

ANOT CÜRUFULARINDAN BAKIRIN GERİ KAZANIMINDA DÜŞÜK ERİME NOKTALI ÇÖZÜCÜ KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Mehmet Ali TOPÇU^{1*}, Aydın RÜŞEN²

¹Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Karaman
ORCID No : <https://orcid.org/0000-0002-0007-5665>

²Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Karaman
ORCID No : <https://orcid.org/0000-0001-5592-1411>

Anahtar Kelimeler	Öz
Düşük erime noktalı çözücüler, Anot Cürufu Geri Kazanım Hidrometalurji	<i>Bu çalışmada, ikincil kaynaklardan bakır tel üretimi yapan bir firmadan temin edilen bakır anot cürufundan bakır geri kazanımı için çevre ve insan sağlığına duyarlı düşük erime noktalı çözücü kullanımı araştırılmıştır. Bakır anot cürufunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu öncesinde yapılan öğütme işleminde cürufu içindeki metalik bakırın bir kısmı fiziksel olarak ayrılmıştır. Liç deneylerinde son yıllarda hidrometalurjik süreçlerde kullanılan kolin klorür (ChCl) ve üre (1:2) ile hazırlanan düşük erime noktalı solvent çevre duyarlı çözücü olarak kullanılmıştır. Liç deneylerinin sonuçlarına göre fiziksel olarak anot cürufundan ayrılmayan bakır 72 saatlik reaksiyon süresi, 95 °C'lik liç sıcaklığı ve 1/20 katı/sıvı oranı şartlarındaki liç işlemi ile %90 üzerinde ekstrakte edilmiştir. Liç deneylerinden sonrasında çözücüdeki demir çözünürlüğünün oldukça düşük seviyede kaldığı görülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre fiziksel olarak ayırma ve sonrasında ChCl-üre karışımıyla hazırlanan düşük erime noktalı çözücü kullanılarak yapılan liç işlemleri ile bakır anot cürufundan bakır geri kazanımı için çevreci bir çözücü adayı olabileceği ortaya konmuştur.</i>

INVESTIGATION OF USE OF DEEP EUTETIC SOLVENT ON COPPER RECOVERY FROM COPPER ANODE SLAG

Keywords	Abstract		
Deep eutectic solvent, Anode slag, Recovery Hydrometallurgy	<i>In this study, a deep eutectic solvent which is sensitive to environmental and human health was used for copper recovery from copper anode slime. Metallic copper was obtained after grinding process which performed before leaching experiments and physical, chemical and mineralogical characterization of copper anode slag. In the leaching experiments, a deep eutectic solvent prepared with choline chloride and urea (1:2) that used in hydrometallurgical processes in recent years was used as environmentally sensitive solvent. According to the results of the leaching experiments, copper, which is not separated from the anode slag mechanically, was extracted as approximately 90% after the leaching test performed at 72 hours of reaction time, 95 °C of reaction temperature and 1/20 of solid/liquid ratio. After all the leaching experiments, iron solubility remained very low. As result of this work, it has been demonstrated that physical separation and leaching with deep eutectic solvent can be used as an environmentally friendly process for copper recovery from copper anode slag.</i>		
Araştırma Makalesi	Research Article		
Başvuru Tarihi	: 07.10.2020	Submission Date	: 07.10.2020
Kabul Tarihi	: 25.11.2020	Accepted Date	: 25.11.2020

1. Giriş

Bakır sahip olduğu üstün fiziksel özellikleri nedeniyle binlerce yıldır kullanılan önemli bir demir dışı metaldir. Son yıllarda artan teknolojik gelişmeler bakıra olan ihtiyacı arttırmış olduğundan bu artan taleple birlikte yüksek tenörlü cevherlerin rezervleri giderek

azalmaktadır. Günümüzde metalik bakırın çoğu genellikle sülfürlü cevherlerden zenginleştirme, eritme, dönüştürme ve saflaştırma aşamalarını içeren pirometalurjik yöntemlerle üretilir (Topçu, Rüsen ve Derin, 2019). Bakır cevherlerinden pirometalurjik yöntemle bakır üretiminde ortaya çıkan bakır cürufuları demir oksit-silisyum oksit (fayalit), alüminyum oksit,

* Sorumlu yazar; e-posta : topcumali@kmu.edu.tr

kalsiyum oksit gibi bileşenlerle birlikte oldukça fazla miktarda bakır, çinko ve nikel gibi elementlerin farklı formlarını da içermektedir. Her bir ton bakır üretimi için yaklaşık olarak 2,2 ton cüruf meydana geldiği ve her yıl dünya genelinde bakır üretiminden yaklaşık 26,4 milyon ton cüruf üretildiği tahmin edilmektedir. Bu nedenle bakır ikincil atıklarının (cürufların) bakır üretimi için değerlendirilmesi çevresel riskler ve ekonomik kaygılar nedeniyle önem arz etmektedir (Gorai ve Jana, 2003; Agrawal, Kumari ve Sahu, 2009). Günümüze kadar, hidrometalurjik veya pirometalurjik yöntemler kullanarak bakır cüruflarından değerli metallerin geri kazanılması üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bakır cüruflarının değerlendirilmesinde hidrometalurjik yöntemler pirometalurjik yöntemlere göre nispeten daha ekonomik ve çevreci olmasından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüze kadar, hidrometalurjik yöntemle bakır cüruflarından yapılan geri kazanım işlemlerinde sülfürik asit (Arslan ve Arslan, 2002; Boyrazlı, Altundoğan ve Tümen, 2006) HCl (Xiang, Huang, Lv ve Bai, 2017; Chen, Han ve Wang, 2012), HNO₃ (Lee, Kim ve Shin, 2015), H₂O₂ (Banza, Gock ve Kongolo, 2002; Turan ve diğ. 2017) basınçlı asit liçi (Li, Papangelakis ve Perederiy, 2009) ve amonyak liçi (Nadirov, Syzdykova, Zhussupova ve Usserbaev, 2013; Roy, Sarkar, Datta ve Rehani, 2015) gibi çözücüler sıklıkla kullanılmıştır. Hidrometalurji yönteminde kullanılan asit-baz kaynaklı çözücülerin insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle hidrometalurjik süreçlerde kullanılacak çevre duyarlı çözücüler için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Geleneksel çözücülerin olumsuz etkileri göz önüne alınarak, daha çevreci çözücü arayışına giren bilim insanları farklı metalurjik atıklardan (ikincil kaynaklarından) metallerin geri kazanımı için imidazolyum temelli iyonik sıvıların kullanımını araştırmışlardır (Whitehead, Zhang, Pereira, McCluskey ve Lawrance, 2007; Dong, Hua, Zhang ve Zhou, 2009; Huang, Chen, Chen, Chen ve Sun, Q, 2014; Rüßen ve Topçu, 2017a). İyonik sıvıların ihmal edilebilir buhar basıncı, geleneksel çözücülere nazaran daha iyi olan termal kararlılığı ve yüksek iletkenliği gibi benzersiz özellikleri hidrometalurjik süreçler için uygun bir ortam sağlamasına rağmen, zayıf biyolojik bozunabilirlikleri, toksik olmaları ve yüksek maliyetleri nedeniyle bu doğrultudaki kullanımlarını sınırlamaktadır. (Zhang Vigier, Royer ve Jerome, 2012; Dai, Van Spronsen, Witkamp, Verpoort ve Choi, 2013) İyonik sıvıların sahip olduğu termal kararlılık, yüksek iletkenlik vb. olumlu özellikleri bünyesinde barındırmakla birlikte düşük maliyet ve yüksek biyo-bozunurluk gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle düşük erime noktalı çözücülerin hidrometalurjik alanda liç ajanı olarak kullanılabilirliği son yıllarda araştırılmaya başlanmıştır. (Abbott, Capper, Davies, Rasheed ve Tambyrajah, 2003) Düşük erime noktalı

çözücüler (DES), ötektik karışım oluşturmak için hidrojen bağı etkileşimi ile birbirleriyle ilişkilendirilebilen genellikle iki veya üç ucuz ve güvenli bileşenlerden oluşur. Oluşturulan DES'lerin erime noktası, her bileşenin erime noktasından daha düşüktür. Genellikle, DES'ler donma noktası aşırı düşürülmesi ile karakterize edilir. DES'lerin birçoğu oda sıcaklığı ile 70 °C arasında sıvı formda bulunmaktadır. Bu da onları hidrometalurji alanında liç ajanı olarak kullanılabilirliği için iyi bir aday yapmaktadır. Birçok durumda, DES'ler metal tuzları ile dördümlü amonyum tuzu veya dördümlü amonyum tuzunun halojenür anyonu ile kompleks oluşturabilme yeteneğine sahip hidrojen bağ sağlayıcısı (hydrogen bündü donor, HBD) ile elde edilirler (Abbott, Boothby, Capper, Davies ve Rasheed, 2004; Zhang ve diğ., 2012; Paiva ve diğ. 2014). Amonyum tuzları arasında ChCl, düşük maliyeti, biyo-uyumluluğu (biyolojik olarak parçalanabilir) ve düşük toksitesi nedeniyle üre, gliserol, karbonhidrat türevi polioller ve yenilenebilir kaynaklı karboksiler asitler gibi ucuz ve güvenli HBD'ler ile ötektik karışım oluşturmak için sıklıkla kullanılan organik tuzdur (Abbott, Capper, Davies ve Shikotra, 2006b; Zhang ve diğ., 2012).

Bugüne kadar DES'lerin çözme özellikleri, suda çözünen ve çözünmeyen inorganik metal tuzlar, aromatik asitler ve amino asitler gibi birçok alanda ilgi çekici hale gelmiştir (Abbott ve diğ., 2003). İlk defa Abbott ve diğ., (2003) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, kolin klorür ve üre ile hazırlanan düşük erime noktalı çözücü içerisinde 50 °C'de metal oksitlerin çözünürlükleri araştırılmıştır. Bu çalışmada, kolin klorür ve çeşitli hidrojen bağ donörleri ile hazırlanan farklı düşük erime noktalı çözücüler içerisinde CuO, Cu₂O, PbO, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ gibi farklı metal oksitlerin çözünürlükleri araştırılmıştır (Abbott ve diğ., 2004; Abbott, Capper, Davies, Rasheed ve Shikotra, 2005; Abbott, Capper, Davies ve Shikotra, 2006a). Çeşitli metal oksitlerin farklı düşük erime noktalı çözücüler içerisindeki çözünürlüklerinin ortaya çıkarılması hidrometalurji alanında yeni çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Düşük erime noktalı çözücülerin metal oksitleri çözebilme yeteneklerini göz önünde bulunduran araştırmacılar, elektrik ark ocağı tozu, çinko liç atıkları gibi çeşitli metal kaynaklarından Pb, Zn ve Fe gibi metallerin geri kazanımı üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. (Abbott ve diğ., 2009; Rüßen ve Topçu, 2017b, Bakkar, 2014)

Yukarıdaki bilgiler ışığı altında, bu çalışmada kolin klorür ve üre karışımıyla hazırlanan düşük erime noktalı çözücülerin kullanımıyla bakır anot cürufundan bakır geri kazanımı hedeflenmiştir. Ayrıca bu çalışma kapsamında liç deneylerinde kullanılan bakır ikincil atıkların kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu da gerçekleştirilmiştir.

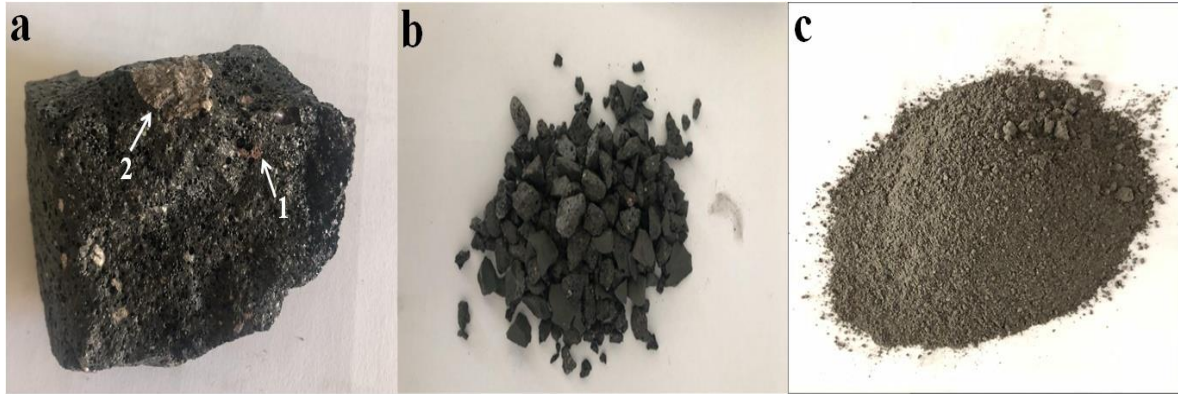
2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışma etik kurul kararı gerektiren bir çalışma değildir. Çalışma bir kurumda yapılan uygulamayı kapsamamaktadır. Ayrıca araştırma ve yayın etiğine de uyulmuştur.

Bu çalışma kapsamında deneylerde kullanılan anot cürufu İzmit-Gebze'de faaliyetlerini sürdüren Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir. Kayaç halinde temin edilen anot cürufunun kimyasal analizinin yapılabilmesi amacıyla

öncelikle kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutularak tane boyutu küçültülmüştür. İlk olarak, yaklaşık 10-15 cm aralığındaki büyük parçalar çekiç kullanılarak 1 cm'nin altındaki boyutlara indirilmiştir. Daha sonra öğütme işlemi Retsch marka PM100 model bilyeli eksenel değirmende 300 devir/dk karıştırma hızında 1 dakika boyunca öğütülerek homojen boyuta getirilmiştir ve daha ince boyutlu taneler elde edilmiştir. Kırma ve öğütme işlemlerinden sonra numune boyutları Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1.a'da görüldüğü üzere anot cürufunun ihtiva ettiği bakır parçacıkları 1 numara ile kodlanmış, silisyum dioksit fazı ise 2 numara ile işaretlenmiştir.



Şekil 1. a) Temin Edilen Kayaç Halindeki Anot Cürufu, b) Kırma Sonrası Anot Cürufu ve c) Öğütme Sonrası Toz Halindeki Anot Cürufu

Bilyeli değirmende öğütme işlemlerinden sonra değirmenin haznesinde metalik bakır olduğu düşünülen farklı boyut ve şekilde parçacıklar elde edilmiştir. Öğütme sonrası elde edilen metal parçacıkların resmi ve bu parçacıklara ait XRD grafiği Şekil 2'de gösterilmiştir.

Şekil 2'deki XRD grafiğine göre, kayaç halindeki anot cürufunun bilyeli değirmende öğütme işlemlerinden sonra elde edilen metal parçacıkların metalik bakıra ait olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, anot cürufularında bulunan bakır metalinin bir kısmının öğütme esnasında bakırın süneklik özelliğinden yararlanarak mekanik ayırma yöntemi ile gerçekleştirilebileceği anlaşılmaktadır. Ancak, cüruf içerisinde çözülmüş halde bulunan ve/veya metalik

halde olmasına rağmen çok ince boyutlara sahip bakırın mekanik yolla ayrılması (geri kazanılması) mümkün olmamaktadır. Bu sebeple, bu çalışmada mekanik ayırma sonrasında düşük erime noktalı çözücü yardımıyla anot cürufu içerisindeki bakırın çözeltilmesi amaçlanmıştır.

Düşük erime noktalı çözücünün hazırlanması için ticari olarak Merck firmasından satın alınan kolin klorür ($C_5H_{14}ClNO$, >98%) ve Petkim firmasından satın alınan üre [$CO(NH_2)_2$, >99%] ticari olarak alındığı şekilde (ilave bir saflaştırma yapılmaksızın) kullanılmıştır. Atomik Absorpsiyon spektroskopometre (AAS) analizi için kullanılan standart çözeltiler (1000 mg.L⁻¹) ticari olarak Sigma Aldrich firmasında temin edilmiştir.

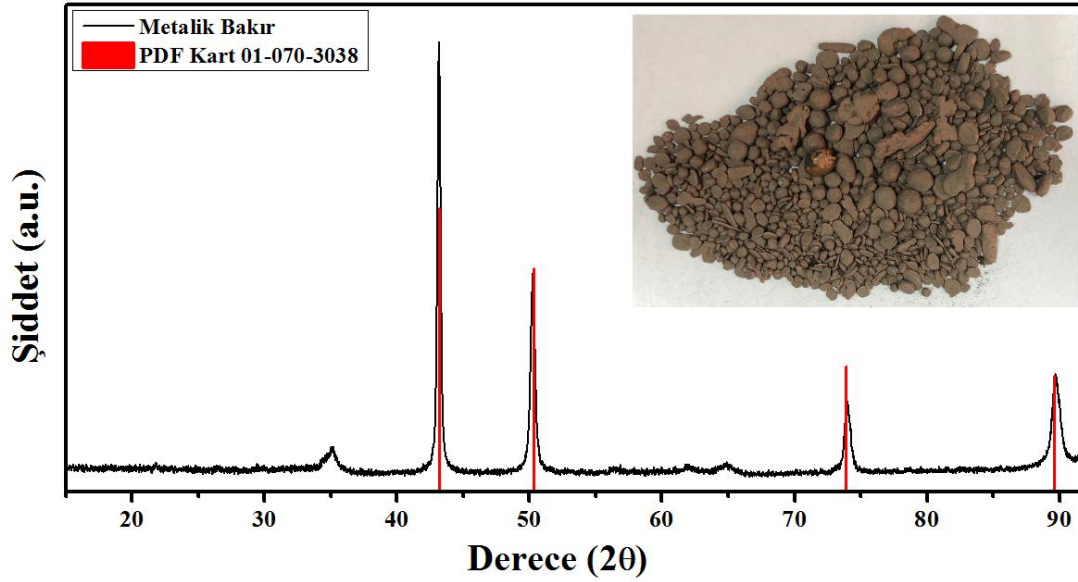
2.2. Anot Cürufunun Karakterizasyonu

Liç deneylerinde kullanılan anot cürufunun karakterizasyonu öğütme işleminden sonra elde edilen bakır parçacıkları elek yardımıyla ayrıldıktan sonra Şekil 1.c'de gösterilen toz halindeki anot cürufu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anot cürufunun tane boyutu analizi Mastersizer marka tane boyutu analiz

cihazı kullanarak belirlenmiştir. Toz halindeki anot cürufunun kimyasal analizi indüktif olarak eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve X-ışını floresans spektrometresi (XRF) cihazları yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizi gerçekleştirilen anot cürufunun mineralojik yapısının belirlenmesi için Bruker D8 Advance model X-ışını kırınımı cihazı

kullanılarak 15 – 85 derece arasındaki XRD grafikleri elde edilmiştir. Ayrıca, anot cürufunun detaylı mineralojik karakterizasyonu alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. SEM analizlerinde, her hangi bir

kaplama yapılmaksızın enerji dağılımlı X-Ray (EDS) spektroskopili Hitachi SU5000 model SEM cihazı kullanılmıştır.

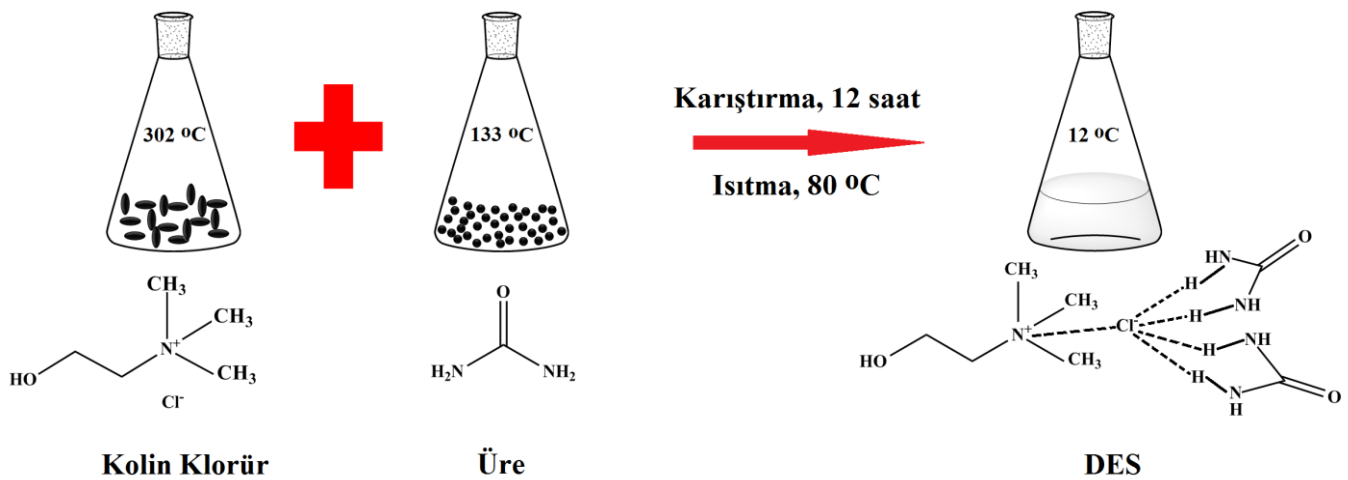


Şekil 2. Öğütme Sonrası Elde Edilen Metal Parçacıkların XRD Grafiği

2.3. Düşük Erime Noktalı Çözücülerin Hazırlanması

Ticari olarak satın alınan kolin klorür ve üre düşük erime noktalı çözücü hazırlamak için literatürde belirtildiği üzere (Abbott, Capper, Davies, McKenzie ve Obi, 2006b, Bakkar, 2014) ilave bir saflaştırma ve kurutma yapılmadan stokiometrik olarak 1:2molar

oranında renksiz ve homojen bir sıvı elde edilene kadar 80°C'de karıştırılmıştır. Elde edilen sıvı soğutulularak ağız kapalı bir şişede muhafaza edilmiş ve daha sonra anot cürufundan bakır geri kazanımı için liç işlemlerinde kullanılmıştır. Düşük erime noktalı çözücülerin hazırlanması şematik olarak Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Düşük Erime Noktalı Çözücülerin Hazırlanmasının Şematik Gösterimi

2.4. Liç İşlemleri

Anot cürufundan bakır geri kazanımı için gerçekleştirilen tüm liç deneyleri, ceketli ısıtıcı içerisine yerleştirilmiş üç boyunlu cam içerisinde gerçekleştirilmiştir. Isıtıcı $\pm 0,5$ °C duyarlılığa sahip bir termokupl ile kontrol edilmiştir. Liç deneyleri sırasında, manyetik karıştırıcının hızı (600 devir/dk) ve düşük erime noktalı çözeltinin hacmi (50 mL) sabit değerlerde tutulmuştur.

Liç çalışmalarında, metal geri kazanımını liç kimyasalının konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi, katı/sıvı oranı ve parçacık boyutu gibi birçok parametre etkilemektedir. (Guo, Pan, Xiao, Zhang ve Jiang, 2010) Bu çalışmada liç süresi (2-72 saat), liç sıcaklığı (25 - 95 °C) ve katı/sıvı oran (1/10 - 1/40 g/mL) parametrelerinin anot cürufundan bakır geri kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Düşük erime noktalı çözücülerin doğası gereği, iki bileşiğin belirli stokiometrik oranlarda karıştırılmasıyla elde edildiğinden, bu çalışma kapsamındaki deneylerde liç kimyasalının konsantrasyonu ChCl-üre 1:2molar oranı sabit tutularak diğer parametrelerin anot cürufundan bakır geri kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir.

Liç deneylerinden sonra, katı-sıvı ayrımı vakum pompası yardımıyla gerçekleştirilmiştir ve süzme işlemi sonrası katı atık HCl asit çözeltisi ile yıkanmıştır. Elde edilen liç çözeltisi 0,1 M HCl ile kademeli olarak seyreltilmiştir. Uygun oranda seyreltilmiş liç çözeltisi

Perkin Elmer PinAccl 900T model atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Metal yüklü liç çözeltisindeki bakır miktarı AAS cihazı ile belirlenirken her bir analizde 3 değer alınmış ve geri kazanım oranı hesaplanırken bu değerlerin ortalaması kullanılmıştır. Bakır geri kazanım değeri Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

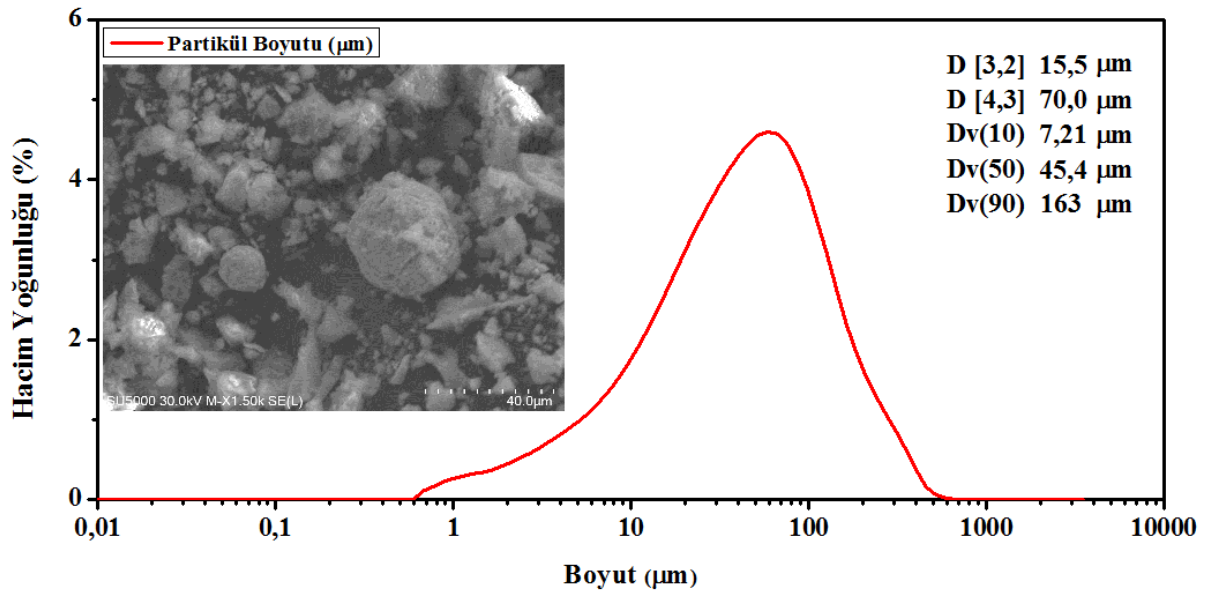
$$\%Geri\ Kazanım = \frac{C \times V \times SF}{m \times w} * 100 \quad (1)$$

burada C: AAS analizinden elde edilen değer (mg/L), V: liç sonrası elde edilen çözeltinin hacmi (L), SF: AAS analizi yapılan seyreltme miktarı, m: liç deneylerinde kullanılan anot çamurunun ağırlığı (g), w: Anot çamurunun ihtiva ettiği bakır elementinin oranıdır (mg/g).

3. Bulgular Ve Tartışma

3.1. Anot Cürufunun Karakterizasyonu

Liç deneylerinde kullanılan anot cürufunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu öğütme sonrasında elek yardımıyla mekanik olarak ayrılan (Şekil 2) bakır parçacıklarının uzaklaştırılması sonrasında toz halindeki anot cürufu (Şekil 1.c) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinde kullanılan anot cürufunun SEM görüntüsü ile birlikte tane boyutu analizin sonucu Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Liç Deneylerinde Kullanılan Anot Cürufunun Tane Boyut Dağılımı

Şekil 4'te SEM görüntüsüne göre, liç deneylerinde kullanılan anot cürufu farklı tane boyutlarına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Anot cürufunun partikül boyutu analizinden elde edilen Dv(90), Dv(50) ve Dv(10) gibi ifadeler numunedeki toplam malzemenin hacminin sırasıyla %90'ına, %50'sine ve %10'una kadar olan boyut dağılımındaki noktayı belirtir. Birçok araştırmacı cevherlerin tane boyutunu tanımlama da Dv(50) değerini kriter olarak belirtmektedir. Bu sebeple, deneysel çalışmalarda kullanılan anot cürufunun %50'sinin tane boyutunun 45,4 µm veya daha küçük boyuta sahip olduğu söylenebilir.

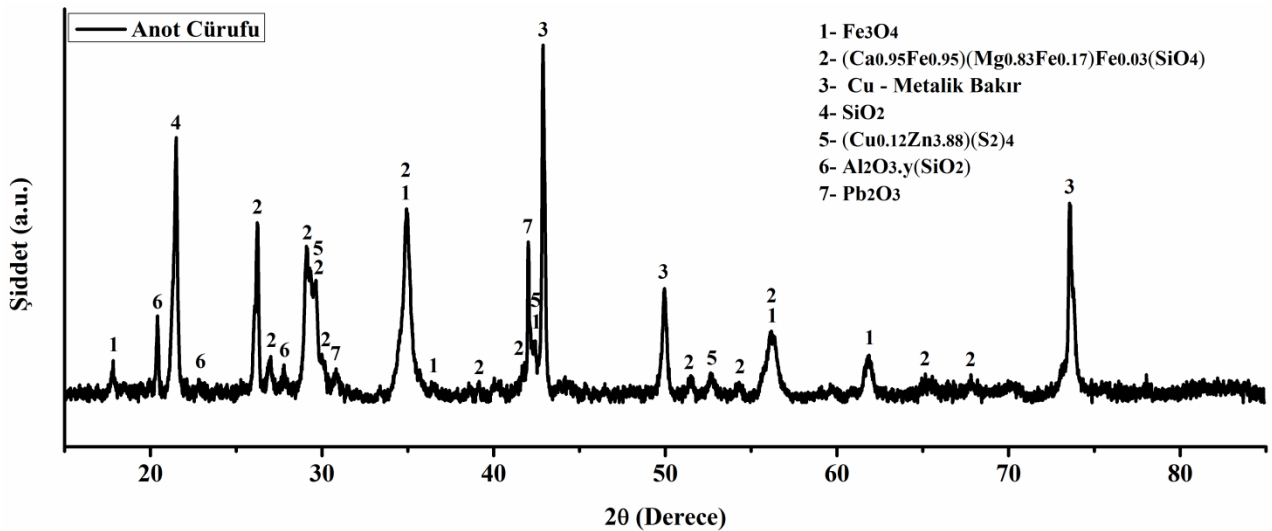
Liç deneylerinde kullanılan anot cürufunun kimyasal analizi indüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinde kullanılan anot cürufunun kimyasal analizi sonucu Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1
Anot Cürufunun Kimyasal Analizi

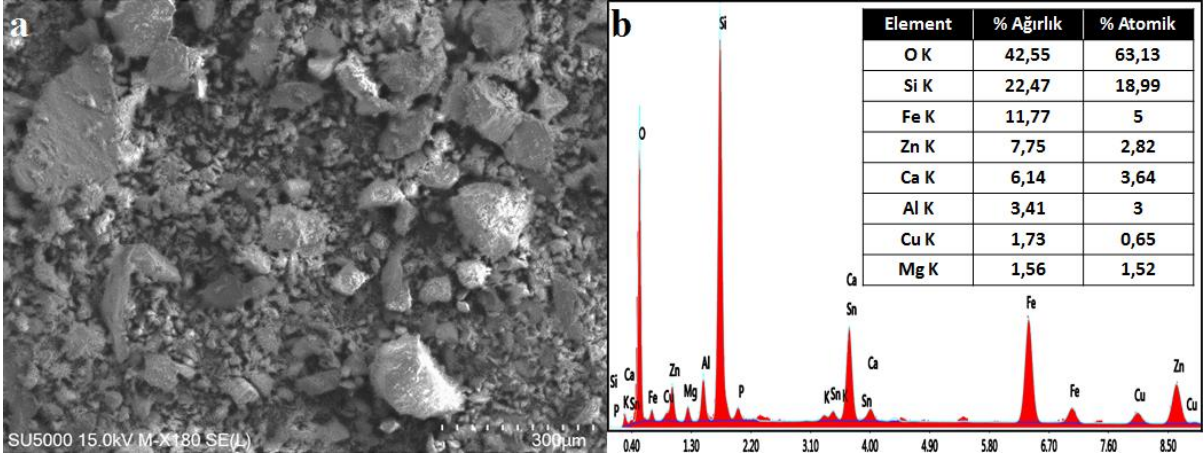
Bileşen	Miktar (% ağı.)
Cu	1,67
SiO ₂	42,1
Fe	11,9
Sn	1,2
Zn	7,6
Pb	2,1
CaO	10,6
Al ₂ O ₃	5,2
MgO	2,5

Anot cürufunun 15-85 derecede elde edilen XRD grafiği Şekil 5'te gösterilmiştir. Bilyeli değirmende gerçekleştirilen öğütme işleminden sonra elde edilen anot cürufunun XRD analizine göre, liç deneylerinde kullanılan anot cürufunun farklı fazları bünyesinde ihtiva ettiği belirlenmiştir. Şekil 5'den de anlaşılacağı üzere anot cürufunun ana yapısını manyetit ve Ca-Mg elementlerini içeren fayalit fazları oluşturmaktadır. Ayrıca, XRD grafiğinde metalik bakırın fazının varlığının tespit edilmesi metalik bakırın öğütme aşamasında mekanik olarak tam ayrıştırılmadığının ve bir kısmının anot cürufu içerisinde kaldığını göstermektedir. Anot cürufu içerisinde bakır içerikli diğer bir yapının ise Cu-Zn-S kompleks yapısı olduğu tespit edilmiştir. Bu fazlarının yanı sıra anot cürufunun SiO₂, Al₂O₃.ySiO₂ ve Pb₂O₃ yapılarını da ihtiva ettiği belirlenmiştir.

Anot cürufunun detaylı mineralojik analizi SEM-EDS analizi ile gerçekleştirilmiştir. SEM ve EDS verilerinden elde edilen renkli haritalama yöntemi, araştırmacılar tarafından cevher ve atıklarda olası mineralojik yapıları belirlemek için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, renkli haritalama yöntemi ile ana elementlerin (O, Si, Ca, Fe, Al, Cu, Zn ve Mg) dağılımı gösterilmiştir. Anot cürufuna ait farklı SEM görüntüleri ve EDS analizlerinin sonuçları Şekil 6 - 8'de gösterilmiştir.



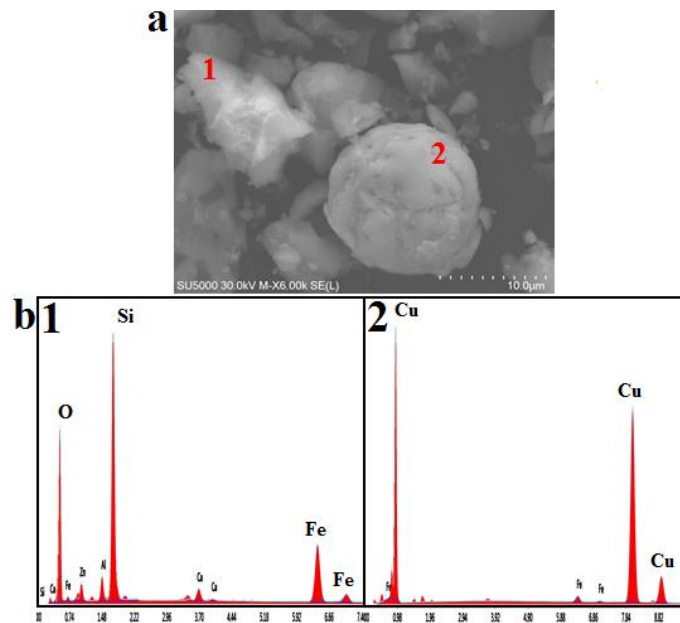
Şekil 5. Anot Cürufunun XRD Grafiği



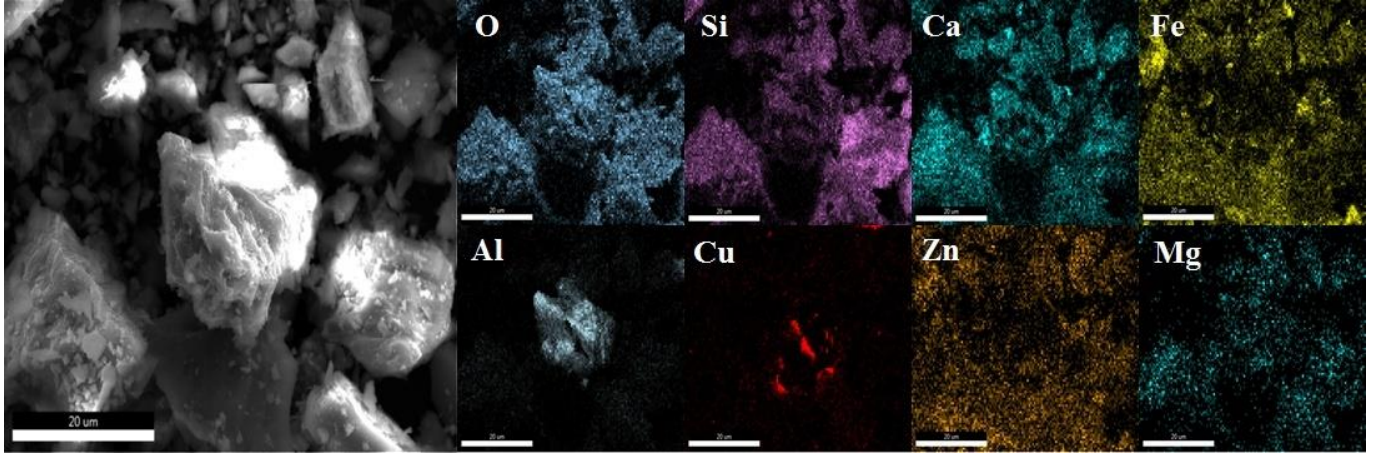
Şekil 6. Anot Cürufunun Seçili Alanı İçin SEM Görüntüsü ve EDS Analizi

Şekil 6'da görüldüğü üzere, anot cürufu farklı şekil ve boyutlarda birçok bileşeni içermektedir. Bu durum anot cürufunun boyut analizi sonucu ile benzerlik göstermektedir. Liç deneylerinde kullanılan anot cürufunun EDS analizi bölgesel olarak değişiklik göstermesi muhtemele olsa da Çizelge 1'de verilen kimyasal analiz ile uyum göstermektedir. Şekil 7.a'da anot cürufunun ihtiva ettiği iki farklı faz, Şekil 7.b'de bu fazlara ait EDS sonuçları verilmiştir. Şekil 7'a'da 1 numara ile gösterilmiş yapının anot cürufunun ana fazlarından olan fayalit yapısına, 2 numara ile gösterilmiş olan yapının öğütme sonrası anot cürufu içerisinde kalan metalik bakıra ait olduğu tespit edilmiştir. Şekil 8'de anot cürufuna ait elementel

haritalama yöntemi ile elde edilmiş SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 8'e göre %99 saflığa sahip bakırın saflaştırılması sonrasında Al_2O_3 içerisinde sıkışmış bakır görülmektedir. Çalışmalarda kullanılan anot cürufunun SEM-EDS analizi anot cürufunun hem kimyasal hem de XRD analizi ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. XRD analizi ile tespit edilen spinel yapılar, metalik bakır ve SiO_2 fazları SEM-EDS analizi ile de tespit edilmiştir. Fayalit tipi cürufur üzerine yapılan önceki çalışmalar, cüruf içerisinde farklı partiküllerin, karbonca zengin kalıntıların ve oksitli yapıların da (CaO , Al_2O_3 vb.) bulunabileceğini göstermiştir. (Jalkanen, Vehviläinen ve Poijärvi, 2003; Mihailova ve Mehandijev., 2010; Liu ve diğ., 2015).



Şekil 7. Anot Cürufunun İhtiva Ettiği Fayalit Yapısı ve Metalik Bakır



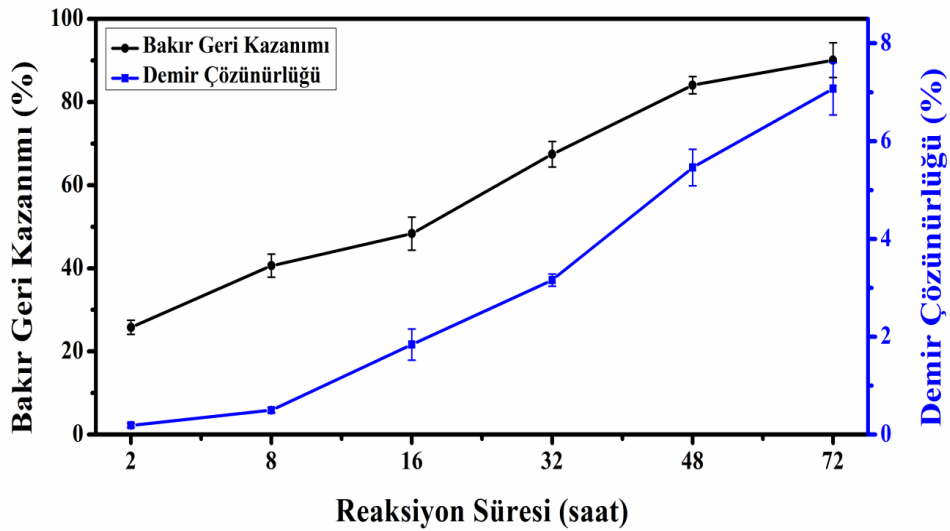
Şekil 8. Anot Cürufunun İhtiva Ettiği Alüminyum Oksit İçerisine Sıkışmış Bakır

3.3. Liç Deneylerinin Bakır Geri Kazanımına Etkisi

3.3.1. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Anot cürufundan bakır geri kazanımı ve demir çözünürlüğü üzerine reaksiyon süresinin etkisi 2, 8, 16,

32, 48 ve 72 saatlik liç deneyleri gerçekleştirilerek araştırılmıştır. Deneyler süresinde reaksiyon süresi dışındaki parametreler; 95 °C reaksiyon sıcaklığı, 1/20 katı/sıvı oranı, 600 rpm karıştırma hızında sabit tutulmuştur. Elde edilen deney sonuçları Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Reaksiyon Süresinin Anot Cürufundan Bakır Geri Kazanımı ve Demir Çözünürlüğü Üzerine Etkisi

Şekil 9'da görüleceği üzere, anot cürufundan bakır geri kazanımı artan reaksiyon süresi ile birlikte kayda değer bir şekilde artmıştır. Kısa reaksiyon süresinde (2 saat) bakır geri kazanım değeri yaklaşık olarak %26 iken, artan reaksiyon süresi birlikte 72 saatlik liç deneyinden sonra %90,11'lik bakır geri kazanımı elde edilmiştir.

Deney sonuçlarına göre, 48 saatlik deney sonrası elde edilen bakır geri kazanım değeri ile 72 saatlik liç verimi karşılaştırıldığında artışın sadece %5,81 olduğu gözlemlenmiş ve 48 saatlik liç deneyinden sonra bakır geri kazanımında sınırlı bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre DES sisteminde bakır

ikincil atıklarından bakır geri kazanımı için 48 saatlik liç süresinin yeterli olduğu söylenebilir. Abbott ve ark., (2006a, 2006b) yaptığı çalışmada CuO ve ZnO gibi metal oksitlerden yüksek oranda bakır çözünürlüğü 50 °C çözünme sıcaklığında 60 saatlik işlem sonrası elde edilmiştir.

Diğer taraftan Şekil 9'dan da anlaşıldığı üzere, anot cürufundan demir çözünürlüğünün çok düşük seviyede kaldığı ve liç süresiyle fazla değişmediği anlaşılmaktadır. Demirin asit ile yapılan işlemlere nazaran daha az çözünmesi, liç solüsyonlarından demirin uzaklaştırılması işlemlerini nispeten kolaylaştıracak, maliyet ve zaman açısından kazanç sağlayacaktır. Bu sonuçlara göre, anot cürufundan bakırın yüksek oranla hidrometalurjik yöntemle geri kazanılması için DES'lerin kullanılabilirliği görülmüştür. Düşük demir çözünürlüğü daha uzun liç süresi göz önüne alındığında, DES'ler anot cürufundan bakır geri kazanımı için iyi bir aday gibi görünmektedir.

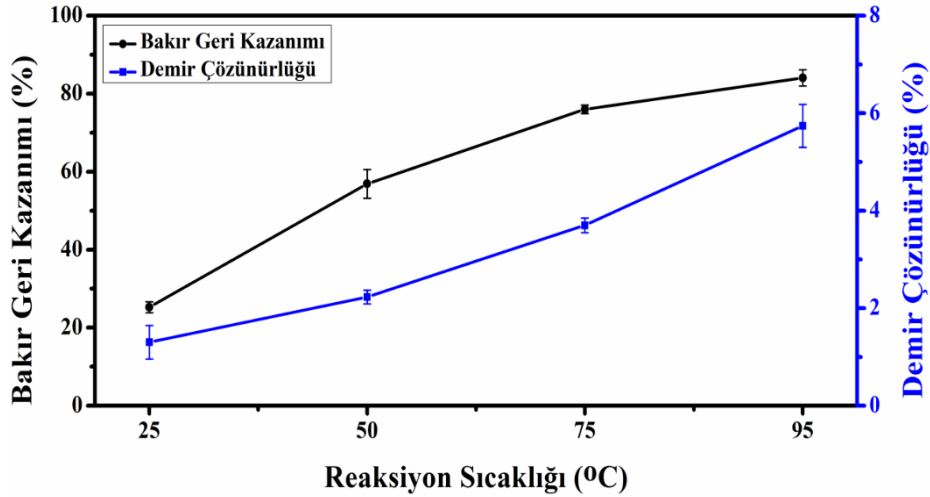
3.3.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Anot cürufundan bakır geri kazanımı ve demir çözünürlüğü üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 25, 50, 75 ve 95 °C için, 48 saat reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı ve 1/20 katı/sıvı oranı şartları altında

araştırılmıştır. Liç deneylerinin sonuçları Şekil 10'da gösterilmiştir.

Şekil 10'da görüldüğü üzere, anot cürufundan bakır geri kazanımı, DES çözücü sisteminde sıcaklığın artması ile birlikte sürekli olarak artmıştır. Yüksek sıcaklıklarda bakır geri kazanımındaki artış düşük kalmasına rağmen en yüksek bakır geri kazanım değeri 95 °C'lik liç işleminde elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda bakır geri kazanımı nispeten düşük kalsa da artan sıcaklıkla birlikte artmıştır ve en yüksek bakır geri kazanımı 95 °C'lik liç sıcaklığında %84,30 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, Şekil 10'da görüldüğü üzere, DES içerisinde anot cürufundan demir çözünürlüğünün çok düşük seviyede (%5,50 civarında) kaldığı ve artan liç sıcaklığı ile birlikte çok fazla değişmediği görülmektedir.

Abbott ve diğ., (2006b) belirttiği üzere DES içerisinde metal oksitlerin çözünürlüğünün etkili bir şekilde reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Kimyasal proseslerde sıcaklığın artışı ile hareketli taneciklerin çarpışma sayısının artacağı bilinmektedir. ChCl - üre (1:2) ile hazırlanan düşük erime noktalı çözücülerin sahip olduğu yüksek termal bozunma sıcaklığı (Delgadove diğ., 2018) nedeniyle yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanı sunmaktadır. Çalışmada elde edilen sonuçlarla birlikte ChCl - üre ikilisiyle hazırlanan düşük erime noktalı çözücünün yüksek sıcaklıklarda kullanımı ile metal geri kazanımının iyi oranlarda gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir.



Şekil 10. Reaksiyon Sıcaklığının Anot Cürufundan Bakır Geri Kazanımı ve Demir Çözünürlüğü Üzerine Etkisi

3.3.3. Katı/Sıvı Oranın Etkisi

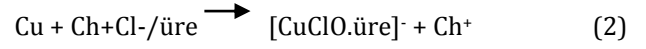
Anot cürufundan bakır kazanımında katı/sıvı oranının etkisi incelenirken reaksiyon süresi 48 saat, karıştırma hızı 600 rpm ve liç sıcaklığı 95 °C olarak seçilmiştir. Bu deney şartlarında 100 ml DES içerisinde belirli katı/sıvı oranı elde edecek şekilde (1/10, 1/20, 1/30, 1/40 için sırasıyla 10 gr, 5 gr, 3,33 gr ve 2,5 gr) anot cürufu eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçları Şekil 11'de gösterilmiştir.

Şekil 11'de görüldüğü üzere, bakır geri kazanımı azalan katı/sıvı oranı ile birlikte artmıştır. 1/10 katı/sıvı oranında yapılan liç işlemlerinden sonra bakır geri kazanım değeri %41,17 olarak elde edilmiş ve bu noktadan sonra hızlı bir şekilde artmıştır. Azalan katı/sıvı oranına ile birlikte %48,50'lik bir verim artışı sağlanmış ve en yüksek bakır geri kazanım değeri 1/40 oranında yapılan liç işlemlerinden sonra %89,67 olarak elde edilmiştir. 1/20 oranında yapılan liç işleminden sonra bakır geri kazanımında kayda değer bir artış olmamıştır. Bununla birlikte demir çözünürlüğü tüm deneylerde oldukça düşük seviyelerde kalmış ve azalan katı/sıvı oranı ile birlikte artmıştır. Bu deney şartlarında, ChCl-üre karışımı ile elde edilen DES çözeltilisinin numune katılmadan önceki pH değeri 6,7 olarak okunmuştur. Anot cürufu ilavesi sonrasında deney süresince yapılan pH ölçümlerinde pH değeri kademeli olarak 8,6 değerine kadar yükselmiş ve deneyin tamamlanmasından sonra yıkama suyu ile birlikte toplanan değerli liç çözeltilisinin pH değeri 10,1 olarak ölçülmüştür.

3.4. Çözünme Mekanizması

Düşük erime noktalı çözücülerin elektron verme ve kabul etme özelliklerinden ötürü, metal oksitleri çözebilme yeteneklerine sahiptirler. Ancak, metal ve metal bileşenlerinin düşük erime noktalı çözücü içerisindeki çözünme mekanizmaları, geleneksel çözücülerdeki çözünme davranışları kadar iyi anlaşılmamıştır. Xie ve diğ., (2016) belirttiği üzere, kolin klorür ve üre ile hazırlanan düşük erime noktalı çözücü sisteminde, Cl⁻ iyonları metal-oksijen bağı zayıflatarak ve metal merkezine üren bileşenin oksijenini bağlayarak ürenin sıvı olarak görev yaptığı metal kompleks anyonlarının (M_xClO._ü) oluşumu teşvik eder. Ayrıca, önceki çalışmalarda belirtildiği üzere (Yang ve Reddy, 2014; Rao, ve diğ., 2019), metal kaynağından bağımsız olarak, ChCl ve üre ile hazırlanmış çözücü içerisinde metallerin çözünmesi sonrasında, nihai liç çözeltilisi içerisinde metal kompleks anyonların oluştuğu bilinmektedir. Bu nedenle, anot cürufunun düşük erime noktalı çözücü ile liç işleminden sonra, liç çözeltileri içerisinde [CuClO._ü] kompleks anyonlarının meydana geldiği ifade edilebilir. Literatür bilgilerinin ışığı altında, bakırın kolin klorür ve üre ile

hazırlanan düşük erime noktalı çözücü içinde çözünme reaksiyonu Denklem 2'deki gibi ifade edilebilir.



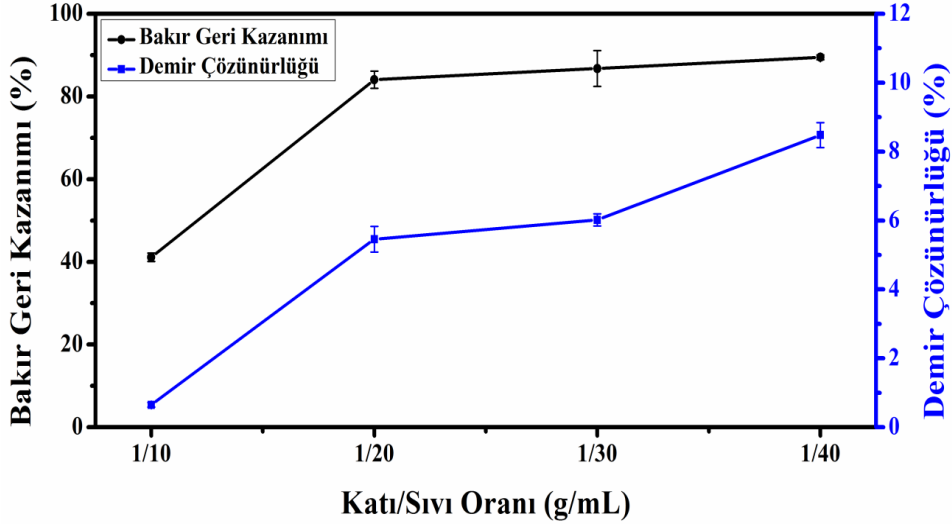
Araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda (Abbott ve diğ., 2004; Bakkar ve Neubert, 2019), metal oksitler için yüksek çözünürlüklerin, organik asitler ve amidler ile ChCl'den oluşturulan DES'lerde elde edilebileceği gösterilmiştir, ancak asit bazlı DES'lerde (özellikle oksalik asit) demir oksitlerin nispeten daha yüksek çözünürlük gösterdiği belirtilmiştir. Metal oksitlerdeki metal-oksijen bağındaki iyonik/kovalent karakterin, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilediği bilinmektedir (Lengent, 2004). Metal oksitlerdeki bu bağ yapısı farklı ortamlardaki çözünme karakteristiklerini de etkilemektedir. Abbott ve diğ. (2004, 2006) yaptıkları çalışmalarda, kullandıkları tüm düşük erime noktalı çözeltiler (ChCl ile üre, etilen glikol, malonik asit, oksalik asit vb. karışımlar) içerisinde ZnO ve CuO gibi iyonik oksitlerin yüksek çözünürlük sergilemesine karşın Al₂O₃ gibi kovalent oksitlerin çözünmez olduğunu (veya çözünürlüğünün çok az olduğunu) vurgulamışlardır.

Metal ve oksijen arasında oluşan bağı, iki atomun elektronegatifliğindeki farka bağlı olduğu bilinmektedir. Demir elektronegatifliği 1.83 (kJ/mol) iken oksijenin elektronegatif değeri 3.44 (kJ/mol)'dür. Bu durumda iki atom arasındaki elektronegatif fark 1,61 (kJ/mol) olmaktadır. 0,4'ten daha düşük elektronegatiflik fark Polar Olmayan Kovalent Bağları, 0,4 - 1,7 arasındaki elektronegatiflik fark Polar Kovalent Bağları ve 1,7'den büyük elektronegatiflik fark ise İyonik Bağları temsil etmektedir. İki atom arasındaki elektronegatiflik fark 1,61 (kJ/mol) olduğundan bağ karakteri polar olmasına rağmen iyonik bağ değerine çok yakındır. Bu sebeple, demir oksit için iyonik karaktere sahip polar kovalent bir bileşik tanımlanmaktadır (Lengent, 2004). Bu durum Abbott ve diğ. (2004, 2006) yaptıkları çalışma sonuçları ile paralellik göstererek kovalent bağ yapısına sahip bileşiklerin ChCl-Üre çözeltilisi içerisinde çözünmediği (veya az çözüldüğü) sonucunu desteklemektedir.

Yukarıda bahsedilen deneysel veriler, kolin klorür ve üre temelli liç işleminin bakır endüstrisi için etkili bir hidrometalurjik süreç olma potansiyelini gösterdiği söylenebilir. Ayrıca, Satlewal, Agrawal, Bhagia, Sangoro ve Ragauskas (2018) ifade ettiği üzere, düşük erime noktalı çözücülerin hazırlanmaları kimyasal reaksiyonlar sonucu olmadığı bunun yerine zayıf hidrojen bağı ile olduğundan, imidazolyum temelli iyonik sıvılara nazaran geri dönüşümleri daha kolaydır. Birçok alanda olduğu gibi hidrometalurji alanında da yeni bir çözücü olan düşük erime noktalı çözücüler,

toksik olmamaları nedeniyle insan sağlığına zarar vermeyen çözücü olarak kullanımı yakın gelecekte yaygınlaşacaktır. Ayrıca, ucuz olmaları sebebiyle endüstriyel boyutta kullanılarak ekonomik fayda sağlaması da beklenmektedir. Tüm bunların yanında,

düşük erime noktalı çözücülerle yapılan işlemler su içermeyen (solvo-metalurjik) süreçler olduğundan dolayı su kaynaklarının korunmasında yarar sağlaması düşünülebilir.



Şekil 11. Katı/Sıvı Oranın Anot Cürufundan Bakır Geri Kazanımı ve Demir Çözünürlüğü Üzerine Etkisi

4. Sonuçlar

Bu çalışmada geleneksel çözücülerin yerine daha az maliyetli, insan ve çevre sağlığına zararları olmayan düşük erime noktalı çözücüler kullanılarak anot cürufurlarından bakır geri kazanımı araştırılmıştır. Liç ve karakterizasyon analizlerinden önce gerçekleştirilen öğütme işlemi ile anot cürufundan metalik bakırın mekanik olarak geri kazanılabileceği tespit edilmiştir. Elde edilen metalik bakırın ayrılmasından sonra yapılan kimyasal analize göre, anot cürufunun %1,67 Cu, %11,9 Fe, %7,6 Zn ve %2,1 Pb içerdiği tespit edilmiştir. Anot cürufunun mineralojik analizine göre, anot cürufunun ana yapısının manyetit ve Ca-Mg elementlerini içeren fayalit fazlarının oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, öğütme sonrasında elde edilen metalik bakırın anot cürufu içerisinde kaldığı ve bakır içerikli bir diğer yapının Cu-Zn-S kompleks yapısı olduğu tespit edilmiştir. Bu yapılarla birlikte, SiO₂, Al₂O₃.xSiO₂ ve Pb₂O₃ yapılarının da anot cürufu bünyesinde olduğu belirlenmiştir.

Liç deneylerinde kullanılan düşük erime noktalı çözücülerin kolin klorür ve üre bileşenlerinin 1:2 molar oranında karıştırılmasıyla elde edilmiştir. ChCl ve üre ile yapılan liç deneylerinden sonra, anot cürufundan en yüksek bakır geri kazanım değeri 72 saatlik reaksiyon süresi, 95 °C reaksiyon sıcaklığı ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan liç deneyinden sonra yaklaşık %90 olarak elde edilmiştir. Liç deneylerinde, demir çözünürlüğünün oldukça düşük seviyelerde kaldığı gözlemlenmiş ve bu durumun liç çözeltilerinden bakır

geri kazanım süreçlerinde demirin olumsuz etkilerini bertaraf edebileceği beklenmektedir. Bu çalışma, pirometalurjik yöntemlerle bakır üretiminde ortaya çıkan anot cürufurları gibi atıkların düşük erime noktalı çözücüler ile değerlendirilmesinin mümkün olduğunu göstermekte olup hem ülke ekonomisi hem de çevre sağlığı için faydalı sonuçlar ortaya çıkarmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışmanın yapılmasını 17-M-18 proje numarası ile destekleyen Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

Araştırmacıların Katkısı

Bu araştırmada; Mehmet Ali Topçu deneylerin yapılması, deney sonuçlarının analiz edilmesi, makalenin yazılması; Aydın Rüfen deney tasarımlarının yapılması, numunelerin temini, makalenin genel kontrolünün yapılması konularında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, (1), 70-71. doi: <https://doi.org/10.1039/B210714G>
- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 9142-9147. doi: <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Shikotra, P. (2005). Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids. *Inorganic Chemistry*, 44(19), 6497-6499. doi: <https://doi.org/10.1021/ic0505450>
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L. & Shikotra, P. (2006). Processing metal oxides using ionic liquids. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 115(1), 15-18 doi: <https://doi.org/10.1039/C0GC00716A>
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., McKenzie, K. J. & Obi, S. U. (2006). Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(4), 1280-1282. doi: <https://doi.org/10.1021/je060038c>
- Abbott, A. P., Collins, J., Dalrymple, I., Harris R. C., Mistry, R., Qiu, F., ...& Wise, R. W. (2009). Processing of electric arc furnace dust using deep eutectic solvents. *Australian Journal of Chemistry*, 62(4), 341-347. doi: <https://doi.org/10.1071/CH08476>
- Agrawal, A., Kumari, S. & Sahu, K. K. (2009). Iron and copper recovery/removal from industrial wastes: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(13), 6145-6161. doi: <https://doi.org/10.1021/ie900135u>
- Arslan, C. & Arslan, F. (2002). Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags. *Hydrometallurgy*, 67(1-3), 1-7. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304386X\(02\)00139-1](https://doi.org/10.1016/S0304386X(02)00139-1)
- Bakkar, A. (2014). Recycling of electric arc furnace dust through dissolution in deep eutectic ionic liquids and electrowinning. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 191-199. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.066>
- Bakkar, A., & Neubert, V. (2019). Recycling of cupola furnace dust: Extraction and electrodeposition of zinc in deep eutectic solvents. *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 424-432. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.246>
- Banza, A. N., Gock, E. & Kongolo, K. (2002). Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 67(1-3), 63-69. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00138-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00138-X)
- Boyrasli, M., Altundogan, H. S., & Tümen, F. (2006). Recovery of metals from copper converter slag by leaching with K₂Cr₂O₇-H₂SO₄. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 45(2), 145-152. doi: <https://doi.org/10.1179/cm.2006.45.2.145>
- Chen, M. S., Han, Z. R. & Wang, L. Z. (2012). Recovery of valuable metals from copper slag by hydrometallurgy. *Advanced Materials Research*, 402, 35-40. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.402.35>
- Dai, Y., Van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R. & Choi, Y. H. (2013). Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, 766, 61-68. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>
- Delgado-Mellada, N., Laribba, M., Navarro, P., Rigual, V., Ayuso, M., Garcia, J. & Rodriguez, F., (2018). Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 37 - 43. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.076>
- Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q. & Zhou, D. (2009). Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid. *Hydrometallurgy*, 99(1-2), 33-38. doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.06.001>
- Gorai, B., & Jana, R. K. (2003). Characteristics and utilisation of copper slag—a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 39(4), 299-313. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4)
- Guo, Z. H., Pan, F. K., Xiao, X. Y., Zhang, L. & Jiang, K. Q. (2010). Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(10), 2000-2005. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60408-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60408-8)
- Huang, J., Chen, M., Chen, H., Chen, S. & Sun, Q. (2014). Leaching behaviour of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid. *Waste Management*, 34(2), 483-488. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.027>
- Jalkanen, H., Vehviläinen, J., & Poijärvi, J. (2003). Copper in solidified copper smelter slags. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32(2), 65-70. doi: <https://doi.org/10.1034/j.16000692.2003.00536.x>
- Lee, J., Kim, S. & Shin, D. (2015). Electrolytic recovery of Fe from Cu smelter slag in nitric acid solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(3),

- 281-288. doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0797-0>
- Lenglet, M. (2004). Iono-covalent character of the metal-oxygen bonds in oxides: a comparison of experimental and theoretical data. *Active and Passive Electronic Components*, 27, 1-60 doi: <https://doi.org/10.1080/0882751031000116142>
- Li, Y., Papangelakis, V. G. & Perederiy, I. (2009). High pressure oxidative acid leaching of nickel smelter slag: Characterization of feed and residue. *Hydrometallurgy*, 97(3-4), 185-193. doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.03.007>
- Liu, W., Rao, S., Wang, W., Yang, T., Yang, L., Chen, L. & Zhang, D. (2015). Selective leaching of cobalt and iron from cobalt white alloy in sulfuric acid solution with catalyst. *International Journal of Mineral Processing*, 141, 8-14. doi: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.002>
- Mihailova, I. & Mehandjiev, D. (2010). Characterization of fayalite from copper slags. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45(3), 317-326. Erişim adresi: <https://dl.uctm.edu/journal/node/j20103/12 Irena Mihailova 317-326.pdf>
- Nadirov, R. K., Syzdykova, L. I., Zhussupova, A. K. & Usserbaev, M. T. (2013). Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment. *International Journal of Mineral Processing*, 124, 145-149. doi: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.07.009>
- Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L. & Duarte, A. R. C. (2014). Natural deep eutectic solvents-solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1063-1071. doi: <https://doi.org/10.1021/sc500096j>
- Rao, S., Zou, X., Wang, S., Lu, Y., Shi, T., Hsu, H. Y., ... Lu, X. (2019). Electrodeposition of Ni-Cu alloy films from nickel matte in deep eutectic solvent. *Materials Chemistry and Physics*, 232, 6-15. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.052>
- Roy, S., Sarkar, S., Datta, A., & Rehani, S. (2016). Importance of mineralogy and reaction kinetics for selecting leaching methods of copper from copper smelter slag. *Separation Science and Technology*, 51(1), 135-146. doi : <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1073309>
- Rüşen, A. & Topcu, M. A. (2017). Optimization of gold recovery from copper anode slime by acidic ionic liquid. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(11), 2958-2965. doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0200-4>
- Rüşen, A. & Topcu, M.A. (2017). Investigation of Various Metal Recoveries from Zinc Plant Leach Residue by Choline-Chloride Agent. *Current Physical Chemistry*, 7(4), 273-280. doi: <https://doi.org/10.2174/1877946807666170808120341>
- Satlewal, A., Agrawal, R., Bhagia, S., Sangoro, J. & Ragauskas, A. J. (2018). Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities. *Biotechnology Advances*, 36 (8), 2032-2050. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.08.009>
- Topçu, M. A., Rüşen, A. & Derin, B. (2019). Minimizing of copper losses to converter slag by a boron compound addition. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6244-6252. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.018>
- Turan, M. D., Sarıkaya, M., Sarı, A.Z., Haxhıaj, A., Depci, T., Demirarslan A. & Nizamoglu, H. (2017) Investigating and optimization of copper extraction from chalcopyrite concentrate with hydrogen peroxide in presence of acetic acid. *Chemical Physical Chemistry*, 7(4), 267 - 272. doi: <https://doi.org/10.2174/1877946807666170808114115>
- Whitehead, J. A., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A. & Lawrence, G. A. (2007). Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores. *Hydrometallurgy*, 88(1-4), 109-120. doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.009>
- Xiang, J., Huang, Q., Lv, X. & Bai, C. (2017). Multistage utilization process for the gradient-recovery of V, Fe, and Ti from vanadium-bearing converter slag. *Journal of Hazardous Materials*, 336, 1-7. Doi : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.060>
- Xie, X., Zou, X., Lu, X., Zheng, K., Cheng, H., Xu, Q. & Zhou, Z. (2016). Voltammetric study and electrodeposition of Cu from CuO in deep eutectic solvents. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(9), 537 - 543. Doi : <https://doi.org/10.1149/2.1241609jes>
- Yang, H. & Reddy, R. G. (2014). Fundamental studies on electrochemical deposition of lead from lead oxide in 2: 1 urea/choline chloride ionic liquids. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(10), D586. doi: <https://doi.org/10.1149/2.1161410jes>
- Zhang, Q., Vigier, K. D., Royer, S. & Jerome, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41, 7108-7146. doi: <https://doi.org/10.1039/C2CS35178A>