Teknik yazı

İYONİK SIVILARIN HİDROMETALURJİK UYGULAMALARI

Tuğba Selcen ATALAY — Yıldız Teknik Üniversitesi
Ayfer KILIÇARSLAN — Yıldız Teknik Üniversitesi
Muhlis Nezihi SARIDEDE — Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖZET

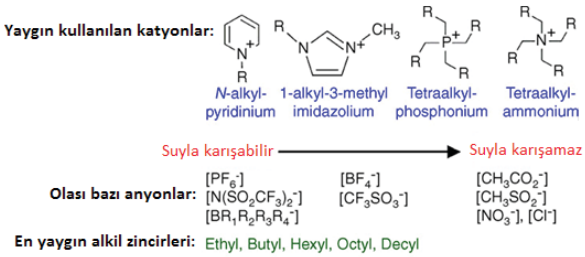
Günümüz dünyasında çevre kirliliği üretim proseslerinin başlıca sorunu olmuştur. Üretimde önemli rol oynayan hidrometalurjik yöntemler birincil ve ikincil kaynaklardan metal kazanımında geleneksel çözücülerin dışında yüksek verimli ve çevreye dost solvent arayışındadırlar. İyonik sıvılar, dünya tarafından "yeşil solventler" olarak nitelendirilen ve geleneksel solventlerin yerini almaya başlayan yeni bir madde türü olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada iyonik sıvıların genel özellikleri anlatılarak hidrometalurjide kullanılabilirliğinin anlaşılmasına yönelik literatür analizi verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İyonik sıvılar, hidrometalurji, solvent ekstraksiyon, liç

1. GİRİŞ

Kimyasal yöntemlerle metal kazanımını hedefleyen hidrometalurjik proseslerde, kullanılan çözücü miktarının fazla olması, yüksek enerji ve asit tüketimi, atık çözücülerin yeniden değerlendirme ya da bertarafı, korozyona sebep olması gibi sorunlar günümüz dünyasının çevre ve sağlık değerleri göz önüne alındığında alternatif bir çözücü arayışını gündeme getirmiştir. İyonik sıvılar seçkin özellikleri ve sentezlenebilirliği ile bu arayışın önemli bir noktasını oluşturmaktadır.

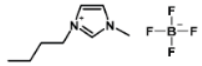
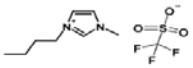
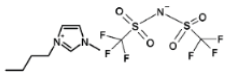
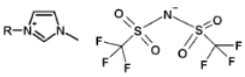
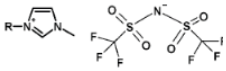
Basit bir iyonik sıvı bir anyon ve katyondan oluşmaktadır. Anyonlar genellikle küçük katyonlar ise daha büyük bir şekilde alkil zincirinde bulunurlar. Basit iyonik sıvı sistemlerinde kullanılan anyonlar; Cl, Br, BF_4, CF_3SO_3, (OTf), $N(SO_2CF_3)_2(NTf_2)$ olarak verilebilir [1]. Özellikleri anyon ve katyona bağlı olarak değişen iyonik sıvılarda yaygın kullanılan anyon ve katyon türleri Şekil 1'de sunulmuştur [2].



Şekil 1. Bazı anyon ve katyon türleri [3]

İyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özellikleri, anyon ve katyonlarındaki alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir [4].

Güçlü solvent özelliğine sahip iyonik sıvılar geniş bir sıvılaşma aralığına sahiptirler. Çeşitli anyon ve katyon kombinasyonları ile 10^8 adet iyonik sıvının sentezlenebileceği tahmin edilmektedir [5,6]. Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar Tablo 1'de verilmiştir [7].

İyonik Sıvı	Yapısı	Kısa Adı
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate		[bmim][PF_4]
1-Butyl-3-methylimidazolium triflate		[bmim][TfO]
1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide		[bmim][Tf_2N]
1-Hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide; R=C_6H_{13}		[hmim][Tf_2N]
1-octyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]imide; R=C_8H_{17}		[omim][Tf_2N]

Tablo 1. Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar

İyonik sıvıların sentezlenmesinde üç temel metot kullanılır. Bunlar; imidazolyum ve piridinyum halidlerin sentezlenebildiği metatez reaksiyonlar, asetonitril gibi bir organik çözücü kullanılarak solventin vakum altında uzaklaştırılması ile gerçekleştirilen asit-baz nötralizasyonu ve halid tuzlarının metal halid ile doğrudan birleşmesi esasına dayanan doğrudan birleşme metodudur [8].

Anyon ve katyonların örtüşmesine, boyutuna, geometrisine ve yük dağılımına göre belirlenen iyonik sıvıların özelliklerinde; su ile karışabilme özelliğini genellikle anyonlar kontrol ederken, hidrofobikliği ve hidrojen bağlanması gibi özellikleri katyon tarafından belirlenmektedir. Ayrıca viskozite ve yoğunluk gibi özellik değişimleri, farklı anyonlar ile sağlanabilmektedir [9].
İyonik sıvıların diğer özellikleri şöyle özetlenebilir:

- Organik katyon ve inorganik/organik anyona sahip olan iyonik sıvılar yanmazlık özellikleri ile ekzotermik reaksiyonlar için önem arz ederler.

- İyonik sıvılar, inorganik ve organik bileşikleri büyük ölçüde çözebilir. Bu durum aynı fazdaki reaktiflerin farklı kombinasyonlarının çözülmesi için oldukça önemlidir.

- Geniş sıvı yelpazesi ve termal kararlılıkları ile daha geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilme olanağı verirken, geleneksel moleküler çözücü ve elektrolit sistemlerine nazaran kimyasal ve elektrokimyasal süreçlerde daha büyük kinetik kontrolü sağlamaktadırlar. Bu özellik ayrıca ekstraksiyon, çöktürme ve kristalizasyon gibi sıcaklığa bağlı ayırma teknikleri için de avantajdır.

- Düşük erime noktaları, elektrokimyasal reaksiyonların kapsamını arttırır.

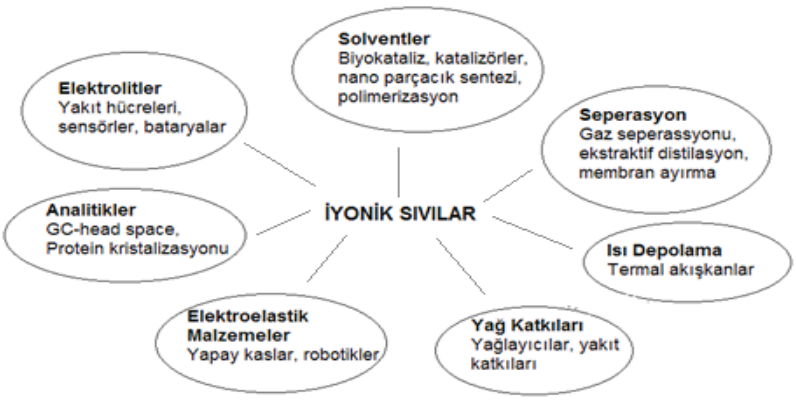
- İyonik sıvılara ait anyon ve katyonlar farklı şekilde oluşturularak özellikleri değiştirilebilir ve belirli işleme yönelik sentezlenebilirler. Örneğin; solvent ekstraksiyon veya ayırma işlemleri için yapı değişimi ile hidrofobik özellik sağlanabildiği gibi su ile karışabilirliği de aynı oranda arttırılabilmektedir. Yoğunluk, erime noktası, viskozite vb. özellikler iyonların yapısı değiştirilerek prosese uygun bir solvent sağlanabilmektedir [10].

İyonik sıvıların sahip oldukları; yanmazlık ve düşük buhar basıncı, organik ve inorganik komponentleri çözebilirlik, termal kararlılık, geniş ve yüksek elektrokimyasal kararlılık ve iyon iletkenliği yanı sıra dizayn solventi olma özellikleri ile yakın gelecekte organik solventlerin yerini alabileceği tahmin edilmektedir. Ayrıca, iyonik sıvılar, bahsi geçen özellikleri sayesinde mevcut kirlilik sorunlarını ortadan kaldıracak çözümleri kapsayan yeşil kimya alanında yer bulmuşlardır [11]. Geleneksel organik solventler ile iyonik sıvıların karşılaştırılması Tablo 2'de verilmiştir.

Özellik	**Organik Solvent**	**İyonik Sıvı**
Solvent sayısı	>1000	>1.000.000
Uygulanabilirlik	Tek işlev	Çok işlev
Katalitik yetenek	Nadir	Yaygın ve ayarlanabilir
Buhar basıncı	Clasius-Clapeyron Denklemine uygun	N.Ş.A'da ihmal edilebilir
Yanmazlık	Yanıcı	Genellikle yanmaz
Maliyet	Normal fiyat	Pahalı
Geri dönüşüm	Çevresel zorunluluk	Ekonomik zorunluluk
Viskozite, cP	0,2 - 100	22 - 40.000
Yoğunluk, g/cm^3	0,6 - 1,7	0,8 - 3,3

Tablo 2. Geleneksel organik solventler ile iyonik sıvıların karşılaştırılması [1]

İlk olarak 1914 yılında Paul Walden tarafından 12 °C erime noktasına sahip $[EtNH_3][NO_3]$ sentezlenmiştir [12]. 1970'li yıllarda iyonik sıvılar ile ilgili basılan yayın sayısı neredeyse yokken, 2008 yılında 3000'e ulaşmıştır [13]. Günümüzde, önemli özellikleri ve dizayn edilebilirliği ile uygulama alanları hızla artarak son 10 yılda çok çeşitli araştırmaların odak noktası haline gelmiştir [14, 15]. Şekil 2'de İyonik sıvıların bazı uygulama alanları verilmiştir.



Şekil 2. İyonik sıvıların bazı uygulama alanları [16]

2. İYONİK SIVILARIN LİÇ PROSESLERİNDE KULLANILABİLİRLİĞİ

İyonik sıvılar ile katı-sıvı ekstraksiyonlarında cevher ve atıklardan metal kazanımı sağlanmış çeşitli çalışmalar mevcuttur. Günümüzde buna dair çalışmalar elde edilen verimlerle aynı oranda hızla artmaktadır. Tablo 3'te metal oksitlerin çözündürme çalışmalarından bazıları verilmiştir.

İyonik Sıvı/Liç Ajanı	Çözündürülen Metal Oksit	Kaynak
EmimCl / AlO_3	Uranyum - Vanadyum	17
DMIMPIC / $AlCl_3$		18
$HbetTf_2N$, $[C_6Hbet]Tf_2N$, $[C_4Hbet]Tf_2N$, $[Hbetmim]Tf_2N$, $[HbetPy]Tf_2N$, $[EtHbetmMor]Tf_2N$, $[HbetmMor]Tf_2N$, $[HbetmPip]Tf_2N$, ($[HbetmPyr]$- Tf_2N)	Sc, Y, La, Pr, Nd,Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,Tm,Yb, Lu, U, Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Ni, Pd, Mn, Co Cr, Fe, Al ve Si	19 - 20
[Derin ötektik solventler] Kolin klorit /üre/ etilen glikol /malonik asit	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Al, Si, Ca, Cu, Ni, Pb ve Zn	21
Cyphos IL 101-konsantre hidroklorik asit Emim(X^-), X^-= (Cl^-), (SCN^-), (DCA^-), (OAc^-), ($Tf2N^-$)	Ca, Ni, Mn, Co, Cu, ve Zn Ag, Cu, Ni ve Zn	22 23

Tablo 3. Metal oksitlerin çözündürme çalışmaları

Cevherlerin İyonik Sıvılarla Liç İşlemi

Dong vd., (2009) tarafından, kalkopirit konsantresinin 1-bütil-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat iyonik sıvısı kullanarak gerçekleştirilen liç işlemlerinde sıcaklığın ve iyonik sıvı konsantrasyonunun liç verimine etkisi incelenmiştir. Çözelti içerisindeki iyonik sıvı konsantrasyonu %10'dan %100'e arttırıldığında, bakır liç veriminin %52'den %88'e yükseldiği tespit edilmiştir. Bakır ekstraksiyonunun 70 °C liç sıcaklığında, çok düşük olduğunu fakat 90 °C sıcaklığına çıkıldığında, verimin arttığını bildirmişlerdir [24]. McCluscey vd., (2002) yaptıkları çalışmada ise kalkopiritin 1-bütil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat iyonik sıvısı ile liçinde $Fe(BF_4)_3$ liç ajanı olarak kullanılmış ve 8 saatin sonunda 100 °C'ta %90 bakır verimi elde etmişlerdir [25].

Whitehead vd. (2004) altın ve gümüş ihtiva eden sülfürik cevherlerden $BmimHSO_4$ / tiyoüre kullanarak ve oksidan olarak $Fe(SO_4)_3$ ilavesiyle liç işlemi yaparak altın ve gümüş kazanımını incelemişlerdir. Oda sıcaklığında 50 saatlik çözündürmenin ardından toz konsantreden %85 altın ve %60 gümüş liç verimi elde etmişlerdir. Bakır, çinko, kurşun ve demir metalleri ise düşük oranlarda ekstrakte edilmişlerdir [26]. Peroksomonosülfat (HSO_5^-) ve Fe (III) oksidanları kullanılarak, gümüş ve altın ekstraksiyonu incelenen bir başka çalışmada ise BmimCl ve $BmimHSO_4$ iyonik sıvıları ile Cl^-, Br^-, I^-, tiyoüre kompleks ajanları kullanılmıştır. 25 °C -50 °C'ta HSO_5 / tiyoüre çözeltisinde her iki iyonik sıvı kullanılarak da %85 altın ve önemli miktarda gümüş ekstraksiyonu sağlanmıştır. Tiyoüre sistemi aynı zamanda Fe(III) liç verimini de önemli derecede etkilemiştir [27].

Nadir toprak oksitleri ile yapılan bir araştırma da ise %95 saflıkta $EmimHSO_4$ iyonik sıvısı kullanılarak itriyum oksit (Y_2O_3), neodiyum oksit (Nd_2O_3), disporsiyum oksit (Dy_2O_3) ve lantan oksit (La_2O_3) kazanımı üzerine çalışılmıştır. 10 g/l katı sıvı oranında 90 – 210 °C arasında liç işlemi uygulanarak, sıcak çözelti cam fiber filtrelerden geçirilerek distile su ile yıkanmıştır. Nadir toprak oksitleri içeren çözeltinin liç süresi ve sıcaklığa bağlı olarak liç verimleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda Dy_2O_3 ve Nd_2O_3'in 90 °C sıcaklıkta kısa sürede çözündüğü, La_2O_3 ve Y_2O_3'in ise düşük sıcaklıkta çözeltinin viskozitesini arttırması nedeniyle çözünemediğini belirtmişlerdir [28].

Atıkların İyonik Sıvılarla Liç İşlemi

Kılıçarslan ve Sarıdede (2014)'nin ramat tozlarından metal kazanımına yönelik yaptıkları çalışmada, 1-bütil-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat iyonik sıvısı kullanılarak liç süresinin, sıcaklığın, iyonik sıvı konsantrasyonunun ve oksidan ilavesinin bakır ve çinko ekstraksiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. %50 $BmimHSO_4$ konsantrasyonunda, herhangi bir oksidan kullanılmaksızın %24,82 bakır, %99 çinko liç verimi elde edilmiştir. Aynı çözeltiye %50 hidrojen peroksit oksidanı ilavesinde ise çinko verimi aynı olup, bakır veriminin %82'ye yükseldiği tespit edilmiştir. [29].

Elektronik atıkların önemli bir bölümünü oluşturan baskılı devre kartlarından metal geri kazanımında da iyonik sıvılar kullanılmıştır. Huang vd. (2014) tarafından baskılı devre kartlarının asidik iyonik sıvı ile liç işlemi araştırılmıştır. İyonik sıvı olarak 1-bütil-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat kullanılarak liç işlemleri ile atık baskılı devre kartlarından bakır kazanımına, partikül boyutunun büyük etkisinin olduğu ve iyonik sıvı konsantrasyonunun ise önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, yükselen H_2O_2 miktarı, katı/sıvı oranı ve sıcaklık ile bakır liç veriminin arttığı tespit edilmiştir [30]. Chen vd. (2015), atık baskılı devre kartlarındaki çinko ve bakırı, liç işlemlerinde beş farklı iyonik sıvı ($[BSO_3Hmim]HSO_4$, $[BSO_3Hmim]OTf$, $[BSO_4HPy]HSO_4$, $[mim]HSO_4$, $[BSO_3HPy]OTf$) kullanarak başarıyla ekstrakte etmişlerdir (>%99). Ayrıca, hidrojen peroksit (H_2O_2) ilavesinin, katı sıvı oranının ve liç sıcaklığının çinko ekstraksiyonuna büyük ölçüde etki ettiğini belirtmişlerdir [31].

Yapılan başka bir çalışmada da Bayer prosesi ile alümina üretiminde, yüksek miktarlarda çıkan boksit atıkları bir diğer adıyla kırmızı çamurun $EmimHSO_4$ ile doğrudan liç işleminde farklı katı sıvı oranlarının liç verimine etkisi incelenmiştir. Davris vd. (2014), 190 °C'ta 24 saat liç işleminin ardından %5 pülp yoğunluğunda Fe ve Ti metallerinde %100 çözünürlüğe, %2,5 pülp yoğunluğunda ise Fe ve Ti metallerine ek olarak lantanyumun da %100 çözünürlüğe ulaştığını belirlemişlerdir. Ayrıca nadir toprak elementlerinin ekstraksiyon veriminin pülp yoğunluğu arttıkça, azaldığını tespit etmişlerdir [28].

3. İYONİK SIVILAR İLE SOLVENT EKSTRAKSİYON

Solvent ekstraksiyon, sulu bir fazda çözünmüş olarak bulunan farklı metal iyonlarından arzu edilen metalin tercihli olarak ayrılmasında kullanılan bir yöntemdir. Sıvı halde bulunan organik bileşiğin, sulu fazda bulunan metal iyonu ile bağ kurarak; metal iyonunu sulu fazdan ekstrakte etmesidir. İyonik sıvılar, yanmazlık, sınırlı uçuculuk, polarite ve karışabilirlik özellikleri ile solvent ekstraksiyon işlemlerinde çözücü görevi üstlenebilmektedirler. Ayrıca, katyon ve anyon değişimi ile hidrofobik ve hidrofilik özelliklerinin sağlanabilmesi, bu dizayn solventlerinin, solvent ekstraksiyon işlemlerinde de kullanılmalarını cazip hale getirmiştir. Bu konuda yapılan bazı araştırmalar Tablo 4'te verilmiştir.

İyonik Sıvı	Metal	Şelat	Kaynak
trioktilmetilamonyum salisilat (TOMAS)	Fe, Cu, Ni, Mn	-	[34]
Omim[BF_4], 3MOPYR[BF_4], 4MOPYR[BF_4], 4MOPYR[TfO], 4MOPYR[NfO], 4MOPYR[Tf_2N], 4MPYRCN[Tf_2N], MPIPCN[Tf_2N], 4MPIPS$_2$[Tf_2N], 4MPYRROS$_2$ [Tf_2N]	Cu, Hg, Ag, Pd	-	[35]
C_8mim[PF_6], C_8mim[Tf_2N]	Cu	TE14DT	[36]
bmim[Tf2N], hmim[Tf2N], omim[Tf2N] bmim[PF_6], hmim[PF_6], omim[PF_6]	Cu, Mn, Co, Ni, Zn, Cd	Htta	[37]
C_4mim[PF_6]	Pb, Zn, Cd, Hg, Ag, Cu	Ditizon	[38]

Tablo 4. İyonik sıvılar ile yapılan bazı solvent ekstraksiyon çalışmaları

Rosocka (2009), Cyphos 101 iyonik sıvısının kullanımı ile sulu HCl çözeltisinden metalik çinkonun ekstraksiyonunu araştırmış ve %95 çinko ekstraksiyon verimi elde etmiştir [32]. Benzer şekilde [bmim]PF_6 ve [3-BuPyr][Tf_2N] iyonik sıvıları kullanılarak bakır iyonları sulu çözeltilerden başarılı bir şekilde ekstrakte edilmiştir [8,33]. Egorov vd. (2009) yaptıkları çalışmada, trioktil metil amonyum salisilat (TOMAS) iyonik sıvısı kullanarak Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} metal iyonları içeren sulu çözeltiler ile solvent ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonunda, Fe^{3+} , Cu^{2+} metal iyonlarının ekstraksiyonu oldukça yüksek verimleri sonuç vermiştir (>%90) [34]. Papaiconomou vd. (2008), 10 farklı iyonik sıvı (Omim[BF_4], 3MOPYR[BF_4], 4MOPYR[BF_4], 4MOPYR[TfO], 4MOPYR[NfO], 4MOPYR[Tf_2N], 4MPYRCN[Tf_2N], MPIPCN[Tf_2N], 4MPIPS$_2$[Tf_2N], 4MPYRROS$_2$ [Tf_2N]) kullanarak sulu çözeltiden metal ekstraksiyonunu gerçekleştirmiş, disülfit içeren iyonik sıvıların bakır ve civa ekstraksiyonunda etkili olduğunu bildirmişlerdir [35]. Germani vd. (2011) ve Kidani vd. (2008), klorürlü ortamdan bakırı, 1-alkil-metil-imidazolyum yapılı iyonik sıvıları (C_8mim[PF_6] ve C_8mim[Tf_2N]) ve şelat ajanı olarak da lipofilik poliamin olan 1,1,7,7-tetraetil-4-tetradecyldietilentriamin (TE14DT) ve thenoyltrifloroaseton (Htta) kullanarak ekstrakte etmişlerdir. Şelatsız ortamda ekstraksiyon gerçekleşmediğini ve her iki şelat kullanımında da çözeltideki bakır iyonlarının neredeyse tamamının (> %99) ekstrakte edildiği belirtilmiştir [36-37].

4. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, iyonik sıvıların sentezlenebilirliği, yapıları, türleri ve özelliklerinin sağladığı avantajların hidrometalurji alanındaki önemi vurgulanmıştır. Kalkopirit, gümüş ve altın ihtiva eden cevherler, nadir toprak elementleri, pirinç külü, elektronik atıklar ve çeşitli metal oksitlere uygulanan liç çalışmaları özetlenmiştir. Solvent ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan birçok iyonik sıvı türünün metal ekstraksiyon verimlerine olan etkileri analiz edilmiştir.

İyonik sıvılar, karakteristik özellikleri ile geleneksel organik solventlerin yerini almaya başlamıştır. Atık imha bedelinin düşük olması, geri dönüştürülebilir ve enerji tüketimlerinin az olması sayesinde hidrometalurji alanında gittikçe daha fazla öneme sahip olmaktadırlar. Ayrıca patlama riski ve hava kirliliğine yol açmaması gibi nitelikleriyle de laboratuvar ortamında güvenli çalışma ortamı sağlamaktadırlar. Ancak kompleks özellikleri nedeniyle yüksek teknik bilgi gereksinimi gerektirmektedirler.

Spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan iyonik sıvılar, hidrometalurjik proseslerin yüksek çözücü tüketimi ve çevreye karşı oluşan zararlı etkilere karşılık, çevreye dost ve daha fonksiyonel olması ile alternatif ekstraktantlar olarak inceleme ve araştırmaya devam edilecektir.

KAYNAKLAR

[1] Vishwakarma, S., (2014). "Ionic liquids-Designer Solvents of Green Chemistry", International Journal of Basic Sciences and Applied Computing (IJBSAC), 1, 1.

[2] http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/Liquidi%20Ionici/Composition.html, 14.11.2014.

[3] Poole, S.K., Shetty, P.H., Poole, C.F., (1989). "Chromatographic and Spectroscopic Studies of the Solvent Properties of a Newseries of Room-Temperature Liquid Tetraalkylammonium Sulfonates", Anal. Chim. Acta 218: 241-264.

[4] Huddleston, J.G., Willauer, H.D., Swatloski, R.P., Visser, A.E., Rogers, R.D., (1998). "Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for Clean Liquid-Liquid Extraction", Chem. Commun. 1765–1766.

[5] Chiappe, C., Pieraccini, D., (2005). "Review Commentary; Ionic Liquids: Solvent Properties and Organic Reactivity", J. Phys. Org. Chem. 18:275-297.

[6] http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/Liquidi%20Ionici/Definition.html 20.11. 2014.

[7] Aki, S.N.V.K., Mellein, B.R., Saurer, E.M., Brennecke, J.F., (2004). "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids", J. Phys. Chem. B 108: 20355-20365.

[8] Reyna-González, J.M., Galicia-Pérez, R., Reyes-López, J.C., Martha Aguilar Martínez J-C, (2012). "Extraction of Copper(II) from Aqueous Solutions with the Ionic Liquid 3-butylpyridinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide", 89:320-328.

[9] Brennecke, J.F., Maginn, E.J., (2001). "Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing", AIChE J. 47:2384-2388.

[10] Tian G-C., Jian L., Hua, Y-X, (2004) "Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20, 513-520,.

[11] Pfaltzgraff, L.A., Clark, J.H., (2014). "1-Green Chemistry, Biorefineries and Second Generation Strategies for Re-use of Waste: An Overview", Advances in Biorefineries, 3-33.

[12] Welton, T., (1999). "Room Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis", Chem. Rev. 99:2071-2084.

[13] Zhang, S., Lu X., Zhou, Q., Li, X., Zhang, X., Li, S., (2009). "Ionic Liquids - Physicochemical Properties" Sayfa 4, UK: Elsevier.

[14] Dinçel, F., (2010). "Kıral İyonik Sıvıların Sentezleri", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

[15] Earle, M.J., Seddon, K. R., (2000). "Ionic liquids. Green solvents for the Future", Pure Appl. Chem., 72:1391-1398.

[16] Shukla, M., Saha, S., (2013)."A Comparative Study of Piperidinium and Imidazolium Based Ionic Liquids: Thermal, Spectroscopic and Theoretical Studies", Ionic Liquids-New Aspects fort he Future, Bölüm 6, 62.

[17] Dai, S., Shin, Y.S.,Toth, L. M.,Barnes, C.E., (1997). "Comparative UV-Vis Studies of Uranyl Chloride Complex in Two Basic Ambient-Temperature Melt Systems: The Observation of Spectral and Thermodynamic Variations Induced via Hydrogen Bonding", Inorg. Chem., 36, 4900.

[18] Bell, R. C., Castleman, A. W., Thorn, D. L., (1999). "Vanadium oxide complexes in room-temperature chloroaluminate molten salts", Inorg Chem, 38: 5709–5715.

[19] Nockemann, P, Thijs, B., Pittois, S., Thoen, J., Glorieux, C., Van, H. K., Meervelt L., Kirchner B., Binnemans K., (2006). "Task-specific ionic liquid for solubilizing metal oxides". Phys Chem B, 110: 20978–20992.

[20] Nockemann, P., Thijs, B., Tatjana, N., (2008). "Carboxyl-functionalized task-specific ionic liquids for solubilizing metal oxides", Inorg Chem, 47(21): 9987–9999.

[21] Abbott, AP., Capper, G., Davies, D., (2006). "Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride", Chem Eng 51:1280–1282,

[22] Wellness, S., Hoogerstraete, T. V., Möller, C., Thijs, B., Luyten, J., Binnemans, K., (2014)." Dissolution of metal oxides in an acid-saturated ionic liquid solution and

investigation of the back-extraction behaviour to the aqueous phase", Hydrometallurgy 144–145 27–33.

[23] Wellnes, S.,, Brooks, N.R., Thijs, B., Meervelt, L. V., Koen, B., (2014). "Carbene formation upon reactive dissolution of metal oxides in imidazolium ionic liquids" Dalton Trans., 43, 3443.

[24] Dong, T., Hua, Y., Zhang, O., Zhou, D., (2009). "Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid", Hydrometallurgy, 99, 33-38.

[25] McCluskey, A., Lawrance, G.A, Leitch, S.K., Owen, M.P., Hamilton, I.C., (2002). "Ionic Liquids Industrial Applications for Green Chemistry", American Chemical Society, 818: 199-212.

[26] Whitehead, J. A., Lawrence, G. A., McCluskey, A., (2004). "Green leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid", Green Chem, 6: 313–315.

[27] Whitehead, J., Zhang, A., Mccluskey, A., Lawrance, G., (2009)."Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe(III) or HSO5– oxidant", Hydrometallurgy 98, 276–280.

[28] Davris, P., Balomenos, E., Panias, D., Paspaliaris, I., (2014). "Leaching of rare earths from bauxite residues using imidazolium based ionic liquids", 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos.

[29] Kilicarslan, A., Saridede, M. N., Stopic, S., Friedrich, B., (2014). "Use of ionic liquid in leaching process of brass wastes for copper and zinc recovery", International Journal of Minerals, 21, 138.

[30] Huang, J., Chen, M., Chen, H., Chen, S., Sun, Q., (2014). "Leaching Behavior of Copper from Waste Printed Circuit Boards with Brønsted Acidic Ionic Liquid" Waste Management, 34, 483-488.

[31] Chen, M., Wang, J., Huang, J., Chen, H., (2015). "Behaviour of Zinc during the Process of Leaching Copper from WPCBs by Typical Acidic Ionic Liquids.

[32] Regel-Rosocka, M., (2009). "Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants", Separation and Purification Technology, 66, 1924.

[33] Lertlapwasin, R., Bhawawet, N., Imyim, A., Fuangswasdi, S., (2010). Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants, Separation and Purification Technology, 72, 70-76.

[34] Egorov, M. V., Djigailo, D. I., Momontenko, D. S., Chernyshov, D. V., Torocheshnikova I. I., Smirnova, S. V., Pletnev, I. V., (2009). "Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions", Talanta, 80, 1177-1182.

[35] Papaiconomou, N., Lee, J.M., Salminen, J., Stosch, M.V., Prausnitz, J. M., (2008). "Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids", Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 5080-5086.

[36] Germani, R., Mancini, M. V., Spreti, N., Profio, P. D., Savelli, G., (2011). "Cu (II) Extraction in Ionic Liquid and Chlorinated Solvents: Temperature Effect", Green and Suistainable Chemistry, 1, 155-164.

[37] Kidani, K., Hirayama, N., Imura, H., (2008). "Extraction Behaviour of Divalent Metal Cations in Ionic Liquid Chelate Extraction System Using 1-Alkyl-methyl-imidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imides and Thenoyltrifluoroacetone", Analytical Sciences, 24, 1251-1254.

[38] Wei, G-T., Yang, Z., Chen, C-J., (2003). "Room Temperature Ionic Liquid as a Novel Medium for Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions", Analytica Chimica Acta, 488, 183-192.