

46257

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOBALT VE DEMİR'İN SÜLFATLI ÇÖZELTİLERDEN SOLVENT EKSTRAKSİYONU
YÖNTEMİ KULLANILARAK AYRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met.Müh. Nizamettin KARAHAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 HAZİRAN 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 HAZİRAN 1995

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ercan AÇMA

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Okan ADDEMİR

Prof.Dr.Cüneyt ARSLAN

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

HAZİRAN 1995

ÖNSÖZ

Bana bu tez konusunu vererek yöneten, tezimin her aşamasında değerli fikir ve önerileriyle çalışmalarına yön veren Sayın Hocam Doç.Dr. Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim sırasında, yetişmemde büyük katkısı olan Sayın Hocam Metalurji Müh.Üretim Metalurjisi Anabilimdalı Başkanı Prof.Dr. Okan ADDEMİR'e şükranlarımı belirtmek isterim.

Tez çalışması sırasında yardımlarını gördüğüm Sayın Metalurji YÜk.Müh. Hakan SESİGÜR'e, Sayın Metalurji YÜk. Müh. Cem OKTAYBAŞ'a ve diğer Arş.Gör. Arkadaşlara teşekkür etmeyi borç bilirim.

Kimyasal analizlerimin yapılmasında gösterdikleri anlayış ve titizlikten ötürü Sayın Kimya Müh. Mehpere DEMİRKESEN'e ve Sayın Kimya Müh. İnci KOL'a teşekkür ederim.

Bu günlere yetişmemde çok büyük katkısı olan Aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

HAZİRAN, 1995

Nizamettin KARAHAN

İ Ç İ N D E K İ L E R

ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
TABLO LİSTESİ.....	VIII
ÖZET.....	XI
SUMMARY.....	XII
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1. Solvent Ekstraksiyonda Tarifler.....	3
2.2. Solvent Ekstraksiyonun Avantajları.....	5
2.3. Metodun Uygulanmasında İşlem Kademeleri..	5
2.3.1. Yükleme (Ekstraksiyon) Kademesi.....	6
2.3.2. Sıyırma (Stripping) Kademesi.....	7
2.4. Ekstraktantlar.....	7
2.4.1. Ekstraktantlarda Aranılan Özellikler.....	7
2.4.2. Ekstraktantların Sınıflandırılması.....	8
2.4.3. Bileşik Oluşumunu İçeren Sistemlerin İncelenmesi.....	10
2.4.4. Bileşik Oluşumunu İçeren Sistemleri Etkileyen Faktörler.....	12
2.5. Seyrelticiler.....	14
2.6. Ekstraksiyon Katsayısı.....	15
2.7. McCabe-Thiele Diyagramı.....	17
2.8. Solvent Ekstraksiyon İşleminin Kimyası...	22
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
3.1. Deneysel Yöntem.....	25
3.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz, Alet ve Malzemeler.....	25
3.3. Deneylerin Yapılışı.....	26
BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	30
4.1. D2EHPA-Sheel Jet A-1 Solventi ile SÜlfat- lı Çözeltilerden Kobalt ve Demirin Orga- nik Faza Alınması.....	30

4.1.1. Kobalt ve Demirin Ekstraksiyonunda Denge pH'sının Dağılım Katsayısı (D) ve Verim (n) Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	30
4.1.2. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonunun D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	33
4.1.3. Sulu Çözelti/Organik Faz Oranının D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	35
4.2. Kelex 100-Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobaltın ve Demir'in Organik Faza Alınması.....	38
4.2.1. Kelex 100-Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Co ve Fe'in Ekstraksiyonunda Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	38
4.2.2. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonunun D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	41
4.2.3. Sulu Çözelti/Organik Faz Oranının D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	44
4.2.4. Ekstraksiyon İzotermelerinin Çizilmesi...	48
4.3. Sıyırma Şartlarının İncelenmesi.....	50
4.3.1. D2EHPA-Sheel Jet A-1 Solventi İle Organığe Yüklenen Kobalt ve Demirin Sıyırma Şartlarının İncelenmesi.....	50
4.3.1.1. Kobalt'ın Sıyırılması Üzerine H_2SO_4 Miktarının Etkisi.....	50
4.3.1.2. A/o Oranının Sıyırma Verimine Etkisi..	51
4.3.1.3. Demirin Sıyırılması Üzerine HCl Miktarının Etkisi.....	52
4.3.2. Kelex 100-Sheel Jet A-1 Solventi İle Organığe Yüklenen Kobalt ve Demirin Sıyırma Şartlarının İncelenmesi.....	53
4.3.2.1. H_2SO_4 Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi.....	53
4.3.2.2. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi.....	55
4.4. Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt-Demir Ayırımı.....	55
4.4.1. D2EHPA Sheel Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt-Demirin Ayırım Şartlarının İncelenmesi.....	56
4.4.2. Kelex 100 Sheel Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt-Demirin Ayırım Şartlarının İncelenmesi.....	62

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLARIN İRDELENMESİ.....	66
5.1.1. D2EHPA-Shell Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerde Kobalt ve Demirin Organik Faza Alınması Deneyi- nin Sonuçlarının İrdelenmesi.....	66
5.2. Kelex 100-Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt ve Demirin Organik Faza Alınması Deneylerinin Sonuçlarının İrdelenmesi.....	67
5.3. Sıyırma Şartlarının İrdelenmesi.....	69
5.4. Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt-Demirin Selektif Ayırmak İçin Yapılan Deney Sonuçlarının İrdelenmesi.....	70
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	72
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	76



ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1. Solvent Ekstraksiyon Akım Şeması
- Şekil 2.2. Sülfatlı Çözeltilerden D2EHPA İle Bazı Metallerin Ekstraksiyonu
- Şekil 2.3. Bir Metalin Solvent Ekstraksiyonunda Sulu-Organik Faz Arasındaki Denge
- Şekil 2.4. Şelat Yapısında Metal Ekstraksiyonu İçin Dağılım Oranı Üzerine pH'nın Etkisi
- Şekil 2.5. Tek Bir Kademede İki Metalin Ayrılması İçin Denge pH'sı
- Şekil 2.6. Bir Metalin Ekstraksiyonu İçin McCabe-Thiele Diyagramı
- Şekil 2.7. I. Tip McCabe-Thiele Diyagramı(Yükleme)
- Şekil 2.8. II. Tip McCabe-Thiele Diyagramı(Yükleme)
- Şekil 2.9. YÜKLÜ Bir Solvent'in Sıyırma McCabe-Thiele Diyagramı
- Şekil 3.1. Çalkalama Devir Sayısının Türbülans Oluşumuna Etkisi
- Şekil 3.2. Kullanılan Deney Düzeneği
- Şekil 4.1. Kobalt ve Demirin Ekstraksiyonunda Denge pH'sı Üzerine D'nin Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, 1.98 g Fe/l, 1.99 g Co/l, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.2. Denge pH'sının n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, Oda Sıcaklığı (1.98 g Fe/l, 1.99 g Co/l)
- Şekil 4.3. Besleme Çözeltilisindeki Metal Konsantrasyonunun D Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, Oda Sıcaklığı Başlangıç pH'sı 4)
- Şekil 4.4. Besleme Çözeltilisindeki Metal Konsantrasyonunun n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH=4)
- Şekil 4.5. A/O Oranının D Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, Başlangıç pH=4, Oda Sıcaklığı, 1.97 g Fe/l, 1.98 g Co/l).
- Şekil 4.6. A/O Oranının n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, Başlangıç pH=4, Oda Sıcaklığı 1.97 g Fe/l, 1.98 g Co/l)

- Şekil 4.7. Denge pH'sının D Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol A/o=1, 1.97 g Fe/l, 1.98 g Co/l, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.8. Denge pH'sının n Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol, A/o=1, 1.97 g Fe/l, 1.98 g Co/l, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.9. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonunun D Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100+%10 Nonylphenol, A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.10. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonunun n Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100 +% 10 Nonylphenol, A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.11. A/o Oranının D Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100+% 10 Nonylphenol, 1.96 g Co/l, 1.98 g Fe/l Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.12. A/o Oranının n Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100+% 10 Nonylphenol, 1.96 g Co/l, 1.98 g Fe/l Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.13. Ekstraksiyon İzotermi (% 20 Kelex 100+% 10 Nonylphenol, 2.98 g Co/l, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH'sı 9.5).
- Şekil 4.14. Ekstraksiyon İzotermi (% 20 Kelex 100+%10 Nonylphenol, 2.97 g Fe/l, Başlangıç pH'sı 8, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.15. H_2SO_4 Miktarının n Üzerine Etkisi (A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.16. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi (A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.17. H_2SO_4 Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi (A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.18. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi (A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.19. Organığe Yüklenen Metalin H_2SO_4 ile Sıyırılması (A/o=1, 150 g H_2SO_4 /l, Oda Sıcaklığı)
- Şekil 4.20. Besleme Çözeltisindeki Fe/Co Oranının, Yüklenen Solventteki Fe/Co Oranına Etkisi (A/o=1, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH'sı 4)
- Şekil 4.21. Denge Ekstraksiyonu (Fe^{2+} , Co^{2+}) (A/o=1, Oda Sıcaklığı Başlangıç pH'sı 4)

TABLO LİSTESİ

- Tablo 2.1. Kobalt ve Demir Ekstraksiyonu İçin D2EHPA ve Kelex Ekstraktantlarının Yapısı ve Tanıtımı
- Tablo 3.1. Shell Jet A-1'in Özellikleri
- Tablo 4.1. NH_4OH Miktarının Denge pH'sı D ve n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA 1.99 Co/l, Başlangıç pH'sı 4, Oda Sıcaklığı A/o=1)
- Tablo 4.2. Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, 1.98 (Fe/l, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.3. Besleme Çözeltisindeki Kobalt Konsantrasyonunun D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, Başlangıç pH'sı 4, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.4. Besleme Çözeltisindeki Demir Konsantrasyonunun D ve n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH'sı 4)
- Tablo 4.5. A/O Oranının D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 D2EHPA, Başlangıç pH=4, Oda Sıcaklığı, 1.98 g Co/l)
- Tablo 4.6. A/O Oranının D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 D2EHPA, Başlangıç pH=4, Oda Sıcaklığı, 1.97 g Fe/l)
- Tablo 4.7. Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100, A/O=1, Oda Sıcaklığı, 1.88 g Co/l)
- Tablo 4.8. Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 1000 +%10 Nonylphenol, A/o=1, 1.98 g Co/l, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.9. Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100 +% 10 Nonylphenol, A/o=1, 1.97 g Fe/l, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.10. Besleme Çözeltisindeki Kobalt Konsantrasyonunun D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 Kelex 100+%10 Nonylphenol, A/o=1, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH=9.5)
- Tablo 4.11. Besleme Çözeltisindeki Demir Konsantrasyonunun D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 Kelex 100+%10 Nonylphenol, A/o=1, Başlangıç pH=8, Oda Sıcaklığı)

- Tablo 4.12. A/o Oranının D ve n Üzerindeki Etkisi
(% 20 Kelex 100+%10 Nonylphenol, 1.96 gCo/l, Başlangıç pH=9.5, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.13. A/o Oranının D ve n Üzerindeki Etkisi
(%20 Kelex 100 +%10 Nonylphenol, 1.98 g Fe/l Başlangıç pH=8, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.14. Ekstraksiyon İzoterminin Çizilmesi Deney Sonuçları (%20 Kelex 100+%10 Nonylphenol), 2.98 g Co/l, Başlangıç pH'sı 9.5, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.15. Ekstraksiyon İzoterminin Çizilmesi Deney Sonuçları (% 20 Kelex 100+%10 Nonylphenol,, 2.97 g Fe/l, Başlangıç pH'sı 8, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.16. H_2SO_4 Miktarının n Üzerine Etkisi(A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.17. A/o Oranının Sıyırma Verimine Etkisi (150 g H_2SO_4 /l, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.18. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi (A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.19. H_2SO_4 Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi (A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.20. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi (A/o=1, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.21. D2EHPA A-Sheel Jet-A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt ve Demirin Organığe Yükleme Deney Sonuçları (% 20 D2EHPA, a/O=1, Başlangıç pH'sı 4, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.22. Organığe Yüklenmiş Kobalt ve Demirin H_2SO_4 İle Sıyrılması Deneyinin Sonuçları (A/o=1, 150 g H_2SO_4 /l, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.23. Organığe Yüklenmiş Kobalt ve Demirin HCl le Sıyrılması Deneyinin Sonuçları (A/o=1, 300 g HCl/l, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.24. Kelex 100-Sheel Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt ve Demirin Organığe Yükleme Deney Sonuçları (% 20 Kelex 100+%10 Nonylphenol, A/O=1, Başlangıç pH'sı 4, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.25. Organığe Yüklenmiş Kobalt ve Demirin H_2SO_4 le Sıyrılması Deneyinin Sonuçları (A/O=1, 250 g H_2SO_4 /l, Oda Sıcaklığı)
- Tablo 4.26. Organığe Yüklenmiş Kobalt ve Demirin HCl'le Sıyrılması Deneyinin Sonuçları (A/O=1, 300 g HCl/l, Oda Sıcaklığı)

ÖZET

Tez çalışmasında sülfatlı çözeltilerden kobalt ve demirin solvent ekstraksiyon yöntemi ile selektif olarak ayrılması incelenmiştir. Ekstraktant olarak D2EHPA ve Kelex 100, çözücü olarak ise Shell Jet-A-1 kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun, çözelti pH'sının A/o(A:sulu faz, O:organik faz) oranının, Co ve Fe ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri etüd edilmiştir. organiğe yüklenen kobalt ve demirin, H_2SO_4 ve HCl ile sıyırma şartları incelenmiştir. Kobalt ve demirin selektif ayrımı etüd edilmiştir. Elde edilen bazı önemli sonuçlar aşağıda verilmiştir.

40 g.NH₄OH/L ile dengelenen % 20 D2EHPA-shell Jet-A-1 solventi verimi (n) % 99.7, 1.97 g Fe/l için denge pH'sı 4.85, n ise % 98.6 olarak bulunmuştur. A/o oranı, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonu arttıkça D ve n düşmektedir. Co için 150 g H_2SO_4 /l de % 99.9 Fe için ise 300 g HCl/l'de % 62'lik sıyırma verimi elde edilmiştir. Sülfatlı çözeltilerden kobalt ve demirin ayrılması işleminde, 2.87 g Co/l, 0.52 g Fe/l denge pH'sının 5.15 olduğu durumda, Co ve Fe organiğe % 99 oranında yüklenmiştir. Kobalt, organikten % 96 oranında, demir ise % 1 oranında sıyrılmıştır. D2EHPA ile kobalt, sülfatlı kobalt-demir çözeltisinden % 96 oranında ayrılmıştır.

Kelex 100 ile birlikte aratransfer ajan olarak Nonylphenol kullanılmıştır. % 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol Shell jet A-1 solventi deneylerinde, 1.98 g Co/l için denge pH'sı 8.83 n % 99.5, 1.97 g Fe/l için denge pH'sı 3.70 n ise % 60.5 olarak bulunmuştur. Besleme çözeltisindeki Co konsantrasyonu 13 g Co/l kadar D ve n'nün değişmediği Fe konsantrasyonu arttıkça D ve n'nün düştüğü görülmüştür. Elde edilen ekstraksiyon izotermelerinde, kobaltın az kademeli demirin ise çok kademeli ekstraksiyon adımına sahip olduğu bulunmuştur. Kobalt, 250 g H_2SO_4 /l ile %97.76, Demir 300 g HCl/l ile % 86.27 sıyrılmıştır. Sülfatlı çözeltilerden kobalt ve demirin ayrılması işleminde, 2.89 g Co/l, 2.93 g Fe/l, denge pH'sı 9.20 olduğu durumda kobalt ve demirin her ikisinde organiğe yüklenmiştir. H_2SO_4 ile yapılan sıyırma deneyinde kobalt, demirden selektif olarak sıyrılamamıştır. Böylece kobalt, sülfatlı kobalt-demir çözeltisinden ayrılamamıştır.

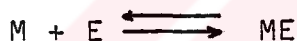
THE SEPARATION OF COBALT AND IRON FROM SULPHATE SOLUTIONS USING SOLVENT EXTRACTION METHOD

SUMMARY

The high grade ores reserves are decreasing in the world. Because of decreasing of reserves of high grade ores low grade and nonfloatable ores must be used.

The pyrometallurgical extraction of these ores was shown uneconomically. Therefore, hydrometallurgical extraction processes have been developed. The solvent extraction is one of the important method of the hydrometallurgical extraction processes.

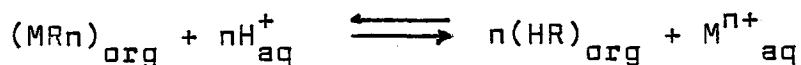
The solvent extraction process is an equilibrium process which can be described quite simply by an equation such as:



In the first step (extraction stage) the metal (M) is transferred from an aqueous phase to an organic phase HR.



The second step is the stripping stage in which metal is transferred from the organic phase to an aqueous phase.



So basically the solvent extraction of metals is a simple operation requiring only a shift in the equilibrium between the extraction and stripping processes. This basic simplicity is a particular attraction for its use in metallurgical processes.

In the 1940's the need for the separation and recovery of radioactive materials saw the introduction of solvent extraction to large scale operations. And from this the technique has been applied to metallurgical processing.

The extractants using in the solvent extraction processes are transferred metal ions from aqueous feed solutions to organic phase.

The extractants are usually used with diluent. (Diluent; the organic liquid in which an extractant are dissolved to form a solvent).

There are three types of extractants using in solvent extraction;

- 1- Which involves compound formation
- 2- Which involves ion association
- 3- Which involves solvation of the metal ion.

The D2EHPA and Kelex 100 are used during experiments. Analytically determined distribution ratio of a metal between an aqueous phase and an organic phase is known as the extraction coefficient, designated D and is defined as;

$$D = \frac{\text{Concentration of metal in the organic phase}}{\text{Concentration of metal in the aqueous phase}}$$

Metal concentrations are determined analytically and are total concentrations of metal in each phase. This very simple relationship is basic to all solvent extraction studies and provides much of the data on which solvent extraction processes are based.

The percentage of the extracted metal (n) can be calculated by this equation which is given below,

$$n = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{A}{O}}$$

A and O are the volumes of the aqueous and organic phases respectively. n can be changed with variation in the A/o ratio.

All extractants in solvent extraction processes. Liberate hydrogen ion on the extraction of a metal.

The greater the amount of metal extracted the more hydrogen ion is produced. So metal extraction is heavily dependent on pH, and adjustment of the aqueous phase pH can be used as a means of increasing or decreasing extraction, separating metals.

Graphical presentations of the variation of metal concentration in the organic phase with metal concentration in the aqueous. Phase are generally referred to as extraction isotherms.

Predicting the number of counter current stage required for a metal extraction system can be accomplished by the use of the McCabe-Thiele diagram.

The D2EHPA and Kelex 100 which have a high affinity value to cobalt and iron were used as an extractant in the investigation. Shell jet A-1 was used as an diluent in the experiments. Also the experiments were carried out at room temperature.

The other parameters affected extraction of the cobalt and iron from feed solutions to D2EHPA and Kelex 100-shell Jet A-1 solvent have been studied.

These parameters are;

- Concentration of the feed solutions.
- pH
- Aqueous phase/Organic phase (A/o) ratio(value)
- Stripping conditions.

Stripping Conditions of Cobalt and Iron which have loaded, were investigated using H_2SO_4 and HCl . The separation of Cobalt and Iron were investigated at the end of experimental studies.

The important results obtained from the experiments are as follows.

The importance effectiveness of the equilibrium pH on the extraction Coefficient is greater during extraction of cobalt and iron from aqueous phase to organic phase. Solvent reaches its equilibrium by adding 40 g NH_4OH /l in order to obtain maximum load efficiency and suitable pH value.

When the experiment was carried out by using 20 % D2EHPA-Shell Jet A-1 solvent, optimum equilibrium pH's are 5.95 and 4.85 loading efficiencies are 99.7 % and 98.6 % for 1.98 Co/l and 1.97 g Fe/l respectively. D and n decrease, when the concentration of Co and Fe in feed solutions and A/o ratio increase. Cobalt was stripped with 99.9 % efficiency using 150 g H_2SO_4 /l solution and iron is stripped with 62 % efficiency using 300 g HCl /l solution.

For different concentration of Co and Fe in sulphate solution, Co and Fe was extracted from aqueous phase to organic phase under the condition which equilibrium pH is 5.15 and the feed solution contains 2.87 gr Co/l and 0.52 g Fe/l or for same solution the Co/Fe ratio is 5.52. The cobalt that is loaded to the organic was stripped with 96 % efficiency. It was found that when H_2SO_4 was used for stripping, iron was transferred from organic phase to aqueous solution with 1 % efficiency. Thus cobalt was separated from the Cobalt-Iron solution with 96 % efficiency. When the Iron concentration increases in the solution, Cobalt's extraction efficiency decreases.

Nonylphenol was used as transferer with together Kelex 100, in order to obtain maximum extraction-stripping efficiency and suitable pH value. When the experiments were carried out by using 20 % Kelex 100 + 10% Nonylphenol, optimum equilibrium pH's are 8.83, and 3.70, extraction efficiencies are 99.5 % and 60.5 % for 1.98 g Co/l and 1.97 g Fe/l respectively. Until the concentration of cobalt has 13 g/l in the feed solutions, D and n were constant. It was found that D and n were decreasing, when the concentration increase.

Different types of extraction isotherms were drawn, for different concentration of metal in the feed solutions. When the concentration of metal in the feed solution is increased, Curve of isotherm increases.

The cobalt that is loaded to the organic was stripped using 250 g H_2SO_4 /l solution and iron was stripped using 300 g HCl /l solution.

For different concentration of cobalt and iron in sulphate solution, cobalt and iron was extracted from aqueous phase to organic phase under the condition which equilibrium pH is 59.20 and the feed solution contains 2.89 g Co/l and 2.93 g Fe/l or for same solution the Co/Fe ratio is 0.98. The Cobalt and Iron that were loaded to the organic were stripped with 41.62 % efficiency for Cobalt and 69.9 % efficiency for Iron.

The separation of cobalt and iron that were carried out using Kelex 100, Cobalt Couldn't be separated from the Cobalt-Iron solutions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyada zengin cevher rezervlerinin azalması karşısında fakir ve flotasyona elverişli olmayan cevherlerin işlenmesi zorunlu hale gelmiştir. Pirometalurjik işlem kademelerinde, masrafların artması nedeniyle hidrometalurjik metotlar denenmekte ve giderek uygulama alanları genişlemektedir. Hidrometalurji alanında en başarılı atılım, metal değerlerini kazanmak üzere, solvent ekstraksiyon metodunun liç çözeltilerine uygulanması olmuştur.

Solvent ekstraksiyon uzun yıllardan beri analitik kimya alanında kullanılmasına rağmen, ancak yakın zamanda üretim metalurjisinde de önem kazanmıştır. Bu proses hakkındaki bugünkü bilgilerimizin hemen hemen çoğu analitik kimyadan türetilmiştir [1].

Romalılar, solvent olarak erimiş kurşun kullanarak, erimiş bakırdan altın ve gümüşü elde etmişlerdir. Solvent ekstraksiyon 1920 ve 1930'lerde petrokimya endüstrisinde ve petrol rafinasyonunda önemli bir uygulama alanı bulmuştur [2].

Devam eden çalışmaların çoğunda, demir dışı metallerin hidrometalurjik işlenmesinde temel proses olarak solvent ekstraksiyonun uygunluğu sonucuna varılmıştır.

Liç çözeltilerindeki değişik metal iyonlarının bir-birlerinden ayrılmasında ve saflaştırılmasında etkili bir adım olan solvent ekstraksiyon metodu ile, şu metalleri elde etmek mümkündür. Cu, U, Ni, Mo, V, Th, Rf, Hf, Zn, W, No, Bu, Co, Fe.

Solvent ekstraksiyon, çözeltiliye geçmiş metal iyonlarının uygun bir organik ekstraktan tarafından bağlanması ve yüklü ekstraktantın uygun reaktiflerle işlenmesiyle metal iyonlarının saf çözeltiler halinde kazanılması, işlemi olarak tanımlanabilir.

Bu proseste birbirine karışmayan biri organik diğeri sulu çözeltinin, birindeki metal değerleri ortamın pH değerine bağlı olarak diğeri geçebilir.

Şimdiye kadar atılmış olan ve atılan curuflarda da (tarihi Küre Curufları-Ergani reverber Curufları gibi) kobalt bulunmaktadır [3].

Kobalt, bakır ve diğer empüriteler, sülfürik asitli çözeltilerle sulu faza geçirileceği öngörüldüğü için bu çalışmada sulu fazda, kobalt ve demirin sülfatlı çözeltileri ele alınmıştır.

Deneyisel çalışmalarda Shell-jet A-1 seyrelticisi ile hazırlanan D2EHPA (di2-ethyl-hexyl phosphoric acid), Kelex 100 içeren solvent kullanılarak, değişik kobalt ve Demir Konsantrasyonu ve pH değerlerindeki besleme çözeltisinden farklı A/O (A=sulu faz, O:organik faz) oranlarında kobaltın ve demirin, önce sulu fazdan organik faza alınması öncelikle incelenmiştir.

Organik faza alınan kobalt ve demirin, asit konsantrasyonlarına bağlı olarak, tekrar sulu faza alınması (sıyırma işlemi) incelenmiştir.

Kobalt ve Demir sülfat içeren çözeltilere, D2EHPA ve Kelex 100 kullanılarak kobalt ve demirin, bu çözeltilerden selektif olarak ayrılması etüdü de yapılmıştır.

BÖLÜM 2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Solvent Ekstraksiyonda Tarifler

Solvent ekstraksiyon prosesinde kullanılan ekstraktant, metal iyonlarını besleme çözeltisinden metal kompleksleri şeklinde çıkarabilen organik bir reaktiftir.

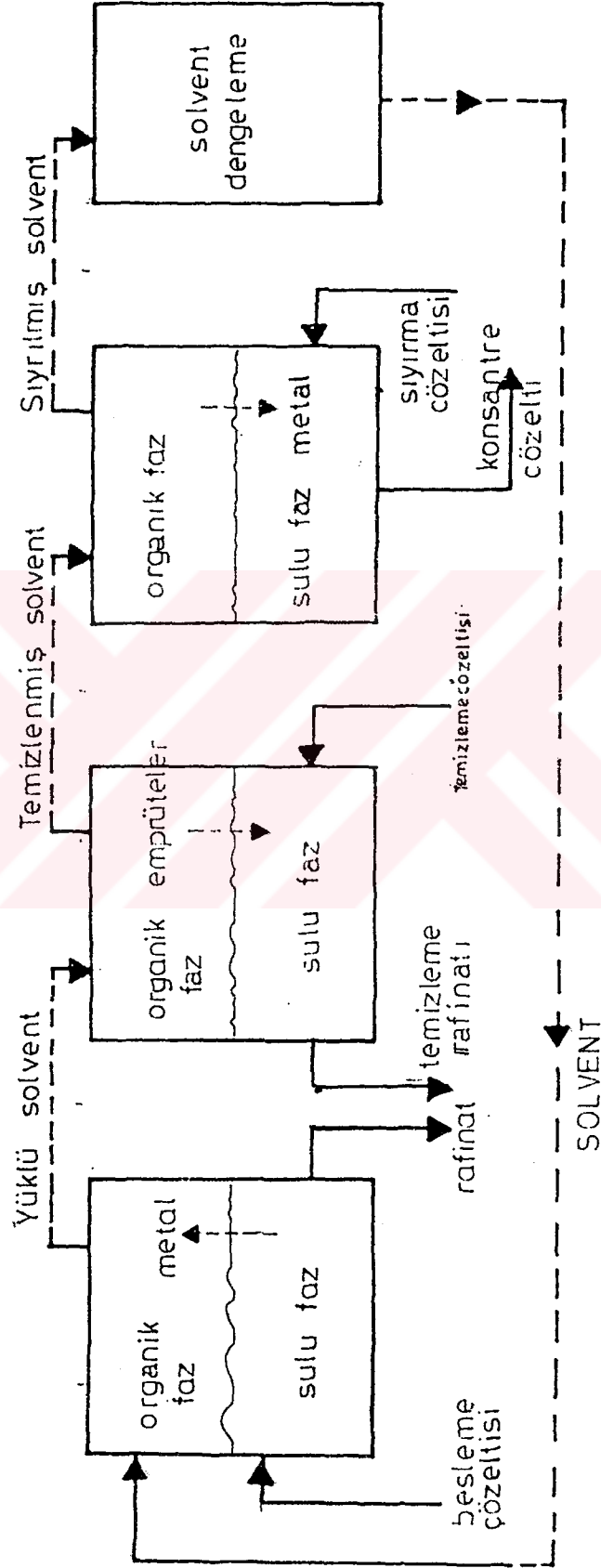
Ekstraktantlar, genellikle yeterli viskoziteyi sağlamaları için organik taşıyıcılarda (ör.Koresene) çözülürler.

İçerisinde belli bir miktarda ekstraktant bulunan organik, taşıyıcı ile karıştırılmış, yoğunluğu sulu fazdan az olan organik reaktiflere SOLVENT denir.

Genel bir solvent ekstraksiyon devresi Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Metal taşıyıcı, sulu besleme çözeltisi ve solvent, ters akım prensibine göre iki fazı birbirine karıştıran mikser'e beslenir. Bu adımda ilgili metal, sulu çözeltiden organik faza geçer.

Dinlendirmeden sonra fakirleşen sulu faz (RAFİNAT) ayrılır. Yüklenmiş solvent, yükleme safhasında birlikte ekstrakte edilmiş empüritelerin uzaklaştırılması için uygun bir sulu çözelti ile temizlendiği, temizleme kademesine gönderilir.

Temizlemeden sonra yüklü solvent fazındaki metal, üçüncü kademedeki uygun (genellikle asidik) bir sulu çözelti yardımıyla organik fazdan ayrılır. Sulu çözeltinin hacmi çok küçük tutularak, söz konusu metalin üretimi için metal iyonu konsantrasyonu çok yüksek olan sulu çözelti üretilir.



ŞEKİL: 2.1. Solvent Ekstraksiyon Akım Şeması

Sıyrılmış solvent, ekstraksiyon safhasına yeniden döner. Eğer gerekli ise ekstraksiyon safhasından sonra dengeleme işleminden geçirilir.

Tanımlanan, ekstraksiyon (yükleme), temizleme ve sıyırma safhalarının herbiri için birkaç karıştırıcı (mikser) gerekebilir [1].

2.2. Solvent Ekstraksiyonun Avantajları

a)- Düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde ekonomiktir. Kullanılan reaktiflerin maliyetleri yüksek olmasına rağmen organik kayıplarının az olması ve pH ayarlaması ile organiğinin rejenere edilmesi bu metodun ekonomik açıdan en büyük avantajıdır.

b)- Tesis, cevherin çıkarıldığı yerde kısa sürede kurulabilir ve rezervin bitmesi halinde az bir kayıpta bir başka yere nakledilebilir. Tesis malzemelerinin nakledilmesi ve konstrüksiyonu kolaydır.

c)- Cevherin bulunduğu yerde metal daha az masrafla satılabilir halde üretilir. Örnek olarak liç-Solvent ekstraksiyon-Elektroliz tesisinin kapalı devre çalıştırılmasıyla elektrolitik bakırın-izabe-elektrolitik arıtma yoluyla üretilmesine göre çok ucuza mal oluşu verilebilir.

d)- Liç-solvent ekstraksiyon-Elektroliz işlemleriyle metal kazanılırken çevre ve atmosfer kirlenmesi çok azdır [1].

2.3. Metodun Uygulanmasında İşlem Kademeleri

Genel olarak metali kazanmak için iki ayrı kademede işlem yapılır.

Birinci kademede, metal, sulu fazdan organik faza metal kompleksi olarak geçer. Bu kademe, ekstraksiyon

(yükleme) safhasıdır.

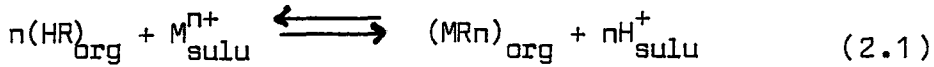
İkinci kademe, birincinin tersidir. Metal Organik fazdan sulu faza geçirilir. Bu kademe, sıyırma kademesi olarak anılır.

Prensip olarak metallerin solvent ekstraksiyonu ekstraksiyon ve sıyırma prosesleri arasında dengede bir değişimi gerektiren basit bir operasyondur [1].

2.3.1. Yükleme (Ekstraksiyon) Kademesi

Çözeltideki metal iyonunun pH faktörü ile organik taraftan absorbe edilmesi ve sonra yoğunluk farkı nedeniyle organik faz ile sulu fazın ayrılmasını kapsar. Yüklemeden önce kaba olarak fazlar 8 kısa sürede ayrılır. Fazlarda kalmış çok ince organik taneciklerin (damlacıkların) ayrılması uzun sürer. Organik kaybının temeli bu ince damlacıklar olduğu için fazların iyi ayrılmalarına dikkat etmek gerekir.

Liç çözeltisi ile gelen ve kolayca çökmeyen taneciklerin ayrılmayı güçleştirdikleri bilinmektedir. Bazen şlam organikle sıvının ara yüzeyine toplanır bu durumda temizlenmesi gerekir. Ara yüzeyde yüzey gerilimi fazlaysa ayrılma hızı yüksek olur. Fazlar arası yoğunluk farkı az ise, ve vizkosite yüksekse ayrılma güçleşir. Metal iyonu alınmış rafinat sirküle ettirilir. Yüklü organik sıyırma bölümüne gider. Yüklemede oluşan reaksiyon;



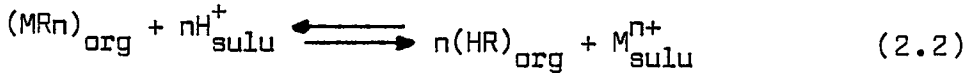
(sulu = sulu faz)

(org = Organik faz)

2.3.2. Sıyırma (Stripping) Kademesi

Yükleme safhasından gelen yüklü organikten metal değerleri kazanılırken organığın rejenere olması şeklinde işlem yapılır.

Yüklü organik, H^+ konsantrasyonu çok yüksek yani pH'ı çok düşük bir sıyırma çözeltilisi ile karıştırılır. Metal iyonu organikten sıyırma çözeltilisine geçer. Oluşan reaksiyon yükleme de olanın tam tersidir.



Eğer organik faz birden fazla metal iyonu ile yüklenmiş ise sıyırma işlemi selektif olarak yapılır.

2.4. Ekstraktantlar

2.4.1. Ekstraktantlarda Aranılan Özellikler

- 1)- Bazı metal iyonlarını tercihli olarak alabilmelidirler.
- 2)- Metal değerlerini bünyelerine alabilme kapasiteleri yüksek olmalıdır.
- 3)- Adsorbe ettikleri metal iyonlarını kolaylıkla geri verebilmelidir. (Sıyırma kolay olmalıdır).
- 4)- Sulu ortamdan, fiziksel olarak kolayca ayrılabilir. Bunun için yoğunluğu sudan farklı olmalı, viskozitesi düşük olmalıdır.
- 5)- Emniyet bakımından yanıcı olmamalıdır.
- 6)- Kolay temizlenebilmelidirler.
- 7)- Ucuz olmalıdırlar.

2.4.2. Ekstraktantların Sınıflandırılması

Ekstraktantlar genellikle üç sınıfta toplanırlar.

- 1)- Bileşik Oluşumunu İçerenler
 - a- Asidik ekstraktantlar (D2EHPA, Hostarex 216, Cyanex 272...)
 - b- Şelat ekstraktantlar (Lix, Kelex)
- 2)- İyon birleşmesini sağlayanlar
- 3)- Metal iyonunun çözünmesini sağlayanlar [1-2].

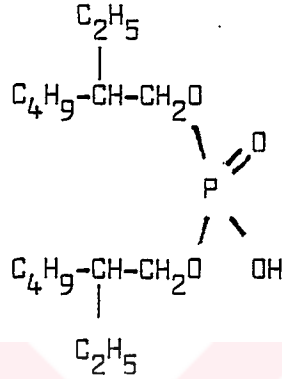
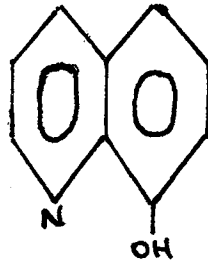
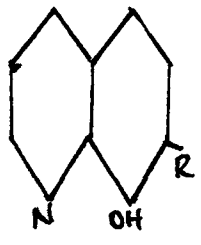
Ticari olarak kullanılan en yaygın şelat türü solvent Kelex dir. (Bu çalışmada asidik türü ekstraktant olan D2EHPA, kobalt'a karşı olan çok yüksek selektivitesi nedeniyle seçilmiştir).

Kelex 100 (8-hydroxyquinoline) teknik kalitede bir solvent'tir. Kelex 100 ile metallerin ekstraksiyon sırası, pH, 0 ile 6 arasındaki denge pH 'sı için şu şekildedir, $Cu(II) > Fe(II) > Ni(II) > Zn(II) > Co(II) > Fe(II) > Mn(II) > Mg(II) > Ca(II)$ dir.

Solvent ekstraksiyon prosesinde D2EHPA kullanmanın bazı avantajları, kimyasal kararlılık, genellikle iyi ekstraksiyon kinetiği, iyi yükleme ve sıyırma karakterleri, sulu fazda kolay çözünürlülük ve bazı metallerin ekstraksiyonunda değişkenlik'tir.

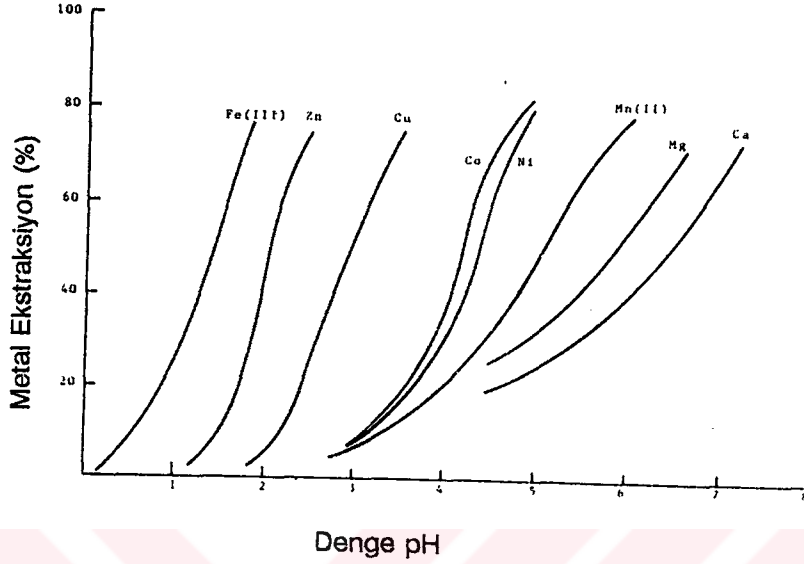
Kobalt ve demir ekstraksiyonu için kullanılan Kelex 100 ve D2EHPA ekstraktantlarının, kimyasal formülleri ve üretici firmaları Tablo 2.1'de verilmiştir.

TABLO 2.1. Kobalt ve Demir Ekstraksiyonu İçin D2EHPA ve Kelex Ekstraktantlarının Yapısı ve Tanımı [1]

Ticari Adı	D2EHPA	KELEX	
Cinsi	Di(2-ethylhexyl)	B-Alkyl-8Hydroxy quinoline	
		 8-Quinolinol	 R=dodecenyl
Üreticisi	Mobil	Henkel	

Denge pH'sının bir fonksiyonu olarak sülfatlı bir sistemden D2EHPA ile metallerin ekstraksiyonu Şekil 2.2' de gösterilmiştir.

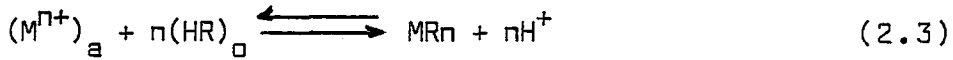
$pH_{1/2}$ 'nin fonksiyonu olarak D2EHPA ile sülfatlı çözeltilerden metallerin ekstraksiyon sırası; $Fe^{3+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Mn^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$.



ŞEKİL 2.2. Sülfatlı Çözeltilerden D2EHPA ile Bazı Metallerin Ekstraksiyonu [1]

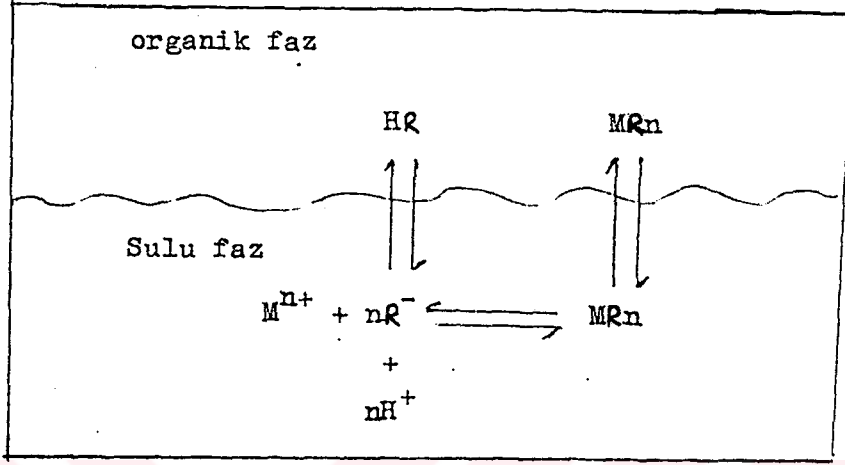
2.4.3. Bileşik Oluşumunu İçeren Sistemlerin İncelenmesi

Bir metal iyonu ile (M^{n+}) bir ekstraktantın (HR) ekstraksiyonunu gösteren en basit denklem.



şeklindedir. (2.3) nolu denklem tarafından tanımlanan bu sistem 2.3'de gösterilmiştir.

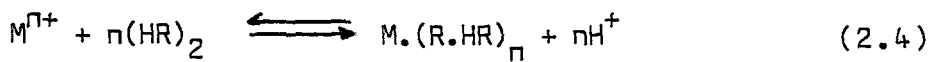
(2.3) nolu denkleme göre, bir metalin ekstraksiyonu, sulu fazın pH dengesine bağlıdır. Bu yüzden pH azaldığında, (Hidrojen iyonu konsantrasyonu arttığında) metal ekstraksiyonu, denge sola dönünceye kadar azalır. Tam tersine pH arttığında ise organik fazda metal ekstraksiyonu artar.



ŞEKİL 2.3. Bir Metalin Solvent Ekstraksiyonunda Sulu-Organik Faz Arasındaki Denge

Büyük çaptaki uygulamalarda yüksek miktarlarda metal ekstraksiyonuna karşılık olarak, büyük miktarlarda hidrojen iyonu üretilir. Bu yüzden solvente daha fazla metal yüklemeyi sağlamak için üretilen hidrojen iyonunun nötralle edilmesi şarttır.

Metal ekstraksiyonunda ekstraktant olarak D2EHPA kullanıldığında, sulu fazda, metal iyon konsantrasyonuna bağlı olarak iki tip D2EHPA türevi kullanılır. Bunlar, Polimerik ve Dimerik bileşik oluşturan D2EHPA türleridir. Düşük metal yüklemede (Dimerik D2EHPA) metal ekstraksiyonu (2.1) nolu denkleme göre oluşur.



Yüksek metal yüklemede ise (Polimerik D2EHPA) (2.3) nolu denkleme göre metal ekstraksiyonu meydana gelir.

2.4.4. Bileşik Oluşumunu İçeren Sistemleri Etkileyen Faktörler

Sulu ve Organik faz arasındaki bir metalin analiz yoluyla saptanan konsantrasyon oranı, dağılım katsayısı (D) olarak bilinir.

$$D = \frac{\text{Organik Fazdaki Metalin Konsantrasyonu}}{\text{Sulu Fazdaki Metalin Konsantrasyonu}}$$

Bu, çok basit, birimsiz ilişki, tüm solvent ekstraksiyon çalışmalarının temelidir.

D'nin hesaplanması sırasında gözönünde bulundurulması gereken şartlar şunlardır.

- 1- İki fazın karıştırılması sırasında hacim değişimi olmamalıdır.
- 2- Üçüncü faz oluşmamalıdır.
- 3- Kabuk oluşmamalıdır.

Bu durumdan birinin veya daha fazlasının varolması D'nin saptanmasında hatalı sonucun doğmasına yol açar.

Metal iyon konsantrasyonu, D değerini etkileyebilir. Solvent fazda ekstrakte edilen komplekslerin polimerlerinin etkisi, D'yi de etkileyebilir.

(2.3) nolu denklemin denge sabiti yazılarak,

$$K_D = \frac{(MR_n) \cdot [H^+]^n}{(M^{n+}) \cdot (HR)^n} \quad (2.5)$$

$$KD = D \cdot \left(\frac{[H^+]^n}{[HR]^n} \right) \quad D = KD \left(\frac{[HR]^n}{[H^+]^n} \right) \quad (2.6)$$

eşitlikleri türetilebilir.

Bu eşitliklere göre; deneysel olarak saptanan ekstraksiyon katsayısı D, reaksiyon sabiti, solvent fazındaki ekstraktant konsantrasyonunun n'inci kuvveti, ile doğru orantılı; sulu fazdaki hidrojen iyonu konsantrasyonunun n'inci kuvveti ile ters orantılıdır.

Yani solvent fazındaki ekstraktantın konsantrasyonu arttığında ve sulu fazdaki hidrojen iyonu konsantrasyonu azaldığından ekstrakte olan metal miktarı artacaktır. Ve dolayısıyla ekstraksiyon katsayısı da (D) yükselecektir.

Ekstraktantın konsantrasyonunun yeterli derecede yüksek olduğu koşulları içeren durumlarda denklem (2.6) daha da basitleştirilebilir.

Böylece (HR) bir sabit olarak dikkate alınabilir. Eğer bu sabit KD sabitini de içerirse;

$$K = KD \cdot (HR)^n$$
$$D = \frac{K}{(H^+)^n} \quad \text{olur.} \quad (2.7)$$

Bu koşullar altında D yalnızca $(H^+)^n$ 'in bir fonksiyonudur. pH'in artışı ile organik faza alınan metal miktarı artsa bile bu artış söz konusu metalin hidroliz olacağı pH değerine kadar mümkün olacaktır. Söz konusu metal hidroliz değerinin üzerinde çözeltide stabil değildir.

2.5. Seyrelticiler

SX'de solventin hazırlanmasında, aşağıdaki nedenlerle seyreltici kullanılır:

1- Ekstraktantın viskozitesi azaltmak;

Solvent ekstraksiyonun ticari uygulamasında ekstraktantların çoğu viskoz sıvılardır ve bu haliyle kullanıma uygun değildir.

2- Ekstraktantların, sulu fazda emülsiyon teşekkülünü önlemek.

Solvent sistemlerinde kullanılan ekstraktantların birçoğunun yüzeyleri aktiftir ve yüksek karıştırma hızlarında emülsiyon oluşur.

3- Seyreltici, solventin dağılma ve birleşme olayını kolaylaştırmak.

Ekstraktantlar yüksek yüzey gerilimine sahipler. Seyreltici ile yüzey gerilimi düşürülür.

Kullanılan seyrelticinin kimyasal ve fiziksel etkileri SX'i doğrudan etkilediğinden, uygun seyreltici seçimi, ekstraktant'ın seçimi kadar önemlidir.

Genellikle petrokimya şirketlerinde üretilen bu seyrelticilerde aranan genel özellikler;

- a)- Ekstraktantı tamamen çözülebilmesi
- b)- Ekstrakte edilen, metalle üçüncü faz oluşturmaması
- c)- Düşük buharlaşma ve yüksek alev alma sıcaklığına sahip olması
- d)- Sulu fazda çözünmesi
- e)- Çok düşük bir yüzey gerilimine sahip olması
- f)- Ucuz ve kolay bulunabilmesidir.

Genel olarak seyrelticiler, aromatik ve alifatik türü kimyasal bileşiklerdir. Genellikle aromatik ürünler alifatiklerden daha yüksek özgül ağırlığa sahiptirler. Bu sebeple solventin dispersiyon ve birleşme özelliğini bozarlar. Örneğin, solventin yüksek metal yükleme değerinde, yüklü organik ile sulu faz arasındaki özgül ağırlık farkı azalmaktadır. Solventin yoğunluğu genellikle, ekstraktant konsantrasyonunun artışı ile artar. Bu nedenle seyreltinin yoğunluğu çok önemli bir faktör olarak gözönünde tutulmalıdır.

2.6. Ekstraksiyon Katsayısı

Ekstraksiyon katsayısı D, solventin herhangi bir metali ne ölçüde bağlayacağını bir ifadesidir.

Bölüm 2.4.3'de tanımlandığı gibi D, sulu ve organik fazlardaki metal konsantrasyonuna, pH'ya, sıcaklığa, ekstraktant konsantrasyonuna ve faz oranlarına bağlı bir değerdir.

Dağılım oranı aynı zamanda organik faza alınan metalin ekstraksiyon veriminin de bir ölçüsüdür. Bu oranı kullanarak aşağıdaki ifadeye göre ekstraksiyon verimini hesaplamak mümkündür [3].

$$n = \frac{100.D}{D + \frac{A}{O}} \quad (2.8)$$

n = Ekstraksiyon Verimi (%)

D = Dağılım Oranı

A = Sulu Fazın Hacmi

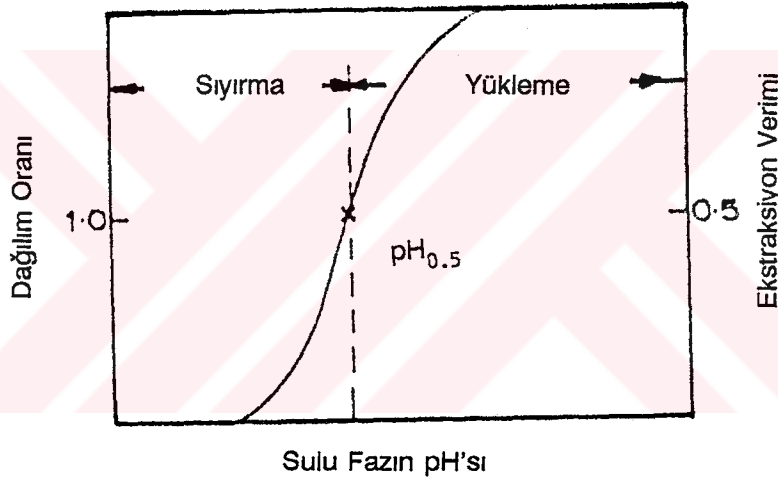
O = Organik Fazın Hacmi

Ekstraksiyon katsayısı, solvent ekstraksiyon çalışmalarında çok kullanılan bir parametredir. Solvent ekstraksiyonda diğer parametrelerle (yükleme kapasitesi, pH,

vb.) kullanıldığında solvent ekstraksiyonun tanımlanmasında temel kriterdir.

Şelat yapısında, dağılım oranı ve ekstraksiyon veriminin pH ile ilişkisi Şekil 2.4'de gösterilmiştir [5].

$D = 1$ ve n 'nin 0.5 olduğu pH değerine, $pH_{0.5}$ değeri denir. Eğrinin değişim noktasında $D=1$ 'dir. $pH_{0.5}$ 'den büyük pH değerlerinde, ekstraksiyon, $pH_{0.5}$ 'den küçük pH değerlerinde sıyırma oluşur.



ŞEKİL 2.4. Şelat Yapısında Metal Ekstraksiyonu İçin Dağılım Oranı Üzerine pH'nın Etkisi

Belli bir ekstraktant için iki metal farklı $pH_{0.5}$ değerlerini gösterirse selektif ekstraksiyon (selektif ayırım) gerçekleştirilebilir.

Bir çözeltideki metal iyonunun selektif olarak, organik faza geçip geçemeyecekleri SF (Selektivite Faktörü) katsayısından belirlenir.

$$SF = \frac{DA}{DB} \quad (2.9)$$

Burada DA ve DB, A ve B metallerinin ekstraksiyon katsayılarıdır. Birden büyük ayırım faktörü bu iki metalin ayrılabilirliğini gösterir. Fakat, genellikle bu veriler, ayırımın kolaylığını veya gerekli olan kademe sayısını vermemektedir.

Örneğin; kobalt ve nikeli içeren ve pH=6 olan sulu fazdan, ekstraktan olarak DZEHPA kullanılarak, kobaltın ekstraksiyonu için selektivite faktörü yaklaşık 1,6 dır [3].

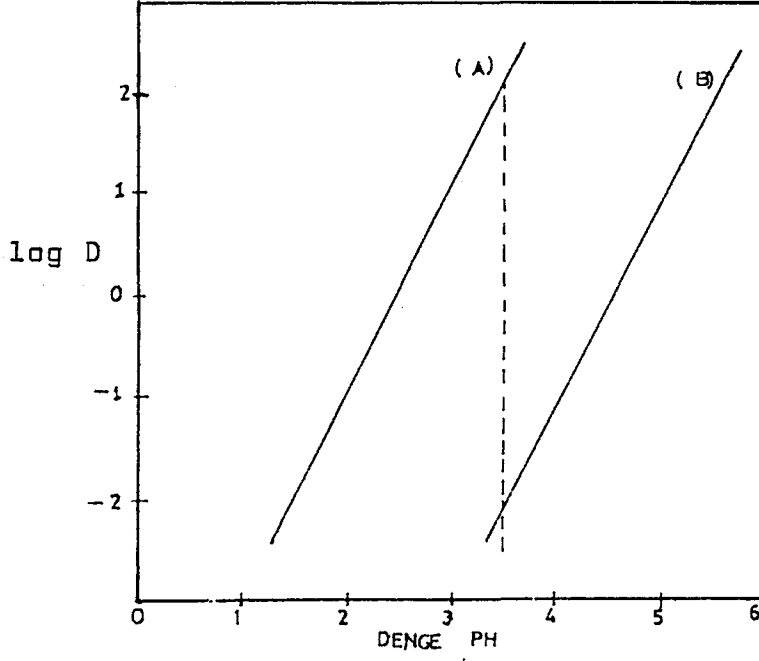
Aynı oksidasyon durumuna sahip olan iki metal iyonu, belli bir pH değerinde;

Örneğin; A için LogD=-2, B için LogD=+2 değeri veriliyorsa bu iki metal iyonundan pratik olarak B'yi, organiğe almadan sadece A'yı organiğe alarak ayırmak mümkündür. Bu koşullarda B'nin organik fazda A'ya göre konsantrasyon oranını 10^{-4} 'dür (Şekil 2.5).

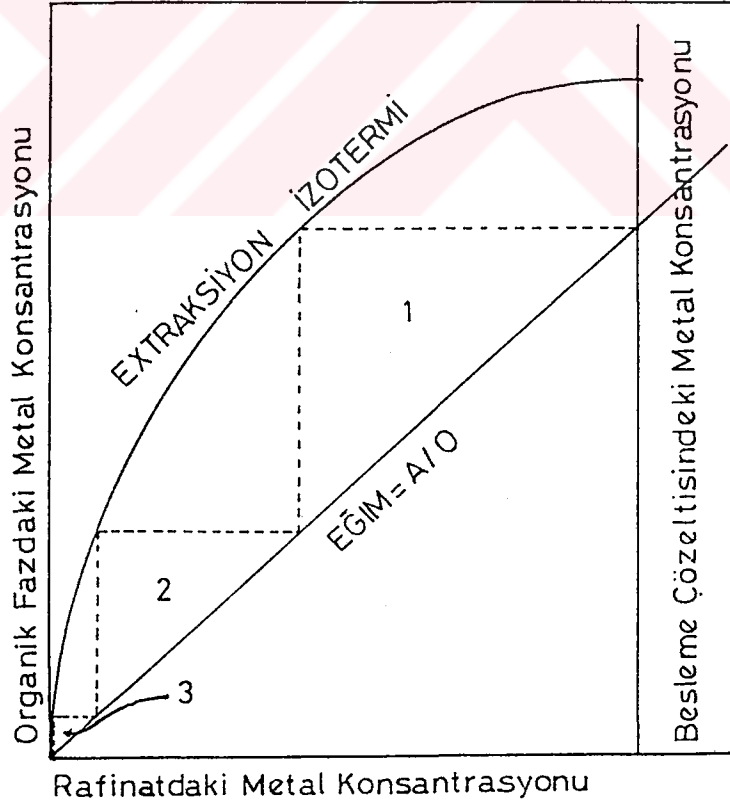
Bütün diğer koşullar sabit olduğu zaman bile sulu fazdaki metal oranlarındaki küçük değişiklikler, ayırım faktörlerinde önemli etkiler yaratabilir.

2.7. McCabe-Thiele Diyagramı

Mccabe-Thiele diyagramı, bir metal ekstraksiyon sistemi için gerekli olan ters akım devrelerinin sayısının hesaplanmasında kullanılır. Şekil 2.5'de McCabe-Thiele diyagramının örneği gösterilmiştir.



ŞEKİL 2.5. Tek Bir Kademedeki İki Metalin Ayrılması İçin Denge pH'sı.



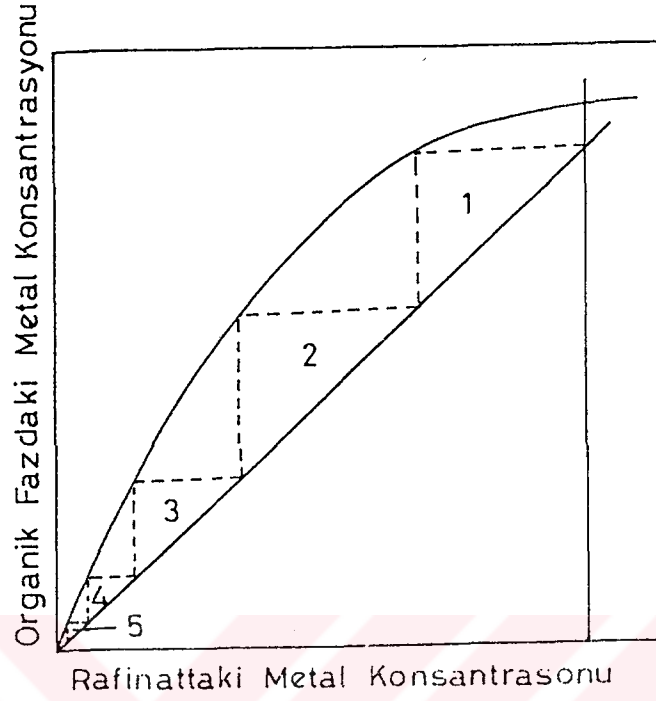
ŞEKİL 2.6. Bir Metalin Ekstraksiyonu İçin McCabe-Thiele Diyagramı.

Mccabe-Thiele diyagramlarına göre kademe sayısı belirlenmeden önce ekstraksiyon izotermi çizilir. X eksenine besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonu y eksenine paralel olarak dikey bir çizgi çekilerek işaretlenir. Grafikselsel olarak, sistemin kütle dengesini temsil eden operasyon doğrusu çizilir. Bu doğrunun eğimi, sulu faz/organik faz (A/O) oranına eşittir. Bu doğru herhangi bir ekstraksiyon devresindeki durumu temsil eder. Organik fazda metal konsantrasyonundaki artma, faz oranı ile çarpılan sulu fazdaki metal konsantrasyonundaki azalmaya eşittir. Operasyon doğrusu, orijinden geçmeyebilir. Bu ekstraksiyon izoterminin şekline veya rafinatta kalmasını arzu edilen metal konsantrasyonuna bağlıdır. Son olarak teorik ekstraksiyon devrelerini temsil eden çizgiler çizilir.

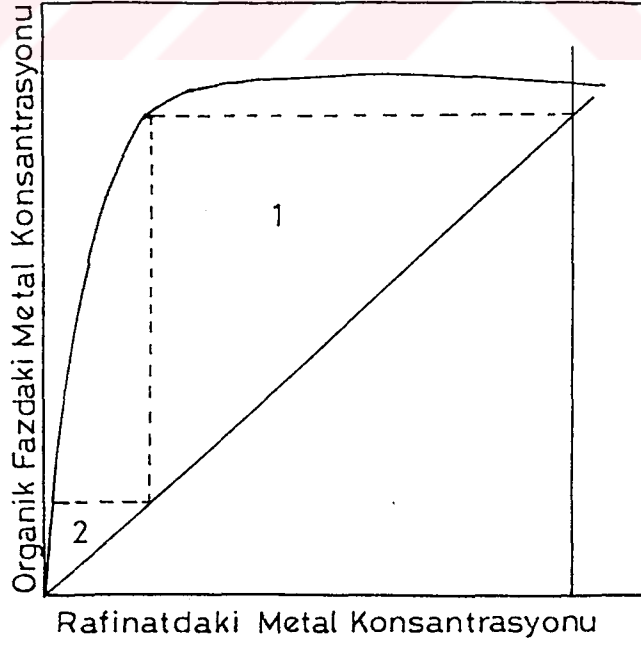
Besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunu temsil eden dikey çizgi ile operasyon doğrusunun kesiştiği noktadan ekstraksiyon izotermini kesen yatay bir çizgi çekilir. Bu kesişme noktasından operasyon doğrusunu kesecek şekilde bir dikey çizgi inilir. Bu çizgi ilk ekstraksiyon devresinin koşullarını belirler.

Benzer işlemlere çözeltide arzu edilen son konsantrasyon değerlerine ulaşınca kadar devam edilir. Elde edilen merdiven basamağının sayısından anlaşılacağı üzere, kademe sayısının artması ile sulu çözeltideki metal konsantrasyonu azalır. Organik fazdaki metal konsantrasyonu artar [3].

Ekstraksiyon izoterminin şekline bağlı olarak değişik noktalardan diyagramlar çizilir.



ŞEKİL 2.7. I. Tip McCabe-Thiele Diyagramı(Yükleme)



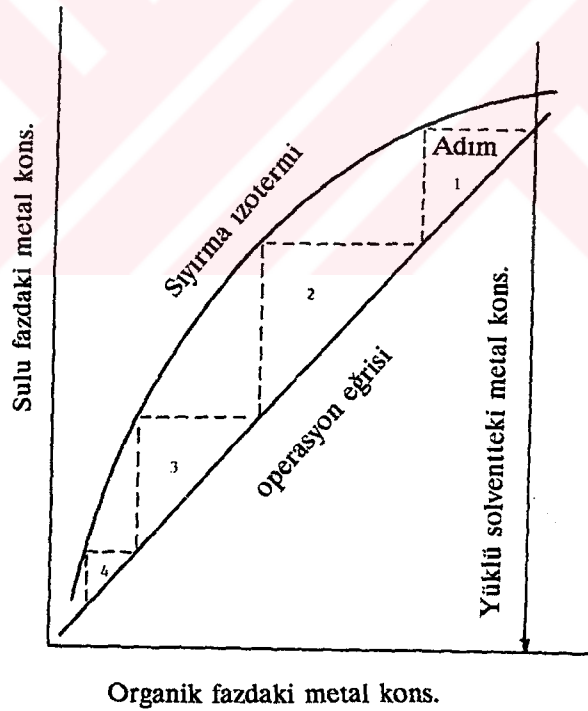
ŞEKİL 2.8. II. Tip McCabe-Thiele Diyagramı(Yükleme)

I. Tip ekstraksiyon izotermi, çok kademeli bir ekstraksiyon kademesini göstermektedir.

II. Tip ekstraksiyon izotermi ise minimum sayıda teorik ekstraksiyon kademesini göstermektedir.

Mccabe-Thiele diyagramları, yüklü bir solvent'ten bir metali sıyırmak için gerekli teorik adım sayısını belirlemek içinde oluşturulur.

Şekil 2.9'de yüklü solvent'ten bir metalin sıyrılmasına ait Mccabe-Thiele diyagramı gösterilmiştir [1,4].

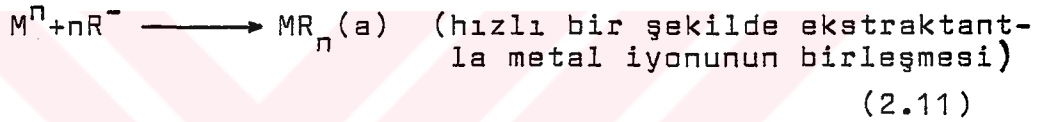
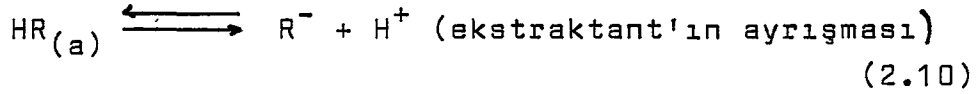
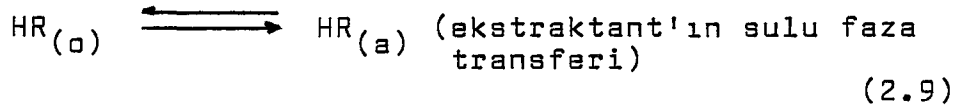


ŞEKİL 2.9. Yüklü Bir Solvent'in Sıyırma Mccabe-Thiele Diyagramı

2.8. Solvent Ekstraksiyon İşleminin Kimyası

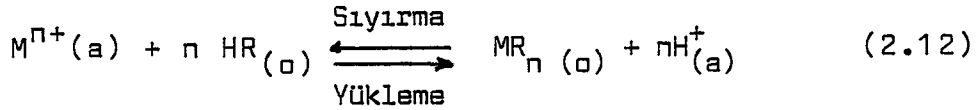
Bölüm 2.4.2.'de belirtildiği gibi, ekstraktantlar 3 gruba ayrılır. Bunlardan;

Asit ekstraktantlar, metal iyonu ile bir veya daha fazla hidrojen iyonunun yer değiştirmesine imkan sağlar. Bu işlemdeki reaksiyon adımları;



(a=sulu faz O= organik faz) şeklindedir.

HR ekstraktantı ve MR_n metal kompleks'i, tercihli olarak organik faz içinde çözünürse, yukarıdaki denge, basit olarak şu şekilde yazılır;



Organik ve sulu faz arasındaki metalin dağılım oranı; kütle dengesi kanunundan hesaplanır.

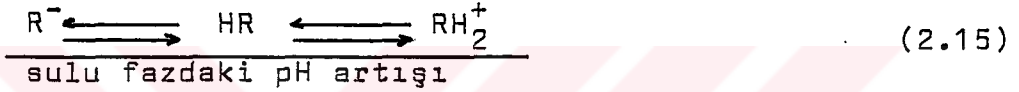
$$D = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}]_a} = KD \cdot [HR]_o^n \cdot [H^+]_a^{-n} \quad (2.13)$$

D'nin logaritması alınır; dağılım oranı, pH ve ekstraktant konsantrasyonu arasında basit ilişki aşağıdaki gibidir.

$$\text{Log}(D) = \text{Log}(KD) + n\text{pH} + n\log[\text{HR}]_0 \quad (2.14)$$

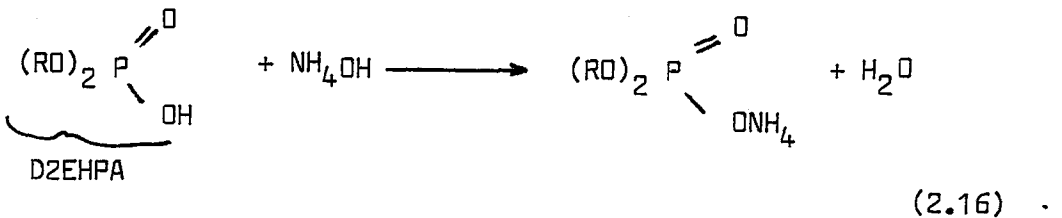
Farklı KD değerlerinde, iki metal karışımından, diğ-
ğinin en az ekstraksi ile daha az KD değerleri için bir
metalin tamamen ekstra olmasına olanak sağlamak için pH
ayarlanır. Sıyırma işlemi (Organik fazdan, sulu faza me-
talin geri ekstra edilmesi), D'yi büyük oranda azaltmak
için, çok asidik sıyırma çözeltilisi ile gerçekleştirilir.

Şelat ekstraktantlar, sık sık amphoterik davranışlar
gösterir, yüksek pH'da katyon olarak bulunurlar [2].

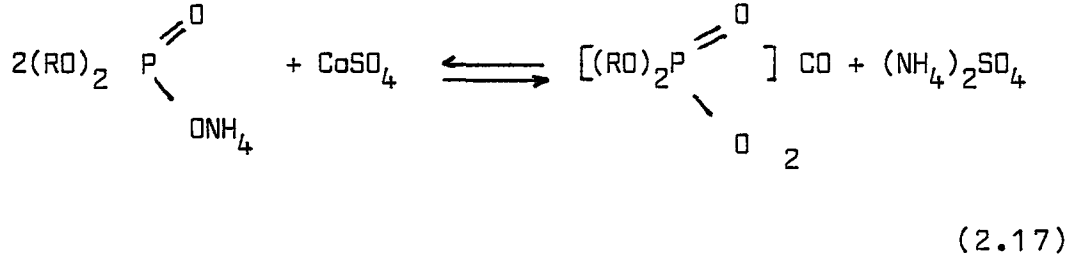


Kobaltın ekstraksiyonu için sıvı-iyon değiştirici
ekstraktant olarak D2EHPA kullanıldığında; kobalt katyonu
solventin hidrojen iyonu ile yer değiştirir [6].

D2EHPA kullanılarak kobalt'ın ekstraksiyonu sırasın-
da, hidrojen iyonları solvent'ten ayrılır. Maksimum ko-
balt ekstraksiyonu için pH değeri 5-6'dır. (Şekil 2.2);
Kobalt ekstrakte olurken sulu fazın oldukça asidik hale
gelmesi yüzünden denge pH'sı sabit kalmamaktadır. 1 mol
D2EHPA, maksimum 0.5 mol kobalt'ı ekstrakte eder ve 1 mol
hidrojen iyonu açığa bırakır. pH değerini sabit tutmak
(maksimum kobalt ekstraksiyonu için) D2EHPA solventi amon-
yum hidroksit ile dengelenir. Bu işlem, aşağıda gösterildi-
ği gibi gerçekleşir.

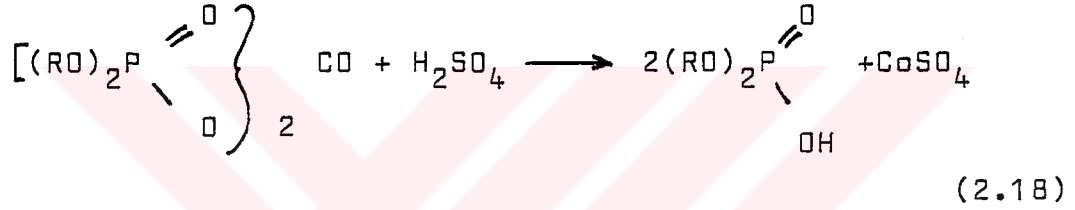


Kobalt'ın Ekstraksiyonu;



Benzer denklem, Fe^{2+} 'in ekstraksiyonu içinde yazılabilir.

Kobalt'ın Sıyrılması;



Sıyrılan solvent, daha sonra amonyumhidroksitle (eşitlik(2.16)) dengelenir ve tekrar ekstrakte edilir [6].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalarda, sülfatlı çözeltilerde birarada bulunan Kobalt ve Demirin Solvent ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, selektif olarak ayrılması amaçlanmıştır. Ekstraktant olarak D2EHPA(Mobil) ve Kelex 100 (Schering) kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda öncelikle, sülfat şeklindeki Kobaltın D2EHPA ve Kelex 100 ile sulu fazdan, organik faza geçitli parametreler denenerak alınması incelenmiştir. Organik faza alınan Kobalt ve Demir'in sıyırma şartları incelenmiştir. D2EHPA ve Kelex 100 için Kobalt ve Demirin optimum şartları sağlandıktan sonra, Kobalt ve Demirin sülfatlı çözeltilerden selektif olarak ayrılması incelenmiştir. Ayrıca D2EHPA ve Kelex 100'ün Kobalt ve Demir için uygun birer ekstraktant olup olmadığının karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda incelenen parametreler:

- pH
- Besleme çözeltisindeki kobalt ve demir konsantrasyonu,
- A/O oranı
- Sıyırma şartları
- Co-Fe ayırım şartları

3.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz, Alet ve Malzemeler

Deneysel çalışmalar sırasında, ekstraktant D2EHPA (Mobil) ve Kelex 100 (Schering), seyreltici olarak özellikleri

Tablo 3.1'de verilen Shell Jet A-1 kullanılmıştır. Kimyasal maddeler (CoSO_4 , FeSO_4), Asit (H_2SO_4 , HCl) ve Amonyak Merck kalitesindedir. Transfer edici madde Nonylphenol ise Henkel ürünüdür. Sulu ve organik fazları karıştırma ve ayırmada 250 ml'lik ayırma hunileri kullanılmıştır. Diğer cam eşyalar, standart laboratuvar malzemeleridir.

Çözeltilerin kimyasal analizleri, Atomik absorpsiyon spektrofotometre (Perkin Elmer-1100B) cihazında yapılmıştır. pH ölçümlerinde Schott CG 840 metreden, karıştırma-larda, Jahnke-Kenkel HS 500 çalkalayıcısı ve İKA motordan yararlanılmıştır.

TABLO 3.1. Shell Jet A-1'in Özellikleri [3]

ÖZELLİKLER	SONUÇ
Toplam Asidite mg/KOH g	0.0007
Hacimce % Aromatikler	0.60
Hacimce % olefin	0.80
Su, çöken ve asılı madde	Yok
Başlangıç kaynama noktası °C	170
Son kaynama noktası °C	249
Parlama noktası °C	49
Yoğunluk (15°C) kg/l	790.6
Donma noktası °C	-57.2

3.3. Deneylerin Yapılışı

Merck kalitesindeki $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzları gerekli miktarlarda tartılır. Tartılan tuz, 50 ml'lik balonjöje'de saf su ile çözündürülür. Böylece deneyde kullanılacak Besleme çözeltisi hazırlanmış olur. Çalkalama deneyinin yapılacağı 250 ml'lik ayırma hunisine, ekstraktant (% 20 D2EHPA, Kellex 100 + % 10 Nonylphenol) ve seyreltici ile hazırlanan, 50 ml'lik solvent konur. Hazırlanan besleme çözeltisinin pH'sı NH_4OH ile ayarlanır. PH'sı ayarlanan çözelti, ayırma hunisine konur. Çalkalayıcı

veya mekanik karıştırıcı yardımıyla solvent ve çözelti karıştırılır.

Bütün deneysel çalışmalarda;

Sıcaklık : Ortam sıcaklığı (18-25°C)

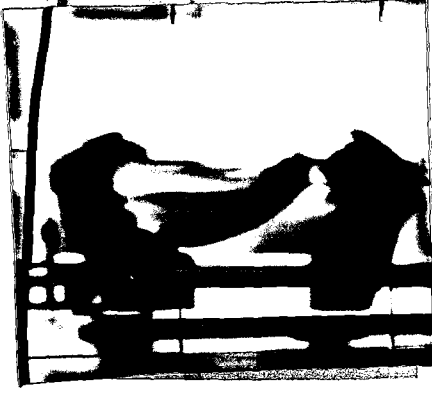
Çalkalama süresi : 15 dakika

Çalkalama devri : 125 Hub/min (Şekil 3.1)

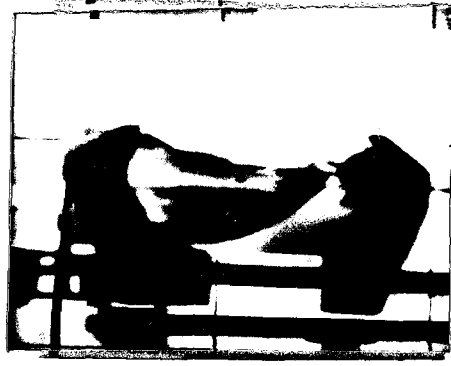
Dinlendirme süresi: 10 dakika

olarak alınmıştır. Mekanik karıştırma hızı 100-600 dev/dak. arasında seçilmiştir.

Şekil 3.1'de çeşitli devirlerde oluşan laminar ve türbülans çalkalama şekli gösterilmiştir. Türbülans çalkalama 125 Hub/min elde edilmiştir. Bundan sonraki deneylerde çalkalama devri 125 Hub/min seçilmiştir. Çalkalama veya karıştırma tamamlandıktan sonra organik fazla sulu fazın yoğunluk farkından dolayı ayrılmasını sağlamak için dinlenme yapılmıştır. Daha sonra organik fazla, sulu faz ayrımı gerçekleştirilir. Konsantrasyon, verim gibi hesaplamaların tümü sulu çözeltideki başlangıç ve sonuç metal analizlerine göre yapılmıştır. Kullanılan deney düzeneği Şekil 3.2'dedir.



a) 50 Hub/min



b) 75 Hub/min



c) 100 Hub/min

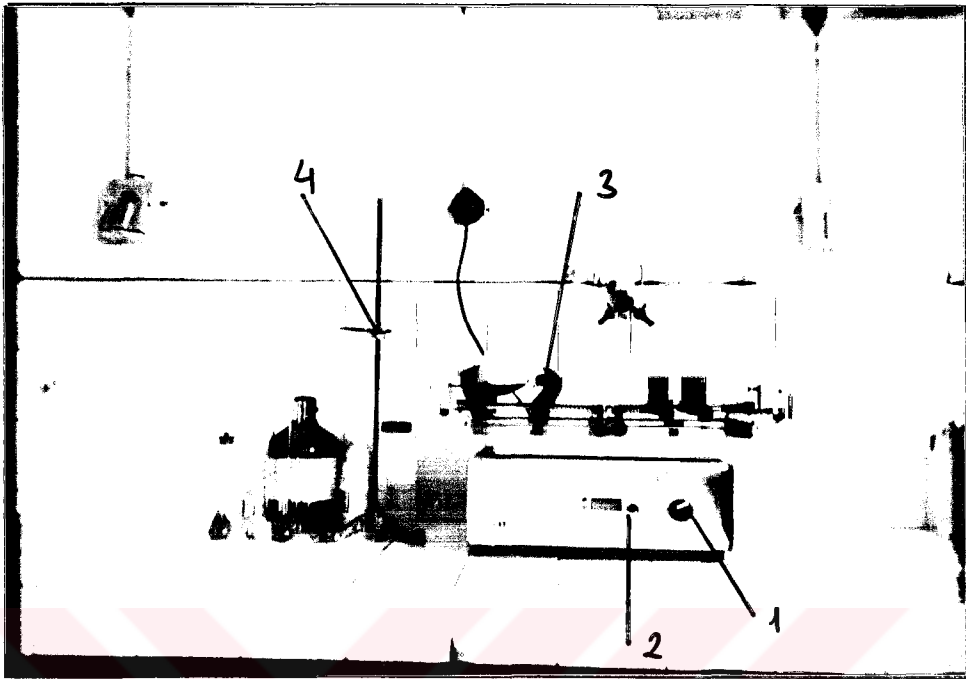


d) 125 Hub/min



e) 150 Hub/min

ŞEKİL 3.1. Çalkalama Devir Sayısının Türbülans Oluşumuna Etkisi



BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. D2EHPA-Shell Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltiler den Kobalt ve Demirin Organik Faza Alınması

4.1.1. Kobalt ve Demirin Ekstraksiyonunda Denge pH'sının Dağılım Katsayısı (D) ve Verim (n) Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bölüm 1.8'de açıklandığı gibi D2EHPA ile kobaltın ekstraksiyonunda, kobaltın organikle reaksiyonu sonucu, denge pH'sı çok düşük seviyelere inmektedir. Bu nedenle yapılan, deneylerde, denge pH'sını 5-6'ya dengelemek için 50 ml hacimsel olarak % 20 D2EHPA içeren Shell jet A-1 solventi, değişik miktarlarda NH_4OH 'la dengelenmiştir. Dengelenmiş solvent ile konsantrasyonu ve pH'sı belirli 50 ml'lik besleme çözeltisi çalkalanmıştır. Dinlendirilerek fazların ayırma sağlandıktan sonra, sulu fazın (rafinatın) pH'sı ve Co analizi yapılmıştır. Tablo 4.1'de deneyde Co için elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

TABLO 4.1. NH_4OH Miktarının Denge pH'sı D ve n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA 1.99 gr Co/l Başlangıç pH'sı 4, Oda Sıcaklığı, A/o=1)

NH_4OH g/l	Denge pH	Rafinattaki Co^{2+} g/l	Organikteki Co^{2+} g/l	D	n (%)
50	6.22	0.00925	1.99	215	99.5
40	5.95	0.00625	1.993	319	99.7
30	4.90	0.1562	1.843	11.8	92.15
20	4.25	0.229	1.77	7.7	88.5
10	3.26	1.084	0.914	0.84	45.7

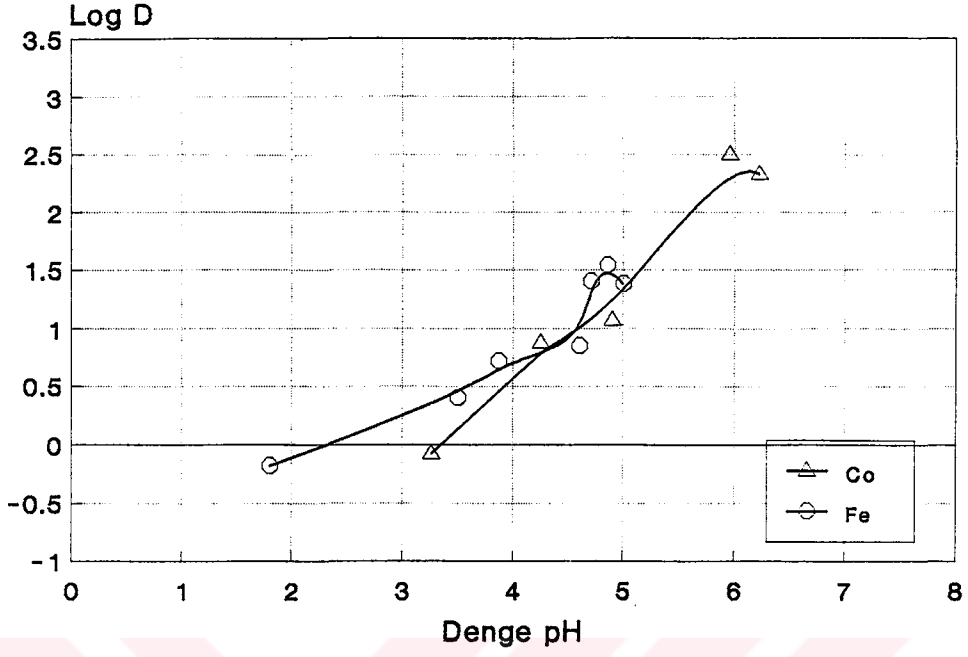
Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, kobalt'ın D2EHPA ile ekstraksiyonunda en iyi sonucu veren NH_4OH miktarı 40 g/l'dir. Bundan sonraki D2EHPA ile yapılan deneylerde solvent, 40 g $\text{NH}_4\text{OH}/\text{l}$ 'la dengelendi.

40 g/l NH_4OH 'la dengelenen % 20 D2EHPA içeren shell jet A-1 solventi ile 1.98 g Fe/l içeren besleme gözeltisi kullanılarak aynı parametrelerde yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4.2'de dir.

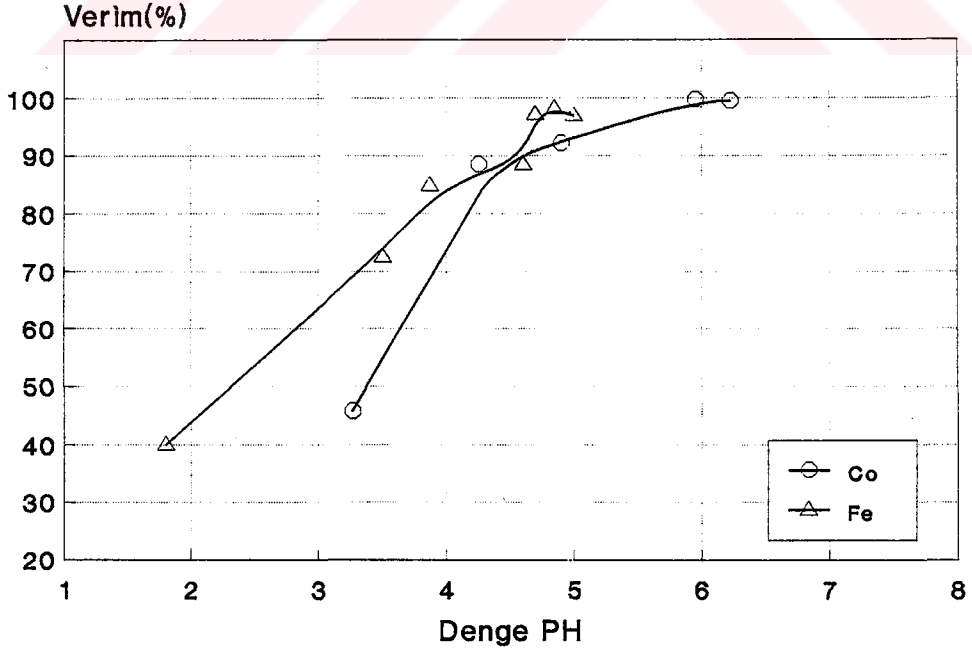
TABLO 4.2. Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, 1.98 Fe/l, Oda Sıcaklığı)

Başlangıç pH	Denge pH	Rafinattaki Fe^{2+} g/l	Organikteki Fe^{2+} g/l	D	n (%)
1.02	1.80	1.208	0.792	0.66	40
2.08	3.50	0.564	1.435	2.54	72.5
2.48	3.87	0.318	1.680	5.25	84.85
3.06	4.60	0.246	1.752	7.12	88.5
3.51	4.70	0.075	1.923	25.64	97.15
4.00	4.85	0.055	1.943	34.70	98.16
4.46	5.00	0.080	1.919	24.00	96.95

Bu iki tablodan yararlanarak çizilen Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'den görüleceği gibi denge pH'sının Co ve Fe'in D ve n oranları üzerinde önemli etkisi vardır. Denge pH'sının artışı ile Kobalt ve Demirin Ekstraksiyonu artmaktadır. Kobalti için maksimum ekstraksiyon denge pH'sı 5.95 Demir için 4.85 olarak ölçülmüştür.



ŞEKİL 4.1. Kobalt ve Demirin Ekstraksiyonunda Denge pH'sı Üzerine D'nin Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, 1.98 g Fe/l, 1.99 g Co/L, Oda Sıcaklığı)



ŞEKİL 4.2. Denge pH'sının n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA-, A/o=1, Oda Sıcaklığı (1.98g Fe/l 1.99 g Co/l)

4.1.2. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonunun D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu deneylerde, besleme çözeltisindeki kobalt ve demir konsantrasyonundaki değişimin, D ve n üzerindeki etkisi incelenmiştir. Değişik kobalt konsantrasyonlarında ve başlangıç pH'ları 4 olan besleme çözeltileri, % 20 D2EHPA -shell jet A-1 solventi ile yapılan deneylerin kobalt için ölçülen sonuçları Tablo 4.3'de dir.

TABLO 4.3. Besleme Çözeltisindeki Kobalt Konsantrasyonunun D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, Başlangıç pH'sı 4, Oda Sıcaklığı)

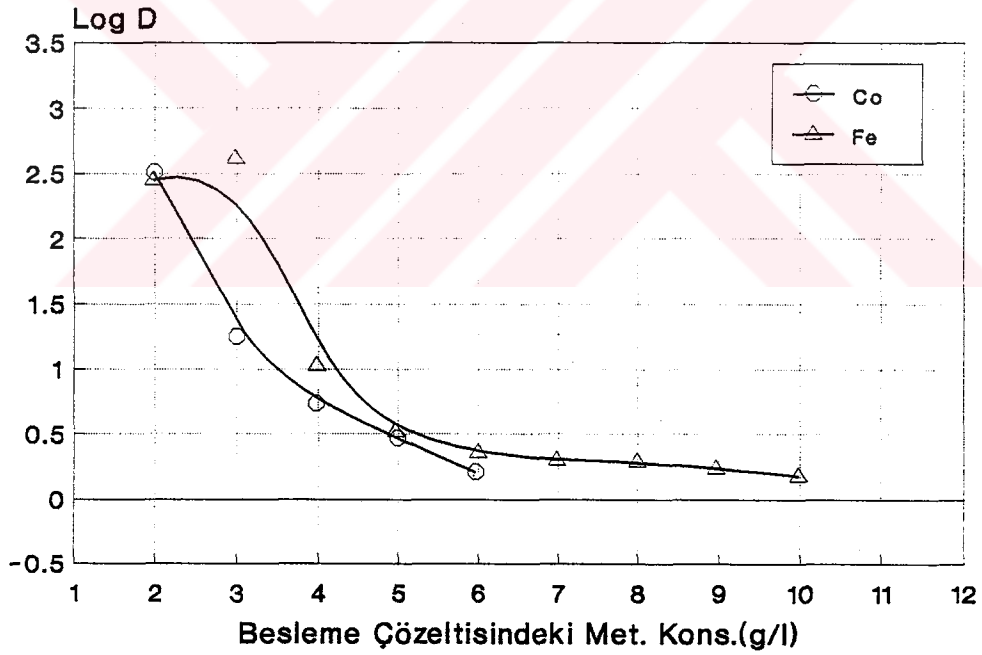
Besleme Çöz. Kons. Co^{2+} (g/l)	Denge pH	Rafinattaki Co^{2+} Kons (g/l)	Organikteki Co^{2+} Kons. (g/l)	D	n (%)
1.98	5.95	0.006	1.974	329	99.7
2.99	5.80	0.159	2.831	17.8	94.66
3.97	4.30	0.624	3.346	5.36	84.30
4.98	4.05	1.245	3.735	3.00	75.00
5.96	3.86	2.256	3.704	1.64	62.15

Yine değişik demir konsantrasyonlarında ve başlangıç pH'ları 4 olan besleme çözeltileri ile % 20 D2EHPA shell jet A-1 solventi kullanılarak aynı parametrelerde yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4.4 'de dir.

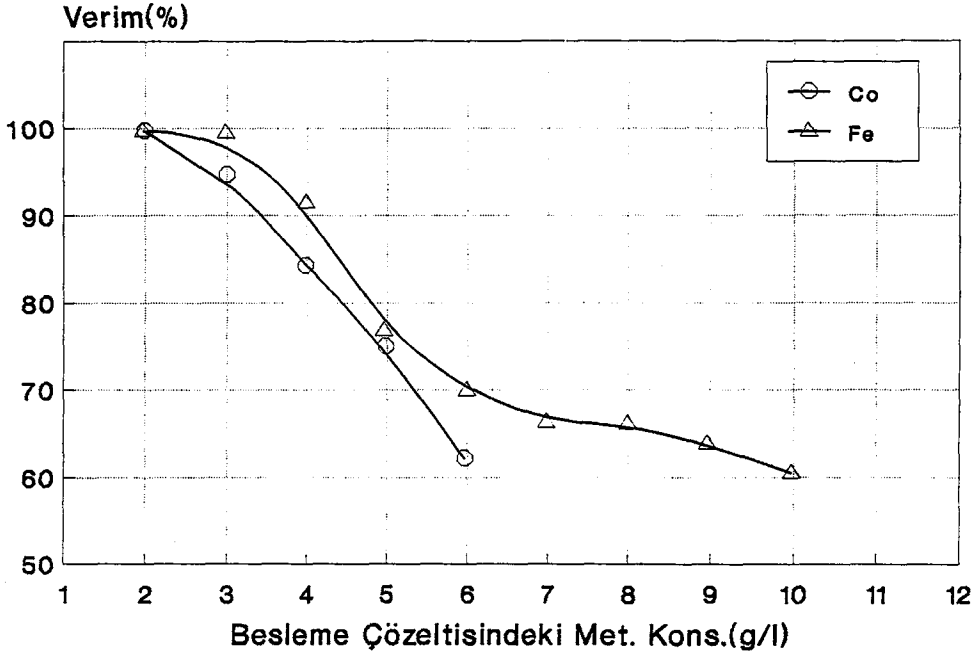
Bu tablolardan yararlanılarak çizilen Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'den görüleceği gibi besleme çözeltilerindeki kobalt ve demir konsantrasyonu arttıkça D ve n azalmaktadır. Çıkan diğer bir sonuç ise D2EHPA ile ekstrakte edilen demir miktarının, kobalta göre daha fazla olmasıdır.

TABLO 4.4. Besleme Çözeltisindeki Demir Konsantrasyonunun D ve n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH'sı 4)

Besleme Çöz.Kons. Fe^{2+} (g/l)	Denge pH	Rafinattaki Fe^{2+} (g/l)	Organikteki Fe^{2+} (g/l)	D	n (%)
1.97	4.85	0.007	1.963	280.5	99.68
3.98	4.20	0.007	2.963	423	99.44
3.98	2.85	0.339	3.641	10.74	91.50
4.96	2.70	1.15	3.81	3.31	76.80
5.99	2.60	1.803	4.187	2.32	69.91
6.98	2.62	2.354	4.626	1.96	66.28
7.99	2.66	2.707	5.283	1.95	66.12
8.96	2.80	3.237	5.723	1.76	63.88
9.97	2.87	3.939	6.031	1.53	60.50



ŞEKİL 4.3. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonunun D Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH'sı 4)



ŞEKİL 4.4. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonunun n Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, A/o=1, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH=4)

4.1.3. Sulu Çözelti/Organik Faz Oranının D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi

4.1.2 bölümünde Co için en yüksek n değerini veren 1.98 g Co/l konsantrasyonu, başlangıç pH'sı 4 olan besleme çözeltisi ile % 20 D2EHPA-shell jet A-1 solventi değişik A/O oranlarında çalkalanmıştır. Dinlendirmeden sonra sulu fazın (rafinatın) pH'sı ölçülmüş ve Co analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'de dir.

Yine 4.1.2. bölümdeki sonuçlardan elde edilen, konsantrasyonu 1.97 g Fe/l ve başlangıç pH'sı 4 olan besleme çözeltisi ve % 20 D2EHPA sheel jet A-1 solventi ile değişik A/O oranlarında yapılan deneylerde elde edilen ölçüm değerleri Tablo 4.6'da dir.

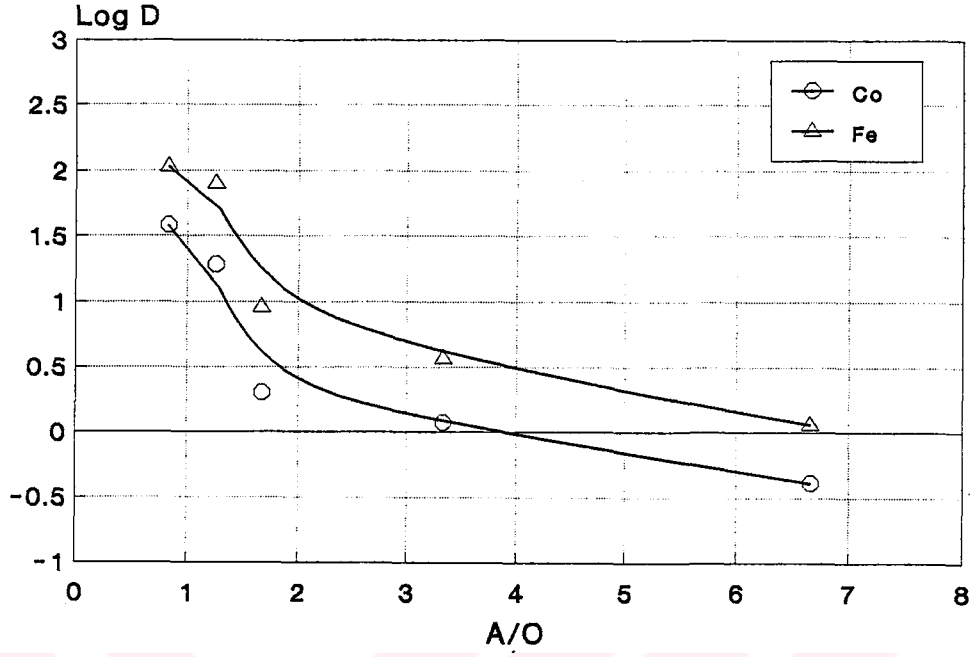
TABLO 4.5. A/O Oranının D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 D2EHPA, Başlangıç pH=4, Oda Sıcaklığı, 1.98 g Co/l)

A/O	Denge pH	Rafinattaki Co ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Co ²⁺ Kons. (g/l)	D	n (%)
50/60	5.90	0.05	1.930	38.6	97.50
50/40	5.65	0.099	1.881	19	95.00
50/30	4.35	0.654	1.326	2.03	67.00
50/15	4.10	0.901	1.079	1.19	54.50
50/7.5	3.40	1.416	0.564	0.40	28.50

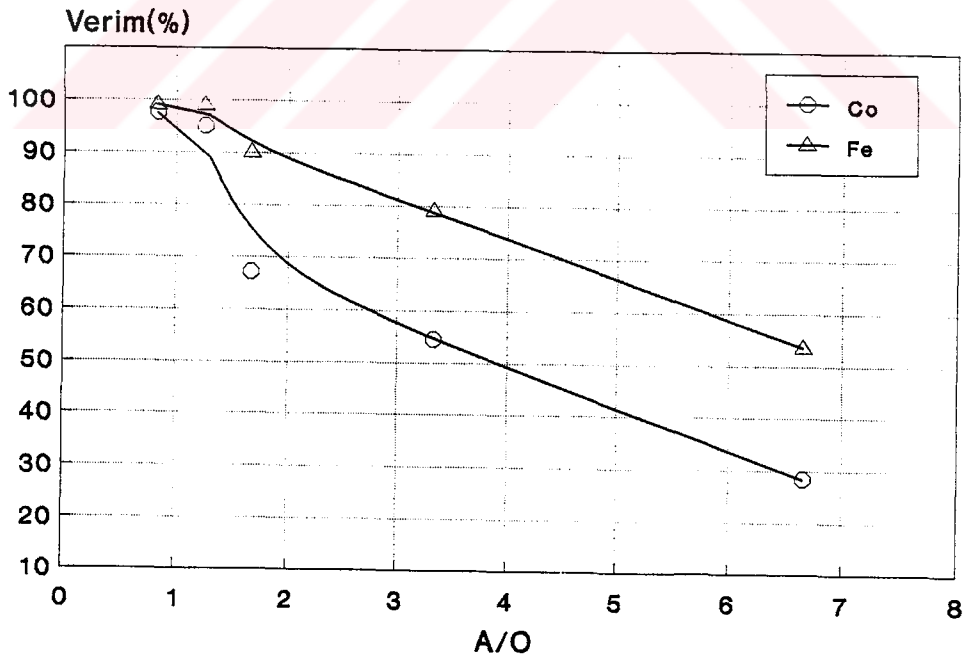
TABLO 4.6. A/O Oranının D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 D2EHPA, Başlangıç pH=4, Oda Sıcaklığı, 1.97 g Fe/l)

A/O	Denge pH	Rafinattaki Co ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Co ²⁺ Kons. (g/l)	D	n (%)
50/60	4.90	0.018	1.952	108.4	99.10
50/40	4.92	0.020	1.950	97.5	98.98
50/30	4.15	0.194	1.776	9.15	90.17
50/15	4.02	0.412	1.558	3.78	79.08
50/7.5	3.85	0.915	1.055	1.15	53.55

Şekil 4.5 ve 4.6'da görüleceği gibi A/O oranı arttıkça, D ve n düşmektedir. A/O oranının en küçük olduğu durumda D en yüksektir. Aynı miktardaki D2EHPA, demiri, kobalta göre daha fazla ekstrakte etmektedir.



ŞEKİL 4.5. A/O Oranının D Üzerine Etkisi (% 20 D2EHPA, Başlangıç pH=4, Oda Sıcaklığı, 1.97 g Fe/l, 1.98 g Co/l)



ŞEKİL 4.6. A/O Oranının n Üzerine Etkisi (%20 D2EHPA, Başlangıç pH=4, Oda Sıcaklığı, 1.97g Fe/l, 1.98 g Co/l)

4.2. Kelex 100-Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt'ın ve Demir'in Organik Faza Alınması

4.2.1. Kelex 100-Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözelti-lerden Co ve Fe'in Ekstraksiyonunda Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu grub deneyler, 50 şer ml'lik, % 20 Kelex 100 içeren shell jet-A-1 solventi ve 1.88 g Co/l içeren, değişik pH'lardaki besleme çözeltisi 15 dakika süre ile çalkalanmıştır. Faz ayrımı gerçekleştirilerek, sulu fazın (rafinatın) pH ölçümünden sonra sulu faza Co ve Fe analizleri yapılmıştır. Tablo 4.7'de Co için elde edilen deney sonuçları verilmiştir.

TABLO 4.7. Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisi
(% 20 Kelex 100, A/O=1, Oda Sıcaklığı, 1.88 gCo/l)

Başlangıç pH	Denge pH	Rafinattaki Co ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Co ²⁺ Kons. (g/l)	D	n (%)
7.02	2.50	1.35	0.53	0.39	28.19
7.48	3.05	1.07	0.81	0.75	43.08
8.09	2.80	0.92	0.96	1.04	51.06
8.54	2.65	0.85	1.03	1.21	54.78
8.96	2.30	1.22	0.66	0.54	35.10

Tablo 4.7'de görüleceği gibi yükleme sonunda sulu çözeltinin (Rafinatın) pH'sı 2.5-3'e kadar düşmektedir. Bu da yükleme verimini düşürmektedir. Bu sonuçlardan hareketle max n oranını sağlamak, uygun denge pH'sını elde etmek ve solvent sisteminin yükleme-sıyırma karakteristiklerini geliştirmek için Kelex 100 ile birlikte çeşitli Alkol ve phenol'ler gibi ara transfer ajanları kullanılmıştır [7].

Nonylphenol ve Isodecanol (Henkel) ara transfer ajan olarak kullanılan maddelerdir. Isodecanol'la yapılan deneylerde, yükleme verimi artmasına rağmen, sıyırma veriminin % 1'in altında kaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle Kelex 100 ile birlikte Nonylphenol kullanılmıştır.

Hacimsel olarak % 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol içeren shell jet A-1 solventi ile 1.98 g Co/l içeren ve değişik pH'lardaki besleme çözeltisinden yapılan yükleme deneylerinin Co için sonuçları Tablo 4.8'de dir.

TABLO 4.8. Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol, A/o=1, 1.98 g Co/l, Oda Sıcaklığı)

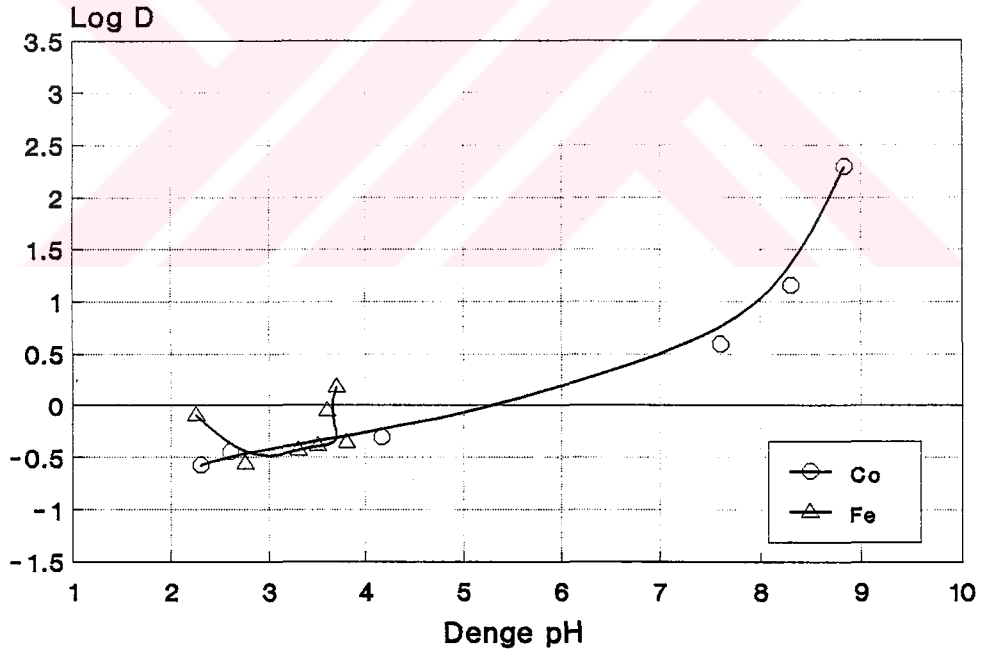
Başlangıç pH	Denge pH	Rafinattaki Co ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Co ²⁺ Kons. (g/l)	D	n (%)
7.05	2.30	1.57	0.41	0.26	21.00
7.56	2.60	1.46	0.52	0.35	26.30
8.03	4.16	1.33	0.65	0.48	33.02
8.45	7.60	0.40	1.58	3.95	79.70
9.08	8.30	0.13	1.85	14.23	93.75
9.55	8.83	0.01	1.97	19.7	99.50

Aynı solvent ile 1.97 g Fe/l içeren ve değişik pH'lar daki besleme çözeltisi ile yapılan deneylerde yükleme sonrası elde edilen deney sonuçları ise Tablo 4.9'da dir.

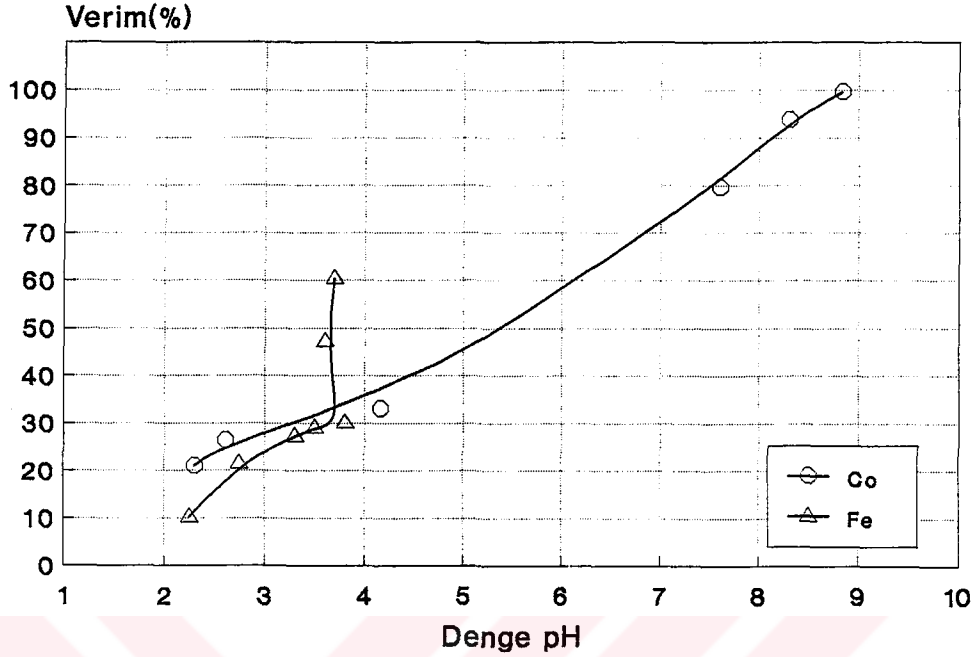
8 pH'den sonra yapılan yükleme işlemlerinde, organik ve sulu faz ayrımının gerçekleşmediği ve organığın sulu faz içinde süspansiyon halinde kaldığı tespit edilmiştir.

TABLO 4.9. Denge pH'sının D ve n Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol, A/o=1, 1.97 g Fe/l, Oda Sıcaklığı)

Başlangıç pH	Denge pH	Rafinattaki Fe ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Fe ²⁺ Kons. (g/l)	D	n (%)
2.05	2.25	1.768	0.202	0.11	10.25
3.02	2.75	1.547	0.423	0.27	21.50
4.01	3.30	1.434	0.536	0.37	27.25
5.10	3.50	1.399	0.571	0.40	29.00
6.08	3.80	1.377	0.593	0.43	30.15
7.05	3.60	1.040	0.930	0.89	47.25
8.00	3.70	0.780	1.190	1.52	60.50



ŞEKİL 4.7. Denge pH'sının D Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol A/o=1, 1.97 g Fe/l, 1.98 g Co/l, Oda Sıcaklığı)



ŞEKİL 4.8. Denge pH'sının n Üzerine Etkisi
(% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol,
A/o=1, 1.97 g Fe/l, 1.98 g Co/l,
Oda Sıcaklığı)

Bu tablolardan yararlanılarak çizilen Şekil 4.8'den görüleceği gibi, Kelex 100 kullanılarak yapılan ekstraksiyonda Co'nun % 99.50'lik yükleme verimi için denge pH'sı 8.83'dir. Yine aynı şekilde görüldüğü gibi Kelex 100 ile Fe max. % 60.50 oranında yüklenebilmektedir.

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi denge pH'sı arttıkça log D değeri artmaktadır. Fe için önce azalış gösteriyor, daha sonra artıyor. Co için bu artış daha fazladır.

4.2.2. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonun D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu deneylerde besleme çözeltisindeki kobalt ve demir konsantrasyonundaki değişimin D ve n üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneyler sırasında kobalt konsantrasyonları

farklı ve başlangıç pH'ları 9.5 olan besleme çözeltileri, % 20 Kelex 100 + %10 Nonylphenol-shell jet A-1 solventi ile çalkalandıktan sonra faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Sulu fazın (rafinatın) pH'sı ölçülmüş ve Co analizi yapılmıştır. Sonuçlar tablo 4.10'da dır.

TABLO 4.10. Besleme Çözeltisindeki Kobalt Konsantrasyonunun D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 Kelex 100 + %10 Nonylphenol, A/a=1, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH=9.5)

Besleme Çöz.Kons. Co ²⁺ g/l	Denge pH	Rafinattaki Co ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Co ²⁺ Kons. (g/l)	D	n (%)
1.98	8.86	0.01	1.970	197	99.50
2.97	8.75	0.011	2.959	269	99.66
3.96	8.82	0.01	3.950	395	99.75
4.99	8.88	0.01	4.980	498	99.80
5.98	8.72	0.021	5.959	283	99.66
6.94	8.72	0.017	6.923	407	99.76
7.97	8.95	0.02	7.950	397	99.76
8.96	8.91	0.02	8.940	447	99.78
9.98	8.97	0.028	9.952	355	99.72
10.96	9.22	0.033	10.927	331	99.70
11.98	9.26	0.032	11.948	373	99.74
12.97	9.18	0.051	12.918	253	99.60
13.96	9.02	0.402	13.557	33.72	97.12
14.95	8.70	1.468	13.481	9.18	90.18
15.98	8.50	2.478	13.502	5.44	84.5

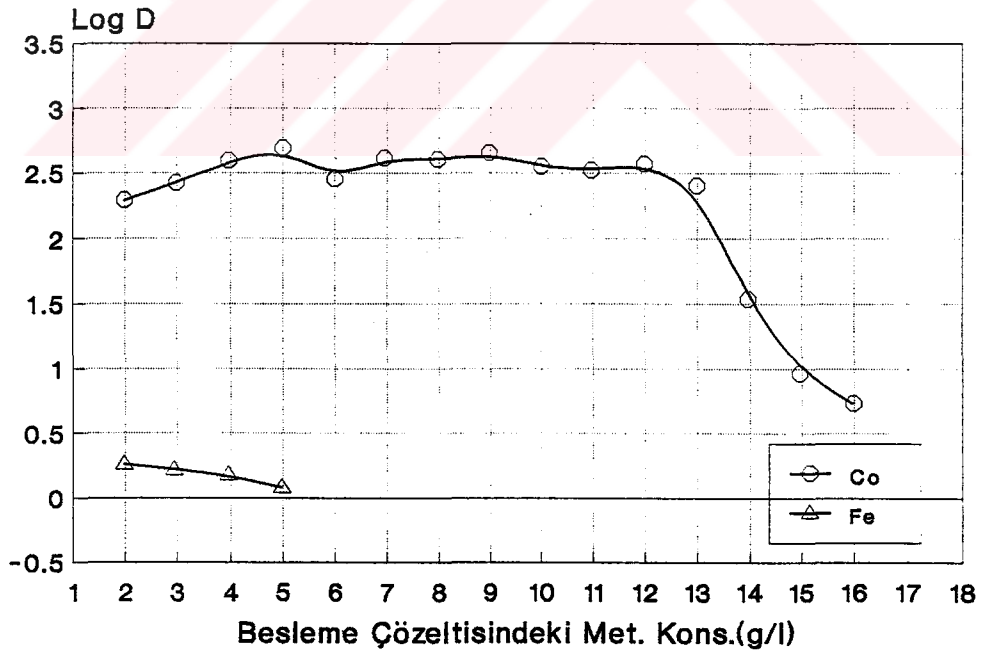
Yine, demir konsantrasyonları farklı ve başlangıç pH'ları 8 olan besleme çözeltileri ile aynı şartlarda yapılan deneylerin sonuçları ise Tablo 4.11'de dir.

Şekil 4.9 ve 4.10'dan görüleceği gibi, Kelex 100 ile yapılan ekstraksiyonda, besleme çözeltisindeki demer konsantrasyonu arttıkça D ve n düşmektedir. Buna karşılık, besleme çözeltisindeki kobalt konsantrasyonu arttıkça, yükleme verimi 12 g Co/l kadar değişmemektedir. Co için D katsayılarının besleme çözeltisindeki başlangıç

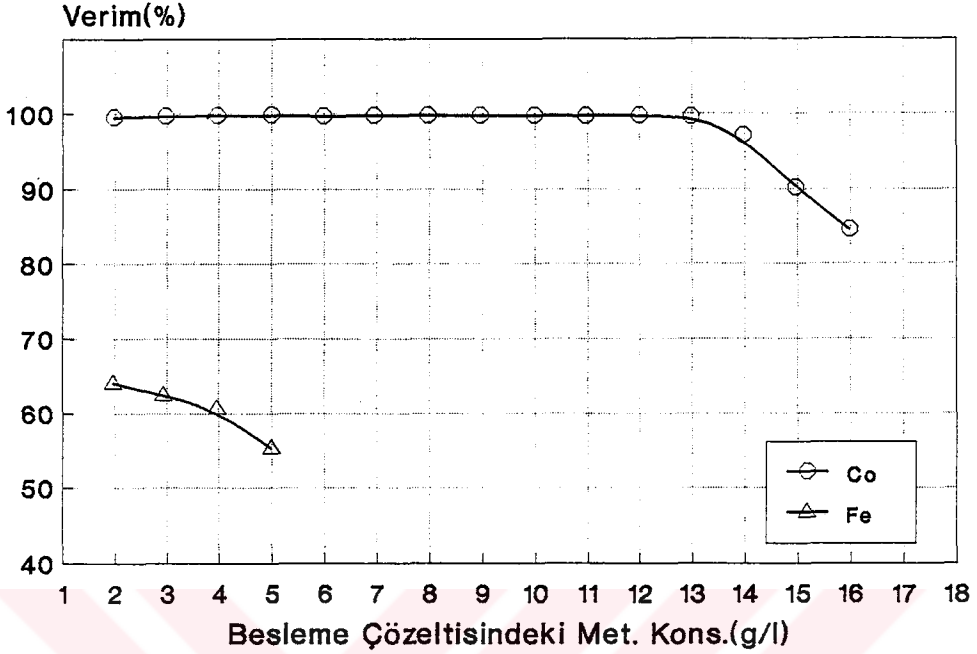
konsantrasyonuna göre değişimi 2-9 g Co/l arasında 200-500 arasındadır. 9 g Co/l'den sonra organiğe Co yüklenmesi konsantrasyon olarak artarken, D değerleri 370-5 mertebesine kadar düşmektedir.

TABLO 4.11. Besleme Çözeltisindeki Demir Konsantrasyonunun D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20 Kelex 100 +%10 Nonylphenol, A/o=1, Başlangıç pH=8, Oda Sıcaklığı)

Besleme Çöz.Kons.	Denge pH	Rafinattaki Fe ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Fe ²⁺ Kons. (g/l)	D	n (%)
1.97	4.35	0.687	1.283	1.86	65.14
2.93	4.20	1.100	1.83	1.66	62.45
3.96	4.08	1.556	2.404	2.54	60.70
4.98	4.04	2.228	2.752	1.23	55.28



şEKİL 4.9. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonunun D Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100+%10 Nonylphenol, A/o=1, Oda Sıcaklığı)



ŞEKİL 4.10. Besleme Çözeltisindeki Metal Konsantrasyonunun n Üzerine Etkisi (% 20 Kelex 100 +%10 Nonylphenol, $A/o=1$, Oda Sıcaklığı)

4.2.3. Sulu Çözelti/Organik Faz Oranının D ve n Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Konsantrasyonu 1.96 g Co/l ve pH'sı 9.5 olan besleme çözeltisi ile % 20 Kelex 100 +% 10 Nonylphenol-shell Jet A-1 solventi değişik A/o oranlarında çalkalandıktan sonra sulu fazın pH'sı ölçülmüş ve Co analizi yapılmıştır. Deney sonuçları Co için Tablo 4.12'de dir.

TABLO 4.12. A/o Oranının D ve n Üzerindeki Etkisi
(% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol, 1.96 gCo/l,
Başlangıç pH=9.5, Oda Sıcaklığı)

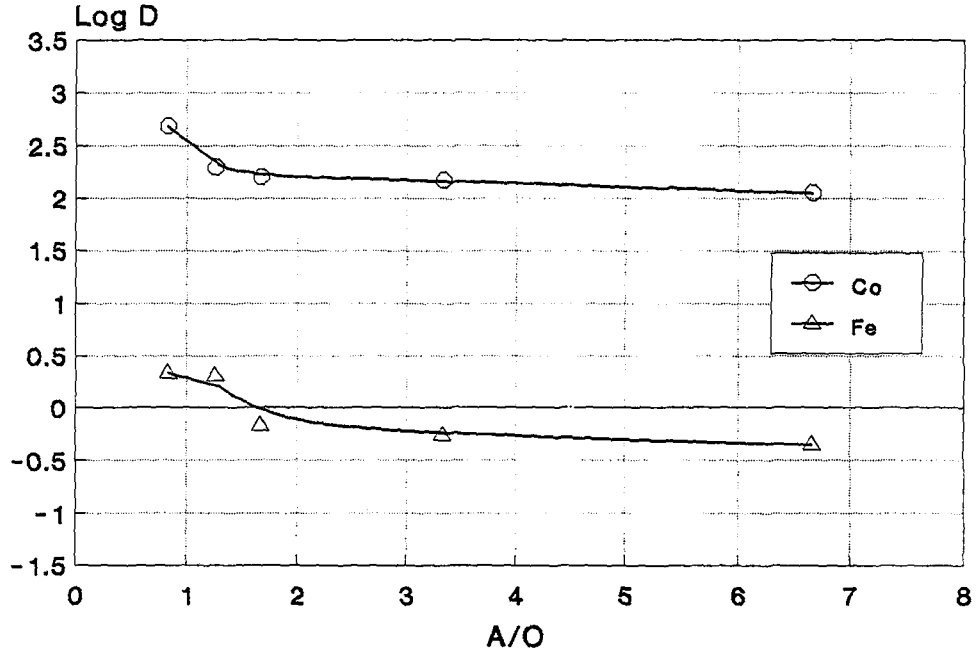
A/o	Denge pH	Rafinattaki Co ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Co ²⁺ Kons. (g/l)	D	n (%)
50/60	8.90	0.004	1.956	489	99.80
50/40	8.92	0.010	1.950	195	99.53
50/30	8.83	0.012	1.948	162	99.39
50/15	8.96	0.013	1.947	149	99.35
50/7.5	8.87	0.017	1.943	114	99.16

Aynı deney yöntemi, başlangıç konsantrasyonu 1.98 g Fe/l ve pH'sı 8 olan çözeltiye de uygulanmıştır. Ölçüm sonuçları Fe için Tablo 4.13'de verilmiştir.

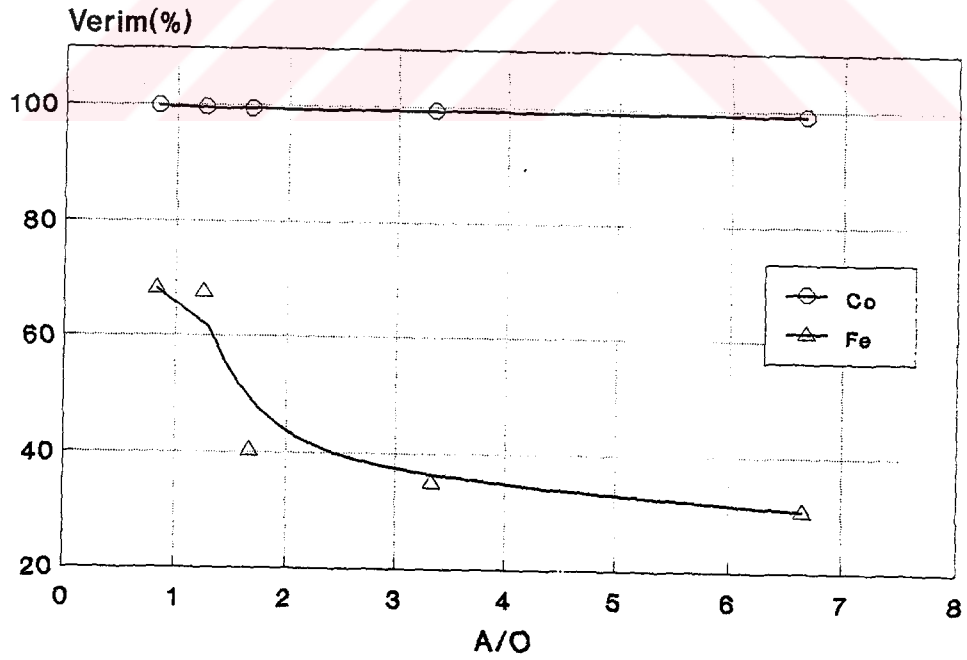
TABLO 4.13. A/o Oranının D ve n Üzerindeki Etkisi (% 20
Kelex 100 + % 10 Nonylphenol, 1.98 g Fe/l
Başlangıç pH=8, Oda Sıcaklığı)

A/o	Denge pH	Rafinattaki Fe ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Fe ²⁺ Kons. (g/l)	D	n (%)
50/60	3.78	0.630	1.350	2.14	68.22
50/40	3.60	0.641	1.339	2.08	67.67
50/30	3.45	1.181	0.799	0.67	40.40
50/15	3.55	1.285	0.695	0.54	35.12
50/7.5	3.25	1.373	0.607	0.44	30.70

Bu tablolardan yararlanılarak çizilen Şekil 4.11 ve 4.12'den görüleceği gibi Co için A/o oranı arttıkça, D düşmekte, n'de bir değişiklik olmamaktadır. A/o oranının en düşük olduğu durumda, D en yüksektir. Fe için ise A/o oranı arttıkça D ve n düşmektedir.



ŞEKİL 4.11. A/o Oranının D Üzerindeki Etkisi
(% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol,
1.96 g Co/l, 1.98 g Fe/l, Oda Sıcaklığı)



ŞEKİL 4.12. A/o Oranının n Üzerine Etkisi (% 20
Kelex 100 + % 10 Nonylphenol, 1.96 g Co/l,
1.98 g Fe/l, Oda Sıcaklığı)

4.2.4. Ekstraksiyon İzotermlerinin Çizilmesi

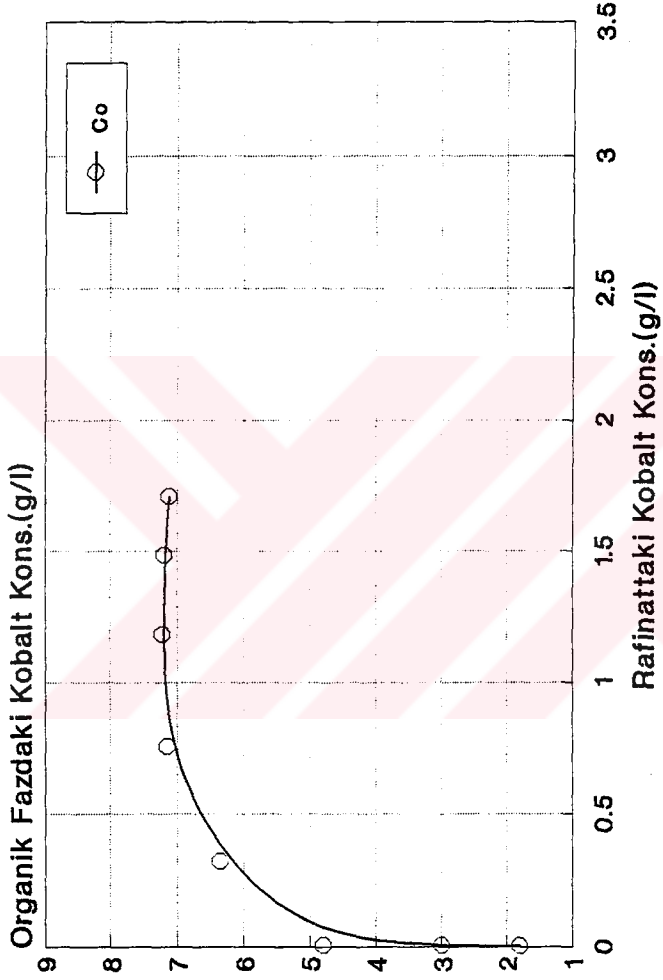
Ekstraksiyon izotermi verilen bir besleme çözeltisi- nin solvent fazı ile değişik hacimsel karışım oranlarında (A/o) karıştırılması ile saptanmıştır. İki faz dengeye ulaşınca kadar değişik A/o oranlarında çalkalanmıştır. Rafinatın pH ölçülmüş, Co ve Fe analizi yapılmıştır.

Co için deneylerde % 20 Kelex 100 + %10 nonylphenol- shell jet A-1 solventi ile 2.98 g Co/l konsantrasyonlu, başlangıç pH'sı 9.5 olan besleme çözeltisi çalkalanmıştır. Faz ayırımından sonra rafinatın pH'sı ölçülmüş, Co analizi yapılmıştır. Deney sonuçları Co için Tablo 4.14'de dir.

TABLO 4.14. Ekstraksiyon İzoterminin Çizilmesi Deney Sonuçları (% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol, 2.98 g Co/l, Başlangıç pH'sı 9.5, Oda Sıcaklığı)

A/o	Denge pH	Rafinattaki Co ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Co ²⁺ Kons. (g/l)	D
15/25	9.02	0.0026	1.79	675
25/25	9.25	0.0038	2.99	778
40/25	9.32	0.005	4.79	958
60/25	9.25	0.32	6.35	19.85
80/25	9.40	0.755	7.15	9.47
100/25	9.30	1.18	7.21	6.11
120/25	9.12	1.484	7.18	4.83
140/25	8.15	1.708	7.12	4.16

Aynı solvent ile konsantrasyonu 2.97 g Fe/l, başlan- gıç pH'sı 8 olan besleme çözeltisi, aynı şartlarda, çal- kalama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.15'de dir.

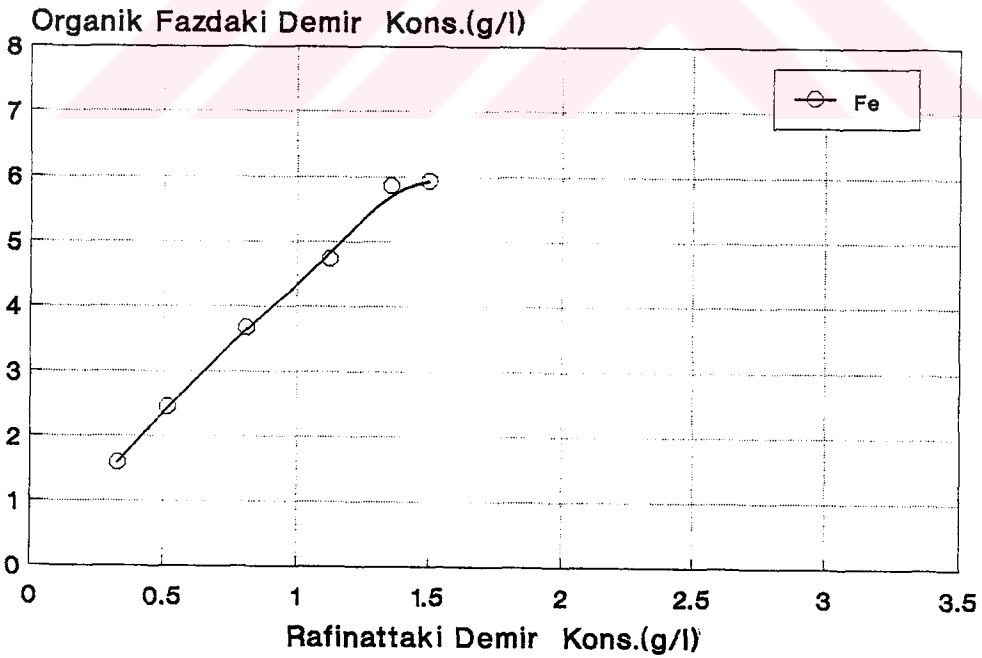


ŞEKİL 4.13. Ekstraksiyon İzotermi (% 20 Kelex 100 + %10 Nonylphenol, 2.98 g Co/l, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH'si 9.5).

TABLO 4.15. Ekstraksiyon İzotermi'nin Çizilmesi Deney Sonuçları (% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol, 2.97 g Fe/l, Başlangıç pH'sı 8, Oda Sıcaklığı)

A/o	Denge pH	Rafinattaki Fe ²⁺ Kons. (g/l)	Organikteki Fe ²⁺ Kons. (g/l)	D
15/25	3.71	0.329	1.584	4.81
25/25	3.65	0.515	2.455	4.76
40/25	3.84	0.807	3.660	4.53
60/25	3.16	1.120	4.730	4.22
80/25	3.02	1.352	5.862	4.33
100/25	2.95	1.497	5.928	3.95

Bu tablolardan yararlanılarak çizilen ekstraksiyon izotermi'lerden Co için çizilen bölüm 2.7 açıklanan 2. tip Fe için çizilen 1. tip McCabe-Thiele diyagramına benzemektedir.



ŞEKİL 4.14. Ekstraksiyon İzotermi (% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol, 2.97 g Fe/l, Başlangıç pH'sı 8, Oda Sıcaklığı)

4.3. Sıyırma Şartlarının İncelenmesi

4.3.1. D2EHPA-Sheel Jet A-1 Solventi İle Organiğe Yüklenen Kobalt ve Demirin Sıyırma Şartlarının İncelenmesi

4.3.1.1. Kobalt'ın Sıyırılması Üzerine H_2SO_4 Miktarının Etkisi

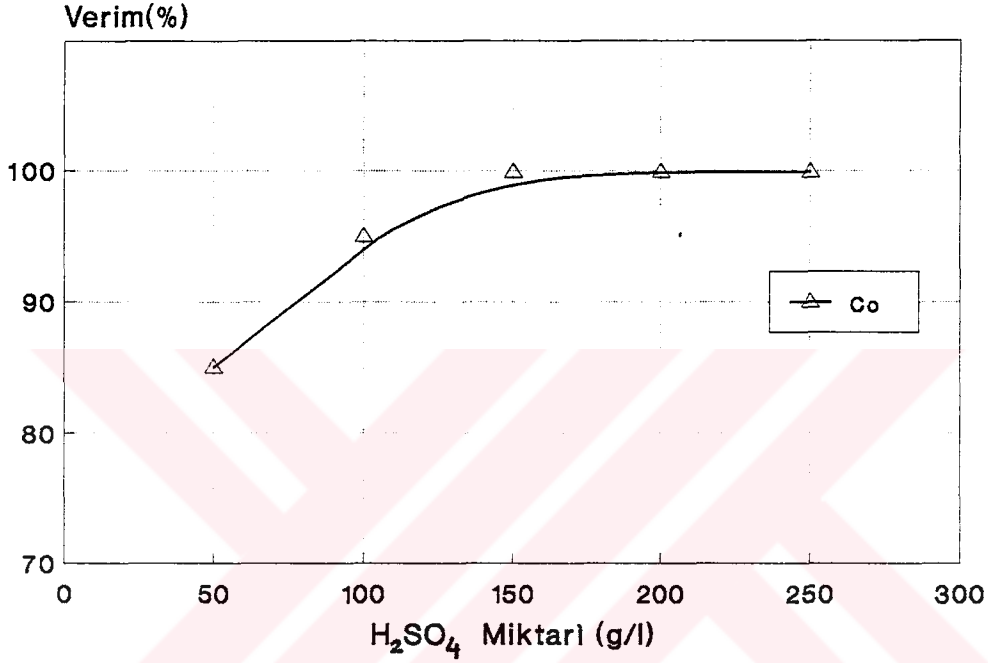
Bu deneyde, bölüm 4.1.1'de açıklanan şartlarda organiğe yüklenen metalin asidik sulu çözelti yardımı ile organikten tekrar sulu faza alınması gerçekleştirilmiştir. Asit olarak H_2SO_4 ve HCl kullanılmıştır.

Değişik miktarlardaki H_2SO_4 , saf su ile karıştırılıp 50 ml'lik asidik sulu çözelti hazırlandıktan sonra, kobalt konsantrasyonu bilinen organikle çalkalanmıştır. Faz ayırımından sonra sulu fazın Co analizi yapılmıştır. Herbir deneyde, kobalt önce organik faza yüklenip, daha sonra asidik sulu çözelti ile sıyırılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.16'da dır.

TABLO 4.16. H_2SO_4 Miktarının n Üzerine Etkisi
(A/o=1, Oda Sıcaklığı)

H_2SO_4 (g/l)	Organikteki Co^{2+} (g/l)	Sıyırma Sulu fazındaki Co^{2+} (g/l)	D	n (%)
50	1.90	1.61	0.84	85
100	1.92	1.82	0.94	95
150	1.95	1.949	0.99	99.9
200	1.85	1.849	0.90	99.9
250	1.94	1.938	0.99	99.9

Şekil 4.15'den görüldüğü gibi, 100 g H_2SO_4 /l üzerindeki miktarlarda kobalt için optimum sıyırma verimi elde edilmiştir. % 99.9 mertebesinde sıyırma için optimum asit konsantrasyonu 150 g H_2SO_4 /l 'dir.



ŞEKİL 4.15. H_2SO_4 Miktarının n Üzerine Etkisi
(A/o = 1, Oda Sıcaklığı)

4.3.1.2. A/o Oranının Sıyırma Verimine Etkisi

Co için tablo 4.17'de verilen A/o oranlarında sıyırma gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.17'de dir.

Tablo 4.17'den görüldüğü gibi asidik sıyırma çözeltisinin 10 ml'ye kadar azaltılması sıyırma verimini etkilememektedir. Yani organik fazın, 1/5'i kadar asidik sulu fazla sıyırılması sonucunda % 99.9'luk sıyırma verimi elde edilmiştir.

TABLO 4.17. A/o Oranının Sıyırma Verimine Etkisi
(150 g H_2SO_4 /l, Oda Sıcaklığı)

A/o	Organikteki Co^{2+} Kons. (g/l)	Sıyırma Sulu Fazındaki Co^{2+} Kons. (g/l)	D	n (%)
50/50	1.70	1.698	0.99	99.9
25/50	1.47	2.937	0.99	99.9
166/50	1.48	4.435	0.99	99.9
12.5/50	1.54	6.153	0.99	99.9
10/50	1.50	7.492	0.99	99.9

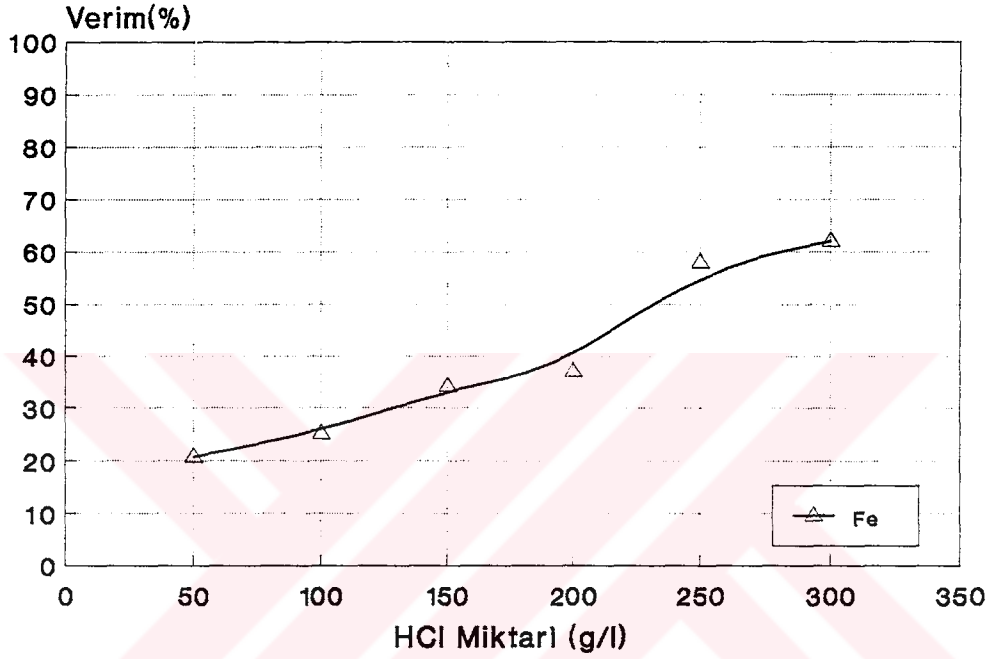
4.3.1.3. Demirin Sıyırılması Üzerine HCl Miktarının Etkisi

Demir konsantrasyonu belli olan organik fazı sıyırmak için önce H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Ancak değişik miktarlarda H_2SO_4 , organikten demiri sıyırmada etkin olmadığı tespit edilmiş, ve sıyırma çözeltileri HCl ile hazırlanmıştır. Değişik miktarlarda HCl çözeltisi kullanılarak sıyırma işlemi bölüm 4.3.1.1'deki gibi gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.18'de dir.

TABLO 4.18. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi
(A/o=1, Oda Sıcaklığı)

HCl (g/l)	Organikteki Fe^{2+} Kons. (g/l)	Sıyırma Sulu Fazındaki Fe^{2+} Kons. (g/l)	D	n (%)
50	1.96	0.407	0.20	20.81
100	1.92	0.482	0.25	25.15
150	1.87	0.639	0.34	34.18
200	1.91	0.706	0.37	36.97
250	1.89	1.097	0.58	58.06
300	1.98	1.227	0.62	62.00

Şekil 4.16.'da görüleceği gibi demirin organikten sıyrılmasında 300 g HCl/l miktarı en yüksek sıyırma verimini vermektedir. Daha yüksek HCl miktarında organik bozulmakta ve sulu faz, organik faz ayrımı gerçekleşmektedir.



ŞEKİL 4.16. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi
(A/a= 1, Oda Sıcaklığı)

4.3.2. Kelex 100-Shell Jet A-1 Solventi İle Organiğe Yüklenen Kobalt ve Demirin Sıyırma Şartlarının İncelenmesi

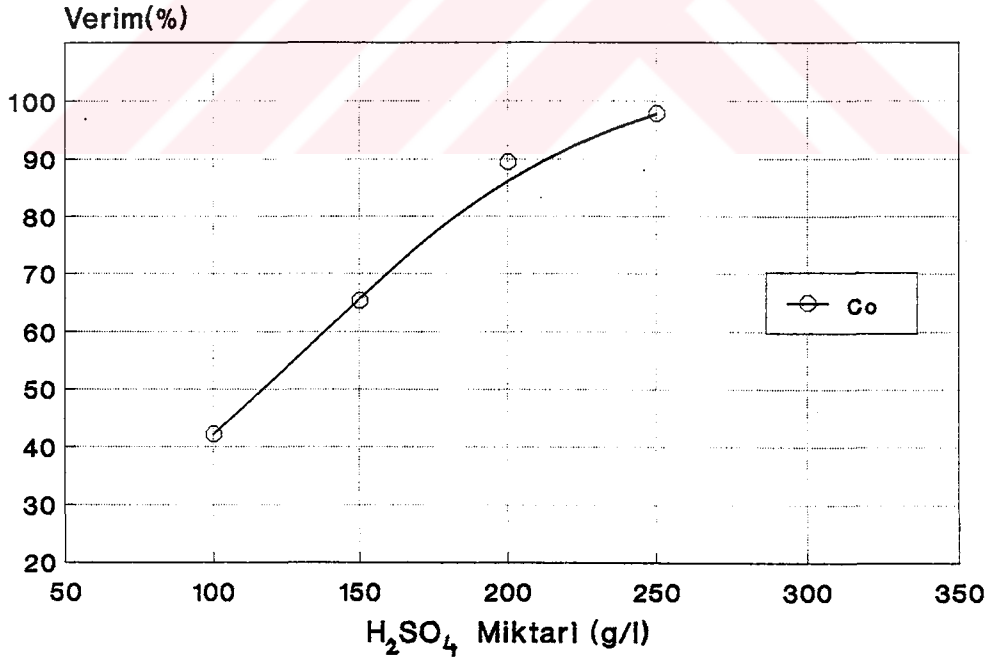
4.3.2.1. H_2SO_4 Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi

Bu deneylerde, % 20 kelex 100 + % 10 Nonylphenol'le organiğe pH 9.5'da yüklenen konsantrasyonu bilinen kobaltın, değişik miktarlardaki H_2SO_4 sulu çözelti yardımıyla sıyrılması sağlanmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.19'da dır.

TABLO 4.19. H_2SO_4 Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi
($A/\alpha=1$, Oda Sıcaklığı)

H_2SO_4 (g/l)	Organikteki Co^{2+} Kons. (g/l)	Sıyırma Sulu Fazındaki Co^{2+} Kons. (g/l)	D	n (%)
100	1.825	0.780	0.42	42.15
150	1.99	1.299	0.65	65.30
200	1.604	1.436	0.89	89.52
250	1.878	1.836	0.97	97.76

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi, kobalt için optimum sıyırma 250 g H_2SO_4 /l miktarında gerçekleşiyor. 250 g H_2SO_4 /l üzerindeki miktarlarda sıyırma verimi ani şekilde düşmektedir. Bunun nedeni, aşırı asidik şartlarda organik yapısının bozulmasıdır.



ŞEKİL 4.17. H_2SO_4 Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi
($A/\alpha=1$, Oda Sıcaklığı)

4.3.2.2. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi

Demir konsantrasyonları belli olan organik fazı sıyırmak için değişik miktarlarda, HCl çözeltisi hazırlanmıştır. HCl çözeltisi kullanılarak sıyırma işlemi bölüm 4.3.1.1.'deki gibi gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.20'de dir.

TABLO 4.20. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi
(A/o=1, Oda Sıcaklığı)

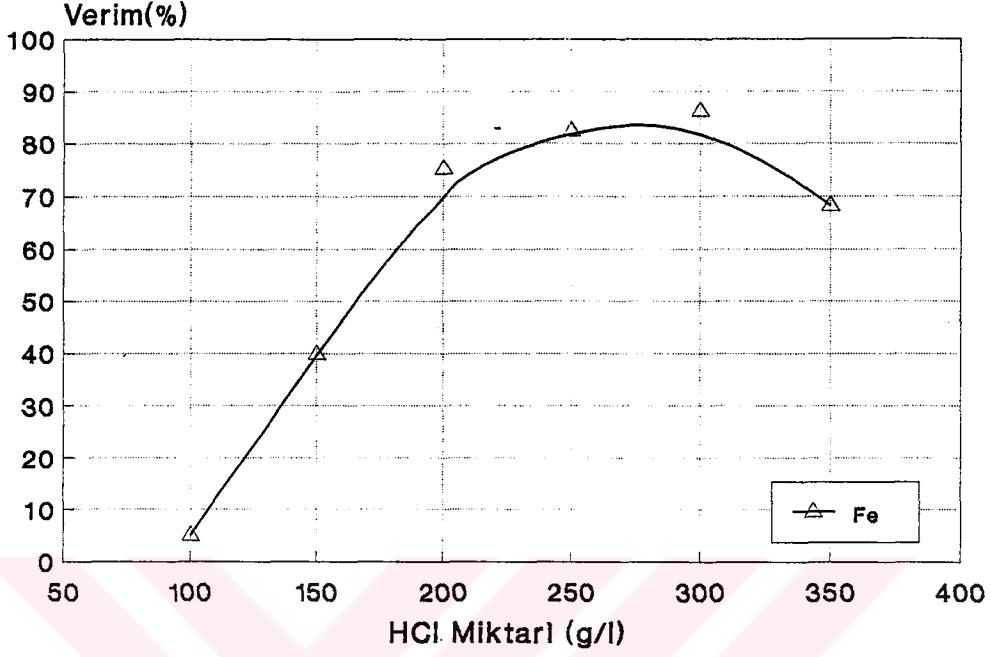
HCl (g/l)	Organikteki Fe ²⁺ Kons. (g/l)	Sıyırma Sulu Fazındaki Fe ²⁺ Kons.(g/l)	D	n (%)
100	1.7	0.086	0.05	5.05
150	1.61	0.642	0.39	39.87
200	1.43	1.075	0.75	75.17
250	1.48	1.22	0.82	82.43
300	1.53	1.32	0.86	86.27
350	1.57	1.072	0.68	68.28

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, demir için optimum sıyırma 300 g HCl/l miktarında gerçekleşiyor. 300 g HCl/l üzerindeki HCl değerlerinde sıyırma verimi düşmektedir.

4.4. Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt-Demir Ayrımı

Daha önceki bölümlerde, kobalt ve demirin D2EHPA ve Kelex 100 ile yükleme ve sıyırma şartları belirlenmişti. Bu bölümde, kobalt ve demirin çeşitli oranlarda birarada bulunduğu konsantrasyonu ve pH'sı bilinen besleme çözeltisi, D2EHPA ve Kelex 100-Jet A-1 solventi ile çalkalanarak, kobalt ve demirin selektif olarak ayrılmasına çalışılmıştır. Deneyler yapılırken faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra rafinatın pH'sı ölçülmüş ve kobalt,

demir analizi alınmıştır. Herbir yüklemeden sonra sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. A/o oranı 1'dir.



ŞEKİL 4.18. HCl Miktarının Sıyırma Verimine Etkisi
(A/o= 1, Oda Sıcaklığı)

4.4.1. D2EHPA-Shell Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt-Demirin Ayırım Şartlarının İncelenmesi

Bu deneylerde, değişik oranlarda kobalt ve demirin birarada bulunduğu besleme çözeltisi, 40 g $\text{NH}_4\text{OH}/\text{l}$ ile dengelenen % 20 D2EHPA-Shell Jet A-1 solventi ile pH 4' de çalkalanmıştır. Faz ayrımı sağlandıktan sonra sulu fazın (rafinatın) pH'sı ölçülüp, kobalt ve demir analizi yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.21'de dir.

Yükleme işleminden sonra organik, önce 150 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ lik asidik sulu çözelti ile çalkalanmıştır. Faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra rafinatın kobalt ve demir analizi yapılmıştır (Şekil 4.19). Aynı organik 300 gHCl/l' lik asidik sulu çözeltiyle tekrar çalkalanmıştır. Rafinatın kobalt ve demir analizi yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.22 ve 4.23'de dir.

TABLO 4.21. D2EHPA A-Shell Jet-A-1 Solventi İle Sulfatlı Çözeltilerden Kobalt ve Demirin Organikçe Yükleme Deney Sonuçları (% 20 D2EHPA, A/O=1, Başlangıç pH'sı 4, Oda Sıcaklığı)

Besleme Çöz. Metal Kons. (g/l)		Başlangıç (Co/Fe)	Denge pH	Rafinattaki Metal Kons. (g/l)		Organikteki Metal Kons. (g/l)		η (%)		D		D _{Co} /D _{Fe}
Co	Fe			Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	
2.96	0.29	10.20	4.00	1.195	0.005	1.765	0.285	59.66	98.58	1.47	57	0.02
2.98	0.375	7.94	4.80	0.074	0.018	2.906	0.357	97.52	95.46	39.2	19.8	1.98
2.87	0.52	5.51	5.15	0.031	0.011	2.839	0.509	98.94	97.95	91.5	46.2	1.98
2.97	0.73	4.06	4.75	0.189	0.033	2.781	0.697	93.66	95.56	14.7	21.2	0.70
2.93	1.47	1.99	4.55	0.26	0.009	2.670	1.461	91.16	99.40	10.2	162	0.063
2.91	2.96	0.98	4.45	0.573	0.002	2.337	2.958	80.33	99.95	4.1	1479	0.002
2.98	3.98	0.74	4.40	1.168	0.004	1.812	3.976	60.83	99.9	1.55	994	0.001
2.94	5.94	0.49	4.26	1.245	0.008	1.695	5.932	57.66	99.88	1.36	741	0.001
2.99	7.92	0.37	3.87	1.944	1.2	1.046	6.720	35.00	84.85	0.53	5.6	0.095
2.86	9.97	0.28	3.70	2.155	2.767	0.705	7.203	24.66	72.25	0.32	2.6	0.123

TABLO 4.22. Organikçe Yüklendi Kobalt ve Demirin H_2SO_4 ile Sıyırılması Deneyinin Sonuçları (A/O=1, 150 g H_2SO_4 /l, Oda Sıcaklığı)

Besleme Çöz. Metal Kons. (g/l)		Organikteki Metal Kons. (g/l)		Sıyırma Sulu Çöz. Metal Kons. (g/l)		D		η (%)		D_{Co}/D_{Fe}
Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	
2.96	0.29	1.765	0.285	1.75	0.013	0.99	0.04	99.16	4.80	24.75
2.98	0.375	2.906	0.357	2.706	0.003	0.93	0.008	93.15	1.11	116.25
2.87	0.52	2.839	0.509	2.727	0.003	0.96	0.005	96.07	0.66	192
2.97	0.73	2.781	0.697	2.77	0.015	0.99	0.021	99.64	2.26	47.14
2.93	1.47	2.670	1.461	2.66	0.024	0.99	0.016	99.63	1.71	61.87
2.91	2.96	2.337	2.958	2.143	0.061	0.91	0.020	91.70	2.08	45.5
2.98	3.98	1.812	3.976	1.810	0.045	0.99	0.011	99.9	1.15	90
2.94	5.94	1.695	5.932	1.693	0.054	0.99	0.0009	99.9	0.92	1100
2.99	7.92	1.046	6.720	0.233	0.012	0.22	0.01	22.28	0.18	220
2.86	9.97	0.705	7.203	0.133	0.051	0.19	0.007	18.91	0.72	27.14

TABLO 4.23. Organikçe Yüklendi Kobalt ve Demirin HCL'le Sıyırılması Deneyinin Sonuçları
(A/O=1, 300 g HCL/ 1, Oda Sıcaklığı)

Besleme Çöz. Metal Kons. (g/l)		H ₂ SO ₄ 'le Sıyırılmış Organikteki Metal Kons. (g/l)		Sıyırma Sulu Çöz. Metal Kons. (g/l)		D		η (%)		D _{Co} /D _{Fe}
Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	
2.96	0.29	0.015	0.272	1.5.10 ⁻⁵	0.231	1.10 ⁻³	0.85	0.1	85.00	1.1.10 ⁻³
2.98	0.375	0.2	0.354	1.6.10 ⁻⁴	0.297	0.8.10 ⁻³	0.83	0.08	84.18	9.6.10 ⁻⁴
2.87	0.52	0.112	0.506	2.2.10 ⁻⁴	0.416	1.9.10 ⁻³	0.82	0.20	82.25	2.3.10 ⁻³
2.97	0.73	0.011	0.682	1.6.10 ⁻⁴	0.532	1.4.10 ⁻²	0.78	0.15	78.12	1.8.10 ⁻²
2.93	1.47	0.01	1.437	1.6.10 ⁻⁵	1.006	1.6.10 ⁻³	0.70	0.16	70.00	2.2.10 ⁻³
2.91	2.96	0.194	2.897	3.8.10 ⁻⁴	1.891	1.9.10 ⁻¹	0.65	0.20	65.29	2.9.10 ⁻¹
2.98	3.98	0.002	3.931	3.6.10 ⁻⁶	2.437	1.8.10 ⁻³	0.61	0.18	62.00	2.9.10 ⁻³
2.94	5.94	0.002	5.878	3.0.10 ⁻⁶	3.412	1.5.10 ⁻³	0.58	0.15	58.06	2.5.10 ⁻³
2.99	7.92	0.813	6.708	2.4.10 ⁻³	2.292	2.9.10 ⁻³	0.34	0.30	34.18	8.5.10 ⁻³
2.86	9.97	0.572	7.152	1.8.10 ⁻³	2.644	3.1.10 ⁻³	0.37	0.32	36.97	8.3.10 ⁻³



ŞEKİL 4.19. Organiğe Yüklenen Metalin H_2SO_4 'le Sıyırılması ($A/o=1$, $150 gH_2SO_4/l$, Oda Sıcaklığı)
1- Organik Faz
2- Sulu Faz

Tablo 4.21'den görüleceği gibi, birarada yüklenen Co ve Fe'den Co % 98.94- % 24.66 arasında organiğe, Fe ise % 99.9 - % 72.25 arasında organiğe geçmiştir. En iyi yükleme şartı 2.87 g Co/l, 0.52 g Fe/l yani Co/Fe oranının 5.52 denge pH'sının 5.15 olduğu durumda gerçekleşmiştir.

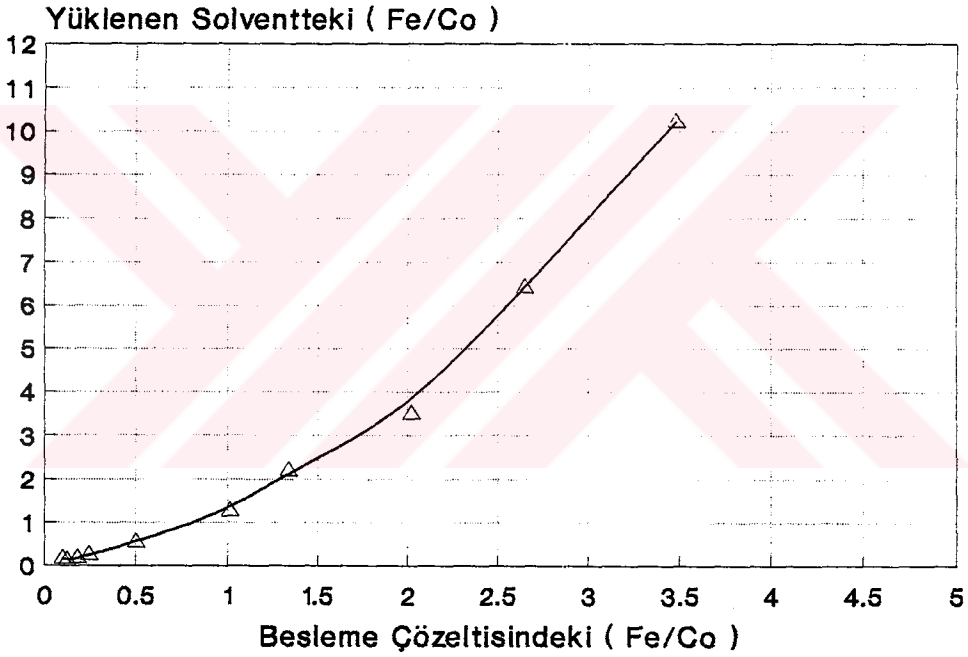
Organiğe beraber yüklenen Co ve Fe, $150 g H_2SO_4/l$ asidik sulu çözeltiyle sıyırılmıştır. Tablo 4.22'den görüleceği gibi, organikteki Co, % 99.9- % 18.91 arasında sıyırılmıştır. Fe ise H_2SO_4 'le % 0.66 ile % 4.80 arasında sıyırılmıştır. Ayırım için en uygun sıyırma şartları yine 2.87 g Co/l, 0.52 g Fe/l bulunduğu durumda gerçekleşmiştir.

Tablo 4.23'den görüleceği gibi Co HCl ile % 1 altında sıyırılmıştır. Fe ise % 62 oranında sıyırılmıştır.

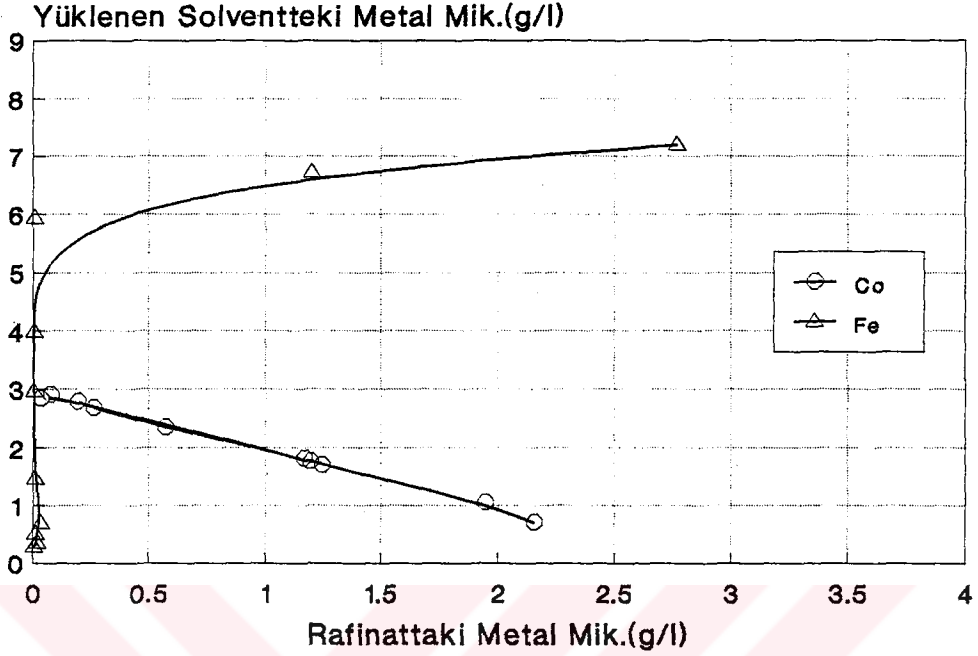
Bütün bu bilgiler ışığında D2EHPA ile yapılan Co/Fe ayırımında, Co, Fe'den % 96 oranında ayrılmıştır.

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi besleme çözeltisindeki Fe/Co oranı arttıkça, yüklenen organikteki Fe/Co oranı artmaktadır.

Şekil 4.21'de ise rafinattaki Co ve Fe miktarı arttıkça organikteki Co miktarı azalmakta, Fe miktarı belli bir değere kadar artıp daha sonra sabit kalmaktadır.



ŞEKİL 4.20. Besleme Çözeltisindeki Fe/Co Oranının, Yüklenen Solventteki Fe/Co Oranına Etkisi (A/o=1, Oda Sıcaklığı, Başlangıç pH'sı 4)



ŞEKİL 4.21. Denge Ekstraksiyonu(Fe^{2+} , Co^{2+}) ($A/O=1$, Oda Sıcaklığı Başlangıç pH'sı 4)

4.4.2. Kelex100-Shell Jet-A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt-Demirin Ayırım Şartlarının İncelenmesi

Bu deneylerde, değişik oranlarda kobalt ve demirin birarada bulunduğu besleme çözeltisi % 20 Kelex 100 + %10 Nonylphenol-shell jet A-1 solventi ile pH' 9.5'de çalkalanmıştır. Faz ayrımı sağlandıktan sonra sulu fazın (rafinatın) pH'sı ölçülüp, kobalt ve demir analizi yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.24'de dir.

Yükleme işleminden sonra organik önce 250 g $H_2SO_4/1$ lik asidik sulu çözelti ile çalkalanmıştır. Faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra rafinatın kobalt ve demir analizi yapılmıştır. Aynı organik 300 g $HCl/1$ 'lik asidik sulu çözeltiyle tekrar çalkalanmıştır. Rafinatın kobalt ve demir analizi yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.25 ve 4.26'da dir.

TABLO 4.24. Kellex100-Shell Jet A-1 Solventi ile Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt ve Demirin Organikçe Yükleme Deney Sonuçları (% 20 Kellex 100+%10 Nonylphenol, A/O=1, Başlangıç pH'sı 9.5, Oda Sıcaklığı)

Besleme Çöz. Metal Kons. (g/l)		Başlangıç (Co/Fe)	Denge pH	Rafinattaki Metal Kons. (g/l)		Organikteki Metal Kons. (g/l)		η (%)		D		DCo/DFe
Co	Fe			Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	
2.94	0.32	9.18	9.00	0.008	0.0014	2.932	0.31	99.7	96.8	366	221	1.65
2.92	0.36	8.00	9.05	0.012	0.0026	2.908	0.362	99.5	99.17	242	139	1.74
2.85	0.48	5.93	9.04	0.0235	0.0047	2.82	0.475	96.5	98.9	120	101	1.18
2.97	0.75	3.95	9.08	0.0197	0.0075	2.95	0.677	99.3	90.02	149	9.02	16.51
2.91	1.42	2.04	9.22	0.023	0.098	2.88	1.322	98.7	93.1	125	13.5	9.26
2.89	2.93	0.98	9.20	0.007	0.0335	2.883	2.89	99.7	98.63	411	86.2	4.76

TABLO 4.25. Organikçe Yüklendi Kobalt ve Demirin H_2SO_4 ile Sıyırılması Deneyinin Sonuçları (A/O=1, 250 gH₂SO₄/l, Oda Sıcaklığı)

Besleme Çöz. Metal Kons. (g/l)		Organikteki Metal Kons. (g/l)		Sıyırma Sulu Çöz. Metal Kons. (g/l)		D		η (%)		DCo/DFe	
Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe
2.94	0.32	2.932	0.31	0.53	0.307	0.18	0.99	18.07	99.03	0.18	
2.92	0.36	2.908	0.362	0.625	0.346	0.21	0.95	21.5	95.58	0.22	
2.85	0.48	2.82	0.475	0.565	0.397	0.19	0.83	19.15	83.57	0.22	
2.97	0.75	2.95	0.677	0.67	0.57	0.22	0.84	22.71	84.2	0.26	
2.91	1.42	2.88	1.322	0.772	1.02	0.26	0.77	26.8	77.15	0.33	
2.89	2.93	2.883	2.89	1.20	2.02	0.41	0.69	41.62	69.9	0.59	

TABLO 4.26. Organik'e Yüklendi Kobalt ve Demirin HCl'le Sıyırılması Deneyinin Sonuçları (A/D=1, 300 gHCl/l, Oda Sıcaklığı)

Besleme Çöz. Metal Kons. (g/l)		H ₂ SO ₄ 'le Sıyırılmış Organikteki Metal Kons. (g/l)		Sıyırma Sulu Çöz. Metal Kons. (g/l)		D		η (%)		D _{Co} /D _{Fe}
Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	
2.94	0.32	2.4	0.003	0.25	0.0028	0.104	0.93	10.41	93.33	0.11
2.92	0.36	2.28	0.016	0.193	0.0042	0.08	0.24	8.46	26.25	0.33
2.85	0.48	2.25	0.078	0.148	0.007	0.065	0.089	6.57	8.97	0.73
2.97	0.75	2.28	0.107	0.147	0.0077	0.064	0.071	6.44	7.1	0.90
2.91	1.42	2.10	0.302	0.246	0.0132	0.117	0.043	11.71	4.3	2.72
2.89	2.93	1.68	0.87	0.207	0.0295	0.123	0.033	12.3	3.3	3.72

Tablo 4.24'den görüleceği gibi, besleme çözeltilisinde birarada bulunan Co ve Fe'in herikiside organiğe % 90'ın üzerinde yüklenmektedir. 2.89 g Co/l, 2.93 g Fe/l'den sonra konsantrasyonlarda yapılan yükleme deneylerinde, organik faz bozulduğundan, faz ayrımı gerçekleştirilememiştir.

Tablo 4.25'den görüldüğü gibi, organiğe beraber yüklenen Co ve Fe, H_2SO_4 'le yapılan sıyırma sonucunda, Co en fazla % 41.62, Fe ise % 99.03 oranında sıyrılmıştır. Tablo 4.26 ise, HCl yapılan sıyırma sonucunda, Co, % 10 Fe ise 0.32 g Fe/l'de % 99 oranında sıyrılmıştır.

Sonuç olarak Co^{2+} , Fe^{2+} 'den selektif olarak ayrılmamıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Günümüzde, bir metalin konsantre olduğu cevherlerin azalıp, metal üretiminin bir kaç metalin birarada olduğu kompleks çözeltilerin yapılması, selektiviteye dayalı proseslerin önemini daha da arttırmaktadır. Bu proseslerden biri de, solvent ekstraksiyon yöntemidir. SX yönteminde, çözeltilerde bulunan metalin organik faza alınması, organikten metalin sulu faza tekrar alınması için çeşitli parametrelerin etkilerinin bilinmeleri önem arz etmektedir. Yapılan deneylerde, sülfatlı çözeltilerden, kobalt ve demirin D2EHPA ve Kelex 100 ile organik faza alınması için, denge pH'sı, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonu, A/o oranı, sıyırma şartları (H_2SO_4 , HCl miktarı) ve sülfatlı çözeltilerden kobaltın selektif ayrılmasının etkileri incelenmiştir.

5.1.1. D2EHPA-Shell Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerde Kobalt ve Demirin Organik Faza Alınması Deneyinin Sonuçlarının İrdelenmesi

Bölüm 4.1'de açıklandığı gibi % 20 D2EHPA içeren Shell Jet A-1 solventi değişik miktarlarda NH_4OH 'la dengelenmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi NH_4OH miktarı arttıkça, denge pH'sı artmaktadır. Kobaltın maksimum ekstrakte olduğu NH_4OH miktarı 40 g NH_4OH/l 'dir. Sulu çözeltinin pH'sı arttığında yani ortamdaki H^+ iyon konsantrasyonu azaldığında, kobaltın ve demirin yükleme verimi artmaktadır. Eşitlik 2-3 göre, bir metalin ekstraksiyonu, sulu fazın pH dengesine bağlıdır. pH arttığında, organik fazda metal ekstraksiyonu artar. Bulduğumuz sonuç, bu açıklamayı doğrulamaktadır.

D yalnızca $(H^+)^n$ 'in bir fonksiyonudur. pH'in artışı ile organik faza alınan metal miktarı artabilir bu artış söz konusu metalin hidroliz olacağı pH değerine kadar mümkün olacaktır. Demir daha düşük pH değerinde ekstrakte olmaktadır. Yani kobalt'a göre daha asidik şartlarda ekstrakte olmaktadır.

Tablo 4.3 ve Şekil 4.3 ve 4.4'de gösterildiği gibi, Besleme çözeltisindeki kobalt ve demir konsantrasyonu arttığında, denge pH'sı, D ve yükleme verimi düşmektedir. Buda belli hacimdeki organığın belli miktarda metal iyonu ekstrakte edebileceğini göstermektedir. Tablo 4.4 ve Şekil 4.3 ve 4.4'de gösterildiği gibi, Besleme çözeltisindeki demir konsantrasyonu arttığında, denge pH'sı D ve n düşmektedir. Fakat D2EHPA, demiri kobalta göre daha fazla miktarda ekstrakte etmektedir. Yüksek miktarlarda metal ekstraksiyonuna karşılık olarak, büyük miktarlarda hidrojen iyonu üretilir. Solvente daha fazla metal yüklemeyi sağlamak için üretilen hidrojen iyonunun nötralize edilmesi şarttır.

Bölüm 4.1.3.'de açıklandığı gibi, değişik A/o oranlarında yapılan ekstraksiyon deneylerinde (A:sulu faz O: organik gaz) belli bir konsantrasyondaki sulu fazın hacmi sabit tutulduğu organik fazın, hacmi azaltıldığında (A/o oranı arttığında) yükleme verimi azalmaktadır. Daha fazla metal ekstrakte etmek için organik miktarı arttırılmalıdır.

5.2. Kelex 100 -Jet A-1 Solventi İle Sülfatlı Çözeltilerden Kobalt ve Demirin Organik Faza Alınması Deneylerinin Sonuçlarının İrdelenmesi

Bu grup deneylerde % 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol içeren shell Jet A-1 solventi ile belli konsantrasyon ve pH değerindeki besleme çözeltisindeki kobalt ve demir

organik faza alınmıştır. Kobalt için yapılan yükleme deneylerinde, 1.98 g Co/l içeren besleme çözeltisi, denge pH'sı 8.83'de % 99.5 verimle organiğe yüklenmiştir. Denge pH'sı arttıkça D ve n artmaktadır. Buda Kelex 100'ün kobaltı daha bazik şartlarda ekstrakte ettiğini göstermektedir. Demirin Kelex 100 ile yüklenmesinde, 1.97 g Fe/l içeren besleme çözeltisi denge pH'sı 3.70'de % 60.5 verimle organiğe yüklenmiştir. 3.70 denge pH'sının üzerinde, organik faz bozulmakta, organik ve sulu faz ayrımı gerçekleşmemektedir. Asidik şartlarda organiğin bağ yapısı bozulduğundan, demir organiğe en fazla % 60.5 verimle yüklenebilmiştir.

Bölüm 4.2.2.'de açıklandığı gibi, Besleme Çözeltisindeki kobalt konsantrasyonu 13 g/l kadar organiğe % 99 verimle yüklenmektedir. Bundan sonraki kobalt konsantrasyonlarında yükleme verimi düşmektedir. Besleme çözeltisindeki demir konsantrasyonu 5 g/l kadar arttırıldığında yükleme verimi % 55ekadar düşmektedir. Buradanda görüleceği gibi Kelex 100'ün kobalt'a demirden daha fazla afinitesi olduğu anlaşılmıştır.

Sulu çözelti/organik faz oranı (A/o) arttıkça yani organik fazın hacmi düştükçe, 1.96 g Co/l'lik besleme çözeltisindeki kobalt, A/o'nın 6.66 durumunda % 99 verimle yüklemektedir. Organik faz hacminin azalması kobaltın ekstrakte verimini etkilememektedir. 1.98 g Fe/l'lik besleme çözeltisindeki demir, A/o arttırıldığında yükleme verimi düşmektedir. Daha fazla metal ekstrakte etmek için organik miktarını arttırmak gerekmektedir.

Mccabe-Thiele diyagramı bir metal ekstraksiyon sistemi için gerekli olan ters akım devrelerinin sayısının hesaplanmasında kullanılır. Bölüm 4.2.4.'de açıklandığı gibi, elde edilen izotermelerde, kobalt için çizilen Mccabe Thiele diyagramı minimum sayıda teorik ekstraksiyon

kademesini, Fe için çizilen, çok kademeli bir ekstraksiyon kademesini göstermektedir. Kademe sayısının artması ile sulu çözeltideki metal konsantrasyonu azalır. Organik fazdaki metal konsantrasyonu artar. Burada organik fazdaki kobalt konsantrasyonu artmaktadır. Kobalt demire göre daha fazla ekstrakte olmaktadır.

5.3. Sıyırma Şartlarının İrdelenmesi

Organığe yüklenen metaller asidik sulu çözelti yardımıyla tekrar sulu faza alınır.

% 20 D2EHPA-Shell Jet A-1 solventi ile organığe yüklenen kobalt ve demirin organikten sıyırılma şartları bölüm 4.3.1.'de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kobalt 150 g H_2SO_4 /l üzerindeki asidik sulu çözeltiyle % 99 oranında sıyırılmıştır. Organığe yüklenen kobalt değişik miktarlardaki HCl çözelti ile organikten % 1 verimle sıyırılmıştır. Organığe yüklenen kobalt, asidik şartlarda sulu faza geçmektedir. Yani organik asidik şartlarda H^+ iyonunu kendi bünyesine alıp, aldığı H^+ iyonu yerine sulu ortama Co iyonu bırakmaktadır. Böylece kobalt organikten kolayca sıyırılmaktadır.

Organığe yüklenen Fe iyonları H_2SO_4 'le sıyırılmamaktadır. Fe iyonları 300 g HCl/l asidik çözeltide, % 62'lik verimle sıyırılmaktadır. 300 g HCl/l üzerindeki çözeltide, organığın yapısının bozulmasından dolayı, demirin sıyırılma verimi düşmektedir.

% 20 Kellex 100 + % 10 Nonylphenol ile organığe yüklenen kobalt ve demir yine değişik miktarlarda H_2SO_4 ve HCl'le sıyırılmaları neticesinde kobalt 250 g H_2SO_4 /l çözelti ile % 97.76 verimle sıyırılmaktadır. 250 g H_2SO_4 /l ye kadar kobaltın sıyırma verimi artmaktadır. Fakat 250 g H_2SO_4 /l üzerinde, verim düşmektedir. Bu, aşırı asidik şartlarda organığın yapısının bozulmasından

kaynaklanmaktadır. Organikten Fe iyonlarının 300 gHCl/1 asidik gözeltiye kadar yapılan sıyırma deneylerinde, demirin sıyırma verimi artmaktadır. 300 g HCl/1'de demirin sıyırma verimi % 86.27'dir. Bunun üzerindeki HCl miktarlarında yine sıyırma verimi düşmektedir.

5.4. Sülfatlı Gözeltiilerden Kobalt-Demirin Selektif Ayırmak İçin Yapılan Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Bölüm 4.4'de de açıklandığı gibi, kobalt ve demirin çeşitli oranlarda birarada bulunduğu konsantrasyonu ve pH'sı bilinen sülfatlı besleme gözeltiilerinden D2EHPA ve Kelex 100 Shell Jet A-1 solventi kullanılarak yapılan deneylerde,

% 20 D2EHPA-Shell Jet A-1 solventi ile yapılan deneylerde, Besleme gözeltisindeki kobalt konsantrasyonu sabit tutulup, demir konsantrasyonu arttırılmıştır. Tablo 4.21'den görüleceği gibi besleme gözeltisindeki demir konsantrasyonu arttıkça, kobaltın organiğe yüklenmesi zorlaşmaktadır. Bu da, yukarıda açıklandığı gibi, D2EHPA'nın demiri daha fazla ekstrakte etme yeteneğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Gözeltiileri kobalt ve demir beraber organiğe yüklenmektedir. En iyi yükleme şartı 2.87 g Co/l, 0.52 g Fe/l yani Co/Fe oranının 5.52, denge pH'sının 5.15 olduğu şartlarda gerçekleşmektedir. Kobaltı selektif olarak demirden ayırmak için, 150 g H₂SO₄/1 asidik sulu gözelti kullanılarak, kobalt organikten % 96 oranında sıyrılmıştır. Sıyrılmış sulu gözeltide % 0.66 oranında demir iyonu bulunmaktadır. Böylece, istenildiği gibi kobalt, sülfatlı kobalt demir gözeltiilerinden başarıyla ayrılmış olur.

% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol'le yapılan deneylerde, yine kobalt konsantrasyonu sabit tutulup, demir konsantrasyonu arttırılmıştır. Besleme gözeltisindeki

demir konsantrasyonu 2.93 g /l üzerinde, organik maddesi bozulmaktadır. Buda bizim yükleme verimimizi olumsuz yönde etkilemektedir. Tablo 4.24'de görüldüğü gibi besleme gözetisinde birarada bulunan kobalt ve demir her ikisinde organik % 90 verimle yüklenmektedir. organik yüklenen kobalt ve demir 250 g H_2SO_4 /l asidik gözetiliyle sıyrılmıştır. Sıyırma sonucunda, Co en fazla % 41.62, Fe ise % 99.3 oranında sıyrılmıştır. Kobaltın sülfatlı kobalt demir gözetilerinden selektif olarak ayrılması gerçekleştirilememiştir. Bu sıyırma sulu gözetiliye düşük konsantrasyonlarda, demir iyonlarının H_2SO_4 'le kolayca sıyrılmamasından kaynaklanmaktadır.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Solvent ekstraksiyon yöntemi ile sülfatlı kobalt-demir çözeltilerinden kobalt-demir ayrımını kapsayan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar şöyle sıralanabilir.

1)- Kobalt ve demirin D2EHPA-Shell Jet A-1 solventi ile organik faza alınması sırasında denge pH'sının ekstraksiyon verimi (n) üzerinde etkisi vardır. 1.99 g Co/l kobalt konsantrasyonundaki besleme çözeltisi ve % 20 D2EHPA-Shell Jet A-1 solventi kullanılarak yapılan deneylerde denge pH'sı 5.95 olduğunda ekstraksiyon verimi % 99.7, denge pH'sı 3.26 olduğunda ise verim % 45.7'ye düşmektedir. 1.98 g Fe/l demir konsantrasyonundaki besleme çözeltisi yine aynı şartlarda yapılan deneylerde denge pH'sı 4.85 olduğunda ekstraksiyon verimi % 98.16, denge pH'sı 1.80 olduğunda ise verim % 40'a düşmektedir.

Besleme çözeltisindeki kobalt ve demir konsantrasyonundaki artışın ekstraksiyon verimi üzerinde etkisi vardır. Besleme çözeltisindeki Co ve Fe konsantrasyonu arttıkça ekstraksiyon verimi düşmektedir. Örneğin, 1.98 g Co/l içeren besleme çözeltisinde ekstraksiyon verimi % 99.7 iken, 5.97 g Co/l içeren besleme çözeltisinde, ekstraksiyon verimi % 62.15'e düşmektedir. 1.97 g Fe/l besleme çözeltisinde ekstraksiyon verimi % 99.68, 9.97 g Fe/l'lik besleme çözeltisinde ekstraksiyon verimi % 60.5'dir.

A/o oranı arttıkça D ve n düşmektedir.

2)- Kobalt ve demirin Kelex 100 + Nonylphenol-Shell Jet A-1 solventi ile organik faza alınması sırasında denge pH'sının ekstraksiyon verimi (n) üzerinde etkisi vardır.

1.88 g Co/l kobalt konsantrasyonundaki besleme çözeltisi % 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol-Shell Jet A-1 solventi kullanılarak yapılan deneylerde, denge pH'sı 8.83 olduğunda, n % 99.5, denge pH'sı, 2.30 olduğunda ise n % 21'e düşmektedir. 1.97 g Fe/l demir konsantrasyonundaki besleme çözeltisi ile aynı şartlarda yapılan deneylerde denge pH'sı 3.70 olduğunda n % 60.5, denge pH'sı 2.25 olduğunda ise n % 10.25 düşmektedir.

Besleme çözeltisindeki kobalt ve demir konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi vardır. Besleme çözeltisindeki kobalt konsantrasyonu 13 g Co/l'ya kadar olan durumda n % 99'dur. Bundan sonraki Co konsantrasyondaki artışlarda n düşmektedir. Besleme çözeltisindeki demir konsantrasyonu arttıkça n düşmektedir. 1.97 g Fe/l n % 65.14 iken, 4.98 g Fe/l besleme çözeltisinde n % 55.28'e düşmektedir.

Farklı kobalt ve demir konsantrasyonlarındaki besleme çözeltileri için farklı tipte ekstraksiyon izotermeleri elde edilmiştir. Besleme eğriliği artmıştır. Dolayısıyla daha fazla sayıda teorik kademeye gerek duyulduğu görülmüştür.

3)- D2EHPA-Shell Jet A-1 solventi ile organiğe yüklenen kobalt ve demirin sıyırılmasında H_2SO_4 ve HCl miktarlarının sıyırma verimine etkisi vardır. Organikten kobaltı sıyırmak için 150 g H_2SO_4 /l kullanıldığında sıyırma verimi % 99.9, 50 g H_2SO_4 /l kullanıldığında sıyırma verimi % 85'e düşmektedir. H_2SO_4 ile yapılan sıyırma işleminde demirin sıyırılma verimi çok düşüktür. Organikten demirin sıyırmak için 300 g HCl/l kullanıldığında sıyırma verimi % 62'dir (en yüksek sıyırma verimi).

Kelex 100 + Nonylphenol-Shell jet A-1 solventi ile organiğe yüklenen kobalt ve demirin sıyırılması işleminde, organikten kobaltı sıyırmak için 250 g H_2SO_4 /l çözelti

kullanıldığında, sıyırma verimi % 97.76'dır. Organikten demiri sıyırmak için 300 g HCl/l çözelti kullanıldığında, demirin sıyrılma verimi % 86.27'dir.

4)- % 20 D2EHP-Shell Jet A-1 solventi ile sülfatlı çözeltilerden kobalt ve demirin ayırım şartlarının incelenmesinde besleme çözeltisinde değişik oranlarda birarada bulunan kobalt ve demirin her ikisinde organiğe yüklenmektedir. Organiğe yüklenen kobalt ve demir 150 g H₂SO₄/l çözelti ile sıyrılması işlemi sonunda kobalt sulu faza % 96 oranında geçmiştir. Demir ise % 4.8, % 0.66 arasında sulu faza geçmiştir. 2.87 g Co/l ve 0.52 g Fe/l besleme çözeltisinde, denge pH'sı 5.15 olduğu durumda, kobaltın, kobalt ve demir sülfat çözeltisinden % 96 verimle ayrılması sağlanmıştır.

% 20 Kelex 100 + % 10 Nonylphenol-Sheel Jet A-1 solventi ile sülfatlı çözeltilerden kobalt ve demirin ayırım şartlarının incelenmesinde 2.89 g Co/l, 2.93 g Fe/l yani Co/Fe oranı 0.98 olduğu besleme çözeltisinde denge pH'sının 9.20 olduğu durumda kobalt ve demirin her ikisinde % 99 oranında organik faza geçmektedir. 250 g H₂SO₄/l çözelti ile sıyırma işlemi sonunda kobalt % 41.62, demir % 69.9 verimle sulu faza geçmiştir. Böylece kobalt'ın kobalt ve demir sülfat çözeltisinden ayrılması tam olarak gerçekleşmemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., Solvent Extraction Part I, Elsevier (1984).
- [2] BAIRD, M.H.I., "Solvent Extraction The Challenges of a "Mature Technology" The Canadian Journal of Chemical Engineering pp, 1287-1300, Volume 69, December (1991).
- [3] KUŞKONMAZ, N., "Bakırın Sülfatlı Çözeltilerden Lix64N-Shell Jet A-1 Solventi İle Kullanılarak Ekstraksiyonu", İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ocak (1988).
- [4] HYDROMETALLURGY, "A Short Course Sponsored by the TMS-AIME Continuing Education Committed.
- [5] JAKSON, E., Hydrometallurgical Extraction and Reclamation John Wiley and Sons Newyork (1986).
- [6] RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., LUCAS, B.H., "Development of a Solvent Extraction Process For the Separation of Cobalt From Nickel" CIM Bulletin, pp 111-123, January (1975).
- [7] HARTLAGE, J.A., CRONBERG, A.D., "Chemical and Physical Factors to be Evaluated on Designing A Kellex Extraction System" CIM Bulletin, February pp, 99-104, (1975).

ÖZGEÇMİŞ

Nizamettin KARAHAN 1969 yılında Tokat'ta doğmuştur. 1987 yılında Kartal Teknik Lisesi'nden , 1991 yılında İ.T.Ü. Sakarya Mühendisliği Fakültesi Metalurji Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurji Programında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır.



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
TAKÜMANTASYON MERKEZİ