

Araştırma Makalesi / Research Article

EmimHSO₄ (1-Etil-3-Metil-İmidazolyum Hidrojen Sülfat) İyonik Sıvısının Anot Çamurundan Bakır Geri Kazanımı Üzerine EtkisiAydın Rüßen¹, Mehmet Ali Topçu¹¹Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Karaman.
e-posta: aydinrusen@kmu.edu.tr

Geliş Tarihi: 08.10.2016 ; Kabul Tarihi: 09.08.2017

Özet

Bu çalışmada, Türkiye’de ikincil atıklardan üretim yapan bir firmadan tedarik edilen ve %23.1 Cu, %20.5 Sn ve %15.4 Pb temel kimyasal kompozisyonuna sahip anot çamurundan bakır geri kazanımı için çevreye duyarlı yeni bir çözücü olan 1-etil-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat (EmimHSO₄) iyonik sıvısı kullanımı araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, bakır geri kazanımını etkileyen iyonik sıvı konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı parametreleri incelenerek bakır için optimum geri kazanım koşulları Taguchi metodu ile belirlenmiştir. Varyans analizi yöntemi (ANOVA) kullanılarak optimum koşullar altında, bakır geri kazanımı için en etkili parametreler belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bakır kazanımı için optimum koşullar; iyonik sıvı konsantrasyonu: %60, sıcaklık: 95 °C, süre: 2 saat ve katı/sıvı oranı: 1/20 olarak tespit edilmiştir. Bakır kazanımı için en etkili parametrelerin sırasıyla, reaksiyon süresi, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve iyonik sıvı konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimelerİyonik Sıvı; EmimHSO₄; Anot Çamuru; Liç; Bakır Geri Kazanımı; Taguchi Metodu**The Effect of EmimHSO₄ (1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Hydrogen Sulfate) on Copper Recovery from Anode Slime****Abstract**

In this present study, a new solvent called 1-ethyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulphate (EmimHSO₄) was used for recovery of copper from anode slime. Sample whose compounds are mainly of 23.1% Cu, 20.5 %Sn and 15.4% Pb was provided from a copper refining plant making production from secondary grade wastes in Turkey. The optimum metal recovery conditions for copper including ionic liquid concentration, temperature, time and solid/liquid ratio which affect the leaching efficiency were investigated in the experiments were detected by Taguchi method. Also, the most effective parameters under the optimum conditions for copper metal recovery were determined by analysis of variance method (ANOVA). According to the experimental results, optimum conditions for copper recovery were found as for ionic liquid concentration; 60%, for temperature; 95 °C, for time; 2 hours and for solid/liquid ratio; 1/20. The most effective parameters determined as leaching duration, temperature, pulp density (solid/liquid ratio) and ionic liquid concentration, respectively.

KeywordsIonic Liquid; EmimHSO₄; Anode Slime; Leach; Copper Recovery; Taguchi Method

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Bakır üretim tesislerinin bir yan ürünü olan anot çamurları yüksek oranda bakır metali içerdiğinden bu metalin geri kazanımı önem arz etmektedir. Yüksek ekonomik değere sahip olan anot çamuru atıkları üzerine yapılan çalışmalar pirometalurjik,

hidrometalurjik veya her iki yöntemi de içeren süreçlerden oluşabilmektedir (Hait *et al.* 2009).

Anot çamurları değerlendirilirken genellikle anot çamuru içerisinde bakırın uzaklaştırılması ilk işlem olmaktadır. Anot çamuru içindeki bakır; metalik, oksitli, sülfürlü veya selenyum ve tellür ile

kompleks oluşturmuş halde bulunmaktadır. Ayrıca, elektrolitik hücreden uzaklaştırılırken nasıl yıkandığına bağlı olarak %20'ye kadar suda çözünebilen bileşiklere de sahip olabilir (Kılıç *et al.* 2013).

Son yıllarda, anot çamurlarından değerli metallerin geri kazanımında; H₂SO₄, NaOH, HNO₃, tiyosülfat, tiyüre veya siyanür gibi çözücüler ile hidrometalurjik işlemler uygulanmaktadır (Hait *et al.* 2009). Anot çamurundan bakır geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalar çoğunlukla sülfürik asit ile liç işlemine dayanmaktadır. Araştırmacılar (Dönmez *et al.* 1988; Amer, 2002; Kılıç *et al.* 2013; Khaleghi *et al.* 2014), anot çamurunun yapısına bağlı olarak uygun liç şartlarında (çoğunlukla yüksek sıcaklıkta) %90-99 arasında bakır geri kazanımının sağlanabileceğini ortaya koymuşlardır. Ancak, bu tip çözücüler su kirliliği, toprak kirliliği gibi çevresel etkilerin yanında uçucu bileşenleri yoluyla insan sağlığı üzerine de olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Norgate *et al.* 2007). Öte yandan düşük buhar basıncı, elektrokimyasal kararlılık, tutuşmazlık, çözücülük ve termal kararlılık gibi birçok üstün özelliğe sahip "green solvent" olarak adlandırılan iyonik sıvılar araştırmacılar tarafından çeşitli cevher ve atıklardan metal kazanımı üzerine denenmeye başlanmış ve ilgi çekici sonuçlar elde edilmiştir (Tian *et al.* 2010; Park *et al.* 2014).

İyonik sıvıların bakır geri kazanımındaki ilk kullanımı Whitehead ve ark. (2007) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat (bmim⁺HSO₄⁻) iyonik sıvısı kullanılarak kalkopirit mineralinden bakır kazanımında liç veriminin %87'ye kadar geliştirilebildiği vurgulanmıştır. Aynı iyonik sıvıyı (BmimHSO₄) farklı konsantrasyonlarda kullanan Dong ve ark. (2009), kalkopirit konsantresinden maksimum bakır kazanım oranını %88 olarak bildirmiştir. Bakır içeren elektronik atıklar üzerine yapılan çalışmalarda ise (Huang *et al.* 2014; Atalay *et al.* 2015) BmimHSO₄ ve EmimHSO₄ iyonik sıvıları ile oksidant varlığında %99 oranına kadar bakır geri kazanım sağlanmış ve böylece iyonik sıvıların elektronik atıklardan metal geri kazanımında kullanılabilirliğini ortaya koymuşlardır. Kılıçarslan ve ark. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, %50

BmimHSO₄ iyonik sıvısı içeren çözeltiyi kullanarak endüstriyel piring artıklarından maksimum bakır geri kazanım oranını H₂O₂ ilavesi neticesinde %82 olarak elde etmişlerdir.

Bu çalışmada ise, başlangıç malzemesi olarak ikincil hurdalardan üretim yapan bir firmadan temin edilen anot çamurundan bakır geri kazanımı için çevreci özellikleriyle ön plana çıkan EmimHSO₄ iyonik sıvısının kullanımı araştırılmıştır. Ayrıca, iyonik sıvı konsantrasyonu, süre, sıcaklık ve katı/sıvı oranı gibi değişken parametreler Taguchi metodu ile incelenerek optimize edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışma kapsamında kullanılan anot çamuru, üretim prosesinde şarj malzemesi olarak ikincil kaynaklar (külçe bakır, hurda bakır vb.) kullanılan bir firmadan temin edilmiştir. Çalışmada kullanılacak anot çamurunun içerdiği Au ve Ag miktarları Maden Tetkik Arama (MTA) Genel Müdürlüğü bünyesindeki Kimya Laboratuvarında küpelyasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Diğer elementlerin analizleri ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS; Perkin Elmer DRC II) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Anot çamuru başlangıç malzemesinin kimyasal yapısı Tablo 1'de özetlenmiştir.

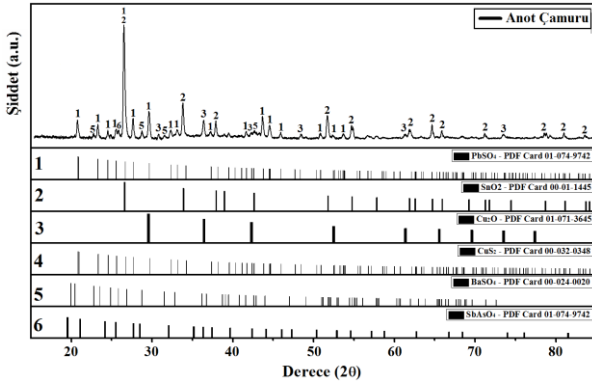
Tablo 1. Anot çamuru kimyasal analizi

Element	İçerik	Element	İçerik	Element	İçerik
Cu (%)	23.1	S (%)	4.11	Ag (ppm)	2200
Sn (%)	20.5	Ni (%)	0.82	Se (ppm)	413
Pb (%)	15.4	Sb (%)	0,55	Te (ppm)	83
Ba (%)	5.87	Sr (%)	0.141	Au (ppm)	21

Anot çamurunun sahip olduğu değerli metal içeriği ve mineralojik yapısı bir rafineriden diğerine değişebilir, bu büyük ölçüde anot dökümlerin bileşiminin niteliğine bağlıdır (Chen and Dutrizac, 1989). Tablo 1'de görüldüğü üzere, özellikle hurda bakırdan başlayarak üretim yapan tesislerde oluşan

anot çamurlarının kimyasal yapısı işlenen ikincil atığın karakterine göre şekillenmekte olup değerli metal (Au, Ag, Se ve Te) içerikleri oldukça düşük kalmaktadır.

Başlangıç anot çamuru numunesinin mineralojik yapısının belirlenmesi amacıyla Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Bruker D8 Advance X-ışını kırınım cihazı (XRD) yardımıyla 15-85 derece arasında elde edilen XRD deseni Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Anot çamuru X-ışını kırınım deseni.

Yapılan analize göre anot çamurunun ana fazlarını PbSO₄, SnO₂ ve CuO bileşikleri oluşturmaktadır. Bu bileşikler dışında CuS₂, BaSO₄ ve SbAsO₄ bileşiklerine de rastlanmıştır. Bu mineralojik yapı literatürü destekler niteliktedir (Chen and Dutrizac, 1989; Kılıç *et al.* 2013).

2.2. Kullanılan İyonik Sıvı

Bu çalışma kapsamında EmimHSO₄ iyonik sıvısı anot çamurundan bakır geri kazanımı amacıyla liç işlemlerinde çözücü olarak kullanılmak üzere Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır.

2.3. Optimizasyon Yöntemi

EmimHSO₄ iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan bakır geri kazanım verimliliğini ve bu geri kazanımı etkileyen parametreleri (çözücü konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı) belirlemek için Taguchi metodu kullanılarak bir deney sistemi tasarlanmıştır. Birçok bilim insanı hidrometalurjik çözüldürme (liç) sistemlerinde Taguchi metodunu sıklıkla kullanmışlardır (Beşe *et*

al. 2003; Yeşilyurt, 2004; Ekinci *et al.* 2007; Farahmand *et al.* 2009; Guo *et al.* 2010). Literatürdeki çalışmalar göz önüne alınarak, çözüldürme işlemlerinde en çok kullanılan L₁₆ faktöriyel deney tasarımının bu çalışma kapsamında kullanılmasına karar verilmiştir. Anot çamurundan bakır geri kazanımı incelenen 4 temel parametre ve bu parametrelere ait 4 seviye; iyonik sıvı konsantrasyonu (%20, %40, %60 ve %80), sıcaklık (25, 45, 75 ve 95 °C), katı/sıvı oranı (1/10, 1/15, 1/20 ve 1/25 g/mL) ve reaksiyon süresi (½, 1, 2 ve 4 saat) olarak belirlenmiştir.

Taguchi metodunda deneylerden elde edilen veriler bir dizi formülasyon yardımıyla analiz edilmektedir (Safarzadeh *et al.* 2008). Burada, incelenen probleme bağlı olarak kullanılabilir olan "daha büyük daha iyi" performans istatistiği formülü Eşitlik 1'de verilmektedir:

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right) \quad (1)$$

Burada; SN_L: performans istatistiği değeri, n: tekrar edilen deney sayısı, y: yüzde (%) olarak geri kazanılan metal miktarıdır.

Liç deneyleri tamamlandıktan sonra bakır metali için elde edilen sonuçlar Minitab 17 paket program kullanılarak analiz edilmiş ve parametrelerin bakır kazanımı üzerine etki değerlerinin araştırılmasında varyans analizi (ANOVA) yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır.

2.4. Deneysel Yöntem

Anot çamurunun kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlendikten ve Taguchi deney tasarımı oluşturulduktan sonra çözücü olarak belirlenen EmimHSO₄ iyonik sıvısı ile liç işlemlerine geçilmiştir.

Deneysel liç işlemleri manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş 250 ml hacimli 3 boyunlu balon joje içerisinde önceden belirlenen iyonik sıvı konsantrasyonuna sahip 50 ml hacimdeki solüsyonlarda gerçekleştirilmiştir.

Deney sırasında belirlenen sıcaklık değerine ulaşıldığında katı/sıvı oranı dikkate alınarak başlangıç anot çamuru ilave edilmiştir. Çözünmenin

daha iyi gerçekleşmesi için liç çözeltisi tüm deneylerde manyetik karıştırıcı ile sabit hızda (600 rpm) karıştırılmıştır.

Liç sonrası çözeltiye (pregnant solution) alınan bakır miktarı ve kalan ikincil katı atık (filtre keki) içindeki bakır oranı sırasıyla Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS; Perkin Elmer PinAccl 900T) ve ICP-MS cihazları yardımıyla belirlenmiştir. Bakır metali için geri kazanım verimi hem katı hem de sıvı temelli baz alınarak Eşitlik 2 ve Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmış ve böylece sonuçların tutarlılığı daha açık bir şekilde ortaya konmuştur.

$$\% \text{ Geri Kazanım}_{\text{Katı}} = \left[1 - \frac{M_{LS} * W_{LS}}{M_{LÖ} * W_{LÖ}} \right] * 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Geri Kazanım}_{\text{Sıvı}} = \frac{M_{LS} * L_{LS}}{W_{LÖ} * M_{LÖ}} * 100 \quad (3)$$

Burada; % Geri Kazanım: Bakır metali için anot çamurundan geri kazanım oranı, M_{LS} : Liç sonrası metalin ağırlık oranı (wt. %), W_{LS} : Liç sonrası anot çamuru ağırlığı, $M_{LÖ}$: Liç öncesi metalin ağırlık oranı (wt. %), $W_{LÖ}$: Liç öncesi anot çamuru ağırlığı, L_{LS} : Liç çözeltisinin hacmini (L) göstermektedir.

Anot çamurlarından EmimHSO₄ iyonik sıvısı kullanılarak her bir deney için elde edilen bakır geri kazanım değeri, liç sonrası katı atık içerisindeki bakır miktarlarının ICP-MS ile analiz edilmesinden sonra Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bakır geri kazanım değeri bazı sıvı numunelerde liç çözeltisindeki bakır miktarının AAS cihazıyla ölçülmesi sonrasında Eşitlik 3'ü kullanmak suretiyle sıvı temelli hesaplama yapılarak kontrol edilmiştir. Katı ve sıvı temelli hesaplamalar yapılarak elde edilen bakır geri kazanım oranları %1-5 hata payı ile oldukça tutarlı sonuçlar gösterecek şekilde elde edilmiştir.

Liç işlemlerinde kullanılan deney parametreleri ve seviyeleri kullanılarak oluşturulan L₁₆ (4⁴) Taguchi deney tasarımı ve her bir deney için elde edilen bakır geri kazanım oranları ile "daha büyük daha iyi" için performans istatistik değerleri Tablo 2'de özetlenmiştir. İncelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri ise Şekil 2'de verilmiştir. Performans istatistik grafiklerine göre EmimHSO₄ iyonik sıvısı kullanarak anot çamurundan bakır geri kazanımı için uygun optimum şart; İyonik sıvı konsantrasyonu: %60, Sıcaklık: 95 °C, Süre: 2 saat ve katı/sıvı oranı: 1/20 olarak tespit edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Tablo 2. L₁₆ (4⁴) Taguchi deney tasarımı ve her bir deney için elde edilen bakır geri kazanım oranları.

Deney No	Deney parametreleri ve seviyeleri				Bakır Geri Kazanım Oranı (%)	SN _L
	İyonik Sıvı Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Katı/Sıvı Oranı (g/mL)		
1	20	25	0.5	1/10	24.37	27.74
2	20	45	1	1/15	51.89	34.30
3	20	75	2	1/20	51.85	34.29
4	20	95	4	1/25	45.56	33.17
5	40	25	1	1/20	41.45	32.35
6	40	45	0.5	1/25	25.67	28.19
7	40	75	4	1/15	51.64	34.26
8	40	95	2	1/10	49.64	33.92
9	60	25	2	1/25	35.61	31.03
10	60	45	4	1/20	45.12	33.09
11	60	75	0.5	1/15	39.40	31.91
12	60	95	1	1/10	52.05	34.33
13	80	25	4	1/15	33.12	30.40
14	80	45	2	1/10	42.60	32.59
15	80	75	1	1/25	30.57	29.71

16

80

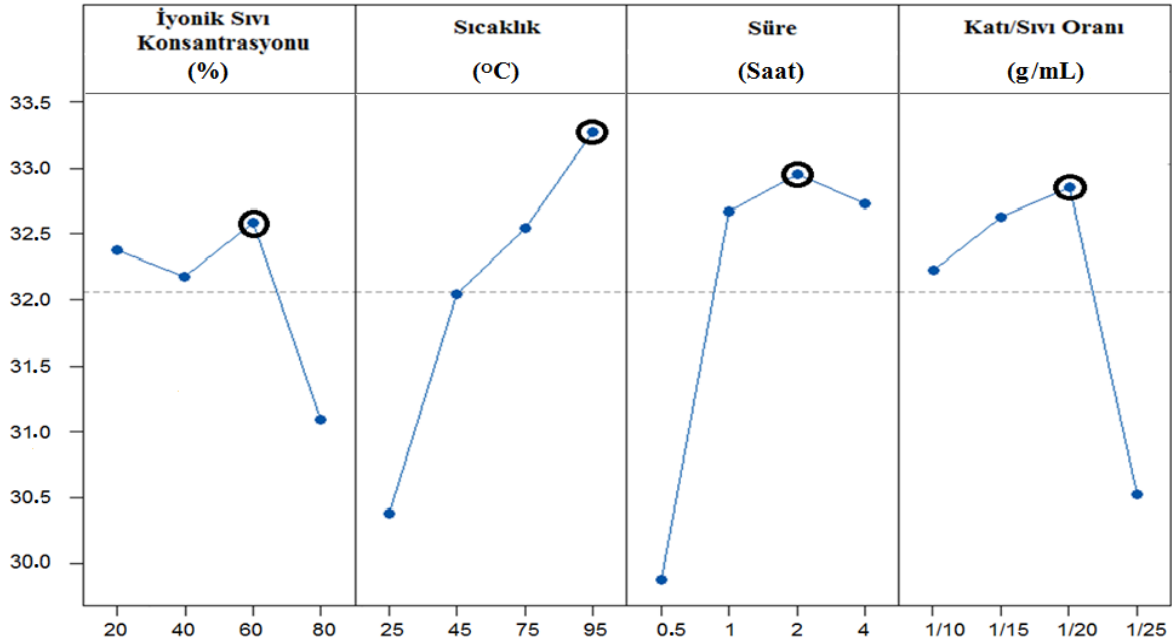
95

0.5

1/15

38.43

31.69



Şekil 2. Bakır geri kazanımı için incelenen parametrelerin performans istatistik grafikleri.

Şekil 2'deki sonuçlar dikkate alındığında anot çamurlarından bakırın geri kazanım değeri iyonik sıvı konsantrasyonunun artışına karşılık düzensiz bir değişkenlik göstermiştir. İyonik sıvı konsantrasyonundaki en yüksek performansı %60 seviyesinde gösterdiği belirlenmiştir. İyonik sıvı konsantrasyonunun %80'e çıkması ile bakır geri kazanımındaki azalmanın sebebi, iyonik sıvının konsantrasyonundaki artışın çözeltinin viskozitesini de arttırması olarak açıklanabilir. Öte yandan, liç sıcaklığındaki artışın bakır geri kazanım değerlerinde önemli bir oranda artışa yol açtığı görülmektedir. En iyi performans istatistiğinin ise en yüksek liç sıcaklığı olarak seçilen 95 °C'de gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Liç süresi ve

katı/sıvı oranı parametrelerinin bir süre artmış olmasına rağmen her iki parametrenin de 3. seviyesinden sonra bir azalma gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 1'de verilen Taguchi deney serisi incelendiğinde elde edilen optimum koşulun deneysel çalışma olarak gerçekleştirilmediği anlaşılmıştır. Bu sebeple, optimum koşullar için tahmini bir değer hesaplaması yapılarak optimum koşul için beklenen bakır geri kazanım değeri ortaya konmuştur. Bakır geri kazanımı için belirlenen optimum deneysel koşullar altında yapılan doğrulama deneyi ile bu koşullar için hesaplanan tahmini bakır geri kazanım oranları Tablo 3'de özetlenmiştir.

Tablo 3. Bakır geri kazanımı için optimum deneysel koşullar, doğrulama deneyi ve optimum koşulda tahmini bakır geri kazanım oranları

İncelenen Parametreler	Optimum deneysel koşul	
	Değer	Seviye
1- İyonik sıvı konsantrasyonu (%)	60	3
2- Sıcaklık (°C)	95	4
3- Süre (h)	2	3
4- Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1/20	3
Doğrulama deneyinden elde edilen Cu geri kazanımı (%)	50.16	
Tahmin edilen Cu geri kazanımı (%)	55.03	

Tahminin güvenilirlik aralığı (%)

90 – 100

Tablo 3’de sunulan bilgilere göre, doğrulama deneyi sonucunda elde edilen bakır geri kazanım değeri %50.16 olarak bulunmuştur. Aynı koşullar için matematiksel olarak hesaplanan tahmini bakır geri kazanım değeri % 55.03’tür. Tahmin edilen değer ile deneysel değer arasında oluşan farkın parametreler arasındaki iç etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak, tahmini güvenilirlik değeri dikkate alındığında, uygulanan metodun ve belirlenen optimum şartın tutarlılığı %90 üzerinde yüksek bir güvenilirlik oranıyla ortaya konmaktadır.

Taguchi metodu, incelenen parametrelerin proses üzerindeki anlamlılık seviyesini belirleyebilmek için varyans analizine (ANOVA) başvurulur. ANOVA analizinde, hangi proses parametresinin performans istatistiği üzerine daha etkili olduğunu gösteren istatistiksel bir değer (F-değeri) ve bu değer dikkate alınarak hesaplanan bir kritik oran (%Cr) bulunmaktadır (Siddiquee *et al.* 2014; Shaji *et al.*, 2003). EmimHSO₄ iyonik sıvısı kullanılarak anot çamurundan bakır geri kazanımı için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4. Bakır geri kazanımı için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Toplamının Ortalaması	F-değeri	% Cr
İyonik Sıvı Konsantrasyonu	3	137.2	45.74	1.33	11.42
Sıcaklık	3	356.2	118.75	3.45	29.62
Süre	3	455.7	151.91	4.41	37.85
Katı/Sıvı Oranı	3	253.7	84.58	2.46	21.11
Hata	3	103.3	34.45		
Toplam	15	1306.3			100.00

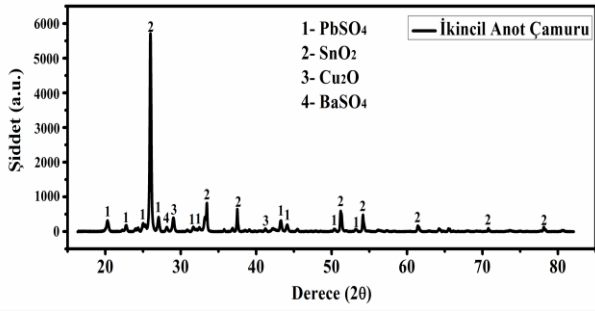
Yapılan hesaplamalara göre, %37.85 oranı ile en büyük %Cr değerine sahip olan liç süresinin anot çamurlarından EmimHSO₄ iyonik sıvısı kullanılarak bakır geri kazanımı üzerine en etkili parametre olduğu görülmektedir. İncelen parametreler arasında bakır geri kazanımını etkileyen diğer parametreler sırasıyla %29.72 ile sıcaklık, %21.11 ile katı/sıvı oranı ve %11.62 ile iyonik sıvı konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

Liç sisteminin bir değişkeni olan sıcaklık parametresi incelendiğinde, artan sıcaklık ile birlikte bakır geri kazanım oranlarının da arttığı belirlenmiştir. Dong ve ark. (2009) kalkopirit konsantrasyonundan bakır kazanımı üzerine yaptığı çalışmada, bu durumun sebebinin iyonik sıvı içerisinde oluşan kimyasal reaksiyonun yüksek aktivasyon enerjisine sahip olmasına bağlıdır. Oksijen çözünürlüğü, artan sıcaklık ve çözünmüş oksijen transferinin artırılması ile oksidasyon reaksiyonunun hızlandırılması mümkün olacaktır, yüksek sıcaklık uygulamanın yanında bir oksidant (H₂O₂ vb.) ilavesi ile iyonik sıvı çözeltileri kullanılarak yapılan liç işlemlerinde

yüksek bakır çözünürlüğü elde edilebilir. Baskı devre kartları üzerindeki bakır geri kazanım amacıyla yapılan bir çalışmada (Huang *et al.* 2014), BmimHSO₄ iyonik sıvısına oksidant (H₂O₂) ilavesi ile bakır kazanım oranının %83’e kadar yükseltilebildiği gösterilmiştir. Aynı çalışmada araştırmacılar, bakır kazanımında iyonik sıvı konsantrasyonunun artışının çok etkili olmadığını ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar (Dong *et al.* 2009; Huang *et al.* 2014) tarafından ortaya konulan sonuçlar, bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir. Tablo 4’te sunulan ANOVA analizi sonuçlarına göre, bakır geri kazanımını en az etkileyen parametrenin %11.62 değeri ile iyonik sıvı konsantrasyonu olduğu anlaşılmaktadır. Tablo 1’de verilen her bir deney için elde edilen bakır geri kazanım oranları dikkate alındığında ise düşük iyonik sıvı konsantrasyonlarında bile %50 bakır geri kazanım değerlerine ulaşılabileceği görülmektedir.

Optimum koşullarda yapılan doğrulama deneyi sonrasında elde edilen ikincil atığın içerdiği fazların belirlenmesi ve başlangıç anot çamuru ile olan

farklılıklarının ortaya konması için filtre kekine XRD analizi yapılmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Optimum koşullar altında yapılan liç deneyi sonrası elde edilen filtre kekine X-ışını kırınım deseni

Elde edilen X-ışını kırınım grafiği (Şekil 3) başlangıç anot çamuruna ait XRD deseni (Şekil 1) ile karşılaştırıldığında, anot çamurunun ana fazları olan PbSO₄ ve SnO₂ piklerinin bozulmadan kaldığı, buna karşın Cu₂O ve CuS₂ bileşiğine ait piklerin liç işlemi sonrasında azaldığı veya tamamen kaybolduğu görülmüştür. Bu durum bakır içeren fazların (Cu₂O ve CuS₂) önemli ölçüde çözüldüğünün bir göstergesidir.

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar anot çamurundan bakır geri kazanımında sıklıkla kullanılan sülfürik asit uygulamasına ait sonuçlar ile karşılaştırıldığında, daha düşük bakır geri kazanım değerleri (oranları) elde edilmesine karşın çeşitli oksidant ilaveleriyle bakır geri kazanım oranlarının yüksek seviyelere çıkarılabilecek potansiyele sahip olduğu görülmektedir (Huang *et al.* 2014). Günümüzde EmimHSO₄ gibi imidazolyum temelli iyonik sıvıların üretim maliyetleri (~ 6 \$/kg) (Chen *et al.* 2014) konvansiyonel çözücülere karşı daha yüksek olsa bile teknolojik gelişmelere bağlı olarak maliyetlerin düşmesi ile çözücü olarak kullanımı yaygınlaşacaktır. Ayrıca, çevreye duyarlı bir çözücü olması sebebiyle iyonik sıvıların metal ekstraksiyonu alanındaki uygulamalarının giderek artacağı düşünülmektedir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, Türkiye’de bakır rafinasyon ünitesine sahip bir fabrikadan temin edilen anot çamurundan bakır geri kazanılması için çevreye duyarlı bir

çözücü olarak EmimHSO₄ iyonik sıvısının kullanım şartları araştırılmıştır. Çalışmada ulaşılan sonuçlar ile anot çamurundan bakır geri kazanımı için optimum şartlar; iyonik sıvı konsantrasyonu: %60, sıcaklık: 95°C, süre: 2 saat ve katı/sıvı oranı: 1/20 olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında hiçbir oksidant ilavesi olmaksızın %50’nin üzerinde bakır geri kazanım oranı elde edilmiştir. ANOVA analizine göre, EmimHSO₄ varlığında anot çamurundan bakır geri kazanımında en etkin parametre liç süresi olarak belirlenmiştir. Bu parametreyi etki durumuna göre sıcaklık, katı/sıvı oranı ve iyonik sıvı konsantrasyonu takip etmektedir. Anot çamurundan bakır geri kazanımını arttırmak amacıyla iyonik sıvı sistemine çeşitli oksidantların farklı oranlarda ilavesini konu alan çalışmamız devam etmektedir.

5. Teşekkür

Bu çalışmanın yapılmasını 04-M-15 proje numarası ile destekleyen Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

Amer, A. M., 2002. Processing of copper anode-slimes for extraction of metal values. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **36**, 123-134.

Atalay, T. S., Kılıçarslan, A. and Saridede, M. N., 2015, Recovery of metals from waste printed circuit boards by leaching with 1-ethyl-3-methyl imidazolium hydrogen sulphate ionic liquid. *Energy Technology*, 201 – 207.

Beşe, A. V., Ata, O. N., Celik, C. and Colak, S., 2003. Determination of the optimum conditions of dissolution of copper in converter slag with chlorine gas in aqueous media. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **42(4)**, 291-298.

Chen, T. T. and Dutrizac, J. E., 1989. A mineralogical study of the deportment and reaction of silver during copper electrorefining. *Metallurgical Transactions B*, **20(3)**, 345-361.

Chen, L., Sharifzadeh, M., Dowell, N.M., Welton, Shahc, T.N. and Hallett, J.P., 2014. Inexpensive ionic liquids-[HSO₄] based solvent production at bulk scale. *Green Chemistry*, **16**, 3098-3106.

- Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q. and Zhou, D., 2009. Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid. *Hydrometallurgy*, **99(1)**, 33-38.
- Dönmez, B., Celik, C., Colak, S. and Yartasi, A., 1998. Dissolution optimization of copper from anode slime in H₂SO₄ solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37(8)**, 3382-3387.
- Ekinci, Z., Şayan, E., Beşe, A. V. and Ata, O. N., 2007. Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases. *International Journal of Mineral Processing*, **82(4)**, 187-194.
- Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M. S. and Rashchi, F., 2009. Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology. *Hydrometallurgy*, **95(3)**, 316-324.
- Guo, Z. H., Pan, F. K., Xiao, X. Y., Zhang, L. and Jiang, K. Q., 2010. Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20(10)**, 2000-2005.
- Hait, J., Jana, R. K. and Sanyal S. K., 2009. Processing of copper electrorefining anode slime: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **118 (4)**, 240-253.
- Huang, J., Chen, M., Chen, H., Chen, S. and Sun, Q., 2014. Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid. *Waste Management*, **34(2)**, 483-488.
- Khaleghi, A., Ghader, S. and Afzali, D., 2014. Ag recovery from copper anode slime by acid leaching at atmospheric pressure to synthesize silver nanoparticles. *International Journal of Mining Science and Technology*, **24(2)**, 251-257.
- Kilcarslan, A., Saridede, M. N., Stopic, S. and Friedrich, B., 2014. Use of ionic liquid in leaching process of brass wastes for copper and zinc recovery. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **21(2)**, 138-143.
- Kilic, Y., Kartal, G. and Timur, S., 2013. An investigation of copper and selenium recovery from copper anode slimes. *International Journal of Mineral Processing*, **124**, 75-82.
- Norgate, T.E., Jahanshahi, S. and Rankin, W.J., 2007. Assessing the environmental impact of metal production processes, *Journal of Cleaner Production*, **15(8-9)**, 838-848.
- Park, J., Jung, Y., Kusumah, P., Lee, J., Kwon, K. and Lee, C. K., 2014. Application of ionic liquids in hydrometallurgy. *International Journal of Molecular Sciences*, **15(9)**, 15320-15343.
- Safarzadeh, M. S., Moradkhani, D., Ilkhchi, M. O. and Golshan, N. H., 2008. Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd-Ni residues from electrolytic zinc plant using statistical design of experiments. *Separation and Purification Technology*, **58(3)**, 367-376.
- Shaji, S. and Radhakrishnan, V., 2003. Analysis of process parameters in surface grinding with graphite as lubricant based on the Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*, **141(1)**, 51-59.
- Siddiquee, A. N., Khan, Z. A., Goel, P., Kumar, M., Agarwal, G. and Khan, N. Z., 2014. Optimization of deep drilling process parameters of AISI 321 steel using Taguchi method. *Procedia Materials Science*, **6**, 1217-1225.
- Tian, G. C., Jian, L. I. and Hua, Y. X., 2010. Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20(3)**, 513-520.
- Whitehead, J. A., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A. and Lawrance, G. A., 2007. Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores. *Hydrometallurgy*, **88(1)**, 109-120
- Yeşilyurt, M. 2004. Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colemanite ore in HNO₃ solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **43(10)**, 1189-1194.