



## Environmentalist approach in chemical metallurgy: Solvometallurgy

Çisem Çelik Kurtulan<sup>1,2</sup> , Ş. Samet Kaplan<sup>1</sup> , Elif Güloğlu<sup>3</sup> , Gökhan Orhan<sup>3</sup> , Sebahattin Gürmen<sup>1</sup> , M. Şeref Sönmez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Istanbul Technical University, 34469, Istanbul, Türkiye

<sup>2</sup>Rare Earth Elements Research Institute, Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency, 06980, Ankara, Türkiye

<sup>3</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Istanbul University, Cerrahpaşa, 34320, Istanbul, Türkiye

### Highlights:

- The use of solvometallurgy in metal extraction from primary, and secondary sources
- Advantages of green solvents use in extractive metallurgy
- Better separation efficiency in solvometallurgy than traditional methods
- Recyclable reagents used in extractive metallurgy

### Keywords:

- Solvometallurgy
- Deep Eutectic Solvents
- Extractive Metallurgy
- Rare Earth Elements

### Article Info:

Review Article

Received: 15.02.2023

Accepted: 21.10.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1250678

### Correspondence:

Author: M. Şeref Sönmez  
e-mail: ssonmez@itu.edu.tr  
phone: +90 212 285 3399

### Graphical/Tabular Abstract

In scientific literature, replacing chemicals used in hydrometallurgy flowsheets (fundamentally leachnig, and solvent extraction) with “Green Solvents” is suggested as an alternative method. The method used green solvents is generally called as “Solvometallurgy”. In this method, almost no water is used, and process wastes can be regenerated, and fed into the system again as a fresh solvent. A schematic comparison between solvometallurgy, and hydrometallurgy is given in Figure A.

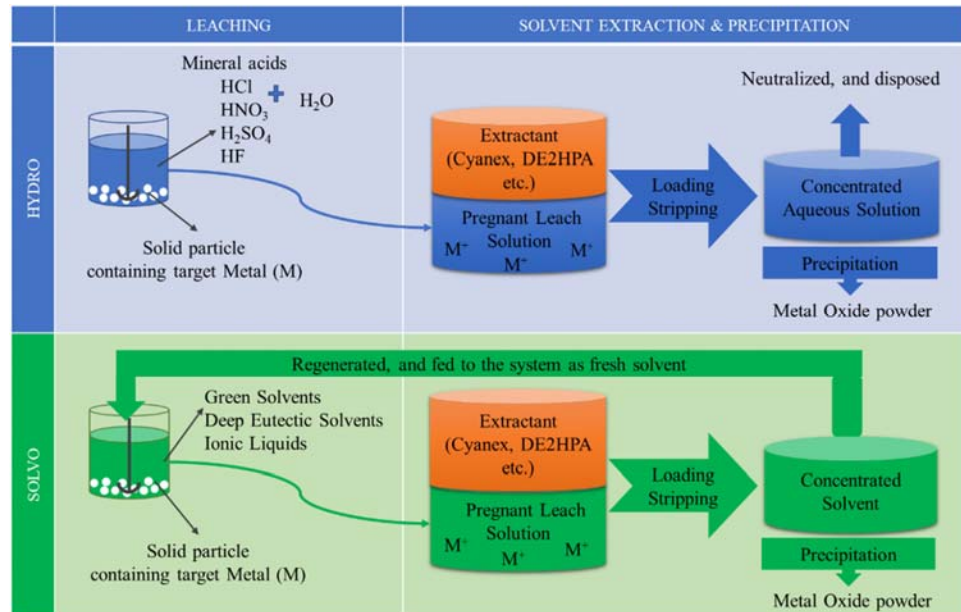


Figure A. Schematic comparison of hydrometallurgy, and solvometallurgy

**Purpose:** The primary objective of this study is to review scientific studies dealing with solvometallurgical extraction. Mainly, studies are categorized into two different groups: extraction from primary raw materials, and extraction from secondary raw materials.

**Theory and Methods:** The use of metals and minerals directly affect, and generally name the related century like stone or bronze ages. In that perspective, extractive metallurgy is at the heart of mankind from very beginning of life. It starts refining the metals with fire, and today those methods have changed, and improved but it is still at the heart of modern life.

**Results:** Water based methods have been developed at the beginning of 20th century due to some problems such as decreasing ore grades, and high purity metal requirements. Hydrometallurgy achieved to overcome those difficulties. However, it has some negative impacts on environment like water consumption, and wastes produced.

**Conclusion:** Rare Earth Elements (REE) ore, copper ore, mining wastes, spent lithium-ion batteries, and NdFeB magnets are examples of raw materials used in solvometallurgical extraction. High selectivity, better separation efficiency can be given as solvometallurgical extraction advantages over traditional methods. Furthermore, the use of recyclable chemicals is one of the biggest advantages of this newly developed method.



## Kimyasal metalurjide çevreci bir yaklaşım: Solvometalurji

Çisem Çelik Kurtulan<sup>1,2</sup>, Ş. Samet Kaplan<sup>1</sup>, Elif Güloğlu<sup>3</sup>, Gökhan Orhan<sup>3</sup>, Sebahattin Gürmen<sup>1</sup>, M. Şeref Sönmez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü, Türkiye Enerji Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu, 06980, Ankara, Türkiye

<sup>3</sup>Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa, 34320, İstanbul, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Birincil ve ikincil kaynaklardan metal ekstraksiyonunda solvometalurjinin avantajları
- Ekstraktif metalurjide yeşil solventlerin kullanımının avantajları
- Solvometalurjik ekstraksiyonda daha iyi ayırma verimleri

### Makale Bilgileri

Derleme Makalesi

Geliş: 15.02.2023

Kabul: 21.10.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1250678

### Anahtar Kelimeler:

Solvometalurji,  
ekstraktif metalurji,  
geri dönüşüm,  
yeşil kimya

### ÖZ

Hidrometalurji metal ekstraksiyonunda sıkça kullanılan etkin ve bilinen bir yöntemdir. Ancak bu sistemlerde kullanılan yüksek miktarda su ve açığa çıkan atık asit miktarı sebebiyle, bilim dünyasında alternatif metod araştırma faaliyetleri her geçen gün artmaktadır. Bu noktada literatür incelendiğinde yeşil kimya ve solvometalurji kavramının ön plana çıktığı görülmektedir. Bu çalışmada solvometalurjik yöntemlerde kullanılan yeşil çözücüler tanımlanmış, iyonik sıvılar ve ötektik altı çözücüler hakkında bilgiler verilmiştir. Solvometalurjik yöntemlerin birincil hammaddelere uygulandığı örnekler yer verilmiş, bu bağlamda nadir toprak elementlerinin ve bakırın solvometalurjik yöntemlerle eldesi üzerine detaylı açıklamalarda bulunulmuştur. İkincil kaynaklardan hareketle; atık lityum iyon pillerin, floresan lamba atıklarının, hurda NdFeB ve SmCo mıknatısların, maden atıklarından solvometalurjik yöntemler kullanılarak metallerin geri kazanılması hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Sonuç olarak; solvometalurjinin hidrometalurjik temelli yöntemlere göre daha az su kullanımı başta olmak üzere üretimde kaynak kullanımını azaltma iddiası taşıdığı, solvometalurjik yöntemlerin uygulandığı birçok proseste gerek çözümlendirme verimleri, gerekse çözelti saflaştırma ve zenginleştirme oranlarının daha yüksek olduğu, bu yöntemlerin oda sıcaklığında çalışma olanağı ve geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında çok daha düşük enerji tükettiği ifade edilmiştir. Solvometalurjik yöntemlerin araştırıldığı akademik çalışmaların önümüzdeki dönemlerde de artarak devam edeceğinin beklendiği, bununla birlikte yöntemin laboratuvar ölçeğinden yarı-endüstriyel hatta endüstriyel boyuta taşınmasına yönelik çalışmaların kısa-orta vadede artarak devam edeceğinin öngörüldüğü belirtilmiştir.

## Environmentalist approach in chemical metallurgy: Solvometallurgy

### H I G H L I G H T S

- The use of solvometallurgy in metal extraction from primary, and secondary sources
- Advantages of green solvents use in extractive metallurgy
- Better separation efficiency in solvometallurgy than other methods

### Article Info

Review Article

Received: 15.02.2023

Accepted: 21.10.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1250678

### Keywords:

Solvometallurgy,  
extractive metallurgy,  
recycling,  
green chemistry

### ABSTRACT

Hydrometallurgy is an efficient and well-known method that is frequently used in metal extraction. However, due to the high amount of water used in these systems and the amount of waste acid released, alternative method research activities in the scientific world are increasing day by day. Furthermore, when the literature is examined, it is seen that the concepts of green chemistry and solvometallurgy come to the fore. In this study, green solvents used in solvometallurgical methods are defined and information about ionic liquids and deep eutectic solvents is given. Examples of solvometallurgical methods to primary raw materials are given, such as extraction of rare earth elements and copper from their ores. Also, detailed information is given about the recovery of metals from waste lithium-ion batteries, fluorescent lamp wastes, scrap NdFeB and SmCo magnets, and mine wastes by using solvometallurgical methods. In conclusion; the method is suggested as an efficient way to reduce the use of resources in production, especially the use of less water, and producing less amount of waste acid. It is expected to increase the number of publications related with solvometallurgy within following years. Also, studies about upscaling the method to industry is an ongoing process.

\*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : celikc20@itu.edu.tr, kaplans16@itu.edu.tr, elifguloglu@iuc.edu.tr, gorhan@iuc.edu.tr, gurmen@itu.edu.tr, \*ssonmez@itu.edu.tr / Tel: +90 212 285 3399

## 1. Giriş (Introduction)

Metaller insanlık tarihine yön veren ve medeniyetin ilerlemesiyle doğrudan bağlantılı olan bir bilim dalıdır. Metaller doğada çoğunlukla saf halde değil, bileşikler (oksitli, kükürtlü, karbonatlı gibi) halinde bulunurlar. Periyodik cetveldeki geçiş grubu metallere kobaltın (IV Grup) sağ tarafında bulunan bütün metaller (kalay hariç) genellikle sülfürlü; kobaltın sol tarafında bulunan metaller ise (molibden hariç) genellikle oksitli mineral formundadır. Bu bileşikler içerisinde metallere insanlığın kullanımına sunulması için ekstraksiyon, saflaştırma, alaşımlandırma gibi adımlardan geçmesi gerekmektedir. Bu işlemlerin yapılmasında ergitmenin ve dolayısıyla enerjinin yoğun olarak kullanıldığı görülmektedir. Metallerin bu şekilde üretildiği yöntemler pirometalurjik yöntemler olarak isimlendirilir [1–3]. Pirometalurjik sistemlerde enerji sarfiyatının fazla olması, maden yataklarının tenörünün giderek azalması, daha yüksek seçiciliğe sahip proseslere ihtiyaç duyulması gibi nedenlerden ötürü metal üretiminde alternatif bir yöntem geliştirme ihtiyacı hidrometalurjik süreçlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Su bazlı olan ve düşük sıcaklıkta (<200°C) yapılan proseslerden oluşan hidrometalurji ilk olarak altın ve bakır üretiminde kullanılsa da özellikle uranyumun saflaştırılmasında çok öne çıkmış ve geliştirilmiştir [4–6].

Hidrometalurjik yöntemlerin birçok avantajının yanında çözücü olarak mineral asitler (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi) ve güçlü bazlar kullanılması yüksek miktarda su ve asit sarfiyatına yol açmaktadır. Bununla birlikte kullanılan çözücüler cevher içerisindeki hedef metal dışında refakatçi metalleri de çözdüğünden, poli-metalik çözeltiler oluşturmakta ve sonuçta ilave saflaştırma ve/veya selektif ayırma işlemlerinin uygulanmasını gerektirmektedir. Bu durum metal rafinasyon işlemlerini zorlaştırırken, istenmeyen kimyasal maddelerin su kaynaklarına karışmasına da sebep olmaktadır. Ayrıca oluşan kimyasal atıkların bertarafı da hidrometalurjik sistemlerin dezavantajlarından biridir. Tüm bu dezavantajların üstesinden gelmek için, yenilenebilir ve çevreci çözücülerin kullanıldığı yöntemlerin geliştirilmesi literatürde en çok çalışılan konular arasında yer almaktadır. Bu noktada canlı hayatına ve çevreye kısa-orta ve uzun vadede kalıcı zarar verebilecek zehirli ve/veya zararlı kimyasalların olası tehlikelerinin önlenmesi ya da azaltılmasında "yeşil kimya" kavramı karşımıza çıkmaktadır. Yeşil kimya kavramını ilk kez "Yeşil kimya, kimyasal ürünlerin tasarımı, üretimi ve uygulamalarında tehlikeli maddelerin kullanımı veya oluşumunu azaltan ya da ortadan kaldıran bir dizi ilkenin kullanımıdır. Yeşil kimya fikri, kimyasal sentezlerde kaynak verimliliği, enerji verimliliği, ürün seçiciliği, işleme yalnlığı, sağlık ve çevre emniyeti açısından potansiyel yararlar sağlayabilecek yeni kimyasal reaktiflikler ve reaksiyon koşullarının geliştirilmesi çağrısında bulunur." şeklinde tanımlayan [7, 8] Paul Anastas, uygulamaların amacı ve kurallarını on iki maddede sıralamıştır [9].

Klasik çözümlendirme işleminde yer alan su, asit ve baz kullanımını ortadan kaldıran veya büyük oranda (>%80) azaltan; asit veya baz yerine toksik olmayan, biyo-çözünürlüğü yüksek, uygulama şartlarında uçucu olmayan ve geri dönüştürülebilir çevre dostu çözücülerin kullanıldığı yöntemler yeşil kimya uygulaması olarak kabul görmektedir [10–13]. Yeşil çözücüler kullanılarak metalurjik işlemlerin (liç, solvent ekstraksiyon, elektroliz gibi) gerçekleştirildiği prosesler "*Solvometalurji*" olarak tanımlanmaktadır. Solvometalurjinin tarihçesini incelediğimizde esas itibarı ile ilk olarak 1940'lı yılların sonunda, 1950'li yılların başında Amerika Birleşik Devletleri'nde araştırmacıların uranyum cevherlerinden uranyumun kazanılması için aseton-HCl veya bazik fosforik asit-kerosen organik karışımlarıyla çözümlendirilmesi yönteminde dayanan proseslerin geliştirilmesi sırasında liyometalurji (lyometallurgy) adıyla literatürde

yer almıştır [14]. Solvometalurji kavramı ise ilk kez Y. Marcus tarafından yazılan "Ion Solvation" isimli kitapta yer almıştır [6, 15]. Bu çalışmalar günümüz solvometalurjik uygulamalarının öncüsü olarak kabul edilse de kullanılan çözücüler bağlamında güncel uygulamalara göre çok farklıdır. Solvometalurjik yöntemde, hidrometalurjik süreçte kullanılan sulu fazın yerini organik çözeltiler almaktadır. Solvometalurjik süreç, hidrometalurjik yöntemlere göre daha az atık çözelti oluşturması ve genellikle daha selektif bir kazanımı mümkün kılması nedeniyle yeşil kimya uygulamalarında avantajlı hale gelmektedir. Elektrolitik kaplama, ekstraksiyon, geri dönüşüm gibi uygulamaları olan solvometalurjik yöntemin zehirli gaz emisyonlarından kaçınmayı sağlamak, biyoçözünürlük, yeşil kimya uygulamalarına uyumluluk gibi çevre sorunlarını azaltıcı etkisi bulunmaktadır. Geleneksel hidrometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında çok daha az su (%95) ve (%95-97 daha az) asit tüketen solvometalurjik yöntemleri daha çevre dostu olarak nitelendirmek mümkündür. Ayrıca bu yöntemde kullanılan çözücüler; güvenli kullanım sağlayan ve düşük fiyatlı bileşenlerden sentezlenmesi gibi olumlu özellikleri nedeniyle günümüzde metalurji dışında tarım, eczacılık ve gıda gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bu çözücülerin metalurjideki uygulaması literatürde en çok metal üretimi veya geri kazanımı amaçlı solvometalurjik uygulamalarda görülmekte, kullanılan çözeltiler ise iyonik sıvılar -İS- (Ionic Liquids) ve ötektik altı çözücüler -ÖAÇ- (deep eutectic solvent, DES) olarak iki farklı grupta incelenmektedir. Bahsedilen iki çözücü grubunun da yeşil kimya amaçlarına ve kurallarına uygun olduğu belirtilmekte [10, 16-18] ve literatürde yeni nesil çözücü olarak tanımlanmaktadır [19–21]. Gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde bu solventlere etilen glikol, propilen glikol ve n-oktanol örnek olarak verilebilir [22–24].

Günümüzde hidrometalurji, düşük tenörlü cevherlerden metal ekstraksiyonu (Zn, Cu, Lantanitler, Au vs.) ile birlikte, atık ve hurdalardan metal kazanımı alanına da etkin olarak kullanılmaktadır [25]. Hidrometalurjik liç yöntemi incelendiğinde, çözücü olarak su kullanılırken, çözümlenmek istediğimiz elementlerin çözeltilmeye geçişini sağlamak için yüksek konsantrasyonlarda asit veya baz kullanılmaktadır. [26]. Solvometalurjik liç işlemi incelendiğinde, hidrometalurjik liçten farklı olarak, su yerine çevreci organik bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşikler literatürde iyonik sıvılar ve ötektik altı sıvılar olarak yer almaktadır. Solvometalurjik işlemlerde en önemli nokta, çözücü olarak kullanılan organik bileşik ve solvent ekstraksiyonunda kullanılan organik yapının birbirleri içinde çözümlenmeleri kritik önem taşımaktadır [27, 28]. Hidrometalurjik işlemlerde böyle bir durum söz konusu değildir.

Solvometalurji yöntemi, hidrometalurji ile kıyaslanacak olduğunda solvometalurjinin en önemli avantajları su ve asit kullanımında azalma, selektif liç sağlama, silika jel probleminin görülmemesi ya da en aza indirgenmesi olarak sıralanabilir [6]. Solvometalurjik yöntemin öngörülen dezavantajları değerlendirilecek olduğunda, ilk akla gelen liç işleminde kullanılan çözücülerin geri dönüşümünde nanofiltrasyon gibi kompleks ve maliyetli yöntemlerin kullanımının öne sürülmesidir. Bununla birlikte, belirli bir sıcaklık değerinin üzerinde uygulanan sıcaklıklarda, liç işlemlerinde çözücünün yapısında oluşabilecek değişim sebebiyle kullanılan çözücülerin geri dönüştürülebilirliği sorgulanmaktadır. Literatürde yer alan bir çalışmada, kolin klorür ve etilen glikol karışımı çözücünün 180°C'de stabil olmadığını ve trimetil-amin ve 2-kloroetanol gibi tehlikeli ve toksik bozunma ürünleri oluşturduğunu doğrulanmıştır [29]. Bu sebeple bu tip ÖAÇ'lerin, bu tür koşullar altında sınırlı kararlılıkları nedeniyle, yüksek sıcaklıktaki liç proseslerinde kullanılmaması gerekmektedir.

Bu çalışmada ilk olarak farklı metallere üretiminde de kullanılan ve solvometalurji kapsamında değerlendirilebilecek iyonik sıvılar,

ötektik altı çözeltiler ve doğal ötektik altı çözeltiler incelenmiştir. Daha sonra bu çözeltilerin kullanımının da yer aldığı farklı metallerin birincil ve ikincil üretiminde solvometalurji uygulamalarını konu alan, literatürde son on yılda yer alan çalışmalar detaylı olarak tanıtılmıştır. Literatürde özellikle toksit etki ve maliyet gibi konularda İS tipi çözücülerin önüne geçen ÖAÇ tipi çözücülere daha çok yer verilmiştir.

### 1.1. İyonik Sıvılar, İS (Ionic Liquids, IL)

İyonik sıvılar organik bir katyonun, organik veya anorganik bir anyon ile zayıf bağlanmasından meydana gelen, ergime sıcaklıkları atmosfer basıncında 100°C'nin altındaki tuzlar olarak tanımlanmaktadır. Bu tuzların düşük veya ihmal edilebilir buhar basıncına, iyi termal ve kimyasal stabiliteye sahip olmaları ve geniş bir sıcaklık aralığında sıvı formda kalmaları önemli avantajlarıdır [27]. Oda sıcaklığında da bu tanıma uyan iyonik sıvılar mevcuttur [28]. Bütün olumlu özelliklerine rağmen iyonik sıvıların endüstriyel boyutta kullanımları yüksek maliyetlerinden dolayı sınırlı kalmıştır [13]. Yapıdaki katyonlar, genelde 1-alkil-3-alkilimidazoliyum veya 1-alkilpiridinyum iken, anyonlar (Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>), (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), (CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) gibi organik veya (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), (Cl<sup>-</sup>), (Br<sup>-</sup>) gibi anorganik olabilmektedir.

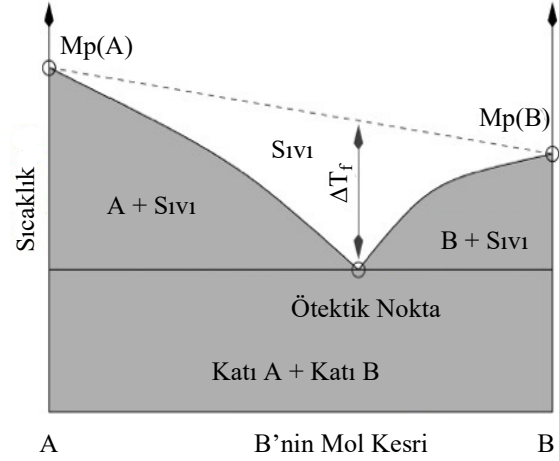
NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> gibi ergime sıcaklıkları sırasıyla 801, 770 ve 714° C olan tuzlar bu tuzların birbirleri arasında yapmış oldukları ötektik bileşikleri (NaCl-KCl, NaCl-MgCl<sub>2</sub>, KCl-MnCl<sub>2</sub> gibi) metalurjide ergimiş tuz olarak tanımlanır ve iyonik sıvılardan yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek korozif özelliklerinden dolayı ayrılırlar. Ergimiş tuzlar ve ergimiş tuz karışımları tamamen farklı çözücü grubudur.

### 1.2. Ötektik Altı Çözücüler, ÖAÇ (Deep Eutectic Solvents, DES)

ÖAÇ, en az iki bileşenin hidrojen bağı yaparak meydana getirdiği ötektik karışımların genel adıdır. Oluşacak hidrojen bağına elektron çifti sağlayan A (hydrogen bond acceptor-HBA) ve benzer şekilde hidrojen bağına bu kez proton sağlayan B (hydrogen bond donor-HBD) olması durumunda; A-B çiftine ait ikili denge diyagramı Şekil 1'de verilmiştir. Bu ikili denge diyagramı üzerinde belli mol oranlarındaki A ve B kimyasallarınının oluşturduğu ötektik noktadaki bu karışım "Deep Eutectic Solvent" (DES)-"Ötektik altı Çözücü" (ÖAÇ) olarak tanımlanmıştır. ÖAÇ'lerin ergime noktası onu oluşturan bileşenlerin ergime noktalarına göre daha düşüktür. ÖAÇ'ler genellikle 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda sıvıdır.

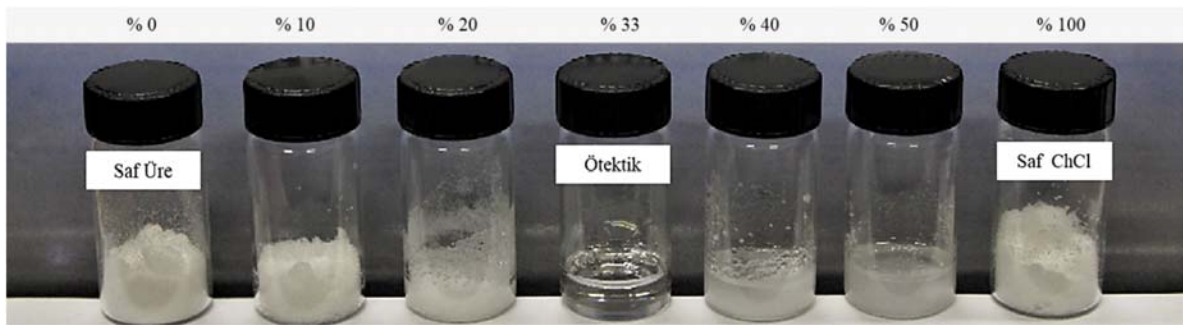
Ötektik tuz karışımlarının, karışımı oluşturan tuzlara oranla daha düşük ergime sıcaklığına sahip olduğu bilinmekle birlikte Abbott vd. (2001) yaptıkları çalışmada kolin klorür (choline chloride-ChCl) ve MeCl<sub>2</sub> karışımının (Me : Zn, Sn) 100 °C altındaki sıcaklıklarda sıvı

fazda olduğu ilk kez gösterilmiştir. Aynı grubun devam eden çalışmalarında hidrojen bağına elektron çifti sağlayan bileşen olarak kolin kolürür (ChCl) ve hidrojen bağına proton sağlayan bileşen olarak da üreyi ilk kez birlikte sentezlemişler ve oda sıcaklığında sıvı olan bu tuz karışımını "Deep Eutectic Solvent" (DES) olarak tanımlamışlardır [30-33]. Çalışmada kullanılan kolin klorürün ve ürenin ergime noktası sırasıyla 302°C ve 133 ° iken, 1:2 mol oranında kolin klorür ve ürenin karışımından elde edilen ötektik noktanın erime noktası 12°C'dir[30]. Şekil 2'de üreye farklı oranlarda kolin klorür ilavesi ile elde edilen karışımlar görülmektedir.



**Şekil 1.** İki bileşenli faz diyagramı üzerinde ötektik noktanın şematik gösterimi [11, 30]  
(Schematic illustration of the eutectic point on a two-component phase diagram)

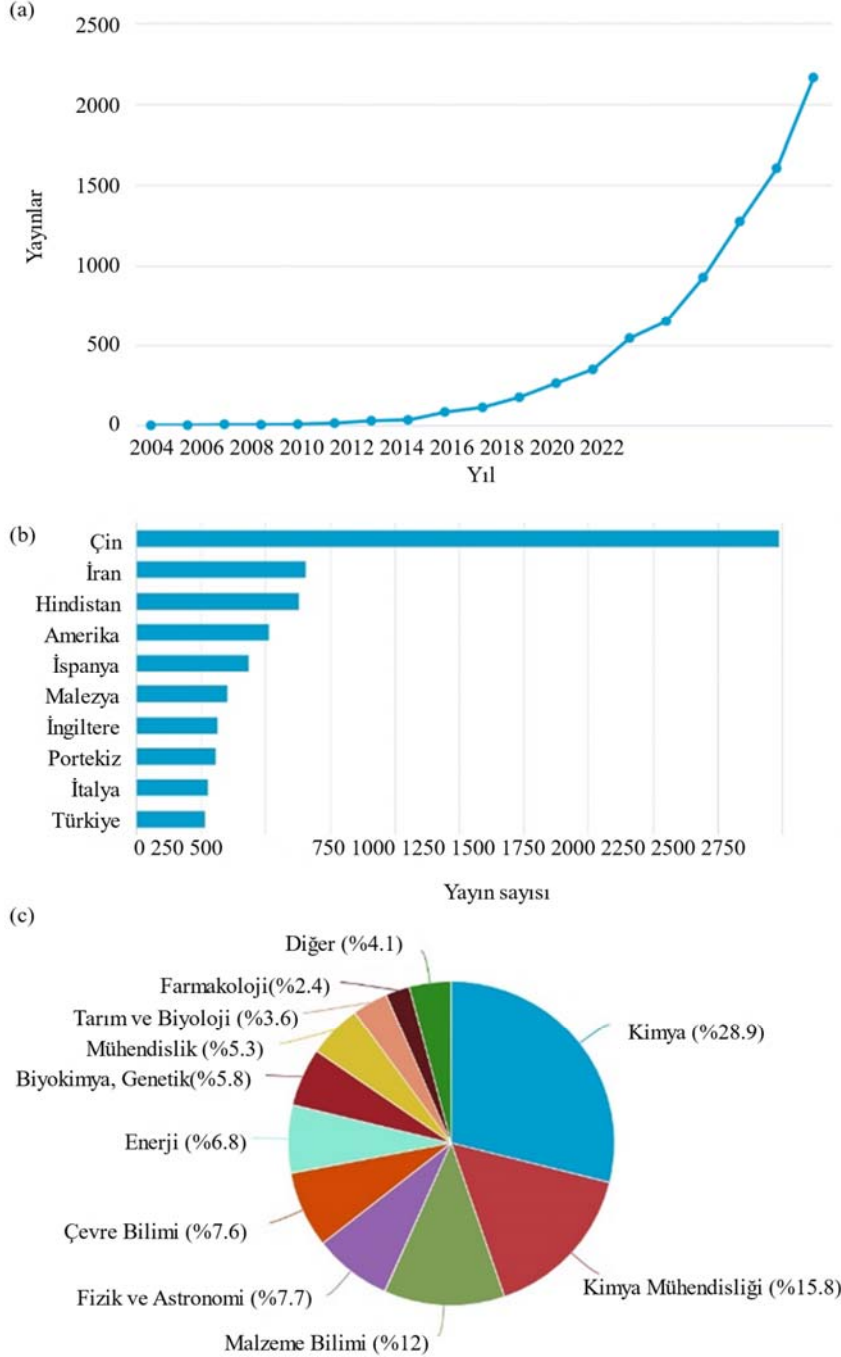
ÖAÇ'ler, düşük kafes enerjisine ve dolayısıyla düşük erime noktalarına sahip büyük, simetrik olmayan iyonlar içermektedir. Genel yapı olarak ÖAÇ Cat<sup>+</sup>X<sup>-</sup>Z<sup>-</sup> olarak formüle edilmektedir. Burada Cat<sup>+</sup>, prensipte herhangi bir amonyum (NH<sub>4</sub>), fosfonyum (H<sub>4</sub>P<sup>+</sup>) veya sülfonyum (H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>) katyonu, X ise bir Lewis bazı, genellikle de bir halojenür anyonudur. Karmaşık anyonik türler, X<sup>-</sup> ve Lewis veya Brønsted asitini temsil eden Y arasında oluşturulur. Z ise Y'nin molekül sayısını ifade eder Tablo 1'de ÖAÇ gruplarının sınıflandırılması verilmiştir. Ötektik altı solvent türlerinin kimyasal yapılarını teker teker inceleyecek olursak, tip I en çok çalışılan ötektik altı solventtir ve dörtlü amonyum tuzu ile metal klorürden (Örneğin ZnCl<sub>2</sub>) oluşmaktadır. Tip II ÖAÇ'ler dörtlü amonyum tuzu ile hidrath metal halojenürler (Örneğin CrCl<sub>3</sub>.x H<sub>2</sub>O) içermektedir. Tip III için de kolin klorür ve hidrojen bağına proton sağlayan (organik



**Şekil 2.** Üre ve kolin klorürün farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen bileşiklerin yapısı. Soldan sağa kolin klorür miktarı yüzde olarak 0, 10, 20, 33, 40, 50 ve 100'dür [30]  
(The structure of the compounds obtained by mixing urea and choline chloride in different proportions. From left to right, the amount of choline chloride is 0, 10, 20, 33, 40, 50, and 100 percent)

**Tablo 1.** Ötektik Altı Çözücülerin Genel Formülasyonu ve Türleri [11] (General Formulation and Types of Deep Eutectic Solvents)

Tip	Genel Formül	Terimler
Tip I	$Cat^+X^-_zMCl_x$	$M = Zn^{1, 5, 6}, Sn^7, Fe, Al^8, Ga^9, In^{10}$
Tip II	$Cat^+X^-_zMCl_x.yH_2O$	$M = Cr^{11}, Co, Cu, Ni, Fe$
Tip III	$Cat^+X^-_z.RZ$	$Z = CONH_2^{12}, COOH^{13}, OH^{14}$
Tip IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+.RZ + MCl_{x+1}$	$M = Al, Zn$ ve $Z = CONH_2^{12}, OH$



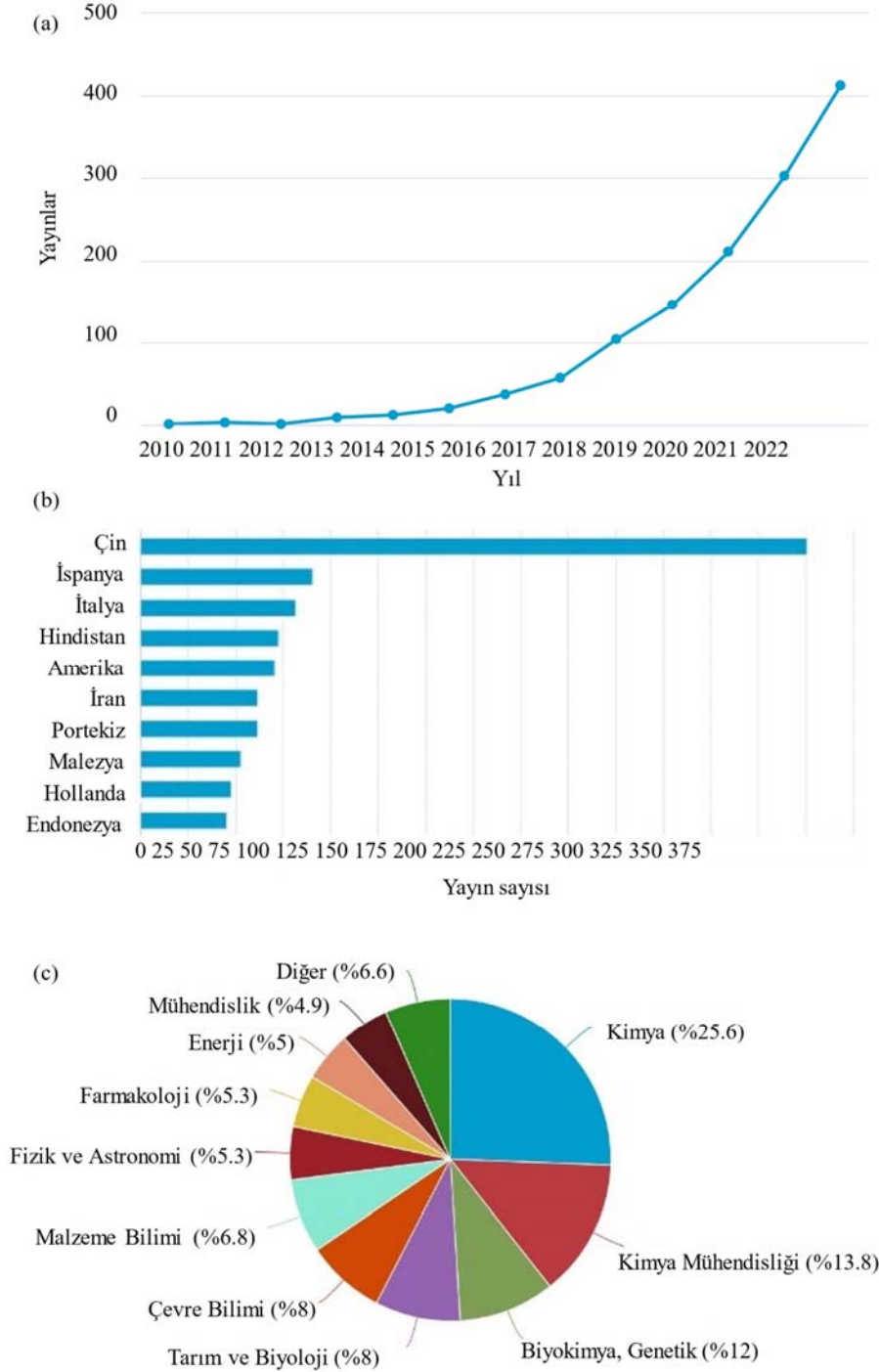
**Şekil 3.** a) Yıllara göre yapılmış çalışmalar b) Ülkelere göre yayın sayısı c) ÖAÇ uygulama alanları [34].  
(a) Studies by years b) Number of publications by countries c) DES application areas

moleküller, korboksilik asit gibi) bileşenlerden oluşmaktadır. Tip IV ÖAÇ'ler bir metal klorür ve organik bir katyon içermektedir. Bu tip

ÖAÇ'lere  $ZnCl_2$ 'nin üre, glisin, etilen glükol gibi organik katyonlarla yaptıkları ötektik çözeltiler örnek olarak verilebilir [11].

2004 yılından günümüze kadar Ötektik Altı Çözücüler konusu çerçevesinde gerçekleştirilen akademik çalışmalara ait veriler [32] Şekil 3'te verilmiştir. Ötektik altı çözücüler ile ilgili çalışmalar 2004 yılında Abbott vd. yaptığı yayımla gündeme gelmeye başlamış [35], 2014 yılı ile beraber hız kazanan ve sayıca artan konuyla ilgili çalışmalar 2022 yılında eylül ayı itibariyle 1501'i bulmuştur (Şekil 4a). Ötektik altı çözücüler ile ilgili çalışmalarını en çok gerçekleştiren

ülke Çin Halk Cumhuriyeti olarak raporlanmıştır. Türkiye konu ile ilgili 261 çalışma ile Dünya'da 10. sırada yer almaktadır. Ötektik altı çözücü konusu ile en çok ilgilenen alan kimya ve kimya mühendisliği ile birlikte malzeme bilimi olarak belirtilmiştir. Ancak ötektik altı çözücülerin kullanıldığı çalışmalar, enerji, çevre bilimi, fizik, biyokimya ve çeşitli mühendislik alanları gibi çok geniş uygulama alanlarına sahiptir [34]



Şekil 4. a) Yıllara göre yapılmış çalışmalar b) Ülkelere göre yayın sayısı c) DÖAÇ uygulama alanları [37]  
(a) Studies by years b) Number of publications by countries c) NADES application areas

### 1.3. Doğal Ötektik Altı Çözücüler, DÖAÇ (Naturel Deep Eutectic Solvents, NADES)

Ötektik altı çözücüler doğal bileşenlerden seçilmiş olan grubu ise Doğal Ötektik Altı Çözücüler (DÖAÇ) olarak tanımlanmaktadır. DÖAÇ, suyun varlığında ve belirli molar oranlarda iki veya üç bileşenden oluşan bir ÖAÇ karışımının ısıtılması ile meydana gelmektedir. DÖAÇ tipi solventlerde yapıyı oluşturan bileşenler canlı metabolizmasında yer alan kimyasallardır. DÖAÇ yapısında hidrojen bağına proton sağlayan bileşen olarak gliserol, fruktoz, glikoz gibi bileşikler kullanılmaktadır [36]. 2010 yılından günümüze kadar Doğal Ötektik Altı Çözücüler konusunda yapılan akademik çalışmalara ait veriler Şekil 4'te görülmektedir.

Doğal ötektik altı çözücü tanımı ilk olarak 2010 yılında Verpoorte ve arkadaşlarının çalışmalarında karşımıza çıkmıştır. Konu ile ilgili en fazla yayın hala ekibe aittir. 2017 yılından sonra hızlanan konu ile ilgili çalışmalar 2022 yılının içinde bulunduğumuz eylül ayı itibarıyla 208'e yükselmiştir. Konu ile ilgili yapılmış çalışmaların ülke bazlı değerlendirilmesinde Çin Halk Cumhuriyeti birinci sırada yer almakta ve onu İspanya ile İtalya izlemektedir. DÖAÇ çalışma alanları daha çok kimya, kimya mühendisliği, biyokimya gibi alanlarda öne çıksa da ÖAÇ'lerde olduğu gibi geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır [37].

## 2. Birincil Hammaddelere Solvometalürjik Yöntemlerin Uygulanması (Application of Solvometallurgical Methods to Primary Raw Materials)

### 2.1. Nadir Toprak Elementlerinin Cevherden Solvometalürjik Yöntemlerle Eldesi (Extraction of Rare Earth Elements by Solvometallurgical Methods from the Ore)

Nadir toprak elementleri (NTE) bastnazit, monazit ve ksenotim mineralleri içerisinde bulunmaktadır ve doğada bu minerallerin karışımı şeklinde cevherleşmiştir. Kimyasal özellik açısından birbirleri ile eş özelliklere sahip nadir toprak elementleri, elektron dizilimlerinin birbirlerine çok benzer olması sebebiyle ayrıştırılmaları uzun yıllar süren çalışmalar sonucunda mümkün hale gelmiştir. Nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmasında rol alan mekanizma ise "lantanit büzülmesi/ küçülmesi" olarak adlandırılmaktadır [38]. Nadir toprak elementlerinin cevherden solvometalürji yöntemi ile rafinasyonu üzerine Entezari ve Larachi, konsantre bastnazit cevheri ile çalışmalar yapmıştır. Amerika'da bulunan Mountain Pass Maden yatağından temin edilen konsantre bastnazit cevherine 1:1:0.5 oranında kolin klorür:üre:malonik asit ötektik altı çözücüyle liç işlemi uygulanmıştır. Uygulanan liç işlemi neticesinde, Nd hariç diğer ağır NTE'ler çözeltilmeye geçerken, hafif NTE'ler çözünmemiştir. Bu sayede ağır ve hafif NTE'lerin birbirinden ayrımı sağlanmıştır. Diğer taraftan bastnazit cevheri dolomit ile katkılanarak çözümlendirildiğinde, Nd elementinin çözeltiye geçme oranında yaklaşık olarak %50 artış gözlemlenmiştir. Dolomit mineralinin eklenmesi, diğer ağır NTE'lerin çözünme kinetiği üzerinde de olumlu bir etkiye sahipken, hafif NTE'lerin kazanımları ise neredeyse hiç değişmemiştir [39].

### 2.2. Bakır Elementinin Cevherden Solvometalürjik Yöntemlerle Eldesi (Extraction of Copper by Solvometallurgical Methods from the Ore)

Neolitik dönemden bu yana rengi ve kolay işlenmesi sebepleriyle insanoğlunun dikkatini çeken bakır metalinin ekstraksiyonunda pirometalürjik ve hidrometalürjik yöntemlerin her ikisinin de kullanımı mevcuttur [40]. Solvometalürji alanında çalışılan bir diğer konu da bakırın cevher ve atıklardan eldesi üzerinedir. Bakır elementinin sülfürlü cevher minerallerinden kalkopirit, bornit, kalkosit ve dijenitin ekstraksiyonu için geliştirilen solvometalürjik

yönteme örnek olarak literatürde oksitleyici ajan-organik çözücü olarak FeCl<sub>3</sub>-EG, CuCl<sub>2</sub>-EG, FeCl<sub>3</sub>-etanol ve FeCl<sub>3</sub>-propilen glikol sistemleri çalışılmıştır. Çalışmada yer alan sülfürlü bakır cevherlerinden kalkopirit Bad Grund, Almanya'dan; kalkosit ve bornit Kesebol, İsveç'ten; dijenit ise Repparfjord, Norveç'ten temin edilmiştir. Temin edilen cevherlere ayrı ayrı öğütme uygulanmış ve eleme işlemleri sonrasında tüm cevherlerde 500µm altı tane boyutlarında çalışılmıştır. Liç sistemleri karşılaştırıldığında en iyi performans 0,5 Molar FeCl<sub>3</sub>-EG çözeltilisinde kalkopirit minerali ile elde edilmiştir. Liç işleminin uygulama sıcaklıkları 22°C, 60°C ve 90°C iken, basınç değeri atmosfer basıncıdır. 90°C sıcaklıkta, 10 saat karıştırılmadan sonra bakır elementinin %90, demir elementinin %100 oranlarında çözeltilmeye geçtiği görülmektedir. Daha sonrasında, yüklü liç çözeltilisinden bakırın elektrodpozisyonu üzerine çalışılarak, katotta kübik kristalin saf bakır üretilmiştir. Fe(III)'ün katota transferini önlemek için de iki elektrot bölmesi arasında bir Morgane membranı ile anotta Fe(II) oksitlenerek yeniden üretilmiştir. Sülfürik asit yerine element formunda kükürt üretimi, sonraki işlemleri kolaylaştırırken, asit drenaj problemini de önlemektedir [23].

## 3. İkincil Hammaddelerin Solvometalürjik Yöntemlerle Geri Kazanımı (Recovery by Solvometallurgical Methods from Secondary Raw Materials)

### 3.1. Atık Lityum-iyon Pillerin Solvometalürjik Yöntemle Geri Kazanımı (Recovery of Spent Lithium-ion Batteries Solvometallurgical Method)

Lu vd. kolin klorür bazlı ötektik altı çözeltilerin lityum-iyon batarya katot malzemelerinde bulunan kobalt ve lityum metallerinin geri kazanımı amacıyla kullanımını araştırmıştır. 100 mg katot tozu 5 ml'lik çeşitli ÖAÇ çözeltileri ile 24 saat boyunca 25-150°C sıcaklık aralığında işleme tabi tutulmuştur. 100°C sıcaklığın altında etilen glikol ve üre ile hazırlanan kolin klorür bazlı ÖAÇ'lerde kobalt ve lityum çözünürlüğü malonik asit ve p-toluenesulfonik asit ile hazırlanmış kolin klorür bazlı ÖAÇ'lere göre daha azdır. Kobalt ve lityum metallerinin maksimum liç verimleri sırasıyla %98.61 ve %98.78 olarak malonik asit+ p-toluenesulfonik asit:kolin klörür çözeltilerinde gerçekleşmiştir. Aynı zamanda sıcaklık ve süre ile liç verimleri doğru orantılı bir değişim göstermiştir [41].

Liu vd. LiCoO<sub>2</sub> katot tozundan solvometalürjik yöntem ile Li ve Co metallerini geri kazanmıştır. Kolin klorür esaslı üre, formik asit ve okzalik asit içeren 3 farklı ÖAÇ'in ultrasonik destekli liç işleminde verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada, Li ve Co liç verimlerinin yaklaşık %9 olarak en düşük şekilde ChCl:üre karışımında gerçekleştiği, ChCl:okzalik asit karışımında maksimum lityum liç verimi; minimum kobalt liç verimi gerçekleştiği belirtilmiştir. ChCl:formik asit karışımında ise optimum liç verimlerinin sağlandığı sonucuna varılmıştır. Liç süresi ve sıcaklığı ile liç verimi doğru orantılı şekilde değişmekte olup 60°C üzerinde liç verimi farkedilir bir değişim göstermemiştir. Çalışmada yararlanılan ultrasonik desteğin ise, geleneksel liç işlemine göre daha az enerji tüketimine ve geleneksel yöntemde 360 dakikada ulaşılabilecek liç verimine yalnızca 25 dakikada ulaşılmasına imkan sağlayan bir yöntem olduğu raporlanmıştır [42].

Osowska vd. çalışmalarında, farklı DÖAÇ çözeltileri kullanarak mangan, bakır, çinko ve molibden metallerin zamana, sıcaklığa, katı/sıvı oranına, su miktarına, DÖAÇ viskozitesi ve yoğunluğuna bağlı olarak ekstraksiyonunu incelemiştir. Deneyler 20-60°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. İşlem süresinin tüm metaller için liç verimine etkisi 30 dakikaya kadar olumlu olurken, 30 dakika sonrasında önemli bir artış görülmemiştir. Mn, Co, Zn ve Mo metallerinin tümü 40°C'de %50 oranında su eklenen ChCl:Sitrik Asit

(1:1) DÖAÇ çözeltisinde 30 dakikalık liç süresi sonunda %80 üzeri verimle ekstrakte edilmiştir [43].

Wang vd. kolin klorür ve üreyi 1:2 molar oranında karıştırıp 80°C'de birkaç saat tutarak homojen ve berrak bir ÖAÇ çözeltisi elde etmiştir. LCO katot malzemesi cam reaktör içerisinde ÖAÇ ile karıştırılarak sıcaklık parametresinin prosese etkisinin incelenmesi amacı ile yağ banyosu ile desteklenmiştir. Deneyler 125 rpm karıştırma hızı, 1-24 saat süre ve 140-180°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Lityum ve kobaltın çözeltiye geçme hızı ve verimi 1-6 saat aralığında hızlı bir şekilde artmakta, 24 saat sonunda ise yüklü çözeltide lityum 1.7 g/L, kobalt ise 14.4 g/L konsantrasyona ulaşmaktadır. Bu liç verimleri organik asit, mineral asit ve amonyak kullanılarak uygulanan klasik hidrometalurjik yöntemler kadar yüksek bir verimi ifade etmektedir [44].

Hua vd.  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  katot malzemesindeki metalik değerlerin ÖAÇ ile geri kazanımında asitlerin iyonizasyon potansiyelinin önemini liç işlemi ve çevrimsel voltametri testlerini karşılaştırmalı olarak uygulayarak araştırmıştır. ÖAÇ sentezi  $\text{CHCl}_3$  ve seçilen dört organik asidin (asetik asit, sitrik asit, p-toluenesulfonik asit ve L-askorbik asit) 2:1 oranda 60°C'de homojenize edilene kadar karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Organik asitlerin iyonizasyon potansiyellerinin inorganik asitlere göre düşük olmasının ve  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  gibi indirgeyici fonksiyonel gruplara sahip olmasının ekstra bir redükleyebilme kabiliyetini sağladığı belirtilmiştir. Yazarlar, organik asitlerin redükleyebilme kabiliyetinin metallerin liç edilebilirliğinde anahtar nokta olduğu sonucuna varmıştır. 50°C'de 1 saat süreyle yapılan liç işlemlerinde %96 üzerinde verimle Li, Mn, Co ve Ni metalleri geri kazanılmıştır. Çalışma sonucunda düşük iyonizasyon potansiyelinin ve düşük oksidasyon potansiyelinin beraber sağlandığı şartların, güçlü redükleme kabiliyeti oluşturduğu ve bu şartlara göre tasarlanan ÖAÇ çözeltilerinin, kullanılmış lityum-iyon bataryaların geri dönüşümünde yüksek verim ile kullanılabilirliğinin çok uygun olduğu belirtilmiştir [45].

Milevskii vd. ilk kez Aliquat 336 ve çevre dostu L-mentol bazlı hidrofobik ÖAÇ sentezlemiş ve lityum-iyon bataryalardan metalik değerlerin geri kazanımı için solvent ekstraksiyon yöntemi ile kombine şekilde kullanmıştır. Tüm deneyler 25°C'de yaklaşık 100 kPa atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, HCl konsantrasyonunun metal ekstraksiyonuna doğru orantılı etkisi olduğu belirtilmiştir. Sıyırma adımında  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılarak Fe(III) selektif olarak kazanılmıştır. Çözeltideki HCl konsantrasyonu artırılarak Mn(II) %99 oranında çözeltiden ayrılmıştır. Co(II) selektif çöktürmesi için LiCl eklenmiş ve Co(II) %99 verimle ayrılmıştır. Son olarak Ni ve Li içeren çözeltiden Ni(II) formunda Ni çöktürülmüştür. Yöntemin, selektif geri kazanımı büyük oranda sağladığı ve yüksek asidite gerektirmediği için avantaj sağladığı belirtilmiştir [46].

Yurramendi vd. ömrünü tamamlamış lityum-iyon bataryaların katot tozlarının ÖAÇ kullanılarak geri kazanımı üzerine çalışmıştır. Ötektik altı çözelti,  $\text{CHCl}_3$ -laktik asit ve  $\text{CHCl}_3$ -sitrik asit kombinasyonları ile hazırlanmıştır. Liç süresi, liç sıcaklığı, katı/sıvı oranı, su katkısı ve katkı malzemelerinin geri kazanım sürecine etkisi incelenmiştir. Viskozite engelini aşmak için tüm deneylerde minimum su miktarı hacimce %20 olarak belirlenmiştir. Sonuçlara göre, ÖAÇ çözeltisinin su ile seyreltilmesi liç süresini oldukça düşürmüştür. Su ile seyreltilmiş sistemelerde katı/sıvı oranının artırılması süre artışına neden olmamıştır. Deneyler sonucunda düşük çalışma şartlarında, 3 saatten kısa sürede katot tozu içerisindeki kobaltın >%99'u geri kazanılmıştır [47].

Tüm çalışmalarda ortak sonuç olarak sıklıkla bahsedilen DÖAÇ kullanımının ekonomik ve çevresel açıdan çok olumlu bir geri dönüşüm yöntemi olduğudur. Özellikle 2020 yılında sayıca artan

(120) konu ile ilgili çalışmalar 2021 yılında 160, 2022 yılının şu ana kadarki döneminde 28 çalışmaya ulaşmıştır [37].

### 3.2. Floresan Lamba Atıkları Solvometalurjik Yöntemle Geri Kazanımı (Recycling of Waste Fluorescent Lamps by Solvometallurgical Method)

Genellikle floresan lambalarda kullanılan fosfor tozlarında Eu, Y, Tb gibi kritik ağır NTE bulunmaktadır. Bu sebepten ötürü bu ikincil kaynaklardan NTE'nin geri kazanılması üzerine literatürde farklı çalışmalar vardır. Loy S.V. vd. tarafından yapılan çalışmada yeşil lamba fosforundan ( $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) Tb'nin geri kazanımı üzerine mekanokimyasal aktivasyon ile birlikte solvometalurjik liç yöntemiyle Tb'nin ekstraksiyonu araştırılmıştır. Monoklinik kristal yapısı ve güçlü kimyasal bağlarından ötürü çözünmesi oldukça güç olan yeşil lamba fosforu ilk etapta mekanokimyasal yöntemle kolay çözülebilir hale getirilmiştir. Bu adımda en yüksek çözünme verimine 1.5 ml/g katı sıvı oranında, 60 dakika boyunca liç işlemi neticesinde ulaşılmıştır. Geliştirilen solvo-mekanokimyasal geri kazanım yöntemiyle geleneksel yöntemlere göre daha az asit kullanılarak daha kısa sürede Tb geri kazanımını gerçekleştirmişlerdir [48].

### 3.3. NdFeB Mıknatıs Atıklarının Solvometalurjik Yöntemle Geri Kazanımı (Recycling of Waste NdFeB Magnets by Solvometallurgical Method)

Riano S. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada NdFeB mıknatıslarda ÖAÇ kullanılarak liç işlemi yapılmış ve daha sonrasında susuz solvent ekstraksiyon yöntemiyle Fe, Co, B, Nd ve Dy'nin birbirinden ayrılma verimleri incelenmiştir. Kolin klorür ve laktik asit kullanılarak yapılan liç işleminde bütün metalleri %80 üzerinde verimle çözülmüşlerdir. Solvolüç denemelerinde herhangi bir seçicilik tespit edilmemiştir. Ancak seçici liç işleminin su miktarıyla bağlantılı olduğunu ortaya koymuşlardır. Su miktarı kütlece %40'ın üzerine çıktıktan sonra Fe ve Co'nun çözünme verimleri düşerken Nd ve Dy'nin çözünme verimleri ise aynı kalmıştır. Bu sonuç solvometalurjik liç işleminin modifiye edilerek seçici liç işleminin yapılabileceğini ortaya koymaktadır. Atık mıknatıs içerisindeki metaller ortamına alındıktan sonra ilk etapta 0,9 M tolüen içinde seyreltilmiş iyonik sıvıyla (tricaprylmethylammonium thiocyanate (Aliquat 336 SCN, [A336][SCN]) Fe, B, Co ekstrakte edilerek NTE (Nd, Dy) açısından zengin çözelti elde edilmiştir. Daha sonrasında liç çözeltisinden NTE ekstraksiyonu için D2EHPA ve Cyanex 923 solventleri kullanılmıştır. İki solventin de dağılım oranı ve ayırma faktörü değerleri birbirine oldukça yakındır. Ancak SX'de düşürülmesi gereken bir diğer faktör de sıyırma aşamasıdır. Cyanex 923 daha kolay sıyırılmasından dolayı optimum ekstraktant olarak belirlenmiş ve çalışmalara devam edilmiştir. Cyanex 923 ile Dy ekstrakte edilmiş ve ÖAÇ çözeltisinde yüksek safiyette Nd kalmıştır. Elde edilen yüksek safiyeteki NTE çözeltilerinden stokiometrik oranlarda oksalik asit kullanılarak %99,87 safılıkta  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ve %99,94 safılıkta  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  tozu elde edilmiştir [49].

### 3.4. SmCo Mıknatıs Atıklarının Solvometalurjik Yöntem ile Geri Kazanımı (Recycling of Waste SmCo Magnets by Solvometallurgical Method)

Solvometalurji ile SmCo mıknatıslarından metal geri kazanımı üzerine yapılan bir çalışmada, serbestleşmeyi arttırmak için ilk işlem olarak öğütme uygulanmıştır. 20µm altında tane boyutuna sahip SmCo numune elde edildikten sonra, etilen glikol içerisinde 2 mol  $\text{L}^{-1}$  hidroklorik asit çözeltisi ile liç işlemi uygulanmıştır. Ağırlıkça %50'si Aliquat 336 olan; tolüen, %37 HCl ve Aliquat 336 solvent karışımı ile kobalt, bakır ve demir ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. İşlem 40°C sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve çalkalama işlemi 1 saat



uygulanmıştır. Co'nun sıyırma işlemi için  $0,5 \text{ molL}^{-1}$  HCl sulu çözeltisi, Cu ve Fe'nin sıyırma işlemi için de %5 amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Liç çözeltisinde kalan Sm ise, Dodekan içinde hacimce %20 Cyanex 272 ile ekstrakte edilmiştir. Samaryumun sıyırma işleminde ise  $0,2 \text{ molL}^{-1}$  okzalik asit kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda %99,4 saflıkta samaryum oksalat, %98,3 saflıkta kobalt klorür ve %100 saflıkta Fe ve Cu çökeltileri elde edilmiştir [50].

Sentetik çözelti hazırlama ile yapılan bir diğer çalışmada ise, sırasıyla su ve etilen glikol içerisinde çözülmüş kobalt (II) ve samaryum (III) klorürleri ile SmCo magnet atıklarından solvoliş yöntemi ile geri kazanım prosesleri simüle edilmiştir. Liç işleminde oksitleyici ajan olarak LiCl kullanılmıştır. Solvent ekstraksiyonu adımı tolüen ile seyreltilmiş Aliquat 336 kullanılmıştır. Su ve etilen glikol ile ayrı ayrı yürütülen işlemlerin sonuçları incelendiğinde; liç işleminde etilen glikolün çözücü olarak kullanıldığı koşullarda, kobalt ve samaryum elementleri tek bir solvent ekstraksiyon adımıyla birbirinden ayrılmışlardır. Co(II), anyon değişim mekanizması ile  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  kompleksi oluşturularak ekstrakte edilmiştir. Sm(III) ise solvent ekstraksiyonu adımıyla etilen glikol çözeltisinde kalmıştır [24] Aynı koşullar altında samaryum ve kobaltın hidrometalurjik ve solvometalurjik yöntemler ile ekstraksiyon grafikleri Şekil 5'de karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir.

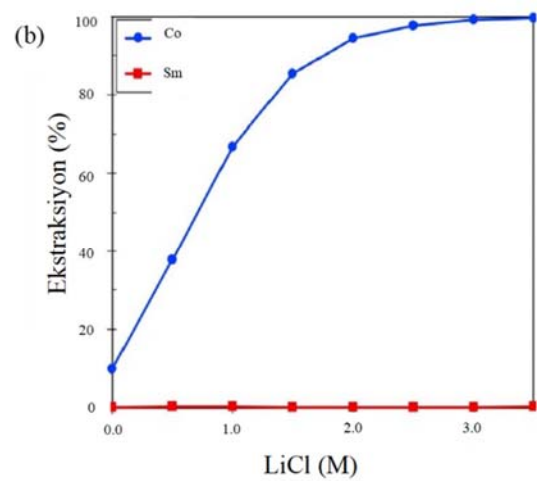
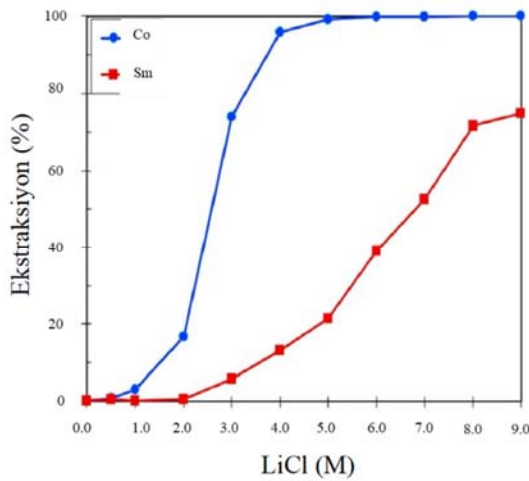
### 3.5. Maden Atıklarının Solvometalurjik Yöntemle Değerlendirilmesi (Evaluation of Mining Tailings by Solvometallurgical Method)

Finlandiya Sotkamo bölgesindeki Ni-Cu-Zn yatağından elde edilen maden atıklarında bulunan ANTE (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ve Y) ekstraksiyonu üzerine çalışan Dewulf B. ve çalışma arkadaşları çözümlendirme adımıyla hacimce %10 su  $0,43 \text{ mol/L}$  HCl ve  $0,8 \text{ mol/L}$  NaCl içeren etilen glikol çözeltisi kullanmışlardır. Klorür kaynağı olarak da  $0,43 \text{ mol L}^{-1}$  HCl ve  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl kullanılmıştır. Elde edilen liç çözeltisinden ANTE ekstraksiyonu için Cyanex 923 kullanılmış ve ANTE iki ayrı grup halinde birbirinden ayrılmıştır. Çalışmada bu iki grup Tm-grubu (Tm, Yb ve Lu) ve Dy-grubu (Dy, Ho, Er ve Y) olarak isimlendirilmiştir. Başlangıçta konsantrasyonları %34 (Tm grubu) ve %54 (Dy grubu) olan ANTE sırasıyla %99,8 ve %98,7 saflığa ulaşmıştır. Yapıda bulunan Zn ve Fe'nin solvent ekstraksiyonu esnasında Cyanex 923'e olan yüksek afiniteleri sebebiyle en sorunlu safsızlıklar olduğu ve sistemden ilk adımda

uzaklaştırıldıkları rapor edilmiştir. Diğer safsızlıklardan Mg ve Ni'nin ise ekstrakte edilemediği gözlemlenmiştir. Al, Ca ve Mn'nin ekstraksiyonunda, su konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlı olduğu belirtilmiştir [51]. Çalışmada geri kazanılan metallerin çöktürme ve kalsinasyon işlemleri sonrası ulaştıkları saflık, solvometalurjik yöntemin geleneksel yöntemlere kıyasla hedef metale ulaşmada daha selektif olduğunu göstermekte, aynı zamanda hedef metale ulaşmada daha az işlem adımıyla son ürün olarak geri kazanılmasını sağlamaktadır [52].

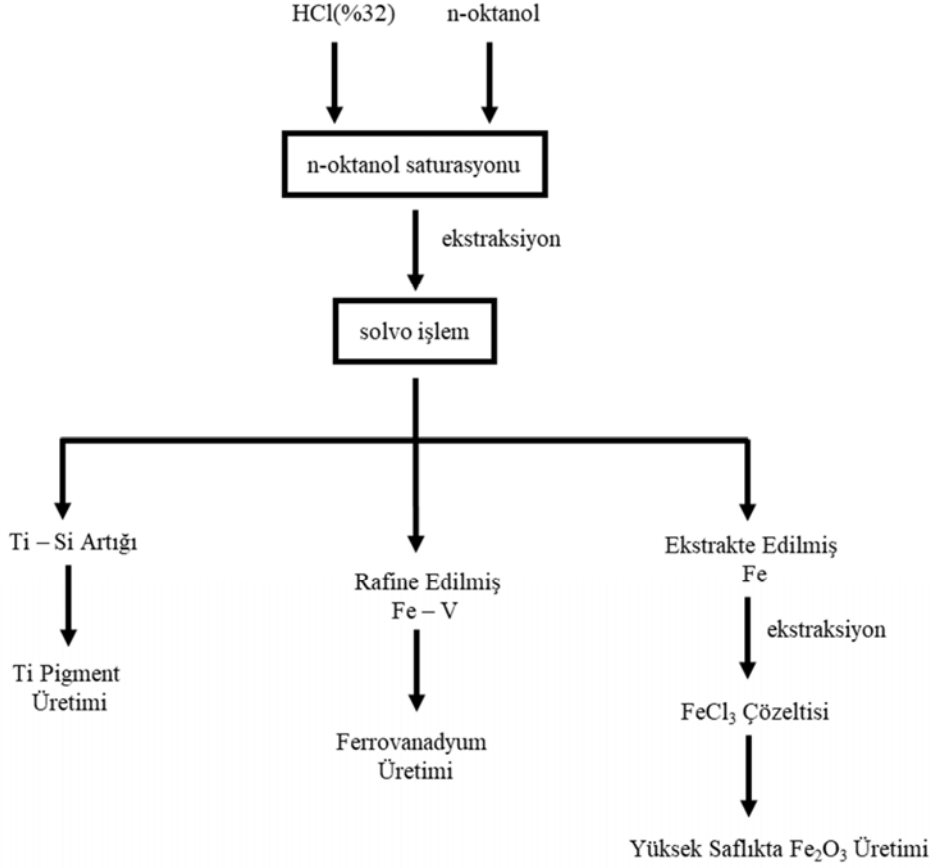
Titanomanyetit apatit cevherinin işlenmesinden yan ürün olarak elde edilen kimyasal direnci yüksek, silisyum içeren bir mineraldir. İçinde bulunan Ti ve V gibi elementler için bu atıkların değerlendirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ancak bilinen yöntemlerle işlenmesi yüksek miktarda enerji gerektirmektedir. Kopkova E. K. vd. tarafından yapılan bir çalışmada işlem basamaklarını, su ve asit kullanımını azaltan ve dolayısıyla maliyetleri düşüren bir yöntem olarak solvometalurjik liç önerilmiştir. Yapılan çalışmada susuz-faz olarak HCl ve n-oktanol kullanılmıştır. Faktoriyel deneysel tasarımı kullanarak titanomanyetit cevherinin dekompozisyonunda etkili parametreler n-oktanol içerisindeki HCl konsantrasyonu, sıcaklık ve katı-sıvı oranı olarak bulunmuştur. Önerilen solvometalurjik yöntemin geleneksel yöntemlere göre 5 kat daha az enerji harcadığı termodinamik hesaplamalar sonucunda ortaya konmuştur [22]. Proses akış şeması Şekil 6'da yer almaktadır.

Kırmızı çamur, Bayer prosesi sonucu oluşan ve geri dönüştürülmesi en zor atıklar arasında yer almaktadır. Bununla birlikte içerdiği NTE, Ti, V gibi elementler sebebiyle birçok akademik ve endüstriyel çalışmanın konusu olmuştur [54–58]. Avdibegovic D. ve Binnemans K. tarafından yapılan çalışmada kırmızı çamur atıklarından Sc susuz liç ile selektif olarak çözüldürülmüş ve devamında kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Kırmızı çamurun geri kazanılmasında en problemli konu Sc'nin özellikle demirden ayrıştırılması ve bunu sağlayan şartların oluşturulmasıdır. Bu sebeple kolon kromatografisinde kullanılacak 3 farklı sorbent denenmiştir. Bunlar (i) karboksilik asit fonksiyonize edilmiş iyonik sıvı, (ii) silika ( $\text{SiO}_2$ ), (iii) silika fonksiyonize edilmiş etilen diamin tetra asetik asitdir ( $\text{SiO}_2\text{-TMS-EDTA}$ ). Yapılan çalışmalar neticesinde en Sc (III), Fe (III)'den ayırmakta en etkili sorbentin karboksilik asit fonksiyonize edilmiş iyonik sıvı olduğu ortaya konulmuştur. Liç işleminde ise etanol ortamında veya su ortamında HCl ile liç işlemi



**Şekil 5.** a) Co(II) ve Sm(III)'nin (su içinde  $5,0 \text{ g/L}$  Co ve  $1,5 \text{ g/L}$  Sm) tolüen içinde  $0,89 \text{ M}$  Aliquat 336 ile ekstraksiyonu. Faz oranı  $5,0 \text{ mL}:5,0 \text{ mL}$  b) Co(II) ve Sm(III)'nin (su içinde  $5,0 \text{ g/L}$  Co ve  $1,5 \text{ g/L}$  Sm) tolüen içinde  $0,89 \text{ M}$  Aliquat 336 ile ekstraksiyon. Faz oranı  $5,0 \text{ mL}:5,0 \text{ mL}$  [24]

(Extraction of Co(II) and Sm(III) ( $5,0 \text{ g/L}$  Co and  $1,5 \text{ g/L}$  Sm in water) with  $0,89 \text{ M}$  Aliquat 336 in toluene. Phase ratios  $5,0 \text{ mL}:5,0 \text{ mL}$  b) Extraction of Co(II) and Sm(III) ( $5,0 \text{ g/L}$  Co and  $1,5 \text{ g/L}$  Sm in water) with  $0,89 \text{ M}$  Aliquat 336 in toluene. Phase ratios  $5,0 \text{ mL}:5,0 \text{ mL}$ )



Şekil 6. Titanomanyetit Cevherinin (TMC) Solvometalürjik Ekstraksiyonu [53]  
(Solvometallurgical Extraction of Titanomagnetite Ore (TMC))

yapılmıştır. İki liç ortamında da çözünme verimleri birbirine yakın bulunurken susuz ortamda yapılan liç işleminde daha az Na çözünmüş ve silika jel problemi olmamıştır [59].

Birincil bakır üretimi sonucu atık olarak oluşan fayalit cürufu ve çinko üretimi sonucu oluşan jarosit yüksek oranlarda demir, kurşun ve çinko elementleri içermektedirler. Bununla birlikte, her iki atık da skandiyum, kobalt ve nikel gibi değerli metaller de bulundurmaktadır. Demir(III), çinko(II) ve kurşun(II) iyonlarının ekstraksiyonunda hidrometalürjik işleme alternatif olarak, ötektik altı çözeltilerin kullanımı da literatürde yer almaktadır. Ötektik altı çözelti olarak 1:2 molar oranına sahip kolin klorür: etilen glikol ve yine aynı molar orana sahip kolin klorür: laktik asit çözeltileri bakır, çinko ve kurşunun birbirlerinden ayrıştırılması alanlarında çalışılan çözeltilerdir. İşlemin solvent ekstraksiyon adımı, Cyanex 923 (ağırlıkça %40 alifatik seyreltici içinde seyreltilmiş) az miktarda Zn(II) ile birlikte Fe(III)'ün %95'ini çözeltiden ekstrakte edebilmiştir. Pb(II) ise çözeltide kalmıştır. Zn(II) ve Pb(II)'yi birbirlerinden ayırmak için ise Aliquat 336 kullanılmıştır. Zn(II)'nin %80 i ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanılırken, Pb(II) çözeltide kalmıştır. Çözeltide klan Pb(II) ve Zn(II) için sıyırma aşamasında 1,2 molL<sup>-1</sup> oksalik asit ve 0,5 molL<sup>-1</sup> amonyak kullanılmıştır [60]. Sferit (ZnS) cevherinden çinko üretiminin yan ürünü olan, demirce zengin jarosit kurşun ve çinkonun ayrıştırılması üzerine yapılan başka bir araştırmada ise farklı çözücü kimyasallar ile HCl kullanımının kurşun ekstraksiyonundaki önemi vurgulanmıştır. Liç işleminde [Aliquat 336][Cl] ve [C101][Cl] kimyasallarına HCl ilave edilerek elde edilen iyonik sıvılar kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda HCl miktarının Pb'nin solüsyon içerisinde çözünmesinde kritik önem

taşıdığı sonucuna varılmıştır. HCl içermeyen liç çözeltilerinde Pb'nin çözünmediği analiz edilmiştir [61]. Literatürde yer alan çalışmalara dayanarak kurşun, demir ve çinkonun metalürjik işlemler sonrasında oluşan atıklardan hidrometalürji ve diğer geleneksel yöntemlere kıyasla çok daha yüksek verimle ve çevreci bir yaklaşımla rafine edildiği görülmüştür.

Götüt kalıntısından Zn'nin geri kazanımı üzerine literatürde yer alan bir çalışmada, demir açısından zengin matristen, çinkonun seçici olarak liç çözeltilerine alınması üzerine farklı ötektik altı çözücüler denenmiştir. Üre-kolin klorür, etilen glikol-kolin klorür, levulinik asit-kolin klorür, levulinik asit- tetra butil amonyum klorür ve levulinik asit-tetrabütül-fosfonyum klorür ötektik altı çözücülerini 60°C sıcaklığında, 500 rpm hızı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Isıtma yöntemi ile hazırlanan ötektik altı çözücülerde meydana gelen vizkosite artışı sebebiyle, belirli oranlarda su ilavesi ile viskosite değerleri düşürülmüştür. Bu kimyasal çözücülerden, levulinik asit-kolin klorür (xChCl=0.33) (LevA-ChCl), çinkoyu demir açısından zengin matristen seçici olarak çözeltiye alabilen ve en iyi performans gösteren sistem olarak seçilmiştir. Liç işlem koşullarının seçici çözünme üzerindeki etkileri incelenmiş ve 40°C' liç sıcaklığının üzerinde Zn'nin seçici olarak çözünme özelliğinin kaybolduğu, Fe'nin çözücülüğünün arttığı gözlemlenmiştir [62].

#### 4. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Hidrometalürjik yöntem kullanılarak gerçekleştirilen üretim ve/veya geri kazanım proseslerinde çözücü olarak ötektik altı ve doğal ötektik altı çözücülerin kullanımı üzerine çalışmalar son on yılda artarak

devam etmektedir. Akademik alanda genel başlık olarak “solvometalürjik yöntemler” olarak tanımlanan bu yöntem(lere) gösterilen ilginin temelinde yöntemin “Yeşil Kimya” koşullarına uygun bir üretime olanak vermesidir. Solvometalürjik yöntem alternatif olduğu diğer hidrometalürjik temelli yöntemlere göre daha az su kullanımı başta olmak üzere üretimde kaynak kullanımını azaltma iddiası taşımaktadır. Yukarıda örnekleri verilen solvometalürjik işlemlerin birincil veya ikincil üretim yöntemi olarak kullanıldığı akademik çalışmalarda diğer yöntemlere oranla -daha az su tüketiminin- vurgusu sık sık yapılmıştır. Bununla birlikte solvometalürjik yöntemlerin uygulandığı birçok proseste gerek çözümlendirme verimleri, gerekse çözelti saflaştırma ve zenginleştirme oranları daha yüksek görülmektedir. Yukarıdaki bölümlerde verilen çalışmalardan çıkan bir başka önemli sonuç, solvometalürjik yöntemlerin oda sıcaklığında çalışma olanağı ve geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında çok daha düşük enerji tüketimi gereksinimi şeklindedir.

Solvometalürjik yöntemlerin metot olarak kullanıldığı akademik çalışmaların önümüzdeki dönemlerde de artarak devam edeceği beklenmelidir. Bununla birlikte yöntemin laboratuvar ölçeğinden yarı-endüstriyel hatta endüstriyel boyuta taşınmasına yönelik çalışmalar mevcuttur ve önümüzdeki kısa-orta vadede bu çalışmaların artarak devamı öngörülmektedir.

#### Teşekkür (Acknowledgement)

Yazarlar Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü tarafından desteklenen “Bastnazit Kompleks Cevherinden/Konsantresinden Nadir Toprak Elementlerinin Solvometalürjik Yöntemle Ekstraksiyonu Ve Oksitlerinin Üretimi” başlıklı ve A8.H1.P3 nolu proje için teşekkür eder.

#### Kaynaklar (References)

- BOR F.Y., Ekstraktif Metalürji Prensipleri, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, Türkiye, 1977.
- Gupta C.K., Chemical Metallurgy: Principles and Practice, Wiley-VCH, New Jersey, A.B.D., 2003.
- Habashi F., Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley-VCH, New Jersey, A.B.D., 3, 1997.
- Anderson C.G., Dunne R.C., Uhrig J.L., Mineral Processing and Extractive Metallurgy: 100 Years of Innovation, Society For Mining, Metallurgy & Exploration, 2014.
- Hayes P.C., Process Principles in Minerals and Materials Production, Hayes Publishing Co., Brisbane, Queensland, Australia, 2003.
- Binnemans K., Jones P.T., Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy, Journal of Sustainable Metallurgy, 3, 570–600, 2017.
- Anastas P.T., Warner J.C., Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, 1998.
- Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U., Sheldon R. A., Arends I. and Hanefeld U., Green Chemistry and Catalysis. Wiley-VCH, New Jersey, A.B.D., 2007.
- Anastas P., Eghbali N., Green Chemistry: Principles and Practice, Chemical Society Reviews, 39 (1), 301–312, 2010.
- Cunha S.C., Fernandes J.O., Extraction Techniques with Deep Eutectic Solvents, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 105, 225–239, 2018.
- Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S., Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications, Chemical Reviews, 114, 11060–11082, 2014.
- Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F., Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications, Chemical Society Reviews, 41 (21), 7108–7146, 2012.
- Richter J., Ruck M., Synthesis and Dissolution of Metal Oxides in Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents, Molecules, 25 (1), 1–32, 2020.
- Bloecher F.W., Lyometallurgical Tests on Marysvale Uranium Ores, Massachusetts Inst. of Tech., Watertown, Mass. Mineral Engineering Lab, 1950.
- Marcus Y., Ion solvation, Wiley, New York, A.B.D., 1985.
- Batchu, N.K., Vander Hoogerstraete T., Banerjee D., Binnemans K., Non-Aqueous Solvent Extraction of Rare-Earth Nitrates from Ethylene Glycol to N-Dodecane by Cyanex 923, Separation and Purification Technology, 174, 544–553, 2017.
- Batchu N.K., Vander Hoogerstraete T., Banerjee D., Binnemans K., Separation of Rare-Earth Ions from Ethylene Glycol (+LiCl) Solutions by Non-Aqueous Solvent Extraction with Cyanex 923, RSC Advances, 7 (72), 45351–45362, 2017.
- Li Z., Li X., Raiguel S., Binnemans K., Separation of Transition Metals from Rare Earths by Non-Aqueous Solvent Extraction from Ethylene Glycol Solutions Using Aliquat 336, Separation and Purification Technology, 201, 318–326, 2018.
- Riaño S., Petranikova M., Onghena B., Vander Hoogerstraete T., Banerjee D., Foreman M.R.St.J., Ekberg C., Binnemans K., Separation of Rare Earths and Other Valuable Metals from Deep-Eutectic Solvents: A New Alternative for the Recycling of Used NdFeB Magnets, RSC Advances, 7, 32100–32113, 2017.
- Dewulf B., Development of a Solvometallurgical Process for the Separation of Trivalent Yttrium And Europium, KU Leuven, 2018.
- Binnemans K., Jones P.T., Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy, Journal of Sustainable Metallurgy, 3, 570–600, 2017.
- Kopkova E.K., Shchelokova E.A., Gromov P.B., Processing of Titanomagnetite Concentrate with a Hydrochloric Extract of N-Octanol, Hydrometallurgy, 156, 21–27, 2015.
- Li X., Monnens W., Li Z., Fransaer J., Binnemans K., Solvometallurgical Process for Extraction of Copper from Chalcopyrite and Other Sulfidic Ore Minerals, Green Chemistry, 22, 417–426, 2020.
- Li Z., Li X., Raiguel S., Binnemans K., Separation of Transition Metals from Rare Earths by Non-Aqueous Solvent Extraction from Ethylene Glycol Solutions Using Aliquat 336, Separation and Purification Technology, 201, 318–326, 2018.
- Habashi F., Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley-VCH, New Jersey, A.B.D., 2, 1997.
- Free M. L., Hydrometallurgy Fundamentals and Applications, Springer Nature, Londra, İngiltere, 2022.
- Weber C.C., Masters A.F., Maschmeyer T., Structural Features of Ionic Liquids: Consequences for Material Preparation and Organic Reactivity, Green Chemistry, 15, 2655–2679, 2013.
- Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatoski R.P., Visser A.E., Rogers R.D., Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for ‘Clean’ Liquid–Liquid Extraction, Chemical Communications, 16, 1765–1766, 1998.
- Peeters N., Janssens K., Vos D., Binnemans K., Riaño S., Choline Chloride-Ethylene Glycol Based Deep-Eutectic Solvents as Lixivants for Cobalt Recovery from Lithium-Ion Battery Cathode Materials: Are These Solvents Really Green in High-Temperature Processes? Green Chemistry, 24, 6685–6695, 2022.
- Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B.W., Gurkan B., Maginn E.J., Ragauskas A., Dadmun M., Zawodzinski T.A., Baker G.A., Tuckerman M.E., Savinell R.F., Sangoro J.R., Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications, Chemical Reviews, 121, 1232–1285, 2021.
- Benvenuti L., Zielinski A.A.F., Ferreira S.R.S., Which is the Best Food Emerging Solvent: IL, DES Or NADES?, Trends in Food Science & Technology, 90, 133–146, 2019.
- Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V., Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures, Chemical Communications, 1, 70–71, 2003.
- Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Munro H.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V., Preparation of Novel, Moisture-Stable, Lewis-Acidic Ionic Liquids Containing Quaternary Ammonium Salts with Functional Side Chains, Chemical Communications, 1, 2010–2011, 2001.
- Scopus - Analyze search results  
<https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=d3074379a514c710dab08e327874051&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28deep+eutectic+solvent%29&sort=plf&sd=b&so=b&sl=36&count=7591&analyzeResults=Analyze+results&txGid=b695a61b4177138131f2ef706b114efe>. Erişim Tarihi Ocak 9, 2023.
- Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Deep Eutectic Solvents Formed Between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, Journal of the American Chemical Society, 126, 9142–9147, 2004.

36. Hayyan M., Mboos Y.P., Looi C.Y., Wong W.F., Hayyan A., Salleh, Z., Mohd-Ali O., Natural Deep Eutectic Solvents: Cytotoxic Profile, SpringerPlus, 5, 1-12, 2016.
37. Scopus - Analyze search results  
<https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=d3074379a514c710dab08e327874051&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28deep+eutectic+solvent%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=36&count=7591&analyzeResults=Analyze+results&txGid=b695a61b4177138131f2ef706b114efe>. Erişim Tarihi Ocak 9, 2023.
38. Gupta C.K., Krishnamurthy N., Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press, A.B.D., 2005.
39. Entezari-Zarandi A., Larachi F., Selective Dissolution of Rare-Earth Element Carbonates in Deep Eutectic Solvents, Journal of Rare Earths, 37 (5), 528-533, 2018.
40. Habashi F., Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley-VCH, New Jersey, A.B.D., 2, 1997.
41. Luo Y., Yin, C. Ou L., Highly Efficient Dissolution of the Cathode Materials of Spent Ni – Co – Mn Lithium Batteries, Green Chemistry, 24 (17), 6562-6570, 2022.
42. Liu M., Ma W., Zhang X., Liang Z., Zhao Q., Recycling Lithium and Cobalt from LIBs Using Microwave-Assisted Deep Eutectic Solvent Leaching Technology at Low-Temperature, Materials Chemistry and Physics, 289, 126466, 2022.
43. Osowska N., Padiuszyński K., Matczuk M., Ruzik L., New Solvents for Metal Extraction-NADES. Prediction and Optimization of Efficient Extraction of Selected Metals by ICP-MS/MS, Journal at Spectrom, 36, 946–953, 2021.
44. Wang S., Zhang Z., Lu Z., Xu Z., A Novel Method for Screening Deep Eutectic Solvent to Recycle the Cathode of Li-Ion Batteries, Green Chemistry, 22, 4473–4482, 2020.
45. Hua Y., Sun Y., Yan F., Wang S., Xu Z., Zhao B., Zhang Z., Ionization Potential-Based Design of Deep Eutectic Solvent for Recycling of Spent Lithium Ion Batteries, Chemical Engineering Journal, 436, 133200, 2021.
46. Milevskii N.A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A., Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from Hydrochloric Acid Solution Using a Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent, Hydrometallurgy, 207, 105777, 2022.
47. Yurramendi L., Hidalgo J., Siriwardana A., A Sustainable Process for the Recovery of Valuable Metals From Spent Lithium-Ion Batteries, Materials Proceedings, 5, 100, 2022.
48. Van Loy S., Binnemans K., Van Gerven T., Recycling of Rare Earths from Lamp Phosphor Waste: Enhanced Dissolution of LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> by Mechanical Activation, Journal of Cleaner Production, 156, 226–234, 2017.
49. Riaño S., Petranikova M., Onghena B., Vander Hoogerstraete T., Banerjee D., Foreman M.R.StJ., Ekberg C., Binnemans K., Separation of Rare Earths and Other Valuable Metals from Deep-Eutectic Solvents: A New Alternative for the Recycling of Used NdFeB Magnets, Rsc Advances, 7, 32100–32113, 2017.
50. Orefice M., Audoor H., Li Z., Binnemans K., Solvometallurgical Route for the Recovery of Sm, Co, Cu and Fe from SmCo Permanent Magnets, Separation and Purification Technology, 219, 281–289, 2019.
51. Dewulf B., Riaño S., Binnemans K., Separation of Heavy Rare-Earth Elements by Non-Aqueous Solvent Extraction: Flowsheet Development and Mixer-Settler Tests, Separation and Purification Technology, 290, 120882, 2022.
52. Vijayan S.K., Sahajwalla V., Bhattacharya S., Insights into the Options of Energy and Metal Recovery from Automotive Shredder Residue: A Review, Resources, Conservation and Recycling Advances, 15, 200097, 2022.
53. Kopkova E.K.K., Shchelokova E.A.A., Gromov P.B.B., Processing of Titanomagnetite Concentrate with a Hydrochloric Extract of N-Octanol, Hydrometallurgy, 156, 21–27, 2015.
54. Akcil, A., Akhmediyeva, N., Abdulvaliyev, R., Abhilash, & Meshram, P., Overview on Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 39, 145–151, 2018.
55. Avdibegović D., Binnemans K., Separation of Scandium from Hydrochloric Acid-Ethanol Leachate of Bauxite Residue by a Supported Ionic Liquid Phase, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59, 15332–15342, 2020.
56. Borra C.R., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T., Leaching of Rare Earths from Bauxite Residue (Red Mud), Minerals Engineering, 76, 20–27, 2015.
57. Davris P., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I., Selective Leaching of Rare Earth Elements from Bauxite Residue (Red Mud), Using a Functionalized Hydrophobic Ionic Liquid, Hydrometallurgy, 164, 125–135, 2016.
58. Borra C.R., Mermans J., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T., Selective Recovery of Rare Earths from Bauxite Residue by Combination of Sulfation, Roasting And Leaching, Minerals Engineering, 92, 151–159, 2016.
59. Avdibegović D., Binnemans K., Separation of Scandium from Hydrochloric Acid-Ethanol Leachate of Bauxite Residue by a Supported Ionic Liquid Phase, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59, 15332–15342, 2020.
60. Spathariotis S., Peeters N., Ryder K.S., Abbott A.P., Binnemans K., Riaño S., Separation of Iron(III), Zinc(II) and Lead(II) from a Choline Chloride-Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent by Solvent Extraction, RSC Advances, 10, 33161–33170, 2020.
61. Palden T., Regadio M., Binnemans K., Selective Solvometallurgical Leaching of Lead and Zinc from Jarosite Residues from the Zinc Industry, In Proceedings of the 4th International Symposium on Enhanced Landfill Mining (ELFM IV), Mechelen-Belçika, 133-136, 5-6 Şubat 2018.
62. Rodriguez N., Machiels L., Onghena B., Spooen J., Binnemans K., Selective Recovery of Zinc from Goethite Residue in the Zinc Industry Using Deep-Eutectic Solvents, RSC Advances, 10, 7328–7335, 2020.