

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK ÇÖZELTİLERDEN SOLVENT EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE
BAKIR, NİKEL VE ÇİNKO KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alican ESENBOĞA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK ÇÖZELTİLERDEN SOLVENT EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE
BAKIR, NİKEL VE ÇİNKO KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Alican ESENBOĞA
506111222**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet TİMUR

AĞUSTOS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111222 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Alican ESENBOĞA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ATIK ÇÖZELTİLERDEN SOLVENT EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BAKIR, NİKEL VE ÇİNKO KAZANIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Servet TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gökhan ORHAN**
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **13 Ağustos 2014**
Savunma Tarihi : **20 Ağustos 2014**

ÖNSÖZ

Bilgisini, birikimini ve tecrübelerini aktarmaktan hiçbir zaman vazgeçmeyen, yaptığımız her sohbette ısrarla bildiğimiz doğrular için mücadele etmemimizi ve emek sarfetmemizi öğütleyen, sadece mühendislik anlamında değil hayatın birçok alanında değişik bir bakış açısı kazandıran, yüksek lisans eğitimine başlamadan önceki tecrübesiz kişiden bugün geldiğim noktaya ulaşmamı sağlayan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Servet TİMUR'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Gerek akademik bilgilerini gerek tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen ve yardımlarını esirgemeyen değerli büyüklerim Araş. Gör. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ, Araş. Gör. Levent KARTAL, Met. Yük. Müh. Kübra YUMAKGİL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Sadece akademik anlamda değil hemen hemen karşılaştığım her zorlukta akıl ve fikir danıştığım, gülüyüzlerini eksik etmeyen, bana olan inançları ve güvenleri için her zaman minnettar olacağım çok değerli ağabeyim ve ablam Araş. Gör. Yasin KILIÇ ve Uzm. Met. Yük. Müh. Ayşe AYPAR KILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerimde yardımcı olan Kim. Müh. İnci KOL ve Kim. Müh. Nihal CEBBAR'a teşekkürlerimi ve saygılarımı iletirim.

Beraber çalışmaktan keyif aldığım gülüyüzleriyle her zaman moral kaynağı olan S103 laboratuvarının değerli üyeleri Met. Yük. Müh. Cevahir DURMAZ, Met. Yük. Müh. Perim ÖZKALAFAT ve Met. Müh. Yasemin KILIÇ'a, lisans eğitimimizden beri her konuda yardımlaştığım, S307 laboratuvarını büyük bir zevkle paylaştığım değerli arkadaşım Met. Yük. Müh. Bengisu YOLCU'ya, çoğu zaman uzun tartışmalar ve iddialaşmalarla, aynı anda bir o kadar da eğlenerek beraber çok güzel zamanlar geçirdiğim değerli kardeşlerim Met. Yük. Müh. Hasan Fehmi ÇAPIN ve Met. Müh. Candeniz UYSAL'a, hem arkadaşlıkları hem de verdikleri destek için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Hayatıma girdiği andan itibaren verdiğim her kararda, yaşadığım her zorlukta elimden tutarak bana güç veren, yaşadığım her hüznün ve her sevinci benimle paylaşan, değerli kız arkadaşım Cansu SUGÜN'e sevgiyle teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca aldığım her kararda bazen inanmasalar dahi beni koşulsuz destekleyen, bir gün olsun beni yalnız bırakmayan canım annem Hülya ESENBOĞA ve canım babam Nihat ESENBOĞA'ya edilecek hiçbir teşekkürün yeterli olmayacağını bilsem dahi binlerce kez teşekkür ederim.

Ağustos 2014

Alican ESENBOĞA
(Metalurji ve Malzeme Müh.)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Metal İyonları İçeren Endüstriyel Atıksuların Bertaraf ve Geri Kazanım Yöntemleri	3
2.1.1 Kimyasal çöktürme	4
2.1.2 İyon değiştirme	6
2.1.3 Adsorpsiyon	7
2.1.4 Membran filtrasyon	8
2.1.5 Elektrokimyasal yöntemler	9
2.2 Solvent Ekstraksiyon	11
2.2.1 Solvent ekstraksiyon prosesi hakkında temel bilgi	11
2.2.2 Solvent ekstraksiyonu etkileyen temel parametreler	14
2.2.3 Organik ekstraktant çeşitleri	17
2.2.4 McCabe Thiele diyagramları	21
3. KONUS İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	23
3.1 Bakır İçeren Atık Çözeltilerden Bakır Ekstraksiyonu	23
3.2 Nikel İçeren Çözeltilerden Nikel Ekstraksiyonu	24
3.3 Çinko İçeren Çözeltilerden Çinko Ekstraksiyonu.....	25
3.4 Bakır, Nikel ve Çinko İçeren Çözeltilerden Metal Ekstraksiyonu.....	26
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
4.1 Kullanılan Organik Ekstraktantlar	31
4.2 Kullanılan Çözelti	32
4.3 Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	33
4.4 Deneylerin Yapılışı	33
4.5 Deneylerde Sabit Tutulan Parametreler	34
5. DENEYSEL SONUÇLARIN İRDELENMESİ	37
5.1 Bakır Deneyleri	37
5.1.1 Çözelti pH değerinin yükleme verimine etkisi	37
5.1.2 A/O oranının yükleme verimine etkisi	39
5.1.3 Yükleme Adım Sayısının Belirlenmesi	40
5.1.4 Optimum Koşullarda Yapılan Bakır Yükleme Deneyi.....	42
5.2 Çinko ve Nikel Yükleme Deneyleri.....	45
5.2.1 CYANEX 301 ile gerçekleştirilen deneyler	45
5.2.2 CYANEX 272 ile gerçekleştirilen deneyler	48

5.2.3 Na - CYANEX 272 ile gerçekleştirilen deneyler	50
5.3 Nikel ve inko Hidroksit öktürme Deneyi.....	52
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR	59
ÖZGEçMİş	63

KISALTMALAR

SX	: Solvent Ekstraksiyon
E	: Ekstraksiyon Katsayısı
TBP	: Tri-butil fosfat
A/O	: Sulu faz / Organik faz

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Atıksu deşarj yönetmeliğince belirlenen atıksu özellikleri [3]	4
Çizelge 2.2 : Ticari Organik Ekstraktantlar [21]	19
Çizelge 4.1 : LIX 84-I organik ekstraktantı temel özellikleri [38].....	31
Çizelge 4.2 : CYANEX 272 organik ekstraktantı temel özellikleri [39]	32
Çizelge 4.3 : CYANEX 301 organik ekstraktantı temel özellikleri [40]	32
Çizelge 4.4 : Atık Çözeltinin Metal Konsantrasyonları	33
Çizelge 4.5 : Kullanılan Cihaz ve Malzeme Listesi	33
Çizelge 5.1 : Yükleme adımlarının belirlenmesi (0,4 M LIX 84-I, 11,3 g/L Cu ²⁺ , pH=3, 20 dak, 25 °C)	42
Çizelge 5.2 : Nikel ve çinkonun yükleme ve sıyırma konsantrasyonları	45
Çizelge 5.3 : CYANEX 301'in 3 adımda yapılan sıyırma deneyi sonuçları.....	48
Çizelge 5.4 : Çinko için yapılan yükleme ve sıyırma deney sonuçları (0,2 M CYANEX 272, pH=1,5, A/O = ½, 1 M H ₂ SO ₄ , A/O = 1)	49
Çizelge 5.5 : Na-CYANEX 272 tuzlarının yüklü organiklerinin sıyırma verimleri (A/O = 1 , 1 M H ₂ SO ₄ , 20 dak, 25 °C)	52
Çizelge 5.6 : Nikel ve çinko hidroksit çöktürme deneyinde çözelti metal konsantrasyonları.....	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kimyasal çöktürme prosesinin şematik görünümü [6]	6
Şekil 2.2 : Ters osmoz yönteminin şematik görünümü [9]	9
Şekil 2.3 : İki bölmeli elektrodializ hücresinin şematik gösterimi [13]	10
Şekil 2.4 : Solvent ekstraksiyon döngüsü şematik görünüm	12
Şekil 2.5 : Solvent ekstraksiyon kademelerinin görüldüğü akım şekilleri	13
Şekil 2.6 : Ditizon yapısı ile kurşun iyonunun oluşturduğu şelat yapısı [20]	20
Şekil 2.7 : McCabe Thiele diyagramı[23]	21
Şekil 5.1 : Farklı pH'larda yapılan yüklemeler sonucu rafinatta kalan bakır konsantrasyonları ve bakır yükleme verimleri (A/O=1, 20 dk., 25 °C, 11,3 g/L Cu ²⁺ , 0,4 M LIX 84-I)	37
Şekil 5.2 : LIX 84 ile yapılan çalışmada denge pH'ının metal yükleme verimine etkisi [31]	38
Şekil 5.3 : Farklı A/O oranlarında yapılan yüklemeler sonucu rafinattaki bakır konsantrasyonları ve yükleme verimle (0,4 M LIX 84-I, 11,3 g/L Cu ²⁺ , pH=3, 20 dk., 25 °C)	40
Şekil 5.4 : Optimum koşullarda bakır yükleme adımlarının verimleri (pH=3, 20 dk., 25 °C, 11,3 g/L Cu ²⁺ , 0,4 M LIX 84-I)	41
Şekil 5.5 : 3 adım sonunda rafinatta kalan metal konsantrasyonları	43
Şekil 5.6 : Üç adım sonucunda ana çözeltiden organik yüklenen metal yüzdeleri .	44
Şekil 5.7 : Çözelti denge pH'ının CYANEX 301'in yükleme verimine olan etkisi [45]	46
Şekil 5.8 : Nikel ve ve çinko için yapılan ekstraksiyon deneyi (pH= 1,2 A/O=1 , %20 CYANEX 301, 25 °C, 20 dak)	47
Şekil 5.9 : CYANEX 301 yüklü organik ekstraktantından yapılan sıyırma deneyi sonuçları	48
Şekil 5.10 : Çözelti denge pH'ının CYANEX 272 ile ekstraksiyona etkisi [45]	49
Şekil 5.11 : Farklı nötralizasyon oranlarına bağlı olarak yükleme verimleri (0,2 M Na-CYANEX 272, pH = 1,5, A/O =0,5 , 25 °C, süre 20 dak)	51
Şekil 5.12 : 2 aşamada yapılan metal hidroksit çöktürme deneyinin metal çökme oranları	53

ATIK ÇÖZELTİLERDEN SOLVENT EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BAKIR, NİKEL VE ÇİNKO KAZANIMI

ÖZET

Kimyasal kullanımının yoğun olduğu endüstrilerde oluşan atık çözeltilerde çeşitli metal iyonları bulunmaktadır. Deşarj edilebilir atıksuların metal konsantrasyonları çevre yasaları tarafından belirlenen değerlerin altında olmak zorundadır. Bu nedenle işletmeler, prosesleri sırasında oluşan atıksuları deşarj etmeden önce arıtma prosesinden geçirmek durumundadırlar. Proseslerdeki öncelikli hedef atıksu oluşumunu minimuma indirmek olsa da özellikle hidrometalurjik proseslerde bunu sağlamak bir hayli zordur. Bu nedenle işletmeler atıksuların kompozisyonuna göre metal iyonlarını bertaraf etme veya metalleri geri kazanma yollarına başvurumaktadırlar. Endüstride uygulanan bir çok arıtma veya geri kazanım yöntemi bulunmaktadır. Özellikle ekonomik anlamda değer taşıyan metaller içeren atıksulardan metal geri kazanımı günümüz şartlarında proseslerin verimliliği açısından zorunlu hale gelmektedir. İşletmeler sahip oldukları atıksuyun metal konsantrasyonuna, oluşan atıksu miktarına göre proseslerine maksimum katma değer katacak geri kazanım yöntemini seçerek proseslerine adapte etmektedirler.

Solvent ekstraksiyon yöntemi sadece bir geri kazanım yöntemi olmamakla birlikte, sulu çözeltilerde bir arada bulunan birden fazla metali geri kazanmak için uygun ve etkili bir yöntemdir.

Bu çalışmada altın rafineri atıksuyu olan bakır, nikel ve çinko iyonları içeren bir çözelti kullanılmıştır. Atıksu çözeltisi 11,3 g/L Cu^{2+} , 3,33 g/L Zn^{2+} ve 0,39 g/L Ni^{2+} iyonları içermektedir. Metallerin geri kazanım prosesinde, öncelikle bakırın ekstraksiyonu ardından da nikel ve çinko için ekstraksiyonları yapılmıştır.

Ekstraksiyon deneylerinde; yapılan literatür araştırması ve ön deneyler sonucunda yükleme süresi, karıştırma hızı, organik konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Bakır ekstraksiyon deneylerinde sadece LIX 84-I kullanılmış ve A/O oranı, çözelti pH'ı ve yükleme adımı kademe sayısı yapılan deneyler sonucunda optimize edilmiştir. 11,3 g/L içeren bakır içeren pH deperi 3 olan çözeltide A/O oranı 1 iken, 20 dakika süreli 3 adım sonucunda çözeltide bulunan bakır iyonlarının %98,6'sı organik faza geçerek rafinatta 0,16 g/L bakır kaldığı tespit edilmiştir.

CYANEX 301 organik ekstraktantı ile yapılan yükleme deneyleri pH değeri 1,2 ve A/O oranı 1 iken çinko için %99,8 nikel için %68,6 verimle gerçekleştirilmiştir. Sıyırma performansı yükleme performansı kadar iyi olmayan yüklü CYANEX 301 organik ekstraktantı oda sıcaklığında yapılan 3 M sülfürik asit ile yapılan sıyırma işleminde nikel sıyrılamamış, çinko ise 6,98 oranında sıyrılmıştır. Bu aşamada asit konsantrasyonu ve sıcaklık artırılarak 50 °C sıcaklıkta 6 M H_2SO_4 ile yapılan sıyırma işlemlerinde tek adımda maksimum nikel için %6,95 çinko için %49 sıyırma verimlerine ulaşılmıştır.

CYANEX 272 organik ekstraktantı ile yapılan çinko yükleme deneylerinde pH yükseldikçe üçüncü faz oluşumu görülmüştür. Bu nedenle ulaşılabilen en yüksek yükleme verimi pH 1,5 iken %30 olarak tespit edilmiştir.

CYANEX 272 organik ekstraktantının farklı oranlarda nötralize edilerek Na-CYANEX 272 tuzunun oluşturulmasıyla yapılan yükleme deneylerinde %97,1 verimle nikel, %99,9 verimle çinko yüklendiği görülmüştür.

Bakır yüklendikten sonra yapılan iki aşamalı çöktürme deneyleriyle çözeltiden nikel %99,84 oranında çinko %99,99 oranında uzaklaştırılmıştır.

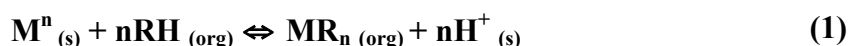
COPPER, NICKEL AND ZINC RECOVERY FROM WASTEWATER SOLUTIONS WITH SOLVENT EXTRACTION METHOD

SUMMARY

The wastewater of chemical-intensive industries contains various of metal ions. To discharge these wastewaters, metal ion concentrations of them have to be lower than specified limits due to the environmental policies. As a consequence, the enterprises have to execute wastewater treatment before discharging them. The main aim in here is to minimize the wastewater that has been produced. However especially in the fields like hydrometallurgy it is not very likely to achieve that. For that reason the enterprises choose to apply metal removal or metal recovery methods to their produced wastewaters. There are several metal removal and recovery methods at the industry. Metal recovery is becoming an obligation due to the economic values of the metals in these waters. The enterprises select the most suitable method to gain the maximum economic benefit due to the amount of the wastewater that has been produced and its metal concentration.

In order to select the correct wastewater treatment, the characteristics of the wastewater must be specified. The metal ion concentrations, wastewater type (acidic or basic), acid concentration, volume of the wastewater produced per day are the most important parameters that have to be taken under consideration during the process installation. Chemical precipitation, ion exchange, adsorption, membrane filtration (reverse osmosis, ultrafiltration, nanofiltration), electrochemical techniques (electrolysis, electrocoagulation, electrodialysis) and solvent extraction are the most common and effective wastewater treatment techniques that have been used in various industries.

Solvent extraction method is not only a recycling method but also a very effective technic to recover the metals from the aqueous solutions that contains several of them simultaneously. The process contains two basic steps. First step is the one that the metal ions in the aqueous phase transfer to the organic phase which is called extraction. Second step is the reverse step of the extraction step which is called stripping. The metal ions in the organic phase transfer to the aqueous phase with the exchange of H^+ ions in the aqueous phase. Complete reaction is shown in the equation 1 for both steps.



There are two important components in a solvent extraction system. First one is the aqueous solution which contains metal ions, takes part in the system as the aqueous phase. Second component is the organic extractant, that takes part in the process as organic phase. In order to select the accurate organic extractant for the process some important properties of the organic extractant has to be evaluated. Desired properties

for an organic extractant are; low cost, low solubility in the aqueous phase, high chemical stability, non toxic and non-flammable, mixable with the diluents, high stripping performance, high metal extraction capacity, good extraction kinetics. In this process the LIX 84-I organic extractant was chosen for copper extraction, CYANEX 272 and CYANEX 301 were chosen for nickel and zinc. All of the extractants were suitable in acidic solutions.

In this thesis, gold refinery wastewater that contains copper, nickel and zinc in the chloride and nitrate media has been used.. In consequence of gold refining process the solution were strongly acidic (pH below 0). In order to adapt the pH for metal extraction firstly caustic solution has been added and pH adjusted to 1. After the pH arrangement the metal ion concentrations were analyzed and the copper, zinc and nickel were 11.3 g/L , 3.33 g/L , 0.39 g/L respectively.

At the metal recovery process firstly the copper ions have been extracted from the wastewater since the copper ions can be extracted with LIX 84-I, the organic extractant that has been chosen for copper extraction, from acidic solutions at low pH values.

In the extraction tests, parameters such as ; extraction time, stirring speed, extractant concentration were set constant due to the results of literature research results and the preliminary tests. Copper extraction test were carried out in order to optimize initial pH, A/O ratio, extraction step number with the organic extractant LIX 84-I.

In the pH optimization tests, the influence of the initial pH of the solution between the values 1.5-3.5 were not significant. The maximum pH that obtained was 3.5 because of the buffering effect of the solution. A/O ratio test were carried out between 0.25 – 4 . Optimum A/O ratio that has been chosen was 1.

From the solution that contains 11.3 g/L copper ions; after 3 steps extraction of 20 minutes with 0.4 M LIX 84-I concentration at pH 3, %98.6 of the copper ions extracted. The raffinate concentration that determined were 0.16 g/L.

As a result of copper extraction and stripping tests, the raffinate became available for nickel and zinc extraction and the stripping solution was suitable for copper electrowinning or copper sulphate salt production. The impurities in the stripping solution were 0.008 g/L nickel, 0.188 g/L zinc.

LIX 84-I organic extractant has good extraction performance for nickel and zinc too. However the extraction of nickel and zinc with this extractant can only be performed in high pH values between 5-9. Because of the metal hydroxide formation in the solution at these pH values, the LIX 84-I were not used for nickel and zinc extraction. CYANEX 301 and CYANEX 272 were suitable for this part of the process since both of the extractants are extracting nickel and zinc at low pH values.

In the extraction tests that have been performed with the CYANEX 301 extractant, the maximum efficiency that has been obtained with the optimum conditions, 20% vol. CYANEX 301 concentration , pH 1.2, A/O 1, were 99.8 % for zinc and %68,6 for nickel. Stripping performance of this extractant were relatively low compared to its extraction performance. With 3 M sulphuric acid concentration at A/O rate of 1, nickel stripping was not established and the efficiency for zinc was 6.98 %. To overcome this situation the acid concentration and temperature increased to 6 M and 50 °C. The stripping efficiency increased to 6.95 % for nickel and 49 % for zinc at single step. In order to achieve better stripping performance for CYANEX 301, to use hydrochloric acid as stripping solution were advised in the literature. However

the aim of this thesis were to prepare metal sulphate solutions that are suitable for metal electrowinning or metal sulphate production, hence the stripping tests were performed only with sulphuric acid.

CYANEX 272 organic extractant selected for its beneficial performance of zinc extraction at acidic solutions. The extraction experiments were taken between pH 1.5-3. CYANEX 272 extraction experiments third phase formation and crud formation have been seen between the pH 2-3. The maximum extraction yield that have been achieved was 30 % for zinc at initial pH of 1.5 while nickel extraction were not determined.

There were some examples of sodium salt prereparation of the organic extractants. This sodium salts of the extractants have some influence on extraction and stripping performances in zinc and nickel extraction. In order to prepare the sodium salt of the CYANEX 272 the pure organic extractant were treated with caustic solution before the extraction step. In the literature CYANEX 272 organic extractant neutralized at different ratios (20% - 40%) with NaOH solution to generate sodium salt of CYANEX 272. With the increase of the neutralization ratio, the extraction yield of zinc and nickel were significantly improved. With the 20 % neutralization ratio the extraction of nickel and zinc were 8.9 % and 93.3 % respectively. 40 % neutralization ratio improved the co-extraction of nickel. The extraction yield that have been reached were 97.1 % nickel, 99.9 % zinc.

Precipitation test were carried out in order to create an alternative method for nickel and zinc recovery by producing nickel and zinc hydroxides. The precipitation process included two steps. The first step the pH of solution were set at 7.5 and given enough time to reach equilibrium. After the solution got stable solid/liquid phase separation have implemented by filtration. After filtration the solid dried for a while and added to the solution again. The pH of the solution set at 8 and the same solid/liquid separation were performed. After the second step 99.84 % of nickel and 99.99 % of zinc removal have been achieved.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyada ve ülkemizde sanayileşmenin artması ile birlikte üretim tesislerinde oluşan endüstriyel atıklar, günümüzün önemli bir sorunu haline gelmiştir. Kimyasalların ağırlıkla kullanıldığı endüstrilerde oluşan atıksular genellikle ağır metal iyonları içermektedir. Bu ağır metal iyonları çevreye salınması durumunda ekolojik dengeye verecekleri zararlardan ötürü metal iyonları içeren atıksuların desarjına çevre yasalarınca belli kısıtlamalar getirilmiştir. Bu nedenle prosesi esnasında metal iyonları içeren atıksuyu oluşan işletmeler, bu atıksulardaki metallerin bertarafına veya geri kazanılmasına yönelik işlemler uygulamak zorundadır. Her işletmenin kendi oluşturduğu atıksuyun içerisindeki metalin cinsine, iyon konsantrasyonuna, oluşan atıksuyun miktarına bağlı olarak uygulacağı yöntem değişebilir. Kimi işletmeler bu atıksulardaki metal iyonlarının bertaraf edilerek atıksuyun deşarjını tercih ederken kimi işletmelerdeki şartlar bu metal iyonlarının geri kazanımı yoluna gitmesini gerektirmektedir.

Atıksulardan metallerin uzaklaştırılması veya geri kazanılması için mevcut yöntemler üzerine bir çok akademik araştırma ve endüstriyel uygulama yapılmıştır. Çevresel yükümlülüklerin yanı sıra atıksularda bulunan metallerin ekonomik değeri işletmeleri bu çalışmaları yapmaya zorunlu bırakmıştır. Yapılan çalışmalarda en önemli amaç yapılan işlemin ekonomik olması ve metal geri kazanımı veriminin yüksek olmasıdır.

Solvent ekstraksiyon yöntemi gelişen teknoloji ile birlikte atıksulardan metal geri kazanımında kullanılmaya başlanan yöntemlerden biri haline gelmiştir. Bu tez çalışmasında bakır, nikel ve çinko içeren kompleks bir atıksudan metallerin ayrı ayrı geri kazanılması amaçlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda en yüksek metal geri kazanım verimine ulaşılacak şekilde proses optimize edilmeye çalışılmış ve saf ürün üretimine uygun çözeltiler elde etmek amaçlanmıştır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Metal İyonları İçeren Endüstriyel Atıksuların Bertaraf ve Geri Kazanım Yöntemleri

Özellikle kimyasal kullanımın yoğun olduğu endüstrilerde oluşan atıksular Cd, Cr, Cu, Ni, As, Pb ve Zn gibi ağır metaller içermektedirler. Bu metallerin sulu ortamdaki çözünürlüklerinin yüksek olması canlılar tarafından absorbe edilebilmesine yol açmaktadır. Bu metaller besin zincirine dahil oldukları andan itibaren insan vücudunda yüksek konsantrasyonlara ulaşarak akümüle olma riski taşımaktadırlar ve bu risk de ciddi hastalıkların ortaya çıkmasını beraberinde getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren atıksuların çevreye salınımından önce metal konsantrasyonlarının istenen düzeylere indirilmesi gerekmektedir. Çizelge 2.1’de İSKİ tarafından belirlenen deşarja uygun atıksu özellikleri verilmiştir. İşletmeler uygulayacakları arıtma ve geri kazanım yöntemleriyle atıksularını bu standartlara çekebilmek için en uygun yöntemleri yine kendileri belirlemekle yükümlüdürler. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran filtrasyon ve elektrokimyasal arıtma yöntemleri gibi geleneksel yöntemlerle bu sorunu ortadan kaldırmak mümkündür ancak bu yöntemlerin de bazı dezavantajları vardır. Bu dezavantajların başında metal gideriminin tam başarılamaması, yüksek enerji maliyetleri ve toksik çamur oluşumlarıdır [1].

Çevresel zorunluluğun yanısıra işletmeler maliyetlerini düşürmek için oluşturdukları atıksuların miktarını azaltmaya zorunlu kalmaktadırlar. Bu eğilim onları atıksularının geri kazanılmasına yöneltmektedir. Geri kazanılan atıksular hammadde ihtiyacının azalmasına yol açtığından dolayı işletme maliyetleri de düşürmelerini sağlamaktadır. Sıfır atık prensipli kapalı devre işletmeler haline gelip, tüm atıkların geri kazanıldığı ve prosesteki tek çıktının sadece satılabilir ürün olması, bu işletmelerin geri kazanım faaliyetlerini geliştirmelerindeki ana hedefleri olmaktadır [2].

Çizelge 2.1 : Atıksu deşarj yönetmeliğince belirlenen atıksu özellikleri [3]

PARAMETRE	KANALİZASYON SİSTEMLERİ TAM ARITMA İLE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESİSLERİNDE	KANALİZASYON SİSTEMLERİ DERİN DENİZ DEŞARJI İLE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESİSLERİNDE
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
Sülfat (SO_4^{2-}) (mg/L)	1700	1700
Toplam sülfür (S) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	- ^(a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	- ^(a)	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN^-) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl ⁻ (Klorür) (mg/L)	10000	-
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri(MBAS) (mg/L)	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

Bu nedenle metal iyonları içeren atıksuların işlenmesinde kullanılan yöntemler için yapılan çalışmalar son yıllarda özellikle iki önemli parametreyi geliştirmek üzerine olmuştur. Bunlardan birincisi oluşan atıksuyun miktarını azaltmak, ikincisi ise uygulanan işlemde sonra çıkan ürünün kalitesini arttırmaktır [1] .

Bu bölümde endüstride uygulanan ve akademik olarak da birçok çalışmaya konu olan arıtma ve geri kazanım tekniklerinin en yaygın olanları anlatılacak ve yöntemlerin avantajları ve dezavantajlarından bahsedilecektir.

2.1.1 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme yöntemi düşük maliyetli oluşu ve kolay uygulanabilirliği sebebiyle endüstride atıksu yönetiminde en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu

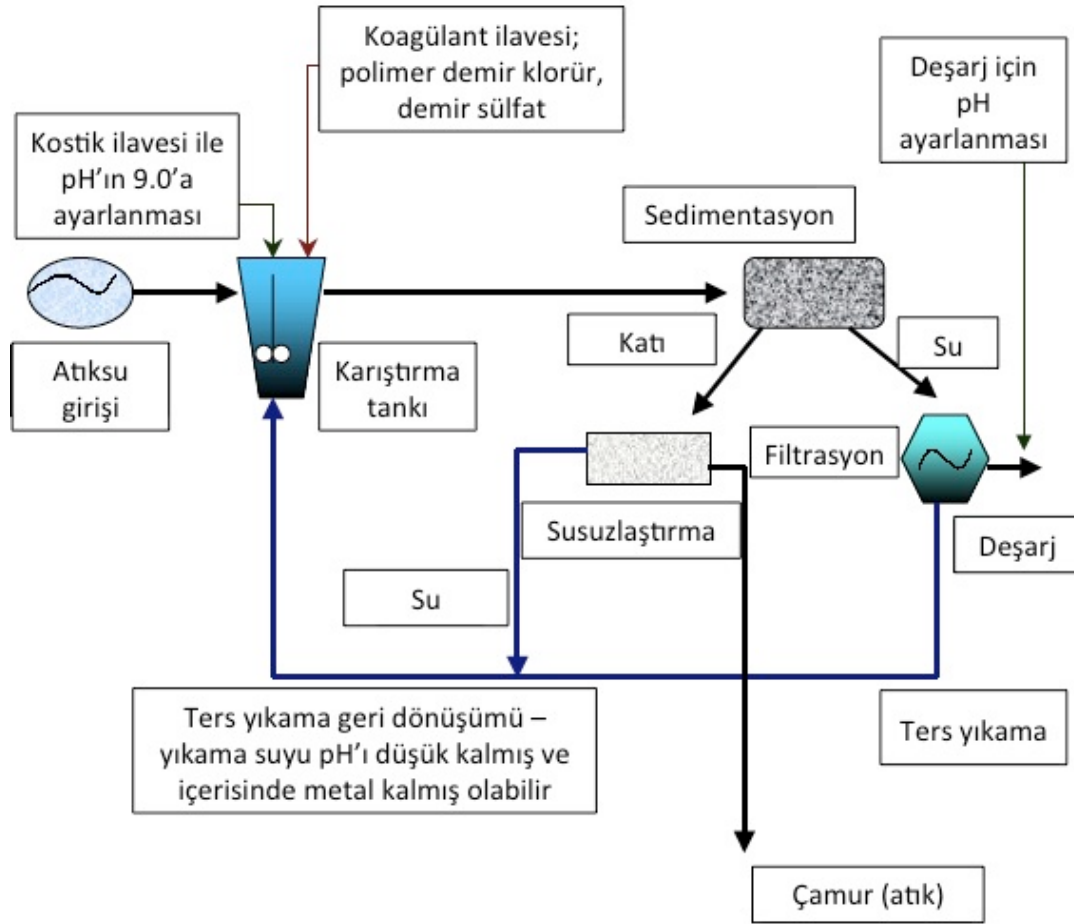
yöntemde metal iyonları kimyasal katkısı ile reaksiyona girerek çözünmez bileşikler halinde çöktürülür, sonrasında da sedimentasyon veya filtrasyon işlemleri uygulanarak katı çökeltiler sıvı fazdan ayrılır. Katı sıvı ayrımı yapıldıktan sonra su deşarj edilir veya tekrar kullanılır. Kimyasal çöktürme yönteminde geleneksel olarak kullanılan çöktürme şekli hidroksit çöktürme ve sülfid çöktürmedir [4].

Hidroksit çöktürme uygulamadaki kolaylığı, düşük maliyeti ve pH ayarlanmasındaki avantajından dolayı en yaygın olarak kullanılan çöktürme şeklidir. CaO (kireç) ve NaOH (kostik) endüstride en yaygın olarak kullanılan çöktürme kimyasallarıdır. Birden fazla metalin içerisinde bulunduğu atıksularda, bir metalin hidroksit çöktüğü pH değerinde başka bir metalin çözeltide iyon olarak bulunması durumu ve çözeltideki kompleks yapıcı ajanların hidroksit çökmeyi engellemesi bu yöntemin uygulanmasında karşılaşılan teknik sorunlardır [4].



Sülfid çöktürme de kimyasal çöktürme yönteminin etkili bir şeklidir. Metal sülfitlerin çözünürlüklerin metal hidroksitlere göre daha düşük olmasından dolayı daha geniş bir pH aralığında bu çöktürme işlemini gerçekleştirmek mümkündür. Ancak çöktürme sırasında oluşabilecek toksik H₂S gazı sebebiyle nötr veya bazik ortamda yapılması zorunludur [4].

Kimyasal çöktürme avantajlarının yanı sıra bir çok dezavantajı da barındıran bir yöntemdir. Kimyasal çöktürme yönteminde atıksudaki metal konsantrasyonunu çevreye salınabilir seviyelere çekmek için gerekli kimyasal miktarının çok olması bu dezavantajların başında gelir. Buna ek olarak çamur oluşumu ve oluşan çamurun uzaklaştırılma maliyetinin artması, metal çöktürme hızının yavaş olması, sedimentasyon ve katı/sıvı ayrımındaki sorunlar bu yöntemin diğer önemli handikaplarıdır. Şekil 2.1’de kimyasal çöktürme prosesinin şematik görünümü verilmiştir [5].

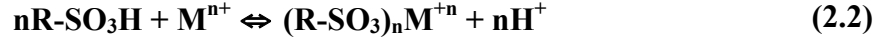


Şekil 2.1 : Kimyasal çöktürme prosesinin şematik görünümü [6]

2.1.2 İyon değıştirme

İyon değıştirme yöntemi, geniş uygulanabilirlik kabiliyeti, metal giderme veriminin yüksek olması ve hızlı kinetiğe sahip oluşundan dolayı metal içeren atıksuların arıtımında kullanılmakta olan bir yöntemdir. İyon değıştirici reçineler, bünyesinde bulunan katyonları atıksuya verip, atıksuda bulunan metal iyonlarını bünyelerine alarak bu işlem gerçekleşir. Bu yöntemde sentetik veya doğal iyon değıştirici reçineler kullanılabilirken, sentetik iyon değıştirici reçinelerin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

En geniş kullanımı olan katyon değıştirici reçineler kuvvetli asidik olan sulfonik asit grubu ($-SO_3H$) ve zayıf asit olan karboksilik asit ($-COOH$) gruplarıdır. Bu gruplarda bulunan hidrojen iyonları metal katyonlarıyla yer değıştirirler. Eşitlik 2.2 ve 2.3'de hem sulfonik asit grubu için hem de karboksilik asit grubu için iyon değıştirme reaksiyonları verilmiştir [4].



İyon değiştirme prosesinde iyon değiştirici reçinelerin performansını etkileyen unsurlar pH, sıcaklık, başlangıç metal konsantrasyonu ve temas süresidir. Kolay uygulanabilir olması ve yüksek verimliliğe sahip olmasına karşın, birtakım önemli dezavantajları vardır. Bunlardan en önemlisi atıksuların içinde askıda kalmış hiçbir katı madde bulunmaması gerektiğinden atıksuların bir ön işlemden geğirilmesi gerekabilir bu da işletme maliyetinin artması demektir. Bunun yanısıra yüksek kurulum maliyeti ve her metal için uygun iyon değiştirici reçineler bulunmaması gibi önemli dezavantajları vardır [4,5].

2.1.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi düşük maliyetli, kolay uygulanabilir ve kurulumu kolay bir yöntem olduğundan dolayı tercih edilir. Adsorpsiyon, bir bileşiğin iki faz (katı-sıvı, katı-gaz) arasına taşınarak burada akümüle olduğu bir kütle taşınım prosesidir. Madde adsorbent adı verilen katı fazın yüzeyine fiziksel/kimyasal bir etkileşimle tutunarak adsorbatı (tutunan) oluşturur. Bu proseste önemli nokta kullanılan adsorbent cinsidir [7].

Aktif karbonlar ağır metal içeren atıksuların arıtımında adsorbent olarak çok etkilidirler. Ancak organik malzemelerin karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların yüksek maliyetleri bu adsorbentlerin kullanımın yaygınlaşmasında engel oluşturmaktadır. Ucuz maliyetli adsorbentler tarımsal atıklardan üretilen adsorbentler, endüstriyel yan ürünler veya doğal maddelerdir. Fıstık anızı, pirinç anızı buğday kepeği ve kereste talaşı gibi kolay bulunan malzemeler adsorbent olarak kullanılabilir ancak ekonomik getirisi çok iyi olmamasının yanısıra imha edilmesinde problemler yaratmaktadır. Termik santral atığı olan uçucu küller de adsorbent olarak denenmiş ve özellikle yüksek dozda kullanımda aktif karbonlar kadar etkili olabildiği görüşmüştür. Doğal malzemelerden zeolit bulunması kolay olan yerlerde adsorbent olarak atıksu arıtımında denenmiş ve aktif karbonlara alternatif olarak sunulmuştur [8].

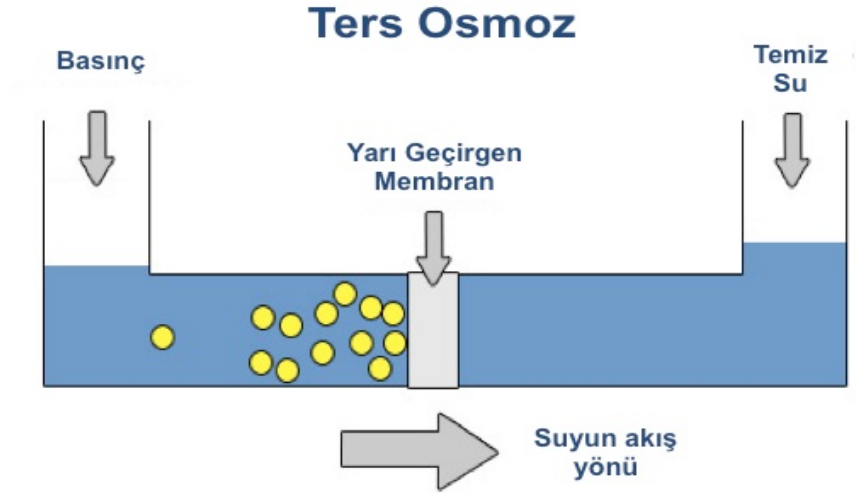
2.1.4 Membran filtrasyon

Membran teknikleri temel olarak üç tanedir. Bunlar ultrafiltrasyon (UF), ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyondur (NF).

Ultrafiltrasyon (UF) yönteminde su ve moleköl ağırlığı düşük bileşikler membrandan geçerken, membranın porlarından daha büyük moleküllerin geçişi mümkün olmaktadır. Bu sayede atıksudaki metal konsantrasyonu istenilen seviyeye çekilmektedir. Bu yöntemdeki en önemli faktör membran karakteristiğidir. Membran malzemesine bağlı olarak düşük metal konsantrasyonlu (10-112 ppm) atıksularda %90'a varan metal giderimi sağlanabilmektedir. Yöntemin avantajları küçük bir alanda yapılabilecek olması ve işlemin yapılması için gerekli itici kuvvetin az olmasıdır. Ancak membran kirlenmesi ile birlikte bu yöntemin performansında ciddi azalmalar olmakta bu da bu yöntemin yaygınlaşmasındaki en büyük engellerden birini oluşturmaktadır. Kirlenme ile birlikte membran direnci, malzemenin bozunması ve sıvı akışın yavaşlaması gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu sorunlar bakım ve proses maliyetlerini arttıran etkenler olup en büyük dezavantajı oluşturmaktadır [5].

Ters osmoz (RO) yöntemi yarı geçirgen membranlar kullanılarak sıvıların geçişine izin veren, sıvı içindeki empüritelerin geçişine engel olan bir arıtma yöntemidir. Şekil 2.2'de ters osmoz yönteminin şematik görüntüsü verilmiştir. Dünyada tuzlu su arıtma tesislerinin yaklaşık %20'si bu yöntem ile faaliyet göstermektedir. Son yıllarda ağır metal içeren atıksuların arıtımında da kimya ve çevre mühendisleri tarafından tercih edilen yöntemler arasına girmiştir. En önemli dezavantajları pompalama yüksek basınç gerektirdiğinden yüksek güç kullanımı ve membranların yenilenme gereksinimidir [4].

Nanofiltrasyon (NF) yöntemi ters osmoz yöntemiyle karşılaştırıldığında, membranlarının daha gevşek yapıda oluşundan dolayı daha düşük enerji tüketimine sahiptir. Özellikle nikel, krom ve bakır içeren atıksu arıtımında denenmiş ve başarılı sonuçlar verildiği görülmüştür. Ancak membranların stabilitesi ve proses koşullarının optimizasyonu için yapılan çalışmalar yeterli olmadığından henüz kullanımı diğer membran prosesleri kadar yaygınlaşamamıştır [9].



Şekil 2.2 : Ters osmoz yönteminin şematik görünümü [9]

2.1.5 Elektrokimyasal yöntemler

Elektroliz de atıksulardan metal geri kazanımı için kullanımı olan bir yöntemdir. Bakır, kurşun, çinko ve gümüş gibi metaller için kullanım alanı vardır. Özellikle bakırın yüksek redüksiyon potansiyelinden dolayı bu metal için uygulanması oldukça verimlidir. Bu yöntemin diğer geleneksel yöntemlere göre en önemli avantajı katı atık oluşturmayışıdır [11].

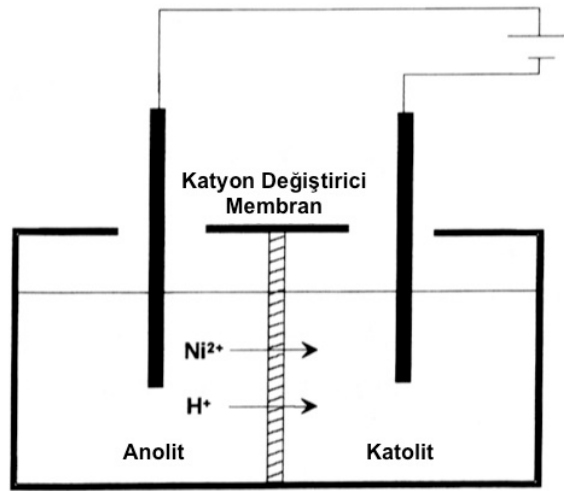
Atıksulardan yapılan elektrolizin klasik elektrolize göre önemli farklılıkları bulunmaktadır. Öncelikle bu elektrolizler difüzyon kontrollüdür ve bu yöntemi uygulayabilir kılmak için mümkün olan en kısa difüzyon tabakasında çalışmak gerekmektedir. Difüzyon tabakasını inceltmek için hücre içindeki elektrolitin bağlı hareketini (konveksiyon) artıracak ve birim zamanda ayrılan madde miktarını artırmak için gerekli olan yüksek katot yüzey alanını sağlayabilmek için bu elektroliz işlemleri özel dizayn edilmiş elektroliz hücrelerinde yapılması gerekmektedir. Atıksulardan yapılan bu elektroliz tipine literatürde demetalizasyon elektrolizi de denmektedir [12].

Elektrodiyaliz (membran elektrolizi) elektroliz ve diyaliz mekanizmalarının birlikte kullanıldığı bir yöntemdir. Diyaliz yönteminde kritik nokta membranla ayrılmış iki bölge arasındaki konsantrasyon gradyenti iken elektrodiyaliz yöntemindeki kritik nokta elektrik alan etkisinde alan iyon hareketinin (migrasyon) hızıdır [13].

Elektrodiyaliz yönteminde çözelti içerisinde bulunan iyonlar elektrik potansiyeli altında iyon değiştirici membranlardan geçmelerini sağlanır. Bu iyon değiştirici

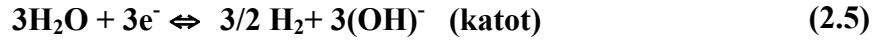
membranlar anyonik veya katyonik olabilir. Çözelti içinde bulunan artı yüklü katyonlar katot bölgesine (katolit), eksi yüklü anyonlar ise anot bölgesine (anolit) doğru hareket ederler [5].

Şekil 2.3’de iki bölmeli bir elektrodializ hücresi gösterilmiştir. Bu hücrede nikel iyonları içeren atık çözelti anot bölgesine (anolit) beslenmiş ve nikel iyonlarının katodik membrandan geçerek katot bölgesine (katolit) olan geçişleri şematik olarak gösterilmiştir [13].



Şekil 2.3 : İki bölmeli elektrodializ hücresinin şematik gösterimi [13]

Elektrokoagülasyon yöntemi flokülantın harcanabilir anot malzemesinin elektrooksidasyon ile oluşturulduğu bir yöntemdir. Bu yöntemde kimyasal koagülant veya flokülant kullanılmadığından dolayı oluşan atık çamurun miktarı da çok azdır. Yöntemde uygulanan elektrik akımı ile anot (genellikle demir veya alüminyum seçilir) korozyona uğratarak metal iyonu çözeltiye geçmeye başlamaktadır. Çözeltiye geçen bu metal iyonları katot reaksiyonunda sonucu oluşan hidroksil iyonlarıyla birleşerek metal hidroksitler oluşturmaktadır. Bu oluşan hidroksitler katottan çıkan hidrojen gazı sayesinde sıvının yüzeyine çıkmaktadır. Anottaki metalin oluşturduğu metal hidroksit flokülant görevi görüp atıksuyun içerisindeki diğer ağır metal iyonlarını adsorbe etmektedir. Aynı zamanda işlem sırasında pH’ın yükselmesiyle birlikte serbest hidroksil iyonları çözeltideki metal iyon iyonlarıyla metal hidroksit oluşturmaya ve atıksuyun metallerden arındırılması sağlamaktadır. Aşağıda alüminyum anot kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon işleminin anot katot ve metal hidroksit oluşum reaksiyonları verilmiştir [14].



2.2 Solvent Ekstraksiyon

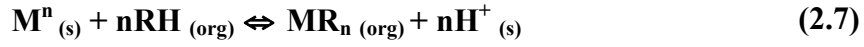
Solvent ekstraksiyon yöntemi, 2.Dünya Savaşı yıllarında gelişen uranyum üretim teknolojisiyle birlikte 1940'larda tüm dünyada ilk kez endüstride uygulanmaya başlanmıştır. Uranyumu takiben, 1960'lı yıllarda bakteri liçi ve yığın liçi ve yerinde liç gibi yöntemlerin düşük tenörlü bakır cevherlerine uygulanmasıyla birlikte solvent ekstraksiyon yöntemi yeniden gündeme gelmiş ve bakır SX üniteleri kurulmuştur. Bakırın ardından bir çok metal için tüm dünyada çoğunluğu mikser-settler prensibiyle çalışan yeni tesisler kurulmaya başlanmış ve günümüzde de bu şekilde devam etmektedir [15,16].

Gelişen teknoloji ile birlikte SX yönteminin kimyası ve mühendisliğin uygulanması adına bir çok çalışma yapılarak önemli aşama kaydedilmiştir. Yıllar içinde bir çok metal için ekstraktantlar geliştirilmiş ve bu ekstraktantların performanslarını inceleyen çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Günümüzde periyodik tablodaki metallerin büyük çoğunluğu sulu çözeltilerden SX yöntemiyle geri kazanılabilmektedir. Uygulama ve araştırma alanının büyük çoğunluğu sülfatlı çözeltilerden oluşmakta, sülfatlı çözeltileri de klorürlü sistemler takip etmektedir [16].

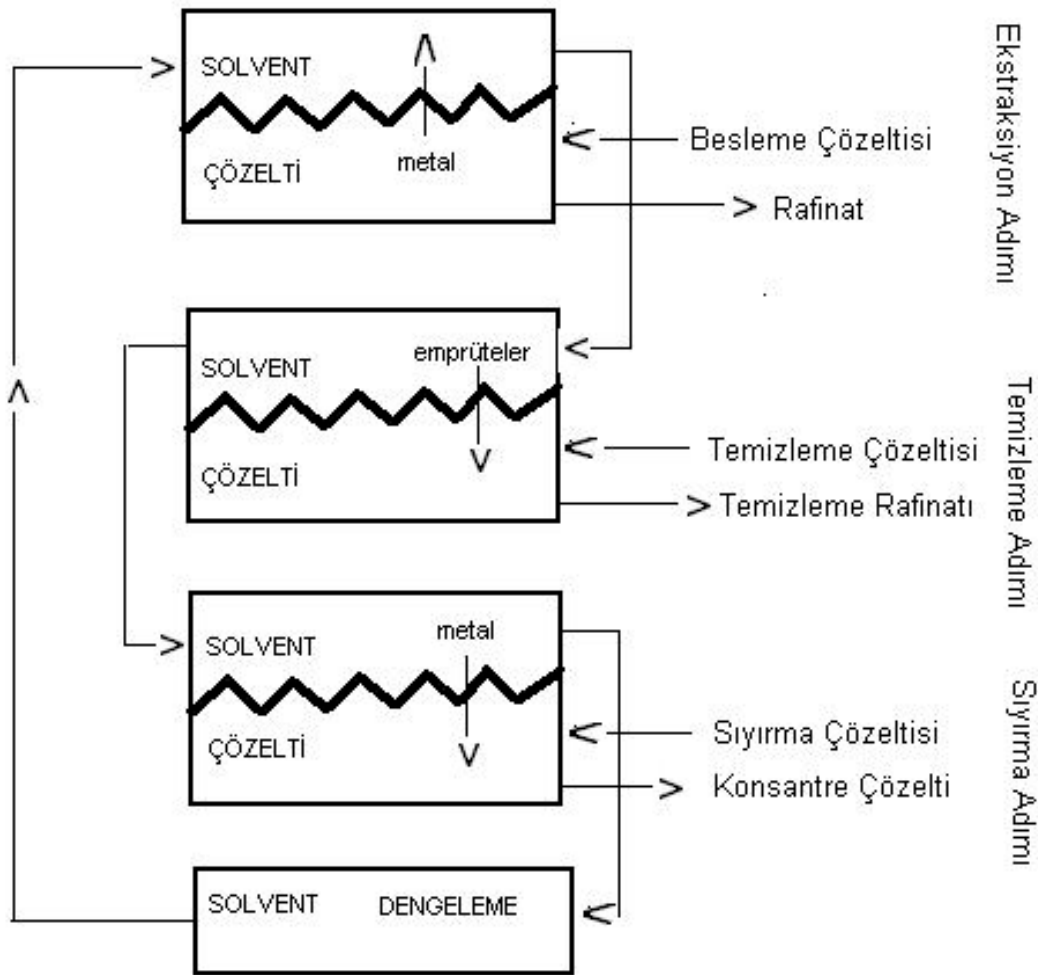
2.2.1 Solvent ekstraksiyon prosesi hakkında temel bilgi

Solvent ekstraksiyon prosesi iki temel adımdan oluşur. Birbirine içerisinde çözünmeyen sulu ve organik fazlar karıştırılarak birbirlerine temas ettirilmeleri sağlanır. Bu adıma yükleme (extraction) adı verilir. Yükleme adımında sıvı fazda bulunan metal iyonları organik faza geçerek kompleks oluştururlar. İkinci adım olan sıyırma (stripping) adımı ise bunun tam tersidir. Yine birbirleri içinde çözünmeyen yüklü organik faz ile H^+ iyonları içeren sulu faz karıştırılır. Bu kez organik fazda kompleks halde bulunan metal iyonu sulu fazda bulunan H^+ iyonuyla yer

değiştirerek sulu faza geçer. Aşağıda bu işlemi açıklayan solvent ekstraksiyon genel denklemi verilmiştir.



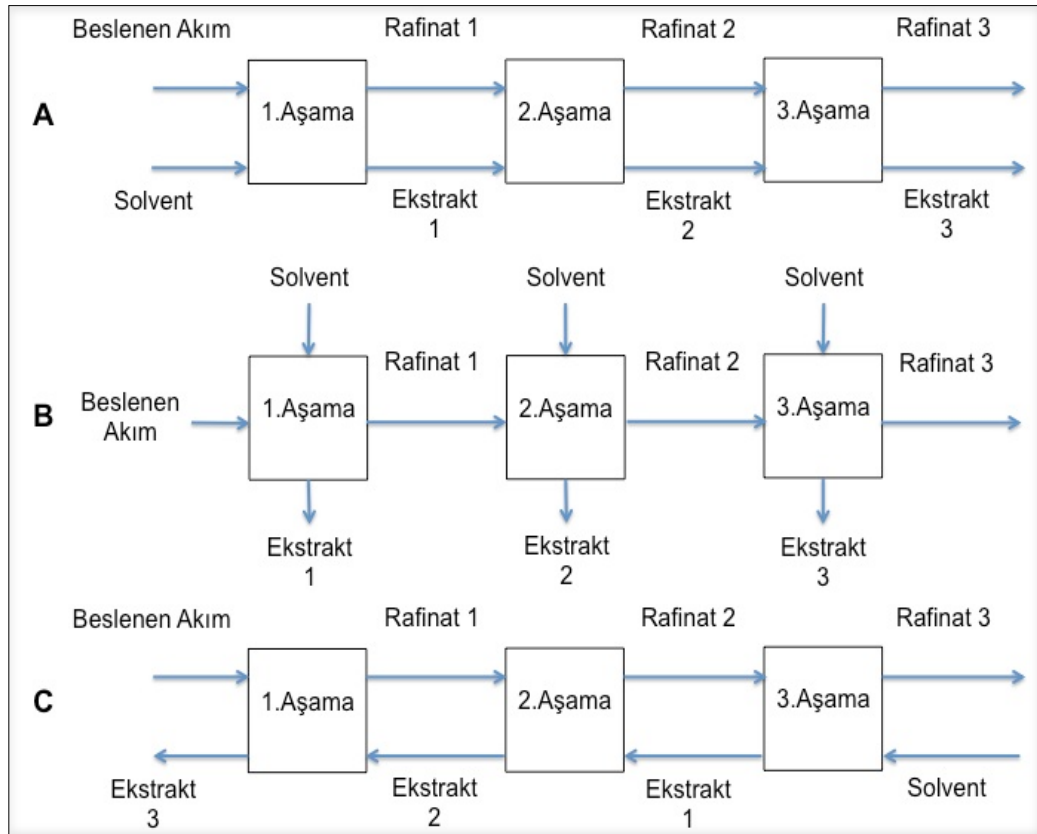
Endüstriyel bazı uygulamalarda yükleme adımı ile sıyırma adımı arasında yüklü organiğe yıkama (scrubbing) işlemi uygulanır. Bu işlemin amacı ise yükleme sırasında organik faza geçen empüriteleri sıyırma çözeltisine geçmesini engellemektir. Yıkama işlemi gerçekleştirilen çözelti daha sonra sistem içindeki başka bir adıma geri beslenebilir (örn. Liç işlemi). Şekil 2.4 de temizleme işlemini de içeren genel solvent ekstraksiyon döngüsü şematik olarak gösterilmiştir [17].



Şekil 2.4 : Solvent ekstraksiyon döngüsü şematik görünüm

Endüstriyel uygulamalarda hem yükleme hem de sıyırma adımlarının birkaç adımda gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu birden fazla adımda yapılan işlemlerin üç farklı akımda uygulaması vardır. Bunlar; eş yönlü akım, çapraz akım ve ters akımdır. Eş

yönlü akımda iki faz da aynı yönde ilerlerler. Bu akış modelinde tek bir adımda yapılan bir işleme göre hiçbir avantaj bulunmamaktadır; çünkü ilk aşamada fazlar dengeye gelir ve ilerleyen aşamalarda konsantrasyonlarda bir değişim olmamaktadır. Çapraz akımda ise rafinat taze bir solventle tekrardan temas ettirilir. Bu uygulama genellikle ayırma hunisi ile çalışılan laboratuvar ortamında gerçekleştirilen yöntemdir ve yükleme işlemi daha yüksek verimlidir. Ancak endüstriyel boyutta bakıldığında bu yöntem pek fazla kullanılamaz. Bunun sebebi birden fazla sıyrılmış son ürün oluşması ve bunların konsantrasyonlarının istenenden düşük oluşudur. Yüklendi solventlerin sıyırma aşamasından önce birleştirilmesi gerekmektedir, bu da hücrenin boyutunun büyümesine ve maliyetlerin artmasına sebep olur. Üçüncü yöntem olan ters akım ise endüstriyel anlamda kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde faz hacimleri sabit kalmakta, yükleme adımının itici gücü olan konsantrasyon farkı maksimuma ulaştırılmaktadır. Şekil 2.5’de üç akımda şematik görünümü verilmiştir. A serisinde görülen eş yönlü akım, b serisinde görülen akım çapraz akım, c serisinde görülen de ters akımdır [18].



Şekil 2.5 : Solvent ekstraksiyon kademelerinin görüldüğü akım şekilleri

Solvent ekstraksiyon prosesinde karşılaşılan en önemli sorun solvent kaybıdır. Proses sırasında solventin buharlaşması, sulu fazda çözünmesi ve karıştırma sonrası sulu fazdan iyi ayrılamaması durumunda kayıplar meydana gelmektedir. Hem ekonomik hem de çevresel olarak solvent kaybı istenen bir durum değildir. Bu sorun kimyasal katkılarla veya proses dizaynında yapılan iyileştirmelerle çözülebilmektedir. SX prosesinde oluşabilecek ikinci önemli sorun üçüncü faz oluşumudur. Organik ekstraktantın seyrelticideki çözünürlüğü aşıldığında metal kompleksleri yüklü organik fazdan ayrılarak üçüncü bir faz oluşturabilir. Organik kaybına yol açan bu sorun da proses içinde istenmeyen bir durumdur. Yaşanan bu sorun proseslerde faz düzenleyici katkılar (modifier) kullanılarak aşılımaya çalışılmaktadır [19].

2.2.2 Solvent ekstraksiyonu etkileyen temel parametreler

Ekstraksiyon katsayısı (E), bir solventin bir metali ne kadar iyi ekstrakte edebildiğini gösteren katsayıdır. E'nin birimi olmamakla birlikte sabit bir değeri de bulunmaktadır. Solvent ekstraksiyon sisteminin itici gücüdür ve birçok parametreye bağlıdır. Bu parametreler A/O oranı, ekstraktant konsantrasyonu, sıcaklık, çözelti pH'ı, organik ve sulu fazlarda metalin kompleks oluşturabilme kabiliyeti, sulu fazdaki metal konsantrasyonudur. Bu parametrelere bağlı olmasından dolayı E'nin kendi başına bir anlamı yoktur. Sadece koşullar birbirine çok yakın olduğunda sistemleri birbirleriyle karşılaştırmak için kullanılması anlamlıdır. Ancak tüm bu kısıtlamalara rağmen E ve log E solvent ekstraksiyon çalışmalarında en çok kullanılan parametredir [17].

$$\text{Ekstraksiyon Katsayısı (E)} = \frac{\text{Organik fazdaki metal konsantrasyonu}}{\text{Sulu fazdaki metal konsantrasyonu}} \quad (2.9)$$

Aynı sulu çözeltiden iki farklı metalin solvent ekstraksiyon yöntemi ile birbirinden ayrılabilmesini görmek için ayrılma faktörüne bakılabilir. Ayrılma faktörü aynı koşullar altındaki iki metalin ekstraksiyon katsayılarının birbirine oranıdır. Ayrılma faktörü 1'den büyük ise bu iki metalin birbirlerinden solvent ekstraksiyonu ile ayrılması mümkündür [17].

$$\text{Ayrılma Faktörü (SF)} = E_A / E_B \quad (2.9)$$

Ekstraktant konsantrasyonu, E'yi etkileyen en önemli parametrelerdendir. Sabit bir metal iyon konsantrasyonunda tüm diğer koşullar sabitken ekstraktant

konsantrasyonunun artması E'yi artırır. Ekstraktant konsantrasyonunun artması pH'ın bir fonksiyonu olan metalin dağılım eğrisinin düşük pH değerlerine kaymasına sebep olduğu eşitlik 2.10'da gösterilmiştir.

$$-\log [H^+] = pH = 1/n \log E - 1/n \log K_E - \log [HA] \quad (2.10)$$

Ekstraktant konsantrasyonu ile E arasındaki lineer ilişki; yüklenmiş metal molekülleri sayısını gösteren “n” değerinin bu lineer eğrinin eğimi olmasıyla açıklanır. Bu ilişki aşağıdaki eşitliklerle ile açıklanmaktadır ve ekstraktant konsantrasyonunun artması ile birlikte yüklenen iyon miktarının arttığını göstermektedir.



$$K_E = \frac{[M.nA].[H^+]^n}{[M^{n+}].[HA]^n} \quad (2.12)$$

pH sabit tutulduğunda ;

$$K_E = E / [HA]^n \quad (2.13)$$

E yalnız bırakılırsa;

$$E = K_E [HA]^n \quad (2.14)$$

Logaritmaları alındığında E ile ekstraktant konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren eğri ve bunun numaralı reaksiyonda görülen ”n” eğimini veren doğrunun denklemi çıkmaktadır [17,20].

$$\log E = n \log [HA] + \text{sabit} \quad (2.15)$$

Çözelti pH'ı , solvent ekstraksiyon sistemlerini etkileyen bir diğer önemli parametredir ancak çalışmalarda sistemin denge pH'ı ifadesi kullanılır. Asidik ve şelat tipi organikler için yazılmış olan eşitlik 2.11'deki reaksiyonda görüldüğü üzere yükleme reaksiyonu sırasında ekstraktant bir hidrojen iyonunu serbest bırakmaktadır. Serbest kalan hidrojen atomu çözeltinin pH'ının düşmesine ve reaksiyonun sola doğru kaymasına yol açmaktadır. Reaksiyonun sola yönelmesi metal yüklenmesinin

durması demektir. Bu reaksiyonun dengeye geldiği pH değerine denge pH'ı adı verilir. Bir ekstraksiyon sisteminde denge pH'ı ne kadar yüksekse metalin ekstrakte edilmesi için gereken organik miktarı o kadar az olur, bu nedenle daha düşük organik konsantrasyonlarında çalışmak mümkündür. Organik konsantrasyonun ve diğer tüm şartların sabit olduğu koşullarda denge pH'ın artmasıyla birlikte E artacaktır [17].

Sulu faz kompozisyonu, ekstraksiyonu etkileyen bir diğer önemli parametredir. Eğer sıvı fazın içerisindeki anyonik bileşenler varsa bunlar metallerin ekstraksiyonunu olumsuz etkileyebilir. Eğer sıvı fazdaki metal kompleksin kararlılığı organik fazdaki metal-organik kompleksinin kararlılığından daha fazla ise o zaman metal organik faza geçip ekstrakte olmayacaktır.

Örneğin D2EHPA organığı ile amonyaklı çözeltilerden yapılan nikel ve kobalt ekstraksiyonunda; sulu fazda $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4]^+$ kompleks yapısı organik fazda oluşacak kobalt nikel komplekslerinden daha kararlı olduğundan dolayı ekstraksiyon gerçekleşmemiştir. Bu sorun sulu fazda seyreltme yapılarak kompleks yapıcı iyonun konsantrasyonunu azaltarak çözülebilmektedir [17].

Diğer bir yandan bakıldığında metallerin sulu fazda kompleks oluşturmaları bazı özel durumlardaki metal ayrımları için avantaj oluşturur. Örneğin zirkonyum ve hafniyum içeren bir çözeltide, sulu faza kompleks yapıcı amonyum tiyosiyanat eklenerek zirkonyumun sulu fazda kompleks yapması sağlanmış ve böylece hafniyum organik ile ekstrakte edilmiştir [17].

Metal iyon konsantrasyonu, E'yi ve solvent ekstraksiyon prosesini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir.

$$(\text{HA})_F = (\text{HA})_T - (\text{M.nA}) \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16'daki reaksiyonda görüldüğü üzere toplam organik konsantrasyonu $(\text{HA})_T$ sabit iken, metal konsantrasyonunu artması serbest organik konsantrasyonunun $(\text{HA})_F$ artması anlamına gelmektedir. Bütün diğer koşullar sabitken bir solvent ekstraksiyon sisteminde sulu fazdaki metal iyon konsantrasyonu artması sonucunda M.nA ile ifade edilen organik faza geçen; ekstrakte edilen; metal konsantrasyonu artar. Bunlara bağlı olarak sebest organik konsantrasyonu $(\text{HA})_F$ ve E azalır [17].

Solvent yükleme kapasitesi solventin içindeki organik konsantrasyonuna bağlıdır. Organik konsantrasyonu ne kadar yüksek ise yükleme o kadar iyi yapılacaktır.

Bazı organik solventlerin yükleme adımından önce ön işleme gereksinim duymaktadırlar. Bu ön işlemlerin üç adet gerekçesi vardır ; i) organik fazın içerisindeki çözünmüş empüritelerin, asitlerin veya bazların giderilmesi , ii) ekstraktantın yükleme adımı için istenen forma dönüştürülmesi, iii) ekstraksiyon aşamasında istenen denge pH'ını sağlayabilmek için ekstraktantın tuzunun oluşturulması [17].

Yükleme adımı için önemli parametreler yukarıda açıklanmıştır. Solvent ekstraksiyon sistemindeki diğer temel adım olan sıyırma adımı için de önemli parametreler vardır. Bunun en önemlisi **sıyırma çözeltisinin asit konsantrasyonudur**. Önceki bölümde de bahsedildiği üzere sıyırma adımı yükleme adımının tamamen tersidir. Eşitlik 2.7'deki reaksiyonda da görüleceği üzere reaksiyonun sola kayması metal iyonlarının yüklü organikten tekrar sulu faza geçebilmeleri için ortama hidrojen (H^+) gerekmektedir. Bir metalin ekstraksiyonu ne kadar yüksek asidik ortamda yapılmışsa, o metalin yüklü olduğu solventin sıyırılması için o kadar yüksek asit konsantrasyonu gerekmektedir. Metallerin organikle oluşturduğu metal kompleksinin çok kararlı olması durumu bazı uygulamalarda yüksek asit konsantrasyonlarında bile sıyırma işleminin başarısız olmasına yol açmaktadır [17].

2.2.3 Organik ekstraktant çeşitleri

Günümüzde hidrometalurjik uygulamalarda ekstraktant olarak kullanılmak üzere sunulmuş organiklerin sayısı kırkı aşmıştır. Bunlardan en az bir düzinesi bugün aktif olarak proseslerde her gün kullanılan organiklerdir. Bu organik ekstraktantların tiplerini ve kullanım alanları açıklayan çizelge 2.2'de verilmiştir [21].

Organik ekstraktantların solvent ekstraksiyon prosesinde ticari olarak uygulanabilir olması için bazı temel özellik aranır. Bunları maddeler halinde sıralarsak ticari olarak iyi bir ekstraktantın ;

- Fiyatının ucuz olması
- Sulu fazda çözünürlüğünün çok düşük olması
- Stabilesinin yüksek olması (aylarca bozunmadan proses edilebilir kapasitede olması)
- Sulu faz ile kararlı emülsiyonlar oluşturmaması

- Seyreltici veya düzenleyicilerle karışma özelliklerinin iyi olması
- Yüksek metal yükleme kapasitesine sahip olması
- Kolay sıyrılabilir yapıda olması
- Yanıcı, uçucu ve toksik olmaması
- Alifatik ve aromatik seyrelticilerde çözünürlüğünün yüksek olması
- İyi ekstraksiyon kineğine sahip olması beklenir.

Literatürde organik ekstraktantları birçok farklı şekilde kategorize ve edilmiş ve bunların da birçok alt başlıkta detaylandırılmış olduğunu görebiliriz. Genel olarak organik ekstraktantları üç ana başlıkta toplayabiliriz. Bunlar bileşik oluşumuyla ekstrakte edenler, iyon asosiyasyonu (birleşimi) ile ekstrakte edenler ve çözünme mekanizmasıyla ekstrakte edenlerdir.

2.2.3.1 Bileşik oluşumuyla ekstrakte eden ekstraktantlar

Bileşik oluşarak ekstraksiyon işlemini gerçekleştiren ekstraktant tipleri asidik veya şelat yapıcı ekstraktantlardır.

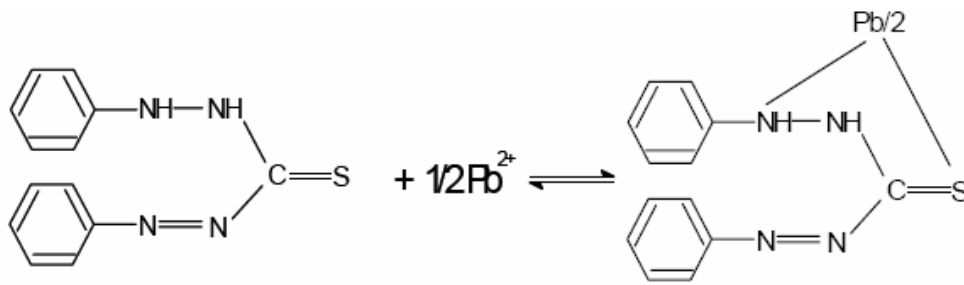
Asidik ekstraktantların diğer adı katyonik sıvı iyon değiştiriciler. Ekstraksiyon mekanizmaları bünyelerindeki hidrojen iyonlarının metal iyonlarıyla yer değiştirmesidir. Ticari uygulamalarda en çok yer alan çeşitleri fosforik asitler ve monokarboksilik asitlerdir.

Fosforik asit grubu bünyesinde ortofosforik, fosfonik ve fosfinik asitlerin esterlerini barındırır. Özellikle bu gruba asit di(2-etilhekzil) fosforik asit, ticari adıyla D2EHPA en yaygın olan ekstraktantlardandır. Kimyasal stabilitesi, ekstraksiyon kinetiğinin iyi olması, yükleme ve sıyırma karakteristiğinin iyi olması, sulu fazlarda çözünürlüğünün düşük olması ve metallere uygulanmasındaki çeşitliliği ve ticari olarak kolay bulunabilir olması nedeniyle geniş kullanım alanları bulmuştur. Asidik ekstraktantlar arasında D2EHPA'dan sonra en yaygın olarak kullanılan ekstraktant karboksilik asitler grubunda bulunan ticari adı Versatic Acid olan ekstraktantlardır. Bu ekstraktant grubunun ekstraksiyon kinetiğinin daha yavaş oluşu ve daha asidik ortamlarda ekstrakte etmesinin sonucu olarak uygulamadaki zorluklarına sahip olmasından dolayı kullanım D2EHPA'ya göre sınırlıdır [17].

Çizelge 2.2 : Ticari organik ekstraktantlar [21]

Sınıfı	Tipi	Örnek	Kullanım Alanları
Asit Ekstraktantlar	Karbosilik asitler	Naftenik asitler, Versatik Asitler	Cu/Ni ayrımı, Ni ekstraksiyonu, Y kazanımı
	Alkil fosforik asitler	Dialkil fosforik asitler, sülfür türevleri	U kazanımı, NTE ekstraksiyonu, Co/Ni ayrımı
	Alkil fosfonik asitler	2-etilhekzil fosfonik asit, 2-etilhekzil ester, sülfür türevleri	Co/Ni ayrımı, NTE ayrımı
	Alkil fosfinik asitler	Dialkil fosfinik asit, sülfür türevleri	Co/Ni ayrımı, Zn ve Fe kazanımı, NTE ayrımı
	Aril sülfonik asitler	Dinonyl naftalin sülfonik asit	Magnezyum ekstraksiyonu
Asidik Şelatlayıcı Ekstraktantlar	Hidroksioksimler	Alfa alkaril hidroksioksim, beta alkaril hidroksioksim	Bakır ve nikel ekstraksiyonu
	Beta diketonlar	LIX 54	Amonyaklı çözeltilerden Cu ekstraksiyonu
	Hidroksiamik asitler	LIX 1104	Fe, As, Bi, Sb ekstraksiyonu
Bazık Ekstraktantlar	Birincil aminler	Primene JMT, Primene 81R	Bilinen ticari uygulaması yok
	İkincil aminler	LA-1, LA-2	Uranyum, vanadyum ve tungsten ekstraksiyonu
	Üçüncül aminler	Alamine 336, diğer Alamine çeşitleri	U, V, W ve klorürlü ortamda Co ekstraksiyonu
	Dördüncül aminler	Aliquat 336	V, U, W ve Cr ekstraksiyonu, Ir/Rh ayrımı
	Trialkil guanidin	LIX 79	Siyanürlü ortamda altın ekstraksiyonu
Şelatlayıcı noniyonik	Fosforik, fosfonik, fosfinik asitlerin esterleri	TBP, DBBP, TOPO, CYANEX 921, CYANEX 923, CYANEX 471X	Fe ekstraksiyonu, Zn/Hf ayrımı, Nb/Ta ayrımı, NTE ayrımı, Au ekstraksiyonu

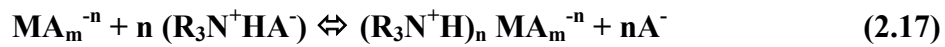
Şelatlayıcı ekstraktantlar ise donör gruplarının metal iyonlarıyla iki dişli oluşturmalarıyla ekstraksiyon gerçekleştirirler. Şekil 2.6'da kurşun iyonlarının ditizon yapısı ile oluşturduğu örnek şelat yapısı verilmiştir. Şelatlayıcı ekstraktantlar önceleri yüksek maliyetleri sebebiyle çok yaygın kullanıma sahip olamamışlardır, yapılan çalışmalar sonucu bakır iyonlarına selektif şelatlayıcı ekstraktantların ortaya çıkışıyla birlikte özellikle hidrometalurjik bakır üretim tesislerinde kullanılmaya başlanmışlardır. Bu grubun en yaygın kullanılan ürünü LIX grubudur. LIX kadar yaygın olmamakla birlikte kullanılan diğer ticari şelatlayıcı ekstraktantlar ise KELEX, SME ve Acorga ekstraktantlarıdır [17].



Şekil 2.6 : Ditizon yapısı ile kurşun iyonunun oluşturduğu şelat yapısı [20]

2.2.3.2 İyon asosiasyonu ile ekstrakte eden ekstraktantlar

Aminler ve dört bileşenli amonyum tuzlarının oluşturduğu bazik ekstraktantlar grubu eşitlik 2.17'deki reaksiyon gereğince sulu fazdaki metallerle anyonik çiftler oluşturarak ekstraksiyonu gerçekleştirir. Alamine 336 ticari adıyla bilinen ekstraktant grubu bu tip ekstraktantlar içinde en yaygın olanıdır ve uranyum ekstraksiyonu üzerine çalışmalarda ve uygulamalarda kullanılmaktadır [20].



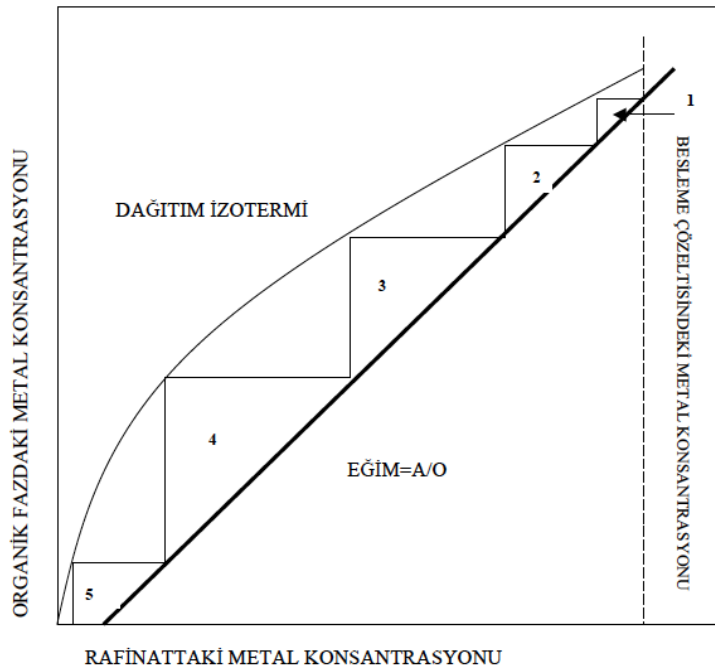
2.2.3.3 Çözünme mekanizması ile ekstrakte eden ekstraktantlar

İnorganik moleküllerin veya komplekslerin elektron donörüne sahip ekstraktantlarda çözünmesiyle gerçekleşen bu ekstraksiyon mekanizması iki ana tip ekstraktant tipinde bulunur. Bunların birincisi karbon ile oksijen bağı bulunan eterler, esterler, alkollerdir ve ketonlardır. İkinci grup ise oksijen veya karbon ile fosfora bağlanmış alkilfosfat ve alkiltiyofosfat gruplarıdır. Bu grubun en yaygın kullanılan ekstraktantı fosfor-oksijen bağına sahip tri-n-butil fosfattır (TBP) [20].

2.2.4 McCabe Thiele diyagramları

Mccabe thiele metodu ilk olarak iki bileşenli karışımı ayıran bir distilasyon kolonunun analizi için ortaya atılmıştır. Bu methodun en ayırt edici özelliği; bir dizayn üzerinde etkileri olan bir çok parametrenin etkilerini tek bileşenli bir diyagram üzerinde kolayca gösterilmesine olanak sağlamasıdır [22].

Mccabe Thiele diyagramları solvent ekstraksiyon prosesinde yükleme ve sıyırma işleminin kaç adımda gerçekleşeceğini teorik olarak belirlemek için kullanılmaktadır. Şekil 2.7’de örnek bir McCabe Thiele diyagramı verilmiştir. Diyagramın yatay ekseninde sıvı fazdaki metal konsantrasyonu gösterilirken, dikey ekseninde organik fazda bulunan metal konsantrasyonu gösterilmektedir. Operasyon çizgisi olarak ifade edilen çizginin eğimi ise beslenen çözelti (A) ile organik faz (O) birbirine oranı olan A/O oranına bağlıdır. Rafinatta kalması istenen metal konsantrasyonu ne ise operasyon çizgisi oradan başlatılır, bu nedenle her zaman orijinden geçmemektedir [23].



Şekil 2.7 : McCabe Thiele diyagramı[23]

Yöntem operasyon çizgisi üzerinde besleme çözeltisinin metal konsantrasyonu değerinden dağıtım izotermine yatay çizgi çekilerek başlatılır ve dağıtım izotermine kestiği noktadan tekrar operasyon çizgisine bir dik çekilir. Aynı işlem operasyon çizgisinin rafinnatta kalan metal konsantrasyonu için belirlenen değere ulaşılan

kadar devam ettirilir. Çizilen bu doğrularla oluşan merdivenin basamakların sayısı işlemin kaç aşamada yapılacağını belirlenir [23].

Sıyırma adımını belirlemek için yapılan diyagramda ise x ve y eksenlerine rafinat metal konsantrasyonu ve organik metal konsantrasyonu yüklemesinin tam tersi şekilde yerleştirilir ve ardından aynı işlem uygulanarak sıyırma adımının kaç kademe gerçekleşeceği hesaplanır [23].

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Atık çözeltilerden solvent ekstraksiyon yöntemi ile metal geri kazanımı ile ilgili çeşitli metaller içeren bir çok farklı atık çözelti için literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda bir çok farklı organik atık çözeltide bulunan metalin geri kazanılması için denenmiş, yükleme ve sıyırma parametreleri incelenmiştir. Bu bölümde tez çalışmasının konusu olan bakır, nikel ve çinko için literatürde daha önceden yapılmış olan solvent ekstraksiyon çalışmaları anlatılacaktır.

3.1 Bakır İçeren Atık Çözeltilerden Bakır Ekstraksiyonu

E.A.Fouad yapmış olduğu çalışmada sülfatlı çözeltilerden bakır kazanımı için Cyanex 301 ve LIX 984N ekstraktantlarının yükleme performanslarını araştırmıştır. Ayrıca çalışmada bu iki organik birlikt kullanımı ile oluşturulan sinerjik etki incelenmiştir. Yükleme adımı için incelenen parametreler organik faz kompozisyonu, sülfürik asit konsantrasyonu, pH, sıcaklık, seyreltici tipi, başlangıç bakır konsantrasyonu, karıştırma hızı ve A/O oranıdır. Cyanex 301 ve LIX 984N birlikt kullanımları sırasında ekstraktantların molar olarak 1/5 oranında kullanıldığı karışımda en iyi sinerjik etki görülmüştür. Karışımın sinerjik etkisinin asidik ortamda daha iyi sonuç verdiği pH 0,5'ten 4'e kadar yapılan taramada görülmüştür. Çözeltinin sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça bakır için E azalmakta, çözeltideki bakır iyon konsantrasyonu arttıkça ise E artmaktadır. Sıcaklığın ekstraksiyona etkisi ekstraktantlar ve karışımları için ayrı ayrı etkiler göstermiştir. Sıcaklığın artışı Cyanex 301 için ekstraksiyon kabiliyetini fazlasıyla arttırırken, LIX 984N ve LIX984N-Cyanex301 karışımı için sıcaklık çok önemli bir etkiye sahip değildir. 5 farklı seyreltici ile yapılan deneylerde ekstraksiyon verimi %96,4 ile %99,5 arasında seyretmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimi iso-dodekan, en düşük verim ise peptan olarak tespit edilmiştir. A/O oranının artışı ile birlikte E'nin arttığı görülmüştür. Sıyırma adımında incelenen parametre olan HCl konsantrasyonunun en yüksek verimi 6 M olarak görülmüştür. 6 M'dan daha fazla HCl konsantrasyonu olması durumunda

sıyırma veriminde hızlı bir düşüş yaşanmış, E.A.Fouad da bu düşüşün nedeninin bakırın oluşturduğu kloro-komplekslerden kaynaklandığını belirtmiştir [24].

S. Panigrahi ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada mangan nodüllerinin liç çözeltilisinde bulunan bakır iyonlarının ekstraksiyonu için LIX 84-I ve LIX 622N kullanılmıştır. Yapılan ekstraksiyon deneyleri sonucunda denge pH'ı ve ekstraktant konsantrasyonu arttıkça bakır yükleme veriminin arttığı tespit edilmiştir. LIX 622N yükleme adımı LIX 84-I 'den daha başarılı yükleme performansı göstermiştir ancak sıyırma verimi LIX 84-I ekstraktantına oranla çok düşük kalmıştır. Her iki ekstraktant için de 5 farklı seyreltici ile deneyler gerçekleştirilmiş ancak seyrelticilerin ekstraksiyon verimine kayda değer bir etkisine rastlanmamıştır. En yüksek verim sikloheksanda görülürken en düşük verim ksilene aittir. Ekstraktantların birbiriyle karıştırılarak yarattığı sinerjik etki incelenmiş ve hacim olarak %5 oranında birbirlerine eklendiklerinde ekstraksiyon verimlerine olumlu yönde etki ettikleri görülmüştür [25].

Mehmet Kul ve Ümit Çetinkaya'nın yapmış olduğu çalışmada elektrolitik kaplama yıkama sularından LIX 984N-C ekstraktantı ile bakır ekstraksiyonu incelenmiştir. 2,5 g/L bakır konsantrasyonuna sahip ikinci yıkama suyu, sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile istenilen pH'a getirildikten sonra bakır ekstrakte edilmiştir. Yapılan ekstraksiyon deneylerinde denge pH'ının artması ile birlikte ekstraksiyon veriminin arttığı görülmüştür. Hacimce %30 organik konsantrasyonunda ve A/O=8 oranında denge pH 2-2,5 arasında olan ters akım prensibi ile yapılan iki adımlı yüklemede optimum koşullar sağlanmıştır. Sıyırma adımı 550 g/L sülfirik asit konsantrasyonu bakır sülfat tuzu üretimi için uygun olduğundan dolayı optimum değer olarak belirlenmiştir. 2 adımlı A/O oranı 0,5 olan sıyırma işleminde organikte yüklü olan bakırın %99'u sıyırılmıştır [26].

3.2 Nikel İçeren Çözeltilerden Nikel Ekstraksiyonu

Frank Rögener ve Carsten Dittrich'in yapmış oldukları çalışmada; nikel içeren nötralizasyon çamurlarından nikel geri kazanımı araştırılmıştır. Öncelikle çamurun sülfirik asit ile liç edilmesinden sonra krom ve demir giderimi yapıldıktan sonra nikelin solvent ekstraksiyon ile geri kazanımı yapılmıştır. Sülfatlı çözeltiden yapılan ekstraksiyon deneylerinde ticari adları LIX 84-I, D2EHPA ve Versatic 10 olan organik ekstraktantlar kullanılmıştır. Versatic 10 ekstraktantı nikel için seçiciliğinin

düşük olmasından, D2EHPA'nın ise ekstraksiyon kapasitesinin düşük kalmasından dolayı nikel ekstraksiyonu için en uygun olan organik LIX 84-I ekstraktantı olarak belirlenmiştir. Yükleme kapasitesinin en yüksek olduğu pH aralığı 9-10 olarak belirlenmiştir. Nikel ile birlikte yüklenen amonyağı gidermek için seyreltik sülfirik asit ile bir yüklenmiş organik ön yıkama işlemine tabi tutulmuştur [27].

Chinmay Parija ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları araştırmada ise nikel içeren amonyum sülfatlı çözeltilerden LIX 84-I organik ekstraktantı ile nikel kazanımı incelenmiştir. pH'ın ekstraksiyon verimi üzerine etkisi çözelti başlangıç pH'ı 7,2 ile 8,4 arasında yapılan deneylerle incelenmiş ve pH arttıkça yükleme veriminin arttığı görülmüştür. Optimum pH değeri yaklaşık 8 olarak saptanmış ve bu pH değerinde çözeltideki nikelin %99,9 oranında yüklendiği görülmüştür. Bu çalışmada da nikel ile birlikte yüklenen amonyağın seyreltik sülfirik asit ile ön yıkama işlemi yapılması gerektiği vurgulanmış ancak yapılan ön yıkama deneylerinde nikelin de sıyırılması nedeniyle ön yıkama adımının uygulanmasından vazgeçilmiştir. 100 g/L sülfirik asit ile yapılan 4 adımlı sıyırma işlemi sonucu oluşan sıyırma çözeltisinde $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Ni oranı çok düşük olduğundan ve yüklenen nikelin %99'u sıyırılmış olmasından dolayı çözeltinin elektroliz veya tuz üretimi için uygun olduğu belirtilmiştir [28].

3.3 Çinko İçeren Çözeltilerden Çinko Ekstraksiyonu

A.M.I. Ali ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları çalışmada sülfatlı, klorürlü ve nitratlı çözeltilerden Cyanex 272 organik ekstraktantı kullanarak çinko kazanım parametreleri incelenmiştir. Uygun çözelti pH'ını saptamak için taranan 1-8 aralığında en uygun sonuç pH=3 olarak belirlenmiştir. Sabit ekstraktant konsantrasyonunda başlangıç çinko konsantrasyonunu artmasıyla ekstraksiyon veriminin düştüğü görülmüştür. Bunun sebebi de çözeltide oluşan ekstrakte edilemeyen çinko bileşiklerinin oluşumu olarak belirtilmiştir. Çözeltideki sülfat konsantrasyonunun artması ile birlikte ekstraksiyon verimi artarken, nitrat ve klorür konsantrasyonunun artması ile birlikte ekstraksiyon veriminin düştüğü görülmüştür. Yapılan sıcaklık deneylerinin sonucu olarak ekstraksiyon reaksiyonun ekzotermik olduğu belirtilmiştir. Yapılan sıyırma deneylerinde sıyırma verimi nitrik asit > hidroklorik asit > sülfirik asit olarak saptanmış olmasına rağmen elde edilen sıyırma çözeltisinden çinkonun elektrolizi için daha uygun bir ortam oluşturduğu için

çalışmanın geri kalanında 0.01 M konsantrasyonunda sülfirik asit ile sıyırma yapılmıştır [29].

3.4 Bakır, Nikel ve Çinko İçeren Çözeltilerden Metal Ekstraksiyonu

Archana Agrawal ve arkadaşlarının yaptıkları araştırmada bakır rafinasyon elektrolizi spent elektrolitinden solvent ekstraksiyon yöntemi ile yaptıkları bakır ve nikel kazanımını incelenmiştir. Yükleme adımlarında LIX 84 ve Cyanex 272 solventleri kullanılmıştır. LIX 84 ile yapılan deneylerde pH 2,5’de çözeltideki bakırın %99,9’u 2 adımda ekstrakte edilirken nikelin yalnızca %0,55’inin ekstrakte olduğu gözlenmiştir. Cyanex 272 ile yapılan yükleme deneylerinde ise pH 4,85’de bakır %98,05 oranında organik faza yüklenirken nikel %0,51 oranında yüklenmiştir. Bakır ile yüklenen organik zayıf asit ile yapılan ön yıkama sayesinde nikelden arındırılmış, ve bu nikelli zayıf asit sisteme nikel sülfat çözeltisine geri beslenerek elektrolitik nikel veya nikel tuzu üretimi için uygun hale getirilmiştir. Nikelinden arındırılmış yüklü organik ise bakır redüksiyon elektrolizi için kullanılan spent elektrolit ile sıyrılarak redüksiyon elektrolizine uygun nikelsiz bakır sülfat çözeltisi elde edilmiştir. Yapılan değerlendirmede hacimce %25 oranında kullanılan LIX 84 proses için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır [30].

B. Ramachandra Reddy ve D. Neela Priya’nın gerçekleştirdikleri çalışmada bakır, nikel ve çinko iyonları sülfatlı çözeltilerde LIX 84-I organik ekstraktantları kullanmışlardır. Her iyondan 0,1 M içeren sentetik çözeltiden farklı pH’larda bakır nikel ve çinko ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bakır ekstraksiyonu için denge pH’ı 0,5 ile 4 arasında değişirken nikel için 4,8 ile 7,5 çinko için ise 7,5 ile 9,0 arasındadır. Denge pH’ı arttıkça metal yükleme veriminin arttığı ve en yüksek değerlerin bakır, nikel ve çinko için sırasıyla 4, 7,5 , ve 9 olduğu belirtilmiştir. Proseste ilk önce bakır ardından nikel ve en son olarak çinko yüklenmiştir. Bakır için yapılan A/O deneylerinde %99,4 ‘lük yükleme verimine ulaşılırken nikel ve çinkonun bakırla birlikte yüklenmesi görülmemiştir. Rafinatta kalan nikel ve çinko için yapılan nikel ekstraksiyonunda farklı A/O oranlarında deneyler gerçekleştirilmiş olup % 99,4’lük verime ulaşılmıştır. Son olarak rafinatta kalan çinko içinse %98,5’lik yükleme verimi sağlanmıştır. Bakır ve nikel için yüklü organik 2 molar sülfirik asitle sıyrılarak ayrı ayrı bakır sülfat ve nikel çözeltileri sırasıyla %99,9 ve %99,3 ‘lük sıyırma verimleri ile elde edilmiştir. Çinko için 3 molarlık sülfirik asit

sıyırma çözeltisi olarak kullanılmış ve % 99,7'lik sıyırma verimiyle sonuçlandırılmıştır [31].

Vaishnavi Sridhar ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir araştırmada ise LIX 984N organik ekstraktantı kullanılarak amonyaklı çözeltilerden bakır ve nikel ekstraksiyonu parametreleri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucu LIX 984N'nin her iki metali ekstrakte etmek için uygun olduğu saptanmış, özellikle nikel için ekstraktant konsantrasyonunun çok hassas olduğu görülmüştür. Çalışmada pH 7-9 arasında her iki metal birlikte organik faza yüklendikten sonra pH 2,5 ve pH 3 'lük ön yıkama çözeltileriyle organik faza yüklenen amonyak giderilmiştir. Amonyak gideriminden sonra düşük konsantrasyonlu (10 g/L) sülfürik asitle selektif olarak nikel sıyırılmış, ardından 180 g/L'lik sülfirik asit ile bakır sıyırılmıştır [32].

S.K. Sahu ve arkadaşları sülfid konsantrelerinin bakır,nikel ve kobalt liç çözeltisinden metal ekstraksiyonunu inceleyen bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada liç çözeltisi öncelikle pH 4,5'te demir çöktürdükten sonra LIX 84 ile bakır ekstrakte edilmiştir. Nikel ve kobalt için ise Cyanex 272 önce NaOH ile ön işleme tutularak Na-Cyanex 272 oluşturulmuştur. Önce 0,03 molarlık Na-Cyanex 272 tuzu ile kobalt yüklenmiş ardından rafinatta kalan nikel 0,45 molarlık Na-Cyanex 272 ile organiğe yüklenmiştir [33].

Z. Zhu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada ise bakır, nikel, çinko ve kobalt içeren kompleks bir klorürlü çözeltilerden birden fazla organik solvent karışımı kullanarak metallerin kazanımı incelenmiştir. LIX 63, Versatic 10, TBP ekstraktantların karışımı ve seyreltici olarak Shellsol D70 kullanıldığı sistemde asidik ortamda (pH= 0,5) çözeltilerden bulunan bakırın %95'ini ekstrakte etmiştir. Bu yükleme sırasında %12 oranında nikel de bakırla beraber yüklenmiş ancak çinko, kobalt, mangan, kalsiyum yüklenmesine rastlanmamıştır. Yüklü organikten ön yıkama işlemiyle klorür uzaklaştırılarak çok düşük ppm mertebelerine indirilmiştir. Ön yıkamanın ardından spent elektrolit ile bakır sıyırılmış ve geleneksel bakır redüksiyon elektrolizine uygun bir elektrolit haline gelmiştir. Rafinatta kalan diğer metaller için Alamine 336, TBP karışımı ile seyreltici olarak Shellsol D70 kullanılarak pH 3,5 de yükleme yapılmış çinko %99, kobalt %87 ve mangan %43 oranlarında yüklenmiştir. Bu yükleme esnasında nikel ve kalsiyumun yüklenmediği tespit edilmiştir. Çalışmada yüklü organikten çinko, kobalt ve manganın sıyırıldıktan sonra yine solvent ekstraksiyon yöntemi ile birbirlerinden ayrıldığı söylenmiş ancak

detay verilmemiştir. Rafinatta kalan nikel için ise çinkoyu yükleyen aynı solvent karışımı ile pH 4,5 de yükleme uygulanmış ve nikel selektif olarak %98 oranında yüklenmiştir. Yüklü organik faz nikel spent elektroliti ile sıyrılarak nikel elektrolizi için uygun hale getirilmiştir [34].

M. Tanaka ve arkadaşlarının akımsız nikel kaplama banyolarından nikel ekstraksiyonu için yapmış oldukları çalışmada nikel ekstraksiyon için optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Çalışmada kurmuş oldukları mikser-settler ünitesinin çözelti akış hızı, yükleme adım sayısı ve sinerjik etki yaratmak üzere kullanılan PC88A organik ekstraktantın ekstraksiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Aynı çalışma grubu daha önce gerçekleştirmiş oldukları çalışmada optimize etmiş oldukları çözelti pH değerini bu çalışmada da 6,8 olarak belirlemişlerdir. Ekstraktant olarak hacimce %20 LIX 84-I ve %2 PC88A karışımının kullanıldığı yükleme deneylerinde optimum değerlerde %99,9 nikel yükleme verimine ve %99,1 sıyırma verimine ulaşmışlardır [35].

J.E. Silva ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ağır metal içeren galvanik atık çözeltisinden nikel ve çinko kazanımı incelenmiştir. Organik ekstraktant olarak CYANEX 272 ve D2EHPA kullanılan çalışmada pH, süre, ekstraktant konsantrasyonu, sıyırma çözeltisinin sülfirik asit konsantrasyonu parametreleri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Nikel ve çinko dışında bakır ve krom iyonlarının da bulunduğu çözeltiden farklı konsantrasyonlarında numuneler hazırlanarak yapılan yükleme deneylerinde bakır ve krom konsantrasyonunun yüksek olduğu numunelerde yapılan nikel ve çinko yükleme deneylerinde bakır ve kromun da bir miktar yüklendiği görülmüştür. Bu sorunu çözmek için diğer numunelere bakırın çinko tozuyla semente edilerek uzaklaştırılması, kromun ise kireç taşı ile çöktürülmesi yöntemlerine başvurmuşlardır. Yapılan yükleme deneyleri sonucunda çinko için D2EHPA organik ekstraktantının daha uygun olduğu saptanmış ve optimum çözelti pH'ı olarak 3,5 değeri belirlenmiştir. Sıyırma çözeltisi olarak 2 M sülfirik asitle en iyi sonuçlara ulaşılmış ve temiz nikel sülfat çözeltisi elde edilmiştir [36].

Rajeev K. Singh ve arkadaşları bir çalışma ile perkloratlı sistemde çinko ve bakır ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Organik ekstraktant olarak D2EHPA ve PC 88-A kullanılan çalışmada perklorik asit (HClO_4) ile metaloksitlerin çözümlendirilerek hazırlanan sentetik çözeltilerde yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her iki metal için de her iki ekstraktant denenmiş olup en yüksek verim çinko için pH 3 değerinde

D2EHPA ile bakır içinse pH 6 değeriinde PC 88-A ile alınmıştır. Birden fazla seyrelticiinin performansının ölçüldüğü sistemde en iyi sonucu toluen ile kaydetmişlerdir. Hem asidik hem de bazik çözeltilerle yapılan sıyırma işlemlerinde bazik sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) ile sıyırma verimleri en yüksek %13 seviyesine ulaşırken HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ gibi asitlerle %99,3'ü bulan verimlere ulaşılmıştır. Hem yükleme hem de sıyırma verimlerine bakıldığında iki organik ekstraktant da perkloratlı ortamda iyi performansa sahip olduklarını göstermiştir ancak PC 88-A'nın performansı araştırmacılar tarafından biraz daha yüksek bulunmuştur [37].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Organik Ekstraktantlar

Yapılan deneysel çalışmalarda BASF firması tarafından temin edilen LIX 84-I, ve Cyctec firması tarafından temin edilen Cyanex 272 ve Cyanex 301 organiklerinden 1 litrelik numuneler kullanılmıştır. Deney öncesinde istenen molar konsantrasyonu ayarlamak için kerosen ile seyreltilmiştir.

Çizelge 4.1, çizelge 4.2 ve çizelge 4.3'te deneylerde kullanılan organik ekstraktantların üreticiler tarafından açıklanan temel özellikleri verilmiştir [38,39,40].

Çizelge 4.1 : LIX 84-I organik ekstraktantı temel özellikleri [38]

Ticari Adı	LIX 84-I
Kimyasal Adı	2-hidroksi-5-nonilaseto fenon oksim
Fiziksel Durumu	Bal rengi sıvı
Özgül Ağırlık	0,89 – 0,91 g/cm ³
Tutuşma Noktası	> 71 °C
Bakır Kompleks Çözünürlüğü	> 30 g/L (oda sıcaklığında)
Maksimum Yükleme Kapasitesi	4,7 – 5 g/L Cu
Ekstraksiyon kinetiği	60 saniye (%90)
Sıyırma kinetiği	30 saniye (%90)

Çizelge 4.2 : CYANEX 272 organik ekstraktantı temel özellikleri [39]

Ticari Adı	CYANEX 272
Kimyasal Adı	2,4,4-trimetil pentil fosfinik asit
Fiziksel Durumu	Renksiz sıvı
Özgül Ağırlık	0,92 g/cm ³
Tutuşma Noktası	> 108 °C (kapalı ortamda)
Molekül Ağırlığı	290 g/mol
Kaynama Noktası	> 300 °C

Çizelge 4.3 : CYANEX 301 organik ekstraktantı temel özellikleri [40]

Ticari Adı	CYANEX 301
Kimyasal Adı	2,4,4-trimetilpentil ditiyofosfinik asit
Fiziksel Durumu	Yeşil sıvı
Özgül Ağırlık	0,95 g/cm ³
Tutuşma Noktası	74 °C (kapalı ortamda)
Molekül Ağırlığı	322 g/mol
Kaynama Noktası	220 °C’de dekompoze olur

4.2 Kullanılan Çözelti

Gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılan başlangıç çözeltisi ONSA Rafineri A.Ş.’den temin edilen proses atıksuyu kullanılmıştır. Klorürlü ve nitratlı olan bu çözeltinin metal iyon konsantrasyonları çizelge 4.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 : Atık Çözeltinin Metal Konsantrasyonları

Metal	Konsantrasyon (g/L)
Bakır	11,32
Çinko	3,33
Nikel	0,39

4.3 Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneyler süresince kullanılan cihaz ve malzemeler çizelge 4.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 : Kullanılan Cihaz ve Malzeme Listesi

Kullanılan Cihaz / Malzeme	Markası / Özellikleri
Karıştırıcı	Lab-line Multi Wrist Shaker
Ayırma Hunisi	250 ml ve 500 ml hacimli
pH kağıdı	Merck : 0-14, 0-6, 7-14
Elektronik Terazı	Sartorius BP 310 S
Isıtcılı Karıştırıcı	Yellowline MSC basic C
Filtre Kağıdı	Filtrak 289
NaOH	Teknik Kalite
H ₂ SO ₄	Merck Analitik Kalite
Mikropipet	Treff Lab : 100-1000 µl

4.4 Deneylerin Yapılışı

Solvent ekstraksiyon yükleme deneylerinde öncelikle kullanılacak organik ekstraktant istenen konsantrasyonda hazırlanmıştır. Daha sonrasında yükleme adımı yapılacak olan atık çözelti istenen pH’a NaOH çözeltisi ilave edilerek getirilmiştir. Çözelti pH’ı ayarlandıktan sonra belirlenen A/O oranında organik faz ile sulu faz ayırma hunisine eklenerek ayırma hunisinin ağzı mantar tıplarla kapatılmıştır. Daha sonrasında huni karıştırıcıya yerleştirilerek belirlenen karıştırma hızında cihaz çalıştırılmış ve deneye başlanmıştır. Yükleme deneyleri sonrasında fazların

birbirinden ayrılması için bir süre beklenmiş ve ayırma hunisi ile yardımıyla sulu faz ile organik faz birbirinden ayrılmıştır. Sulu faz ayrıldıktan sonra mikropipet yardımıyla analiz için numuneler alınmıştır. Yüklenmiş organik ise sıyırma adımı için belirlenen konsantrasyonda hazırlanan sıyırma çözeltisi ile belirlenen A/O oranında ayırma hunisine boşaltılarak tekrardan karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Sıyırma deneyi için belirlenen süre tamamlandıktan sonra ayırma hunisi yardımıyla sulu faz ile organik faz birbirinden ayrılmış, sulu fazdan mikropipet ile alınan numuneler analize gönderilmiştir.

Yapılan hidroksit çöktürme deneyinde çözelti beher içerisinde yapılan NaOH çözeltisi ilavesiyle birlikte istenen pH'a getirilmiştir. Bu işlem sırasında manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi uygulanmıştır. Deney süresi tamamlandığında katı/sıvı ayrımı hunilere yerleştirilen filtre kağıtları yardımıyla yapılmıştır. Ayrılan sıvı analize gönderilmiştir.

4.5 Deneylerde Sabit Tutulan Parametreler

Yapılan literatür araştırmalarının incelenmesi ve atık çözeltinin metal konsantrasyonları göz önüne alındığında ilk yüklenecek metalin bakır olmasına karar verilmiştir.

Bakır yükleme deneylerinde sabit tutulan parametreler; **yükleme süresi, karıştırma hızı, organik konsantrasyonu ve organik tipidir.**

Yükleme adımı, reaksiyonun dengeye ulaşmasıyla birlikte yükleme süresinin ekstraksiyon verimi üzerine bir etkisi kalmamaktadır. Bu nedenle ön deneylerde yeterli olduğu görülen 20 dakika yükleme süresi olarak belirlenmiş ve tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

Karıştırma yükleme ve sıyırma adımlarında önemli bir parametredir. Organik ve sulu faz birbiriyle yeterince temas ederek reaksiyonu geliştirebilmesi için iyi bir karıştırma yapılması gerekmektedir. Ancak yeterli karıştırmanın sağlandığı bir karıştırma hızının üzerine çıkılmasının yükleme ve sıyırma verimlerine olumlu bir etkisi olmayacağı öngörüldüğünden bu çalışmada karıştırma hızı sabit tutulmuştur.

Yapılan çalışmalar organik konsantrasyonu ile ekstraksiyon veriminin birbiriyle doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Ancak yüksek ekstraksiyon verimi elde etmek isterken organik konsantrasyonunu çok yükseltmek de ekonomik açıdan doğru

bir yaklaşımdır. Proseste uygulanan organik konsantrasyonu arttıkça maliyeti de artacağından dolayı bu parametrenin seçiminde metal konsantrasyonu göz önüne alınarak karar verilmelidir. Bu çalışmada kullanılan atık çözeltide 0,178 M Cu^{2+} iyonu bulunmaktadır. Eşitlik 2.7’de verilen yükleme/sıyırma reaksiyonuna göre stokiometrik olarak 0,356 M organik konsantrasyonunun gerekmektedir. Yapılan yükleme deneyleri 0.4 M sabit konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda LIX 84-I organığının bakır ekstraksiyonunda ve sıyırılmasında iyi sonuç verdiği görüldüğünden bakır yükleme deneylerinde yalnızca bu organik kullanılmıştır [25,31,41].

Nikel ve çinko için yapılan yükleme ve sıyırma deneylerinde de aynı nedenlerden dolayı **yükleme süresi, karıştırma hızı ve organik konsantrasyonu** sabit tutulmuştur.

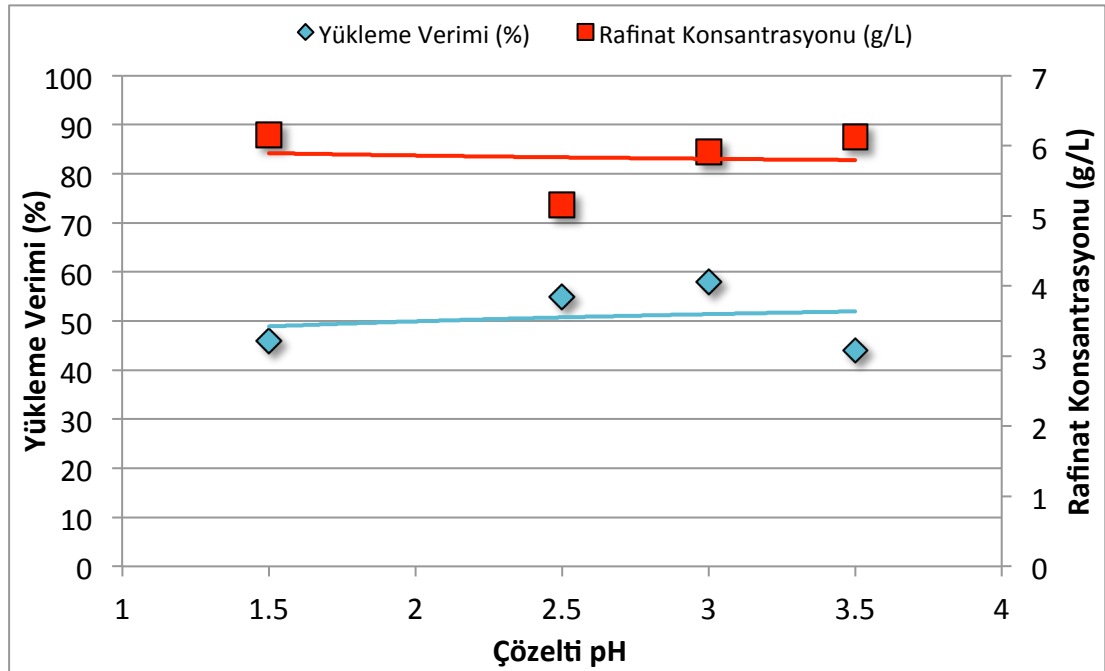
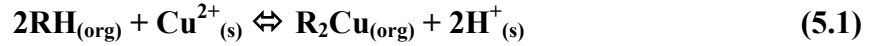
5. DENEYSEL SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1 Bakır Deneyleri

Yapılan bakır ekstraksiyon deneylerinde çözelti pH'ı, A/O oranı ve yükleme adımı kademelerinin sayısı incelenmiştir.

5.1.1 Çözelti pH değerinin yükleme verimine etkisi

Eşitlik 5.1'de görüldüğü üzere bakır ekstraksiyonu bir denge reaksiyonudur ve pH'a bağlıdır. Bakır ekstraksiyonu için 1,5 – 3,5 pH aralığında deneyler yapılmış ve optimum pH değeri saptanmıştır.

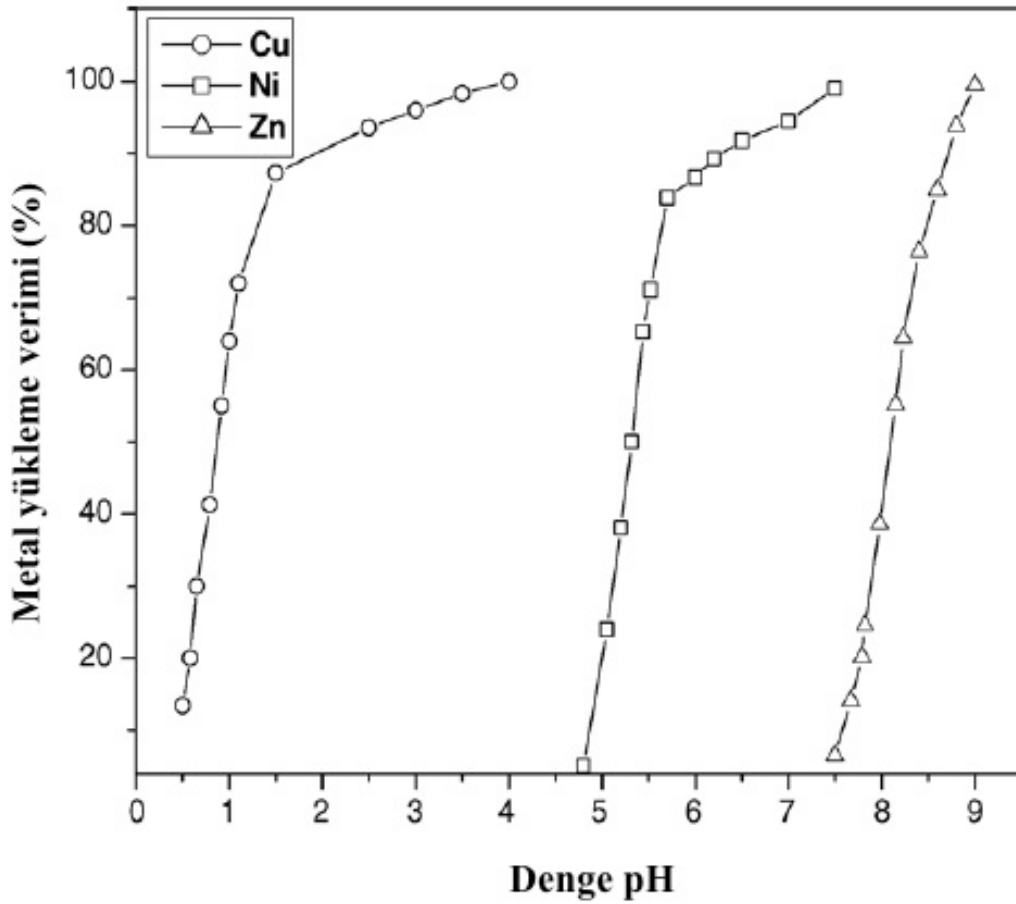


Şekil 5.1 : Farklı pH'larda yapılan yüklemeler sonucu rafinata kalan bakır konsantrasyonları ve bakır yükleme verimleri (A/O=1, 20 dak, 25 °C, 11,3 g/L Cu^{2+} , 0,4 M LIX 84-I)

Şekil 5.1'de farklı pH değerlerinde yapılan yükleme deneyleri sonucunda rafinata kalan bakır konsantrasyonları görülmektedir. Görüldüğü üzere farklı pH

değerlerinde yapılan deneylerin hiçbirinde çözelti içerisindeki bakır iyonlarının tamamını ekstrakte etmek mümkün olmamıştır. Bu nedenle uygun bir pH'da uygun A/O oranı ile yükleme işlemi birkaç adımda yapılmalıdır.

Şekil 5.2'teki Reddy ve arkadaşının gerçekleştirmiş olduğu sülfatlı çözeltilerden LIX 84-I ile metal ekstraksiyonu konulu çalışmanın sonuçlarından biri olan çözelti denge pH'ının yükleme verimine olan etkisi gösterilmektedir. Bu grafikte de açıkça görüldüğü üzere denge pH'ının artmasıyla birlikte bakır ekstraksiyonu artmaktadır. Denge pH'ı ise bu çözeltilerin başlangıç pH'ı ile doğru orantılı olduğundan, yüksek başlangıç pH ile yüksek ekstraksiyon verimi elde edileceği saptanmıştır [31].



Şekil 5.2 : LIX 84 ile yapılan çalışmada denge pH'ının metal yükleme verimine etkisi [31]

Amal I. Ali ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada da sülfatlı çözeltilerden LIX 84 ile yapılan bakır ekstraksiyonunda tüm şartlar sabit iken pH artışıyla birlikte E katsayısının 1'den 3,5'e yükseldiği görülmüştür [42].

Li Liqing ve arkadaşlarının yapmış olduğu bakır ve nikel ekstraksiyonu çalışmasında da LIX 984N organik ekstraktantı kullanılmıştır. Bu ekstraktant da LIX 84-I ile aynı grup ekstraktant olan şelatlayıcı gruptandır. Yapılan bu çalışmada bakır ekstraksiyonu için 0,02 M CuSO₄ çözeltisinde çözelti başlangıç pH'ı 1-5 arasında taranmış ve pH = 1 değerinde %60 olan ekstraksiyon verimi pH = 4 iken %95 olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada da çözelti pH değerinin yükselmesiyle birlikte ekstraksiyon veriminin artması eşitlik 5.1'de verilen denge reaksiyonunun sağa yönelmesiyle açıklanmaktadır [43].

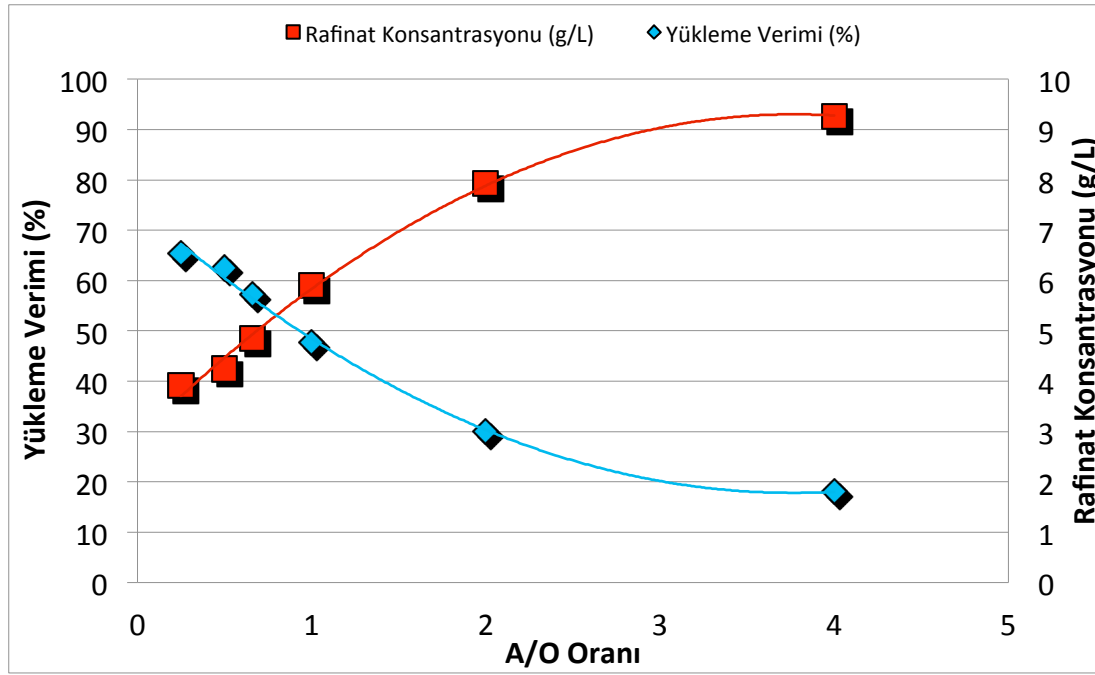
Yapılan literatür araştırmaları LIX 84-I ile yapılan bakır ekstraksiyonun yüksek pH değerlerinde daha yüksek verimle gerçekleştiğini gösterse de deneylerde taranan en yüksek değer 3,5'tir. Bunun sebebi de kullanılan çözeltinin gösterdiği tampon özellikten dolayı homojenliğinin korunabildiği en yüksek pH değerinin 3,5 olmasıdır.

5.1.2 A/O oranının yükleme verimine etkisi

Sıvı faz içindeki bulunan metallerin yüklenebileceği organik faz oranının artması ile birlikte yükleme işlemi daha kolaylaşacaktır. Bu nedenle A/O oranının düşmesiyle birlikte yükleme veriminin artması beklenen bir sonuçtur.

Li Liqing ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada A/O oranı 1'den 4 e yükseldiğinde bakır ekstraksiyon verimi %20 oranında azalmıştır. Archana Agrawal ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada da bakır ekstraksiyon verimi A/O oranı 0,25 iken %99 iken olarak belirtilmiş, A/O oranının 2,5 'e kadar çıkmasıyla birlikte ekstraksiyon veriminin %43 seviyesine indiği görülmüştür. Her iki araştırma grubunun çalışmalarında da uygulacakları proses için A/O oranı olarak 1 değerini uygun parametre olarak belirlemişlerdir.

Yükleme adımı A/O oranını belirlenmesi aşamasında, yükleme adım sayısını düşürmek veya yükseltmek, kullanılan organik ekstraktant miktarı ve oranı, proses maliyetini, sıyırma sonucunda elde edilecek çözeltinin konsantrasyonu gibi faktörler göz önüne alınmalıdır.. Bu nedenle çözeltinin konsantrasyonuna bağlı olarak uygun bir A/O oranı belirlenerek yükleme işlemi yapılmak zorundadır. Şekil 5.3'de A/O oranı sonucunda rafınatta kalan Cu²⁺ konsantrasyonları görülmektedir.



Şekil 5.3 : Farklı A/O oranlarında yapılan yüklemeler sonucu rafinattaki bakır konsantrasyonları ve yükleme verimle (0,4 M LIX 84-I, 11,3 g/L Cu^{2+} , pH=3, 20 dk., 25 °C)

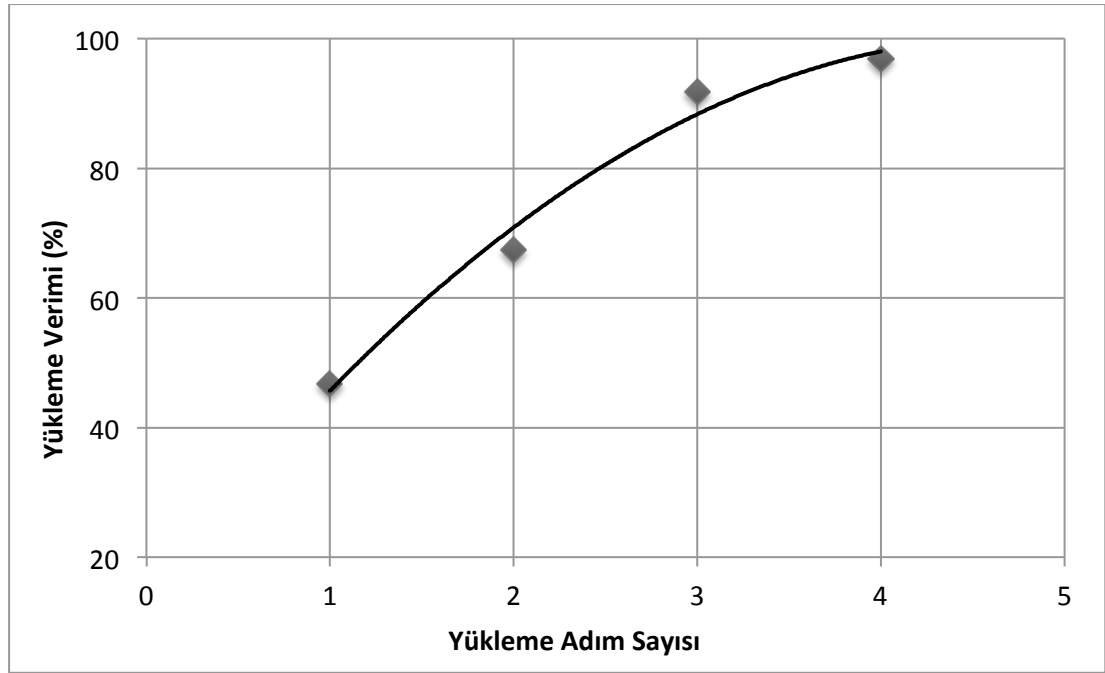
A/O oranı azaldıkça rafinatta kalan bakır miktarının azaldığını ve yükleme veriminin arttığı şekil 5.3’de açıkça görülmektedir. Ancak artan organik oranına rağmen çözelti içerisindeki bakır iyonlarının tamamının tek adımda yüklenemediği görülmektedir. Yükleme veriminin tek adımda en fazla olduğu değer % 65 olarak tespit edilmiştir. Artan yükleme verimine rağmen A/O oranını azaltarak yükleme adımı sayısını azaltmak mümkün olmamıştır. A/O oranı arttıkça kullanılan organik miktarı artmasından dolayı prosesin maliyeti artmaktadır. Bu nedenle optimum A/O değeri 1 olarak seçilmiştir.

5.1.3 Yükleme Adım Sayısının Belirlenmesi

Çözelti içerisinde bulunan bakır iyonlarının tamamının tek adımda yüklenemesinden dolayı bu işlemi birkaç adımda gerçekleştirme gereği duyulmuştur. Bu adımların sayısının belirlenmesi için birinci yüklem rafinatına aynı işlem 4 defa daha uygulanmış ve her adımda numune alınarak rafinattaki bakır konsantrasyonu ölçülmüştür. Şekil 5.4’te da görüldüğü üzere her adımda yükleme verimi artmaktadır. Tüm parametreler sabit iken her adımda rafinatta kalan bakır konsantrasyonu azaldığı için birim bakır iyonu başına düşen organik konsantrasyonu

arttığından yükleme veriminin artması beklenen bir sonuçtur. En yüksek yükleme verimi 4.adımda %96,9 olarak belirlenmiştir.

K.Sarangi ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları çalışmada da sülfatlı ve klorürlü çözeltilerde LIX 84-I ile yapılan pH = 3,25 değerinde A/O oranı 0,5 olan 3 adımlı yükleme deneylerinde bakır yükleme deneylerinde ekstraktant konsantrasyonu arttıkça yükleme veriminin arttığı belirtilmiştir [44].



Şekil 5.4 : Optimum koşullarda bakır yükleme adımlarının verimleri (pH=3, 20 dk., 25 °C, 11,3 g/L Cu²⁺, 0,4 M LIX 84-I)

Optimum yükleme şartlarında gerçekleştirilen deneylerde üçüncü yükleme adımı sonucunda bakır iyonlarının %98,6'sı yüklenmiştir. Çizelge 5.1'de görüldüğü yapılan dördüncü yükleme sonucunda ana çözeltideki bakırın %99,9'u yüklenmiştir. Ancak bu tez çalışması kapsamında optimum bakır, nikel ve çinko yükleme ve sıyırma parametreleri belirlenmesi hedeflendiğinden dolayı 3.adım sonunda %98,6 oranında yüklenmesi oranı çözeltiye yapılacak bakır yükleme işlemi için yeterli görülmüş ve 4.adımın uygulanmasına gerek duyulmamıştır.

Çizelge 5.1 : Yükleme adımlarının belirlenmesi (0,4 M LIX 84-I, 11,3 g/L Cu^{2+} , pH=3, 20 dk., 25 °C)

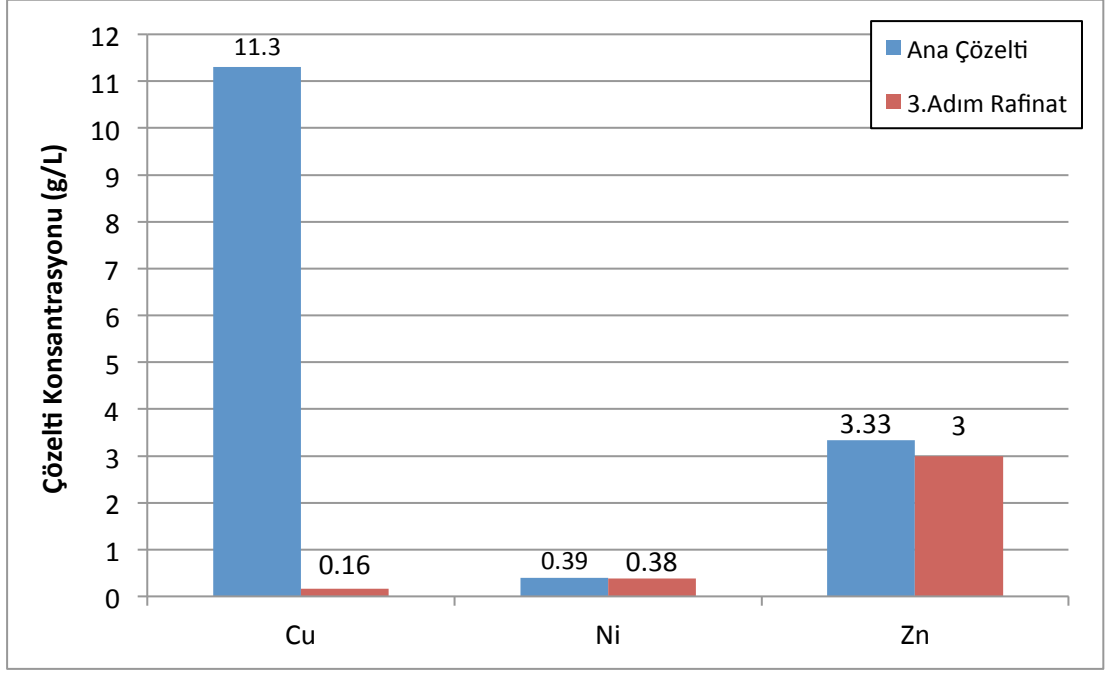
Yükleme Adımı	Rafinattaki Cu Konsantrasyonu (g/L)	Yükleme Verimi (%)
1.Adım	6,01	46,8
2.Adım	1,96	67,4
3.Adım	0,16	91,8
4.Adım	0,005	96,9
Toplam	0,005	99,9

5.1.4 Optimum Koşullarda Yapılan Bakır Yükleme Deneyi

Yapılan deneyler sonucunda bakır yüklemesi için optimum koşullar çözelti pH=3, A/O=1 ve yükleme adım sayısı= 3 olarak belirlenmiştir. Başlangıç çözeltisinde bulunan metal konsantrasyonları ile 3.kademe yükleme sonunda rafinata kalan metal konsantrasyonları şekil 5.5’de gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasının hedefinde olan selektif olarak bakır, nikel ve çinko kazanımı bulunmaktadır. Optimum koşullarda yapılan bakır yükleme deneyleri göstermektedir ki; kullanılan atık çözeltiden 3 adım yükleme yapılarak bakırın geri kazanımı mümkündür.

Chinmay Parija ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları çalışmada bakır ve nikel yüklü organik selektif sıyırma işlemiyle ayrılmaya çalışılmıştır. Sıyırma işleminin yapıldığı spent nikel elektroliti sıyırma işlemi sırasında nikel ile birlikte bir miktar da bakır sıyırmıştır. Nikel elektrolitinde bakır konsantrasyonu elektroliz koşulları için kritik olduğundan dolayı bakır giderimi gerekmiştir. Elektrolitin pH değeri olan 1,7 değerinde hacimce %40’lık LIX 84-I ile bakır ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. LIX 84-I ile asidik ortamda yapılan ekstraksiyon işleminde nikelin yüklenmediği görülmüştür. Bir başka çalışma olan B.R. Reddy ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da LIX 84-I ile asidik ortamda yapılan bakır ekstraksiyonu deneylerinde çözeltide bulunan nikel ve çinkonun bakır ile birlikte yüklenmediği görülmüştür [31,41].



Şekil 5.5 : 3 adım sonunda rafinatta kalan metal konsantrasyonları

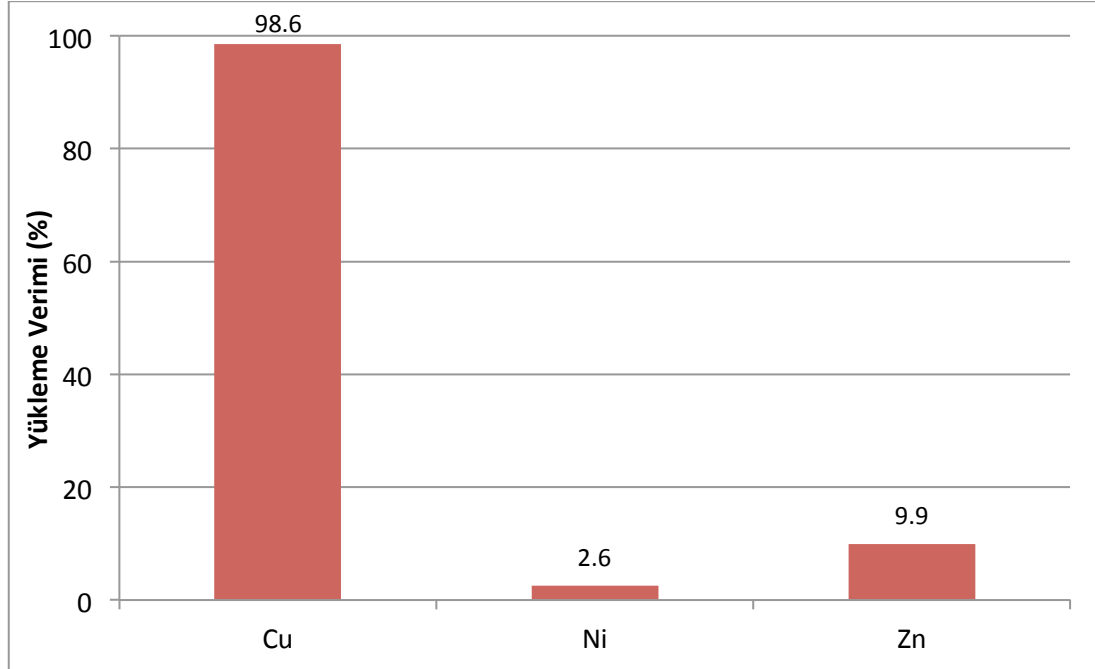
K. Sarangi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada LIX 84-I ile pH 3,25’de yapılan yükleme deneyleri sonucu rafinatta yapmış oldukları nikel, çinko ve kobalt analizlerinde bu metallerin organik faza yüklenmedikleri tespit edilmiştir [44].

Optimum koşullarda yaptığımız bakır yükleme deneylerinde rafinatta nikel ve çinko konsantrasyonlarının şekil 5.5’de görüldüğü üzere azaldığı tespit edilmiştir. Literatür verileri LIX 84-I ile yapılan asidik ortamda yapılan yüklemelerde nikel ve çinkonun beraber yüklenmeyeceğini göstermektedir. Şekil 5.6’da görüldüğü üzere rafinatta bulunan metal konsantrasyonlarının nikel için %2,6, çinko için %9,9 oranında azalması beklenen bir sonuç değildir.

Yüklü organiğin 3 M H₂SO₄ ile A/O=1 koşullarında gerçekleştirilmiş sıyırma işlemi sonrasında elde edilen CuSO₄ çözeltisinde nikel ve çinko konsantrasyonları ölçülmüş ve sonuçları incelenmiştir. Çizelge 5.2’de görüldüğü nikel ve çinko iyonlarının konsantrasyonlarının sıyırma çözeltisindeki değerler ile yüklenen iyon konsantrasyonları arasında önemli bir fark vardır.

Buradan verilerden çıkan sonuç iki farklı şekilde yorumlanabilir. Bunlardan birincisi %2 ve %9,9 oranında organik faza yüklenen nikel ve çinko iyonları sıyırma işleminin ardından nikel için %77, çinko için %56,8 verimle sıyrılmış olmalarıdır. Bu sonuç A/O oranı ve sülfirik asit konsantrasyonu aynı olan Reddy ve arkadaşının yapmış

olduğu sıyırma çalışmalarında olan %97 ve %97,7'lik sıyırma verimleri ile karşılaştırıldığında çok düşük kalmaktadır [31].



Şekil 5.6 : Üç adım sonucunda ana çözeltiden organiğe yüklenen metal yüzdeleri

Çıkarılabilecek ikinci sonuç ise yükleme sırasında yapılan ara işlemler (sulu kostik ile pH ayarlama) nedeniyle bir 3.adım sonucunda elde edilen konsantrasyonlar değerleri bir miktar düşmüştür ve böylece şekil 5.6'da belirtiliği üzere %2,6 ve %9,9 oranında yüklenmemiş olmalarıdır. Yükleme verimleri; $(\text{Başlangıç Konsantrasyonu} - \text{Rafinat Konsantrasyonu}) / \text{Başlangıç Konsantrasyonu}$ şeklinde hesaplandığından dolayı rafinat konsantrasyonundaki bu azalma yükleme veriminin olduğundan daha yüksek görülmesine sebep olabilmektedir.

Bu sonucun daha sağlıklı yorumlanabilmesi için yüklü organiklerin içerisindeki yüklenmiş metalin analiz edilmesi daha kesin bir yöntem olarak düşünülmektedir ancak bu tez çalışmasında gerçekleştirilememiştir.

Sıyırma çözeltisinde bulunan nikel ve çinko konsantrasyonları bu tez çalışması için hedeflenen selektif bakır geri kazanımı için uygun değerlerdedir. Elde edilen bakır sülfat çözeltisinin içerisindeki nikel ve çinko konsantrasyonları bakır redüksiyon elektrolizi ile elektrolitik bakır üretimi için uygundur.

Çizelge 5.2 : Nikel ve çinkonun yükleme ve sıyırma konsantrasyonları

Metal	Nikel	Çinko
Ana Çözelti Konsantrasyonu (g/L)	0,39	3,33
3.Adım Rafinat Konsantrasyonu (g/L)	0,38	3,00
Yüklenen Konsantrasyon (g/L)	0,01	0,33
Sıyırma Konsantrasyonu (g/L)	0,008	0,188

5.2 Çinko ve Nikel Yükleme Deneyleri

Bakır yükleme deneylerinin ardından rafinatta kalan nikel ve çinko için yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bakır yükleme deneylerinde kullanılan LIX 84-I ekstraktantı nikel ve çinko için yüksek pH aralığında çalıştığı B.R. Reddy ve arkadaşının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada bilinmektedir. LIX 84-I ile nikel yüklenmesi için pH 7,5 , çinko için ise pH 9 denge pH değerlerinde yükleme yapılması gerekmektedir [31].

M. Tanaka ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada da nikel için yapılan yükleme deneylerinde çözelti pH değeri 6,8 olarak seçilmiş ve %99,9'luk yükleme verimi elde edildiği ifade edilmiştir [35].

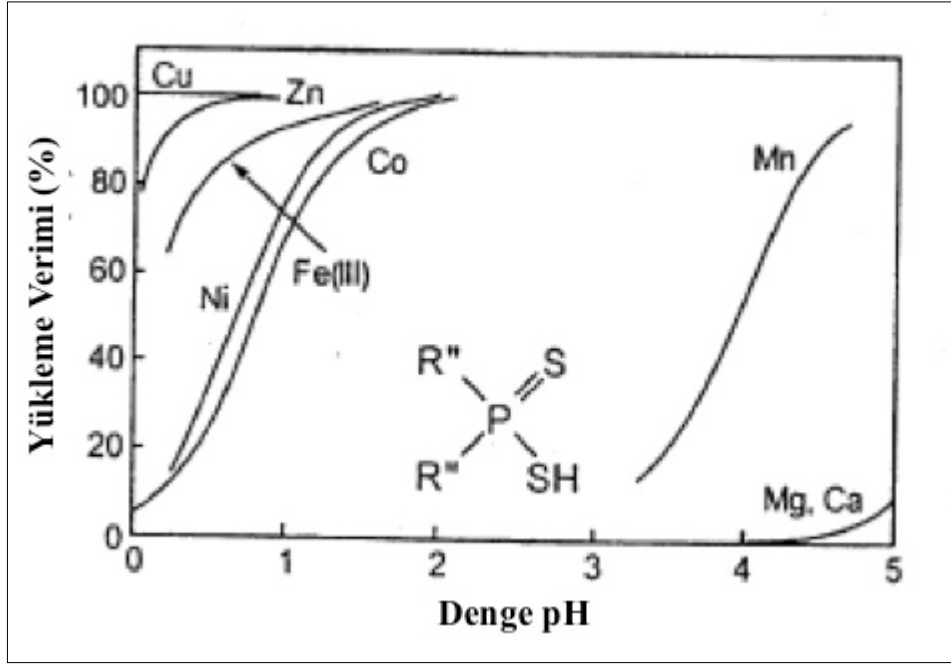
Literatürde yapılan düşük metal konsantrasyonları (0,15 g/L) çalışmalarda pH değerlerinde çalışmak mümkün olmasına rağmen bakırı uzaklaştırılmış rafinat için bu mümkün olmamıştır. Çözelti pH 6 - 7,5 seviyesine geldiğinde metal hidroksitler oluşmaya başladığından LIX 84-I ile nikel ve çinko ekstraksiyonu mümkün olmamıştır.

5.2.1 CYANEX 301 ile gerçekleştirilen deneyler

CYANEX 301 ile nikel ve çinko yükleme deneyleri bakır yükleme deneylerinin rafinatı ile yapılmıştır. Bu rafinatta bulunan nikel ve çinko konsantrasyonları sırasıyla 0,38 g/L ve 3 g/L'dir.

Oda sıcaklığında, pH değeri 1,2 ve A/O oranı 1 iken yapılan yükleme deneyinde çinkonun tamamına yakını (%99,8), nikelin de %68,6 oranında yüklendiği şekil 5.8'deki başlangıç ve rafinat metal konsantrasyonları grafiğinde görülmektedir.

Peter M. Cole'nin ve arkadaşının gerçekleştirdiği bir başka çalışmanın verileri de CYANEX 301 için hem nikel hem de çinko için düşük pH değerlerinde yüklemenin mümkün olduğu göstermektedir. Şekil 5.7'de çeşitli metal katyonlarının yükleme verimlerinin pH değerine olan bağlantısı görülmektedir. Denge pH değeri düştükçe çinkonun yüklenme veriminin nikel göre daha fazla olması şekil 5.8'de gösterilen deneyin verilerini doğrular niteliktedir. Asidik ortamda çinko nikel ile birlikte yüklenecek ancak ve yüklenen çinko oranı daha fazla olacaktır [45].

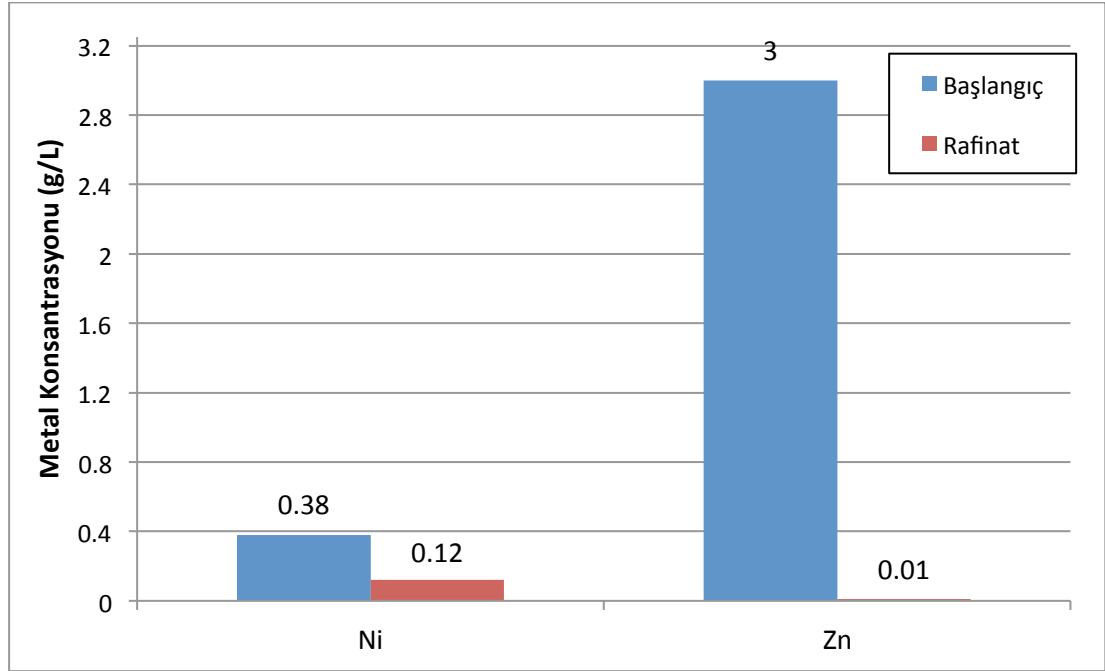


Şekil 5.7 : Çözelti denge pH'nın CYANEX 301'in yükleme verimine olan etkisi [45]

P.E. Tsakiridis ve arkadaşının gerçekleştirmiş oldukları mangan ve magnezyum içeren sülfatlı çözeltilerden solvent ekstraksiyon yöntemi ile nikel/kobalt ayrımı konulu çalışmada pH 2 değerinde nikel için %96-99 oranında yüklendiği görülmüştür. Ancak bu çözelti içerisinde çinko iyonları bulunmamak olduğundan nikel selektif olarak yüklenmiştir [46].

CYANEX 301'in sıyırma performansı ise yükleme performansına göre düşüktür. D.G. Kerfoot'un yapmış olduğu çalışmada da belirttiği gibi CYANEX 301 organik ekstraktantının en önemli dezavantajı sıyırma kinetiğinin yavaş oluşu ve oluşan metal-organik kompleksinin çok güçlü olmasından dolayı sıyırma için çok yoğun asit gerekmesidir. Kerfoot INCO tesisinde yapılan çalışmada 6 N HCl ile 4 adımlı sıyırma işlemi uygulandığını belirtmiştir. P.E. Tsakiridis'in yapmış olduğu çalışmada

ise sadece nikel ile yüklenmiş ekstraktantın sıyırılması için 50 °C sıcaklıkta, 5 M HCl konsantrasyonunda yapılan sıyırma işlemi optimum koşullar olarak belirlenmiştir [46,47].



Şekil 5.8 : Nikel ve ve çinko için yapılan ekstraksiyon deneyi (pH= 1,2 A/O=1 , %20 CYANEX 301, 25 °C, 20 dk.)

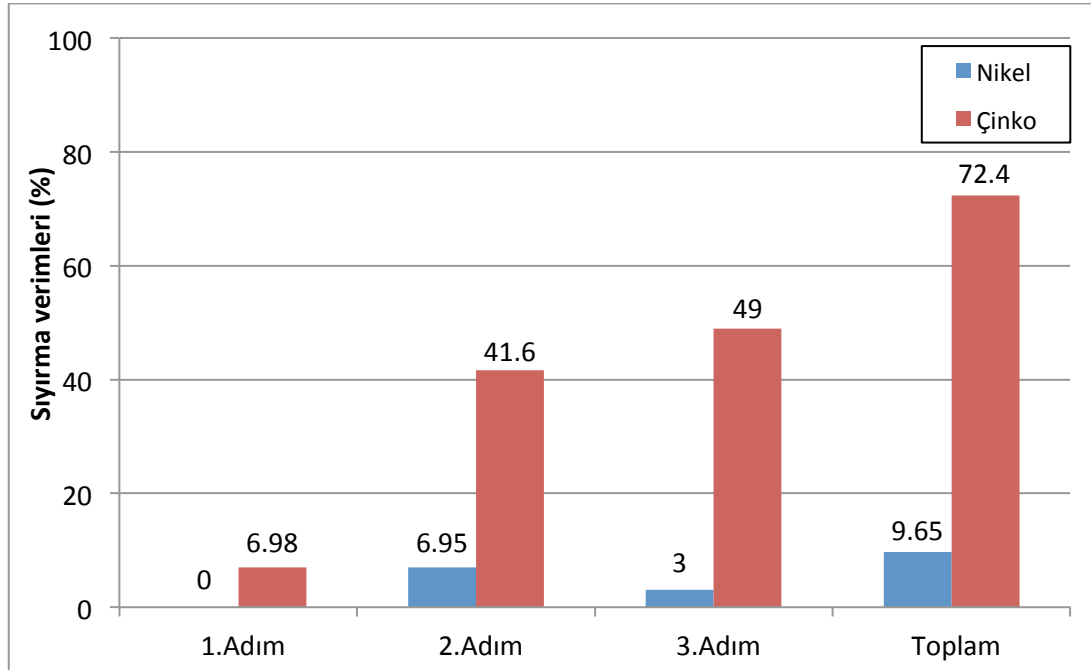
Yapılan sıyırma deneyleri sonucunda elde edilen veriler çizelge 5.3’de gösterilmektedir. 1.adım yüklemesinde verilen 1/50 seyreltilmiş numune nikel için AAS’nin alt limiti olan 0,14 ppm’lik değerin altında olduğundan nikel konsantrasyonu net olarak tespit edilememiştir. ancak 7 ppm’den düşük olduğu bilinmektedir. Bu değeri maksimum 7 ppm olarak kabul etmemiz durumunda elde edeceğimiz sıyırma yüzdesi %0,9 olacağından şekil 5.9’da belirtilen grafikte sıyırma verimi olarak % 0 alınmıştır.

Elde edilen sıyırma deneyi sonuçları literatür bilgilerini ve öngörleriyle örtüşmektedir. İlk adımda 3 M sülfirik ile yapılan sıyırma işlemindeki sıyırma verimleri düşüktür. Bu nedenle ikinci ve üçüncü adımda sıyırma 50 °C sıcaklıkta ve 6 M sülfirik ile yapılmış ve çinko için daha yüksek sıyırma verimine ulaşılırken, nikel için kısmen artan verime rağmen yeterli değildir. Nikel için sıyırma işleminde sülfirik asit yerine hidroklorik asit kullanımı daha verimli olacağı öngörülmektedir.

Çizelge 5.3 : CYANEX 301'in 3 adımda yapılan sıyırma deneyi sonuçları

Adım Sayısı	A/O	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu	Ni (% Sıyırılma)	Zn (% Sıyırılma)
1.Adım	1/2	25	3 M	Tespit Edilemedi	6,98
2.Adım	1	50	6 M	6,95	41,6
3.Adım	1	50	6 M	3	49

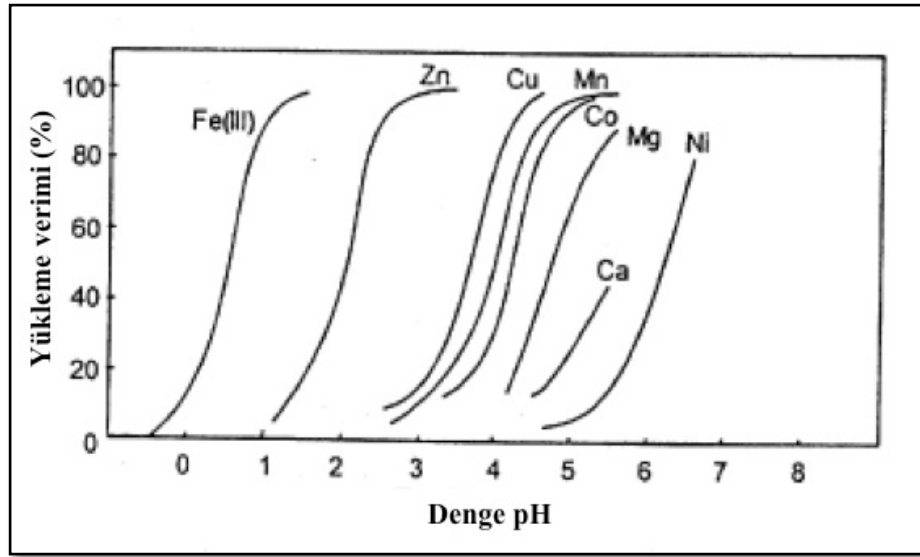
Düşük sıyırma verimlerine rağmen CYANEX 301 organik ekstraktantı ile nikel ve çinkonun kompleks atık çözeltiden ekstrakte edilebilmiş ve sülfirik asit ile sıyırılarak çinko sülfat ve nikel sülfat çözeltileri üretilmiştir. Bu çalışmanın hedefi olan nikel ve çinko kazanımı bu çözeltilerden gerçekleştirilebilir. Çinkonun tamamı sıyırıldıktan sonra geri kalan nikel hidroklorik asit ile daha kolay sıyırılabilir ve saf nikel klorür çözeltisi elde etmek de endüstriyel uygulamalar için bir çözüm olabilir.



Şekil 5.9 : CYANEX 301 yüklü organik ekstraktantından yapılan sıyırma deneyi sonuçları

5.2.2 CYANEX 272 ile gerçekleştirilen deneyler

CYANEX 272 ile yapılan literatürdeki çalışmalarda şekil 5.10'da da görüldüğü üzere çinko asidik ortamda yüklenebilmekte, nikel ise daha yüksek pH değerlerinde yüklenmektedir [45].



Şekil 5.10 : Çözelti denge pH'nın CYANEX 272 ile ekstraksiyona etkisi [45]

CYANEX 301'in aksine çinko ve nikelin beraber yüklenmesi söz konusu değildir. Bu amaçla yürütülen deneylerde düşük pH'da alınan sonuçlar aşağıdaki çizelge 5.4'de verilmiştir. Çinko için yükleme veriminin %30 olması ve nikel yüklenmesinin görülmemesi şekil 5.10'da verilen literatür değerleriyle örtüşmektedir.

Çizelge 5.4 : Çinko için yapılan yükleme ve sıyırma deney sonuçları (0,2 M CYANEX 272, pH=1,5, A/O = ½, 1 M H₂SO₄, A/O = 1)

Çinko Yükleme Verimi (%)	30
Çinko Sıyırma Verimi (%)	68,9
Nikel Yükleme Verimi (%)	Yüklenme Görülmedi
Nikel Sıyırma Verimi (%)	Sıyırılma Görülmedi

A.M.I Ali ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları çalışmada da çinko yükleme veriminin pH 1-8 arasında tarandığı ve en yüksek pH değeri olarak pH = 3 belirlendiği belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada çinkonun farklı anyon içeren çözeltilerde yükleme verimleri araştırılmış ve yükleme veriminin $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ olduğu belirtilmiştir. Çözeltideki sülfat konsantrasyonu 0,5 M üstüne çıktıkça yükleme veriminin arttığı, klorür ve nitrat konsantrasyonu ise 0,5 M üstüne çıktıkça verimin azaldığı görülmüştür. Bu nedenle çözeltinin sülfatlı, klorürlü, nitratlı veya kompleks olması çinko yükleme verimine etki eden bir parametre olup; bu tez çalışmasında

kullanılan atık çözeltilerin birden fazla anyon türü içermesi yükleme verimini düşüren bir etken olarak belirtilmelidir [29] .

Çözelti denge pH'sının artması ile birlikte çinko yükleme veriminin artması beklenmiştir. Ancak pH = 3 değerinde yapılan deneylerde yükleme adımı sonucunda dengeye gölen sistemde 3 faz oluşumu gözlenmiştir. pH 2-3 arasındaki değerlerde yapılan deney tekrarlarında aynı sorun devam etmiştir. Literatürde de belirtildiği üzere üçüncü faz oluşumu solvent kaybına sebep olduğundan deney serisine devam edilememiştir [19].

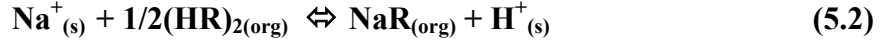
CYANEX 272 ile yapılan deneylerde yaşanan bu sorun Silva ve arkadaşlarının nikel ve çinko ekstraksiyon ile ilgili yaptıkları çalışmada belirtilen bazı önemli bilgilerle açıklanabilir. Silva ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada çinko yükleme veriminin daha yüksek çıkmasını hedeflediklerini ancak içerisinde bir çok farklı metali barındıran bu çözeltide bu sonuçlara ulaşamadıklarını belirtmişlerdir. Araştırmacılar, literatürde yüksek yükleme verimlerine sahip CYANEX 272 organik ekstraktantı ile yapılan çalışmaların hemen hemen hepsinin düşük yoğunluklu ve daha basit sentetik çözeltiler olduklarını, bu sonuçların diğer çalışmalar için önemli belirtiler olduğunu ancak asla gerçek endüstriyel tipte çözeltilerde uygulanabilirliği için garanti veremeyeceğini söylemişlerdir. Bu tez çalışmasında kullanılan çözeltinin kompleks oluşundan, birden fazla metali barındırmasından dolayı Silva ve arkadaşlarının yapmış oldukları çıkarım bu deney setinde karşılaştığımız sorunları açıklayıcı niteliktedir [36].

5.2.3 Na - CYANEX 272 ile gerçekleştirilen deneyler

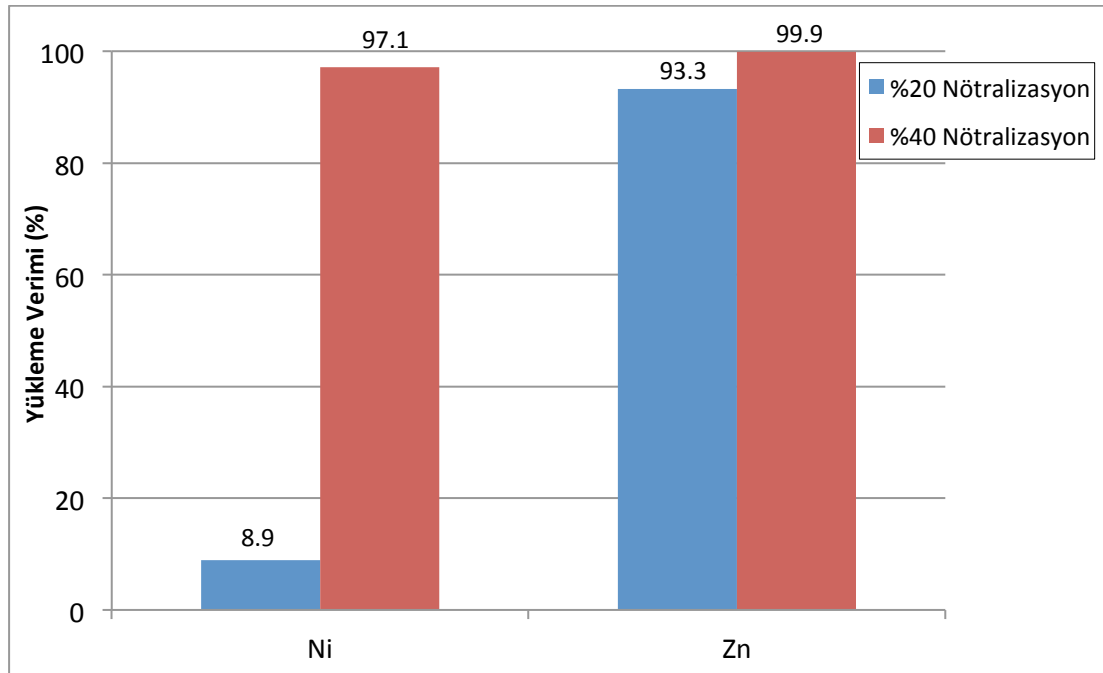
CYANEX 272 ile yapılması planlanan pH 1,5 – 3 arasındaki çinko yükleme deneylerinin üçüncü faz oluşumundan dolayı gerçekleştirilememiş olması bu tez çalışmasının başında planlanan deney serisinden daha başka arayışlara yönelilmesine sebep olmuştur. Bu arayışlar çerçevesinde literatürde bazı örnekleri olan CYANEX 272 organik ekstraktantının yükleme işlemi öncesinde NaOH ile ön işleme tabi tutularak Na-CYANEX 272 tuzu oluşturmak ve bu oluşturulan tuz ile yükleme adımını gerçekleştirmek vardır.

K. Sarangi ve çalışma grubunun yapmış oldukları bir başka çalışmada klorürlü çözeltilerden nikel ve kobalt ekstraksiyonu için Na-CYANEX 272 ve diğer bazı organik ekstraktantların sodyum tuzları oluşturulmuştur. Eşitlik 5.2'de verilen

nötralizasyon denklemiyle organik ekstraktant önce nötralize edilmiştir. Nötralize olmuş monomer yapı ve asidik dimer yapı bir arada eşitlik 5.3’de gösterildiği gibi ekstraksiyon reaksiyonunda yer almışlardır [48].



Bu deney setinde yapılan nötralizasyon oranları iki farklı sistem tüm deney parametreleri eşit şekilde karşılaştırılmıştır. Organik ekstraktant hacimce %20 ve %40 oranında nötralize edilip oluşturulan Na-CYANEX 272 tuzu ile elde edilen sonuçlar şekil 5.11’de gösterilmiştir. Çinko için verim iki koşulda da yüksek iken nikel için sadece %40 nötralizasyon deneyinde yüksek verime ulaşılmıştır. Bunun sebebi de yükleme sonucu oluşan denge pH’ların farklılıklarıdır. %20 nötralizasyon olan deneyde denge pH’ı 2,8 iken %40 nötralizasyon oranı olan deneyin denge pH’ı 7,9’dur.



Şekil 5.11 : Farklı nötralizasyon oranlarına bağlı olarak yükleme verimleri (0,2 M Na-CYANEX 272, pH = 1,5, A/O =0,5 , 25 °C, süre 20 dk.)

Sahu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Na-Cyanex ile nikel ekstraksiyonunda çözeltinin başlangıç pH’ı 1,75 ile 6,25 arasında taranmış denge pH değerleri 5,75 ile 6,6 arasında değişmiştir. Denge pH’ının artışı ile birlikte nikel

ekstraksiyon verimi artarken denge pH'ı 6,6 iken %99,9 yükleme verimine ulaşıldığını belirtmişlerdir [33].

Sarangi ve arkadaşlarının yapmış oldukları Na-CYANEX 272 ile nikel ve kobalt ekstraksiyonu çalışmasında da hem nikel hem de kobalt için denge pH'ının artmasıyla beraber yükleme verimlerinin arttığı, nikel için pH 6,8'den ile en yüksek verime ulaştıklarını belirtmişlerdir [48].

Na-CYANEX 272 tuzlarının oluşturmuş oldukları yüklü organiklerin sıyırılma davranışları incelendiğinde de tek adımda nikel ve çinkonun yüklenmesinin mümkün olmadığı ancak sıyırma performansının iyi olduğu çizelge 5.5'de verilen değerlerle görülmüştür.

Çizelge 5.5 : Na-CYANEX 272 tuzlarının yüklü organiklerinin sıyırma verimleri (A/O = 1 , 1 M H₂SO₄, 20 dk., 25 °C)

Yüklü Organik Ekstraktant	A/O oranı	H₂SO₄ konsantrasyonu (M)	Ni sıyırma yüzdesi (%)	Zn sıyırma yüzdesi (%)
%20 nötralize Na-Cyanex 272	1/1	1 M	20,6	64,8
%40 nötralize Na-Cyanex 272	1/1	1 M	73,9	69,6

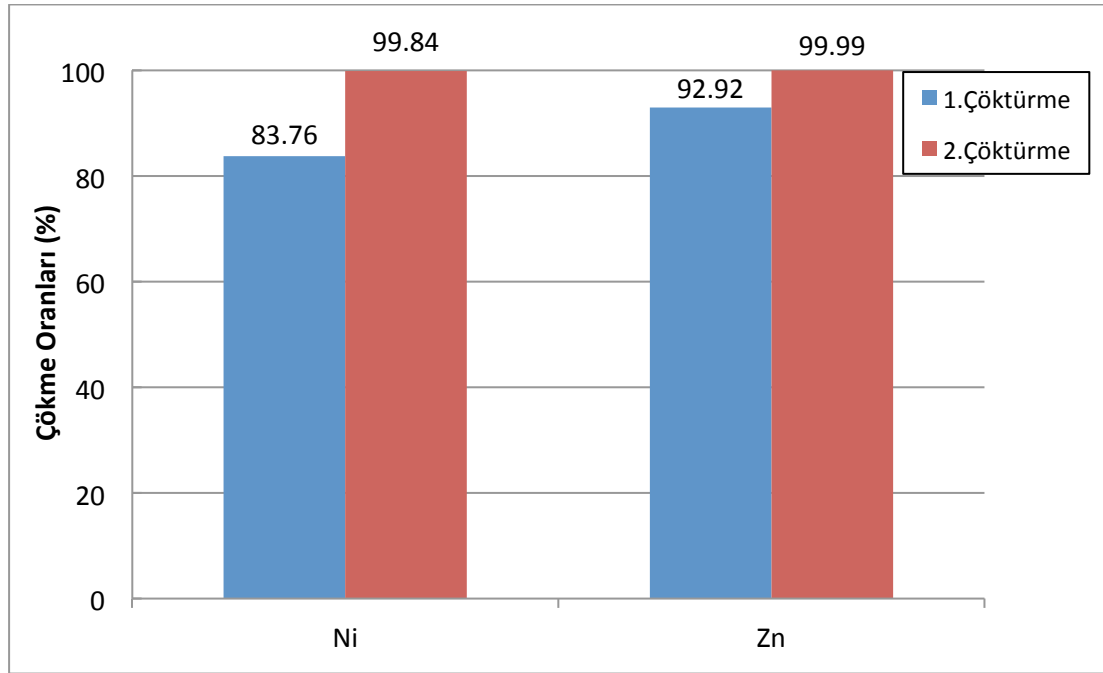
5.3 Nikel ve Çinko Hidroksit Çöktürme Deneyi

Bakır yükleme deneyleri sonucu bakırdan arındırılmış çözeltinin içerisinde bulunan nikel ve çinko iyonlarını hidroksit çöktürme yöntemiyle çöktürülerek çözeltideki metal konsantrasyonu çok düşük seviyelere indirildi, metaller de metal hidroksit katısı olarak elde edildi. Birinci çöktürme işleminde pH 7,5 seviyesinde çözeltideki nikel ve çinko çöktürüldü. Çizelge 5.6'da da görüldüğü üzere çözeltide kalan nikel ve çinko konsantrasyonu yüksek olduğundan dolayı ikinci çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci çöktürme işleminde birinci çöktürmede süzülen katı metal hidroksitler çözeltiye aşılanmış ve pH 8,5 değerinde tekrar çöktürülmüştür. İkinci çöktürme işlemi sonrasında çözeltide kalan metal konsantrasyonları da çizelge 5.6'da görülmektedir.

Çizelge 5.6 : Nikel ve çinko hidroksit çöktürme deneyinde çözelti metal konsantrasyonları

Metal	Başlangıç Konsantrasyonu	1. Çöktürme Konsantrasyonu	2. Çöktürme Konsantrasyonu
Nikel	314 mg/L	51 mg/L	0,496 mg/L
Çinko	3037 mg/L	215 mg/L	0,309 mg/L

Şekil 5.12’de belirtildiği üzere birinci çöktürme işleminde nikel %83,76 çinko ise %92,92 oranında çöktürülmüştür. Hem çözeltideki metal kaybını önlemek, hem de çözeltinin metallere arındırılarak deşarj edilebilir su seviyelerine getirebilmek için ikinci çöktürme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 5.12 : 2 aşamada yapılan metal hidroksit çöktürme deneyinin metal çökme oranları

Bu tez çalışmasında solvent ekstraksiyon yöntemi ile metal geri kazanımı hedeflenmiştir. Ancak gerçekleştirilen çöktürme deneyleri endüstriyel uygulamalarda karşılaşılabilecek daha düşük konsantrasyonda nikel ve çinko içeren çözeltiler için solvent ekstraksiyon yöntemine alternatif bir çözüm üretmek olabilmeleri amacıyla yapılmıştır.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu tez çalışması kapsamında bakır, nikel ve çinko iyonları içeren klorürlü ve nitratlı atık çözeltiden solvent ekstraksiyon yöntemi ile metal geri kazanımı tasarlanmış ve proses parametreleri incelenmiştir.
2. Bakır yükleme deneyleri için yapılan literatür araştırmaları sonucu LIX 84-I organik ekstraktantı kullanılmıştır. Nikel ve çinko yükleme deneyleri için ise CYANEX 301 ve CYANEX 272 organik ekstraktantları kullanılmıştır.
3. Kullanılan atık çözeltide bulunan 0,178 M Cu^{2+} iyonuna karşılık gelen stokiometrik organik ekstraktant konsantrasyonu 0,356 M olarak saptanmıştır. Yapılan yükleme deneyleri 0.4 M sabit konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir.
4. Yapılan ön deneyler ve stokiometrik hesaplamalar sonucunda organik konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık ve süre tüm yükleme deneyleri için sabit tutulmuştur.
5. Bakır yükleme deneylerinde çözelti pH değeri 3,5 üzerine çıkıldığında çözeltide katı hidroksit çökmeler gözlemlenmiş ve çözelti homojen yapısını kaybetmiştir.
6. Bakır yükleme deneylerinde 11,3 g/L içeren bakır içeren pH değeri 3 olan çözeltide A/O 1 değerinde, , 20 dakika süreli 3 adım sonucunda çözeltide bulunan bakır iyonlarının %98,6'sı organik faza geçerek rafinatta 0,16 g/L bakır kaldığı tespit edilmiştir.
7. Bakır yükleme deneylerinde belirlenen optimum şartlarda yapılan 4.adım yükleme sonucunda bakır iyonlarının %99,9'u organik faza geçmiş ve rafinatta 0,005 g/L bakır kaldığı tespit edilmiştir. Ancak proses için optimum yükleme adımının 3 olduğuna karar verilmiştir.
8. Bakır yükleme deneylerinde 3 adım sonucunda rafinatta % 2,6 oranında nikel, % 9,9 oranında çinko iyonlarının azaldığı görülmüştür.

9. Bakır sıyırma deneylerinde bakır elektrolizine ve bakır sülfat tuzu üretimine uygun olan sülfirik asit seçilmiştir. Asit konsantrasyonu geleneksel bakır redüksiyon elektrolizinde gerekli olan sülfat konsantrasyonunu sağlamak için 3 M olarak belirlenmiştir.
10. LIX 84-I organik ekstraktantı ile nikel yüklenmesi için uygun pH aralığı olan 7,5'te hidroksit çökmelerden dolayı nikel ve çinko yükleme deneyleri gerçekleştirilememiştir.
11. CYANEX 301 organik ekstraktantı ile yapılan yükleme deneylerinde hacimce %20 CYANEX 301, pH değeri 1,2 ve A/O oranı 1 iken çinko %99,8 nikel %68,6 oranında beraber yüklenmiştir.
12. Metal iyonlarıyla güçlü bağ yapısı oluşturan CYANEX 301 organik ekstraktantı ile oda sıcaklığında yapılan 3 M sülfirik asit ile yapılan sıyırma işleminde nikel sıyrılamamış, çinko ise 6,98 oranında sıyrılmıştır.
13. CYANEX 301 için yapılan sıyırma deneylerinde 50 °C sıcaklıkta 6 M H₂SO₄ ile yapılan sıyırma işlemlerinde tek adımda maksimum nikel için %6,95 çinko için %49 sıyırma verimlerine ulaşılmıştır.
14. Yüklü CYANEX 301 organik ekstraktantından çinkonun tamamı sıyrıldıktan sonra geri kalan nikel hidroklorik asit ile daha kolay sıyrılabılır ve saf nikel klorür çözeltisi elde etmek de endüstriyel uygulamalar için alternatif bir çözüm olabilir.
15. CYANEX 272 ile yapılan deneylerde pH 1,5 değerinde çinko %30 oranında yüklenmiştir. Çinko için gerekli olan pH 2-3 değerlerinde yapılan yükleme deneylerinde üçüncü faz oluşumu gözlenmiştir.
16. Çinko ile yüklenmiş CYANEX 272 yüklü organik ekstraktantı 1 M sülfirik asit ile A/O oranı 1 iken %68,9 oranında sıyırma verimi elde edilmiştir.
17. Literatürde örnekleri bulunan organik ekstraktantların sodyum tuzu oluşturma amacıyla CYANEX 272 yükleme işlemi öncesinde NaOH çözeltisi ile nötralize edilmiş ve yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir.
18. %20 nötralize edilmiş CYANEX 272 tuzuyla A/O 1/2 oranında yapılmış yükleme deneyinde denge pH 2,8 iken nikel %8,9 çinko ise %93,3 yükleme verimleri ile organik faza yüklenmiştir.

19. %40 nötralize edilmiş CYANEX 272 tuzuyla A/O 1/2 oranında yapılmış yükleme deneyinde denge pH 7,9 iken nikel %97,1 çinko ise %99,9 yükleme verimiyle organik faza yüklenmiştir.
20. Bakır uzaklaştırılmış çözeltiden 2 adımlı çöktürme işlemi ile nikel ve çinko hidroksit olarak elde edildi. 1.adımda pH 7,5 değerinde %83,76 nikel, %92,92 çinko çöktürüldü. Filtre edilen katı çözeltiye geri aşılanarak pH 8'de bir kez daha çöktürüldü. 2. Adım sonucunda nikel %99,84 çinko %99,99 oranında çöktürüldü.
21. Bu tez çalışmasında incelenemeyen ancak ileride incelenmesi önerilen parametreler bulunmaktadır. Bunlardan birincisi çinko ve nikel ekstraksiyonu için literatürde iyi referansları bulunan D2EHPA organik ekstraktantı bu tip kompleks atık çözeltiler için daha uygun olacağı öngörülmektedir.
22. Bakır yükleme deneyleri sonucunda elde edilen temiz bakır sülfat çözeltisinin bakır sülfat tuzu üretimi ve elektrolitik bakır üretimi ile değerlendirilebileceği öngörülmektedir.
23. Solvent ekstraksiyon yöntemiyle sülfatlı atık çözeltilerden bakır, nikel ve çinko geri kazanımı çok iyi sonuçlar verebileceğinden katı metal atıklarının (metal hidroksit lapaları, metal talaşları, metal tozları) klorürden ve nitrattan arındırılarak sülfirik asit ile çözümlendirilmesi ve selektif olarak metal geri kazanımı mümkün görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Barakat, M.A.**, 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, **4**, 361-367
- [2] **Kentish, S.E., Stevens, G.W.**, 2001. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams, *Chemical Engineering Journal*, **84**, 149-159.
- [3] **İSKİ**, Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği.
- [4] **Fu, F., Wang, Q.**, 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, **92**, 407-418.
- [5] **Kurniavan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W., Babel, S.**, 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, **118**, 83-98.
- [6] **Ayres, D., Davis, A., and Gietka, P.**, 1994. Removing Heavy Metals from Wastewater, *Engineering Research Center Report*, University of Maryland.
- [7] **Coman, V., Robotin, B., Ilea, P.**, 2013. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review, *Resources, Conservation and Recycling*, **73**, 229-238,
- [8] **Salam, O.E.A., Reiad, N.A., ElShafei, M.M.**, 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *Journal of Advanced Research*, **2**, 297-303, 2011.
- [9] **Prochem.** (2014, Nisan) [Online]. <http://www.prochemwater.com/systems-reuse-recycle/high-pressure-ro/>
- [10] **Wang, Z., Liu, G., Fan, Z., Yang, X., Wang, J., Wang, S.**, 2007. Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration, *Journal of Membran Science*, **305**, 185-195.
- [11] **Kaminari, N.M.S., Schultz, D.R., Ponte, M.J.S.S., Ponte, H.A., Marino, C.E.B., Neto, A.C.**, 2007. Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method, *Chemical Engineering Journal*, **126**, 139-146.
- [12] **Orhan, G., Duman, İ.**, Demetalizasyon Elektrolizinin Temel İlkeleri ve Hücre Dizayn Parametreleri, *Metalurji Dergisi*.
- [13] **Bernardes, A.M., Costa, D.R.F., Fallavena, V.L.V., Rodrigues, M.A.S., Trevisan, M.D., Ferreira, J.Z.**, 2000. Electrochemistry as a Clean Technology for the Treatment of Eftluents: The Application of Electrodialysis, *Metal Finishing*, **98**, 52-58.

- [14] **Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., Belgaied, J.,** 2004. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **B112**, 207-213.
- [15] **Habashi, F.,** 2005. Short history of hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, **79**, 15-22.
- [16] **Ritcey, G.M.,** 2006. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future, *Tsinghua Science and Technology*, **11**, 137-152
- [17] **Ashbrook, A.W., Ritcey, G.M.,** 1984. *Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part I.*, Elsevier
- [18] **Rydberg, J.,** 2004. *Solvent extraction principles and practice*
- [19] **Aguilar, M, Cortina, J.L, Eds.,** 2008. *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*, CRC Press.
- [20] **Sümer, P,** 2009. Düşük Konsantrasyonlu Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemiyle Rodyum, Altın ve Gümüş Geri Kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi
- [21] **Flett,D.S.,** 2005. Solvent extraction in hydrometallurgy : the role of organophosphorus extractants, *Journal of Organometallic Chemistry*, **690**, 2426-2438.
- [22] **Ravi, R.,** 2008. Transformations for a generalized McCabe–Thiele method: A retrospective and a new perspective, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **35**, 860-866
- [23] **Yılmaz, G.,** 2005. Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Atık Çözeltilerden Soy Metal Geri Kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [24] **Fouad, E.A.,** 2008. Separation of copper from aqueous sulfate solutions by mixture of Cyanex 301 LIX 984N, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 720-727
- [25] **Panigrahi, S., Parhi, P.K., Sarangi, K., Nathsarma, K.C.,** 2009. A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N, *Separation and Purification Technology*, **70**, 58-62.
- [26] **Kul, M., Çetinkaya, Ü.,** 2009. Recovery of copper by LIX 984N-C from electroplating rinse bath solution, *Hydrometallurgy*, **98**, 86-91.
- [27] **Rögener F., Dittrich, C.,** 2013. Recovery of nickel from stainless steel waste streams, *First Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe*.
- [28] **Parija, C., Reddy, B.R., Sarma, P.V.R.B.,** 1998. Recovery of nickel from solutions containing ammonium sulphate using LIX 84-I, *Hydrometallurgy*, **49**, 255-261.
- [29] **Ali, A.M.I., Ahmad, I.M., Daoud, J.A.,** 2006. CYANEX 272 for the extraction and recovery of zinc from aqueous waste solution using mixer settler unit, *Separation and Purification Technology*, **47**, 135-140.

- [30] Agrawal, A., Manoj, M.K., Kumari, S., Bagchi, D., Kumar, V., Pandey, B.D., 2008. Extractive separation of copper and nickel from copper bleed stream by solvent extraction route, *Minerals Engineering*, **21**, 1126-1130.
- [31] B.R. Reddy B.R., Priya, D.N., 2005. Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84-I, *Separation and Purification Technology*, **45**, 163-167.
- [32] Sridhar, V., Verma, J.K., Kumar, S.A., 2009. Selective separation of copper and nickel by solvent extraction using LIX 984N, *Hydrometallurgy*, **99**, 124-126,
- [33] Sahu, S.K., Agrawal, A., Pandey, B.D., Kumar, V., 2004. Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction, *Minerals Engineering*, **17**, 949-951
- [34] Zhu, Z., Zhanga, W., Pranolo, Y., Cheng, C.Y., 2012. Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction, *Hydrometallurgy*, **127-128**, 1-7.
- [35] Tanaka, M., Huang, Y., Yahagi T., Hossain, M.K., Sato, Y., Narita, H., 2008. Solvent extraction recovery of nickel from spent electroless nickel plating baths by a mixer-settler extractor, *Separation and Purification Technology*, **62**, 97-102.
- [36] Silva, J.E., Paiva, A.P., Soares, D., Labrincha, A., Castro, F., 2005. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **B120**, 113-118.
- [37] Singh R.K., Dhadke, P.M., Extraction and separation studies of zinc(II) and copper(II) with D2EHPA and PC-88A from perchlorate media, *Journal of Serbian Chemical Society*, **67**, 41-51.
- [38] BASF Global Mining Solutions., LIX 84-I Technical Information.
- [39] Cytec., CYANEX 272 Technical Information.
- [40] Cytec., CYANEX 301 Technical Information.
- [41] Chinmay Parija C., Sarma, P.V.R.B., 2000. Separation of nickel and copper from ammoniacal solutions through co-extraction and selective stripping using LIX84 as the extractant, *Hydrometallurgy*, **54**, 195-204.
- [42] Ali, A., Daoud, J., Aly, F., 1996. Recovery of Copper from Sulphate Medium by LIX 84 in kerosene, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **67**, 137-142.
- [43] Liqing, L., Hong, Z., Zhanfang, C., Lu, Y., 2007. Recovery of Copper(II) and Nickel(II) from Plating Wastewater by Solvent Extraction, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **19**, 926-930.
- [44] Sarangi, K., Parhi, P.K., Padhan, E., Palai, A.K., Nathsarma, K.C., Park, K.H., Separation of iron(III), copper(II) and zinc(II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923, *Separation and Purification Technology*, **55**, 44-49

- [45] **Cole P.M., Sole, K.C.**, 2003. Zinc solvent extraction in the process industries, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review : An International Journal*, 91-137.
- [46] **Tsakiridis P.E., Agatzini, S.L.**, 2004. Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301, *Hydrometallurgy*, **72**, 269–278.
- [47] **Kerfoot, D.G.**, 2001. The GORO Pilot Plant, *Parker Centre Hydrometallurgy Conference*.
- [48] **Sarangi, K., Reddy, B.R., Das, R.P.**, 1999. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures, *Hydrometallurgy*, **52**, 253–265.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Alican ESENBOĞA

Doğum Yeri ve Tarihi : Kadıköy / 28.04.1989

Adres : Rasathane Cad. Boğaziçi Kandilli Evleri I: 15 Üsküdar / İSTANBUL

e-posta : alicanesenboga@gmail.com

Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2011