklıkta ve atmosferik basınçta gerçekleştirilir. Hatta basınç altında yapılan liç işlemlerinde dahi sıcaklık pirometalurjik işlemlere nazaran oldukça düşüktür. Bu yüzden hidrometalurjide kinetik olaylar pirometalurjiye göre çok daha önemlidir. Bu bağlamda Liç işlemini düşündüğümüzde katının çözünmesi en temel esastır. Bu doğrultuda ilk aşama dikkatli bir termodinamik

incelemeyle hangi kimyasal proseslerin eş zamanlı yürüdüğünü belirlemek ve stabil olan durumları ortaya çıkarmaktır. Bu çalışma için grafiksel öğeler çok faydalıdır.

2.1.1 Potansiyel-pH Diyagramları

Liç işlemiyle ilgili Pourbaix tarafından bulunan potansiyel-pH diyagramları oldukça faydalıdır. Metal ve su arasında termodinamik ve elektrokimyasal eşitlikleri içeren, elektrod potansiyeli ve pH fonksiyonu olarak termodinamik açıdan stabil fazları incelemeye yarayan bu diyagramlar

- Reaksiyonun yönünü öngörmede,
- Reaksiyon ürünlerini tahmin etmede,
- Reaksiyonun oluşmasına yada önlenmesine yönelik ortam şartlarını belirlemede,

oldukça kolaylık sağlarlar.

Suyun tek başına potansiyel-pH diyagramını incelersek (Şekil 2.3):

Hidrojen çıkışı:



$$E_{H_2} = 0,00 - \frac{0,059}{2} \left[\log P_{H_2} - (\log a_{H^+})^2 \right]$$

$$= 0,00 - 0,059 pH \text{ (1 atm basınç altında)} \quad (2.2)$$

$$= -0,03 - 0,059 pH \text{ (10 atm basınç altında)} \quad (2.3)$$

Oksijen çıkışı:



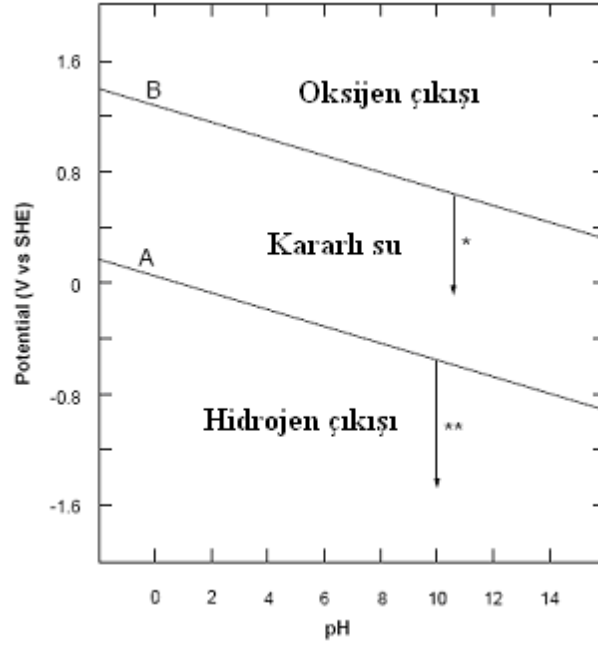
$$EO_2 = 1,23V$$

$$EO_2 = 1,23 + \frac{0,059}{2} \log (P_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2$$

$$= 1,23 - 0,059 pH \text{ (1 atm basınç altında)} \quad (2.5)$$

$$= 1,23 + 0,015 - 0,059 pH \text{ (10 atm basınç altında)} \quad (2.6)$$

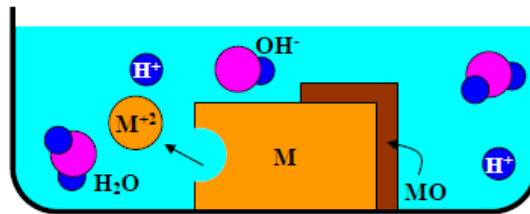
[11]



Şekil 2. 3 Suyun potansiyel-pH diyagramı [12]

Hesaplamalardan (2.1-2.6) ve diyagramdan(Şekil2.3) açıkça görüldüğü üzere basınç artışı su kararlılık aralığını arttırmaktadır. Su sadece belirli oksidasyon ve redüksiyon potansiyel sınırları arasında stabildir. Bu sınırlar aşıldığında O_2 ve H_2 çıkışı başlar. Potansiyel, oksijen çizgisini aştığında sudan oksijen çıkışı başlar benzer şekilde hidrojen çizgisi aşıldığında sudan hidrojen çıkışı gözlenir. Potansiyel-pH diyagramları oluşturmada dikkat edilmesi gereken şey metal iyon konsantrasyonunun doğru seçimidir [13].

Metal-su sistemi: Temel olarak $25^\circ C$ de saf su içinde M^{2+} iyonuna çözüldüğü düşünülen bir metal için Şekil 2.4 ve eşitlikler (2.7-2.9) aşağıdaki gibidir.



Şekil 2. 4 Metalin saf suda çözünmesi [11]



$$\begin{aligned} E_{M^{2+}/M}^o &= E_{M^{2+}/M}^o + \frac{0,059}{2} \log a_{M^{2+}} \\ &= E_{M^{2+}/M}^o + 0,0295 \log 10^{-6} \end{aligned} \quad (2.8)$$



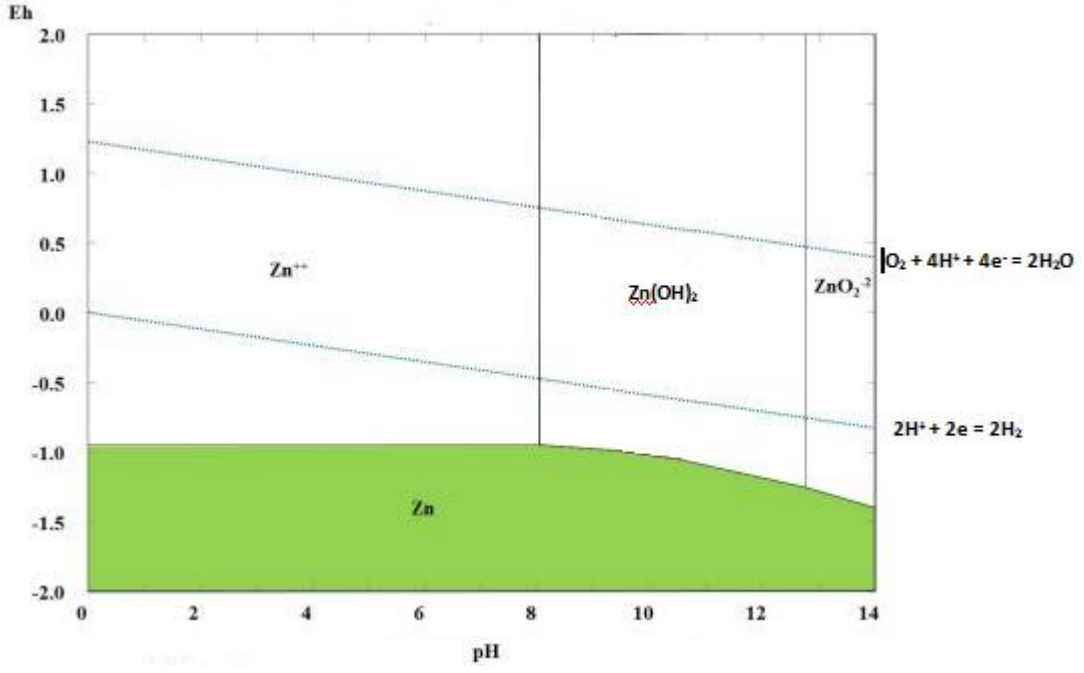
$$\begin{aligned} E_{MO/M} &= E_{MO/M}^o + 0,059 \log a_{H^+} \\ &= E_{MO/M}^o - 0,059 pH \end{aligned} \quad (2.10)$$

[11]

Zn-H₂O Sistemi: Metalik çinko ve sudan oluşan sistemde gerçekleşecek reaksiyonlar aşağıdaki eşitliklerle (2.11-2.15) verilebilir.



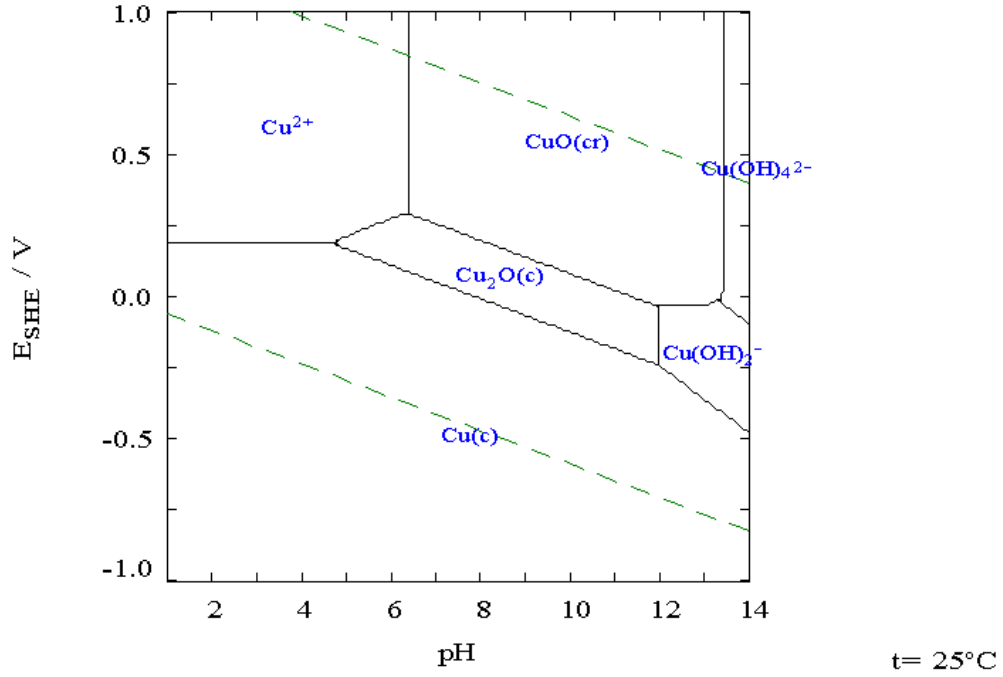
Eşitlik (2.11) pH'dan bağımsız olduğundan Şekil 2.5'teki karşılığı yatay düz bir çizgidir. Eşitlik (2.12) ve eşitlik (2.13) hem pH hem potansiyel değere bağlı olduğundan eğimli çizgi ile gösterilir. Eşitlik (2.14) ve (2.15) ise yalnızca pH değerine bağlıdır ve düşey çizgi olarak diyagrama yansıtılır potansiyel kaç olursa olsun bu eşitlik değerleri sabittir.



Şekil 2. 5 Zn-H₂O potansiyel-pH diyagramı [13]

Şekil 2.5'den görüldüğü üzere çinko iki farklı koşulda çözünebilir; bunlardan biri asit diğeri alkali solüsyondur. Bu iki alan arasında ise çinko oksit stabildir. Zn düşük pH değerlerinde Zn²⁺ şeklinde çözeltilmeye geçerken yüksek alkali çözeltide ZnO₂²⁻ formundadır. Çinko potansiyeli hem O₂ redüksiyonu hem de H₂ oluşum reaksiyonu potansiyel değerlerinden daha negatiftir. Dolayısıyla çinko anodik olarak O₂ redüksiyonuyla veya katodik bir reaksiyon olan H₂ oluşumunda çözünür [13].

Cu-H₂O Sistemi: Şekil 2.6'da bakır-su sisteminin potansiyel-pH diyagramı görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere Cu²⁺ indirgeme reaksiyonu H₂ oluşumundan daha pozitif bir potansiyele sahiptir. Bu yüzden Cu, H₂ oluşum değerlerinde çözünmez. Bir oksitleyici varlığında çözünme meydana gelmesi için, asidik koşullar (pH<6) gereklidir.



Şekil 2. 6 Cu-H₂O potansiyel-pH diyagramı [14]

2.1.2 Liç Yöntemleri

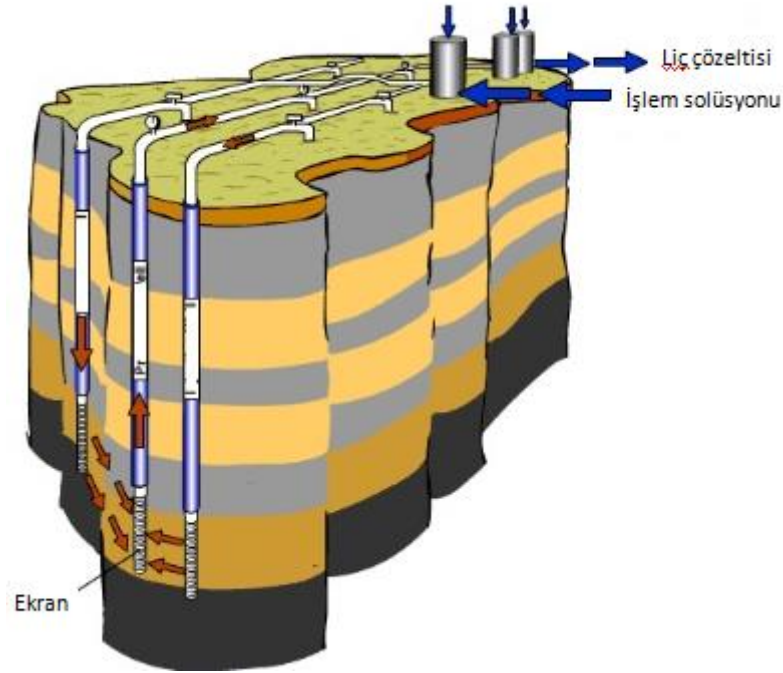
Liç yöntemlerinin belirlenmesinde:

- Cevherin tenörüne,
- Tonajına,
- Mineralin cinsine,
- Cevherdeki gang minerallerinin tüketeceği çözücü miktarına,
- Yan ürünlerin değerlendirilip değerlendirilmeyeceğine, bakılarak karar verilir [15].

Genel anlamda endüstriyel uygulamalarda tercih edilen yöntemler; yerinde liç, yıgın liçi, süzme liç, karıştırmalı liç, basınç liçi ve bakteri liçidir [15].

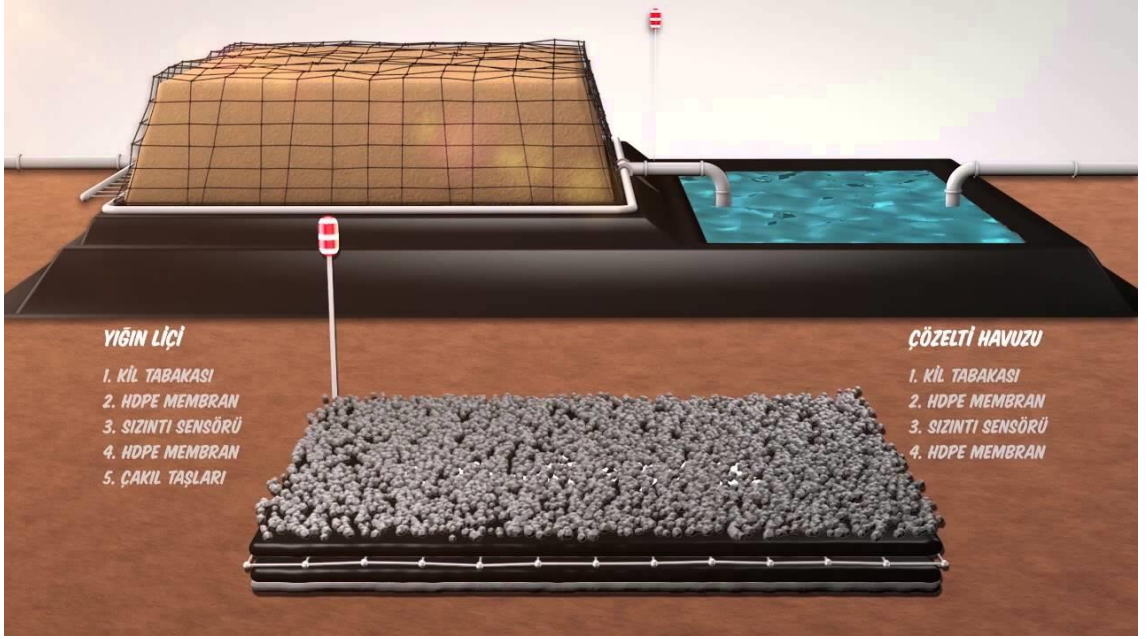
Yerinde liç: Bu yöntem genelde kısır olan madenlerde, hammaddenin taşınması ve tesisin işletilmesi gibi maliyetleri karşılayamayacak olan yataklarda tercih edilir. İşlem süresi oldukça uzundur. Yerinde liç işlemi genellikle daha önceden kullanılmış yeraltı madenlerinin göçmesi veya büyük çatlaklar sonucu dış ortamla bağlantısı oluşmuş ve oksitlenmiş metal madenlerine uygulanır. Cevher herhangi bir yere taşınmadan olduğu yerde parçalanır ve çözücü ile temas kurdurulur (Şekil 2.7). Çözücü, bakır mineralleri

için genellikle seyreltik sülfürik asittir. İşlem 5-15 yılları arası sürebilmektedir. Liç verimi diğer yöntemlere kıyasla daha düşüktür [16,17].



Şekil 2. 7 Yerinde liç işlemi [18]

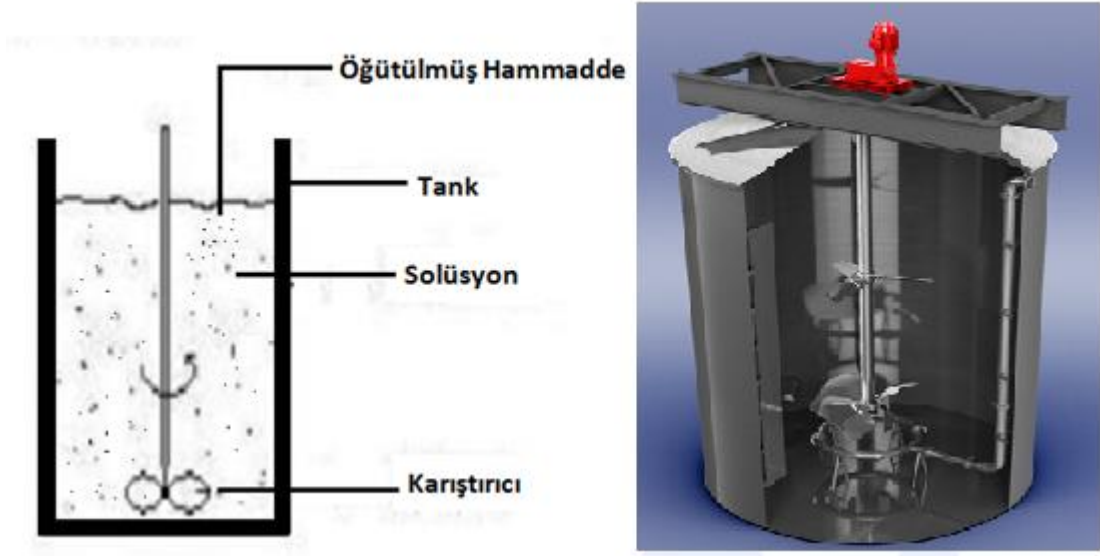
Yığın liçi: Asfalt, plastik, beton, kil gibi malzemelerden geçirimsiz bir zemin oluşturularak içine dizayn edilen boru ağı, çözelti havuzu, fiskiye gibi sistemlerle, cevher yığınının çözücü tatbik edilerek yapılır(Şekil 2.8). Hazırlıksız yığın liçinde 100.000 tona kadar hammadde ile işlem yapmak mümkündür. Genellikle artık olarak düşünülen malzemelere uygulanır. Bu sistem kurulurken dikkat edilmesi gereken bir husus hammadde tanelerinin en uygun şekilde liç edilebilmesi için yığındaki eğimin 37° civarında olması tavsiye edilir. Bu yöntemde gerekli süre yıl mertebesine çıkabilmektedir.



Şekil 2. 8 Yığılın liçi işlemi [19]

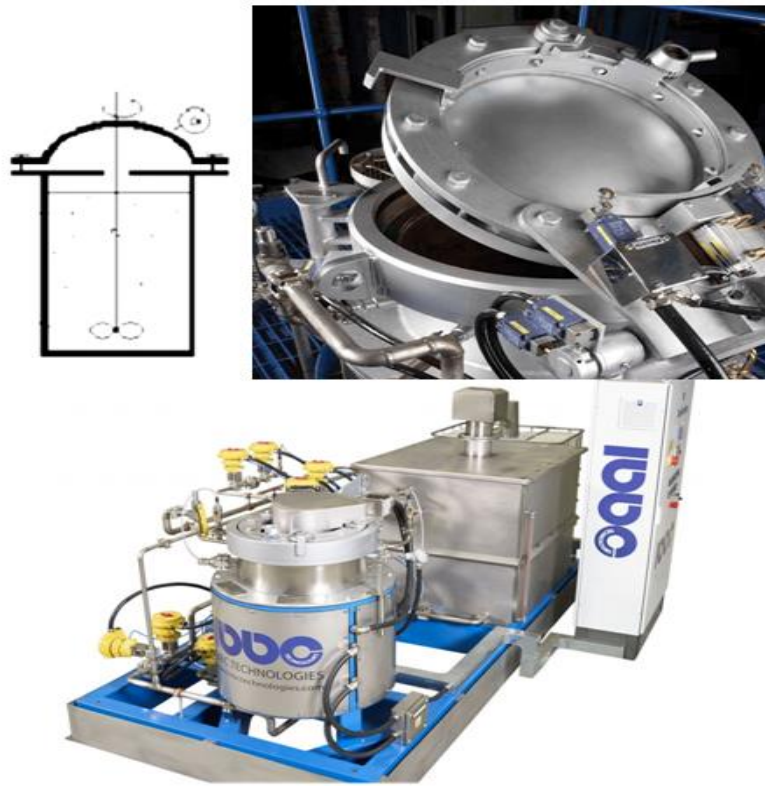
Süzme liçi: Genellikle betondan prizmatik geçirimli tabanlı dizayn edilen tanklar yardımıyla gerçekleştirilir. Bakır için düşünürsek; liçedilecek cevherin bakır oranı %1-2 oranında olabilir ve boyut olarak 1cm civarında öğütülmüş olmalıdır [15]. Tekne büyüklüğü kullanılacak cevherin tonuna göre değişik ebatlarda dizayn edilebilir. Seri halde birbirine bağlanan tanklarla liçi işlemi gerçekleştirilir [20].

Karıştırmalı liçi: Bu işlemde yeterli çözünmenin sağlanması için mekanik ve pnömatik karıştırma uygulanır(Şekil 2.9). Kullanılacak hammadde yaş öğütme yapılarak -0,5 mm tane büyüklüğüne getirilmelidir. Liçi sistemi en az %40-70 civarı katı içermelidir. Bu sınıfta en yaygın sayılabilecek endüstriyel yöntemler; Denver ajitatörü, Pachuca tankı ve Dorr ajitatördür.



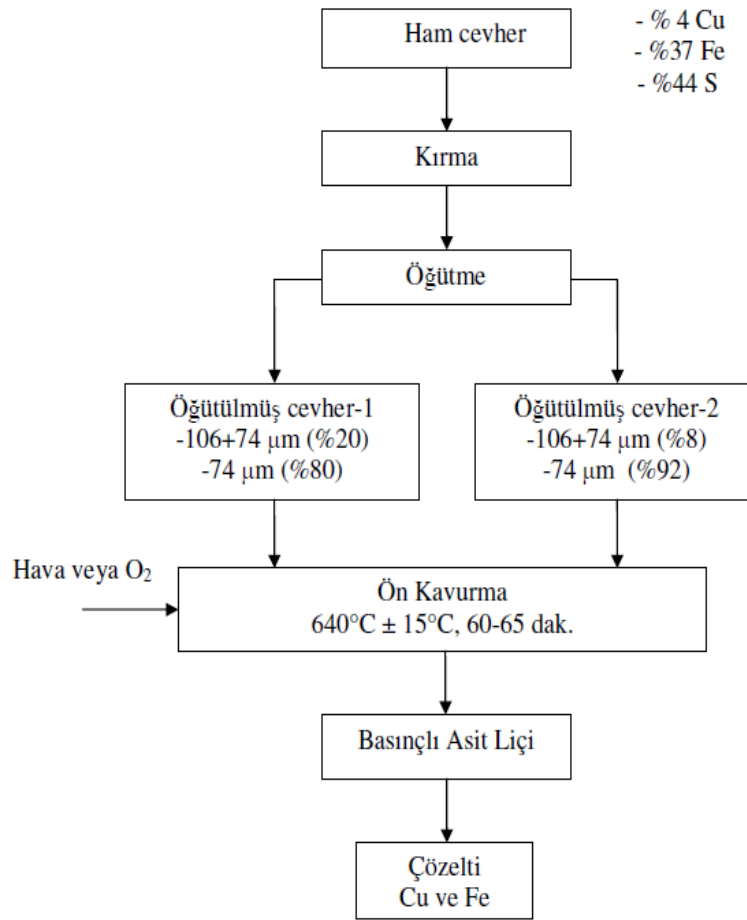
Şekil 2. 9 Karıştırma liç [21]

Basınç liçi: Çözünmesi nispeten daha zor olan hammaddelere veya uygun atıklara uygulanır. Gerekli basıncın kontrolü için otoklav içerisinde gerçekleştirilir (Şekil 2.10).



Şekil 2. 10 Otoklav liçi [22]

Ortamın pH'ı ve sıcaklığı bu yöntemde çok büyük önem arz etmektedir. Genellikle sülfürlü cevherlerden metal kazanımında bu yöntemde başvurulur. Örneğin normal şartlarda yüksek sıcaklıklara çıktığında dahi çözünmeyen bakır sülfürler, oksijen basıncında kolaylıkla liç edilebilmektedirler. Bu cevherlerin oksijenli ortamda liç işlemi ile metalsülfürleri metal oksitlere, kükürtü elementel kükürte, hidrojen sülfürü de polisülfür, tiosülfat ve sülfat formlarına dönüştürmek mümkündür. Böylelikle cevher metalin daha kolay kazanılabileceği bileşenlere dönüştürülmüş olur [23]. Şekil 2.11'de basınçlı asit liçi ile bakır üretimi için akım şeması görülmektedir.



Şekil 2. 11 Kavurmayı takiben basınçlı asit liçiyle kalkopirit cevherinden bakır üretimi için önerilen akım şeması [24]

2.1.3 Çözünme Mekanizmaları

Liç prosesi homojen bir proses değildir. Liç işleminde çözmeyi sağlayacak sıvı bir reaktif, çözünecek bir katı malzeme ve bazen çözünmüş gaz fazı bulunur. Bu sebepten liç kinetiği hesaplamalarında heterojen sistem kinetik modelleri kullanılır. Sıvı çözücü katı

içeriğindeki reaktanları çözerek bünyesine katar. Çok küçük partiküllerle düşük katı/sıvı oranlarındaki liç sistemi homojen olarak ele alınabileceği gibi genellikle liç işlemlerinde bu kolaylaştırmadan kaçınılarak heterojen sistem olarak düşünülüp değerlendirilmektedir. Katının boyutu ve şekli önemli olan parametrelerdir.

Bu tarz heterojen reaksiyonların incelenmesinde iki temel model söz konusudur. Bunlar:

- Küçülen çekirdek modeli (Şekil2.12)
- Küçülen partikül modeli (Şekil2.13)

Bir sıvı ve bir katı arasında gerçekleşen heterojen bir reaksiyon basitçe eşitlik(2.16)'daki gibi gösterilebilir.

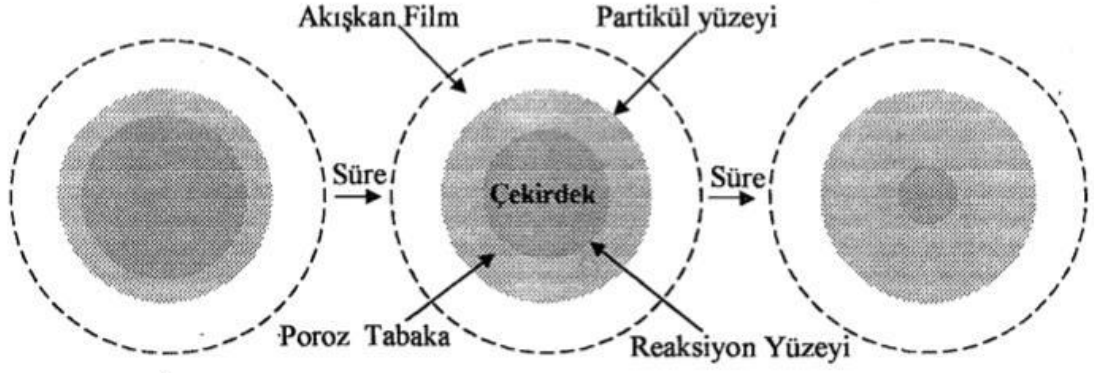
$$sS + kK = \ddot{U}_1 + \ddot{U}_2 + \dots \quad (2.16)$$

(S = sıvı, K = katı, $\ddot{U}_{1,2,\dots}$ = ürünler.)

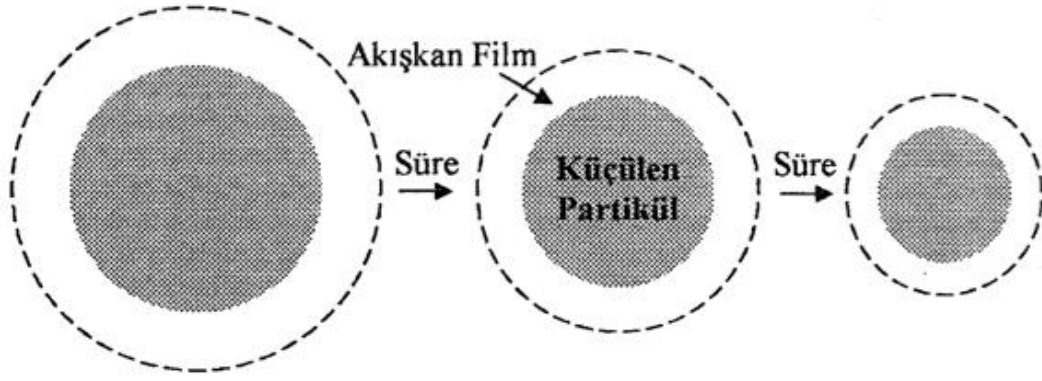
Şekil2.12'de görüldüğü gibi çözünme artarken tanenin boyutunda bir değişim söz konusu değildir. Bu modelde katıda çözücü ile etkileşen bileşenin bulunduğu çekirdek küçülürken etrafında bulunan ve reaksiyona girmeyen poroz tabakanın zamanla arttığı gözlenmiştir. Bu durumda sistemde iki direnç söz konusudur. Biri sıvının poroz kısımdan çekirdeğe difüzyonuna olan direnç, diğeri ise katı ile sıvı çözücünün reaksiyonuna olan dirençtir. Bunlardan hangisi daha yavaş ilerlerse reaksiyon hızını o belirler. Bu model için olay reaksiyon kontrollü ise;

$$t / \tau = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2.17)$$

Eşitlik(2.17) geçerlidir. Burada t liç süresi, X ise 0 ve 1 arasında olmak üzere reaktan dönüşüm kesridir. Aynı zamanda reaksiyonun ilerleme derecesini de temsil edebilir. τ ise dönüşümün tamamlanması için gerekli süredir.



Şekil 2. 12 Küçülen çekirdek modeli [25]



Şekil 2. 13 Küçülen partikül modeli [25]

Eğer liç işlemi difüzyon kontrollü ise söz konusu eşitlik (2.18) şeklinde verilir.

$$t / \tau = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (2.18)$$

Bir diğer model olan küçülen partikül modelinde sürecin ilerlemesiyle dönüşen reaktan miktarı artarken partikül boyutunda küçülme gözlenir. Burada sürecin devamı için yine iki direnç söz konusudur. Birisi yüzey reaksiyonları diğeri ise partikülün yüzeyinde reaksiyon ürünleri sonuculuşan film tabakısından katı yüzeyine olunan difüzyondur. Küçülen partikül modelinde reaksiyon kontrollü liçişe eşitlik tıpkı küçülen çekirdek modelinde olduğu gibidir. Oluşan film difüzyonu kontrollü durumda ise eşitlik (2.19) geçerlidir.

$$t / \tau = 1 - (1 - X)^{2/3} \quad (2.19)$$

2.2 Solvent Ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon, bir kimyasal maddeyi safsızlık olarak nitelendirilen elementlerinden ayırarak saflaştırmak amacıyla uygulanan temel bir işlemdir. Solvent ekstraksiyona olan ilgi, saf uranyum üretimine yönelik Manhattan projesinde başarıyla uygulanmasıyla daha da pekişmiştir. Birçok ülkede, nükleer enerji programlarında takip eden gelişmeler solventekstraksiyon metodunu; uranyum metal hazırlanmasında, uranyum zenginleştirmesinde, nükleer enerji proseslerinde saflaştırma işlemleri için çok önemli bir uygulama haline getirmiştir. Bahsedilen gelişmelerden bu yana birçok nükleer olmayan çalışmalarda da kullanılan ve geliştirilen solvent ekstraksiyon nadir ya da yaygın metallerin üretim proselerinde kullanılmaktadır. Çizelge 2.1'de solventekstraksiyonla ticari olarak kazanılan metaller listelenmiştir.

Çizelge 2. 1 Solvent ekstraksiyon ile ticari olarak kazanılan bazı metaller

Berilyum	Platinyum grup metalleri
Kobalt	Vanadyum
Bakır	Toryum
Hafniyum- Zirkonyum	Trans Uranyum Elementleri
Molibden	Tungsten
Nikel	Uranyum

Maddelerin denge durumundaki sıvılar içerisinde çözünürlükleri farklı olduğu yüz yıl önce Nernst tarafından ortaya konulmuştur. Solvent ekstraksiyon kullanarak ekstrem bir saflığı elde etmek mümkündür. Solvent ekstraksiyon yöntemi kimyacılar açısından bir kütle transfer olayı iken, metalürji mühendisliği açısından ele alındığında ise düşük tenörlü cevherlerin ve bazı proses atıklarında bulunan değerli metallerin kazanılması bakımından önemini korumaktadır. Çizelge 2.2 bazı metaller için solvent ekstraksiyon bileşenlerini göstermektedir.

Çizelge 2. 2 Bazı metaller için solvent ekstraksiyon uygulamaları [26]

Element	Çıkarılan Cins	Besleme Çözeltisi	Organik Çözelti	Sıyırma Çözeltisi
Berilyum	Katyon	Asit sülfat	EHPA	$(NH_4)_2CO_3$
Bor	Doğal	Alkalin birine	Fenil glikol	H_2SO_4
Columbium-tantalum	Doğal columbium Doğal tantalum	H_2SO_4-HF	MIBK	Cb, H_2SO_4 Ta, KF
BAKIR	Katyon	Asit sülfat NH_4OH- $(NH_4)_2CO_3$	LIX-64N	H_2SO_4
Hafnium-Zirkonyum	Doğal hafnium Doğal zirkonyum	HCl-HCNS HNO_3	MIBK TBP	H_2SO_4 H_2O
Molibden	Anyon	Asit sülfat	3. derece amin	NH_4OH
Nikel-Kobalt	Doğal kobalt Nikel katyon	Asit klorür Amonyak sülfat	TIOA LIX-64N	H_2O H_2SO_4
Thorium	Katyon	Asit sülfat	HDPA	H_2SO_4
Vanadyum	Katyon Doğal Anyon Katyon	Asit sülfat-klorür Asit nitrat Asit klorür Asit sülfat-klorür	EHPA TBP 3. derece amin EHPA	Na_2CO_3 H_2O NH_3-NH_4Cl H_2SO_4

Solvent ekstraksiyon yönteminin avantajları:

- Düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde ekonomiklik sağlar.
- Tesis kurulumu cevherin yerinde çıkarımına uygun ve rezervin sona ermesi durumunda başka bir işletmeye taşınmasına elverişlidir.
- Çevre ve atmosfer kirlenmesi diğer üretim proseslerine göre yok denilecek kadar azdır.

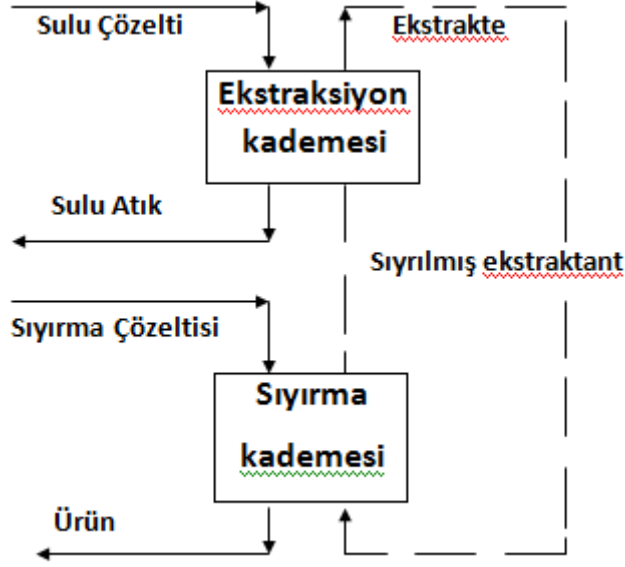
2.2.1 İlkeler

Solvent ekstraksiyonda iki temel kademe söz konusudur. Bunlar; ekstraksiyon ve sıyırma kademeleridir. Sulu fazdaki metal içeriği çalkalama yardımıyla suda çözünmeyen organik faza ekstrakte edilir, daha sonra bu organik faza sıyırma işlemi uygulanır. Sulu faz işlem sonrası atılır veya geri dönüşümü sağlanır. Yüklü organik faz ise diğer işlemler için muhafaza edilir. Yüklü organik fazdaki metal içeriği uygun bir sıvıyla çalkantı yardımıyla kazanılır. Bu sıyırma işleminden sonra organik faz ise tekrar kullanılmak üzere geri kazanılır. İşlem sonunda sulu çözeltiye nispeten daha saf bir metal içeriği elde edilir.

Metalik bileşenin sulu fazı, suda çözünmeyen organik faz ile dengeye getirildiğinde metalik bileşen bu iki faz arasında dağılır.

Dağılım katsayısı (D), organik fazdaki bileşenkonsantrasyonunun sulu fazdaki bileşenin konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanabilir. D solventin yapısına, sıcaklığa, sulu ve organik fazın bileşimine bağlı, fakat fazların miktarından bağımsız bir fonksiyondur.

Solventekstraksiyon sonrasında solvent değerli olduğundan tekrar kullanım amaçlı geri kazanılmaktadır. Bir solventekstraksiyon akış şeması ve solventin geri kazanımı ekstraksiyon ve sıyırma kademesi olarak Şekil 2.14'de görülmektedir. Ekstraksiyon kademesinde istenen metal besleme çözeltisinden solventekstrakte edilir. Sıyırma kademesinde bu metal içerik organik fazdan sıyırma solüsyonuna aktarılır. Kullanılan koşullar ekstraksiyon için kullanılan koşulların tersidir. Sıyırma kademesinde söz konusu metal zenginleştirilmiş ve saflaştırılmış formda elde edilir.



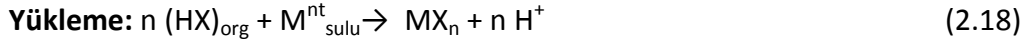
Şekil 2. 14 Solvent ekstraksiyon akış şeması ve solvent çevrimi [13]

Bu yöntemde iki veya daha fazla bileşen olduğu durumlarda da ekstraksiyon işlemi yapılabilir. Tek başına Şekil 2.14'teki işlemler düşünüldüğünde istenilen metal dışında ikinci bir empürtenin sulu faza geçmesi muhtemeldir. Bu durumda En çok istenen bileşeni saf olarak elde etmek için ikinci bir temizlik kademesi gereklidir. Bu kademe amaç ekstraksiyon kademesinden gelen bileşenlerden arzulanan metal hariç diğer bileşenlerin temizleme solüsyonuna aktarılmasıdır. Böylece sıyırma kademesine daha saf halde istenen bileşen aktarılmış olur. Bu kademe sıyırma kademesinin kontrol edilebilirliği açısından önemlidir. Bu süreçte istenmeyen metalleri seçici uzaklaştırabilecek sulu çözeltiler kullanılmaktadır [13].

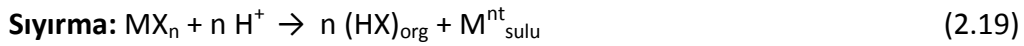
2.2.2 Solvent Ekstraksiyonun Kimyası

Genel anlamda solvent ekstraksiyonu sulu bir fazda çözülmüş olarak bulunan farklı metal iyonlarından arzu edilen metalin tercihli olarak ayrılmasında kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde en temel işlem, sıvı organik bir bileşiğin sulu fazda çözülmüş arzulanan metal iyonu ile bağ kurması ve akabinde sulu fazdan ayırması yani ekstrakte etmesidir. Bu sebeple sıvı organik söz konusu metal için bir çözücü görevi üstlenmektedir. Solvent ekstraksiyon, sulu fazda çözünürlüğü olmayan organik solventin istenen metali içeren sulu fazla kuvvetli bir şekilde karıştırılarak söz konusu metal iyonlarının organik faza alınması ve ardından faz ayrımı sağlanması için bir süre

bekletilmesi ile yapılır. Bu faz ayrımıyla metal iyonları da sulu fazdan ayrılmış olur. Yükleme ve sıyırma kademesi olarak adlandırılan solvent ekstraksiyon aşamaları eşitlik (2.18) ve eşitlik (2.19)'da gösterilmiştir.



Ekstraksiyon işleminin tamamlanması için metal iyonlarıyla yüklenmiş organik fazdan bu iyonların tekrar başka bir sulu faza aktarılması gerekir. Bu bağlamda organik faz ile şartları belirlenmiş yeni sulu faz muamele edilerek iyonların sulu faza aktarılması sağlanır. Bu işlem karıştırma ve dinlendirme kademelerinden oluşur. Literatürde sıyırma olarak adlandırılır.



Basitçe solvent ekstraksiyon devresi: İçinde metal iyonlarının bulunduğu besleme çözeltisi ve ekstraktant sıvısı genellikle ters akım prensibine göre birbiriyle karıştıracak olan kondaktöre beslenir. Bu karışma esnasında arzu edilen metal ekstraktant sıvısına(organik faza) geçer. Dinlendirme safhasına geçildiğinde bu iki fazın yoğunluk farkından dolayı ayrılması sağlanır. Bu şekilde rafinat sistemden uzaklaştırılır. Yüklü organik faza sıyırma kademesi uygulanır. Uygun sulu çözelti kullanılarak arzulanan metal organik sıvıdan sıyrılır. Bu işlemler sonucunda metal üretimi için yüksek metal çözeltisi elde edilmiş olur. Metal iyonlarından sıyrılmış olan solvent ise tekrar kullanılmak üzere sisteme geri verilir.

Metaller sulu çözeltiler içerisinde iyon ve sulu katyonlar şeklinde bulunmaktadır($\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Metal türlerinin organik içine transferi için bu organik çözücü ile uyumlu bir forma dönüşmesi gerekir. Organik solventlerin birçoğu kovalent karakterlidir. Ancak son dönemdeki çalışmalarla oda sıcaklığında kullanılabilen iyonik karakterli sıvılar keşfedilmiş ve solvent ekstraksiyonda önemli bir yer edinmiştir.

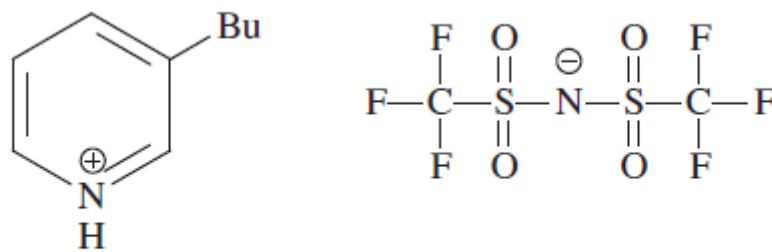
2.2.3 İyonik Sıvılar

Kimyasal tepkimeler genellikle çözücü içerisinde gerçekleşir. Kullanılan organik çözücülerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması ve çevreye zararlı etkileri bilim insanlarının yeşil kimyaya yönelmesine neden olmuştur. Bundan dolayı geleneksel

moleküler çözücülere alternatif olarak yeni bir çözücü sistemi olan iyonik sıvılar (İS) endüstriyel ve akademik alanda büyük bir ilgi odağı olmuştur. Yüksek polaritesi, düşük gaz basıncı, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması, yanıcı olmaması, defalarca kullanılması, yüksek iletkenlikleri, birçok organik-anorganik ve metal-organik bileşikleri çözebilmeleri, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılmaları, geride artık bırakmamaları iyonik sıvıları diğer klasik çözücülere karşı üstün kılmakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar “yeşil çözücüler” olarak da adlandırılırlar.

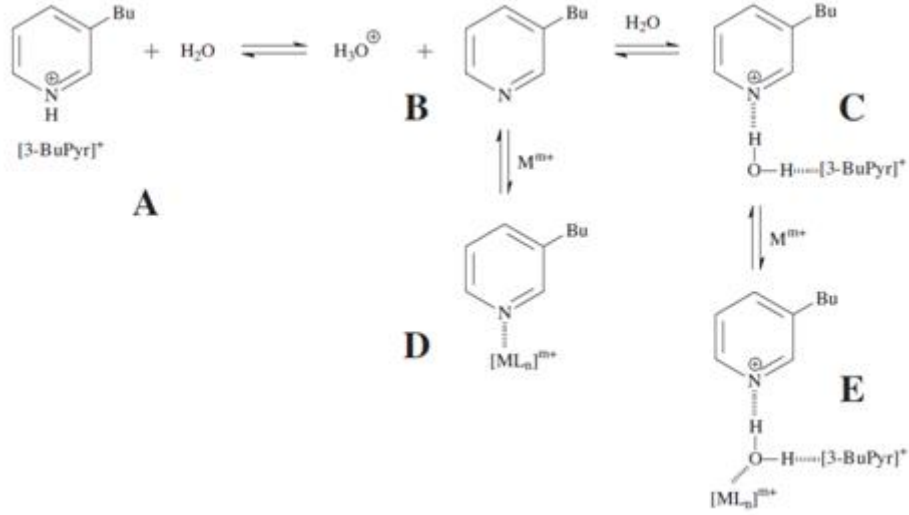
Yeni bir solvent sınıfı olarak iyonik sıvılar, 1990’lardan bu yana önemi giderek artan bir konu haline gelmiştir. Bu konudaki yayın sayıları katlanarak artmıştır. İyonik sıvıların eşsiz özellikleri sayesinde, fotokimyasal sis oluşumuna, ozon bozunmasına ve global iklim değişikliğine neden olduklarına inanılan geleneksel uçucu çözücülerin yerine yeşil çözücüler olarak dizayn edilmişlerdir. Bu sıvılar gerek sentez gerekse endüstride farklı uygulamalarda umut vadeden önemli bir solvent grubunu oluşturmaktadır [27].

Zayıf iyon koordineli yapılarından dolayı 100°C nin altında hatta oda sıcaklığında dahi sıvı kalabilen bu eriyik; oda sıcaklığı iyonik sıvıları olarak da tanımlanır. Yapısında en az bir iyon delokalize yüke sahiptir ve bir diğer bileşen de kararlı bir kristal kafesin oluşumunu engelleyen organik kısımdır. Şekil 2.15’te bir iyonik sıvı yapı örneği görülmektedir[28].



[3-BuPyr][NTf₂]

Şekil 2. 15 Bir iyonik sıvı yapı örneği [29]



Şekil 2. 16 Bir iyonik sıvının metal ekstraksiyon mekanizmasının şematik gösterimi(M=Cu) [29]

Eşsiz fiziksel özellikleri sayesinde birçok bilim adamının ilgisini çekmeyi başaran iyonik sıvılar günümüzde sentez ve malzemeleri olarak, katalizörlerde, yakıt hücresi hazırlanmasında ve metal kazanımında başarıyla kullanılabilir. Şekil 2.16'da iyonik sıvı ile metal ekstraksiyonuna örnek bir şema görülmektedir. Solvent ve elektrokimyasal uygulamalar için iyonik sıvıların başlıca özellikleri aşağıdaki gibidir.

Yanmazlık ve çok düşük ya da önemsiz buhar basıncı: İyonik sıvıların yanmazlık özelliği özellikle ekzotermik uygulamalarda kullanılan çözücüler için çok değerlidir. İhmal edilebilir buhar basıncı çalışmalarda solventin buharlaşarak kaybının elimine edildiği anlamına gelir. Sağlık açısından da solunum yolları için çok önemli bir özelliktir.

İnorganik ve organik bileşiklerde geniş bir yelpazede çözünebilirlik: Aynı fazda farklı reaktif kombinasyonlarının eritilmesi için çok önemlidir.

Geniş sıvı aralığı ve termal kararlılık: Geniş sıcaklık aralığında çalışma imkanı ve kimyasal ve elektro kimyasal proseslerde kolay kinetik kontrol sağlar. Bu özellik, aynı zamanda, ekstraksiyon, çöktürme ya da kristalizasyon gibi ısıya bağlı ayırma teknikleri için de çok yararlıdır.

Düşük erime noktası, hava ve su kararlılığı: Önemli elektrokimyasal reaksiyonların kapsamını artırır.

Geniş elektrokimyasal kullanılabilirlik, yüksek elektrokimyasal stabilite ve iyon iletkenliği: Metallerin elektrikle biriktirmesinde, yakıt hücrelerinde, güneş hücreleri ve piller dahil olmak üzere birçok elektrokimyasal cihazlarda kullanılmaktadır.

Tasarlanabilir çözücüler: Farklı anyon ve katyonlarla prosese uygun iyonik sıvı sentezi sağlanabilir. Yoğunluk, erime noktası, viskozite gibi özellikler basit bir şekilde iyon yapılarıyla oynanarak değiştirilebilir[30].

2.2.4 Ekstraktant Özellikleri

Solventekstraksiyonda kullanılacak bir sıvı şu özellikleri taşımaktadır.

- Seçici olmalı; dağılım katsayısı (D) yüksek olmalıdır.

$$\left(D = \frac{\text{Organik fazdaki metal konsantrasyonu}}{\text{Sulu fazdaki metal konsantrasyonu}} \right)$$

- İyi bir ekstraksiyon kapasitesine sahip olmalı; ekstraksiyon kademesinde dağılım katsayısının bir yada birden büyük olması gerektiği hesaplanmıştır.
- Kolay sıyrılabilir olmalı; sıyırma kademesinde dağılım katsayısı birden büyük olmamalıdır.
- Çözünürlük kayıplarının azaltılması için suda çözünmüyor olmalıdır.
- Sulu fazdan kolayca ayrılabilir olmalı; yoğunluğu sudan farklı olmalıdır, düşük viskoziteye sahip olmalı ve oldukça yüksek yüzey gerilimine sahip olmalıdır.
- Güvenli olmalı; toksik olmamalı, parlayıcı ve uçucu olmamalıdır.
- Kolay saflaştırılabilir olmalı; tercihen kısmi damıtma yoluyla.
- İşlem esnasında kimyasal ajanlara karşı ve eğer radyoaktif materyallerle çalışılıyorsa radyasyona karşı kararlı olmalıdır.
- Ucuz olmalıdır.
- Bir seyreltici ile karıştırıldığında kararlı emülsiyonlar oluşturmamalıdır.
- Yüksek metal yükleme kabiliyetine sahip olmalıdır [13].

2.2.5 Seyrelticiler

Bir ekstraktantın yukarıdaki bütün özellikleri tek başına sağlaması mümkün değildir. Söz konusu proses için bazı işlemler yapmak gerekebilir. Ekstraktantlar nadiren saf halde kullanılırlar. Genellikle seyreltici adı verilen organik solventlerle inceltirilir. Seyrelticiler genellikle nispeten uzuz petrol türevlerinden elde edilirler ve aromatik, alifatik yada bu iki tipin bileşimi yapısında olabilirler. Tercih edilecek seyrelticilerde fiyat, uçuculuk ve zehirli olmama belirleyici etkenlerdir. Kerosen en yaygın seyrelticidir.

2.2.6 Yapılarına Göre Ekstraktant Çeşitleri

Üç grupta incelenebilir:

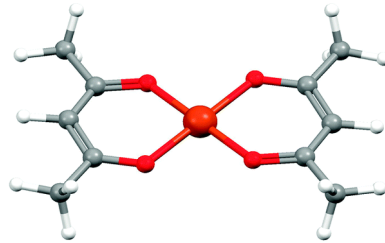
2.2.6.1 Asidik Ekstraktanlar

Katyonik iyon değiştirme prensibiyle çalışırlar. Metal iyonlarıyla yer değiştirerek ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilir (eşitlik 2.20). Başka bir ifadeyle metal iyonunun ekstraktanttaki hidrojen ile yer değiştirmesi işlemidir:



2.2.6.2 Şelat Yapılı Ekstraktantlar

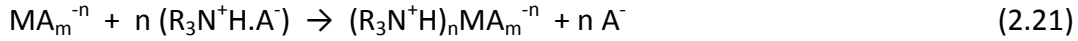
Metal iyonlarıyla bileşim oluşturabilen fazladan elektron çiftlerine sahip kompleks ajanların metallerle oluşturduğu koordinasyon bileşiğidir (Şekil 2.17). Şelat ajanları molekül içerisinde en az iki ligand atomuna sahiptir. Buda halkalı yapının oluşumuna olanak sağlar.



Şekil 2. 17 Bis(acetylacetonato)bakır(II) kompleks yapısı (tek kristal X-ray diffraksiyon)
[31]

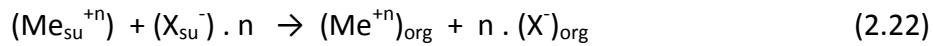
2.2.6.3 İyon Birleşmesine Bağlı Ekstraktantlar

Anyonik değişim prensibine göre ekstraktan olarak aminler kullanılarak ekstraksiyon işlemi yapılır.



2.2.7 Ekstraksiyon Maddelerine Göre Ekstraksiyon Çeşitleri

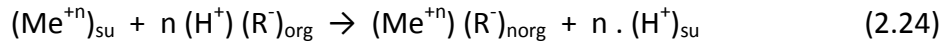
- İyon çifti ekstraksiyonu:



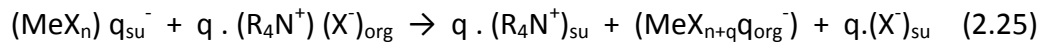
- Nötr komplekse ekstraksiyonu:



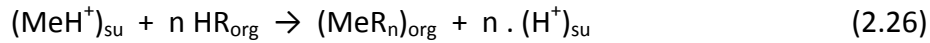
- Sıvı iyon değiştiriciler:



- Sıvı anyon değiştiriciler



- Şelatekstraksiyonu



2.2.8 Dağılım Katsayısı

Solventekstraksiyonda başarılı bir ayırım için dağılım katsayısının kontrolü en önemli faktördür. Dağılım yada dağılıma katsayısı en genel anlamda sulu faz içindeki metal konsantrasyonunun organik faz içindeki metal konsantrasyonuna oranıdır. Sürekli bir ekstraksiyon işleminde gerekli çözücü hacmi küçük olduğundan dağılım katsayısının yüksek olması arzulanır. Yine kesintisiz basit bir sıyırma kademesinde ise dağılım katsayısının düşük olması arzu edilir, çünkü sıyırma solüsyonunun hacmi küçük, ürün konsantrasyonu yüksektir.

$$E\% = \frac{100 \left(D \frac{V}{V'} \right)}{1 + \left(D \frac{V}{V'} \right)} \quad (2.27)$$

Formülde E ekstrakte edilen metal yüzdesidir. V^1 ve V solvent ve sulu fazın hacimleridir. V^1 ve V eşit olduğu durumlarda metal yüzdesi:

$$E\% = \frac{100D}{1 + D} \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilir.

Kademeli ekstraksiyon işleminde ayırım iki ayrı bileşenli solüsyonda yapılırken bunların dağılım katsayısı oranları olabildiğince birbirinde farklı olmalıdır. Buna ek olarak dağılım katsayısının geometrik ortalamasının da birbirinden farklı olması arzu edilir. Çünkü sulu fazın organik faza akış oranı yaklaşık alınarak

$$(S / E)_{opt} = \sqrt{D_1 \cdot D_2} \quad (2.29)$$

eşitliği ile verilir ve akış oranı bire yakın olduğunda kademeli ekstraksiyon kontaktörleri en iyi şekilde çalışırlar.

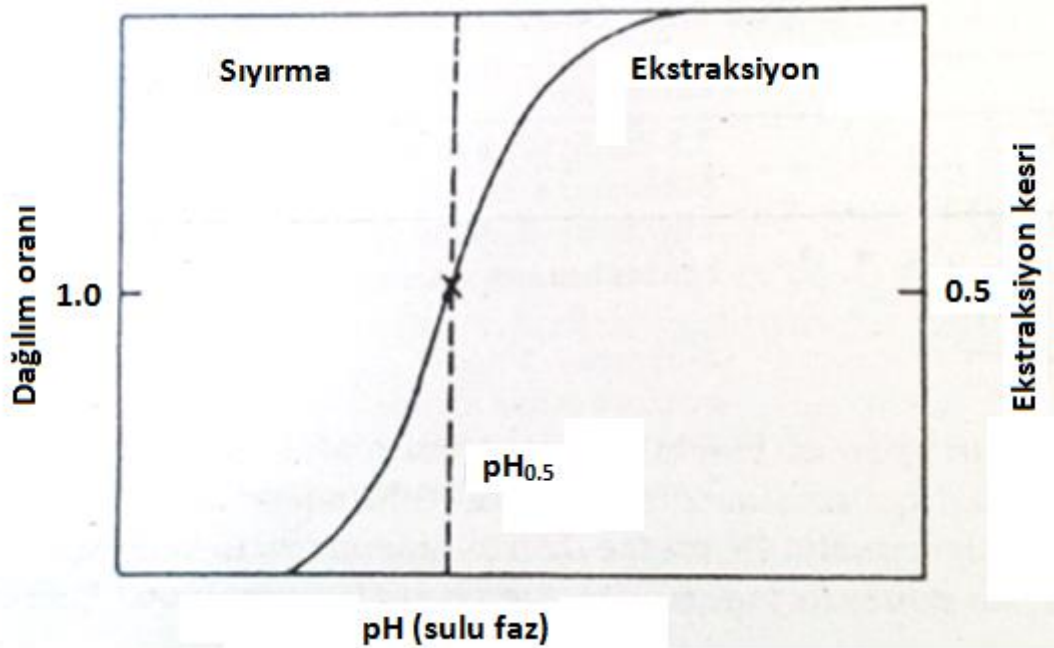
Aşağıdaki faktörler dağılım katsayısı değerini etkileyen faktörlerdir:

- pH değeri,
- Sulu fazın oksidasyon-redüksiyon potansiyeli,
- Solventin cinsi,
- Kompleks ajanın konsantrasyonu,
- Sulu fazdaki kompleks oluşumunu kolaylaştıran maddelerin cinsi ve miktarı,
- Sulu fazın hidrojen-iyon konsantrasyonu.

Farklı elementlerin dağılım katsayıları solvent ve sulu fazda ciddi farklılıklar gösterdiğinden solventekstraksiyon yöntemi elementlerin ayrılması ve saflaştırılması açısından oldukça başarılıdır. Hatta bir metalin farklı değerlikteki iyonları, örneğin Ce^{3+} ve Ce^{4+} ekstraksiyon işleminde sanki farklı elementlermiş gibi davranırlar. Pu^{3+} çok düşük dağılım katsayısına sahipken kerosen içindeki TBP Pu^{4+} 'ü kolaylıkla ekstrakte

eder. Sulu çözeltilerden metal içeriğini ekstrete edebilme özelliği kullanılan solventlere göre çok ciddi farklılıklar gösterir. Uranil nitrat dietil eter, hekzon, triglikoldiklorid ve birçok diğer oksijenli organik solventlerle güçlü bir şekilde ekstraksiyon işlemi yapılabilirken, tüm benzenler, kerosen veya hidrokarbonlarda kompleks ajan bulunmadan ekstrete edilemez. Kompleks ajanlar metalik bileşenin sulu ve organik fazlar arasında dağılım katsayısını yükseltebilir ya da düşürebilirler. Birçok solvent ekstraksiyon sisteminde sulu faza eklenen maddeler ekstrete edilecek olan bileşenin dağılım katsayısını yükseltirler.

Bazı pH değerlerinde dağılım katsayısının göze çarpar şekilde yükseldiği bulunmuştur. Eğrinin büküm noktasında D katsayısı bire eşittir. Buna karşılık gelen değer $pH_{0.5}$ dir (Şekil 2.18).



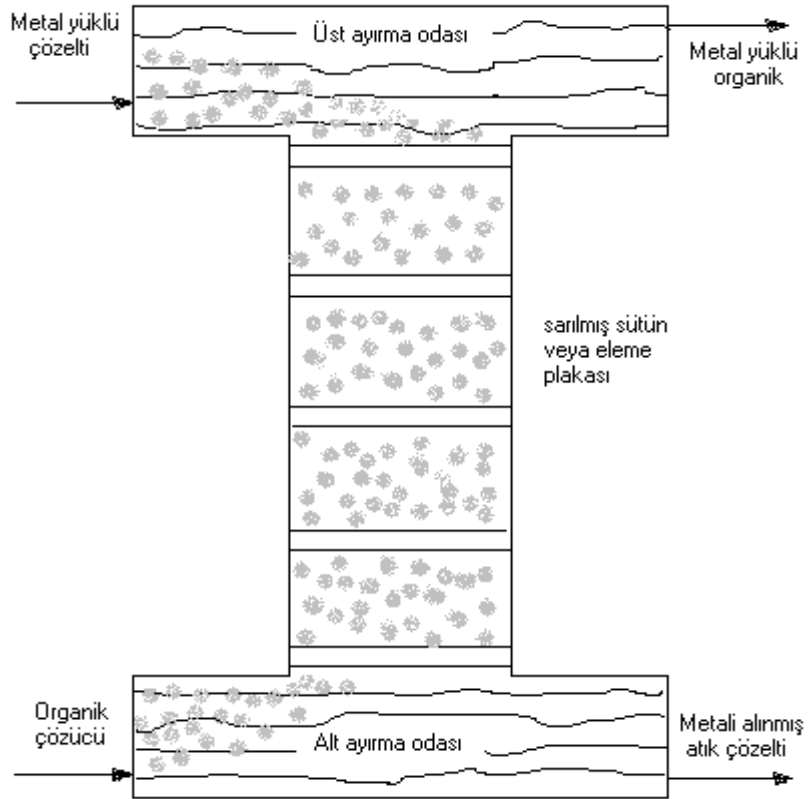
Şekil 2. 18 pH'ın dağılım oranına etkisi [13]

pH değerinin $pH_{0.5}$ değerinin daha yüksek olduğu durumda ekstraksiyon baskın prosesdir. Bu yüzden belirli bir ekstraktant için, eğer iki metal $pH_{0.5}$ değerinden farklıysa bu koşullar seçici ekstraksiyon işlemi için uygundur [13].

2.2.9 Solvent Ekstraksiyon Ekipmanları

Solvent ekstraksiyonda fazların yeterli oranda karışması önemli olduğu kadar bu karışımın sonunda fazların katmanlar halinde ayrılabilir olması da çok önemlidir. Bir fazdan diğer faza kütle aktarımı genellikle sulu fazın organik faza doğru ters akışı şeklinde dizayn edilen farklı tip ekipmanlarla sağlanır. Solvent ekstraksiyon prosesinin nispeten basitliği ve esnekliği çalışma koşullarının belirlenmesinde birçok alternatif sunar.

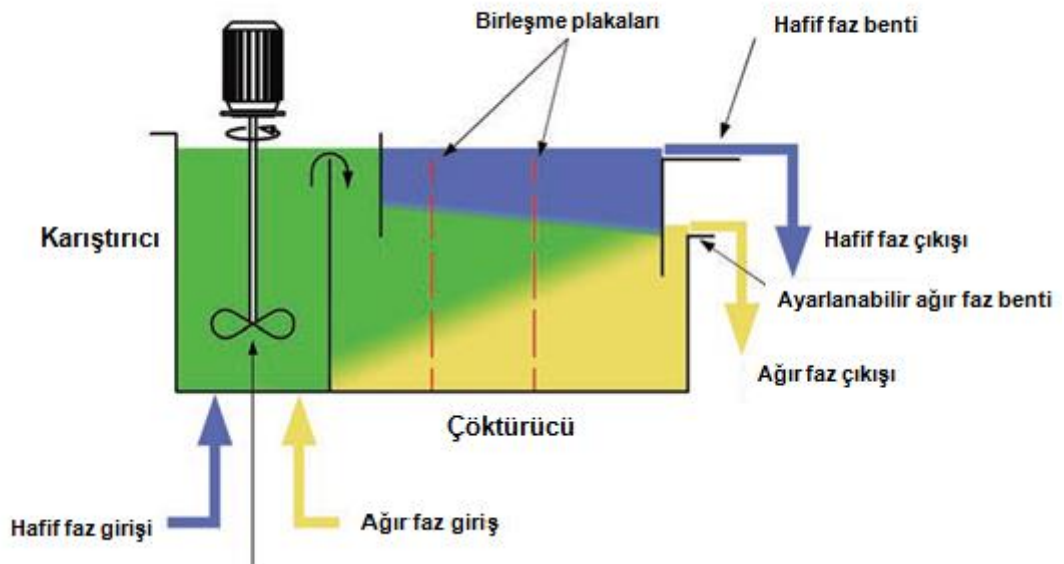
Solvent ekstraksiyon sistemi etaplı veya diferansiyel kontaktör olarak sınıflandırılabilir. Karıştırıcı-çöktürücü ikilisinden oluşan etaplı bir kontaktörde birbiri içinde çözünmeyen iki faz önce karıştırılır daha sonra ayrı bir dinlenme odasında yoğunluk farklılıklarından yararlanılarak ayrılması sağlanır. Kule tipi diferansiyel kontaktörde iki faz arasında süreki etkileşim sağlanır ve birçok karıştırma, dinlendirme, tekrar birleştirme kademeleri gerçekleştirilir. Genel görünümü Şekil 2.19'daki gibidir.



Şekil 2. 19 Kule tipi solvent ekstraksiyon sistemi [26]

Karıştırıcı-çöktürücü (mixer-settler) ikilisinden oluşan solventekstraksiyon sistemi ilk geliştirilen sistemdir. Kademelendirme iyi tanımlanmıştır çünkü sıvılar karıştıktan sonra ayırma kademesine girerler. Yüksek faz oranları kullanılabilir, fazların devir daimiyle kütle transfer verimi artırılır. Karıştırıcı-çöktürücü sistemleri basit sistemlerdir, nispeten daha ucuz ve kolay dizayn edilebilirler. Fakat geniş alanlara ve yüksek solventstoğuna ihtiyaç duyarlar. Birkaç kademeli prosesler için oldukça faydalıdır. Sıyırma kademesi gerektirir.

Bir kademesinde mekanik karıştırıcılı dikdörtgen tank, bir kademesinde ayırma işleminin gerçekleştirildiği dinlenme tankibölümlerinden oluşan karıştırıcı-çöktürücü sistem Şekil 2.20'de görülmektedir. Birçokkarıştırıcı-çöktürücü sistem dizaynı bulunmaktadır. Bundaki amaç yüksek verim etkisini sağlarken gerekli alandan tasarruf etmektir.



Şekil 2. 20 Karıştırıcı-çöktürücü(mikser-settler) tipi solvent ekstraksiyon sistemi [32]

Solvent ve solüsyon karıştırıcıya beslenir ve burada karıştırma hızının etkisiyle bir saçılma oluşur. Sonucunda homojen bir dağılım ve ekstraksiyon işlemi gerçekleşir. Karıştırıcıdan sonraki adımda saçılmanın akışıyla sıvılar dinlenme tankına geçer ve burada ayrılarak sistemi terk ederler. Burada karıştırma ve dinlendirme iki farklı kademeyi oluşturur. Karşı akımlı prosesler için bu sistem birden çok karıştırıcı-çöktürücü kademelerin seri halde bağlanmasıyla oluşturulur.

Santrifüjler ya da birçok kule tipi karşı akımlı diferansiyel kontaktörler daha kopmak bir yapıdadır ve Karıştırıcı-çöktürücü ekipmanlara göre daha az alana gereksinim duyarlar ancak çok yüksek ebatlardadır ve ayarlanabilirler. Kontaktörler daha ileri bölmeli sistemlerle karışma işlemini mekanik karıştırıcı ile değil karşı akımla sağlayabilirler. Santrifüj kontaktörler santrifüj gücünden yararlanarak iki sıvı arasındaki özgül ağırlık farkını yükseltirler ve dolayısıyla faz ayrımını geliştirirler. Bu tip sistemler birim başına 3-4 kademe avantaj sağlayabilir ve daha az solvent harcanmasına sebep olabilirler. Fakat bu sistemler oldukça pahalı ve yüksek bakım masrafları gerektirirler.

Karıştırıcı-çöktürücü düzeneğin aksine kule tipi kontaktörler çok geniş alana ihtiyaç duymazlar ve birçok kontak kademesine olanak sağlarlar.

2.2.10 Solvent Ekstraksiyon Yöntemi İle Bakır Eldesi

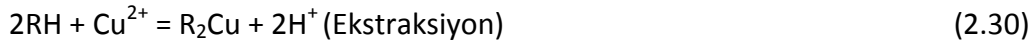
Hidrometalurjik yöntemler bakırın düşük tenörlü cevherlerinden kazanımında her geçen gün artarak uygulanmaktadır. Seyreltik solüsyonlarından demir ile sementasyon yapılarak başarıyla elde edilebilmektedir fakat bu yöntem bazı dezavantajlar barındırmaktadır. Oysa solventekstraksiyon böyle bir işlem için kanıtlanmış ideal bir tekniktir. Demir yatağında bulunan düşük bakır içerikli konsantrasyondan asidik solüsyon oluşturularak bir ekstraktant yardımıyla bakır seçici olarak ekstrakte edilebilir ve nihai olarak uygulanacak olan elektrokazanıma uygun hale kolaylıkla getirilebilir. Sementasyon yöntemiyle üretilen ürün gerekli saflığı yakalaması için son olarak yine izabeye ihtiyaç duymaktadır. Bu durum ele alındığında solventekstraksiyon yöntemi liç çözeltisinden doğrudan katod bakır üretimi için önemli bir fırsat olarak düşünülebilir.

Sementasyon yerine solvent ekstraksiyon- elektrokazanım yönteminin uygulanmasının avantajları şöyle sıralanabilir:

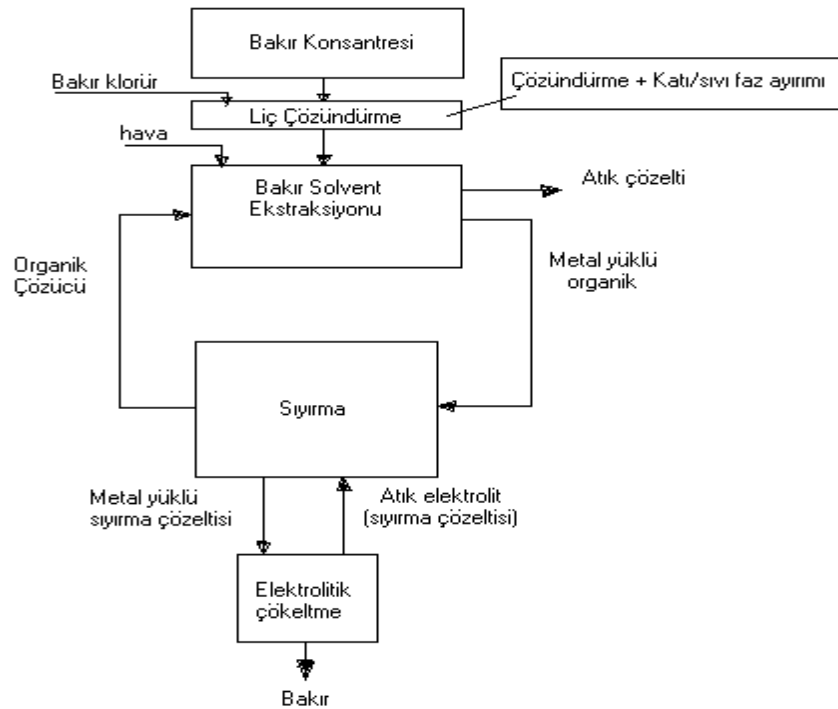
- Oluşan ürün sementa bakır yerine daha saf olan elektrolitik bakırdır,
- Gereksiz demir tüketimi elimine edilmiş olur,
- Operasyon maliyeti, yatırım maliyeti azalır, ergitme maliyeti ortadan kalkar,

- Elektrokazanımla asitin geri çevrimi ve demir kullanılmamasından kaynaklı gereksiz asit tüketiminden kaçınılması sayesinde asit miktarından kazanç sağlanır.

Daha önceki başlıklarda incelendiği üzere ekstraktantın olabildiğince seçici olması başarılı bir solventekstraksiyon açısından çok önemlidir. Bu bağlamda bakır seçiciliği oldukça yüksek olan LiX 64 ile bakır ekstraksiyonu, eşitlik (2.30) ve eşitlik (2.31)'deki gibi verilebilir [33]:



Düşük tenörlü cevherlerden bakır üretimi için Cu^{+2} iyonundan kazanım ele alındığında en yaygın yöntemler; sıyırma, solventekstraksiyon ve elektrolizdir. Düşük saflıktaki cevherden solventekstraksiyon yöntemiyle kazanım yapan ilk tesis Zambiya'da kurulmuştur. Solvent ekstraksiyon ile bakır kazanımı işleminin basitçe akım şeması Şekil 2.21'de verilmiştir.



Şekil 2. 21 Bakırın solvent ekstraksiyonuyla üretiminin akım şeması[34]

PİRİNÇ ÜRETİMİ VE ATIKLARINDAN GERİ KAZANIM

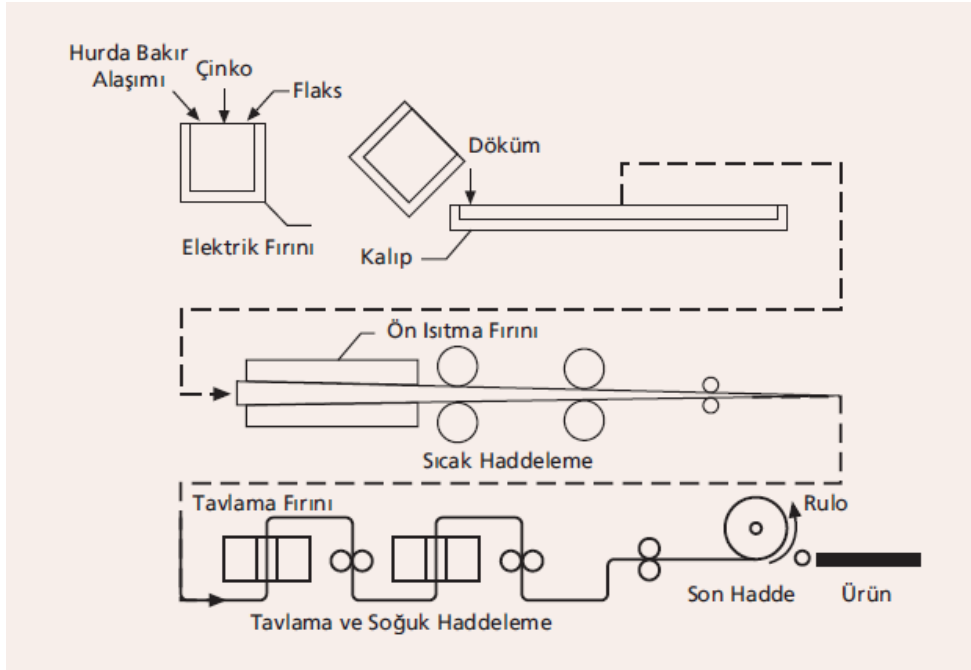
Metalürji alanında birçok araştırmacı bu atıkların çevreye olan zararlı etkilerini azaltmak ve içindeki değerli metalleri ikincil hammadde kaynağı olarak kullanmak için çalışmalar sürdürmektedirler. Konumuz itibarıyla pirinç üretimi esnasında da çeşitli atıklar oluşmakta ve bu atıklardaki Cu ve Zn miktarları sırasıyla %10-25 ve %30-65 değerlerine ulaşmaktadır. Dolayısıyla bu miktarlardaki içeriğin geri kazanımı ekonomik ve çevresel yönden ciddi önem arz etmektedir.

3.1 Pirinç Üretimi

Pirinç temel olarak bakır ve çinko elementlerinden oluşan geliştirilmek istenen özelliğe göre kalay, kurşun, nikel, mangan, demir, alüminyum, arsenik, antimon ve fosfor gibi diğer elementler de ilave edilen bir alaşımdır. Üretilen pirincin rengi içindeki çinko oranına göre kahverengiye yakın koyu kırmızı ve açık sarı arasında değişir. Çinko miktarı arttıkça renk açılır. Pirinç alaşımı bakırdan daha güçlü ve serttir. Birçok alaşıma nispeten kolay şekillendirilebilir, ısı iletkenliği iyi ve tuzlu su korozyonuna karşı dirençli bir malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı pirinç; boru ve tüpler, ateşli silah aksamaları, diğer mimari süs parçaları, vidalar, radyatörler, müzik aletleri ve kartuş muhafazaları üretiminde kullanılabilir.

Pirinç üretimi potalı ocaklar, reverber fırınları, indüksiyon ocakları ve indirekt ark ocakları gibi sıvı yakıtlı veya elektrikli fırınlarda gerçekleştirilir. Bakır ergime sıcaklığı 1083°C iken çinko 419°C'de ergir ve 907°C'de buharlaşır. Bu yüzden pirinç üretiminde öncelikler bakır ergitilir. Daha sonra istenilen alaşım oranına göre çinko metali ergimiş bakıra şarj edilmektedir. Buharlaşma kayıpları göz önünde tutularak çinko fazladan

ilave edilmelidir. Bunun yanında gerekli görülen diğer alaşım elementleri de ergime derecelerine göre bakır ile birlikte ergitilmekte yada çinko ile ilave edilmektedir. Ergitme işlemi sonunda alaşımın slablar halinde dökümü gerçekleştirilir ve hadde alanına taşınır. Şekil 3.1’de piriç alaşımının üretim akış şeması görülmektedir.



Şekil 3. 1 Piriç üretimi akış şeması [35]

Ergitme sırasında dikkat edilmesi gereken bir diğer unsur üretim yöntemine uygun örtü ve flaks kullanımındır. Piriç üretiminde oksitleyici, redüktif ve nötr flaks çeşitleri kullanılır.

Oksitleyici flaks (Cu-O, Silikat – borat karışımı): Hidrojen kapma yada aşağıda tutma görevini yaparak dros oksit problemini önlemede etkilidir.

Redüktif flaks (odun kömürü, kömür, grafit): Hidrojen kaynağı olur ve aynı zamanda oksidasyon kaybını önlerler. Redüktif örtü tabakası metalin az oksijenli üretilmesinde etkilidir.

Nötr flaks (cam, kuru silika kumu): fırın atmosferi ile ergiyik arasında yalıtım sağlar. Hidrojen girişini ve oksijen kapmayı önler. Buharlaştırmadan kaynaklı kaybı önler.

3.2 Pirinç Üretiminde Ortaya Çıkan Atıklar

Pirinç üretiminde oluşan atıklar baca kayıpları ve ergitme kayıpları olarak sınıflandırılabilir. Baca gazlarıyla taşınan partiküller ve tozlar baca kayıplarını oluşturmaktadır. Ergitme kayıpları ise kullanılan flaks etkisiyle ya da metallerin ilgisiyle ergiyik metal yüzeyinde oluşan oksitli curuf tabakasıdır.

3.2.1 Baca tozları

Pirinç üretiminde oluşan baca tozları Zn, Cu, Pb, Fe gibi ağır metalleri içeren bir bileşimdedir. Bu yüzden birçok ülke pirinç baca tozlarını tehlikeli atık olarak nitelendirmektedir. Pirinç baca tozlarını %55-80 oranında Zn oluşturmaktadır. Bunun sebebi Zn'nin oksijene olan afinitesinden dolayı ergitme sırasında oksit halinde baca tozlarına geçmesidir. Hem bahsi geçen kirliliğin önlenmesi hemde ekonomik içeriği olan bu metallerin geri kazanımında baca tozlarından faydalanılmaktadır.

3.2.2 Ramat Tozları

Pirinç üretiminde oluşan oksitli curuf tabakasından metalik kısmın ayrılmasıyla geriye kalan atık ramat tozlarını oluşturmaktadır. Yüksek oranda metalik bakır ve çinko ile bu iki metalin oksitli bileşiklerini içermektedir. Ramat tozundaki Cu ve Zn miktarları sırasıyla %35 ve %55 değerlerine çıkabilmektedir. Pirinç üretiminde en çok kayıp Zn metalinde yaşanmaktadır bunun sebebi Zn'nun düşük ergime ve buharlaşma sıcaklığıdır. Sonuç olarak cevherlerinden daha yüksek oranda Cu ve Zn içeren bu atıkların değerlendirilip metallerin geri kazanımı ekonomik ve çevresel açıdan çok önemlidir.

3.3 Pirinç Atıklarının Geri Kazanımı

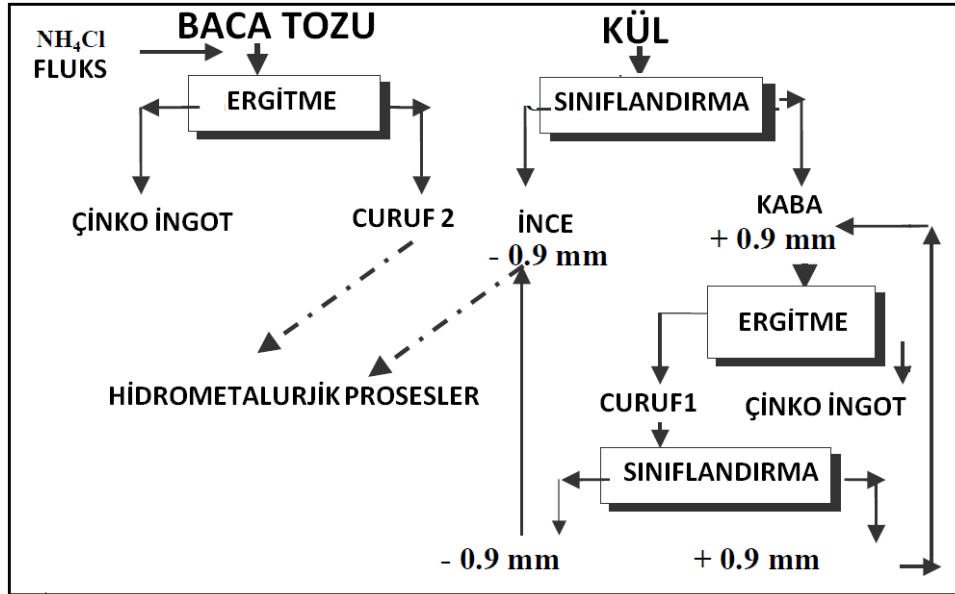
Demir dışı metal endüstrisindeki atıklar demir-çelik endüstrisine nazaran çok daha fazla ağır metal ve toksik madde içermektedir. Dolayısıyla bu atıkların azaltılması, temizlenmesi ve gerekli metallerin geri kazanımı üzerine birçok araştırma yapılmaktadır[36,37].Endüstriyel atıklardan metal kazanımı genellikle termal veya kimyasal işlemlerle gerçekleştirilmektedir. Pirinç atıklarından metal kazanım için de bu işlemlerden yararlanılır. Termal işlemler kullanılarak gerçekleştirilen kazanım

yöntemleri pirometalurjik prosesler olarak adlandırılırken, kimyasal işlemlerle kazanım hidrometalurjik proseslerdir.

3.3.1 Pirometalurjik Yöntemle Geri Kazanım

Pirinç atıklarından pirometalurjik geri kazanım bakır metali için ergitme, çinko metali için ise düşük ergime ve buharlaşma sıcaklığı sebebiyle buharlaştırmaya dayalı olarak geliştirilmektedir. Pirometalurjik geri kazanımda daha çok çinko metalinin kazanımı üzerinde durulmuştur. Çinko buharlaştırılarak ZnO veya Zn şeklinde gaz fazında toplanabilmektedir. Şekil3.2'de çinkonun kül ve baca tozundan pirometalurjik olarak geri kazanımı için geliştirilen akış şeması görülmektedir.

Pirometalurjik geri kazanım yöntemlerinin geri dönüşüm açısından etkili olduğu söylenebilir. Ancak yüksek enerji gereksinimi, proses kontrol zorluğu ve pirincin üretim aşamasındaki kayıplara benzer kayıpların kaçınılmaz olması pirometalurjik yöntemlerin geri dönüşümde tek başına yeterli olmadığını göstermektedir.

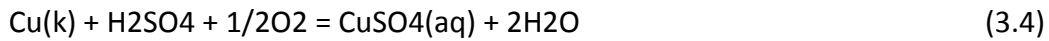
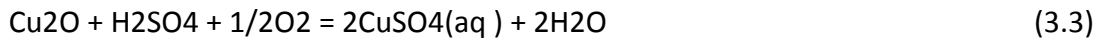


Şekil 3. 2 Çinkonun pirometalurjik olarak geri kazanımı için geliştirilmiş bir akış şeması [35]

Hidrometalurjik geri kazanım, etkili bir liç ve kullanılan kimyasallara ve arzu edilen ürüne göre ikinci bir işlemle liç çözeltisinden kazanılmasına dayanır. Atıklardan metal kazanımında metal çeşidi ve miktarına göre türü ve konsantrasyonları değişen; sülfürik

asit, nitrik asit, hidroklorik asit, amonyak ve sodyum hidroksit solüsyonları en çok kullanılan liç kimyasallarıdır.

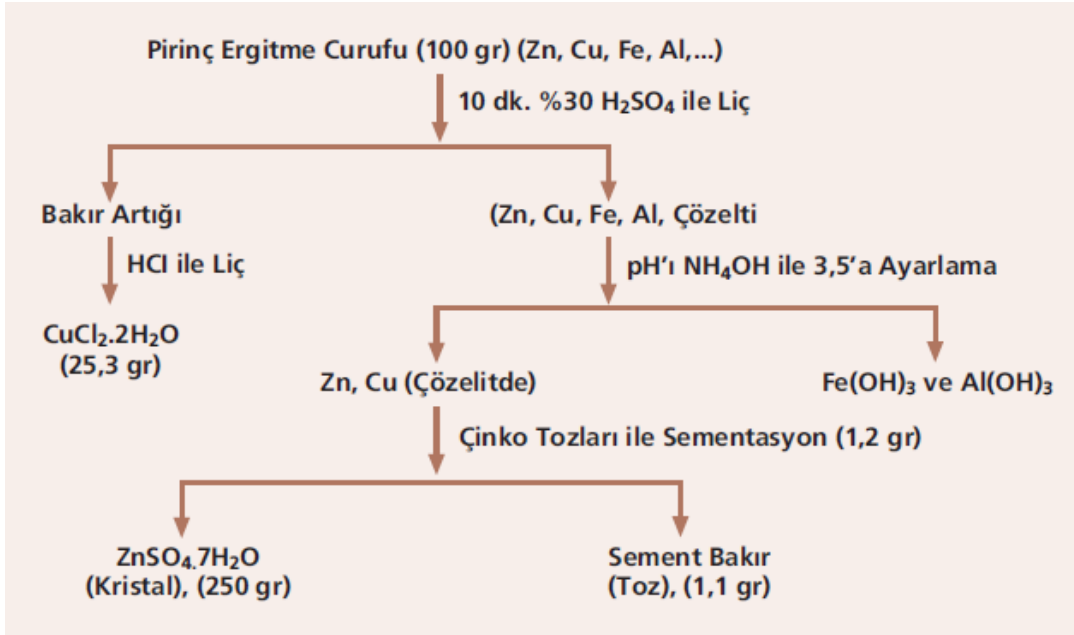
Cevher ve atıkların liç işlemlerinde; kolay temini, ucuz olması ve ürünü son kazanım aşamasında uygun bir bileşime getirmesi gibi avantajları sebebiyle en yaygın kullanılan asit sülfürik asittir. Atıklardan Zn ve Cu kazanımında sülfürik asitin kullanılmasıyla gerçekleşen reaksiyonlar eşitlik(3.1-3.4)'de verilmiştir:



Etkili bir liç işleminde geri kazanılacak metal dışında istenmeyen safsızlıklarda liç çözeltilisine geçebilir. Bunların çözeltiden ayrıştırılması selektif çöktürme, sementasyon, iyon değişimi ve solvent ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak yapılır. Şekil3.3'de pirinç curufunda bulunan bakır, çinko, demir ve alüminyumun ayrı ayrı kazanılmasına yönelik örnek bir akım şeması görülmektedir.

S.M Abdel Basir ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada pirinç curufundan bakır, çinko ve kurşun kazanımı hidrometalurjik uygulamalarla başarıyla gerçekleştirilmiştir. Asidik veya alkali çözelti içerisinde bu metallerin çözünmesini artırmak için hidrojenperoksit kullanılmıştır. Geri kazanıma etkisi olan katı sıvı stokiyometrik oranı, sıcaklık, zaman ve pH parametreleri incelenmiştir. XRD ve AAS ile yapılan analizler kullanılan curufun geri kazanıma uygun olduğunu göstermiştir. Asidik ortam tüm metallerin çözüldüğü özellikle çalışma sıcaklığının yüksek olduğu deneylerde daha etkili bir çözünme olduğu gözlenmiştir. Asidik solüsyonlarla yapılan deneylerde ekstraksiyon veriminde nitrik asit > hidroklorik asit > sülfürik asit sırası elde edilmiştir. Bunların yanında alkali çözeltiler de test edilmiştir. Amonyum hidroksit-hidrojen peroksit ikilisinin seçici bakır liçinde etkili olduğu bulunmuştur. Önerilen metodla maksimum geri kazanım verimi %98'in üzerine çıkmaktadır. Çalışma sonucunda yapılan

ekonomik ön değerlendirmeye bu geri kazanımın rekabetçi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3. 3 Pirinç curufundan bazı metallerin kademli olarak ayrılmasını gösteren örnek şema [35]

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar laboratuvar ortamında gerekli önlemler alınarak, Tübitak projesi (113M241) kapsamında temin edilen alet, sarf maddeleri ve cihazlarla gerçekleştirilmiştir. Öncelikle elde edilen atığın analizleri yapılmıştır. Sonrasında sırasıyla geleneksel ve oksidatif liç işlemleri uygulanmış ve buradan elde edilen solüsyonlar bir sonraki kademe olan solvent ekstraksiyon işlemi için stoklanmıştır. Solvent ekstraksiyon işlemi hem klasik yöntemle hem de iyonik sıvılar kullanılarak uygulanmıştır. Hem liç işlemi hem solvent ekstraksiyon için en iyi parametreler belirlenmeye çalışılmıştır.

4.1 Atıkların Analizleri

Çalışmada kullanılan pirinç atıkları (ramat tozu) İstanbul Çerkezköy'de bulunan Özer Metal A.Ş.firmasından temin edilmiştir. Liç deney sonuçlarının en doğru şekilde değerlendirilebilmesi için her bir deneyde kullanılan ramat tozunun partikül boyut dağılımı ve kimyasal bileşim açısından olabildiğince benzer kompozisyonda olması amaçlanmıştır. Bu bağlamda atıkların analizleri öncesinde Şekil 4.1'de görülen homojenleştirme cihazı kullanılarak atıklar homojenize edilmiştir.



Şekil 4. 1 Analiz öncesi atıkların fiziksel olarak homojenleştirilmesinde kullanılan ayırma cihazı

İşlemden sonra ramat tozları cihazın sağındaki huniden beslenmiş, titreşim sayesinde cihazın solundaki belli bir hızda dönen motora bağlı şişelere dolması sağlanmıştır. Aynı işlem birkaç kez tekrarlandığında şişelere doldurulan tozlar, hem miktarları bakımından eşit hem de partikül boyutu ve diğer özellikleri bakımından benzer hale getirilmiş olur. Bu işlem sonunda şişelerden numuneler alınarak kimyasal analiz, mineralojik analiz ve tane boyutu dağılımı testleri yapılmıştır.

4.1.1 Atıkların Kimyasal Analizi

Bileşiminde geri kazanıma uygun ve yeterli miktarlarda çinko ve bakır olduğu bilinen atıkların ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) metoduyla kimyasal analizi yapılmıştır. Buna ek olarak yüksek bakır ve çinko içeriklerini doğrulamak amacıyla 'çinko titrasyonu' ve 'bakır volumetrik titrasyon' testleri yapılarak belirlenen değerler doğrulanmıştır.

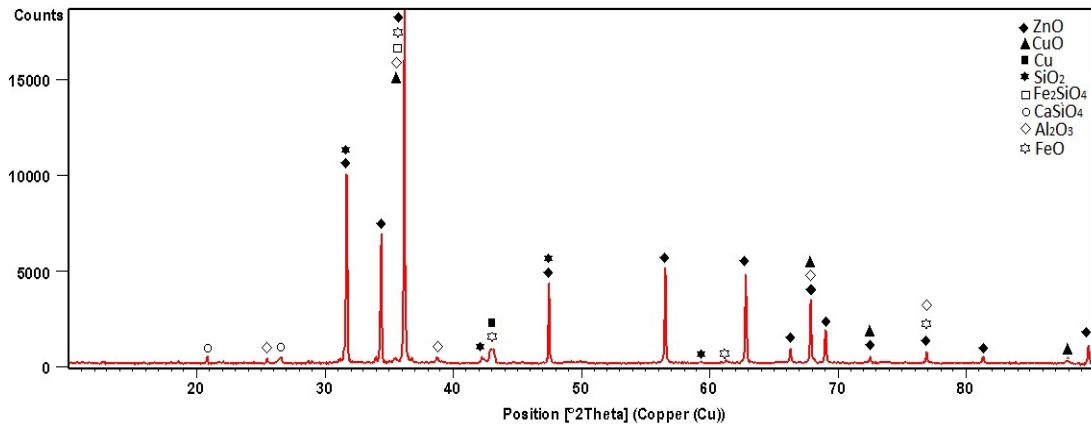
Çizelge 4.1 Atıkların kimyasal analizi (%)

Zn	Cu	Si	Al	Fe	Ca	Na
53.92	22.36	12.17	3.84	0.16	5.55	0.57

Çizelge 4.1'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 Si, %5,55 Ca, % 3,84 Al ve az miktarlarda Fe ve Na'dur.

4.1.2 Atıkların Mineralojik (Faz) Analizi

Liç işlemlerinde kullanılan atıkların mineralojik yapısı çözünme davranışı ve buna bağlı olarak çözündürme şeklinin belirlenmesi açısından önemli rol oynamaktadır. Mineralojik yapının belirlenmesi, atık içinde bulunan elementlerin oluşturduğu fazların tespiti ile mümkündür. Bu nedenle liç deneyleri öncesinde X-Ray Difraksiyonu (XRD) metodu kullanılarak atıkların faz analizi yapılmıştır (Şekil4.2).



Şekil 4. 2 Atıkların XRD Spektrumu

Şekil4.2'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 de yapıda yer almaktadır.

4.2 Sülfürik Asit Liç Deneyleri, Analiz ve Karakterizasyon Çalışmaları

Pirinç atığı (ramat tozu) içindeki bakır ve çinkonun klasik liç yöntemiyle çözeltiye alınması işlemi, sülfürik asit (H₂SO₄) molaritesi ve hidrojen peroksit (H₂O₂) oranı, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı olmak üzere 5 temel değişkenin metal kazanma verimine etkileri incelenmiştir. Deneyler 1 litrelik sıcaklık kontrollü, mekanik karıştırıcılı ve pH ölçüm probu bulunan cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil4.3).



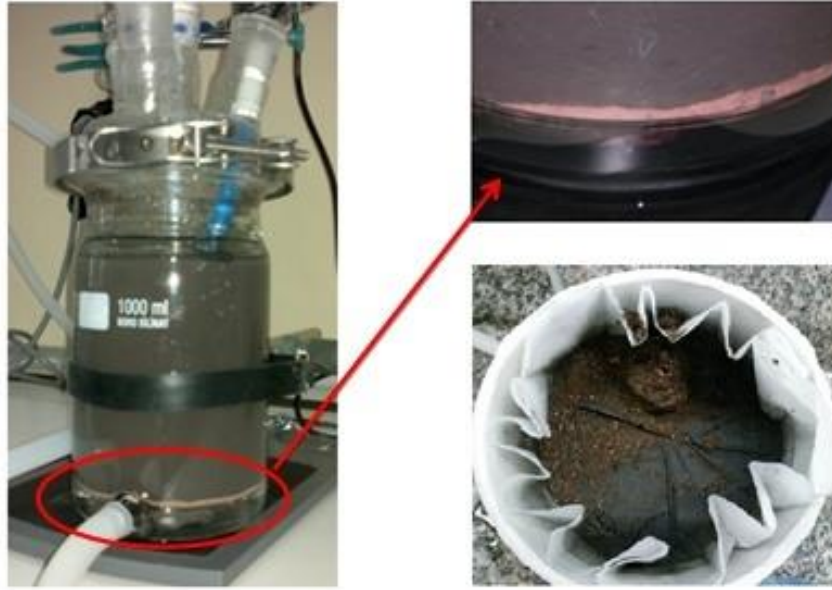
Şekil 4. 3 Sülfürik asit liç işleminde kullanılan deney düzeneği

Her bir deney toplamda 300 dk sürdürülmüş ve sırasıyla 10, 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240 ve 300 dakikalık zaman dilimlerinde 20 ml numune alınıp süzgeç kâğıdında filtre edilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4. 4 Liç işleminde belirli periyotlarda alınıp filtrelenen numuneler

Bu numuneler, gerekli seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra YTÜ, Met. veMalz. Müh. Böl.'de bulunan AAS800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde analiz edilmiştir. Filtreleme sonrası filtre kâğıdında kalan örnek bir artık Şekil 4.5'de görülmektedir.



Şekil 4. 5 Liç işlemi sırasında reaktörde görülen ve süzgeç kağıdında kalan artık
Liç işleminde bakır ve çinko çözünme verimleri eşitlik (4.1)'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Metal Çözünme (Liç) Verimi} = \frac{\text{Çözeltiye geçen metal miktarı}}{\text{Pirinç Atığında bulunan metal miktarı}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.3 Solvent Ekstraksiyon Deneyleeri

Liç deneyleri sonrasında stoklanan çözeltiler solvent ekstraksiyon çalışmalarına uygunluğuna göre elimine edilmiştir. Bu kapsamda içinde bakır ve çinko iyonları olduğu bilinen dört ayrı solüsyon pH ları dikkate alınarak seçilmiş ve solvent ekstraksiyon deneylerinde bu çözeltiler kullanılmıştır (Şekil4.6). pH değerleri sırasıyla 0,25-1,02-1,9 ve 5,02 olan solüsyonlar seçilmiş ve orijinal liç solüsyonlarından elde edilen pH değerlerine hiçbir müdahalede bulunulmadan kullanılmıştır. Her bir solüsyonun başlangıç bakır ve çinko konsantrasyonları çizelge 4. 2'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Solvent ekstraksiyonda kullanılacak solüsyonların başlangıç Cu ve Zn içerikleri

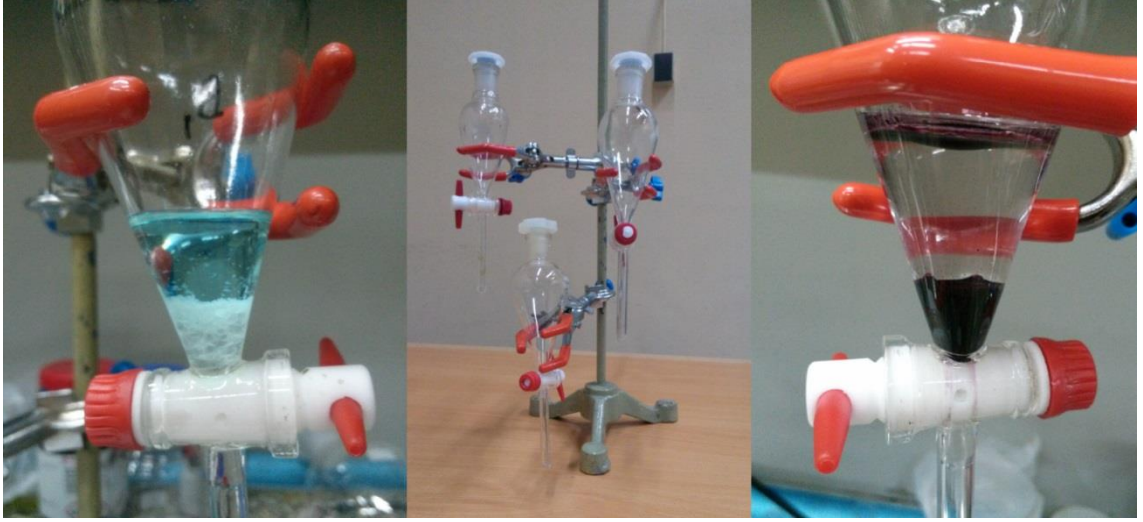
Ph	0,25	1,02	1,9	5,02
Cu	8,41 g/l	0,94 g/l	7 g/l	1,42 g/l
Zn	45,34 g/l	41,3 g/l	37,8 g/l	23,1 g/l



Şekil 4. 6 Liç işleminden elde edilen solvent ekstraksiyonda kullanılan çözeltiler
Deneylerde ekstraksiyon çözeltilerini çalkalamak için 50ml' lik ayırma hunileri kullanılmış ve güçlü bir çalkalama sağlamak amacıyla Şekil4.7'de görülen zaman ve çalkalama şiddeti ayarlı üçlü 'Heidolph' marka çalkalayıcı kullanılmıştır. Çalkalayıcıdan alınan cam ayırma hunileri sulu ve organik fazların ayrılması için Şekil 4.8'de görülen sıtandlarda bekletilmiştir.

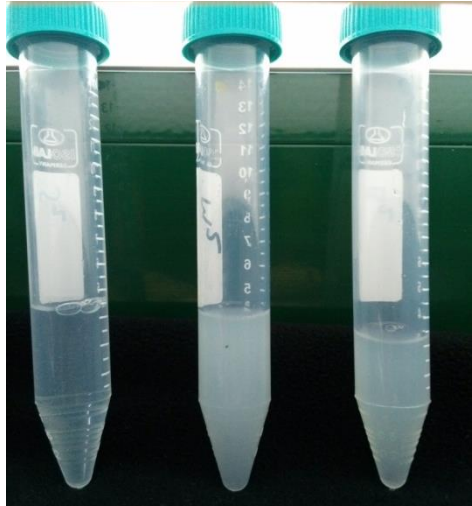


Şekil 4. 7 Ekstraksiyon işleminin gerçekleştirildiği ayırma hunileri ve çalkalayıcı



Şekil 4. 8 Ekstraksiyon sonrası sıvıların faz ayrımı için bekletilmesi

Daha sonrasında bu fazlar musluk yardımıyla dikkatli bir şekilde ayrılmış ve gerekli seyreltmeler yapıp AAS cihazında analiz edilmek üzere tüplere konulmuştur (Şekil4.9).



Şekil 4. 9 Ekstraksiyon sonrası organik fazdan ayrılmış sulu çözelti

Solvent ekstraksiyon deneylerinde literatürden belirlenen ve Cu ve Zn için etkili olduğu bilinen iki ayrı iyonik sıvı ve bir geleneksel solvent kullanılmıştır. Bunlar sırasıyla 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate(BmimPF₆), methyltrioctylammonium cholired(MTOACI) ve kloroformdur. Bu sıvılar her bir parametre için önce saf halde kullanılarak verimler kıyaslanmış daha sonra ise BmimPF₆ ve kloroform için asetonitril/saf su(10/90) ve $8,4 \times 10^{-5}$ M dithizone kullanılarak şelat oluşturulmuş ve bu kompleksin ekstraksiyon verimleri incelenmiştir. MTOACI iyonik sıvısı ile şelat hazırlanarak yapılan deneylerde MTOACI'nın tamamen çözündüğü bir faz ayrımının

oluşmadığı gözlemlendiğinden söz konusu iyonik sıvı ile kompleks oluşturulan deneyler gerçekleştirilmemiştir.

Deneylere pH'ın ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisi incelenerek başlanmıştır. Buradan alınan en iyi pH sonucuyla ekstraksiyon sıvısı miktarları(1, 2 ve 4 ml) deneyleri yapılmış ve son olarak da ekstraksiyon süresinin 5, 15 ve 30 dakikalık dilimlerde verime olan etkisi incelenmiştir. Verim(E) hesabı için eşitlik(4.2) kullanılmıştır:

$$E(\%) = 100 \frac{A_{EÖ} - A_{ES}}{A_{EÖ}} \quad (4.2)$$

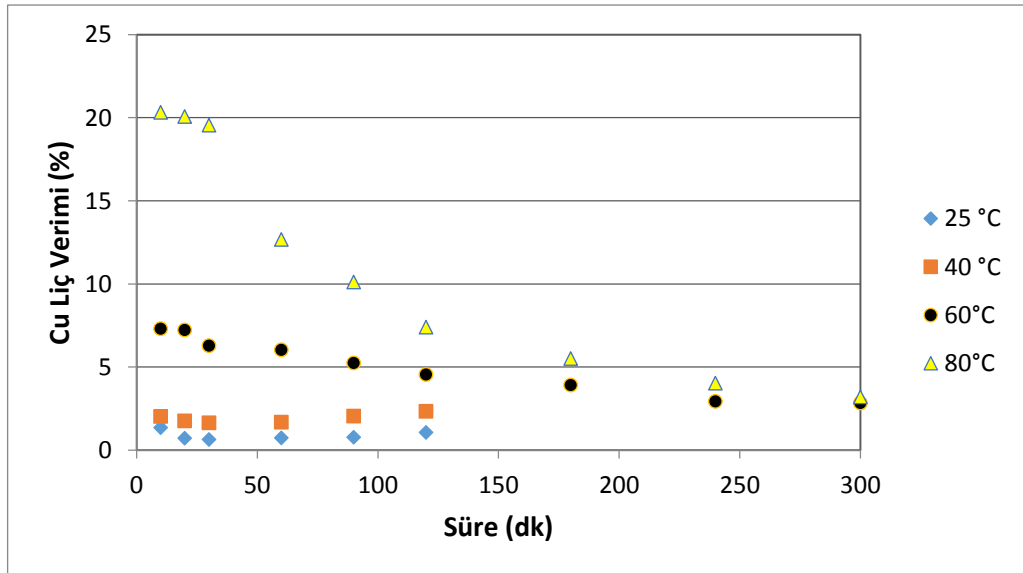
Burada $A_{EÖ}$ ekstraksiyon öncesi solüsyondaki metal konsantrasyonunu (ppm) A_{ES} ise ekstraksiyon sonrası solüsyondaki metal konsantrasyonunu (ppm) göstermektedir.

DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Liç Deney Sonuçları

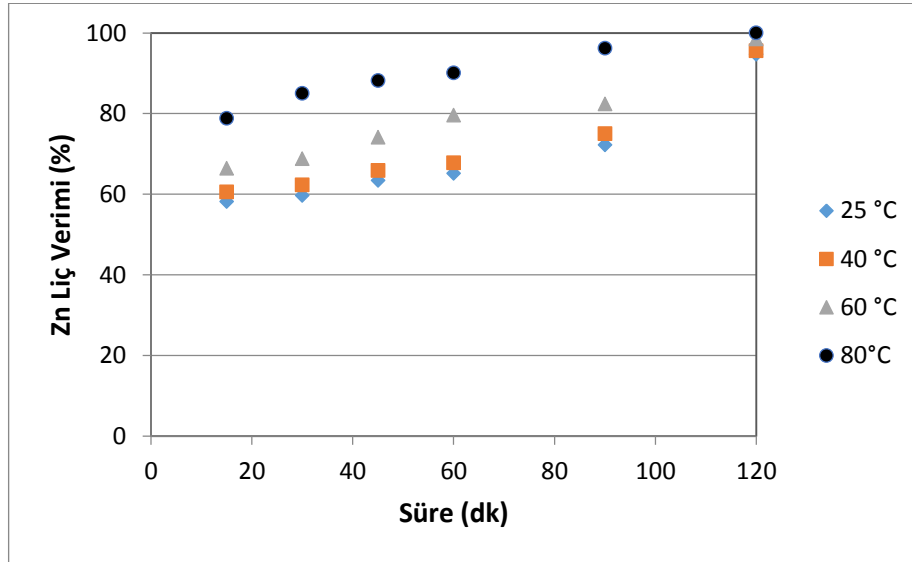
5.1.1 Sıcaklığın ve Sürenin Etkisi

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. Kullanılan bu sabit değerler, tez çalışmalarının başlangıcından önce aynı atık üzerine yapılan çözdürme çalışmalarında incelenen parametreler ve elde edilen verim değerlerine göre belirlenmiştir.



Şekil 5. 1 Sıcaklığın değişiminin bakır liç verimine etkisi

Bakır çözünme veriminin sıcaklıkla değişimini veren Şekil5.1'e göre; bakır çözünürlüğünün sıcaklıkla doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artması bakır çözünme verimini olumlu yönde etkilemiştir. 25 ve 40°C gibi düşük sıcaklıklarda bakır verimi çok düşük oranlarda başlayıp deney süresi boyunca ciddi bir değişiklik gözlenmemiştir. 25°C' deki en yüksek verim %1,3 olarak kaydedilirken 80°C de 10. dk' da, en yüksek verim değerine (%20,32) ulaşılmıştır. Buna karşın özellikle yüksek sıcaklıkta yapılan testlerde (60 ve 80°C) ilk 10 dk' dan sonra çözünme veriminde düşüşler görülmektedir. Genel olarak bakır çözünme verimleri önemli seviyelere ulaşmamıştır. Bunun en önemli sebebi, bakırın ramat tozunda yüksek miktarda metalik halde bulunmasıdır [35].



Şekil 5. 2 Sıcaklık değişiminin çinko liç verimine etkisi

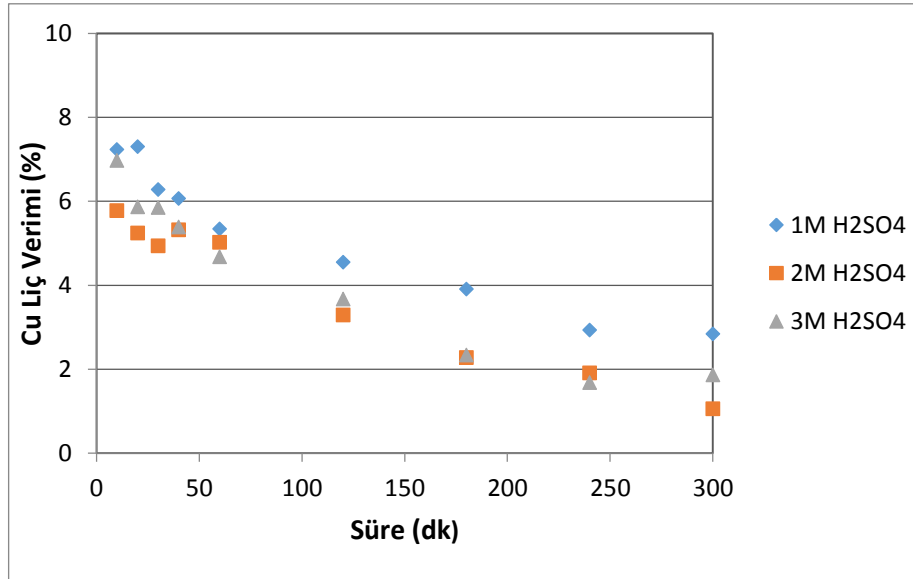
Şekil5.2'de sıcaklığın çinko liç verimi üzerine etkisi verilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça çinko liç verimi yükselmektedir. 80°C' de 120 dk sonunda atıktaki çinkonun neredeyse tamamı (%99,35) çözeltilmeye alınmıştır. Ayrıca her bir sıcaklık kademesi için süre arttıkça, çinko çözünme veriminin arttığı görülmektedir. Artış değerleri düşük sıcaklıklarda daha fazla olmaktadır.

Sıcaklığın bakır ve çinko çözünürlüğüne olan etkilerinin birlikte değerlendirdiğimizde; düşük sıcaklık değerlerinde düşük verim elde edilmesinin, nispeten düşük sıcaklıklarda atığın yeterince aktif olmamasından kaynaklandığı söylenebilir. Sıcaklık artışı kütle transfer katsayısını, difüzyon kabiliyetini ve reaksiyon sabitini yükseltmektedir [1,38].

5.1.2 Sülfürük Asit Molaritesinin Etkisi

Bu bölümde, liç işleminde çözücü olarak kullanılan sülfürük asidin (H_2SO_4) molaritesinin oksidan kullanılmadan ve oksidan kullanıldığı durumlarda bakır ve çinko liç verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler; $60^\circ C$ sıcaklıkta, 300 dev/dk karıştırma hızında, 300 dk'lık süre boyunca gerçekleştirilmiştir.

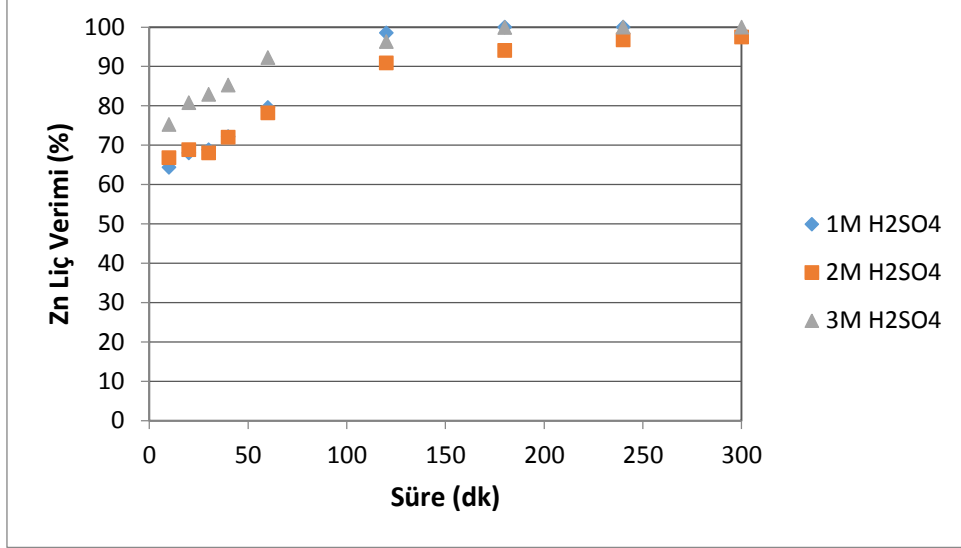
Bakır liç veriminin H_2SO_4 molaritesine bağlı olarak değişimi incelendiğinde (Şekil5.3); molarite ile bakır liç verimi arasında doğrusal bir ilişki olmadığı tespit edilmiştir. En yüksek verim değerleri 1M H_2SO_4 kullanıldığında elde edilmiştir. 2 ve 3M H_2SO_4 kullanıldığında birbirine çok yakın liç verimleri ve benzer eğilim gösterir şekilde elde edilmiştir. Daha yüksek sülfürük asit molaritelerine çıktığında bakır veriminin düştüğü gözlenmektedir. Bu durum ramat tozunda yüksek miktarda bulunan SiO_2 ' in (%15,17), silika jel oluşumuna neden olup, zamanla bakırın çözeltilmeye geçmesini önlemiş olmasıyla açıklanabilir. Asit konsantrasyonu arttıkça daha çok silika jel oluşumu söz konusu olup, bu durumu tetiklemiştir [4].



Şekil 5. 3 Sülfürük asit molaritesinin bakır liç verimine etkisi

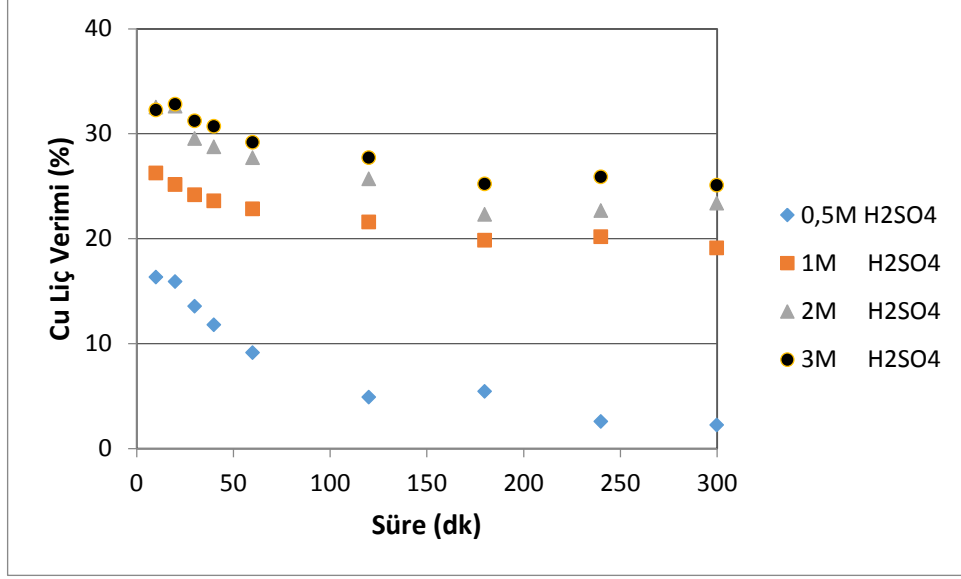
Sülfürük asit molaritesinin çinko liç verimi üzerine etkisi Şekil5.4'de verilmiştir. Burada da bakır liçinde olduğu gibi molarite ve verim arasında birebir ilişki yoktur. Her bir H_2SO_4 molaritesinde nihai olarak yüksek liç verimlerine ulaşılmıştır. 1M H_2SO_4 konsantrasyonunda elde edilen en yüksek verim 180 dakika sonunda %99,99, 2M ve 3M H_2SO_4 değerlerinde 300 dk sonunda sırasıyla %97,52 ve %99,99 olarak

ölçülmüştür. 1M H₂SO₄ konsantrasyonunda maksimum verime ulaşma süresi 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[1].



Şekil 5. 4 Sülfürik asit molaritesinin çinko liç verimine etkisi

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.



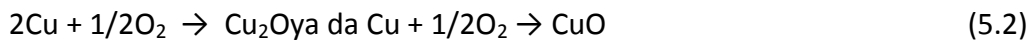
Şekil 5. 5 Sülfürik asit molaritesinin bakır liç verimine etkisi (H₂O₂:1M, T: 60°C)

Şekil5.5’de H₂O₂ varlığında H₂SO₄konsantrasyonundaki 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[39]. Bakırın H₂O₂ kullanıldığında sülfürik asitte çözünme reaksiyonları eşitlik(5.1-5.5)’de gösterilmiştir[22]. Literatürde hidrojen peroksitin sülfidli minerallerin oksidasyonunda H₂O dışında bir ürün oluşturmadığı rapor edilmiştir [40,41].

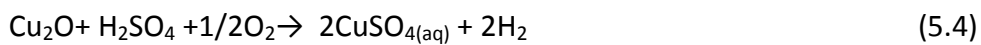
Hidrojen peroksit su ve oksijene ayrıştır.



Çözünmüş oksijen bakır yüzeyine absorbe olarak bakır oksit filmi oluşturur.



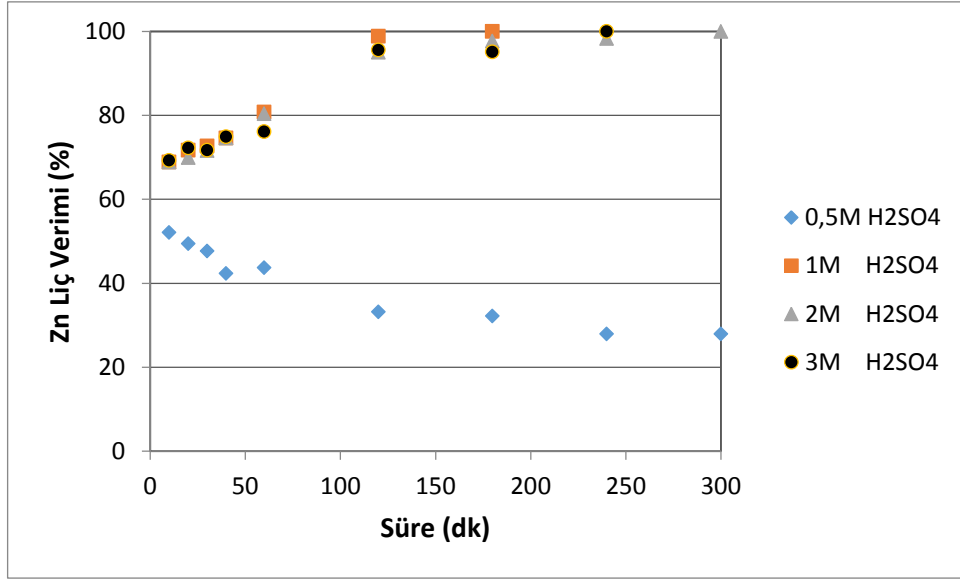
H₂SO₄ molekülü ile bakır oksitin bakır yüzeyinde reaksiyonu gerçekleşir.



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, bu da eşitlik (5.6)'ya göre bakırı çöktürmektedir [42].

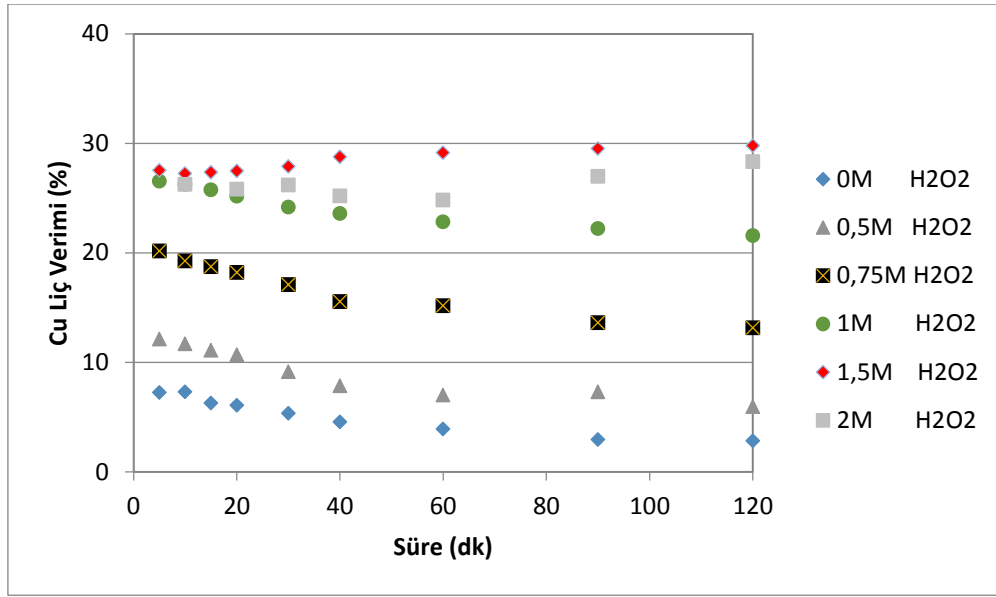


Şekil 5. 6 Sülfürik asit molaritesinin çinko liç verimine etkisi (H_2O_2 :1M, T: 60°C)

Şekil 5.6'da H_2O_2 varlığında H_2SO_4 konsantrasyonundaki değişimin çinko çözünürlüğüne etkisi görülmektedir. Deneylede 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 H_2SO_4 aralığında H_2SO_4 konsantrasyonu artışından önemli ölçüde etkilenmemektedir. 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 deneylede 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.

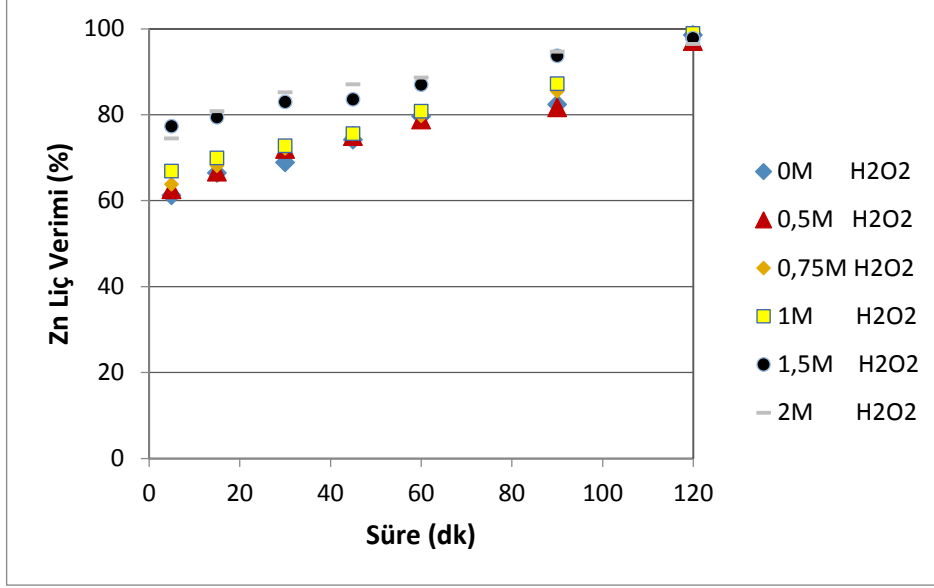
5.1.3 Hidrojen Peroksit İlavesinin Etkisi

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 5. 7 Hidrojenperoksit molaritesinin bakır liç verimine etkisi (H_2SO_4 :1M, T: 60°C)

Bakır liç veriminin hidrojen peroksit ilavesi ile değişimi süreye bağlı olarak Şekil 5.7 '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 eşitlik(5.1-5.5)'de verilmişti. Buna göre güçlü bir oksidan olan H_2O_2 ilavesinin çözünme reaksiyonlarını artırdığı ortaya çıkmaktadır [2,16].

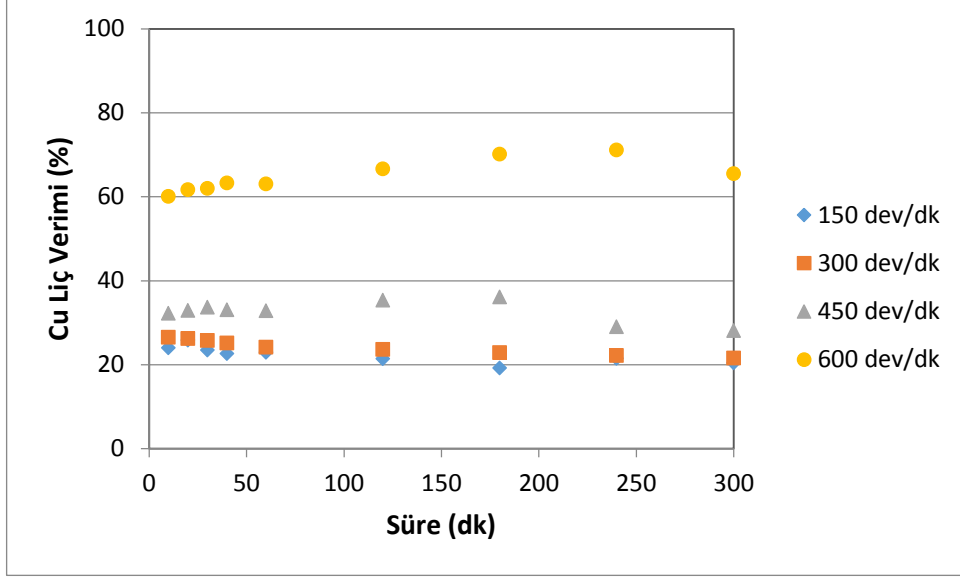


Şekil 5. 8 Hidrojenperoksit molaritesinin çinko liç verimine etkisi (H₂SO₄:1M, T: 60°C)

Şekil 5.8'de H₂O₂ ilavesinin çinko liç verimine etkisi görülmektedir. Grafiğe göre H₂O₂ molaritesinin artması verimi de arttırmaktadır. Artış trendi her bir molarite değeri için oldukça benzerdir. 1,5 ve 2M H₂O₂ 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 H₂O₂ ilavesinin çinko liç verimini arttırdığı ancak belirli bir süre sonunda bu ilavenin herhangi bir öneminin kalmadığı anlaşılmıştır. Banza vd. (2002) bakır curufundan silikası ve demiri uzaklaştırılmış bakır kobalt ve çinko içeren solüsyonlar elde ettikleri çalışmada; H₂O₂ 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 [4].

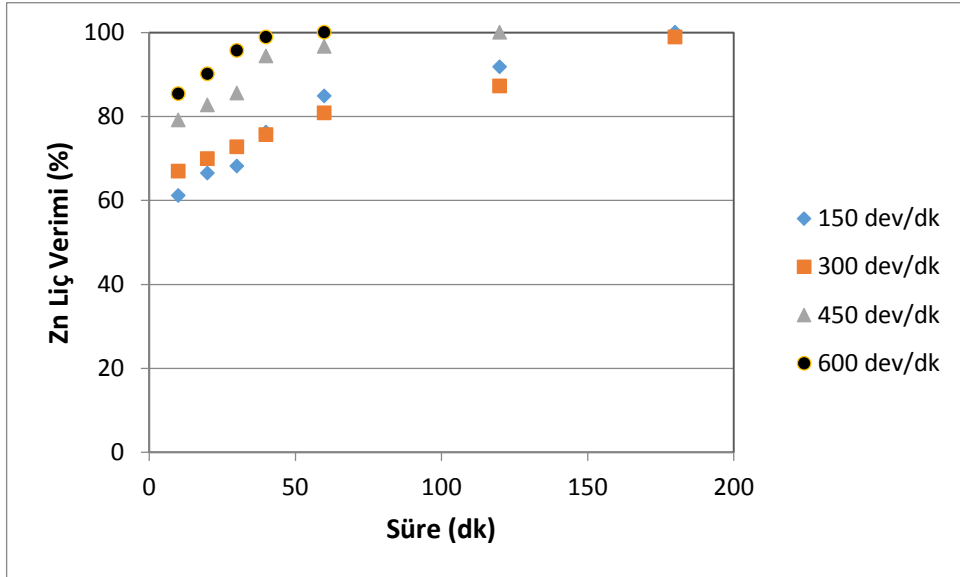
5.1.4 Karıştırma Hızının Etkisi

Bu bölümde karıştırma hızının bakır ve çinko liç verimine etkisi incelenmiştir. Deneyler; 1M H₂SO₄ ve 1M H₂O₂ karışımında, 60°C sıcaklık ve 100g/l katı/sıvı oranı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bakır için deney süresi 300 dk olarak belirlenmiş, çinko için ise 180 dk deney süresi yeterli görülmüştür. Mekanik karıştırıcı yardımıyla 150, 300, 450 ve 600 dev/dk değerleri test edilmiştir.



Şekil 5. 9 Karıştırma hızının süreye bağlı olarak bakır liç verimine etkisi

Karıştırma hızının bakır liç verimine etkisi Şekil5.9'da verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi karıştırma hızının artması bakır liç verimini artırmıştır. 150 ve 300 dev/dk karıştırma hızlarında elde edilen verim değerleri birbirine çok yakındır. İlk üç karıştırma hızına oranla 600 dev/dk karıştırma hızında liç veriminde önemli bir artış gözlenmiştir. Bu karıştırma hızında en yüksek verim değeri 240 dk sonunda %71,11 olarak ölçülmüştür. Diğer üç karıştırma hızında ise verim değerleri %40'ın altında kalmıştır.



Şekil 5. 10 Karıştırma hızının süreye bağlı olarak çinko liç verimine etkisi

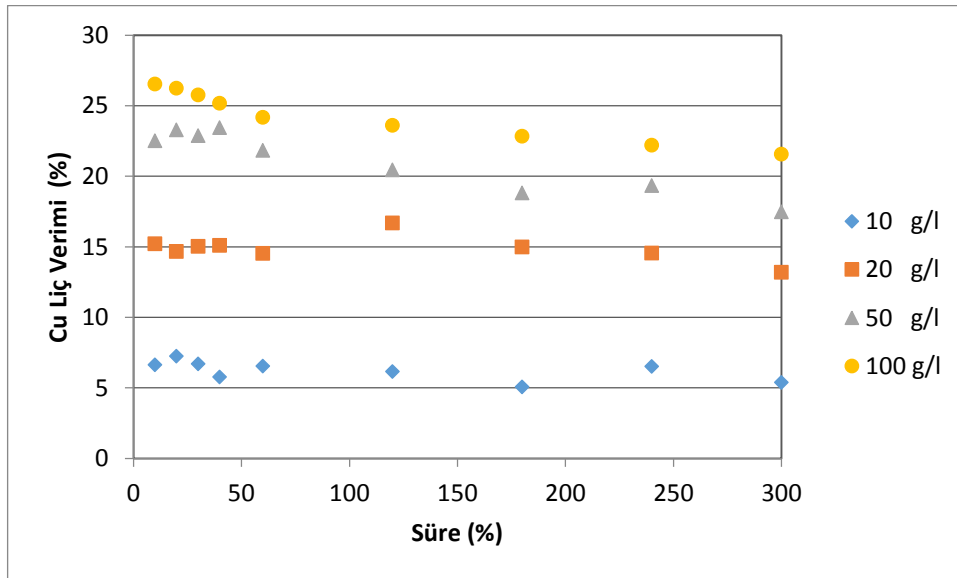
Şekil5.10'da karıştırma hızının çinko liç verimine etkisi görülmektedir. Sonuçlara göre karıştırma hızının artışı bakırda olduğu gibi çinko liç verimini de artırmıştır. Ayrıca

karıştırma hızı arttıkça, maksimum verim değerlerine ulaşma süresi kısalmıştır. Bu verilere göre 600, 450, 300 ve 150 dev/dk karıştırma hızlarında %100 çözünürlüğe sırasıyla 60, 120, 180 dk sonunda ulaşılmıştır. Yine bakırda olduğu gibi 150 ve 300 dev/dk hızlarda elde edilen verim değerleri birbirine çok yakındır.

Her iki grafikten elde edilen sonuçlara göre karıştırma hızının artışı liç verimini olumlu yönde etkilemektedir. Karıştırma hızı arttıkça kütle transferinde sınır tabaka direnci düşmekte ve asidinicliç solüsyonundan toz partiküllerine difüzyonu hızlanmakta, bu da toz içindeki bakır ve çinkonun çözeltiliye geçmesini kolaylaştırmaktadır [38].

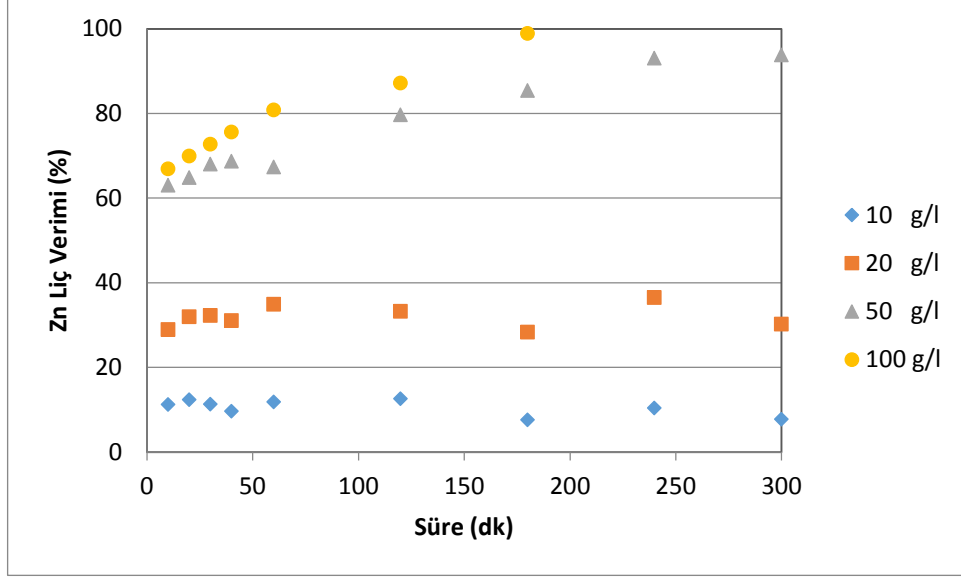
5.1.5 Katı/sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının bakır ve çinko liç verimi üzerine etkisinin incelendiği deneylerde, 10, 20, 50 ve 100 g/L lik oranlar test edilmiştir. Diğer deney parametreleri; 60°C sıcaklık, 300 dev/dk karıştırma hızı, 1M H₂O₂ ve 300 dk deney süresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. 11 Katı/sıvı oranının süreye bağlı olarak bakır liç verimine etkisi

Şekil5.11'deki verilere göre katı/sıvı oranının artması bakır liç verimini yükseltmektedir. 300 dk sonunda liç verimi değerleri 10 g/l için %5,37 iken 100 g/l için %21,57 olarak ölçülmüştür. Farklı katı/sıvı oranlarının hepsinde, süre artışıyla birlikte verimde az da olsa düşüşler görülmektedir.



Şekil 5. 12 Katı/sıvı oranının süreye bağlı olarak çinko liç verimine etkisi

Şekil 5.12’de katı sıvı oranının çinko liç verimine etkisi görülmektedir. Grafikten açıkça görülebileceği gibi katı/sıvı oranının arttırılması liç verimini önemli ölçüde artırmıştır. Artış değerleri bakırdakinden çok daha fazladır. 180 dk sonunda 100 g/l değerinde çinkonun tamamı çözeltilmeye alınırken, 10 g/l katı sıvı oranında maksimum %12,59 gibi düşük bir değerde kalmıştır.

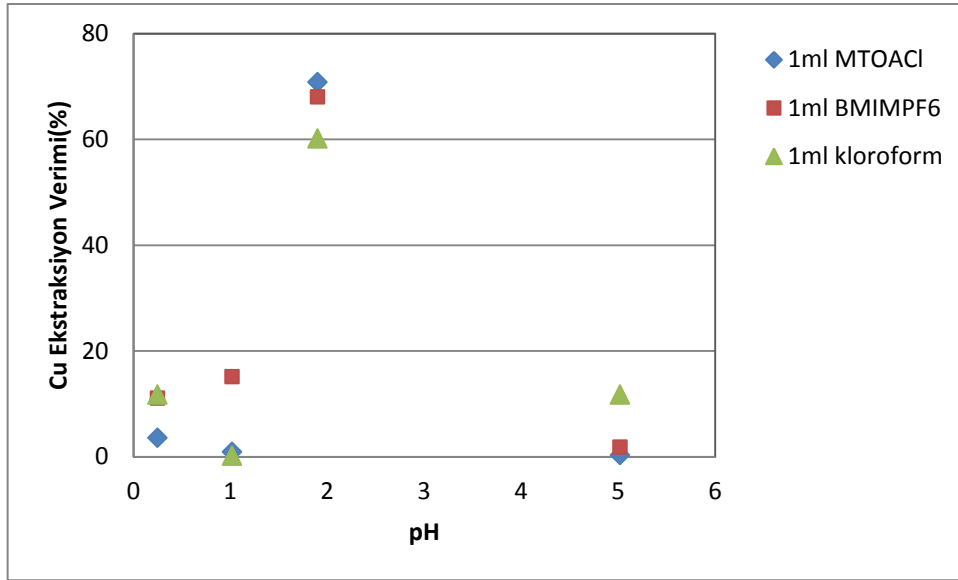
Deney sonuçları göstermektedir ki; uygulanan deney şartlarında ortamda katıyı çözebilecek oranda yeterince SO_4^- iyonu mevcuttur. Düşük oranda katı bulunduğunda reaksiyona girecek metal iyonu oranı az olmakta, katı miktarı arttırıldığında ise reaksiyon için yeterli miktarda metal ortama verilmiş olmaktadır. Artan katı oranıyla birlikte çözeltinin birim hacmi başına reaksiyona girecek yüzey alanı arttırılmakta, böylece liç verimi yükselmektedir.

5.2 Solvent Ekstraksiyon Deney Sonuçları

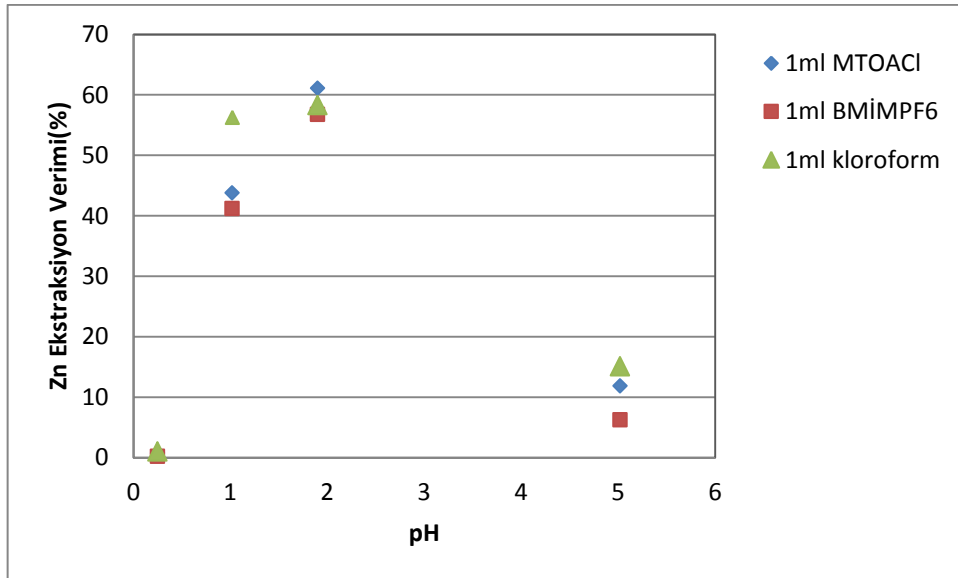
5.2.1 Çözelti pH Değerinin Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Sulu metal çözeltilerinin başlangıç pH’larının her iki iyonik sıvı (IL) ve kloroform için test edildiği deneylerde 1ml IL ve kloroform önce saf olarak kullanılmış daha sonra (ACN)/Su (10:90) – ditizon ($8,4 \times 10^{-5}M$) kompleksi oluşturularak verim değerleri incelenmiştir. 5ml sulu çözelti ve 5ml kompleks (kompleks ile çalışılan deneylerde) oda sıcaklığında bir araya getirilerek 5dk kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra iki

fazın ayırma hunisi yardımıyla ayrılması sağlanmıştır. Organik fazdan ayrılan sulu çözelti Cu ve Zn için AAS cihazında analiz edilmiştir ve eşitlik (4.2)'ye göre verim hesaplanmıştır.



Şekil 5. 13 Cu ekstraksiyon verimine başlangıç çözelti pH'nın etkisi



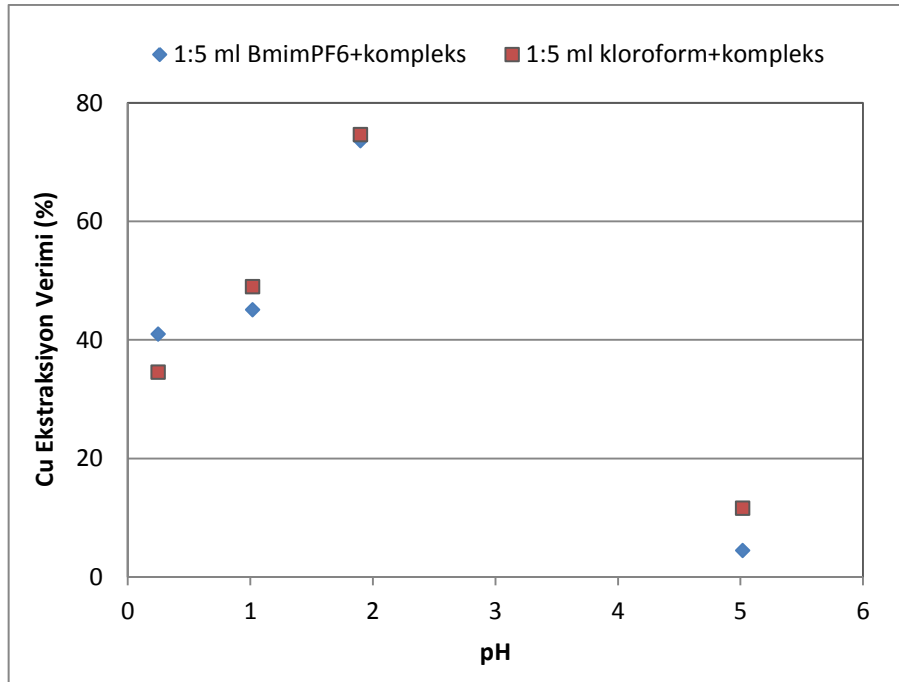
Şekil 5. 14 Zn ekstraksiyon verimine başlangıç çözelti pH'nın etkisi

Şekil 5.13 ve şekil 5.14 pH değişiminin farklı ekstraktantlar kullanıldığında metal ekstraksiyon verimine etkisini göstermektedir. Buna göre her üç ekstraktantın hem bakır hem de çinko için verim değerleri birbirlerine oldukça yakındır ve pH değişimine benzer eğilimler göstermişlerdir. Nispeten düşük ve yüksek pH değerlerinde verim de düşük çıkmaktadır. Her üç ekstraktant için de en yüksek verim pH=1,9 olduğu değerde

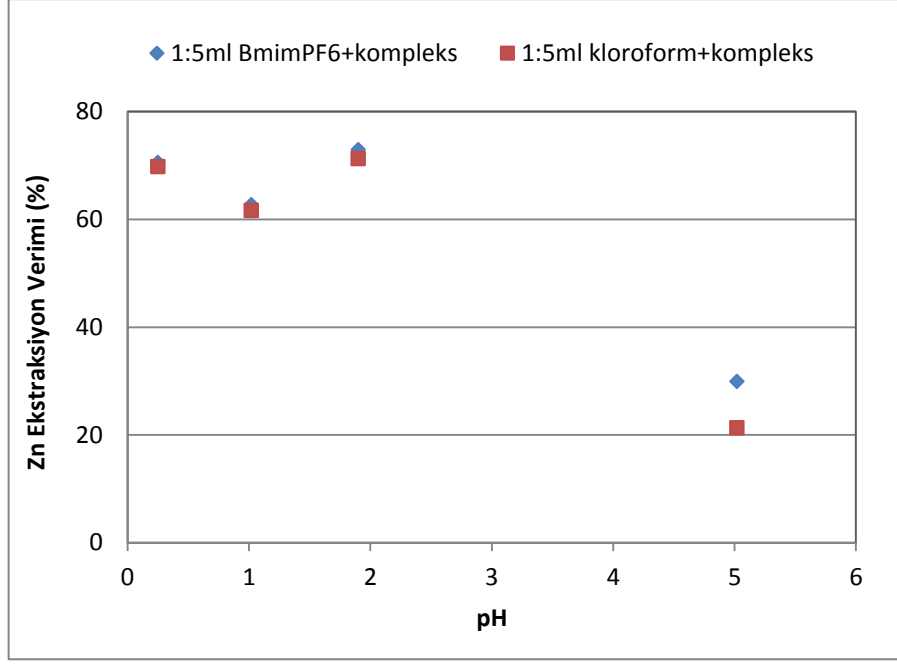
gerçekleşmiştir. Maksimum verim değerlerine(Cu için %70,82, Zn için %61,12) MTOACI iyonik sıvısı kullanıldığında erişilmiştir. Her üç ekstraktant için bu pH değerinde ciddi bir yükseliş olup pH arttığında keskin bir düşüşün olduğu görülmektedir.

Bu durumun sebebi düşük pH değerlerinde yüksek hidrofilik özellikte olan geçiş metallere sulu fazı tercih etmeleri, ayrıca bu derece asidik bir ortamda ekstraktantların metal iyonlarının aside olan ilgisini kıramamış olmalarıdır[4]. Yaklaşık olarak pH=2 değerinden daha yüksek değerlerde keskin bir düşüş yaşanmasının sebebi ise $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gibi hidroksit çökeltilerinin oluşmasıdır [43].

Şekil 5.15 ve Şekil 5.16 farklı kompleksler oluşturularak ekstraksiyon yapıldığında(ekstraktant + ACN-Su-Ditizon), pH'ın ekstraksiyon verimine olan etkisini göstermektedir.



Şekil 5. 15 Cu ekstraksiyon verimine çözelti pH'nın etkisi(5ml ACN-Su-Dithizone)



Şekil 5. 16 Zn ekstraksiyon verimine çözelti pH'nın etkisi(5ml ACN-Water-Dithizone)

Şekil 5.15'ten görüldüğü üzere, kloroform ve BmimPF₆ verimleri birbirlerine çok yakındır ve benzer eğilimler göstermektedirler. Her iki solvent için maksimum bakır ekstraksiyon verimi pH=1,9 değerinde gerçekleşmiştir. Şekil 5.16'ya baktığımızda bakır ekstraksiyonuna benzer şekilde her iki solvent de birbirlerine yakın ekstraksiyon değerleri vermiş, en yüksek çinko ekstraksiyon değerlerine pH=1,9'da ulaşılmıştır.

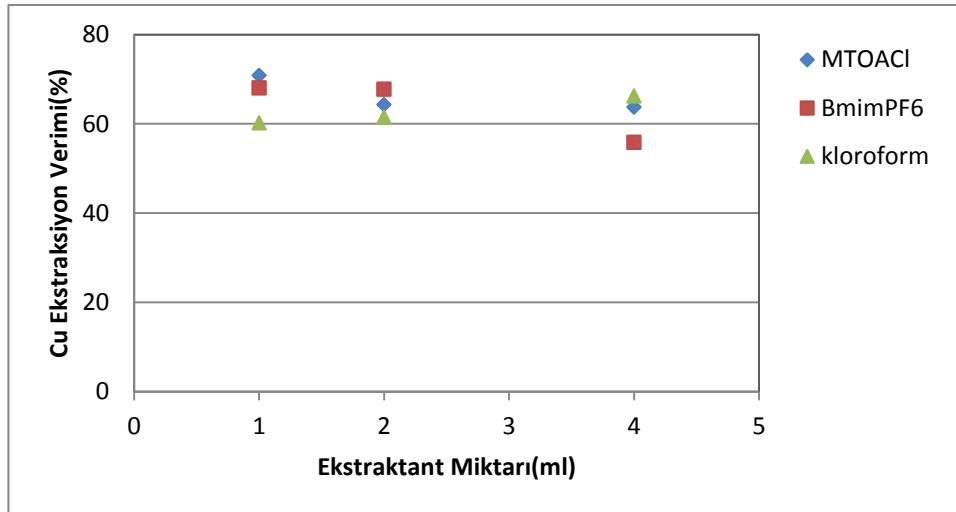
Kompleksiz ve kompleksli yapılan solvent ekstraksiyon deneyleri karşılaştırıldığında; kompleksiz yapılan Cu ve Zn ekstraksiyon değerlerine (Şekil 5.13, 5.14) göre, kompleksli deneylerde genel olarak daha yüksek verim değerleri elde edilmiş, buna rağmen yükseliş ve düşüş trendleri birbirine çok benzer çıkmıştır. Kompleksiz yapılan deneylerde kloroform verimi, BmimPF₆ veriminden biraz daha yüksek iken kompleksli yapılan deneylerde BmimPF₆ iyonik sıvısıyla elde edilen değerler kloroform verimini geçmiştir.

Kompleksli ve kompleksiz ekstraksiyonda, verimlerin benzer eğilimlerde çıkması, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14 için gerçekleşen ekstraksiyon mekanizmasının kompleks kullanılan durumda da geçerli olduğunu göstermektedir. Bunlara ek olarak dithizon, çözelti etkisinde deprotonize olarak organik fazda çözünürlüğü yüksek metal-dithizon birlikteliği oluşturmaktadır. Ayrıca kompleks kullanılmayan önceki deneylerde daha

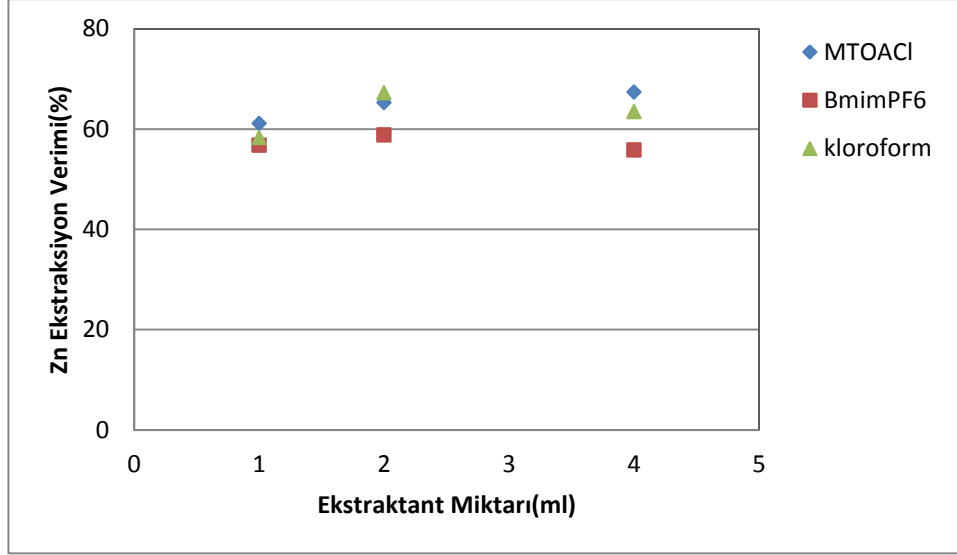
düşük ekstraksiyon verimleri ekstraktantların viskozitesine bağlanabilir. Kompleks oluşturulan çalışmada ACN, hem sulu faz hemde iyonik sıvıda çözünebildiğinden viskoz IL ile sulu fazın daha verimli karışmasını sağlamaktadır [5]. Ayrıca özellikle Cu ekstraksiyon verimleri göz önüne alındığında pH=1,9 değerinden daha küçük değerlerdeki verim düşüklüğünün nedeni; asit konsantrasyonunun artmasının ekstraktantın seçiciliğini düşürdüğü şeklinde literatürde vurgulanmıştır [6].

5.2.2 Ekstraktant Miktarının Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Optimum pH değerinin 1,9 olarak belirlenmesinden sonra farklı ekstraktan miktarlarının ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda 1ml, 2ml ve 4 ml ekstraktant miktarlarında, pH=1,9 olan çözelti kullanılarak, oda sıcaklığında ve 5 dk'lık çalkalama süresi uygulanarak deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 17 Ekstraktant miktarı değişiminin Cu ekstraksiyon verimine etkisi (pH=1,9)



Şekil 5. 18 Ekstraktant miktarı değişiminin Zn ekstraksiyon verimine etkisi (pH=1,9)

Şekil 5.17 ve 5.18 değişen ekstraktant miktarlarıyla bakır ve çinko için solvent ekstraksiyon veriminin nasıl değiştiğini göstermektedir.

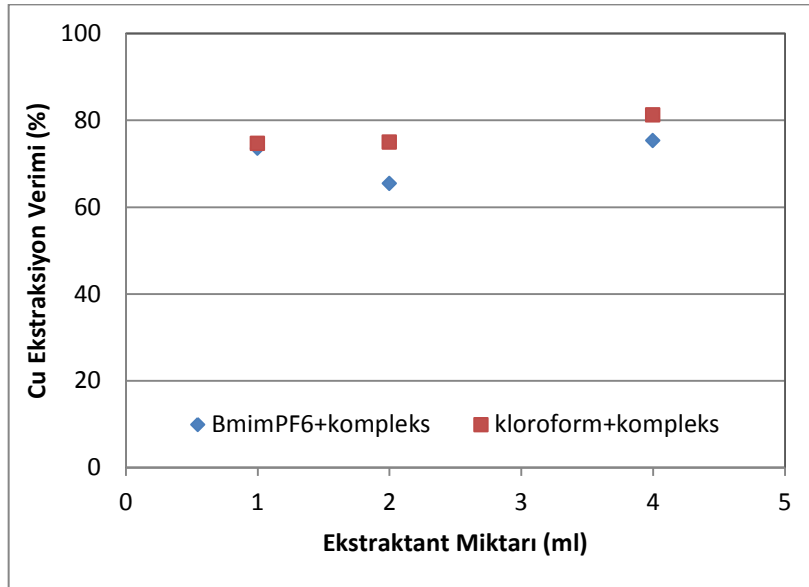
Şekil 5.17’de IL’ lerle yapılan deneylerde ekstraktant miktarı arttıkça verimde düşüş gözlenmektedir. Buna karşılık kloroform ile yapılan çalışmada miktarın artmasıyla verim giderek artmış ancak 4ml kloroform kullanılarak ulaşılan verim değeri, 1mlMTOACI kullanıldığında elde edilen verim değerine (%70,8) ulaşamamıştır. Verimdeki bu artış ve düşüşler çok fazla olmayıp, yaklaşık %10’luk bir bant aralığındadır.

Şekil 5.18 incelediğinde, çinko ekstraksiyon veriminde bakır ekstraksiyonuna benzer bir şekilde ekstraktant miktarı artışıyla verimde keskin bir artış gözlenmemiştir. Ancak bakırdan farklı olarak miktar artışıyla verimde artış trendi MTOACI de gerçekleşmiş ve 4ml de maksimum verim değere(%67,3) ulaşılmıştır.

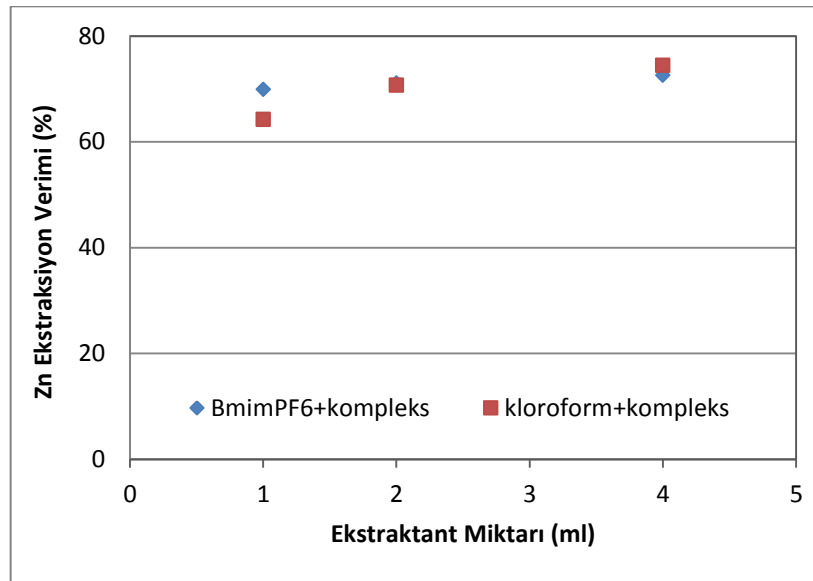
Literatüre göre, bu çalışmada kullanılan IL ya da ekstraktantların HCl ve HNO₃ ile yapılan deneylerinde ekstraktant miktarının artışıyla ekstraksiyon veriminin parabolik olarak arttığı rapor edilmiştir [43,44]. Bu çalışmada böyle bir sonucun elde edilememiş olması H₂SO₄ ile çalışılmış olmasına bağlanmaktadır. Çözeltideki her bir anyonun (SO₄⁻, Cl⁻, NO₃) metal ekstraksiyonuna farklı etkisi olduğu bilinmektedir.

Ekstraktant miktarının kompleks kullanılması durumunda bakır ve çinko ekstraksiyon verimine etkisi Şekil 5.19 ve 5.20’de verilmiştir. Kompleks kullanılarak yapılan

deneylerde, her iki metal için de BmimPF₆ ve kloroform kullanıldığı durumlarda çok büyük farklar ortaya çıkmamaktadır.



Şekil 5. 19 Ekstraktant miktarı değişiminin kompleks varlığında Cu ekstraksiyon verimine etkisi



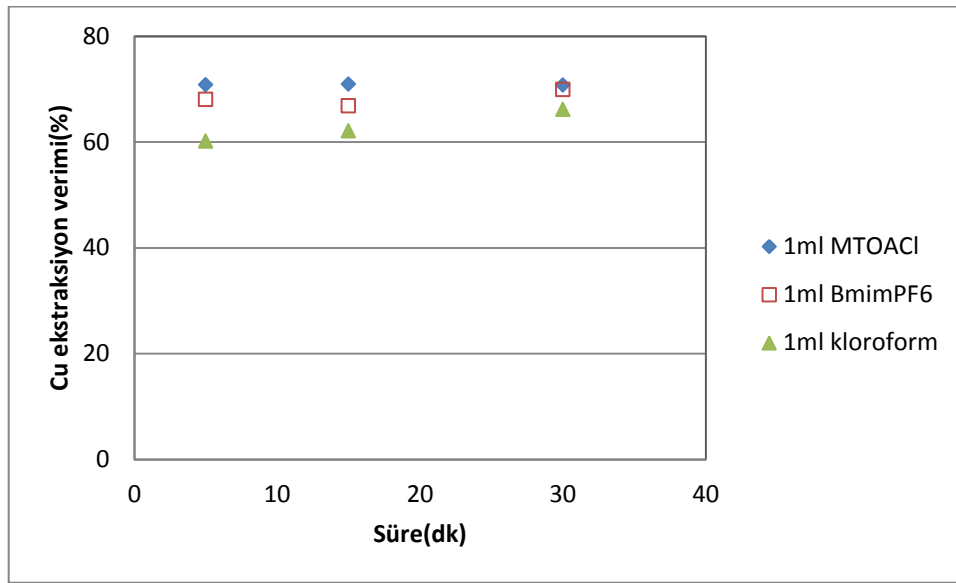
Şekil 5. 20 Ekstraktant miktarı değişiminin kompleks varlığında Zn ekstraksiyon verimine etkisi

Tüm deney verilerinde miktar artışıyla verim artışı gözlenmiş ve Cu ve Zn için maksimum değerler 4ml de sırasıyla %81,2 ve %74,4 olarak ölçülmüştür. Kloroformun daha yüksek verim sağlamış olması düşük viskozitesi ve miktar artışlarıyla ditizonun

kloroformda daha yüksek oranda çözünmesine ve beraberinde metal ekstraksiyonunu artırmasına dayanmaktadır.

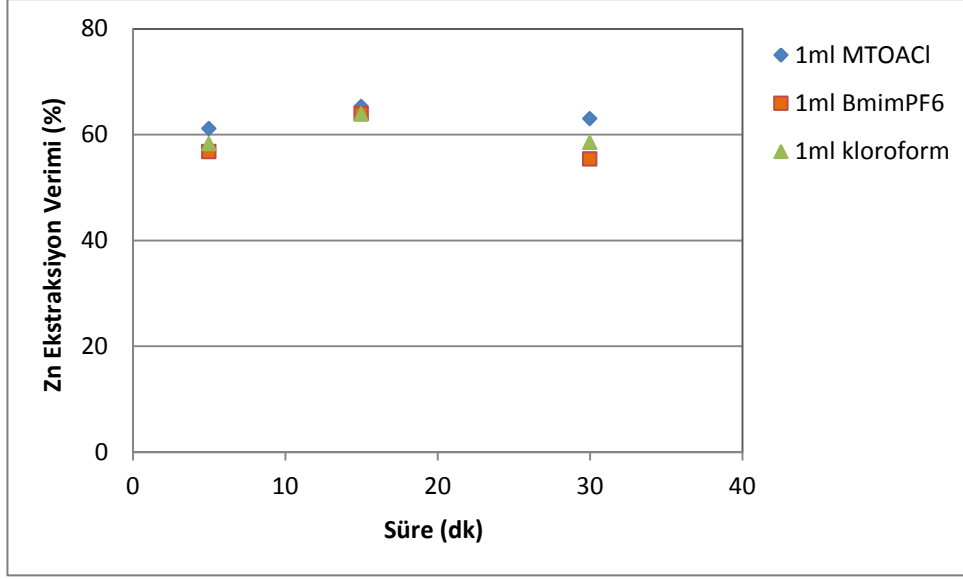
5.2.3 Çalkalama Süresinin Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Çalkalama süresinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 1 ml ekstraktant, pH=1,9 olan çözelti kullanılarak oda sıcaklığında 5, 15 ve 30 dk sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Bakır ve çinko ekstraksiyon verimine ekstraksiyon süresinin etkisi Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'de görülmektedir.



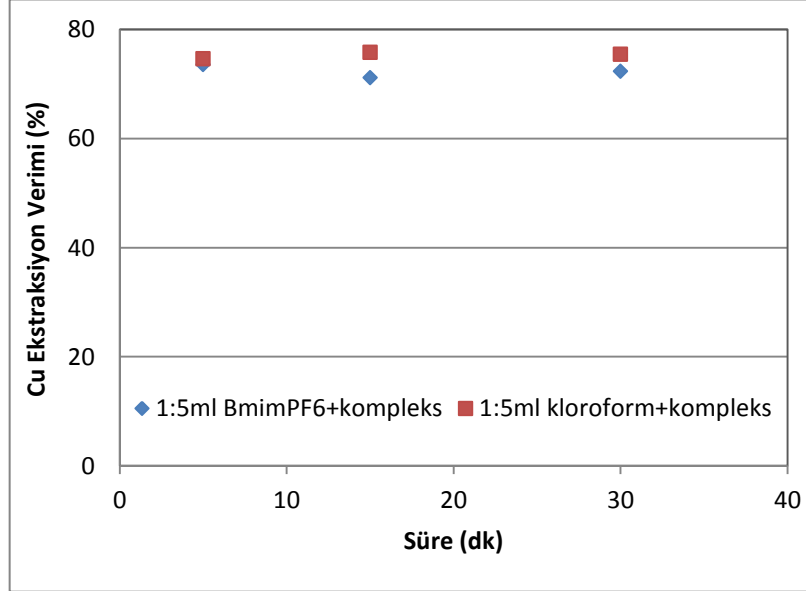
Şekil 5. 21 Çalkalama süresinin Cu ekstraksiyon verimine etkisi

Şekil5.21'i incelediğimizde artan sürenin etkisi ile verim artışı sadece kloroformda görülmektedir. Her iki iyonik sıvı da ekstraksiyon süresinin artışından etkilenmemiştir. Her iki iyonik sıvı ile yapılan deneylerdeki verimler, kloroformla yapılanlardan yüksek çıkmıştır. Kloroformla yapılan deneylerde maksimum seviyeye (%66,2) 30dk sonunda ulaşmış olsa da bu değer, 15dk sonunda MTOACI iyonik sıvısıyla ulaşılan değer(%70,9) altındadır.

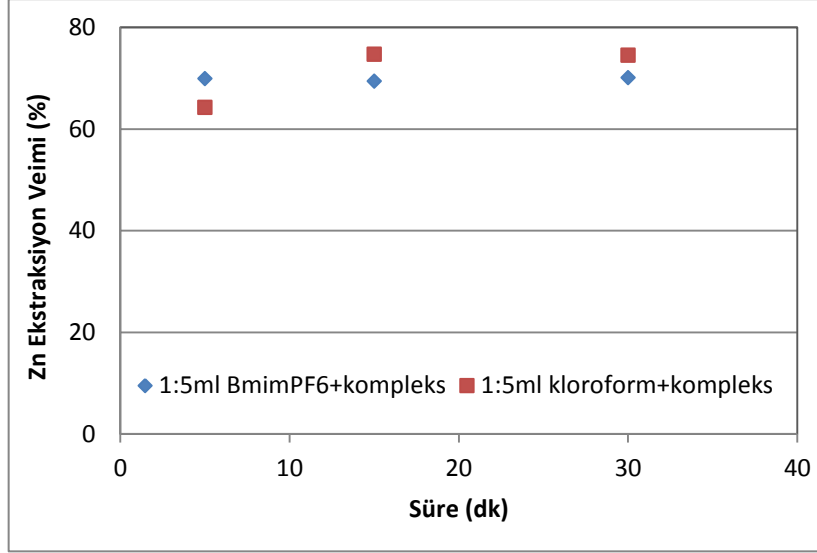


Şekil 5. 22 Çalkalama süresinin Zn ekstraksiyon verimine etkisi

Şekil 5.22'ye baktığımızda iyonik sıvılar ve kloroform ile yapılan deneylerde verimde zamanla ciddi bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek verim değerine 15dk sonunda MTOACI ile ulaşılmıştır (%65,3). Her iki metal ekstraksiyonu için en yüksek verim değerlerini MTOACI iyonik sıvısı vermiştir.

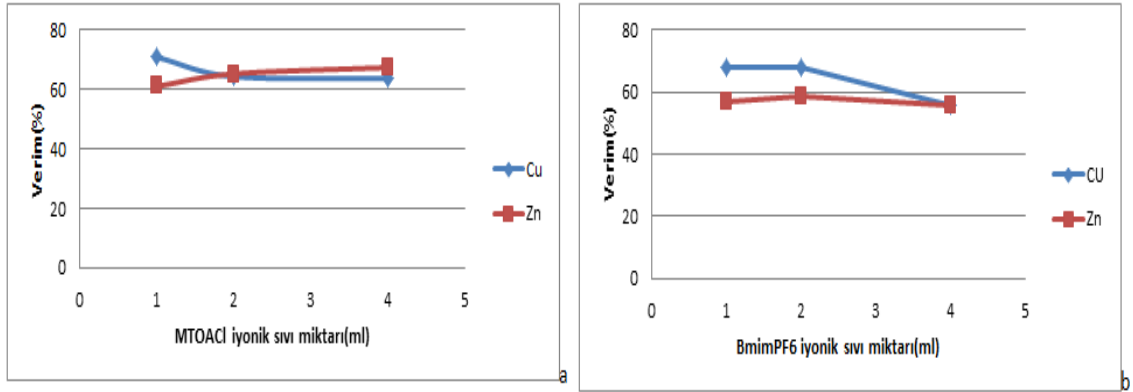


Şekil 5. 23 Çalkalama süresinin kompleks varlığında Cu ekstraksiyon verimine etkisi



Şekil 5. 24 Çalkalama süresinin kompleks varlığında Zn ekstraksiyon verimine etkisi

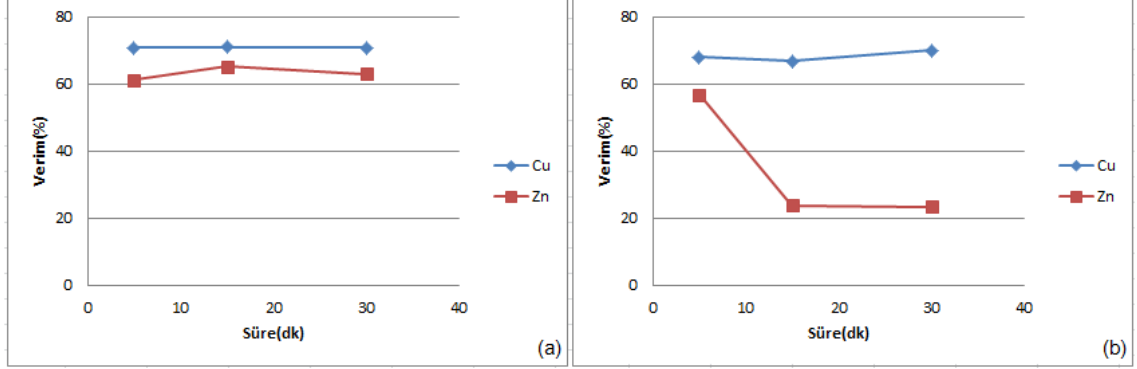
Şekil5.23 ve Şekil5.24 ditizon-metal kompleksi varlığında çalkalama süresinin Cu ve Zn ekstraksiyon verimine etkisini göstermektedir. Daha önce açıklanan mekanizma doğrultusunda kompleks kullanılmayan deney sonuçlarına (Şekil 5.21, 5.22) göre daha yüksek verim elde edilmiş olsa da çalkalama süresi artışıyla verimde keskin bir artış gözlenmemiştir. Bunun sebebinin dithizon-metal birlikteliğinin iyonik sıvı yada kloroformla buluşmadan su içerisinde çözülmüş olmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir [45].



Şekil 5. 25 MTOACl ve BmimPF6 iyonik sıvı miktarı artışının Cu ve Zn ekstraksiyon verimine etkisi

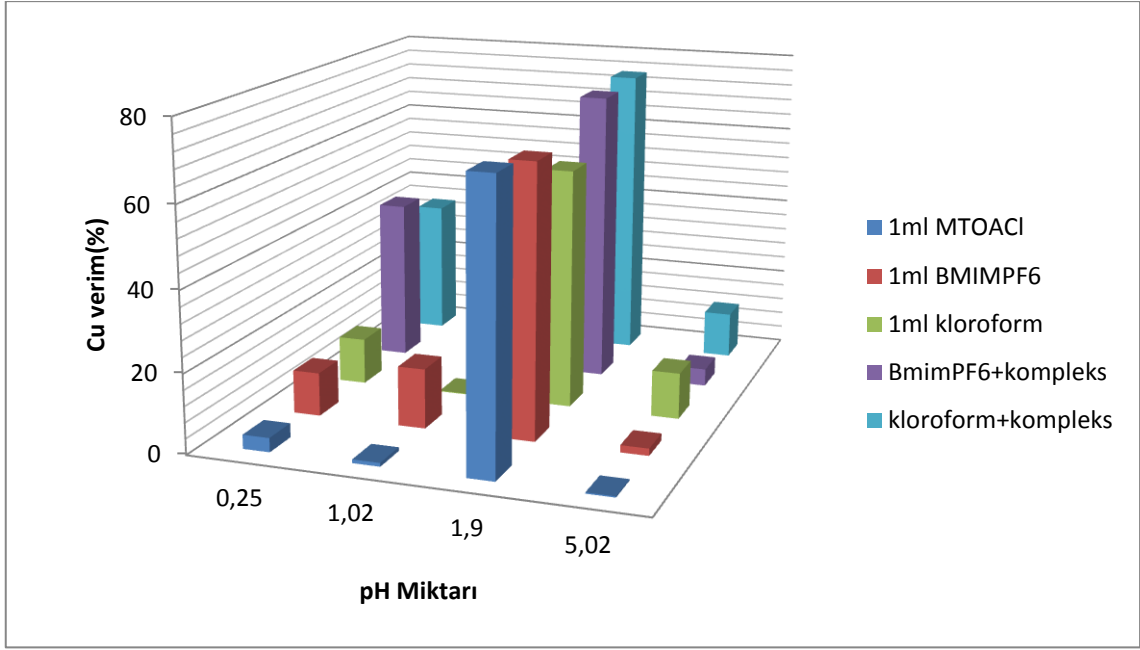
Şekil 5.25'deki grafik MTOACl ve BmimPF6 iyonik sıvılarının miktar artışıyla Cu ve Zn ekstraksiyon verimini nasıl etkilediğini göstermektedir. Grafik (a)'dan görüleceği üzere düşük iyonik sıvı değerlerinde Cu ekstraksiyonu daha iyiyken miktar artışıyla Zn

ekstraksiyon değerleri yükselmiştir.Grafik(b) de ise BmimPF6 için düşük miktralarda Cu ekstraksiyonu daha yüksektir.Ancak miktar artıka Zn ekstraksiyon değerleriyle eşitlenmektedir.

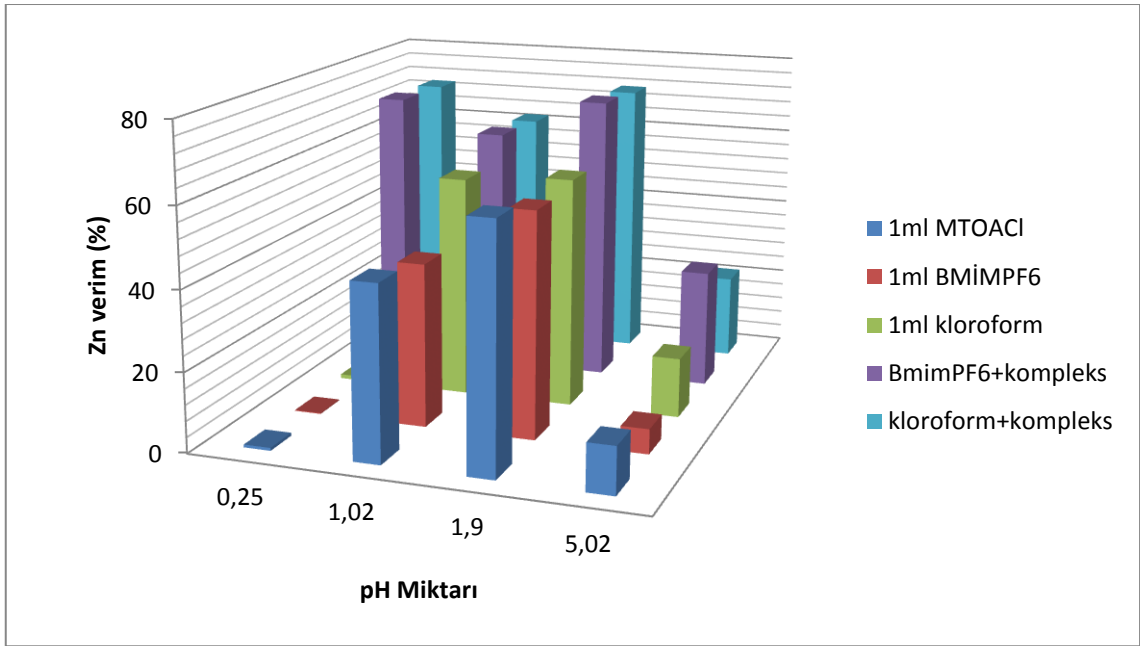


Şekil 5.26 Çalkalama süresinin her iki IL için Cu ve Zn ekstraksiyon verimlerini göstermektedir. Grafik(a) ve (b)'de görülmektedir ki tüm zaman dilimlerinde her iki IL için debakır ekstraksiyonu Zn ekstraksiyonuna göre çok daha yüksektir. Bu sonuçlara göre iki iyonik sıvının da Cu'a seçiciliğinin daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

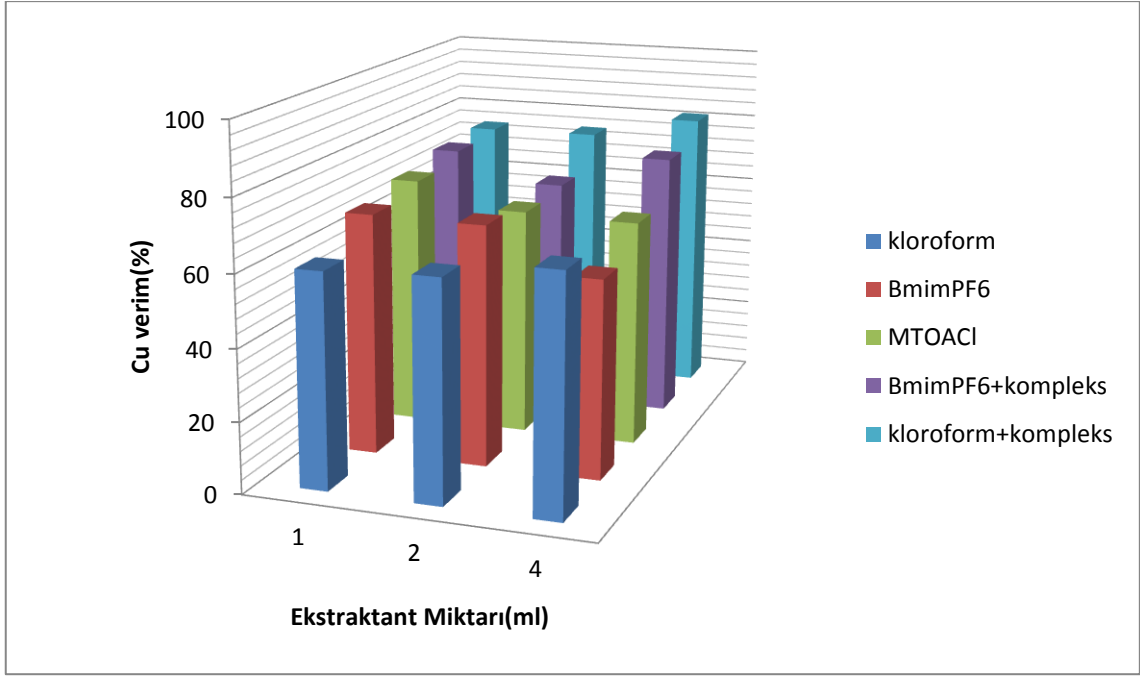
Şekil 5.27- 5.32 bakır ve çinko verimlerine; ortam pH'ı, ekstraktant miktarı ve çalkalama süresi parametreleri için genel bakışı göstermektedir.



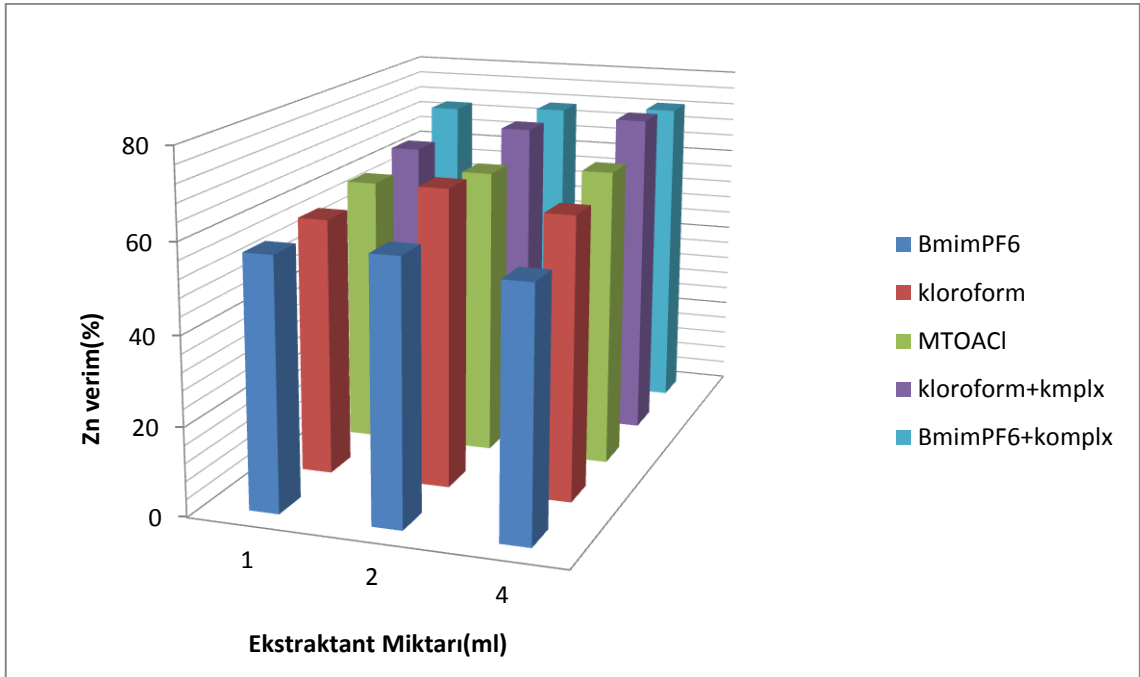
Şekil 5. 27 Ortam pH'ı etkisinde Cu ekstraksiyon verimine genel bakış



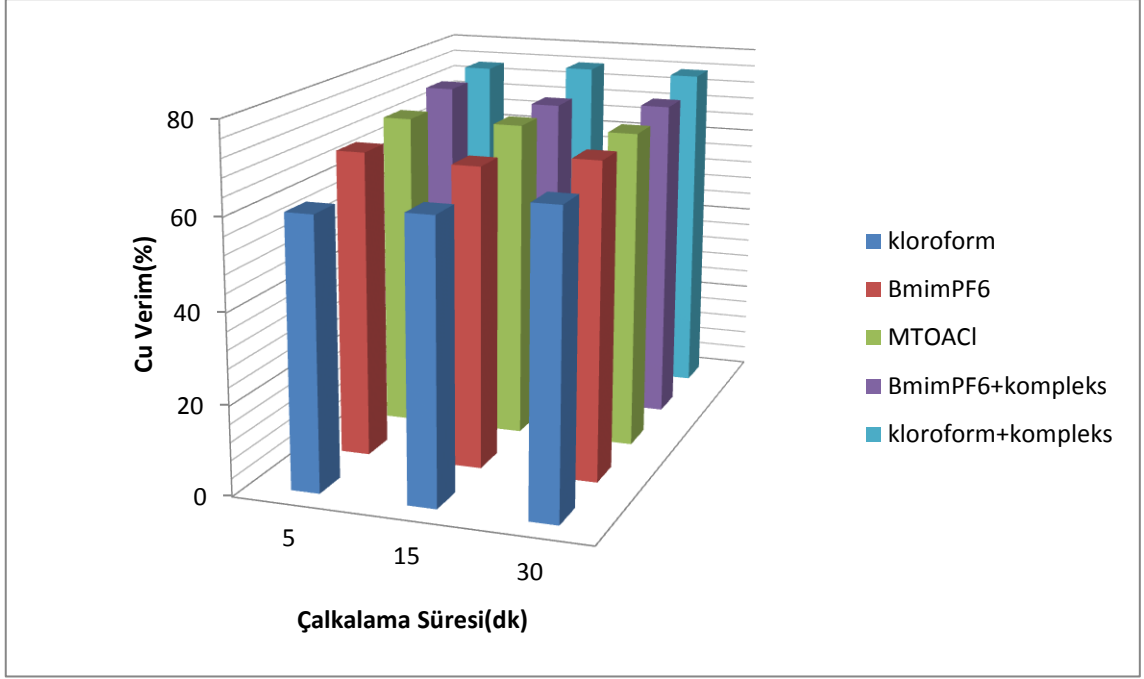
Şekil 5. 28 Ortam pH'ı etkisinde Zn ekstraksiyon verimine genel bakış



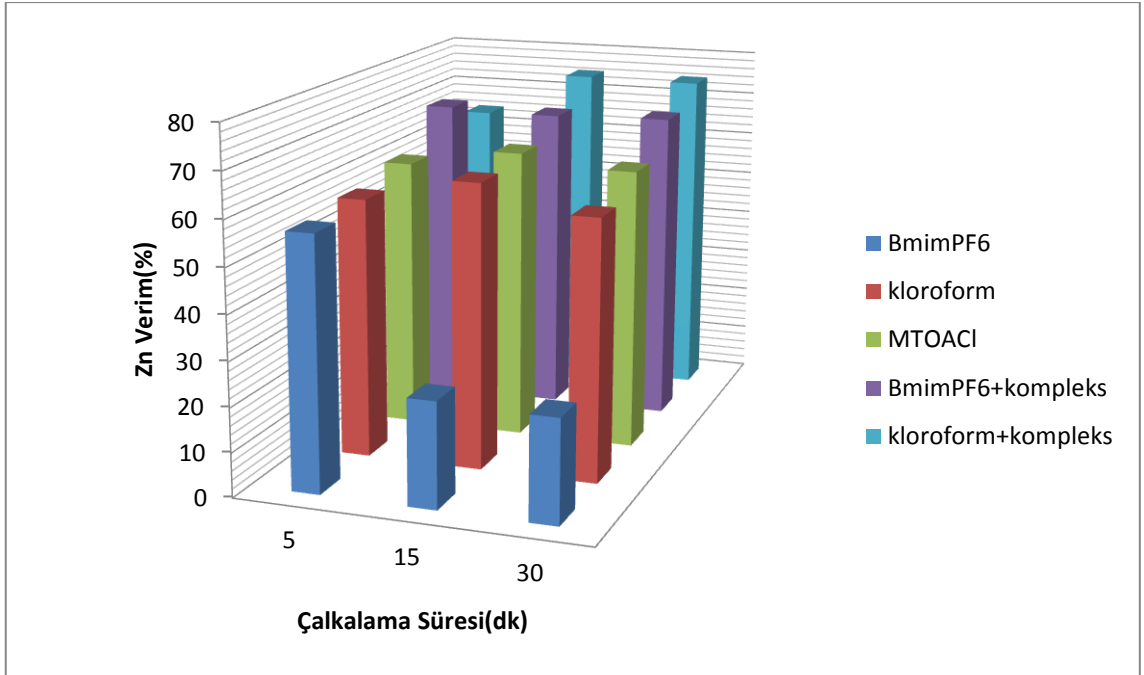
Şekil 5. 29 Ekstraktant miktarı etkisinde Cu ekstraksiyon verimine genel bakış



Şekil 5. 30 Ekstraktant miktarı etkisinde Zn ekstraksiyon verimine genel bakış



Şekil 5. 31 Çalkalama süresi etkisinde Cu ekstraksiyon verimine genel bakış



Şekil 5. 32 Çalkalama süresi etkisinde Zn ekstraksiyon verimine genel bakış

Şekil 5.27-5.32' ye baktığımızda her parametre için yeşil iyonik sıvıların geleneksel solventlerin yerine başarıyla kullanılabileceği görülmektedir. Doğru pH seçimi, en ekonomik ekstraktant kullanımı ve optimum çalkalama süresi ve bunun yanında iyonik sıvıların düşük toksisite özelliği sayesinde çevreci; yanmazlık, termal stabilite ve ihmal

edilebilir buhar basıncı özellikleri sayesinde daha güvenilir şekilde Cu ve Zn metal ekstraksiyonun gerekleştigi görölmüştür.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın ana amacı yüksek Cu ve Zn içeriğine sahip pirinç atıklarından hidrometalurjik metodlarla bu metallerinin kazanımını en verimli şekilde sağlayacak yöntem geliştirmektir. Bu amaç doğrultusunda atığa doğrudan ve oksidatif liç işlemleri uygulanarak en uygun şartlar belirlenmeye çalışılmış, buradan elde edilen liç solüsyonları yeni nesil iyonik sıvılarla solvent ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş ve çözelti konsantrasyonu arttırılmıştır. Yapılan deneylerden aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır.

- Sülfürik asit 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 ancak özellikle bakır liç verimine önemli katkı sağlamıştır. Her iki metal için 1,5M H₂O₂ kullanımı ideal sonucu vermektedir. Burada oxon ve hava gibi farklı oksidanlarda kullanılıp sonuçlar karşılaştırılabilir.
- Çözündürme işlemi sırasında karıştırma hızının 150 dev/dk dan 600 dev/dk ya çıkarılması ve katı/sıvı oranının 10 g/L den 100 g/L ye yükseltilmesi bakır ve çinko çözünme verimlerinin arttırmıştır.

Klasik liç deneyleri sonucu çözeltiliye geçen bakır ve çinkonun, 1-Butyl-3-metil imidazolyum hekzaflurofosfat (BmimPF₆), metil trioktil amonyum klorid (MTOACl) iyonik sıvıları ile kloroform kullanılarak gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon deneylerinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Solvent ekstraksiyon deneylerinde en iyi verim değerlerine başlangıç liç çözeltilisinin pH=1,9 değerinde olması durumunda ulaşılmıştır. pH artışı verim değerlerini düşürmüştür. Daha yüksek pH değerlerinde daha yüksek ekstraksiyon verimleri elde etmek için sülfatlı ortama uygun farklı iyonik sıvılar denenebilir.
- Ekstraktant miktarı değişiminin ekstraksiyon verimine çok ciddi bir etkisi gözlenmemişse de Zn ekstraksiyonuna olumlu katkısı olmuştur. Kompleks kullanılmadan yapılan bakır ekstraksiyon çalışmalarında ekstraktant miktarı olarak 1ml yeterli görülmüştür. Diğer çalışmalarda ise 4ml ekstraktant miktarında en iyi sonuçlar elde edilmiştir.
- İleriki solvent çalışmalarında aynı şartlarla farklı ticari iyonik sıvılar test edilebilir. Bunun yanında üniversitenin laboratuvar ortamlarında sentezlenen iyonik sıvılarla da denemeler yapıp verim değerleri kıyaslanabilir.
- Solvent ekstraksiyon çalışmalarına sıcaklık ve kompleks miktarı parametreleri eklenebilir.
- Bu çalışmanın solvent ekstraksiyon aşamasından sonra yüksek saflıkta bakır eldesi için elektroliz yapılabilir.
- Solvent ekstraksiyonda süre deneylerine baktığımızda en iyi sonuçların istisnasız 15dk sonunda elde edildiği gözlenmiştir. Kompleks kullanılmayan kloroformlu deneylerde süre ile birlikte yükseliş görülse de 30dk'da iyonik sıvılarla elde edilen değeri aşamamıştır Kompleks kullanılan deneylerde ise geleneksel solvent olan kloroform ile daha yüksek verim sonuçları alınmıştır.
- Bu sonuçlara göre,yeni nesil iyonik sıvılar solvent ekstraksiyonda düşük pH değerlerinde geleneksel solventler yerine başarıyla kullanılabilir. Metal iyonlarının sıvı/sıvı ekstraksiyonunda yeni nesil IL'leri kullanmanın çok önemli

bir avantajı da kloroform gibi klorlanmış çözücülerin kullanımını ortadan kaldırmasıdır. Kloroform ve benzeri geleneksel organik solventler son derece zehirli ve potansiyel kanserojen olarak listelenmiştir. Uzun süreli ya da tekrarlı maruz kalınması halinde karaciğer ve böbrekleri hasara uğratmaktadır. Kullanımında sağlık problemleri, ekstra güvenlik önlemleri ve maliyetleri düşünüldüğünde yeni nesil çevre dostu 'yeşil' solvent olarak bilinen iyonik sıvıların kullanımı çok daha yerindedir.

KAYNAKLAR

- [1] 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 (in press) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2012.11.003>
- [2] 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 hydrogenperoxide", The Journal of TheSouthernAfricanInstitute of Mining and Metallurgy, 106: 765-770.
- [3] Akkaş, C., (2011). Oksitli bakır cevherlerinden bakır kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [4] 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.
- [5] 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
- [6] De los Rios, A.P., Hernandez-Fernandez, F.J., Alguacil, F.J., Lozano, L.J., Ginesta, A., Garcia-Diaz, I., Sanchez-Segado, S., Lopez, F.A. ve Godinez C., (2012). "On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions" , Separation and Purification Technology 97: 150–157
- [7] Havlik, T., (2008). Hydrometallurgy Principles and applications CRC Press Boca Raton, 11-13.
- [8] Kaytaz Y. (1990). Cevher Hazırlama, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [9] Canbazoğlu, M., Uzun, M., Çelik, Ö. ve Köse, M. (1985). "Küre piritli bakır cevherlerinden kobalt, bakır, altın ve gümüşün hidrometalurjik süreçlerle kazanılma olanakları", 9. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi, TMMOB MMO yayını, Ankara, 59-73.

- [10] Kökeş, H., (2013). Oksitli Bakır Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Sülfat Kristalleri Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [11] Korea Advanced Institute of Science And Technology, Corrosion and Energy Materials, <http://corrosion.kaist.ac.kr/download/2008-1/chap03.pdf>, 05 Ocak 2015
- [12] Düzce Üniversitesi Korozyon Araştırma Laboratuvarı, Korozyonun Kimyasal ve Elektrokimyasal Oluşum Mekanizması, http://www.kmyocorrosionlab.duzce.edu.tr/Dokumanlar/73057c1d-aa43-4220-ab8f-5774268b2097_kimyasal%20ve%20elektrokimyasal%20korozyon.pdf, 04 Ocak 2015
- [13] Venkatachalam, S., (1998). Hydrometallurgy, Nerosa Publishing House, London
- [14] GeoScienceWorld, European Journal of Mineralogy, <http://eurjmin.geoscienceworld.org/content/21/1/193.figures-only>, 15 Ocak 2015
- [15] Türkmen, Y.,(2011). Sülfürlü Bakır Flotasyon Konsantrelerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Kazanımının Araştırılması, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir”.
- [16] Habashi, F., (1970). Principles of Extractive Metallurgy, 2, Gordon and BreachScience Publishers, New York, London, Paris.
- [17] Lewis A.E., Braun, R.L., (1972). “Nuclear chemical mining of primary copper sulfides, Recent Advances in Mining and Processing of Low Grade and Submarginal Mineral Deposits“, CNRET, Pergamon Pres, 62-71.
- [18] ARMZ Uranium Holding Co., Uranium Mining, In-Situ Leaching (ISL) http://www.armz.ru/eng/uranium_mining/uranium_mining/isl/, 16 Ocak 2015
- [19] Çaldağ Projesi, Yiğın Liçi, <https://www.youtube.com/watch?v=pwKobqYE3eU>, 16 Ocak 2015
- [20] Biswas, A.K. ve Davenport, W.G., (1980). Extractive Metallurgy of Copper. 2nd Ed, Pergamon Pres, London.
- [21] Zeroday Now Supplies Mixers and Aerators from AFX Mixing, <http://www.zerodayllc.com/blog/2014/11/24/zeroday-now-supplies-mixers-aerators-from-afx-mixing/>, 16 Ocak 2015
- [22] LBB Technologies, Leaching Autoclave, <http://lbbtechnologies.com/product/leaching-autoclave>, 18 Ocak 2015
- [23] Karahan, S., (1978). Bakır hidrometalurjisi ve flotasyonu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara, 277.

- [24] Akçıl, A., (2002). "A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Kure Copper Mine", Minerals Engineering , 15 (12), 1193-1197
- [25] Uçar, G.,(2005). Kalkopirit konsantrasyonunun sülfürik asitli ortamda potasyum dikromat etkisinde liç şartlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [26] Makinecim.com, Solvent Ekstraksiyonu ve Bakır Üretimi, http://makinecim.com/bilgi_41182_-Solvent-Ekstraksiyonu-Ve-Bakir-Uretimi, 22 Ocak 2015
- [27] Dokuz Eylül Üniversitesi, Bilgi Paketi Ders Kataloğu, İyonik Sıvılar, http://www.deu.edu.tr/ders-katalog/2014-2015/tr/tr_132_1491_4919.html, 23 Ocak 2015
- [28] Kokorin, A., (2011). Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches, InTech, Croatia
- [29] Reyna-Gonzalez, J.M., Galicia-Perez, 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", Separation and Purification Technology 89: 320–328
- [30] Kolarik, Z. (2013). "Ionic Liquids: How Far Do they Extend the Potential of Solvent Extraction of f-Elements?", Solvent Extraction and Ion Exchange", 31:1, 24-60
- [31] Royal Wilson, A.M., Bailey, P.J., Tasker, P.A., Turkington, J.r., Grant R.A. ve Love, J.B. (2014). "Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy", Chem. Soc. Rev. 43: 123-134
- [32] Wikipedia, Mixer-Settler, <http://en.wikipedia.org/wiki/Mixer-settler>, 25 Ocak 2015
- [33] Rousseau, R.W., (1987). Handbook of Separation Process Technology, John Wiley & Sons Inc, Canada.
- [34] Onur Board, Solvent Ekstraksiyonu ve Bakır Üretimi, <http://www.onur-board.eu/wcf/attachments/attachment-12449>, 25 Ocak 2015
- [35] İBŞB,Kılıçarslan A., (2013) "Pirinç Dökümhanelerinden Çıkan Ramatlardan Çinko Ve Bakırın Geri Kazanılması V", Kısaltılmış Doktora Tezi. İstanbul Sanayi Odası, İstanbul.
- [36] Gorai B., Jana R.K. ve Premchand., (2003). "Characteristics and utilisation of copper slag". Resources, Conservation and Recycling 39: 299-313.
- [37] 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.
- [38] Shawabkeh R.A., (2010). "Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust". Hydrometallurgy 104: 61-65.

- [39] Nooshabadi A.J. ve Kota H.R., (2013). "Formation of hydrogenperoxide by sphalerite", *International Journal of Mineral Processing* 125:78-85.
- [40] Aydođan S., (2006) "Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium". *Chemical Engineering Journal* 123: 65–70.
- [41] Antonijevic M.M., Jankoviç Z.D. ve Dimirijevic M.D., (2004). "Kinetics of chalcopryrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid". *Hydrometallurgy* 71: 329-334.
- [42] 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.
- [43] Ma, L., Zhu, X. ve Wang, W. (2013). "Separation/preconcentration of trace copper by extraction into [C4mim] [PF6] RITL containing p-tert-butyl-calix[4]arene functionalized with o-phenanthroline prior to flame absorption atomic spectrometry", *Journal of Molecular Liquids* 178: 20-24.
- [44] Castillo, J., Coll, M.T., Fortuny, A., Donoso, P.N., Sepúlveda, R. ve Sastre, A.M. (2014). "Cu(II) extraction using quaternary ammonium and quaternary phosphonium based ionic liquid". *Hydrometallurgy* 141: 89–96.
- [45] 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.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Sercan BASİT
Doğum Tarihi ve Yeri :06.06.1988
Yabancı Dili :İNGİLİZCE
E-posta :sercanbst@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Metalurji ve Malz. Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	Bursa Atatürk Lisesi(çok programlı)	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	ERTAŞ METAL SANAYİ VE TİCARET A.Ş.	Stajyer
2010	Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş.	Stajyer
2010	Gedik Döküm Ve Vana A.Ş.	Stajyer

