T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ENDÜSTRİYEL ATIKSU ve ÇAMURLARINDAN NADİR, DEĞERLİ ve KRİTİK METALLERİN GERİ KAZANILMASI İÇİN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI

Ömer Yasin BALIK

DANIŞMAN
Prof. Dr. Serdar AYDIN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği, Doktora Programı

Temmuz, 2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Ömer Yasin BALIK tarafından, **Prof. Dr. Serdar AYDIN** danışmanlığında hazırlanan **"ENDÜSTRİYEL ATIKSU ve ÇAMURLARINDAN NADİR, DEĞERLİ ve KRİTİK METALLERİN GERİ KAZANILMASI İÇİN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **22/07/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Serdar AYDIN İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Gamze VARANK Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Ömer Yasin BALIK

Bu tezi, hayatım boyunca bana sevgisiyle yol gösteren ve hatırası her daim yüreğimde olan sevgili babama; sabrı, anlayışı ve desteğiyle her zaman yanımda olan canım eşime; varlıklarıyla bana güç veren sevgili kızlarıma ve dualarıyla beni her daim koruyan kıymetli annem ve kardeşime ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

ENDÜSTRİYEL ATIKSU ve ÇAMURLARINDAN NADİR, DEĞERLİ ve KRİTİK METALLERİN GERİ KAZANILMASI İÇİN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi çalışmam boyunca bana desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden ve değerli tavsiyelerinden faydalandığım çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Serdar AYDIN' a katkılarından ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve donanımları ile tezime katkıda bulunan, deneysel çalışmalarımda bana yol gösteren, çalışmamı tamamlamam için beni cesaretlendiren çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN, Prof. Dr. Gamze VARANK, Prof. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ ve Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ' e; laboratuvar çalışmalarımda teknik destek sağlayan Çevre Endüstriyel Analiz Laboratuvarı yönetici ve çalışanlarına; numunelerin temininde firma yetkilileri ile iletişim kurulmasında katkıda bulunan değerli arkadaşlarım Yusuf Ufuk ÜNAL ve Yasemin ÇELİK' e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca sahip olduğum teknik bilgi ve deneyimin temellerini oluşturmamda büyük katkıları bulunan, bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen Sayın Prof. Dr. Aysun YILMAZ ve Doç. Dr. Hakan DULKADİROĞLU; sabır, anlayış ve sevgileriyle bana güç veren değerli eşim, sevgili kızlarım ve ailemin desteklerinin benim için daima kıymetli olacağını belirtmek isterim.

Temmuz 2025 Ömer Yasin BALIK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xiii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xvi**
ÖZET ..... **xix**
ABSTRACT ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **7**
2.1. NADİR, DEĞERLİ VE KRİTİK METALLER 7
2.2. GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ 8
2.3. DEĞERLİ, NADİR VE KRİTİK METAL ÖZELİNDE GERİ KAZANIM ÖRNEK ÇALIŞMALARI 11
3. YÖNTEM **21**
3.1. ÖRNEKLEME VE ÖRNEK KARAKTERİZASYONU 21
3.1.1. 1 ve 4 Numaralı Numuneler (N1 ve N4) 21
3.1.2. 2 ve 7 Numaralı Numuneler (N2 ve N7) 22
3.1.3. 3 Numaralı Arıtma Çamuru Numunesi (N3) 22
3.1.4. 5 ve 6 Numaralı Arıtma Çamuru Numuneleri (N5 ve N6) 23
3.2. KULLANILAN CİHAZ VE MALZEMELER 24
3.2.1. Vakumlu Evaporasyon Sistemi 24
3.2.2. ICP-MS Sistemi 25
3.2.3. pH metre, Etüv, Terazi, Santrifüj, Isıtıcı, Ultrasonik Banyo, Filtre Kağıdı 26
3.3. KİMYASAL MADDELER 28
3.3.1. pH Kalibrasyon Çözeltileri 28
3.3.2. Sülfürik Asit, %98 - Merck 112080 28

3.3.3. Hidrojen Peroksit, %30 – Merck 107209 28
3.3.4. Okzalik Asit Dihidrat – Merck 100492 28
3.3.5. Hidroklorik Asit, %37 – Merck 100317 28
3.3.6. Sodyum Hidroksit – Merck 106462 28
3.3.7. Sodyum Karbonat – Merck 106392 28
3.3.8. Amonyum Klorür – Merck 101145 28
3.3.9. Sodyum Sülfür Nano Hidrat – Merck 107209 28
3.4. DENEYSEL YÖNTEM 28
3.4.1. Numune Hazırlama İşlemleri 28
3.4.2. Liç Aşaması ve Geri Kazanım/Saflaştırma Yöntemleri 30
3.5. VERİ TOPLAMA 43
3.6. ANALİZ YÖNTEMLERİ 43
3.6.1. Tamamlayıcı Parametreler 43
3.6.2. Metal Analizleri 44
3.6.3. Safsızlık Hesabı ve Değerlendirme 44
4. BULGULAR 45
4.1. ANALİZ SONUÇLARI 45
4.1.1. Ham Numune, Ham Atıksu, Ham Arıtma Çamuru Analiz Sonuçları 45
4.1.2. ÖN ÇALIŞMA İÇİN METAL ANALİZ SONUÇLARI (Numune-1, 2, 3) 48
4.1.3. ANA ÇALIŞMA İÇİN METAL ANALİZ SONUÇLARI (Numune-4, 5, 6, 7) 54
4.2. %0,5' İN ÜZERİNDEKİ METALLERE ÖZGÜN BULGULAR 63
4.2.1. ÖN ÇALIŞMALAR 64
4.2.2. ANA ÇALIŞMALAR 72
4.2.3. Sarf Maliyetleri 93
5. TARTIŞMA 95
5.1. ÖN ÇALIŞMALAR İÇİN GENEL DEĞERLENDİRME 95
5.1.1. Yöntem Bazında Aynı Eğilimi Gösteren Metaller 95
5.1.2. Safsızlık/Seçicilik Değerlendirmesi : 97
5.2. ANA ÇALIŞMALAR İÇİN GENEL DEĞERLENDİRME 100
5.2.1. Yöntem Bazında Aynı Eğilimi Gösteren Metaller 100
5.2.2. Safsızlık/Seçicilik Değerlendirmesi : 104
5.2.3. Oluşan Atıkların Değerlendirilmesi 114
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 115
6.1. SONUÇLAR 115
6.1.1. Ön Çalışmalar İçin Sonuçlar 115
6.1.2. Ana Çalışmalar İçin Sonuçlar 115

6.1.3. Metal Bazlı Sonuçlar 119
6.2. ÖNERİLER 121
6.2.1. Liç Normalitesi Seçimi: 121
6.2.2. Yöntem Seçiminde Metal Türüne Göre Önceliklendirme: 121
6.2.3. Çöktürme ve Süzme İşlemi Değerlendirmesi : 123
6.2.4. Sodyum Hidroksit Liçi Uygulamalarında Stabilite: 123
6.2.5. Liç Oranının Optimize Edilmesi: 123
6.2.6. pH Ayarlama Adımlarının Kritik Önemi: 124
6.2.7. Vakumlu Evaporasyon Ön İşlemi : 124
6.2.8. Sodyum İçeriği : 124
6.2.9. Ham numunenin içeriği : 124
6.2.10. Analiz Spektrumunun Genişletilmesi: 125
6.2.11. Maliyet-Performans Değerlendirmesi: 125
6.2.12. Son Ürün Kalitesi ve Kullanımı : 126
6.2.13. Pilot Ölçekli Uygulama Önerisi: 126
KAYNAKLAR 127
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 136
ETİK KURUL İZİN YAZISI 137
KURUM İZNİ YAZILARI 138
ÖZGEÇMİŞ 139

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Avrupa Komisyonu Raporuna Göre Kritik Metaller.....2

Şekil 3.1: Otomotiv Endüstrisi Atıksuları. 21

Şekil 3.2: Maden Endüstrisi Atıksuları.....22

Şekil 3.3: Maden Endüstrisi Artıma Çamuru. 23

Şekil 3.4: Karışık Endüstri Artıma Çamurları. 23

Şekil 3.5: Evaporatör ve Vakum Pompası. 24

Şekil 3.6: Evaporatör Su Toplama Performansı. 25

Şekil 3.7: ICP-MS Cihazı. 26

Şekil 3.8: Çalışmalarda kullanılan pH metre, etüv, analitik terazi, santrifüj, ısıtmalı karıştırıcı, ultrasonik banyo. 27

Şekil 3.9: Ön Çalışmalar için numune hazırlama ve uygulanacak yöntem özeti. 29

Şekil 3.10: Ana Çalışmalar için numune hazırlama ve uygulanacak yöntem özeti. 29

Şekil 3.11: Ön Çalışmalar için uygulanacak yöntem detayları. 30

Şekil 3.12: Ana Çalışmalar için uygulanacak yöntem detayları.....30

Şekil 3.13: N2-Y1-4N-1/20 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün. 33

Şekil 3.14: N3-Y1-4N-1/10 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün. 33

Şekil 3.15: N2-Y2-2N-1/40 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün. 34

Şekil 3.16: N3-Y2-2N-1/20 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün. 34

Şekil 3.17: N2-Y3-5N-1/20 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün. 35

Şekil 3.18: N3-Y3-5N-1/10 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün. 36

Şekil 3.19: N4 için Y4 çalışmasına ait örnek resimler. 38

Şekil 3.20: N5 için Y4 çalışmasına ait örnek resimler. 38

Şekil 3.21: N6 için Y4 çalışmasına ait örnek resimler. 38

Şekil 3.22: N7 için Y4s çalışmasına ait örnek resimler. 38

Şekil 3.23: N4 için Y5 çalışmasına ait örnek resimler. 40

Şekil 3.24: N5 için Y5 çalışmasına ait örnek resimler. 40

Şekil 3.25: N6 için Y5 çalışmasına ait örnek resimler. 40

Şekil 3.26: N7 için Y5s çalışmasına ait örnek resimler. 40

Şekil 3.27: N4 için Y6 çalışmasına ait örnek resimler. 42

Şekil 3.28: N5 için Y6 çalışmasına ait örnek resimler. 42

Şekil 3.29: N6 için Y6 çalışmasına ait örnek resimler. 42

Şekil 3.30: N7 için Y6s çalışmasına ait örnek resimler. 43

Şekil 3.31: Örnek XRF çalışması. 43

Şekil 4.1: N1 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 64

Şekil 4.2: N2 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 65

Şekil 4.3: N2 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na, Ca, Mg, K hariç). 66

Şekil 4.4: N3 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 68

Şekil 4.5: N3 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na, Ca, Mg, K hariç). 70

Şekil 4.6: N4-Y4 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 72

Şekil 4.7: N4-Y5 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 74

Şekil 4.8: N4-Y6 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 76

Şekil 4.9: N5-Y4 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 78

Şekil 4.10: N5-Y5 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 80

Şekil 4.11: N5-Y6 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 81

Şekil 4.12: N6-Y5 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 82

Şekil 4.13: N6-Y6 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 83

Şekil 4.14: N7-Y4s için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 84

Şekil 4.15: N7-Y5s için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 86

Şekil 4.16: N7-Y6s için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç). 88

Şekil 4.17. 3 Farklı Çalışma Sıcaklıkları İçin Toplanan Distilat ve Elektrik Tüketimi İlişkisi (3955 ± 50 ml distilat toplanması için).....93

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Değerli ve Nadir Metallerin Sınıflandırılması. 2

Tablo 1.2. Kritik Hammaddeler. 2

Tablo 1.3: Değerli Metallerin Uygulama Alanları. 3

Tablo 1.4: Geleneksel cevher madenciliği ve kentsel madencilikte bazı nadir metallerin karşılaştırmalı içerikleri ve uygulama alanları. 4

Tablo 1.5: Bazı kritik metallerin kullanım alanları. 4

Tablo 1.6: Bazı kritik metaller tedarik eden ana tedarikçi ülkeler. 4

Tablo 2.1: Platin grubu metallerin kullanım alanları. 7

Tablo 2.2: Öne çıkan geri kazanım çalışmaları. 20

Tablo 3.1: Evaporatör ve Vakum Pompasının Özellikleri. 24

Tablo 3.2: Yöntem 4/4s için beklenen metal davranışları. 37

Tablo 3.3: Yöntem 5/5s için beklenen metal davranışları. 39

Tablo 3.4: Yöntem 6/6s için beklenen metal davranışları. 41

Tablo 3.5: Tamamlayıcı parametreler için analiz yöntemleri. 44

Tablo 4.1: Otomotiv Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu. 45

Tablo 4.2: Maden Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu. 46

Tablo 4.3: Arıtma çamurları ve atıksulardan vakumlu evaporasyon ile elde edilen çamurların karakteristiği. 47

Tablo 4.4: N1’ e ait Y1 ve Y2 çalışma sonuçları. 48

Tablo 4.5: N1’ e ait Metallerin Oranı (Na hariç). 49

Tablo 4.6: N2’ ye ait Y1, Y2 ve Y3 çalışma sonuçları. 50

Tablo 4.7: N2’ ye ait Metallerin Oranı (Na hariç). 51

Tablo 4.8: N3’ e ait Y1, Y2 ve Y3 çalışma sonuçları. 52

Tablo 4.9: N3’ e ait Metallerin Oranı (Na hariç).....53
Tablo 4.10: N4’ e ait Y4, Y5 ve Y6 çalışma sonuçları. 54
Tablo 4.11: N4’ e ait Metallerin Oranı (Na hariç).....55
Tablo 4.12: N5’ e ait Y4, Y5 ve Y6 çalışma sonuçları. 56
Tablo 4.13: N5’ e ait Metallerin Oranı (Na hariç).....58
Tablo 4.14: N6’ ya ait Y4, Y5 ve Y6 çalışma sonuçları. 59
Tablo 4.15: N6’ ya ait Metallerin Oranı (Na hariç).....60
Tablo 4.16: N7’ ye ait Y4s, Y5s ve Y6s çalışma sonuçları.....61
Tablo 4.17: N7’ ye ait Metallerin Oranı (Na hariç).....62
Tablo 4.18: Numune-1 için bulguların özeti. 65
Tablo 4.19: Numune-2 için bulguların özeti. 66
Tablo 4.20: Numune-2 için bulguların özeti (Ca, Mg, K devre dışı bırakıldığında).....68
Tablo 4.21: Numune-3 için bulguların özeti. 69
Tablo 4.22: Numune-3 için bulguların özeti (Ca, Mg, K devre dışı bırakıldığında).....71
Tablo 4.23: Numune-4, Yöntem-4 için bulguların özeti. 74
Tablo 4.24: Numune-4, Yöntem-5 için bulguların özeti. 75
Tablo 4.25: Numune-4, Yöntem-6 için bulguların özeti. 77
Tablo 4.26: Numune-5, Yöntem-4 için bulguların özeti. 80
Tablo 4.27: Numune-5, Yöntem-5 için bulguların özeti. 81
Tablo 4.28: Numune-5, Yöntem-6 için bulguların özeti. 82
Tablo 4.29: Numune-6, Yöntem-5 için bulguların özeti. 83
Tablo 4.30: Numune-6, Yöntem-6 için bulguların özeti. 84
Tablo 4.31: Numune-7, Yöntem-4s için bulguların özeti.....86
Tablo 4.32: Numune-7, Yöntem-5s için bulguların özeti.....87
Tablo 4.33: Numune-7, Yöntem-6s için bulguların özeti.....89
Tablo 4.34: Numune-4 için sarf miktarları.....90
Tablo 4.35: Numune-5 için sarf miktarları.....90

Tablo 4.36: Numune-6 için sarf miktarları. 91

Tablo 4.37: Numune-7 için sarf miktarları. 92

Tablo 4.38: Atıksular için Gerçekleştirilen Vakumlu Evaporasyon Çalışmasının Toplam Enerji Tüketimi. 92

Tablo 4.39: Sarf Maliyet Hesaplamaları İçin Veriler. 94

Tablo 5.1: Ön Çalışmalar için yöntem bazında aynı eğilimi gösteren metaller. 97

Tablo 5.2: Ön Çalışmalar için safsızlık/seçicilik değerlendirmesi. 100

Tablo 5.3: Ana Çalışmalar için yöntem bazında aynı eğilimi gösteren metaller. 103

Tablo 5.4: Ana Çalışmalar için safsızlık/seçicilik değerlendirmesi. 113

Tablo 6.1: Ana Çalışmalar için sonuçlar. 118

Tablo 6.2: Ön ve Ana Çalışmalar için Metal Bazlı Öne Çıkan Çıkarımlar. 121

Tablo 6.3: Çinko için özel değerlendirme. 122

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
kg	: kilogram
g	: gram
mg	: miligram
µg	: mikrogram
ml	: mililitre
L	: Litre
Pt-Co	: Platin-Kobalt
rpm	: revolutions per minute (1 dakikadaki dönüş sayısı)
M	: Molar
mV	: milivolt
$NaHSO_3$	: Amonyum bisülfit
NaOH	: Sodyum hidroksit
V_2O_5	: Vanadyum pentoksit
$Fe_3(VO_4)_2$	: Ziminait
$(NH_4)2PdCl_6$	: Amonyum hekzakloropaladat
Na_2CO_3	: Sodyum karbonat
NH_4Cl	: Amonyum klorür
$H_2C_2O_4$	: Okzalik asit
HCl	: Hidroklorik asit
H_2SO_4	: Sülfürik asit
H_3PO_4	: Fosforik asit
NaCl	: Sodyum klorür
APT	: Amonyum paratungstat
Au	: Altın
Ru	: Rutesyum
Rh	: Rodyum
Os	: Osmiyum
Ir	: İridyum

Pt : Platin
In : İndiyum
Ga : Galyum
Ge : Germanyum
Li : Lityum
Ti : Titanyum
V : Vanadyum
Co : Kobalt
Sr : Stronsyum
Ag : Gümüş
Rb : Rubidyum
Pd : Paladyum
Cs : Sezyum
W : Tungsten
Fe : Demir
Cu : Bakır
Mn : Mangan
Ni : Nikel
Al : Alüminyum
Si : Silisyum
Sn : Kalay
Cr : Krom
Mo : Molibden
Zn : Çinko
Pb : Kurşun
As : Arsenik
Be : Berilyum
B : Bor
Ba : Baryum
Tl : Talyum
Th : Toryum
Se : Selenyum
Cd : Kadmiyum
Sb : Antimon

U : Uranyum
Na : Sodyum
Mg : Magnezyum
Ca : Kalsiyum
K : Potasyum
P : Fosfor
S : Kükürt

Kısaltmalar **Açıklama**

N1 : 1 numaralı numune (Otomotiv boyama endüstrisi – Atıksu)
N2 : 2 numaralı numune (Maden endüstrisi – Atıksu)
N3 : 3 numaralı numune (Maden endüstrisi – Arıtma çamuru)
N4 : 4 numaralı numune (Otomotiv noyama endüstrisi – Atıksu)
N5 : 5 numaralı numune (Karışık endüstri – Arıtma çamuru)
N6 : 6 numaralı numune (Karışık endüstri – Arıtma çamuru)
N7 : 7 numaralı numune (Maden endüstrisi – Atıksu)
Y1 : Yöntem 1 (Sülfürik asit liçi)
Y2 : Yöntem 2 (Okzalik asit liçi)
Y3 : Yöntem 3 (Hidroklorik asit liçi)
Y4 : Yöntem 4 (Sülfürik asit liçi)
Y5 : Yöntem 5 (Sodyum Hidroksit liçi)
Y6 : Yöntem 6 (Hidroklorik asit liçi)
Y4s, Y5s, Y6s : Yöntem 4, 5 ve 6 için Sülfür ilavesi ile yapılan çalışmalar
SM : Standart Methods
EPA : U.S. Environmental Protection Agency
ISO : International Organization for Standardization
TS : Türk Standartları
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TKN : Toplam Kjeldahl Azotu
AKM : Askıda Katı Madde
XRF : X-Işını Floresans Spektrometresi
ICP-MS : İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
NTE : Nadir Toprak elementleri
SCR : Seçici katalitik indirgeme

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ENDÜSTRİYEL ATIKSU ve ÇAMURLARINDAN NADİR, DEĞERLİ ve KRİTİK METALLERİN GERİ KAZANILMASI İÇİN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI

Ömer Yasin BALIK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği, Doktora Programı

Danışman : Prof. Dr. Serdar AYDIN

Endüstriyel atıksular ve çamurlar, toksik metaller içermekte olup su ekosistemlerine ve içme suyu kaynaklarına zarar verir. Metallerin geri kazanımı hem kirliliği önler hem de doğal kaynakların korunmasına katkı sağlar. Ayrıca yeni metal üretimine kıyasla ekonomik olup hammadde bağımlılığını azaltır.

Bu çalışmada, endüstriyel atıksu ve çamurlardan nadir, değerli ve kritik metallerin geri kazanımı incelenmiştir. Literatür değerlendirmeleri ile birlikte, iki otomotiv ve iki maden endüstrisi atıksuyu ile üç farklı arıtma çamuru üzerinde pratik çalışmalar yapılmıştır. Atıksular vakumlu evaporatör ile konsantre edilip yoğunlaştırılmış, elde edilen çamur ve ham numuneler analiz edilmiştir.

Üç arıtma çamuru ve dört evaporasyon çamuru için altı farklı hidrometalurjik yöntem uygulanmıştır. Çalışmalar ön ve ana çalışmalar olarak iki gruba ayrılmıştır. Ön çalışmalarda sülfürik asit, okzalik asit ve hidroklorik asit liçi sonrasında pH ayarlamaları ve buharlaştırma yapılmıştır. Ana çalışmalarda okzalik asit yerine NaOH kullanılmış, pH aralıkları değiştirilmiş ve ikinci kademe çöktürme basamağı eklenmiştir.

Yöntemler arasında liç çözeltisi, çözelti normalitesi, çöktürme uygulanan pH seviyeleri ve liç katı/sıvı oranları farklılık göstermektedir. Numune-7'de gümüş geri kazanımı için ek olarak sodyum sülfür kullanılmıştır.

Analizlerde ön çalışmalarda 35, ana çalışmalarda 38 metal değerlendirilmiştir. Uygulanan yöntemler sonrasında son nihai katı çöktürme ürünü geri kazanım için değerlendirilmiştir. HCl liçinin Ag, Cu ve Mn gibi metallerin saflığını artırırken, istenmeyen safsızlıkları azaltmada etkili olduğu görülmüştür. 1N H_2SO_4 liçi ile daha kontrollü çökelme sağlanmış, yüksek normalitelerde ise seçicilik kaybı gözlenmiştir. NaOH liçi proses stabilitesi sunmasına rağmen her numunede yüksek verim sağlamamıştır. Okzalik asit, karmaşık numuneler için yetersiz bulunmuştur. Zn, genel olarak artış eğiliminde olup en önemli safsızlık olarak belirlenmiştir. Katı/sıvı oranı olarak 1/7,5 tercihi daha yüksek metal konsantrasyonu sağlamıştır. Dezavantajı yüksek katı oranı nedeniyle liç aşamasında katı faz yoğunlaşmasına sebep olabilmesidir. Ham numunelerdeki yağ içeriğinin de çalışmalarda belirsizliğe neden olduğu görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar, laboratuvar ölçeğinde başarılı yöntemlerin pilot tesis uygulamalarına yönelik yol gösterici veriler sunmaktadır. ⎦

Temmuz 2025 , ⎡161⎤ sayfa.
Anahtar kelimeler: ⎡ Hidrometalurji, Arıtma Çamuru, Endüstriyel Atıksu, Geri Kazanım, Nadir, Değerli ve Kritik Metaller ⎦

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

INVESTIGATION of VARIOUS METHODS FOR RECOVERY of RARE, PRECIOUS and CRITICAL METALS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER and SLUDGES

Ömer Yasin BALIK

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Environmental Engineering, PhD Programme

Supervisor : Prof. Dr. Serdar AYDIN

Industrial wastewaters and sludges contain toxic metals that harm aquatic ecosystems and drinking water sources. Recovering metals not only prevents pollution but also contributes to the conservation of natural resources. Additionally, it is more economical compared to new metal production and reduces dependence on raw materials.

In this study, the recovery of rare, valuable, and critical metals from industrial wastewater and sludge was investigated. Alongside literature reviews, practical studies were conducted on two automotive and two mining industry wastewaters, as well as three different treatment sludges. The wastewaters were concentrated and dewatered using a vacuum evaporator, and the resulting sludge and raw samples were analyzed.

Six different hydrometallurgical methods were applied to three treatment sludges and four evaporation sludges. The studies were divided into preliminary and main experiments. In the preliminary tests, sulfuric acid, oxalic acid, and hydrochloric acid leaching were followed by pH adjustments and evaporation. In the main experiments, NaOH was used instead of oxalic acid, pH ranges were modified, and a second-stage precipitation step was added.

The methods differed in leach solution type, solution normality, pH levels for precipitation, and solid/liquid ratios. In Sample-7, sodium sulfide was additionally used for silver recovery.

In the analyses, 35 metals were evaluated in the preliminary tests and 38 in the main experiments. After the applied methods, the final solid precipitation product was assessed for recovery potential. HCl leaching was found to be effective in increasing the purity of metals such as Ag, Cu, and Mn, while reducing unwanted impurities. With 1N H_2SO_4 leaching, more controlled precipitation was achieved, while higher normalities resulted in loss of selectivity. NaOH leaching offered process stability but did not yield high recovery in every sample. Oxalic acid was found insufficient for complex samples. Zn generally showed an increasing trend and was identified as the main impurity. A solid/liquid ratio of 1/7.5 yielded higher metal concentrations; however, its disadvantage was the potential dehydration during the leaching stage due to the high solid content. The oil content in raw samples was also found to cause uncertainty in the experiments.

The results obtained provide guiding data for scaling successful laboratory methods to pilot plant applications.

July 2025, 161 pages.
Keywords: Hydrometallurgy, Sewage Sludge, Industrial Wastewater, Recovery, Rare, Precious and Critical Metals

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve yüksek miktarda katı atık üreten hızlı sanayileşmeye bağlı oluşan enerji krizi ve çevresel bozulmanın 21. yüzyılın karşılaştığı yükselen sorunların başında geldiği bilinmektedir (Pujara ve diğ., 2020). Sanayileşmeye bağlı olarak tüm dünyada yaşanan hızlı ekonomik büyüme ile birlikte nüfus artışı, hem temiz hem de güvenli su ihtiyacına sürekli artan bir talep getirmiştir (Ebenstein, 2012). Enerji teknolojilerindeki değişim, yaşamın çeşitli alanlarında elzem olan artan enerji taleplerinin üstesinden gelmek için öncelikle yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarına doğru yönelmektedir (İlyas ve diğ., 2020a). Sürdürülebilir kaynak yönetimi, düzenli depolama birikiminin azaltılmasını ve atık yeniden kullanımının, geri dönüşümünün ve enerji içeriğinden faydalanmanın geliştirilmesini gerektirir (Nobre ve diğ., 2019).

Geniş yelpazedeki su kirleticileri arasında, özellikle madencilik sektöründeki endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan işlenmiş atık sular, çevre kirliliğine ve insan sağlığını bozan çeşitli etkilere büyük ölçüde katkıda bulunmuştur (Wang ve diğ., 2008; Odiyo ve diğ., 2012). Bu zararlı etkiler, deşarj edilen suda madenden çıkarılan metallerin önemli ölçüde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, çeşitli değerli metal madenciliğinden kaynaklanan işlenmiş atık suyun toksikolojik etkilerine yapılan son vurgu küresel bir endişe yaratmıştır (Birungi ve diğ., 2020). Genel olarak, bu metallere yönelik vurgu ve talep, ekonomik değerlerine ve bunlardan elde edilebilecek yüksek değerli ürünlere dayanmaktadır (Chen ve diğ., 2021).

Modern ve ileri teknolojideki kullanım amaçlarından dolayı, değerli metallerin kullanımına bağlı olarak, bu metallere olan talep de günden güne artmaktadır. Talebin artmasıyla birlikte, mineral stokları da azalmaya başlamıştır. Bu sorunun çözümüne istinaden, değerli metallerin atık sulardan ve atık çamurdan geri kazanımı çalışmaları önemli derecede ilgi odağı olmuştur. (Ramesh ve diğ., 2008).

Tablo 1.1' den de görülebileceği gibi değerli metaller Au, Ag, platin grubu metalleri (Ru, Rh, Pd, Os, Ir ve Pt) içermektedir. Nadir metaller ise nadir hafif metaller, nadir refrakter metaller, nadir dağınık metaller, nadir toprak metalleri ve nadir radyasyon metalleri olarak ayrılmaktadır. Değerli metaller Au ve Ag' nin rezervleri Çin' de bol miktarda bulunmakta olup dünyada sırasıyla sekizinci ve altıncı sırada yer almaktadır (Zhou ve diğ., 2002; Pirajno ve Bagas, 2002).

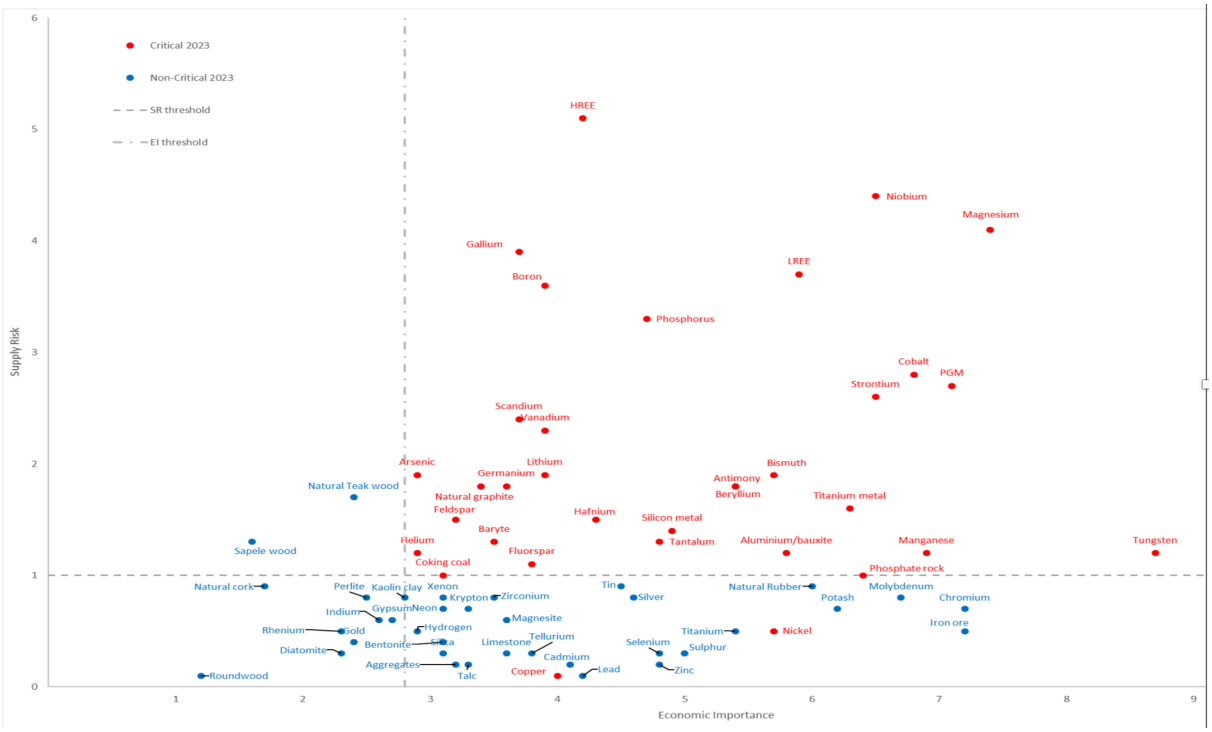
Tablo 1.1. Değerli ve Nadir Metallerin Sınıflandırılması.

Kategori	Metaller	Karakteristik
Değerli metaller	Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Os, Ir, Ru	Doğal ortamda düşük içerik, yüksek fiyat; çoğu yan ürünlerden geri kazanılır
Nadir hafif metaller	Li, Rb, Cs, Be	Küçük özgül ağırlık ve yüksek kimyasal aktivite
Nadir ve refrakter metaller	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W	Daha yüksek erime noktası, genellikle bileşiklerin indirgenmesi ile elde edilir
Nadir ve dağınık metaller	Ga, In, Tl, Ge, Re, Se, Te	Doğal ortamda düşük içerik; çoğu diğer minerallerde bulunur; yan ürünlerden geri kazanılması gerekir

Tablo 1.2 ve Şekil 1.1' de Avrupa Birliği' nin değerlendirmesine göre kritik hammaddeler belirtilmiştir. Bu liste, AB'nin sanayi ve stratejik çıkarları için yüksek ekonomik öneme sahip ve tedarik riski yüksek olan malzemeleri içerir. Bakır ve nikel kriter eşiklerini karşılamamasına rağmen Stratejik Hammadde olarak listelere dahil edilmiştir (European Commission, 2023).

Tablo 1.2. Kritik Hammaddeler.

2023 ve 2020'de kritik hammaddeler	2023'te kritik hammadde, 2020'de değil
Alüminyum/boksit, antimuan, barit, berilyum, bizmut, borat, kobalt, kok kömürü, florspar, galyum, germanyum, hafniyum, HREE (Ağır NTE), lityum, LREE (Hafif NTE), magnezyum, doğal grafit, niyobyum, fosfat kayası, fosfor, PGM (platin grubu), skandiyum, silisyum metali, stronsyum, tantalyum, titanyum metali, tungsten, vanadyum	Arsenik, feldspat, helyum, manganez, bakır, nikel



Şekil 1.1: Avrupa Komisyonu Raporuna Göre Kritik Metaller.

Değerli metaller için başlıca uygulama alanları Tablo 1.3' de listelenmiştir. Au, Ag, Pt ve Pd esas olarak kuyumculuk ve elektronikte kullanılmaktadır. Bu tür metaller elektronik endüstrisinde, bağlantıların elektrik iletkenliğini artırmak için baskılı devre kartlarının üretim sürecinde karışık bir macun olarak kullanılır (Huang ve diğ., 2009; Akcil ve diğ., 2015). Otomobil katalitik konvertörlerindeki Pt, Pd ve Rh, karbonmonoksit, hidrokarbonlar ve azotoksiti etkin bir şekilde gidermek için aktif bileşenler olarak katkılanarak %99' luk bir giderim oranı elde edilir (Kim ve diğ., 2000). Platin grubu metaller benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle cam, seramik, petrol ve farmasötikler gibi çeşitli endüstriyel ürünlerde ve kimyasal reaktiflerde kullanılmaktadır (Glaister ve Mudd, 2010). Bununla birlikte, bu metallerin doğal rezervleri azdır ve geniş bir alana dağılmıştır: Platin grubu metallerin toplam küresel rezervleri sadece 31.000 ton civarındadır. Bunlardan Pt' nin toplam rezervi sadece 14.000 ton olup, mevcut ve beklenen talepleri karşılamak için yeterli değildir (Xiao ve Laplante, 2004).

Tablo 1.3: Değerli Metallerin Uygulama Alanları.

Uygulama Alanı	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Kuyumculuk	x	x	x	x			
Katalizör		x	x	x	x	x	x
Kimya			x	x	x		
Elektronik	x	x	x	x	x	x	x
Yakıt hücreleri			x	x	x		
Cam, seramik			x		x		
Sağlık/Diş Hekimliği	x	x	x	x		x	
Yağ		x	x				
İlaç	x		x	x			x
Fotovoltaik		x					x
Süperalaşım	x		x				x

Nadir metal rezervleri geniş bir alana dağılmış olup, doğal olarak oluşma oranları düşüktür; çoğu diğer minerallerin içinde bulunur ve yan ürünlerden geri kazanılmaları gerekir. Bununla birlikte, bilimsel ve teknolojik gelişmede önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, Li, In, Ga, Ge, Mo, W, V, vb. yüksek kaliteli, yüksek talep gören endüstriyel ürünlerin (LCD paneller, TV'ler, süper iletken bobinler vb.), endüstriyel üretim malzemelerinin (çelik, atom fırınları vb.) ve üretilen ev eşyalarının (çakmaklar, cam eşyalar, otomobiller vb.) vazgeçilmez bileşenleridir (Muchova ve diğ., 2008). Bazı nadir metallerin uygulama alanları Tablo 1.4’ te gösterilmektedir (Duan ve diğ., 2016; Scrosati ve Garche, 2010; Guo ve diğ, 2015; Alfantazi ve Moskalyk, 2003).

Tablo 1.4: Geleneksel cevher madenciliği ve kentsel madencilikte bazı nadir metallerin karşılaştırmalı içerikleri ve uygulama alanları.

Nadir metal	Geleneksel olarak çıkarılan cevher, %	Kentsel Madenler, %	Uygulama Alanları	Bilinen rezervler, ton
Li	$6,5x10^{-3}$	1-6	Seramik, cam, bataryalar, nükleer endüstri	39,78 milyon
In	$1x10^{-5}$	0,5-5	LCD televizyon ve monitörler, dizüstü bilgisayarlar ve PV hücreleri	5 milyon
Ga	$1,5x10^{-3}$	-	Yarı iletkenler, fotovoltaikler, yakıt hücreleri ve alaşımlar	1 milyon
Ge	$7x10^{-5}$	-	Optik fiber, kızılötesi fiber, polimerizasyon katalizörleri	8.600
Mo	$1,1x10^{-4}$	10-30	Elektrikli ve elektronik ürünler, farmasötikler, HDS katalizörleri	19,4 milyon
W	$1x10^{-3}$	-	Semente karbür, kimyasal katalizörler	3,3 milyon
V	1,8	1-12	Çelik endüstrisi, havacılık, HDS katalizörleri	63 milyon

Farklı bir kaynağa göre kritik metallerin kullanım alanları da Tablo 1.5' te verilmiştir (U.S. Geological Survey, 2025).

Tablo 1.5: Bazı kritik metallerin kullanım alanları.

Kritik metal	Kullanıldığı alan
Al	Metalurji ve ekonominin birçok sektörü
Sb	Alev geciktiriciler ve kurşun-asit piller
As	Pestisitler ve yarı iletkenler
Be	Havacılık ve savunma
Bi	Tıp, metalurji ve atom araştırmaları
Cs, Rb	Araştırma ve geliştirme
Cr, Mg, Sn, W, Zn	Metalurji
Co, Mn, Ni	Piller ve metalurji
Li	Piller
Pd, Pt	Katalitik konvertörler ve katalizörler
Ta	Kondansatörler ve metalurji
Ti	Metalurji ve pigmentler
V	Piller, katalizörler ve metalurji
Zr	Metalurji ve nükleer

Kritik hammaddelerin başlıca tedarikçi ülkeleri Tablo 1.6' da verilmiştir (European Commission, 2023).

Tablo 1.6: Bazı kritik metaller tedarik eden ana tedarikçi ülkeler.

Kritik metal	Ana Tedarikçi	Paylaşım, %
Al	Avusturalya	28
Sb	Çin	56
As	Çin	44
Be	Amerika	67
Bi	Çin	70
B	Türkiye	48
Co	Demokratik Kongo Cumhuriyeti	63
Cu	Şili	28
Li	Çin	56

Tablo 1.6 (devam)

Mg	Çin	91
Mn	Güney Afrika	29
Ni	Çin	33
Pd	Rusya	40
P	Çin	79
Pt	Güney Afrika	71
Si	Çin	76
St	İran	37
Ta	Demokratik Kongo Cumhuriyeti	35
Ti	Çin	43
W	Çin	86
V	Çin	62

Değerli ve nadir metal geri kazanımı için geleneksel geri dönüşüm teknolojileri iki ana adıma ayrılmaktadır. Birincisi mekanik-fiziksel ön işlemle metal içeriğinin zenginleştirilmesi ve ikinci olarak piro-/hidro/biyo-metalurjik yöntemlerle metallerin geri kazanılması için ekstraksiyon ve rafinasyon. Pirometalurjik süreçte, yüksek dağılım derecesi ve düşük metal konsantrasyonları nedeniyle çoğu metali geri kazanmak zordur. Bu nedenle, son yıllarda, atık malzemelerden değerli metallerin yanı sıra nadir metallerin de geri kazanılması için hidrometalurjik proseslere büyük önem verilmiştir (Tuncuk ve diğ., 2012).

Hidrometalurjik prosesler genellikle fiziksel zenginleştirme (manyetik, yerçekimi ile, elektrostatik ve flotasyon prosesleri), kavurma, liç (kimyasal prosesler), ayırma (solvent ekstraksiyonu, iyon değişim, çöktürme vs.), saflaştırma ve kazanma basamaklarını içermektedir (İsmail ve diğ., 2019). Hidrometalurjik proses ayrıca elde edilen bileşenlerinin saflıklarının yüksek olmasından dolayı daha etkin bir ayırma yöntemi olarak görülmektedir (Sayilgan ve diğ., 2009; Bartolozzi, 1990).

Bu çalışmanın amacı;

- “Gerçek” endüstriyel atıksu ve arıtma çamurları ile çalışmalar yaparak geri kazanım ve cevher zenginleştirmeye uygun son ürün eldesi için yöntem belirlenmesi,
- Hidrometalürji çalışmaları sonrasında elde edilen nihai ürünler için geniş kapsamlı bir metal grubu analizi,
    - Nadir, Değerli ve Kritik Metaller :
        - Ag (değerli)

        - Rb, Cs, Mo, Tl, Se (nadir);
        - Pt, Pd (değerli ve kritik);
        - Li, Be, Ti, V, W (nadir ve kritik);
        - Al, Sb, B, Co, Mg, P, Si, Sr, As, Mn (kritik);
        - Cu, Ni (stratejik hammaddeler);
    - Yaygın ve İkincil Metaller :
        - Th, Cd, Fe, Sn, Cr, Zn, Pb, Ba, Na, Ca, K, S, U

- Yöntemler için maliyet karşılaştırması,
- Daha çok sentetik ve/veya belirli ürün grupları için belirtilen literatür bilgilerini endüstriyel atıksu ve artıma çamurları için bir araya getirerek bir çalışmada değerlendirmektir.

Bu kapsamda dört adet atıksu ve üç adet arıtma çamuruna altı farklı hidrometalurjik süreç uygulanmıştır. Atıksulardan arıtma çamuru elde etmek için vakumlu evaporasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede hem tekrar kullanılabilir su elde edilmesi mümkün olmuş hem de hidrometalurji ile metal geri kazanımı işlemi gerçekleştirilebilecek konsantre çamur elde edilmiştir. Hem arıtma çamuru hem de atıksulardan elde edilmiş konsantre çamurlar için kurutma/su uzaklaştırma işlemi etüvde gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen analiz sonuçları literatür çalışmaları ile desteklenerek uygulanan hidrometalurjik süreçlerin hangi metaller için verimli hangi metaller için verimsiz olduğu yorumlanacaktır. Hidrometalurjik süreçlerin endüstriyel atıksulara ve çamurlarına uygulanabilirliği hakkında bilimsel çalışmalara katkıda bulunmak temel hedeftir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. NADİR, DEĞERLİ VE KRİTİK METALLER

Nadir ve değerli metaller (RPM'ler), hem nadir metalleri (RM'ler) hem de değerli metaller (PM'ler), genellikle doğal ortamda nadir bulunan, geniş çapta dağılmış ve çıkarılması zor olan metalik mineral kaynaklarını ifade eder. Yine de RPM'ler, yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci, korozyon direnci, iyi iletkenlik, yüksek sıcaklık termoelektrik, sıcaklık direnç katsayısının kararlılığı özellikleri gibi mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı makine, enerji, havacılık ve kimya endüstrisi gibi alanlarda geniş kapsamlı uygulama alanı göstermiştir (Wang ve diğ., 2017).

Platin grubu metaller bazı eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Çevresel etkilere ek olarak korozif asit ve bazlara karşı inert davranışlarından dolayı asal metal olarak adlandırılabilmektedirler. Genellikle düşük reaktivite özellik gösterirler. Korozyon dirençleri çok yüksektir. Bu metaller neredeyse hiç oksitlenmezler. Erime sıcaklıkları yüksektir ve kolay şekil alabilirler. Yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip olan platin, paladyum ve rodyum metali işlenebilir yapıdadır. Platin ve paladyum kral suyunda (altın suyu) çözünürken rodyum, rutenyum, iridyum ve osmiyum nispeten inerttir. Fakat güçlü, alkali oksitleyici ajanlar yardımıyla çözünebilirler. Sodyum, fosfor, silis, arsenik, antimon ve kurşun gibi ergimiş metal ve yarı metallerde çözünürler. Platin grubu metallerin kullanım dağılımı Tablo 2.1' de gösterilmiştir (Rao ve Reddi, 2000).

Tablo 2.1: Platin grubu metallerin kullanım alanları.

Kullanım Alanı	Kullanım oranı, %
Otokatalist	60
Kuyumculuk	12
Elektrik	8
Kimyasal	8
Tıp	3
Cam	2
Petrol	1
Diğerleri	6

Paladyum (Pd), bir alaşım bileşeni olarak diş hekimliği endüstrisinde ve kuyumculukta beyazlama maddesi olarak kullanılmaktadır. Yakıt hücreleri platin grubu metallerin gelecekte büyüme göstereceği önemli bir sanayi koludur. Başlıca kullanımı otomobil sektörüdür. Platin

gibi, otokatalik uygulamalarda büyük talep görmektedir ve toplam paladyum kullanımı bu sektör için %65' tir. Otomobil endüstrisi Pt, Pd ve Rh için en büyük tüketici pazarıdır ve bu endüstriden gelen talepler Pt ve Pd' un %35 - 60' ını ve Rh' un yaklaşık %95' ini oluşturmaktadır (Kim ve diğ., 2000).

Avrupa Birliği' nin kritik hammaddelere ilişkin değerlendirme süreci, 2008 tarihli AB Hammadde Girişimi kapsamında başlatılmıştır. Bu politika, AB' nin endüstriyel değer zincirleri ve toplumsal refahı için enerji dışı hammaddelerin güvenliğini sağlamak amacıyla geliştirilmiştir. Temel hedef, hammadde tedarikindeki dışa bağımlılığı azaltmak ve bu amaçla üç stratejik yaklaşımı benimsemektir. Bunlar birincil hammadde tedarikinin çeşitlendirilmesi (AB içinden ve üçüncü ülkelerden), kaynak verimliliği ile döngüsellik yoluyla ikincil hammadde tedarikinin artırılması ve kıt hammaddelere alternatiflerin geliştirilmesidir. AB, bu kapsamda kritik hammaddelerin listesini oluşturmayı ve düzenli olarak güncellemeyi öncelikli eylemlerinden biri olarak belirlemiştir. Bu liste, hammaddelerin ekonomik önemi ve tedarik riski kriterlerine göre belirlenmektedir. AB' de ömrünü tamamlamış ürünlerden en yüksek geri kazanım oranına sahip metal %55 ile bakır (Cu)' dır. Bunu sırasıyla %42 ile tungsten (W) ve %32 ile alüminyum/boksit (Al) takip etmektedir. Antimon (Sb) %28, kobalt (Co) %22, nikel (Ni) %16 ve platin grubu metaller %13 oranlarında geri kazanımla temin edilmekte olup, bu metaller de döngüsel ekonomi açısından stratejik öneme sahiptir. Magnezyum (Mg) %12, manganez (Mn) %9 ve vanadyum (V) %6 gibi diğer metallerin geri kazanım katkısı da dikkat çekicidir. Geri kazanım oranı daha düşük olan metaller arasında doğal grafit %3, helyum ve germanyum %2, titanyum metali %2 ve hafif nadir toprak elementleri %1 ile yer almaktadır. (European Commission, 2023).

2.2. GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ

Değerli ve nadir metallerin geri kazanım yöntemleri için geleneksel süreçler içerisinde piro-metalurji, hidro-metalurji ve biyolojik metalurji teknolojileri yer almaktadır. Bir pirometalurjik işlem genellikle RPM geri kazanımı için kullanılır, ancak gerekli pahalı ekipman küçük ve orta ölçekli işletmelerde kullanımını sınırlandırmıştır. Hidrometalurjik işleme, pirometalurjiye kıyasla yüksek hedef metal seçiciliği ve değerli ve nadir metallerin yüksek geri kazanım verimliliği ile etkili ve kullanımı kolaydır. Bununla birlikte, biyometalurji, düşük maliyeti ve çevre dostu olması nedeniyle, umut vaadeden bir yöntem olarak son dönemlerde değerlendirilmektedir (Wang ve diğ., 2017).

Değerli metallerin geri kazanımında ayrıca çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, elektro kazanım, değerli metalin çöktürülmesi ve filtrasyon, ters osmoz, biyosorpsiyon yoluyla uzaklaştırma ve adsorpsiyon gibi birçok yöntemler de bulunur. Birçok yöntem bulunmasına rağmen bu yöntemlerin kendi içlerinde çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. İyon değiştirme yönteminde kullanılan reçinelerin pahalı olması, değerli metalin çöktürülmesi ve filtrasyonu yönteminde işlem sonrası metalin zor ayrılması ve atık çamur oluşumu, elektro kazanım yönteminin yüksek konsantrasyonlarda etkin olması, ters osmoz yönteminde membran boyutu ve basıncın yüksek olması sebebiyle kontrol zorluğunun bulunması olarak sayılabilir (Akkaya ve Saloğlu, 2016).

Hidrometalurji, değerli ve nadir metalleri ve baz metalleri çözmek için uygun bir süzdürme ajanının seçilmesini ifade eder. Çözeltilerdeki metal iyonları, baz metalleri ayırmak ve değerli metalleri zenginleştirmek için bir ikame çökeltme yöntemi, bir iyon adsorpsiyon yöntemi, bir çözücü ekstraksiyon yöntemi, bir iyon değiştirme yöntemi, elektrokimyasal indirgeme veya diğer işlemlerle ayrıştırılır ve saflaştırılır (Yoo ve diğ., 2009).

Vakum distilasyon yöntemi, deniz suyunun tuzdan arındırılması, biyodizel üretiminde safsızlıkların giderilmesi, metallerin saflaştırılması, organik sentez reaksiyonları ve endüstriyel atıksu arıtımı gibi çeşitli alanlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Özellikle ağır metallerin uzaklaştırılmasına yönelik atıksu arıtma uygulamalarında, öncelikle sıvı faz içerisindeki metal iyonları, yoğun vakum altında gazdan arındırma yoluyla ayrıştırılmakta; ardından kalan sıvı, mekanik buhar rekompresyonu kullanılarak düşük basınç koşullarında damıtılmaktadır. Bu teknik, kimyasal reaktif kullanılmadan gerçekleştirilebilmesi, yüksek verim sunması ve prosesin kontrolünün görece basit olması gibi avantajlara sahiptir.

Vakum distilasyon sistemleri, teorik olarak ek bir ısıtma gereksinimi doğurmamakla birlikte, basıncın hassas kontrolü büyük önem taşır. Aksi halde, bileşiklerin çarpışması, istenmeyen reaksiyonlar veya yeniden oluşum/ayrışma gibi olumsuz durumlar meydana gelebilir. Literatürde, vakum distilasyonunun atıksu arıtımında kullanımıyla ilgili çeşitli çalışmalar bulunmakla birlikte, bu yöntemin atıksudan metal geri kazanımı ve uzaklaştırılması amacıyla uygulanmasına yönelik akademik veri sayısı sınırlıdır. Dolayısıyla, bu yöntemin ağır metal arıtımı özelindeki potansiyelinin ayrıntılı şekilde araştırılması gereklidir. Çalışmada 60°C ve -72 cm Hg vakum koşullarında Cu, Zn, Ni gibi metallerin uzaklaştırılması ve bakır bileşiğinin kristal formda elde edilmesi sağlanmıştır (Hsu ve diğ., 2023).

Bir çalışmada vakum distilasyonu yöntemi, ham nikelin içeriğinde bulunan safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkili bir teknik olarak değerlendirilmiştir. Uygulanan deneysel koşullar altında çeşitli safsızlık elementlerinin uzaklaştırılmasına ilişkin dikkat çekici bulgular elde edilmiştir. Bu kapsamda, vakum evaporasyonun ön işlem olarak entegre edildiği metalurjik yöntemler, hem enerji tüketimini azaltması hem de çevresel etkiler açısından daha sürdürülebilir bir yaklaşım sunması nedeniyle yeşil metalürji teknolojisi kapsamında değerlendirilmiştir.

İncelenen safsızlık elementleri iki grupta sınıflandırılmıştır. Birinci grupta yer alan Co, Sn, Al ve As elementleri için vakum distilasyonu, kısmi fakat sınırlı bir ayrıştırma performansı göstermiştir. İkinci gruptaki Zn, Pb, Cd, Sb, Bi, Mn ve Mg elementleri için ise vakumlu distilasyonun daha etkili sonuçlar verdiği ve bu safsızlıkların yüksek oranda ayrılabildiği belirlenmiştir (Liu ve diğ., 2012).

Vakum altında kaynama noktasının düşürülmesi sayesinde, düşük sıcaklıklarda (30–80 °C) uygulanan vakumlu evaporasyon teknolojileri, özellikle enerji verimliliği ve termal olarak hassas bileşenlerin korunması açısından öne çıkmaktadır. Altieri ve diğ. (2022) çalışmasında, düşük basınç ve düşük sıcaklıkta tasarlanan vakum distilasyon ünitesiyle, organik yüklü gıda endüstrisi atıklarının susuzlaştırılmasında başarılı sonuçlar elde etmiştir. Termal bozunma olmadan konsantre ürün elde edilebilmiştir.

Benzer şekilde, Abu-Zeid ve diğ. (2015) tarafından yapılan derleme çalışması, vakum membran distilasyonu teknolojilerinin düşük sıcaklıklarda su geri kazanımı ve yoğunlaştırmada kullanılabildiğini göstermektedir.

Ayrıca, mekanik buhar tekrar sıkıştırma (MVR) ile entegre edilen düşük sıcaklıklı vakum evaporatörler, 40–60 °C aralığında enerji tüketimini minimize ederek daha sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır. Bu çalışmada, atıksu arıtma tesislerinde kullanılan çürümüş atık buharlaştırma teknolojisinin uygulanması ve optimum performansının elde edilmesi için girdi koşulları optimize edilmiştir. Sıcaklık, basınç ve kütle akış hızı olmak üzere üç girdi parametresi, her biri üç seviyede ele alınmıştır. Sıcaklığın çoklu performans üzerindeki etkisi önemli ölçüde öne çıkmakta ve en fazla katkı sağlamaktadır. Bunu kütle akış hızı ve basınç izlemektedir. Çalışmanın sonucu, incelenen girdi parametreleri aralığında, 80 ℃ sıcaklık, 0,3 bar basınç ve 20 kg/saat kütle akış hızının en uygun kombinasyon olduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışmanın sonuçları, buharlaşma sürecinin verimliliğini ve etkinliğini

artırmaya yardımcı olacak ve döngüsel ekonomi girişimlerini destekleyen iyileştirilmiş çürümüş atık arıtımına yol açacaktır [Khan ve diğ., 2024].

2.3. DEĞERLİ, NADİR VE KRİTİK METAL ÖZELİNDE GERİ KAZANIM ÖRNEK ÇALIŞMALARI

Şelit cevheri ile yapılan bir çalışmada liç işlemi için 1/10 katı sıvı oranı, 8 saatlik liç süresi, 60^0C sıcaklık tercih edilmiştir. Liç çözeltisi 80 gram %98 H_2SO_4, 4 gram %85 H_3PO_4, 5 gram NaCl ve 300 ml sudan oluşmaktadır. Liç işlemi sonrası %20 NH_4Cl ile pH 8,5' a getirildikten sonra süzme işlemi yapılmıştır. Son aşama olarak amonyum hidroksit ile tekrar çözme ve arkasında tekrar süzme işlemi yapılmıştır. Çözelti 200^0C' de buharlaştırıldıktan sonra tungstenli bir ürün olan APT elde edilmiştir (Razavizadeh ve Ershad, 2006).

Bir diğer çalışmada liç işlemi için 2 saatlik liç süresi, 90^0C sıcaklık tercih edilmiştir. Liç çözeltisi H_2SO_4' tür. Süzme ve yıkama işlemi sonrası 12 saat 90^0C' de kurutma gerçekleştirilmiştir. Sonraki aşama olarak 20 gram numuneye 60 ml amonyumlu çözelti ilavesiyle tungsten geri kazanımı gerçekleştirilmiştir (Leiting ve diğ., 2019).

Huo ve diğ. (2015) SCR katalizörü ile yaptıkları çalışmada liç işlemi için 1/5 katı sıvı oranı, optimum şart olarak 120^0C sıcaklık ve 3 saat liç süresi tercih etmiştir. Liç çözeltisi sodyum hidroksittir. Vanadyum ve tungstenin verimli çözünmesi bu çalışma yöntemi ile sağlanmıştır.

SCR katalizörü ile yapılan çalışmada liç işlemi için 1/25 katı sıvı oranı, 70^0C sıcaklık ve 30 dakika liç süresi tercih etmiştir. Liç çözeltisi 2M amonyum karbonat, 1,5M hidrojen peroksit karışımıdır. Vanadyum ve tungstenin verimli çözünmesi bu çalışma yöntemi ile sağlanmıştır. Benzer şekilde liç işlemi için %3 katı sıvı oranı, 70^0C sıcaklık ve 30 dakika liç süresi tercih edildiğinde de 0,3 g/kg sodyum hidroksit çözeltisi ile vanadyum ve tungstenin verimli şekilde çözülmesi başarılmıştır.

Alumina tesis atığına 70-80^0C' de uygulanan su liçi ve kostik uygulaması sonunda da sodyum vanadat olarak vanadyum geri kazanımı sağlanmıştır. Benzer çalışma hidrojen peroksitli alkali liçi ile uygulandığında kobalt, nikel ve demir çözünmeyen oksit veya hidroksil bileşikleri oluştururken vanadyum, molibden, tungstenin liç çözltisinde çözündüğü tespit edilmiştir. Sıcaklık düşük kalırsa hidrojen peroksit ilavesinde bile toplam metal çözünürlüğünün %60' ta kalabilir. Silisyum ve sodyum çözünmesi de sorun teşkil eder.

Spent katalist ile 1/10 katı sıvı oranı, 80^0C sıcaklık ve 2 saat liç süresi için çalışma gerçekleştirilmiştir. Liç çözeltisi 0,45M H_2SO_4' tür. Nikel, alüminyum, demir, fosfor, silisyum ve vanadyumun bu şartlarda çözündüğü tespit edilmiştir (Kurniawan ve diğ., 2023).

Mazurek (2013) vanadyum kataliözleri ile yaptığı çalışmada liç işlemi için 1/25 katı sıvı oranı, 50^0C sıcaklık ve 4 saat liç süresi tercih etmiştir. Liç çözeltisi %2' lik okzalik asittir. Vanadyum %91, demir %63 ve potasyum %92 oranında çözünmüştür. Çözeltiden vanadyumun geri kazanılması için amonyum klorür çözeltisi kullanılmıştır.

Mirazimi ve diğ. (2015) vanadyum dönüştürücü cüruf ile yaptığı çalışmada vanadyum çözünmesi amacıyla liç işlemi için 17,5 ml/g katı sıvı oranı, 500-700 rpm karıştırma hızı, 70^0C sıcaklık ve 2 saat liç süresi tercih etmiştir. Liç çözeltisi 2,8M H_2SO_4' tür.

Sülfürik asit katalizörleri ile yapılan çalışmada 400^0C kavurma işlemi sonrasında vanadyum çözünmesi amacıyla liç işlemi için 10 ml/g katı sıvı oranı ve 80^0C sıcaklık tercih edilmiştir. Liç çözeltisi olarak 0,3M H_2SO_4 ve 4M NaOH kullanılmıştır. Liç süresi sırasıyla 6 saat ve 2 saat olarak seçilmiştir. Sülfürik asit ile yapılan çalışmada %59 vanadyum, sodyum hidroksit ile yapılan çalışmada da %78 vanadyum çözünmesi sağlanmıştır. Hidrojen peroksit veya sodyum tiyosülfat katkısı ile verimin arttırılabileceği belirtilmiştir. Ön kavurma olmadan yapılan çalışmada 1/5 katı sıvı oranı, 100^0C sıcaklık, 1 saat liç süresi ve %15 H_2SO_4 liç çözeltisi ile yapılan çalışmada ise %96 vanadyum çözündüğü görülmüştür. Mısır kazanı külü ile sülfürik asit liçi ile 60 g/L katı sıvı oranı ile de %95 vanadyum çözünmesi sağlanmıştır (Ognyanova ve diğ., 2009).

Okudan ve diğ. (2015) vanadyum çözünmesi için 70^0C sıcaklık ve liç çözeltisi olarak da sülfürik asit kullanılmıştır. Geri kazanım aşamasında ise 10M NaOH ile çözeltinin pH' ı 4-5 arasına getirilerek 1M demir sülfat ile vanadyum geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen son ürün $Fe_3(VO_4)_2$ ve saflaştırma sonrası V_2O_5' tir.

Khorfan ve diğ. (2001) sülfürik asit katalizörleri ile yapılan çalışmada liç işlemi için 1/5 katı sıvı oranı ve 30 dakika liç süresi tercih edilmiştir. Liç çözeltisi olarak %15 H_2SO_4 ve %30 hidrojen peroksit kullanılmıştır. Liç sıcaklığı için de 60-80 ve 100^0C için çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklıklar için sırasıyla %92, %94 ve %96 vanadyum çözünmesi sağlanmıştır. Kullanılan hidrojen peroksit V_2O_5 oluşumu içindir. İkinci aşamada vanadyumun çöktürülmesi için 1M sodyum karbonat kullanılmıştır. pH 6-7 arasına ayarlanmıştır. pH 7' yi geçerse nikel ve diğer

metaller de çökecektir. Demir de 6-7 arasında çöker ancak oksidasyon aşaması bu çökelmeyi azaltmaktadır.

Erust ve diğ. (2016) katalizörler ile yapılan çalışmada liç işlemi için 50^0C sıcaklık ve 4 saat liç süresi tercih edilmiştir. Liç çözeltisi olarak 0,5M okzalik asit ve 3M hidrojen peroksit kullanılmıştır. Çalışma sonrası vanadyum %94, nikel %65, alüminyum %33 ve molibden %90 çözünmüştür.

Yang ve Yang (2024) çelik cürufu ile yapılan çalışmada %0,6 H_2SO_4 ile vanadyum için verimli bir çözünme sağlamıştır.

Paladyum geri kazanımı için yapılan bir çalışmada 75^0C sıcaklıkta, nitrik asit veya hidrojen peroksit varlığında hidrolorik asit liçi ile verimli çözünme (%93) elde edilmiştir (Yazıcı ve Deveci, 2009).

İlyas ve diğ. (2020b) dizel oksidasyon katalizörü ile yapılan çalışmada %8 katı sıvı oranı, 55^0C sıcaklık ve 3 saat liç süresi tercih etmiştir. Liç çözeltisi 8 mol hidroklorik asit ve %3 hidrojen peroksittir. 300 g/L amonyum klorür ile 60 dakika boyunca bekletilerek öncelikli olarak platin geri kazanılır. Sonrasında 2 g/L sodyum klorat kristalleri kullanılarak 90^0C sıcaklıkta paladyum geri kazanımı sağlanır. Bu işlem için de bekleme süresi 60 dakikadır. Elde edilen son ürün $(NH_4)_2PdCl_6$' dır.

Yapılan bir çalışmada e-atıklardan bakır ön çöktürmesi için %20 katı sıvı oranında, 80^0C sıcaklıkta, 700 rpm karıştırma hızında, maksimum 4 saat liç süresi tercih edilmiştir. Liç çözeltisi 500 ml %30 saflıkta 2M H_2SO_4' tür. 5 dakikada bir %30' luk 5M sülfürik asit ve 30 dakikada bir 0,2M hidrojen peroksit ilavesi yapılmıştır. Çözeltinin 450 mV değerini geçmemesi altının çökmesinin önüne geçmesi için önemlidir (Özgün, 2019).

Kılıç (2014) alaşımlarla yaptığı uygulamalarda kral suyu ile 6 saat liç süresinde denemeler yapmıştır. Çözünme sonrası sodyum metabisülfit ile öncelikli olarak altın geri kazanılır. İkinci aşama olarak amonyum klorür ile platin geri kazanılır. Son aşamada ise perklorat ile pH 4' e getirildikten sonra 25^0C' de amonyum klorür ile paladyum geri kazanımı sağlanmış olur. Son aşama için bekleme süresi 4 saattir. Elde edilen son ürün $(NH_4)_2PdCl_6$' dır.

Katı cürufta yapılan bir çalışmada silisyum oksit ve baz metalleri uzaklaştırmak için 1/10 katı sıvı oranı, 1 saat liç süresi, 90^0C sıcaklık tercih edilmiştir. Liç çözeltisi olarak 1/7 hidroklorik

asit veya 1/20 sülfürik asit kullanılmıştır. Soy metallerin kaybının önlenmesi için çözeltinin mV değeri 500' ü geçmemelidir. Birkaç kez süzme işlemi yapıldıktan sonra ısıtma işlemi yapılır. Uzaklaştırma aşamasından sonra ikinci aşamada ½ katı sıvı oranı, 1 saat liç süresi ve 60^0C sıcaklıkta liç çözeltisi olarak ¼ nitrik asit kullanılarak ikinci bir çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözünme sonrası beyaz çökelti giderilene kadar sodyum klorür ilavesi yapılmış ve süzüntüdeki paladyum birikintisi ile birlikte gümüş klorür elde etmek için süzülmüştür (Peiguo ve diğ., 2005).

Nan ve diğ. (2005) lityum iyon pilleri ile yaptıkları çalışmada 4 saat liç süresi ve 400 rpm karıştırma hızı tercih etmişlerdir. Liç çözeltisi 1M okzalik asittir. Lityum bu çalışma ile %70 çözünmüş olmak ile birlikte kobalt, mangan ve nikel %2,5 değerinin altında çözünmüştür.

Shin ve diğ. (2005) lityum iyon pilleri ile yaptıkları çalışmada 50 g/L katı sıvı oranı, 10 dakika liç süresi, 75^0C liç süresi ve 300 rpm karıştırma hızı tercih etmişlerdir. Liç çözeltisi hacimce %15 hidrojen peroksit ile beraber 2 mol/L sülfürik asittir. Bu çalışma sonucunda verimli bir lityum çözünmesi elde edilmiştir.

Li ve diğ. (2005) lityum iyon pilleri ile yaptıkları çalışmada 80^0C liç süresi tercih etmişlerdir. Liç çözeltisi 4M hidroklorik asittir. Bu çalışma sonucunda %97 verimli bir lityum çözünmesi elde edilmiştir. Liç çalışması öncesi bakırı uzaklaştırmak için su banyosunda yıkama işlemi yapılmıştır.

Li ve diğ. (2018) kullanılmış lityum demir fosfat bataryalardan elde edilen katotlar ile yaptıkları çalışmada 60 g/L katı sıvı oranı, 1 saat liç süresi, 80^0C sıcaklık tercih etmiştir. Liç çözeltisi olarak 0,3 mol/L okzalik asit kullanılmıştır. Nihai ürün olarak demir için $FeC_2O_4.2H_2O$ olarak %92 demir geri kazanılmıştır. Lityum geri kazanımı ise %98' dir. Önce lityum uzaklaştırılmak istenirse kral suyu kullanılarak bunun gerçekleştirilebileceği de belirtilmiştir.

Lityum iyon pil atıkları ile yapılan bir çalışmada 1/10 katı sıvı oranı, 2-3 saat liç süresi, 50^0C sıcaklık tercih etmiştir. Liç çözeltisi olarak 4M hidroklorik asit kullanılmıştır. Sodyum hidroksit ile pH 5' in üzerine çıkartılarak (sıcaklık 50^0C) demir uzaklaştırması gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada nikel, mangan ve kobalt da Cynex 272 ile seçici olarak uzaklaştırılmıştır. Son aşama olarak da pH 8,5' ta 2M sodyum karbonat ile lityum geri kazanımı sağlanmıştır. Kalan hacim konsantre edilerek konsantrasyon arttırılabilir (Porvali ve diğ., 2019).

Meshram ve diğ. (2015) kullanılmış lityum iyon pillerin katodik aktif malzemesi ile yapılan bir çalışmada 50 g/L katı sıvı oranı, 4 saat liç süresi, 95^0C sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı tercih etmiştir. Liç çözeltisi olarak 1M sülfürik asit kullanılmıştır. Liç sonrası bir gece boyunca bekletilmiştir. Lityum %93, nikel %96, mangan %50 çözünmüştür. Kobalt 3M asit liçinde bile %66 çözünebilmiştir. Mangan ve kobalt çözünmesini arttırmak için hidrojen peroksit kullanılabilir.

Pinna ve diğ. (2017) lityum atık pilleri ile yapılan bir çalışmada 8 g/L katı sıvı oranı, 1 saat liç süresi, 75^0C sıcaklık ve 330 rpm karıştırma hızı tercih etmiştir. Liç çözeltisi olarak %3 fosforik asit - %2 hidrojen peroksit kullanılmıştır. Kobalt ayrımı sonrası sodyum hidroksit ile pH 13' e getirilerek 1 saat karıştırma sonrası lityum da ayrılmış olur.

Lityum iyon pilleri ile yapılan bir diğer çalışmada 20 g/L katı sıvı oranı, 1 saat liç süresi, 50^0C sıcaklık tercih etmiştir. Liç çözeltisi olarak 1,5M sülfürik asit - %1 hidrojen peroksit kullanılmıştır. Lityum, kobalt, nikel ve manganın verimli çözündüğü tespit edilmiştir.

Benzer bir çalışma farklı bir deney deseni ile 25^0C' de sülfürik asitle yapılmıştır. Liç sonrası 1-2M sodyum hidroksit ile kademeli olarak pH değeri arttırılmıştır. pH 4-6 arasında bakırın çöktüğü görülmüştür. Bu ara kademede seçici ekstraksiyon ile bazı metallerin geri kazanılması da mümkündür. pH ayarlanmasına devam edildiğinde pH 6-7 arasında nikel, pH 8' de kobalt, pH 10' da da mangan çöktürülmüştür. Sodyum karbonat ilavesi ile lityumun da çöktüğü tespit edilmiştir (Akçil ve diğ, 2022).

Sua ve diğ. (2020) demir koagülasyonu sonrası elde edilen çamur ile çalışmıştır. 1,5M nitrik asit ile 90 rpm karıştırma hızı ile liç prosesi uygulanmıştır. Demir çöktürmesi için metanol kullanılmıştır. Metanol molaritesinin demir molaritesine oranı 10/1' dir. 10 saat sonra demir çökmesi tamamlanmıştır. Çalışmanın devamında sodyum hidroksit ile pH 8' e getirilmiş ve CoOH çökmesi gerçekleştirilmiştir. Son olarak da 0,004M sodyum karbonat eklenerek Sr %83,9 çöktürülmüştür.

Turan (2021) Bayer prosesi ile boksitten alüminyum üretimi sırasında ortaya çıkan kırmızı çamurdan metallerin ekstraksiyonu üzerinde mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. 25 mL/g katı sıvı oranı, 2 saat liç süresi, 45^0C sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızı tercih etmiştir. Liç çözeltisi olarak 3M hidroklorik asit kullanılmıştır. Alüminyum %100, titanyum %68 ve demirin %15 çözündüğü tespit edilmiştir.

Atık barajlarındaki yüksek tenörlü gümüşün geri kazanılmasında asit liçi yapılarak verimin arttırılması hedeflenen bir çalışmada 0,2-0,8M sülfürik asit muamelesi ile çökelekler su ile yıkanarak demir ve çinkonun uzaklaştırıldığı, demir ce çinko uzaklaştıkça da gümüşün geri kazanım veriminin arttığı görülmüştür (Yaman, 2021).

Metalik kül kaynağında magnezyum, sülfürik asit liçiyle etkin şekilde çözündürülmüştür. Uygulanan optimizasyon çalışmaları sonucunda 8 % H_2SO_4, 85°C liç sıcaklığı, 240 dakika liç süresi ve 1/15 g/mL katı/sıvı oranıyla magnezyum çözünme verimi %75'in üzerinedir (Ibrahim ve diğ, 2022).

Arıtma çamuru külüne sülfürik asit liçi uygulandığında, 0,2 mol/L H_2SO_4 ve 50 mL/g sıvı/katı oranında %99.6 civarında fosfor çözünürlüğü elde edilmiş ve sonrasında termal indüklenmiş çöktürme ile %92.9 saflıkta $FePO_4$ kristalleri geri kazanılmıştır (Hu ve diğ., 2023).

LCD üretim atıksularında yürütülen bir çalışmada solvent ekstraksiyonu ile bor %95,6 verimle ayrıştırılmıştır. İki aşamada 1:1 faz oranında 0,5M NaOH kullanılarak %97' den fazla bor sıyırma mümkün olmuştur (Mohapatra ve diğ., 2008).

Bakır, baskılı devre kartı atıklarından geri kazanım için hidrometalurjik yöntemlerle en yaygın şekilde elde edilen elementlerden biridir. Sülfürik asit ve H_2O_2 ile yapılan liç sonrası, çözelti fazında Cu^{2+} iyonları elektrokimyasal çöktürme ile kolaylıkla saf olarak elde edilebilmekte ve bu süreçte %92–99 verim elde edilebilmektedir (Rajahalme ve diğ., 2021).

Çelik üretim tozu içindeki çinko, yüksek selektiviteyle yüksek konsantrasyonlu NaOH çözeltisi kullanılarak liçlenebilmektedir. Özellikle 6 M NaOH, 80°C ve sıvı/katı oranı 40 koşullarında %88'e varan çinko geri kazanımı sağlarken, Fe içeriği çözeltiye geçmemekte; böylece saf bir ürün elde edilmektedir. Elde edilen çinko, elektrokimyasal çöktürme ile %99,88 saflıkta metalik formda toplanmıştır (Palimaka ve diğ., 2018).

Bazik liç yöntemleri, özellikle Pb ve Zn içeren çinko tesis liç artıklarından metal çözündürmede tercih edilmektedir. 3 M NaOH'ta yapılan liçte Pb verimi %62, Zn verimi ise %27 olarak gerçekleşirken, Al tozu ile eş zamanlı çimentasyon uygulanması kurşunu çözeltiden etkin olarak uzaklaştırmış, çinko ise çözeltide kalmıştır. Fe içeren fazlar, Zn çimentosyonunu engellese de doğru filtrasyonla çözüm sağlanabilir (Silwamba ve diğ., 2022).

Çinko yan ürünlerinden (zinc cake) yapılan thiosulfate liç sonrası Na_2S ile yapılan çöktürme aşamasında, Ag^+ çökeltimi Ag_2S formunda gerçekleşmiş ve diğer metallerle (Zn, Cu, Pb, Fe) arasında ayrım sağlanarak %99,99 çökeltme verimi elde edilmiştir. Bu sayede gümüş yüksek saflıkta geri kazanılmıştır (Lucheva ve diğ., 2015).

25 °C'de geçerli olan tipik metal sülfürlerin pKsp değerlerine göre sülfür ile sırayla çökelecek olan metallerin; Ag (pKsp değeri 53,6), Cu (pKsp değeri 40,3), Sn (pKsp değeri 33,6), Cd (pKsp değeri 33,3), Pb (pKsp değeri 32,5), Zn (pKsp değeri 25,4) olduğu belirtilmiştir. Ksp, bir tuzun çözünürlük çarpımıdır. pKsp de Ksp'nin logaritmik ölçüsüdür. pKsp ne kadar büyükse, o bileşik o kadar az çözünürdür. Bir bileşik daha az çözünürse de önce çöker. (Licht, 1988).

Kaplama çözeltilerinden Cu, Zn ve Ni gibi metallerin ayrılması amacıyla yapılan çalışmalarda, Na_2S kullanılarak belirli pH aralıklarında kademeli çinko sülfür (ZnS) çöktürme gerçekleştirilebilmektedir. 1,4-1,5 pH aralığında, bakır ilk olarak bakır sülfür olarak çözeltiden ayrılmıştır. Ardından, 2,4-2,5 pH aralığında çinko sülfür oluşmuştur. Daha sonra, pH 5.5-5.6' da kalan çözeltide nikel sülfür oluşmuş, böylece metalleri seçici şekilde ayırmak mümkün olmuştur (Fukuda ve diğ., 2004).

Joshi ve diğ. (2024) hidrokarbonların mineral yüzeyleri üzerine kaplanmasının, minerallere erişimi engelleyerek metal çıkarma işlemlerinin verimliliğini engelleyebileceğinden hidrometalurji çalışmalarında ek bir zorluk teşkil edebileceğini belirtmiştir.

Silikonun bazı hidrometalurjik koşullarda jelleşmeye neden olabildiği bilinmektedir. Yapılan bir çalışmada geri dönüşüm sürecindeki liç çözeltilerinde meydana gelen viskozite artışının nedenleri ve arkasındaki reaksiyon mekanizması incelendiğinde; özellikle H_2SO_4 ve H_2O_2' nin Si/SiO_2 ile birlikte bulunduğu ortamlarda metasilik asit oluşumu sonucu viskozite artışı gözlenmiş ve bunun da lityum, kobalt, nikel ve manganez gibi metallerin liç verimini düşürdüğü belirlenmiştir (Gerold ve diğ., 2023).

Alkali liç yöntemlerinde (NaOH), silisyumun çözünme mekanizması asit liçlerine göre farklıdır. Yüksek pH'ta hidroksit iyonları, silisyum–oksijen bağlarını kırarak sodyum silikat formunda çözebileceği, bunun da silisyum içeriğini çözeltide yükseltebileceği tespit edilmiştir (Rao ve diğ., 2022).

Yapılan bir çalışmada asit liçi, kuvarsın (silikanın SiO_2 formu) asitte (hidroflorik asit hariç) çok fazla çözünmediği bilgisi ışığında demir safsızlıklarını gidermek için bir strateji olarak kullanılmıştır (Liu ve diğ., 2023).

Bakırın hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde, cevherin kırılması ve öğütülmesini takiben ilk aşama genellikle liç işlemidir. Bu süreç, özellikle oksitli bakır cevherlerinde bulunan bakırın uygun bir çözücü yardımıyla sıvı faza geçirilmesi esasına dayanır. Liç işlemlerinde en yaygın kullanılan reaktif sülfürik asittir; ancak bazı durumlarda amonyak da tercih edilebilmektedir. Kullanılacak liç reaktifinin belirlenmesi ise çeşitli etkenlere bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Bergha ve diğ. 2001).

Yapılan diğer çalışmada, kullanılmış nikel-kadmiyum (Ni-Cd) pillerin hidrometalurjik yöntemlerle işlenmesi sonucunda yüksek saflıkta kadmiyum ve nikel metallerinin başarılı bir şekilde geri kazanılabildiği gösterilmiştir. Sülfürik asit (H_2SO_4) ortamında hidrojen peroksit (H_2O_2) ilavesiyle liç işlemi, gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nihai ürünler yüksek saflıkta metal formlarında elde edilmiştir (Rudnik ve Nikiel, 2007).

Röntgen filmi atıklarından gümüş geri kazanımı amacıyla gerçekleştirilen bir çalışma iki temel aşamadan oluşmaktadır: liç ve çöktürme. Liç aşamasında NaOH ve Na_2S çözeltileri kullanılmış, her iki çökelticinin konsantrasyonları ve liç sıcaklığının geri kazanım verimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Na_2S kullanıldığında optimum liç sıcaklığı 25 °C olarak belirlenmiş, NaOH ise yalnızca çökelme süresini etkilemiştir. Çöktürme aşamasında ise her iki çökeltici de 1,5 M derişimde gümüş geri kazanımında optimum sonuç vermiştir. Sonuç olarak, Na_2S çökelti oluşumunda daha verimli iken, gümüşün elde edilmesinde NaOH daha yüksek başarı sağlamıştır (Fatimah ve diğ., 2020).

Alkan ve diğ. (2018) sülfürik asit ve hidrojen peroksit karışımı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, asit konsantrasyonu, katı/sıvı (S/L) oranı, liç sıcaklığı ve süre gibi parametreleri incelemiştir. Bulgular, 90°C' de 30 dakika boyunca 2,5 M H_2SO_4 ve 2,5 M H_2O_2 karışımının, silika jel oluşumunu baskılayarak Ti için %91 liç verimliliği sağladığını göstermiştir. Ayrıca, 1/10 S/L oranı optimum koşul olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, oksidatif ortamda silika jel oluşumunun engellendiğini ve yüksek Ti verimliliğinin yalnızca H_2O_2 katkısıyla elde edilebildiğini ortaya koymuştur. Düşük H_2SO_4 konsantrasyonları REE (Y, Nd, Ce) açısından zenginleştirilmiş çözeltiler sağlasa da, silika jelasyonu nedeniyle optimum koşullar 2,5 M

H_2SO_4 olarak seçilmiştir. Böylece hem yüksek verimlilik hem de daha düşük asit tüketimi ile çevresel açıdan uygulanabilir bir proses geliştirilmiştir.

NaCl'nin Teniente Konvertöründen beyaz metalin çözünme etkisi, farklı NaCl, H_2SO_4 ve Fe^{3+} derişimlerinde incelenmiştir. NaCl ilavesi olmaksızın yapılan testlerde bakır çözünme oranı %55 seviyesinde kalırken, NaCl ilavesiyle bu oran %90'a kadar yükselmiştir. Sülfürik asit derişiminin (10–50 g/L) çözünme üzerine etkisi sınırlı olmuş; artan H_2SO_4 yalnızca demir çökelmesini hızlandırmıştır. NaCl'nin olumlu etkisi, Cu^{2+}/Cu^{+} redoks çiftiyle ilişkili kloro-komplekslerin oksitleyici ajan olarak rol üstlenmesine bağlanmıştır. Beyaz metalin liçlenmesi için iki aşamalı bir mekanizma önerilmiştir. İlk aşamada beyaz metalin hızlı çözünmesiyle kovelit (CuS) ve Cu^{2+} iyonları oluşurken, ikinci aşamada elementel kükürt ve Cu^{2+} üretilmektedir. İlk aşamanın ikinciye kıyasla çok daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, H_2SO_4 konsantrasyonundaki artışın çözünmeye belirgin bir katkısı olmadığı, hatta oksijen çözünürlüğündeki azalma nedeniyle bakır çözünmesini hafifçe düşürdüğü görülmüştür (Castillo ve diğ., 2019).

NaClO oksitleyici ajan olarak kullanılarak yapılan çalışmada, çözelti pH'ı, sıcaklık ve NaClO dozajının etkileri incelenmiştir. Mn(II), hem klorür hem de sülfat çözeltilerinden yüksek verimle MnO_2 olarak ayrıştırılmıştır. Co(II), klorür çözeltisinde sülfata göre daha yüksek çökelme göstermiş; NaCl ilavesi ve yüksek sıcaklık, Co_2O_3 verimini artırarak Co(II)–Ni(II) ayrımını iyileştirmiştir. Optimum koşullarda, klorür çözeltisinden %99,9 saflıkta MnO_2 ve Co_2O_3 elde edilirken, sülfat çözeltilerinde saflık daha düşük kalmıştır. Bu nedenle, özellikle lityum-iyon pillerin liçi için klorür bazlı çözeltiler (HCl, $FeCl_3$) daha uygun kabul edilmektedir (Wen ve diğ., 2024).

Ferroalyaj endüstrisinin yan ürünü olan manganez çamurunun sülfürik asit ile liçi incelenmiştir. 1,2 M H_2SO_4 çözeltisi, Mn ve Zn için 1,7 M çözeltiye kıyasla daha yüksek çözünme hızları sağlamış, 0,7 M çözeltide ise çözünme önemli ölçüde düşmüştür. Kinetik analizler, 1,2–1,7 M H_2SO_4 ortamında Mn için reaksiyon hız sabitinin $1{,}2 \times 10^{-3}$ s^{-1}'den, Zn için ise 5×10^{-4} s^{-1}'den yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, optimum asit konsantrasyonunun 1,2 M H_2SO_4 olduğunu ortaya koymaktadır (Safarian ve diğ., 2023).

Öne çıkan geri kazanım çalışmaları Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2: Öne çıkan geri kazanım çalışmaları.

Metal	Numune Türü / Kaynak	Liç Koşulları	Liç Çözeltisi	Geri Kazanım Yöntemi / Kimyasalı	Verim / Notlar
W (Tungsten)	Şelit cevheri	1/10 K/S, 8 saat, 60°C	H_2SO_4, H_3PO_4, NaCl	NH_4Cl ile pH ayarı + NH_4OH çözme	APT ürünü
W	Şelit cevheri	2 saat, 90°C	H_2SO_4	NH_4 çözelti, kurutma	-
V, W	SCR katalizör	1/5 K/S, 3 saat, 120°C	NaOH	—	Verimli çözünme
V, W	SCR katalizör	1/25 K/S, 30 dk, 70°C	2M $(NH_4)_2CO_3$ + H_2O_2	—	Alternatif: NaOH ile çözünme
V	Alumina atığı	70–80°C, su/kostik liçi	H_2O_2 (alkali ortam)	—	V çözünürken Fe/Ni/Co çözünmez
V, Ni, Al, Fe, P, Si	Spent katalizör	1/10 K/S, 2 saat, 80°C	0.45M H_2SO_4	—	-
V	V katalizörü	1/25 K/S, 4 saat, 50°C	2% okzalik asit	NH_4Cl	V %91, Fe %63, K %92 çözünme
V	V dön. cüruf	17.5 mL/g, 2 saat, 70°C	2.8M H_2SO_4	—	-
V	Sülfürik asit katal.	10 mL/g, 6 saat, 80°C	0.3M H_2SO_4 ve 4M NaOH	—	V: %59–78 arası çözünme
V	Sülfürik asit katal.	1/5 K/S, 1 saat, 100°C	%15 H_2SO_4	Na_2CO_3	V: %96
Pd	Dizel katalizör	%8 K/S, 3 saat, 55°C	8M HCl + H_2O_2	NH_4Cl, $NaClO_3$	-
Pd, Pt, Au	Alaşımlar	6 saat, kral suyu	—	Na metabisülfit → NH_4Cl → perklorat	-
Cu, Fe, Zn, Ag	E-atık, çinko cürufu	80°C, 4 saat, H_2SO_4 + H_2O_2	H_2SO_4, Na_2S	Elektrokimya, çöktürme	Verim %92–99
Li, Co, Ni, Mn	Lityum iyon pili	Çeşitli koşullar	H_2SO_4, HCl, okzalik asit	NaOH, pH ayarı, çöktürme	Li %98, Ni %96, Mn %50
Mg	Metalik kül	85°C, 240 dk, 1/15 K/S	8% H_2SO_4	—	Mg verimi > %75
P	Arıtma çamuru külü	50 mL/g, 0.2M H_2SO_4	—	Termal çöktürme → $FePO_4$	%92.9 saflık
B	LCD atıksuyu	2 aşama, 0.5M NaOH	—	Solvent ekstraksiyonu	%97 sıyırma
Cd, Ni	Ni–Cd piller	H_2SO_4 + H_2O_2	—	—	Yüksek saflıkta geri kazanım
Ti	Kırmızı çamur	25 ml/g, 2 saat, 400 rpm, 45 C	3M HCl	—	—

3. YÖNTEM

3.1. ÖRNEKLEME VE ÖRNEK KARAKTERİZASYONU

Nadir, değerli ve kritik metallerin geri kazanım çalışması için yedi farklı numune seçilmiştir. Seçilen numunelerden dört tanesi atıksu üç tanesi ise arıtma çamurudur.

3.1.1. 1 ve 4 Numaralı Numuneler (N1 ve N4)

Çalışmada kullanılan atıksulardan iki tanesi otomotiv endüstrisi boyahane ham atıksuyudur. Atıksular boyahane atıksuyu ön arıtma tesisi girişinden anlık numune alma tekniği ile ISO 5667-10 standart metoduna uygun şekilde alınmıştır. Atıksular tesisin yoğun çalıştığı ve az çalışma gerçekleştirdiği iki farklı günde alınmıştır. İlk atıksu yağlıdır, ikinci atıksuyun ise yağ oranı düşüktür ve resimleri Şekil 3.1' de verilmiştir.

Atıksuların Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği içerisindeki karşılığı "TABLO 15: METAL SANAYİİ ATIKSULARININ ALICI ORTAMA DEŞARJ STANDARTLARI / Tablo 15.14: Metal Sanayii (Laklama/Boyama))" dır.



Şekil 3.1: Otomotiv Endüstrisi Atıksuları.

Ham atıksuların karakterizasyonu Tablo 4.1' de verilmiştir.

İlk atıksu yağlı bir numune olduğundan çalışmalar yağ fazı üzerinden sıyrılarak yapılmıştır. Ham atıksular vakumlu evaporasyon sistemi ile konsantre edilerek geri kazanım çalışması yapılacak N1 ve N4 olarak kodlanmış katı Numune-1 ve Numune-4 elde edilmiştir. Evaporasyon sonrası elde edilen konsantre numuneleri kurutmak/suyunu uzaklaştırmak için etüv kullanılmıştır. Bu numunelere ait ham sonuçlar Tablo 4.3' te verilmiştir.

3.1.2. 2 ve 7 Numaralı Numuneler (N2 ve N7)

Çalışmada kullanılan diğer atıksular maden endüstrisi atıksularıdır. Atıksular anlık numune alma tekniği ile ISO 5667-10 standart metoduna uygun şekilde alınmıştır. N2' nin hazırlanacağı atıksu, altın maden sahasında maden drenajı ile oluşan atıksuların toplandığı arıtma tesisinin girişinden alınmıştır. N7' nin hazırlanacağı atıksu ise bakır-çinko cevher işleme hattından alınmıştır.

Atıksuların Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği içerisindeki karşılığı "TABLO 7: MADEN SANAYİİ ATIKSULARININ ALICI ORTAMA DEŞARJ STANDARTLARI / Tablo 7.1:Maden Sanayii (Kadmiyum Metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciliği, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür, Grafit ve Benzeri Cevherlerin Hazırlanması)"dır.



Şekil 3.2: Maden Endüstrisi Atıksuları.

Ham atıksuların karakterizasyonu Tablo 4.2' de verilmiştir.

Ham atıksular vakumlu evaporasyon sistemi ile konsantre edilerek geri kazanım çalışması yapılacak N2 ve N7 olarak kodlanmış katı Numune-2 ve Numune-7 elde edilmiştir. Evaporasyon sonrası elde edilen konsantre numuneleri kurutmak/suyunu uzaklaştırmak için etüv kullanılmıştır. Bu numunelere ait ham sonuçlar Tablo 4.3' te verilmiştir.

3.1.3. 3 Numaralı Arıtma Çamuru Numunesi (N3)

Çalışmada kullanılan üçüncü numune maden endüstrisi arıtma çamurudur. Asidik maden drenajı ve proses suyunun birlikte işlem gördüğü nötralizasyon-çöktürme işleminden çıkan çamurdur. Numune atıksu arıtma tesisi deşarj sonrası arıtma çamurundan anlık numune alma

tekniği ile TS 12090 standart metoduna uygun şekilde alınmıştır. Dörtleme tekniği ile numune azaltılarak saklanmıştır. Çalışma öncesi ortam kuru havada nemi giderilmiştir.

Numunenin Atık Yönetimi Yönetmeliği içerisindeki atık kodu 19.08.13 (Endüstriyel atıksuyun diğer yöntemlerle arıtılmasından kaynaklanan tehlikeli maddeler içeren çamurlar)' dır.



Şekil 3.3: Maden Endüstrisi Artıma Çamuru.

Numunenin metal karakterizasyonu Tablo 4.3' te verilmiştir. Genel karakterizasyon verileri de bulgular bölümünde yer almaktadır.

3.1.4. 5 ve 6 Numaralı Arıtma Çamuru Numuneleri (N5 ve N6)

Çalışmada kullanılan diğer iki arıtma çamuru numuneleri karışık endüstri atıksularının arıtması sonrası elde edilen arıtma çamurlarıdır. Numuneler atıksu arıtma tesisi deşarj sonrası arıtma çamurlarından anlık numune alma tekniği ile TS 12090 standart metoduna uygun şekilde alınmıştır. Dörtleme tekniği ile numune azaltılarak saklanmıştır. Çalışma öncesi ortam kuru havada nemi giderilmiştir.

Numunelerin Atık Yönetimi Yönetmeliği' ndeki atık kodu 19.08.13 (Endüstriyel atıksuyun diğer yöntemlerle arıtılmasından kaynaklanan tehlikeli maddeler içeren çamurlar)' tür.



Şekil 3.4: Karışık Endüstri Artıma Çamurları.

Numunelerin metal karakterizasyonu Tablo 4.3' te verilmiştir. Genel karakterizasyon verileri de bulgular bölümünde yer almaktadır.

3.2. KULLANILAN CİHAZ VE MALZEMELER

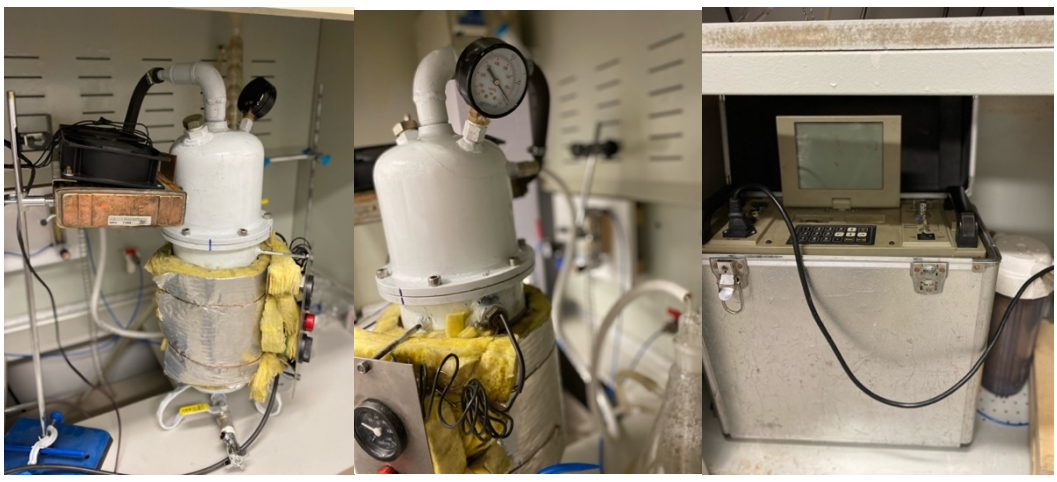
3.2.1. Vakumlu Evaporasyon Sistemi

Evaporatör ve düzeneğe vakum sağlamak için kullanılan pompadan oluşan sistemin genel özellikleri Tablo 3.1' te verilmiştir. Pompa olarak "TECORA ISOSTACK G4" markalı cihaz kullanılmıştır. Isıtıcının her 10 derece ısı artışı sağlamak için 1 dakika çalıştığı ve çalışma sırasında ısının sabit kalması için de 15 dakikada 2 dakika çalıştığı gözlemlenmiştir.

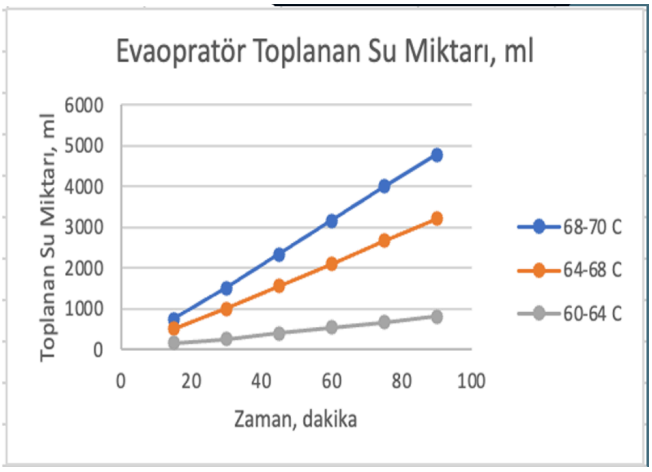
Tablo 3.1: Evaporatör ve Vakum Pompasının Özellikleri.

Özellik	Evaporatör	Vakum Pompası
Isıtma Teknolojisi	Termostat	-
Gürültü (dBA)	<80	<80
Maksimum Distilat Üretimi (Su ile – L/saat)	3 ± %10	-
Elektrik Beslemesi (V)	220	220
Elektrik Beslemesi (Hz)	50	50
Enerji Tüketimi (watt/saat)	2.800	160 (15 litre/dakika çekiş gücü için)

Atıksulardan konsantre çamur elde etmek amacıyla yapılacak çalışma için atıksulardan 4,8 L tanka doldurulmuştur. Yaklaşık 50 ml kalıncaya kadar konsantre edilmiş ve kalan numune etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.5: Evaporatör ve Vakum Pompası.



Şekil 3.6: Evaporatör Su Toplama Performansı.

Bu tez kapsamında, atıksulardan ağır metal geri kazanımı amacıyla uygulanan hidrometalurjik işlemlerde ön işlem olarak vakumlu evaporasyon sisteminin tercih edilmesinin temel gerekçesi, bu yöntemin hem kimyasal reaktif kullanımı gerektirmemesi hem de işlem verimliliğini artıran bir yoğunlaştırma sağlamasıdır. Vakum distilasyon sistemi, düşük sıcaklık ve düşük basınç altında çalışarak metal iyonlarının sıvı fazdan ayrılmasını kolaylaştırmakta, böylece hidrometalurjik liç aşamasına daha konsantre ve tepkimeye açık bir ortam hazırlamaktadır. Literatürde, bazı metallerin verimleri üzerinde etkisinin olduğu ve yeşil metalürjik yaklaşım kapsamında enerji verimliliği ile çevresel sürdürülebilirlik sunduğu rapor edilmiştir. Diğer geleneksel ön işlemler, ya çözünmüş metal iyonlarının ayrılmasında yetersiz kalmakta ya da yüksek enerji/malzeme kullanımı gerektirmektedir. Bu nedenle, vakumlu evaporasyon yöntemi, hem proses verimliliği hem de çevresel ve ekonomik avantajları göz önünde bulundurularak tercih edilmiştir.

3.2.2. ICP-MS Sistemi

Çalışmalarda metal ölçümleri için Şekil 3.7' de verildiği gibi Agilent marka 7800 model ICP-MS cihazı kullanılmıştır. ICP-MS cihazı düşük konsantrasyonlardaki metal ölçümleri için de diğer ICP sistemlerine oranla daha hassas sonuçlar vermesiyle ön plana çıkmaktadır. Geniş dinamik aralıklı dedektör sistemi sayesinde tek bir çalışmada ana elementlerin ve eser seviye analitlerinin doğrudan analizini sağlamaktadır.



Şekil 3.7: ICP-MS Cihazı.

3.2.3. pH metre, Etüv, Terazi, Santrifüj, Isıtıcı, Ultrasonik Banyo, Filtre Kağıdı

Çalışmada gerçekleştirilen pH ölçümleri ve mV ölçümleri Thermo marka Orion 4 Star model pH metre ile yapılmıştır. Ölçümler yapılmadan önce her ölçüm öncesinde cihaz kalibre edilmiştir.

Atıksulardan evaporasyon sonrası elde edilen konsantre numuneyi kurutmak/suyunu uzaklaştırmak için kullanılan etüv BINDER Fed 115' tir. 300^0C' ye kadar ısıtma kapasitesine sahiptir. Çalışmalarda kurutma için kullanılan sıcaklık 85^0C' dir.

Tartım işlemleri için Radwag AS 220.R analitik terazi kullanılmıştır. Terazinin tartım kapasitesi maksimum 220 gramdır. Tartım hassasiyeti 0,1 mg' dır.

Geri kazanım çalışmaları sırasında karıştırma hızını ve çözeltinin ısısını ayarlamak için kullanılan ısıtmalı karıştırıcı da Heidolph MR 3001' dir. Liç işleminin gerçekleştirildiği ısıtmalı ultrasonik su banyosu Bandelin Sonorex RK 103 H' tir.

Ana çalışmalar için çökeleklerin sudan daha rahat ayrıştırılabilmesini sağlamak için Hettich Rotina 380R santrifüj kullanılmıştır. 15.000 rpm e kadar hızlanabilen cihaz, 290 ml x4 tüp kapasitesine sahiptir.

Cihazların görünümleri Şekil 3.8' de verilmiştir.

Süzme işlemleri için de kaba filtre kullanılmıştır.



Şekil 3.8: Çalışmalarda kullanılan pH metre, etüv, analitik terazi, santrifüj, ısıtmalı karıştırıcı, ultrasonik banyo.

3.3. KİMYASAL MADDELER

3.3.1. pH Kalibrasyon Çözeltileri

3.3.1.1. Merck 109435 pH 4 Tampon Çözeltisi

3.3.1.2. Merck 109439 pH 7 Tampon Çözeltisi

3.3.1.3. Merck 109438 pH 10 Tampon Çözeltisi

3.3.2. Sülfürik Asit, %98 - Merck 112080

3.3.3. Hidrojen Peroksit, %30 – Merck 107209

3.3.4. Okzalik Asit Dihidrat – Merck 100492

3.3.5. Hidroklorik Asit, %37 – Merck 100317

3.3.6. Sodyum Hidroksit – Merck 106462

3.3.7. Sodyum Karbonat – Merck 106392

3.3.8. Amonyum Klorür – Merck 101145

3.3.9. Sodyum Sülfür Nano Hidrat – Merck 107209

3.4. DENEYSEL YÖNTEM

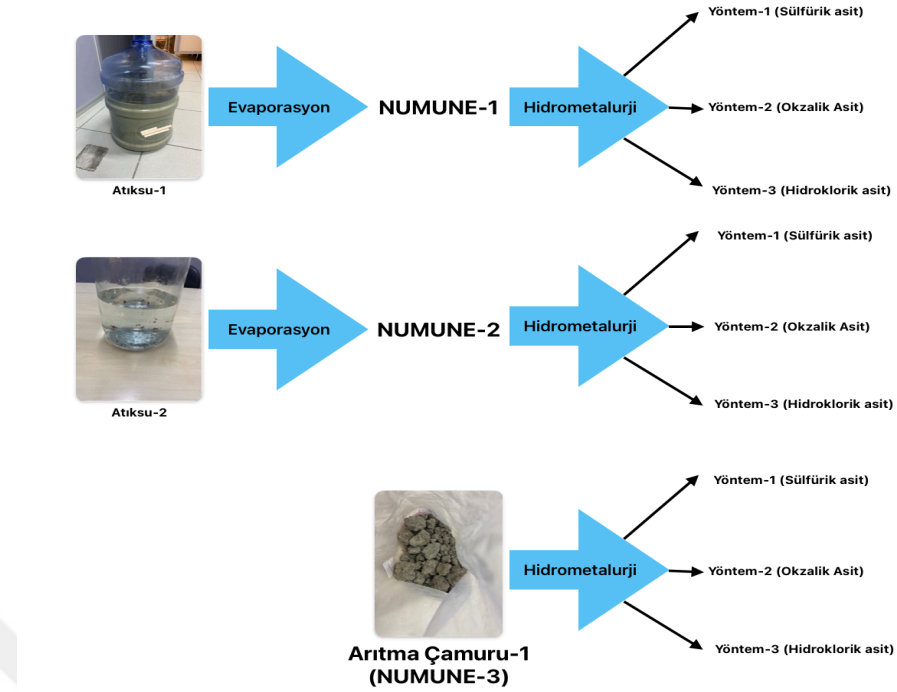
3.4.1. Numune Hazırlama İşlemleri

Atıksu-1 yağlı bir numune olduğu için işlemler öncesinde yağ sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında bu atıksu da dahil olmak üzere dört adet atıksu vakumlu evaporasyon sistemi ile konsantre edilmiş ve konsantre edilmiş numune de kurutmak/suyunu uzaklaştırmak için 85^0C' de etüvde kurutulmuştur.

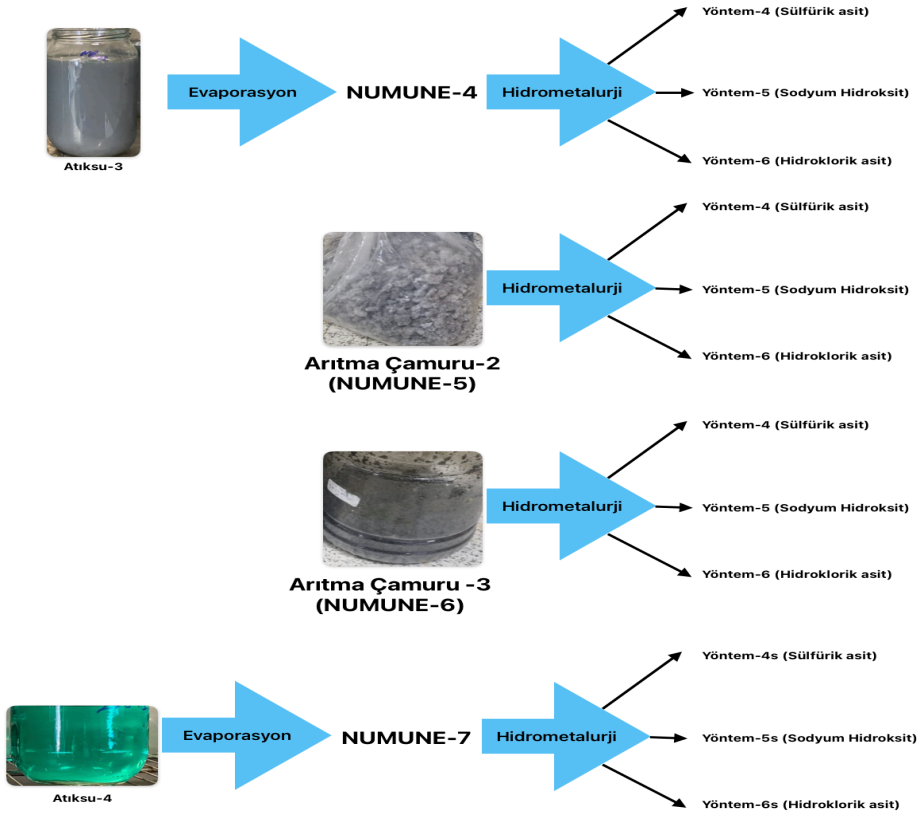
Vakumlu evaporasyon işlemi sırasında sıcaklık 70^0C tercih edilmiştir. Bazı atıksular için bu derecenin altında buharlaşma sağlanamamıştır. Vakum için de 600-650 mmHg aralığında basınç sağlayacak şekilde düzenek kurulmuştur. Daha yüksek basınçta buharlaşma yerine direk toplama kabına su geçişi gözlemlenmiştir. İşlem süresi 90 dakikadır.

Temin edilen üç adet arıtma çamuru numunesi ise ortam sıcaklığında kurutularak nemi giderilmiştir.

Özet olarak numune hazırlama işlemleri ve hazırlanan numuneler için uygulanacak yöntemler Şekil 3.9 ve Şekil 3.10' da verilmiştir.



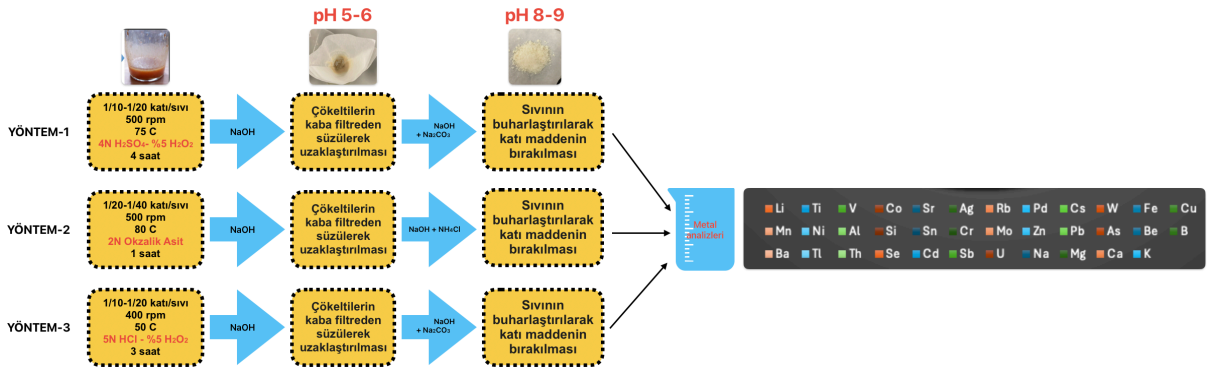
Şekil 3.9: Ön Çalışmalar için numune hazırlama ve uygulanacak yöntem özeti.



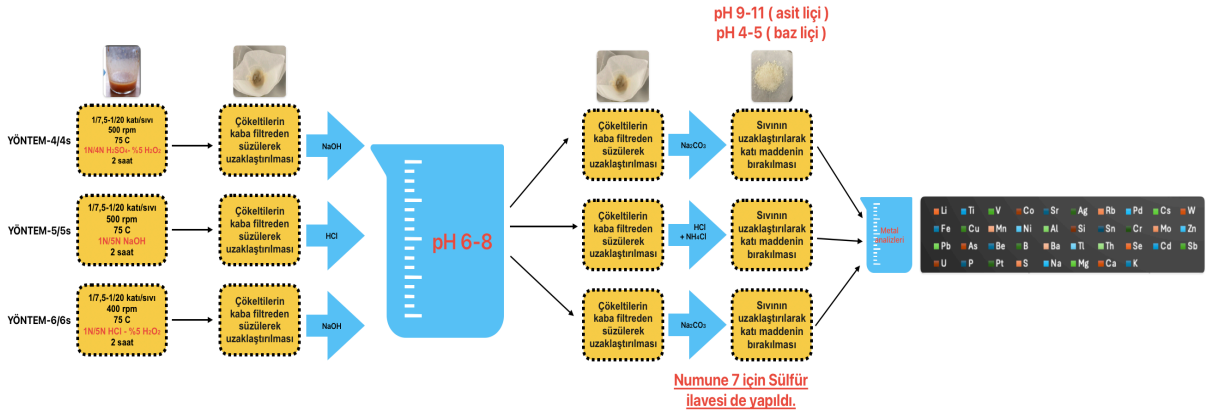
Şekil 3.10: Ana Çalışmalar için numune hazırlama ve uygulanacak yöntem özeti.

3.4.2. Liç Aşaması ve Geri Kazanım/Saflaştırma Yöntemleri

Liç aşamaları ve geri kazanım/saflaştırma yöntemi olarak hidrometalurji tercih edilmiştir. Literatürde farklı ürünlerde metal geri kazanımı için uygulanan çalışmalardan yola çıkarak gerçek atıksu ve arıtma çamurlarıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki çalışmalardan alınan referanslar ile geliştirilmiş özgün yöntemlerin detayı Şekil 3.11 ve Şekil 3.12' de verilmiştir. Numune-7 için Na_2S ilavesi olmadan ikinci kademede çökme gözlemlenmemiştir.



Şekil 3.11: Ön Çalışmalar için uygulanacak yöntem detayları.



Şekil 3.12: Ana Çalışmalar için uygulanacak yöntem detayları

Bu çalışmada kullanılan liç ve çöktürme reaktiflerinin seçimi, deneysel süreçte hedeflenen nadir, değerli ve kritik metallerin çözünürlüğünü artırmak, istenmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak ve seçici çöktürme mekanizmaları sağlamak amacıyla yapılmıştır.

Okzalik asit, indirgeme özelliği nedeniyle özellikle vanadyum ve lityum çözünürlüğünde tercih edilmiştir. Mazurek (2013), %2'lik okzalik asit çözeltisi ile vanadyum için %91 çözünme rapor etmiştir. Benzer şekilde Erust ve diğ. (2016), katalizörlerde okzalik asit–H_2O_2 karışımıyla %94 vanadyum çözünmesi elde etmiştir. Nan ve diğ. (2005) ise lityum iyon pillerinde okzalik asit

ile %70 lityum çözünmesi bildirmiştir. Li ve diğ. (2018) de $LiFePO_4$ katotlarından %98 lityum geri kazanımı ve %92 demir geri kazanımı sağlamıştır. Bu bulgular, okzalik asidin seçici liç maddesi olarak kullanılmasının gerekçesidir.

HCl, güçlü asidik yapısı ve klorür iyonlarının kompleks oluşturma kapasitesi sayesinde, platin grubu metalleri ve bakırı çözmede önemli bir rol üstlenmiştir. Li ve diğ. (2005), 4 M HCl kullanarak lityum çözünmesinde %97 verim elde etmiştir. Turan (2021), kırmızı çamurdan HCl liçiyle alüminyum (%100) ve titanyum (%68) çözünmesi raporlamıştır. İlyas ve diğ. (2020b), dizel katalizörlerinde HCl–H_2O_2 karışımıyla platin ve paladyum geri kazanımı gerçekleştirmiştir.

Sülfürik asit, hidrometalurjide en yaygın kullanılan çözücüdür. Meshram ve diğ. (2015), kullanılmış Li-ion pillerde H_2SO_4 ile %93 lityum ve %96 nikel çözünmesi rapor etmiştir. Hu ve diğ. (2023), arıtma çamuru külünden %99,6 fosfor çözünmesi ve %92,9 $FePO_4$ kristali geri kazanımı sağlamıştır. Alkan ve diğ. (2018) ise H_2SO_4–H_2O_2 kombinasyonuyla Ti çözünmesinde %91 verim bildirmiştir. Ayrıca Ognyanova ve diğ. (2009) vanadyum çözünmesinde H_2SO_4'ün yüksek verim sağladığını belirtmiştir. Yaman (2021) gümüş geri kazanımında düşük derişimli H_2SO_4 kullanarak demir ve çinko uzaklaştırılmasını sağlamış, Ibrahim ve diğ. (2022) ise metalik kül kaynağından %75'in üzerinde magnezyum çözünmesi elde etmiştir.

NaOH hem liç çözeltisi hem de pH ayarlayıcı olarak kritik rol üstlenmiştir. Palimaka ve diğ. (2018), NaOH liçinde %88 çinko çözünmesi ve %99,88 saflıkta elektrokimyasal çöktürme raporlamıştır. Silwamba ve diğ. (2022) ise Pb–Zn ayrımında bazik liç ve çimentasyonu birlikte uygulamıştır. Ayrıca Sua ve diğ. (2020), NaOH ile pH ayarlaması sonrası Co ve Sr çöktürmesi sağlamıştır.

Na_2CO_3 özellikle lityum geri kazanımında kullanılmıştır. Porvali ve diğ. (2019), Li-ion pillerde pH 8,5'te 2 M Na_2CO_3 kullanarak seçici lityum geri kazanımı elde etmiştir. Khorfan ve diğ. (2001), vanadyum çöktürmesinde Na_2CO_3 ile pH 6–7 arasında seçici çökelme sağlamıştır.

NH_4Cl, kompleks yapıcı etkisi sayesinde özellikle vanadyum ve platin grubu metalleri seçici olarak çöktürmede kullanılmıştır. Mazurek (2013), vanadyum geri kazanımında NH_4Cl kullanmış; İlyas ve diğ. (2020b), dizel katalizörlerinde platin ve paladyum geri kazanımında NH_4Cl çöktürmesini uygulamıştır.

Na_2S, metallerin sülfür bileşikleri halinde çökelmesini sağlayarak seçici geri kazanımda önemlidir. Lucheva ve diğ. (2015), Zn yan ürünlerinden Ag'nin %99,99 verimle Na_2S ile çöktürüldüğünü bildirmiştir. Fukuda ve diğ. (2004), Cu, Zn ve Ni ayrımında Na_2S çöktürmesiyle seçicilik sağlamıştır. Fatimah ve diğ. (2020) röntgen filmi atıklarında Na_2S ile gümüş geri kazanımında optimum koşulları göstermiştir.

Bu çalışmada kullanılan tüm reaktifler, literatürdeki farklı hidrometalurjik uygulamalarla doğrudan örtüşmektedir. Okzalik asit ve H_2O_2 indirgeme/oksidasyon mekanizmalarıyla seçiciliği artırırken; H_2SO_4 ve HCl gibi güçlü asitler geniş metal çözünürlüğü sağlamıştır. NaOH ve Na_2CO_3, hem liç çözeltisi hem de pH kontrollü çöktürmede kritik rol oynamış, NH_4Cl ve Na_2S seçici çöktürme aşamalarında kullanılmıştır. Dolayısıyla bu kimyasalların seçimi, nadir, değerli ve kritik metallerin geri kazanımı için bilimsel temeli güçlü bir yaklaşım sunmaktadır.

3.4.2.1. Yöntem 1 (Y1, H_2SO_4 liçi)

Yöntem 1 için temel prensip 1/10-1/20 katı sıvı oranı, 4 saat liç süresi, 75^0C sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı şartlarında %5 hidrojen peroksit varlığında 4N sülfürik asit ile liç uyguladıktan sonra NaOH ve 1M sodyum karbonat ile geri kazanım çalışmalarını tamamlamaktır. 1 numaralı numune (N1) ve 2 numaralı numune (N2) için 1,5 gram, 3 numaralı numune (N3) için de 3 gram numune tartılarak 30 ml liç çözeltisi ilave edilmiştir. N1 ve N2 için katı/sıvı oranı 1/20 iken N3 için bu oran 1/10' dur. Liç işlemi sonrası geri kazanım çalışmalarına geçilmiştir.

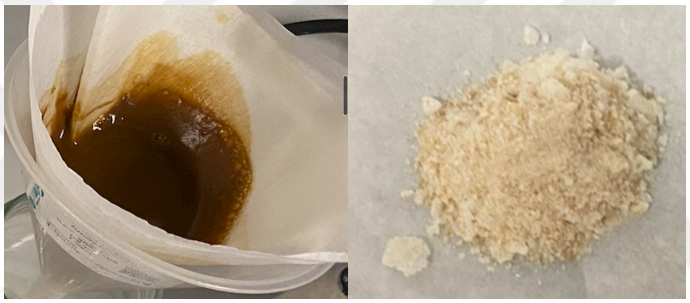
N1 için ilk olarak pH 6' ya ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler kaba filtreden süzülerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra 1M sodyum karbonat ilavesi ile birlikte pH arttırılmaya devam edilmiştir. Çökelek oluşumu sağlıklı olmadığı için pH 9,5' a kadar sodyum hidroksit desteği ile işleme devam edilmiştir. Verimli bir çökelek elde edilememiştir. Nihai olarak da kalan sıvı etüvde uçurulup numunenin katısı ayrılmıştır.

N2 için ilk olarak pH 5,5' a ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler kaba filtreden süzülerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra 1M sodyum karbonat ile pH arttırılmaya devam edilmiştir. Çökelek oluşumu sağlıklı olmadığı için pH 9,5' a kadar sodyum hidroksit desteği ile işleme devam edilmiştir. pH 9,9' da çökelek oluşumu gözlemlenmiştir. Nihai olarak da kalan sıvı kurutulup/suyu uzaklaştırılıp katısı ayrılmıştır.



Şekil 3.13: N2-Y1-4N-1/20 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün.

N3 için ilk olarak pH 5,9' a ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler kaba filtreden süzülerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra 1M sodyum karbonat ile pH arttırılmaya devam edilmiştir. pH 8,8' de çökelek oluşumu gözlemlenmiştir. Nihai olarak da kalan sıvı kurutulup/suyu uzaklaştırılıp katısı ayrılmıştır.



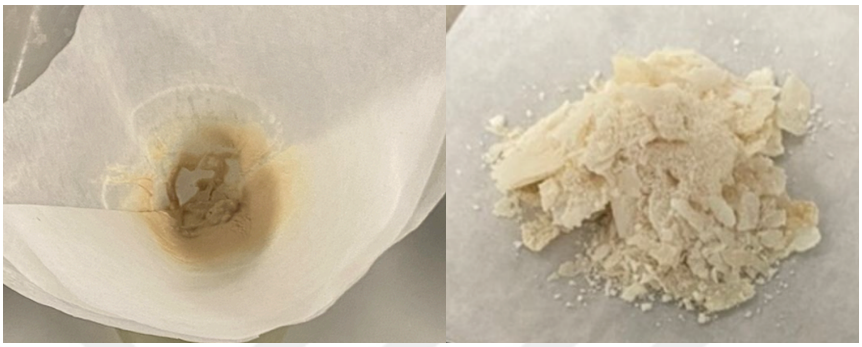
Şekil 3.14: N3-Y1-4N-1/10 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün.

3.4.2.2. Yöntem 2 (Y2, $C_2H_2O_2$ liçi)

Yöntem 2 için temel prensip 1/20-1/40 katı sıvı oranı, 1 saat liç süresi, 80^0C sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı şartlarında 2N okzalik asit ile liç uyguladıktan sonra NaOH ve 300 gr/L amonyum klorür ile geri kazanım çalışmalarını tamamlamaktır. 1 numaralı numune (N1) ve 2 numaralı numune (N2) için 1,5 gram, 3 numaralı numune (N3) için de 3 gram numune tartılarak 60 ml liç çözeltisi ilave edilmiştir. N1 ve N2 için katı/sıvı oranı 1/40 iken N3 için bu oran 1/20' dir.

N1 için ilk olarak pH 5,5' e ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler kaba filtreden süzülerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra amonyum klorür ile pH arttırılmaya devam edilmiştir. Çökelek oluşumu sağlıklı olmadığı için pH 8,5' a kadar sodyum hidroksit desteği ile işleme devam edilmiştir. Verimli bir çökelek elde edilememiştir. Nihai olarak da kalan sıvı etüvde uçurulup numunenin katısı ayrılmıştır.

N2 için ilk olarak pH 5,5’ a ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler kaba filtreden süzülerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra amonyum klorür ile pH arttırılmaya devam edilmiştir. Çökelek oluşumu sağlıklı olmadığı için pH 9,5’ a kadar sodyum hidroksit desteği ile işleme devam edilmiştir. pH 9,5’ ta çökelek oluşumu gözlemlenmiştir. Nihai olarak da kalan sıvı kurutulup/suyu uzaklaştırılıp katısı ayrılmıştır.



Şekil 3.15: N2-Y2-2N-1/40 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün.

N3 için ilk olarak pH 5,5’ a ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler kaba filtreden süzülerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra amonyum klorür ile pH arttırılmaya devam edilmiştir. Çökelek oluşumu sağlıklı olmadığı için pH 7,5’ a kadar sodyum hidroksit desteği ile işleme devam edilmiştir. pH 7,5’ ta çökelek oluşumu gözlemlenmiştir. Nihai olarak da kalan sıvı kurutulup/suyu uzaklaştırılıp katısı ayrılmıştır.



Şekil 3.16: N3-Y2-2N-1/20 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün.

3.4.2.3. Yöntem 3 (Y3, HCl liçi)

Yöntem 3 için temel prensip 1/10-1/20 katı sıvı oranı, 3 saat liç süresi, 50^0C sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızı şartlarında %5 hidrojen peroksit varlığında 5N hidroklorik asit ile liç uyguladıktan sonra NaOH ve 1M sodyum karbonat ile geri kazanım çalışmalarını

tamamlamaktır. 1 numaralı numune (N1) ve 2 numaralı numune (N2) için 1,5 gram, 3 numaralı numune (N3) için de 3 gram numune tartılarak 30 ml liç çözeltisi ilave edilmiştir. N1 ve N2 için katı/sıvı oranı 1/20 iken N3 için bu oran 1/10' dur.

Bu yöntem için N1 ile yapılan çalışmalardan sağlıklı sonuç alınamamıştır.

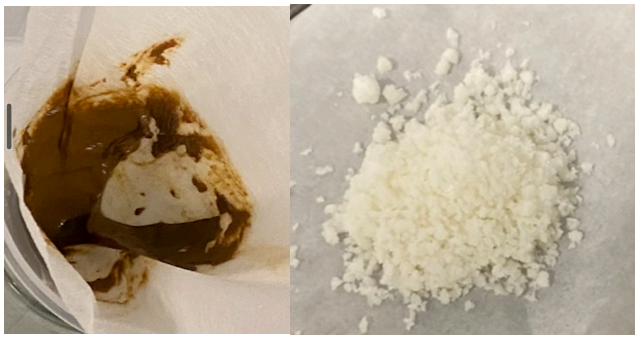
N1 için ilk olarak pH 5,2' ye ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler kaba filtreden süzülerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra sodyum karbonat ile pH arttırılmaya devam edilmiştir. Çökelek oluşumu sağlıklı olmadığı için pH 8,5' a kadar sodyum hidroksit desteği ile işleme devam edilmiştir. Verimli bir çökelek elde edilememiştir. Nihai olarak da kalan sıvı etüvde uçurulup numunenin katısı ayrılmıştır.

N2 için ilk olarak pH 6' ya ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler kaba filtreden süzülerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra sodyum karbonat ile pH arttırılmaya devam edilmiştir. pH 8,5' ta çökelek oluşumu gözlemlenmiştir. Nihai olarak da kalan sıvı kurutulup/suyu uzaklaştırılıp katısı ayrılmıştır.



Şekil 3.17: N2-Y3-5N-1/20 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün.

N3 için ilk olarak pH 6' ya ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler kaba filtreden süzülerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra sodyum karbonat ile pH arttırılmaya devam edilmiştir. pH 9,5' ta çökelek oluşumu gözlemlenmiştir. Nihai olarak da kalan sıvı kurutulup/suyu uzaklaştırılıp katısı ayrılmıştır.



Şekil 3.18: N3-Y3-5N-1/10 için geri kazanım çalışmaları sırasında ilk aşamada kaba filtrede kalan çökelekler ve nihai son ürün.

3.4.2.4. Yöntem 4/4s (Y4/Y4s, H_2SO_4 liçi)

Yöntem 4 için temel prensip 1/7,5 ve 1/20 katı sıvı oranı, 2 saat liç süresi, 75^0C sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı şartlarında %5 hidrojen peroksit varlığında 1N ve 4N sülfürik asit ile liç işlemi uyguladıktan sonra NaOH ve 1M sodyum karbonat ile geri kazanım çalışmalarını tamamlamaktır. Liç aşaması için numunelerden (N4, N5, N6, N7) katı/sıvı oranı 1/20 için 1,5 ve katı/sıvı oranı 1/7,5 için 4 gram numune tartılarak 30 ml liç çözeltisi ilave edilmiştir. Liç işlemi sonrası geri kazanım çalışmalarına geçilmiştir. Her çalışma için ilk pH ayarlaması öncesi de katıları uzaklaştırmak için süzme işlemi uygulanmıştır. Süzme işlemi sonrasında pH ayarlamasına geçilmiştir.

Numuneler için ilk olarak pH 6-8 arasına ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler santrifüjlenerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra 1M sodyum karbonat ilavesi ile birlikte pH arttırılmaya devam edilmiştir. pH 9-11' e kadar sodyum hidroksit desteği ile işleme devam edilmiştir. Çalışmaların son aşamasında Numune-7' deki gümüş varlığı sebebiyle bu numune için Na_2S ilavesi de yapılmıştır. Bu ilaveyi temsilen kodlama olarak Yöntem-4s ifadesi kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar için çökeltiler ayrılmış ve numuneler analize alınmıştır.

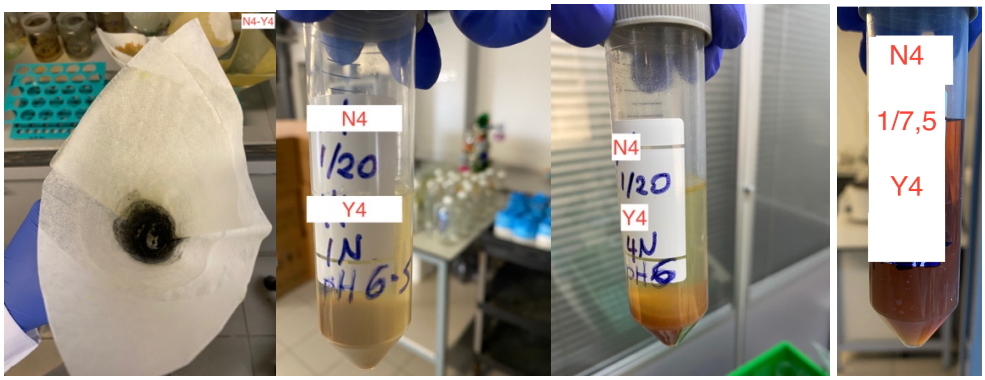
Numune-4' e ait sülfürik asit liçi ile gerçekleştirilen çalışmada 4N liç çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalar için ilk pH ayarlaması sırasında çözeltilerin sıcaklığının 45^0C' nin üzerine çıkması sonucunda beyaz katı partiküllerin çökelti oluşturup sonradan tekrar çözündüğü not edilmiştir. pH 9' da çökelti oluşmadığından pH değeri 11' e getirilerek çökeltiler oluşturulmuştur. 1N liç çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalarda pH çökme değeri 9' dur. Aynı gözlemler Numune-5 için de geçerlidir. Ancak Numune-5 için pH-11' de çökme görülmüştür. Buna rağmen sonuçlara da bakınca verimsiz bir çalışma olduğu görülmektedir.

Numune-6’ ya ait sülfürik asit liçi ile yapılan çalışmada ikinci pH ayarlaması sonrası çökme gözlemlenmemiştir.

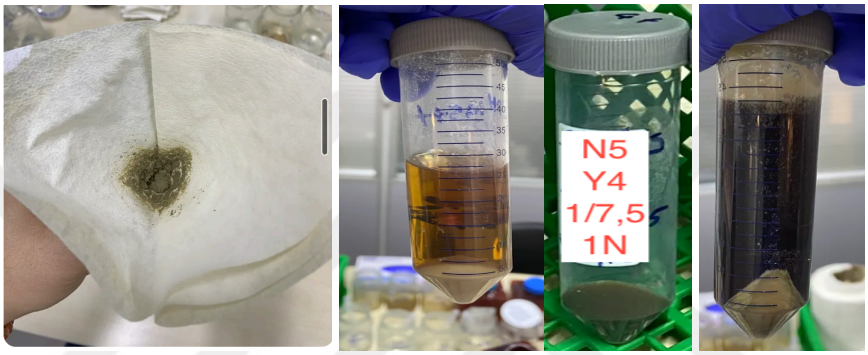
Metallerin bu yöntem için beklenen davranış şekilleri Tablo 3.2’ de verilmiştir.

Tablo 3.2: Yöntem 4/4s için beklenen metal davranışları.

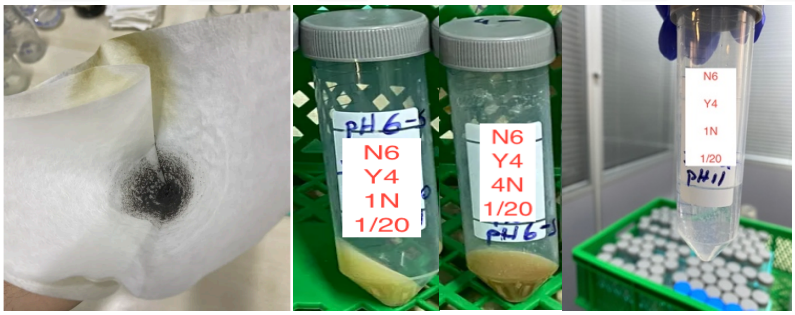
Element	Liç ($H_2SO_4 + H_2O_2$)	pH 6–8 (NaOH)	pH 9–11 (NaOH + Na_2CO_3)	Na_2S İlavesi
Li, Na, K, Rb, Cs	Çözeltide Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır
Mg, Ca, Sr, Ba	Sülfatlar halinde çözünür	Çökelme sınırlı	Karbonatlar ($MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$) çöker	Çözeltide kalır (sülfürleri çözünür)
Fe	Fe^{2+}/Fe^{3+} sülfatlar	$Fe(OH)_3$ çöker	Eser $Fe(OH)_3/FeCO_3$	FeS (siyah)
Al	Al^{3+} çözünür	$Al(OH)_3$ çöker	$[Al(OH)_4]^-$ formunda çözünme eğilimi	BeS benzeri, çok sınırlı
Cr	Cr^{3+} çözünür	$Cr(OH)_3$ çöker	$[Cr(OH)_4]^-$ formunda çözünme olabilir	Cr_2S_3 (kısmi)
Mn	Mn^{2+} çözünür (H_2O_2 ile indirgenir)	Kısmi $Mn(OH)_2$	$MnCO_3$, $Mn(OH)_2$ çöker	MnS (açık renk, daha çözünür)
Co, Ni	Co^{2+}, Ni^{2+} çözünür	$Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ çöker	$CoCO_3$, $NiCO_3$ ek çökelme	CoS, NiS (siyah)
Cu	Cu^{2+} çözünür	$Cu(OH)_2$ çöker	$CuCO_3$ çöker	CuS (siyah)
Zn	Zn^{2+} çözünür	$Zn(OH)_2$ çöker	$ZnCO_3$ çöker	ZnS (beyaz)
Cd	Cd^{2+} çözünür	$Cd(OH)_2$ çöker	$CdCO_3$ çöker	CdS (sarı)
Pb	Pb^{2+} çözünür	$Pb(OH)_2$ çöker	$PbCO_3$ çöker	PbS (siyah)
Ag	Ag^+ çözünür (kısmi AgCl)	Az çözünürlük	Ag_2CO_3 çöker	Ag_2S (siyah, çok düşük Ksp)
Sn	Sn^{2+}/Sn^{4+} çözünür	$Sn(OH)_2/Sn(OH)_4$ kısmi	Karbonatlar/hidroksitler	SnS/SnS_2 çöker
Sb	Sb^{3+}/Sb^{5+} çözünür	Kısmi hidroksit	Çözeltide kalabilir	Sb_2S_3 (turuncu)
V, Mo, W	V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+} oksianyonları	Çözeltide	Çözeltide	Çözeltide
As, Se, P, B, Si	Oksianyon formları (AsO_4^{3-}, SeO_4^{2-}, PO_4^{3-}, BO_3^{3-}, silikat)	Çözeltide	Çözeltide	Çözeltide
Be	Be^{2+} çözünür	$Be(OH)_2$ çöker	$BeCO_3$ çöker	BeS çöker
Th, U	Th^{4+}, UO_2^{2+} çözünür	$Th(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$ çöker	Karbonat kompleksleri ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$)	ThS_2, UOS çöker
Pt, Pd	Kompleks klorürler $[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$	Çözeltide	Çözeltide	PtS, PdS (kısmen)
Tl	Tl^+ çözünür	Çözeltide kalır	Çözeltide	Tl_2S (çöker, düşük çözünürlük)
S	SO_4^{2-} çözeltide	Çözeltide	Çözeltide	Çözeltide



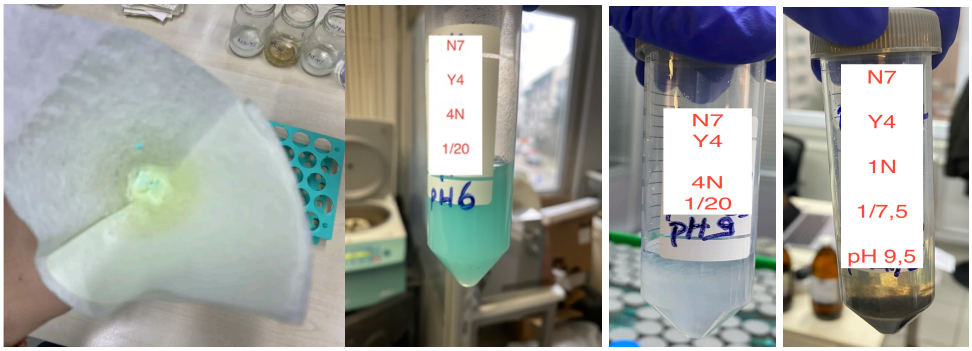
Şekil 3.19: N4 için Y4 çalışmasına ait örnek resimler.



Şekil 3.20: N5 için Y4 çalışmasına ait örnek resimler.



Şekil 3.21: N6 için Y4 çalışmasına ait örnek resimler.



Şekil 3.22: N7 için Y4s çalışmasına ait örnek resimler.

3.4.2.5. Yöntem 5/5s (Y5/Y5s, NaOH liçi)

Yöntem 5 için temel prensip 1/7,5 ve 1/20 katı sıvı oranı, 2 saat liç süresi, 75^0C sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı şartlarında 1N ve 5N sodyum hidroksit ile liç işlemi uyguladıktan sonra HCl ve amonyum klorür ile geri kazanım çalışmalarını tamamlamaktır. Liç aşaması için numunelerden (N4, N5, N6, N7) katı/sıvı oranı 1/20 için 1,5 ve katı/sıvı oranı 1/7,5 için 4 gram numune tartılarak 30 ml liç çözeltisi ilave edilmiştir. Liç işlemi sonrası geri kazanım çalışmalarına geçilmiştir. Her çalışma için ilk pH ayarlaması öncesi de katıları uzaklaştırmak için süzme işlemi uygulanmıştır. Süzme işlemi sonrasında pH ayarlamasına geçilmiştir.

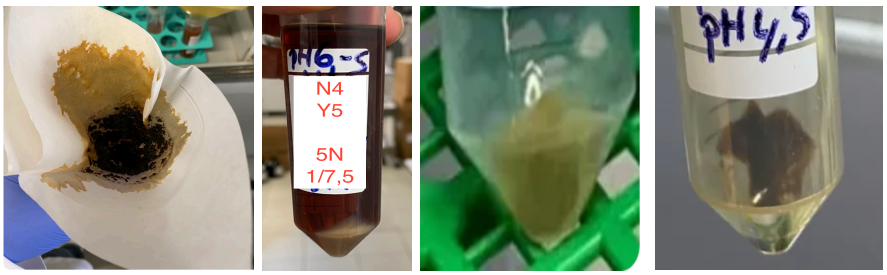
Numuneler için ilk olarak pH 6-8 arasına ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler çökelekler santrifüjlenerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra amonyum klorür ilavesi ile birlikte pH düşürülmeye devam edilmiştir. pH 4-5' e kadar hidroklorik asit desteği ile işleme devam edilmiştir. Çalışmaların son aşamasında Numune-7' deki gümüş varlığı sebebiyle bu numune için Na_2S ilavesi de yapılmıştır. Bu ilaveyi temsilen kodlama olarak Yöntem-5s ifadesi kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar için çökeltiler ayrılmış ve numuneler analize alınmıştır.

Metallerin bu yöntem için beklenen davranış şekilleri Tablo 3.3' te verilmiştir.

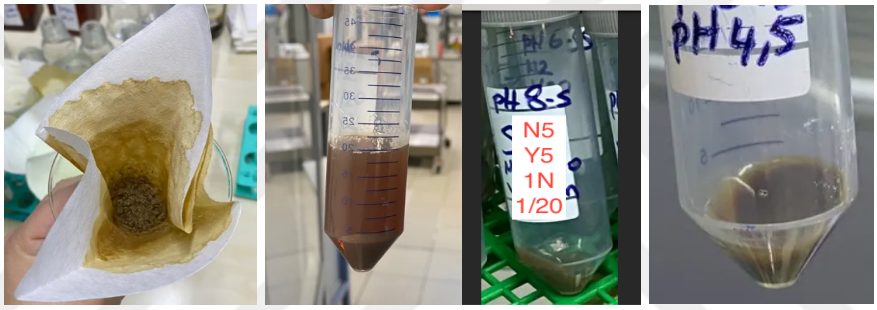
Tablo 3.3: Yöntem 5/5s için beklenen metal davranışları.

Grup	NaOH Liçi	pH 6–8 (HCl)	pH 4–5 (HCl + NH_4Cl)	Na_2S İlavesi
Alkali metaller (Li, Na, K, Rb, Cs)	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır
Alkali toprak metaller (Mg, Ca, Sr, Ba)	Kısmen $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$; Sr, Ba daha çözünür	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır
Geçiş metaller – hidroksit/klorür çökelmeleri (Fe, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)	Çoğu hidroksit halinde ayrılır (NaOH liçinde bazıları çözünür kompleksler)	$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ çöker; $Mn(OH)_2$ kısmi; Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb hidroksit çöker	Fe, Al, Cr tekrar çözünür; Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd çözeltide; $PbCl_2$, AgCl çöker	FeS, MnS, CoS, NiS, CuS, ZnS, CdS, PbS çöker
Değerli metaller (Ag, Pt, Pd)	Ag_2O kısmi; Pt, Pd komplekslerde	AgCl kısmi; Pt, Pd çözeltide (kompleks)	AgCl çöker; Pt, Pd klorür komplekslerinde çözeltide	Ag_2S çöker; PtS, PdS kısmi
Yarı metaller (Sn, Sb)	$Sn(OH)_6^{2-}$, $Sb(OH)_3$ kısmi	$Sn(OH)_2$, $Sb(OH)_3$ kısmi	$SnCl_6^{2-}$, $SbCl_4^-$ kompleksler; çözeltide kalır	SnS/SnS_2, Sb_2S_3 çöker
Oksianyon oluşturanlar (V, Mo, W, As, Se, P, B, Si)	Çözeltide (Na-tuzları halinde)	Çözeltide	Çözeltide	Çözeltide
Özel metaller (Be, Th, U, Tl)	$Be(OH)_2$ kısmi, $Th(OH)_4$ kısmi, $UO_2(OH)_2$ kısmi, TlOH kısmi	$Be(OH)_2$, $Th(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$ çöker; Tl çözeltide	Be^{2+}, Th^{4+}, UO_2^{2+} çözeltide; Tl^+ çözeltide	BeS, ThS_2, UOS, Tl_2S çöker
S (sülfat formu)	SO_4^{2-} çözeltide	Çözeltide	Çözeltide	Çözeltide

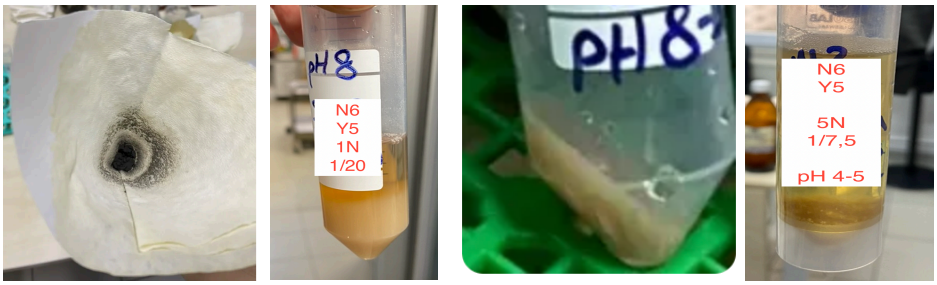
Numune-7' ye ait sodyum hidroksit liçi ile gerçekleştirilen çalışmada 1/7,5 liç çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalar için; 1N liç çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışma için katı faz yoğunlaşması olduğundan analiz gerçekleştirilememiş, 5N liç çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışma için de katı faz yoğunlaşması tam olmasa bile çözeltide topaklaşma not edilmiştir.



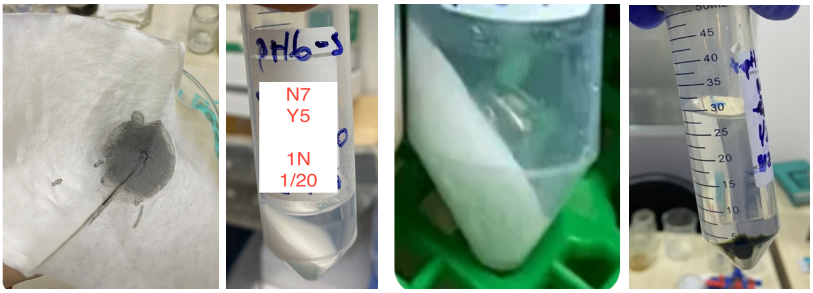
Şekil 3.23: N4 için Y5 çalışmasına ait örnek resimler.



Şekil 3.24: N5 için Y5 çalışmasına ait örnek resimler.



Şekil 3.25: N6 için Y5 çalışmasına ait örnek resimler.



Şekil 3.26: N7 için Y5s çalışmasına ait örnek resimler.

3.4.2.6. Yöntem 6/6s (Y6/Y6s, HCl liçi)

Yöntem 6 için temel prensip 1/7,5 ve 1/20 katı sıvı oranı, 2 saat liç süresi, 75^0C sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızı şartlarında %5 hidrojen peroksit varlığında 1N ve 5N hidroklorik asit ile liç işlemi uyguladıktan sonra NaOH ve 1M sodyum karbonat ile geri kazanım çalışmalarını tamamlamaktır. Liç aşaması için numunelerden (N4, N5, N6, N7) katı/sıvı oranı 1/20 için 1,5 ve katı/sıvı oranı 1/7,5 için 4 gram numune tartılarak 30 ml liç çözeltisi ilave edilmiştir. Liç işlemi sonrası geri kazanım çalışmalarına geçilmiştir. Her çalışma için ilk pH ayarlaması öncesi de katıları uzaklaştırmak için süzme işlemi uygulanmıştır. Süzme işlemi sonrasında pH ayarlamasına geçilmiştir.

Numuneler için ilk olarak pH 6-8 arasına ayarlanmıştır. Oluşan çökelekler çökelekler santrifüjlenerek ayrılmıştır. Çökelekler uzaklaştırıldıktan sonra 1M sodyum karbonat ilavesi ile birlikte pH arttırılmaya devam edilmiştir. pH 9-11' e kadar sodyum hidroksit desteği ile işleme devam edilmiştir. Çalışmaların son aşamasında Numune-7' deki gümüş varlığı sebebiyle bu numune için Na_2S ilavesi de yapılmıştır. Bu ilaveyi temsilen kodlama olarak Yöntem-6s ifadesi kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar için çökeltiler ayrılmış ve numuneler analize alınmıştır.

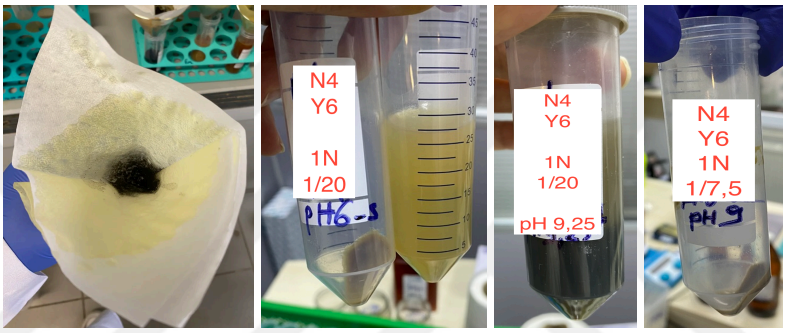
Metallerin bu yöntem için beklenen davranış şekilleri Tablo 3.4' te verilmiştir.

Tablo 3.4: Yöntem 6/6s için beklenen metal davranışları.

Grup / Elementler	HCl + H_2O_2 Liçi	pH 6–8 (NaOH)	pH 9–11 (NaOH + Na_2CO_3)	Na_2S İlavesi
Alkali metaller (Li, Na, K, Rb, Cs)	Çözeltide (Cl^- tuzları)	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır
Alkali topraklar (Mg, Ca, Sr, Ba)	Çözeltide ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$)	Çözeltide kalır	$MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ çöker	Çözeltide kalır
Geçiş metaller – Fe, Al, Cr	$FeCl_3$, $AlCl_3$, $CrCl_3$ çözünür	$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ çöker	$FeCO_3$ eser; $[Al(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_4]^-$ çözünme eğilimi	FeS çöker; Al çökelmez; Cr_2S_3 kısmi
Geçiş metaller – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	$MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ çözünür; $PbCl_2$ kısmi; AgCl kısmi	$Mn(OH)_2$ kısmi; $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ çöker	$MnCO_3$, $CoCO_3$, $NiCO_3$, $CuCO_3$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$, $PbCO_3$ çöker	MnS, CoS, NiS, CuS, ZnS, CdS, PbS çöker
Soy/yarı-soy – Ag	AgCl kısmi çökelme	Ag_2O/AgCl kısmi çöker	Ag_2CO_3 çöker	Ag_2S çöker (çok düşük çözünürlük)
Amfoter/yarı-amfoter – Sn, Sb	$SnCl_2$/$SnCl_4$, $SbCl_3$/$SbCl_5$ çözünür	$Sn(OH)_2$/$Sn(OH)_4$ kısmi; $Sb(OH)_3$ kısmi	$SnCO_3$/hidroksit çöker; Sb kompleksleşir	SnS/SnS_2, Sb_2S_3 çöker

Tablo 3.4 (devam)

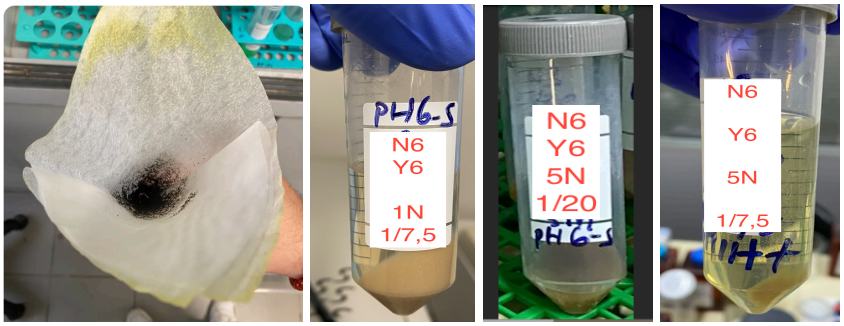
Oksianyon oluşturanlar – V, Mo, W, As, Se, P, B, Si	Oksianyon formlarında çözeltide	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır	Çözeltide kalır
Nadir/aktinit – Be, Th, U	$BeCl_2$, $ThCl_4$, UO_2Cl_2 çözünür	$Be(OH)_2$, $Th(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$ çöker	$BeCO_3$ çöker; Th çöker; U karbonat kompleksleri oluşur	BeS, ThS_2, UOS çöker
Soy metaller – Pt, Pd	$[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$ kompleksler	Çözeltide	Kompleks formda çözeltide kalır	PtS, PdS kısmi çöker
Tl	TlCl çözünür	Çözeltide	Çözeltide	Tl_2S çöker
S (Sülfat/Klorür anyonu)	Cl^- çözeltide	Çözeltide	Çözeltide	Çözeltide kalır



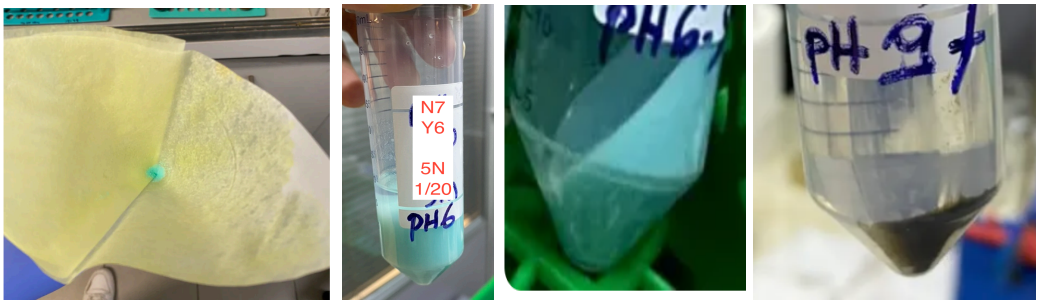
Şekil 3.27: N4 için Y6 çalışmasına ait örnek resimler.



Şekil 3.28: N5 için Y6 çalışmasına ait örnek resimler.



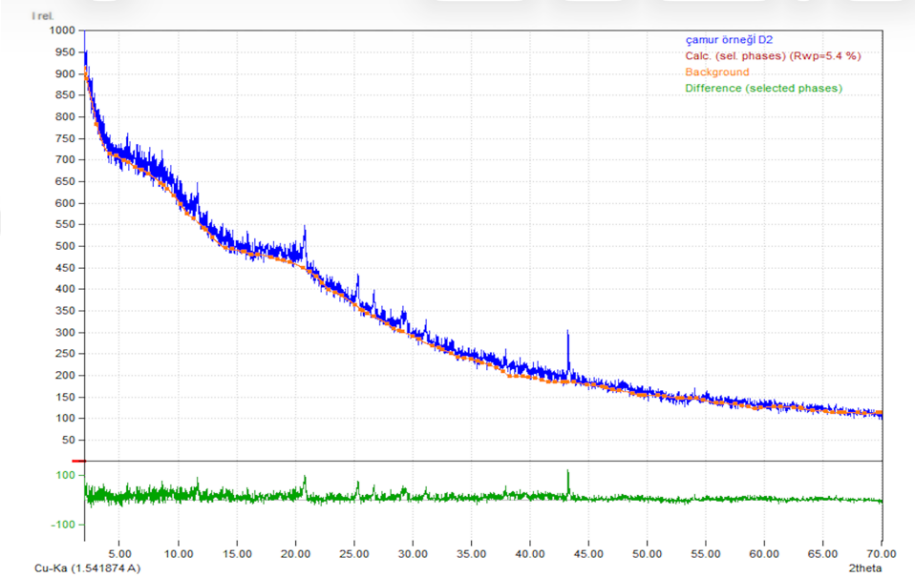
Şekil 3.29: N6 için Y6 çalışmasına ait örnek resimler.



Şekil 3.30: N7 için Y6s çalışmasına ait örnek resimler.

3.5. VERİ TOPLAMA

Her yöntem için elde edilen nihai ürünler için metal analizleri tek paralel olarak yapılmıştır. XRF analizi ile metallerin yapıları metal oranları %2' nin altında olduğu için tespit edilememiştir. Yapılan bir çalışmaya ait örnek bir çalışma aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.31: Örnek XRF çalışması.

3.6. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.6.1. Tamamlayıcı Parametreler

Çalışılan parametreler için uygulanan analiz yöntemleri Tablo 3.5' te verilmiştir.

Tablo 3.5: Tamamlayıcı parametreler için analiz yöntemleri.

Parametre	Analiz Yöntemi
AKM	SM 2540 D
KOİ	SM 5220 B
Yağ ve Gres	SM 5520 B
Mineral Yağ ve Türevleri	TS ISO 14507 TS EN 14039
İletkenlik	Atıksuda - SM 2510 B Çamurda - TS ISO 11265
pH	Atıksuda - SM 4500 H B Çamurda – ISO 10390
Klorür	Atıksuda - SM 4500 Cl C Çamurda – BS 1377-3
Sülfat	Atıksuda - SM 4500 SO_4 E Çamurda - TS ISO 11048

3.6.2. Metal Analizleri

Çalışmada gerçekleştirilen sıvı metal analizleri için TS EN ISO 17294-2, katı numuneler ile gerçekleştirilen metal analizler için de EPA 3051A / EPA 6020B metodu kullanılmıştır.

3.6.3. Safsızlık Hesabı ve Değerlendirme

Uygulanan yöntemler sonrasında her çalışmanın sonunda elde edilen nihai katı numuneden metal analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hem ham numunelerde hem de nihai ürünlerde elde edilen metal analiz sonuçları mg/kg olarak listelenmiştir. Metallerin kendi içerisinde yüzdelik değerleri her bir metal için her numunede hesaplanmıştır.

SO_i : (Kon_i) / (Kon_{top}) (Denklem 3.1)

SO_i : Metalin numunedeki safsızlık oranı, %

Kon_i : Metalin numunedeki konsantrasyonu, mg/kg

Kon_{top} : Numunedeki toplam metal konsantrasyonu, mg/kg

Safsızlıklar için %0,5’ in altındaki metaller önemsiz olarak değerlendirilmiştir. Her numune için %0,5 değerinin üzerindeki metaller için; yöntem bazlı metal karşılaştırması yapılmış, yöntemler arası metal oranlarına göre yığın grafikleri oluşturulmuş, konsantrasyon ve yüzdelik değişimleri üzerinden değerlendirmeler ve yorumlar yapılmıştır. Çalışmalarda ya liç çözeltisi ya da pH ayarlama çözeltisi olarak NaOH kullanıldığından sodyum değerlendirmede hariç tutulmuştur. Ön çalışmalar için Numune-2 ve Numune-3’ te Ca, Mg ve K baskın olduğu için değerlendirme bu metaller dahil ve hariç olmak üzere iki şekilde de yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. ANALİZ SONUÇLARI

4.1.1. Ham Numune, Ham Atıksu, Ham Arıtma Çamuru Analiz Sonuçları

Tablo 4.1: Otomotiv Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu.

Otomotiv endüstrisi atıksuları			
Parametre	**Atıksu-1 (Numune-1 için)**	**Atıksu-3 (Numune-4 için)**	**Birim**
Li	85	133	µg/L
Ti	78,5	134	µg/L
V	<	11	µg/L
Co	<	94	µg/L
Sr	<	301	µg/L
Ag	2,4	<	µg/L
Rb	39	42	µg/L
Pd	11,6	<	µg/L
Cs	<	<	µg/L
W	20	359	µg/L
Fe	-	82,588	mg/L
Cu	-	0,916	mg/L
Mn	-	3,08	mg/L
Ni	-	0,241	mg/L
Al	-	5,621	mg/L
Si	-	18	mg/L
Sn	-	0,22	mg/L
Cr	-	0,169	mg/L
Mo	-	0,073	mg/L
Zn	-	3,675	mg/L
Pb	-	0,787	mg/L
As	-	0,012	mg/L
Be	-	<	mg/L
B	-	9,371	mg/L
Ba	-	7,51	mg/L
Tl	<	<	mg/L
Th	0,0026	<	mg/L
Se	-	0,013	mg/L
Cd	-	0	mg/L
Sb	-	0,02	mg/L
U	-	0,005	mg/L
Mg	-	6	mg/L
Ca	-	40	mg/L
K	-	150	mg/L
Na	-	255	mg/L
P	-	60	mg/L
S	-	0,025	mg/L
Pt	<	<	mg/L

Tablo 4.1 (devam)

KOİ	139.818	12.619	mg/L
pH	7,83	7,17	-
İletkenlik	4.450	3.970	µs/cm
Sülfat	321	220	mg/L
Klorür	1.814	1.500	mg/L
AKM	1.098	234	mg/L
Yağ ve Gres	13.754	48	mg/L

Tablo 4.2: Maden Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu.

Maden endüstrisi atıksuları			
Parametre	**Atıksu-2 (Numune-2)**	**Atıksu-4 (Numune-7)**	**Birim**
Li	267	<	µg/L
Ti	<	69	µg/L
V	<	586	µg/L
Co	<	2.460	µg/L
Sr	<	498	µg/L
Ag	<	1.786	µg/L
Rb	218	3	µg/L
Pd	<	423	µg/L
Cs	74,2	2	µg/L
W	<	339	µg/L
Fe	-	30,269	mg/L
Cu	-	602,239	mg/L
Mn	-	0,341	mg/L
Ni	-	13,481	mg/L
Al	-	4.285	mg/L
Si	27,5	3	mg/L
Sn	-	15,456	mg/L
Cr	-	0,094	mg/L
Mo	-	0,015	mg/L
Zn	-	761	mg/L
Pb	-	43,536	mg/L
As	-	0,938	mg/L
Be	-	<	mg/L
B	-	11,742	mg/L
Ba	-	0,68	mg/L
Tl	<	0,009	mg/L
Th	<	<	mg/L
Se	-	0,014	mg/L
Cd	-	26,13	mg/L
Sb	-	0,32	mg/L
U	-	0,006	mg/L
Mg	33	5	mg/L
Ca	103	85	mg/L
K	7	<	mg/L
Na	41	1.700	mg/L
P	0	0,1	mg/L
S	0	7.209	mg/L
Pt	-	2,831	mg/L
KOİ	<10	16.827	mg/L
pH	7,14	Asidik	-

Tablo 4.2 (devam)

İletkenlik	1.160	-	µs/cm
Sülfat	283	21.079	mg/L
Klorür	27	57.357	mg/L
AKM	13	54	mg/L
Yağ ve Gres	<10	<10	mg/L

3 numaralı arıtma çamuru numunesinin 20 gram / 100 ml ekstraksiyon sonrası pH değeri 8,2, iletkenliği ise 519 µs/cm' dir. Sülfat 1.100, klorür 8.100, mineral yağ <100 mg/kg değerindedir.

Numune-5' in 20 gram / 100 ml ekstraksiyon sonrası pH değeri 7,1, iletkenliği ise 7.530 µs/cm' dir. Sülfat 5.035, Klorür 11.596, mineral yağ 1.166 mg/kg değerindedir. Numune-6' nın 20 gram / 100 ml ekstraksiyon sonrası pH değeri 7,06, iletkenliği ise 4.140 µs/cm' dir. Sülfat 994, klorür 3.883, mineral yağ 718 mg/kg değerindedir.

Tablo 4.3: Arıtma çamurları ve atıksulardan vakumlu evaporasyon ile elde edilen çamurların karakteristiği.

	mg/kg						
Parametreler	**N1**	**N2**	**N3**	**N4**	**N5**	**N6**	**N7**
Li	11,10	44,00	25,50	0,20	0,68	2,93	0,11
Ti	1,26	<	40,00	1,10	2,85	27,11	1,10
V	0,17	0,58	38,00	<	4,22	17,66	8,79
Co	<	<	9,92	<	4,82	4,92	32,20
Sr	7,30	1.200	174,0	3,97	38,74	167,3	15,10
Ag	7,40	3,80	1,00	0,21	2,26	0,08	1.350
Rb	0,13	30,00	12,00	0,12	1,35	3,08	<
Pd	<	<	<	<	<	<	6,10
Cs	<	30,00	2,40	<	0,18	0,41	<
W	2,40	0,70	0,15	2,20	2,02	0,56	6,10
Fe	6.032	770,0	24.113	2.100	8.892	5.409	455,0
Cu	20,00	6,30	33,00	20,00	1.364	45,20	24.600
Mn	164,00	173,0	332,00	2,00	168,1	61,96	5,60
Ni	7,36	<	35,00	6,34	137,8	60,97	156,1
Al	97,50	48,50	13.014	87,50	5.585	20.328	30.012
Si	370,0	41,00	130,00	360,0	600,2	1.100	121,00
Sn	3,80	1,60	<	<	20,84	333,31	111,1
Cr	2,40	0,80	41,00	2,20	2.164	35,15	3,40
Mo	5,10	1,60	0,73	<	3,86	1,03	<
Zn	61,00	31,00	56,50	55,00	6.535	108,9	41.100
Pb	4,60	0,97	24,00	4,60	37,32	3,89	966,4
As	0,58	14,10	31,01	<	1,84	4,47	<
Be	<	0,10	0,40	<	<	0,36	<
B	20.144	2.500	25,00	1,93	14,93	36,40	78,10
Ba	25,00	19,00	178,0	25,00	378,9	68,95	21,10
Tl	<	<	0,14	<	<	0,14	<
Th	<	<	4,70	<	0,47	1,36	<
Se	-	0,77	4,60	<	1,21	2,03	<
Cd	<	<	0,10	0,22	0,19	<	1.012
Sb	0,56	1,30	0,74	<	3,41	12,34	<
U	<	<	0,55	<	1,11	0,92	<
P	-	-	-	912,0	9.000	1.400	111,0
Pt	-	-	-	<	0,43	<	45,20
S	-	-	-	613,7	7.214	2.067	100,0
Mg	280,00	63.012	6.200	2.012	1.019	3.206	150,0
Ca	504,00	86.004	17.114	703,0	8.004	7.309	2.630
K	751,0	12.900	3.704	606,0	3.205	1.708	36,00
Na	2.011	45.498	200,0	18.021	2.011	3.511	51.021

4.1.2. ÖN ÇALIŞMA İÇİN METAL ANALİZ SONUÇLARI (Numune-1, 2, 3)

Numune 1 (N1)' e ait yöntem 1 (Y1) ve yöntem 2 (Y2) için çalışma sonuçları Tablo 4.4 ve Tablo 4.5' de verilmiştir. N1-Y3 için verimsiz çalışma sebebi ile analiz çalışmaları yapılamamıştır.

Tablo 4.4: N1' e ait Y1 ve Y2 çalışma sonuçları.

Numune-1, mg/kg			
	Ham numune	**N1-Y1-4N-1/20**	**N1-Y2-2N-1/40**
Li	11,10	10,48	6,67
Ti	1,26	0,95	1,24
V	0,17	0,16	0,10
Co	<	<	<
Sr	7,30	3,9	3,14
Ag	7,40	2,71	1,85
Rb	0,13	0,125	-
Pd	<	<	<
Cs	<	<	<
W	2,40	1,63	0,7
Fe	6.032	2.027	2.413
Cu	20,00	17,62	5,73
Mn	164,00	84	79,45
Ni	7,36	7,16	3,29
Al	97,50	86,47	63,73
Si	370,0	<	<
Sn	3,80	2,87	2,43
Cr	2,40	1,91	0,96
Mo	5,10	3,99	1,48
Zn	61,00	50,36	22,68
Pb	4,60	3,08	1,37
As	0,58	0,37	0,15
Be	<	<	<
B	20.144	5.079	5.546
Ba	25,00	18,75	4,40
Tl	<	<	<
Th	<	<	<
Se	<	<	<
Cd	<	<	<
Sb	0,56	0,45	0,27
U	<	<	<
Mg	280,00	<	<
Ca	504,00	<	<
K	751,0	<	<
Na	2.011	226,5	104,3

Tablo 4.5: N1’ e ait Metallerin Oranı (Na hariç).

	Numune-1, %		
	Ham numune-N1, %	**N1-Y1-4N-1/20, %**	**N1-Y2-2N-1/40, %**
Li	0,04	0,14	0,08
Ti	0,00	0,01	0,02
V	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	0,00	0,00
Sr	0,03	0,05	0,04
Ag	0,03	0,04	0,02
Rb	0,00	0,00	0,00
Pd	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	0,00	0,00
W	0,01	0,02	0,01
Fe	21,16	27,38	29,57
Cu	0,07	0,24	0,07
Mn	0,58	1,13	0,97
Ni	0,03	0,10	0,04
Al	0,34	1,17	0,78
Si	1,30	0,00	0,00
Sn	0,01	0,04	0,03
Cr	0,01	0,03	0,01
Mo	0,02	0,05	0,02
Zn	0,21	0,68	0,28
Pb	0,02	0,04	0,02
As	0,00	0,00	0,00
Be	0,00	0,00	0,00
B	70,67	68,60	67,97
Ba	0,09	0,25	0,05
Tl	0,00	0,00	0,00
Th	0,00	0,00	0,00
Se	0,00	0,00	0,00
Cd	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,01	0,00
U	0,00	0,00	0,00
Mg	0,98	0,00	0,00
Ca	1,77	0,00	0,00
K	2,63	0,00	0,00

Kırmızı arka plan ile işaretli olanlar %0,5 in üzerinde orana sahip olanlardır.

Numune 2 (N2)’ e ait yöntem 1 (Y1), yöntem 2 (Y2) ve yöntem 3 (Y3) için çalışma sonuçları Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’ te verilmiştir.

Tablo 4.6: N2' ye ait Y1, Y2 ve Y3 çalışma sonuçları.

Numune-2, mg/kg				
	Ham numune	**N2-Y1-4N-1/20**	**N2-Y2-2N-1/40**	**N2-Y3-5N-1/20**
Li	44,00	13,2	12,6	12,22
Ti	<	<	<	<
V	0,58	0,18	0,21	0,11
Co	<	<	<	<
Sr	1.200	152,0	35,5	182,6
Ag	3,80	0,74	0,21	0,86
Rb	30,00	6,88	6,55	4,92
Pd	<	<	<	<
Cs	30,00	5,25	4,94	3,74
W	0,70	0,14	0,21	0,10
Fe	770,0	103,28	138,1	16,67
Cu	6,30	1,48	1,31	0,63
Mn	173,0	43,94	23,20	25,35
Ni	<	<	<	<
Al	48,50	17,26	8,60	4,43
Si	41,00	<	<	<
Sn	1,60	1,44	1,51	<
Cr	0,80	<	<	<
Mo	1,60	0,30	0,29	0,20
Zn	31,00	7,57	8,49	2,30
Pb	0,97	0,70	0,52	0,53
As	14,10	1,67	2,24	0,17
Be	0,10	<	<	<
B	2.500	765,0	382,0	474,0
Ba	19,00	2,77	2,43	2,12
Tl	<	<	<	<
Th	<	<	<	<
Se	0,77	0,13	0,12	0,10
Cd	<	<	<	<
Sb	1,30	0,131	0,18	0,16
U	<	0,527	0,51	<
Mg	63.012	17.038	13.219	11.406
Ca	86.004	5.472	316,0	14.109
K	12.900	2.487	2.431	1.608
Na	45.498	331.709	283.169	369.122

Tablo 4.7: N2' ye ait Metallerin Oranı (Na hariç).

	Numune-2, %				Numune-2, % (Ca, Mg, K hariç)			
	Ham numune	N2-Y1-4N-1/20	N2-Y2-2N-1/40	N2-Y3-5N-1/20	Ham numune	N2-Y1-4N-1/20	N2-Y2-2N-1/40	N2-Y3-5N-1/20
Li	0,03	0,05	0,08	0,04	0,89	1,17	2,00	1,67
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,02
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,72	0,58	0,21	0,66	24,39	13,51	5,63	24,96
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,07	0,03	0,12
Rb	0,02	0,03	0,04	0,02	0,61	0,61	1,04	0,67
Pd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,02	0,02	0,03	0,01	0,61	0,47	0,78	0,51
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01
Fe	0,46	0,40	0,83	0,06	15,65	9,18	21,91	2,28
Cu	0,00	0,01	0,01	0,00	0,13	0,13	0,21	0,09
Mn	0,10	0,17	0,14	0,09	3,52	3,91	3,68	3,47
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,03	0,07	0,05	0,02	0,99	1,53	1,36	0,61
Si	0,02	0,00	0,00	0,00	0,83	0,00	0,00	0,00
Sn	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,13	0,24	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,05	0,03
Zn	0,02	0,03	0,05	0,01	0,63	0,67	1,35	0,31
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,08	0,07
As	0,01	0,01	0,01	0,00	0,29	0,15	0,36	0,02
Be	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	1,50	2,93	2,30	1,70	50,82	67,99	60,60	64,81
Ba	0,01	0,01	0,01	0,01	0,39	0,25	0,39	0,29
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,03	0,02
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,08	0,00
Mg	37,77	65,22	79,65	40,95				
Ca	51,55	20,95	1,90	50,65				
K	7,73	9,52	14,65	5,77				

Kırmızı arka plan ile işaretli olanlar %0,5 in üzerinde orana sahip olanlardır.

Numune 3 (N3)' e ait yöntem 1 (Y1), yöntem 2 (Y2) ve yöntem 3 (Y3) için çalışma sonuçları Tablo 4.8 ve Tablo 4.9' da verilmiştir.

Tablo 4.8: N3' e ait Y1, Y2 ve Y3 çalışma sonuçları.

Numune-3, mg/kg				
	Ham numune	**N3-Y1-4N-1/10**	**N3-Y2-2N-1/20**	**N3-Y3-5N-1/10**
Li	25,50	14,38	13,60	6,84
Ti	40,00	5,75	27,90	-
V	38,00	0,86	16,77	0,05
Co	9,92	1,81	4,80	<
Sr	174,0	43,50	3,56	67,90
Ag	1,00	0,73	0,24	0,99
Rb	12,00	1,90	1,17	0,51
Pd	<	<	<	<
Cs	2,40	0,1	<	<
W	0,15	<	0,13	<
Fe	24.113	396,7	14.271	21,94
Cu	33,00	0,80	12,10	3,98
Mn	332,00	169,2	133,57	35,32
Ni	35,00	5,83	13,94	-
Al	13.014	352,4	5.452	8,1
Si	130,00	<	<	<
Sn	<	<	<	<
Cr	41,00	0,95	15,50	<
Mo	0,73	0,08	0,28	<
Zn	56,50	4,06	27,40	1,23
Pb	24,00	0,57	1,20	0,79
As	31,01	0,08	3,58	<
Be	0,40	<	0,10	<
B	25,00	14,90	8,77	2,52
Ba	178,0	2,28	21,90	10,40
Tl	0,14	<	<	<
Th	4,70	<	0,17	<
Se	4,60	0,15	<	<
Cd	0,10	<	<	<
Sb	0,74	<	0,20	<
U	0,55	<	<	<
Mg	6.200	2.749	3.597	722
Ca	17.114	7.187	167,85	16.360
K	3.704	653,0	590,0	207,4
Na	200,0	332.49	335.089	325.421

Tablo 4.9: N3' e ait Metallerin Oranı (Na hariç).

	Numune-3, %				Numune-3, % (Ca, Mg, K hariç)			
	Ham numune	N3-Y1-4N-1/10	N3-Y2-2N-1/20	N3-Y3-5N-1/10	Ham numune	N3-Y1-4N-1/10	N3-Y2-2N-1/20	N3-Y3-5N-1/10
Li	0,04	0,12	0,06	0,04	0,07	1,41	0,07	4,26
Ti	0,06	0,05	0,11	0,00	0,10	0,57	0,14	0,00
V	0,06	0,01	0,07	0,00	0,10	0,08	0,08	0,03
Co	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,18	0,02	0,00
Sr	0,27	0,37	0,01	0,39	0,45	4,28	0,02	42,27
Ag	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,07	0,00	0,62
Rb	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,19	0,01	0,32
Pd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	36,90	3,42	58,52	0,13	62,91	38,99	71,25	13,66
Cu	0,05	0,01	0,05	0,02	0,09	0,08	0,06	2,48
Mn	0,51	1,46	0,55	0,20	0,87	16,63	0,67	21,99
Ni	0,05	0,05	0,06	0,00	0,09	0,57	0,07	0,00
Al	19,92	3,04	22,36	0,05	33,95	34,63	27,22	5,04
Si	0,20	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,06	0,01	0,06	0,00	0,11	0,09	0,08	0,00
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Zn	0,09	0,03	0,11	0,01	0,15	0,40	0,14	0,77
Pb	0,04	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,01	0,49
As	0,05	0,00	0,01	0,00	0,08	0,01	0,02	0,00
Be	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,04	0,13	0,04	0,01	0,07	1,46	0,04	1,57
Ba	0,27	0,02	0,09	0,06	0,46	0,22	0,11	6,47
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Se	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	9,49	23,69	14,75	4,14				
Ca	26,19	61,92	0,69	93,75				
K	5,67	5,63	2,42	1,19				

Kırmızı arka plan ile işaretli olanlar %0,5 in üzerinde orana sahip olanlardır.

4.1.3. ANA ÇALIŞMA İÇİN METAL ANALİZ SONUÇLARI (Numune-4, 5, 6, 7)

Numune 4 (N4)' e ait yöntem 4 (Y4), yöntem 5 (Y5) ve yöntem 6 (Y6) için çalışma sonuçları Tablo 4.10 ve Tablo 4.11' de verilmiştir.

Tablo 4.10: N4' e ait Y4, Y5 ve Y6 çalışma sonuçları.

Numune-4, mg/kg													
	Ham numune	Yöntem-4				Yöntem-5				Yöntem-6			
		1N		4N		1N		5N		1N		5N	
		1/20 liç	1/7,5 liç	1/20 liç	1/7,5 liç	1/20 liç	1/7,5 liç	1/20 liç	1/7,5 liç	1/20 liç	1/7,5 liç	1/20 liç	1/7,5 liç
Li	0,20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Ti	1,10	<	<	2,30	4,54	<	<	<	<	<	<	<	<
V	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Co	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Sr	3,97	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Ag	0,21	0,11	0,25	<	<	0,46	0,56	0,65	0,87	0,32	0,39	0,59	0,68
Rb	0,12	<	<	0,10	0,11	<	<	<	<	<	<	<	<
Pd	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cs	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
W	2,20	<	<	0,74	1,53	<	<	<	<	<	<	<	<
Fe	2.100	8,12	14,27	544,1	1.343	<	<	<	<	1,74	0,91	2,99	1,58
Cu	20,00	60,97	111,3	6,40	12,15	148,6	236,8	211,6	342,4	189,6	208,2	266,7	309,8
Mn	2,00	<	<	4,41	5,66	<	<	<	<	<	<	<	<
Ni	6,34	1,05	1,53	1,84	2,56	2,19	3,09	3,29	4,66	2,45	3,09	3,66	4,20
Al	87,50	97,33	148,4	45,89	73,05	127,5	238,1	229,0	438,5	211,4	277,1	369,7	428,4
Si	360,0	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Sn	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cr	2,20	<	<	2,58	3,02	<	<	<	<	<	<	<	<
Mo	<	<	<	0,10	0,14	<	<	<	<	<	<	<	<
Zn	55,00	26,85	47,36	24,52	47,29	59,30	75,08	83,20	141,61	65,37	73,63	110,3	129,7
Pb	4,60	0,30	0,67	2,87	4,63	0,72	1,11	1,14	1,81	0,82	0,90	1,37	1,60
As	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Be	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B	1,93	20,07	21,19	52,50	54,89	2,55	3,65	3,78	4,22	11,15	12,20	13,28	12,33
Ba	25,00	<	<	50,84	67,89	<	<	<	<	<	<	<	<

Tablo 4.10 (devam)

Tl	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Th	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Se	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cd	0,22	0,25	0,38	<	<	0,49	0,79	0,81	1,18	0,86	0,96	0,96	1,09
Sb	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
U	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
P	912,0	<	<	320,0	400,0	<	<	<	<	<	<	<	<
Pt	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
S	613,7	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Mg	2.012	<	<	45,00	71,00	<	<	<	<	<	<	<	<
Ca	703,0	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
K	606,0	<	<	402,0	440,0	<	<	<	<	<	<	<	<
Na	18.021	196,0	260,0	1.811	2.620	523,0	746,0	750,0	890,0	316,0	425,0	590,0	700,0

Tablo 4.11: N4' e ait Metallerin Oranı (Na hariç).

	Numune-4, %												
		Yöntem-4				**Yöntem-5**				**Yöntem-6**			
		1N		**4N**		**1N**		**5N**		**1N**		**5N**	
	Ham numune	**N4-Y4-1N-1/20**	**N4-Y4-1N-1/7,5**	**N4-Y4-4N-1/20**	**N4-Y4-4N-1/7,5**	**N4-Y5-1N-1/20**	**N4-Y5-1N-1/7,5**	**N4-Y5-5N-1/20**	**N4-Y5-5N-1/7,5**	**N4-Y6-1N-1/20**	**N4-Y6-1N-1/7,5**	**N4-Y6-5N-1/20**	**N4-Y6-5N-1/7,5**
Li	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,01	0,00	0,00	0,15	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag	0,00	0,05	0,07	0,00	0,00	0,13	0,10	0,12	0,09	0,07	0,07	0,08	0,08
Rb	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,03	0,00	0,00	0,05	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	27,93	3,78	4,13	36,12	53,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,16	0,39	0,18
Cu	0,27	28,35	32,22	0,42	0,48	43,47	42,35	39,67	36,61	39,19	36,06	34,66	34,84
Mn	0,03	0,00	0,00	0,29	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	0,08	0,49	0,44	0,12	0,10	0,64	0,55	0,62	0,50	0,51	0,53	0,48	0,47
Al	1,16	45,26	42,98	3,05	2,88	37,30	42,58	42,92	46,89	43,71	47,99	48,04	48,17

Tablo 4.11 (devam)

Si	4,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,03	0,00	0,00	0,17	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,73	12,49	13,71	1,63	1,87	17,35	13,43	15,60	15,14	13,52	12,75	14,34	14,58
Pb	0,06	0,14	0,19	0,19	0,18	0,21	0,20	0,21	0,19	0,17	0,16	0,18	0,18
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Be	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,03	9,33	6,14	3,49	2,17	0,75	0,65	0,71	0,45	2,30	2,11	1,73	1,39
Ba	0,33	0,00	0,00	3,38	2,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	0,00	0,12	0,11	0,00	0,00	0,14	0,14	0,15	0,13	0,18	0,17	0,12	0,12
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	12,13	0,00	0,00	21,25	15,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	8,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	26,76	0,00	0,00	2,99	2,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	9,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	8,06	0,00	0,00	26,69	17,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Kırmızı arka plan ile işaretli olanlar %0,5 in üzerinde orana sahip olanlardır.

Numune 5 (N5)' e ait yöntem 4 (Y4), yöntem 5 (Y5) ve yöntem 6 (Y6) için çalışma sonuçları Tablo 4.12 ve Tablo 4.13' de verilmiştir.

Tablo 4.12: N5' e ait Y4, Y5 ve Y6 çalışma sonuçları.

Numune-5, mg/kg													
	Ham numune	**Yöntem-4**				**Yöntem-5**				**Yöntem-6**			
		1N		**4N**		**1N**		**5N**		**1N**		**5N**	
		1/20 liç	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**
Li	0,68	<	<	0,15	0,20	0,34	0,53	0,52	0,79	0,45	0,61	0,59	0,92
Ti	2,85	<	<	3,66	6,02	4,69	5,19	5,28	5,83	1,71	2,38	1,11	1,35
V	4,22	<	<	0,60	0,89	2,36	2,80	3,23	4,22	1,70	2,44	0,22	0,34
Co	4,82	<	<	1,09	1,60	4,21	6,53	5,57	8,87	8,26	13,74	1,24	1,74
Sr	38,74	<	<	13,83	19,58	2,11	2,75	2,70	3,78	138,52	192,68	102,93	146,76
Ag	2,26	<	0,14	0,13	0,24	0,99	1,86	1,57	2,45	8,72	16,55	5,80	9,95
Rb	1,35	<	<	0,08	0,11	0,82	0,94	0,96	1,13	0,58	0,70	0,22	0,28
Pd	-	<	<	0,12	0,26	0,42	0,82	0,70	1,31	0,22	0,44	0,40	0,81

Tablo 4.12 (devam)

Cs	0,18	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
W	2,02	<	<	0,13	0,25	0,64	0,81	0,87	1,28	0,33	0,47	0,10	0,14
Fe	8.892	<	<	4.988	11.118	690,7	1.028	1.077	1.596	11.708	20.584	422,3	678,3
Cu	1.364	37,61	52,99	50,39	83,80	107,3	151,6	154,7	241,4	370,4	514,5	1.239	1.835
Mn	168,1	<	<	130,3	159,4	3,63	5,79	5,34	7,80	1.185	1.793	737,3	964,7
Ni	137,8	<	<	8,49	12,73	85,66	112,8	119,7	166,1	72,06	114,08	19,45	29,72
Al	5.585	44,20	66,62	1.439	2.690	4.823	10.293	9.462	16.304	769,4	1.161	605,0	991,7
Si	600,2	<	<	17,00	<	33,00	71,00	65,00	110,0	16,00	35,00	30,00	41,00
Sn	20,84	<	<	<	<	6,92	10,45	9,00	13,58	<	<	<	<
Cr	2.164	<	<	1.089	1.321	743,6	810,6	852,1	980,8	1.559	1.910	159,0	196,9
Mo	3,86	<	<	0,31	0,45	2,59	3,21	3,30	4,49	0,58	0,88	0,63	0,92
Zn	6.535	14,04	21,57	3.743	7.277	3.726	7.174	6.738	11.414	15.399	29.659	11.086	18.535
Pb	37,32	0,15	0,27	1,49	3,24	4,44	5,16	6,62	8,84	2,29	3,27	14,84	22,67
As	1,84	<	<	0,32	0,37	1,56	1,86	1,77	2,03	0,80	0,89	0,43	0,44
Be	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B	14,93	<	<	4,71	5,05	41,73	43,69	47,53	50,86	24,22	25,99	8,73	9,29
Ba	378,9	<	<	1,63	1,95	14,74	20,90	21,33	30,62	6,05	8,86	81,82	101,92
Tl	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Th	0,47	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Se	1,21	<	<	0,27	0,32	0,71	0,75	0,83	0,88	0,74	0,87	0,33	0,36
Cd	0,19	0,11	0,18	0,10	0,15	0,16	0,28	0,26	0,44	0,80	1,41	0,16	0,25
Sb	3,41	<	<	0,11	0,14	0,29	0,48	0,45	0,66	0,21	0,29	0,10	0,14
U	1,11	<	<	<	<	0,53	0,99	0,99	1,72	<	<	<	<
P	9.000	<	<	2.600	3.314	6.600	13.000	12.300	19.000	1.264	2.000	1.000	1.465
Pt	0,43	<	<	<	<	0,10	0,14	0,14	0,18	<	<	<	<
S	7.214	<	<	25.912	31.112	<	<	<	<	2.166	4.815	794,2	1.113
Mg	1.019	<	<	803,0	1.165	5,00	19,00	16,00	23,00	2.697	3.702	1.200	2.310
Ca	8.004	<	<	29.066	46.578	816,0	1.165	1.214	1.511	61.300	90.063	43.004	62.389
K	3.205	<	<	230,0	314,0	918,0	1.436	1.650	2.008	796,0	1.500	330,0	416,0
Na	2.011	74,00	130,0	43.308	66.025	81.300	126.412	361.400	480.046	59.200	84.061	200.021	316.000

Tablo 4.13: N5' e ait Metallerin Oranı (Na hariç).

	Numune-5, %												
		Yöntem-4				Yöntem-5				Yöntem-6			
		1N		4N		1N		5N		1N		5N	
	Ham numune	N5-Y4-1N-1/20	N5-Y4-1N-1/7,5	N5-Y4-4N-1/20	N5-Y4-4N-1/7,5	N5-Y5-1N-1/20	N5-Y5-1N-1/7,5	N5-Y5-5N-1/20	N5-Y5-5N-1/7,5	N5-Y6-1N-1/20	N5-Y6-1N-1/7,5	N5-Y6-5N-1/20	N5-Y6-5N-1/7,5
Li	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
V	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
Sr	0,07	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,14	0,12	0,17	0,16
Ag	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Rb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	16,34	0,00	0,00	7,11	10,57	3,71	2,91	3,19	2,98	11,77	13,02	0,69	0,74
Cu	2,51	39,13	37,38	0,07	0,08	0,58	0,43	0,46	0,45	0,37	0,33	2,04	2,01
Mn	0,31	0,00	0,00	0,19	0,15	0,02	0,02	0,02	0,01	1,19	1,13	1,21	1,06
Ni	0,25	0,00	0,00	0,01	0,01	0,46	0,32	0,35	0,31	0,07	0,07	0,03	0,03
Al	10,27	45,99	46,99	2,05	2,56	25,87	29,10	28,02	30,47	0,77	0,73	0,99	1,09
Si	1,10	0,00	0,00	0,02	0,00	0,18	0,20	0,19	0,21	0,02	0,02	0,05	0,04
Sn	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	3,98	0,00	0,00	1,55	1,26	3,99	2,29	2,52	1,83	1,57	1,21	0,26	0,22
Mo	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	12,01	14,61	15,22	5,34	6,92	19,99	20,28	19,95	21,33	15,48	18,76	18,22	20,31
Pb	0,07	0,15	0,19	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Be	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,22	0,12	0,14	0,10	0,02	0,02	0,01	0,01
Ba	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,06	0,06	0,06	0,01	0,01	0,13	0,11
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	0,00	0,12	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	16,54	0,00	0,00	3,71	3,15	35,40	36,75	36,42	35,51	1,27	1,26	1,64	1,61
Pt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	13,26	0,00	0,00	36,96	29,58	0,00	0,00	0,00	0,00	2,18	3,05	1,31	1,22
Mg	1,87	0,00	0,00	1,15	1,11	0,03	0,05	0,05	0,04	2,71	2,34	1,97	2,53
Ca	14,71	0,00	0,00	41,46	44,28	4,38	3,29	3,60	2,82	61,61	56,96	70,68	68,36
K	5,89	0,00	0,00	0,33	0,30	4,92	4,06	4,89	3,75	0,80	0,95	0,54	0,46

Kırmızı arka plan ile işaretli olanlar %0,5 in üzerinde orana sahip olanlardır.

Numune 6 (N6)’ ya ait yöntem 5 (Y5) ve yöntem 6 (Y6) için çalışma sonuçları Tablo 4.14 ve Tablo 4.15’ de verilmiştir. Yöntem 4 (Y4) için ikinci pH ayarlaması sonrası çökelti oluşmadığı için analiz çalışması gerçekleştirilememiştir.

Tablo 4.14: N6’ ya ait Y4, Y5 ve Y6 çalışma sonuçları.

Numune-6, mg/kg									
	Ham numune	**Yöntem-5**				**Yöntem-6**			
		1N		**5N**		**1N**		**5N**	
		1/20 liç	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**
Li	2,93	8,35	13,64	13,25	21,71	1,56	0,23	2,44	0,33
Ti	27,11	6,81	8,24	8,71	10,11	6,85	<	8,34	<
V	17,66	2,84	3,53	4,22	5,14	0,10	<	0,16	<
Co	4,92	0,86	1,65	1,27	1,99	3,37	<	4,84	<
Sr	167,3	0,97	1,36	1,24	1,80	1.531	239,8	2.227	303,8
Ag	0,08	0,48	0,72	0,74	1,04	5,67	2,29	11,06	3,84
Rb	3,08	1,09	1,18	1,19	1,37	0,67	0,17	0,80	0,19
Pd	-	0,42	0,89	0,68	1,31	1,43	0,09	3,11	0,15
Cs	0,41	0,08	0,08	0,08	0,09	<	<	<	<
W	0,56	0,32	0,52	0,48	0,70	<	<	<	<
Fe	5.409	25,06	30,60	38,39	47,37	182,73	51,22	280,2	99,74
Cu	45,20	6,02	7,16	7,88	12,00	24,99	2,31	42,93	3,57
Mn	61,96	<	<	<	<	679,8	59,57	962,8	85,50
Ni	60,97	5,69	6,75	7,62	10,73	9,58	1,75	13,34	2,64
Al	20.328	164,5	323,7	303,0	507,5	822,2	23,94	1.337	39,19
Si	1.100	78,00	119,0	126,0	200,0	230,0	10,00	226,0	278,0
Sn	333,3	8,44	10,99	10,98	14,28	0,83	<	1,31	<
Cr	35,15	1,35	1,82	1,67	2,06	3,23	<	3,41	<
Mo	1,03	1,65	2,04	2,04	2,58	1,64	0,22	2,53	0,33
Zn	108,9	2,70	3,98	3,97	6,31	216,06	4,91	360,1	7,83
Pb	3,89	0,87	1,23	1,50	2,00	5,55	0,44	9,47	0,74
As	4,47	0,24	0,24	0,25	0,27	0,14	<	0,15	<
Be	0,36	<	<	<	<	<	<	<	<
B	36,40	10,02	10,05	10,51	11,62	61,36	7,33	72,55	7,83
Ba	68,95	<	<	<	<	1.240	89,15	1.789	112,7
Tl	0,14	<	<	<	<	<	<	<	<
Th	1,36	<	<	<	<	<	<	<	<
Se	2,03	0,10	0,10	0,11	0,11	<	<	<	<
Cd	<	<	<	<	0,11	1,49	<	2,79	0,16
Sb	12,34	0,70	0,84	0,85	1,31	0,15	<	0,20	<
U	0,92	1,74	2,74	2,73	4,29	<	<	<	<

Tablo 4.14 (devam)

P	1.400	278,0	401,0	416,0	770,0	60,00	4,00	72,00	33,00
Pt	<	<	<	<	<	<	<	<	<
S	2.067	<	<	<	0,08	<	<	<	<
Mg	3.206	8,00	14,00	11,00	20,00	6.200	3.411	7.316	144,0
Ca	7.309	126,0	253,0	266,0	570,0	85.011	13.012	111.034	14.600
K	1.708	98,00	177,0	198,0	300,0	130,0	63,00	166,0	81,00
Na	3.511	110.435	171.400	186.421	200.088	120.101	50.103	134.043	63.100

Tablo 4.15: N6' ya ait Metallerin Oranı (Na hariç).

	Numune-6, %								
		Yöntem-5				**Yöntem-6**			
		1N		**5N**		**1N**		**5N**	
	Ham numune	**N6-Y5-1N-1/20**	**N6-Y5-1N-1/7,5**	**N6-Y5-5N-1/20**	**N6-Y5-5N-1/7,5**	**N6-Y6-1N-1/20**	**N6-Y6-1N-1/7,5**	**N6-Y6-5N-1/20**	**N6-Y6-5N-1/7,5**
Li	0,01	0,99	0,98	0,92	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,06	0,81	0,59	0,60	0,40	0,01	0,00	0,01	0,00
V	0,04	0,34	0,25	0,29	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,01	0,10	0,12	0,09	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,38	0,12	0,10	0,09	0,07	1,59	1,41	1,77	1,92
Ag	0,00	0,06	0,05	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02
Rb	0,01	0,13	0,08	0,08	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Pd	0,00	0,05	0,06	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,00	0,04	0,04	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	12,43	2,99	2,19	2,67	1,87	0,19	0,30	0,22	0,63
Cu	0,10	0,72	0,51	0,55	0,47	0,03	0,01	0,03	0,02
Mn	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70	0,35	0,76	0,54
Ni	0,14	0,68	0,48	0,53	0,42	0,01	0,01	0,01	0,02
Al	46,70	19,60	23,15	21,04	20,08	0,85	0,14	1,06	0,25
Si	2,53	9,29	8,51	8,75	7,91	0,24	0,06	0,18	1,76
Sn	0,77	1,01	0,79	0,76	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,08	0,16	0,13	0,12	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,00	0,20	0,15	0,14	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,25	0,32	0,28	0,28	0,25	0,22	0,03	0,29	0,05
Pb	0,01	0,10	0,09	0,10	0,08	0,01	0,00	0,01	0,00
As	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Be	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,08	1,19	0,72	0,73	0,46	0,06	0,04	0,06	0,05
Ba	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	1,29	0,52	1,42	0,71
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Se	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tablo 4.15 (devam)

Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,03	0,08	0,06	0,06	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,00	0,21	0,20	0,19	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00
P	3,22	33,12	28,68	28,88	30,46	0,06	0,02	0,06	0,21
Pt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	4,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	7,37	0,95	1,00	0,76	0,79	6,43	20,08	5,81	0,91
Ca	16,79	15,01	18,10	18,47	22,55	88,16	76,62	88,16	92,38
K	3,92	11,68	12,66	13,75	11,87	0,13	0,37	0,13	0,51

Kırmızı arka plan ile işaretli olanlar %0,5 in üzerinde orana sahip olanlardır.

Numune 7 (N7)' ye ait yöntem 4s (Y4s), yöntem 5s (Y5s) ve yöntem 6s (Y6s) için çalışma sonuçları Tablo 4.16 ve Tablo 4.17' te verilmiştir. Yöntem-5s için 1/7,5 liç oranı ile gerçekleştirilen çalışmalarda numune liç aşamasında katı faz yoğunlaşması nedeniyle deneysel çalışmalar gerçekleştirilememiştir.

Tablo 4.16: N7' ye ait Y4s, Y5s ve Y6s çalışma sonuçları.

Numune-7, mg/kg												
	Ham numune	**Yöntem-4s**				**Yöntem-5s**			**Yöntem-6s**			
		1N		**4N**		**1N**	**5N**		**1N**		**5N**	
		1/20 liç	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**	**1/20 liç**	**1/7,5 liç**
Li	0,11	0,18	0,23	0,25	0,32	0,27	0,39	0,16	0,28	0,40	0,43	0,61
Ti	1,10	<	<	<	<	<	<	<	0,53	0,77	0,68	0,91
V	8,79	<	<	<	<	2,65	4,11	0,85	<	<	<	<
Co	32,20	3,50	5,10	5,40	7,59	4,28	6,20	1,03	4,55	7,07	6,78	11,08
Sr	15,10	7,82	9,65	9,58	12,49	0,26	0,32	<	18,29	24,90	25,55	36,35
Ag	1.350	1.146	2.641	2.020	4.900	249,0	423,2	29,84	1.934	4.594	3.629	6.533
Rb	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pd	6,10	<	0,10	<	0,15	0,07	0,13	<	<	0,12	0,13	0,24
Cs	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
W	6,10	<	<	<	0,15	0,30	0,50	0,23	<	0,11	0,11	0,15
Fe	455,0	31,68	51,45	53,62	91,36	11,42	19,99	12,65	5,89	12,82	10,61	21,09
Cu	24.600	12.230	17.416	18.716	27.716	3.902	5.854	104,6	1.892	2.630	2.659	4.692
Mn	5,60	12,35	18,08	15,54	23,85	<	<	<	27,50	37,18	41,12	54,66
Ni	156,1	64,10	84,99	90,12	120,7	1,43	1,93	1,44	6,76	9,60	9,22	14,28
Al	30.012	286,0	486,1	454,0	805,2	132,0	211,3	218,4	56,42	127,1	111,2	196,7
Si	121,0	32,00	42,00	39,00	66,00	<	140,0	36,00	<	16,00	13,00	26,00
Sn	111,1	<	1,05	<	1,20	<	<	<	<	<	<	<
Cr	3,40	<	<	<	<	49,70	57,15	4,09	<	<	<	<
Mo	<	0,24	0,37	0,37	0,53	0,16	0,24	<	<	<	<	<
Zn	41.100	7.978	13.970	12.036	20.714	14.570	24.769	21.024	13.867	22.998	23.200	34.865

Tablo 4.16 (devam)

Pb	966,4	285,5	460,5	445,1	826,8	18,84	32,97	38,61	605,8	826,0	919,6	1.330
As	<	0,10	0,11	0,10	0,12	0,12	0,14	<	<	<	<	<
Be	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B	78,10	7,26	7,40	7,53	7,98	2,89	3,04	2,12	3,03	3,28	3,45	3,49
Ba	21,10	3,80	5,14	4,35	6,96	4,04	5,05	0,71	11,67	16,05	16,61	20,98
Tl	<	0,27	0,35	0,35	0,44	0,18	0,21	<	0,26	0,33	0,32	0,41
Th	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Se	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cd	1.012	711,2	1.162	1.056	2.008	125,1	200,1	33,25	538,0	962,5	1.014	1.801
Sb	<	<	<	<	<	0,13	0,16	0,17	<	<	<	<
U	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
P	111,0	41,00	80,00	71,00	96,00	77,00	80,00	26,00	39,00	66,00	64,00	128,0
Pt	45,20	8,51	13,21	11,70	16,09	17,97	25,16	3,63	19,51	24,88	25,85	39,46
S	100,0	266,0	285,5	311,0	326,0	79,00	91,58	76,57	86,00	91,00	104,4	112,0
Mg	150,0	466,0	885,0	766,0	1.121	55,00	70,00	16,00	213,0	422,0	450,0	771,0
Ca	2.630	2.145	3.709	3.166	4.426	131,0	150,0	65,00	1.166	1.728	1.604	2.166
K	36,00	37,00	53,00	56,00	73,00	39,00	56,00	11,00	21,00	35,00	30,00	41,00
Na	51.021	44.000	71.001	62.101	83.400	9.623	9.800	6.526	45.416	74.300	75.014	112.126

Tablo 4.17: N7' ye ait Metallerin Oranı (Na hariç).

	Numune-7, %											
		Yöntem-4s				**Yöntem-5s**			**Yöntem-6s**			
		1N		**4N**		**1N**	**5N**		**1N**		**5N**	
	Ham numune	**N7-Y4s-1N-1/20**	**N7-Y4s-1N-1/7,5**	**N7-Y4s-4N-1/20**	**N7-Y4s-4N-1/7,5**	**N7-Y5s-1N-1/20**	**N7-Y5s-5N-1/20**	**N7-Y5s-5N-1/7,5**	**N7-Y6s-1N-1/20**	**N7-Y6s-1N-1/7,5**	**N7-Y6s-5N-1/20**	**N7-Y6s-5N-1/7,5**
Li	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02
Sr	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,09	0,07	0,08	0,07
Ag	1,31	4,45	6,38	5,14	7,73	1,28	1,31	0,14	9,43	13,27	10,69	12,36
Rb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pd	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,44	0,12	0,12	0,14	0,14	0,06	0,06	0,06	0,03	0,04	0,03	0,04
Cu	23,85	47,47	42,08	47,58	43,74	20,04	18,18	0,48	9,22	7,59	7,84	8,88
Mn	0,01	0,05	0,04	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,13	0,11	0,12	0,10
Ni	0,15	0,25	0,21	0,23	0,19	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03
Al	29,10	1,11	1,17	1,15	1,27	0,68	0,66	1,01	0,27	0,37	0,33	0,37
Si	0,12	0,12	0,10	0,10	0,10	0,00	0,43	0,17	0,00	0,05	0,04	0,05
Sn	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tablo 4.17 (devam)

Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,18	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	39,85	30,97	33,75	30,60	32,69	74,82	76,92	96,86	67,56	66,40	68,36	65,95
Pb	0,94	1,11	1,11	1,13	1,30	0,10	0,10	0,18	2,95	2,38	2,71	2,52
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Be	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,08	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ba	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,06	0,05	0,05	0,04
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	0,98	2,76	2,81	2,69	3,17	0,64	0,62	0,15	2,62	2,78	2,99	3,41
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	0,11	0,16	0,19	0,18	0,15	0,40	0,25	0,12	0,19	0,19	0,19	0,24
Pt	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,09	0,08	0,02	0,10	0,07	0,08	0,07
S	0,10	1,03	0,69	0,79	0,51	0,41	0,28	0,35	0,42	0,26	0,31	0,21
Mg	0,15	1,81	2,14	1,95	1,77	0,28	0,22	0,07	1,04	1,22	1,33	1,46
Ca	2,55	8,33	8,96	8,05	6,98	0,67	0,47	0,30	5,68	4,99	4,73	4,10
K	0,03	0,14	0,13	0,14	0,12	0,20	0,17	0,05	0,10	0,10	0,09	0,08

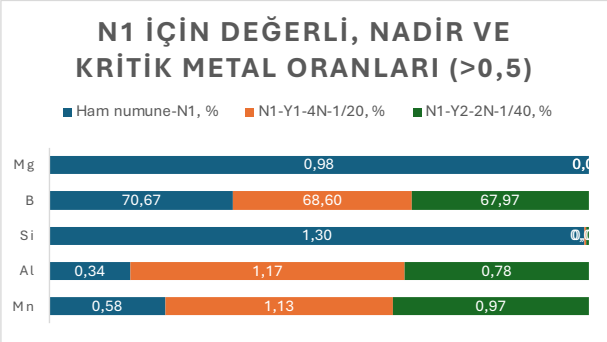
Kırmızı arka plan ile işaretli olanlar %0,5 in üzerinde orana sahip olanlardır.

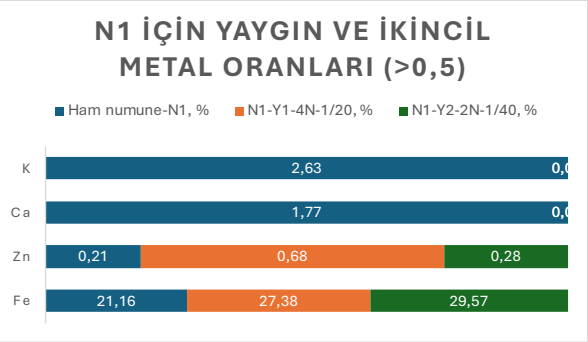
4.2. %0,5' İN ÜZERİNDEKİ METALLERE ÖZGÜN BULGULAR

Ön çalışmalar ve ana çalışmalar için %0,5' in üzerindeki metallere özgü değerlendirmeleri karşılaştırmalı gösterebilmek için yığın grafikler kullanılmıştır. Grafikler % değerlerine göre çizdirilmiş, grafiklerin altında ise mg/kg olarak metal konsantrasyonları gösterilmiştir. İlgili çalışmalar Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16' da sunulmuştur.

4.2.1. ÖN ÇALIŞMALAR

4.2.1.1. Numune-1





	Fe	Mn	Al	Si	Zn	B	Mg	Ca	K
N1, mg/kg	6.032,00	164,00	97,50	370,00	61,00	20.144,00	280,00	504,00	751,00
N1-Y1-4N-1/20, mg/kg	2.027,00	84,00	86,47	0,36	50,36	5.079,00	-	-	-
N1-Y2-2N-1/40, mg/kg	2.413,00	79,45	63,73	0,40	22,68	5.546,00	-	-	-

Şekil 4.1: N1 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

Yöntem-1 ve Yöntem-2 için net bir değerlendirme yapılacak veriler elde edilememiştir.

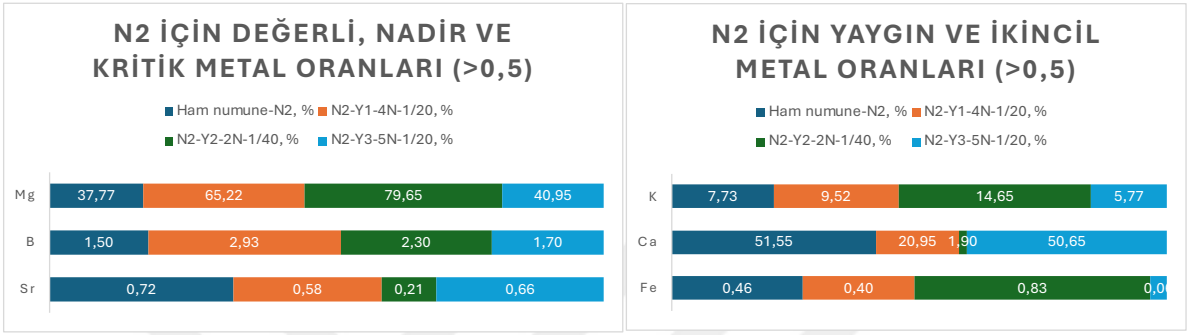
- Mangan ve Alüminyum konsantrasyonları düşüş göstermiş, numunedeki oranları artmıştır. Oranları %2' nin altındadır.
- Bor konsantrasyonu yaklaşık 3 kat düşmüştür, oranı sabit kalmıştır.
- Demir konsantrasyonu yaklaşık 4 kat düşüş göstermesine rağmen, nihai numunelerdeki oranı artmıştır. Numunelerde yüksek konsantrasyon (2.000-2.500 mg/kg) ve oranda (%27-30) kalmaya devam etmektedir.
- Silisyumun, Magnezyum, Kalsiyum ve Potasyum çalışmalar sonrasında iz miktarda kalmıştır. Ham numunedeki konsantrasyonları sırasıyla 370, 280, 504 ve 751 mg/kg' dır.

Yöntem-3 verimsiz bir çalışma olarak gerçekleşmiştir. Bu nedenle değerlendirmeye alınamamıştır. Numune-1' in hazırlanması için kullanılan ham atıksu yağlı bir numunedir. Bu yağ çalışmalara başlamadan önce sıyrılmasına rağmen deneysel süreç boyunca bazı çözeltilerde az miktarlarda da olsa kendini göstermiştir. Diğer iki yöntem için de verimi düşüren etki olduğu düşünülmekle beraber HCl liçi ile gerçekleştirilen bu yöntem için deneysel çalışmaların yapılması için de engel teşkil etmiştir.

Tablo 4.18: Numune-1 için bulguların özeti.

Yöntem	Kullanılan Asit	Sonuç	Notlar
Yöntem-1	Sülfürik Asit	Net bir çalışma yöntemi tespit edilemedi.	**Si, Mg, Ca ve K iz miktarda kaldı. (Ham numunede : 370, 280, 504, 751 mg/kg)**
Yöntem-2	Oksalik Asit	Net bir çalışma yöntemi tespit edilemedi.	
Yöntem-3	Hidroklorik Asit	Verimsiz çalışma, değerlendirmeye alınmadı.	Ham numune yağlıydı, sıyrılsa da bazı çözeltilerde yağ izleri gözlendi.

4.2.1.2. Numune-2



	Sr	Fe	Zn	B	Mg	Ca	K
N2, mg/kg	1.200,00	770,00	31,00	2.500,00	63.012,00	86.004,00	12.900,00
N2-Y1-4N-1/20, mg/kg	152,00	103,28	7,57	765,00	17.038,00	5.472,00	2.487,00
N2-Y2-2N-1/40, mg/kg	35,50	138,10	8,49	382,00	13.219,00	316,00	2.431,00
N2-Y3-5N-1/20, mg/kg	182,56	16,67	2,30	474,00	11.406,00	14.109,00	1.608,00

Şekil 4.2: N2 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

Yöntem-1 için Ca, Mg ve K konsantrasyonlarındaki düşüşe rağmen bu metallerin oran olarak baskın olması sebebiyle (toplam metal konsantrasyonları içerisindeki değerleri >%90) diğer metaller için anlamlı yüzdesel veriler çıkarılması mümkün olmamıştır.

Yöntem-2 için Ca, Mg ve K konsantrasyonlarındaki düşüşe rağmen bu metallerin oran olarak baskın olması sebebiyle (toplam metal konsantrasyonları içerisindeki değerleri >%90) diğer metaller için anlamlı yüzdesel veriler çıkarılması mümkün olmamıştır.

- Magnezyum %37,77’ den %79,65’ e yükselmiştir.
- Kalsiyum oranı %51,55’ ten %1,9’ a düşmüştür.
- Potasyum %7,73’ ten %14,54’ e yükselmiştir. Bu artış yöntemi tercih dışında bırakmaktadır.

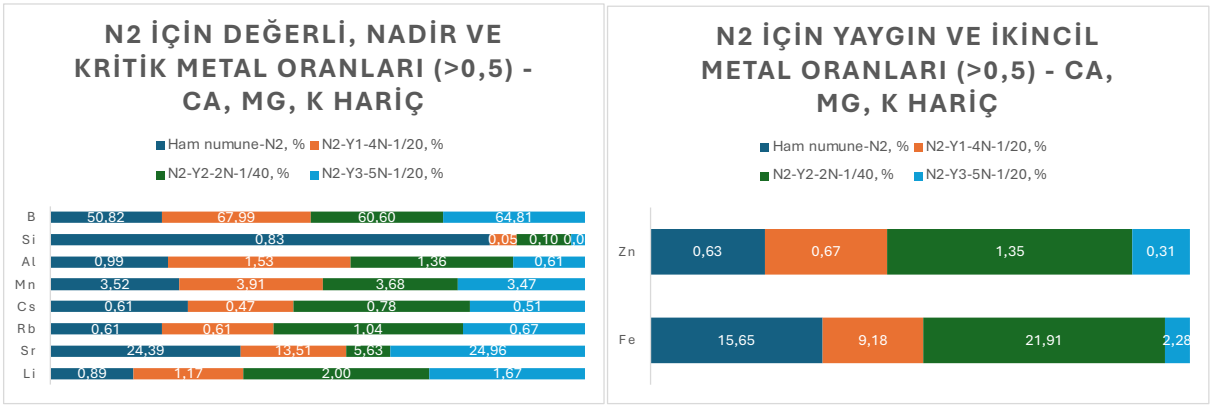
Yöntem-3 için Ca, Mg ve K konsantrasyonlarındaki düşüşe rağmen bu metallerin oran olarak baskın olması sebebiyle (toplam metal konsantrasyonları içerisindeki değerleri >%90) diğer metaller için anlamlı yüzdesel veriler çıkarılması mümkün olmamıştır.

- Potasyum %7,73’ ten %5,77’ ye düşmüştür.
- Ham numunedeki demir konsantrasyonu 770 mg/kg’ dır. Demir nihai konsantrasyonu (16,67 mg/kg) düşüktür. Bu yönüyle HCl liçi ile gerçekleştirilen bu yöntem, sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen diğer yöntemlere göre avantajlı gözükmektedir. Ancak demir düşüşü dışında anlamlı bir saflaştırma gözlemlenmemiştir.

Her üç yöntem için de değerlendirildiğinde Ca, Mg ve K konsantrasyonlarındaki düşüşe rağmen bu metallerin oran olarak baskın olması sebebiyle (toplam metal konsantrasyonları içerisindeki değerleri >%90) diğer metaller için anlamlı yüzdesel veriler çıkarılması mümkün olmamıştır.

Tablo 4.19: Numune-2 için bulguların özeti.

Yöntem	Kullanılan Asit	Değerlendirme	Spesifik Bulgular
Yöntem-1	Sülfürik Asit	Ca, Mg, K > %90 olduğu için diğer metallerin yüzdesel değerlendirmesi yapılamadı.	**Mg: %37,77 → %65,22; Ca: %51,55 → %20,95**
Yöntem-2	Oksalik Asit		**Mg: %37,77 → %79,65; Ca: %51,55 → %1,9;** K: %7,73 → %14,54
Yöntem-3	Hidroklorik Asit		**Fe: 770 mg/kg → 16,67 mg/kg (düşüş önemli),** diğer metaller için anlamlı bir değişiklik yok



	Li	Sr	Rb	Cs	Fe	Mn	Al	Si	Zn	B
N2, mg/kg	44,00	1.200,00	30,00	30,00	770,00	173,00	48,50	41,00	31,00	2.500,00
N2-Y1-4N-1/20, mg/kg	13,20	152,00	6,88	5,25	103,28	43,94	17,26	0,58	7,57	765,00
N2-Y2-2N-1/40, mg/kg	12,60	35,50	6,55	4,94	138,10	23,20	8,60	0,65	8,49	382,00
N2-Y3-5N-1/20, mg/kg	12,22	182,56	4,92	3,74	16,67	25,35	4,43	0,20	2,30	474,00

Şekil 4.3: N2 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na, Ca, Mg, K hariç).

Magnezyum, Kalsiyum ve Potasyum değerlendirme dışında bırakılırsa;

Yöntem-1 için;

- Bor ve Lityum oranı artmıştır. Bor numunede 765 mg/kg olarak kalmış, oranı %50,82’ den %67,99’ a çıkmıştır.
- Stronsyum oranı düşmüştür.
- Demir nihai konsantrasyonu 770 mg/kg’ dan 103,28 mg/kg’ a düşmüştür.

Yöntem-2 için;

- Stronsyum oranı %24,39’ dan %5,63’ e düşmüştür.
- Çinko oranı artmıştır.

Yöntem-3 için;

- Bor ve Lityum oranı artmıştır. Bor numunede 474 mg/kg olarak kalmış, oranı %50,82’ den %64,81’ e çıkmıştır.
- Stronsyum oranı aynı kalmıştır. Ham numunede %24,39’ ken nihai numunede %24,96’ dır.
- Demir nihai konsantrasyonu 770 mg/kg’ dan 16,67 mg/kg’ a düşmüştür.
- Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde numunede kalan metaller %95’ in üzerinde nadir, değerli ve kritik metallerdir. Özellikle bor oranının artışı ile birlikte demir oranının düşüşü göze çarpmaktadır ve bu nedenler ile HCL liçi ile gerçekleştirilen bu yöntem, sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen diğer yöntemlere göre ön plana çıkmaktadır.

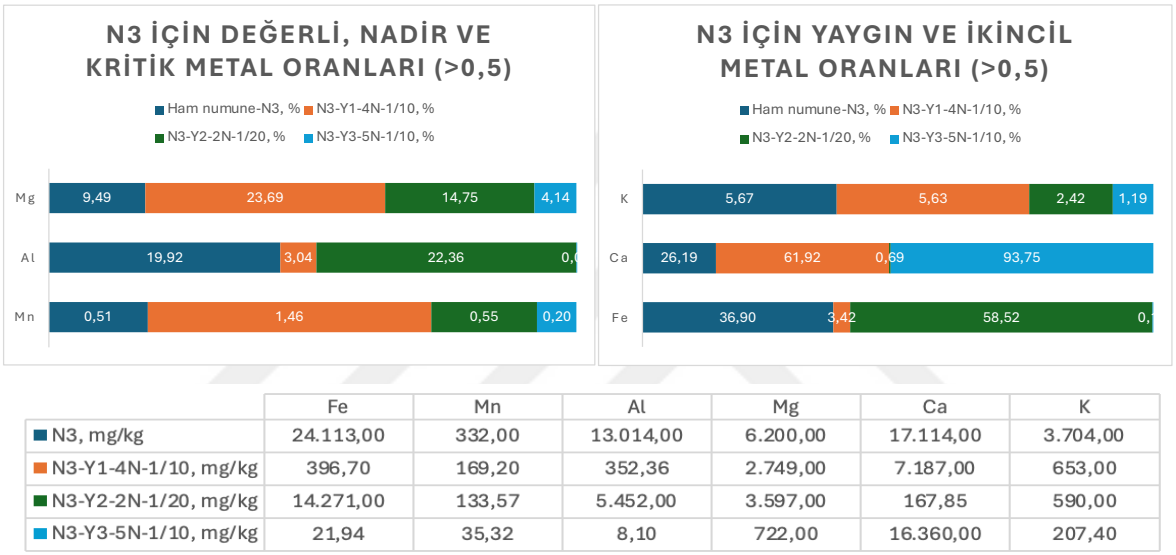
Her üç yöntemde de;

- Silisyumun çalışmalar sonrasında iz miktarda kalmıştır. Ham numunedeki konsantrasyonu 41 mg/kg’ dır.

Tablo 4.20: Numune-2 için bulguların özeti (Ca, Mg, K devre dışı bırakıldığında).

Yöntem	Kullanılan Asit	Öne Çıkan Bulgular	Silisyum
Yöntem-1	Sülfürik Asit	Bor ve Li oranı artmıştır. **Bor: %50,82 → %67,99**	**İz miktarda kalmış** (Ham numunede : 41 mg/kg)
Yöntem-2	Oksalik Asit	Sr oranı %24,39 → %5,63	
Yöntem-3	Hidroklorik Asit	Bor ve Li oranı artmıştır **Bor: %50,82 → %64,81** **Fe: 770 → 16,67 mg/kg;** **Nadir, değerli ve kritik metal : %83 → %95**	

4.2.1.3. Numune-3



	Fe	Mn	Al	Mg	Ca	K
N3, mg/kg	24.113,00	332,00	13.014,00	6.200,00	17.114,00	3.704,00
N3-Y1-4N-1/10, mg/kg	396,70	169,20	352,36	2.749,00	7.187,00	653,00
N3-Y2-2N-1/20, mg/kg	14.271,00	133,57	5.452,00	3.597,00	167,85	590,00
N3-Y3-5N-1/10, mg/kg	21,94	35,32	8,10	722,00	16.360,00	207,40

Şekil 4.4: N3 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

Yöntem-1 için;

- Magnezyum oranı %9,49’ dan %23,69’ a çıkmıştır. Mangan oranı artmıştır.
- Demir oranı %36,9’ dan %3,42’ ye düşmüştür.
- Kalsiyum oranı %26,19’ dan %61,92’ ye yükselmiştir.
- Kalsiyum oranının yüksek olması yöntemi verimsiz kılmaktadır.

Yöntem-2 için;

- Kalsiyum oranı %26,19’ dan %0,69’ a düşmüştür.
- Demir oranı %36,9’ dan %58,52’ ye yükselmiştir.

- Kalsiyum oranının düşüş göstermesine rağmen demir oranının artmış olması yöntemi geri planda bırakmaktadır.

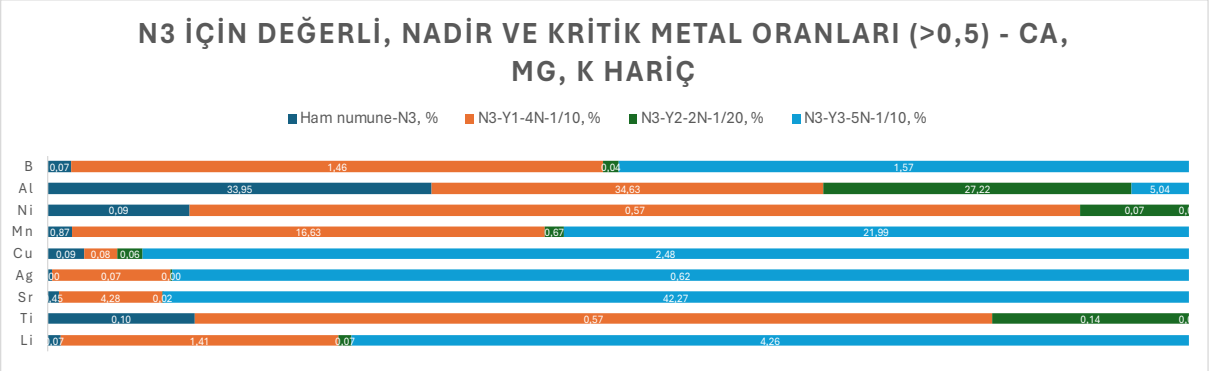
Yöntem-3 için;

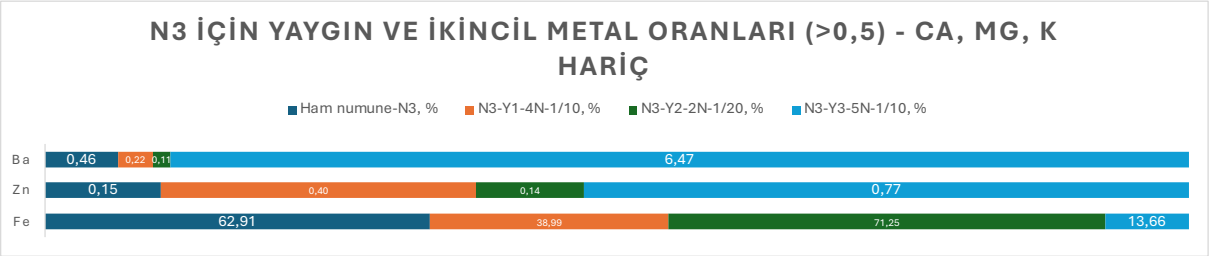
- Alüminyum ham numunede 13.014 mg/kg bulunurken, nihai numunedeki konsantrasyonu 8,1 mg/kg' dır.
- Mangan oranı düşmüştür.
- Potasyum oranı %5,67' den %1,19' a düşmüştür.
- Demir oranı %36,9' dan %0,13' e düşmüştür. Nihai numunedeki konsantrasyonu da 24.113 mg/kg' dan 21,94 mg/kg' a düşmüştür.
- Kalsiyum oranı %26,19' dan %93,75' e çıkmıştır.
- Demir oranının düşüşü ve nihai konsantrasyonunun da düşük olması HCl liçi ile gerçekleştirilen bu yöntemi, sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen diğer yöntemlere göre ön plana çıkarmaktadır. Kalsiyum oranının yükselmesi dezavantajıdır.

Her üç yöntem için de değerlendirildiğinde Ca, Mg ve K konsantrasyonunun çok yüksek ve baskın olması sebebiyle (toplam metal konsantrasyonları içerisindeki değerleri >%40) diğer metaller için anlamlı yüzdesel veriler çıkarılması mümkün olmamıştır. Sadece Yöntem-2 için bu oran düşüktür (yaklaşık %18) ancak bu yöntem için de demir oranı %58,52 seviyesindedir.

Tablo 4.21: Numune-3 için bulguların özeti.

Yöntem	Kullanılan Asit	Metal Oranları ve Değişimleri	Yüzdesel Değerlendirme
Yöntem-1	Sülfürik Asit	Mg: %9,49 → %23,69; Fe: %36,9 → %3,42; Ca: %26,19 → %61,92	**Ca, Mg, K > %40; diğer metaller için anlamlı oran çıkarılamadı.**
Yöntem-2	Oksalik Asit	**Ca: %26,19 → %0,69;** Fe: %36,9 → %58,52	Ca, Mg, K = %18
Yöntem-3	Hidroklorik Asit	**Al: 13.014 → 8,1 mg/kg;** K: %5,67 → %1,19; **Fe: %36,9 → %0,13 (24.113 → 21,94 mg/kg);** **Ca: %26,19 → %93,75**	**Ca, Mg, K > %40; diğer metaller için anlamlı oran çıkarılamadı.**





	Li	Ti	Sr	Ag	Fe	Cu	Mn	Ni	Al	Si	Zn	B	Ba
N3, mg/kg	25,50	40,00	174,00	1,00	24.113,	33,00	332,00	35,00	13.014,	130,00	56,50	25,00	178,00
N3-Y1-4N-1/10, mg/kg	14,38	5,75	43,50	0,73	396,70	0,80	169,20	5,83	352,36	0,51	4,06	14,90	2,28
N3-Y2-2N-1/20, mg/kg	13,60	27,90	3,56	0,24	14.271,	12,10	133,57	13,94	5.452,0	0,51	27,40	8,77	21,90
N3-Y3-5N-1/10, mg/kg	6,84	-	67,90	0,99	21,94	3,98	35,32	-	8,10	0,05	1,23	2,52	10,40

Şekil 4.5: N3 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na, Ca, Mg, K hariç).

Magnezyum, Kalsiyum ve Potasyum değerlendirme dışında bırakılırsa;

Yöntem-1 için;

- Mangan oranı %0,87’ den %16,63’ e yükselmiştir.
- Alüminyum oranı yaklaşık %34 olarak sabit kalıştır.
- Demir oranı %62,91’ den %38,99’ a düşmüştür.
- Yöntem-2 için demirin oranının artmış olduğu ve bunun dışında değerlendirmeye katılacak farklı bir durumun gözlemlenmediği düşünülürse, bu numune için tercih edilecek bir yöntem olmadığı belirtilebilir. Nihai demir konsantrasyonu da oldukça yüksektir.

Yöntem-2 için demirin oranının artmış olduğu ve bunun dışında değerlendirmeye katılacak farklı bir durumun gözlemlenmediği düşünülürse, bu numune için tercih edilecek bir yöntem olmadığı belirtilebilir. Nihai demir konsantrasyonu da oldukça yüksektir.

Yöntem-3 için;

- Mangan oranı %0,87’ den %21,99’ a; Lityum oranı %0,07’ den %4,26’ ya; Stronsyum oranı da %0,45’ ten %42,27’ ye yükselmiştir.
- Demir oranı %62,91’ den %13,66’ ya düşmüştür. Konsantrasyonunun 24.113 mg/kg’ dan 21,94 mg/kg’ a düşmüş olması önemli bir düşüşü göstermektedir.
- Baryum oranı %0,46’ dan %6,47’ ye yükselmiştir.
- Demir nihai konsantrasyonunun (21,94 mg/kg) düşük olması ve demirin toplam numunedeki oranı da düşünüldüğünde hidroklorik asit liçi ile gerçekleştirilen bu yöntemin, sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen diğer yöntemlere göre öne çıktığı görülmektedir.
- Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde numunede kalan metaller %75’ in üzerinde nadir, değerli ve kritik metallerdir. Numunede %13,66 demir, %6,47 Baryum varlığı ise verimi düşürmektedir. Tüm metal konsantrasyonlarının düşmüş olması da istenmeyen bir durumdur.

Her üç yöntemde de;

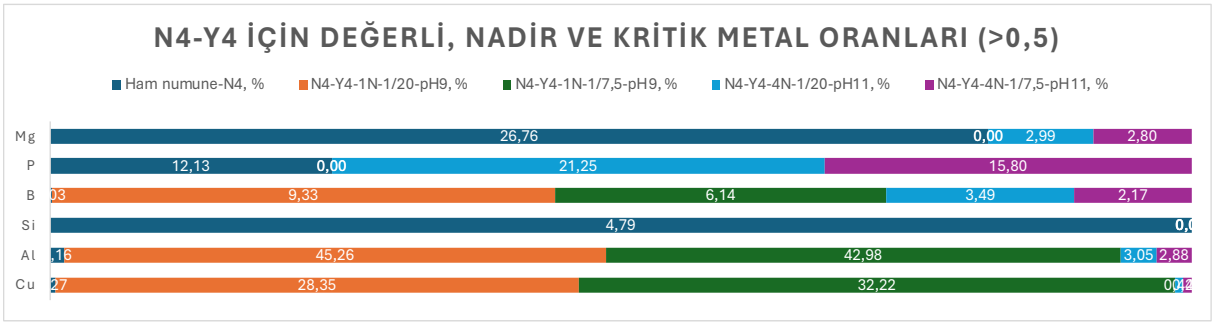
- Silisyumun çalışmalar sonrasında iz miktarda kalmıştır. Ham numunedeki konsantrasyonu 130 mg/kg’ dır.

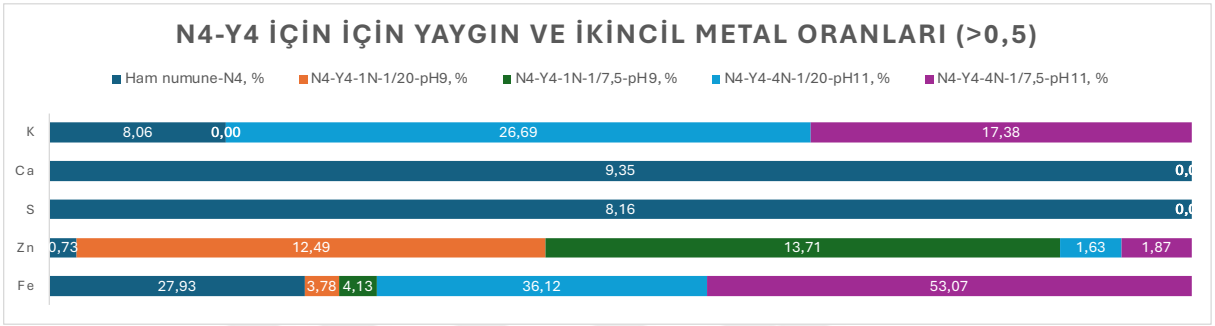
Tablo 4.22: Numune-3 için bulguların özeti (Ca, Mg, K devre dışı bırakıldığında).

Yöntem	Kullanılan Asit	Metal Oranları ve Bulgular	Saflaştırma Değerlendirmesi	Silisyum
Yöntem-1	Sülfürik Asit	**Mn: %0,87 → %16,63;** Al: ~%34 sabit; Fe: %62,91 → %38,99	Al sabit, Mn artışı var. Demir oranı düşmüş ancak yeterli değil.	**İz miktarda (Ham numunede: 130 mg/kg)**
Yöntem-2	Oksalik Asit	Fe oranı artmış, diğer metaller için anlamlı değişim gözlenmedi. Nihai Fe konsantrasyonu yüksek.	Yüksek demir	
Yöntem-3	Hidroklorik Asit	**Mn: %0,87 → %21,99; Li: %0,07 → %4,26; Sr: %0,45 → %42,27;** Ba: %0,46 → %6,47; **Fe: %62,91 → %13,66 (24.113 → 21,94 mg/kg)**	**%75'ten fazla nadir/değerli/kritik metal** **Fe ve Ba oranı verimi düşürüyor**	

4.2.2. ANA ÇALIŞMALAR

4.2.2.1. Numune-4





	Fe	Cu	Al	Si	Zn	B	Ba	P	S	Mg	Ca	K
Numune-4, mg/kg	2.100,00	20,00	87,50	360,00	55,00	1,93	25,00	912,00	613,66	2.012,00	703,00	606,00
N4-Y4-1N-1/20, mg/kg	8,12	60,97	97,33	-	26,85	20,07	-	-	-	-	-	-
N4-Y4-1N-1/7,5, mg/kg	14,27	111,28	148,42	-	47,36	21,19	-	-	-	-	-	-
N4-Y4-4N-1/20, mg/kg	544,07	6,40	45,89	-	24,52	52,50	50,84	320,00	-	45,00	-	402,00
N4-Y4-4N-1/7,5, mg/kg	1.343,81	12,15	73,05	-	47,29	54,89	67,89	400,00	-	71,00	-	440,00

Şekil 4.6: N4-Y4 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

Yöntem-4 için;

- 1N liç çözeltisi ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;
    - Bor, Alüminyum, Bakır oranı yükselmiştir.
        - Bor oranı %0,03’ ten %6,14-9,33 oranına, Alüminyum oranı %0,16’ dan 42,98-45,26 oranına, Bakır oranı %0,27’ den %28,35-32,22 oranına yükselmiştir.
    - Çinko oranı %0,73’ ten %12,49-13,71’ e yükselmiştir.
    - Demir oranı %27,93’ ten %3,78-4,13’ e düşmüştür.
    - Silisyumun, Baryum, Fosfor, Kükürt, Magnezyum, Kalsiyum ve Potasyum çalışmalar sonrasında iz miktarda kalmıştır. Ham numunedeki konsantrasyonları sırasıyla 360, 25, 912, 614, 2.012, 703 ve 606 mg/kg’ dır.

- Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller Cu, Al, B, Zn ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır.
- Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde numunede kalan metaller %80’ in üzerinde nadir, değerli ve kritik metallerdir. Bu oran ham numunede %40 civarındadır. Numunede %3,78-4,13 oranında demir, %12,49-13,71 oranında Baryum varlığı ise verimi düşürmektedir.
- Konsantrasyonların daha yüksek olması sebebiyle 1/7,5 liç oranı 1/20 oranına göre ön plana çıkmaktadır.

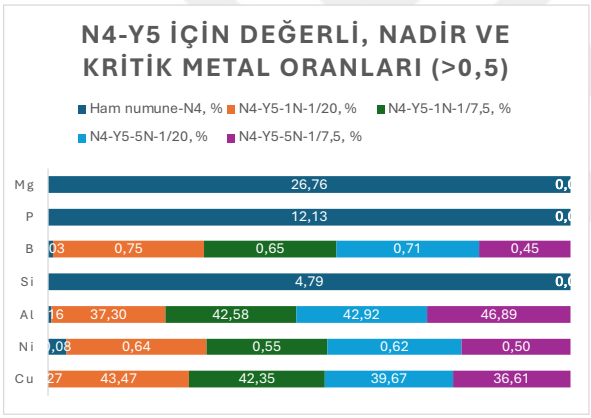
- 4N liç çözeltisi ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;

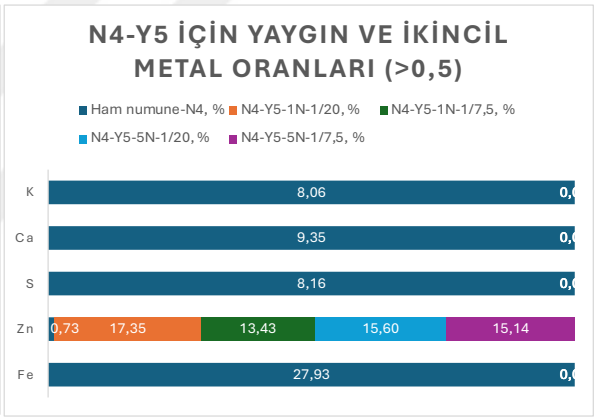
Numunede nadir, değerli ve kritik metallerin oranı düşerken; yaygın ve ikincil metallerin oranı artış göstermiştir. 1N liç çözeltisi ile yapılan çalışma ile 4N liç çözeltisi ile yapılan çalışmanın süreci irdelenmiş ve aşağıdaki hususlar tespit edilmiştir.

- 4N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada ilk pH ayarlaması NaOH ile yapılırken numune ısınmış ve numunede çökeltiler gözlemlenmiştir.
- pH ayarlaması devam ettiğinde çökeltiler tekrar çözünmüştür.
- 1N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada ikinci çöktürme için pH9’ ayarlandığında sağlıklı bir çökme gözlemlenmişken, 4N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada bu pH değerinde çökelme olmamıştır.
- 4N liç çözeltisi ile yapılan çalışmanın ikinci çöktürme pH değeri 11 olarak belirlenmiştir.
- Elde edilen veriler bu pH değerindeki çöken katı maddelere aittir.
- Sülfürik asit liçi ile çalışılan Yöntem-4-4N Numune-4 için bir saflaştırma yöntemi olarak önerilemez. Sülfürik asit liç çözeltisi ile yapılan çalışmalarda NaOH ile pH ayarlaması yapılacaksa 1N gibi düşük normalite değerleri tercih edilmelidir.

Tablo 4.23: Numune-4, Yöntem-4 için bulguların özeti.

Parametre	Açıklama
1N Liç - Öne Çıkan Artışlar	Cu: %0,27 → %28,35-32,22 Al: %0,16 → %42,98-45,26 B: %0,03 → %6,14-9,33 Zn: %0,73 → %12,49-13,71
1N Liç - Öne Çıkan Düşüşler	Fe: %27,93 → %3,78-4,13
1N Liç - İz Miktarda Kalanlar	Si, Ba, P, S, Mg, Ca, K | Ham konsantrasyonlar: 360-2.012 mg/kg
1N Liç - Yorum	%44 → %80+ NDK metal oranı | 1/7,5 liç oranı verimli | Saflaştırma yöntemi olarak önerilir
4N Liç - Genel Etki	Nadir metal oranı düştü, ikincil metaller arttı | 4N yüksek sülfat etkisi
4N Liç - pH Ayarlaması	pH9'da çökelme olmadı; pH 11'de çökelme sağlandı | Isınma ve ara çökelme gözlendi
4N Liç - Yorum	4N liç önerilmez | Sülfat iyonları çökelmeyi engellemiş olabilir | 1N tercih edilmeli





	Fe	Cu	Ni	Al	Si	Zn	B	S	Mg	Ca	K
Numune-4, mg/kg	2.100,00	20,00	6,34	87,50	360,00	55,00	1,93	613,66	2.012,00	703,00	606,00
N4-Y5-1N-1/20, mg/kg	-	148,59	2,19	127,49	-	59,30	2,55	-	-	-	-
N4-Y5-1N-1/7,5, mg/kg	-	236,76	3,09	238,05	-	75,08	3,65	-	-	-	-
N4-Y5-5N-1/20, mg/kg	-	211,59	3,29	228,98	-	83,20	3,78	-	-	-	-
N4-Y5-5N-1/7,5, mg/kg	-	342,35	4,66	438,49	-	141,61	4,22	-	-	-	-

Şekil 4.7: N4-Y5 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

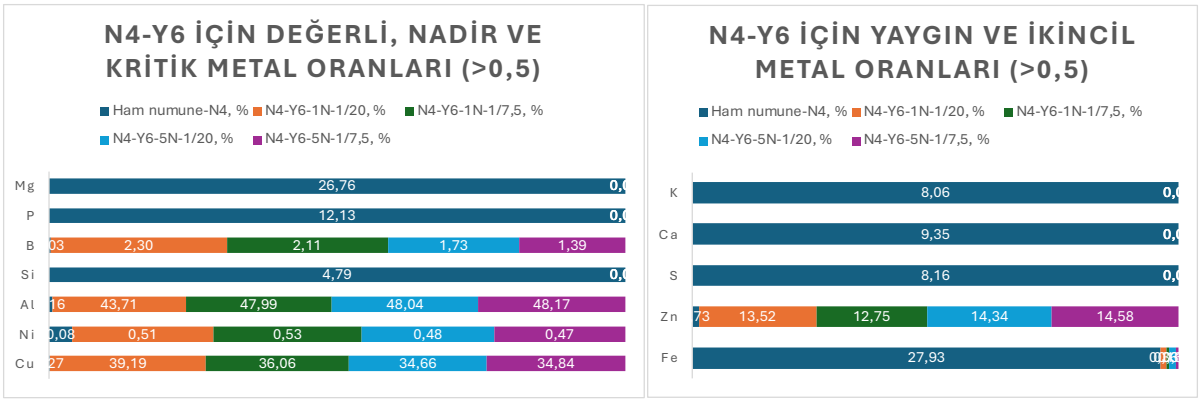
Yöntem-5 için;

- 1N ve 5N liç çözeltileri ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;
    - Alüminyum ve Bakır oranı yükselmiştir.
        - Alüminyum oranı %0,16' dan %37-47 oranına, Bakır oranı %0,27' den 36,61-43,47 oranına yükselmiştir.

- Bor ve Nikel oranı yükselmiştir.
- Çinko oranı %0,73’ ten %13,43-17,35’ e yükselmiştir.
- Silisyumun, Fosfor, Magnezyum, Kalsiyum, Potasyum, Kükürt ve Demir çalışmalar sonrasında iz miktarda kalmıştır. Ham numunedeki konsantrasyonları sırasıyla 360, 912, 2.012, 703, 606, 614 ve 2.100 mg/kg’ dır.
- Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Ni, Cu, Zn olarak ön plana çıkmaktadır.
- Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde numunede kalan metaller %84’ ün üzerinde nadir, değerli ve kritik metallerdir. Bu oran ham numunede %44 civarındadır. Numunede %13,43-17,35 oranında Çinko varlığı ise verimi düşürmektedir.
- Konsantrasyonların daha yüksek olması sebebiyle 1/7,5 liç oranı 1/20 oranına göre ön plana çıkmaktadır. 5N liç çözeltisi de 1N liç çözeltisine göre daha yüksek konsantrasyonda metaller içermektedir ancak maliyet değerlendirmesi yapılarak normalite tercihi yapılmalıdır.

Tablo 4.24: Numune-4, Yöntem-5 için bulguların özeti.

Parametre	Açıklama
Öne Çıkan Artışlar	Al: %0,16 → %37-47 Cu: %0,27 → %36,61-43,47 Zn: %0,73 → %13,43-17,35
İz Miktarda Kalanlar	Si, P, Mg, Ca, K, S, Fe | Ham numunede : 360-2.100 mg/kg
Öne Çıkan Metaller (>%0,5)	B, Al, Ni, Cu, Zn
Saflaştırma Başarısı	%44 → %84+ NDK metaller | Zn (%13-17) verimi düşürmektedir
Liç Oranı Etkisi	1/7,5 liç oranı 1/20'ye göre daha yüksek konsantrasyon sağlamış
Normalite Etkisi	5N liç daha yüksek metal içerir | Maliyet göz önünde bulundurulmalı
Genel Yorum	Tüm oranlarda benzer tepki | Stabil yapı | Numune-4 için önerilir



	Fe	Cu	Ni	Al	Si	Zn	B	S	Mg	Ca	K
Numune-4, mg/kg	2.100,00	20,00	6,34	87,50	360,00	55,00	1,93	613,66	2.012,00	703,00	606,00
N4-Y6-1N-1/20, mg/kg	1,74	189,56	2,45	211,38	-	65,37	11,15	-	-	-	-
N4-Y6-1N-1/7,5, mg/kg	0,91	208,20	3,09	277,08	-	73,63	12,20	-	-	-	-
N4-Y6-5N-1/20, mg/kg	2,99	266,71	3,66	369,71	-	110,34	13,28	-	-	-	-
N4-Y6-5N-1/7,5, mg/kg	1,58	309,80	4,20	428,36	-	129,67	12,33	-	-	-	-

Şekil 4.8: N4-Y6 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

Yöntem-6 için;

- 1N ve 5N liç çözeltileri ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;
    - Alüminyum ve Bakır oranı yükselmiştir.
        - Alüminyum oranı %0,16’ dan %43,71-48,17 oranına, Bakır oranı %0,27’ den 34,66-39,19 oranına yükselmiştir.
    - Bor ve Nikel oranı yükselmiştir.
    - Çinko oranı %0,73’ ten %12,75-14,58’ e yükselmiştir.
    - Silisyumun, Fosfor, Magnezyum, Kalsiyum, Potasyum, Kükürt ve Demir çalışmalar sonrasında iz miktarda kalmıştır. Ham numunedeki konsantrasyonları sırasıyla 360, 912, 2.012, 703, 606, 614 ve 2.100 mg/kg’ dır.
    - Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Ni, Cu, Zn olarak ön plana çıkmaktadır.
    - Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde numunede kalan metaller %85’ in üzerinde nadir, değerli ve kritik metallerdir. Bu oran ham numunede %44

civarındadır. Numunede %12,75-14,58 oranında Çinko varlığı ise verimi düşürmektedir.

- Konsantrasyonların daha yüksek olması sebebiyle 1/7,5 liç oranı 1/20 oranına göre ön plana çıkmaktadır. 5N liç çözeltisi de 1N liç çözeltisine göre daha yüksek konsantrasyonda metaller içermektedir ancak maliyet değerlendirmesi yapılarak normalite tercihi yapılmalıdır.

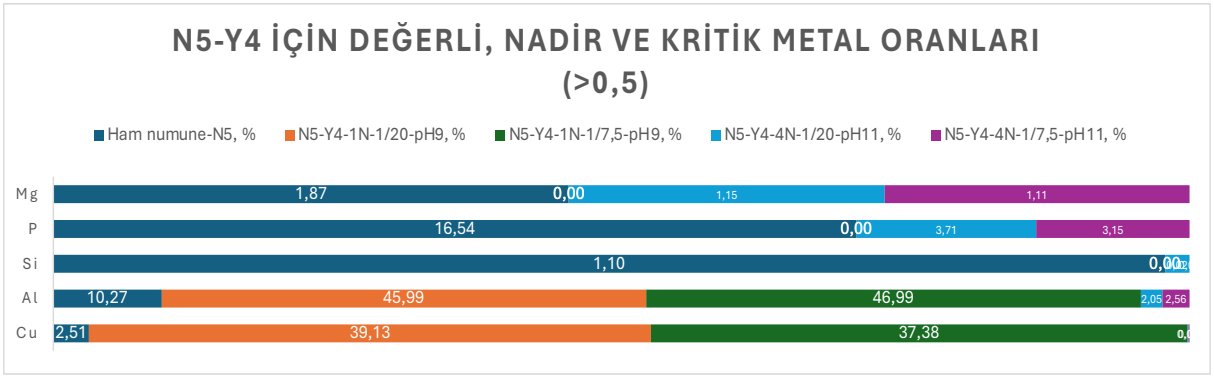
- Hidroklorik asit liçi ile çalışılan Yöntem-6 her normalite ve her liç oranı için benzer tepkiler vermiştir. Bu yapısıyla sülfürik asit liçi ile çalışılan diğer yönteme göre daha stabil çalışmaktadır ve Numune-4 için bir safsızlaştırma yöntemi olarak önerilebilir.

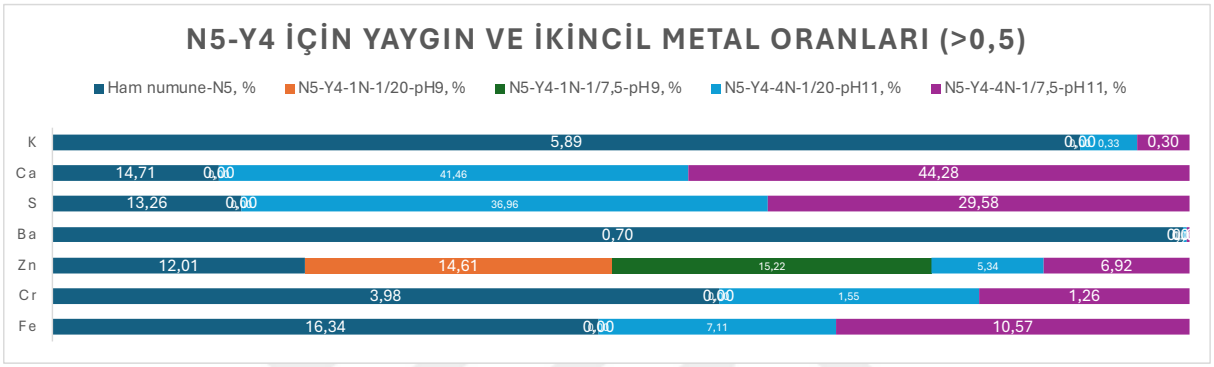
Numune-4 için HCl ve NaOH liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-2 ve Yöntem-3 benzer sonuçlar vermiştir. NaOH liçi için pH ayarlamasında HCl, HCl liçi için pH ayarlamasında NaOH kullanılmasının bunda etkisi olduğu söylenebilir. Çinko oranı düşük olması sebebiyle HCl liçi ile yapılan çalışma safsızlık açısından daha avantajlıdır. Nihai sodyum konsantrasyonları da daha düşüktür.

Tablo 4.25: Numune-4, Yöntem-6 için bulguların özeti.

Parametre	Açıklama
Öne Çıkan Artışlar	Al: %0,16 → %43,71-48,17 Cu: %0,27 → %34,66-39,19 Zn: %0,73 → %12,75-14,58
İz Miktarda Kalanlar	Si, P, Mg, Ca, K, S, Fe | Ham numunede: 360-2.100 mg/kg
Öne Çıkan Metaller (>%0,5)	B, Al, Ni, Cu, Zn
Saflaştırma Başarısı	%44 → %85+ NDK metaller | Zn (%12,75-14,58) verimi düşürmektedir
Liç Oranı Etkisi	1/7,5 liç oranı 1/20'ye göre daha yüksek konsantrasyon
Normalite Etkisi	5N liç daha yüksek metal içerir | Maliyet göz önünde bulundurulmalı
Genel Yorum	Her oran ve normalitede benzer tepki | Stabil yapı | Numune-4 için önerilir

4.2.2.2. Numune-5





	Fe	Cu	Al	Si	Cr	Zn	Ba	P	S	Mg	Ca	K
Numune-5, mg/kg	8.892,18	1.364,95	5.585,74	600,20	2.164,40	6.535,19	378,94	9.000,00	7.214,75	1.019,00	8.004,00	3.205,00
N5-Y4-1N-1/20, mg/kg	-	37,61	44,20	-	-	14,04	-	-	-	-	-	-
N5-Y4-1N-1/7,5, mg/kg	-	52,99	66,62	-	-	21,57	-	-	-	-	-	-
N5-Y4-4N-1/20, mg/kg	4.988,05	50,39	1.439,48	17,00	1.089,75	3.743,35	1,63	2.600,00	25.912,19	803,00	29.066,00	230,00
N5-Y4-4N-1/7,5, mg/kg	11.118,61	83,80	2.690,39	-	1.321,45	7.277,38	1,95	3.314,00	31.112,00	1.165,00	46.578,00	314,00

Şekil 4.9: N5-Y4 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

Yöntem-4 için;

- 1N liç çözeltisi ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranında çalışmada;
    - Alüminyum, Bakır oranı yükselmiştir.
        - Alüminyum oranı %10,27’ den %46-47 oranına, Bakır oranı %2,51’ den %37,38-39,13 oranına yükselmiştir.
    - Çinko oranı %12,01’ den %14,61-15,22’ ye yükselmiştir.
    - Demir, Silisyumun, Krom, Baryum, Fosfor, Kükürt, Magnezyum, Kalsiyum ve Potasyum çalışmalar sonrasında iz miktarda kalmıştır. Ham numunedeki konsantrasyonları sırasıyla 8.892, 600, 2.164, 379, 9.000, 7.214, 1.019, 8.004 ve 3.205 mg/kg’ dır.

- Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller Cu, Al ve Zn olarak ön plana çıkmaktadır.
- Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde numunede kalan metaller %84’ ün üzerinde nadir, değerli ve kritik metallerdir. Bu oran ham numunede %32 civarındadır. Numunede %14,61-15,22 oranında çinko varlığı ise verimi düşürmektedir.
- Konsantrasyonların daha yüksek olması sebebiyle 1/7,5 liç oranı 1/20 oranına göre ön plana çıkmaktadır.

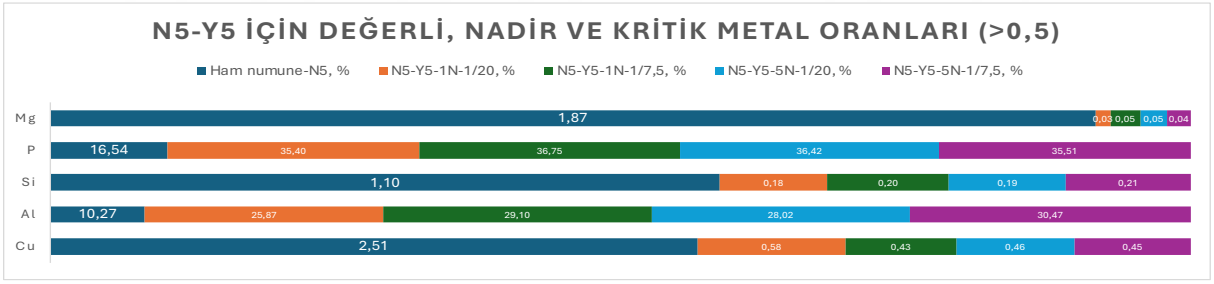
- 4N liç çözeltisi ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;

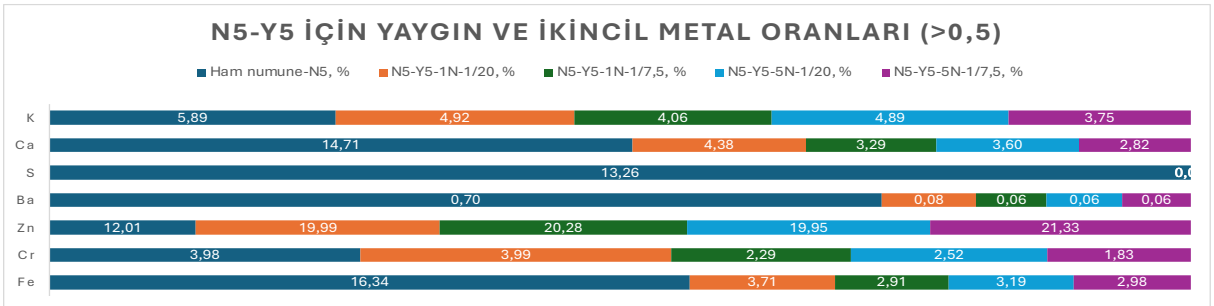
Numunede nadir, değerli ve kritik metallerin oranı düşerken; yaygın ve ikincil metallerin oranı artış göstermiştir. 1N liç çözeltisi ile yapılan çalışma ile 4N liç çözeltisi ile yapılan çalışmanın süreci irdelenmiş ve aşağıdaki hususlar tespit edilmiştir.

- 4N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada ilk pH ayarlaması NaOH ile yapılırken numune ısınmış ve numunede çökeltiler gözlemlenmiştir.
- pH ayarlaması devam ettiğinde çökeltiler tekrar çözünmüştür.
- 1N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada ikinci çöktürme için pH9’ ayarlandığında sağlıklı bir çökme gözlemlenmişken, 4N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada bu pH değerinde çökelme olmamıştır.
- 4N liç çözeltisi ile yapılan çalışmanın ikinci çöktürme pH değeri 11 olarak belirlenmiştir.
- Elde edilen veriler bu pH değerindeki çöken katı maddelere aittir.

Tablo 4.26: Numune-5, Yöntem-4 için bulguların özeti.

Parametre	1N Liç (1/20 - 1/7,5)	4N Liç (1/20 - 1/7,5)
Aluminyum Oranı	**%10,27 → %46-47**	Düşüş var
Bakır Oranı	**%2,51 → %37,38-39,13**	Düşüş var
Çinko Oranı	**%12,01 → %14,61-15,22**	Düşüş var
Demir (iz miktarda)	**8.892 mg/kg → iz miktarlara**	Düşüş var
Silisyum (iz miktarda)	**600 mg/kg→ iz miktarlara**	**İz miktarda**
Krom (iz miktarda)	**2.164 mg/kg→ iz miktarlara**	Düşüş var
Baryum (iz miktarda)	**379 mg/kg→ iz miktarlara**	Düşüş var
Fosfor (iz miktarda)	**9.000 mg/kg→ iz miktarlara**	Düşüş var
Kükürt (iz miktarda)	**7.214 mg/kg→ iz miktarlara**	**Artış var**
Magnezyum (iz miktarda)	**1.019 mg/kg→ iz miktarlara**	Düşüş var
Kalsiyum (iz miktarda)	**8.004 mg/kg→ iz miktarlara**	**Artış var**
Potasyum (iz miktarda)	**3.205 mg/kg→ iz miktarlara**	Düşüş var
Nihai Ön Plandaki Metaller	**Cu, Al, Zn**	-
Nadir/Değerli/Kritik Metal Oranı	**%32 → %84**	**Oran düştü**
Yorum	**1/7,5 liç oranı tercih edilmeli, önerilebilir yöntem**	**pH kontrolü zayıf, kompleks oluşumu fazla, önerilmez**





	Fe	Cu	Al	Si	Cr	Zn	Ba	P	S	Mg	Ca	K
Numune-5, mg/kg	8.892,18	1.364,95	5.585,74	600,20	2.164,40	6.535,19	378,94	9.000,00	7.214,75	1.019,00	8.004,00	3.205,00
N5-Y5-1N-1/20, mg/kg	690,74	107,33	4.823,11	33,00	743,57	3.726,86	14,74	6.600,00	-	5,00	816,00	918,00
N5-Y5-1N-1/7,5, mg/kg	1.028,29	151,55	10.293,35	71,00	810,58	7.174,39	20,90	13.000,00	-	19,00	1.165,00	1.436,00
N5-Y5-5N-1/20, mg/kg	1.077,55	154,66	9.462,95	65,00	852,13	6.738,17	21,33	12.300,00	-	16,00	1.214,00	1.650,00
N5-Y5-5N-1/7,5, mg/kg	1.596,93	241,43	16.304,66	110,00	980,80	11.414,46	30,62	19.000,00	-	23,00	1.511,00	2.008,00

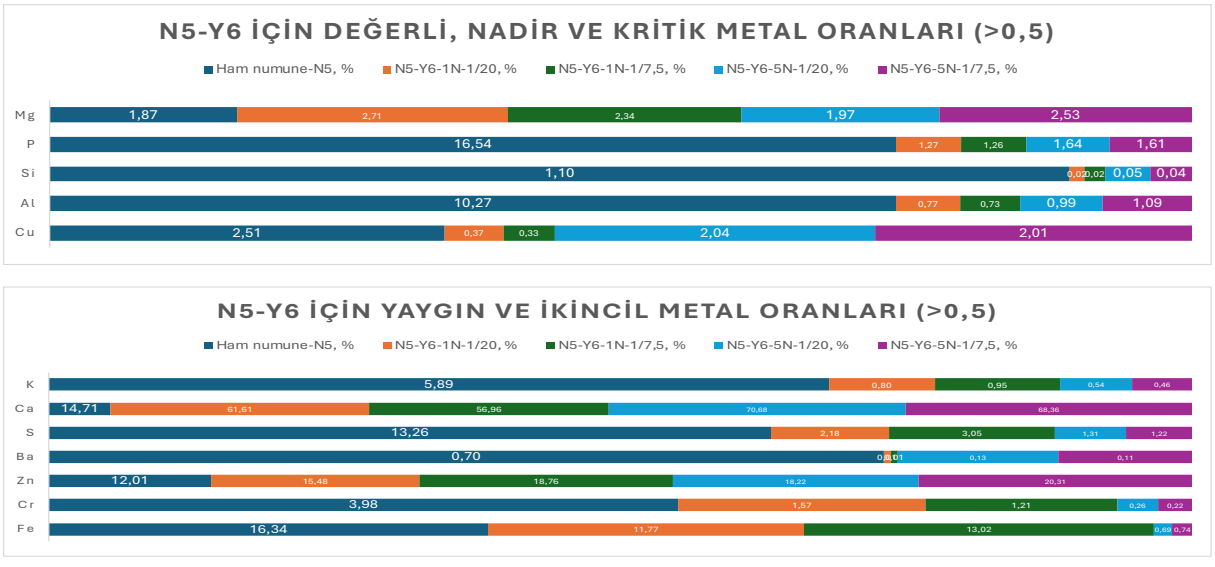
Şekil 4.10: N5-Y5 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

Yöntem-5 için;

- 1N ve 5N liç çözeltileri ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;
    - Alüminyum ve Fosfor oranı yükselmiştir.
        - Alüminyum oranı %10,27’ den %25,87-30,47 oranına, Fosfor oranı %16,54’ ten 35,4-36,75 oranına yükselmiştir.
    - Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller P, Al, Cu, K, Ca, Zn, Cr ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır.
    - Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde hiçbir çalışma için numunede kalan metaller %70’ in üzerinde nadir, değerli ve kritik metaller içermemektedir. Bu oran ham numunede %32 civarındadır.

Tablo 4.27: Numune-5, Yöntem-5 için bulguların özeti.

Yöntem	Artan Elementler	Stabilite	NDK Metal Oranı	Yorum
Yöntem-5 (NaOH)	Aluminyum (%10,27 → %25,87-30,47), Fosfor (%16,54 → %35,4-36,75)	Her normalite ve oranda benzer tepki	Düşük	Saflaştırma amacıyla uygun değil, kritik metal zenginliği yetersiz



	Fe	Cu	Al	Si	Cr	Zn	Ba	P	S	Mg	Ca	K
Numune-5, mg/kg	8.892,18	1.364,95	5.585,74	600,20	2.164,40	6.535,19	378,94	9.000,00	7.214,75	1.019,00	8.004,00	3.205,00
N5-Y6-1N-1/20, mg/kg	11.708,85	370,40	769,39	16,00	1.559,73	15.399,49	6,05	1.264,00	2.166,00	2.697,00	61.300,00	796,00
N5-Y6-1N-1/7,5, mg/kg	20.584,16	514,49	1.161,01	35,00	1.910,67	29.659,42	8,86	2.000,00	4.815,32	3.702,00	90.063,00	1.500,00
N5-Y6-5N-1/20, mg/kg	422,31	1.239,66	605,04	30,00	159,03	11.086,12	81,82	1.000,00	794,19	1.200,00	43.004,00	330,00
N5-Y6-5N-1/7,5, mg/kg	678,29	1.835,11	991,67	41,00	196,93	18.535,74	101,92	1.465,00	1.113,00	2.310,00	62.389,00	416,00

Şekil 4.11: N5-Y6 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

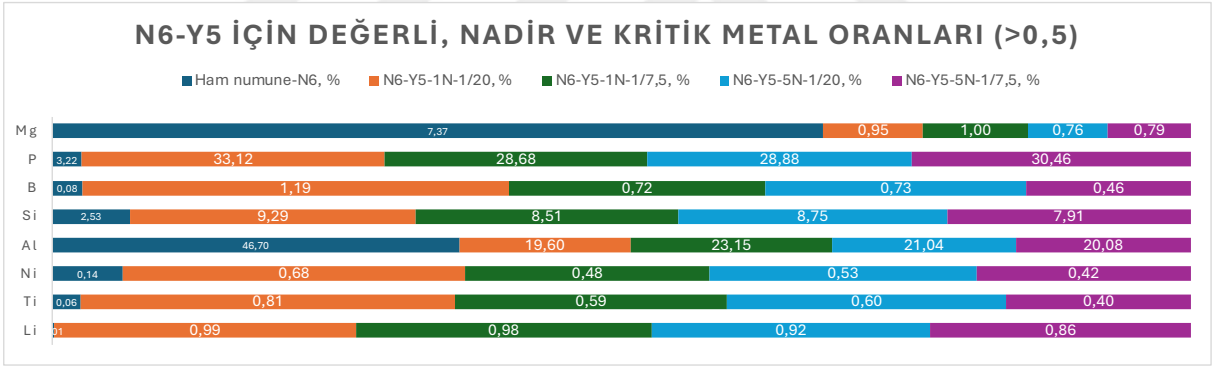
Yöntem-6 için;

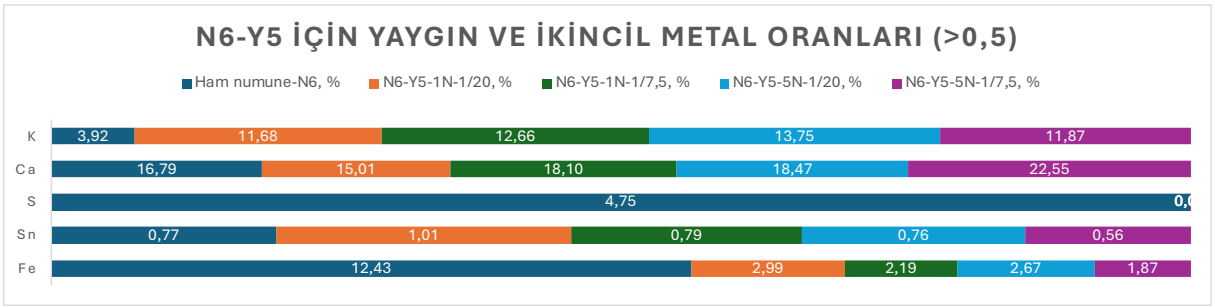
- 1N ve 5N liç çözeltileri ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;
    - Nihai numunede %0,5' in üzerinde orana sahip metaller Mg, P, Al, Cu, K, Ca, S, Zn, Cr ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır.
    - Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde nadir, değerli ve kritik metallerin oranının her çalışma için düştüğü görülmektedir.

Tablo 4.28: Numune-5, Yöntem-6 için bulguların özeti.

Yöntem	Gözlemler	Değerlendirme	Sonuç
Yöntem-6 (HCl)	Demir oranı normalite arttıkça düşmekte; bakır oranı ise normalite arttıkça yükselmektedir.	Stabil bir yöntem olmakla birlikte, saflaştırma açısından anlamlı veri sağlanamamış ve NDK metallerce zayıf kalmıştır.	Numune-5 için bir saflaştırma yöntemi olarak önerilemez.

4.2.2.3. Numune-6





	Li	Ti	Fe	Cu	Ni	Al	Si	B	Sb	P	S	Mg	Ca	K
Numune-6, mg/kg	2,93	27,11	5.409,00	45,20	60,97	20.328,00	1.100,00	36,40	12,34	1.400,00	2.067,00	3.206,00	7.309,00	1.708,00
N6-Y5-1N-1/20, mg/kg	8,35	6,81	25,06	6,02	5,69	164,50	78,00	10,02	0,70	278,00	-	8,00	126,00	98,00
N6-Y5-1N-1/7,5, mg/kg	13,64	8,24	30,60	7,16	6,75	323,68	119,00	10,05	0,84	401,00	-	14,00	253,00	177,00
N6-Y5-5N-1/20, mg/kg	13,25	8,71	38,39	7,88	7,62	303,00	126,00	10,51	0,85	416,00	-	11,00	266,00	198,00
N6-Y5-5N-1/7,5, mg/kg	21,71	10,11	47,37	12,00	10,73	507,53	200,00	11,62	1,31	770,00	0,08	20,00	570,00	300,00

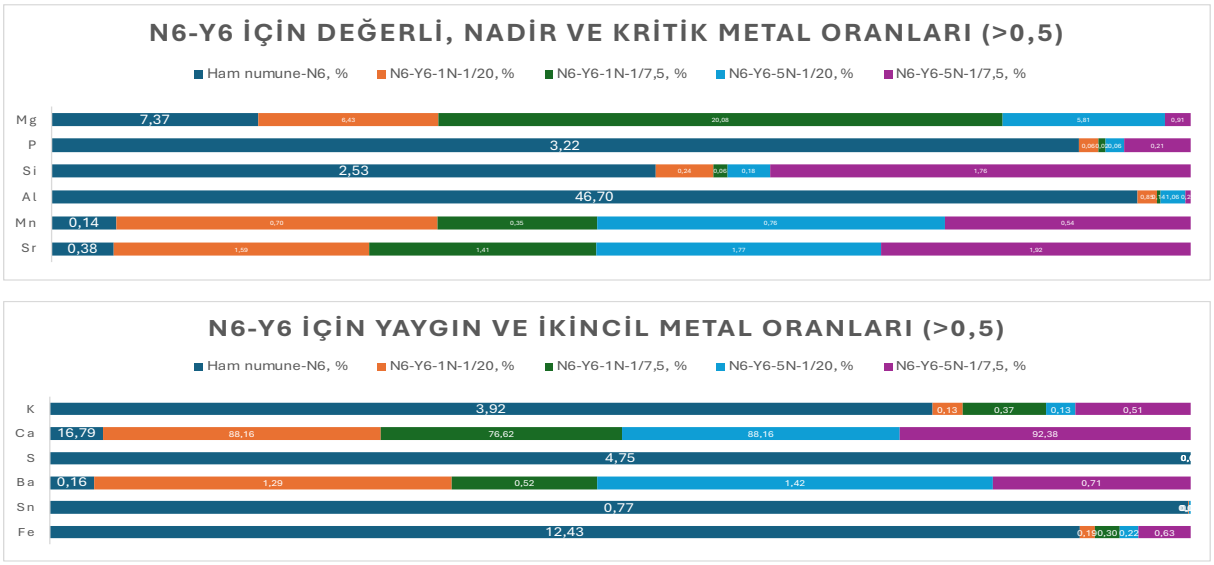
Şekil 4.12: N6-Y5 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

Yöntem-5 için;

- 1N ve 5N liç çözeltileri ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;
    - Silisyum ve Fosfor oranı yükselmiştir.
        - Silisyum oranı %2,53' den %7,91-9,29 oranına, Fosfor oranı %3,22' den 28,68-33,12 oranına yükselmiştir.
    - Nihai numunede %0,5' in üzerinde orana sahip metaller Mg, P, B, Si, Ni, Ti, Al, Li, K, Ca, Sn ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır.
    - Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde hiçbir çalışma için numunede kalan metaller %65' in üzerinde nadir, değerli ve kritik metaller içermemektedir. Bu oran ham numunede %60 civarındadır.

Tablo 4.29: Numune-6, Yöntem-5 için bulguların özeti.

Yöntem	Gözlem	Sonuç
Yöntem-5 (Sodyum Hidroksit)	Her normalite ve her liç oranı için benzer tepkiler. Stabil çalışmakta.	Saflaştırma amacıyla anlamlı veri elde edilemedi. Nihai numuneler NDK metaller yönünden zayıf. Numune-6 için önerilmez.



	Sr	Fe	Mn	Al	Si	Sn	Ba	P	S	Mg	Ca	K
Numune-6, mg/kg	167,28	5.409,00	61,96	20.328,00	1.100,00	333,31	68,95	1.400,00	2.067,00	3.206,00	7.309,00	1.708,00
N6-Y6-1N-1/20, mg/kg	1.531,19	182,73	679,76	822,16	230,00	0,83	1.240,54	60,00	-	6.200,00	85.011,00	130,00
N6-Y6-1N-1/7,5, mg/kg	239,77	51,22	59,57	23,94	10,00	-	89,15	4,00	-	3.411,00	13.012,00	63,00
N6-Y6-5N-1/20, mg/kg	2.227,38	280,17	962,76	1.337,87	226,00	1,31	1.789,29	72,00	-	7.316,00	111.034,00	166,00
N6-Y6-5N-1/7,5, mg/kg	303,77	99,74	85,50	39,19	278,00	-	112,74	33,00	-	144,00	14.600,00	81,00

Şekil 4.13: N6-Y6 için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

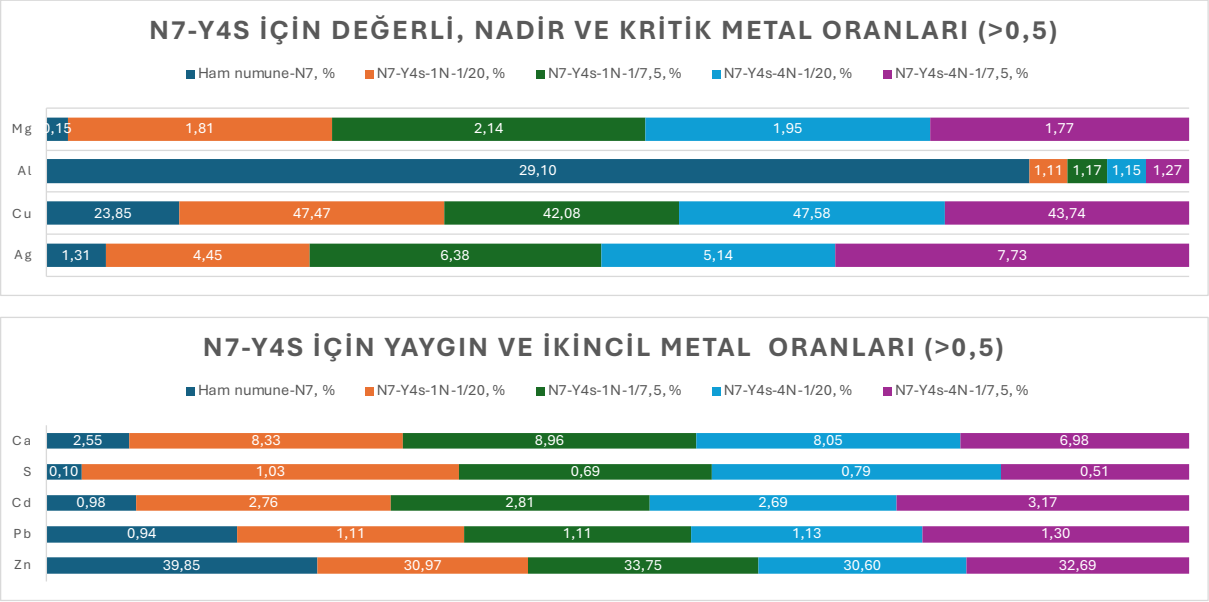
Yöntem-6 için;

- 1N ve 5N liç çözeltileri ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;
    - Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde nadir, değerli ve kritik metallerin oranının her çalışma için düştüğü görülmektedir. Bunun en büyük sebebi, her çalışma için kalsiyum oranının %16,79' dan %75' in üzerine çıkmasıdır.

Tablo 4.30: Numune-6, Yöntem-6 için bulguların özeti.

Yöntem	Gözlemler	Yorum	Sonuç
Yöntem-6 (Hidroklorik Asit)	Her çalışmada **kalsiyum oranı %16,79'dan %75'in üzerine çıkmıştır.** NDK metallerin oranı düşmüştür.	Saflaştırma amacıyla anlamlı veri elde edilememiştir. Nihai numunelerde nadir, değerli ve kritik metallerin oranı düşüktür.	Numune-6 için önerilmez.

4.2.2.4. Numune-7



	Ag	Cu	Al	Zn	Pb	Cd	S	Mg	Ca
Numune-7, mg/kg	1.350,00	24.600,00	30.012,00	41.100,00	966,40	1.012,00	100,00	150,00	2.630,00
N7-Y4s-1N-1/20, mg/kg	1.146,42	12.230,90	285,96	7.978,67	285,48	711,19	266,00	466,00	2.145,00
N7-Y4s-1N-1/7,5, mg/kg	2.641,34	17.416,80	486,14	13.970,64	460,49	1.162,08	285,53	885,00	3.709,00
N7-Y4s-4N-1/20, mg/kg	2.020,52	18.716,75	453,97	12.036,22	445,09	1.056,42	311,00	766,00	3.166,00
N7-Y4s-4N-1/7,5, mg/kg	4.900,57	27.716,16	805,15	20.714,81	826,84	2.008,73	326,00	1.121,00	4.426,00

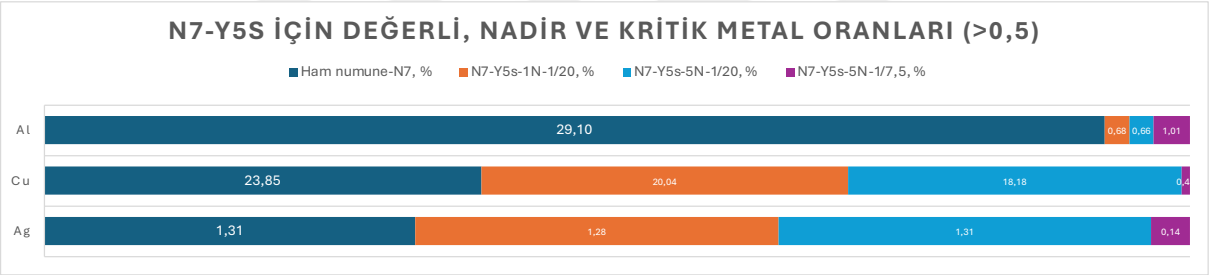
Şekil 4.14: N7-Y4s için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

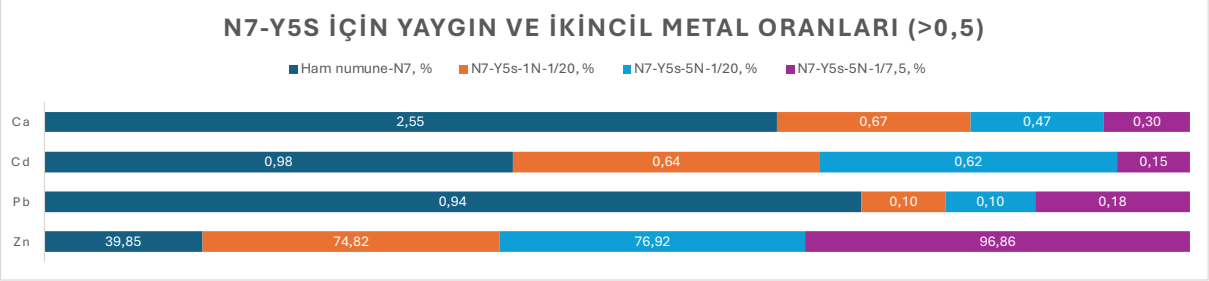
Yöntem-4s için;

- 1N ve 4N liç çözeltileri ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;
    - Magnezyum, Bakır ve Gümüş oranı yükselmiştir.
        - Magnezyum oranı %0,15’ den %1,77-2,14’ e, Bakır oranı %23,85’ ten %42,08-47,58’ e, Gümüş oranı %1,31’ den %4,45-7,73’ e yükselmiştir.
    - Alüminyum oranı %29,1’ den %1 seviyelerine düşmüştür.
    - Çinko oranı %39,85’ den %30,6-33,75 seviyesine düşmüştür.
    - Kalsiyum, Kadmiyum ve Na_2S ilavesi sebebiyle Kükürt oranı artmıştır.
        - Kalsiyum oranı %2,55’ ten %6,98-8,96, Kadmiyum oranı %0,98’ den %2,69-3,17, Kükürt oranı %0,1’ den %0,51-1,03 seviyesine yükselmiştir.
    - Ham numunede bulunan hiçbir metal iz miktar seviyelerine düşmemiştir.
    - Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller ham numunede de %0,5’ in üzerinde olan metaller ile aynı metallerdir (Mg, Al, Cu, Ag, Ca, S, Cd, Pb, Zn).
    - Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde numunede kalan metaller yaklaşık %55 nadir, değerli ve kritik metallerdir. Bu oran ham numunedeki orana yakındır. Alüminyum oranı yaklaşık %28 düşerken, Bakır ve Gümüş oranı toplamı yaklaşık bu oran kadar yükselmiştir. Numunelerde %45 oranında yaygın ve ikincil metal varlığı ise verimi düşürmektedir.
    - Gümüş oran ve konsantrasyonu daha yüksek olması sebebiyle 1/7,5 liç oranı 5N liç çözeltisi ile yapılan çalışma, 1/20 liç oranı ve 1N liç çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalara göre daha verimlidir.

Tablo 4.31: Numune-7, Yöntem-4s için bulguların özeti.

Parametre	Yöntem-4s (Na_2S + H_2SO_4)
Artan Elementler	Mg: %0,15→ max %2,14, **Cu: %23,85→ max %47,58,** **Ag: %1,31→ max %7,73,** **Ca, Cd, S**
Azalan Elementler	**Al: %29,1→%1,** **Zn: %39,85→%30-34**
İz Miktara Düşen Metaller	**Yok**
Nihai Numunede %0,5 Üzerindeki Metaller	**Mg, Al, Cu, Ag, Ca, S, Cd, Pb, Zn**
Nihai Numunede Nadir, Değerli ve Kritik Metaller (%)	**%54→%55**
Öne Çıkan Avantaj	**Bakır ve Gümüş oranındaki artış, yöntem stabil çalışmaktadır (Aluminyum oranı yaklaşık %28 düşerken, Bakır ve Gümüş oranı toplamı yaklaşık bu oran kadar yükselmiştir.)**
Öne Çıkan Dezavantaj	**Çinko, Kadmiyum ve Kalsiyum varlığı verimi düşürmektedir**





	Ag	Cu	Al	Zn	Pb	Cd	Ca
Numune-7, mg/kg	1.350,00	24.600,00	30.012,00	41.100,00	966,40	1.012,00	2.630,00
N7-Y5s-1N-1/20, mg/kg	248,98	3.902,75	132,04	14.570,26	18,84	125,08	131,00
N7-Y5s-5N-1/20, mg/kg	423,27	5.854,13	211,26	24.769,44	32,97	200,13	150,00
N7-Y5s-5N-1/7,5, mg/kg	29,84	104,59	218,41	21.024,92	38,61	33,25	65,00

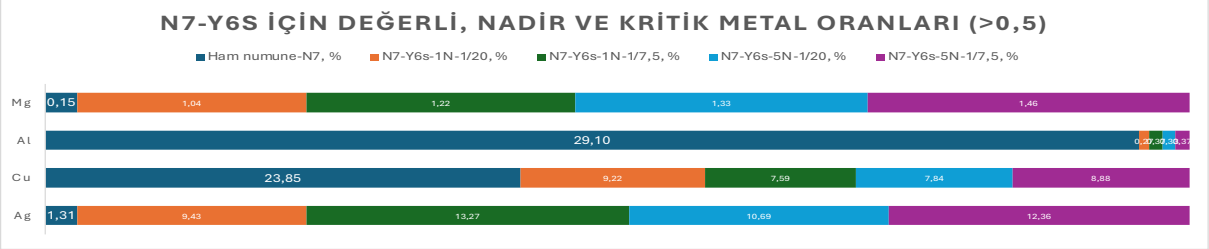
Şekil 4.15: N7-Y5s için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

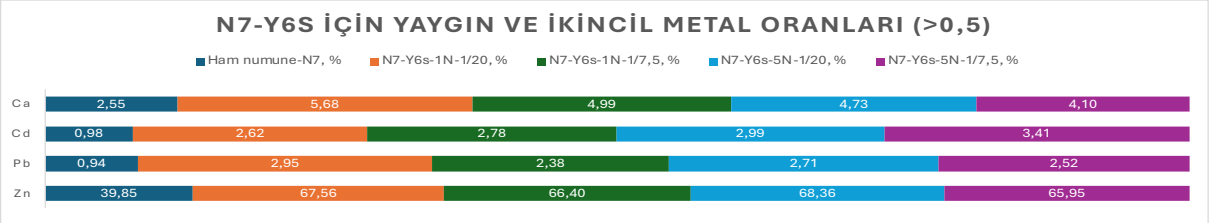
Yöntem-5s için;

- 1/7,5 liç oranı ile yapılan çalışmalarda;
    - 1N liç çözeltisi ile yapılan çalışma katı faz yoğunlaşması sebebiyle tamamlanamamıştır.
    - 5N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada da katı faz yoğunlaşması gözlemlenmesine rağmen analiz çalışması tamamlanabilmiştir. Ancak sonuçlar verimli bir çalışma olmadığını göstermektedir.
- 1/720 liç oranı ile yapılan çalışmalarda;
    - Alüminyum ve Bakır oranları düşmüştür.
        - Alüminyum oranı %29,1' den %1 seviyesinin altına, Bakır oranı %23,85' ten %18-20 seviyelerine düşmüştür.
    - Kalsiyum oranı %2,55' ten %0,47-0,67 seviyesine düşmüştür.
    - Çinko oranı %39,85' ten %74,82-76,92 seviyelerine artmıştır.

Tablo 4.32: Numune-7, Yöntem-5s için bulguların özeti.

Çalışma Koşulu	Aluminyum Oranı (%)	Bakır Oranı (%)	Çinko Oranı (%)	Kalsiyum Oranı (%)	Saflaştırma Değerlendirmesi
1N-5N, 1/20	<1	18-20	%39,85→%74,82-76,92	0,47-0,67	NDK metaller düşük, çinko artışı verimsiz
1N, 1/7,5	Katı faz yoğunlaşması nedeniyle tamamlanamadı				
5N, 1/7,5	Değerlendirilmedi, tam bir katı faz yoğunlaşması olmasa da su oranı çok düşüktür.				Nadir, değerli metaller düşük, önerilmez





	Ag	Cu	Al	Zn	Pb	Cd	Mg	Ca
Numune-7, mg/kg	1.350,00	24.600,00	30.012,00	41.100,00	966,40	1.012,00	150,00	2.630,00
N7-Y6s-1N-1/20, mg/kg	1.934,58	1.892,89	56,42	13.867,48	605,81	538,02	213,00	1.166,00
N7-Y6s-1N-1/7,5, mg/kg	4.594,55	2.630,38	127,08	22.998,35	826,01	962,53	422,00	1.728,00
N7-Y6s-5N-1/20, mg/kg	3.629,28	2.659,52	111,15	23.200,30	919,62	1.014,71	450,00	1.604,00
N7-Y6s-5N-1/7,5, mg/kg	6.533,45	4.692,60	196,72	34.865,50	1.330,70	1.801,87	771,00	2.166,00

Şekil 4.16: N7-Y6s için %0,5 değerinin üzerinden kalan metallerin karşılaştırması (Na hariç).

Yöntem-6s için;

- 1N ve 5N liç çözeltileri ile, 1/20 ve 1/7,5 liç oranındaki çalışmalarda;
  - Gümüş oranı %1,31' den %9,43-13,27 seviyelerine yükselmiştir.
  - Alüminyum ve Bakır oranı düşmüştür.
    - Alüminyum %29,1' den %0,5 seviyelerinin altına, Bakır oranı %23,85' ten %7,59-9,22 seviyelerine düşmüştür.
  - Çinko oranı %39,85' den %65,95-68,36 seviyesine yükselmiştir.
  - Kalsiyum, Kadmiyum ve Kurşun oranı artmıştır.
    - Kalsiyum oranı %2,55' ten %4,1-5,68, Kadmiyum oranı %0,98' den %2,62-3,41, Kurşun oranı %0,94' den %2,52-2,95 seviyesine yükselmiştir.
  - Ham numunede bulunan hiçbir metal iz miktar seviyelerine düşmemiştir.

- Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller Alüminyum hariç ham numunede de %0,5’ in üzerinde olan metaller ile aynı metallerdir (Mg, Cu, Ag, Ca, S, Cd, Pb, Zn).

- Saflaştırma açısından değerlendirildiğinde numunede kalan metaller yaklaşık %18-22 nadir, değerli ve kritik metallerdir. Bu oran ham numunede yaklaşık %53’ tür. Alüminyum oranı yaklaşık %29, Bakır oranı yaklaşık %14-15 düşerken; Gümüş oranı yaklaşık %8-12 yükselmiştir. Numunelerde yaklaşık %80 oranında yaygın ve ikincil metal varlığı ise çalışmayı verimsiz kılmaktadır.

- Gümüş oran ve konsantrasyonu daha yüksek olması sebebiyle 1/7,5 liç oranı ile yapılan çalışmalar, 1/20 liç oranı ile gerçekleştirilen çalışmalara göre daha verimlidir.

- Sülfürik asit liçi ile çalışılan Yöntem-6s her normalite ve her liç oranı için benzer tepkiler vermiştir. Bu yapısıyla sodyum hidroksit liçi ile çalışılan diğer yönteme göre daha stabil çalışmaktadır. Çinko, Kadmiyum ve Kalsiyum varlığında çalışmanın verimi düşmektedir.

Tablo 4.33: Numune-7, Yöntem-6s için bulguların özeti.

Parametre	**Değer / Gözlem**
Gümüş Oranı	**%1,31 → %9,43-13,27**
Aluminyum Oranı	**%29,1 → <%0,5**
Bakır Oranı	**%23,85 → %7,59-9,22**
Çinko Oranı	**%39,85 → %65,95-68,36**
Kalsiyum Oranı	%2,55 → %4,1-5,68
Kadmiyum Oranı	%0,98 → %2,62-3,41
Kurşun Oranı	%0,94 → %2,52-2,95
İz Miktarda Kalan Metaller	**Hiçbir metal iz miktara düşmemiştir**
Nihai Numunedeki %0,5’in Üzerindeki Metaller	**Mg, Cu, Ag, Ca, S, Cd, Pb, Zn**
Nihai Numunede Nadir, Değerli, Kritik Metal Oranı	**%53 → %18-22**
Yorum	**Gümüş artışı avantajlı, yaygın metaller verimi düşürmekte** **Aluminyum oranı yaklaşık %29, Bakır oranı yaklaşık %14-15 düşerken; Gümüş oranı yaklaşık %8-12 yükselmiştir.**

4.2.2.5. Hidrometalurji Çalışmaları İçin Kimyasal/Çözelti Sarfları ve Enerji Bulguları

Hidrometalurji çalışmaları sırasında harcanan kimyasal/çözelti miktarları Tablo 4.34, Tablo 4.35, Tablo 4.36 ve Tablo 4.37' de verilmiştir.

Tablo 4.34: Numune-4 için sarf miktarları**.**

Çalışma kodu	Liç edilen numune miktarı, g	Liç çözeltisi	Liç miktarı, ml	Oksitleyici	Oksitleyici miktarı, ml	pH ayarlama çözeltisi	pH ayarlama çözeltisi sarfiyatı, ml	Çökelme destekleyici çözelti	Çökelme destekleyici çözelti sarfiyatı, ml
N4-Y4-1N-1/20	1,5	1N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,05	2M Na_2CO_3	2
N4-Y4-1N-1/7,5	4	1N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,1	2M Na_2CO_3	2
N4-Y4-4N-1/20	1,5	4N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	11,2	2M Na_2CO_3	2
N4-Y4-4N-1/7,5	4	4N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	10,11	2M Na_2CO_3	2
N4-Y5-1N-1/20	1,5	1N NaOH	25	-	-	6N HCl	1,95	300 g/L NH_4Cl	2
N4-Y5-1N-1/7,5	4	1N NaOH	25	-	-	6N HCl	2	300 g/L NH_4Cl	2
N4-Y5-5N-1/20	1,5	5N NaOH	25	-	-	6N HCl	9,85	300 g/L NH_4Cl	2
N4-Y5-5N-1/7,5	4	5N NaOH	25	-	-	6N HCl	9,1	300 g/L NH_4Cl	2
N4-Y6-1N-1/20	1,5	1N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	1,9	2M Na_2CO_3	2
N4-Y6-1N-1/7,5	4	1N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,1	2M Na_2CO_3	2
N4-Y6-5N-1/20	1,5	5N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	11,55	2M Na_2CO_3	2
N4-Y6-5N-1/7,5	4	5N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	11,1	2M Na_2CO_3	2

Tablo 4.35: Numune-5 için sarf miktarları.

Çalışma kodu	Liç edilen numune miktarı, g	Liç çözeltisi	Liç miktarı, ml	Oksitleyici	Oksitleyici miktarı, ml	pH ayarlama çözeltisi	pH ayarlama çözeltisi sarfiyatı, ml	Çökelme destekleyici çözelti	Çökelme destekleyici çözelti sarfiyatı, ml
N5-Y4-1N-1/20	1,5	1N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,35	2M Na_2CO_3	2
N5-Y4-1N-1/7,5	4	1N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,05	2M Na_2CO_3	2
N5-Y4-4N-1/20	1,5	4N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	10,2	2M Na_2CO_3	2
N5-Y4-4N-1/7,5	4	4N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	9,6	2M Na_2CO_3	2
N5-Y5-1N-1/20	1,5	1N NaOH	25	-	-	6N HCl	2,55	300 g/L NH_4Cl	2
N5-Y5-1N-1/7,5	4	1N NaOH	25	-	-	6N HCl	2,2	300 g/L NH_4Cl	2
N5-Y5-5N-1/20	1,5	5N NaOH	25	-	-	6N HCl	10,2	300 g/L NH_4Cl	2
N5-Y5-5N-1/7,5	4	5N NaOH	25	-	-	6N HCl	8,25	300 g/L NH_4Cl	2

Tablo 4.35 (devam)

N5-Y6-1N-1/20	1,5	1N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	1,9	2M Na_2CO_3	2
N5-Y6-1N-1/7,5	4	1N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	1,9	2M Na_2CO_3	2
N5-Y6-5N-1/20	1,5	5N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	8,2	2M Na_2CO_3	2
N5-Y6-5N-1/7,5	4	5N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	9,05	2M Na_2CO_3	2

Tablo 4.36: Numune-6 için sarf miktarları.

Çalışma kodu	**Liç edilen numune miktarı, g**	**Liç çözeltisi**	**Liç miktarı, ml**	**Oksitleyici**	**Oksitleyici miktarı, ml**	**pH ayarlama çözeltisi**	**pH ayarlama çözeltisi sarfiyatı, ml**	**Çökelme destekleyici çözelti**	**Çökelme destekleyici çözelti sarfiyatı, ml**
N6-Y4-1N-1/20	1,5	1N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,25	2M Na_2CO_3	2
N6-Y4-1N-1/7,5	4	1N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,2	2M Na_2CO_3	2
N6-Y4-4N-1/20	1,5	4N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	10,25	2M Na_2CO_3	2
N6-Y4-4N-1/7,5	4	4N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	9,3	2M Na_2CO_3	2
N6-Y5-1N-1/20	1,5	1N NaOH	25	-	-	6N HCl	2,25	300 g/L NH_4Cl	2
N6-Y5-1N-1/7,5	4	1N NaOH	25	-	-	6N HCl	2,5	300 g/L NH_4Cl	2
N6-Y5-5N-1/20	1,5	5N NaOH	25	-	-	6N HCl	10,85	300 g/L NH_4Cl	2
N6-Y5-5N-1/7,5	4	5N NaOH	25	-	-	6N HCl	10,75	300 g/L NH_4Cl	2
N6-Y6-1N-1/20	1,5	1N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,3	2M Na_2CO_3	2
N6-Y6-1N-1/7,5	4	1N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,1	2M Na_2CO_3	2
N6-Y6-5N-1/20	1,5	5N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	11	2M Na_2CO_3	2
N6-Y6-5N-1/7,5	4	5N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	8,75	2M Na_2CO_3	2

Tablo 4.37: Numune-7 için sarf miktarları.

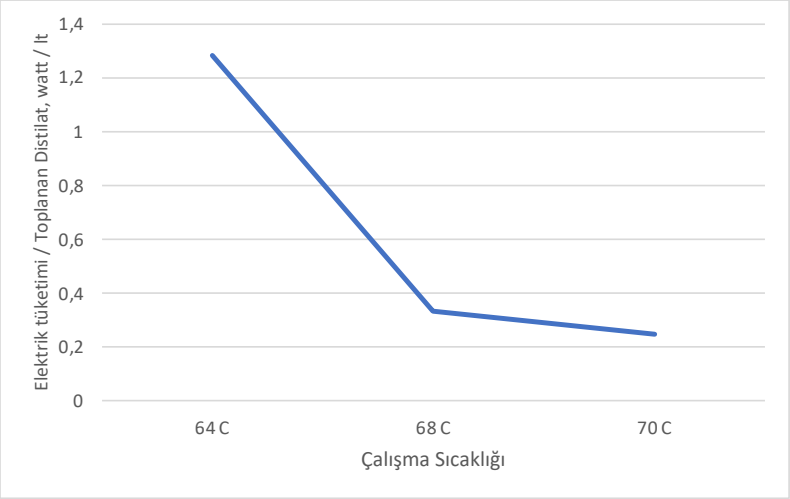
Çalışma kodu	Liç edilen numune miktarı, g	Liç çözeltisi	Liç miktarı, ml	Oksitleyici	Oksitleyici miktarı, ml	pH ayarlama çözeltisi	pH ayarlama çözeltisi sarfiyatı, ml	Çökelme destekleyici çözelti	Çökelme destekleyici çözelti sarfiyatı, ml
N7-Y4s-1N-1/20	1,5	1N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	1,95	2M Na_2CO_3	2
N7-Y4s-1N-1/7,5	4	1N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	1,95	2M Na_2CO_3	2
N7-Y4s-4N-1/20	1,5	4N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	12,25	2M Na_2CO_3	2
N7-Y4s-4N-1/7,5	4	4N H_2SO_4	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	9,35	2M Na_2CO_3	2
N7-Y5s-1N-1/20	1,5	1N NaOH	25	-	-	6N HCl	1,95	300 g/L NH_4Cl	2
N7-Y5s-1N-1/7,5	4	1N NaOH	25	-	-	6N HCl	-	300 g/L NH_4Cl	-
N7-Y5s-5N-1/20	1,5	5N NaOH	25	-	-	6N HCl	11,5	300 g/L NH_4Cl	2
N7-Y5s-5N-1/7,5	4	5N NaOH	25	-	-	6N HCl	11	300 g/L NH_4Cl	2
N7-Y6s-1N-1/20	1,5	1N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2	2M Na_2CO_3	2
N7-Y6s-1N-1/7,5	4	1N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	2,4	2M Na_2CO_3	2
N7-Y6s-5N-1/20	1,5	5N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	9,25	2M Na_2CO_3	2
N7-Y6s-5N-1/7,5	4	5N HCl	25	%5 H_2O_2	5	10N NaOH	9,75	2M Na_2CO_3	2

Numune-7 için çalışmaların en son aşamasında çöktürmeye katkı olması için 2.500 mg/L Na_2S çözeltisinden 2,5 ml eklenmiştir.

Tablo 4.38: Atıksular için Gerçekleştirilen Vakumlu Evaporasyon Çalışmasının Toplam Enerji Tüketimi.

Pompanın elektrik tüketimi	160	watt/saat
	2,7	watt/dk
Isıtıcının elektrik tüketimi	2.800	watt/saat
	46,7	watt/dk
Çalışma süresi	90	dk
Sistemin başlangıç ısısına gelmesi için gerekli elektrik tüketimi	326,7	watt
Isıyı sabit tutmak için gerekli elektrik tüketimi	560	watt
Vakum ve ısıtıcı için Toplam elektrik tüketimi	1.127	watt

Isıtıcı her 10 derece ısı artışı için 1 dakika çalışıyor, çalışma sırasında ısının sabit kalması için 15 dakikada 2 dakika daha çalışıyor.



Şekil 4.17. 3 Farklı Çalışma Sıcaklıkları İçin Toplanan Distilat ve Elektrik Tüketimi İlişkisi (3955 ± 50 ml distilat toplanması için).

4.2.3. Sarf Maliyetleri

Bu bölümde ana çalışmalarda yürütülen hidrometalurji çalışmaları sırasında kullanılan kimyasalların sarfiyatları dikkate alınarak kimyasal sarf maliyetleri hesaplanmıştır. Hazırlanan çözeltilerde kullanılan reaktif miktarları ile güncel birim fiyatlar esas alınarak yapılan bu hesaplamalar yüksek saflıkta kimyasallar için ele alınmıştır. Teknik kimyasallar kullanılırsa maliyetler düşecektir. Değerlendirmenin amacı yöntemin ekonomik uygulanabilirliğinin değerlendirilmesine katkı sağlamaktır.

Atıksular için evaporasyon sıcaklık ve süreleri yakın verimlilikte olduğundan enerji faydası açısından bir avantaj veya dezavantajdan bahsedilememektedir.

Sarf maliyetleri hesaplamaları için veriler Tablo 4.39’ da verilmiştir. Kimyasal fiyat verileri Merck sitesinden bölüm 3’ te verilen kimyasallar için Temmuz 2025 liste fiyatı olarak alınmıştır.

Tablo 4.39: Sarf Maliyet Hesaplamaları İçin Veriler.

			Ara Ürün Hazırlama Aşaması					Fiyat Bilgisi
Kullanılan Ara Ürün	**Kullanıldığı Kısım**		**Temin Edilecek Ana Stok**	**Ana Stok Temin Miktarı**	**Ara Ürün Hazırlarken Gereken Ana Stok Kullanımı**	**Ana Stok Birim**	**Ara Ürün Son Hacim, ml**	**Ana Stok Temin Fiyatı, Euro**
1N H_2SO_4	1N H_2SO_4 liçi	Liç çözeltisi	Sülfürik Asit • Yoğunluk (d): ~1,84 g/mL • Saflık: genellikle %98	1.000	26,65	ml	1.000	38
4N H_2SO_4	4N H_2SO_4 liçi	Liç çözeltisi		1.000	106,6	ml	1.000	38
1N HCl	1N HCl liçi	Liç çözeltisi	Hidroklorik Asit • Yoğunluk: ~1,19 g/mL • Saflık: %37	1.000	82,8	ml	1.000	21,24
5N HCl	5N HCl liçi	Liç çözeltisi		1.000	414	ml	1.000	21,24
6N HCl	1N NaOH liçi	pH ayarlama		1.000	639,6	ml	1.000	21,24
	5N NaOH liçi	pH ayarlama		1.000	496,8	ml	1.000	21,24
1N NaOH	1N NaOH liçi	Liç çözeltisi	NaOH	1.000	40	gram	1.000	36
5N NaOH	5N NaOH liçi	Liç çözeltisi		1.000	200	gram	1.000	36
10N NaOH	1N H_2SO_4 liçi	pH ayarlama		1.000	400	gram	1.000	36
	4N H_2SO_4 liçi	pH ayarlama		1.000	400	gram	1.000	36
	1N HCl liçi	pH ayarlama		1.000	400	gram	1.000	36
	5N HCl liçi	pH ayarlama		1.000	400	gram	1.000	36
2M Na_2CO_3	Asit liçleri	Çöktürme için ilave	Na_2CO_3	1.000	212	gram	1.000	94,2
300 g/L NH_4Cl	NaOH liçi	Çöktürme için ilave	NH_4Cl	1.000	300	gram	1.000	75,8
%30 H_2O_2	Asit liçleri	Oksitleyici	%30 H_2O_2	1.000	5	ml	5	27,6
1.000 mg/L Sülfür	N7 için	Çöktürme için ilave	$Na_2S{\cdot}9H_2O$	1.000	7,5	gram	1.000	92

5. TARTIŞMA

5.1. ÖN ÇALIŞMALAR İÇİN GENEL DEĞERLENDİRME

5.1.1. Yöntem Bazında Aynı Eğilimi Gösteren Metaller

5.1.1.1. Sülfürik Asit Liçi ile Gerçekleştirilen Yöntem-1

Hem Numune-1 hem de Numune-3 için Mangan oranı artmıştır. Nihai numunelerdeki oran %2' nin altındadır. Numune-2 için Mangan oranı ham numunede de düşük olduğundan değerlendirilememiştir ve Ca, Mg, K değerlendirme dışı bırakıldığında da oran sabittir.

Ca, Mg, K değerlendirme dışı bırakıldığında;

- Hem numune-2 hem de Numune-3 için Lityum oranı artmıştır. Oranı %2' nin altındadır.
- Numune-1 için Lityum oranı ham numunede düşük olduğundan değerlendirilememiştir.

Hem Numune-1, hem Numune-2, hem de Numune-3 için çalışma sonunda Silisyum miktarı iz miktarda kalmıştır.

5.1.1.2. Okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-2

Hem numune-2 hem de Numune-3 için Magnezyum oranı artmış, Kalsiyum oranı düşmüştür. Numune-1 için Kalsiyum ve Magnezyum oranı ham numunede de düşük olduğundan değerlendirilememiştir.

- Magnezyum oranı; Numune-2 için %37,77' den %79,65' e, Numune-3 için %9,49' dan %14,75' e yükselmiştir.
- Kalsiyum oranı; Numune-2 için %51,55' ten %1,9' a, Numune-3 için %26,19' dan %0,69' a düşmüştür.

Hem Numune-1, hem Numune-2, hem de Numune-3 için Demir oranı artmıştır.

- Numune-1 için %21,16' dan %29,57' ye, Numune-2 için %0,46' dan %0,83' e, Numune-3 için %36,9' dan %58,52' ye yükselmiştir.

Hem Numune-1, hem Numune-2, hem de Numune-3 için çalışma sonunda Silisyum miktarı iz miktarda kalmıştır.

5.1.1.3. Hidroklorik asit liçi ile gerçekleştirilen Yöntem 3

Numune-1 için verimsiz bir deneysel süreç gözlemlendiğinden analiz çalışmaları yapılmamıştır. Ham atıksudaki yağ oranının, yağ sıyrılarak çalışmalara başlanmasına rağmen yöntemin çalışma verimine etki ettiği görülmüştür.

Hem Numune-2, hem de Numune-3 için Potasyum oranı düşmüştür.

- Potasyum oranı; Numune-2 için P %7,73’ ten %5,77’ ye, Numune-3 için %5,67’ den %1,19’ a düşmüştür.

Ca, Mg, K değerlendirme dışı bırakıldığında

- Hem numune-2 hem de Numune-3 için Lityum ve Bor oranı artmıştır.
    - Bor oranı; Numune-2 için %50,82’ den %64,81’ e; Numune-3 için 0,07’ den %1,57’ ye çıkmıştır.
    - Lityum oranı; Numune-2 için %0,89,’ den %1,67’ ye; Numune-3 için 0,07’ den %4,26’ ya çıkmıştır.
- Hem numune-2 hem de Numune-3 için Alüminyum ve Demir oranı düşmüştür.
    - Alüminyum oranı; Numune-2 için %0,99’ dan %0,61’ e; Numune-3 için 33,95’ den %5,04’ e düşmüştür.
    - Demir oranı; Numune-2 için %15,65,’ den %2,28’ e; Numune-3 için 62,91’ den %13,66’ ya düşmüştür.

Hem Numune-2, hem de Numune-3 için çalışma sonunda Silisyum miktarı iz miktarda kalmıştır.

Tablo 5.1: Ön Çalışmalar için yöntem bazında aynı eğilimi gösteren metaller.

Yöntem	Ortak Eğilim Gösteren Metaller	Öne Çıkan Değerler	Silisyum
Yöntem-1 (H_2SO_4)	Ca, Mg, K hariç ; Numune-2 ve 3: Li oranı arttı ancak nihai numunede <%2	-	**Tüm yöntemler için iz miktara düştü.**
Yöntem-2 (Oksalik Asit)	**Numune-2 ve 3:** **Mg ↑,** **Ca ↓;** **Tüm numunelerde:** **Fe ↑**	**Mg Numune-2: %37,77 → %79,65;** **Ca Numune-2: %51,55 → %1,9;** **Ca Numune-3: %26,19 → %0,69**	
Yöntem-3 (HCl)	Numune-1 analiz dışı (yağ etkisi) Ca, Mg, K hariç ; **Numune-2 ve 3:** **Li ↑, B ↑,** **Al ↓, Fe ↓**	Ca, Mg, K hariç ; **B Numune-2: %50,82 → %64,81;** B Numune-3: 0,07 → %1,57; **Li Numune-3: 0,07 → %4,26;** **Fe Numune-3: 62,91 → %13,66**	

Tüm yöntemler için tüm nihai numunelerde Silisyum miktarı iz miktarda kalmıştır. Silisyumun nihai numunelerde yalnızca iz miktarda kalmasının nedeni, liç ve çöktürme koşullarında çözünürlüğünün ve çökelme eğiliminin son derece düşük olmasıdır. Bu da onun metal geri kazanımı süreçlerinde genellikle atlanan veya inert kalan bir element olmasına neden olur. Liu ve diğ. (2023) tarafından belirtilen, asit liçinin kuvarsı (silikanın SiO_2 formu) çok fazla çözmediği (hidroflorik asit hariç) bilgisi ile paralel bir çalışma sonucu gözlemlenmiştir.

5.1.2. Safsızlık/Seçicilik Değerlendirmesi :

5.1.2.1. Numune 1

Yöntem-1 ve Yöntem-2 için; nihai numunelerde %0,5' in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Mn, Zn ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır. Bor; Yöntem-2 için %68,6, Yöntem-3 için %67,97 olarak numunelerde bulunmasına rağmen ham numunede de %70,67 oranında bulunuyor olmasından dolayı yöntemlerin safsızlığa bir katkısı olmadığı belirtilebilir. Ayrıca demir oranının da numunelerde Yöntem-2 için %27,38, Yöntem-3 için %29,57 olarak tespit edilmesi çalışmanın tek başına yeterli olmadığını göstermektedir.

Yöntem-3 için verimsiz bir deneysel süreç gözlemlendiğinden analiz çalışmaları yapılmamıştır. Numune-1' in hazırlanması için kullanılan ham atıksu yağlı bir numunedir. Çalışmalardan önce yağ sıyrılmasına rağmen bazı çalışmalarda kalıntıları görülmüştür. Diğer iki yöntem için de

verimi düşüren etki olduğu düşünülmekle beraber HCl liçi ile gerçekleştirilen bu yöntem için deneysel çalışmaların yapılması için de engel teşkil etmiştir. Joshi ve diğ. (2024) hidrokarbonların mineral yüzeyleri üzerine kaplanmasının, minerallere erişimi engelleyerek metal çıkarma işlemlerinin verimliliğini engelleyebileceğinden hidrometalurji çalışmalarında ek bir zorluk teşkil edebileceğini belirtmiştir.

5.1.2.2. Numune 2

Ca, Mg ve K konsantrasyonlarındaki düşüşe rağmen bu metallerin oran olarak baskın olması sebebiyle (toplam metal konsantrasyonları içerisindeki değerleri >%90) diğer metaller için anlamlı yüzdesel veriler çıkarılması mümkün olmamıştır.

Yöntem 3 için; ham numunedeki demir konsantrasyonu 770 mg/kg' dır. Demir nihai konsantrasyonu (16,67 mg/kg) düşüktür. Bu yönüyle HCl liçi ile gerçekleştirilen bu yöntem, sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen diğer yöntemlere göre avantajlı gözükmektedir. Ancak demir düşüşü dışında anlamlı bir saflaştırma gözlemlenmemiştir.

Magnezyumun yükselişi ve kalsiyumun düşüşü ise sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-1 ve Yöntem-2' yi avantajlı kılmaktadır.

Ca, Mg ve K değerlendirme dışında bırakılırsa;

Yöntem-1 ve Yöntem-2 için; nihai numunelerde %0,5' in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Mn, Cs, Rb, Sr, Li, Zn ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır. Bor oranı; Yöntem-1 için %67,99, Yöntem-2 için %60,6' dır. Stronsyum; Yöntem-1 için %13,51, Yöntem-2 için %5,63 oranla nihai numunede bulunmaktadır. Demir oranının numunede Yöntem-2 için %9,18, Yöntem-2 için %21,91 olarak tespit edilmesi çalışmaların tek başına yeterli olmadığını göstermektedir.

Yöntem-3 için; nihai numunede %0,5' in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Mn, Cs, Rb, Sr, Li ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır. Çinko oranı da %0,31' dir. Bor %64,81, Stronsyum %24,96 oranla nihai numunede bulunmaktadır. Bor konsantrasyonu 474 mg/kg' dır. Demir nihai konsantrasyonu 770 mg/kg' dan 16,67 mg/kg' a düşmüştür ve oranı %2,28' dir.

Numunede kalan metaller %95' in üzerinde nadir, değerli ve kritik metallerdir. Özellikle bor oranının artışı ile birlikte demir oranının düşüşü göze çarpmaktadır ve bu nedenler ile HCL liçi ile gerçekleştirilen bu yöntem, sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen diğer yöntemlere göre ön plana çıkmaktadır.

5.1.2.3. Numune 3

Ca, Mg, K konsantrasyonları numunede baskın olduğunda (toplam metal konsantrasyonları içerisindeki değerleri >%40) tek çöktürme ve süzme kademesi ile yapılan çalışmalar yüksek verimle çalışmamaktadır.

Yöntem-1 için; nihai numunelerde %0,5' in üzerinde orana sahip metaller Mg, Al, Mn, K, Ca ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır. Magnezyum %23,69 olarak numunelerde bulunmasına rağmen kalsiyum oranının da %61,92 olması yöntemin safsızlık değerlendirmesi için dezavantajlı olduğunu göstermektedir.

Yöntem-2 için; nihai numunelerde %0,5' in üzerinde orana sahip metaller Mg, Al, Mn, K, Ca ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır. Magnezyum %14,75, Alüminyum %22,36 oranla numunede ön plana çıkmaktadır. Kalsiyum oranı %0,69' a düşmüş olmasına rağmen demir oranının %36,9' dan %58,52' ye çıkması yöntemin safsızlık değerlendirmesi için dezavantajdır.

Yöntem-3 için; nihai numunelerde %0,5' in üzerinde orana sahip metaller Mg, K ve Ca olarak ön plana çıkmaktadır. Kalsiyum oranının baskın bir şekilde %93,75 olması yöntemin safsızlık değerlendirmesi için dezavantajlı olduğunu göstermektedir.

Demir oranının %36,9' dan %0,13' e düşmesi ve nihai konsantrasyonunun da düşük olması HCl liçi ile gerçekleştirilen bu yöntemi, sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen diğer yöntemlere göre ön plana çıkarmaktadır. Kalsiyum oranının yükselmesi dezavantajıdır.

Ca, Mg ve K değerlendirme dışında bırakılırsa;

Yöntem-1 için; nihai numunelerde %0,5' in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Ni, Mn, Sr, Ti, Li, Fe olarak ön plana çıkmaktadır. Alüminyum oranı %34,63 olarak numunede bulunmasına rağmen ham numunede de %33,95 oranında bulunuyor olmasından dolayı yöntemin safsızlığa bir katkısı olmadığı belirtilebilir. Mangan oranı %16,63, Stronsyum oranı %4,28 olarak ön plana çıkmaktadır. Demir oranının numunede %38,99 olarak tespit edilmesi çalışmaların tek başına yeterli olmadığını göstermektedir.

Yöntem-2 için demirin oranının artmış olduğu ve bunun dışında değerlendirmeye katılacak farklı bir durumun gözlemlenmediği düşünülürse, bu numune için tercih edilecek bir yöntem olmadığı belirtilebilir. Nihai demir konsantrasyonu da oldukça yüksektir.

Yöntem-3 için; nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Mn, Cu, Ag, Sr, Li, Ba, Zn ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır. Alüminyum %5,04, Mangan %21,99, Stronsyum %42,27, Lityum %4,26’ dır. Demir oranı %13,66, Baryum oranı ise %6,47’ dir.

Demir oranı %62,91’ den %13,66’ ya düşmüştür. Konsantrasyonunun 24.113 mg/kg’ dan 21,94 mg/kg’ a düşmüş olması önemli bir düşüşü göstermektedir. Demir nihai konsantrasyonunun (21,94 mg/kg) düşük olması ve demirin toplam numunedeki oranı da düşünüldüğünde hidroklorik asit liçi ile gerçekleştirilen bu yöntemin, sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen diğer yöntemlere göre öne çıktığı görülmektedir.

Numunede kalan metaller %75’ in üzerinde nadir, değerli ve kritik metallerdir. Numunede %13,66 demir, %6,47 Baryum varlığı ise verimi düşürmektedir. Tüm metal konsantrasyonlarının düşmüş olması da istenmeyen bir durumdur.

Tablo 5.2: Ön Çalışmalar için safsızlık/seçicilik değerlendirmesi.

Numune	Yöntem	Demir Konsantrasyonu ve Oranı	Avantajlar	Dezavantajlar
Numune-2	Yöntem-3 (HCl)	770 → 16,67 mg/kg (% düşüş); Ca, Mg, K hariç; %95+ nadir metal kaldı	Demir düşüşü belirgin, Bor oranı artışı dikkat çekici; diğer yöntemlere göre üstün	Diğer metallerde anlamlı saflaştırma gözlenmedi
Numune-3	Yöntem-3 (HCl)	24.113 → 21,94 mg/kg; %36,9 → %0,13 Ca, Mg, K hariç; %62,91 → %13,66	Demir ciddi oranda düşmüş; düşük nihai konsantrasyon avantaj sağlıyor	Ca, Mg, K hariç; Ca oranı yükselmiş; %13,66 Fe ve %6,47 Ba varlığı verimi düşürüyor

5.2. ANA ÇALIŞMALAR İÇİN GENEL DEĞERLENDİRME

5.2.1. Yöntem Bazında Aynı Eğilimi Gösteren Metaller

5.2.1.1. Sülfürik Asit Liçi ile Gerçekleştirilen Yöntem-4/4s

Yöntem-4, Numune-6 için ikinci kademede çökme gözlemlenmemiştir. Analiz çalışmaları bu numunede gerçekleştirilememiştir. Numune-4 ve Numune-5 için de 4N ile yapılan çalışmalarda metodun ya çalışmamış ya da verimsiz sonuçlar elde edilmiş olması ayrıca değerlendirilmiştir. Gerold ve diğ. (2023) yaptığı çalışmada H_2SO_4 ve H_2O_2’ nin Si/SiO_2 ile birlikte bulunduğu ortamlarda metasilik asit oluşumu sonucu viskozite artışı sebebiyle lityum, kobalt, nikel ve manganez gibi metallerin liç verimini düşürdüğünü belirtmiştir. Bu üç numune içinde Numune-6 silika konsantrasyonu en yüksek olan numunedir. N4 ve N5’ e göre Silika oranı da yüksektir.

Silisyum hem Numune-4 hem de Numune-5 için nihai numunelerde iz miktarlara düşmüştür. Numune-7 için de hem ham numunede hem de nihai numunede %0,5' in altındadır.

Gümüş sadece Numune-7' de yapılan çalışmalarda %0,5' in üzerinde tespit edildiğinden bu numunede değerlendirilebilmiştir. Na_2S ilavesi olmadan numunede bir çökme olmamıştır. Na_2S ilavesi sonrası çökme gerçekleşmiştir. Gümüş oranı hem 1N ve 4N liç çözeltilerinde hem de 1/7,5 ve 1/20 liç oranlarında yapılan çalışmalarda oran olarak artış göstermiştir ve %1,31' den %4,45-7,73' e yükselmiştir. Fatimah ve diğ. (2020) de çalışmasında, x-ray film atıklarından Ag geri kazanımında Na_2S kullanımı ile çöktürme sağlanmış ve optimum kondisyonda Ag verimi yüksek bulunmuştur.

5.2.1.2. Sodyum Hidroksit liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-5/5s

Lityum ve Titanyum sadece Numune-6' da yapılan çalışmalarda %0,5' in üzerinde tespit edildiğinden bu numunede değerlendirilebilmiştir. Lityum ve Titanyum oranı hem 1N ve 5N liç çözeltilerinde hem de 1/7,5 ve 1/20 liç oranlarında oran olarak artış göstermiştir. Ham numunede Lityum %0,01, Titanyum %0,06 bulunurken, çalışmalar sonrası Lityum %0,86-0,99 ve Titanyum %0,4-0,81 seviyelerine yükselmiştir.

Bor Numune-4-6, Çinko Numune-4-5-7, Fosfor Numune-5-6 ile yapılan çalışmalarda oran olarak artış göstermiştir. Diğer numuneler ile yapılan çalışmalarda oranı %0,5' in altında olduğu için değerlendirilememiştir.

- Bor oranı Numune-4 için %0,03' ten %0,45-0,75, Numune-6 için %0,08' den %0,46-1,19 seviyelerine yükselmiştir.

- Çinko oranı Numune-4 için %0,73' ten %13,43-17,35, Numune-5 için %12,01' den %19,95-21,33, Numune-7 için %39,85' ten %74,82-76,92 seviyelerine yükselmiştir.

- Fosfor Numune-5 için %16,54' ten %35,4-36,75, Numune-6 için %3,22' den %28,68-33,12 seviyelerine yükselmiştir.

Demir, Kükürt ve Magnezyum Numune-4-5-6 ile yapılan çalışmalarda düşüş göstermiştir. Diğer numuneler ile yapılan çalışmalarda oranı %0,5' in altında olduğu için değerlendirilememiştir.

- Demir Numune-4 için %27,93’ ten iz miktarlara, Numune-5 için %16,43’ ten %2,91-3,71’ e, Numune-6 için %12,43’ ten %1,87-2,99 seviyelerine düşüş göstermiştir.

- Kükürt Numune-4 için %8,16’ dan, Numune-5 için %13,26’ dan, Numune-6 için %4,75’ ten iz miktarlara düşüş göstermiştir.

- Magnezyum Numune-4 için %26,76’ dan iz miktarlara, Numune-5 için %1,87’ den iz miktarlara, Numune-6 için %7,37’ den %0,76-1 seviyelerine düşüş göstermiştir.

Numune-5 ve Numune-6 için NaOH ile yapılan çalışmalarda genel eğilimin aksine Silisyum eser miktarlara düşmemiştir. Rao ve diğ. (2022)’ nin yaptığı çalışmada da alkali liç yöntemlerinde silisyumun çözünme mekanizmasının asit liçlerine göre farklı olduğunu belirtmiştir. Elde edilen analiz sonuçları “yüksek pH’ta hidroksit iyonlarının silisyum–oksijen bağlarını kırarak sodyum silikat formunda çözülebilir, bunun da silisyum içeriğini çözeltide yükseltebilir” olduğu ifadesine paralellik göstermektedir.

5.2.1.3. Hidroklorik asit liçi ile gerçekleştirilen Yöntem 6/6s

Gümüş sadece Numune-7’ de yapılan çalışmalarda %0,5’ in üzerinde tespit edildiğinden bu numunede değerlendirilebilmiştir. Na_2S ilavesi olmadan numunede bir çökme olmamıştır. Na_2S ilavesi sonrası çökme gerçekleşmiştir. Gümüş oranı hem 1N ve 4N liç çözeltilerinde hem de 1/7,5 ve 1/20 liç oranlarında yapılan çalışmalarda oran olarak artış göstermiştir ve %1,31’ den %9,43-13,27’ ye yükselmiştir. Fatimah ve diğ. (2020) de çalışmasında, x-ray film atıklarından Ag geri kazanımında Na_2S kullanımı ile çöktürme sağlanmış ve optimum kondisyonda Ag verimi yüksek bulunmuştur.

Mangan Numune-5-6, Çinko Numune-4-5-7 ile yapılan çalışmalarda oran olarak artış göstermiştir. Diğer numuneler ile yapılan çalışmalarda oranı %0,5’ in altında olduğu için değerlendirilememiştir.

- Mangan oranı Numune-5 için %0,31’ den %1,06-1,21, Numune-6 için %0,14’ ten %0,35-0,76 seviyelerine yükselmiştir.

- Çinko oranı Numune-4 için %0,73’ ten %12,75-14,58, Numune-5 için %12,01’ den %15,48-20,31, Numune-7 için %39,85’ ten %65,95-68,36 seviyelerine yükselmiştir.

Silisyum, Demir, Kükürt ve Potasyum Numune-4-5-6, Fosfor Numune-5-6 ile yapılan çalışmalarda düşüş göstermiştir. Diğer numuneler ile yapılan çalışmalarda oranı %0,5' in altında olduğu için değerlendirilememiştir.

- Silisyum oranı Numune-4 için %4,79' dan iz miktarlara, Numune-5 için %1,1' den %0,05 değerinin altına, Numune-6 için %2,53' ten 5N liç çözeltisi ve 1/7,5 liç oranı ile yapılan çalışma dışında %0,25 değerinin altına düşmüştür. 5N liç çözeltisi ve 1/7,5 liç oranı ile yapılan çalışma için düşüş %2,53' ten %1,76 seviyesine olmuştur.

- Demir oranı Numune-4 için %27,93' ten %0,4 seviyesinin altına, Numune-5 için %16,34' ten 1N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada %11,77-13,22 seviyesine ve 5N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada %0,69-0,74 seviyesine, Numune-6 için %12,43' ten %0,63 değerinin altına düşmüştür.

- Kükürt oranı Numune-4 için %8,16' dan iz miktarlara, Numune-5 için %13,26' dan %1,22-3,05 değerinin altına, Numune-6 için %4,75' ten iz miktarlara düşmüştür.

- Fosfor oranı Numune-5 için %16,54' ten %1,26-1,64, Numune-6 için %3,22' den %0,25 seviyesinin altına düşmüştür.

Tablo 5.3: Ana Çalışmalar için yöntem bazında aynı eğilimi gösteren metaller.

Yöntem	Numune-7 için Gümüş Artışı	Çinko Artışı	Silisyum Düşüşü	Demir Düşüşü	Kükürt, Magnezyum Düşüşü	Fosfor Değişimi
Yöntem-4/4s (H_2SO_4)	%1,31→%4,45-7,73	-	N-4, N-5; (iz miktar)	-	-	-
Yöntem-5/5s (NaOH)	-	N-4; %0,73→%13,43-17,35 N-5; %12,01→%19,95-21,33 N-7; %39,85→%74,82-76,92	-	N-4; (iz miktar) N-5, N-6; <%4	Kükürt; N-4, N-5, N-6; (iz miktar) Magnezyum; N-4, N-5 ; (iz miktar) N-6; <%1	N-5; %16,54→%35,4-36,75, N-6; %3,22→%28,68-33,12
Yöntem-6/6s (HCl)	%1,31→%9,43-13,27	N-4 %0,73→%12,75-14,58, N-5 %12,01→%15,48-20,31 N-7 %39,85' ten %65,95-68,36	N-4, N-5; (iz miktar) N-6; <%0,25	N-4; <%0,4 N-5-1N; %16,34→%11,77-13,22 N5-5N; %16,34→%0,69-0,74 N-6; %12,43→%0,63	Kükürt; N-4 ve N-6; (iz miktar) N-5; %13,26→%1,22-3,05	N-5; %16,54→%1,26-1,64, N-6 %3,22→%0,25

5.2.2. Safsızlık/Seçicilik Değerlendirmesi :

5.2.2.1. Numune 4

Yöntem-4-1N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Cu, Zn ve Fe olarak ön plana çıkmaktadır.

- Bor %9,33-%6,14, Alüminyum %45,26-42,98, Bakır %28,35-32,22 seviyelerindedir. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %83’ ün üzerindedir. Bu oran ham numunede %45 seviyelerindedir.

- Demir %3,78-4,13, Çinko %12,49-13,71’ dir. Demir oranı ham numuneye göre düşerken, çinko oranı artmıştır. Özellikle çinko seviyesi yöntem için dezavantajdır.

Ca, K ve S oranları da toplam %24 seviyelerinden %0,5’ in altına düşmüştür.

1N Sülfürik asit liçi ile 1/7,5 veya 1/20 liç oranlarında gerçekleştirilen yöntem çinko safsızlığı dezavantajı dışında saflaştırma çalışmaları için yöntem olarak önerilebilir. Özellikle 1/7,5 liç oranı Numune-4 için bir saflaştırma yöntemi olarak önerilebilir.

Yöntem-4-4N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Potasyum, Demir ve Çinko oranının artışı; bunun yanı sıra çalışma sonucu elde edilen numunelerde nadir, değerli ve kritik metal oranının %31 değerinin üzerine çıkmamış olması sebebiyle yöntem verimliliğinin düşük olduğu belirtilebilir.

Bu normalitede yöntem Numune-4 için bir saflaştırma yöntemi olarak önerilemez. Sülfürik asit liç çözeltisi ile yapılan çalışmalarda NaOH ile pH ayarlaması yapılacaksa 1N gibi düşük normalite değerleri tercih edilmelidir. Alkan ve diğ. (2018) de yaptıkları çalışmada liç için 4 M H_2SO_4 normalitesine çıktığında Fe, Si ve nadir toprak elementleri gibi metallerin çözünmesinin dramatik biçimde arttığını, düşük asit konsantrasyonlarında Fe oksitlerinin çözünmesinin sınırlı kaldığını görmüştür. Castillo ve diğ. (2019) ise çalışmasında yüksek sülfürik asit konsantrasyonunun, bakırın çözünmesini artırmaktansa demir gibi safsızlıkların çözeltiye geçmesini ve sonraki çökme adımlarında istenmeyen matris elementlerinin filtrasyon ve ayrıştırma verimini düşürmesini sağladığı belirtilmiştir.

Yöntem-5-1N/5N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Ni, Cu, Zn olarak ön plana çıkmaktadır.

- Bor %0,45-0,75, Alüminyum %37,3-46,89, Nikel 0,5-0,64, Bakır %36,61-43,47 seviyelerindedir. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %80’ in üzerindedir. Özellikle 1/7,5 liç oranlarında %85’ in üzerinde çıkmıştır. Bu oran ham numunede %45 seviyelerindedir.

- Çinko %13,43-17,35 seviyelerindedir. Çinko oranı ham numuneye göre artmıştır. Özellikle çinko seviyesi yöntem için dezavantajdır.

Fe, Ca, K ve S oranları da toplam %54 seviyelerinden %0,5’ in altına düşmüştür.

Sodyum hidroksit liçi ile gerçekleştirilen yöntem çinko safsızlığı dezavantajı dışında saflaştırma çalışmaları için yöntem olarak önerilebilir. Her normalite ve her liç oranı için benzer tepkiler vermiştir. Bu yapısıyla sülfürik asit ile çalışılan yönteme göre daha stabil çalışmaktadır. Özellikle 5N liç çözeltisi çinko oranı; 1/7,5 liç oranı ile gerçekleştirilen çalışmalar da değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı avantajları sebebiyle daha ön plana çıkmaktadır.

Yöntem-6-1N/5N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller B, Al, Ni, Cu, Zn olarak ön plana çıkmaktadır.

- Bor %1,39-2,3, Alüminyum %43,71-48,17, Nikel 0,47-0,53, Bakır %34,66-39,19 seviyelerindedir. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %85 seviyesindedir. Bu oran ham numunede %45 seviyelerindedir.

- Çinko %12,75-14,34 seviyelerindedir. Çinko oranı ham numuneye göre artmıştır. Özellikle çinko seviyesi yöntem için dezavantajdır.

Fe, Ca, K ve S oranları da toplam %54 seviyelerinden %0,5’ in altına düşmüştür.

Hidroklorik asit liçi ile gerçekleştirilen yöntem çinko safsızlığı dezavantajı dışında saflaştırma çalışmaları için yöntem olarak önerilebilir. Her normalite ve her liç oranı için benzer tepkiler vermiştir. Bu yapısıyla sülfürik asit liçi ile çalışılan diğer yönteme göre daha stabil çalışmaktadır.

Özetlemek gerekirse Numune-4 için;

H_2SO_4 (Yöntem-4), NaOH (Yöntem-5) ve HCl (Yöntem-6) liçleri ile yapılan çalışmalarda yüksek seviyelerde (%83-85) değerli, nadir ve kritik metal safsızlığı elde edilmiştir. Ancak özellikle sülfürik asit liçi için liç çözeltisi normalitesi arttığında yöntemin nadir, değerli ve kritik metal geri kazanım veriminin düşmesi ve diğer iki yönteme göre demiri istenen seviyelerde gideremmemesi nedeniyle sülfürik asit liçi yöntemi geri planda kalmaktadır.

Yüksek normaliteye sahip sülfürik asit kullanılması, ısınmanın ve sülfat iyonlarının 1N liç çözeltisi ile yapılan çalışmalara göre daha fazla olmasının da etkisiyle çalışmalarda farklılık göstermektedir. Sülfat iyonlarının metal iyonları ile kararlı ve çözülebilir kompleksler oluşturarak metal hidroksit çökelmesini engellemesine neden olması muhtemeldir. Ayrıca sülfat ortamı, iyonik kuvvet nedeniyle çözünen metal iyonlarının aktivitesini düşürerek çökme verimini azaltabilir.

Wen ve diğ. (2024) aynı deney koşullarında klorür ortamında lityum iyon pillerinden Mn(II), Co(II), Ni(II) elementlerinin çökelmesinin daha yüksek saflıkta olduğunu belirtmiş, sülfat ortamında çökelme saflığı ve veriminin ise daha düşük olduğunu tespit etmiştir. Bu durumun klorür ortamında metal iyonlarının aktivitesinin daha yüksek kalması ve sülfatın kompleks yapıcı etkisinin klorüre kıyasla daha güçlü olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir.

H_2SO_4 (Yöntem-4) liçi ile yapılan çalışmada Ca, K, S oranları çok düşük seviyelere indirilmiştir. Toplamları %0,5’ in altındadır. Bunun yanı sıra NaOH (Yöntem-5) ve HCl (Yöntem-6) liçleri ile yapılan çalışmalarda Ca, K, S ve Fe toplam oranları %0,5’ in altındadır. Demir de ayrıca giderim verimi açısından yüksektir.

Çinko safsızlığı tüm yöntemlerde dikkat çeken bir sorun olup, bu elementin selektif olarak uzaklaştırılması veya çöktürülmesi gereklidir.

NaOH (Yöntem-5) ve HCl (Yöntem-6) kullanımı, değerli metal geri kazanımının yanı sıra normalite seçimindeki hassasiyete sebep olmaması ve ilave olarak demir giderimi avantajı ile ele alındığında Numune-4 için daha ön plana çıkmaktadır.

Numune-4, otomotiv boyahane endüstrisine ait bir atıksu numunesi olup vakumlu evaporasyon işlemine tabi tutulmuştur. 4N sülfürik asit ile gerçekleştirilen liç işlemi dışındaki tüm liç yöntemleri için verimli sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum ön işlemin numunedeki metal

iyonlarının derişimini artırarak liç aşamalarında çözünürlüğü ve dolayısıyla geri kazanım verimliliğini arttırdığını göstermektedir. Dolayısıyla, Numune-4 özelinde evaporasyonun sağladığı konsantrasyon artışının genel olarak liç performansını olumlu yönde etkilediği söylenebilir. Liu ve diğ. (2012) incelediği safsızlık elementlerini iki grupta sınıflandırılmıştır. Birinci grupta yer alan Co, Sn, Al ve As elementleri için vakum distilasyonu, kısmi fakat sınırlı bir ayrıştırma performansı göstermiştir. İkinci gruptaki Zn, Pb, Cd, Sb, Bi, Mn ve Mg elementleri için ise vakumlu distilasyonun daha etkili sonuçlar verdiği ve bu safsızlıkların yüksek oranda ayrılabildiği belirlenmiştir.

5.2.2.2. Numune 5

Yöntem-4-1N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller Al, Cu, Zn olarak ön plana çıkmaktadır.

- Alüminyum %45,99-46,99, Bakır %39,13-37,38 seviyelerindedir. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %85 seviyelerindedir. Bu oran ham numunede %32 seviyelerindedir.

- Çinko %14,61-15,22’ dir. Ham numunedeki çinko oranı %12,01’ dir.

Ca, K, S, Ba, Cr ve Fe oranları da toplam %67 seviyelerinden %0,5’ in altına düşmüştür.

1N Sülfürik asit liçi ile 1/7,5 veya 1/20 liç oranlarında gerçekleştirilen yöntem çinko safsızlığı dezavantajı dışında saflaştırma çalışmaları için yöntem olarak önerilebilir. Konsantrasyonların daha yüksek olması sebebiyle özellikle Yöntem-4-1N-1/7,5 Numune-5 için bir safsızlaştırma yöntemi olarak önerilebilir.

Yöntem-4-4N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Kalsiyum ve Kükürt oranının artışı; bunun yanı sıra çalışma sonucu elde edilen numunelerde nadir, değerli ve kritik metal oranının %10 değerinin üzerine çıkmamış olması sebebiyle yöntem verimliliğinin düşük olduğu belirtilebilir.

Sülfürik asit liçi ile çalışılan Yöntem-4-4N Numune-5 için bir safsızlaştırma yöntemi olarak önerilemez. Sülfürik asit liç çözeltisi ile yapılan çalışmalarda NaOH ile pH ayarlaması yapılacaksa 1N gibi düşük normalite değerleri tercih edilmelidir.

Yüksek normaliteye sahip sülfürik asit kullanılması ısınmanın ve sülfat iyonlarının 1N liç çözeltisi ile yapılan çalışmalara göre daha fazla olmasının da etkisiyle çalışmalarda farklılık göstermektedir. Sülfat iyonlarının metal iyonları ile kararlı ve çözülebilir kompleksler oluşturarak metal hidroksit çökelmesini engellemesine neden olması muhtemeldir. Ayrıca sülfat ortamı, iyonik kuvvet nedeniyle çözünen metal iyonlarının aktivitesini düşürerek çökme verimini azaltabilir. Safarian ve diğ. (2023) mangan çamurunun H_2SO_4 ile liçini incelemiş; yüksek asit konsantrasyonunun hem liç verimini artırdığı hem de sistemin ısı yönetimi gerekliliğini ortaya çıkardığı, kontrolsüz derişim artışında çöktürme sonrası tortu oluşumlarının değiştiğini raporlamıştır.

Yöntem-5-1N/5N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller P, Al, Cu, K, Ca, Zn, Cr, Fe olarak ön plana çıkmaktadır.

- Fosfor %35,4-36,75, Alüminyum %25,87-30,47, Bakır %0,45-0,58 seviyelerindedir. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %66’ i geçmemektedir. Bu oran ham numunede %32 seviyelerindedir. Yöntemin verimliliği düşüktür.

Sodyum Hidroksit liçi ile çalışılan Yöntem-5 her normalite ve her liç oranı için benzer tepkiler vermiştir. Bu yapısıyla stabil çalışmaktadır ancak saflaştırma amacıyla anlamlı veriler elde edilememesi ve nihai numunelerin nadir, değerli ve kritik metaller yönünden zayıf kalması sebebiyle Numune-5 için bir saflaştırma yöntemi olarak önerilemez.

Yöntem-6-1N/5N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller Mg, P, Al, Cu, K, Ca, S, Zn, Cr, Fe olarak ön plana çıkmaktadır. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %10’ u geçmemektedir. Bu oran ham numunede %32 seviyelerindedir. Yöntemin verimliliği düşüktür.

Hidroklorik asit liçi ile çalışılan Yöntem-6 her normalite ve her liç oranı için demir ve bakır dışında benzer tepkiler vermiştir. Demir oranı normalite arttıkça düşmekte, bakır oranı ise normalite arttıkça yükselmektedir. Bu yapısıyla stabil çalışan bir yöntem olarak görülmekle beraber saflaştırma amacıyla anlamlı veriler elde edilememesi ve nihai numunelerin nadir,

değerli ve kritik metaller yönünden zayıf kalması sebebiyle Numune-5 için bir saflaştırma yöntemi olarak önerilemez.

Özetlemek gerekirse Numune-5 için;

Yalnızca sülfürik asit liçi (Yöntem-4) 1N liç çözeltisi yüksek zenginleştirme sağlamış (%85 seviyelerinde nadir, değerli ve kritik metal oranı) ve aynı zamanda Ca, K, S, Cr ve Fe gibi istenmeyen matris bileşenlerini büyük ölçüde azaltmıştır.

NaOH liçi (Yöntem-5) ve HCl liçi (Yöntem-6); istenmeyen metal yükü oluşturmuştur. Bu nedenle verimsiz yöntemlerdir.

Çinko safsızlığı tüm yöntemlerde dikkat çeken bir sorun olup, bu elementin selektif olarak uzaklaştırılması veya çöktürülmesi gereklidir.

5.2.2.3. Numune 6

Yöntem-4 için; ikinci kademede çökme göstermemiştir. Bu nedenle analiz çalışmaları gerçekleştirilememiştir. Sülfat iyonlarının metal iyonları ile kararlı ve çözülebilir kompleksler oluşturarak metal hidroksit çökelmesini engellemesine neden olması muhtemeldir. Ayrıca sülfat ortamı, iyonik kuvvet nedeniyle çözünen metal iyonlarının aktivitesini düşürerek çökme verimini azaltabilir. Wen ve diğ. (2024) aynı deney koşullarında klorür ortamında lityum iyon pillerinden Mn(II), Co(II), Ni(II) elementlerinin çökelmesinin daha yüksek saflıkta olduğunu belirtmiş, sülfat ortamında çökelme saflığı ve veriminin ise daha düşük olduğunu tespit etmiştir. Bu durumun klorür ortamında metal iyonlarının aktivitesinin daha yüksek kalması ve sülfatın kompleks yapıcı etkisinin klorüre kıyasla daha güçlü olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir.

Yöntem-5-1N/5N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5’ in üzerinde orana sahip metaller Mg, P, B, Si, Al, Ni, Ti, Li, K, Ca, Sn ve Fe’ dir.

- Fosfor %28,68-33,12, Alüminyum %19,60-23,15, Silisyum %7,91-9,29 seviyelerindedir. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %60’ ı geçmemektedir. Bu oran ham numunede %32 seviyelerindedir. Yöntemin verimliliği düşüktür.

Sodyum Hidroksit liçi ile çalışılan Yöntem-5 her normalite ve her liç oranı için benzer tepkiler vermiştir. Bu yapısıyla stabil çalışmaktadır ancak saflaştırma amacıyla anlamlı veriler elde edilememesi ve nihai numunelerin nadir, değerli ve kritik metaller yönünden zayıf kalması sebebiyle Numune-6 için bir saflaştırma yöntemi olarak önerilemez.

Yöntem-6-1N/5N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5' in üzerinde orana sahip metaller Mg, Si (sadece 5N-1/7,5 için), Al, Mn, Sr, Ca, Ba' dur. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %25' i geçmemektedir. Yöntemin verimliliği düşüktür.

Hidroklorik asit liçi ile çalışılan Yöntem-6 saflaştırma amacıyla anlamlı veriler elde edilememesi ve nihai numunelerin nadir, değerli ve kritik metaller yönünden zayıf kalması sebebiyle Numune-6 için bir safsızlaştırma yöntemi olarak önerilemez.

Özetlemek gerekirse Numune-6 için;

Mevcut yöntemlerle verimli bir çalışma elde edilememiştir.

Sülfürik asit liç çözeltisi ile gerçekleştirilen Yöntem-4'te çökelme olmaması, bu numune için muhtemelen yüksek kompleks oluşumu, pH dengesizliği veya iyonik kuvvet sorununa işaret ediyor olabilir.

NaOH liç çözeltisi ile gerçekleştirilen Yöntem-5, görünürde değerli, nadir ve kritik metal oranını artırsa da (%32' den %60' a) çözeltideki yaygın ve ikincil metallerin sayısı ve oranı çalışmayı verimsiz kılmaktadır.

HCl liç çözeltisi ile gerçekleştirilen Yöntem-6, nadir, değerli ve kritik metal oranı (<%25) açısından yetersizdir.

5.2.2.4. Numune 7

Yöntem-4s-1N/5N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5' in üzerinde orana sahip metaller Mg, Al, Cu, Ag, Ca, S, Cd, Pb, Zn' dur.

- Bakır %42,08-47,58, Gümüş %4,45-7,73 seviyelerindedir. Alüminyum düşüş oranı ile bakır ve gümüşün toplamı oranının artışı (yaklaşık %28) birbiriyle paralellik

göstermektedir. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %60' ı geçmemektedir. Bu oran ham numunede %54 seviyelerindedir. Yöntemin verimliliği düşüktür.

Çinko oranı %30,97-33,75 seviyelerindedir. Ham numunedeki %39,85' lik oran düşünüldüğünde düşüş göstermesi diğer yöntemlere göre yöntemin avantajıdır.

Sülfürik asit liçi ile çalışılan Yöntem-4s her normalite ve her liç oranı için benzer tepkiler vermiştir. Bu yapısıyla sodyum hidroksit liçi ile çalışılan diğer yönteme göre daha stabil çalışmaktadır. Çinko, Kadmiyum ve Kalsiyum varlığında çalışmanın verimi düşmektedir.

Yöntem-5s-1N/5N (1/20 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5' in üzerinde orana sahip metaller Al, Cu, Ag, Ca, Cd ve Zn' dur.

- Bakır oranı %18,18-20,04, Gümüş oranı %1,28-1,31 seviyelerindedir. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %25' i geçmemektedir. Bu oran ham numunede %32 seviyelerindedir. Yöntemin verimliliği düşüktür.

Çinko oranı %74,82-76,92 seviyelerindedir. Ham numunedeki %39,85' lik oran düşünüldüğünde artış göstermesi yöntemin kullanımı için dezavantajdır.

Yöntem-5s-1N/5N (1/7,5 liç oranlarında);

Liç aşaması sonrasındaki katı faz yoğunlaşması nedeniyle deneysel çalışmalar gerçekleştirilememiş (1N liç çözeltisi için) ya da sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir (5N liç çözeltisi için). Asidik numunede bazik liç uygulaması hızlı hidroksit çökelmesine neden olmuştur.

5N liç çözeltisi ile yapılan çalışmada da katı faz yoğunlaşması gözlemlenmesine rağmen analiz çalışması tamamlanabilmiştir. Ancak sonuçlar değerlendirildiğinde nadir, değerli ve kritik metallerin oranının düşmesi; yaygın ve ikincil metallerin oranının da artması sebebiyle bu çalışma bir saflaştırma yöntemi olarak önerilemez.

Genel olarak da sodyum hidroksit liçi ile çalışılan Yöntem-5s saflaştırma amacıyla anlamlı veriler elde edilememesi ve nihai numunelerin nadir, değerli ve kritik metaller yönünden zayıf

kalması sebebiyle Numune-7 için bir saflaştırma yöntemi olarak önerilemez. Özellikle Çinko artışı verimsizliğe sebep olmaktadır.

Yöntem-6s-1N/5N (1/20 ve 1/7,5 liç oranlarında);

Nihai numunede %0,5' in üzerinde orana sahip metaller Al, Cu, Ag, Ca, Cd, Pb ve Zn' dur.

- Bakır oranı %7,59-9,22, Gümüş oranı %9,43-13,27 seviyelerindedir. Değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %25' i geçmemektedir. Bu oran ham numunede %32 seviyelerindedir. Yöntemin verimliliği düşüktür. Gümüş oranının daha yüksek olması sebebiyle HCl liç çözeltisi ile gerçekleştirilen Yöntem-6s diğer yöntemlere oranla tercih sebebi olabilir.

Çinko oranı %65,95-68,36 seviyelerindedir. Ham numunedeki %39,85' lik oran düşünüldüğünde artış göstermesi yöntemin kullanımı için dezavantajdır.

Özetlemek gerekirse Numune-7 için;

Genel olarak numune değerli, nadir ve kritik metal zenginleştirmeye karşı dirençli bir karakter göstermiştir.

Yalnızca Sülfürik asit liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-4s bakır ve kısmen gümüş açısından olumlu sonuçlar vermiştir.

Çinko safsızlığı, Yöntem-4s hariç tüm yöntemlerde ciddi şekilde artmıştır ve bu durum, geri kazanım süreçlerinde seçici çöktürme ya da adsorpsiyon gibi ikincil saflaştırma tekniklerini zorunlu kılmaktadır.

Hidroklorik asit liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-6s ile gümüş geri kazanımı ön planda olan uygulamalar hedeflenebilir.

Numune-7 için H_2SO_4 ve HCl liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-4s ve Yöntem-6s benzer sonuçlar vermiştir. Numunenin asit liçi için uygun olduğu görülmektedir. Numune-7 diğer numunelere göre Cu, Ag, Zn, Pb ve Cd yönünden daha zengindir. Sülfürik asit liçi ile yapılan çalışmada Çinko oranları daha düşük ve Bakır oranları daha yüksektir. HCl liçi ile yapılan çalışmalarda da Gümüş oranlarının daha yüksek olduğu ve Magnezyum ile kükürt oranlarının artmadığı (%<0,5 olarak kaldığı) görülmektedir. Ham numunedeki çinko miktarına göre yönteme karar

verilebilir. Çinkonun düşük olduğu numuneler için HCl liçi tercih edilebilir. Gümüş ile birlikte bakır konsantrasyonun da artmış olması da H_2SO_4 liçini daha ön plana çıkartmaktadır. Bu yönüyle numunedeki nadir, değerli ve kritik metal oranı da daha yüksek gözükmektedir.

Asit ve baz liçleri metallerin kimyasal özelliklerine göre farklı çözünürlük profilleri sunar. Çinko ve kurşun gibi amfoterik metaller hem asitlerde hem de güçlü bazlarda çözünebilirken, bakır ve kadmiyum genellikle asidik ortamda daha iyi çözünürlük gösterir. Gümüş de H_2O_2 varlığında HCl ve H_2SO_4 liçleri ile daha verimlidir.

Tablo 5.4: Ana Çalışmalar için safsızlık/seçicilik değerlendirmesi.

Numune	Yöntem	Liç Koşulları	Ham Numune NDK metal Oranı (%) / >%0,5 metaller	Çalışma SonrasıNDK metal Oranı (%) / >%0,5 metaller	Çinko Durumu	Demir Giderimi	İz Miktara Düşenler	Yorum
N-4	Y-4 (H_2SO_4)	1N - 1/20, 1/7,5	≈45 Si, P, Mg	>83 Cu, Al, B	Artmış (%12-13)	Düşmüş (%3,8-4,13)	Mg, P, Si, Ca, S	Saflaştırmaya uygun, çinko incelenmeli
		4N - 1/20, 1/7,5	Verimsiz yöntem (Deney çalışmaları sırasında anormal tepkimeler)					
	Y-5 (NaOH)	1N/5N - 1/20, 1/7,5	≈45 Si, P, Mg	>85 Cu, Ni, Al, B	Artmış (%13-17)	İz miktarda	Mg, P, Si, K, Ca, S	Saflaştırmaya uygun, çinko incelenmeli
	Y-6 (HCl)	1N/5N - 1/20, 1/7,5	≈45 Si, P, Mg	≈85 Cu, Ni, Al, B	Artmış (%12-14)	İz miktarda	Mg, P, Si, K, Ca, S	Saflaştırmaya uygun, çinko incelenmeli
N-5 (yağlı numune)	Y-4 (H_2SO_4)	1N - 1/20, 1/7,5	≈32 Cu, Al, Si, P, Mg	≈85 Cu, Al	Artmış (%14-15)	İz miktarda	Mg, P, Si, K, Ca, S, Ba, Cr	En uygun yöntem
		4N - 1/20, 1/7,5	Verimsiz yöntem (Deney çalışmaları sırasında anormal tepkimeler)					
	Y-5 (NaOH)	1N/5N - 1/20, 1/7,5	≈32 Cu, Al, Si, P, Mg	<66 Cu, Al, P	Artmış (%20)	Yetersiz (≈%3)	S	Verimsiz, istenmeyen metaller yüksek
	Y-6 (HCl)	1N/5N - 1/20, 1/7,5	≈32 Cu, Al, Si, P, Mg	5-8 Cu, Al, P, Mg	Artmış (%15-20)	1N-Yetersiz (%12-13) 5N–Başarılı (%0,7)	-	Verimsiz, NDK metaller düşmüş
N-6 (Silika yüksek numune)	Y-4 (H_2SO_4)	1N/4N - 1/20, 1/7,5	Çökelme yok, analiz yapılamadı					
	Y-5 (NaOH)	1N/5N - 1/20, 1/7,5	≈60 Al, Si, P, Mg	<60 Li, Ti, Ni, Al, Si, B, P, Mg	(Hem ham hem nihai numunelerde <%0,5)	Yetersiz (%1,87-2,99)	S	Verimsiz, yaygın metaller yüksek
	Y-6 (HCl)	1N/5N - 1/20, 1/7,5	≈60 Al, Si, P, Mg	<22 Sr, Mn, Al, Si, Mg	(Hem ham hem nihai numunelerde <%0,5)	Düşmüş (%0,19-0,64)	S, Sn	Stabil bir çalışma görülmemiştir.

Tablo 5.4 (devam)

N-7 (asidik numune)	Y-4s (H_2SO_4)	1N/5N - 1/20, 1/7,5	≈54 Ag, Cu, Al	<60 Ag, Cu, Al, Mg	Düşmüş (%31-34)	(Hem ham hem nihai numunelerde <%0,5)	-	Cu ve Ag kazanımı iyi, genel verim düşük
	Y-5s (NaOH)	1N/5N - 1/7,5	1N için katı faz yoğunlaşması nedeniyle analiz yapılmadı; 5N için su miktarı az olduğu için verimsiz çalışma (Örnek asidik)					
		1N/5N - 1/20	≈54 Ag, Cu, Al	<25 Ag, Cu, Al	Artmış (%75-77)	(Hem ham hem nihai numunelerde <%0,5)	-	Verimsiz, çinko yüksek
	Y-6s (HCl)	1N/5N - 1/20, 1/7,5	≈54 Ag, Cu, Al	<25 Ag, Cu, Mg	Artmış (%66-69)	(Hem ham hem nihai numunelerde <%0,5)	-	Gümüş kazanımı iyi, genel verim düşük

5.2.3. Oluşan Atıkların Değerlendirilmesi

Liç işlemleri sonrasında gerçekleştirilen iki kademeli çöktürme prosesi, değerli ve nadir metallerin ayrıştırılması yanında, metal ve tuz içeriği bakımından yönetilmesi gereken atıkların oluşmasına neden olmuştur. Bu atıkların tehlikelilik sınıfının belirlenmesi, mevzuata uygun bertaraf yöntemlerinin seçilmesi ve prosesin bütüncül yönetimi açısından önem taşımaktadır.

İlk kademe çöktürme aşamasında, pH ayarlaması ile istenmeyen metallerin önemli bir kısmı çökelmiş; oluşan çamur, Atık Yönetimi Yönetmeliği'ne göre 19 02 13* kodu (Endüstriyel atıksuyun diğer yöntemlerle arıtılmasından kaynaklanan, tehlikeli maddeler içeren çamurlar) kapsamında değerlendirilmiştir. Yüksek çözünür metal konsantrasyonları, bu sınıflandırmayı gerekli kılmıştır.

İkinci kademe çöktürme sonrası elde edilen sıvı faz ise, değerli metallerin büyük ölçüde uzaklaştırılmış olmasına rağmen, çözünmüş tuz (klorür, sülfat) içeriği ve eser seviyelerde metal iyonları nedeniyle tehlikeli sıvı atık kategorisinde yer almıştır. Bu atık da 16 10 01* kodu (Tehlikeli maddeler içeren sulu sıvılar) altında sınıflandırılmıştır. Bu tür sıvılar, alıcı ortama verilmeden önce nötralizasyon ve ek arıtma aşamalarına tabi tutulmalıdır.

Bu değerlendirme, proses sonrası oluşan yan ürünlerin bertaraf yöntemlerinin seçimi açısından yol göstericidir. İlk kademe çamur, tehlikeli atık düzenlemelerine tabi uygun tesislerde bertaraf edilebilir veya stabilizasyon/katılaştırma sonrasında depolanabilir. İkinci kademe sıvı faz ise, proses suyu geri kazanımı veya kimyasal arıtma sonrası deşarj opsiyonları ile yönetilebilir. Bu yaklaşım, hem geri kazanım verimliliğinin artırılmasına hem de süreç sonunda ortaya çıkan atıkların çevresel yönetim açısından kontrol altına alınmasına olanak sağlamaktadır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. SONUÇLAR

6.1.1. Ön Çalışmalar İçin Sonuçlar

Yapılan tüm ön çalışmalarda nihai numunelerde Silisyum miktarı iz miktarda kalmıştır. Bu durum da ham numunelerdeki silikanın kuvars formdaki yapısından kaynaklanmaktadır. Bu formda metal geri kazanımı süreçlerinde silikanın genellikle inert bir element olarak davranmasına yol açar.

Okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-2 için kalsiyum düşüşü ve magnezyum artışı nettir. Yöntemin kalsiyum oranına negatif, Magnezyum oranına pozitif etkisi olduğu görülmektedir. Bunun aksine tüm numunelerde demir oranı artış göstermiştir.

HCl liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-3 için demir nihai konsantrasyonlarının düşük olması ve yüksek oranda düşüş sülfürik asit ve okzalik asit liçi ile gerçekleştirilen diğer yöntemlere göre bu yöntemi avantajlı kılmaktadır.

Ca, Mg ve K metal oran hesaplamasında değerlendirme dışı bırakıldığında;

Bor ve Lityum oranları artış gösterirken, Alüminyum ve Demir oranları düşüş göstermektedir. Özellikle demir oranındaki düşüş dikkat çekmektedir. Buna paralel olarak da numunede kalan nadir, değerli ve kritik metaller Numune-2 için %95, Numune-3 için %75’ in üzerindedir.

6.1.2. Ana Çalışmalar İçin Sonuçlar

Yüksek Zn oranı tüm yöntemlerde dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle Zn için ön çöktürme, selektif ekstraksiyon veya iyon değiştirici reçine gibi stratejiler de değerlendirilmelidir.

- Çinkoyu hidroksit olarak çöktürmek için uygun pH aralığı 8,5-9,5 olarak verilmiştir. Denemelerde çöktürme aralıkları pH 6-8 (tüm denemeler için ilk çöktürme), pH 9-11 (asit liçleri için ikinci çöktürme aralığı) ve pH 4-5 (baz liçi için ikinci çöktürme aralığı) tercih edilmiştir. Çinko giderim veriminin arttırılması için ilk çöktürme aralığı 8,5-9,5 olarak belirlenerek denemeler bu şekilde gerçekleştirilebilir. Farklı metallere etkisi de deneysel çalışmalar sonucunda ortaya çıkacaktır.

- Çinkoyu Sülfür ile çöktürmek için ise uygun pH aralığı 6-9 olarak verilmiştir. Çalışma düzenleri değiştirilmeden ilk çöktürme aşamasında (pH 6-8) çözeltiye Na_2S eklenerek çinkonun da bu aşamada çökmesi sağlanabilir. Bu aşamada Ag, Cu ve Zn sıralaması ile çökme olacağından, Na_2S miktarı dikkatlice seçilmelidir. Ayrıca amacın gümüş ve bakır geri kazanımı olması durumunda bu işlem bakır ve gümüş için seçiciliği düşürecektir.

H_2SO_4 liçi (Yöntem-4) ile gerçekleştirilen çalışmalarda Numune 4 ve 5 için yapılan denemelerde nadir, değerli ve kritik metallerin toplam oranının %85 seviyelerine kadar çıktığı görülmektedir. Dikkat edilmesi gereken konu liç çözeltisinin normalitesidir. Her iki numunede de 1N liç çözeltisi için verimli sonuçlar elde edilmiş ancak liç çözeltisi 4N' e çıkartıldığında metot ya çalışmamış ya da verimsiz sonuçlar elde edilmiştir. Önceki bölümde de bahsedildiği üzere sülfat iyonlarının metal iyonları ile kararlı ve çözülebilir kompleksler oluşturarak metal hidroksit çökelmesini engellemesine neden olması muhtemeldir. Ayrıca sülfat ortamı, iyonik kuvvet nedeniyle çözünen metal iyonlarının aktivitesini düşürerek çökme verimini azaltabilir. Çalışmada Ca, K, S oranları çok düşük seviyelere indirilmiştir. Toplamları %0,5' in altındadır. Numune-5 için Ca, K, S yanı sıra Cr ve Fe için de numunelerdeki toplam oranlar %0,5' in altında kalmıştır. Numune-4 için safsızlık kaynakları Çinko ve Demir' dir. Demir %3,78-4,13, Çinko %12,49-13,71 olarak numunede kalmıştır. Numune-5 için tek safsızlık kaynağı Çinko' dur ve nihai numunedeki oranı %14,61-15,22' dir.

N6 için bu sülfürik asit ile yapılan denemelerde çökme görülmemiştir. N4 ve N5 için de 4N ile yapılan çalışmalarda yöntemin verimsizliği dikkat çekicidir.

NaOH liçi (Yöntem-5) ile gerçekleştirilen çalışmalar safsızlık için değerlendirildiğinde;

Numune-4 için %83-85 seviyelerinde nadir, değerli ve kritik metal içerdiği görülmektedir. Çalışmada Ca, K, S ve Fe oranları çok düşük seviyelere indirilmiştir. Toplamları %0,5' in altındadır. Tek safsızlık kaynağı Çinko' dur ve oranı %13,43-17,35' tir.

Numune-5 için ise değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %66' ya yaklaşmaktadır. Bu oran ham numunede %32 seviyelerindedir. Yöntemin verimliliği düşüktür. Fosfor' un %16,54' ten %35,40-36,75' e, Alüminyum' un %10,27' den %25,87-30,42' ye yükselmesi dikkat çekicidir. Kükürt %13,26' dan iz miktara, Kalsiyum %14,71' den %2,82-4,38' e, Demir %16,34' ten %2,91-3,71 seviyelerine düşmüştür. Çalışma sonunda elde edilen numunelerde

%0,5’ in üzerinde fazla metal olması sebebiyle numune nadir, değerli ve kritik metal geri kazanım çalışması için önerilmemektedir.

- Fosfor ve Alüminyumun, Magnezyum, Bakır, Silisyum ve Kükürtten ayrılması için çalışılacak bir yöntem olarak geliştirmesi araştırılabilir. Özellikle Çinko başta olmak üzere diğer metallerin varlığı yöntemin çalışması için engelleyici etki göstermektedir.

Numune-5 ve Numune-6 için NaOH ile yapılan çalışmalarda genel eğilimin aksine Silisyum eser miktarlara düşmemiştir. Silisyumun çözünme mekanizmasının asit liçlerine göre alkali liçlerde daha farklı olması buna neden olmaktadır.

HCl liçi (Yöntem-6) ile gerçekleştirilen çalışmalar safsızlık için değerlendirildiğinde;

Numune-4 için %83-85 seviyelerinde nadir, değerli ve kritik metal içerdiği görülmektedir. Çalışmada Ca, K, S ve Fe oranları çok düşük seviyelere indirilmiştir. Toplamları %0,5’ in altındadır. Tek safsızlık kaynağı Çinko’ dur ve oranı %12,75-14,58’ dir.

Numune-5 içinse değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %10’ un altındadır. Yöntem verimsizdir.

Numune-6 için mevcut yöntemler yetersizdir; liç koşulları (pH, redoks, kompleks giderimi) yeniden optimize edilmelidir. Sadece NaOH liç çözeltisi ile gerçekleştirilen Yöntem-5 için değerli, nadir ve kritik metallerin toplam oranı %60’ a yaklaşmaktadır. Bu oran ham numunede %32 seviyelerindedir. Fosfor %28,68-33,12, Alüminyum %19,60-23,15, Silisyum %7,91-9,29 seviyelerindedir. Özellikle Fosfor’ un %3,22’ den, Silisyum’ un %2,53’ den bu değerlere yükselmesi; Alüminyum’ un da %46,7 seviyelerinden düşmesi dikkat çekicidir. Kükürt %4,75’ ten iz miktarlara, Demir %12,43’ ten %1,87-2,99 seviyelerine düşmüştür. Potasyum oranının %3,92’ den %11,68-13,75 seviyesine çıkması ve çalışma sonunda elde edilen numunelerde %0,5’ in üzerinde fazla metal olması sebebiyle numune nadir, değerli ve kritik metal geri kazanım çalışması için önerilmemektedir.

- Fosforun, demir, aluminyum ve kükürtten ayrılması için çalışılacak bir yöntem olarak geliştirmesi araştırılabilir. Özellikle potasyum başta olmak üzere diğer metallerin varlığı yöntemin çalışması için engelleyici etki göstermektedir.

Numune-7 genel olarak değerli, nadir ve kritik metal zenginleştirmeye karşı dirençli bir karakter göstermiştir.

- Numune-7 için özellikle Ag geri kazanımı hedefleniyorsa HCl liçi (Yöntem-6s) seçilebilir.

- Yalnızca Sülfürik asit liçi ile gerçekleştirilen Yöntem-4s bakır ve kısmen gümüş açısından olumlu sonuçlar vermiştir. Na_2S ilavesinin değerlendirilmesinin yanı sıra Ag ve Cu için daha spesifik bir pH aralığının (6-9) son çöktürme için seçilmesi ile bu iki metalin geri kazanım oranları arttırılarak son numunede bulunan Ca, S, Cd ve Pb için de düşüş beklenebilir. Bu aşamada Ag, Cu ve Zn sıralaması ile çökme olacağından, Na_2S miktarı dikkatlice seçilerek Zn çökmesi de engellenebilir.

Tablo 6.1: Ana Çalışmalar için sonuçlar.

Konu	Tespit / Öneri
Zn Safsızlığı	Zn safsızlığı tüm yöntemlerde yüksek, alternatif kullanım veya uzaklaştırma yöntemleri irdelenmeli
Zn için pH 8,5-9,5 çöktürme	Tüm yöntemlerde çöktürme pH kademesi 6-8, 9-11 (asit liç) ve pH 4-5 (baz liç) tercih edilmiştir. Yeni denemelerde çinkonun hidroksit için önerilen çöktürme değeri olarak pH 8,5-9,5 ara kademesi değerlendirilebilir.
Zn için Na_2S ile çöktürme	pH 6-9 aralığında Na_2S ile Zn çökebilir; Cu ve Ag için seçicilik düşebilir, Na_2S dozu dikkatli seçilmeli.
Yöntem-4 (H_2SO_4) - Numune-4/5	1N H_2SO_4 ile %85'e kadar kritik metal geri kazanımı; Ca, K, S %0,5'in altına düşürülmüş. 4N ile verimsizlik gözlenmiş.
Yöntem-5 (NaOH) - Numune-4	%83-85 kritik metal oranı; Ca, K, S, Fe %0,5'in altında; Zn safsızlığı devam etmekte.
Yöntem-5 (NaOH) - Numune-5	%66'ya kadar kritik metal oranı; Zn yüksek, P ve Al oranları belirgin artmış, verim düşük.
Yöntem-6 (HCl) - Numune-4	%83-85 kritik metal oranı; Ca, K, S, Fe %0,5'in altında; Zn safsızlığı devam etmekte.
Yöntem-6 (HCl) - Numune-5	%10'un altında kritik metal oranı; yöntem verimsiz.
Numune-6 - Genel	Mevcut yöntemler yetersiz; Yöntem-5 için nadir, değerli, kritik metaller %60'a çıkmış ama yaygın metaller fazla; P, Si artışı, Al düşüşü dikkat çekici.
Numune-7 - Genel	Dirençli yapı; Ag geri kazanımı için Yöntem-6s önerilir, Yöntem-4s Cu ve Ag için verimli, Zn çökmesi engellenmeli.

6.1.3. Metal Bazlı Sonuçlar

Hem ön hem de ana çalışmalarda otomotiv endüstrisi atıksuları, maden endüstrisi arıtma çamuru ve atıksuları, karışık endüstri (sanayi bölgesi) arıtma çamurları kullanılmıştır. Numunelerde iz miktarda bulunan, çalışmalar sonunda da iz miktarlarda kalan bazı metaller bu çalışmada analiz edilmiş olsa bile değerlendirilememiştir. V, Rb ve Cs bu metaller arasındadır.

Li : Sadece Numune-2, 3 ve 6' da değerlendirilebilmiştir. Ön çalışmalarda tüm yöntemler için oranı artış göstermiştir. Numune-6 için NaOH liçi ile yapılan çalışmada oranı artış göstermiştir.

Ti, Sn : Sadece Numune-6 için değerlendirilebilmiştir. Ti için NaOH liçi ile yapılan çalışmada oran artmıştır. Sn için standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

Sr : Sadece Numune-2 ve 6' da değerlendirilebilmiştir. Standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez. Numune-6 için HCl liçi ile yapılan çalışmada oranı artış göstermiştir.

Ag : Sadece Numune-7' de değerlendirilebilmiştir. H_2SO_4 ve HCl liçi ile yapılan çalışmaların tamamında oranı artmıştır. NaOH liçi ile yapılan çalışmalarda standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

Cu : H_2SO_4 liçi için Numune-5 4N liç çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışma dışında genel olarak oranı artmıştır. Diğer çalışmalarda standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

Mn : Numune-1, 3, 5 ve 6' da değerlendirilebilmiştir. Numune-5 ve 6 için HCl liçi ile yapılan çalışmalarda oranı artmıştır. Diğer çalışmalarda standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

Ni : Numune-4 ve 6' da değerlendirilebilmiştir. Standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

Al : HCl liç çözeltisi ile yapılan çalışmalarda Numune-4 hariç oranı düşmüştür. Diğer çalışmalarda standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

Si : Numune-6' da NaOH liç çözeltisi ile yapılan çalışmada oranı yükselmiştir. Bunun dışındaki tüm numune ve çalışmalarda genel olarak oranı düşüş göstermiştir. Genelde nihai numunede iz miktarlarda kalmıştır.

B : Numune-1, 2 ve 4’ te değerlendirilebilmiştir. Ön çalışmalarda oranı sabit kalmış ya da yükselmiştir. Ana çalışmada (Numune-4 için) tüm yöntemler için oranı artmıştır.

Fe : Okzalik asit için oranı artmış; NaOH, sülfrik asit ve hidroklorik asit liç çözeltileri ile yapılan çalışmalarda ise oranı düşmüştür.

Zn : Numune-7’ de Sülfürik asit liç ile gerçekleştirilen çalışma dışında tüm numune ve yöntemler için artış görülmüştür.

Ba : Numune-5 ve 6’ de değerlendirilebilmiştir. Standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

Cr : Numune-5 için değerlendirilebilmiştir. Tüm liç çözeltileri için oranı düşmüştür.

Pb, Cd : Sadece Numune-7’ de değerlendirilebilmiştir. Standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

P : Numune-5 ve 6 için değerlendirilebilmiştir. Sülfürik asit ve HCl liçi için düşüş, NaOH için artış görülmektedir.

S : Numune-4, 5 ve 6 ile gerçekleştirilen tüm çalışmalar için kükürt oranı düşüş göstermiştir. Numune-7 için sülfürik asit liçi ile yapılan çalışmada değerlendirilebilmiştir. Na_2S ilavesi nedeniyle S artışı görülmüştür.

Mg : Okzalik asit liçi ile yapılan çalışmalarda yükseliş, NaOH liçi ile yapılan çalışmalarda düşüş eğilimindedir.

Ca : Yapılan çalışmalarda standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

K : HCl liçi ile yapılan çalışmalarda düşüş eğilimindedir. Diğer çalışmalarda standart bir düşüş veya yükselişten bahsedilemez.

Tablo 6.2: Ön ve Ana Çalışmalar için Metal Bazlı Öne Çıkan Çıkarımlar.

Metal	Değerlendirilen Numuneler	Gözlem
Ag	Sadece Numune-7	H_2SO_4 ve HCl ile artış; NaOH ile değişken
Cu	Genel	H_2SO_4 için artış
Mn	Numune-1, 3, 5, 6	HCl ile Numune-5 ve 6 için artış; diğerleri değişken
Al	Genel	HCl ile Numune-4 hariç düşüş; diğerleri değişken
Si	Genel (Numune-6 NaOH ile artış dışında düşüş)	Genel olarak iz miktarlara düşüş
B	Numune-1, 2, 4	Oranı sabit kalmış ya da artmış
Fe	Genel	Okzalik asit ile artış; diğer yöntemlerle düşüş
Zn	Genel	Numune-7 H_2SO_4 hariç artış
S	Numune-4, 5, 6, 7 artış	Na_2S ilavesiyle sülfürik asit liçinde Numune-7'de artış; diğerlerinde düşüş
Mg	Genel	Okzalik asit ile artış; NaOH ile düşüş
K	Genel	HCl ile düşüş eğiliminde

6.2. ÖNERİLER

6.2.1. Liç Normalitesi Seçimi:

Deneysel çalışmalar yüksek normaliteli (4N) sülfürik asit liç çözeltileri ile yapılan işlemler sırasında pH ayarlamasında NaOH kullanımı, çökelme davranışında düzensizliklere yol açabilmektedir ve istenilen metal seçiciliğini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, sülfürik asit ile gerçekleştirilecek liç işlemlerinde 1N gibi daha düşük normalite tercih edilmeli, pH ayarlamaları kontrollü yapılmalıdır. Normalite sınırlaması, sülfürik asit liçi ile yapılan çalışmaların hidroklorik asit ile yapılan çalışmalara karşı en büyük dezavantajıdır.

6.2.2. Yöntem Seçiminde Metal Türüne Göre Önceliklendirme:

HCl liçi ile gerçekleştirilen çalışmalar özellikle kükürt, demir ve potasyum gibi istenmeyen safsızlıkları azaltmada etkili olmuş; Gümüş, Bakır, Mangan gibi nadir, değerli ve kritik metallerin saflık oranını artırmıştır. Alüminyum ve Silisyum oranı genel olarak düşüş eğilimindedir.

H_2SO_4 liçi ile gerçekleştirilen çalışmalar özellikle kükürt ve demir gibi istenmeyen safsızlıkları azaltmada etkili olmuş; Gümüş ve Bakır gibi nadir, değerli ve kritik metallerin saflık oranını artırmıştır. Silisyum oranı genel olarak düşüş eğilimindedir. Numune-7 için Na_2S eklenen çalışma için S oranı artış göstermiştir.

- Sülfürik asit liçi ile gerçekleştirilen çalışmalar daha geniş yelpazedeki numuneler için verimli sonuçlar vermekte; buna karşı K, Mn ve Al için de genel bir çıkarım yapılamasına olanak veren Hidroklorik asit liçi ile gerçekleştirilen çalışmalar açısından daha geri planda kalabilmektedir.

NaOH liçi ile gerçekleştirilen çalışmalar özellikle kükürt ve demir gibi istenmeyen safsızlıkları azaltmada etkili olmuş; Bakır gibi nadir, değerli ve kritik metallerin saflık oranını artırmıştır. Magnezyum oranı genel olarak yükseliş, Silisyum oranı genel olarak düşüş eğilimindedir ancak tüm çalışmalar içerisinde Silisyum oranı artan tek çalışma Numune-6 için NaOH liç çözeltisi ile yapılan çalışmadır.

Okzalik asit zayıf asit olarak gerçek ve karmaşık metal içeriğine sahip numuneler için yetersiz kalmıştır.

Çinko, istisnai bazı durumlar dışında tüm çalışmalar için artış eğilimindedir ve en büyük safsızlık olarak öne çıkmıştır.

- Çinkoyu hidroksit olarak çöktürmek için uygun pH aralığı 8,5-9,5 olarak verilmiştir. Denemelerde çöktürme aralıkları pH 6-8 (tüm denemeler için ilk çöktürme), pH 9-11 (asit liçleri için ikinci çöktürme aralığı) ve pH 4-5 (baz liçi için ikinci çöktürme aralığı) tercih edilmiştir. Çinko giderim veriminin arttırılması için ilk çöktürme aralığı 8,5-9,5 olarak belirlenerek denemeler bu şekilde gerçekleştirilebilir. Farklı metallere etkisi de deneysel çalışmalar sonucunda ortaya çıkacaktır.

- Çinkoyu Sülfür ile çöktürmek için ise uygun pH aralığı 6-9 olarak verilmiştir. Çalışma düzenleri değiştirilmeden ilk çöktürme aşamasında (pH 6-8) çözeltiye Na_2S eklenerek çinkonun da bu aşamada çökmesi sağlanabilir. Bu aşamada Ag, Cu ve Zn sıralaması ile çökme olacağından, Na_2S miktarı dikkatlice seçilmelidir. Ayrıca amacın gümüş ve bakır geri kazanımı olması durumunda bu işlem bakır ve gümüş için seçiciliği düşürecektir.

Tablo 6.3: Çinko için özel değerlendirme.

Yöntem	Uygun pH Aralığı	Yöntem Özelliği / Uyarı
$Zn(OH)_2$ formunda çöktürme	8,5 – 9,5	Denemelerde ilk çöktürme aralığı bu pH'a çekilebilir
ZnS formunda çöktürme (Na_2S)	6 – 9	Na_2S eklenerek ilk pH aşamasında Zn çöktürülebilir. Dikkat: Ag ve Cu da çöker, seçicilik düşer

Tüm bu değerlendirmeler, seçici saflaştırma amacıyla yapılacak çalışmalarda numunenin içeriğine göre ayrıca ele alınmalıdır. Solvent ekstraksiyonu gibi yöntemler kullanılan solventin seçici olduğu metale yönelik olarak çalışmanın herhangi bir aşamasında elde edilen numuneler için kullanılabilir.

6.2.3. Çöktürme ve Süzme İşlemi Değerlendirmesi :

Yapılan ön çalışmalarda sadece tek pH için çöktürme-uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Özellikle saflaştırma ve seçicilik yönünden değerlendirildiğinde nadir, değerli ve kritik metal geri kazanım çalışmaları için tek kademeli çöktürme-uzaklaştırma işleminin yetersiz kaldığı görülmüştür. Numunenin liç işlemi sonrasında süzülmesi, ardından son pH ayarlaması ve çöktürmesi öncesinde ara bir pH kademesinde çöktürülerek ara kademede oluşan çökeleğin de uzaklaştırılması tavsiye edilmektedir.

6.2.4. Sodyum Hidroksit Liçi Uygulamalarında Stabilite:

NaOH ile yapılan liç işlemlerinde, her normalite ve liç oranı için benzer tepkimeler gözlemlenmiştir. Bu durum, yöntemin proses stabilitesi açısından avantajlı olduğunu göstermektedir. Ancak, saflaştırma verimliliği tüm örneklerde yüksek bulunmamıştır. NaOH liçi ile yapılacak çalışmalar özellikle belirli matrislere uygun olarak kullanılmalı, her numune tipi için ayrı değerlendirme yapılmalıdır.

Asit ve baz liçleri metallerin kimyasal özelliklerine göre farklı çözünürlük profilleri sunar. Cu, Ag, Zn, Pb ve Cd yönünden zengin olan numuneler için; çinko ve kurşun gibi amfoterik metaller hem asitlerde hem de güçlü bazlarda çözünebilirken, bakır ve kadmiyum genellikle asidik ortamda daha iyi çözünürlük gösterir. Gümüş de H_2O_2 varlığında HCl ve H_2SO_4 liçleri ile daha verimlidir. Amonyak ve siyanür varlığında Cu, Cd ve Ag (Ag için sadece siyanür) NaOH liçinde de verimlilik artabilir.

6.2.5. Liç Oranının Optimize Edilmesi:

Tüm yöntemlerde 1/7,5 katı/sıvı oranının, 1/20 oranına göre daha yüksek metal konsantrasyonlarına ve seçici geri kazanıma olanak tanıdığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, pilot ya da endüstriyel ölçekte yapılacak uygulamalarda bu oranlar tercih edilmelidir. Dezavantajı bazı numune tipleri için liç işlemleri sırasında katı oranının fazla olmasından dolayı katı faz yoğunlaşmasına neden olabilmesidir.

6.2.6. pH Ayarlama Adımlarının Kritik Önemi:

Özellikle çift kademeli pH ayarlama ve son çöktürme işlemleri, nihai ürünün metal içeriğini belirleyici unsurlardır. Yapılan çalışmada 6-8, 9-11, 4-5 gibi aralıklar tercih edilmiştir. pH değerinin 1 veya 2 değerlikte değişimi yöntemlerin etkin çalışıp çalışmayacağını direk olarak etkileyebileceğinden pH adımları küçük ölçekli denemelerle optimize edilmelidir.

6.2.7. Vakumlu Evaporasyon Ön İşlemi :

Atıksulardan veya düşük katı oranına sahip endüstriyel numunelerden değerli metal geri kazanımı hedefleniyorsa, vakumlu evaporasyon gibi düşük sıcaklıklı, enerji verimli ve sıfır sıvı deşarjı uyumlu yoğunlaştırma/konsantre etme yöntemlerinin kullanımı tavsiye edilmektedir. Bu yöntem, hem çevresel sürdürülebilirlik hem de işlem başarısı açısından ileriye dönük metal geri kazanım süreçlerinde stratejik bir ön adım olarak değerlendirilmelidir.

Özellikle sıcaklık seçimi için optimizasyon önemlidir. Sıcaklık düştükçe enerji gerekliliği düşecek olsa da toplanan distilasyonun daha uzun sürelerde toplanacak olması ve vakum için gerekli olan enerjinin de sürenin uzamasıyla artacağından toplam verimlilik düşebilmektedir. Seçilecek vakumlu evaporsayon sistemi bu yönde değerlendirilmelidir.

6.2.8. Sodyum İçeriği :

Sodyum hidroksitin ya liç çözeltisi ya da asit liçi ile yapılan çalışmalarda pH ayarlayıcı olarak kullanılması, çalışmaların farklı kademelerinde sodyum oranının yüksek kalması durumuyla karşılaşılmasına neden olmaktadır. Bu çalışma için bu sebeple sodyum değerlendirme dışında bırakılmıştır. Sodyum hidroksit dışında bir baz kullanımı ile deneysel çalışmaların yapılması geri kazanım stratejileri geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

6.2.9. Ham numunenin içeriği :

Mineral yağların, metal iyonlarının geri kazanımını ve arıtılmasını zorlaştırdığı görülmektedir. Yağlı kontaminasyonun metal liç davranışlarını değiştirdiği, özellikle yüzey kaplaması ile iyon geçişini engelleyebildiği tespit edilmiştir. Yağ fazının yüksek olduğu çamurlarda veya atıksularda ön işlem olarak yağ giderimi gibi adımlar da liç verimini artırabilir.

Çinko (Zn), arıtma çamurları ve endüstriyel atıklar gibi heterojen matrislerde çeşitli kimyasal formlarda bulunabilen, hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli bir metaldir. Ancak çinko içeren numunelerde hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanım uygulandığında, çeşitli nedenlerden ötürü geri kazanım verimliliği istenilen seviyelere ulaşamamaktadır. Çinko

neredeyse tüm çalışmalarda safsızlığı bozduğundan, ilk kademe pH çöktürme aralığı çinkonun da çökebileceği bir aralıkta seçilebilir.

Çalışmalar sırasında özellikle silika içeriği yüksek numunelerde sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) birlikte kullanıldığında jelleşme eğilimi gözlemlenmiştir. Bu durum, liç çözeltisinin akışkanlığını azaltmakta ve filtrasyon ile çöktürme basamaklarında proses verimliliğini düşürmektedir. Jelleşmenin temel nedeni, silikanın asidik ve oksitleyici ortamda polimerleşerek kolloidal yapılar oluşturmasıdır. Bu nedenle, benzer içerikli atıksular veya çamurlarla çalışılırken, H_2SO_4 ve H_2O_2 kombinasyonunun dikkatle seçilmesi; mümkünse bu tür koşulların alternatif çözücüler veya katkı maddeleriyle desteklenerek jelleşmenin önlenmesi önerilmektedir.

Emülsiyon kırıcı kimyasallar kullanılması (örn. polimer bazlı çözücüler) mineral yağlı numuneler için veya ikinci kademe çöktürme işleminde çökmenin olmadığı kısımlar için önerilebilir. Bu tezin amacı gereği uygulanmamıştır.

6.2.10. Analiz Spektrumunun Genişletilmesi:

Çalışmalarda yer alan element spektrumunun daha da genişletilmesi (örneğin Se, Th, U gibi elementler için) gelecekteki araştırmalar için önerilmektedir. Ayrıca bu çalışmalarda iz miktardaki konsantrasyonlarından dolayı değerlendirilemeyen V, Rb ve Cs için de bu tip çalışmaların deneysel olarak gerçekleştirilmesi endüstriyel atık yönetimi ve geri kazanım stratejilerinin gelişmesine katkı sağlayacaktır.

6.2.11. Maliyet-Performans Değerlendirmesi:

Her ne kadar bazı yöntemler yüksek geri kazanım sağlasa da, kullanılan kimyasalların maliyetleri de dikkate alınmalıdır. Örneğin, 5N konsantrasyonlu çözeltiler ile elde edilen kazanım artışı, maliyet artışı ile dengelenemeyebilir. Bu nedenle, her yöntem için pilot ölçekli uygulamalarda detaylı bir maliyet-performans analizi yapılmalıdır. Sülfürik asit hem tedarik kolaylığı hem de bu çalışmada kullanılan diğer liç çözeltisi alternatiflerine göre daha ucuz olması nedeniyle avantaj sağlamaktadır. Özellikle oksitleyici olarak kullanılan hidrojen peroksitin kullanım miktarı da ürünün maliyetinin yüksek olması sebebiyle hassasiyet göstermektedir. Bu çalışmada %5 oranında kullanılmış olan hidrojen peroksitin daha düşük oranlarda çalışma koşulları ürün bazlı ayrıca değerlendirilebilir.

6.2.12. Son Ürün Kalitesi ve Kullanımı :

Hidrometalurji sonucu elde edilen çözelti ilave bir ön saflaştırma adımı (örneğin elektroliz + solvent ekstraksiyonu + çökeltme) ile daha yüksek saflıkta metaller olarak işlenebilir.

Daha yüksek verimli saflaştırma işlemleri veya mevcut durumları ile doğrudan galvanizleme tesislerine, metal zenginleştirme santrallerine veya metal işleme firmalarına hammadde olarak sunulabilir.

Gerçekleştirilen liç ve saflaştırma zincirleri, halihazırda endüstride yaygın uygulamalarda olan sistemlerle entegre edilebilir.

Yıkama ve/veya yakma gibi işlemlerle kullanım amacına göre son ürünün kalitesi arttırılabilir.

6.2.13. Pilot Ölçekli Uygulama Önerisi:

Laboratuvar ortamında başarılı bulunan yöntemler, endüstriyel ölçekte uygulanmadan önce pilot tesis ölçeğinde test edilmelidir. Bu, ölçeklenebilirlik ve proses kontrolünün sahada sağlanabilirliğini değerlendirme açısından önemlidir. Uygulamalar, pilot ölçekli çalışmalar için evaporatör dışında temel laboratuvar kimyasal ve cihazlarını gerektirdiğinden pratiktir.

KAYNAKLAR

Abu-Zeid, M.A.E-R., Zhang, Y., Dong, H., Zhang, L., Chen, H-L., Hou, L., 2015, A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique, *Desalination*, 265, 1-14.

Akcil, A., Erust, C, Gahan, C.S., Özgün, M., Şahin, M., Tuncuk, A., 2015, Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants: a review, *Waste Management (New York, N.Y.)*, 45, 258–271.

Akcil, A., Ünal, C.E., Altındaş, D.O., 2022, Kritik Hammaddelerin Geri Dönüşüm ile Döngüsel Ekonomiye Kazandırılması, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 61 (3), 169-178.

Akkaya, H., Saloğlu, D., 2016, Kitosan Bazlı Hidrojeller ile Değerli Metallerin Geri Kazanılması ve Sistem Kinetiğinin İncelenmesi, *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1 (2), 90-101.

Alfantazi, A.M., Moskalyk, R.R., 2003, Processing of indium: a review, *Minerals Engineering,* 16 (8), 687–694.

Alkan, G., Yağmurlu, B., Çakmakoglu, S., Hertel, T., Kaya, Ş., Gronen, L., Stopic, S., Friedrich, B., 2018, Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation, *Sci Rep*, 8, 5676.

Altieri, G., De Luca, V., Genovese, F., Matera, A., Scarano, L., & Di Renzo, G. C., 2022, A Low-Temperature and Low-Pressure Distillation Plant for Dairy Wastewater, *Applied Sciences*, 12 (22), 11465.

Atık Yönetimi Yönetmeliği, Resmî Gazete Tarihi: 02.04.2015, Resmî Gazete Sayısı: 29314, https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=20644&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5 .[Ziyaret Tarihi : 05.07.2025].

Bartolozzi, M., 1990, The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: a review of patent literature, *Resources, Conservation and Recycling,* 4, 233-240.

Bergha, L.G., Jamsa-Jounela, S.L., Hodouin, D., 2001, State of the art in copper hydrometallurgic processes control, *Control Engineering Practice*, 9, 1007-1012.

Birungi, Z.S., Nkhalambayausi, C.E.M., Shen, N., & Roestorff, M., 2020, Recovery of rare earths, precious metals and bioreduction of toxic metals from wastewater using algae, *Microorganisms for sustainability,* 18, 267–297.

Castillo, J., Sepulveda, R., Araya, G., Guzman, D., Toro, N., Perez, K., Rodriguez, M., Navarra, A., 2019, Leaching of White Metal in a NaCl-H2SO4 System under Environmental Conditions, *Minerals*, 9 (5), 319.

Chen,Y., Xu, M., Wen, J., Wan, Y., Zhao, Q., Cao, X., Ding, Y., Wang, Z.L., Li, H., Bian, Z., 2021, Selective recovery of precious metals through photocatalysis, *Nature Sustainability,* 4 (7), 618–626.

Duan, H., Wang, J., Liu, L., Huang, Q., Li, J., 2016, Rethinking China's strategic mineral policy on indium: implication for the flat screens and photovoltaic industries, P*rogress in Photovoltaics: Research and Applications*, 24 (1), 83–93.

Erust C., Ata Akcil, Zyuldyz Bedelova, Kuanysh Anarbekov, Aliya Baikonurova, Aysenur Tuncuk, 2016, Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: Laboratory and semi-pilot tests, *Waste Management,* 49, 455–461

Ebenstein, A., 2012, The consequences of industrialization: evidence from water pollution and digestive cancers in China, *Review of Economics and Statistics,* 94 (1), 186–201.

European Commission, 2023, Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023, *Final Report,* Brussel.

Fatimah, S.S., Siswaningsih, W., Kusrijadi, A., Shalahuddin, F.A., 2020, Silver Recovery from X-ray Film Waste by Leaching and Precipitation Method Using Sodium Hydroxide and Sodium Sulfide, *Jurnal Kimia Valensi*, 6 (1), 62-69.

Fukuda, T., Ito, T., Sawada, K., Kojima, Y., Matsuda, H., Seto, F., 2004, Separation of Cu, Zn and Ni from Plating Solution by Precipitation of Metal Sulfides, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 30 (2), 227-232.

Gerold, E., Lerchbammer, R., Antrekowitsch, H., 2023, Evaluation of the Influence Exerted by Increased Silicon Contents on the Leaching Behavior of NMC-Based Black Mass, *Metals*, 13 (4), 785.

Glaister, B.J, Mudd, G.M., 2010, The environmental costs of platinum–PGM mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty?, *Minerals Engineering*, 23 (5), 438–450.

Guo, X., Liu, J., Qin, H., Liu, Y., Tian, Q., Li, D., 2015, Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion–leaching–separation process, *Hydrometallurgy,* 156, 199–205.

Hsu, C., Xiao, Y., Chung, A., Hsi, H., 2023, Novel applications of vacuum distillation for heavy metals removal from wastewater, copper nitrate hydroxide recovery, and copper sulfide impregnated activated carbon synthesis for gaseous mercury adsorption, *Science of The Total Environment,* 855, 158870.

Huang, K., Guo, J., Xu, Z., 2009, Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in China, J*ournal of Hazardous Materials,* 164 (2–3), 399–408.

Huo, Y., Chang, Z., Li, W., 2015, Reuse and Valorization of Vanadium and Tungsten from Waste V_2O_5–WO_3/TiO_2 SCR Catalyst, *Waste Biomass Valor,* 6, 159–165.

Hu, S., Yi, K., Li, C., Ma, S., Liu, J., Yang, W., 2023, Efficient and selective recovery of iron phosphate from the leachate of incinerated sewage sludge ash by thermally induced precipitation, *Water Research,* 238, 120024.

Ibrahim, A.H., Xianjun, L., Bahig, M.A., Mohamed, A.G., and Amr, B.E., 2022, Cost-Effective and High Purity Valuable Metals Extraction from Water Leaching Solid Residues Obtained as a By-Product from Processing the Egyptian Boiler Ash, *Minerals,* 12 (9), 1084.

İlyas, S., Kim, H., Srivastava, R.R., 2020a, Potential and transformational needs of alternative energy in developing countries, *Alternative Energy Resources*, 1-24.

İlyas S., Srivastava, R.R., Kima, H., Cheema, H.A., 2020b, Hydrometallurgical recycling of palladium and platinum from exhausted T diesel oxidation catalysts, *Separation and Purification Technology,* 248, 117029.

İsmail, N.A., Aziz, M.A.A., Yunus, M.Y.M., Hisyam, A., 2019, Selection of extractant in rare earth solvent extraction system: A review, *International Journal of Recent Technology and Engineering*, 8 (1), 728–743. Retrieved from

https://www.researchgate.net/profile/Nurul_Ismail36/publication/333479263_Selection_of_Extractant_in_Rare_Earth_Solvent_Extraction_System_A_Review/links/5d5ca3e6299bf1b97cfa1ebd/Selection-of-Extractant-in-Rare-Earth-Solvent-Extraction-System-A-Review.pdf

Joshi, K., Magdouli, S., Kaur, K., Brar, S.K., 2024, Strategies for Hydrocarbon Removal and Bioleaching-Driven Metal Recovery from Oil Sand Tailings. *Minerals*, 14 (11), 1093.

Khorfan, S., Wahoud, A., ve Reda, Y., 2001, Recovery Of Vanadium Pentoxide From Spent Catalyst Used In The Manufacture Of Sulphuric Acid, *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.,* 45 (2), 131–137.

Kılıç, Y., 2014, *Platin Ve Paladyum Çözümlendirme Ve Pt-pd Alaşımlarından Saf Metal Üretimi*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Khan, O., Mufazzal, S., Khan, Z.A., Sherwani, A.F., Yahya, Z., Alhodaib, A., 2024, Optimizing the performance parameters of vacuum evaporation technology for management of anaerobic digestate in a waste water treatment plant using fuzzy MCDM method, *Desalination and Water Treatment,* 320, 100864.

Kim, C.H., Woo, S.I., Jeon, S.H., 2000, Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination, *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 39 (5), 1185–1192.

Kurniawan, K., Kim, S., Bae, M., Lee, H., & Lee, J.C, 2023, A Review on the Metallurgical Recycling Process of Vanadium from Secondary Resources, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1–31.

Shen, L., Li, X., Lindberg, D., Taskinen, P., October 2019, Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability, *Minerals Engineering*, 142, 105934.

Li, J., Shi, P., Wang, Z., Chen, Y., Chang, C., 2009, A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries, *Chemosphere*, 77, 1132–1136.

Li, L., Lu, J., Zhai, L., Zhang, X., Curtiss, L., Jin, Y., Wu, F., Chen, R., and Amine, K., 2018, A Facile Recovery Process for Cathodes from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries by Using Oxalic Acid, *Csee Journal Of Power And Energy Systems*, 4 (2), 219-225.

Licht, S., 1988, Aqueous Solubilities, Solubility Products and Standard Oxidation-Reduction Potentials of the Metal Sulfides, *Journal of The Electrochemical Society*, 135 (12), 2971.

Liu, C., Wang, W., Wang, H., Zhu, C., Ren, B., 2023, A Review on Removal of Iron Impurities from Quartz Mineral, *Minerals*, 13 (9), 1128.

Liu, D.C., Yang, B., Wang, F., Yu, Q.C., Wang, L., Dai, Y.N., 2012, Research on the removal of impurities from crude nickel by vacuum distillation, *Phys. Procedia,* 32, 363–371.

Lucheva, B.I., Iliev, P.K., Stephanova, P., 2015, Recovery of silver from zinc cakes, *Bulgarian Chemical Communications*, 47, 112-117.

Mazurek, K., 2013, Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes, *Hydrometallurgy,* 134-135, 26-31.

Merck internet sitesi, https://www.sigmaaldrich.com/TR/en. [Ziyaret Tarihi : 05.07.2025].

Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R., 2015, Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects, *Waste Management*, 45, 306–313.

Mirazimi, S.M.J., Rashchi, F., Saba, M., 2015, A new approach for direct leaching of vanadium from LD converter slag, *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 131–140.

Mohapatra, D., Chaudhury, G.R., Park, G.H., 2008, Solvent extraction approach to recover boron from wastewater generated by the LCD manufacturing industry: Part 1, *Minerals & Metallurgical Processing*, 25 (4), 175-180.

Muchova, L., Bakker, E., Rem, P., 2008, Precious metals in municipal solid waste incineration bottom ash, *Water Air and Soil Pollution Focus*, 9 (1–2), 107–116.

Nan, J., Han, D., Zuo, X., 2005, Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, *Journal of Power Sources*, 152, 278-284.

Nobre, C., Longo, A., Vilarinho, C., Gonçalves, M., 2020, Gasification of pellets produced from blends of biomass wastes and refuse derived fuel chars, *Renewable Energy,* 154, 1294-1303.

Odiyo, J. O., Phangisa, J.I., & Makungo, R., 2012, Rainfall–runoff modelling for estimating Latonyanda River flow contributions to Luvuvhu River downstream of Albasini Dam, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C,* 50, 5–13.

Ognyanova, A., Ozturk, A.T., Michelis, I.D., Ferella, F., Taglieri, G., Akcil, A., Vegliò, F., 2009, Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching, *Hydrometallurgy,* 100, 20–28.

Okudan, M.D., Ajvil, A., Tuncuk, A., Deveci, H., 2015, Effect of parameters on vanadium recovery from by-products of the Bayer process, *Hydrometallurgy*, 152, 76-83.

Özgün, M.A., 2019, *Siyanür Ve Kral Suyu Liç Çözücülerinin Kıyaslamasıyla E-Atıklardan Değerli Metal Kazanımı,* Yüksek Lisans, T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Palimaka, P., Pietrzyk, S., Stepien, M., Ciecko, K., Nejman, I., 2018, Zinc Recovery from Steelmaking Dust by Hydrometallurgical Methods, *Metals*, *8* (7), 547.

Peiguo, Z., Zheng, Z., Jingxi, T., Xingzhang, L., Dengyong, T., Fang, J., Shoujun, Y., Yanyan, M., 2005, Technological process for extracting gold, silver and palladium from electronic industry waste, Nanjing University.

Pinna, E.G., Ruiz, M.C., Ojeda, M.V., Rodriguez, M.H., 2017, Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors, *Hydrometallurgy*, 167, 66-71.

Pirajno, F., Bagas, L., 2002, Gold and silver metallogeny of the South China Fold Belt: a consequence of multiple mineralizing events?, *Ore Geology Reviews*, 20 (3), 109–126.

Porvali, A., Aaltonen, M., Ojanen, S., Martinez, O.V., Eronen, E., Liu, F., Wilson, B.P., Guerrero, R.S., Lundström, M., 2019, Mechanical and hydrometallurgical processes in HCl media for the recycling of valuable metals from Li-ion battery waste, *Resources, Conservation and Recycling*, 142, 257-266.

Pujara, Y., Govani, J., Chabhadiya, K., Patel, H., Vaishnav, K., & Pathak, P., 2020, Waste-to energy: suitable approaches for developing countries, *Alternative Energy Resources*, 173-191.

Rajahalme, J., Peramaki, S., Budhathoki, R., Vaisanen, A., 2021, Effective Recovery Process of Copper from Waste Printed Circuit Boards Utilizing Recycling of Leachate, *Advances in Process Metallurgy,* 73, 980-987.

Ramesh, A., Hasegawa, H., Sugimoto, W., Maki, T., Ueda, K., 2008, Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin, *Bioresource Technology*, 99 (9), 3801-3809.

Rao, B., Dai, H., Gao, L., Xie, H., Gao, G., Peng, K., Zhang, M., He, F., Pan, Y., 2022, Surprisingly highly reactive silica that dissolves rapidly in dilute alkali (NaOH) solution even at ambient temperatures (25°C), *Journal of Cleaner Production,* 341, 130779.

Rao, C.R.M., Reddi, G.S., 2000, Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, *TrAC Trends in Analytical Chemistry,* 19 (9), 565-586.

Razavizadeh, H., langroudi, E.A., 2006, Production of tungsten via leaching of scheelite with sulfuric acid, *Mining, Metallurgy & Exploration,* 23, 67–72.

Rudnik, E., Nikiel, M., 2007, Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries, *Hydrometallurgy,* 89 (1-2), 61-71.

Safarian, J., Eini, A.S., Pedersen, M.A.E., Haghdani, S., 2023, The Effect of Process Conditions on Sulfuric Acid Leaching of Manganese Sludge, *Materials,* 16 (13), 4591.

Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., 2009, A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc – carbon batteries, *Hydrometallurgy., 97*, 158-166.

Scrosati, B., Garche, J., 2010, Lithium batteries: status, prospects and future, *Journal of Power Sources*, 195 (9), 2419–2430.

Shin, S.M., Kim, N.K., Sohn, J.S., Yang, D.H., Kim, Y.H., 2005, Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, *Hydrometallurgy*, 79, 172–181.

Silwamba, M., Ito, M., Hiroyoshi, N., Tabelin, C.B., Hashizume, R., Fukushima, T., Park, I., Jeon, S., Igarashi, T., Sato, T., Nyambe, I., Nakata, H., Nakayama, S., Ishizuka, M., 2022,

Alkaline Leaching and Concurrent Cementation of Dissolved Pb and Zn from Zinc Plant Leach Residues, *Minerals*, 12 (4), 393.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmî Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmî Gazete Sayısı: 25687, https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5.[Ziyaret Tarihi : 05.07.2025].

Sua, T., Hana, Z., Qua, Z., Chenb, Y., Lina, X., Zhua, S., Biana, R., Xie, X., 2020, Effective recycling of Co and Sr from Co/Sr-bearing wastewater via an T integrated Fe coagulation and hematite precipitation approach, *Environmental Research*, 187, 109654.

Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H., 2012, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Minerals Engineering*, 25 (1), 28–37.

Turan M.D., 2021, Mekanik Olarak Aktive Edilmiş Kırmızı Çamurdan Değerli Metallerin Geri Kazanılması, *Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi,* 33 (1), 63-69.

U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, March 2025, Mineral Commodity Summaries 2025, Version 1.2.

Wang, C., Lin, G., Zhao, J., Wang, S., Zhang, L., Xi, Y., Li, X., & Ying, Y., 2020, Highly selective recovery of Au (III) from wastewater by thioctic acid modified Zr-MOF: experiment and DFT calculation, *Chemical Engineering Journal,* 380, 122511.

Wang, M., Tan, Q., Chiang, J.F., 2017, Recovery of rare and precious metals from urban mines-A review, *Front. Environ. Sci. Eng.,* 11, 1.

Xiao, Z., Laplante, A,R., 2004, Characterizing and recovering the platinum group minerals: a review, *Minerals Engineering*, 17 (9–10), 961–979.

Wen, J., Tran, T.T., Lee, M.S., 2024, Comparison of separation of Mn(II), Co(II), and Ni(II) by oxidativeprecipitation between chloride and sulfate solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing,* 60 (1), 183029.

Yang, M., Yang, J., 2024, Vanadium extraction from steel slag: Generation, recycling and management, *Environmental Pollution*, 343, 123-126.

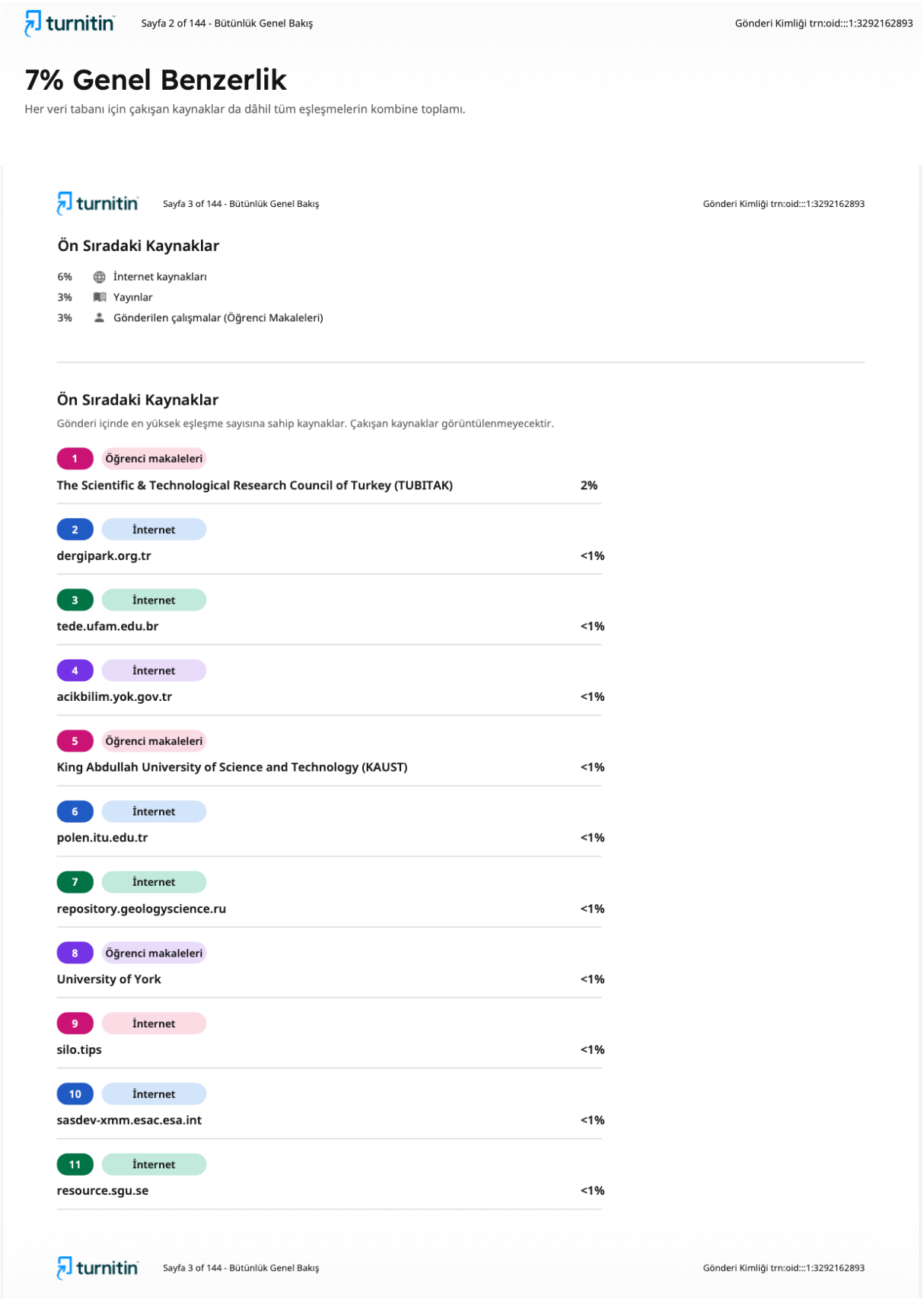
Yaman, S., Canlıdinç, R.S., Özmal, F., Erdoğan, Y., 2021, Eti Gümüş Maden İşletmeleri Atık Barajlarındaki Gümüşün Geri Kazanımına Asit Liçinin Etkisi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 21, 1-16.

Yazıcı, E.Y., Deveci, H, 2009, E-Atıklardan Metallerin Geri Kazanımı, *Madencilik*, 48 (3), 3-18.

Yoo, J.M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J., Kim, W., 2009, Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill, *Pergamon,* 29 (3), 1132–1137.

Zhou, T., Goldfarb, R.J., Phillips, N.G., 2002, Tectonics and distribution of gold deposits in China: an overview, *Mineralium Deposita*, 37 (3), 249–282.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI



turnitin Sayfa 2 of 144 - Bütünlük Genel Bakış Gönderi Kimliği trn:oid:::1:3292162893

7% Genel Benzerlik

Her veri tabanı için çakışan kaynaklar da dâhil tüm eşleşmelerin kombine toplamı.

turnitin Sayfa 3 of 144 - Bütünlük Genel Bakış Gönderi Kimliği trn:oid:::1:3292162893

Ön Sıradaki Kaynaklar

6% İnternet kaynakları
3% Yayınlar
3% Gönderilen çalışmalar (Öğrenci Makaleleri)

Ön Sıradaki Kaynaklar

Gönderi içinde en yüksek eşleşme sayısına sahip kaynaklar. Çakışan kaynaklar görüntülenmeyecektir.

1	Öğrenci makaleleri	
The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK)		2%
2	İnternet	
dergipark.org.tr		<1%
3	İnternet	
tede.ufam.edu.br		<1%
4	İnternet	
acikbilim.yok.gov.tr		<1%
5	Öğrenci makaleleri	
King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)		<1%
6	İnternet	
polen.itu.edu.tr		<1%
7	İnternet	
repository.geologyscience.ru		<1%
8	Öğrenci makaleleri	
University of York		<1%
9	İnternet	
silo.tips		<1%
10	İnternet	
sasdev-xmm.esac.esa.int		<1%
11	İnternet	
resource.sgu.se		<1%

turnitin Sayfa 3 of 144 - Bütünlük Genel Bakış Gönderi Kimliği trn:oid:::1:3292162893

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Ömer Yasin BALIK
(İmza)

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Ömer Yasin BALIK
(İmza)

ÖZGEÇMİŞ